

**METRONİDAZOL VE KLORAMFENİKOL ANTİBİYOTİKLERİNİN
Fe²⁺ TUZU, GRAFEN OKSİT-MAGNETİT (Fe₃O₄), GRAFEN
OKSİT-AMORF FePO₄ KATALİZÖRLERİ KULLANILARAK
ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ İLE OKSİDASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA KIRMA

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
TEMMUZ- 2017**

**METRONİDAZOL VE KLORAMFENİKOL ANTİBİYOTİKLERİNİN
Fe²⁺ TUZU, GRAFEN OKSİT-MAGNETİT (Fe₃O₄), GRAFEN
OKSİT-AMORF FePO₄ KATALİZÖRLERİ KULLANILARAK
ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ İLE OKSİDASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA KIRMA

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**




**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ**

**MERSİN
TEMMUZ- 2017**

ONAY

Fatma KIRMA tarafından Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ danışmanlığında hazırlanan "Metronidazol ve Kloramfenikol Antibiyotiklerinin Fe²⁺ Tuzu, Grafen Oksit-Magnetit (Fe₃O₄), Grafen Oksit-Amorf FePO₄ Katalizörleri Kullanılarak Elektro-Fenton Yöntemi ile Oksidasyonu" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 04 Temmuz 2017 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Doç.Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ	
Üye	Prof.Dr. A. Murat GİZİR	
Üye	Doç.Dr. Berkant KAYAN	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19.07.2017 tarih ve 2017-920/29 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

04 Temmuz 2017 / 04 July 2017

İmza / Signature



Fatma KIRMA

ÖZET

METRONİDAZOL VE KLORAMFENİKOL ANTİBİYOTİKLERİNİN Fe²⁺ TUZU, GRAFEN OKSİT-MAGNETİT (Fe₃O₄), GRAFEN OKSİT-AMORF FePO₄ KATALİZÖRLERİ KULLANILARAK ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ İLE OKSİDASYONU

Bu çalışmada, önemli bir çevre kirleticisi kabul edilen antibiyotiklerden Metronidazol (MTZ) ve Kloramfenikol (CAP) bileşiklerinin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonu incelendi. Antibiyotiklerin yaygın kullanımı ve mevcut atık su arıtım yöntemlerine direnç göstermesi nedeniyle elektro-Fenton gibi hem etkili hem de çevre dostu elektrokimyasal ileri oksidasyon yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Elektro-Fenton yönteminde, Fenton reaktiflerinden hidrojenperoksit oksijenin katodik indirgenmesi ile üretilirken, katalitik miktarda toksik özellik göstermeyen Fe²⁺ tuzları kullanıldı. Hedef bileşik olarak seçilen antibiyotiklerin sulu çözeltilerinin etkin bozunma ve mineralizasyonu (CO₂ ve H₂O'a dönüşümü) için çeşitli parametrelerin (akım, süre, demir miktarı/türü, pH) etkileri incelendi.

Demir iyonu kaynağı olarak grafen oksit-Fe₃O₄ ve grafen oksit-FePO₄ katalizörleri hazırlandı ve karakterizasyonları gerçekleştirildi. Her iki GO-kompozit malzeme için etkin katalizör miktarı 0,5 g L⁻¹ olarak belirlendi. En etkili mineralizasyon sonuçları pH 3,0'de elde edildi. MTZ için GO-FePO₄ ve GO-Fe₃O₄ kullanıldığında 5 saatlik elektroliz sonrası sırasıyla %67 ve %73 mineralizasyon sağlandı. Aynı koşullarda Fe(II) tuzu kullanıldığında %58 mineralizasyon elde edildi. FeII tuzu kullanıldığında CAP çözeltisi için 5 saat elektroliz sonrası %71 mineralizasyon sağlandı. GO-FePO₄ kullanıldığında 5 saatlik elektroliz sonrası pH 3,0 ve pH 5,0 de %86 ve %47 mineralizasyon gözlemlendi. GO- Fe₃O₄ katalizörü kullanıldığında pH 3,0'de en iyi sonuçlar elde edilirken, 3 ve 5 saatlik elektroliz sonrası %73 ve %76 mineralizasyon ölçüldü. Elektro-Fenton yönteminde GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ kullanımının mineralizasyon verimini arttırdığı gözlemlendi. Düşük maliyetli, çevre dostu, tekrar kullanılabilir ve etkili olan GO-kompozit katalizörlerin üretimi, karakterizasyonları ve elektro-Fenton yöntemindeki etkinlikleri incelenerek yöntemin geliştirilmesine katkıda bulunuldu.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik, Metronidazol, Kloramfenikol, Grafen Oksit-Magnetit (Fe₃O₄), Grafen Oksit-FePO₄, Elektro-Fenton

Danışman:Doç.Dr.Belgin GÖZMEN SÖNMEZ, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

OXIDATION OF METRONIDAZOLE AND CHLORAMPHENICOL ANTIBIOTICS USING ELECTRO-FENTON PROCESS BY Fe²⁺ SALT, GRAPHENE OXIDE -MAGNETITE (Fe₃O₄), GRAPHENE OXIDE -AMORPHOUS FePO₄ CATALYSTS

In this study, oxidation of metronidazole and chloramphenicol antibiotics which were accepted as an important environmental pollutant by electro-Fenton method was investigated. Because of the widespread use of antibiotics and resistance to existing wastewater treatment methods, development of both efficient and environmentally friendly advanced chemical oxidation methods such as electro-Fenton is of great importance. In the electro-Fenton method, while hydrogen peroxide from the Fenton reagents is produced by cathodic reduction of oxygen, Fe²⁺ salts which do not exhibit toxic properties are used in the catalytic amount. The effects of various parameters (current, time, iron amount/species and pH) for effective decomposition and mineralization (conversion to CO₂ and H₂O) of aqueous solutions of antibiotics that selected as target compounds were investigated.

Graphene oxide- Fe₃O₄ and graphene oxide-FePO₄ catalysts as iron ion source were prepared and characterized. The amount of active catalyst in both GO-composite structures was determined as 0.5 g L⁻¹. The most effective mineralization results were obtained at pH 3.0. When GO-FePO₄ and GO-Fe₃O₄ were used for MTZ, 67% and 73% mineralization efficiencies were achieved after 5 h of electrolysis, respectively. 58% mineralization was obtained when FeII salt was used under the same conditions. When the FeII ion was used, 71% mineralization was provided after electrolysis for 5 h for the CAP solution. When GO-FePO₄ was used, 86% and 47% mineralizations were observed at pH of 3.0 and 5.0 after 5 h electrolysis, respectively. In case of GO-Fe₃O₄ catalyst, the best result was obtained at pH 3.0. The mineralization yields after 3 and 5 h electrolysis were measured 73% and 76%, respectively. It was observed that the use of GO-Fe₃O₄ and GO-FePO₄ in the electro-Fenton method increased the mineralization efficiency. The production, characterization and efficiency of GO-composite catalysts, which are low cost, environmentally friendly, reusable and effective, have been investigated and contributed to the development of the process.

Key words: Antibiotic, Metronidazole, Chloramphenicol, Graphene Oxide-Magnetit (Fe₃O₄), Graphene Oxide -FePO₄, Electro-Fenton

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ, Department of Chemistry, Faculty of Art and Science, Mersin University

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin gerçekleştirilmesinde başından sonuna kadar yanımda olan, deneysel çalışmalarında deneyimlerinden yararlandığım, bu süreçte her türlü yardım ve fedakarlığı gösteren ve desteğini hiç eksik etmeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ' e,

Üniversitemizde yapılan her türlü bilimsel araştırmanın yürütülebilmesi için gerekli alt yapının oluşturulmasında büyük katkısı olan ve 2015-TP2-1184 proje numaralı tez projesine maddi desteğini sağlayan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne,

Tez çalışmalarım boyunca Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı (2210-C Yüksek Lisans Öncelikli Alan Bursu Programı) kapsamında almış olduğum burs için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na,

Deneysel çalışmalarım bana sürekli destek veren, maddi manevi her türlü yardımcı olan Kimya Bölümünde ki değerli hocalarım Prof. Dr. A. Murat GİZİR, Arş. Gör. Doğan ÇİRMİ, Öğr. Gör. Dr. Erdal YABALAK ve Arş. Gör. Dr. Özgür YILMAZ' a ve yüksek lisans arkadaşlarım Büşra KÜLEKÇİ, Ceren PEKCAN ve Hazal EMGİLİ' ye,

Hayatımın her anında beni hep destekleyen ve yalnız bırakmayan ve tez çalışmam süresince yardımlarını benden esirgemeyen, fikir ve destekleriyle yanımda olan değerli nişanlım Özkan GÖRMEZ' e

Son olarak öğrenim hayatım boyunca sürekli yanımda olan, maddi manevi her türlü desteklerini benden hiç esirgemeyen kıymetli annem Güllü KIRMA, değerli babam Ökkeş KIRMA ve canım kardeşim Mehmet KIRMA ' ya

En içten duygularıyla sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Antibiyotikler	3
2.1.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması	7
2.1.1.1. Antibiyotiklerin Etki Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması	7
2.1.2. Metronidazol	8
2.1.3. Kloramfenikol	8
2.2. İleri Oksidasyon Teknikleri	8
2.2.1. Elektro-Fenton Yöntemi	10
2.2.1.1. Elektro-Fenton Yönteminde Kullanılan Elektrot Malzemeleri	13
2.2.1.2. Elektro-Fenton Yöntemini Etkileyen Parametreler	14
2.2.2. Fotoelektro-Fenton Yöntem	17
2.3. Heterojen ve Homojen Demir Kaynakları	20
2.3.1. Katalizörler	20
2.3.1.1. Homojen ve Heterojen Katalizörler	20
2.3.2. Grafen Oksit -Demir Oksit Kompozitler	21
2.3.2.1. Grafen Sentezi Yöntemleri	23
2.3.2.2. GO /Metal ve GO/Metal Oksit Nanokompozitler	24
2.3.3. GO-Fe ₃ O ₄	26
2.3.4. GO-FePO ₄	28
2.3.5. FeIII-Okzalal Kompleksi	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	31
3.1. Materyal	31
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	31
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
3.2. Metot	34
3.2.1. Katalizörlerin Hazırlanması	34
3.2.2. Katalizörlerin Yüzey ve Boyut Analizleri	35
3.2.3. FT-IR Analizleri	35
3.2.4. Elektro-Fenton Yöntemi	36
3.2.5. Antibiyotiklerin Yüzde Giderimlerinin Hesaplanması	36
3.2.6. Antibiyotik Çözeltilerinin Yüzde Mineralizasyonunun Ölçümü	38
3.2.7. Bozunma Ürünlerinin Belirlenmesi	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	40
4.1. Katalizörlerin Tanecik Boyut Dağılımı	40
4.2. FT-IR Analizleri	40
4.3. XRD Analizleri	43
4.4. SEM-EDX Analizleri	44
4.5. Elektro-Fenton Deneyleri	49
4.5.1. Metronidazol Çözeltisinin Fe ²⁺ tuzu ile Elektro-Fenton Oksidasyonu	49

	Sayfa
4.5.2.Metronidazol Çözeltisinin GO-Kompozit Bileşikleri ile Elektro-Fenton Oksidasyonu	51
4.5.3.Metronidazol Çözeltisinin Fe ^{II} -Oksalat Kompleksi ile Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu	56
4.5.4. Kloramfenikolün Fe ²⁺ ile Elektro-Fenton Deneyleri	59
4.5.5. KloramfenikolünGO-Kompozit Bileşikleri ile Elektro-Fenton Deneyleri	62
4.5.6. GO-Kompozit Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliği	66
4.5.7. Bozunma Ürünlerinin Belirlenmesi	67
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	80



TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Antibiyotik direncinin gelişimi	6
Tablo 2.2. Heterojen ve Homojen katalizörlerin özellikleri	21
Tablo 2.3. Grafen sentezi yöntemleri	23
Tablo 3.1. MTZ ve CAP antibiyotiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	33
Tablo 3.2. MTZ ve CAP standart çözeltilerinin absorbands değerleri	37
Tablo 3.3. HPLC ve LC-MS/MS çalışma koşulları	39
Tablo 4.1. GO - Fe ₃ O ₄ ve GO - FePO ₄ katalizörlerinin EDX analizlerine göre atomik element yüzdeleri	49
Tablo.4.2. MTZ'nin Fe ⁺² kullanımı ile zamana bağlı giderimi	49
Tablo.4.3. MTZ'nin GO-FePO ₄ kullanımı ile zamana bağlı giderimi	51
Tablo 4.4. MTZ için GO-FePO ₄ katalizör miktarına bağlı hız sabitleri	53
Tablo.4.5. MTZ'nin GO-Fe ₃ O ₄ kullanımı ile zamana bağlı giderimi	54
Tablo 4.6. CAP çözeltisinin akıma bağlı bozunma verimleri	60
Tablo 4.7. CAP çözeltisinin GO-FePO ₄ kullanımı ile pH ya bağlı bozunma verimleri	63
Tablo 4.8. CAP çözeltisinin GO-Fe ₃ O ₄ kullanımı ile pH ya bağlı bozunma verimleri	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Hayvancılıkta antibiyotik tüketimi, ilk on ülke 2010-2030	4
Şekil.2.2. Amerika Birleşik Devletleri'nde antibiyotik kullanımının dağılımı	4
Şekil 2.3. Tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri	5
Şekil 2.4. Metisiline dirençli (MRSA) Staphylococcus aureus izolatlarınınülkeye göre yüzdesi	6
Şekil 2.5. Antibiyotiklerin sınıflandırılması	7
Şekil 2.6. Elektro-Fenton yönteminde hidroksil radikallerinin üretimi	11
Şekil 2.7. Elektro-Fenton sisteminin şematik gösterimi	13
Şekil 2.8. Elektro-Fenton sisteminde kullanılan katotların karşılaştırılması	14
Şekil 2.9. Elektro-Fenton sisteminde kullanılan anotların karşılaştırılması	14
Şekil 2.10. (a)Grafite ve (b) Grafen yapıları	21
Şekil 2.11. Grafen ve grafen temelli karbon nanotüp, fulleren ve grafit yapıları	22
Şekil 2.12. GO için önerilen yapılar	24
Şekil 2.13. GO/metal oksit nanokompozit sentezinin şematik gösterimi	25
Şekil 2.14. Grafen/ GO tabanlı metal oksit nanokompozitlerin yapısal modellemesi	25
Şekil 2.15. Grafen oksit yapısındaki fonksiyonel gruplara bağlı magnetit(Fe ₃ O ₄) yapısının temsili gösterimi	27
Şekil 2.16. GO-Fe ₃ O ₄ Katot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar	28
Şekil 3.1. MTZ için kalibrasyon eğrisi	37
Şekil 3.2. CAP için kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 3.3. Okzalik asit için kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 4.1. a) GO-Fe ₃ O ₄ ve b) GO-FePO ₄ katalizörlerinin tanecik boyut dağılımları	40
Şekil 4.2. Grafit, OG ve GO yapılarının FT-IR spektrumları	41
Şekil 4.3. GO - Fe ₃ O ₄ kompozit bileşiğinin a) ilk ve b) kullanım sonrası FT - IR spektrumları	42
Şekil 4.4. GO - FePO ₄ kompozit bileşiğinin a) ilk ve b) kullanım sonrası FT-IR spektrumları	42
Şekil 4.5. XRD spektrumları	44
Şekil 4.6. a-b) GO-Fe ₃ O ₄ c-d) kullanılmış GO-Fe ₃ O ₄ yapısının SEM görüntüleri	45
Şekil 4.7. a-b) GO-FePO ₄ c-d) kullanılmış GO-PO ₄ yapısının SEM görüntüleri	46
Şekil 4.8. a) Başlangıç ve b) kullanım sonrası GO-Fe ₃ O ₄ yapısına ait EDX spektrumları	47
Şekil 4.9. a-b) Başlangıç ve c) kullanım sonrası GO-FePO ₄ yapısına ait EDX spektrumları	48
Şekil 4.10. MTZ'nin bozunmasında akımın etkisi	50
Şekil 4.11. MTZ'nin mineralizasyonunda akımın etkisi	50
Şekil 4.12. MTZ'nin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda GO-FePO ₄ miktarı ve pH'nın bozunma verimine etkisi	52
Şekil 4.13. GO-FePO ₄ miktarı ve pH'nın MTZ bozunma kinetiğine etkisi	53
Şekil 4.14. MTZ'nin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda GO-FePO ₄ miktarı ve pH'nın mineralizasyona etkisi	54
Şekil 4.15. MTZ GO - Fe ₃ O ₄ ile elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda pH'nın etkisi	55
Şekil 4.16. MTZ' nin GO - Fe ₃ O ₄ ile elektro-Fenton yöntemi ile mineralizasyonunda pH'nın etkisi	56
Şekil 4.17. FeIII-Okzalik kompleksinin kullanıldığı elektro-Fenton sürecinde zamana bağlı HPLC kromatogramları	57
Şekil 4.18. Çözeltideki serbest okzalik asit derişimlerinin zamanla değişimi	58
Şekil 4.19. FeIII:okzalik kompleksinin zamanla değişimi	58
Şekil 4.20. MTZ' nin FeIII - Okzalik ile elektro - Fenton, Fotoelektro - Fenton oksidasyonunda pH'nın mineralizasyona etkisi	59
Şekil 4.21. Uygulanan akım miktarının CAP bozunma hızına etkisi	60
Şekil 4.22. Uygulanan akım miktarının CAP mineralizasyonuna etkisi	61
Şekil 4.23. CAP derişiminin tepkime hızına etkisi	62

	Sayfa
Şekil 4.24. CAP çözeltisinin GO-FePO ₄ kullanımı ile pH ya bağlı bozunma verimleri	63
Şekil 4.25. CAP çözeltisinin GO - FePO ₄ kullanımı ile pH ya bağlı mineralizasyon verimleri	64
Şekil 4.26. CAP çözeltisinin GO-Fe ₃ O ₄ kullanımı ile pH ya bağlı bozunma verimleri	65
Şekil 4.27. CAP çözeltisinin GO - Fe ₃ O ₄ kullanımı ile pH' ya bağlı mineralizasyon verimleri	65
Şekil 4.28. GO-FePO ₄ kompozit bileşiğinin MTZ oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği	66
Şekil 4.29. GO-Fe ₃ O ₄ kompozit bileşiğinin CAP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği	67
Şekil 4.30. MTZ sulu çözeltisinin LC-MS ile tespit edilen bozunma ürünleri	67
Şekil 4.31. Zamana bağlı olarak MTZ' nin bozunma ürünü alifatik karboksilik asitlerin derişimleri	68
Şekil 4.32. Zamana bağlı olarak CAP' ın bozunma ürünü alifatik karboksilik asitlerin derişimleri	69



KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
MTZ	Metronidazol
CAP	Kloramfenikol
EİOT	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Teknikleri
İOT	İleri Oksidasyon Teknikleri
EF	Elektro-Fenton
AO	Anodik Oksidasyon
FEF	Fotoelektro-Fenton
SFEF	Solar fotoelektro-Fenton
OG	Okstli Grafit
GO	Grafen Oksit
GO-Fe ₃ O ₄	Grafen Oksit Magnetit
GO-FePO ₄	Grafen Oksit Demir Fosfat
BDD	Boron Doplu Emas
NMP	N-Metil-2-Pirolidon
TOK	Toplam Organik Karbon
BOİ	Biyolojik Oksijen ihtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
FE-SEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	X-Işınları Spektrometresi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
XRD	X-ışınları Toz Difraktometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
UV-A	Ultraviyole- A (400 - 320 nm)
UV-VIS	Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi

1.GİRİŞ

Dünya genelinde hızlı nüfus artışı, sanayileşmenin gelişimi önemli kirlilik sorunları yaratır. Aynı zamanda uzun süreli kuraklık nedeniyle temiz su kaynaklarına olan talep artmıştır. Bu artan talebe bağlı olarak, daha uygun su kaynakları üretmek için çeşitli pratik stratejiler ve çözümler araştırılmaktadır [1].

Antibiyotikler, suda toksisite riski gösteren kalıcı bakterilerin gelişmesine neden olmaları nedeniyle, rahatsız edici yeni kirleticilerdir [2-5]. Antibiyotikler çok çeşitli olmaları, yüksek tüketimleri ve kalıcılık özellikleri nedeniyle su kirleticilerinin önemli bir sınıfıdır. Düşük konsantrasyonda antibiyotik bileşiklerinin ve bunların metabolitlerinin varlığı atık su arıtım tesislerinde tespit edilmiştir. Elde edilen veriler, bazı antibiyotik ürünlerinin atık su arıtımı sırasında ortadan kaldırılamayacağı açıkça göstermektedir [6,7].

Günümüzde, antibiyotikler insan ve hayvanlarda mikrobiyal hastalıkların önlenmesinde ve tedavisinde ayrıca tarımsal faaliyetlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Antibiyotiklerin kullanımının sayısız yararları Avrupa'da 1996'dan beri raporlarda verilmektedir. 10,2 milyon kg antibiyotik hayvanların tedavisinde ve büyümelerinin geliştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur. Benzer şekilde, ABD'de, 2000 yılında çoğu hayvan için büyüme maddesi olarak kullanılan 22,7 milyondan fazla çeşitli antibiyotik üretilmiştir [8,9].

Bu gerçekler antibiyotiklerin insanların yaşam kalitesinin yükseltilmesinde umut verici bir madde olduğu vurgulamaktadır. Bununla birlikte, araziye uygulanan hayvan atıkları veya hastane ve endüstriyel atık suları yoluyla artan miktarlarda kullanılan antibiyotiklerin % 50'den fazlası ana bileşik ve / veya metabolitleri halinde çevreye karışmaktadır [10].

Kullanılmayan farmasötikler ve metabolit ürünler, ekosistemde bir kaymaya neden oldukları için ciddi bir çevresel tehlike oluşturur ve ayrıca yeryüzüne girdiklerinde dirençli bakteri türlerinin büyümesini teşvik eder [11]. Ayrıca, antibiyotiğe karşı dirençli bakterinin olması bu ilaçların terapötik özelliklerinin kaybına neden olmaktadır [12,13].

Dirençli-bakteri suşları doğal çevrede indirgenmeyene kadar etkin bir şekilde çalışır ve çevre kirliliğine sebep olabilir. Su arıtma çıkışlarında mevcut olan dirençli bakteriler insan vücuduna girdiğinde bilinmeyen hastalıkları tetiklemektedir ve dezenfeksiyon işlemleri uygulandığında bu bakterileri yok edememektedir [14].

Kloramfenikol (CAP), mükemmel antibakteriyel özelliklere sahip geniş spektrumlu bir antibiyotiktir ve 1950'lerden beri hem Gram-pozitif hem de Gram-negatif bakterileri inhibe etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [15]. Kloramfenikol'ün, insanlarda ölümcül toksik etkilere sebep olmasından dolayı, gıda kaynağı hayvanlarda kullanılması birçok ülke tarafından yasaklanmıştır. Bununla birlikte, CAP suların ve toprakların kirlenmesine sebep olmaktadır.

Ancak düşük gelirli ülkelerde halen yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü ucuz ve kolaylıkla temin edilebilmektedir [16].

Yaygın olarak kullanılan antibiyotikler arasında yer alan nitroimidazol, anaerobik bakterilere ve parazit enfeksiyonlarına karşı geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca, nitroimidazol kümes hayvanları ve balık yemlerinde katkı maddesi olarak kullanıldığından hayvanların vücudunda ve balıkçılık atık sularında birikim gösterir [17,18]. En yaygın nitroimidazol olan metronidazol (MTZ), suda çok çözünür, biyolojik olarak az parçalanabilir ve çok toksiktir [19,20]. Metronidazol (2-metil-5-nitroimidazol-1-etanol), antibakteriyel ve anti-inflamatuar özelliklerine sahip bir antibiyotiktir. Metronidazol, anaerob bakteriler ve protozoonların yol açtığı bulaşıcı hastalıkların tedavisinde klinik olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Metronidazol, belirli bir ekosistemin hakim olduğu flora ve faunaya zararı olmasının yanı sıra insan sağlığına da ciddi zararları vardır. Metronidazol'un, insanlar ve suda yaşayan organizmalar için genetik olarak toksik, potansiyel olarak kanserojen ve mutajenik olduğunu kanıtlamaktadır [21,22]. Dahası, MTZ'nin oksidasyonu sırasında oluşan metabolitleri orijinal kirleticiden daha toksik olabilir ve ayrıca sudan uzaklaştırılmaları gerekebilir [23].

Farmasötik ilaçların sebep olduğu kirleticiler biyolojik bozunmaya direndiklerinden, atık suların yüzeyinden uzaklaştırılması, insanlar ve hayvanlar üzerindeki olumsuz sağlık etkileri önlenmek için güçlü oksidasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [24,25].

Bu bağlamda, bu çalışmanın amacı, MTZ ve CAP'ın sentetik atık sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılması için elektro ileri oksidasyon tekniklerinden (EİOT) olan elektro-Fenton yönteminin etkinliğini ortaya koymaktır. Elektrokimyasal oksidasyon, düşük içerikli organik kirletici bulunduran suların arıtılması için en umut verici elektrokimyasal teknolojilerden biridir [26]. Elektro-Fenton yönteminin en önemli değişkenleri pH, Fe²⁺ konsantrasyonu, farklı Fe²⁺ kaynakları, uygulanan akım miktarı ve arıtma süresinin etkisi gibi deneysel parametrelerdir. Bu çalışma kapsamında bu parametrelerin MTZ ve CAP antibiyotiklerinin bozunma ve mineralizasyondaki etkileri incelenmiş ve en uygun uygulama koşullarının belirlenmiştir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Antibiyotikler

Bakterilerden kaynaklanan enfeksiyonların tedavisinde kullanılan antibiyotiğin keşfi 1940'lı yıllara dayanır [27]. Günümüze kadar geçen süreçte çok sayıda antibiyotiğin keşfi devam etmiştir. Ancak antibiyotikler, nüfus artışına bağlı olarak aşırı kullanım sonucu önemli bir çevre kirleticisi haline dönüşmüştür. Antibiyotikler ve metabolitleri çeşitli yollarla göl, nehir, akarsu gibi çevresel sulara karışarak onların kirlenmelerine sebep olur [28,29]. Antibiyotiklerin çevreye sürekli giriş yapmalarına bağlı olarak ortamda kalıcılıkları meydana gelir bu nedenle sahte-kalıcı kirleticiler olarak kabul edilirler [30].

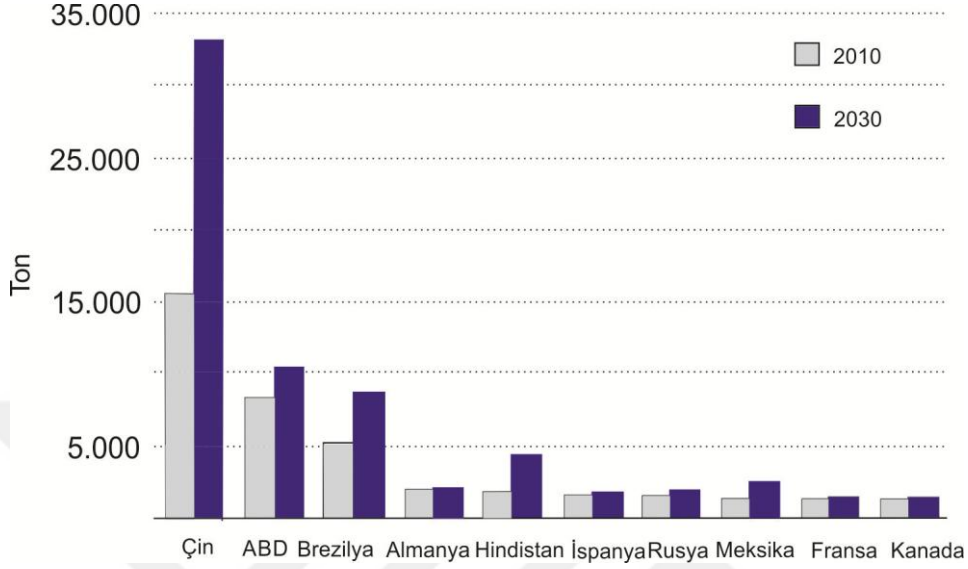
Antibiyotikler, diğer mikroorganizmaların büyümesini engelleyebilen veya inhibe edebilen mikroorganizmalar tarafından üretilen maddelerdir. İlk antibiyotikler doğal kökenlidir, örneğin *Penicillium* cinsindeki mantarlar tarafından üretilen penisilin veya *Streptomyces* cinsi bakterilerinden üretilen streptomisin bunlardan sayılır [28].

Antibiyotikler, bu zamana kadar insan tıbbındaki en etkili ilaçlardandır. İnsan ve hayvan tedavisindeki uygulamalarının yanı sıra, antibiyotikler hayvan yetiştiriciliğinde bir büyüme promotörü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca antibiyotikler bitki enfeksiyonlarının önlenmesinde ve tedavi edilmesinde de kullanılır. Bu uygulamaların her biri nedeniyle çevreye önemli miktarda antibiyotik salınmaktadır [31].

Genelde, ağız yoluyla alınan antibiyotiklerin yaklaşık olarak % 30'u vücutta metabolize olurken geriye kalan %70'i değişmeden vücuttan atılır [28]. Kanalizasyon içerisinde antibiyotikler ve metabolitleri atıksu arıtım tesislerine ulaşır. Etkili bir arıtma yöntemi uygulanmayan arıtım tesislerinde antibiyotikler bozunmadan çıkarak yer altı ve yüzey sularına ulaşır ve onları kontamine eder. Arıtılmış kanalizasyon sularında yapılan bazı çalışmalarda düşük konsantrasyonlarda antibiyotik ve metabolitlerinin bulunduğu bildirilmiştir [6-7].

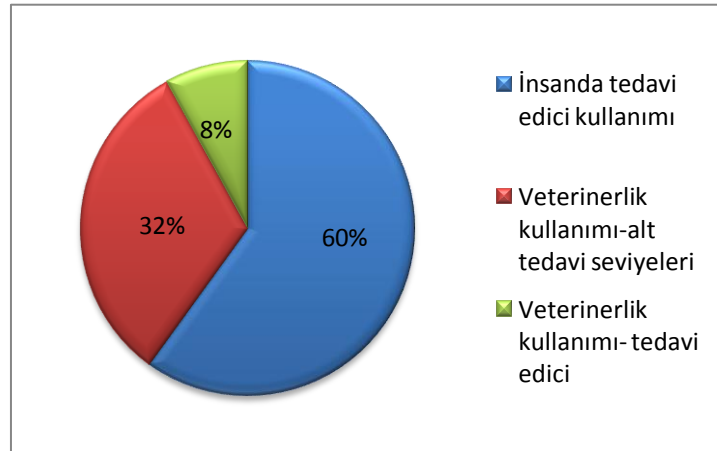
Antibiyotiklerin çevreye ulaşma yollarından biri de hayvancılıkta kullanılan veteriner ilaçlarıdır [32]. Yine hayvansal atıklarla antibiyotiklerin toprağa ve sucul ortama katılması mümkün olmaktadır. Balık yetiştiriciliğinde kullanılan antibiyotikler nedeniyle tatlı suların yanında tuzlu sularda da antibiyotik varlığına rastlanmaktadır. Çevrede bulunan antibiyotiklerin varlığı ile bakterilerde antimikrobiyal direnç gelişimi riski artar. Son 50 yılda neredeyse bilinen tüm patojenlere karşı, özellikle Afrika'da, direnç oranlarındaki artış dünya çapında önemli bir sorun haline gelmiştir [33]. Sucul yaşam ortamları antibiyotik dirençli genler için kaynak görevi görebilir [33], hatta minimal inhibitör konsantrasyonu (MIH) altındaki antibiyotikler için bile direnç gelişimi meydana gelebilir [34]. Bu sebeple çevrede bulunan az miktardaki antibiyotik varlığı bile dirençli bakterilerin gelişimini arttıracak yönde etki göstermektedir [33].

Antibiyotiklerle yetiştirilen kanatlı kümes hayvanları, sığır ve domuzlarla temas ya da besin yoluyla alınan et, yumurta, süt ürünleri insanlara bulaşan önemli antibiyotik dirençli bakteri popülasyon kaynaklarını oluşturur [35]. Dünya genelinde hayvancılıkta kullanılan antibiyotik dağılımı Şekil 2.1 de verilmiştir.



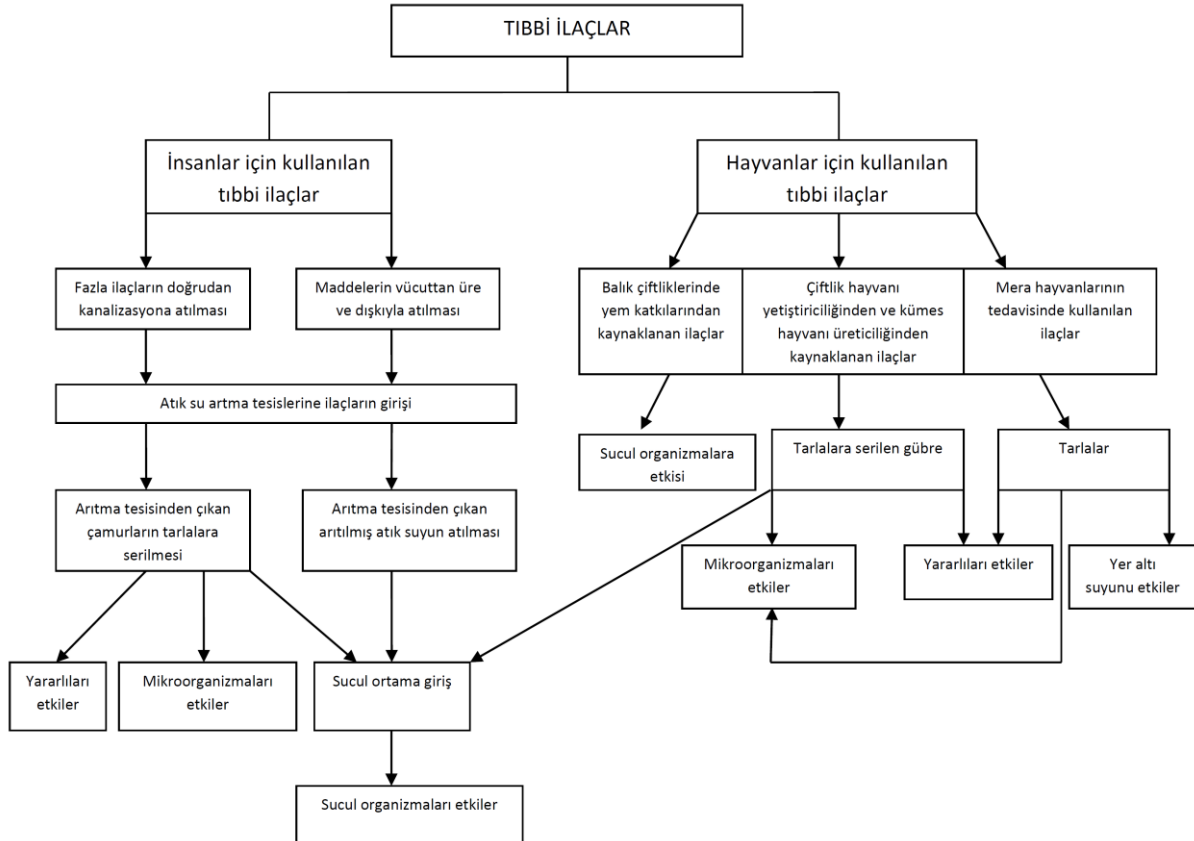
Şekil 2.1. Hayvancılıkta antibiyotik tüketimi, ilk on ülke 2010-2030 (2030 yılı için tahmini) [36].

Şekil 2.2 ise Amerika Birleşik Devletleri'nde yıllık üretilen antibiyotiklerin kullanım alanlarına göre dağılımını göstermektedir. Grafikten görüleceği üzere ABD'de her yıl yaklaşık 50 milyondan fazla antibiyotik üretilmektedir ve yaklaşık % 60'ı tıbbi, kalan %40'ın %32'si veterinerlik uygulamalarında büyüme geliştirici geri kalan %8'i tedavi amaçlı kullanılmaktadır [37].



Şekil.2.2. Amerika Birleşik Devletleri'nde antibiyotik kullanımının dağılımı [37].

Doğal ortamda antibiyotiklerin varlığı, ekolojik dengeyi bozarak, çoklu dirençli bakteri suşlarının gelişmesine ve bazı hastalıkların tedavisinin zorlaşmasına sebep olabilir[38]. Daha önemlisi ise çevredeki antibiyotiklerin bulunması insan sağlığının etkileri hakkında endişe yaratır. Bu sebeple antibiyotik üretim sürecinde oluşan farmasötik atık su deşarjı, yüzey ve yeraltı sularında antibiyotiklerin bulunmasının en önemli kaynaklarından biridir. Şekil 2.3 de verilen antibiyotiklerin dağılımı incelendiğinde canlı yaşamının maruz kaldığı tehdit daha açık bir şekilde görülmektedir.

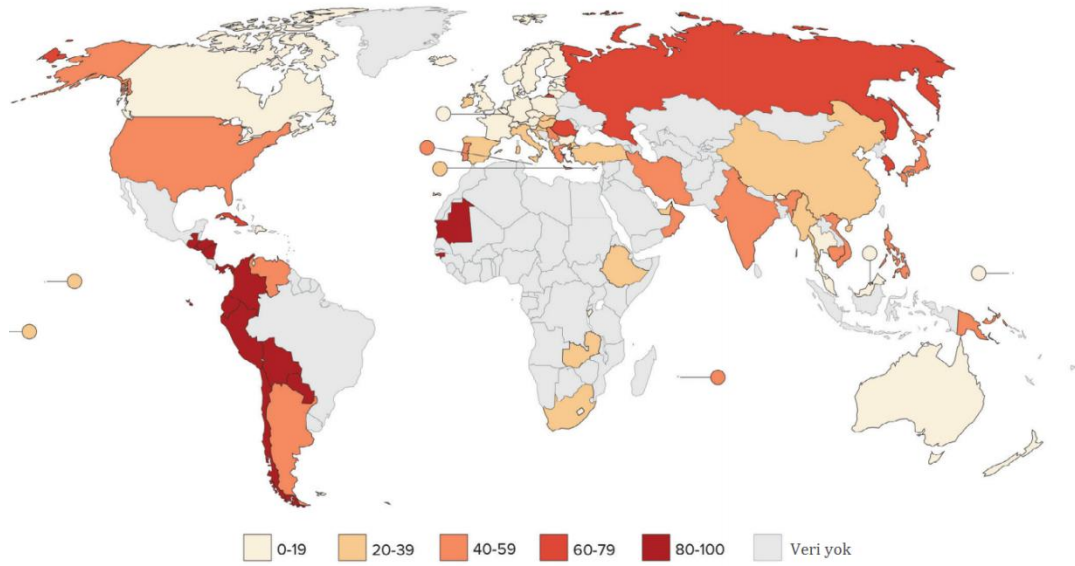


Şekil 2.3. Tıbbi ilaçların kaynakları ve çevresel etkileri [39].

Bakterilerin çevrelerindeki değişime uyum sağlamaları, hayatta kalma direncidir. Bazı organizmalar fizyolojisi ya da biyokimyası gereği her zaman belirli bir madde için dirençli iken, bazıları da insanlar tarafından antibiyotik uygulanmalarından dolayı seçici etkilerin sonucunda direnç kazanmışlardır [40]. Hızlı artan sayıdaki antibiyotiğe karşı dirençli bakteri patojeni, bulaşıcı hastalıkların kontrolünü ciddi şekilde zayıflatmakta ve şu anda halk sağlığı açısından en zorlu sorunlardan biridir. Antibiyotik direnç genleri (ARG'ler), iyi bilinen, 'yenilenmesi kolay, kaybedilmesi zor' kirleticilerdir. Genellikle, antibiyotik direnç bakterileri ve genleri, bazı antibiyotiklerin seçim baskısının olduğu ortamlarda ortaya çıkmaktadır, ancak antibiyotik direnç genleri, basınç kaybolduğunda bile kirli bölgelerden kolayca kaldırılamaz [41].

Antibiyotik dirençli genlerin, antibiyotik içermeyen ortamlarda da sıklıkla bulunduğu tespit edilmiştir [42].

Örneğin, metisiline dirençli *Staphylococcus aureus* (MRSA)'ın da içinde bulunduğu antibiyotiklere dirençli bakterilerin yaygınlığı dünya genelinde artmakta ve sonucunda tedavi edilmesi zor ve pahalı olan enfeksiyonlara neden olmaktadır (Şekil 2.4). MRSA, deri ve yumuşak doku enfeksiyonlarından, şiddetli kan dolaşımı enfeksiyonlarından ve pnömoniden sorumlu yaygın bir patojendir. MRSA, bir zamanlar hastane kökenli enfeksiyondur; ancak son yıllarda topluluktan ortaya çıkmış enfeksiyonlarda giderek artan bir şekilde bulunmuştur [43]. Tablo 1 de bazı antibiyotikler için uygulanmaya başlama ve direncin gözlenme yılı verilmiştir [44]. Oluşan bu direnç nedeniyle yeni antibiyotiklerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.



Şekil 2.4. Metisiline dirençli (MRSA) *Staphylococcus aureus* izolatlarının ülkeye göre yüzdesi (son yıl, 2011-14) [44].

Tablo 2.1. Antibiyotik direncinin gelişimi.

Antibiyotik	Uygulama Yılı	Direncin Gözlenme Yılı
Sülfonamidler	1930'lar	1940'lar
Penisilin	1943	1946
Kloramfenikol	1947	1959
Tetrasilin	1948	1953
Metisilin	1960	1961
Amfisilin	1961	1973

2.1.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

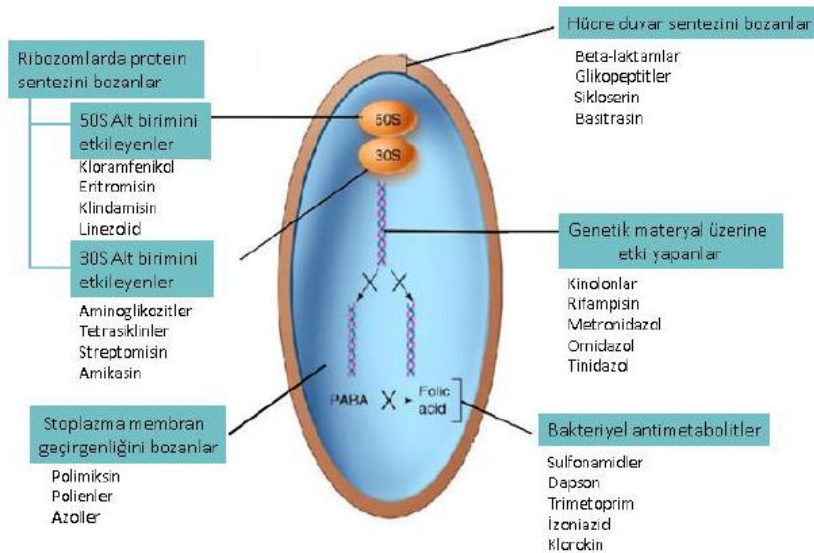
Antibiyotikler mikroorganizmalar üzerindeki etkilerine göre iki farklı gruba ayrılır. Bunlardan ilki durdurucu (statik) etkili olanlardır (fungostatik/bakteriyostatik vb.). Bu statik etkili olanlar mikroorganizmaların üremelerini önlerler. Tetrasiklinler, sülfonamidler ve makrolidler bu sınıfa girerler. Bunların ikinci grubu ise öldürücü (sidal) etkili olanlardır (bakteriyosidal/fungusidal vb.) ve mikroorganizmaları öldürerek yok ederler. Penisilin, Sefalosporin gibi beta-laktamlar, Vankomisin ve Rifamisinler bu gruba girmektedirler [45].

2.1.1.1. Antibiyotiklerin Etki Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması

Antibiyotikler etki mekanizmalarına göre 5 farklı grupta sınıflandırılmaktadır:

1. Hücre zarının işlevini bozarak etki gösteren antibiyotikler,
2. Bakteri ribozomlarında protein sentezini yok ederek etki gösteren antibiyotikler,
3. Bakterilerin nükleik asid sentezini bozarak etki gösteren antibiyotikler,
4. Bakteriyel antimetabolitler denilen ve intermedier metabolizmayı bozan antibiyotikler.
5. Membran fonksiyonunu inhibe eden antibiyotikler [45].

Etki mekanizmalarına göre antibiyotiklerin sınıflandırılması Şekil 2.5'de görülmektedir [46].



Şekil 2.5. Antibiyotiklerin sınıflandırılması.

2.1.2. Metronidazol

Metronidazol (MTZ) (2-metil-5-nitroimidazol-1-etanol), nitroimidazol grubu içeren bir antibiyotiktir, dünya genelinde en çok kullanılan ilaçlardan biridir ve dünya sağlık organizasyonunun temel ilaç listesinde yer almaktadır. Bu antibiyotik yaygın kullanımı, yüksek çözünürlüğü, biyolojik bozunmaya dirençli olması, kanserojen ve mutajen etkisi nedeniyle çevresel ortamda bulunması önemli sağlık risklerine neden olmaktadır [17,18, 47]. Metronidazol toprak adsorpsiyon katsayı, K_{OC} , değerinin 23 olması nedeniyle toprakta yüksek hareketliliğe sahiptir, bu nedenle de asılı madde ve tortuda adsorbe edilmemesi beklenir. Farklı bölgelerde yapılan çalışmalarda yüzey suları ve atıksularında kalan derişimleri 1 ile 9400 ngL⁻¹ aralığında bulunmuştur [48-50]. MTZ antibiyotik sınıflandırmasında DNA ve RNA sentezini [nükleik asid sentezini] bozan grupta yer alır. Bu nedenle, Metronidazol'un atık sulardan uzaklaştırılması önem kazanmaktadır.

2.1.3. Kloramfenikol

Kloramfenikol (CAP), anaerobik organizmaların çoğunu içeren çeşitli Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı göz ve dermal lokal tedavi için 1950'lerden itibaren tıp ve veteriner uygulamalarında kullanılan geniş spektrumlu bir antibiyotiktir [51,52]. Bakteri ribozomlarında protein sentezini inhibe ederek etki gösterir. CAP'ın potansiyel karsinojenik ve genotoksik olmasına dayanarak Avrupa Birliği ve Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) gıda üretimhayvanlarında kullanımını yasaklamıştır [53]. CAP'ın neden olduğu olumsuz etkilerden bazıları aplastik anemi ve yeni doğanlarda gri bebek sendromu olarak bildirilmiştir [54]. Buna rağmen bazı az gelir düzeyi düşük ülkelerde ucuz olması ve kolay kullanımı nedeniyle hala kullanılmaktadır [55]. Yapılan çalışmalarda yüzey suyunda 355 ng L⁻¹, kanalizasyon akıntısında 560 ngL⁻¹ tespit edilirken, atıksu arıtım yöntemlerinde giderim verimlerinin % 5-12 olduğu bildirilmiştir [56,57-59]. Çin, Şangay kentsel su kaynağında ise CAP derişiminin 28,36 ng L⁻¹ ye kadar ulaştığı bildirilmiştir [60].

2.2. İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİ

Yaygın atıksu arıtma işlemlerinin etkin olmaması nedeniyle antibiyotikler gibi dirençli organik kirleticilerin giderimlerinde ileri oksidasyon teknikleri (İOT) tek başına veya biyolojik arıtım öncesi kullanılabilir. İleri oksidasyon teknikleri, yüksek reaktif radikallere, özellikle

birincil oksidant olarak hidroksil radikaline ($\cdot\text{OH}$) dayalı ılımlı sıcaklıklarda gerçekleştirilen teknikler olarak tanımlanmıştır [61].

İleri oksidasyon teknikleri çok çeşitli metotları içerir. Bunlar;

- i) Ozon ve ozon bazlı teknikler (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$),
- ii) Hidrojenperoksit (H_2O_2)/UV sistemleri,
- iii) Fotokatalitik yöntemler (TiO_2/UV , ZnO/UV) ve
- iv) Fenton reaksiyonuna dayalı yöntemler (Karanlık Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Foto-Fenton- $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Solar Foto-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ -görünür ve Fenton reaktiflerinden bir ya da ikisinin yerinde üretildiği elektro-Fenton, fotoelektro-Fenton yöntemleri).

Geleneksel teknolojilere kıyasla İOT'lerin en önemli avantajlarından biri etkili bir şekilde örneğin membran işlemlerinde olduğu gibi ikinci bir atık akımı oluşturmadan organik bileşenleri parçalamasıdır. Ayrıca çoğu durumda atık içerisinde zararlı maddelerin oluşumu sınırlıdır [62].

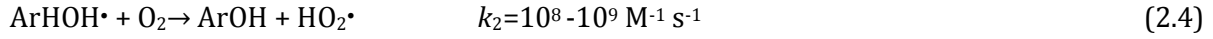
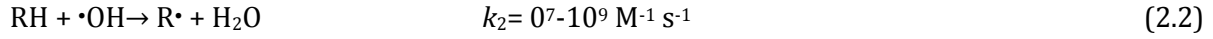
İleri oksidasyon teknikleri arasında, Fenton reaktiflerinin kullanıldığı oksidasyon yöntemleri kullanılan reaktiflerin toksik olmaması, çevresel kalıntı bırakmaması, basit teknolojisi en önemlisi de çok sayıda zararlı ve organik kirletinin bozunmasında etkili olması nedeniyle cazip ve etkili teknolojilerdir [63]. Fenton reaktifleri ilk olarak tartarik asidin oksidasyonunda 1894 yılında Fenton tarafından kullanılmıştır [64]. Fenton reaktiflerinin hidroksil radikallerini oluşturduğu Fenton tepkimesi (Eş. 2.1) ise 1934 yılında Haber ve Weiss tarafından önerilmiştir:



Bu tepkimede en güçlü oksidantlardan biri olarak bilinen hidroksil radikalleri ($E^\circ=2,73 \text{ V}$) yer alır. Hidroksil radikalinin ($\cdot\text{OH}$) sudaki ortalama ömrü sadece birkaç nanosaniye kadardır. Hidroksil radikalinin organik moleküllerle girdiği üç tip tepkime gerçekleşir:

- i) Hidrojen atomu yakalama
- ii) Doymamış bağlara hidroksilasyon veya elektrofilik katılma ve
- iii) Redoks tepkimelerinde elektron transferi.

Hidroksil radikalleri yüksek elektrofilik özelliklerine bağlı olarak, neredeyse tüm elektronca zengin organik bileşiklerle hızlı ve seçici olmadan katılma tepkimesi vererek karbon-merkezli radikaller oluşturur [65]. Daha sonra ortamda çözülmüş dioksijenin bulunmasına bağlı olarak hidroperoksil radikalinin ($\text{HO}_2\cdot$) ayrılması ile hidroksillenmiş yapılar oluşur.

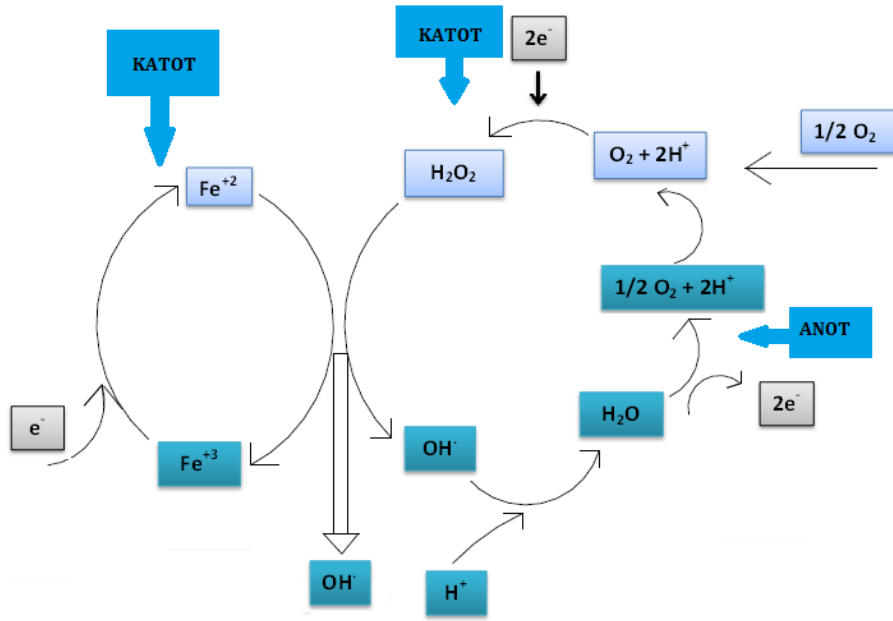


2.2.1. Elektro-Fenton Yöntemi

Son zamanlarda elektrokimyasal ileri oksidasyon teknikleri (EİOT) çevre güvenliği ve uyumluluğu (ılımlıkoşullarda çalışır), çok yönlülük, yüksek verimlilik ve otomasyona uygunluk özellikleriyle büyük ilgi görmektedir. Elektrokimyasal ileri oksidasyon teknikleri kalıcı organik kirleticilerin anotta veya tamamen veya kısmen elektrot reaksiyonları ile üretilen Fenton reaktifleri kullanılarak yıkımına dayalı elektrokimyasal tekniklerdir. İlk grupta yer alan yöntem elektrokimyasal oksidasyon ya da anodik oksidasyon (AO) yöntemidir, bu yöntem katotta hidrojen peroksit üretildiği zaman AO-H₂O₂ olarak isimlendirilir [66,67].

Fenton tepkimesine dayanan EİOT tekniklerinden biri olan elektro-Fenton yöntemi çevre dostu olması nedeniyle en popüler ve son zamanlarda su arıtımında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Elektro-Fenton yönteminin farklı uygulamaları bulunur. Fenton reaktiflerinin ikisi de dışardan eklenip yüksek katalitik aktiviteye sahip inert elektrotlar anot olarak kullanılabilirken, reaktiflerin biri ya da her ikisi hücre potansiyeline, çözelti bileşimine ve elektrot doğasına bağlı olarak yerinde üretilir. Demir metalinin kurban anot olarak kullanılması durumunda Fe²⁺ iyonları yerinde üretilirken, hidrojen peroksit oluşumu asidik ortamda O₂ gazının katotta indirgenmesi ile meydana gelir [66].

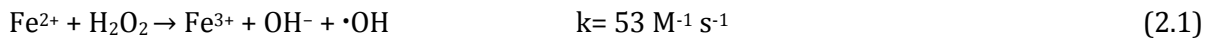
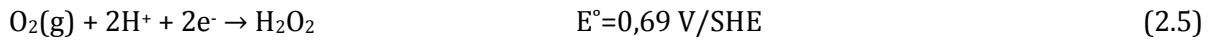
Temeli aslında elektrokimyaya dayanan yeni bir ileri oksidasyon metodu olan elektro-Fenton yönteminde katottan sürekli bir şekilde oksijen gazı geçirilir ve oksijenle doyruan sulu çözeltide hidrojen peroksit (H₂O₂) ve ardından ortama eklenen Fe²⁺ iyonu sayesinde hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) üretimi anında meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri, aynı ortamı paylaştığı dayanıklı yapıdaki kirletici organik maddelerle tepkimeye girerek onları parçalar ve işlem süresi yeterli gelirse giderek mineralize olmaktadır [68]. Elektro-Fenton sisteminde hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) üretimi ve oluşan tepkimeler Şekil 2.6' da gösterilmiştir.



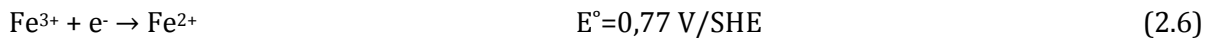
Şekil 2.6. Elektro-Fenton yönteminde hidroksil radikallerinin üretimi [69].

Elektro-Fenton yönteminde H_2O_2 üretimi yerinde ve istenilen miktarda gerçekleştirilir. Böylece depolama ve nakliyat ihtiyacı ortadan kaldırılır, aynı zamanda sucul çevredeki refrakter kirleticilerin giderilmesi için umut vadeden bir metottur. Oksijen gazının katotta iki elektron indirgenmesi sonucu asidik ortamda H_2O_2 üretimi gerçekleştirilir ortamda bulunan katalitik miktardaki Fe^{2+} iyonu ile Fenton tepkimesine göre hidroksil radikalleri üretilir [69].

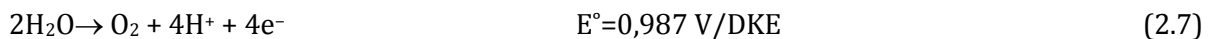
Oluşan hidroksil radikalleri çözelti içerisinde organik kirleticilerle reaksiyona girer.



Fenton tepkimesi sonrası oluşan Fe^{3+} katotta indirgenerek Fe^{2+} ye dönüşür ve tekrar Fenton tepkimesine katılır:



Bu durum, Fenton zincir tepkimelerini teşvik edeceğinden dolayı, elektro-Fenton yönteminde klasik Fenton yöntemine kıyasla daha yüksek giderim verimlerine ulaşılmaktadır [70]. Elektro-Fenton yönteminde Pt anot kullanıldığında suyun oksidasyonu sonucu moleküler oksijen üretilmektedir [71].



Elektroliz boyunca bu döngü sürdürülür ve harcanan O_2 'nin yaklaşık %75'i elektroliz sırasında anot yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucu meydana gelen O_2 ile geri kazanılır [72].

Bu yöntemde görev alan hidroksil radikallerinin tek kaynağı Fenton tepkimesi değildir. Yüksel oksijen aşırıgerilimine sahip boron doplu elmas (BDD) anot kullanıldığında elektrot yüzeyinde (M) yüksek derişimde adsorbe hidroksil radikallerinin oluşması mümkündür. Oluşan adsorbe hidroksil radikalleri de organik kirleticilerle reaksiyona girer. Teorikte bu durum “direkt oksidasyon” olarak bilinmektedir [73].



Katotta gerçekleşen ancak istenmeyen iki parazitik reaksiyon şu şekildedir [71];

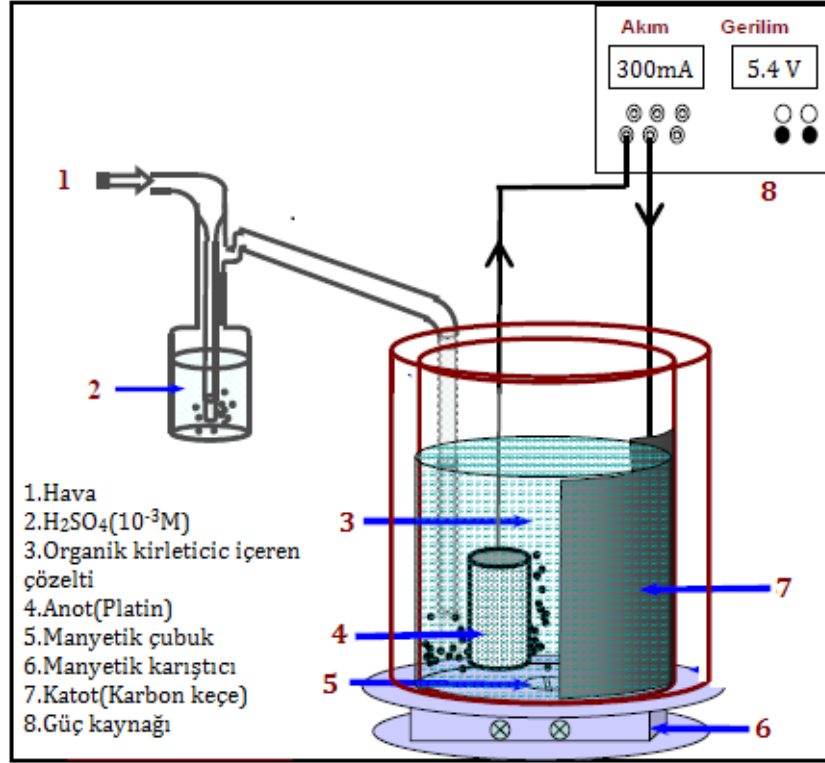
- Katot-çözelti ara yüzeyinde hidrojen peroksitin birikimine bağlı olarak hidrojen peroksitin suya indirgenmesi



- Hidrojen gazı çıkışı



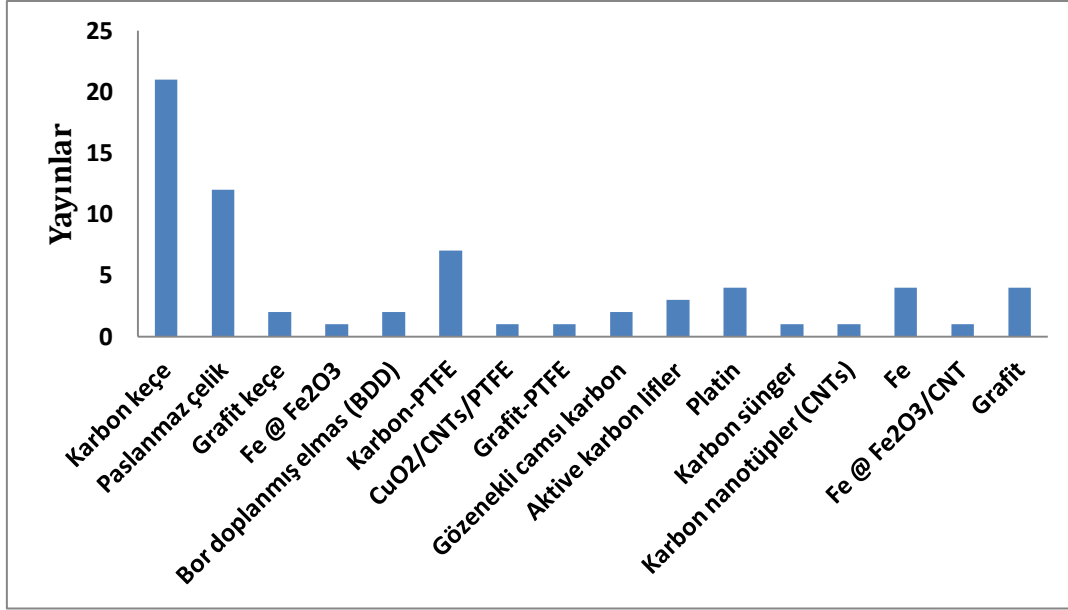
Antibiyotiklerin yaygın kullanımı ve bu kirletici grubun mevcut atıksu arıtım yöntemlerine direnç göstermesi nedeniyle elektrokimyasal ileri oksidasyon tekniklerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Elektro-Fenton yöntemi hava ya da O_2 gazından katodik olarak H_2O_2 'nin yerinde üretimi ve katalitik miktarda toksik özellik göstermeyen Fe^{2+} tuzları kullanılması nedeniyle hem çevre dostu hem de etkili bir yöntemdir. Hedef bileşik olarak seçilen antibiyotik sulu çözeltisinin etkin bozunma ve mineralizasyonu (CO_2 ve H_2O 'a dönüşümü) için uygun parametrelerin (elektrot türü, akım, süre, Fe^{2+} miktarı ve türü, pH) belirlenmesi önemlidir. Aynı zamanda birçok oksidasyon yöntemi ile etkili bir mineralizasyon sağlanamadığı zaman bozunma ürünlerinin bir kısmı başlangıç maddesinden daha toksik özelliğe sahip olabilir. Elektro-Fenton yöntemi sırasında inorganik ve organik bozunma ürünlerinin takibi bu nedenle önem taşır. Şekil 2.7'de elektro-Fenton elektroliz sistemi görülmektedir.



Şekil 2.7. Elektro-Fenton sisteminin şematik gösterimi [72].

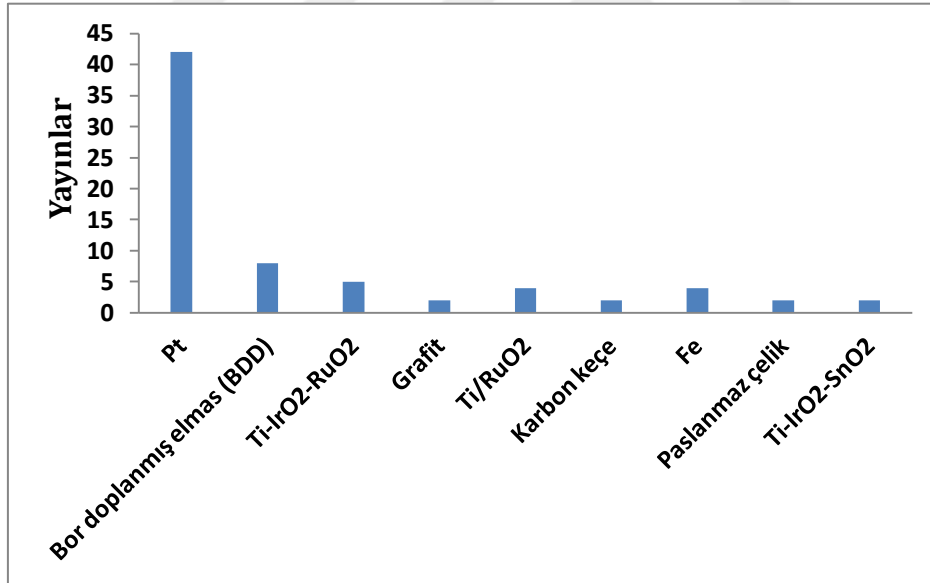
2.2.1.1. Elektro-Fenton Yönteminde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Anot ve katot malzemesinin seçimi, elektro-Fenton sisteminde en önemli basamaklardan biridir. Oksijenin katodik indirgenmesine bağlı H₂O₂ üretiminde katot olarak en iyi sonuç veren materyaller cıva, grafit, karbon-politetrafloroetilen (PTFE) gaz (O₂ veya hava) difüzyon elektrotlar, üç boyutlu olan karbon keçe, aktive karbon lifler, gözenekli camsı karbon (RVC), karbon sünger ve karbon nanotüpler kullanılır. Cıva toksik olması nedeniyle tercih edilmemektedir. Şekil 2.8' de kullanılan katot türlerinin türleri ve kullanım sıklığı görülmektedir. Karbon keçe elektrot yüksek yüzey alanı, tekrar kullanılabilirliği, ucuz olması nedeniyle en çok tercih edilen katot malzemesidir [74-81].



Şekil 2.8. Elektro-Fenton sisteminde kullanılan katotların karşılaştırılması.

Literatürde elektro-Fenton sistemlerinde en sık kullanılan anot türleri incelendiğinde platin ve onu takiben BDD yer almaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Elektro-Fenton sisteminde kullanılan anotların karşılaştırılması.

2.2.1.2. Elektro-Fenton Yöntemini Etkileyen Parametreler

Çözelti pH'sı

Elektro-Fenton yöntemi için en önemli faktörlerden biridir. Genellikle Fenton işleminde asidik ortamda çalışılmıştır ve optimum pH 2,8-3,0 olarak belirlenmiştir[66,82]. Geleneksel Fenton prosesinde demir türleri yüksek pH değerlerinde (> 3,5) demir hidroksitler olarak çökmeye başlar. Diğer bir yandan da demir türleri daha düşük pH değerlerinde H₂O₂ ile kararlı

kompleksler oluşturarak katalizörlerin inhibisyonuna sebep olurlar. Sonuç olarak bu etmenler oksidasyon verimliliğini önemli ölçüde azaltır. H_2O_2 'in üretilmesi için eşitlikte (Eş. 2.5) de görüldüğü gibi asidik ortam uygun koşuldur.

Düşük pH değerlerinde istenmeyen parazitik tepkimelerle hidrojen gazı çıkışı artar (Eş. 2.12), H_2O_2 üretimini azaltır. Ayrıca pH 3,0'un altında hidrojenperoksit aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi oksonyum iyonunu ($H_3O_2^+$) oluşturur [83].



Oluşan oksonyum iyonunun Fe^{2+} ile reaktivitesi düşük olduğundan hidroksil radikali üretimi azalır [83]. Daha yüksek pH'da elektro-Fenton işleminin verimliliği hızlı bir şekilde azalır, çünkü H_2O_2 bazik çözeltilerde kararsız davranır.



Oksijen Dağılım Oranı

Oksijen dağılım oranı elektro-Fenton sisteminin performansını sınırlayan başlıca faktörlerden biridir. Çünkü oksijen dağılım hızının artırılması çözünmüş oksijen konsantrasyonunu ve kütle transferini artırabilir ve nihayetinde hidrojen peroksit üretimini artar [84].

Sıcaklık

Sıcaklığın Fenton ve ilgili yöntemlerde giderim verimliliği üzerinde bir miktar olumlu bir etkisi olmasına rağmen, sıcaklık nedeniyle organik bileşik giderimindeki artış diğer faktörlere kıyasla daha azdır. Çok düşük ve çok yüksek sıcaklıklar yöntemin verimliliğini olumsuz olarak etkiler. 20 ila 30 °C sıcaklık aralığında nispeten daha yüksek giderim verimliliği olması nedeniyle optimum aralık olarak belirlenebilir [84].

Uygulanan Akım Yoğunluğu

Uygulanan akım, katottaki hidrojen peroksit üretimine yol açan oksijenin azaltılması için bir güçtür. Daha yüksek uygulanan akım, üretilen hidrojen peroksitin miktarını artırır, böylece elektrolit ortamındaki hidroksil radikallerinin sayısını artar ve bu da yüksek derecede degradasyon veriminin olmasına neden olur. Elektrokimyasal sistemde daha yüksek uygulanan akım yoğunluğu, daha yüksek uygulanan voltaj yani maliyet anlamına gelir [84].

Aynı zamanda akım artışı Fe^{3+} iyonundan Fe^{2+} elektro-yeniden üretimi nedeniyle Fenton zincir reaksiyonlarının etkinliğini artırır (Eş. 2.6). Elektro-Fenton'un verimliliği, çok daha

yüksekakım yoğunluğu verimliliğinde daha az olacaktır bunun sebebi elektrolitik hücredeki rekabetçi parazitik elektrot reaksiyonlarıdır (Eş. 2.11,2.12).

Fe²⁺ Konsantrasyonu

Demir iyonu derişiminin optimizasyonu elektro-Fenton yönteminde önemli bir ön şarttır. Genellikle elektro-Fenton yönteminde sistemin verimliliği Fe²⁺derişimiyle artar çünkü ana oksitleyici ajan olan hidroksil radikalinin derişimi artacaktır. Ayrıca hidrojen peroksitin oksitleyici gücü demir iyonlarının yokluğunda büyük molekülleri parçalamada yeterli değildir. Ancak aşırı Fe²⁺derişimlerinde fazla Fe²⁺ iyonu hidroksil yakalayıcısı olarak davranır [85,86].



Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Hidrojen peroksitin başlangıç derişimi elektro-Fenton yönteminde önemli bir faktördür. Hidrojen peroksit derişiminin artmasıyla organik kirleticilerin parçalanması artar. Ancak yüksek miktarda H₂O₂ kullanımı ile giderim etkinliği düşer. Bunun nedeni H₂O₂'in hidroksil radikali gibi davranması ve hidroksil radikallerinin kendikendilerine birleşerek tükenmesidir (Eş. 2.16, 2.17 ve 2.18) [87].



Elektrodlar Arasındaki Mesafe

Elektro-Fenton yönteminde, elektrotlar arasındaki mesafe, organik kirleticilerin uzaklaştırılmasını etkileyen önemli bir faktördür. Elektrotlar arasındaki mesafenin azalması, elektrolit üzerinden ohmik düşüşün azalmasına ve daha sonra hücre voltajının ve enerji tüketiminin eşdeğer bir azalmasına yol açar. Elektrotlar arası mesafe çok kısa tutulduğunda elektrolitik olarak yeniden üretilen Fe²⁺ iyonları, anotda Fe³⁺ iyonuna kolayca oksitlenebilir. Mesafe daha uzun tutulduğunda ise Fe³⁺ katot yüzeyine sınırlı kütle transferi nedeniyle Fe²⁺'nın tekrar üretimi zorlaşır [70].

Destek Elektrolitin Yapısı

Elektro-Fenton yönteminde destek elektrolit kullanımı çözelti iletkenliğini artırır ve elektron transferini hızlandırır. Bu nedenle yeterli iletkenliğe sahip olmayan çözeltilerde destek elektrolit kullanmak gereklidir. Elektro-Fentonsisteminde yaygın olarak kullanılan destek

elektrolitlerden biri sodyum sülfattır. Zhou ve ark. Na_2SO_4 'ün yüksek akım yoğunluğuna yol açtığına bu nedenle de hidrojen peroksit üretiminin daha hızlı ve derişiminin fazla olmasına sebep olduğunu bildirmiştir [88].

2.2.2. Fotoelektro-Fenton Yöntemi

Bu yöntemde organik kirleticilerin bulunduğu çözelti elektro-Fenton koşulları altında işleme tabi tutulur ve foto-Fenton işlemi gibi organik kirleticilerin mineralizasyonunu arttırmak için UV ışığı ile ışınlandırılır. Fotoelektro-Fenton yönteminde hidrojen peroksitin fotolitik bozunması ile daha fazla hidroksil radikali üretilirken ve elektro-Fenton yönteminde hidroksil radikali ile reaksiyona girmeyen FeIII:karboksilik asit kompleksleri bozularak mineralizasyon önemli ölçüde arttırır [66].

Birçok çalışma ileri oksidasyon tekniklerini kullanılarak atıksularda bulunan çeşitli MTZ ve CAP'ın da içinde bulunduğu antibiyotiklerin arıtılmasına odaklanmıştır.

Antibiyotiklerin atık sulardan arındırılması, aktif karbonda adsorpsiyon / biyo-absorpsiyon, UV fotoliz, heterojen fotokataliz, biyolojik bozunum, Fenton, elektro-Fenton ve foto-Fenton, nanoboyutlu sıfır değerli demir uygulamaları ve elektrokimyasal oksidasyon gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

Shemer ve ark., MTZ'nin UV, UV/ H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ve UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ yöntemleri ile bozunmasını incelemiştir. UV, UV/ H_2O_2 ile bozunma kinetiğinin yalancı-birinci dereceden, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ yöntemlerinde ise ikinci dereceden olduğunu saptamışlardır [89].

Ammar ve ark., MTZ'nin hidrojen peroksitin kademeli eklendiği foto-Fenton prosesi yoluyla güneş ışığı altında bozunumu araştırmışlardır. Bozunma kinetiği hesaplanmış, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlarda güneş ışığı altında foto-Fenton prosesini başarılı bir şekilde uyguladıklarında optimum deneysel koşullarda (500 mgL^{-1} MTZ, 1 mmol L^{-1} Fe(II), 2 mmol min^{-1} H_2O_2 dozajı, pH=3 ve 60°C) 12 dakika sonucunda %96 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Fenton yöntemi ile karşılaştırıldığında reaktörün güneş ışığına bırakılması mineralizasyon sürecini % 16 oranında artırmıştır [26].

Nie ve ark., CAP sulu çözeltisinin termal persülfat oksidasyonunu incelemiştir. Sonuçlar bozunma kinetiğinin yalancı-birinci dereceden modele uyduğunu göstermiştir. En etkili giderim pH 2,96'da gözlenirken 80:1 persülfat:CAP oranında 160 dk da %96 bozunma ve % 90 TOK giderimi elde edilmiştir [90].

Kong ve ark., nitrofurazon (NFZ), mentronidazol (MTZ), kloramfenikol (CAP) ve florfenikol (FLO) antibiyotiklerinin katodik bozunmasını NFZ> MTZ> CAP> FLO sıralamasına bağlı etkinlikte gerçekleştirmiştir. Katyon değişim mebranı ile ayrılmış kübik (4 cm x 4 cm x 3

cm) hücrede titanyum tel ile bükülmüş grafit fiber fırça çalışma elektrodu ile gerçekleştirilen katodik bozunma çalışmasında uygulanan katodik potansiyel, başlangıç derişiminin, tampon türünün, etkisi incelenmiştir. MTZ ve CAP için sırasıyla 9 ve 12 saatlik elektroliz işlemleri sonrası %100 bozunmanın sağlandığı ama hala ortamda bozunma ürünlerinin bulunduğu görülmüştür [91].

Koyuncu ve ark., çalışmalarında amoksisilin ve sefalotin antibiyotiklerinin Fenton oksidasyonu (Fe^{2+}/H_2O_2), ultraviyole ışın (UV) ve fotokatalik oksidasyonu (UV/ TiO_2) olmak üzere farklı ileri oksidasyon metodlarıyla arıtılabilirliğini araştırmıştır. Fenton yöntemi uygulandığında 100 mgL^{-1} amoksisilin için için optimum koşullar; $pH=3$, $2\text{ mM } Fe^{2+}$, $30\text{ mM } H_2O_2$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 20 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir ve bu şartlarda %83 amoksisilin ve %66 KOİ giderimi sağlamıştır. Sefalotin antibiyotik türünde ise optimum koşullar 75 mg L^{-1} antibiyotik derişiminde, $pH=3$, $2\text{ mM } Fe^{2+}$, $25\text{ mM } H_2O_2$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ ve 20 dakikalık reaksiyon süresi olarak bulmuştur ve bu optimum şartlarda çalışma şartlarında %95 sefalotin giderimi ve %58 KOİ giderimi sağlamıştır. Fotokatalik oksidasyonu için amoksisilin antibiyotiğinde optimum koşullar 50 mgL^{-1} antibiyotik derişiminde, $pH=7$, 200 mgL^{-1} TiO_2 derişimi ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde bulmuştur ve bu şartlarda %62 amoksisilin giderimi ve %52 KOİ giderimi sağlamıştır. Sefalotin antibiyotik türünde ise 10 mgL^{-1} antibiyotik derişimi, $pH=7$, 750 mg L^{-1} TiO_2 derişimi ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde optimum koşulları belirlemiştir ve bu koşullarda %40 sefalotin giderimi ve %73 KOİ giderimi sağlamıştır [92].

Moreira ve ark., tarafından trimethoprim antibiyotiğinin karbon-PTFE hava difüzyon katot ve boron doplanmış elmas (BDD) veya platin anot kullanarak elektro-Fenton (EF), fotoelektro-Fenton (FEF) ve solar fotoelektro-Fenton (SFEF) yöntemleri ile bozunması incelemiştir. Anot olarak BDD kullanımının daha etkin olduğu ve BDD anot kullanıldığında yöntemlerin etkinliğinin artan sıralaması aşağıdaki şekilde belirlenmiştir: $EF < PEF < SFEF$. $2,0\text{ mgL}^{-1}$ Fe^{2+} dozu, 5 mAcm^{-2} akım yoğunluğu ve $pH\ 3,5$ da yapılan SFEF sonrası 37 kJL^{-1} UV enerjisi kullanılarak, % 73-77 mineralizasyon sağlanmıştır. Oluşan ara ürünlerin tespitinde LC-MS cihazı kullanılmıştır [93].

Yahya ve ark., siprofloksasin (CIP) antimikrobiyal ajanın elektro-Fenton yöntemi ile oksidatif bozunma kinetiği ve bozunma mekanizmasını incelemiştir. Karbon keçe katot ve platin anot kullanarak CIP'nin bozunmasının yalancı-birinci dereceden reaksiyon kinetiğine sahip olduğunu ve CIP'nin hidroksil radikalleri ile oksidasyonunun hız sabiti değerinin $(1,01 \pm 0,14) \times 10^{10}\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. Optimum çalışma koşulları 400 mA akım, $0,1\text{ mM } Fe^{2+}$ derişiminde 6 saat olarak belirlenmiş ve bu koşullarda işlem sonrası %94 mineralizasyon elde edilmiştir. Ürün analizi HPLC ve LC-MS/MS ile gerçekleştirilmiştir [94].

Dirany ve ark., sulfametoksazol ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$) antibiyotiğinin sulu çözeltisinin oksidasyonunda anodik oksidasyon (AO)- H_2O_2 ve elektro-Fenton yöntemlerini karşılaştırmışlar. Elektro Fenton yönteminde katot olarak karbon keçe, anot olarak Pt veya BDD elektrot kullanılmış, anodik oksidasyonda ise Pt katot ve BDD anot kullanılmış. En iyi sonuç EF yöntemiyle ve pH 3 de 0,2 mM Fe^{2+} yanında karbon keçe/BDD elektrotları ile elde edilmiş. AO- H_2O_2 ile 600 dk sonra sadece %7 mineralizasyon gözlenmiş (0,208 mM= 68 mgL⁻¹), EF ile (Pt anot) %76 mineralizasyon elde edilmiştir. Anot olarak BDD kullanımı ile 60 mA de 180 dk sonrası % 50 mineralizasyon elde edilmiştir. 300 mA de 360 dk % 98 mineralizasyon sağlanmıştır [95].

Trimetoprim içeren sentetik ilaç atıksuyunun mineralizasyonunda elektro-Fenton ve aktive edilmiş sulu çamur sistemleri birleşimi kullanılarak Doehlert deneysel tasarımının uygulaması ile optimum koşullar belirlenmiştir. Elektro-Fenton ile 30 dk elektroliz sonrası 466 mA, 0,69 mM Fe^{2+} optimum koşullar olarak belirlenmiş mineralizasyon %12 elde edilirken biyolojik parçalanabilirlik göstergesi olan BOD₅/COD oranı başlangıçta 0,11 den 0,32 ye yükselmiştir. Elektro-Fenton yöntemi ve biyolojik bozunma işleminin birleştirildiği aktif sulu çamur kullanımı sonrası mineralizasyon %47 olarak bulunmuştur. Tamamen mineralizasyon sağlanmasa bile oluşan ara ürünlerin biyolojik olarak bozunabilirliğinin arttığı görülmüştür [96].

Gözmen, asetaminofen antibiyotiğinin Ag yüklü TiO₂ ile fotokatalitik oksidasyonunda optimum koşulları cevap yüzey yöntemini ve merkezi kompozit tasarımı kullanarak belirlemiştir. En yüksek TOK giderimi (%100) 0,26 mM asetaminofen başlangıç derişimi; 9,14 mM periyodat; pH 3,0; 0,8 g/L fotokatalizör ve 6 dakika koşullarında elde edilmiştir [97].

Li ve ark., MTZ'nin hazırladıkları BiVO₄, FeVO₄ ve BiVO₄/FeVO₄ heterojen fotokatalizörler ile oksidasyonunu incelemişlerdir. BiVO₄/FeVO₄ birleşik heterojen fotokatalizörün tek kullanımlarına göre daha etkili olduğunu bildirmişlerdir. Dört kullanım sonrası katalizörün etkinliğinde bir azalma olmadığı bildirilmiştir [98].

Cheng ve ark., MTZ'nin oksidasyonunda Ce/SnO₂-Sb/Ti elektrokimyasal / anodik oksidasyon (EC/AO), Fenton ve the elektro-Fenton (EF) proseslerini karşılaştırmışlardır. En etkili yöntem olarak EF bulunmuştur. Toplam organik karbon giderimi optimum koşullarda %37 olarak elde edilmiştir, optimum koşullar ise Fe^{2+} derişimi 2,0 mM, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ molar oranı 10:1, ve pH 2,0 olarak verilmiştir [21].

Fang ve ark., sıfır değerlikli nono demir (nZVM) kullanarak MTZ'nin bozunma kinetiğini incelemişlerdir. Bozunma kinetiğinin yalancı-birinci derece hız sabitine sahip olduğu gözlenmiştir. Hız sabitinin, nZVM dozajının artırılması ile artarken, antibiyotik derişimi ve pH'nın artışı ile azaldığını bildirmişlerdir. Hazırlanan nZVM'nin yüzey alanının (0,254 L min⁻¹m⁻²) ticari demir tozunun yüzey alanından ($6,67 \times 10^{-4}$ Lmin⁻¹m⁻²) 375,2 kat büyük olduğunu hesaplamışlardır [99].

2.3. Heterojen ve Homojen Demir Kaynakları

2.3.1. Katalizörler

Katalizör, bir reaksiyonda hiçbir ürüne dönüşmeksizin reaksiyon oranını değiştiren bir madde olup bir reaksiyonu hızlandırabilir veya yavaşlatabilir. Tersinir bir reaksiyon için, katalizör dengeye ulaşma oranını değiştirir ancak denge konumunu değiştirmez [100].

Spesifik bir katalizörün ticari olarak talep edilmesi ve kullanılabilirliğini etkileyen üç parametre vardır:

1-Seçicilik – Toplam harcanan substrat yüzdesinin istenen ürüne dönüşme miktarıdır(kullanılan katalizör yan ürünlerin oluşum oranını da artırır sınırlı fayda sağlayacaktır).

2-Çevirim frekansı - Birim saniye başına katalizörün molüne karşılık gelen ürünün molar miktarıdır (Düşük çevirim frekansı yüksek miktarda katalizöre kullanımına neden olacağından üretim maliyetin artmasına ve yüksek oranda atık oluşumuna neden olur).

3-Çevirim sayısı - Katalizörün bir molüne karşılık gelen ürün miktarıdır (Bu katalizörün kullanım ömrüyle ilgili olduğundan üretim maliyetini ve oluşacak atığı etkileyen bir parametredir) [101].

2.3.1.1. Homojen ve Heterojen Katalizörler

Katalizörler, katıldıkları reaksiyonun fazı ile olan ilişkilerine bağlı olarak homojen ve heterojen katalizör olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar. Homojen katalizör, gerçekleşen reaksiyonun bileşenleri ile aynı fazdadır. Heterojen katalizör ise katıldığı reaksiyonun bileşenlerinden farklı bir fazdadır [100].

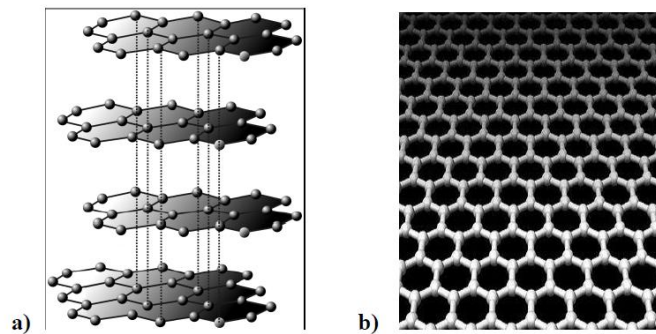
Katalizör, çözünmeyen bir katıysa heterojen katalizördür ve santrifüj veya filtrasyonla kolayca ayrılabilir. Fakat kullanılan katalizör reaksiyon ortamında çözünmüş yani homojen bir katalizör ise, homojen katalizörlerin önemli avantajlarından olan yüksek aktivite ve seçicilik gibi özelliklerini ortadan kaldırarak daha büyük problemlere neden olur (Tablo 2.2). Homojen katalizin en ciddi eksikliği, kullanılan katalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasının ve aktif formdan kantitatif geri kazanım oranının maddi olarak külfetli olmasıdır.

Tablo 2.2. Heterojen ve Homojen katalizörlerin özellikleri.

Heterojen	Homojen
Genellikle farklı katı faz	Reaksiyon ortamı ile aynı faz
Kolay ayırım	Genellikle ayırmak zor
Kolayca yeniden üretilir ve geri dönüştürülür	Pahalı / geri dönüşüm zor
Dağılım oranı homojen katalizör gibi hızlı değil	Genellikle çok yüksek dağılım oranı
Difüzyon sınırlı olabilir	Difüzyon kontrollü değil
Zehirlere karşı oldukça hassas	Genellikle zehirlere dayanıklı
Düşük seçicilik	Yüksek seçicilik
Uzun kullanım ömrü	Kısa kullanım ömrü
Genellikle yüksek enerjili işlem	Genellikle ılımlı koşullar altında işlem
Zayıf mekanik anlaşılabilirlik	Genellikle mekanizması kolay anlaşılır

2.3.2. Grafen Oksit -Demir Oksit Kompozitler

Karbonun doğada bulunan allotropları bilindiği üzere grafit ve elmadır. Grafit elektriksel iletkenliğe sahiptir ve oldukça düzenli bir yapıya sahiptir. Grafitte karbon atomları iki boyutlu düzlemde üst üste gelmiş levhalar şeklindedir. Bu levhalardan sadece tek bir tabakasına ise grafen denilmektedir. Grafit ve grafenin arasındaki farkı ayırabilmek için yapısal düzenlenmeleri Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10. (a)Grafit ve (b) Grafen yapıları

Grafenin keşfi, Manchester Üniversitesi'nden Prof. Dr. Andre K. Geim ve Prof. Dr. Konstantin Novoselov'un 2004 yılında başarılı bir şekilde 17 atom kalınlığında saf grafen

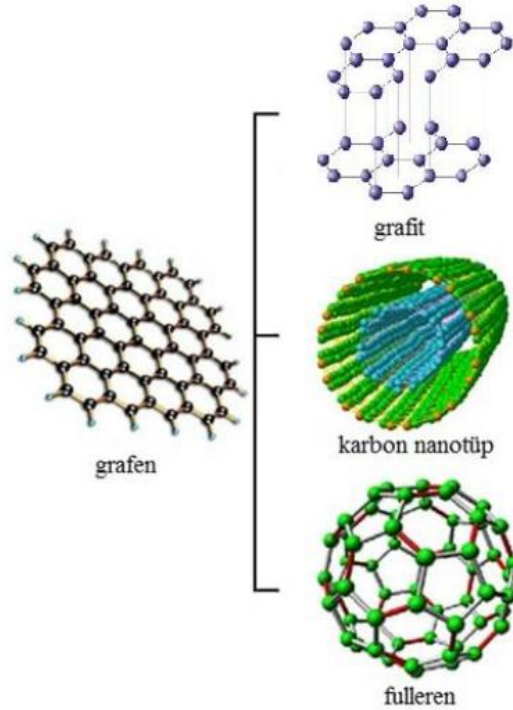
tabakasını izole etmeleriyle başlamıştır. Grafen keşfinden bu zamana kadar fiziksel ve kimyasal özellikleriyle dikkat çekmektedir. Grafen çelikten 30 kat daha güçlüdür ve grafenin sadece 0,42 nm kalınlığında olduğunu düşünürsek bunun oldukça etkileyici olduğu söylenmektedir.

Grafenin özelliklerini inceleyecek olursak [102,103];

- Yük aktarım hareketliliği (oda sıcaklığında): $\sim 250.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
- Isıl iletkenlik: $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Mekanik dayanıklılık (Young modülü): 1100 GPa)
- Sertlik: Elmaştan sert ancak esnek, %20 oranında esneyebilir, belirli oranda bükülebilir.
- Saydam olması
- Optik özellikleri yüksek olması.

Grafenin elektron taşıma özellikleri mükemmeldir. Bu özelliklerinden biri elektrik akımını ileten taşıyıcı elektronların malzeme içinde ışık hızına yakın bir hızda hareket etmesiyle elektrik akımı diğer bilindik malzemelerden daha hızlı bir şekilde iletilmektedir. Bunun sonucunda da daha hızlı bilgisayarlar, performansı yüksek elektronik aygıtlar üretmenin önü açılmıştır. Grafen, polimerler ve inorganik sistemlerin içine dahil edilerek, onların mekanik dayanıklılığını, elektriksel iletkenliğini ve ısıl iletkenliğini artırmaktadır.

Grafen iki boyutlu bir malzemedir ve bu yüzden diğer tüm boyutlardaki grafitik meteryaller için yapıtaşı olarak düşünülebilir, bu yapılar Şekil 2.11 de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Grafen ve grafen temelli karbon nanotüp, fulleren ve grafit yapıları.

2.3.2.1. Grafen Sentezi Yöntemleri

Grafen sentezi ile ilgili olarak önerilen sentez yöntemleri elde etmek istenen tabaka sayısına bağlı olarak değişmektedir. Tablo 2.3' de uygulanan yöntemlere bağlı olarak elde edilen tabaka sayısı farklılık göstermektedir [104].

Tablo 2.3. Grafen sentezi yöntemleri.

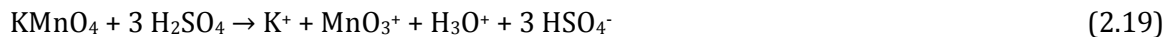
Tek Tabaka	Çok Tabaka
Metal yüzeyinde CVD	Askıda kalmış grafit oksitin kimyasal indirgenmesi (2-6 tabaka)
HOPG'in mikromekanik ayrıştırılması	Grafit oksitin termal askıda kalması (2-7 tabaka)
Yalıtkan (SiC) yüzeyinde epitaksiyel büyütme	H ₂ varlığında indirgenme (2-4 tabaka)
Tek tabaka grafit oksitin indirgenmesi	Aerosol piroliz (2-40 tabaka)
Grafitin interkalasyonu (tabakaların ayrılması)	
NMP, su içinde grafenin dağılması	

Grafen oksit (GO) kimyasal ya da termal indirgenmesi en popüler sentez yöntemlerinden biri olarak düşünülmektedir. Bu sentez yöntemi hem bir hem de birkaç grafit tabakasının üretilmesinde başarılıdır.

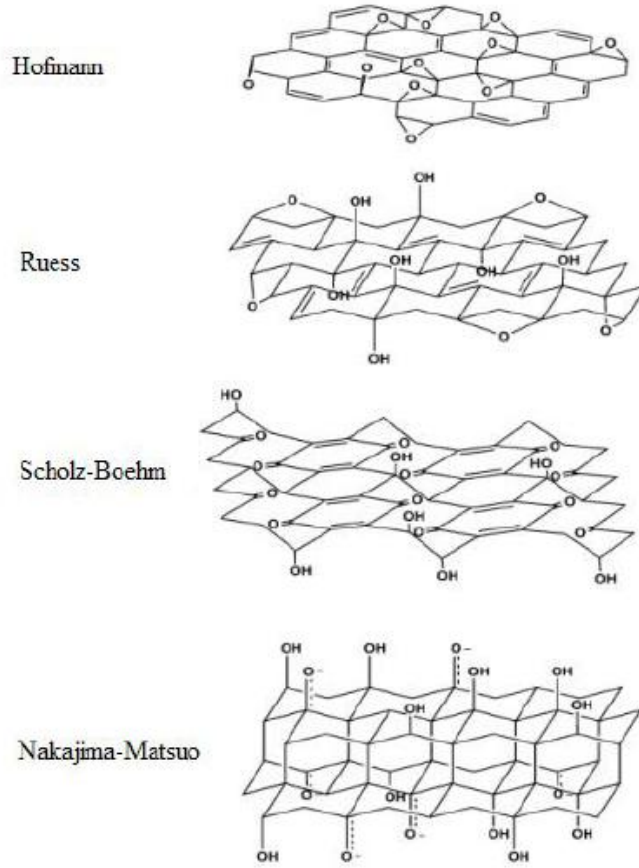
Grafit oksitin tanınması 1860 yılında Brodie'nin nitrik asit ve potasyum nitrat karışımıyla grafit tozunu etkileştirdiği zamana dayanır. Staudenmaier 1898 yılında klorat eklemek ve konsantré sülfürik asit yerine nitrik asit buharı kullanmak gibi reaksiyon üzerinde biraz değişiklikler yaparak yöntemi geliştirmiştir. Yöntemdeki bu küçük değişiklik özellikle daha pratik ve tek bir reaksiyonda çoğunlukla oksitlenmiş grafit üretimini sağlamıştır.

Bugün de yaygın olarak kullanılan metodu Hummer 1958'de bulmuştur [105]. Grafiti, konsantré H₂SO₄, NaNO₃ ve KMnO₄ ile muamele ederek oksitlemiştir. Karbon, oksijen ve hidrojenin farklı oranlardaki bir bileşiği olan grafit oksit güçlü oksitleyicilerle grafitin muamelesiyle oluşturulmuştur. Elde edilen grafit oksitin suda veya N-metil-2-pirolidon (NMP) içinde dağıtılması ile grafen oksit (GO) elde edilir.

H₂SO₄ ve KMnO₄ arasındaki reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



GO'nun yapısı ile ilgili literatürlerde önerilen bazı yapılar Şekil 2.12'de gösterilmiştir[106]. GO yapısında bulunan farklı fonksiyonel gruplar sayesinde fotokimyasal, termal tavlama, kimyasal indirgenme gibi yöntemlerle indirgenebilmektedir. Bu yöntemler içerisinde çoğunlukla kimyasal indirgenme tercih edilmektedir.



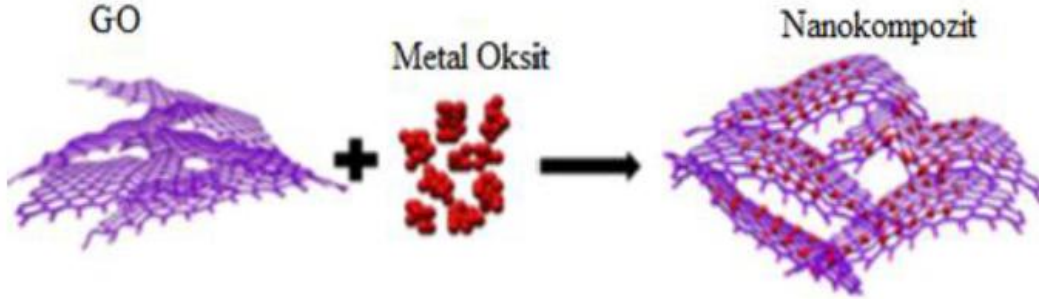
Şekil 2.12. GO için önerilen yapılar.

GO, olağanüstü elektronik özellikler sergileyen grafenin büyük ölçekte üretiminde sıkça kullanılan bir madde olarak oldukça dikkat çekmiştir. Son zamanlarda GO kullanım alanları; i) grafitte indirgenme, ii) yeni kompozitlerin üretiminde iii) membranların hazırlanmasında ve iv) lityum hücrelerinde pozitif elektrot yapımı olarak sayılabilir.

2.3.2.2. GO /Metal ve GO/Metal Oksit Nanokompozitler

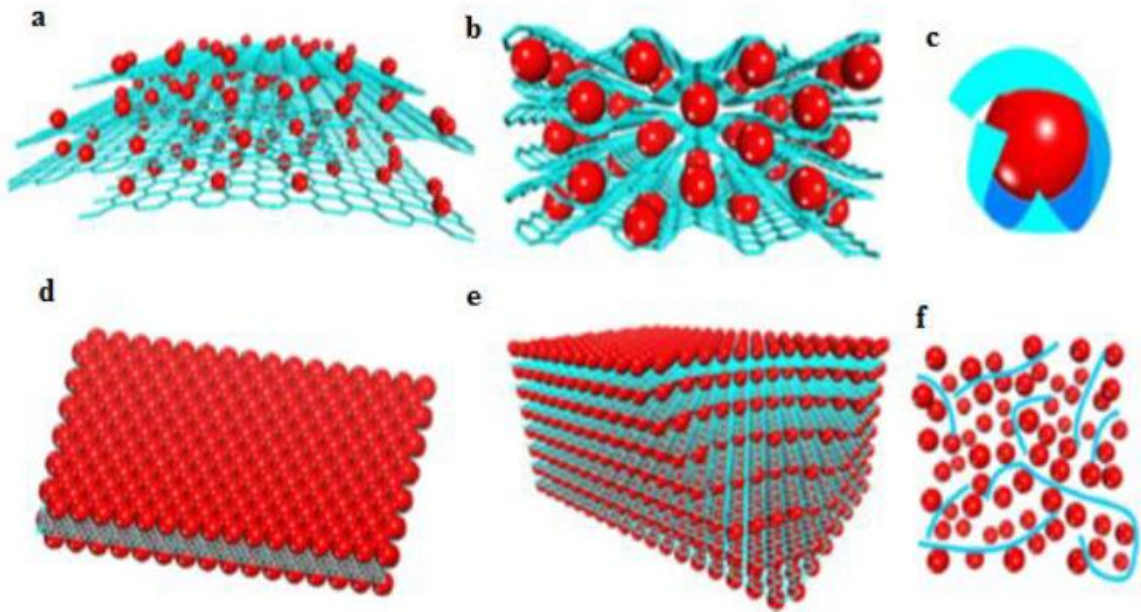
Elektronik ve optik teknolojisindeki gelişmelerle birlikte özellikleri kontrol edilebilen çeşitli bileşimlere sahip kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda popüler olan nanokompozitlerin kullanımı kuantum boyut etkisi, elektroniksel yapıdaki boyuta bağlılık ve yüksek yüzey/hacim oranı gösterilebilir.

Grafen/GO temelli metal oksit içeren nanokompozitlerin sentezi şeması Şekil 2.13'de gösterilmiştir [107]. GO yapılarına metal oksit yapısının katılmasıyla nanokompozitler oluşmaktadır.



Şekil 2.13. GO/metal oksit nanokompozit sentezinin şematik gösterimi.

Sentezlenmek istenen grafen/metal oksit veya GO/metal oksit kompozitlerine ait yapısal modellemeler Şekil 2.14'de gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Grafen/GO tabanlı metal oksit nanokompozitlerin farklı yapısal modellemesi a) grafen örtüsüne bağlı metal oksit b) grafen örgüsüne sarılı metal oksit c) Metal oksit parçacığı grafen düzlemi içine hapsolmuş metal oksit kapsülü d) İki metal oksit katman arasında tek tabaka grafen sandviç yapısı e) tekrarlanan sandviç yapısı-tabakalı model f) Grafen ve metal oksit parçacıklarının mekaniksel olarak karıştırılması ile karışım yapıları [107].

2.3.3. GO-Fe₃O₄

Grafen oksit genellikle grafit oksitin pul pul dökülmesinden üretilir. Ancak van der Waals etkileşimleri sebebiyle indirgenmiş grafit tabakaları dönüşümsüz olarak bir araya toplanmaya meyillidir ve tekrardan grafit yapısına gidebilir. Bazal düzlemde bol miktarda oksijenlenmiş fonksiyonel gruplar bulunur ve bu gruplar çeşitli metal ve metaloksitlerin destekçisi olarak kullanılabilir. Bu sayede tabakaların bir araya toplanmasında engellenmiş olur. GO ile kompozit oluşturularak Fe₃O₄'ün biraraya gelerek topaklanması önlenir ve GO tabakaları ile Fe₃O₄ arasındaki sinerjik etkilere bağlı olarak katalitik aktiviteyi artırabilir [108-110].

Manyetik nano parçacıkların önemi son zamanlarda oldukça artmış ve çevresel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Magnetit (Fe₃O₄), maghemit (γ -Fe₂O₃), hematit (α -Fe₂O₃) ve gozit (α -FeOOH), Fe⁰/Fe₂O₃, Fe₂O₃/karbon ve Fe⁰/Fe₃O₄ gibi heterojen özellikte katalizörler kullanılarak H₂O₂'in aktivasyonu ile hidroksil radikali üretimi sonuç olarak da organik kirleticilerin mineralizasyonu sağlanmaktadır.

Magnetite (Fe₃O₄) and maghemit (γ -Fe₂O₃) manyetik demir oksit nanopartiküller (NPs) doğadaki en yaygın formlardır ve birlikte çöktürme termal bozunma ve hidrotermal/solvotermal yöntemler ile kolayca hazırlanabilirler [111-113]. Partikül büyüklüğü kritik bir değerin altına düştüğünde (50 nm) süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları olarak bilinirler [114].



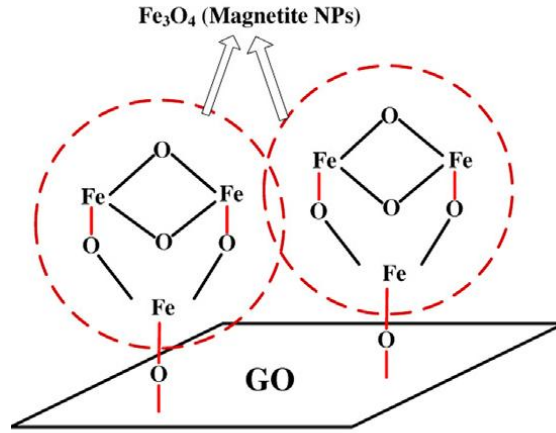
Dayanaksız magnetit oksijenle tepkimeye girerek maghemiti oluşturabilir [115]:



Ters spinel manyetik özellikli bu katalizörler kolay hazırlanmaları, yüksek dayanıklılık, uygun tekrar kullanılabilirlik ve harici bir manyetik alan tarafından çözeltiden uygun ayrılma gibi birçok avantajı sundukları için umut verici malzemeler olarak kabul edilir. Yapıdaki elektronların oktahedral bölgelerdeki Fe³⁺ ve Fe²⁺ iyonlar arasında taşınır, bu sayede Fe türlerinin kaybıda önlenmiş olur. Yapılan çalışmalar nanoyapıdaki Fe₃O₄ katalizörlerinin Fenton benzeri sistemlerde kullanılmasıyla heterojen ve homojen reaksiyonların hızlandırıldığını ortaya koymuştur [116,117].

Esasen, diğer metal oksit nanoparçacıklarından farklı olarak Fe₃O₄ nanopartiküller elektrot malzemesi, katalizör taşıyıcı, pigmentler ve antikorozyon malzemeler alanında yaygın olarak kullanılan belirli mekanik özellikleri, kolay hazırlama işlemi, düşük işletme maliyeti ve

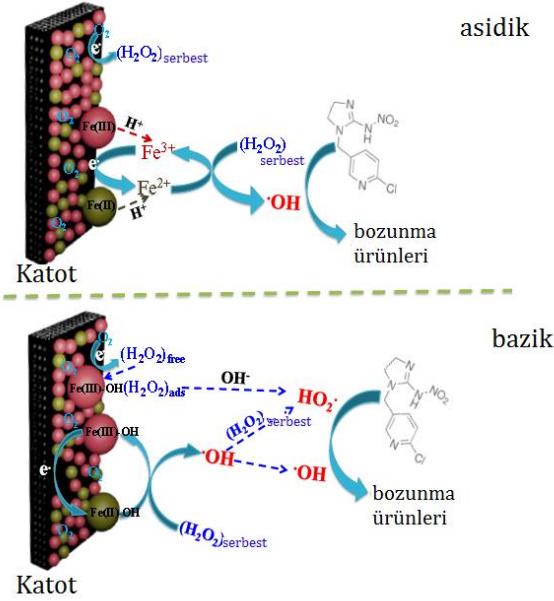
mükemmel anti-korozif özelliklere sahip çevre dostu kaplama malzemeleridir [118,119]. Şekil 2.15’de GO tabakalarına yüklenmiş manyetik bileşiklerinin yapısı görülmektedir [120].



Şekil 2.15. Grafen oksit yapısındaki fonksiyonel gruplara bağlı magnetit (Fe_3O_4) yapısının temsili gösterimi.

Ai ve ark., solvotermal yöntemle sentezledikleri grafen-magnetit ile sulu ortamdan metilen mavisinin giderimini gerçekleştirmiştir. Solvotermal işlem sırasında $FeCl_3$ 'ün Fe_3O_4 'e dönüşümü ve grafen oksitin grafene etilen glikol içinde indirgenmesi aynı anda gerçekleşmiştir. Elektron mikroskopisine göre elde edilen Fe_3O_4 kürelerinin boyutu 200 nm olarak belirlenmiş. Grafen-magnetit kompozitinin oldukça büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve hızlı adsorpsiyon sağlandığı gözlenmiştir. Bu kompozit etkili olduğu kadar işlem sonrası çevresel temizlik için manyetik olarak ayrılabilen bir adsorbenttir [121].

Zhao ve ark. $Fe_3O_4@Fe_2O_3$ /aktive edilmiş karbon aerogel katot ile pestisitlerin elektro-Fenton oksidasyonunda yüksek aktivite ve geniş pH aralığında (3,0-9,0) çalışma imkanı elde ederek katalitik mekanizma çıkarmıştır [122]. Bu sistemin nötral ortamda organik kirleticilerin gideriminde umut vadeden bir yöntem olduğu bildirilmiştir. Sadece GO- Fe_3O_4 kompozit katalizörü değil katot malzeme üretimi de gerçekleştirilebilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. GO-Fe₃O₄ Katot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar.

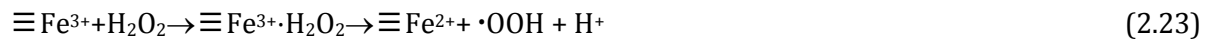
2.3.4. GO-FePO₄

En yaygın olarak araştırılmış demir bazlı malzemelerin biri olan, demir fosfat (FePO₄) bol kaynakları, düşük maliyetli ve çevre dostudur. Lityum pil, su arıtma ve kataliz gibi birçok alanda başarılı uygulamalar göstermiştir. Fang ve arkadaşları, amorf FePO₄ nanotaneçiklerini, sodyum-iyon piller için yüksek performanslı katot malzemesi olarak sentezlemişlerdir [123].

Li ve ark. metanın oksidatif bromlanması için silika ile desteklenen FePO₄ katalizörlerini üretmişlerdir [124].

Guo ve ark.. Rhodamine B'nin foto-Fenton yöntemi ile bozunmasında grafen oksit-FePO₄ heterojen katalizörünü kullanarak etkinliğini incelemişler. GO-FePO₄ kompozitinde farklı GO kütle oranları (a/a) (%2,5; %5; %10) kullanılmıştır. Saf FePO₄ ile karşılaştırıldığında 5GO-FePO₄ kullanımının bozunmayı 2,87 kat arttırdığı gözlenmiştir. Rhodamine B nin Foto-Fenton yöntemiyle bozunmasında GO-FePO₄ katalizörü aktif bölümler sağlaması, adsorpsiyon kapasitesini artırması ve solar enerji kullanarak Fe³⁺/Fe²⁺ çevrimini kolaylaştırdığı belirlenmiştir [125].

Hidrojen peroksitin ortama katılımı ile GO-FePO₄ veya GO-Fe₃O₄ yüzeyinde Fe³⁺/Fe²⁺ redoks çevrimi oluşur.



≡ sembolü demir türlerinin GO tabakalarının yüzeylerine bağlı olduğunu ifade eder.

GO, hidrojenperoksitin katalizör yüzeyinde adsorplanacağı daha fazla aktif bölge yarattığından radikal oluşumunu kolaylaştırır.

2.3.5. FeIII-Okzalat Kompleksi

FeIII-karboksilat komplekslerinin UV-vis bölgede absorbands yaparak ligand-metal yük transferi ile foto-dekarboksilasyon tepkimesi verir:



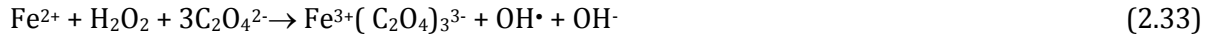
Bu tepkime ile Fe^{3+} iyonundan Fe^{2+} 'nin yeniden üretimi sağlanır bunun yanında $\text{O}_2\cdot$, $\text{CO}_2\cdot$, ve H_2O_2 gibi zayıf oksitleyici türler oluşur. FeIII-karboksilat kompleksleri olarak FeIII-okzalat, FeIII-sitrat, FeIII-tartarat ve FeIII-malat kompleksleri sıklıkla kullanılır. Bu komplekslerin Fe^{2+} 'nin tekrar üretimi için kuantum verimi FeOH^{2+} 'nin kuantum veriminden çok daha yüksektir.



FeIII-okzalat kompleksi için bildirilen optimum molar oran 1:3 iken, diğerleri için 1:1 olarak verilmiştir [126]. Daha yüksek derişimlerde kendileride bir kirletici karbon kaynağını oluştururlar. Bu komplekslerin elektro-Fenton sisteminde kullanılması ile i) nötrale daha yakın pH'larda çalışma imkanı sağlanabilir. ii) atıksuda bulunan iyonlar nedeniyle FeIII-sülfat ve FeIII-klorür ve bazı FeIII-kirletici komplekslerinin oluşma oranını azaltır. FeIII-okzalat kompleksi 580 nm ye kadar solar radyasyon spektrumunun yüksek fraksiyonunu kullanabilir [127,128].

Okzalik asit suda çözündüğünde iki iyonlaşma tepkimesi verir ($\text{PK}_{a1}=1,25$ ve $\text{PK}_{a2}=4,27$). Bu tepkimelerde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ türleri yer alır. Çözeltinin pH değeri 2,0'den daha düşük ise $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ derişimi ihmal edilir, pH değeri 4,27'den yüksek ise $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ baskın türdür. Ortamın pH değeri 1,25 ile 4,27 arasında iken HC_2O_4^- türü baskındır, pH 6,0 nın üzerinde ise bu türün derişimi ihmal edilecek kadar düşüktür [129]. Okzalat iyonu ortaklanmamış elektron çifti içeren iki oksijen atomuna sahiptir, ortamda Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları varsa 5-üyelik halkalar ve farklı kompleks iyonları formunu oluşturabilir. $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ kompleksinin en dayanıklı demirIII okzalat kompleksi olduğunu ve tüm FeIII-okzalat komplekslerinin FeII:okzalat komplekslerinden daha dayanıklı olduğunu bildirmiştir.

FeIII-oksalat kompleksleri ışığı absorplayarak oksalat radikal anyonunu ($\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$) oluşturur. Bu tür ise bozularak karbondioksit ve karbondioksit radikal anyonunu verir. Oluşan karbondioksitin moleküler oksijen ve Fe III-oksalat ile girdiği tepkimeler yarışmalıdır. Açığa çıkan Fe^{2+} türleri ise H_2O_2 ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluştururlar [130].



Moriera ve ark., trimethoprim ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$, TMP) antibiyotiğinin UV-A (400+315 nm) ile fotoelektro-Fenton (F-EF) oksidasyonunda FeIII-karboksilat komplekslerinin etkisini incelemiştir. 68,9 μM TMP çözeltisinin F-EF oksidasyonunda 35,8 μM Fe^{3+} kullanıldığında pH 3,5 da yalancı birinci dereceden hız sabiti $2,4 \pm 0,1 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ elde edilirken, 1:3 molar oranda FeIII-okzalat kompleksi kullanılarak pH 4,5 da gerçekleştirilen fotoelektro-Fenton işleminde hız sabiti $4,8 \pm 0,1 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olacak şekilde artmıştır. Yine pH 4,5 da 1:1 molar oranda FeIII-sitrat kompleksi kullanıldığında ise hız sabiti değeri $6,1 \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca TMP'nin λ_{mak} değerindeki absorbanı FeIII-Okzalat, FeIII-sitrat ve FeIII-tartarat kompleksleri olduğunda daha yüksek ölçüldüğünü gözlemişler [131].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- i. Doğru Akım Kaynağı (MCH DC Power Supply): Elektro-Fenton Deneylerinde sabit akım kaynağı olarak kullanıldı.
- ii. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis-Spektrometre, Shimadzu 1601): MNZ ve CAP antibiyotiklerinin derişimleri ölçüldü.
- iii. Fourier Transform Infrared (FT-IR, Perkin-Elmer Spektrum 100 ATR): Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonunda kullanıldı.
- iv. Alan Emisyonlu-Taramalı Elektron Mikroskobu ve enerji yayımlı X-Işını spektrometresi (FE-SEM-EDX, Zeiss Supra55): Hazırlanan katalizör örneklerinin yüzey analizleri ve element dağılımları için kullanıldı.
- v. X-ışınları Toz Difraktometresi (XRD, Rigaku Smartlab): Katalizörlerin kristal yapı karakterizasyonu için Cu K α ($\lambda=1,541 \text{ \AA}$) ışını kullanıldı.
- vi. Parçacık Boyut Analiz (Zetasizer Nano Series) Cihazı: Hazırlanan GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ katalizörlerinin tanecik boyutunun dağılımı belirlendi.
- vii. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Cihazı (HPLC, Agilent): Bozunma ara ürünleri belirlendi.
- viii. Üçlü Kuadropol Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS, Agilent 6460 triple Quadropole): Bozunma ara ürünleri belirlendi.
- ix. COD Termoreaktör (CR25 Rocker): TOK analizleri için ısıtma işlemlerinde kullanıldı.
- x. Nova 30 A spectroquant fotometre: Toplam Organik Karbon (TOK) ölçümleri için kullanıldı.
- xi. Ultrasonik banyo (Bandelin Sonorex): Katalizör hazırlama da kullanıldı.
- xii. Manyetik karıştırıcı: Elektroliz deneylerinde kullanıldı.
- xiii. 0,20 μm Şırınga filtre (Chromasil Xtra PA): Numuneler süzüldü.
- xix. Santrifüj (Sigma): katalizör hazırlamada kullanıldı.

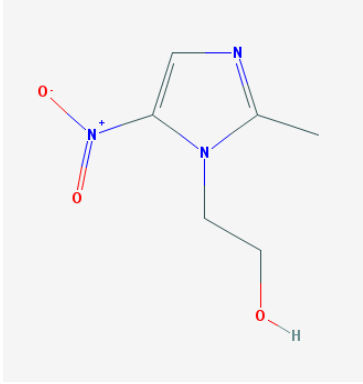
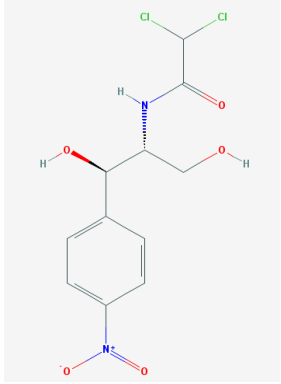
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışmada kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

i. Grafit tozu (325 mesh, %99,9995)	(Alfa Aesar marka)
ii. Sülfürik asit (H_2SO_4)	(Merck)
iii. Potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$)	(Merck)
iv. Difosforpenta oksit (P_2O_5)	(Merck)
v. Potasyum permanganat ($KMnO_4$)	(Merck)
vi. Hidrojen peroksit (H_2O_2)	(Merck)
vii. Hidroklorik asit (HCl)	(Merck)
viii. Nitrik asit (HNO_3)	(Merck)
ix. Sodyum nitrat ($NaNO_3$)	(Merck)
x. $NH_4H_2PO_4$	(Merck)
xi. $Fe(NO_3)_3$	(Merck)
xii. Metronidazol (%99)	(Alfa Aesar)
xiii. kloramfenikol (%99)	(Alfa Aesar)
xiv. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	(Merck)
xv. Na_2SO_4	(Merck)
xvi. NaOH	(Riedel-de Haën)
xvii. Ultra saf su	(Millipore Milli-Q Advantage A10)

Kullanılan antibiyotiklerin açık ve kapalı formülleri ile bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1 de verilmiştir. K_{oc} , toprak adsorpsiyon katsayısı; $\log K_{ow}$, oktanol-su dağılmakatsayısı; pK_a , ayrışma katsayısı; K_{HP} , hidroliz ve fotoliz için birleştirilmiş birinci dereceden hız sabiti; $t_{1/2}$, hidroliz ve fotoliz için yarı ömrüdür.

Tablo 3.1. MTZ ve CAP antibiyotiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [132,133].

Özellikleri	Metronidazol (MTZ)	Kloramfenikol (CAP)
Moleküler Yapısı		
Sistemik (IUPAC) adı	2-(2-methyl-5-nitro-1 <i>H</i> -imidazol-1-yl) ethanol	2,2-dichloro-N-[1,3-dihydroxy-1-(4-nitrophenyl)propan-2-yl]acetamide
Kimyasal Formülü	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₅ Cl ₂
Moleküler Ağırlığı g/mol	171,15	323,132
Erime Noktası °C	159-163	150.5-151.5
Suda çözünürlüğü g/L (25 °C)	9,5	2,5
pKa	2,55	5,5
K_{oc}	23	10
Log K_{ow}	-0,02	1,14
K_{HP}	0,0604 gün ⁻¹	-
t_{1/2}	11 gün	-
λ_{mak}	319 nm	280 nm

3.2. Metot

3.2.1. Katalizörlerin Hazırlanması

i) Grafen Oksit (GO) Sentezi:

Grafen oksit sentezi geliştirilmiş Hummers metodu kullanılarak hazırlandı [105,134]. Ön oksidasyon basamağında 20 g grafit üzerine 10 g P₂O₅, 10 g K₂S₂O₈ ve 50 mL derişik sülfirik asit (H₂SO₄) eklendi. Daha sonra 80 °C'de 6 saat bekletildi. Oda sıcaklığına gelince 200 mL deiyonize su eklendi. Oluşan koyu mavi çözeltiye, yaklaşık nötral pH'ya ulaşınca kadar yıkama ve filtreleme işlemleri uygulandı. Elde edilen malzeme 70 °C'de etüvde kurutuldu ve oksitlenmiş grafit elde edildi.

Oksitlenmiş grafitten 1 g alındı ve üzerine 1 g NaNO₃ ve 50 mL derişik H₂SO₄ eklendi. Buz banyosunda 0-3 °C'ye soğutuldu. Üzerine 5 g KMnO₄ yavaş yavaş eklendi ve 30 dakika buz banyosunda bekletildi. Daha sonra karışımın sıcaklığı 35 °C ye çıkarıldı ve 3 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu aşamada aşağıdaki tepkime gerçekleşerek oldukça reaktif dimanganezheptoksit (Mn₂O₇) oluşur:



Daha sonra karışım buz banyosuna alınarak 50 mL deiyonize saf su damla damla eklendi. Karışım 30 dk karıştırıldı. Süre sonunda 100 mL deiyonize saf su ve oksidasyon reaksiyonunu durdurmak ve kalıntı permanganatı çözünür manganez iyonlarına indirgemek için 80 mL %30' luk H₂O₂ damla damla ekledi ve sarı renge yakın bir karışım elde edildi. Üsteki süzüntü dekantasyon ile ayrıldı, sırasıyla %10'luk HCl ve deiyonize su ile yıkama işlemleri gerçekleştirildi.

ii) Grafen Oksit-FePO₄ Sentezi:

Elde edilen GO, 200 mL deiyonize su içerisinde ultrasonik banyoda 1 saat dağıtıldı. Süre sonunda 25 mL'de ayrı ayrı çözülmüş 2,29 g NH₄H₂PO₄ ve 5,36 g Fe(NO₃)₃ çözeltileri sırayla GO çözeltilisine eklendi (% 5(a/a) FePO₄). 0,1 M NaOH veya 0,1 M HNO₃ çözeltileri kullanılarak pH 1,5'e ayarlandı. Karışım 70°C'de 1 saat 400 rpm de karıştırıldı. Daha sonra deiyonize su ile yıkandı ve 70°C'de bir gece boyunca kurutuldu [125] .

iii) Grafen Oksit-Fe₃O₄ Sentezi:

Elde edilen 100mg GO, 100 mL deiyonize su içerisinde ultrasonik banyoda 3 saat boyunca dağıtıldı. 5 mL 0,5 M HCl içerisinde 0,28 g FeSO₄·7H₂O ve 10 mL deiyonize su içerisinde 0,54 g FeCl₃·6H₂O çözüldü. Hazırlanan karışım N₂ atmosferinde karıştırıcı düzeneğinde 400 rpm de karıştırılan GO çözeltilisine yavaşça ilave edildi. Karışımın pH'sını 10'a ayarlamak için hızlı bir şekilde 16 mL % 30'luk NH₃ eklendi. Sonra karışım süzüldü, birkaç kez etanol ve deiyonize su

kullanılarak yıkandı. Son olarak süzüntü 70°C'de kurutuldu ve %30 GO içeren GO-Fe₃O₄ hazırlandı [135].

3.2.2. Katalizörlerin Yüzey ve Boyut Analizleri

Hazırlanan GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ yapılarının taramalı elektron mikroskop (SEM) ile yüzey görüntüleri alındı. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri incelendi. Numunelerin iletkenliği otomatik kaplama cihazı ile platin/palladyum veya grafit kaplanarak sağlandı. Kaplanan numuneler 5x10⁻⁷ mbar vakum altında 10 kV'da, farklı büyütme oranlarında FE-SEM görüntüleri alındı. Bu amaçla Zeiss / Supra 55 FE-SEM cihazı kullanıldı. Ayrıca enerji yayımlı X-ışını (EDX) dedektörü ile yapıların elementel içeriği nicel ve nitel olarak belirlendi.

Toz haline getirilen GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ katalizörleri ve bu katalizörlerin geri kazanımlarının yapısal karakterizasyonunu belirlemek için Rigaku Smartlab X-ışınları Toz Difraktometresi (XRD) kullanıldı. XRD analizlerinde 40 KW ve 30 mA koşullarında bakır K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) ışını kullanıldı ve numuneler 5°/dk ile $2\theta = 5^\circ$ den 80°'ye kadar tarandı. Monokristallerde olduğu gibi iyi tanımlanmış bir düzlem-arası mesafe için, gözlemlenen kırılma piki dardır ve Bragg'ın yasasına göre ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$) kırınım açısı θ 'nin iyi tanımlanmış bir değeri için ortaya çıkar. Bragg eşitliğinde n kırınım düzeni, d düzlem içi mesafe ve λ X radyasyonunun dalga boyudur.

XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristaldeki atomik düzlemleri arasındaki uzaklığın belirlenmesini sağlayan bir tekniktir. Kristal yapısında bulunan tabakalara çarpan X-ışınları düzenli kristal tabakaları arasında kırınıma uğrarlar. X-ışınlarının kırınım açısı (2θ) kullanılarak Bragg yasası sayesinde kristal tabakaları arasındaki mesafe kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

Toz halindeki katalizör yapılarının tanecik dağılımlarının belirlenmesinde Zetasizer Nano Series cihazı kullanıldı. Polistiren (10 mm × 10 mm × 50 mm) küvet içerisine 2 mL ultra saf su ve bir miktar katalizör taneciğinden ilave edilerek cihazın yuvasına yerleştirildi. Bu cihazla akışkan sıvı içerisinde yüzen veya asılı kalan parçacıklar çözücü moleküllerinin bombardımanı sonucu yaptıkları Brown hareketinin hızı belirlenir. Partikül boyutunun büyümesi ile Brown hareketi yavaşlarken tersi durumda ortam sıcaklığı yükseldikçe hızında artış gözlenir bu duruma dayanarak Brown hareketinin hızı ile tanecik boyutu ilişkilendirilir.

3.2.3. FT-IR Analizleri

Grafen oksit hazırlanma basamağını oluşturan grafit, oksitli grafit ve GO yapıları ile hazırlanan ve işlem görmüş GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ katalizörlerinin fonksiyonel gruplarının

belirlenmesinde FTIR spektrometresi kullanıldı. FT-IR Spektrometre ile 525-4000cm⁻¹ tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile yapıldı.

3.2.4. Elektro-Fenton Yöntemi

Deneylerde hedef organik kirletici olarak metronidazol (MTZ) ve kloramfenikol (CAP) antibiyotiklerinin 80 mgL⁻¹lik sulu çözeltileri kullanıldı. Katot olarak üç boyutlu karbon keçe elektrot (15 cm x 5 cm x 1 cm) ve anot olarak 10 cm² platin kafes elektrot kullanıldı. 200 mL antibiyotik çözeltisi 250 mL kapasiteli cam hücre içine ilave edildi. Antibiyotiklerin sulu çözeltileri istenilen pH değerine 3 M H₂SO₄ ve 3 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Destek elektroliti olarak 0,05 M olacak şekilde Na₂SO₄ eklendi, demir iyonu kaynağı olarak FeSO₄.7H₂O tuzu veya hazırlanan GO-Fe₃O₄ (Magnetit) ya da GO-FePO₄ kullanıldı. Anot çözelti merkezine yerleştirilirken karbon keçe katot elektroliz hücresinin çeperlerine yerleştirildi. Elektrolize başlamadan önce çözeltilere 15 dk boyunca oksijen gazı gönderilerek doyurulması sağlandı. Doğru akım kaynağı kullanılarak sabit akım değeri 100, 200 veya 300 mA değerine ayarlanarak elektroliz deneyleri başlatıldı. Elektroliz sırasında çeşitli zamanlarda örnekler alınarak derişim ve TOK değerleri ölçüldü. Grafen oksitli katalizörler kullanıldığında alınan numuneler 0,20 µm şırınga filtreden geçirildi.

Demir kaynağı olarak bazı deneylerde molar oranı 0,2:0,5 olacak şekilde FeIII-okzalot kompleksi kullanıldı. Farklı pH'larda elektro Fenton deneyleri gerçekleştirildi.

Foto Elektro-Fenton deneyleri elektro Fenton deneylerinden UVA (365 nm) ışın kaynağı olarak Led lamba (Kessil 150W, 365 nm) elektroliz hücresi üzerine yerleştirildi.

3.2.5. Antibiyotiklerin Yüzde Giderimlerinin Hesaplanması

Elektro-Fenton deneyleri sırasında antibiyotiklerin giderimleri derişimlerinin takibi ile ölçüldü. UV Vis Spektrofotometre cihazı ile MTZ ve CAP antibiyotiklerinin maksimum absorbans yaptıkları dalga boyları belirlendi (Tablo 1). Her iki antibiyotik için hazırlanan standart çözeltiler kendi maksimum dalga boylarında okutularak kalibrasyon eğrileri hazırlandı (Tablo 3.2, Şekil 3.1 ve 3.2). Bu kalibrasyon eğrileri kullanılarak elektroliz öncesi ve elektroliz süresince antibiyotiklerin derişimleri takip edildi.

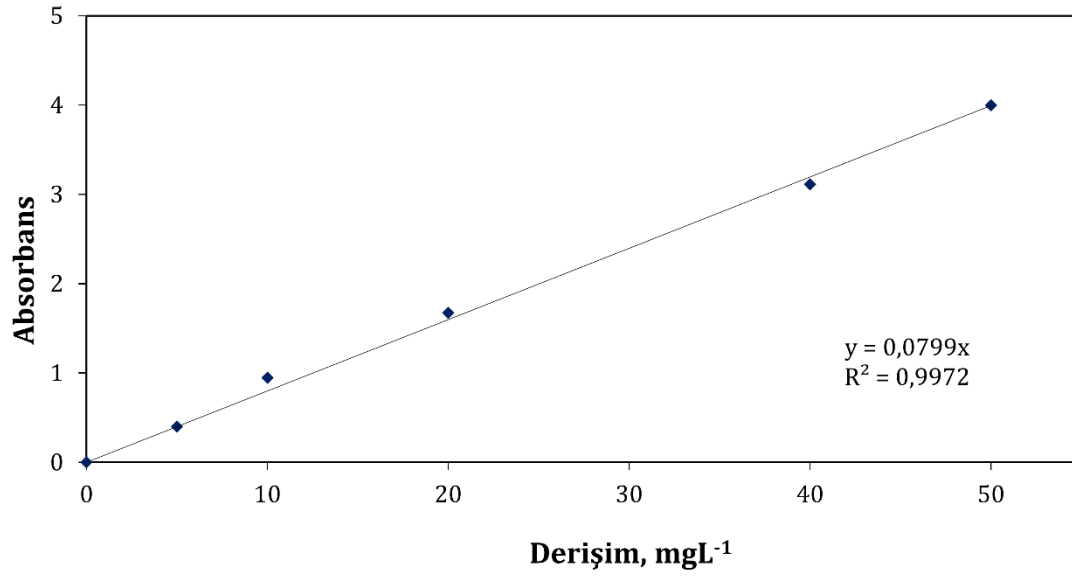
Antibiyotik giderim yüzdesi aşağıdaki formül kullanılarak belirlendi.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

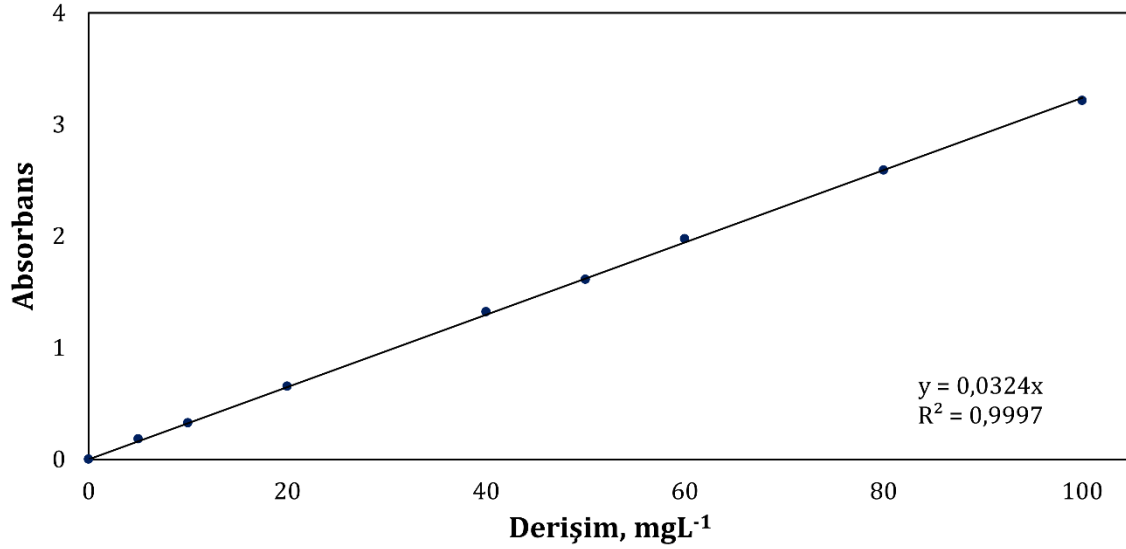
Bu formülde C_0 ve C_t , sırasıyla başlangıçta ve t anındaki derişimi ifade etmektedir.

Tablo 3.2.Metronidazol ve kloramfenikol standart çözeltilerinin absorbans değerleri.

Derişim (mgL ⁻¹)	Absorbans	
	MTZ λ_{319}	CAP λ_{280}
0,0	0,000	0,000
5,0	0,400	0,182
10,0	0,946	0,326
20,0	1,674	0,655
40,0	3,113	1,322
50,0	3,998	1,612
60,0	-	1,974
80,0	-	2,590
100,0	-	3,215



Şekil 3.1.Metronidazol için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.2. Kloramfenikol için kalibrasyon eğrisi.

3.2.6. Antibiyotik Çözeltilerinin Yüzde Mineralizasyonunun Ölçümü

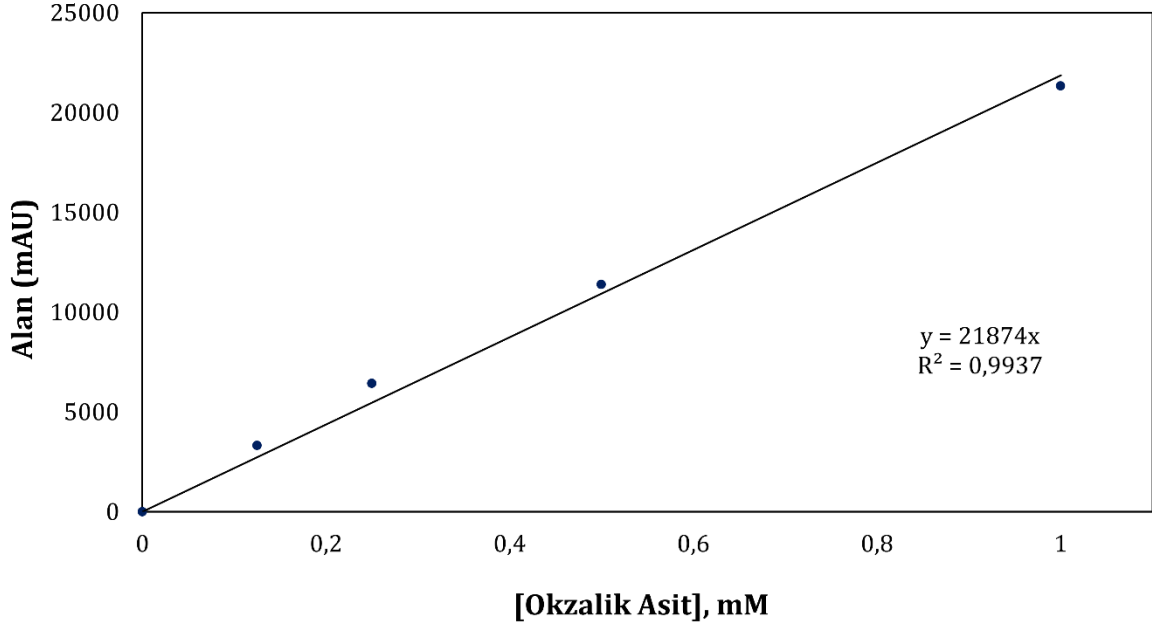
Antibiyotik çözeltilerinin elektro-Fenton işlemi sonrası mineralizasyonu TOK değerleri ölçülerek belirlendi. TOK analizlerinde Merck hücre testleri kullanıldı (5-80 mgL⁻¹). Alınan örnekler asitlendirildikten sonra 120 °C de 2 saat termoreaktörde ısıtıldı. Bir saatlik soğutma işlemi sonrasında NOVA Fotometrede TOK değerleri mgL⁻¹ olarak ölçüldü. Yüzde mineralizasyon miktarı aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$\% \text{ Mineralizasyon (TOK Giderimi) } = \frac{(TOK_0 - TOK_t)}{TOK_0} \times 100 \quad (3.4)$$

TOK_0 ve TOK_t , başlangıç ve t zamanında alınan örneğin TOK içeriğini ifade eder.

3.2.7. Bozunma Ürünlerinin Belirlenmesi

Metronidazol (MTZ) ve kloramfenikol (CAP) antibiyotiklerinin bozunması sonucu oluşan moleküllerin tespiti ve bu moleküllere ait bozunma mekanizmasının önerilmesi amacıyla farklı zamanlarda alınan numuneler aşağıda verilen metodlar kullanılarak HPLC ve LC-MS/MS cihazları ile analiz edilmiştir. Okzalot tayininde HPLC analizlerinde Şekil 3.3 deki kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Okzalik asit için kalibrasyon eğrisi.

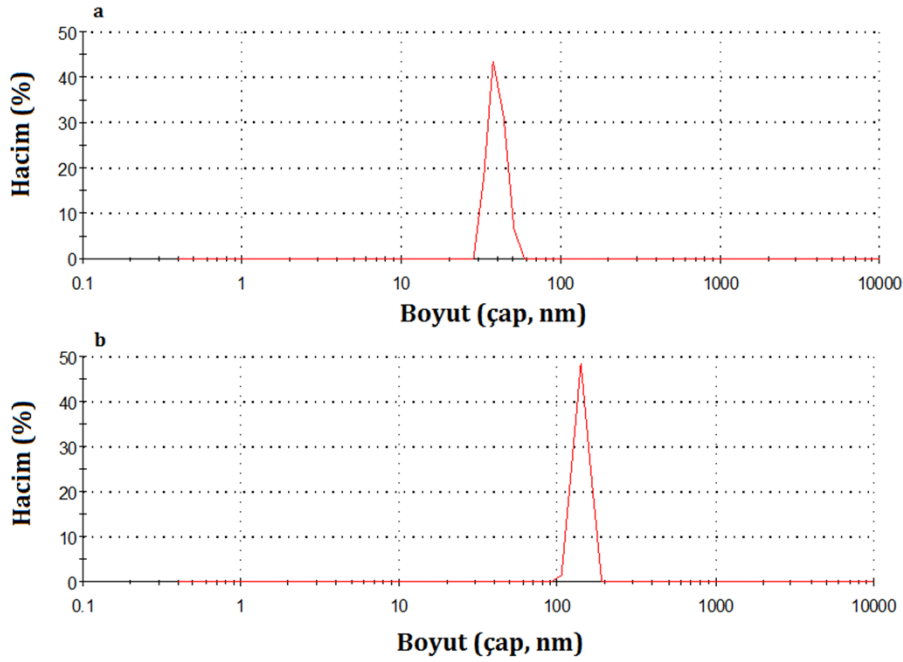
Tablo 3.3. HPLC ve LC-MS/MS çalışma koşulları.

Çalışma Koşulları	HPLC	LC-MS/MS
Kolon	Grace Prevail Organic Acid (250 mm×4,65 mm× 5µm).	C-18 (Phenomenex Luna (150 mm×4,60 mm× 5µm)).
Mobil Faz	25 mM KH ₂ PO ₄ (H ₃ PO ₄ ile pH 2,5'e ayarlandı)	70:30 % (v:v); (Asetonitril: %0,1 CH ₃ COONH ₄ çözeltisi)
Dalga boyu	210 nm	-
Akış Hızı	0,5 mL dk ⁻¹	0,5 mL dk ⁻¹

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katalizörlerinin Tanecik Boyut Dağılımı

Hazırlanan GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ katalizörlerinin tanecik boyut dağılımları Şekil 4.1 de verilmiştir. Her iki katalizör için tek tip dağılım gözlenmiştir. GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ katalizörleri için belirlenen ortalama tanecik çapı dağılımı sırasıyla 39,86 nm ve 141,3 nm olarak belirlenmiştir. GO-Fe₃O₄ tanecik boyutu bakımından daha dar bir dağılım (2,829) gösterirken GO-FePO₄ yapısında boyut dağılım aralığı daha geniştir (15,40 nm).

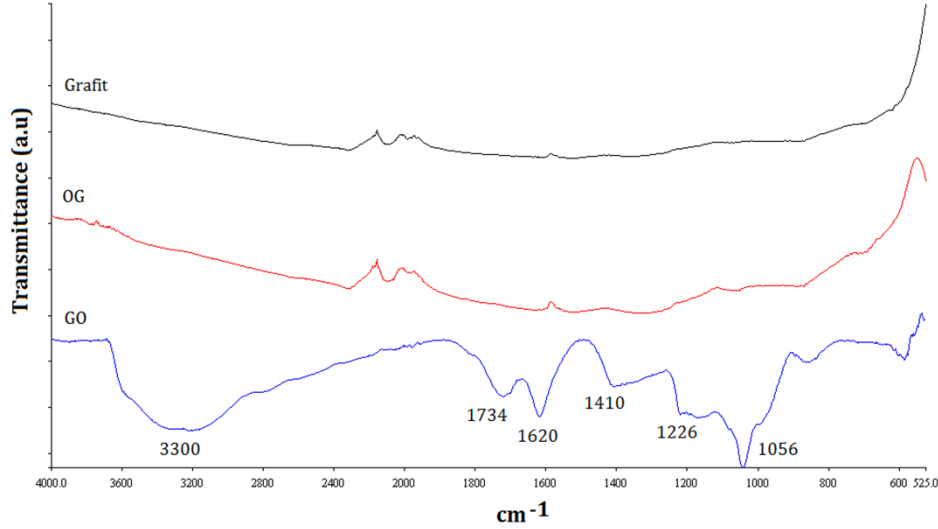


Şekil 4.1. a) GO-Fe₃O₄ ve b) GO-FePO₄ katalizörlerinin tanecik boyut dağılımları.

4.2. FT-IR Analizleri

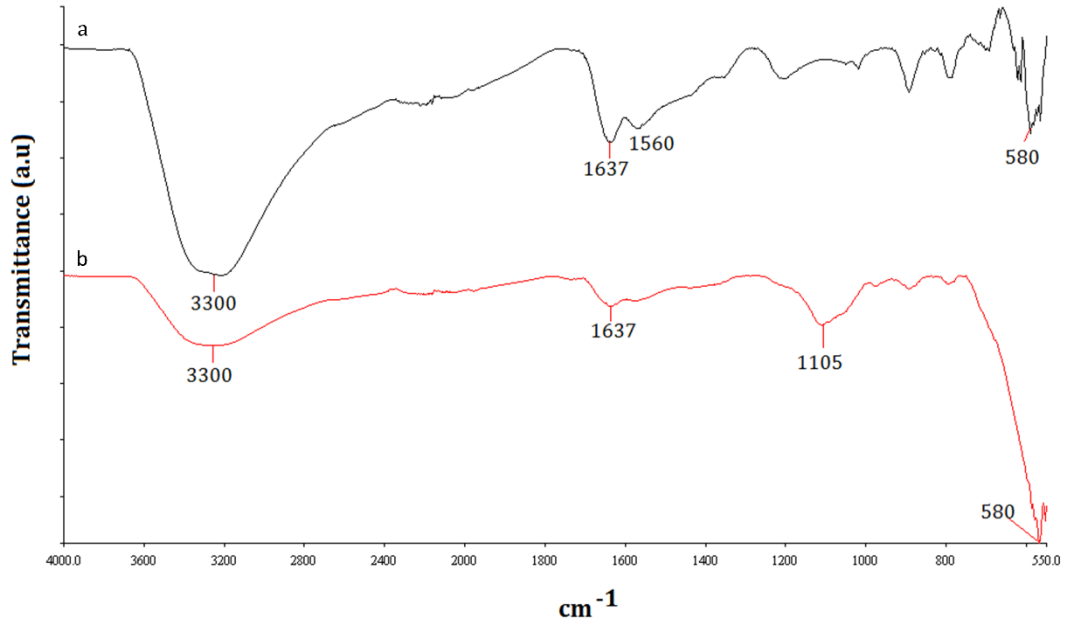
Grafen oksit sentezinde başlangıç maddesi olan grafit, oksitli grafit ve grafen oksit yapıları ile hazırlanan GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ yapılarının Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) ile 525-4000 cm⁻¹ aralığında spektrumları alınarak nitel olarak fonksiyonel grupları incelenmiştir. Şekil 4.2'de grafit, oksitli grafit (OG) ve grafen oksit (GO) yapılarının FT-IR spektrumları verilmiştir. GO'ya ait FT-IR spektrumunda baskın pik 2700-3600 cm⁻¹ bölgesindeki -OH grubuna (adsorbe su) aittir. Hidroksil yapısı ya da adsorbe su molekülleri grafit tabakaları içinde veya arasında yer alır. 1620 cm⁻¹ de gözlenen pik okside olmamış grafit yapısındaki C=C iskelet yapısına ait titreşimleri gösterir. 1734 cm⁻¹ de gözlenen pik ise C=O grubuna ait gerilme titreşimleridir. 1410 cm⁻¹ de gözlenen pik ise O=C-O karboksil gerilme pikine aittir. Sırasıyla 1226 cm⁻¹ ve 1060 cm⁻¹ de gözlenen pikler GO yapısında beklenen C-O-C

ve C-O epoksit gerilme titreşimleri ile uyumludur. Grafit ve oksitlenmiş grafit spektrumlarında bu piklerin bulunmaması istenilen oksijen içeren fonksiyonel grupların sentezlenmiş grafen oksit yapısında yer aldığını göstermiştir [136-138].

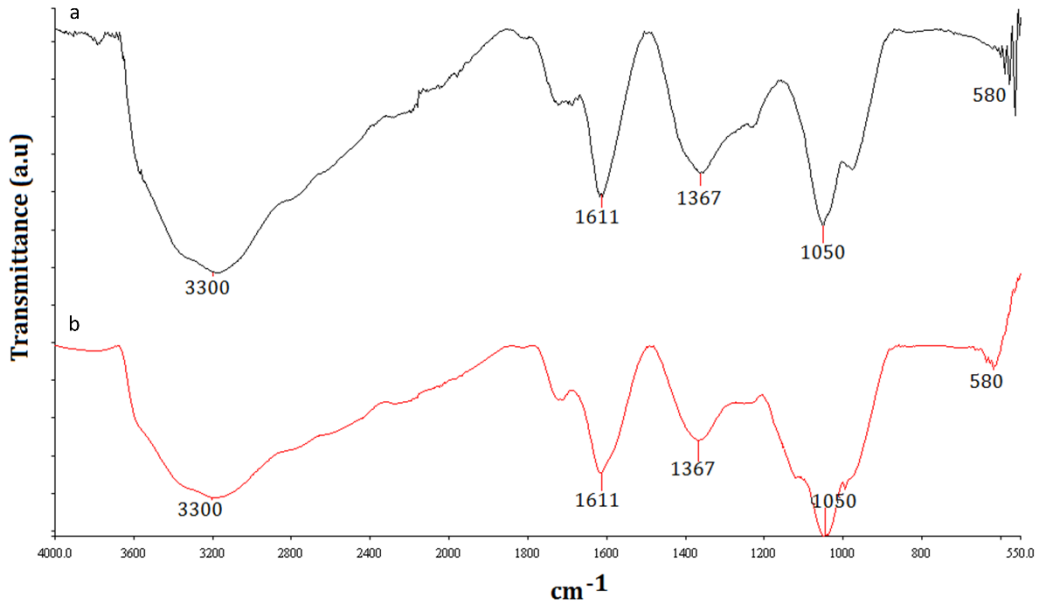


Şekil 4.2. Grafit, OG ve GO yapılarının FT-IR spektrumları.

Hazırlanan GO-Fe₃O₄ kompozit bileşiğinin ilk ve işlem sonrası FT-IR spektrumları Şekil 4.3 de verilmiştir. GO spektrumunda belirgin şekilde görülen 1734 cm⁻¹ deki C=O gerilme titreşimlerinin 1560 cm⁻¹'e kayması GO yapısında yer alan COO⁻ gruplarına Fe₃O₄ yapılarının yüklendiğini ve GO tabakaları arasında metal-karboksil koordinasyonunun oluştuğunu göstermektedir [139, 140]. Aynı zamanda GO spektrumundan farklı olarak 588 cm⁻¹ civarında yeni meydana çıkan şiddetli pik Fe-O titreşim pikidir ve yapıda Fe₃O₄ bileşiklerinin varlığını kanıtlar [139,140]. GO-FePO₄ kompozit bileşiğinin önceki ve kullanım sonrası FT-IR spektrumları Şekil 4.4 de verilmiştir. Şekil incelendiğinde C=O gerilim pikinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Yapıda serbest halde -COOH grupları bulunurken bir kısmına FePO₄ bağlanması nedeniyle C=O gerilim piki 1367 cm⁻¹'e kaymıştır. Tipik PO₄³⁻ grubuna ait şiddetli P=O ve FePO₄ yapısındaki Fe-O gerilme titreşimleri sırasıyla 1050 ve 580 cm⁻¹ de görülmektedir [141,142].



Şekil 4.3. GO-Fe₃O₄ kompozit bileşiğinin a) ilk ve b) kullanım sonrası FT-IR spektrumları.



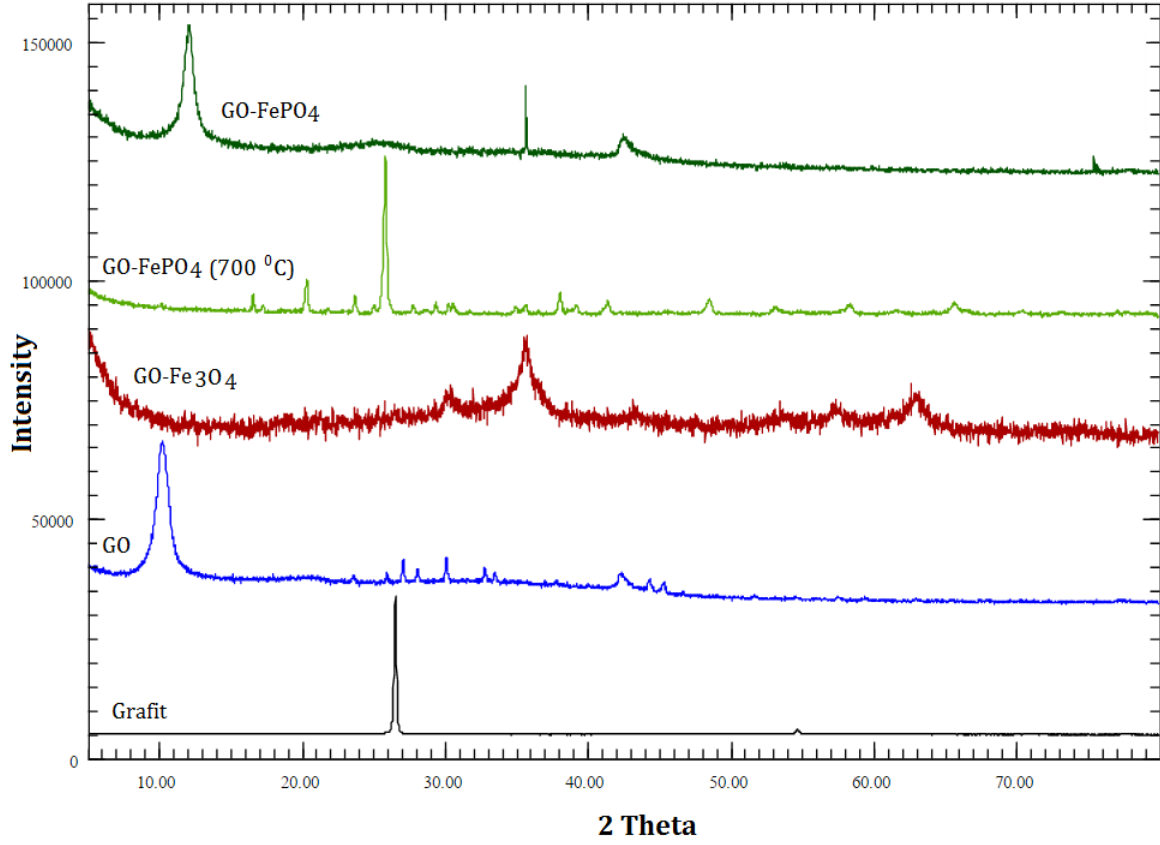
Şekil 4.4. GO-FePO₄ kompozit bileşiğinin a) ilk ve b) kullanım sonrası FT-IR spektrumları.

4.3. XRD Analizleri

Grafit yapısı, karbonun dört allotropik biçiminden birini temsil eder ve ara yüzlerdeki altıgen karbon atomu diziliminden oluşur. Modifiye Hummers metoduna göre GO eldesinde işlem basamaklarında yer alan grafit, oksitlenmiş grafit, GO ve GO-kompozit bileşiklerinin XRD spektrumları Şekil 4.5 de verilmiştir. Saf grafit örneğinin XRD spektrumunda şiddetli ve keskin bir (002) piki $2\theta = 26,5^\circ$ (002) ve az şiddetli (004) piki ise $2\theta = 54,6^\circ$ de gözlenmiştir. Bu piklerin sahip olduğu tabaka aralığı (d-boşluk) değerleri ise sırasıyla 0,336 nm ve 0,168 nm olarak ölçülmüştür. Bu pikler literatür verileriyle de uyumludur ve grafitin kristal yapısını gösterir[147, 148]. Hummers metoduna göre elde edilen GO spektrumunda grafitte ait karakteristik $2\theta = 26,5^\circ$ pik şiddetinin oldukça azaldığı, önceki çalışmalarda belirtildiği gibi $2\theta=10,9^\circ$ (001) (d=0,865 nm) düzleminde şiddetli bir kırınım piki oluştuğu görülmüştür[143]. Önceki çalışmalar GO tabaka kalınlığının 0,59-1,2 nm arasında olabildiğini göstermiştir[144]. Grafitin oksidasyonu ile yığılı grafen tabakaları katmanları arasındaki sp^2 hibrit yapı bozulmaya başlar ve oluşan epoksi ve hidroksil grupları nedeniyle tabakalar arası mesafe arttığından 2θ açısında bir azalma meydana gelir. GO'ye ait XRD spektrumunda bazı safsızlık pikleri de görülmektedir.

Sentezlenen GO- Fe_3O_4 yapısına ait XRD spektrumu standart kübik spinel yapılı Fe_3O_4 'ün *Fd-3m* (227) uzay grubu ile karşılaştırıldığında, bu yapıyı gösteren $30,33^\circ(220)$, $35,67^\circ(311)$, $43,39^\circ(400)$, $53,62^\circ(422)$, $57,31^\circ(511)$, $62,92^\circ(440)$ 2θ değerlerinde piklerin düşük şiddetli olarak bulunduğu görülmüştür. Scherrer denklemini kullanarak göze çarpan (311) yansıma ile tahmin edilen ortalama kristalit boyutu 0,25 nm olarak belirlenmiştir.

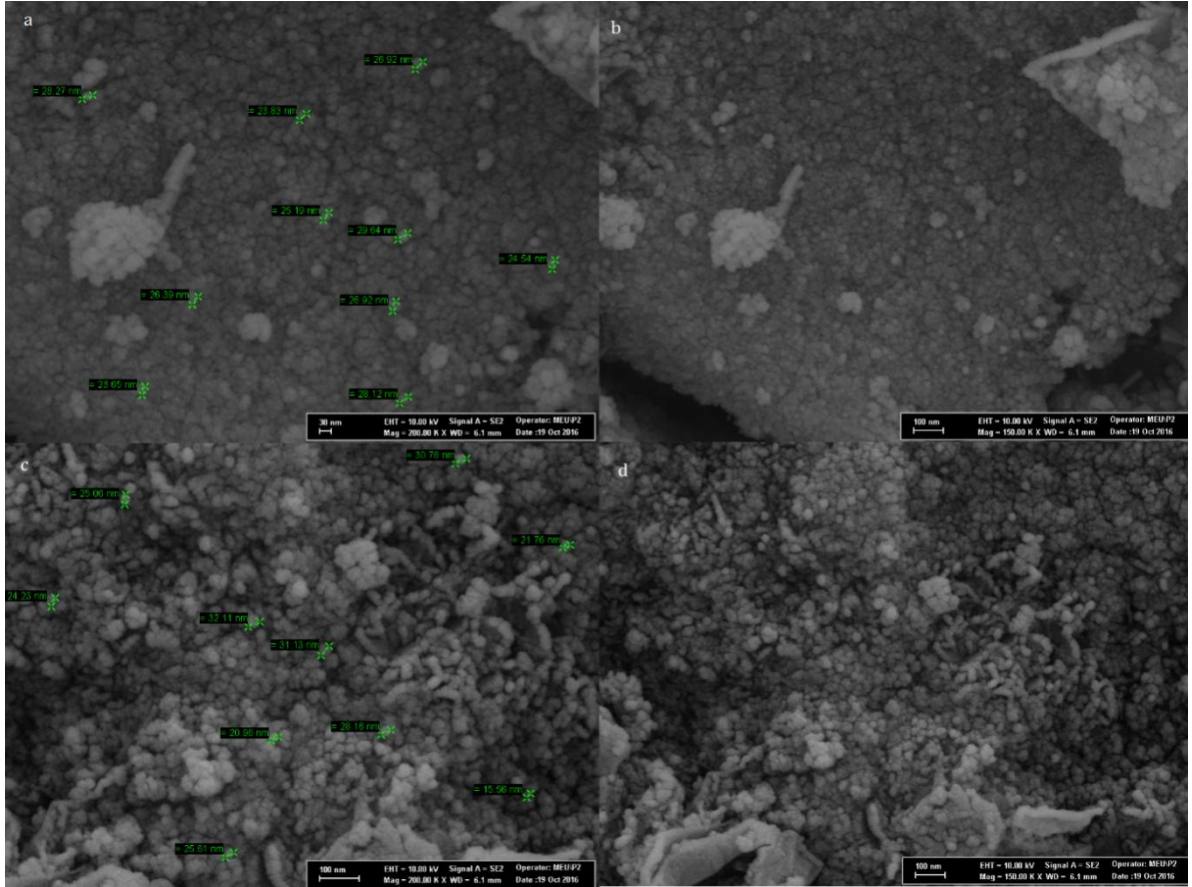
GO- $FePO_4$ kompozit yapısının XRD spektrumunda 0,73nm d-aralıklı $12,05^\circ$ de görülen şiddetli pik GO (001) kırınımına karşılık gelir. Tabaka arası mesafe 0,73 nm olacak şekilde azalma göstermiştir. Daha düşük şiddetlerde gözlenen pikler ise $FePO_4$ kristal yapısına ait olan $25,83^\circ$; $35,62^\circ$ ve $42,34^\circ$ 2θ değerlerinde ki pikleri tespit edilmiştir. $FePO_4$ varlığını gösteren piklerin şiddetleri çok düşük olduğundan GO- $FePO_4$ kompozit miktarı artırılarak $800^\circ C$ de kül fırınında yakılmış kalan beyaz renkli bileşiğin XRD spektrumu alınmıştır. Bu numuneye ait XRD spektrumu Şekil 4.5 de görülmektedir. $FePO_4$ kristal yapısının varlığını daha belirgin ortaya çıkaran 2θ değerleri $20,44^\circ(100)$, $25,93^\circ(012)$, $38,17^\circ(104)$, $48,62^\circ(023)$ ve $65,60^\circ(124)$ olan şiddetli pikler elde edilmiştir.



Şekil 4.5. XRD spektrumları.

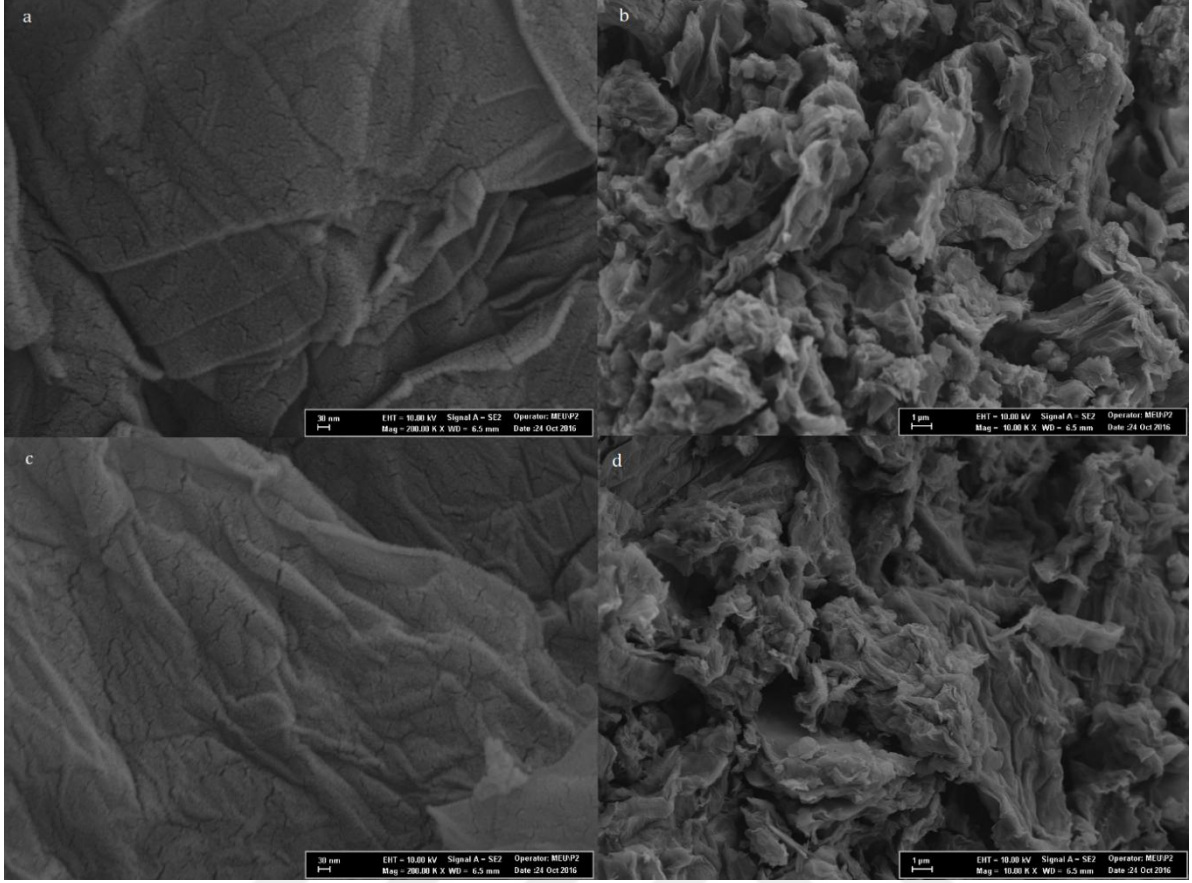
4.4. SEM-EDX Analizleri

Hazırlanan kompozit GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ yapılarının FE-SEM görüntüleri ve elementel içeriklerini gösteren enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.6. de hazırlanan GO-Fe₃O₄ kompozit yapısının saf ve kullanılmış halinin SEM görüntüleri verilmiştir. Küresel bir yapıya sahip olan GO-Fe₃O₄ yapısının çapları tanecik boyut analizine benzer dağılım göstermektedir. Kullanım sonrası küresel görüntüde bir değişiklik görülmemiştir.



Şekil 4.6. a-b) GO-Fe₃O₄ c-d) kullanılmış GO-Fe₃O₄ yapısının SEM görüntüleri.

Kompozit GO-FePO₄ yapısının başlangıçta ve kullanım sonrasındaki SEM görüntüleri Şekil 4.7 de verilmiştir. GO-FePO₄ kompoziti yapısı amorf bir görüntü vermiştir. Kullanım sonrası geri elde edilen GO-FePO₄'ün yapısal bir değişikliğe uğramadığı görülmektedir.

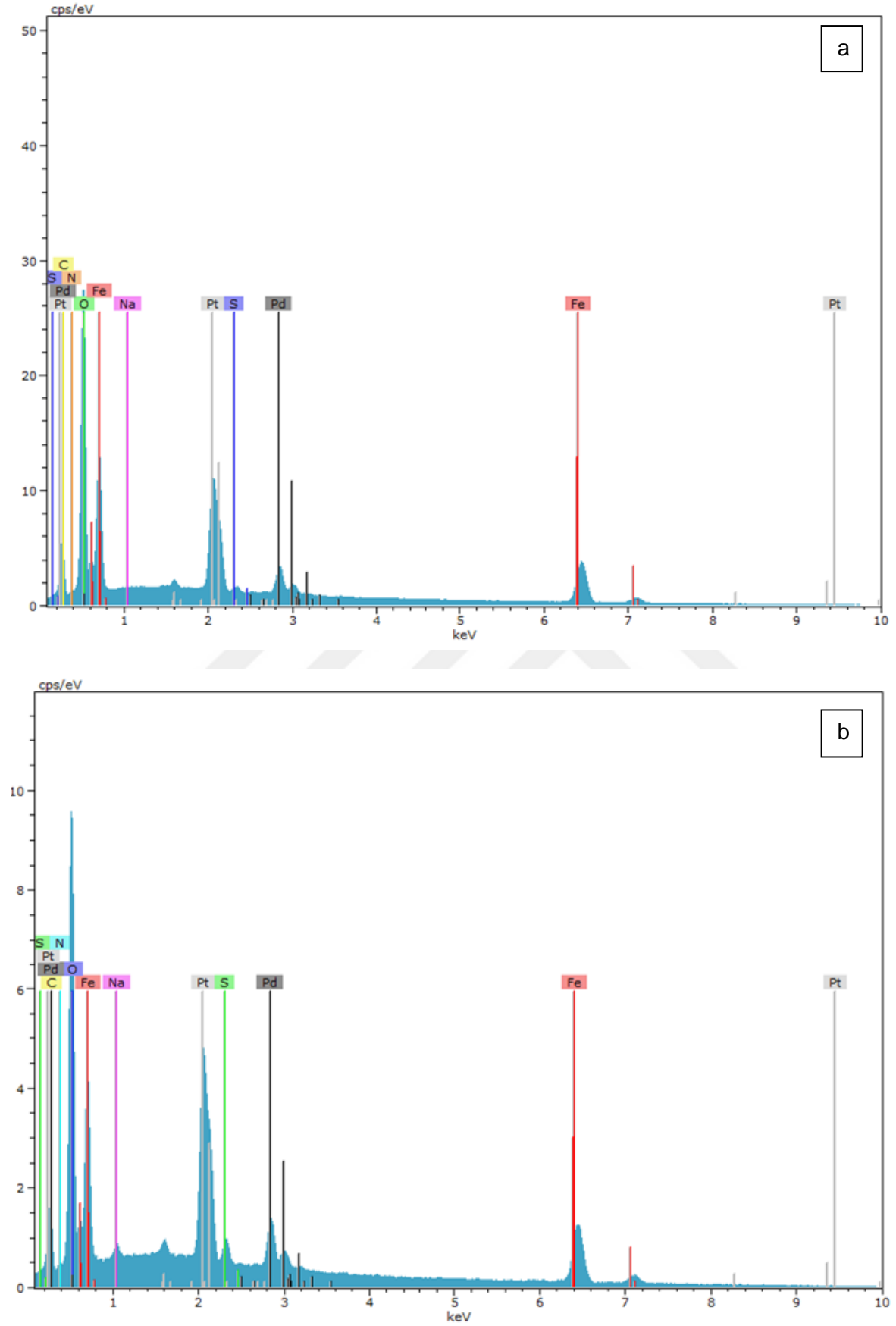


Şekil 4.7. a-b) GO-FePO₄ c-d) kullanılmış GO-PO₄ yapısının SEM görüntüleri.

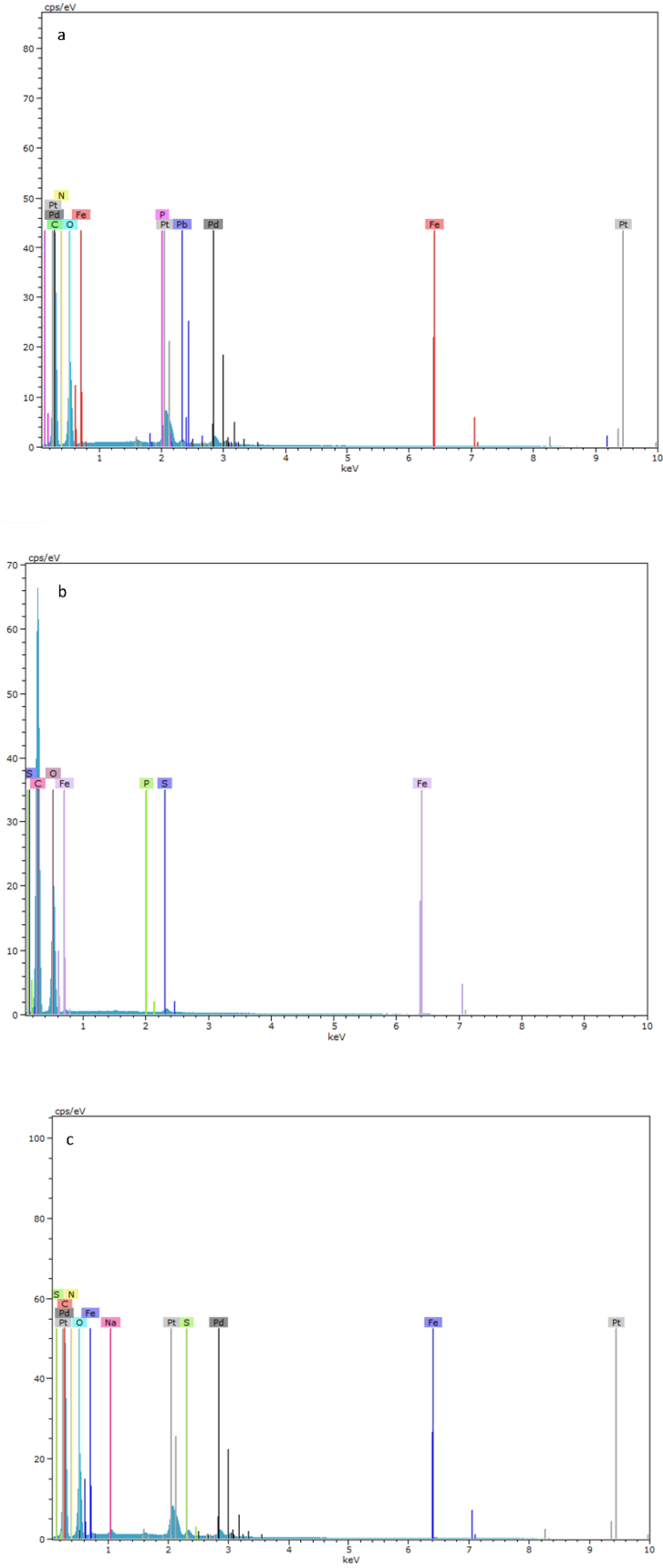
Hazırlanan grafen oksitte Fe içeren bileşikler yüklendikten sonra element içeriklerinin analizinde SEM-EDX kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin orijinal ve kullanılmış hallerine ait EDX spektrumları Şekil 4.8 ve 4.9'de verilmiştir.

Şekil 4.8 incelendiğinde GO-Fe₃O₄ yapısının ilk ve kullanılmış örneklerine ait EDX spektrumlarında Fe elementinin varlığı görülmektedir. Numunelerin iletkenliğini arttırmak için yüzeyleri Pt/Pd kaplama yapılmıştır.

GO-FePO₄ kompozit yapısına ait EDX spektrumları Pt/Pd kaplanarak alındığında Fe varlığı gözlenirken P tespit edilememiştir (Şekil 4.9a). Fosfor pikinin Pt/Pd pikleri altında kalabileceği düşünülerek karbon kaplama sonrası da EDX spektrumu alınmıştır ancak P piki burada da gözlenememiştir (Şekil 4.9b). Ayrıca elektroliz sonrası ortamdaki numune yıkayıp kurutulduktan sonra alınan EDX spektrumu Şekil 4.9c'de verilmiştir.



Şekil 4.8. a) Başlangıç ve b) kullanım sonrası GO-Fe₃O₄ yapısına ait EDX spektrumları.



Şekil 4.9. a-b) Başlangıç ve c) kullanım sonrası GO-FePO₄ yapısına ait EDX spektrumları.

Tablo 4.1. GO-Fe₃O₄ ve GO-FePO₄ yapılarının ilk ve kullanılmış hallerinin EDX analizlerine göre elementlerin atomik yüzdeleri.

Element, Seri	Atomik %			
	GO-Fe ₃ O ₄		GO-FePO ₄	
	İlk	İşlem görmüş	İlk	İşlem görmüş
Fe, K	35,50	35,64	1,45	1,54
O, K	56,17	57,27	36,62	36,29
C, K	5,45	4,83	58,16	59,00
N, K	2,03	1,96	2,16	2,24
Na, K	0,29	0,10	0,72	0,32
S, K	0,11	0,20	0,89	0,61
Toplam	100	100	100	100

4.5. Elektro-Fenton Deneyleri

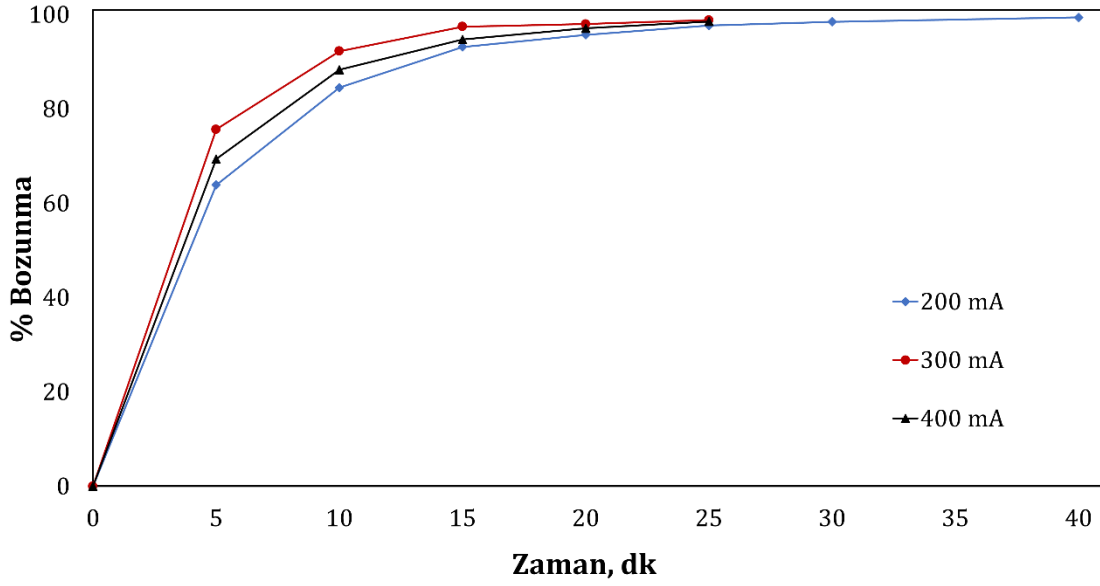
4.5.1. Metronidazol Çözeltisinin Fe²⁺ Tuzu ile Elektro-Fenton Oksidasyonu

MTZ antibiyotığının 80 mgL⁻¹ sulu çözeltisinin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda uygulanan akım miktarının derişim ve mineralizasyon üzerindeki etkileri incelendi. Üç farklı sabit akımda gerçekleştirilen deneylerde çözelti pH'sı 3,0'e ayarlandı ve 0,2 mM Fe²⁺ tuzu ilave edildi. Zamana karşı MTZ'nin bozunma yüzdeleri Tablo 4.2 ve Şekil 4.10 da verilmiştir.

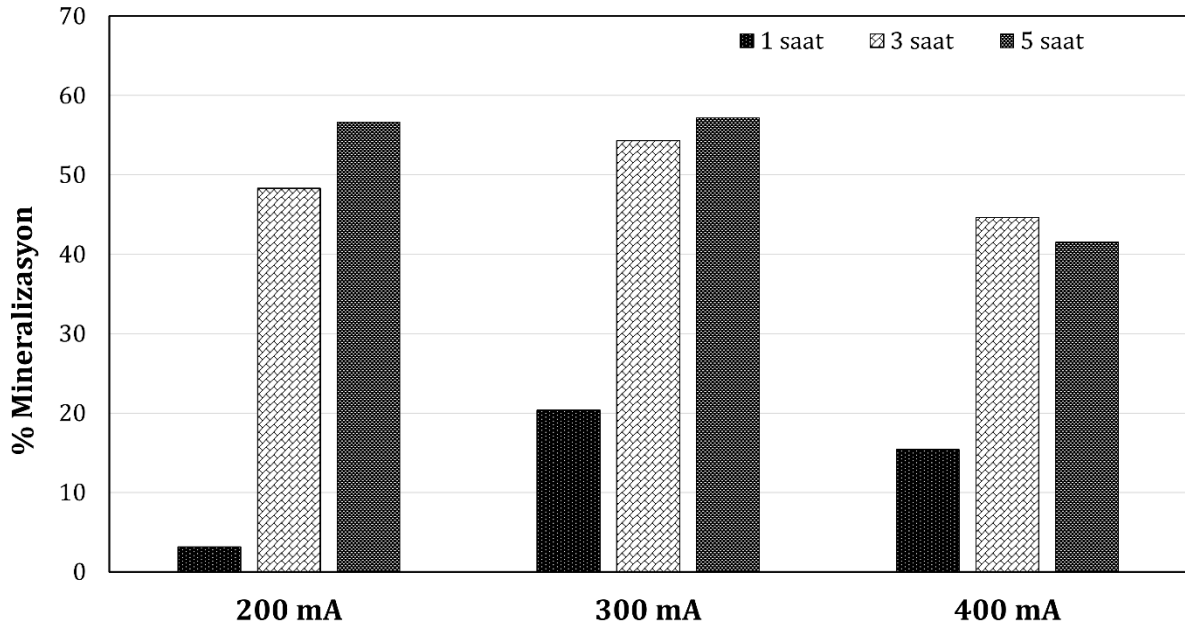
Tablo.4.2. MTZ'nin Fe⁺² kullanımı ile zamana bağlı giderimi.

Zaman (dk)	% Bozunma		
	200 mA	300 mA	400 mA
0	0,0	0,0	0,0
5	63,9	75,67	63,4
10	84,5	92,3	88,3
15	93,2	97,4	94,7
20	95,7	98,0	97,1
25	97,7	98,8	98,5
30	98,5		
40	99,4		

Şekil 4.10 incelendiğinde 300 ve 400 mA akım uygulandığında yaklaşık MTZ nin başlangıç derişiminin %99'unun bozunduğu görülmektedir. 200 mA akım uygulandığında MNZ nin bozunma süresi 40 dakikaya çıkmıştır.



Şekil 4.10. MTZ'nin bozunmasında akımın etkisi ($[MTZ]_0=80 \text{ mgL}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0=0,2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]=0,05 \text{ M}$, $pH=3,0$, $V=200 \text{ mL}$).



Şekil 4.11. MTZ'nin mineralizasyonunda akımın etkisi ($[MTZ]_0=80 \text{ mgL}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0=0,2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]=0,05 \text{ M}$, $pH=3,0$, $V=200 \text{ mL}$).

MTZ çözeltisinin karbondioksit ve suya mineralizasyonu hedeflenmektedir. Bu nedenle belirli zamanlarda alınan örneklerin TOK içerikleri analiz edilerek % mineralizasyon verimleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.11). 200 mA akım uygulandığında ilk bir saatte mineralizasyonun

oldukça yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Üç saat sonrası elde edilen verim 300 mA e göre düşükken toplam beş saatin ardından 300 mA de elde edilen sonuçlara çok yakın TOK giderim verimi elde edilmiştir. 400 mA sabit akım uygulandığında derişimde hızlı bir azalma gözlenmesine rağmen mineralizasyon verimi 300 mA de gerçekleştirilen deneylere göre daha düşük elde edilmiştir. Akımın artışı ile H₂O₂ ve hidroksil radikali üretimi artmış bozunma ürünleri hızlı oluşmuştur ama bunun yanı sıra istenmeyen parazitik tepkimelerde de artış olabilir. Bu tepkimeler nedeniyle oluşan H₂O₂'nin tüketilmesi bozunma verimini yavaşlatmıştır. Bu aşamadan sonra elektro-Fenton deneyleri 300 mA sabit akımda gerçekleştirilmiştir.

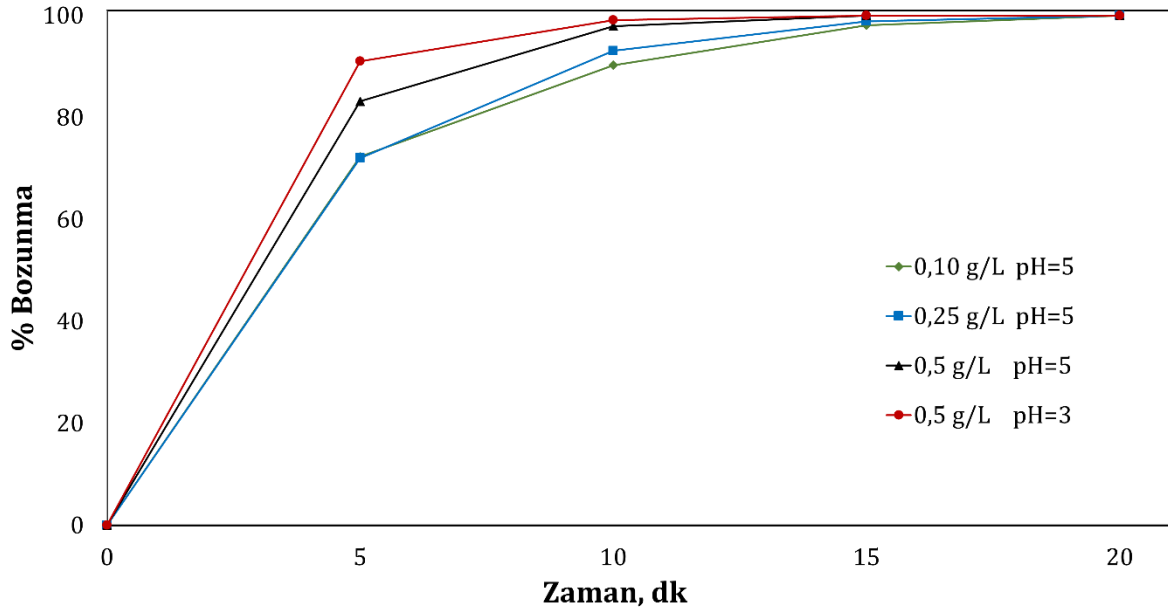


4.5.2. Metronidazol Çözeltisinin GO-Kompozit Bileşikleri ile Elektro-Fenton Oksidasyonu

MTZ sulu çözeltisinin elektro-Fenton oksidasyonunda Fe kaynağı olarak heterojen GO-kompozit bileşikleri hazırlanarak kullanılmıştır. GO-FePO₄ katalizör miktarının etkisini gözlemlemek için pH 5,0 de 0,10-0,25-0,5 gL⁻¹ katalizör miktarı kullanılarak elektro-Fenton deneyleri gerçekleştirilmiş ve MNZ bozunma yüzdesi Tablo 4.3 ve Şekil 4.12 de gösterilmiştir. 0,1 ve 0,25 gL⁻¹ katalizör miktarında benzer verim gözlenirken katalizör miktarı 0,5 gL⁻¹ olacak şekilde arttırıldığında bozunma verimi artış göstermiştir. Katalizör miktarı 0,5 gL⁻¹ iken çözelti pH'sı 3,0'e ayarlandığında bozunma veriminde artış görülmüştür.

Tablo.4.3. MTZ'nin GO-FePO₄ kullanımı ile zamana bağlı giderimi.

Zaman (dk)	% Bozunma			
	0,1 g/L pH:5	0,25 g/L pH:5	0,5 g/L pH:5	0,5 g/L pH:3
0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	72,3	75,0	83,2	91,0
10	90,3	93,1	97,9	99,1
15	98,0	98,9	100	
20	100	100		



Şekil 4.12. MTZ'nin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda GO-FePO₄ miktarı ve pH'nın bozunma verimine etkisi ([MTZ]₀=80 mgL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

MTZ molekülü ile hidroksil radikali arasındaki reaksiyon kinetiği aşağıdaki eşitlikde gösterilir:

$$\frac{\partial[MTZ]}{\partial t} = -k[MTZ][\cdot OH] \quad (4.3)$$

Ortamda yeterli bir seviyede oluşan H₂O₂ miktarı nedeniyle, bozunması sırasında hidroksil radikali derişimi sabit kabul edilir. Sonuç olarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$k_{göz} = k[\cdot OH] \quad (4.4)$$

İki eşitlik tekrar düzenlendiğinde:

$$\frac{\partial[MTZ]}{\partial t} = -k_{göz}[CAP] \quad (4.5)$$

En son eşitliğin integrali alındığında sonuç olarak kinetik eşitlik elde edilir:

$$\int_{C_0}^C \frac{\partial[MTZ]}{[MTZ]} = - \int_0^t k_{göz} \partial t \quad (4.6)$$

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{göz} t \quad (4.7)$$

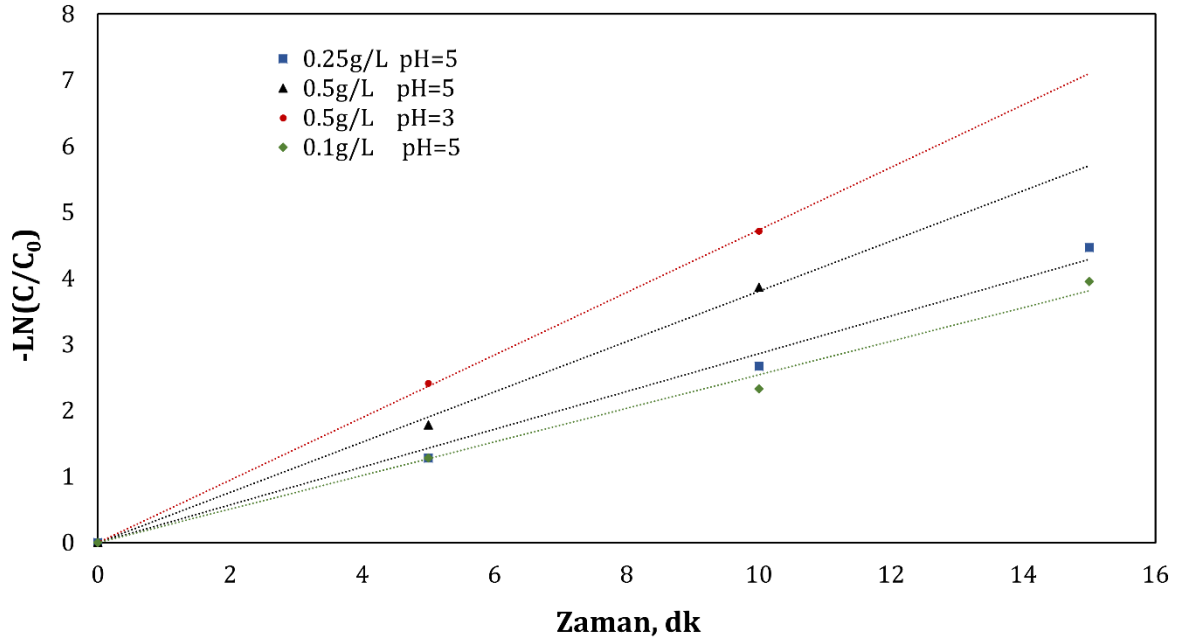
Bu eşitlikte k_{göz} yalancı-birinci dereceden hız sabitidir ve -ln(C/C₀) değerlerinin zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle eğimden bulunur.

Hazırlanan GO-FePO₄ katalizörünün 0,1-0,5 gL⁻¹ aralığında üç farklı dozda pH 5,0 de bozunması ile 0,5 gL⁻¹ dozajda pH 3,0 de MTZ bozunmasına etkisi incelenerek bozunma

kinetikleri hesaplanmıştır. Çözelti pH'sı 5,0 iken katalizör miktarının 0,1 gL⁻¹ den 0,5 gL⁻¹ ye 5 kat artırılması ile bozunma hız sabiti %50 artmıştır. 0,5 gL⁻¹ katalizör kullanılması halinde çözelti pH'sının etkisini görmek için pH 3,0'e ayarlandığında ise hız sabiti değeri pH 5'e göre %24 artış göstermiştir.

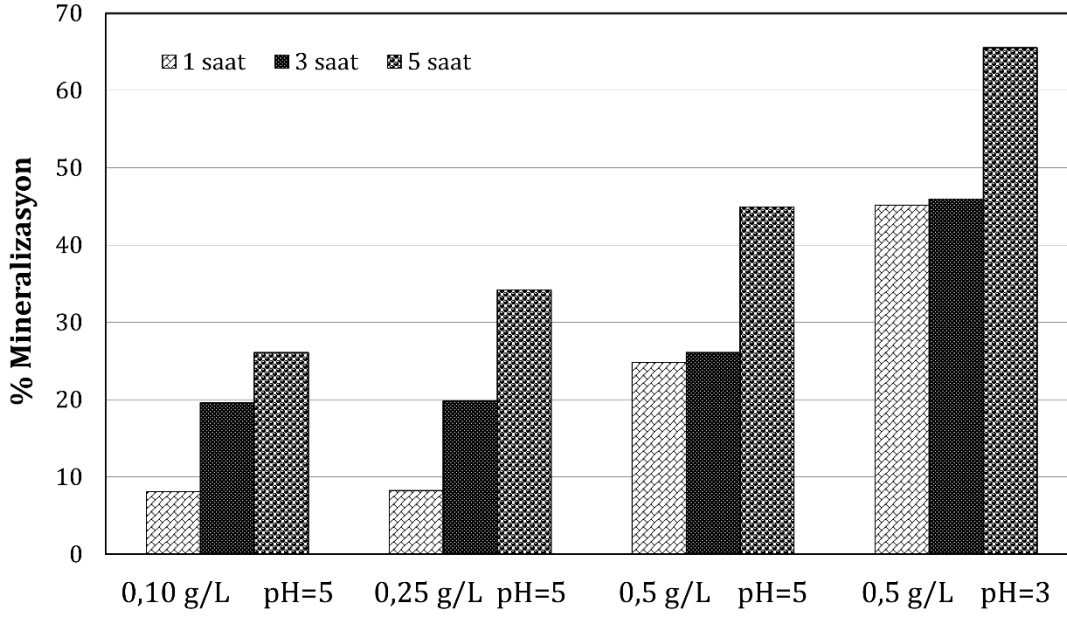
Tablo 4.4. MTZ için GO-FePO₄ katalizör miktarına bağlı hız sabitleri.

Koşullar	$k_{göz}$ (dak ⁻¹)	R ²
0,1 gL ⁻¹ pH 5,0	0,2542	0,9923
0,25 gL ⁻¹ pH 5,0	0,2858	0,9917
0,5 gL ⁻¹ pH 5,0	0,3803	0,9976
0,5 gL ⁻¹ pH 3,0	0,4732	0,9998



Şekil 4.13. GO-FePO₄ miktarı ve pH'nın MTZ bozunma kinetiğine etkisi.

Hazırlanan GO-FePO₄ malzemesinin mineralizasyon verimine etkisi Şekil 4.14 de verilmiştir. Çözelti pH'sı 5 olduğunda katalizör miktarının 0,1 gL⁻¹ den 0,5 gL⁻¹'ye artırılması ile mineralizasyon 5 saatlik elektroliz sonrası % 28 den % 45'e yükselmiştir. Çözelti pH'sı 3,0'e ayarlandığında ise üç saat sonrası % 47, 5 saat sonrasında ise % 67 mineralizasyon elde edilmiştir.



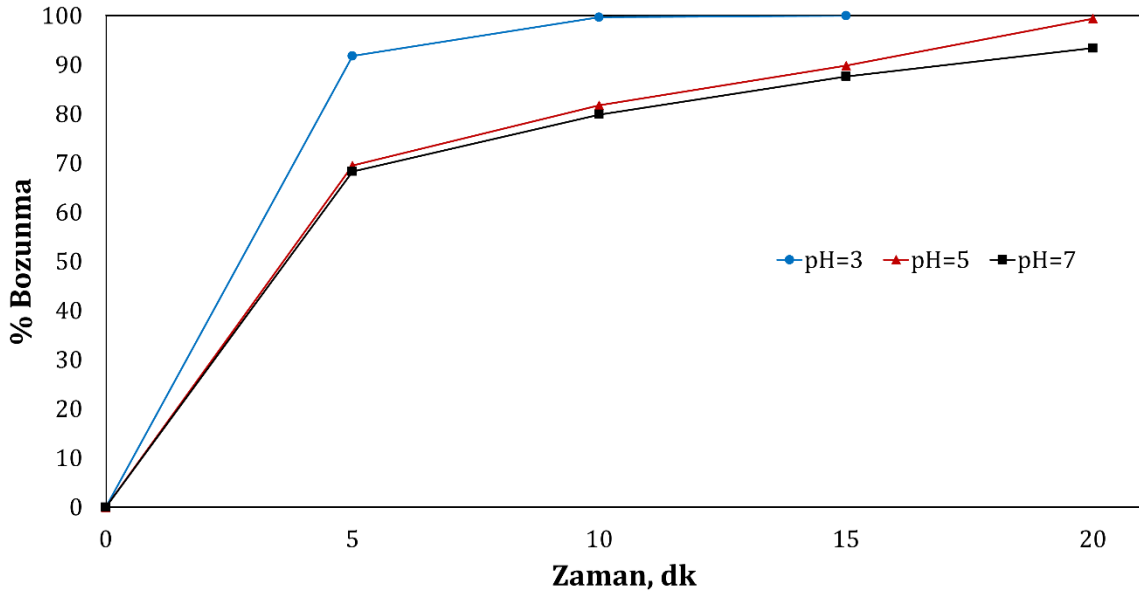
Şekil 4.14. Metrodiazolun elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda GO-FePO₄ miktarı ve pH'nın mineralizasyona etkisi ([MTZ]₀=80 mgL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

Heterojen demir kaynağı olarak hazırlanan GO-Fe₃O₄ kompozit yapısı kullanılarak farklı pH değerlerinde elektro-Fenton yöntemiyle MTZ çözeltisinin bozunması takip edilmiştir. pH 3, 5 ve 7 de elde edilen yüzde bozunma miktarları Tablo 4.5 ve Şekil 4.15 de verilmiştir.

Tablo.4.5. MTZ'nin GO-Fe₃O₄ kullanımı ile zamana bağlı giderimi.

Zaman (dk)	% Bozunma		
	pH: 3,0	pH: 5,0	pH:7,0
0	0,0	0,0	0,0
5	91,8	69,5	68,3
10	99,7	81,8	79,9
15	100	89,8	87,7
20		99,43	93,4

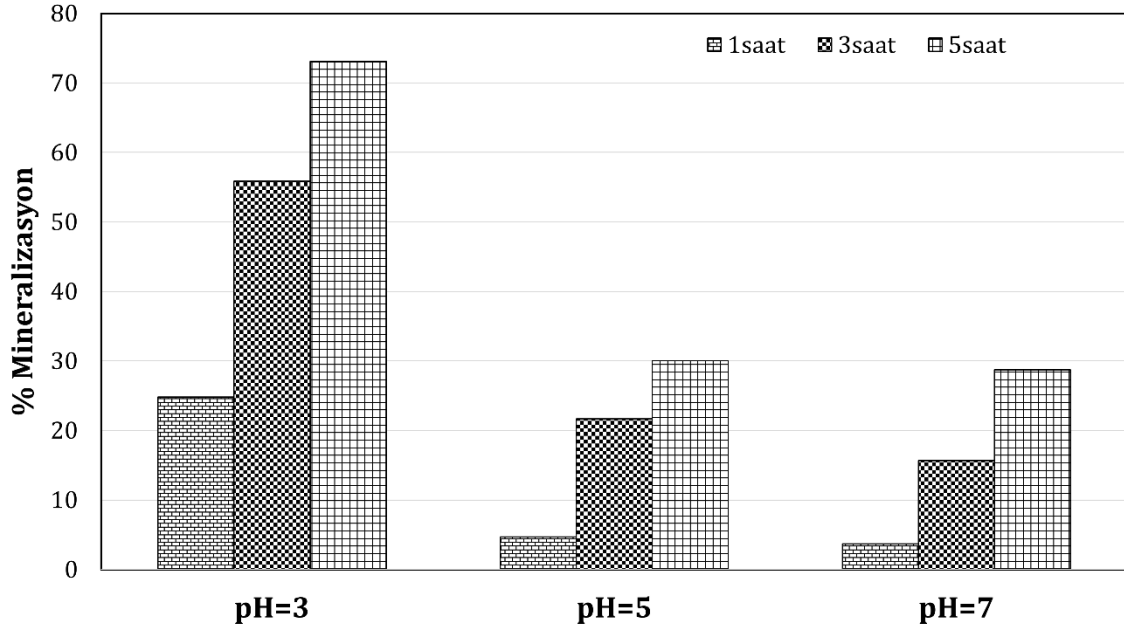
En iyi bozunma pH 3,0'de gözlenmiştir. Başlangıç pH'sının 3,0 olması durumunda gözlenen hız sabiti değeri ($k_{göz}$) 0,9916 R² değeriyle 0,5677 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Çözelti pH'sının 3 ve 5'e ayarlanması durumunda benzer bozunma yüzdeleri elde edilmiştir.



Şekil 4.15. MTZ'nin GO-Fe₃O₄ ile elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda pH'nın etkisi. ([MTZ]₀=80 mgL⁻¹, [GO-Fe₃O₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

MTZ çözeltisinin GO-Fe₃O₄ katalizörü ile elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda farklı başlangıç pH'ları denenmiştir, elde edilen sonuçlar Şekil 4.16 de verilmiştir.

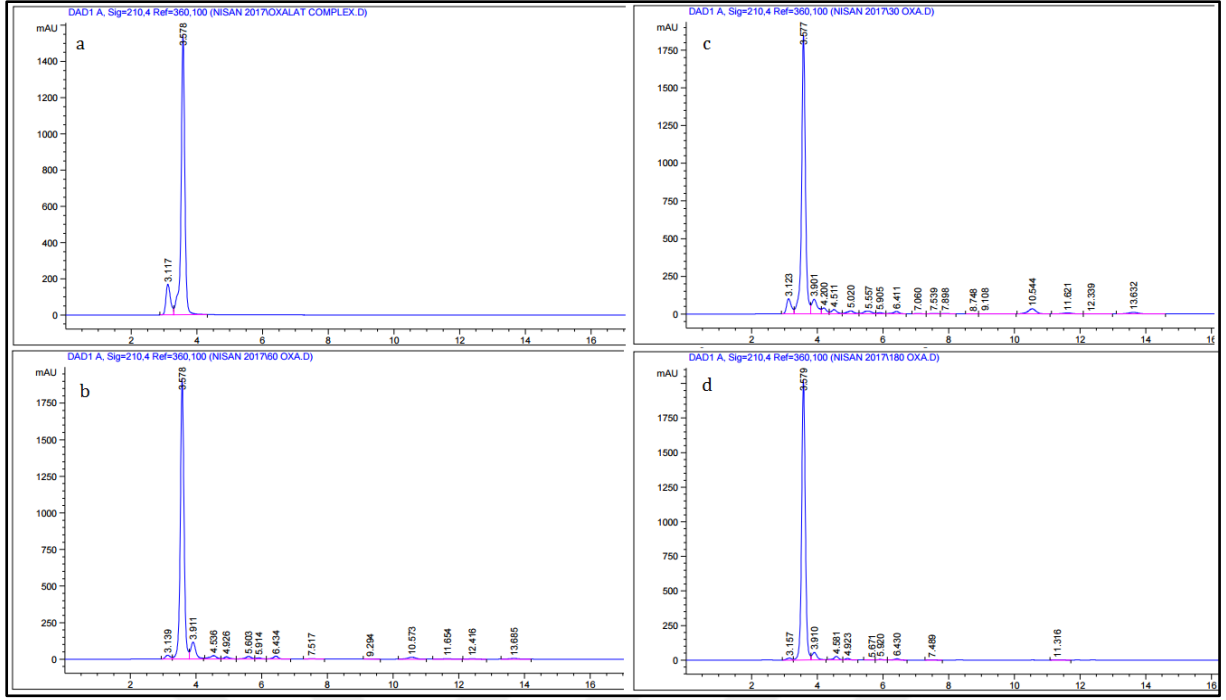
Şekil 4.16 incelendiğinde en iyi mineralizasyon veriminin pH 3'de gözlenmiş ve üç saatlik elektroliz sonrası %57, 5 saatlik elektroliz işlemi sonrasında ise % 73 TOK giderimi sağlanmıştır. Diğer pH değerlerinde katalizörün aktif olmadığı benzer mineralizasyon verimine ulaştığı görülmektedir. Her iki çalışılan pH değerinde de 5 saatlik elektroliz sonrası % 30 mineralizasyon sağlanabilmiştir.



Şekil 4.16. MTZ'nin GO-Fe₃O₄ ile elektro-Fenton yöntemi ile mineralizasyonunda pH'nın etkisi. ([MTZ]₀=80 mgL⁻¹, [GO-Fe₃O₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

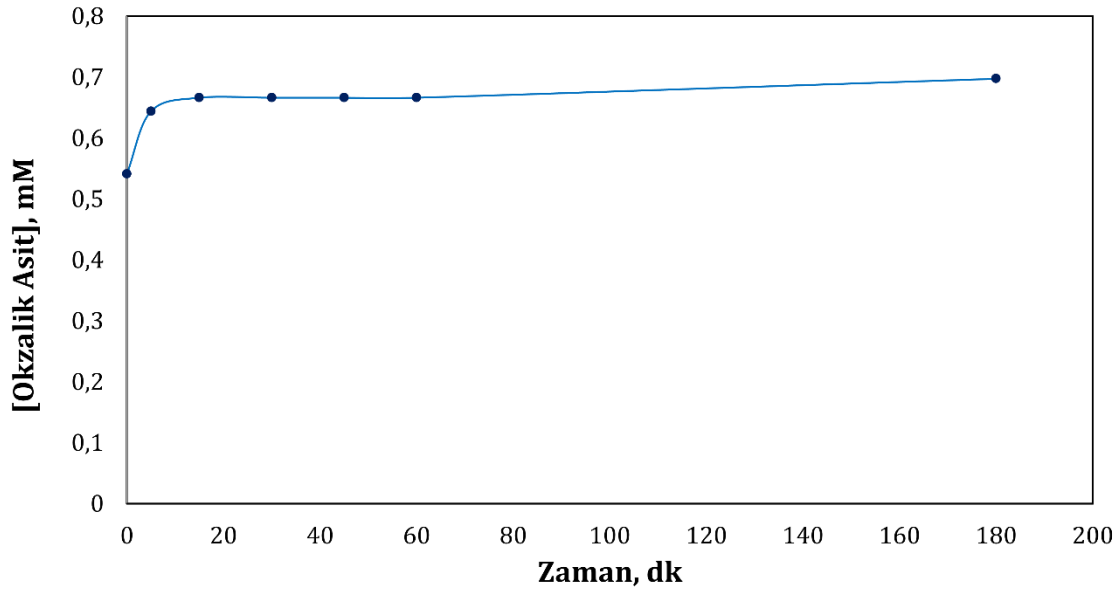
4.5.3. Metronidazol Çözeltisinin FeIII-Okzalat Kompleksi ile Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton Oksidasyonu

Elektro-Fenton deneylerinde Fe iyonu kaynağı olarak çözeltide 0,2:0,5 mM oranlarında FeIII-Okzalat kompleksi ilave edildi. Kararlı FeIII-okzalat kompleksi kullanılarak farklı pH değerlerinde MTZ çözeltisinin mineralizasyonu incelendi. pH 3,0'de gerçekleştirilen elektro-Fenton deneyleri sırasında belirli zamanlarda alınan örneklerde okzalik asit ve FeIII-Okzalat türleri HPLC ile takip edildi. Şekil 4.17 de görüldüğü gibi başlangıçta, 30, 60 ve 180 dk sonra alınan örneklerde görülen okzalik asit ($t_R = 3,57$ dk) derişimi neredeyse sabit kalırken, FeIII:okzalat kompleks ($t_R = 3,11$ dk) miktarı değişiklik göstermektedir.

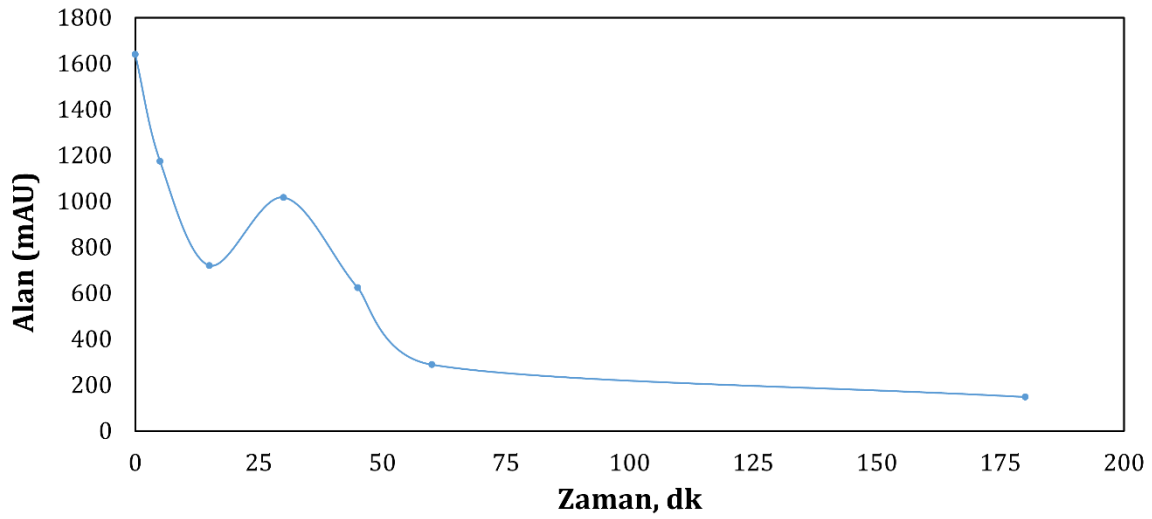


Şekil 4.17. FeII-Okzalot kompleksinin kullanıldığı elektro-Fenton sürecinde zamana bağlı HPLC kromatogramları.

Zamana karşı okzalik asit derişimi grafiğe geçirildiğinde 5 dakikadan itibaren okzalik asit miktarında MTZ nin bozunmasına bağlı artış gözlenmekte sonra değişmeden belirli bir seviyede sabitlenmiştir (Şekil 4.18). Şekil 4.19'da ise FeIII:okzalot kompleksinin zamana karşı değişimi görülmektedir. İlk 15 dakika bir düşüş sonra 30 dakika da artış ve sonra tekrar azalma görülmektedir. Elektro-Fenton süresinde demirin girdiği tepkimelere bağlı olarak kompleks miktarı değişiklikler göstermiştir.



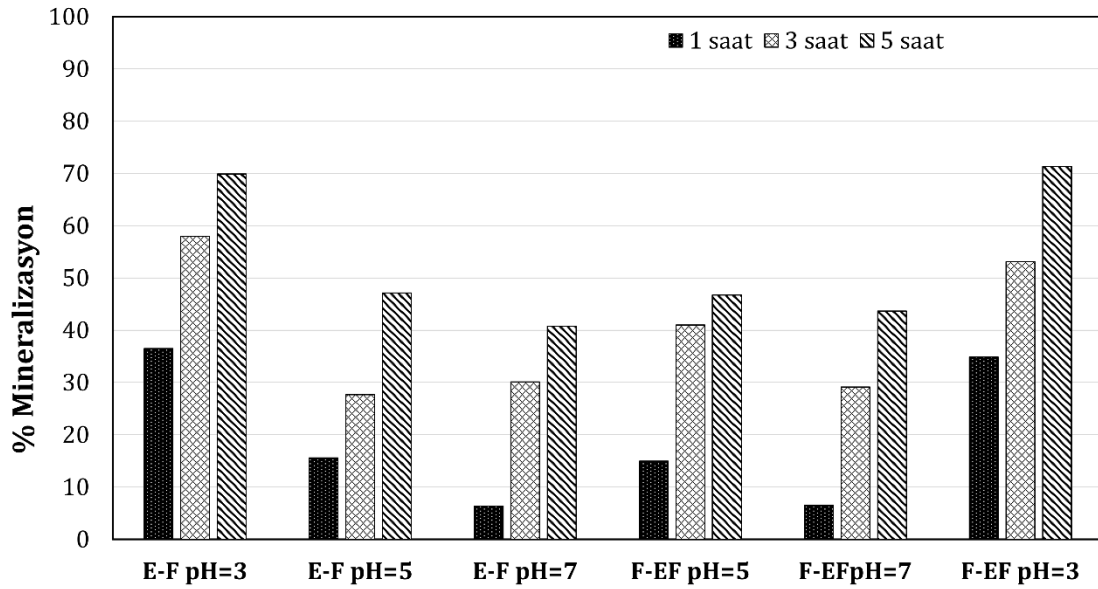
Şekil 4.18. Çözeltideki serbest okzalik asit derişimlerinin (mM) zamanla değişimi.



Şekil 4.19. FeIII:okzalik kompleksinin (alan) zamanla değişimi.

FeIII:Okzalik kompleksinin Fe iyonu kaynağı olarak çözeltiye eklendiği elektro-Fenton deneylerinde farklı pH değerlerinde MTZ çözeltisinin mineralizasyon verimi Şekil 4.20'de görölmektedir. Kompleksde yer alan okzalattan gelen karbon miktarıda içinde olacak şekilde mineralizasyon giderimleri incelendiğinde en iyi sonucun yine pH 3,0 de elde edildiği görölmektedir. MTZ çözeltisinin 300 mA de Fe^{2+} tuzu kullanılarak gerçekeştirilen elektro-Fenton deneyinde (Şekil 4.11) 3 ve 5 saatlik elektroliz sonrası %55 ve %58 mineralizasyon elde edilmiştir. Aynı miktarda Fe^{3+} içeren FeIII:okzalik kompleksi kullanıldığında toplam çözelti için

elde edilen mineralizasyon değerleri 3 ve 5 saatlik elektroliz sonrası %58 ve %70 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.20 da görüldüğü gibi oksalat miktarının ortamda değişmeden kaldığı düşünülüp burdan gelen TOK miktarı çıkarılırsa aynı süreler için elde edilen mineralizasyon miktarlarının %74 ve %89 olduğu görülmektedir. pH 5 de gerçekleştirilen deneylerde ise oksalattan gelen TOK içeriği dahil edildiği ve edilmediği durumlarda 3 ve 5 saatlik işlem sonrası elde edilen TOK giderimleri sırasıyla %28 ve %47 değerlerindedir. Fotoelektro-Fenton deneylerinde UV-A kaynağı kullanıldığında oluşan mineralizasyon değerlerinde çok az iyileşmeler görülmüştür. pH 3,0 iken fotoelektro-Fenton yöntemi ile 5 saatlik elektroliz sonrası %71 mineralizasyon elde edilmiştir.



Şekil 4.20. MTZ'nin FeIII-Oksalat ile elektro-Fenton, Fotoelektro-Fenton oksidasyonunda pH'nın mineralizasyona etkisi ($[MTZ]_0=80 \text{ mgL}^{-1}$, $[FeIII:Oksalat]=0,2:0,5 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]=0,05 \text{ M}$, $I=300 \text{ mA}$, $V=200 \text{ mL}$).

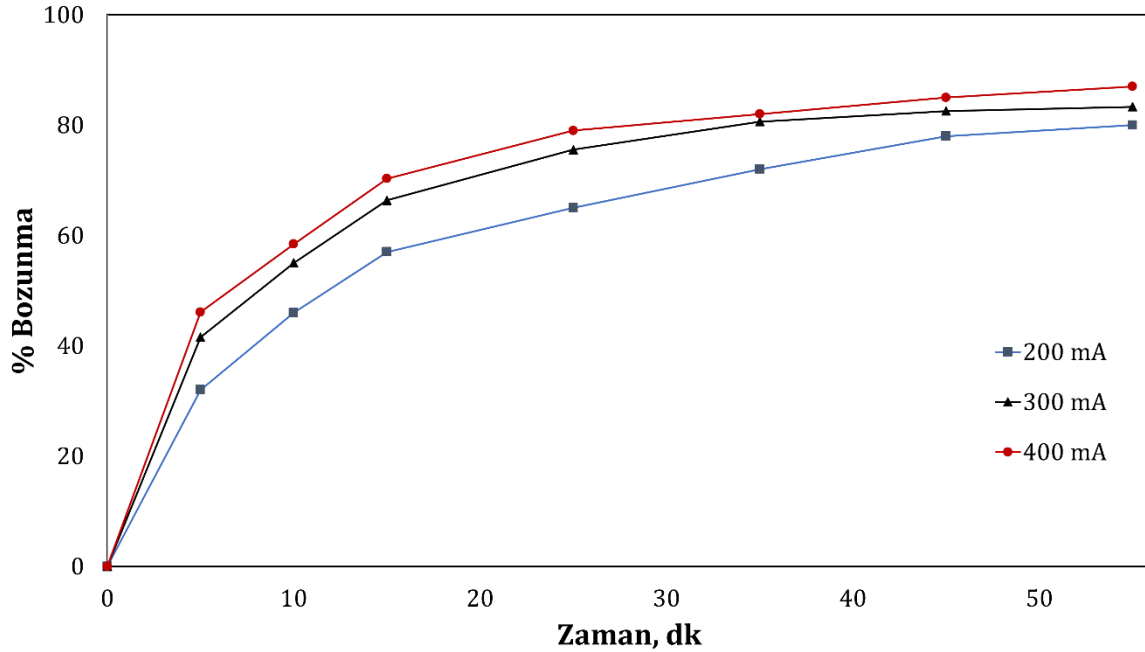
4.5.4. Kloramfenikolün Fe^{2+} ile Elektro-Fenton Deneyleri

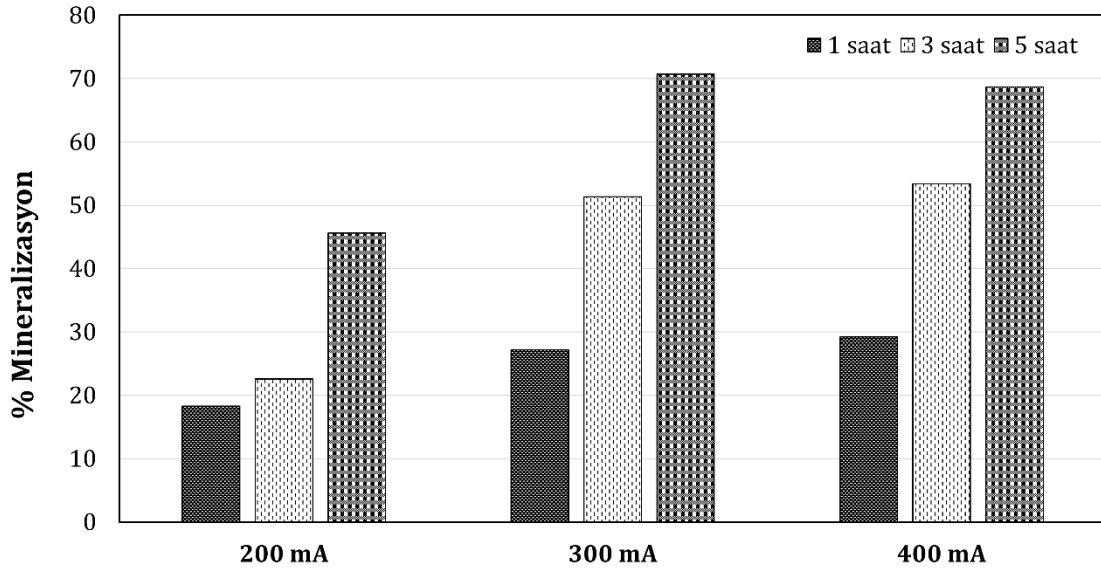
Kloramfenikol sulu çözeltisinin pH'sı 3,0 de üç farklı sabit akımda Fe^{2+} varlığında elektro-Fenton deneyleri gerçekleştirildi, elde edilen bozunma yüzdeleri Tablo 4.6 ve Şekil 4.21 de verilmiştir.

Tablo 4.6. CAP çözeltisinin akıma bağlı bozunma verimleri ($[CAP]_0=80 \text{ mgL}^{-1}$, $[Fe^{2+}]=0,2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]=0,05 \text{ M}$, $I=300 \text{ mA}$, $V=200 \text{ mL}$, $pH=3,0$).

Zaman, dk	% Bozunma		
	200 mA	300 mA	400 mA
0	0	0	0
5	32	41,6	46,1
10	46	55,0	58,4
15	57	66,4	70,3
25	65	75,6	79,0
35	72	80,6	82,1
45	78	82,6	85,2
55	80	83,3	87,0

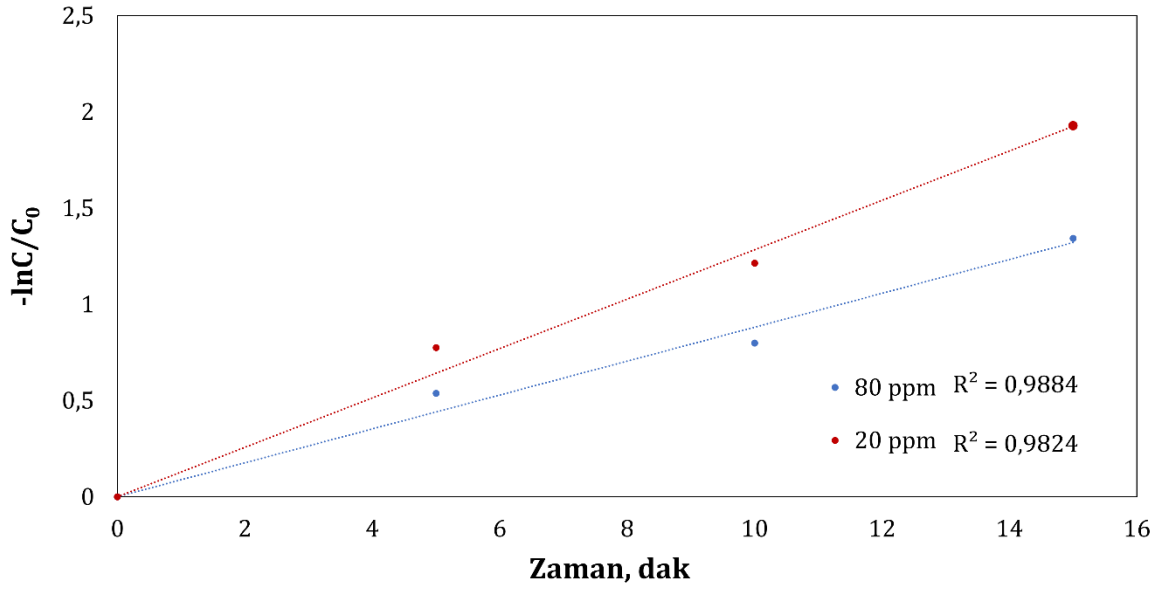
Üç farklı sabit akımda gerçekleştirilen elektro-Fenton oksidasyonlarında en etkili bozunma 400 mA de elde edilmiştir. Uygulanan akım miktarındaki artışa bağlı olarak H_2O_2 ve sonuç olarak hidroksil radikali oluşumu artmıştır. İlk 15 dakika bozunma hızlı iken sonra oluşan bozunma ürünleri nedeniyle başlangıç maddesinin bozunma hızı yavaşlamaktadır.

**Şekil 4.21.** Uygulanan akım miktarının CAP bozunma hızına etkisi ($[CAP]_0=80 \text{ mgL}^{-1}$, $[Fe^{2+}]=0,2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]=0,05 \text{ M}$, $I=300 \text{ mA}$, $V=200 \text{ mL}$, $pH=3,0$).



Şekil 4.22. Uygulanan akım miktarının CAP mineralizasyonuna etkisi ($[Fe^{2+}] = 0,2$ mM, $[Na_2SO_4] = 0,05$ M, $V = 200$ mL, $pH = 3,0$).

Kloramfenikol sulu çözeltisinin mineralizasyonunda akımın etkisi Şekil 4.22'de görülmektedir. Uygulanan akım 200 mA'den 300 mA e çıkarıldığında mineralizasyon verimi önemli derecede artış göstermiştir. 300 mA akım uygulandığında 80 mg L⁻¹ CAP çözeltisinin 3 ve 5 saat elektrolizi sonrası %51 ve %71 mineralizasyon elde edilmiştir. Uygulanan akım miktarı 400 mA'e çıkarıldığında ise mineralizasyon verimi bir miktar düşerek, 5 saat sonra %69 mineralizasyon elde edilmiştir. CAP başlangıç derişiminin bozunma hızına etkisini görmek amacıyla 20 ve 80 mgL⁻¹ CAP çözeltilerinin elektro-Fenton oksidasyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. CAP derişiminin tepkime hızına etkisi etkisi ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$, $I = 300 \text{ mA}$, $V = 200 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3,0$).

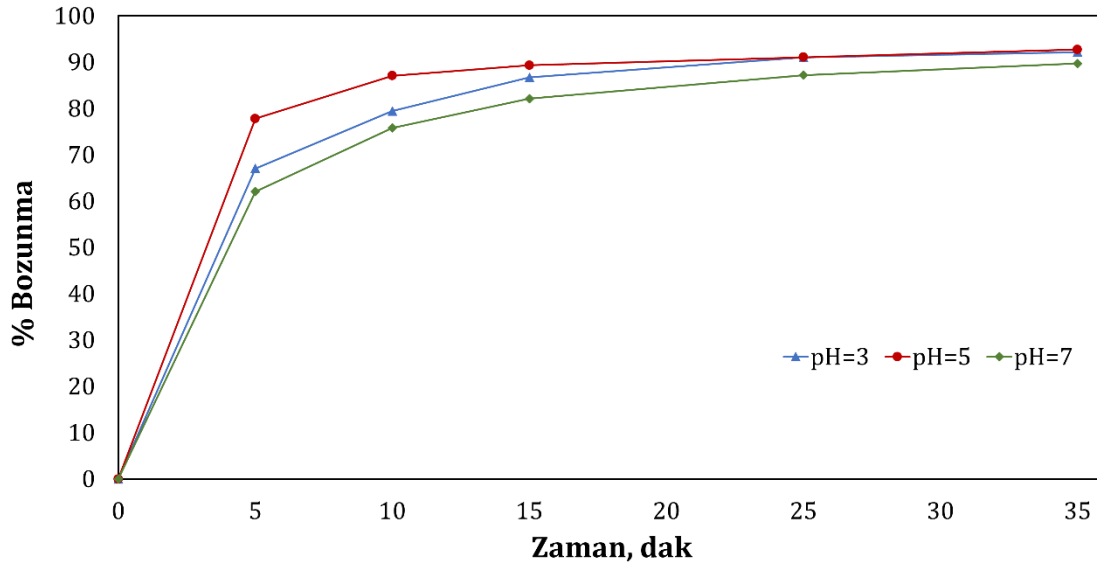
Bu eşitlikte $k_{\text{göz}}$ yalancı-birinci dereceden hız sabitidir ve $-\ln C/C_0$ değerlerinin zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle eğimden bulunur. Uygulanan sabit akım miktarı 300 mA iken 80 ve 20 mgL^{-1} CAP çözeltilerinin elektro-Fenton oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.23’de $-\ln(C/C_0)$ değerleri zamana karşı elde edilen grafik verilmiştir. Başlangıç derişimi 20 mgL^{-1} olan çözeltide gözlenen hız sabiti 0,1283 dak^{-1} ($R^2=0,9884$) iken derişim 80 mgL^{-1} olduğunda hız sabiti 0,0881 dak^{-1} ($R^2=0,9824$) olacak şekilde düşmüştür.

4.5.5. Kloramfenikolün GO-Kompozit Bileşikleri ile Elektro-Fenton Deneyleri

Kloramfenikol antibiyotiğinin sulu çözeltilerinin elektro-Fenton oksidasyonu ile bozunmasında 0,5 gL^{-1} GO-FePO₄ kullanılmıştır. Farklı pH’larda gerçekleştirilen deneylerde CAP bozunma yüzdeleri Tablo 4.7 ve Şekil 4.24 de görülmektedir.

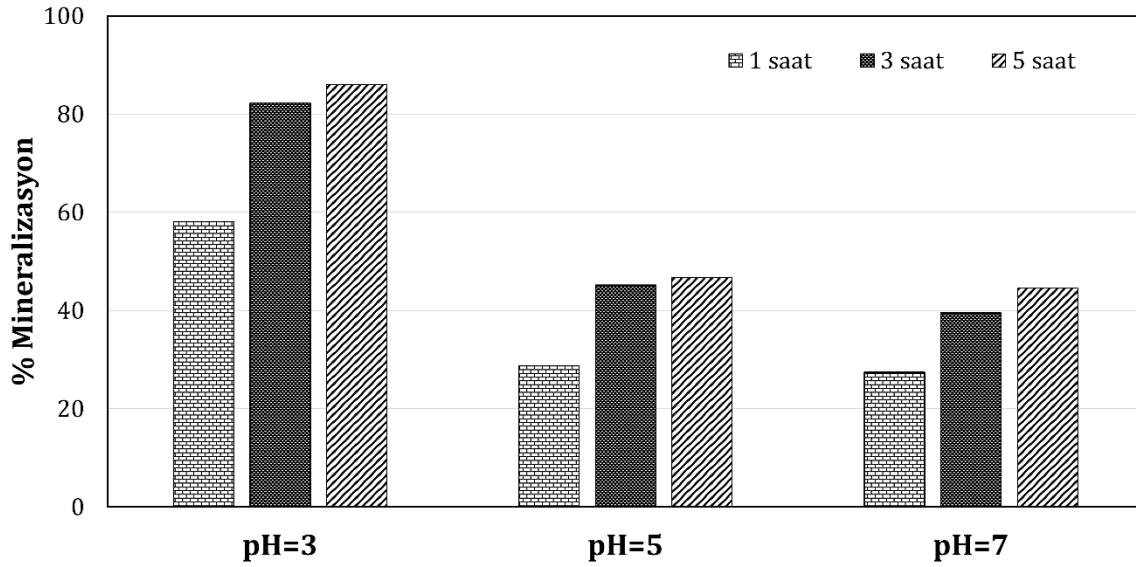
Tablo 4.7. CAP çözeltilisinin GO-FePO₄ kullanımı ile pH ya bağlı bozunma verimleri ([CAP]₀=80 mgL⁻¹, [GO-FePO₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

Zaman, dk	% Bozunma		
	pH:3	pH:5	pH:7
0	0	0	0
5	67,0	77,8	62,1
10	79,5	87,1	75,8
15	86,7	89,3	82,1
25	91,0	91,1	87,2
35	92,2	92,8	89,7



Şekil 4.24. CAP çözeltilisinin GO-FePO₄ kullanımı ile pH ya bağlı bozunma verimleri ([CAP]₀=80 mgL⁻¹, [GO-FePO₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

Şekil 4.24 incelendiğinde ilk 5 dakikada CAP molekülünün pH 7, 3 ve 5'deki bozunmaları sırasıyla % 62, 67 ve 78 olacak şekilde hızlı gerçekleşmiştir. En etkili bozunmanın pH 5'de görüldüğü ama elektroliz uzadıkça pH 3 ve 5'deki bozunmaların birbirine yaklaştığı görülmektedir. CAP çözeltilisinin mineralizasyon değerleri (Şekil 4.25) ise pH 3,0 de daha etkili mineralizasyon sağlandığını göstermektedir. Çözelti pH'sı 3,0'e ayarlandığında 1, 3 ve 5 saatlik elektro-Fenton işlemi sonucunda elde edilen mineralizasyon değerleri %52, %82 ve %86 olarak hesaplanmıştır. pH 5,0 ve pH 7,0 de 3 saatlik elektroliz sonrası elde edilen mineralizasyon verimleri sırasıyla %45 ve %40 olarak bulunmuştur.

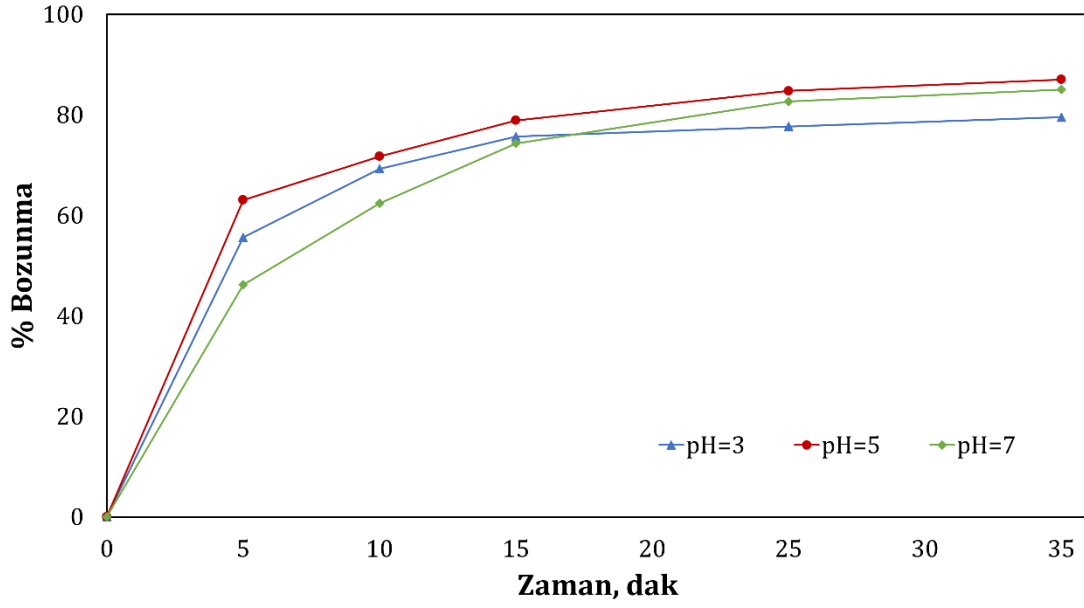


Şekil 4.25. CAP çözeltisinin GO-FePO₄ kullanımı ile pH ya bağlı mineralizasyon verimleri ([CAP]₀=80 mgL⁻¹, [GO-FePO₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

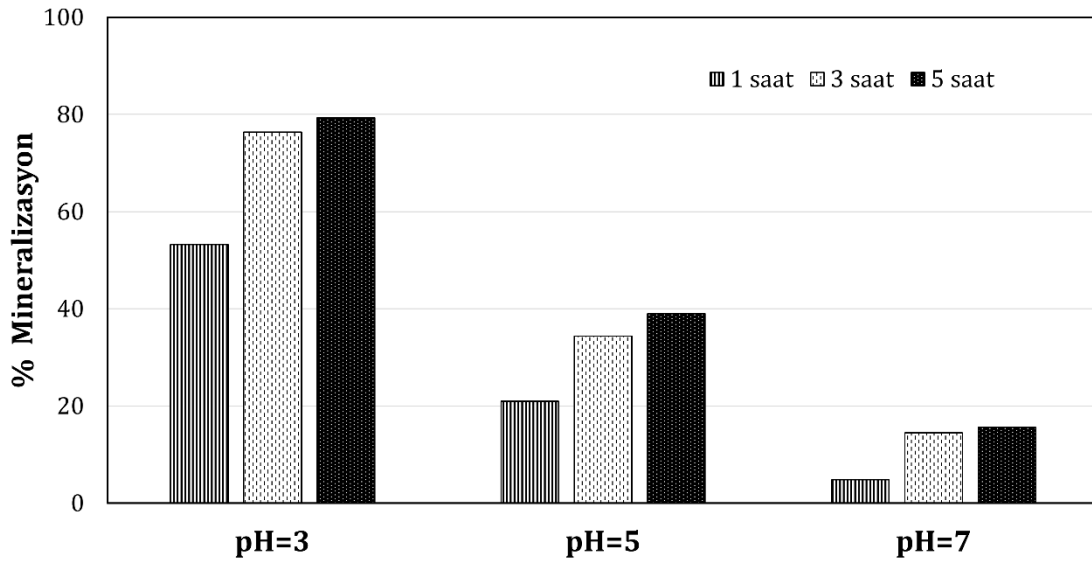
Hazırlanan GO-Fe₃O₄ kompozit bileşiğinin kullanıldığı elektro-Fenton deneylerinde CAP çözeltisinin 3 farklı pH değerindeki bozunma yüzdeleri Tablo 4.8 ve Şekil 4.26 da verilmiştir. Bozunma yüzdeleri pH 5 de daha yüksek olmasına rağmen mineralizasyon yüzdeleri (Şekil 4.27) incelendiğinde pH 3,0 de gerçekleştirilen deneylerin daha etkili olduğu görülmüştür. pH 3,0 de gerçekleştirilen elektro-Fenton deneylerinde CAP çözeltisinin mineralizasyon başarısı 1, 3 ve 5 saat için sırasıyla %53, %76 ve %79 olarak elde edilmiştir. Çözelti pH'sı 5,0 olarak seçildiğinde ise 3 ve 5 saatlik elektroliz sonrasında %35 ve %39 mineralizasyon sağlanırken, pH 7,0 de beş saat sonrasında mineralizasyon verimi %16 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.8. CAP çözeltisinin GO-Fe₃O₄ kullanımı ile pH'ya bağlı bozunma verimleri ([CAP]₀=80 mgL⁻¹, [GO-Fe₃O₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

Zaman, dk	% Bozunma		
	pH:3	pH:5	pH:7
0	0	0	0
5	55,6	63,1	46,2
10	69,3	71,7	62,4
15	75,7	78,9	74,4
25	77,7	84,8	82,7
35	79,5	87,0	85,1



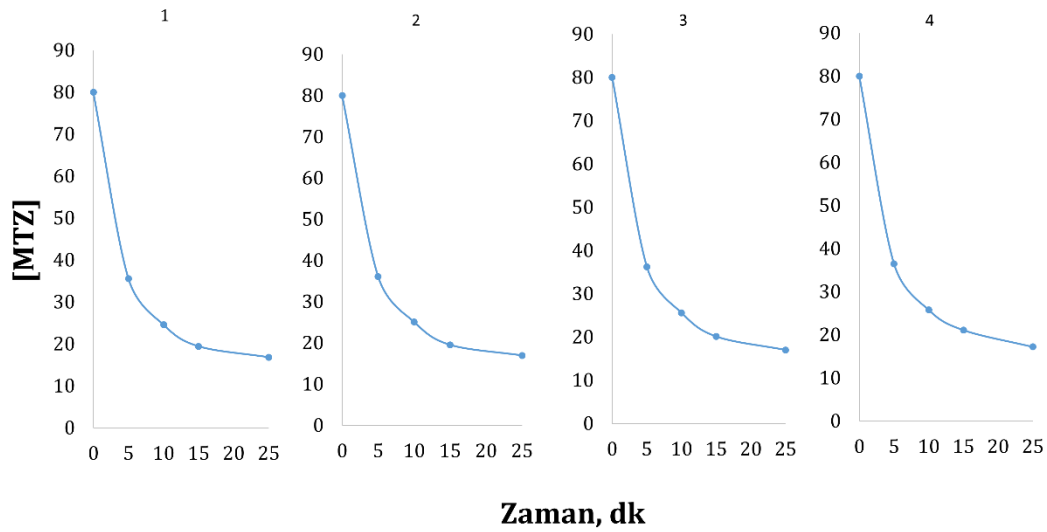
Şekil 4.26. CAP çözeltisinin GO-Fe₃O₄ kullanımı ile pH ya bağlı bozunma verimleri ([CAP]₀=80 mgL⁻¹, [GO-Fe₃O₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).



Şekil 4.27. CAP çözeltisinin GO-Fe₃O₄ kullanımı ile pH'ya bağlı mineralizasyon verimleri ([CAP]₀=80 mgL⁻¹, [GO-Fe₃O₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

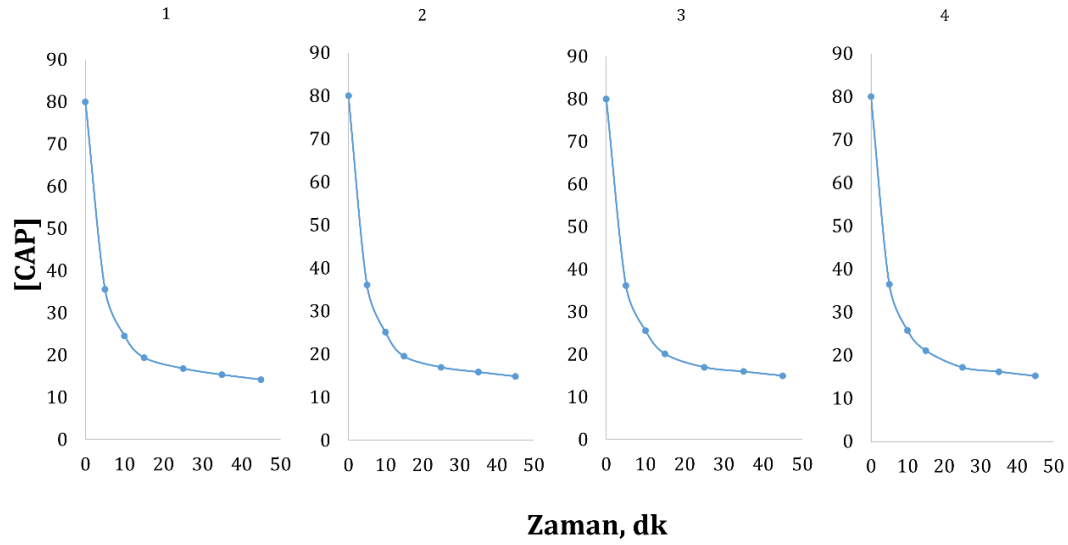
4.5.6. GO-Kompozit Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliği

Hazırlanan GO-FePO₄ ve GO-Fe₃O₄ kompozitlerinin tekrar kullanılabilirliği 4 tekrar için test edildi (Şekil 4.28 ve Şekil 4.29). Dört tekrar sonrasında aktivitesinde önemli bir değişim olmadığı gözlemlendi. Benzer şekilde Guo ve ark. yaptığı çalışmada hazırlanan GO-FePO₄ katalizörünün foto-Fenton uygulamasında önemli bir katalitik aktivite kaybı göstermediği ve altı geri dönüşümden sonra bozunma veriminin halen % 95'in üzerinde olduğu bildirilmiştir [125].



Şekil 4.28. GO-FePO₄ kompozit bileşiğinin MTZ oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ([MTZ]₀=80 mgL⁻¹, [GO-FePO₄]= 0,1 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

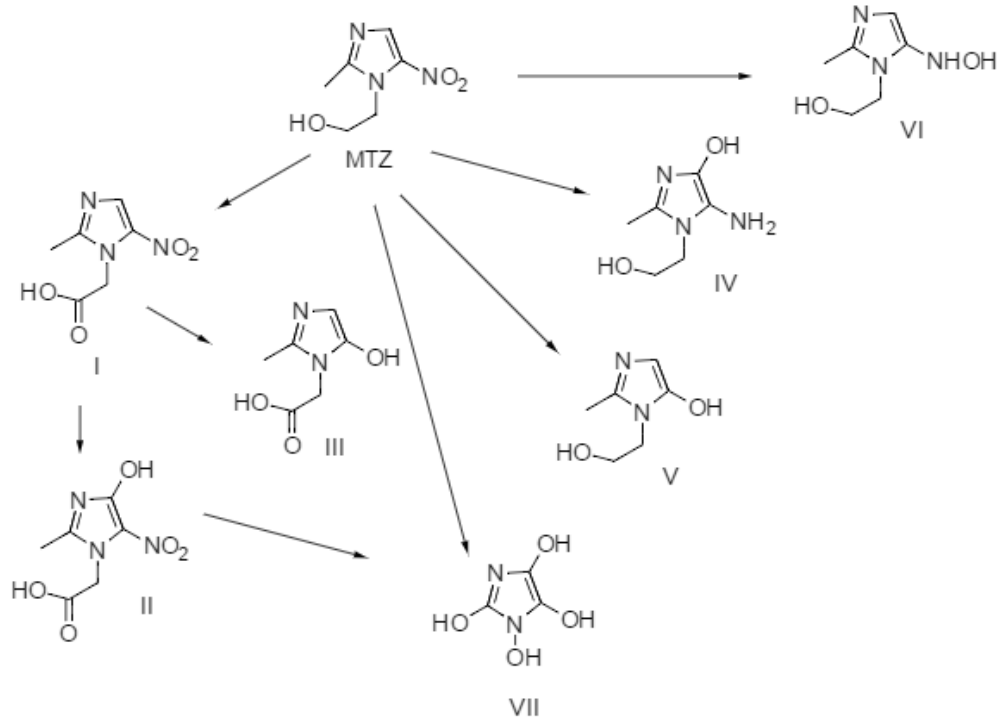
Hazırlanan GO-Fe₃O₄ bileşiğinin elektro-Fenton uygulamasında tekrar kullanılabilirliği CAP çözeltilisinin oksidasyonunda yine 4 kez denendiğinde benzer şekilde etkinliğinde bir azalma görülmemiştir.



Şekil 4.29. GO-Fe₃O₄ kompozit bileşiğinin CAP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ([CAP]₀=80 mgL⁻¹, [GO- Fe₃O₄]= 0,5 gL⁻¹, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 300 mA, V=200 mL).

4.5.7. Bozunma Ürünlerinin Belirlenmesi

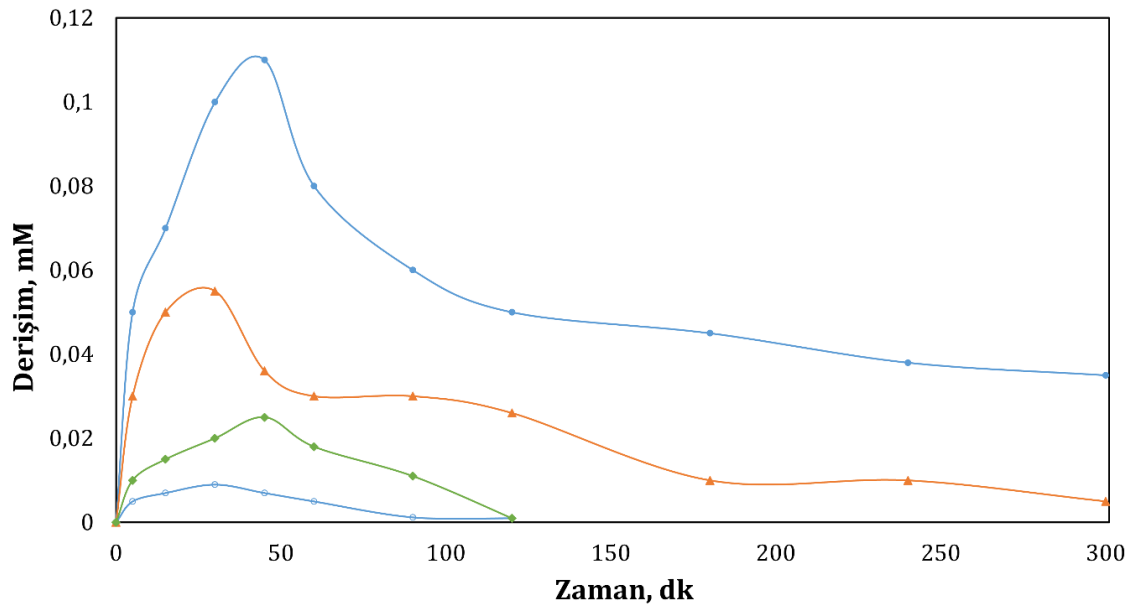
MTZ ve CAP sulu çözeltilerinin elektro-Fenton oksidasyonu sürecinde çeşitli zamanlarda alınan örneklerin LC-MS ve HPLC analizleri sonucu Şekil 4.30, 4.31 ve 4.32'deki bazı bozunma ürünleri önerilmiştir.



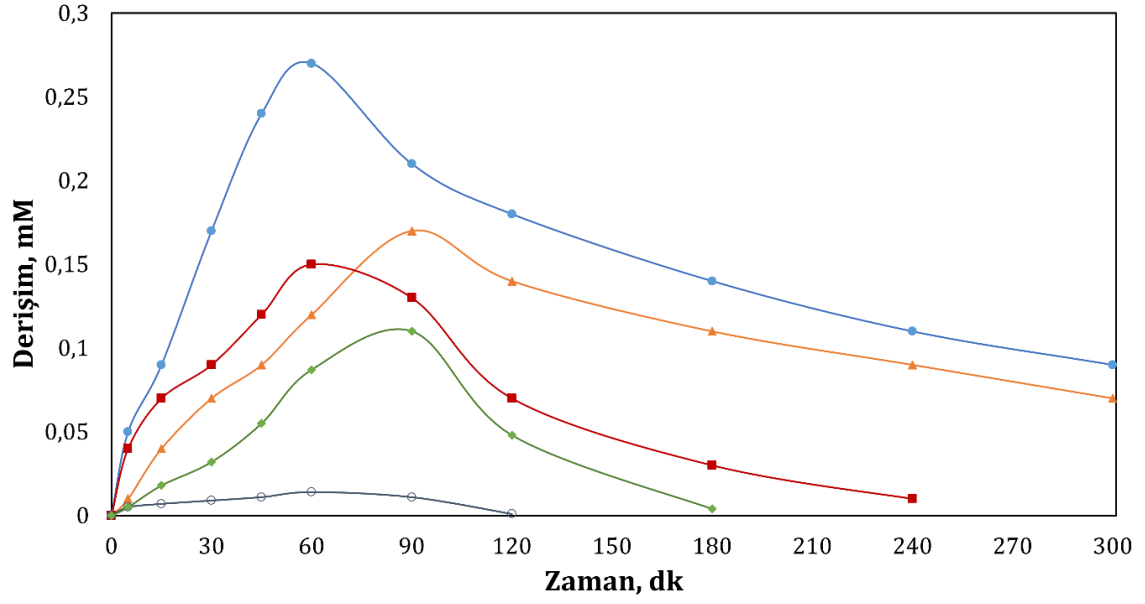
Şekil 4.30. MTZ sulu çözeltisinin LC-MS ile tespit edilen bozunma ürünleri.

Şekil 4.30' da verilen bazı bozunma ürünleri elektroliz deneylerinin ilk aşamalarında alınan örneklerin LC/MS analizi sonrasında kütle spektrumlarından faydalanılarak önerilmiştir. Elektro-Fenton yönteminde oluşan hidroksil radikallerinin MTZ bileşiğine katılımı sonrası **I** (2-metil-5-nitro-imidazol-1-yl)-asetik asit, **II** (4-hidroksi-2-metil-5-nitro-imidazol-1-yl)-asetik asit), **III** (5-hidroksi-2-metil-imidazol-1-yl)-asetik asit), **IV** (5-amino-1-(2-hidroksi-etil)-2-metil-1H-imidazol-4-ol), **V** (3-(2-hidroksi-etil)-2-metil-3H-imidazol-4-ol) ve **VI** (2-(5-hidroksiamino-2-metil-imidazol-1-yl)-etanol) ile gösterilen ara ürünlerin oluşumu mümkündür.

MTZ ve CAP sulu çözeltisinin elektro-Fenton oksidasyonu sırasında alınan örneklerin HPLC analizi sonrasında bozunma ürünleri küçük moleküllü karboksilik asit standart çözeltilerinin alıkonma süreleri karşılaştırılarak takip edilmiştir. Tespit edilen bazı ara ürünlerin derişimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.31 ve Şekil 4.32' de verilmiştir.



Şekil 4.31. Zamana bağlı olarak bozunma ürünü alifatik karboksilik asitlerin derişimleri: asitler:●, oksalik; ▲, glioksilik; ◆, pirüvik; ○, maleik ([MTZ]₀=80 mgL⁻¹, [Fe²⁺]= 0,2 mM, [Na₂SO₄]=0,05 M, I= 200 mA, pH =3,0, V=200 mL).



Şekil 4.32. Zamana bağlı olarak bozunma ürünü alifatik karboksilik asitlerin derişimleri: asitler: ●, oksalik; ▲, glioksilik; ■, malik; ◆, pirüvik; ○, maleik ($[CAP]_0=80 \text{ mgL}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]=0,05 \text{ M}$, $I= 200 \text{ mA}$, $pH =3,0$, $V=200 \text{ mL}$).

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Antibiyotik kalıntılarının insan sağlığı ve çevre üzerinde oluşturduğu riskleri ortadan kaldırmak amacıyla alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmektedir. Bu çalışmada atık sularda bulunan organik kirleticilerin önemli bir sınıfı olan antibiyotiklerin giderimini sağlamak amacıyla elektro-Fenton yöntemi kullanılarak detaylı bir çalışma yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında;

- Modifiye Hummers metoduna göre GO sentezlenmiştir. Bu sentezlenen GO, kompozit bileşiklerinin ($G0-FePO_4$ ve $G0-Fe_3O_4$) hazırlanmasında kullanılmıştır ve bu bileşiklerin karakterizasyonu XRD, FE-SEM, EDX ve FT-IR cihazları ile gerçekleştirilmiştir.
- Nitroimidazol grubu içeren bir antibiyotik olan metronidazol antibiyotiğinin elektro-Fenton yöntemiyle degradasyonuna pH, akım ve sürenin yanında Fe(II), Fe(III)-Okzalot kompleksi, $G0-FePO_4$ ve $G0-Fe_3O_4$ katalizörlerinin etkisi de incelenmiştir. TOK giderim sonuçları incelendiğinde pH başta olmak üzere, akım, süre ve katalizör miktarlarının MTZ % giderim sonuçlarını yakından etkilediği tespit edilmiş ve bu parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir.
- MTZ antibiyotiğinin degradasyonunda 300 mA akım optimum olarak belirlenmiştir. Bu akım uygulandığında 20 dakika elektroliz sonrası MTZ yapısının %99'nun bozunduğu görülmüştür. Mineralizasyon verimi 5 saatin sonunda % 58 olarak bulunmuştur. Akım 400 mA'e çıkarıldığında ise bozunma hızı artarken mineralizasyon veriminde düşüş gözlenmiştir. Akımın fazlası istenmeyen tepkimelerin oluşmasına ve enerji sarfiyatının artmasına sebep olmaktadır.
- MTZ antibiyotiğinin giderimine $G0-FePO_4$ katalizörünün etkisi incelenmiştir. Çözelti pH'sı daha nötrale yakın olacak şekilde 5,0 olarak seçilmiş ve üç farklı katalizör dozajı (0,10; 0,25 ve 0,5 gL^{-1}) kullanılmıştır. MTZ bozunma yüzdesi 0,1 ve 0,25 gL^{-1} katalizör kullanımında benzer sonuçlar verirken, katalizör miktarının 0,5 gL^{-1} 'ye artırılması ile bozunma hızlanmıştır. Mineralizasyon verimleri incelendiğinde 5 saatlik elektroliz sonrası en iyi giderimin %47,5 olacak şekilde 0,5 gL^{-1} katalizör kullanılarak elde edildiği görülmüştür. 0,5 gL^{-1} katalizör miktarında pH 3,0 de gerçekleştirilen 1 saatlik elektroliz sonunda elde edilen mineralizasyon veriminin pH 5,0 de 5 saatlik elektroliz sonrası elde edilen verimle neredeyse aynı olduğu gözlenmiştir. pH'nın önemli bir değişken olduğu belirlenmiş ve pH 3'de 5 saatlik elektro-Fenton işlemi sonrası %67 mineralizasyon sağlanmıştır. $G0-FePO_4$ katalizörü MTZ mineralizasyonunu % 15,5 arttırmıştır.
- MTZ antibiyotiğinin giderimine farklı pH'larda $G0-Fe_3O_4$ katalizörünün etkisi incelenmiştir. Mineralizasyon verimi incelendiğinde en iyi verim pH 3,0'de 5. saat

sonunda %73 olarak bulunmuştur. Katalizörsüz deneylere göre GO-Fe₃O₄ katalizörü kullanıldığında mineralizasyonda %25,9 artış elde edilmiştir.

- CAP antibiyotiğinin mineralizasyon verimi 300 mA akımda 5 saat sonunda %71 olarak elde edilmiştir. CAP antibiyotiğinin molekül yapısına bağlı olarak elektro-Fenton yöntemi ile MTZ'ye göre daha kolay okside edilebildiği görülmüştür.
- CAP antibiyotiğinin giderimine GO-FePO₄ katalizörü kullanıldığında yine en etkili mineralizasyon verimi pH 3,0 de %86 olarak bulunmuştur. Kullanılan katalizörün mineralizasyon verimine etkisi %21'dir.
- CAP antibiyotiğinin GO-Fe₃O₄ katalizörü kullanılarak pH 3,0 de elde edilen mineralizasyon verimi % 79'dur. CAP antibiyotiği için aynı şartlarda farklı katalizör türlerinin mineralizasyon verimine etkisi incelendiğinde en iyi sonucu GO-FePO₄ katalizörü vermiştir.
- Demir kaynağı olarak FeIII:okzalat kompleksi kullanımı mineralizasyon üzerinde önemli bir artış sağlamıştır. Diğer deneylerle karşılaştırmak amacıyla FeIII derişimi 0,2 mM tutulmuştur bu nedenle okzalat derişimi kompleks içinde yüksek bulunmaktadır. Daha düşük derişimlerde FeII ve okzalik asit kullanılarak optimum koşullar belirlenebilir.
- Farklı yüzdelerde FePO₄ ve Fe₃O₄ içeren GO-kompozit katalizörlerin etkinlikleri test edilebilir.
- Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlardan görüleceği üzere katalizör miktarındaki artış, parçalanmış antibiyotiğin mineralizasyon yüzdesini doğrudan etkilemektedir. Yapılacak bir sonraki çalışmada ise daha yüksek miktarlarda katalizör kullanılarak, katalizörün konsantrasyonundaki artışın mineralizasyon yüzdesine direk etkisi daha açık bir şekilde ortaya konabilir.
- Katalizörün mineralizasyon oranına etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda GO-FePO₄ ve GO-Fe₃O₄ katalizöleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların geliştirilmesi noktasında farklı grafen oksit kompozitleri kullanılarak bozunma üzerindeki etkileri incelenebilir.
- Yapılan çalışmalara katkı sunulması aşamasında yapılacak yeniliklerden bir diğeri ise kullanılan oksidasyon metodunun diğeri oksidasyon teknikleri ile kombine edilerek uygulanması olabilir. Tez çalışması kapsamında kullanılan Elektro-Fenton yöntemi çalışma düzeneğine eklenecek uv lambası ile Foto-Elektro Fenton yöntemi olarak uygulanabilir. Literatürde yaygın bir şekilde kullanılan bu yöntemin mevcut elde edilen mineralizasyon oranlarının yükselmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- [2]. Sousa, M.A., Goncalves, C., Pereira, H.O.S., Rui, A.R., Alpendurada, M.F. (2013). Photolytic and TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug lorazepam (Lorenin® pills) under artificial UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study. *Solar Energy*, 87, 219-228.
- [3]. Pereira, J.H.O.S., Vilar, V.J.P., Borges, M.T., Gonzalez, O., Esplugas, S., Boaventura, R.A.R. (2011). Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*, 85, 2732-2740.
- [4]. Ioannou, L.A., Hapeshi, E., Vasquez, M.I., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D. (2011). Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. *Solar Energy*, 85, 1915-1926.
- [5]. Fakhri, A., Behrouz, S. (2015). Photocatalytic properties of tungsten trioxide (WO₃) nanoparticles for degradation of Lidocaine under visible and sunlight irradiation. *Solar Energy*, 112, 163-168.
- [6]. Trovo, A.G., Melo, S.A.S., Nogueira, R.F.P. (2008). Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo - Fenton process application to sewage treatment plant effluent. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 198, 215-220.
- [7]. Benotti, M.J., Stanford, B.D., Wert, E.C., Snyder, S.A. (2009). Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. *Water Research*, 43, 1513-1522.
- [8]. Çalışkan, E., Göktürk, S. (2010). Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Sci. Technol.*, 45, 244-255.
- [9]. Yang, J., Zhu, M., Wang, X., Alvarez, P.J.J., Liu, K. (2015). Poly (vinylidene fluoride) membrane supported nano zero valent iron for metronidazole removal: influences of calcium and carbonate ions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 49, 113-118.
- [10]. Fukahori, S., Fujiwara, T. (2014). Modeling of sulfonamide antibiotic removal by TiO₂/ high-silica zeolite HSZ-385 composite. *J. Hazard. Mater.*, 272, 1-9.
- [11]. Samarghandi, M.R., Al-Musawi, T.J., Mohseni-Bandpi, A., Zarrabi, M. (2015). Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, 211, 431-441.
- [12]. Levi, Y. (2006). Inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux. *Environ. Risques Sante* 5, 261-265.
- [13]. Walter, M.V., Vennes, J.W. (1985). Occurrence of multiple-antibiotic resistant enteric bacteria in domestic sewage and oxidative lagoons. *Appl. Environ. Microbiol.*, 50, 930-933.
- [14]. Sidrach-Cardona, R., Becares, E. (2013). Fecal indicator bacteria resistance to antibiotics in experimental constructed Wetlands. *Ecol. Eng.*, 50, 107-111.
- [15]. Podzelinsk, K., Latimer, R., Bhattacharya, A., Vining, L.C., Zechel, D.L., Jia, Z. (2010). Chloramphenicol biosynthesis: the structure of CmlS, a flavin-dependent halogenase showing a covalent flavin-aspartate bond. *J. Mol. Biol.*, 397, 316.
- [16]. Chen, J. Xia, Y., Dai, Q. (2015). Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO₂ electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism. *Electrochim. Acta*, 165, 277-287.
- [17]. Bendesky, A., Menendez, D., Ostrosky-Wegman, P. (2002). Is metronidazole carcinogenic?, *Mutation Research*, 511, 133-144.
- [18]. Saidi, I., Soutrel, I., Floner, D., Fourcade, F., Bellakhal, N., Amrane, A., Geneste, F. (2014). Indirect electroreduction as pretreatment to enhance biodegradability of metronidazole. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 172-179.
- [19]. Carrales-Alvarado, D.H., Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J. (2014). Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from the aqueous phase. *J. Colloid Interface Sci.*, 436, 276-285.

- [20]. Megalai, S.M., Manjula, P., Manonmani, K.N., Kavitha, N., Baby, N., (2012). Metronidazole: a corrosion inhibitor for mild steel in aqueous environment, Portugaliae. *Electrochim. Act.* 30, 395-403.
- [21]. Cheng, W., Yang, M., Xie, Y.Y. (2013). Electrochemical degradation of the antibiotic metronidazole in aqueous solution by the Ti/SnO₂-Sb-Ce anode. *Environ. Technol.*, 34, 2977-2987.
- [22]. Tong, L., Perez, S., Goncalves, C. (2011). Kinetic and mechanistic studies of the photolysis of metronidazole in simulated aqueous environmental matrices using a mass spectrometric approach. *Anal. Bioanal. Chem.*, 399, 421-428.
- [23]. Cronly, M., Behan, P., Foley, B., Malone, E., Regan, L. (2009). Development and validation of a rapid method for the determination and confirmation of 10 nitroimidazoles in animal plasma using liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 877, 1494-1500.
- [24]. Costanzo, S.D., Murby, J., Bates, J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar. Pollut. Bul.*, 51, 218-223.
- [25]. Kotzerke, A., Hammesfahr, U., Kleineidam, K., Lamshoft, M., Thiele-Bruhn, S., Schloter, M., Wilke, B.M. (2011). Influence of difloxacin-contaminated manure on microbial community structure and function in soils. *Biol. Fertil. Soils*, 47, 177-186.
- [26]. Ammar, H.B., Brahim, M.B., Abdelhédi, R., Samet, Y. (2016). Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation. *Separation and Purification Technology*, 157, 9-16.
- [27]. Mshana, S. E., Matee, M., Rweyemamu, M. (2013). Antimicrobial resistance in human and animal pathogens in Zambia, Democratic Republic of Congo, Mozambique and Tanzania: an urgent need of a sustainable surveillance system. *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.* 12, 28.
- [28]. Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. *Chemosphere*, 75, 417-434.
- [29]. Mutiyar, P. K., Mittal, A. K. (2014). Occurrences and fate of selected human antibiotics in influents and effluents of sewage treatment plant and effluent-receiving river Yamuna in Delhi (India). *Environ. Monit. Assess.*, 186, 541-557.
- [30]. Li, B., Zhang, T., Xu, Z., Fang, H. H. (2009). Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 645, 64-72.
- [31]. Martinez, J. L. (2009). Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental Pollution*, 157, 2893-2902.
- [32]. Khachatourians, G. G. (1998). Agricultural use of antibiotics and the evolution and transfer of antibiotic-resistant bacteria. *CMAJ*, 159, 1129-1136.
- [33]. Negreanu, Y., Pasternak, Z., Jurkevitch, E., Cytryn, E. (2012). Impact of treated wastewater irrigation on antibiotic resistance in agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 4800-4808.
- [34]. Gullberg, E., Cao, S., Berg, O. G., Ilback, C., Sandegren, L., Hughes, D., Andersson, D.I. (2011). Selection of resistant bacteria at very low antibiotic concentrations. *PLoS Pathog.* 7.
- [35]. Marshall, B. M., Levy, S. B. (2011). Food Animals and Antimicrobials: Impacts on Human Health. *Clinical Microbiology Reviews.* 24(4), 718-33.
- [36]. Van Boeckel, T. P., Brower, C., Gilbert, M., Grenfell, B. T., Levin, S. Robinson, T. P., et al. (2015). Global Trends in Antimicrobial Use in Food Animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 5649-5654.
- [37]. Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65, 725-759.
- [38]. Lansky, P., & Halling-Sorensen, B. (1997). The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms. *Chemosphere*, 35, 2553-2561.
- [39]. Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and Removal of Pharmaceuticals Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicol. Lett.*, 131, 5-17.
- [40]. Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. *Chemosphere*, 75, 435-441.

- [41]. Aminov, R. I., Mackie, R. I. (2007). Evolution and ecology of antibiotic resistance genes. *FEMS Microbiol. Lett.*, 271, 147–161.
- [42]. Rahman, M., Nonaka, L., Tago, R., & Suzuki, S. (2008). Occurrence of two genotypes of tetracycline (TC) resistance gene tet(M) in the TC-resistant bacteria in marine sediments of Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5055-5061.
- [43]. Center for Disease Dynamics, Economics & Policy. (2015). State of the World's Antibiotics. CDDEP: Washington, D.C.
- [44]. Palumbi, S. R. (2001). Humans as the world's greatest evolutionary force. *Science.*, 293, 1786-1790.
- [45]. Usta, A. (2012). *Topraktan antibiyotik üreten bacillus sp.'lerin taranması, antibiyotik üretimi üzerine bazı parametrelerin etkisi ve sporulasyonla ilişkisinin belirlenmesi*. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- [46]. Tısoğlu, S. (2016). *Ampisilin ve sülfadiazin antibiyotiklerinin bor doplanmış elmas elektrotlar kullanılarak kesikli sistemde elektrokimyasal yöntemle degradasyonu*. Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [47]. Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V. (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere*, 40, 701–710.
- [48]. Dantas, R.F., Rossiter, O., Teixeira, A. K. R., Simoes, A. S. M., Da Silva, V. L. (2010). Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chem. Eng.J.*, 158, 143–147.
- [49]. Vulliet, E., Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environ. Pollut.*, 159, 2929–2934.
- [50]. Mandal, B., Halder, K. K., Dey, S. K., Bhoumik, M., Debnath, M. C., Ghosh, L. K. (2009). Development and physical characterization of chloramphenicol loaded biodegradable nanoparticles for prolonged release. *Pharmazie*, 64, 445-449.
- [51]. Pavelic, Z., Skalko-Basnet, N., Jalsenjak, I. (2004). Liposomal gel with chloramphenicol: Characterisation and in vitro release. *Acta Pharmaceut.*, 54, 319-330.
- [52]. Reise, M., Wyrwa, R., Müller, U., Zylinski, M., Völpel, A., Schnabelrauch, M., Berg, A., Jandt, K. D., Watts, D. C., Sigusch, B. W. (2012). Release of metronidazole from electrospun poly(L-lactide-co-D/L-lactide) fibers for local periodontitis treatment. *Dent. Mater.*, 28, 179-188.
- [53]. Liang, B., Cheng, H. Y., Kong, D. Y., Gao, S. H., Sun, F., Cui, D., Kong, F. Y., Zhou, A. J., Liu, W. Z., Ren, N.Q., Wu, W. M., Wang, A.J., Lee, D.J. (2013). Accelerated reduction of chlorinated nitroaromatic antibiotic chloramphenicol by biocathode. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 5353-5361.
- [54]. Nie, M., Yan, C., Li, M., Wang, X., Bi, W., Dong, W. (2015). Degradation of chloramphenicol by persulfate activated by Fe²⁺ and zerovalent iron. *Chemical Engineering Journal*, 279, 507–515.
- [55]. Huang, J. F., Zhang, H. J., Feng, Y. Q. (2006). Chloramphenicol extraction from honey, milk, and eggs using polymer monolith microextraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry determination. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 9279-9286.
- [56]. Vass, M., Hruska, K., Franek, M. (2008). Nitrofurantoin antibiotics: a review on the application, prohibition and residual analysis. *Vet. Med. Czech*, 53 (9), 469-500.
- [57]. Daughton, C. G., Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ Health Persp*, 107, 907–938.
- [58]. Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.*, 225 (1-2), 109–118.
- [59]. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2009c). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res*, 43, 363 – 380.
- [60]. Jiang, L., Hu, X., Yin, D.Q., Zhang, H.C., Yu, Z.Y. (2011). Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, 82 (6), 822-828.
- [61]. Glaze, W.H. (1987). Drinking-water treatment with ozon. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230.
- [62]. Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., Rodrigo, M.A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195, 93-99.

- [63]. Wang, S. B. (2008). A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes Pigments*, 76, 714–720.
- [64]. Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* 65, 899–910.
- [65]. Janzen, E. G., Kotake, Y., Hinton, R. D. (1992). Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps. *Free Radic. Biol. Med.*, 12, 169-173.
- [66]. Brillias, E., Sires, I., Oturan M.A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev.*, 109, 6570–6631.
- [67]. Brillias, E., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M. (2006). Degradation of organic contaminants by Advanced Electrochemical Oxidation Methods. *Port. Electrochim. Acta*, 24, 159-189.
- [68]. Brillias, E., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F. (2008). Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a BDD anode and electrogenerated H₂O₂ with Fe(II) and UVA light as catalysts. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26, 15-46.
- [69]. Oturan, M.A., Pinson, J., Deprez, D. ve Terlain, B. (1992). Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated hydroxyl radicals. *New J. Chem.*, 16, 705- 710.
- [70]. Fokedey, E. ve Lierde, A.V. (2002). Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Water Research*, 36, 4169-4175.
- [71]. Kaplan, F. (2007). *Zeytin karasuyundaki toksik fenolik bileşiklerin farklı karbon elektrotlar kullanılarak elektrofenton yöntemi ile parçalanmaları*. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [72]. Özcan, A. (2010). *Organik kirletici içeren atıksuların elektro-fenton yöntemiyle arıtılması*. Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [73]. Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. ve Karvouni, G. (1997). Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, 61, 163-170.
- [74]. Tzedakis, T., Savall, A., Clifton, M. J. (1989). The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous processes. *J. Appl. Electrochem.*, 19(6), 911-921.
- [75]. Brillias, E., Bastida, R. M., Llosa, E., Casado, J. (1995). Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE O₂-Fed Cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1733-1741.
- [76]. Harrington, T., Pletcher, D. (1999). The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at Gas Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2983-2989.
- [77]. Oturan, M. A., Pinson, J., Oturan, N., Deprez, D. (1999). Hydroxylation of aromatic drugs by the electro-Fenton method. Formation and identification of the metabolites of Riluzole. *New J. Chem.*, 23, 793-794.
- [78]. Wang, A., Qu, J., Ru, J., Liu, H., Ge, J. (2005). Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments.*, 65, 227-233.
- [79]. Ponce de Leon, C., Pletcher, D. (1995). Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. *J. Appl. Electrochem.*, 25, 307-314.
- [80] Özcan, A., Sahin, Y., Koparal, A. S., Oturan, M. A. (2008). Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *J. Electroanal. Chem.*, 616, 71-78.
- [81]. Fu, J., Zhang, X., Lei, L. (2007). Fe-modified multi-walled carbon nanotube electrode for production of hydrogen peroxide. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 23, 1157-1162.
- [82]. Daneshvar N., Aber S., Vatanpour V., Rasoulifard M.H. (2008). Electro-Fenton treatment of dye solution containing orange II: influence of operational parameters. *J Electroanal Chem* 615, 165–174.
- [83]. Panizza, M., Cerisola, G. (2009). Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Research*. 43, 339-344.

- [84]. Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1-15.
- [85]. Panizza, M., Cerisola, G. (2001). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Res.*, 35, 3987-3992.
- [86]. Perez, M., Torrades, F., Garcia-Hortal, J.A., Domenech, X., Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions, *Appl. Catal., B*, 36, 63-74.
- [87]. Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2004). Decolourisation of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes Pigm.*, 63, 315-321.
- [88]. Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., Barton, G. (2007). Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Sep. Purif. Technol.*, 573, 380-387.
- [89]. Shemer, H., Kunukcu, Y.K., Linden, K.G. (2006). Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 63, 269-276.
- [90]. Nie, M., Yang, Y., Zhang, Z., Yan, C., Wang, X., Li, H., Dong, W. (2014). Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution. *Chem. Engineer. J.*, 246, 373-382.
- [91]. Kong, D., Liang, B., Yun, H., Cheng, H., Ma, J., Cui, M., Wang, A., Ren, N. (2015). Cathodic degradation of antibiotics: Characterization and pathway analysis. *Water Res.*, 72, 281-292.
- [92]. Koyuncu, G. (2012). *Sulu çözeltilerde amoksisilin ve safalotin antibiyotiklerinin ileri oksidasyon teknikleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması*. Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [93]. Moreira, F.C., Garcia-Segura, S., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P. (2014). Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode. *Appl. Catal. B: Environ.*, 160, 492-505.
- [94]. Yahya, M.S., Oturan, N., Kacemi, K.E., Karbane, M.E., Aravindakumar, C.T., Oturan, M.A. (2014). Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: kinetics and oxidation products. *Chemosphere*, 117, 447-454.
- [95]. Dirany, A., Sires, I., Oturan, N., Oturan, M.A. (2010). Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, 81, 594-602.
- [96]. Mansour, D., Fourcade, F., Soutrel, I., Hauchard, D., Bellakhal, N., Amrane, A. (2015). *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, 0, 1-10.
- [97]. Gözmen, B. (2011). Applications of Response Surface Analysis to the Photocatalytic Mineralization of Acetaminophen Over Silver Deposited TiO₂ with Periodate. *Environ. Progress Sustainable Energy*, 31, 296-305.
- [98]. Li, J., Zhao, W., Guo, Y., Wei, Z., Han, M., He, H., Yang, S., Sun, C. (2015). Facile synthesis and high activity of novel BiVO₄/FeVO₄ heterojunction photocatalyst for degradation of metronidazole. *Applied Surface Science*, 351, 270-279.
- [99]. Fang, Z., Chen, J., Qiu, X., Cheng, W., Zhu, L. (2011). Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination*, 268, 60-67.
- [100]. Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. (2005). *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, England.
- [101]. Lancaster, M. (2002). *Green Chemistry: An Introductory Text*. UK, Lancaster.
- [102]. Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., Geim, A.K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 102, 10451-10453.
- [103]. Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.*, 8, 902-907.
- [104]. Rao, C.N.R., Sood, A.K., Voggu, R., Subrahmanyam, K.S. (2010). Some novel attributes of graphene. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 572-580.
- [105]. Hummers, W.S., Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339.

- [106]. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. and Ruoff, R.S. (2009). The chemistry of graphene oxide, *Chem.Soc.Rev.*, 39, 228-240.
- [107]. Wua, Z.S., Zhoua, G., Yina , L.C., Rena , W., Lia , F., Chenga, H.M. (2011). Graphene metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1, 107-131.
- [108]. Yang, X.Y., Zhang,X.Y., Ma, Y.F.,Huang,Y., Wang,Y.S., Chen, Y.S. (2009). Superparamagnetic grapheneoxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybridfor controlled targeteddrugcarriers, *J.Mater.Chem.19*, 2710-2714.
- [109]. Zeng, T., Zhang, X.L., Ma, Y.R., Niu, H.-Y., Cai, Y.Q. (2012). A novel Fe₃O₄-graphene-Au multifunctional nanocomposite: green synthesis and catalytic application. *J. Mater. Chem.*, 22, 18658-18663.
- [110]. Zubir, N.A., Yacou, C., Motuzas, J., Zhang, X., Diniz daCosta, J.C. (2014). Structural and functional investigation of grapheneoxide-Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. *Sci.Rep.4*, 4594.
- [111]. Miao, H., Li, J., Lin, Y., Liu, X., Zhang, Q., Fu, J. (2011). Characterization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by transformation of α -FeOOH. *Chin. Sci. Bull.*, 56, 2383-2388.
- [112]. Zhu, Y., Jiang, F.Y., Chen, K., Kang, F., Tang, Z.K. (2011). Size-controlled synthesis of monodisperse superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *J. Alloy. Compd.*, 509, 8549-8553.
- [113]. Tadic', M., C'itakovic', N., Panjan, M., Stojanovic', Z., Markovic', D., Spasojevic', V. (2011). Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles. *J. Alloy. Compd.* 509, 7639-7644.
- [114]. Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S., Sen, T. (2011). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63, 24-46.
- [115]. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L.V., Muller, R.N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.*, 108, 2064-2110.
- [116]. Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G.X., Liu, Z.F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: areview. *Sci. Total Environ.*, 424, 1-10.
- [117]. Zhang, S., Zhao, X., Niu, H., Shi, Y., Cai, Y., Jiang, G. (2009). Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and anilinecompounds. *J. Hazard. Mater.*, 167, 560-566.
- [118]. El-Mahdy G.A., Atta A.M., Al-Lohedan H.A. (2014). Synthesis and characterizations of Fe₃O₄ nanogel composite for enhancement of the corrosion resistance of steel in HCl solutions. *J Taiwan Inst Chem.*, 45, 1947-1953 .
- [119]. Rahman O., Ahmad S. (2014). Physico-mechanical and electrochemical corrosion behavior of soy alkyd/Fe₃O₄nanocomposite coatings. *RSC Adv.*, 4, 14936-14947 .
- [120]. Tayyebi, A., Outokesh, M., Moradi, S., Doram, A. (2015).Synthesis and characterization of ultrasound assisted "grapheneoxide-magnetite" hybrid, and investigation of its adsorptionproperties for Sr(II) and Co(II) ions. *Applied Surface Science*, 353, 350-362.
- [121]. Ai, L., Zhang, C., Chen, Z. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *J. Hazard. Mat.*, 192, 1515-1524.
- [122]. Zhao, H., Wang, Y., Wang, Y., Cao, T., Zhao, G. (2012). Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel Fe₃O₄@Fe₂O₃/activated carbon aerogel cathode: High activity, wide pH range and catalytic mechanism. *Appl. Catal. B: Environ.*, 125, 120-127.
- [123]. Fang, Y.J., Xiao, L.F., Qian, J.F., Ai, X.P., Yang, H.X., Cao, Y.L. (2014). Mesoporous Amorphous FePO₄ Nanospheres as High-Performance Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Nano Lett.*, 14, 3539-3543.
- [124]. Lin, R.H., Ding, Y.J., Gong, L.F., Dong, W.D., Wang, J.H., Zhang, T., Catal, J. (2010). 272, 65-73.
- [125]. Guo, S., Zhang, G., Yu, J.C. (2015). Enhanced photo-Fenton degradation of rhodamine B using graphene oxide-amorphous FePO₄ as effective and stable heterogeneous catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 460-466.

- [126]. Pignatello J., Oliveros, E., Mackay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 36, 1–84.
- [127]. Batista, A.P.S., Nogueira, R.F.P. (2012). Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group. *J Photochem. Photobiology A: Chem.*, 232, 8–13.
- [128]. Dias, I.N., Souza, B.S., Pereira, J.H.O.S., Moreira, F.C., Dezotti, M., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P. (2014). Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chem. Engineer. J.*, 247, 302–313.
- [129]. Stumm, W., Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, John Wiley & Sons Inc, New York.
- [130]. Brillas, E., Garcia-Segura, S., Skoumal, M., Arias, C. (2010). Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 79, 605–612.
- [131]. Moreira, F.C., Boaventura, Rui A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P. (2015). Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)–carboxylate complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 34–44.
- [132]. Møller, C.C., Weisser, J. J., Msigala, S., Mdegela, R., Jørgensen, S.E., Styrihave B. (2016). Modelling antibiotics transport in a waste stabilization pond system in Tanzania. *Ecological Modelling*, 319, 137–146.
- [133]. Czech, B., Rubinowska, K. (2013). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water. *Adsorption*, 19, 619–630.
- [134]. Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C., and Shi, G., (2008). Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 18, 5856–5857.
- [135]. Metin, Ö., Kayhan, E., Özkar, S., Schneider J.J. (2012). Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 8161–8169.
- [136]. Paredes, J., Villar-Rodil, S., Martinez-Alonso, A., and Tascon, J. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24, 19, 10560–10564.
- [137] Guo, H., Wang, X., Qian, Q., Wang, F. and Xia, X., (2009). A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3 (9), 2653–2659.
- [138]. Yang, K., Peng, H.B., Wen, Y.H., Li, N. (2010). Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 256, 3093–3097.
- [139]. Yang, B., Tian, Z., Zhang, L., Guo, Y., Yan, S. (2015). Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zerovalent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/reduced graphene oxide. *J Water Process Eng.* 5, 101–111.
- [140]. Zhang, F.J., Xie, F.Z., Zhu, S.F., Liu, J., Zhang, J., Mei, S.G.F., Zhao, W. (2013). A novel photofunctional g-C₃N₄/Ag₃PO₄ bulk heterojunction for decolorization of Rh. B, *Chem. Eng. J.* 228, 435–441.
- [141]. Jiang, D., Zhu, J., Chen, M., Xie, J. (2014). Highly efficient heterojunction photocatalyst based on nanoporous g-C₃N₄ sheets modified by Ag₃PO₄ nanoparticles: synthesis and enhanced photocatalytic activity. *J. Colloid Interf. Sci.*, 417, 115–120.
- [142]. Mousavi, M., Habibi-Yangjeh, A., Abitorabi, M. (2016). Fabrication of novel magnetically separable nanocomposites using graphitic carbon nitride, silver phosphate and silver chloride and their applications in photocatalytic removal of different pollutants using visible-light irradiation. *J. Colloid and Interface Sci.* 480, 218–231.
- [143]. Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.-M., (2010). Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48, 4466–4474.

[144]. Du Q., Zheng M., Zhang L., Wang Y., Chen J., Xue L., Dai W., Ji G., Cao J., (2010). Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors. *Electrochimica Acta*, 55, 3897-3903.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Fatma KIRMA

Doğum Tarihi : 04.11.1992

E-mail : fatma_kirma@hotmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Çukurova Üniversitesi	2010-2014
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2014-

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. I. International Mediterranean Science And Engineering Congress, Removal of Metronidazole (MNZ) by Electro-Fenton Process with Fe(II) Ions, Fe: Oxalate Complex and Grapheneoxide-FePO₄.

2. II. International Water And Health Congress, Degradation Of Chloramphenicol (CAP) by Electro-Fenton Process Using Graphene Oxide-Amorphous (FePO₄) and Graphene Oxide-Magnetite (Fe₃O₄) As Stable Heterogeneous Catalysts.