



ELEKTRO FENTON YÖNTEMİ İÇİN KARBON KEÇE TEMELLİ ELEKTROT GELİŞTİRME

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURCU AYDIN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
HAZİRAN - 2025**

ELEKTRO FENTON YÖNTEMİ İÇİN KARBON KEÇE TEMELLİ ELEKTROT GELİŞTİRME

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURCU AYDIN
ORCID ID: 0009-0008-0887-0277

MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN VE JÜRİ ÜYELERİ

DANIŞMAN	: PROF. DR. BELGİN GÖZMEN SÖNMEZ (ORCID: 0000-0002-1751-8960)
JÜRİ ÜYESİ	: DOÇ. DR. ÖZKAN GÖRMEZ
JÜRİ ÜYESİ	: DR. ÖĞR. ÜYESİ YASİN ÖZAY

MERSİN
HAZİRAN - 2025

ÖZET

ELEKTRO FENTON YÖNTEMİ İÇİN KARBON KEÇE TEMELLİ ELEKTROT GELİŞTİRME

Bu çalışmada, gıda ve kozmetik alanında oldukça yaygın kullanım alanına sahip olan sentetik vanilin maddesinin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda kullanılabilecek yeni tip elektrotlar geliştirilerek etkinlikleri incelenmiştir. Öncelikle homojen elektro-Fenton metodunun aktivitesini belirlemek amacıyla karbon keçe (CF) katot / Platin anot çifti ile pH 3 de farklı akım değerlerinde vanilin oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Uygulanan akım değerindeki artış ile vanilin oksidasyonunun yavaşladığı gözlenmiş ve çalışılan akım aralığında en etkili akım değeri 50 mA olarak belirlenmiştir. Solvotermal yöntem kullanılarak CF elektrot yüzeyine kobalt ferrit (CoFe_2O_4) yüklenerek heterojen elektro-Fenton yönteminde kullanılmak üzere $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ elektrodu geliştirilmiştir. Vanilin sulu çözeltisinin pH ayarlaması yapılmadan pH 6 da farklı akım değerlerinde oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar CF ile benzer şekilde vanilin için en etkili oksidasyon ve mineralizasyonun 50 mA sabit akımda elde edildiği belirlenmiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinde $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ elektrodu kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarında ise en etkili oksidasyon ve mineralizasyon değerlerinin, en fazla $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ çevriminin gerçekleştiği pH 3 de elde edildiği, artan pH değerlerine bağlı verimde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Vanilin sulu çözeltisinin pH 6 da heterojen elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda farklı radikal yakalayıcıları kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyonunda, hidroksil ve süperoksit anyon radikallerinin (hidroperoksil radikali) önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Hidrotermal yöntem ile karbon keçe üzerine molibden sülfür yüklenerek $\text{MoS}_2@\text{CF}$ elektrodu sentezlenmiş ve karbon keçe katot ile kıyaslandığında $\text{MoS}_2@\text{CF}$ katot ile pH 3 de daha yüksek vanilin mineralizasyonuna ulaşılmıştır. Vanilin oksidasyonunda oluşan ara ürünler belirlenerek olası bir bozunma mekanizması önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanilin, Elektro-Fenton, Kobalt ferrik, Molibden sülfür, Mineralizasyon.

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

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF CARBON FELT BASED ELECTRODE FOR ELECTRO FENTON METHOD

In this study, new types of electrodes that can be used in the oxidation of synthetic vanillin, which is widely used in the food and cosmetics field, were developed and their activities were investigated. First of all, in order to determine the activity of the homogeneous electro-Fenton method, vanillin oxidation was carried out with carbon felt (CF) cathode / platinum anode pair at pH 3 at different current values. It was observed that vanillin oxidation slowed down with the increase in the applied current value and the most effective current value in the studied current range was determined as 50 mA. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ electrode was synthesized for use in the heterogeneous electro-Fenton method by loading cobalt ferrite (CoFe_2O_4) onto the CF electrode surface using the solvothermal method. Oxidation of vanillin aqueous solution was carried out at different current values at pH 6 without pH adjustment. The obtained results showed that the most effective oxidation and mineralization for vanillin was obtained at 50 mA constant current, similar to CF. In the studies carried out using $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ electrode at different initial pH values, it was observed that the most effective oxidation and mineralization values were obtained at pH 3, where the most $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cycle occurred, and that there was a decrease in efficiency due to increasing pH values. It was determined that hydroxyl and superoxide anion radicals (hydroperoxyl radical) played an important role in the oxidation of vanillin aqueous solution at pH 6 by heterogeneous electro-Fenton method using different radical scavengers. $\text{MoS}_2@\text{CF}$ electrode was synthesized by loading molybdenum sulfide onto CF by hydrothermal method and higher vanillin mineralization was achieved at pH 3 with $\text{MoS}_2@\text{CF}$ cathode compared to carbon felt cathode. A possible degradation pathway was suggested by determining the intermediate products formed during vanillin oxidation.

Keywords: Vanillin, Electro-Fenton, Cobalt ferric, Molybdenum sulphide, Mineralization.

Advisor: Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ, Department of Chemistry, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürem boyunca bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, anlayış ve hoşgörüsü ile beni destekleyen değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ'e,

Laboratuvar çalışmalarım süresince yanımda olan, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen gerek anlayışı gerek birebir ilgisiyle her zaman yanımda varlığını hissettiğim ve beni destekleyen değerli hocam Doç. Dr. Özkan GÖRMEZ'e,

Yüksek Lisans tez çalışmam süresince cihazlardaki teknik sorunlarda yardımlarını esirgemeyen değerli Barış SAÇLI'ya

Beni hep destekleyen, yalnız bırakmayan ve tez çalışmam sürecince yardımlarını benden esirgemeyen, fikir ve destekleriyle yanımda olan değerli arkadaşım Atakan DOĞUDATEKGEZENER'e,

Tüm hayatım boyunca her durumda maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden esirgemeyen, kıymetli annem İlknur AYDIN'a, çok sevdiğim babam Soner AYDIN'a ve sevgili ağabeyim Hüseyin AYDIN'a,

En içten duygularıyla çok teşekkür ederim, iyi ki varsınız.

Bu tez çalışması, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2023-1-TP2-4902 numaralı proje ile desteklenmiştir

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Su Kirliliği	3
2.1.1. Atık Sudaki Kirletici Sınıfları	3
2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri	4
2.2.1. Fenton Reaktifleri ve Fenton Prosesi	5
2.2.2. Ozonlama Prosesleri	7
2.2.3. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri	8
2.2.4. Kavitasyona / Sonolize Dayalı Prosesler	9
2.3. Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri	10
2.3.1. Elektrokimyasal Oksidasyon ve Anodik Oksidasyon Prosesi	12
2.3.1.1. Anodik Oksidasyon Yöntemi	12
2.3.1.2. Elektroüretilmiş Hidrojen Peroksit ile Anodik Oksidasyon Prosesi	14
2.3.2. Elektro Fenton Prosesi	15
2.3.2.1. Elektro Fenton Yöntemini Etkileyen Faktörler	16
2.3.2.2. Fotoelektro Fenton Prosesi	18
2.3.2.3. Heterojen Elektro Fenton Prosesi	18
2.4. Kobalt Ferrit Yapısı	19
2.5. Molibden Sülfür Yapısı	20
2.6. İleri Oksidasyon Proseslerinde Reaktif Türler	21
2.7. Vanilin	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Kullanılan Cihaz ve Gereçler	25
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Elektrotlar	25
3.1.3. Vanilin	25
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Karbon Keçe Elektrodun Yüzey Aktivasyonu	27
3.2.2. Karbon Keçe Elektroda Molibden Sülfür Yüklenmesi	27
3.2.3. Karbon Keçe Elektroda Kobalt Ferrit Yüklenmesi	27
3.2.4. Kobalt Ferrit ve Molibden Sülfür Karakterizasyonu	28
3.2.4.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi	28
3.2.4.2. X-Işını Difraksiyonu Analizi	28
3.2.5. Homojen ve Heterojen Elektro-Fenton Deneyleri	28
3.2.6. Elektro-Fenton Yönteminde Numune Analizleri	28
3.2.6.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Analizleri	28
3.2.6.2. Toplam Organik Karbon Analizleri	29
3.2.6.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi ile Metal İyon Analizi	29
3.2.6.4. Sıvı Kromatografisi / Kütle Spektrometrisi ile Oksidasyon Ürünlerinin Belirlenmesi	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	31
4.1. Modifiye Karbon Keçe Elektrotların Karakterizasyonu	31
4.1.1. Kobalt Ferrit Yüklenmiş Karbon Keçe Elektrodun Karakterizasyonu	31

	Sayfa
4.1.2. Molibden Disülfür Yükl�nmiř Karbon Keçe Elektrodun Karakterizasyonu	33
4.2. Elektro-Fenton Deneyleri	35
4.2.1. Karbon Keçe Elektrot ile Vanilin Oksidasyonu	35
4.2.2. CoFe ₂ O ₄ @Karbon Keçe Elektrot ile Vanilin Oksidasyonunda Akımın Etkisi	36
4.2.3. CoFe ₂ O ₄ @Karbon Keçe Elektrot ile Vanilin Oksidasyonunda pH'nın Etkisi	39
4.2.4. CoFe ₂ O ₄ @Karbon Keçe Elektrot ile Vanilin Oksidasyonunda Radikal Etkisi	42
4.2.5. MoS ₂ @CF Elektrot ile Vanilin Oksidasyonu	43
4.2.6. Heterojen Elektro-Fenton Yöntemi ile Vanilin Mineralizasyonu	44
4.2.7. Mineralizasyon Akım Verimliliği	46
4.2.8. �zeltiye Sızan Metal İyonları	47
4.2.9. Vanilin Bozunma Mekanizması	47
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
�ZGEMİř	77

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. AO'da kullanılan çeşitli anot malzemelerinde O ₂ oluşumu potansiyeli	12
Tablo 2.2. Reaktif türler ve özellikleri	21
Tablo 2.3. Hidroksil radikali ile reaksiyona girebilecek türlerin hız sabitleri	22
Tablo 3.1. Vanilinin kimyasal ve fiziksel özellikleri	26
Tablo 4.1. Karbon keçe katot ile farklı akımlarda hız sabiti değerleri.	36
Tablo 4.2. CoFe ₂ O ₄ @CF katot ile farklı akımlarda hız sabiti değerleri.	37
Tablo 4.3. CF ve CoFe ₂ O ₄ @CF katot ile farklı pH değerlerinde hız sabiti değerleri.	40
Tablo 4.4. Fe ³⁺ /Fe ²⁺ çevriminin pH ile değişimi	41
Tablo 4.5. CoFe ₂ O ₄ @CF katot ile farklı radikal yakalayıcılar varlığında hız sabiti değerleri.	43
Tablo 4.6. MoS ₂ @CF katot ile farklı akım değerlerinde hız sabiti değerleri	43
Tablo 4.7. Mineralizasyon akım verimliliği değerleri	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Geleneksel ve gelişmiş İOP tekniklerinin sınıflandırılması	5
Şekil 2.2. (a) Toplam çözünürlük ve (b) ilgili mol kesirlerine göre Fe(II)'nin pH'a karşı çözünürlüğü.	6
Şekil 2.3. (a) Toplam çözünürlük ve (b) ilgili mol kesirlerine göre Fe(III)'nin pH'a karşı çözünürlüğü.	6
Şekil 2.4. Fotokatalitik oksidasyon prosesi	9
Şekil 2.5. Spinel ferrit yapıları birim hücre	19
Şekil 2.6. Molibden sülfür yapısı	20
Şekil 2.7. Vanilinin petrokimyasal sentezi.	23
Şekil 3.1. Vanilin kimyasal yapısı	26
Şekil 4.1. Kobalt ferrit toz yapısının XRD analizi	31
Şekil 4.2. CoFe ₂ O ₄ yüklü karbon keçe elektrodun SEM görüntüleri	32
Şekil 4.3. CoFe ₂ O ₄ toz yapısının EDS spektrumu.	33
Şekil 4.4. MoS ₂ toz yapısının XRD analizi	33
Şekil 4.5. MoS ₂ yüklü karbon keçe elektrodun SEM görüntüleri	34
Şekil 4.6. MoS ₂ toz yapısının EDS spektrumu.	34
Şekil 4.7. Elektro-Fenton yöntemi ve karbon keçe katot ile farklı akım değerlerinde vanilin bozunması (a) ve kinetiği (b).	36
Şekil 4.8. Elektro-Fenton yöntemi ve CoFe ₂ O ₄ @CF katot ile farklı akım değerlerinde vanilin bozunması (a) ve kinetiği (b).	37
Şekil 4.9. Elektro-Fenton yöntemi ve karbon keçe ve CoFe ₂ O ₄ @CF katot ile farklı pH değerlerinde vanilin bozunması (a) ve kinetiği (b).	40
Şekil 4.10. CoFe ₂ O ₄ @CF katot ile pH 3 de 5 tekrar kullanım sonuçları	41
Şekil 4.11. CoFe ₂ O ₄ @CF katot ile vanilin bozunmasında radikal etkisi (a) ve kinetiği (b).	42
Şekil 4.12. Elektro-Fenton yöntemi ve MoS ₂ @CF katot ile farklı akım değerlerinde vanilin bozunması (a) ve kinetiği (b).	43
Şekil 4.13. Elektro-Fenton yöntemi ve CF katot ile farklı akım değerlerinde vanilin mineralizasyonu.	44
Şekil 4.14. CoFe ₂ O ₄ @CF katot pH 3 (a) ve pH 6 (b) da akımın vanilin mineralizasyonuna etkisi.	45
Şekil 4.15. MoS ₂ @CF katot ile farklı akım değerlerinde vanilin mineralizasyonu.	46
Şekil 4.16. Vanilin ve bozunma ürünlerine ait HPLC kromatogramları	48
Şekil 4.17. Vanilin için önerilen bozunma mekanizması	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simgesi	Tanım
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EİOP	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri
EF	Elektro-Fenton
EG	Etilen Glikol
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
PEG	Polietilen Glikol
PVP	Polivinilpirolidon
ROS	Reaktif Oksijen Türlerinin

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme sonucu çok sayıda kimyasal maddenin üretimi ve tüketimi gerçekleşmektedir. Zirai pestisitler, tekstil boyar maddeleri, kişisel bakım ürünleri ve farmakolojik ilaçların karıştığı atık sular etkin şekilde arıtılmadıkları zaman yer üstü ve yer altı sularına karışarak su kütlelerini önemli derecede kirletmeye devam etmektedir (Azuma vd., 2019; Carles vd., 2022; Yu vd., 2022). Atık sulardaki zengin çeşitlilik gösteren organik ve inorganik kirleticiler güçlü biyolojik toksisite gösterebilmektedir. Karmaşık yapıları nedeniyle bazı organik kirleticilerin etkili bir şekilde parçalanması zor olabilir (Ooi vd., 2018; Yu vd., 2022). Atık su arıtımı, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) gibi geleneksel su kalite göstergelerine göre arıtım yöntemleri öncesi ve sonrası takip edilerek uygun değerlere ulaştığında çeşitli alıcı ortamlara deşarjı gerçekleştirilmektedir (Li vd., 2022; Li vd., 2023).

Kirletici türlerinden bazıları dirençlidir ve geleneksel biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılması zordur. Bu tür refrakter kirleticiler bulundukları ortamda çok düşük derişimlerde olsalar bile yüksek toksisite gösterebilmektedir (La Merrill vd., 2020; Kumar vd., 2022; Mohammadi vd., 2022). Geleneksel atık su arıtım yöntemlerinde kullanılan fiziksel adsorpsiyon, biyolojik arıtma ve kimyasal oksidasyon yöntemlerinin etkinliğinin düşük olması, ciddi ikincil kirlilik oluşturmaları (nitro ve halojenli yan ürünler), ileri oksidasyon proseslerine (İOP) olan ilgide artışa neden olmuştur (Xie vd., 2021; Dong vd., 2022; Lim vd., 2022; Rayaroth vd., 2022).

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), reaktif oksijen türlerinin (ROS) yerinde üretimine olanak sağlayan, toksik, refrakter ve zararlı kirleticileri toksik olmayan veya düşük toksisiteye sahip bozunma ürünlerine dönüştürebilen en verimli atık su arıtma teknolojileridir (Li vd., 2019; Zhou vd., 2019; Fedorov vd., 2022; Yu vd., 2022b). Reaktif oksijen türleri radikal olan ya da olmayan yapılar olabilir, bu yapılar arasında en önemlileri hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) ve sülfat radikalıdır ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). Çünkü, radikal yapılar oldukça reaktif türler olup seçici olmadan tüm organik yapılarla reaksiyona girme eğilimi gösterirler (Wang vd., 2020; Xi vd., 2023). Radikal olmayan singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) diğer önemli bir türdür ve katalitik ozonlama, fotokataliz ve persülfat aktivasyonu gibi İOP sürecinde üretilebilir (Xi vd., 2023). Singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) düşük redoks potansiyeline (0,81 V / NHE) sahip olmasına rağmen, uzun ömrü (yaklaşık 2–4 μs), suda yüksek konsantrasyonu (10^{-14} - 10^{-11} M) nedeniyle kirleticilerin gideriminde aktif rol oynar (Barrios vd., 2021).

İleri oksidasyon teknikleri farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Örneğin fotokimyasal olan ve olmayan İOP'leri olarak gruplandırılabilir gibi, homojen ve heterojen teknikler olarak kendi içerisinde farklılık gösterebilmektedir. Başlıca İOP'ler arasında Fenton reaktiflerine (Fe^{2+} ve H_2O_2) dayalı prosesler (karanlık-Fenton, foto-Fenton, elektro-Fenton), fotokatalitik prosesler, ozon ve kombinasyonları ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, elektro- O_3 vs), sub kritik katalitik oksidasyon yöntemleri sıralanabilir.

İleri oksidasyon yöntemlerinin elektrokimyasal olarak gerçekleştirildiği gruba ise elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EİOP) olarak son otuz yılda önemli gelişmeler göstermektedir. Hidrojen peroksitin elektrokimyasal olarak yerinde üretildiği elektro-Fenton yöntemi EİOP arasında önemli bir yer tutar.

Bu çalışmada hedef kirletici olarak seçilen sentetik vanilin bileşiğinin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda karbon keçe (CF) elektrot yüzeyinde solvotermal yöntemlerle sentezlenen CoFe_2O_4 ve MoS_2 yapılarının etkileri incelendi. Hazırlanan $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile farklı akım ve pH değerlerinde vanilin degradasyonu gerçekleştirildi. Vanilin degradasyonunda etkili olan reaktif oksijen türleri belirlendi. Katot olarak $\text{MoS}_2@\text{CF}$ kullanılarak pH 3 de farklı akımlarda vanilin degradasyonu ve mineralizasyonu takip edilerek her iki elektrodun tekrar kullanılabilirlikleri incelendi. Vanilin bozunması sonucu oluşan ara ürünler LC-MS analizi ile belirlenerek bozunma mekanizması önerildi.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Su Kirliliği

Hızlı nüfus artışı, kontrolsüz sanayileşme beraberinde kuşkusuz evrensel bir problemi yani çevre kirliliğini getirmektedir. Çevre kirliliği, çeşitli bileşiklerin (gaz, sıvı veya katı) veya enerji biçimlerinin, çevrenin bunları ortadan kaldırma kapasitesini aşan bir oranda çevreye girmesi anlamına gelir. Çevre kirliliği nedeniyle, sağlık sorunları veya biyolojik çeşitliliğin kaybı gibi çok çeşitli zararlı etkiler gözlemlenebilir (Bognár vd., 2024). Doğal kaynakları oluşturan toprak, hava ve su çevre kirliliğinden eşit derecede etkilense de su kirliliğinin yarattığı etki çok daha önemlidir. İçilebilir su kaynaklarının miktarı Dünya’da alarm verirken, mevcut su kaynaklarının kirlenmesi çeşitli enfeksiyon ve hastalıklara sebep olduğu gibi sucul canlıların ölmesi, soylarının tükenmesi nedeniyle gıda kıtlığını da beraberinde getirmektedir. Birleşmiş Milletlerin 2023 tarihli raporuna göre, küresel nüfusun %26’sı içilebilir su kıtlığıyla karşı karşıya kalırken, nüfusun %46’sı yeterli şekilde yönetilen sanitasyona erişemiyor. 2050 yılına kadar 2,4 milyar insanın su kıtlığıyla karşı karşıya kalması bekleniyor. Ayrıca aşırı ve uzun süreli kuraklıklar ekosistemlere de stres uygulayarak canlılar dünyası için ciddi sonuçlar doğurmaktadır (UNESCO Report, 2023).

Dünya yüzeyinin yaklaşık % 71’ini oluşturan su, okyanuslar, denizler, nehirler ve göller şeklinde yer kaplar (Ahmad ve Azam, 2019). Görünüşte su yeryüzünde yüksek miktarda bulunsun da bunun ancak %2,5’i tatlı sudur. Bu tatlı suyun bile aslında %1’inden azı tüketime uygundur, bu suyun üçte ikisi yer altı kuyuları, buzullar ve buz tabakalarına hapsolmuş biçimde bulunur (Afolalu vd., 2022). Dünya genelinde çevre kirliliği giderek endişe verici bir boyuta ulaşırken, birçok ülke bu tehditle mücadele için çeşitli teknolojiler geliştirmeyi amaçlıyor (Ogbonna vd., 2016).

2.1.1. Atık Sudaki Kirlenici Sınıfları

Bir suya doğal olmayan yollar ile karışan maddeler suyun fiziko-kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirir. Suyun kalitesindeki bu bozunma ise suyun düzenli kullanımını etkiler ve su kirliliği kabul edilir. Katı, sıvı veya gaz kökenli olan bu maddeler, miktarlarına, potansiyel tehlikelerine ve salındıkları ortamın kırılganlığına bağlı olarak su üzerinde farklı etkilere sahiptir (Owa, 2013).

İnsan yaşam faaliyetlerinin bir yan ürünü olarak açığa çıkan evsel atık su, evlerden, çamaşırhane, pastane, restoranlar gibi ticari binalardan, kurumlardan ve benzeri tesislerden gelen kişisel atık, yemek pişirme, temizlik, çamaşır yıkama, çöp ve kişisel hijyen gibi faaliyetler sonucu oluşan maddeleri içeren kentsel atığı oluşturur (Talabi ve Kayode, 2019).

Endüstriyel veya ticari kökenli atık su ise endüstriyel ve üretim proseslerinden, tıbbi merkezlerden ve ticari süreçlerinden kaynaklanan atık sulardır. Bu sular zararlı ve biyolojik olarak parçalanmayan maddeleri içerir (El-araby vd., 2019). Bu tür atık sular içerisinde bulunan kirlenitçiler

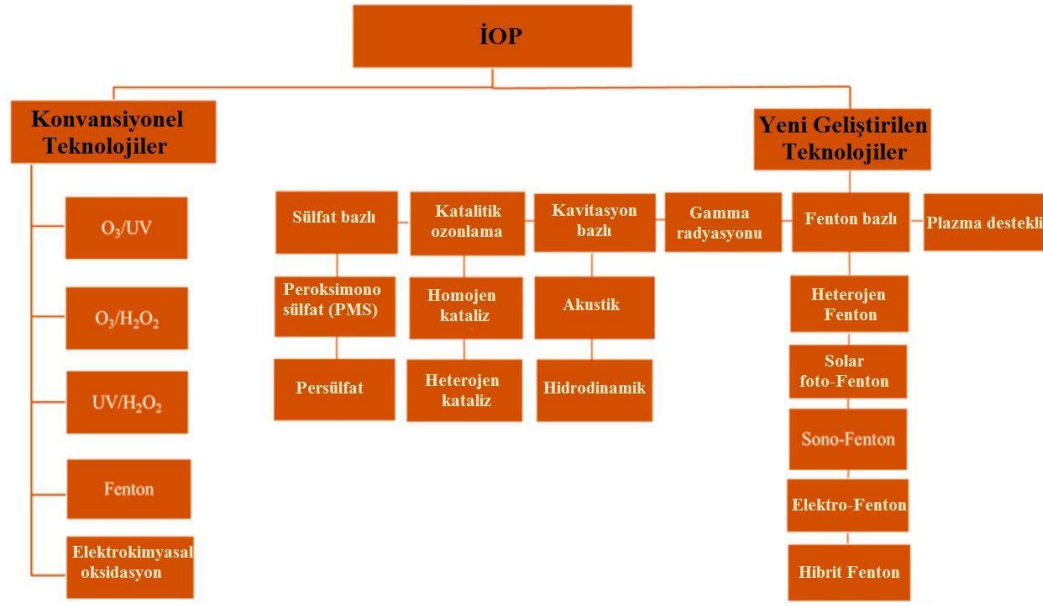
pestisitler, farmasötikler, kozmetikler, tekstil, kağıt, gıda ve kozmetikte kullanılan boyalar gibi organikler yanında, kömür madenciliğinden kaynaklanan kükürt, pestisit üretiminden kaynaklı arsenik, nitratlar, fosfatlar, kaplama ve tabaklama endüstrilerinden kaynaklanan krom önemli kirleticiler arasındadır (Afolalu vd., 2022).

Tarımsal kirlilik, çiftçilik uygulamalarında ahırlardan veya besi yeri drenajından gelen gübreden kaynaklandığı gibi zirai uygulamalarda toprağa veya bitkiye uygulanan pestisitlerin yüzey akışından veya sızıntısından kaynaklı yer altı ve yer üstü sularının kirlenmesine neden olur (Obi vd., 2016). Pestisitler biyolojik olarak parçalanmaya dirençli yapılar olduğundan nehir akışlarında birikirler ve yoğunlaşırlar, ekolojik sistemin işlev bozukluğuna ve tüm yaşam formlarının yok olmasına yol açarlar (Nagendran, 2011).

2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri ilk defa 1980'lerde içme suyu arıtımı için önerilmiş olup, su arıtımı için hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) üretimini içeren oksidasyon prosesleri olarak tanımlanmıştır. Günümüzde, İOP konsepti refrakter organik kirleticilerin oksidasyonu için güçlü oksidanların yerinde (in situ) üretildiği yöntemler olarak genişletilmiştir. Genel olarak kullanılan oksidanlar ve aktivatörlere göre üç türe ayrılabilir. Kimyasal bazlı İOP'ler arasında Fenton, persülfat aktivasyonu ve ozonlamaya dayalı yöntemler sıralanabilir. Enerji bazlı prosesler arasında ise UV ışıması, ultrason, termal, elektrokimyasal ve plazmanın enerji kaynağı olarak kullanıldığı İOP'leri yer alır (Xu vd., 2021; Lin vd., 2023).

Geçiş metal oksitleri, İOP'lerde oldukça etkili ve yaygın olarak kullanılan heterojen aktivatörler sınıfıdır ve en yaygın olanları arasında kobalt, bakır, demir ve manganez oksitler bulunur. Bunlar arasında kobalt ve bakır oksitler mükemmel aktivasyon performansı gösterir ancak su kütlelerine sızdıktan sonra yüksek biyolojik toksisite ve ekolojik riskler gösterir. Demir oksitler, bolluğu, yüksek reaktivitesi ve çevre dostu olması nedeniyle en yaygın kullanılan aktivatörlerdir. Ancak, pratik uygulamalarını sınırlayan asidik koşullar altında daha iyi katalitik aktiviteler gösterme eğilimindedirler. Manganez oksitler, yüksek katalizör aktivitesi, düşük maliyetleri, hazır bulunabilirliği ve çevre dostu olması nedeniyle İOP'lerde oldukça etkili ve yaygın olarak kullanılan heterojen aktivatörler sınıfıdır (Lin vd., 2023).



Şekil 2.1. Geleneksel ve gelişmiş İOP tekniklerinin sınıflandırılması (Priyadarshini vd., 2022)

2.2.1. Fenton Reaktifleri ve Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonu, Fenton reaktifleri olarak tanınan hidrojen peroksit (H_2O_2) ve Fe^{2+} 'nin reaksiyonu sonucu kirleticilerin bozunması için oldukça etkili hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) üretilmesine dayanan en eski İOP'dir (Fenton, 1864). Ancak, bu prosesin etkinliği Fe^{2+} , Fe^{3+} ve ferrik hidroksitlerin pH'a bağlı türleşmesine bağlıdır ve pratik uygulamalarını sınırlandıran sıkı asidik koşullar ($\text{pH} < 4$) gereklidir (Bokare ve Choi, 2014).

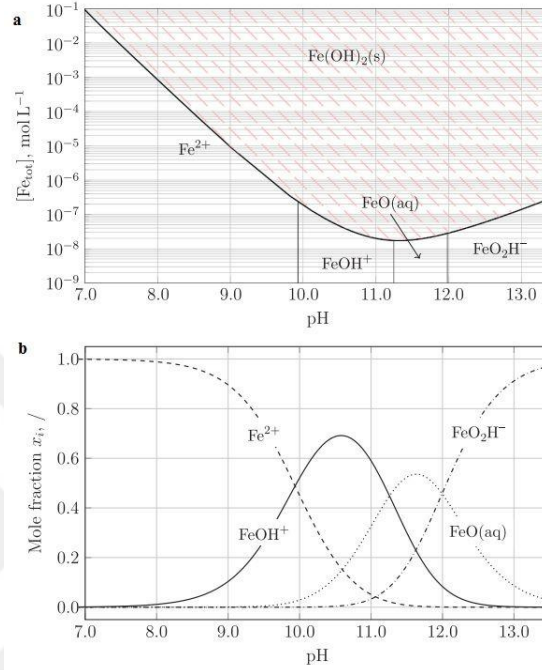


Fe(II) 'nin pH'a karşı çözünürlüğü, $\text{Fe(OH)}_2(\text{k})$ çözünürlüğü tarafından kontrol edilirken, Fe(III) 'ün pH'a karşı çözünürlüğü, ferrihidritin ($\text{Fe(OH)}_3(\text{k})$) çözünürlüğü tarafından kontrol edilir.

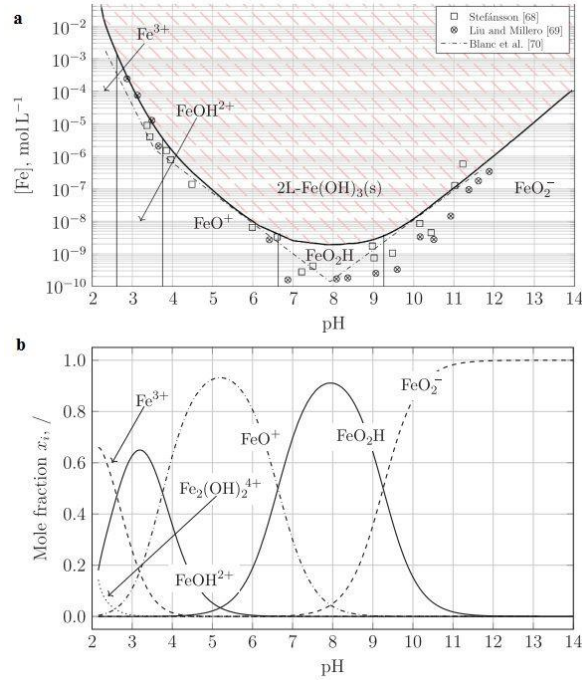
Fenton reaksiyonu, $\cdot\text{OH}$ üretmek için basit bir sistem sağlar. Ancak, Fenton prosesinde yeterli $\cdot\text{OH}$ üretmek için yüksek miktarda reaktife ihtiyaç duyulur. Bu, ekonomik bir yöntem olmamasına ve ayrıca ek işlem gerektiren ferrik çamur oluşumuna neden olur. Daha da önemlisi, yüksek reaktif konsantrasyonları, Eş.(2.2) ve Eş.(2.3) reaksiyonlarına göre $\cdot\text{OH}$ radikalinin tükenmesine neden olarak düşük verimlilikle sonuçlanır (Oturun ve Oturan, 2018).



Bu reaksiyonlar iki kat daha zararlıdır çünkü $\cdot\text{OH}$ 'i israf ederler ve reaktifleri tüketirler. Bu nedenle, mineralizasyon verimliliğindeki düşüş, potansiyel olarak toksik olan oksidasyon reaksiyonu ara maddelerinin oluşumuna yol açar (Oturam vd., 2008). Bu reaksiyonlardan kaçınmak için, Fenton reaktifinin konsantrasyonu kontrol edilmelidir.



Şekil 2.2. (a) Toplam çözünürlük ve (b) ilgili mol kesirlerine göre Fe(II)'nin pH'a karşı çözünürlüğü.



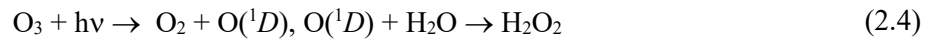
Şekil 2.3. (a) Toplam çözünürlük ve (b) ilgili mol kesirlerine göre Fe(III)'nin pH'a karşı çözünürlüğü.

Fenton prosesinde pH sınırlaması ve çamur oluşumu dezavantajlarının üstesinden gelmek için, Fenton proseslerinde H_2O_2 'in katalizlenmesinde demir dışı ya da heterojen katalizörler kullanılarak, Fenton benzeri prosesler geliştirilmiştir (Ifelebuegu vd., 2016; Wu vd., 2020; Cheng vd., 2022). Fenton prosesi en eski proses olarak bilinmesine karşın son zamanlarda farklı İOP ve biyolojik arıtma prosesleri ile de kombine edilerek çok etkili yöntemler olarak göze çarpmaktadır. Klasik Fenton reaktifleri ile gerçekleştirilen proses “karanlık Fenton” olarak isimlendirilirken, UV destekli foto-Fenton, ozon-Fenton yada elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri arasında yer alan elektro-Fenton, fotoelektro-Fenton, sonoelektro-Fenton gibi proseslerde refrakter moleküllerin oksidasyonu için etkin şekilde kullanılmaktadır.

2.2.2. Ozonlama Prosesleri

Ozon (O_3), uzun zamandır su arıtmada oksidan ve dezenfektan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, ozon bazlı proseslerin dez avantajı yüksek enerji tüketimi, gaz halindeki ozonun sulu faza yavaş kütle transferi, ozonun suda düşük çözünürlüğü, kararsızlığı ve seçici doğası nedeniyle düşük oksidasyon etkinliğidir (Xiong vd., 2019). Ozon seçici davranarak belirli organik yapıya sahip bileşikler ile 1,3 katılması (Criegee mekanizması) gerçekleştirmek üzere reaksiyona girer. Bu nedenle, dolaylı oksidasyona yani reaktif oksidan türlerin oluşumuna izin veren ozonlama yöntemleri etkili prosesler olarak geliştirilmiştir. Homojen veya heterojen katalizörlerin eklenmesi ile refrakter kirleticilerin oksidasyonunda daha etkili ozon bazlı yöntemler geliştirilmiştir (Chen vd., 2023).

Ozon ve UV proseslerinin birleştirilmesi ile sinerjik bir etki olduğu kanıtlanmıştır (Lin vd., 2014). Ozon/UV sistemi ile O_3 'ün %90'ından fazlası ilk 5 dakika da ayrıştırılır, bu şekilde tek başına ozonlamaya kıyasla yaklaşık %22-43'lük bir artış sağlanmıştır (Yao vd., 2018). Dolaylı ozonlama prosesinde (O_3 /UV) organik kirleticilerin oksidasyonundan sorumlu başlıca yapılar $\cdot OH$ radikalleri ve fotolizdir ($UV < 300\text{ nm}$).



Hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenmesi (Hydrozone Proses), ozonun $\cdot OH$ radikallerine dönüşümünü artırarak refrakter yapılara karşı etkinliğini geliştirir (Ji vd., 2024). Aşağıda verildiği üzere bir dizi radikalik tepkime sonucu refrakter kirleticinin bozunmasında yer alan ROS yapılarının oluşumu gerçekleşir.



Ozon prosesi Fenton prosesi ile birleştirilerek, (O_3 / Fenton prosesi) Fenton tepkimesi ve O_3 / H_2O_2 sistemlerinde daha önce bahsedilen bir dizi tepkime sonrası radikal yapıların oluşumu gerçekleşir.

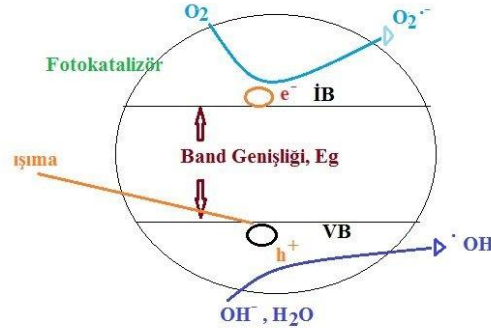
Metal veya metal oksit katalizörler varlığında ozonlama (heterojen O_3 / katalizör) ile ozonun aktivasyonu gerçekleştirilir. Heterojen bir sistemde, genellikle üç olası mekanizma vardır: (1) katalizörlerin yüzeyinde, organik moleküllerin kemisorpsiyonu ve su veya gaz fazındaki O_3 ile daha fazla reaksiyon, (2) katalizörlerin yüzeyinde, O_3 'ün kemisorpsiyonu, kemisorbe edilmemiş organik moleküllerle reaksiyona girecek aktif türlerin oluşumu, (3) hem organik moleküllerin hem de O_3 'ün kemisorpsiyonu ve kemisorbe edilmiş maddeler arasındaki etkileşim. Ayrıca ortam pH değeri O_3 / katalizörün verimliliğini önemli ölçüde etkiler çünkü pH, katalizörün yüzey yükünü ve O_3 ayrışmasını belirler (Ji vd., 2024).

2.2.3. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri

Fotokataliz, kimyasal bir dönüşümü yönlendirmek veya hızlandırmak için hem ışığın hem de bir katalizörün bir arada kullanımına dayanır. Fotokimya, katalizör varlığında bir fotoreaksiyonun gerçekleşmesinin sağlanması denilebilir (Antonopoulou vd., 2021). Fotokatalizör olarak homojen veya heterojen sistemler kullanılabilir de kolay ayrılması ve tekrar kullanılabilirliği ve ikincil kirletici oluşumunun azaltılması nedeniyle heterojen katalizörler tercih edilmektedir.

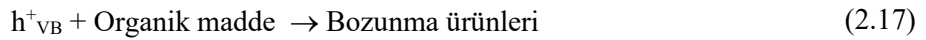
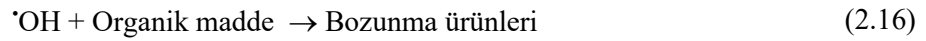
Heterojen fotokataliz prosesinde, katalizörün yüzeyinde özel olarak gerçekleşen fotoreaksiyonlar meydana gelir. Eğer adsorbat başlangıçta fotouyarılmaya uğrarsa ve daha sonra temel halinde bulunan katalizörle etkileşime girerse, bu işleme "duyarlılaştırılmış fotoreaksiyon" denir. Tersine, katalizör önce fotouyarılırsa ve daha sonra temel halinde adsorbat molekülüyle etkileşime girerse, buna "katalize edilmiş fotoreaksiyon" denir (Lee vd., 2016).

Foto katalitik reaksiyonda, katalizör eğer bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip bir ışın kaynağı ile ışınlanırsa fotonları absorblayarak valens bandındaki (VB) elektronun iletkenlik bandına (İB) foto-indüklenmesi gerçekleştirilir. Valens bandında ayrılan elektrona (e^-_{IB}) karşı pozitif yüklü hole (h^+_{VB}) adı verilen boşluklar meydana gelir (Lee vd., 2016).



Şekil 2.4. Fotokatalitik oksidasyon prosesi

Valens bandında foto-oluşturulan boşlukların İB'deki foto-uyarılmış elektronlarla yeniden birleşme ve absorbladığı enerjiyi ısı olarak verme eğiliminde olduğu bilinir. Bu nedenle, elektron süpürücü olarak oksijenin varlığı, $e^-_{İB} / h^+_{VB}$ çiftlerinin yeniden birleşmesini engellerken O_2^- ve $\cdot OH$ radikallerinin oluşumunu artırır. Ek olarak, fotokatalizördeki h^+_{VB} 'nin önemli oksidatif potansiyeli, organik maddelerin bozunma ürünlerine doğrudan oksidasyonunu mümkün kılar (Bognár vd., 2024).

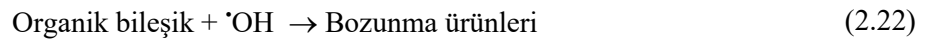


Heterojen fotokataliz proses uygulamaları son zamanlarda organik kirleticilerin oksidasyonunda dikkat çekmektedir. Bununla beraber bu yöntemde bazı dezavantajlar görülebilmektedir. Bu sınırlamalar arasında en önemlileri: sınırlı ışık Emilimi, katalizör geri dönüşümü ve ayırma zorlukları, yük taşıyıcılarının yüzey rekombinasyonu, yan ürünlerin potansiyel toksisitesi ve katalizör kararlılığı ve dayanıklılığı olarak sayılabilir (Sun vd., 2022; Wang vd., 2022; Bognár vd., 2024).

2.2.4. Kavitasyona / Sonolize Dayalı Prosesler

Yirminci yüzyılın başlarından itibaren ultrason (US), çeşitli proseslerde kimyasal ve fiziksel etkileri artırma kabiliyeti nedeniyle önemli bir ilgi görmüştür. Temel olarak, ultrason, yoğunluğa göre üç gruba ayrılır: düşük (20-100 kHz); orta (200-1000 kHz); ve yüksek (5000-10.000 kHz). Bu proseste, sıvı ortamda çözünmüş gazlarla temas eden yüksek yoğunluklu US dalgaları, akustik kavitasyonu, yani kabarcıkların oluşumunu, genişlemesini ve içe doğru çökmesini sağlar. Ultrason dalgalarının sıkışma ve genişleme döngüleri vardır ve genişleme sırasında, dalgalar sıvının moleküler kuvvetlerini aşabilen bir

yoğunluğa sahipse, kabarcıklar üretilebilir. Bu kabarcıklar, sıkıştırma ve genişlemenin alternatif ultrasonik döngülerinden sürekli olarak enerji emer. Böylece, kabarcıklar kritik bir boyuta ulaşıncaya kadar (sıvı ortamdan buhar veya gazın difüzyonuyla) büyür ve bu noktada çökerler. Bu içe doğru patlama, bir çok bölgede aşırı sıcaklık (~5000 K), basınca (~1000 atm) sahip kısa ömürlü "sıcak noktalar" yaratır. Bu nedenle, su molekülleri ve gazlar parçalanır (Torres-Palma ve Serna-Galvis, 2018).



Sonokimyasal reaksiyonların verimliliğini etkileyen faktörlerin en önemlisi ultrason frekansıdır, kabarcıkların boyutunu ve boşluğun çökme süresini değiştirerek kavitasyon sürecini etkiler. Ayrıca, çözünmüş gazların türü ve miktarı sonokimyasal aktivite üzerinde etkilidir. Sonokimyasal proseste güç girişi - ultrasonik güçteki bir artış, sıvı ortamda daha yüksek seviyelerde sonokimyasal aktiviteye yol açar; maddenin türünden (uçucu, hidrofobik veya hidrofilik) bağımsız olarak, ultrasonik güce verilen yanıt tutarlı kalır. Sıcaklık önemli bir parametredir, kabarcık çökmesi sırasında ulaşılan en yüksek sıcaklık, sıvının bulk sıcaklığına bağlıdır. Her prosede olduğu gibi kirletici konsantrasyonu yine etkinlikte önemli bir faktördür. Bu etki, organik kirleticilerin türüne (uçucu veya uçucu olmayan, hidrofilik veya hidrofobik) bağlıdır (Lim vd., 2011; Rooze vd., 2013; Torres-Palma ve Serna-Galvis, 2018).

2.3. Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri

Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EAOP'ler), son otuz yıldır etkili ve verimli bir atık su arıtma tekniği olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu proseslerde farklı reaktif türlerin yerinde üretimi sonucu herhangi bir organik kirletici sınıfı etkili bir şekilde karbondioksit ve suya mineralize edilebilmektedir (Ganiyu vd., 2021). Bu yöntemlerde çok temiz bir reaktif olan elektron kullanıldığı için oldukça çevreci bir yöntem grubu olarak karakterize edilebilir (Panizza ve Cerisola, 2009; Chaplin, 2014; Martínez-Huitle vd., 2015; Ganiyu vd., 2018; Ganiyu vd., 2020).

Elektrokimyasal ileri oksidasyon yöntemlerinde oluşan reaktif türlerin doğasını ve miktarını etkileyen ve sonuç olarak prosesi etkileyen birkaç önemli faktör bulunur.

En önemli faktörler kullanılan elektrot malzemesi ve uygulanan akım yoğunluğu / potansiyel değeridir. Bu faktörler üretilen reaktif türlerin türünü ve miktarını kontrol eden temel faktörlerdir (Ganiyu vd., 2021). Etkin olmayan (pasif) elektrotlar olarak sınıflandırılan bor katkılı elmas (BDD), PbO₂ veya Ti₄O₇ gibi elektrotlar sahip oldukları oksijen aşırı gerilimine bağlı olarak büyük miktarlarda •OH ve farklı ikincil oksidanlar üretme potansiyelleri nedeniyle EAOP'ler için en verimli anotlar olarak kabul edilir. Bu elektrotların ortak bir özelliği, elektrokimyasal O₂ üretimini gerçekleştirmek için yüksek bir aşırı potansiyelin gerekli olmasıdır; bu, O atomunun eşleştirilmesi ve O₂ evriminden önce Eş. (2.26) gerçekleşmesini sağlar. Ek olarak, •OH'nin elektrot yüzeyiyle çok zayıf bir etkileşime sahip olması ve bunun sonucunda da bu radikallerin anot yüzeyinde ve yakınında substrat oksidasyonu için kullanılabilir olduğu düşünülmektedir. Su, standart hidrojen elektroduna (SHE) kıyasla EAOP elektrotlarında ~ 2,0 V'a kadar oksitlenmez, doğrudan elektron transferi (DET) reaksiyonları için geniş bir elektrot potansiyeli penceresi mevcuttur (Chaplin, 2014). Doğrudan elektron transferi reaksiyonlarının, bir elektronun doğrudan kirleticiden (R) anoda aktarıldığı, bileşik oksidasyonu için ek bir mekanizma oluşturduğu gösterilmiştir (Eş. (2.27)).



Öte yandan aktif elektrotlar olarak tanımlanan Platin (Pt) veya boyutsal olarak kararlı anotlar (DSA) gibi elektrotlar anot olarak kullanıldıklarında daha az •OH üretir ve kimyasal olarak adsorbe eder, ancak bu elektrotlar klorür iyonu içeren ortamlarda reaktif klor türlerinin üretimi için iyi bir elektro katalizördür (Brillas vd., 2009; Oturan ve Aaron, 2014; Ganiyu vd., 2015; Moreira vd., 2017). İridyum, rutenyum, tantal, platin ve rodyum gibi farklı elementlerden oluşan değerli karışık metal oksit katalizörü ile kaplanmış titanyum veya niyobyum substrat anotlar DSA olarak da adlandırılır. Uygulanan yüksek akım yoğunluğu, çözeltide öncü anyonlar ve uygun elektrokatalizörler olması koşuluyla, hemen hemen tüm reaktif türlerin elektro üretimini destekler (Ganiyu vd., 2021).

Bu faktörlerin biri de kirlenmiş atık su bileşimidir (destekleyici elektrolit dahil). Aslında atık su bileşimi konvansiyonel ve ileri oksidasyon proseslerinin tümünü etkiler. Atık su içerisindeki organik kirleticiler tür ve sayısı, inorganik türlerin içeriği, bileşenlerin değişimleri prosesi önemli derecede etkiler. Yapılan çalışmalar atık su içerisinde bulunan Cl⁻, HCO₃⁻/CO₃²⁻, SO₄²⁻ ve çözünmüş oksijenin ikincil oksidanlar üretme ve birincil reaktif türleri, özellikle hidroksil radikalleri (•OH) temizleme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir (Chaplin, 2014; Ganiyu ve Martínez-Huitle, 2019; Garcia-Rodriguez vd., 2020).

2.3.1. Elektrooksidasyon ve Anodik Oksidasyon Prosesi

Elektro-oksidasyon (EO) yönteminde organik maddeler elektron transferi aracılığı ile doğrudan oksidasyona uğrayabilir. Ayrıca anotta elektrojenlenmiş aktif türler aracılığıyla “dolaylı oksidasyon” ile organik türlerin oksidasyonu gerçekleşebilir. Aktif türler, örneğin fiziksel olarak adsorbe edilmiş 'aktif oksijen' (fiziksel olarak adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri $M(\bullet OH)$) veya kimyasal olarak adsorbe edilmiş 'aktif oksijen' (bir metal oksit ($M = O$) anotunun kafesindeki oksijen) oluşumu kullanılan anotun yapısına bağlıdır (Panizza ve Cerisola, 2009; Chaplin, 2014; Sirés vd., 2014).

2.3.1.1. Anodik Oksidasyon Yöntemi

Anodik oksidasyon (AO) işlemi en popüler EAOP'lerden biridir. Bu işlem sırasında, organik bileşikler, yüksek O_2 -oluşum aşırı potansiyeline sahip uygun bir anot (M) yüzeyindeki su deşarjı ile oluşan hidroksil radikalleri tarafından oksitlenir / mineralize edilir (Eş. (2.28)). Mineralizasyon organik bir bileşikte bulunan karbon, hidrojen ve heteroatom türlerinin (N, S, Cl, Br vs) mineral türler olarak ifade edilen CO_2 , H_2O ve çeşitli türlere (HCl , HNO_3 vs) oksidasyonudur.



Bor katkılı elmas (BDD) elektrot, yüzeyinde üretilen yarı serbest BDD($\bullet OH$) nedeniyle yüksek oksidasyon / mineralizasyon gücüne sahip mükemmel bir anot olarak kabul edilir (Panizza vd., 2008; Comninellis ve Chen, 2010; He vd., 2019). BDD anot, çok büyük bir potansiyel penceresine, yüksek oksijen evrimi aşırı potansiyeline ve düşük yüzey adsorpsiyon özelliklerine ve korozyon direncine sahip inert yüzeyi nedeniyle çok agresif ortamlarda uygulanabilirliğe sahiptir (Abidi vd., 2019; Oturan, 2021). Tablo 2.1 de AO da kullanılan anot türlerinin O_2 oluşum potansiyelleri verilmiştir (Moreira vd., 2017).

Tablo 2.1. Anodik oksidasyonda kullanılan çeşitli anot malzemelerinde O_2 oluşumu potansiyeli

Anot materyali	O_2 oluşum potansiyeli (V/SHE)
RuO_2	1,4-1,7
IrO_2	1,5-1,8
Pt	1,6-1,9
Grafit	1,7
Ebonex® (Ti_4O_7)	1,7-1,8
PbO_2	1,8-2,0
SnO_2	1,9-2,2
BDD	2,2-2,6

Atık su ortamında yer alan türler, reaktif oksijen türleriyle paralel olarak ikincil oksidanların türünü ve miktarını belirlemede önemli bir rol oynar. Örneğin sülfat iyonu (SO_4^{2-}) içeren ortamlarda, elektrooksidasyon sırasında BDD, Titanyum katkılı ve alt oksitleri, katkılı Pb ve Sn oksitleri gibi “aktif

olmayan” elektrotlar kullanıldığında uygun akım yoğunluğunda reaktif sülfat türleri olan persülfat iyonu ($S_2O_8^{2-}$) ve sülfat radikali ($SO_4^{\bullet-}$) üretilir. Persülfat üretimi, anotta SO_4^{2-} oksidasyonu (Eş.(2.29)), elektroüretilen $\bullet OH$ ile SO_4^{2-} oksidasyonu (Eş.(2.30)) ve sülfat radikallerinin ($SO_4^{\bullet-}$) rekombinasyonu sonucu (Eş. (2.31)) oluşur (Cai vd., 2018; de Freitas Araújo vd., 2020; Zhi vd., 2020).



Elektrooksidasyon sırasında $SO_4^{\bullet-}$ oluşumu ise sülfat iyonunun (SO_4^{2-}) anodik oksidasyonu (Eş. (2.32)) ile olduğu gibi, persülfatın katodik indirgenmesi (Eş. (2.33)) veya oluşan ısı ile termal bozunması (Eş. (2.34)) ile de üretilebilir. Persülfat iyonu ortama oksidatif türlerin oluşumu için destekleyici elektrolit olarak kullanılabilir (Song vd., 2018; Bu vd., 2019; Cai vd., 2019; Ding vd., 2020; Ganiyu ve Gamal El-Din, 2020; Li vd., 2020; Santos vd., 2020).

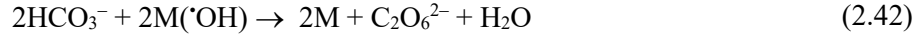
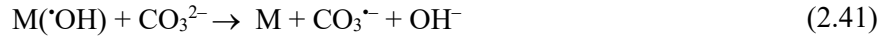


Klorür ortamında ise elektrokimyasal olarak reaktif klor türleri oluşur (Ganiyu vd., 2021). Bu türlerin üretiminde DSA elektrotları en iyi elektro katalizörler olarak tanımlanır. Bor doplanmış elmas (BDD) ve kurşun oksit (PbO_2) elektrotları, klorür iyonunu (Cl^-) etkin bir şekilde klorür gazına oksitler, platin (Pt) anot ise ortam pH'sına ve Cl^- derişimine bağlı olarak Cl_2 / H_2O sistemini veya aktif klor türlerinin oluşumunu destekleyebilir (Neodo vd., 2012; Brito vd., 2015).

Klor gazının üretimi Cl^- iyonunun oksidasyonu ile gerçekleşir, daha sonra H_2O ile reaksiyona girerek zayıf bir asit olan hipokloröz asiti ($HOCl$) üretir. Çözelti ortamının pH değerine bağlı olarak $HOCl$ 'nin konjuge bazı OCl^- ile denge oluşturur. Elektrooksidasyon yönteminde BDD, DSA ve Pt elektrot kullanımına bağlı olarak $Cl^\bullet$ ve $ClO_2^\bullet$ radikalleri de oluşabilir (Thiam vd., 2015; Nidheesh vd., 2018; Ganiyu vd., 2019b).



Bikarbonat (HCO_3^-) / karbonat (CO_3^{2-}) ortamında gerçekleşen elektrooksidasyon çalışmalarında BDD elektrot kullanımı ile $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ anot bölgesinde, doğrudan e^- transferi veya $\text{M}(\cdot\text{OH})$ ile dolaylı olarak, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ve $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ üretilebilir (Ruiz-Ruiz vd., 2014; Ganiyu ve Gamal El-Din, 2020).



2.3.1.2. Elektro Üretilmiş Hidrojen Peroksit ile Anodik Oksidasyon Prosesi

Hidrojen peroksit (H_2O_2), asidik / nötr ortamda uygun bir katot yüzeyinde oksijenin iki elektronlu indirgenmesi sonucu çözelti ortamında yerinde üretilebilir (Moreira vd., 2017).



Eşitlik (2.45)'de verilen reaksiyonun gerçekleşmesi, oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesinden ($E^0 = 1,23 \text{ V/SHE}$) daha kolaydır. Alkali çözeltilerde, oksijen hidroperoksit iyonuna (HO_2^-) indirgenir. Bu iyon H_2O_2 'nin ($\text{pK}_a = 11,64$) konjuge bazına karşılık gelir (Brillas vd., 1997). Hidrojen peroksit oksidanının yer aldığı bu proses elektroüretilmiş H_2O_2 ile AO prosesi (AO- H_2O_2) olarak adlandırılır (Brillas vd., 2008). Hidrojen peroksit elektroüretimi hücre konfigürasyonu, katot türü ve uygulama koşulları gibi faktörlere bağlıdır. Hücre içindeki parazitik tepkimeler H_2O_2 birikimini azaltabilir.



Eğer bölünmemiş bir elektrokimyasal hücre kullanılıyorsa H_2O_2 'nin anotta oksidasyonu gerçekleşebilir ve daha zayıf bir oksidan olan hidroperoksil ($\text{HO}_2\cdot$) radikali oluşur (Brillas vd., 1995).



2.3.2. Elektro-Fenton Prosesi

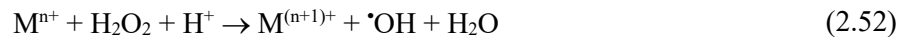
Hidrojen peroksit tek başına orta derecede güçlü bir oksidandır, asidik ortamda $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V/SHE}$ ve alkali ortamda $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,88 \text{ V/SHE}$ indirgenme potansiyellerine sahiptir (Campos-Martin vd., 2006). Hidrojen peroksit kullanılarak sadece indirgenmiş kükürt bileşikler, siyanürler, aldehitler, formik asit ve bazı nitro-organik ve sülfö-organik bileşikler okside edilebilir (Pletcher, 1999). Buna karşılık H_2O_2 'nin Fe(II) iyonu ile birlikte oluşturduğu Fenton reaktiflerinin oluşturduğu hidroksil radikali çok daha güçlü bir oksidandır. En önemlisi de $\cdot\text{OH}$ radikali seçici olmadan tüm organik kirleticilerle reaksiyon verme eğilimindedir.

Elektrokimyasal olarak Fenton reaktiflerini üretmek ve konsantrasyonunu kontrol etmek mümkündür ve böylece elektro-Fenton prosesi geliştirilmiştir. Bu proseste, çözeltide H_2O_2 'nin kontrollü sentezi ve Fe^{2+} 'nin elektrokimyasal rejenerasyonu ile Fenton reaksiyonunun gerçekleşmesi ile sürekli hidroksil radikallerinin üretimi gerçekleştirilir. Bu proses Fenton prosesinin dezavantajlarının üstesinden gelmek için geliştirilmiştir. Hidrojen peroksit, yaklaşık pH 3 olan asidik bir ortamda bir elektrokimyasal hücrede O_2 'nin iki elektronlu indirgenmesiyle (Eş.(2.45)) üretilir (Oturan ve Pinson, 1995; Brillas vd., 1995). Elektrokimyasal yöntem ile H_2O_2 üretiminin büyük ilgi görmesinin nedeni reaktif maliyet tasarruflarına ek olarak, nakliye ve depolama ile bağlantılı risklerin ortadan kaldırılmasıdır (Oturan ve Oturan, 2018).

Elektro-Fenton ve ilgili proseslerde asidik ortamda elektrokimyasal üretilen hidrojen peroksit ve Fe(II) iyonu güçlü bir oksidant olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere Eş (2.50)'ye göre reaksiyona girer (Oturan ve Oturan, 2018; Zhou vd., 2018). Oluşan Fe^{3+} iyonu katotta indirgenerek elektrokimyasal rejenerasyonu sağlanır (Eş. (2.51)). Böylece, çözeltiye yaklaşık 10^{-4} M 'lık katalitik miktarda demir II (veya ferrik) demirin dışarıdan eklenmesiyle Fenton reaksiyonu ilerleyebilir (Oturan ve Oturan, 2018).



Diğer geçiş metalleri de (M^{n+} : Cu^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+}), H_2O_2 'nin ROS'a aktivasyonunu katalize edebilir (Eş.(2.52)) (Brillas vd., 2009).



Elektro-Fenton yönteminde cıva havuz katot kullanılması toksik olması nedeniyle yerini karbon-PTFE- O_2 gaz difüzyon katodu, retiküle camı karbon, karbon keçe, karbon lif ve karbon sünger gibi üç boyutlu karbon bazlı katotlara bırakmıştır (Wang vd., 2005; Fu vd., 2007; Oturan ve Oturan, 2018). Karbon katot H_2 gazı üretimi için yüksek aşırı potansiyel ve H_2O_2 redüksiyonu için düşük

katalitik aktivite gösterirken toksik olmayan, iletkenliği yüksek ve kararlı bir malzemedir. Üç boyutlu karbon katotlar, özellikle karbon keçe ve karbon sünger, EF prosesi ile atık su arıtımında yüksek verimlilik sağlar. Çünkü bu katot malzemeleri yüksek yüzey-hacim oranı, büyük özgül alan ve çözünmüş O_2 'nin büyük kütle transfer katsayılarını sağlar, bu da H_2O_2 üretim oranlarını ve dolayısıyla Fenton reaksiyonu yoluyla $^{\bullet}OH$ oluşumunu artırır (Oturun ve Oturan, 2018).

2.3.2.1. Elektro-Fenton Yöntemini Etkileyen Faktörler

Elektro-Fenton prosesinin etkinliğini katot malzemesi dışında etkileyen birçok faktör bulunur. Bu faktörler çözelti pH'sı, elektrolit derişimi ve türü, karıştırma veya akış hızı, hava (O_2 ile besleme), sıcaklık, kirletici doğası ve derişimi, uygulanan akım (veya potansiyel) olarak sıralanabilir.

Elektro-Fenton prosesinde optimum pH değeri 2,8 olarak belirlenmiştir (Sun ve Pignatello, 1993), ancak EF prosesi $2,5 < pH < 3,5$ aralığında düzgün bir şekilde gerçekleştirilebilir (Diagne vd., 2007). Yüksek pH değerleri, ferrik demirin çökmesi ve dolayısı ile katalizör kaybına neden olurken, asidik pH değerleri H_2O_2 'nin protonlanarak peroksanyum iyonunun ($H_3O_2^+$) oluşumuna yol açar. Bu iyon elektrofilik özelliktedir ve Fe^{2+} ile reaksiyona girmediğinden hidroksil radikalleri oluşturmaz (Feng vd., 2003).

Elektrokimyasal deneylerde çözelti / atık su ortamı iletken değilse destek elektrolitinin kullanılması gerekir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde elektrolit olarak 0,05 M Na_2SO_4 kullanımının yeterli olduğu görülmektedir (Oturun ve Oturan, 2018). Perklorat, ve nitrat tuzları da yine destek elektrolit olarak kullanılır (Diagne vd., 2007). Destek elektrolit olarak klorür tuzlarının kullanımı elektroliz sırasında aktif klor türlerinin oluşumuna yol açar ve oksidasyon ve mineralizasyon verimini etkiler. Radikal klor türlerinin oluşumuna bağlı başlangıç maddesinden daha toksik ara ürünlerin oluşumu söz konusu olabilir.

Fenton reaksiyonunun aktivasyon enerjisi oldukça düşük olduğu için bu tepkime oda koşullarında gerçekleşir. Ancak sıcaklığın 35–40 °C'ye çıkması sonucu mineralizasyon veriminin hafifçe artırdığı bildirilmiştir (Boye vd., 2002). Termal olarak kütle transferi ve Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ya daha hızlı rejenasyonu gerçekleşebilir. Daha yüksek sıcaklıkların ise O_2 çözünürlüğündeki azalma ve H_2O_2 'nin ayrışması sonucu verimin düştüğü bildirilmiştir (Agladze vd., 2007).

Elektrokimyasal hücre tasarımı ve hacme göre elektrotlara kütle taşınmasını sağlayacak şekilde karıştırma hızı optimize edilir. Çözeltiyi oksijenle doyurmak için belli akış hızında hava ya da O_2 ile besleme gerçekleştirilmelidir (Oturun ve Oturan, 2018).

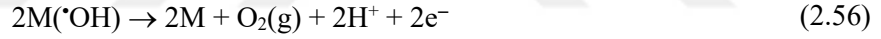
Elektro Fenton prosesinde en önemli faktörlerden biri de üç elektrot sistemde uygulanan potansiyel ya da iki elektrot sistemlerde uygulanacak akım miktarıdır. Katodun potansiyeli O_2 'nin iki elektronlu indirgenmesi ile H_2O_2 oluşumuna izin verecek bir değere ayarlanır. Bu değer, kullanılan katodun doğasına, yani H_2 oluşum aşırı potansiyeline ve H_2O_2 indirgeme potansiyeline bağlıdır. Literatür çalışmaları incelendiğinde, uygulanacak potansiyel değeri karbon-keçe / grafit-keçe katotlar

için -0,5 V/SCE (Oturun, 2000; Daneshvar vd., 2008), retiküle camı karbon (RVC) için -1,6 V/SCE (Badellino vd., 2007) ve PTFE için -0,9 V/SCE (Da Pozzo vd., 2005) olarak bildirilmiştir. Elektro Fenton uygulamaları çoğunlukla yan reaksiyonları en aza indirerek $\cdot\text{OH}$ üretmek için akım yoğunluğunun veya akım şiddetinde kolay bir şekilde optimize edilmesi nedeniyle galvanostatik koşullar altında gerçekleştirilmiştir (Oturun ve Aaron, 2014).

Yukarıda bahsedilen faktörler EF prosesi için büyük önem taşır, çünkü H_2O_2 oluşum hızını, Fe^{2+} elektro rejenerasyon hızını ve bunlara bağlı olarak da hidroksil radikali üretim hızını kontrol eder. Elektro Fenton prosesinde istenmeyen ve etkinliği azaltacak yönde davranan parazitik reaksiyonların oluşumu da söz konusudur. Katotta H_2 gazı oluşumu veya açığa çıkan H_2O_2 'nin katotta indirgenirken anotta yükseltgenme reaksiyonlarına girmesi gibi.



Elektro Fenton prosesinde uygulanan yüksek akım değerleri yüksek enerji tüketimine neden olacağı gibi $\cdot\text{OH}$ / $\text{M}(\cdot\text{OH})$ reaktif türlerin israfına neden olan reaksiyonların hızının artmasına yol açabilir (Oturun vd., 2013; Sopaj vd., 2016; Zazou vd., 2017).



Organik kirleticinin başlangıç derişimi tüm İOP'leri etkileyen bir faktördür. Derişimin artması proses işlem süresini artırır ve sonuçta giderim verimlerinde azalmaya neden olduğu bildirilmiştir (Iranifam vd., 2011; Wu vd., 2012; Labiadh vd., 2015). Yüksek kirletici içeriğinin olması birim zaman başına daha fazla miktarda kirleticinin giderilmesine, yani daha yüksek kirletici giderme oranlarına yol açar (Cavalcanti vd., 2013; Moreira vd., 2015). Bu, organiklerin $\cdot\text{OH}$ ile daha hızlı oksidasyona uğramasına ve parazitik reaksiyonların engellenmesine bağlanabilir. Kirleticilerin giderilmesi ve mineralizasyonu için psödo-birinci dereceden kinetik sabitler açısından, teorik olarak bu değerlerin substrat içeriğinden bağımsız olması beklenir. Ancak, deneysel olarak artan kirletici konsantrasyonları için daha düşük psödo-birinci dereceden kinetik sabitler gözlemlenmiştir (Garcia-Segura ve Brillas, 2014). Bu değişimin nedenleri şu şekilde açıklanmıştır: i) elektrot üzerinde hız belirleme basamağı olan difüzyon olayının yük transferine kayması ile psödo-birinci derece kinetikten sıfırıncı derece kinetiğe kayma ve psödo-birinci dereceden kinetik sabitinin düşmesi, ii) yüksek derişimde organik madde bulunması durumunda H_2O_2 ve Fe^{2+} türlerinin elektrotlara doğru / elektrotlardan daha düşük difüzyon ve / veya kütle taşınmasının gerçekleşmesi. Bunun sonucunda ise Fe^{3+} ile organik maddeler arası daha

fazla kompleks oluşumu ve hidroksil radikal üretiminde azalma, iii) bu kinetik modelin bozunma profillerini tam olarak tanımlamadaki bazı sınırlamaları, kapsamlı bir kinetik modelin çözeltideki her kirletici için, özellikle de oksidasyon ürünleriyle ilgili olarak gerçekleşen tüm kimyasal, fotokatalitik ve elektrokimyasal reaksiyonları içerebileceği düşünüldüğünde ortaya çıkmaktadır (Moreira vd., 2017).

2.3.2.2. Fotoelektro-Fenton Prosesi

Yapay UV ışığı veya doğal güneş ışığı kullanıldığı fotoelektro-Fenton prosesinin uygulaması çok sayıda araştırmacı tarafından gerçekleştirilmektedir (Gozzi vd., 2017; Thiam vd., 2018). Foto destekli Fenton ya da elektro-Fenton proseslerinde Fe(III)-hidroksi komplekslerinin fotoredüksiyonu ve bunun sonucunda Fe^{2+} rejenerasyonu ve hidroksil radikali oluşumunda artış gerçekleşir. Sulu çözeltide pH 3'e yakın en fotoaktif tür $Fe(OH)^{2+}$ dır (Sun ve Pignatello, 1993). Ayrıca, Fenton prosesinde Fe^{3+} iyonları ile bozunma ürünleri olan düşük molekül ağırlıklı karboksilik asit yapıları arasında $\cdot OH$ radikallerine karşı dirençli kompleks yapılar meydana gelir. Bu kompleks yapılar mineralizasyonun tamamlanmasına engel olur. Oluşan bu türlerin Eş. (2.59) da verildiği gibi fotolizi ile ligand-metal yük transferi uyarımı sonucu süperoksit anyon radikali, karbondioksit anyon radikali ve H_2O_2 gibi zayıf oksitleyici türlerin oluşumuna paralel olarak Fe^{2+} rejenerasyonu gerçekleşir (Faust ve Zepp, 1993).



2.3.2.3. Heterojen Elektro-Fenton Prosesi

Heterojen elektro-Fenton prosesi, klasik elektro-Fenton prosesi ile benzer mekanizmaları kullanarak ROS ($\cdot OH$ ve $HO_2\cdot$) üretir ancak H_2O_2 'nin ROS'a aktivasyonu için katı Fe / geçiş metali kullanır. Bu işlemde kullanılan heterojen katalizörlerin bazıları, hem homojen hem de heterojen Fe türlerinin H_2O_2 'yi ROS'a aktive ettiği bir çözeltide kısmen / tamamen çözünür (Ganiyu vd., 2018; Ganiyu vd., 2017; Ye vd., 2020; Görmez vd., 2021; Görmez vd., 2022b).

Görmez ve arkadaşları (2019) çalışmalarında kloramfenikol ve metronidazol antibiyotiklerin sulu çözeltilerinin elektro-Fenton yöntemi ile degradasyonunda heterojen grafen oksit-magnetit (GO / Fe_3O_4) manyetik katalizörü kullandılar. Homojen elektro-Fenton yöntemine kıyasla daha etkili mineralizasyon gözlemlerken pH 3 de 300 dak EF işlemi sonucu metronidazol ve kloramfenikol çözeltileri için sırasıyla %57 ve %71 mineralizasyon elde edildi.

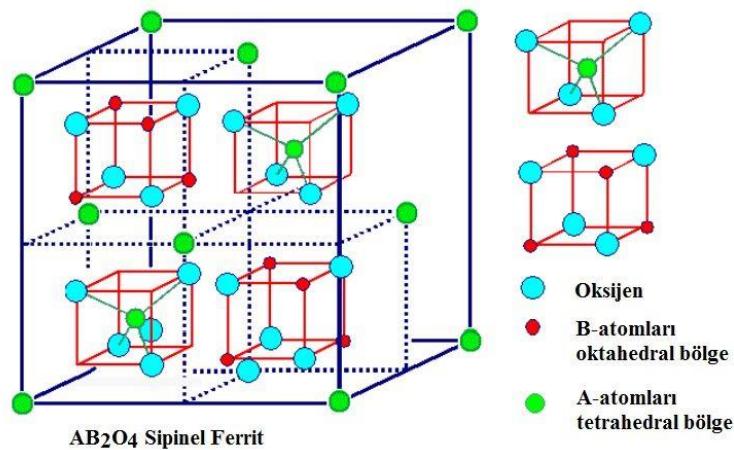
Görmez ve arkadaşları (2021) homojen ve heterojen elektro-Fenton (EF) prosesi ile Metronidazol'un (MTZ) bozunmasını inceledikleri çalışmada, heterojen katalizör olarak sentezledikleri grafenoksit-Demir(II) fosfat ($GO-FePO_4$) katalizörünü kullandılar. Bu çalışmada GO katmanları arasında dağılmış $FePO_4$ yapıları sonucu oluşan amorf kompozit yapının ortalama 141 nm parçacık

boyutu dağılımına sahip olduğunu gösterilmiş ve aktivitesinin pH 3 de daha fazla olduğu belirlenmiştir. Heterojen EF işleminde, mineralizasyon yüzdesi, 5 saat sonra pH 3, 0,5 g/L katalizör dozajında %66 olarak belirlenmiştir. Dört döngüden sonra bile yüksek performansla tekrar tekrar kullanılabilen GO-FePO₄'ün yapısında değişiklik gözlenmemiştir.

Demir ve arkadaşları (2024) karbon keçe üzerine Fe^{II}Fe^{III} tabakalı çift hidroksit (LDH) yapısı yükleyerek elde ettikleri katot ile antiviral bir ilaç olan molnupiravir'in elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunu gerçekleştirdi. Anot olarak BDD kullanılan bu çalışmada geniş bir pH aralığında etkili bir mineralizasyon elde edildiği bildirilmiştir.

2.4. Kobalt Ferrit Yapısı

Ferrit yapıları yüzlerce yıl önce keşfedilmiş olup ilk pusula manyetitten (Fe₃O₄) yapılmıştır. Kübik yapılı spinel ferrit (MFe₂O₄) bileşikler önemli bir demir oksit malzeme sınıfını oluşturur. Spinel ferrit malzemelerinde, oksijen yüzey merkezli kübik (fcc) sıkı paketleri oluşturur. Ferrit spinel yapısının birim hücresi (örgü parametre değeri d ~ 0,84 nm) 32 O²⁻ anyonu ve 24 katyondan (Fe²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Gd³⁺) oluşur. Birim hücrede katyonlar için 96 olası pozisyon vardır (64 tetrahedral ve 32 oktahedral pozisyon). Oktahedral konumlar tetrahedral konumlardan daha büyüktür. Manyetik özellikleri nedeniyle ilgi çekici malzemeler olmuştur. Ferritlerin spinel yapısının genel yapısı (Me²⁺)[Fe³⁺₂]O₄ olarak yazılabilir. Burada Me²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺ gibi metal iyonlarını temsil eder. Demir (III) (Fe³⁺) katyonları üç değerlikli katyonlar olarak görev yaparken, Me²⁺ katyonları iki değerlikli katyonlar olarak görev yapar (Issa vd., 2013).



Şekil 2.5. Spinel ferrit yapıları birim hücre

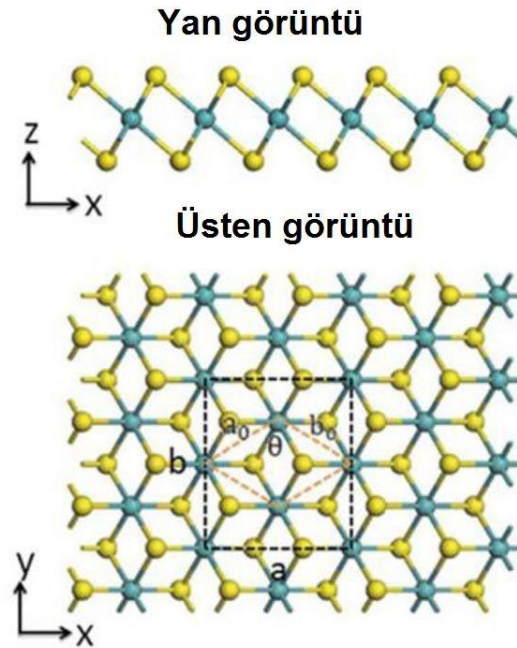
Spinel ferritler arasında, kobalt ferrit (CoFe₂O₄), iyi bilinen sert manyetik bir malzeme olması yanında orta düzeyde doygunluk mıknatıslanması, büyük manyeto-kristalin anizotropi, yüksek

koersivite (manyetik alana dayanma ölçüsü), kimyasal kararlılık ve mekanik sertlik özellikleri ile dikkat çekmektedir (Cong vd., 2010; Reddy vd., 2015).

Kobalt ferrit yapısı tek başına veya grafen oksit (GO), grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄), karbon keçe gibi yapıların üstüne yüklenerek çeşitli organik kirleticilerin farklı İOP'leri ile oksidasyonunda kullanılmıştır. Özellikle mıknatıslanma özelliği nedeniyle işlem sonrası kolayca ayrılarak tekrar kullanılabilir (Reddy vd., 2015; Görmez vd., 2022a; Guo vd., 2022).

2.5. Molibden Sülfür Yapısı

Ayarlanabilir bant aralığı, ışıkla güçlü etkileşim, yüksek taşıyıcı hareketliliği ve atomik katmanlarında optik şeffaflığa sahip iki boyutlu bir geçiş metali dihalid bileşiği olan MoS₂, gözetleme, tıbbi ve optik iletişim için ultra geniş bantlı fotodedektörlerin geliştirilmesinde kullanılır (Nalwa, 2020). Ayrıca MoS₂ enerji depolama aygıtlarında (örneğin piller ve süper kapasitörler) kullanılmaktadır (Samy ve El Moutaouakil, 2021). Umut vadeden katalitik özelliği ve düşük maliyeti nedeniyle MoS₂, Pt gibi asil metallerin yüksek maliyetini ele almak için elektrolitik su reaksiyonunda HER katalizörü olarak kullanılır (Meng vd., 2022). İki boyutlu MoS₂ yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Molibden sülfür yapısı (He ve Que, 2016).

Molibden sülfür ve H₂O₂ arasında ROS üretimi gerçekleşebilir (Wang vd., 2019). Bunun yanı sıra MoS₂ yapısı Fe₂O₃'ün Fenton benzeri aktivitesini arttırabilir. Geniş özgül yüzey alanı nedeniyle, MoS₂ nanoyapısı dikkate değer bir adsorpsiyon kapasitesi sergiler (Wang ve Mi, 2017), bu da katalitik bölgelerin yakınında organik bileşiklerin yoğunlaşmasına yardımcı olabilir. Ayrıca, MoS₂'nin Fe^{III}/Fe^{II}

döngüsünü hızlandırdığı bildirilmiştir. Demir III standart redoks potansiyeli ($\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E^0 = 0,77$ V) Mo^{6+} 'nınkinden ($\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 0,65$ V) daha yüksek olduğundan, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ döngüsü Mo^{4+} 'dan Fe^{3+} 'a elektron transferi yoluyla artırılabilir (Pan vd., 2017).

Xing ve diğerleri (2018), MoS_2 'yi klasik Fenton reaksiyonuyla birleştirerek, MoS_2 yüzeyindeki yapılandırılmamış S atomlarının H_2S oluşturmak için protonları yakalayabileceğini ve ardından yüzey Mo^{4+} 'nin Mo^{6+} 'ya oksidasyonunun Fe^{3+} 'nin Fe^{2+} 'ye indirgenmesiyle birleştiğini gösterdi. Fenton reaksiyonunda Mo^{6+} 'nin Mo^{4+} 'e daha fazla indirgenmesi, $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ 'ün redoks döngüsünü tamamlar, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ döngüsünü sürekli olarak hızlandırır ve böylece Fenton reaksiyonunu güçlendirir. Burada, MoS_2 'den Fe_2O_3 'e yük transferi, arayüzdeki S 3p ve Fe 3d orbitalleri arasındaki güçlü bir hibridizasyon yoluyla elde edilebilir (Pan vd., 2017).

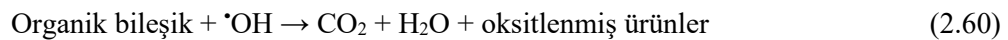
2.6. İleri Oksidasyon Proseslerinde Reaktif Türler

Genel olarak İOP'ler, çoğu organik kirleticinin giderilmesi için seçici olmayan ve yüksek reaktiviteye sahip olan $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$ ve $\cdot\text{O}_2^-$ gibi güçlü reaktif oksijen türlerinin yerinde üretimine dayanmaktadır (Oturkan ve Aaron 2014). İleri oksidasyon proseslerinde refrakter organik kirleticilerin oksidasyonunda rol oynayan reaktif türler Tablo 2.2 de verilmiştir (Wang ve Wang, 2020; Ganiyu vd., 2021). Ayrıca, reaktif türlerin etkinliğini azaltan ve varlığını tespit etmeye yarayan yakalayıcılar tabloda yer almaktadır

Tablo 2.2. Reaktif türler ve özellikleri

Reaktif tür	Formül	Yakalayıcı
Hidroksil radikali	$\cdot\text{OH}$	Izopropanol, metanol, ter-butanol, n-butanol, etanol.
Sülfat radikali	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	Metanol, etanol, 1-oktanol
Süperoksit anyon radikali	$\text{O}_2^{\cdot-}$	1,4-benzokinon, kloroform
Singlet oksijen	$^1\text{O}_2$	Sodyum azid, furfural alkol
Elektron	e^-	Bakır II nitrat, potasyum dikromat, gümüş nitrat
Heterojen hidroksil radikali	$\cdot\text{OH}_{\text{Hetero}}$	Dimetil sülfoksit
Boşluk	h^+	Sodyum/amonyum oksalat, formik asit, trietanol amin, potasyum iyodür, EDTA

Hidroksil radikali oksidasyon potansiyeli oldukça reaktif bir türdür. Alifatik yapılar ile H-yakalama reaksiyonu verirken aromatik bileşiklerle ise elektrofilik katılma reaksiyonu gerçekleştirir. Organik bileşiklerin zincirleme radikalik reaksiyonları sonucu CO_2 ve H_2O 'nın yanında molekülde bulunan heteroatom türlerine göre oksitlenmiş ürünlerin (NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , vs.) oluşması mineralizasyon olarak tanımlanır.



Hidroksil radikali su ortamında bulunan farklı türler ile reaksiyona girerek tüketilebilir. Tablo 2.3'de $\cdot\text{OH}$ radikalinin farklı türlerle girdiği reaksiyonlara ait hız sabitleri görülmektedir (Chaplin, 2014).

Tablo 2.3. Hidroksil radikali ile reaksiyona girebilecek türlerin hız sabitleri.

Bileşik	Hız sabiti ($M^{-1}s^{-1}$)
H_2CO_3	$< 1,0 \times 10^6$
HCO_3^-	$8,5 \times 10^6$
CO_3^{2-}	$3,9 \times 10^8$
Cl^-	$4,3 \times 10^9$
$Fe(II)$	$3,3 \times 10^8$
Doğal Organik Madde	$1,4-1,5 \times 10^8$
Organik Kirleticiler	10^7-10^{10}

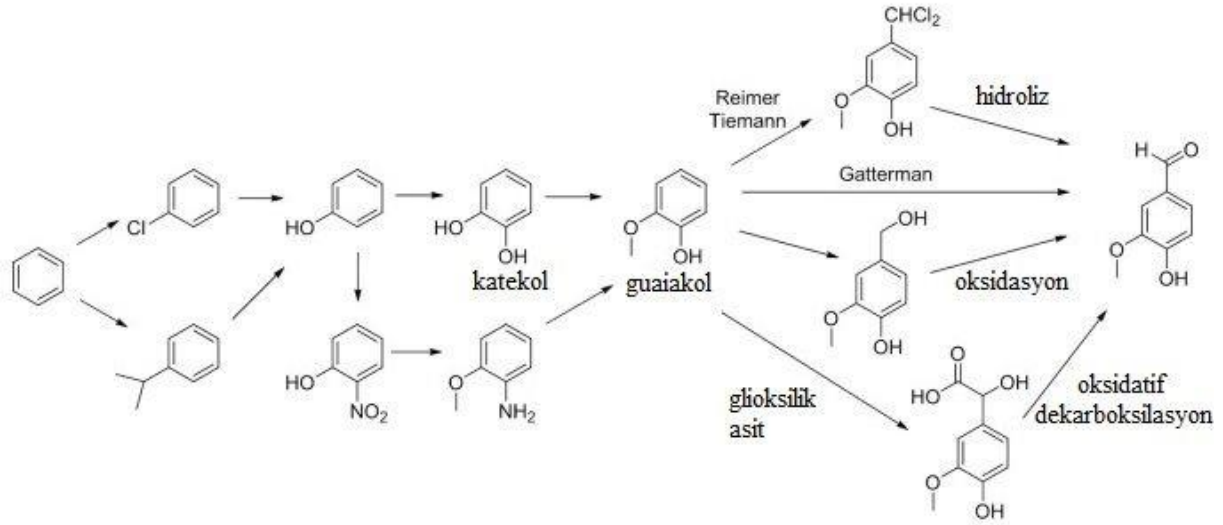
2.7. Vanilin

Vanilin, yüzyıllardır yiyeceklerde kullanılan doğal vanilya aromasının başlıca bileşenidir. Hernán Cortéz'e yaklaşık 1520'de Aztekler tarafından vanilya aromalı bir çikolata içeceği servis edildiği söylenir. Hem çikolata hem de vanilya hakkındaki bilgi böylece İspanya ve Avrupa'ya getirilmiş ve burada hızla popüler olmuştur (Hocking, 1997). Bitkisel bir metabolit olan vanilin (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit) aroma özelliklerinden sorumludur. Doğal vanilya, başlıca vanilya orkide baklalarından elde edilir. Doğal vanilya özütünün bileşimi karmaşıktır ve vanilin dışında çok sayıda bileşik içerir. Vanilya orkidesi yetiştirmek ve hasat etmek maliyetli bir işlemdir. Bu nedenlerden dolayı, doğal özütten elde edilen vanilin, dünya çapında toplam vanilin üretiminin %1'inden daha azını oluşturmaktadır (Fache vd., 2015; Bomgardner, 2014). Endonezya, Madagaskar ve Çin, doğal vanilin üretiminde önde gelen ülkelerdir. Vanilya özünün buharlaştırılması ve elde edilen katıların yeniden kristalleştirilmesiyle ilk olarak 1850'lerde vanilya çekirdeklerinden izole edildiği düşünülmektedir. Kağıt endüstrisi, 1930'larda odun hamuru hazırlamak için sülfite hamurlaştırma sürecinden sentetik vanilini büyük ölçüde daha ulaşılabilir hale getirmiştir. Vanilin'in popülaritesi büyük ölçüde doğal vanilyaya benzer tadı ve aromasından kaynaklanmaktadır. Günümüzde, neredeyse tüm vanilin sentetik olarak üretilmektedir. Yüksek maliyetler ve az miktarda vanilya çekirdeği nedeniyle vanilin üretimi için biyosentetik süreçleri kullanma yönünde birçok çaba vardır (Jenkins vd., 2024).

Vanilin şekerlemede aroma maddesi, farmasötik yardımcı madde, içecekler, parfümeride koku bileşeni, kozmetik endüstrisi ve analitik kimyada ve metal kaplamada reaktif olarak çok çeşitli uygulamalarda kullanılır (Sinha vd., 2008; Shakeel vd., 2015; Kumar vd., 2012). Vanilin ayrıca tütün içmekten kaynaklanan ağız pürüzlülüğünü önlemeye yardımcı ve ayrıca böcek ilaçlarında çekici olarak kullanılır (Carmines, 2002; Roemer vd., 2002; Rustemeier vd., 2002; Vanscheeuwijck vd., 2002). Daha az da olsa diğer kullanım alanları içinde vanilin ince tabaka kromatografi plakalarındaki lekeleri görselleştirmek için genel amaçlı bir boya olarak kullanılabilir. Vanilin-HCl boyama, hücrelerdeki tanenlerin lokalizasyonunu görselleştirmek için kullanılabilir. Ayrıca vanilin, biyo-bazlı plastiklerin geliştirilmesi için popüler bir seçim haline gelmektedir (Fache vd., 2015).

Vanilinin mevcut küresel talebinin yılda yaklaşık 20000 ton olduğu tahmin edilmektedir (Bomgardner, 2014). Günümüzde vanilin üretiminin %85'i petrol bazlı ham madde guaiakol'den

yapılmaktadır (Şekil 2.7). Solvay-Rhodia, katekol-guaiakol prosesini kullanarak vanilin pazarına hakimdir (Hocking, 1997; Fache vd., 2015). Bu tip sentetik yollarla üretilen vanilya Avrupa Birliğine göre “doğal vanilya aroması” olarak etiketlenemez.



Şekil 2.7. Vanilinin petrokimyasal sentezi.

Biyoteknoloji yöntemleri ile vanilin üretimi bitki bazlı ve mikroorganizma bazlı devam etmektedir. Bitki bazlı süreçte biyosentetik yollar kullanılarak çeşitli bitki dokuları veya hücreleri yetiştirilerek vaniline dönüşüm hedeflenmektedir. Ancak bu yöntemde düşük verimler elde edilmiştir (Walton vd., 2003). Mikroorganizma bazlı süreçte ise yapısal olarak yakın bir substrattan vanilin üretmek üzere doğal veya genetiği değiştirilmiş mantar (Zheng vd., 2007), maya (Hansen vd., 2009), bakteri (Barghini vd., 2007) kullanılarak biyotransformasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmektedir (Priefert ve Rabenhorst, 2001; Havkin-Frenkel ve Belanger, 2008; Rana vd., 2010). Bu süreçte en umut vadeden substratlar arasında şeker pancarı posası (Lesage-Meessen vd., 1999) ve pirinç kepeği yağı işleme atıklarından (Zheng vd., 2007) elde edilen ferulik asit, glikoz (Hansen vd., 2013) ve hatta lignin fragmentleri (Havkin-Frenkel ve Belanger, 2008) yer almaktadır. Son zamanlarda, Solvay-Rhodia ve Evolva sırasıyla pirinç kepeği yağı işleme atığının ve glikozun maya fermantasyonundan ön üretim aşamasına girmiştir (Bomgardner, 2014). Bu süreçler, pazarlama nedenleriyle aroma ve kokular alanında uygun olan ancak yenilenebilir kaynaklara dayalı polimerlerde potansiyel kullanım için uygun olmayan yüksek maliyetli vanilin üreten hala yeni teknolojilerdir (Fache vd., 2014). Lignin bazlı yapay vanilya aromasının, guaiakol bazlı yapay vanilyadan daha zengin bir aroma profiline sahip olduğu iddia edilmektedir; fark, lignin türevi üründe bulunan ve guaiakol'den sentezlenen vanilinde bulunmayan küçük bir bileşen olan asetovanillonun varlığından kaynaklanmaktadır (Xu vd., 2023). Lignin, fenolik ve aromatik bileşiklerin önemli bir kaynağıdır ve vaniline dönüştürülmesi, lignini yüksek değerde kullanmanın etkili bir yoludur (Casimiro vd., 2019). Ligninden vanilin eldesi alkali aktivasyon (Gillet vd., 2017; Das vd., 2017), elektrokimyasal (Singh ve Ghatak, 2017; Smith vd., 2011; Rauber vd., 2017; Liu vd., 2017), Fenton reaktifleri ile oksidasyon (Manassa ve Seesuriyachan, 2021), katalitik oksidasyon

veya fotokatalitik oksidasyon (Cui vd., 2022; Du vd., 2016) yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir (Xu vd., 2023).

Diğer birçok düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşik ile ortak olarak vanilin antioksidan özellikler gösterir (Karathanos vd., 2007). Ancak, bazı kişilerde vanilyaya karşı alerjik reaksiyonlar görülür. Özellikle sentetik olarak üretilen vanilyaya karşı alerjiler daha fazla gözlenebilir (Rietschel vd., 2008). Toksikite çalışmaları, vanilinin kemirgen için düşük toksisiteye sahip olduğunu göstermiştir (Ho vd., 2011).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Doğru Akım Kaynağı (MCH DC): EF deneylerinde sabit akım kaynağı olarak,
Karbon keçe (Carbone Lorraine, RVG 2000, 4×8×1 cm): Katot olarak,
Platin kafes (Sigma-Aldrich, 2×2): Anot olarak,
Teflon cidarlı paslanmaz çelik reaktör: Elektrotların modifikasyon işlemlerinde,
Sonik Banyo (Bandelin): Çözeltilerin homojen olarak karışmasını sağlamak için,
pH metre (WTW): pH ölçümü için,
Manyetik karıştırıcı (Heidolph): EF deneylerinde çözeltinin karıştırılmasında,
Oksijen gazı (Linde gaz): EF deneylerinde H₂O₂ üretimi için,
Etüv Cihazı (Binder): Elektrot hazırlama aşamasında kurutma amacıyla,
Şırınga filtre (0,22 PTFE, GVS): HPLC ve TOC analizi öncesi numune hazırlamada kullanılmıştır.

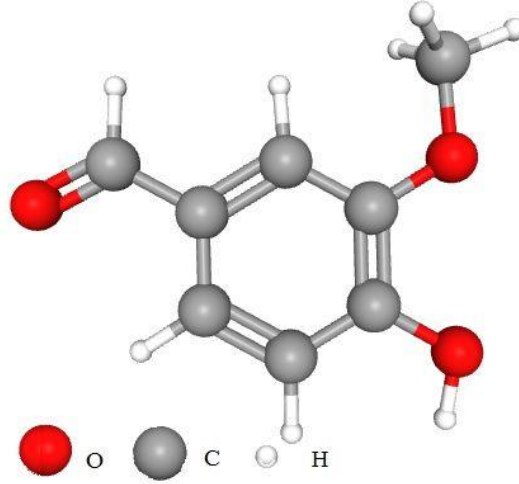
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Elektrotlar

Amonyum molibdat tetra hidrat (Merck, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O): Molibden sülfür (MoS₂) sentezinde ön bileşik,
Demir (II) sülfat hepta hidrat (Merck, FeSO₄·7H₂O): Fenton reaksiyonunda Fe(II) kaynağı,
Demir (III) klorür (Merck, FeCl₃): kobalt demir oksit (CoFe₂O₄) sentezinde Fe(III) kaynağı,
Etilen glikol (Sigma-Aldrich, EG): CoFe₂O₄ sentezinde çözücü olarak,
Kobalt nitrat (Merck, Co(NO₃)₂·6H₂O): kobalt demir oksit (CoFe₂O₄) sentezinde Co(II) kaynağı,
Nitrik asit (Merck, HNO₃): Karbon keçe elektrodun yüzey aktivasyonunda,
Polivinilpirolidon (PVP): katalizör yüklemesinde bağlayıcı,
Sodyum asetat (Merck, CH₃COONa): katalizör yüklemesinde elektrostatik stabilizatör,
Sodyum sülfat (Merck, Na₂SO₄): EF deneylerinde elektrolit,
Tiyoüre (Merck, CH₄N₂S): Molibden sülfür (MoS₂) sentezinde ön bileşik,
Ultra saf su (Millipore, 18,2 mS/cm): Çözelti hazırlamada,
Vanilin (Sigma-Aldrich, C₈H₈O₃): Hedef kirletici olarak kullanılmıştır.

3.1.2.1. Vanilin

Vanillin (CAS Registry No. 121–33–5) Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edilmiştir. Elektro-Fenton deneylerinde 30 mg/L (0,2 mM) vanilin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Vanilin,

4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit veya vanilaldehit olarak isimlendirilen organik bir bileşiktir. Vanilin'in açık formülü Şekil 3.1 de verilirken kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Vanilin kimyasal yapısı

Fenolik bir aldehit olan vanilinin yapısında aldehit, hidroksil ve eter fonksiyonel grupları bulunur. Vanilya çekirdeğinin özütünün birincil bileşenidir. Sentetik vanilin artık doğal vanilya özütünden daha sık olarak yiyecek, içecek ve ilaçlarda tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Avrupa Uzmanlar Komisyonu'nun raporuna göre, yüksek dozlarda vanilin baş ağrısı, mide bulantısı, kusma, nefes alma zorluğu ve hatta karaciğer ve böbreklerde hasara neden olabilir. FAO / WHO düzenlemelerine göre hazır gıdalarda, konserve bebek mamaları ve tahıllarda izin verilen maksimum dozajı 70 mg / kg'dır (Diaio vd., 2022).

Tablo 3.1. Vanilinin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
IUPAC isimlendirme	4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit
Kapalı formülü	C ₈ H ₈ O ₃
Molekül kütlesi	152,15 g/mol
Renk	Beyaz/ sarı
Koku	Tatlımsı
Kullanım alanı	Tatlandırıcı madde, gıda katkı maddesi
Erime noktası	81-83 °C
Kaynama noktası	285 °C
Suda çözünürlüğü	11,02 g/L
pK _a	7,4
Buhar yoğunluğu	5,2
log K _{ow}	1,37

Tablo 3.1'deki Log K_{ow} değeri bir maddenin lipofilisitesi (yağ çözünürlüğü) ile hidrofilisitesi (su çözünürlüğü) arasındaki ilişkinin bir ölçüsüdür. Madde n-oktanol gibi yağ benzeri çözücülerde daha fazla çözünürse bu değer birden büyük olurken, suda daha fazla çözünürse birden küçüktür.

3.2. Yöntem

3.2.1. Karbon Keçe Elektrodun Yüzey Aktivasyonu

Katot olarak %99,9 karbon içeriğine sahip karbon keçe (CF) elektrotlar kullanılmıştır. Karbon keçenin yoğunluk ve özgül yüzey alanı sırasıyla $0,088 \text{ g/cm}^3$ ve $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Katot olarak kullanılan karbon keçe elektrotlar uygun geometride ($4 \times 8 \times 1 \text{ cm}$) kesilerek kullanılmıştır.

Elektrotlar yüzey aktivasyonu işleminde önce safsızlıklardan arındırılmak üzere sırasıyla etanol, ultra saf su ve aseton ile yıkanmıştır. Yıkamanın ardından etüvde kurumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelen elektrotlar daha sonra 120 mL %65'lik HNO_3 çözeltisi içerisinde teflon cidarlı çelik reaktöre yerleştirilerek 90°C sıcaklıkta 9 saat bekletilmiştir. Süre sonunda çıkarılan elektrotlar sırasıyla ultra saf su, etanol ve aseton ile yıkanarak kurutulmuştur.

3.2.2. Karbon Keçe Elektroda Molibden Sülfür Yüklenmesi

Karbon keçe elektrota kütlece %5'ini oluşturacak şekilde molibden sülfür (MoS_2) yüklenmiştir. Yüklemede ön bileşikler olarak amonyum molibdat tetra hidrat ve tiyoüre kullanılmıştır. Molibden kaynağı olarak kullanılacak amonyum molibdat tetra hidrat mol sayısı belirlenmiş ve bunun 20 katı olacak şekilde tiyo üre kullanılmıştır. Her iki maddeden belirlenen kütlelerde tartılarak 50 mL ultra saf su içeren teflon beher içerisine eklenmiştir, 15 dakika ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Homojen bir çözelti elde edildikten sonra keçe yerleştirilerek 100 dakika manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Teflon beher, reaktör içerisine yerleştirilerek 220°C de 24 saat karıştırılmadan bekletilmiştir. Reaktör oda sıcaklığına gelince açıldı, keçe ultra safsu ve etanol ile yıkanarak kurutulmuştur (Yang ve ark., 2021). Keçe elektrot için $0,082 \text{ mM } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $32,8 \text{ mM } \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ kullanılmıştır.

3.2.3. Karbon Keçe Elektroda Kobalt Ferrit Yüklenmesi

Keçe elektrot üzerine kobalt ferrit (CoFe_2O_4) yüklenmesi solvotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Üç ayrı çözelti hazırlanmış: A çözeltisi için, 2 g polivinilpirolidon (PVP) 50 mL etilen glikolde homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. B çözeltisi için $0,6488 \text{ g Fe}^{3+}$ tuzu ve $0,5622 \text{ g Co}^{2+}$ tuzu 20 mL etilen glikol içerisinde çözülmüştür. C çözeltisinde ise $6,8 \text{ g}$ sodyum asetat (NaOAc) 30 mL etilen glikolde çözülmüştür. A çözeltisinin içerisine keçe elektrot yerleştirilmiş ve B çözeltisi

damla damla eklenerek homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Daha sonra C çözeltisi damla damla eklenerek bir süre karıştırılmıştır. Reaktör içerisine yerleştirildikten sonra 220 °C de 12 saat bekletilmiştir. Keçe daha sonra çıkarılarak ultra saf su ve etil alkol ile yıkanarak kurutulmuştur (Reddy vd., 2015; Guo vd., 2022; Dung vd., 2022). Burada kullanılan NaOAc elektrostatik stabilizatör olarak davranırken, etilen glikol hem çözücü hem de indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır (Reddy vd., 2015).

3.2.4. Kobalt Ferrit ve Molibden Sülfür Karakterizasyonu

3.2.4.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Hazırlanan karbon keçe tabanlı elektrotların morfolojisi ve yüzeye yüklenen MoS₂ ve CoFe₂O₄ yapılarının dağılımı Zeiss Supra 55 Model Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin iletkenliğini arttırmak için vakum altında Altın ile kaplama yapılmıştır.

3.2.4.2. X-Işını Difraksiyonu Analizi

Sentezlenen MoS₂ ve CoFe₂O₄ için kristal yapı analizi X-Işınları Difraksiyonu (XRD) paternleri Rigaku Smart Lab XRD cihazı (Cu-K α) kullanılarak 5-80° arasında 2 θ değerleri 3°/dakika tarama hızı ile elde edilmiştir.

3.2.5. Homojen ve Heterojen Elektro-Fenton Deneyleri

Elektro-Fenton (EF) deneyleri 150 mL hacimli tek bölümlü cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Derişimi 30 mg/L olan vanilin çözeltisinden 120 mL kullanılmıştır. Katot olarak hücre çeperini içten kaplayacak şekilde karbon keçe kullanılırken, merkezde yer alacak ve aradaki mesafe 2 cm olacak şekilde platin kafes anot kullanılmıştır. Elektrolit olarak 50 mM Na₂SO₄ eklenen çözeltiden akım verilmeden 15 dakika önce O₂ gazı kabarcıklar halinde geçirilmeye başlanmış ve EF deneyi süresince bu işleme devam edilmiştir. Çözelti pH'sı 0,3 M H₂SO₄ veya 0,3 M NaOH çözeltileri damla damla eklenerek pH metre ile ayarlanmıştır. Sabit akım için DC güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde HPLC analizleri için 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 dk da örnekler alınırken, TOK analizleri için 3 ve 5. saatlerde şırınga filtreden (PTFE 0,22 μ m) geçirilerek örnekler alınmıştır.

3.2.6. Elektro-Fenton Yönteminde Numunelerin Analizleri

3.2.6.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Analizleri

Elektro-Fenton prosesi sırasında vanilin derişimindeki değişim HPLC analizi ile takip edilmiştir. Analizlerde Diode Array dedektöre (DAD) sahip Agilent 1200 HPLC cihazı kullanılmıştır. Mobil faz olarak hacimce %70 H₂O (%2 CH₃COOH içeren) ve %30 CH₃OH karışımı 0,72 mL/dak hızda kullanılmıştır. Analizler 294 ve 310 nm de ACE C18 ters faz kolon (10×250 mm, partikül boyutu 5 µm) ile gerçekleştirilmiştir. Vanilin standart çözeltileri kullanılarak derişim hesaplanmıştır. Vanilin'in EF sırasında giderimi zamana karşı C_t/C_0 değeri kullanılarak takip edilmiştir. Burada, C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve t anındaki vanilin derişimini ifade eder.

Yalancı birinci dereceden hız sabitine göre bozunma gerçekleştiren Vanilin için görünür hız sabiti değerleri ise Eş (3.1) kullanılarak belirlenmiştir.

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{gör} \times t \quad (3.1)$$

3.2.6.2. Toplam Organik Karbon Analizleri

Deney sürecinde TOK numuneleri 0,22 µm PTFE şırınga filtreden geçirilerek alınmıştır. Vanilin çözeltisinin başlangıçtaki toplam organik karbon (TOK, mg/L) miktarı ile çeşitli zamanlarda alınan numunelerin TOK içerikleri Shimadzu TOC L-CPN analizörü kullanılarak takip edilmiştir. Toplam organik karbon analizöründe numuneler Pt katalizör yüzeyinde 680 °C de yakılır ve açığa çıkan karbondioksit miktarı dağılmayan kızılötesi (NDIR) dedektör ile tespiti edilmektedir. Analiz öncesi kalibrasyon için TOC stok çözeltisi (Merck) kullanılarak 0-25 mg/L aralığında TOK içeren çözeltiler hazırlanmıştır. İnorganik karbon için 0-100 mg/L derişim aralığında Na₂CO₃ çözeltileri hazırlanmıştır. Analizör toplam karbon (TK), Toplam organik karbon (TOK) ve inorganik karbon (IK) analizlerinin yapılmasına izin vermektedir. Vanilin çözeltisinin mineralizasyonu Eş. (3.2) ile belirlenmiştir.

$$\% \text{ Mineralizasyon} = \left(\frac{(TOK_0 - TOK_t)}{TOK_0} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Formülde TOK₀ ve TOK_t, sırasıyla başlangıç ve t anındaki toplam organik karbon miktarını (mg/L) ifade eder.

3.2.6.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi ile Metal İyon Analizleri

Elektro-Fenton uygulamaları sürecinde hazırlanmış olan CoFe₂O₄@CF ve MoS₂@CF katot yüzeylerinden çözeltiliye geçebilecek Fe, Co ve Mo metal iyonlarının analizi Agilent 7850 ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6.4. Sıvı Kromatografisi / Kütle Spektrometresi ile Oksidasyon Ürünlerinin Belirlenmesi

Vanilinin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda oluşan bozunma ürünlerinin analizi Agilent Marka 6545 Accurate-Mass Model Kuadropol-Uçuş Zamanlı Sıvı Kromatografisi / Kütle Spektrometresi (Q-TOF LC/MS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak %40 MeOH ve %60 H₂O (%0,1 H₃PO₄) karışımı kullanılmış ve 0,72 mL/dak akış hızında verilmiştir.

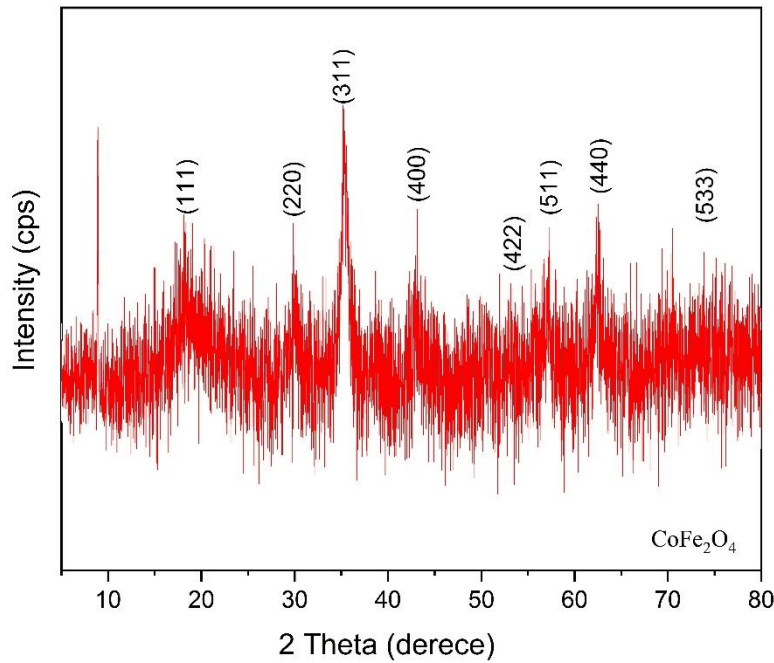


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Modifiye Karbon Keçe Elektrotların Karakterizasyonu

4.1.1. Kobalt Ferrit Yüklenmiş Karbon Keçe Elektrodun Karakterizasyonu

Hidrotermal olarak sentezlenen toz CoFe_2O_4 yapısına ait XRD paterni Şekil 4.1. de verilmiştir. Şekil 4.1’de, $2\theta = 18,22^\circ, 30,10^\circ, 35,32^\circ, 43,11^\circ, 53,50^\circ, 57,21^\circ, 62,60^\circ$ ve $74,42^\circ$ ’de bulunan kırınım tepeleri, sırasıyla saf CoFe_2O_4 nanopartiküllerinin (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) kristal düzlemleri (JCPDS card: 22-1086) olarak indekslenmiştir (Prasad vd., 2019, Görmez vd., 2022a). Sentezlenen CoFe_2O_4 yapısının düzlemler arası aralığı (d-aralığı) 0,254 nm olarak elde edilmiştir.



Şekil. 4.1. Kobalt ferrit toz yapısının XRD analizi

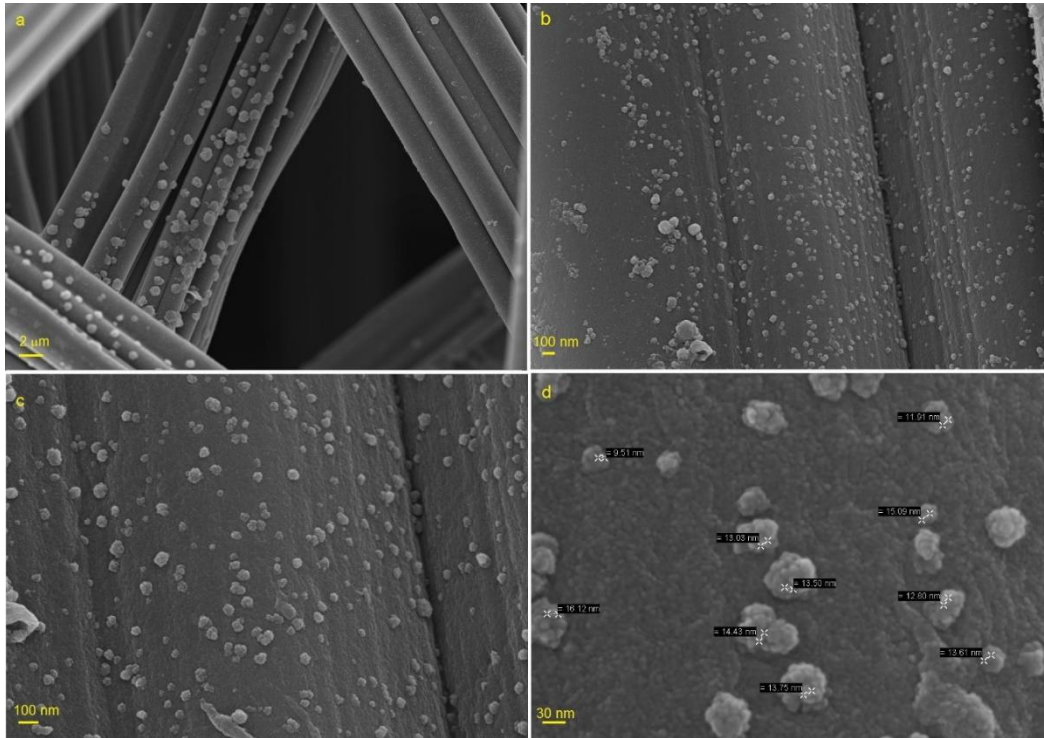
Sentezlenen CoFe_2O_4 yapısının kristal boyutu (D) Scherrer Denklemi (Eş (4.1)) kullanılarak belirlenmiştir (İbrahim vd., 2024).

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

burada K Scherrer sabitini ifade eder ve değeri 0,94’dür, X-ışını dalga boyu λ (1,54 Å), β ise yarı maksimumdaki tam genişliktir (FWHM) ve θ tepe pozisyonudur.

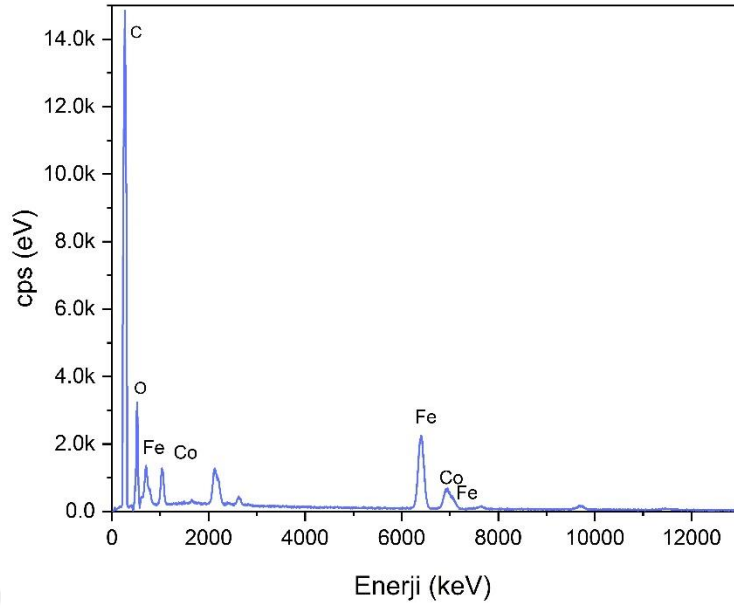
Şekil 4.1 de görüldüğü üzere $2\theta = 35,32^\circ$ de gözlenen (311) kırınımı için kristal boyutu 98 nm olarak hesaplanmıştır.

Karbon keçe üzerine yüklenen CoFe_2O_4 nano partikül ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$) yapılarına ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri Şekil 4.2. de verildi. Karbon keçe lifler üzerinde aglomerasyona uğramış CoFe_2O_4 yapıları görülmektedir. Kobalt ferrit yapılarının nano boyutta olduğu görülmektedir. Karbon keçe yüzeyinin CoFe_2O_4 ile kaplandığı ve bazı yerlerde ortalama 100 nm çapında büyük kümeler halinde yer aldığı SEM görüntüleri ile de desteklenmektedir. Aynı zamanda büyük küreler içerisinde ise 10 nm civarı küçük kürelerin yer aldığı görülmektedir.



Şekil 4.2. CoFe_2O_4 yüklü karbon keçe elektrodun SEM görüntüleri

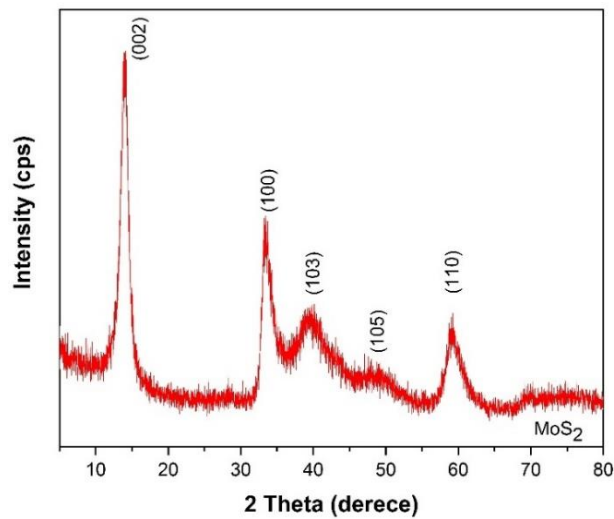
Hazırlanan $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ elektroda ait EDS analiz sonucu Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3. CoFe_2O_4 toz yapısının EDS spektrumu.

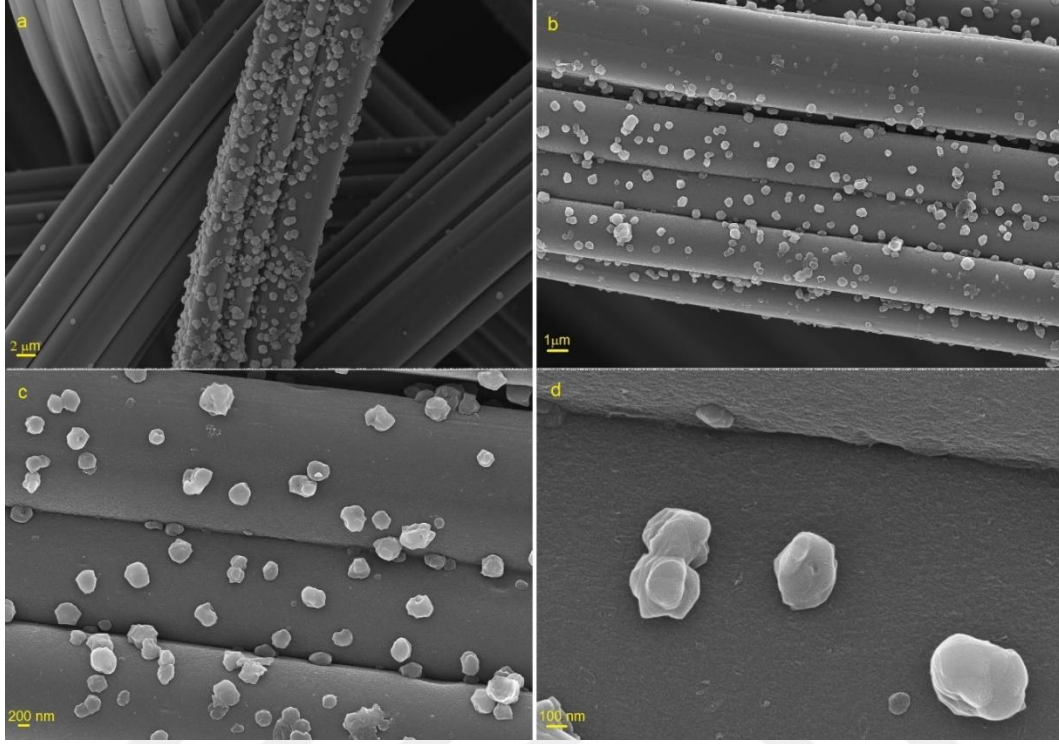
4.1.2. Molibden Disülfür Yüklenmiş Karbon Keçe Elektrodun Karakterizasyonu

Sentezlenen toz MoS_2 yapısına ait XRD patterni Şekil 4.4 de verilmiştir. Molibden disülfüre ait karakteristik kırınımmlar (JCPDS 73-1503) sırasıyla $14,06^\circ$, $33,55^\circ$, $39,50^\circ$ ve $59,30^\circ$ 2θ değerlerinde gözlenmiştir (Chen vd., 2018; Ibrahim vd., 2024). Sentezlenen MoS_2 yapısının düzlemler arası aralığı (d-aralığı) 0,643 nm olarak elde edilmiştir. Molibden disülfür için kristal boyutu (D) ise ortalama 55,20 nm olarak belirlenmiştir.



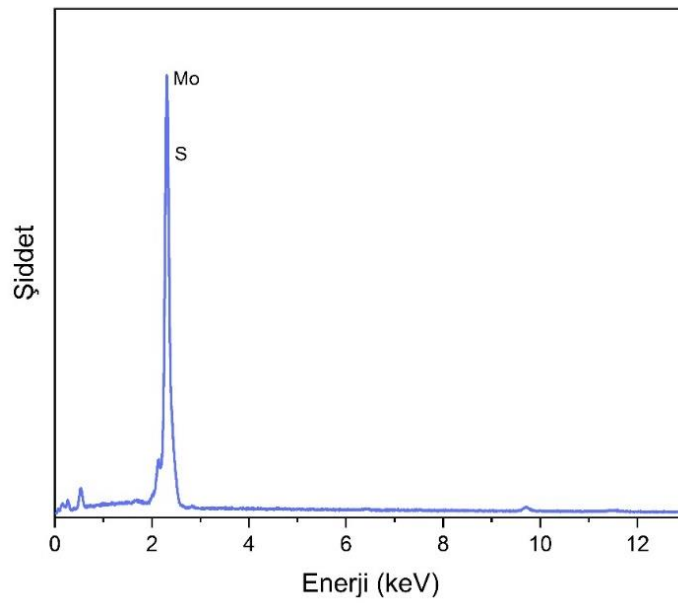
Şekil. 4.4. MoS_2 toz yapısının XRD analizi

Molibden disülfür yüklenmiş karbon keçe elektroda ait SEM görüntüleri ise Şekil 4.5 de farklı büyütme oranlarında verilmiştir. Karbon keçe lifleri yüzeyinde birikmiş MoS_2 kristal yapıları görülmektedir.



Şekil 4.5. MoS_2 yüklü karbon keçe elektrodun SEM görüntüleri

Şekil 4.6 da toz halinde MoS_2 yapısı için elde edilen EDS spektrumu görülmektedir.

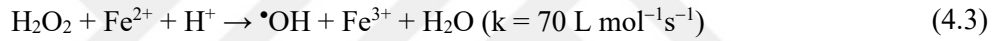


Şekil 4.6. MoS_2 toz yapısının EDS spektrumu.

4.2. Elektro-Fenton Deneyleri

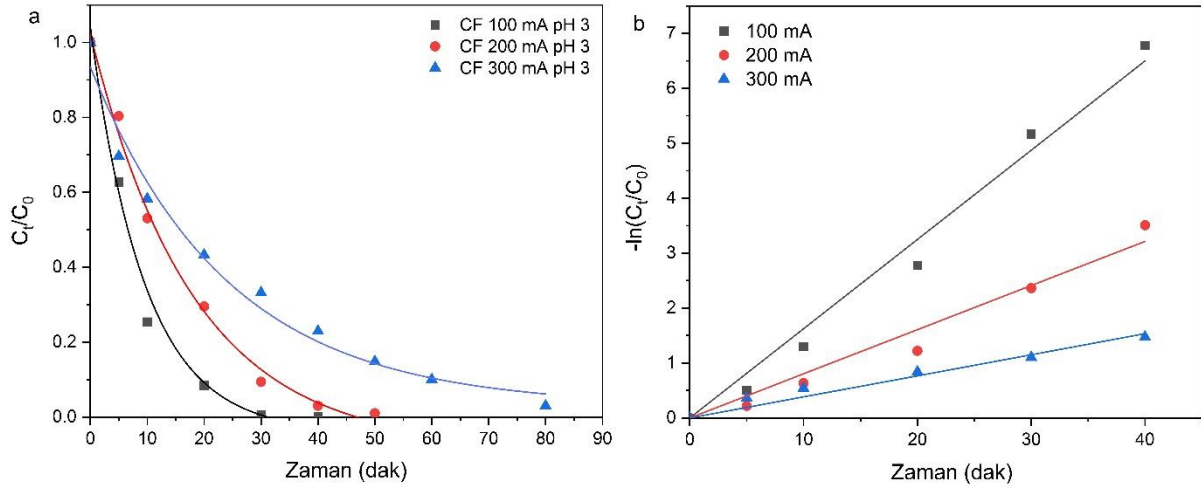
4.2.1. Karbon Keçe Elektrot ile Vanilin Oksidasyonu

Karbon keçe katot ve platin anot çifti kullanılarak farklı akım değerlerinde elektro-Fenton yöntemi ile vanilin oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Vanilin çözeltisine 50 mM Na₂SO₄ elektroliti eklenerek pH 3,0'e ayarlanmış ve 0,2 mM Fe²⁺ tuzu ilave edilmiştir. Karbon keçe katot üzerinde çözünmüş oksijenin Eş. (4.2)'e göre indirgenmesi sonucu H₂O₂ üretimi gerçekleştirilir (Kim ve., 2020). Çözelti ortamında bulunan Fe²⁺ iyonları ile H₂O₂ arasında gerçekleşen Fenton tepkimesi (Eş. (4.3)) sonucu hidroksil radikalleri oluşur. Fenton tepkimesi sonucu oluşan Fe³⁺ iyonunun tekrar indirgenmesi (Eş. (4.4)) sürekli katot üzerinde gerçekleştiği için kullanılan Fe²⁺ derişimi düşük tutulur (0,05-0,5 mM) ve böylece çamur oluşumu engellenir (Deng vd., 2023; Olvera-Vargas, 2024). Hidroksil radikalının sulu çözelti ortamında oluştuğu bu sisteme homojen elektro-Fenton olarak isimlendirilir.



Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi için genellikle karbon bazlı katot malzemeleri kullanılır (karbon keçe, kumaş, lif ve süngerler). Bu malzemeler hem iyi bir elektrokatalizördür, kimyasal ve termal kararlılığa sahipken, kolay bulunan maliyeti düşük malzemelerdir (Nair vd., 2021; Nidheesh vd., 2022).

Şekil 4.7'de farklı akım değerlerinde karbon keçe elektrodu ile vanilin oksidasyonu görülmektedir. Akım değeri 100 mA olduğunda vanilinin 30 dakika işlem süresi sonucu %100 oksidasyona uğradığı görülmektedir. Akımın 200 mA ve 300 mA'e çıkarılması ile oksidasyonun daha uzun süre gerektiği ve 40 dakika sürede 200 mA de %98 bozunma gerçekleşirken 300 mA de %75 bozunma sağlanabilmiştir. Uygulanan akım 300 mA olduğunda %100 bozunma 80 dakikada gerçekleşmiştir.



Şekil 4.7. Elektro-Fenton yöntemi ve karbon keçe katot ile farklı akım değerlerinde vanilin bozunması (a) ve kinetiği (b) ($[V]_0 = 30$ mg/L, $[Fe^{2+}] = 0,2$ mM, $[Na_2SO_4] = 50$ mM, pH 3, $V = 120$ mL).

Elektro-Fenton işleminde oluşan hidroksil radikalleri ile vanilinin oksidatif bozunması yalancı-birinci dereceden kinetik modeline uyar ve Eş (4.5) kullanılarak yalancı-birinci dereceden görünür hız sabiti (k_{app}) hesaplanır (Demir vd., 2024; Barhoumi vd., 2017).

$$\ln\left(\frac{[V]_0}{[V]_t}\right) = k_{app}t \quad (4.5)$$

Formülde $[V]_t$ ve $[V]_0$ sırasıyla t anındaki başlangıçtaki vanilin derişimini ifade eder. Görünür hız sabiti $-\ln([V]_0/[V]_t)$ değerinin zamana (t) karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden elde edilir.

Vanilinin farklı 100, 200 ve 300 mA sabit akımda görünür hız sabiti değerleri korelasyon katsayısı (R^2) değerleri ile birlikte Tablo 4.3 de görülmektedir. Çalışılan akım değerlerinde en etkili vanilin oksidasyonu 100 mA sabit akımda gözlenmiş ve hız sabiti $0,1643 \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Akım değeri 300 mA olduğunda ise hız sabitinin yaklaşık 5 kat azalarak $0,0384 \text{ dak}^{-1}$ 'e düştüğü görülmektedir.

Tablo 4.1. Karbon keçe katot ile farklı akımlarda hız sabiti değerleri.

	100 mA, pH 3	200 mA, pH 3	300 mA, pH 3
$k_{app} \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	0,1643	0,0804	0,0384
R^2	0,9930	0,9848	0,9857

4.2.2. CoFe₂O₄@Karbon Keçe Elektrot ile Vanilin Oksidasyonunda Akımın Etkisi

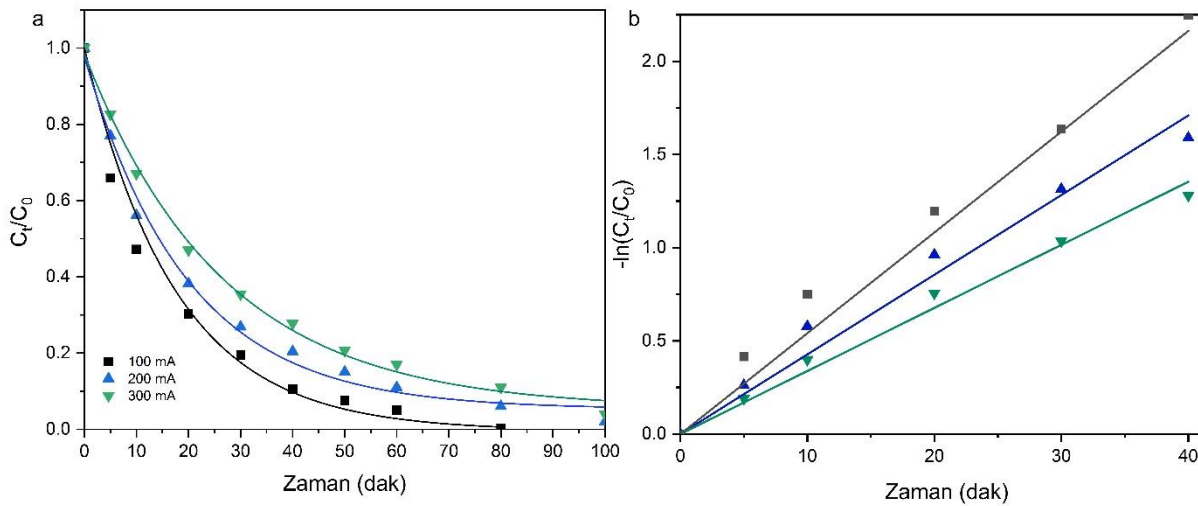
Elektro-Fenton yönteminde Fe katalizörü olarak doğal bazlı Fe mineralleri (pirit, siderit, hematit vb.) kullanılabildiği gibi sıfır değerlikli demir, demir oksitler gibi katalizörlerde kullanılabilir (Meijide

vd., 2021; Camcioğlu vd., 2023; Hien vd., 2022; Özkan vd., 2022). Katı katalizörlerin kullanıldığı bu tip sistemlere ise heterojen elektro-Fenton adı verilir. Son zamanlarda katalizör katot yüzeyine yüklenerek heterojen elektro-Fenton sistemlerin kullanımı artmıştır.

Aktive edilen karbon keçe (CF) elektrot yüzeyine solvothermal yöntem kullanılarak CoFe_2O_4 yüklenerek hazırlanan elektrot $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ kullanılarak farklı akım değerlerinde vanilin oksidasyonu pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Heterojen EF prosesinde de normal keçe elektroda benzer davranış gözlemlenmiş ve akım yükseldikçe bozunmanın yavaşladığı görülmüştür. Sabit akım 100 mA iken bozunma daha hızlı gerçekleşerek 50 dakika sonra vanilin %86'sı oksidasyona uğramıştır. Akım 300 mA'e yükseltildiğinde ise oksidasyon % 50'de kalmıştır. Yalancı birinci dereceden görünür hız sabitleri uygulanan akım değerlerinde hesaplanarak Tablo 4.4 de verilmiştir. pH 6 da gerçekleştirilen vanilin oksidasyonunun görünür hız sabiti akımın 100 mA'den 300 mA'e çıkarılması ile $0,0570 \text{ dak}^{-1}$ den $0,0338 \text{ dak}^{-1}$ e düşerek neredeyse yarı yarıya yavaşlama göstermiştir. Uygulanan akım değerleri 200, ve 300 mA olması durumunda bozunma süresi 100 dakikaya ulaşmıştır.

Tablo 4.2. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile farklı akımlarda hız sabiti değerleri.

	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ 100 mA	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ 200 mA	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ 300 mA
$k_{\text{app}} (\text{dak}^{-1})$	0,0570	0,0427	0,0338
R^2	0,9940	0,9907	0,9954



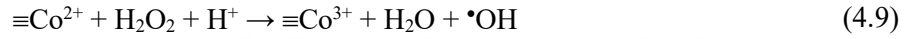
Şekil 4.8. Elektro-Fenton yöntemi ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile farklı akım değerlerinde vanilin bozunması (a) ve kinetiği (b) ($[V]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, pH 6, $V = 120 \text{ mL}$).

Heterojen EF yönteminde Fenton reaksiyonu katı katalizörün katı-sıvı arayüzünde gerçekleşir (Eş. (4.6)). Yüzey katalizli mekanizmalar da, katalizörün yüzeyine elektrojenlenmiş H_2O_2 'nin adsorpsiyonu sonrası yüzeydeki $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 'nin $\cdot\text{OH}$ radikaline aktivasyonunu içerir (Eş. (4.6)). Katı yüzeyinde Fe^{2+} rejenerasyonu çözelti içerisinde dağılan katalizör yüzeyinde yavaş gerçekleşir (Eş.

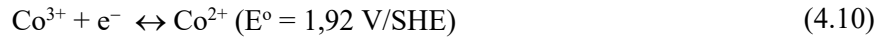
(4.7)). Eğer katalizör katot yüzeyine dahil edilirse Eş. (4.8)'ye göre Fe^{2+} daha kolay rejenerasyona uğrayacaktır (Olvera-Vargas vd., 2024).



Bu çalışmada CoFe_2O_4 yüklü CF elektrot katot olarak kullanılmış ve katalizör yüzeyinde yer alan Co^{2+} iyonları Eş. (4.9)'e göre hidroksil radikalleri üretmek üzere H_2O_2 ile Fenton benzeri reaksiyona girer (Quang vd., 2022).



Katotta $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ indirgenmesi gerçekleşerek ($E^\circ_{(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})} = 1,92 \text{ V}$) Co^{2+} 'nın tekrar Fenton benzeri reaksiyona katılımı sağlanmış olur (Quang vd., 2022). Demir $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks çifti için standart indirgenme potansiyeli ($E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0,77 \text{ V}$) ile karşılaştırıldığında $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ redoks çiftinin indirgenme potansiyelinin daha yüksek olduğu ve indirgenmenin kolayca gerçekleşerek hidroksil radikali oluşumunu arttırdığı görülmektedir (Eş. (4.10)). Aynı zamanda Co^{3+} ve Fe^{3+} yapılarının Fenton benzeri tepkimelere girmesi de söz konusudur.



Hem CF ile homojen EF hem de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile heterojen EF yöntemi ile vanilin oksidasyonunun uygulanan akım miktarı 100 mA'den 400 mA'e atırıldıkça düştüğü gözlemlenmiştir. Düşük sabit akım değerinde katot yüzeyinde üretilen H_2O_2 'nin çözelti ortamında Fe^{2+} iyonları veya elektrot yüzeyindeki $\equiv \text{Co}^{2+}$ ve $\equiv \text{Fe}^{3+}$ ile etkili bir şekilde reaksiyona girerek reaktif oksijen türlerini oluşturduğu söylenebilir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi sayesinde H_2O_2 birikimi gerçekleşmez ve bunun sonucu Eş. (4.11-4.14) de verilen termal bozunma veya istenmeyen diğer yan (parazitik) reaksiyonların oluşumu gerçekleşmez (Diaw vd., 2020; Sopaj vd., 2020; Dung vd., 2022). İstenmeyen parazitik reaksiyonların biride katotta gerçekleşen Eş. (4.16) da verilen hidrojen gazı çıkışıdır (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012).





Ancak uygulanan yüksek akım nedeniyle oluşan H_2O_2 ve $^\bullet\text{OH}$ derişimlerinde hızlı artış nedeniyle bu türlerin parazitik reaksiyonlar ile tüketilmesi hızlanacağından vanilin oksidasyonu yavaşlamıştır. Hidroksil radikali yerine Eş. (4.14) de üretilen hidroperoksil ($\text{HO}_2^\bullet$, $E^\circ = 1,65 \text{ V/SHE}$) radikalinin oksidasyon gücü daha düşük olduğu için etkinlik azalır (Cai vd., 2020; Midassi vd., 2020; Dung vd., 2022).

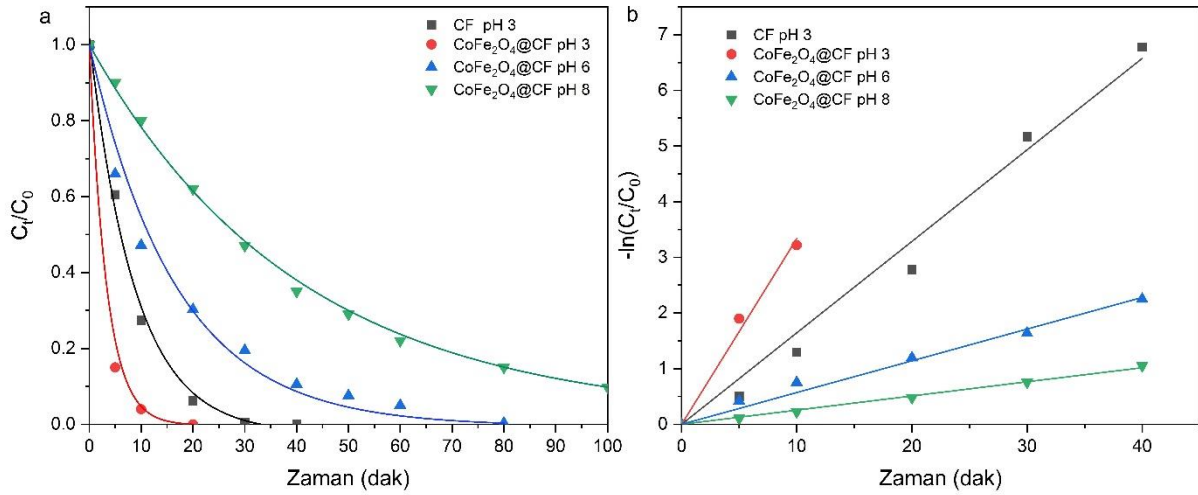


Elektro-Fenton uygulamasında kullanılan anot özellikleri de önemlidir. Organik bileşikler, yüksek O_2 -çıkışı aşırı potansiyeline sahip uygun bir anot (M) yüzeyindeki su deşarjı ile oluşan hidroksil radikalleri tarafından oksitlenir/mineralize edilir (Eş. (4.19)). Anot yüzeyinde hidroksil radikalleri oldukça zayıf etkileşimde olduklarından yarı serbest gibi düşünülebilir (Vasudevan ve Oturan, 2013). Bu nedenle oldukça reaktif $^\bullet\text{OH}$ radikalleri organik maddenin oksidasyonunu sağlar ya da kendi kendine reaksiyona girerek H_2O_2 oluşumu gerçekleşir. Platinin O_2 -çıkışı aşırı potansiyeli (1,6 V/SHE), bor doplanmış elmas (BDD) (2,3 V/SHE) ve Ti_4O_7 (2,5 V/SHE) ile karşılaştırıldığında biraz düşüktür (Mousset vd., 2017)



4.2.3. CoFe_2O_4 @Karbon Keçe Elektrot ile Vanilin Oksidasyonunda pH'nın Etkisi

Karbon keçe elektrot ile pH 3'de ve Fe^{2+} tuzu eklenerek gerçekleştirilen elektro-Fenton oksidasyonu ile farklı pH değerlerinde (pH 3, 6 ve 8) CoFe_2O_4 @CF elektrot ile gerçekleştirilen oksidasyon sonucu vanilin bozunması Şekil 4.9 da verilmiştir. Elektro-Fenton yönteminde optimum pH değerinin yaklaşık 3 (2,8-3,0) olması istenir. Daha asidik pH değerlerinde H_2O_2 ile proton tepkimeye girerek oksonyum iyonunu (H_3O_2^+) oluşturur. Bu iyon Fe^{2+} iyonları ile reaksiyona girmez. Daha yüksek pH değerlerinde ($> 3,5$) demir hidroksit yapıları oluşacağından Fenton tepkimesi gerçekleşemez. Her iki durumda hidroksil radikali ($^\bullet\text{OH}$) oluşumu düşeceğinden oksidasyon verimi düşer (Oturan ve Aaron, 2014; Yang vd., 2020).



Şekil 4.9. Elektro-Fenton yöntemi ve karbon keçe ve CoFe₂O₄@CF katot ile farklı pH değerlerinde vanilin bozunması (a) ve kinetiği (b) (I= 100 mA, V= 120 mL).

Modifiye CoFe₂O₄@CF elektrot kullanımı ile pH 3 de CF elektroda kıyasla daha etkili bir şekilde vanilin oksidasyonunun 20 dakika içerisinde %100 gerçekleştiği görülmektedir. Çözelti pH ayarlaması yapılmadan pH 6 da çalışıldığında 60 dakikada %95 oksidasyon sağlanırken pH 8’de etkinlik azalarak aynı sürede %73 bozunma gerçekleşmiştir. Karbon keçe ve CoFe₂O₄@CF elektrotlar için farklı pH değerlerinde görünür hız sabiti değerleri Tablo 4.5 de verilmiştir. Karbon keçe elektrot ile pH 6 da Fe²⁺ tuzu ilavesi ile gerçekleştirilen Elektro-Fenton deneyinde vanilin degradasyonunun oldukça düşük olduğu görülmüş ve hız sabiti değeri 0,0319 dak⁻¹ olarak belirlenmiştir. Homojen elektro-Fenton olarak isimlendirilen ve pH 3 de karbon keçe elektrotla gerçekleştirilen oksidasyonun hız sabiti ise 0,1625 dak⁻¹ dir. Oluşan demirhidroksitler nedeniyle Fenton tepkimesinin etkinliği azalır. Modifiye CoFe₂O₄@CF elektrodu ile pH 3, pH 6 ve pH 8 de gerçekleştirilen oksidasyon sonrası görünür hız sabitleri sırasıyla 0,3334 dak⁻¹, 0,0468 dak⁻¹ ve 0,0254 dak⁻¹ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.3. CF ve CoFe₂O₄@CF katot ile farklı pH değerlerinde hız sabiti değerleri.

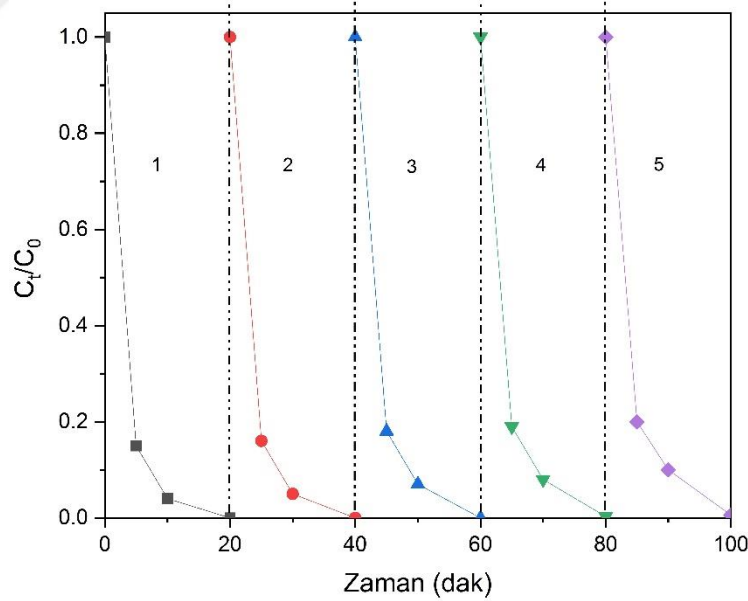
	CF pH 3	CF pH 6	CoFe ₂ O ₄ @CF pH 3	CoFe ₂ O ₄ @CF pH 6	CoFe ₂ O ₄ @CF pH 8
k _{app} (dak ⁻¹)	0,1625	0,0319	0,3334	0,0570	0,0254
R ²	0,9882	0,9986	0,9953	0,9940	0,9982

Tablo 4.6’da görüldüğü gibi asidik pH değerlerinde metal türlerinin indirgenmesi daha kolay gerçekleşirken, pH değeri nötrale ve bazik bölgelere kaydıkça bu çevrim zorlaşır (Deng vd., 2023). Sonuç olarak hidroksil radikal oluşumu azalır. Ayrıca kullanılan anodun özelliği de oksidasyon etkinliğinde önemli rol oynar. Platin (Pt) anodun oksijen evrimi aşırı gerilimi (OER) çözelti ortamının pH değerine bağlı olarak değişir. Asidik ortamda Pt üzerindeki OER gerilimi yüksek olduğundan oksijen çıkışı daha az gerçekleşir.

Tablo 4.4. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ çevriminin pH ile değişimi

pH Aralığı	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ çevrimi	Açıklama
< 2,5	Verimli ama sınırlı	Fe^{2+} kararlıdır, Fenton reaksiyonu hızlıdır. Ancak H_2O_2 kararsız olabilir, yan tepkimeler artar
~ 3	En verimli çevrim	Fe^{2+} çözeltide kararlı, Fe^{3+} indirgenebilir. Hem H_2O_2 üretimi hem de $\cdot\text{OH}$ oluşumu maksimumdur
>4	Verim azalır	Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi hidroksitler şeklinde çökelir. Çevrim durur veya yavaşlar
>6	Çevrim büyük ölçüde durur	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ hidroksit çökeltileri oluşur, aktif demir türleri azalır. Oksidasyon verimi düşer

Heterojen elektro-Fenton sisteminde, homojen EF de gözlenen demir hidroksit türlerinin çökmesi gerçekleşmediğinden daha geniş bir pH aralığında çalışma sağlanabilir. Ancak birçok çalışma metal iyonlarının çözeltiye süzülmesi ve heterojen katalizle beraber çözelti içerisinde homojen prosesle üretilen $\cdot\text{OH}$ yapılarının desteklenen asidik ortamlarda (pH 2,5-3,5) optimum oksidasyon elde edilmektedir (Dung vd., 2022, Demir vd., 2024). Heterojen elektro-Fenton sistemlerinde nanokatalizör yerine bu katalitik özelliğe sahip yapıların karbon keçe vb. geniş gözenekli elektrot yüzeyine yüklenmesi daha etkili bir yöntemdir. Çünkü katalizör yüzeyinde metal iyonlarının tekrar indirgenmesi zor gerçekleşirken elektrot yüzeyinde indirgenmenin kolayca gerçekleşmesi elektrodun kararlılığını, tekrar kullanılabilirliğini artırır (Gopinath vd., 2022).

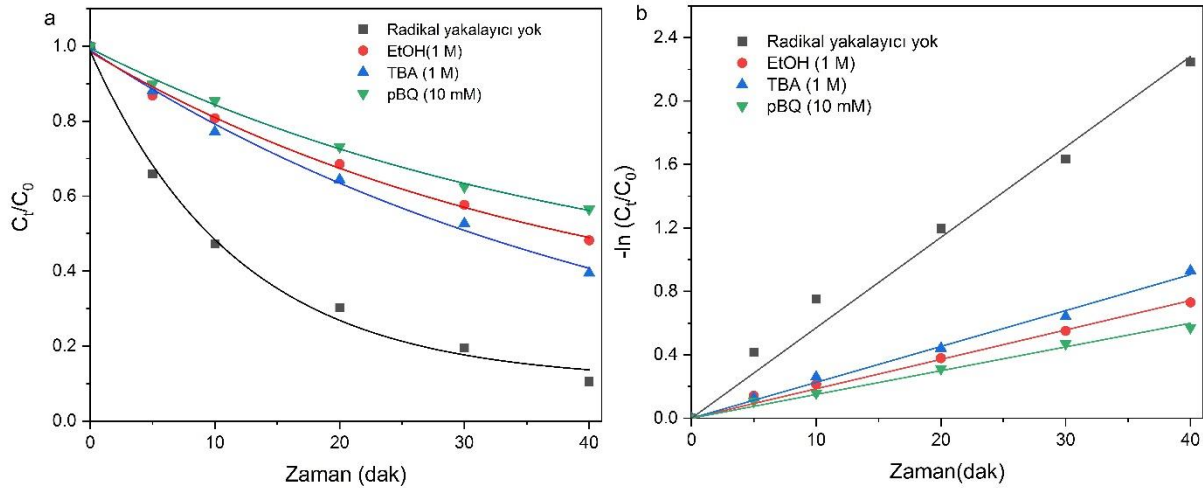
**Şekil 4.10.** $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile pH 3 de 5 tekrar kullanım sonuçları ($[\text{V}]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $I = 100 \text{ mA}$, $V = 120 \text{ mL}$).

Hazırlanan $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile vanilin oksidasyonu 5 tekrar kullanımda aynı sürede vanilin bozunmasının gerçekleştirilmesi katot malzemesinin kararlı olduğu göstermektedir (Şekil 4.10).

4.2.4. CoFe₂O₄@Karbon Keçe Elektrot ile Vanilin Oksidasyonunda Radikal Etkisi

Geliştirilmiş CoFe₂O₄@CF katot ile pH 6'da gerçekleştirilen heterojen EF oksidasyonunda radikal etkisini gözlemlemek için ortama çeşitli radikal yakalayıcılar eklenmiş ve sonuçlar Şekil 4.11'de verilmiştir.

Tersiyer butil alkol (TBA) hidroksil radikali yakalayıcısı olarak davranırken ($k = 3,8-7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), etanol (EtOH) hem $\bullet\text{OH}$ radikali ($k = 1,2-2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) hem de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali ($k = 1,6-7,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) yakalayıcısıdır. Para benzokinon (pBQ) yapısı ise $\text{O}_2^{\bullet-}$ radikali ($k = 1,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) yakalayıcısı olarak davranır (Renukadevi ve Jeyakumari, 2020; Görmez vd., 2022a). Kontrol deneyi pH 6 da gerçekleştirilmiş ve 40 dakikada %90 bozunma gerçekleşmiştir. Hidroksil radikalının vanilin bozunmasında etkisini gösteren TBA eklenmesi sonucu bozunma %61 oranında kalmıştır. Etanol eklendiğinde ise $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin yakalanması sonucu bozunmanın %52 olduğu görülmektedir. Vanilin bozunmasında $\text{O}_2^{\bullet-}$ radikalının de oldukça etkili olduğu ve pBQ eklenerek bu radikalın yakalanması sonucu bozunma %44'e düşmüştür.



Şekil 4.11. CoFe₂O₄@CF katot ile vanilin bozunmasında radikal etkisi (a) ve kinetiği (b) (I= 100 mA, V= 120 mL, pH 6).

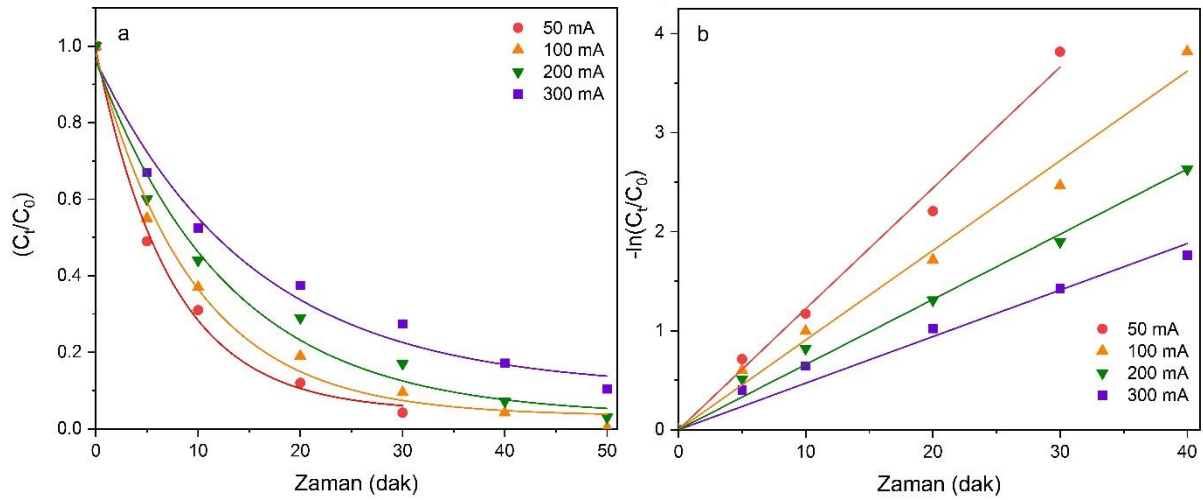
Tablo 4.5 de radikal yakalayıcıların varlığında vanilin bozunma kinetik hız sabitleri verilmiştir. Buna göre radikal yakalayıcıları varlığında hız sabitlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Süperoksit anyon radikali / hidroperoksil radikalının engellenmesine bağlı reaksiyon hızı 3,8 kat azalırken, $\bullet\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin engellenmesi ile hız 3,06 azalma göstermiştir.

Tablo 4.5. CoFe₂O₄@CF katot ile farklı radikal yakalayıcılar varlığında hız sabiti değerleri.

	Radikal Yakalayıcısı yokken	TBA (1 M)	EtOH (1 M)	pBQ (10 mM)
k_{app} (dak ⁻¹)	0,0570	0,0226	0,0186	0,0150
R^2	0,9940	0,9978	0,9967	0,9963

4.2.5. MoS₂@CF Elektrot ile Vanilin Oksidasyonu

Karbon keçe elektrot aktivasyon sonrası kütlece %5'i hedeflenerek MoS₂ yüklemesi hidrotermal olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12 de hazırlanan MoS₂@CF katot kullanılarak farklı akımlarda vanilin degradasyonu ve kinetik sonuçları verilmiştir. Şekil 4.12a incelendiğinde, uygulanan akım arttıkça degradasyonun yavaşladığı görülmektedir. 50 mA akımda vanilin bozunması yaklaşık 30 dakikada tamamlanırken, akımın 300 mA'ye çıkması ile 50 dakikada %95 tamamlanmıştır. Vanilinin MoS₂@CF katot ile EF yöntemi ile oksidasyonunda farklı akım değerlerinde elde edilen görünür hız sabiti değerleri Tablo 4.6 da verilmiştir. 50 mA de 0,1220 dak⁻¹ reaksiyon hızı ile pH 3 de vanilin degradasyonu gerçekleştirilmiştir.

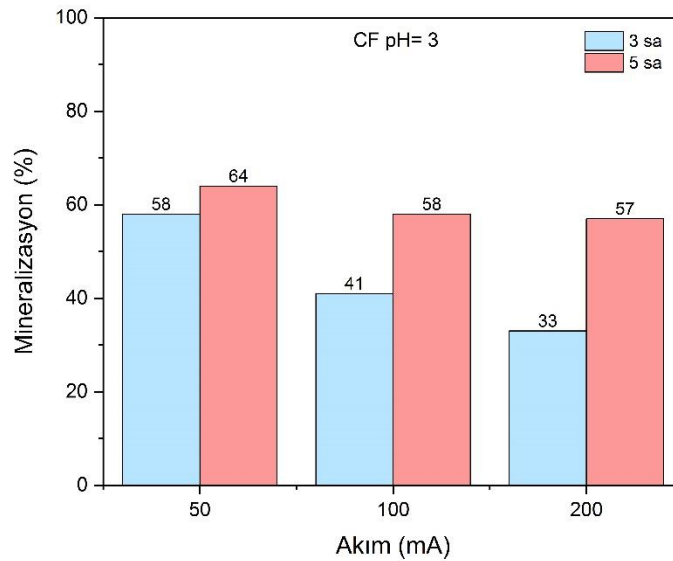
**Şekil 4.12.** Elektro-Fenton yöntemi ve MoS₂@CF katot ile farklı akım değerlerinde vanilin bozunması (a) ve kinetiği (b) ($[V]_0 = 30$ mg/L, $[Fe^{2+}] = 0,2$ mM, $[Na_2SO_4] = 50$ mM, pH 3, $V = 120$ mL).**Tablo 4.6.** MoS₂@CF katot ile farklı akım değerlerinde hız sabiti değerleri.

	MoS ₂ @CF 50 mA	MoS ₂ @CF 100 mA	MoS ₂ @CF 200 mA	MoS ₂ @CF 300 mA
k_{app} (dak ⁻¹)	0,1220	0,0905	0,0658	0,0470
R^2	0,9979	0,9972	0,9975	0,9942

4.2.6. Heterojen Elektro-Fenton Yöntemi ile Vanilin Mineralizasyonu

Organik kirleticilerin bozunması onların tamamen çözelti ortamından uzaklaşması anlamına gelmez. Elektro-Fenton yönteminde oksidasyondan sorumlu reaktif organik türlerin benzen halkasına katılma reaksiyonları sonucu önce halka kırılması meydana gelir. Bunu küçük molekül ağırlıklı organik asitlerin oluşumu takip eder (Oturam vd., 2017). Organik asitlerin $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile reaksiyonları düşük hız sabitlerinde gerçekleşir (Garcia-Segura ve Brillas, 2011). Organik asitlerin oksidasyonu sonucu ise organik yapıda bulunan heteroatom türlerine bağlı olarak CO_2 , H_2O , Cl^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} gibi türler oluşabilir.

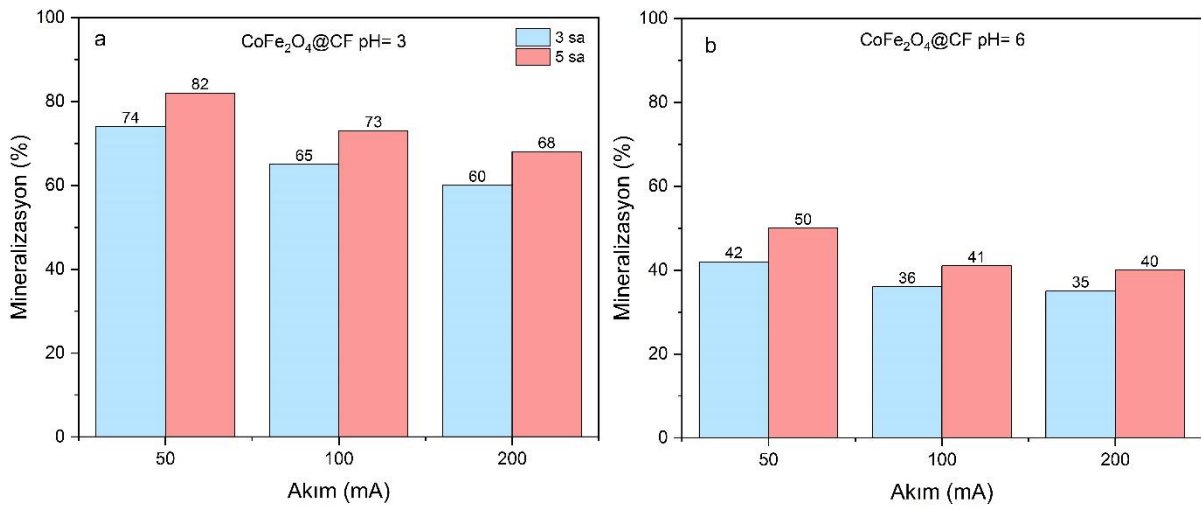
Vanilinin EF yöntemi ile pH 3 de gerçekleştirilen oksidasyonunda CF elektrot ve akımın mineralizasyona etkisi Şekil 4.13 de görülmektedir. Şekil incelendiğinde en etkili mineralizasyonun bozunmaya benzer şekilde 50 mA sabit akımda gerçekleştiği görülmüştür. Mineralizasyon 50 mA akımda 3 ve 5 saat sonra % 58 ve %64 olarak bulunmuştur. Akımdaki artış mineralizasyon veriminde düşüğe neden olmuştur. Bunun nedeni uygulanan yüksek akım değerlerinde istenmeyen parazitik reaksiyonların oluşumundaki artıştır.



Şekil 4.13. Elektro-Fenton yöntemi ve CF katot ile farklı akım değerlerinde vanilin mineralizasyonu ($[\text{V}]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, pH 3, $V = 120 \text{ mL}$).

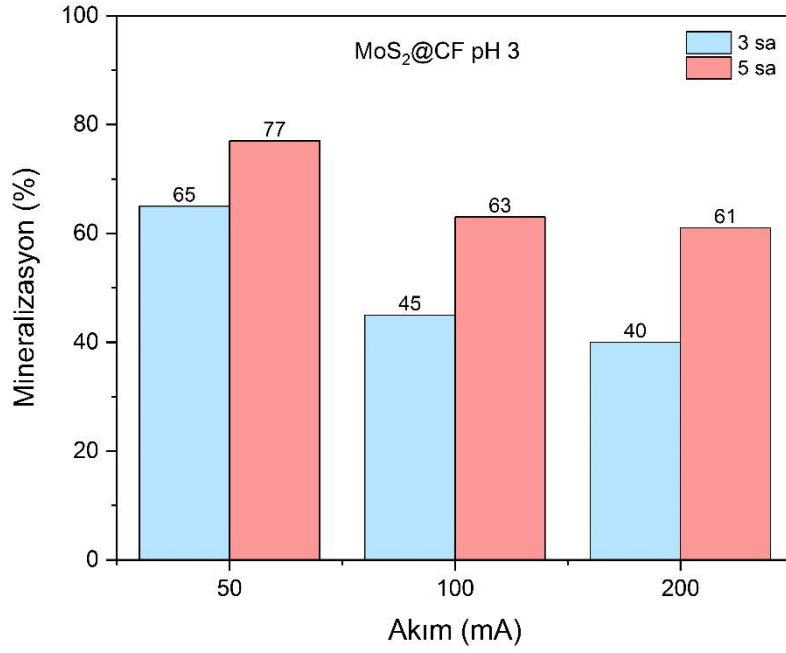
Karbon keçe yüzeyine solvotermal yöntemle CoFe_2O_4 yüklenmesi sonucu hazırlanan $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile pH 3 ve pH 6 da farklı akım değerlerinde gerçekleştirilen oksidasyon sonrası gözlenen mineralizasyon verimleri Şekil 4.14 de verilmiştir. Vanilinin pH 3 de heterojen EF yöntemi ile mineralizasyonu akımdaki artışa bağlı olarak azalma göstermiştir (Şekil 4.14a). Buna karşılık mineralizasyon verimleri homojen elektro-Fenton yöntemi ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Karbon keçe ile gerçekleştirilen homojen EF da 3 ve 5 saat sonra %58 ve %64 mineralizasyon

sağlanırken, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot kullanımı ile bu sürelerde %74 ve %82 mineralizasyona ulaşılmıştır. Ancak çözelti pH değeri ayarlanmadan yani pH 6 da gerçekleştirilen heterojen EF sonuçlarında mineralizasyon sonuçları homojen elektro Fenton yöntemine kıyasla düşüktür (Şekil 4.14b). Önceki çalışmalar pH 3 de en iyi $\text{M}^{(n+1)}/\text{M}^{n+}$ dönüşümünün desteklendiğini göstermiştir. Ortam pH değeri arttıkça bu çevrim zorlaştığından Fenton tepkimesi sonucu oluşan $\bullet\text{OH}$ üretimi yavaşlar. Buna karşılık Vanilin'in pKa değeri 7,4 olduğu için $\text{pH} < 6$ iken nötr yani iyonlaşmamış formdadır. pH 7-8 arasında kısmen iyonlaşarak fenolik $-\text{OH}$ grubundan H^+ ionunu kaybederek fenolat anyonu oluşturur (Rani vd., 2009). Vanilin iyonlaştığında oksijen üzerinde negatif yük kalır. Bu durum, aromatik halkada elektron yoğunluğunu artırır. Böylece $\bullet\text{OH}$ gibi elektrofilik radikaller için hedefi daha reaktif hale getirir.



Şekil 4.14. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot pH 3 (a) ve pH 6 (b) da akımın vanilin mineralizasyonuna etkisi ($[\text{V}]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $V = 120 \text{ mL}$).

Şekil 4.15 karbon keçe katot yüzeyine hidrotermal yöntem ile MoS_2 yüklenerek hazırlanan $\text{MoS}_2@\text{CF}$ katot ile farklı akımlarda gerçekleştirilen vanilin mineralizasyon sonuçlarını göstermektedir. Normal keçe elektrot ile gerçekleştirilen EF yönteminde 50 mA akımda 3 ve 5 saat işlem sonrası sırasıyla %58 ve %64 giderime ulaşılırken MoS_2 yüklü keçe ile bu değer %65 ve %77 olarak elde edilmiştir. Mineralizasyondaki bu artış literatürde de belirtildiği gibi MoS_2 'nin $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ döngüsünü hızlandırmasına dayanmaktadır. Demir III standart redoks potansiyeli ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E^0 = 0,77 \text{ V}$) Mo^{6+} 'nınkinden ($\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 0,65 \text{ V}$) daha yüksek olduğundan, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ döngüsü Mo^{4+} 'dan Fe^{3+} 'a elektron transferi yoluyla artırılabilir (Pan vd., 2017).



Şekil 4.15. MoS₂@CF katot ile farklı akım değerlerinde vanilin mineralizasyonu ([V]₀= 30 mg/L, [Na₂SO₄]= 50 mM, [Fe²⁺]= 0,2 mM, pH =3, V= 120 mL).

4.2.7. Mineralizasyon Akım Verimliliği

Aşağıda Eş. (4.20) de Vanilin mineralizasyonuna ait net tepkime Eş. (4.20) de verilmiştir.



Toplam organik karbon giderim değerleri kullanılarak mineralizasyon akım verimliliği (MCE) hesaplanabilir (Eş. (4.21)).

$$\text{MCE (\%)} = \frac{nFV\Delta(\text{TOC})_{\text{deney}}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (4.21)$$

Bu formülde F: Faraday sabiti (96485 C/mol), n: mineralizasyonda 1 mol vanillin için gerekli electron sayısı, m: karbon sayısı, I: uygulanan akım (A), t: zaman (sa), V: çözelti hacmi (L), $\Delta(\text{TOC})_{\text{deney}}$: deneysel TOK bozunması (mg/L), ve 4.32×10^7 ise birim dönüşüm faktörüdür (Demir vd., 2024).

Tablo 4.7. Mineralizasyon akım verimliliği değerleri

Metot	MCE (%)	
	3 saat	5 saat
CF/Pt, pH 3, 50 mA	14,10	9,33
CoFe ₂ O ₄ @CF/Pt, pH 3, 50 mA	17,98	11,95
MoS ₂ @CF, pH 3, 50 mA	15,79	11,23

Homojen ve heterojen EF prosesi karşılaştırıldığında $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile akımın daha verimli olarak vanilin mineralizasyonuna harcadığı görülmektedir.

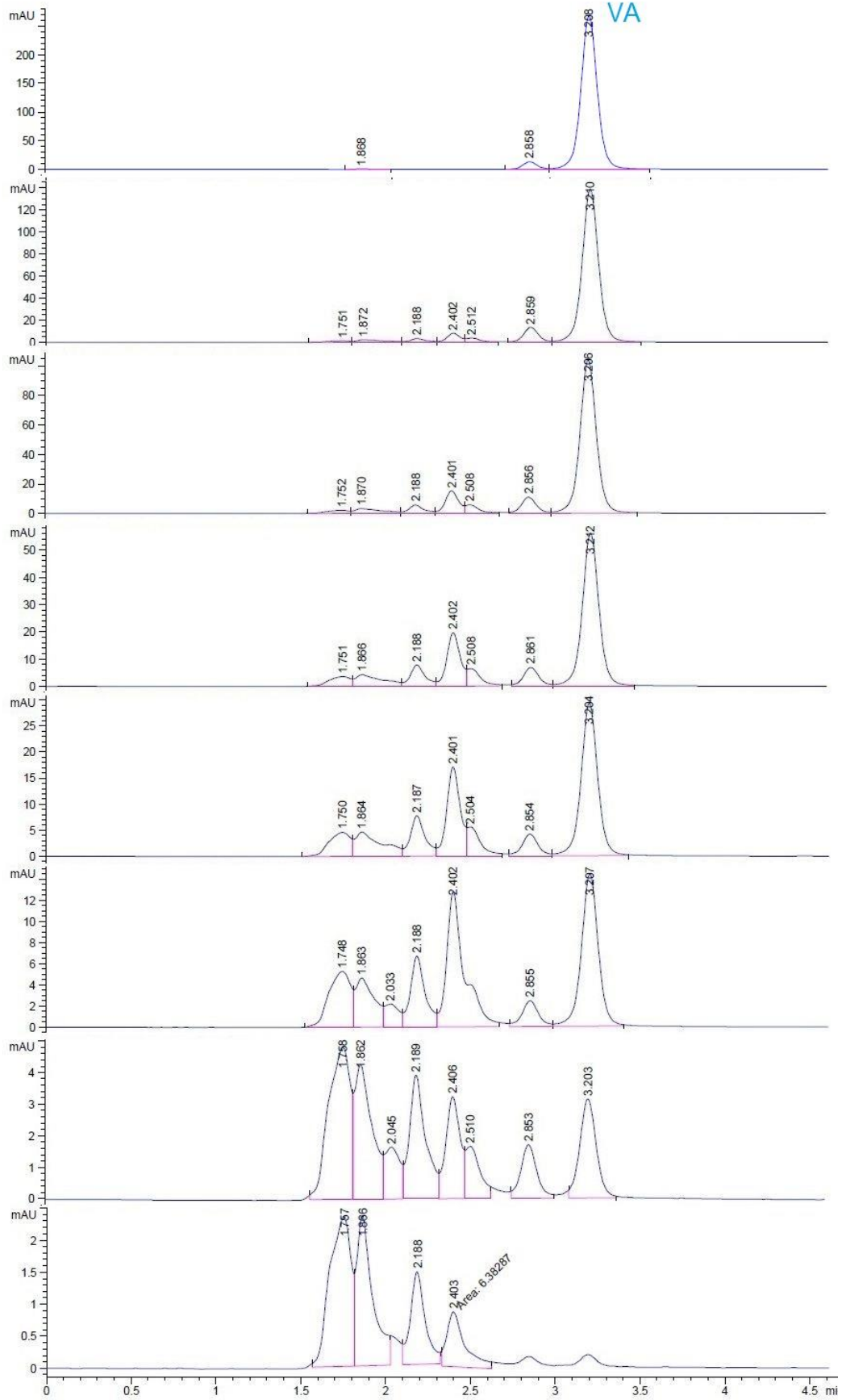
4.2.8. Çözeltiliye Sızan Metal İyonları

Çözeltiliye geçen metal iyonları derişimi işlem sonrası alınan numunelerin ICP-MS analizleri ile belirlenmiştir. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ ve $\text{MoS}_2@\text{CF}$ elektrotların ilk ve 5 tekrar kullanımlarında alınan numunelerde analizler yapılmıştır. Vanilin çözeltisinin pH değeri 3 iken $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ elektrodunun ilk kullanımda tespit edilen Fe ve Co değerleri sırasıyla 0,25 ve 0,13 mg/L iken üçüncü kullanımda 0,54 Fe ve 0,24 mg/L Co olarak belirlendi. Çözelti pH'sı 3 iken $\text{MoS}_2@\text{CF}$ elektrodun ilk kullanımda Mo belirlenemezken, üçüncü kullanımda 0,38 mg/L olarak belirlenmiştir. Karbon keçe katot ile homojen EF uygulamasında 0,2 mM (11,2 mg/L) Fe^{2+} iyonu kullanılmıştır. Bu değer ile karşılaştırıldığında çözeltiye geçen metal iyonlarının derişiminin oldukça düşük olduğu görülmektedir.

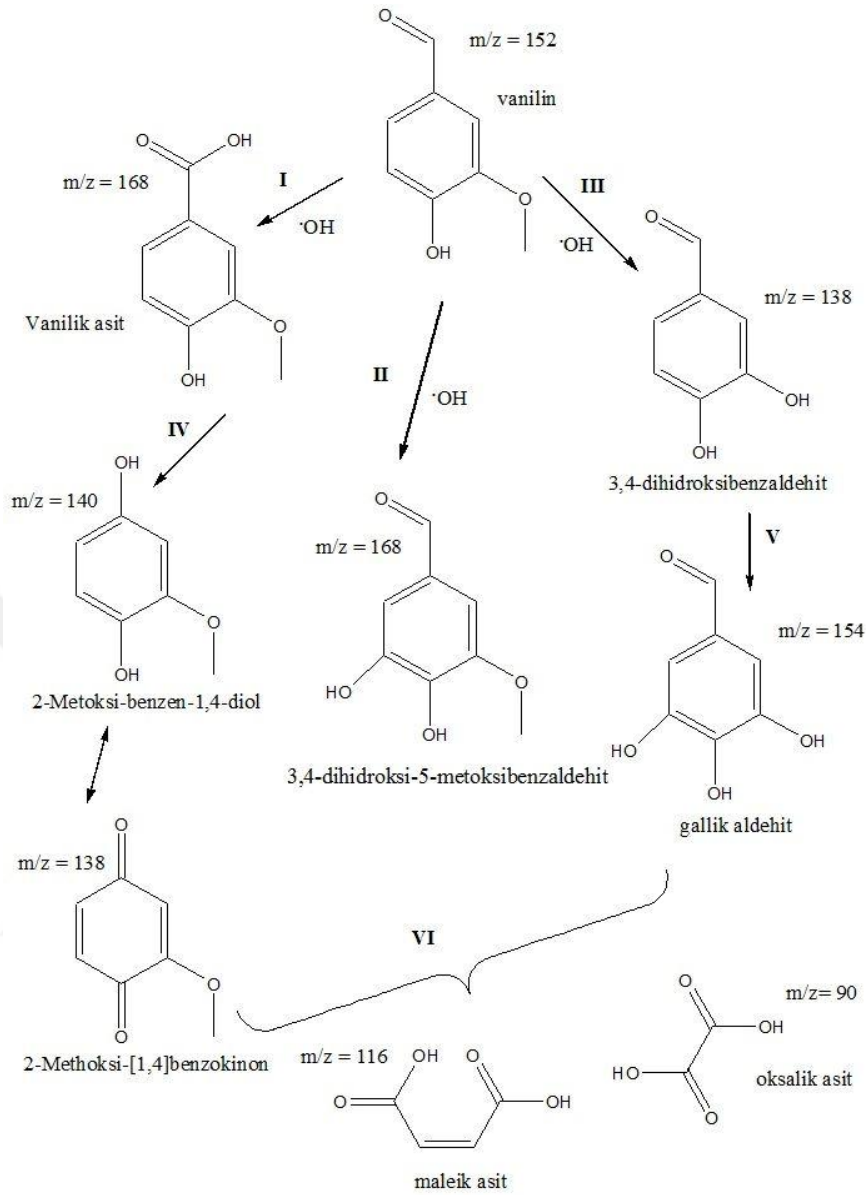
4.2.9. Vanilin Bozunma Mekanizması

Vanilin oksidasyonu süresince derişimi HPLC analizi ile takip edilmiştir. Şekil 4.16 da görüldüğü gibi Vanilin oksidasyonu sonucu farklı bozunma ürünleri meydana gelir. Ters faz dağılma kromatografisinde mobil faz polar sabit faz (kolon) apolar (C18) özellikte olduğu için bozunma ürünleri vanilinden daha polar özelliğe sahiptir ve daha önce detektöre ulaşır. Şekil 4.16 da verilen vanilin ve bozunma ürünlerine ait HPLC kromatogramlarında vaniline ait alıkonma süresinin (t_R) 3,2 dakika olduğu bozunma ürünlerinde daha önce geldiği görülmektedir.

Farklı zamanlarda alınan numunelerin LC-MS analiz sonuçlarına göre Şekil 4.17 de verilen bozunma mekanizması önerilmiştir. Fenolik bir aromatik aldehit olan Vanilin (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit) üç farklı reaksiyon ile bozunma ürünlerine dönüşebilir. Oldukça reaktif olan ve seçici davranmayan $\cdot\text{OH}$ radikali I adımında aldehit grubunu (-CHO) oksitleyerek vanilik asit oluşumuna sebep olur. Vanilik asidin karboksil grubunun yer aldığı karbona $\cdot\text{OH}$ radikali katılımı ile birbirine kolayca dönüşebilen 2- metoksi-benzen-1,4-diol ve 2-metoksi-(1,4) benzokinon yapıları oluşur. Elektro-Fenton işlemi sırasında çözeltinin renginin hafif sarıya dönmesi kinon oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 4.16. Vanilin ve bozunma ürünlerine ait HPLC kromatogramları.



Şekil 4.17. Vanilin için önerilen bozunma mekanizması

Vanilin yapısındaki $-\text{OH}$ grubu elektron vericidir ve benzen halkasını aktive eder. Hidroksil radikalının elektrofilik katılımında ise orto ve para yönlendiricisidir. Buna karşılık $-\text{CHO}$ (formil) grubu elektron çekicidir ve halkayı deaktif ederken meta yönlendiricisidir. Benzen halkasındaki $-\text{OCH}_3$ (metoksi) grubu ise oksijen üzerindeki elektron çiftlerinin benzen halkası ile girdiği rezonans sonucu elektron vericidir. Hidroksil radikalının halkaya katılmasında ise orto ve para yönlendiricisidir. Buna bağlı olarak II ile gösterilen reaksiyonda benzen halkasına bir hidroksil grubunun katılması ile dihidroksi-5 metoksibenzaldehit yapısı oluşabilir. Bir diğer olasılık ise III nolu reaksiyonda gösterildiği gibi metoksi ($-\text{OCH}_3$) grubunun $\cdot\text{OH}$ radikali tarafından demetillenmesidir ve 3,4 dihidroksibenzaldehit yapısı oluşabilir. Bu yapının ileri $\cdot\text{OH}$ radikali ile reaksiyonu sonucunda ise gallik asit yapısı oluşabilir. Bu ara

ürünlerin ileri oksidasyonu sonucu halka açılması reaksiyonları maleik asit, oksalik asit gibi küçük molekül ağırlıklı organik asitlerin oluşumuna yol açar. Daha sonraki adım ise CO₂ ve H₂O'ya mineralizasyondur.

Vanilin oksidasyonu üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Zhu vd. (2018), vanilin bozunmasını aerobik alkali koşullar altında gerçekleştirmiş ve 160 °C'de 5 saatlik işlemde sonra maksimum bozunmanın %74 olduğunu bildirmiştir. Bu çalışmada ayrıca, bozunma ürünleri olarak düşük molekül ağırlıklı asitler, alkoller, monofenoller ve yoğunlaştırılmış dimer yapıları içeren bozunma mekanizmalarını önermişlerdir. Qamar ve Muneer (2009), 0,5 mM vanilinin çözeltisinin fotokatalitik oksidasyonunda en yüksek oksidasyon verimini, pH 2 de, 3 mM H₂O₂, O₂ gazı varlığında, 1 g/ L P25 katalizörü kullanarak 125 W lamba ile 45 dakikada elde etmişler ve bu koşullar altında hız sabiti değerinin ise $0,042 \times 10^{-3}$ M/dak olarak belirlendiğini bildirmiştir. Diao vd. (2022), PbO₂-CeO₂ anot olarak kullandıkları çalışmada 0,10 M Na₂SO₄ elektrolit içeren 0,2 mM vanilinin elektrokimyasal oksidasyonunu gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada 120 dk işlem süresi, pH 5 ve 50 mA/cm² akım yoğunluğu optimum koşulları belirlemiş ve bu koşullarda %98 vanilin giderimi ve %73 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ancak kolay parçalanabilen organikler için KOİ/TOK oranı 2 iken, refrakter malzemeler için bu oran 3-4 olabilmektedir. Atıksu içerisinde organik karbon dışında oksitlenebilir malzemeler varsa KOİ giderim yüzdesi TOK gideriminden daha büyük olacaktır. Vanilin için bozunma yolunun önerildiği çalışmada benzer ürünlerin dışında farklı bozunma ürünlerinin de tespit edildiği görülmüştür. Gernjak ve ark. (2003), 1 mM vanilinin foto-Fenton yöntemi ile bozunmasını, pH 2,8'de bir pilot tesiste yapay ışık (400 W) ve güneş ışığı altında gerçekleştirmiştir. Yapay ışık altında 17 mM H₂O₂ ve 0,1 mM Fe²⁺ iyonu kullanarak 155 dakika sonunda %80 TOK giderimi elde etmişlerdir. Güneş ışığı altındaki performansın daha iyi olduğunu gözlemledikleri çalışmada %99 TOK giderimi için litre çözelti başına düşen radyasyon (Q) değerini yaklaşık 10,2 kJ/L olarak belirlemişlerdir. Farklı proseslerle vanilin oksidasyonunun sonuçları tam olarak karşılaştırılamasa da bu çalışmada, diğer proseslere kıyasla daha az reaktif eklenerek pH 3'te %74 TOC giderimi elde edildi. İkincil kirlilik veya çamur oluşumu olmadan yüksek oranda yeniden kullanılabilir bir katot malzemesi geliştirildi. pH 3'te CF katotlu homojen EF ve CF@CoFe₂O₄ katot prosesleriyle heterojen EF, mineralizasyon akımı verimliliği (MCE) açısından karşılaştırıldı. Homojen EF prosesinde 3 ve 5 saatlik operasyon sonrasında %14,10 ve %9,33 MCE değerleri elde edilirken, heterojen EF prosesinde ise sırasıyla %17,98 ve %11,95 gibi daha yüksek MCE değerlerine ulaşılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, elektro-Fenton yönteminde katot olarak kullanılmak üzere yeni tür karbon keçe temelli elektrotlar hazırlanarak, karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve vanilin hedef bileşiğinin oksidasyonundaki etkinlikleri farklı akım ve pH değerlerinde test edilmiştir.

Karbon keçe katot ve Pt anot çifti kullanılarak vanilin oksidasyonu için homojen EF yöntemi uygulaması 0,2 mM Fe^{2+} kullanılarak pH 3 de gerçekleştirilmiştir. Düşük akım değerlerinde (50 mA) mineralizasyonun daha yüksek verimde gerçekleştiği, ancak artan akıma bağlı olarak anot ve katot da istenmeyen parazitik reaksiyonlarda ki artışın mineralizasyonda düşüşe neden olduğu belirlenmiştir.

Karbon keçe yüzeyine asit aktivasyonu sonrasında solvotermal yöntem ile spinel manyetik CoFe_2O_4 yüklenerek $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot kullanılarak gerçekleştirilen heterojen EF yöntemi ile vanilin degradasyonu pH 3 ve pH 6 da gerçekleştirilmiştir. Ortam pH'sı 3 iken vanilin için en etkili oksidasyon ve mineralizasyon sağlanmıştır. Karbon keçe katot yüzeyinde yer alan $\equiv\text{Co}^{2+}$ ve $\equiv\text{Fe}^{3+}$ aktif bölgeleri hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek yükseltgenirken yine katot üzerinde pH 3 de kolayca indirgenirler. Homojen EF yönteminde ise çözeltide oluşan Fenton tepkimesi sonucu Fe^{3+} iyonlarının katot yüzeyine etkili bir şekilde taşınması gerekir. Bu nedenle $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$ katot ile daha çok $\cdot\text{OH}$ radikali üretimi sonucu mineralizasyon verimi artış göstermiştir. Ancak pH'nın nötrale ve bazik bölgelere yaklaşması ile oksidasyon ve mineralizasyonda önemli düşüşler meydana gelmiştir. Bunun sebebi ise ortamın pH değeri yükseldikçe $\text{M}^{(n+1)}/\text{M}^n$ dönüşümlerinin zayıflaması ve buna bağlı Fenton tepkimesi sonucu oluşan hidroksil radikali derişiminin düşmesidir. Buna karşılık iyonlaşan vanilin hidroksil radikali ile daha hızlı reaksiyona girdiğinden mineralizasyon devam etmektedir.

Karbon keçe üzerine MoS_2 yüklenmesi ile elde edilen $\text{MoS}_2@\text{CF}$ katot ile pH 3 de gerçekleştirilen homojen elektro-Fenton yöntemi ile vanilin oksidasyonunda CF keçeye kıyasla daha yüksek mineralizasyon sağlanmıştır. Bunun nedeni MoS_2 'nin $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ döngüsünü hızlandırmasıdır. Demir III standart redoks potansiyeli ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E^0 = 0,77 \text{ V}$) Mo^{6+} 'nınkinden ($\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 0,65 \text{ V}$) daha yüksek olduğundan, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ döngüsü Mo^{4+} 'dan Fe^{3+} 'a elektron transferi yoluyla artırılır.

Vanilin'in elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda oluşan araürünler LC-MS ile belirlenerek bozunma mekanizması önerilmiş ve şematik olarak gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

- Abidi, J., Samet, Y., Panizza, M., Martinez-Huitle, C.A., Carpanese, P., & Clematis D. (2019). A boron-doped diamond anode for the electrochemical removal of parabens in low-conductive solution: From a conventional flow cell to a solid polymer electrolyte system. *ChemElectroChem*, 7, 314-319. <https://doi.org/10.1002/celec.201901909>
- Ahmad, A., & Azam, T. (2019). Water purification Technologies. In A. M. Grumezescu, A. M. Holban (Eds.), *Bottled and Packaged Water* (pp. 83–120). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815272-0.00004-0>
- Afolalu, SA., Ikumapayi, OM, Ogedengbe, TS., Kazeem, RA., & Ogundipe AT. (2022). Waste pollution, wastewater and effluent treatment methods– An overview. *Materials Today: Proceedings*, 62, 3282–3288. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.231>
- Agladze, G.R., Tsursumia, G.S., Jung, B. I., Kim, J.S., & Gorelishvili, G. (2007). Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 375–383. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9269-x>
- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2021). An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of The Total Environment*, 765, 144163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>
- Azuma, T., Otomo, K., Kunitou, M., Shimizu, M., Hosomaru, K., Mikata, S., Ishida, M., Hisamatsu, K., Yunoki, A., Mino, Y., & Hayashi, T. (2019). Environmental fate of pharmaceutical compounds and antimicrobial-resistant bacteria in hospital effluents, and contributions to pollutant loads in the surface waters in Japan. *Science of The Total Environment*, 657, 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.433>
- Badellino, C., Rodrigues, C.A., & Bertazzoli, R. (2007). Oxidation of herbicides by in situ synthesized hydrogen peroxide and Fenton's reagent in an electrochemical flow reactor: study of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 451–459. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9275-z>

- Barhoumi, N., Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Huguenot, D., Gadri, A., Ammar, S., Brillas, E., & Oturan, M. A. (2017). Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopryrite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 637-647. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.034>
- Barghini, P., Di Gioia, D., Fava, F., & Ruzzi M. (2007). Vanillin production using metabolically engineered *Escherichia coli* under non-growing conditions. *Microbial Cell Factories*, 6(1), 1-11. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-6-13>
- Barrios, B. Mohrhardt, B.; Doskey, P.V. & Minakata, D. (2021). Mechanistic Insight into the reactivities of aqueous-phase singlet oxygen with organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 55(12), 8054–8067. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01712>
- Bokare, A.D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>
- Bomgardner, M. M. (2014). Following many routes to naturally derived vanillin. *Chemical & Engineering News*, 92(6), 14.
- Boye, B., Dieng, M.M., & Brillas, E. (2002). Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environmental Science & Technology*, 36, 3030–3035. <https://doi.org/10.1021/es0103391>
- Brillas, E., Bastida, R.M., Llosa, E., & Casado, J. (1995). Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for waste-water treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 1733–1741. <https://doi.org/10.1149/1.2044186>
- Brillas, E., Maestro, A., Moratalla, M., & Casado, J. (1997). Electrochemical extraction of oxygen from air via hydroperoxide ion. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 83–92. <https://doi.org/10.1023/A:1026475117836>
- Brillas, 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. <https://doi.org/10.4152/pea.200801015>

- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109, 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Brito, C. N., de Araújo, D. M., Martínez-Huitle, C. A., & Rodrigo, M. A. (2015). Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp³/sp² ratio. *Electrochemistry Communications*, 55, 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.03.013>
- Bu, L., Ding, J., Zhu, N., Kong, M., Wu, Y., Shi, Z., Zhou, S., & Dionysiou, D.D. (2019). Unraveling different mechanisms of persulfate activation by graphite felt anode and cathode to destruct contaminants of emerging concern. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 253, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.030>
- Cai, J., Zhou, M., Yang, W., Pan, Y., Lu, X., & Serrano, K. G. (2018). Degradation and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*, 212, 784–793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.127>
- Cai, J., Zhou, M., Pan, Y., Du, X., & Lu, X. (2019). Extremely efficient electrochemical degradation of organic pollutants with cogeneration of hydroxyl and sulfate radicals on blue-TiO₂ nanotubes anode. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 257, 117902. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117902>
- Camcıoğlu, S., Özyurt, B., Oturan, N., Portehault, D., Trellu, C., & Oturan, M.A. (2023). Heterogeneous electro-Fenton treatment of chemotherapeutic drug busulfan using magnetic nanocomposites as catalyst. *Chemosphere*, 341, 140129. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.140129>
- Campos-Martin, J. M., Blanco-Brieva, G., & Fierro, J. L. G. (2006). Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, 6962–6984. <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>
- Carles, L., Wulschleger, S., Joss, A., Eggen, R. I. L., Schirmer, K., Schuwirth, N., Stamm, C., & Tlili, A. (2022). Wastewater microorganisms impact microbial diversity and important ecological functions of stream periphyton. *Water Research*, 225, 119119. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119119>

- Carmines, E.L. (2002). Evaluation of the potential effects of ingredients added to cigarettes. Part 1: Cigarette design, testing approach, and review of results. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 77-91. [https://doi.org/10.1016/s0278-6915\(01\)00084-9](https://doi.org/10.1016/s0278-6915(01)00084-9)
- Casimiro, F.M., Costa, C. A. E., Barreiro, C. M., & Rodrigues, A. E. (2019). Kinetics of oxidative degradation of lignin-based phenolic compounds in batch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(36), 16442–16449. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02818>
- Cavalcanti, E. B., Segura, S. G., Centellas, F., & Brillas, E. (2013). Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products. *Water Research*, 47(5), 1803–1815. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.002>
- Chaplin, B. P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16, 1182–1203. <https://doi.org/10.1039/C3EM00679D>
- Chen, J., Xia, Y., Yang, J., & Chen, B. (2018). Fabrication of monolayer MoS₂/rGO hybrids with excellent tribological performances through a surfactant-assisted hydrothermal route. *Applied Physics A*, 124(6), 430. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1843-7>
- Chen, S., Ren, T., Zhang, X., Zhou, Z., Huang, X., & Zhang, X. (2023). Efficient catalytic ozonation via Mn-loaded C-SiO₂ Framework for advanced wastewater treatment: Reactive oxygen species evolution and catalytic mechanism. *Science of The Total Environment*, 858, 159447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159447>
- Cheng, S., Pan, X., Zhang, C., Lin, X., Zhuang, Q., Jiao, Y., Dong, W., & Qi, X. (2022). UV-assisted ultrafast construction of robust Fe₃O₄/polydopamine/Ag Fenton-like catalysts for highly efficient micropollutant decomposition. *Science of The Total Environment*, 810, 151182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151182>
- Comninellis, C., & Chen, G. (2010). *Electrochemistry for the Environment*. London: Springer.
- Cong, H. P., He, J. J., Lu, Y., & Yu, S. H. (2010). Water-soluble magnetic-functionalized reduced graphene oxide sheets: in situ synthesis and magnetic resonance imaging applications. *Small*, 6, 169–173. <https://doi.org/10.1002/sml.200901360>

- Cui, M., Liang, C., Zhao, W., Liu, X., Dong, L., Wang, D., Fu, S., Jiang, Z., Wang, F., & Wei, X. (2022). Fabrication of Z-scheme CdS/H₅PMo₁₀V₂O₄₀/g-C₃N₄ for the photocatalytic depolymerization of lignin into aromatic monomers. *Fuel Processing Technology*, 238(15), 107481. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107481>
- Da Pozzo, A., Di Palma, L., Merli, C., & Petrucci, E. (2005). An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 413–419. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-0800-2>
- Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V., & Rasoulifard, M. H. (2008). Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: influence of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.12.005>
- Das, L., Kolar, P., Sharma-Shivappa, R., Classen, J. J., & Osborne, J.A. (2017). Oxidative depolymerization of lignin using supported Niobium catalysts. *Chem Engineering*, 1(2), 17. <https://doi.org/10.3390/chemengineering1020017>
- de Freitas Araújo, K. C., da Silva, D. R., dos Santos, E.V., Varela, H., & Martínez-Huitle, C.A. (2020). Investigation of persulfate production on BDD anode by understanding the impact of water concentration. *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 860, 113927. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113927>
- Demir, A., Oturan, N., Özyurt, B., Trellu, C., & Oturan, M. A. (2024). Degradation of antiviral drug molnupiravir using a dual function Fe^{II}Fe^{III}LDH@carbon felt cathode in the heterogeneous electro-Fenton process: Kinetics and mineralization study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 113665. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113665>
- Deng, F., Olvera-Vargas, H., Zhou, M., Qiu, S., Sirés, I., & Brillas, E. (2023). Critical review on the mechanisms of Fe²⁺ regeneration in the electro-Fenton process: fundamentals and boosting strategies. *Chemical Reviews*, 123, 4635–4662. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00684>
- Diagne, M., Oturan, N., & Oturan, M.A. (2007). Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, 66, 841–848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.033>

- Diao, Y., Yang, Y., Cui, L., Shen, Y., Wang, S., & Yao, Y. (2022). Electrochemical degradation of vanillin using lead dioxide electrode: influencing factors and reaction pathways. *Environmental Technology*, 43, 646–657. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1797902>
- Diaw, P. A., Oturan, N., Gaye Seye, M. D., Mbaye, O. M. A., Mbaye, M., Coly, A., Aaron, J.-J., & Oturan, M.A. (2020). Removal of the herbicide monolinuron from waters by the electro-Fenton treatment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 864, 114087. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114087>
- Ding, J., Bu, L., Zhao, Q., Kabutey, F. T., Wei, L., & Dionysiou, D. D. (2020). Electrochemical activation of persulfate on BDD and DSA anodes: electrolyte influence, kinetics and mechanisms in the degradation of bisphenol A. *Journal of Hazardous Materials*, 388, 121789. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121789>
- Dong, G., Chen, B., Liu, B., Hounjet, L. J., Cao, Y., Stoyanov, S. R., Yang, M., & Zhang, B. (2022). Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities. *Water Research*, 211, 118047. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118047>
- Du, Z., Li, W., Xu, Z., Wu, H., Jameel, H., Chang, H., & Ma, L. L. (2016). Characterization of $C_{60}/Bi_2TiO_4F_2$ as a potential visible spectrum photocatalyst for the depolymerization of lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 36(5), 365–376.
- Dung, N. T., Duong, L. T., Hoa, N. T., Thao, V. D., Ngan, L. V., & Huy, N.N. (2022). A comprehensive study on the heterogeneous electro-Fenton degradation of tartrazine in water using $CoFe_2O_4$ /carbon felt cathode. *Chemosphere*, 287, 132141. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132141>
- El-araby, H. A., Ibrahim, A. M. M. A., & Mangood, A.H. (2019). Removal of copper (II) and cadmium (II) ions from aqueous solution by adsorption on modified almond shells. *International Journal of Engineering and Technology*, 19(5), 1–39.
- Fache, M., Boutevin, B., & Caillol, S. (2015). Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers. *European Polymer Journal*, 68, 488–502. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.050>

- Faust, B. C., & Zepp, R. G. (1993). Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environmental Science & Technology*, 27, 2517–2522. <https://doi.org/10.1021/es00048a032>
- Fedorov, K., Dinesh, K., Sun, X., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Wang, Z., Sonawane, S., & Boczkaj, G. (2022). Synergistic effects of hybrid advanced oxidation processes (AOPs) based on hydrodynamic cavitation phenomenon – A review. *Chemical Engineering Journal*, 432, 134191. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134191>
- Feng, J., Hu, X., Yue, P. L., Zhu, H. Y., & Lu, G. Q. (2003). Degradation of azo-dye Orange II by a photoassisted Fenton reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 2058–2066. <https://doi.org/10.1021/ie0207010>
- Fenton, H. J. H. (1894). LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 65, 89. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>
- Fu, J., Zhang, X., & Lei, L. (2007). Fe-modified multi-walled carbon nanotube electrode for production of hydrogen peroxide. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23(8), 1157–1162. [https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(07\)60060-6](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(07)60060-6)
- Ganiyu, S. O., van Hullebusch, E. D., Cretin, M., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2015). Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical review. *Separation and Purification Technology*, 156, 891–914. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.059>
- Ganiyu, S. O., Le, T. X. H., Bechelany, M., Esposito, G., van Hullebusch, E. D., Oturan, M. A., & Cretin, M. (2017). A hierarchical CoFe layered double hydroxide modified carbon-felt cathode for heterogeneous electro-Fenton process. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 3655–3666. <https://doi.org/10.1039/C6TA09100H>
- Ganiyu, S. O., Zhou, M., & Martínez-Huitle, C.A. (2018). Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/ wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 235, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>
- Ganiyu, S.O., & Martínez-Huitle, C.A. (2019). Nature, mechanisms and reactivity of electrogenerated reactive species at thin-film boron-doped diamond (BDD) electrodes during electrochemical

- wastewater treatment. *ChemElectroChem*, 6, 2379–2392. <https://doi.org/10.1002/celec.201900159>
- Ganiyu, S. O., Oturan, N., Raffy, S., Cretin, M., Causserand, C., & Oturan, M.A. (2019b). Efficiency of plasma elaborated substoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media. *Separation and Purification Technology*, 208, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.076>
- Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., & Rodrigo, M.A. (2020). Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: a critical review of fundamental concepts and applications. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 270, 118857. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118857>
- Ganiyu, S. O., & Gamal El-Din, M. (2020). Insight into in-situ radical and non-radical oxidative degradation of organic compounds in complex real matrix during electrooxidation with boron doped diamond electrode: a case study of oil sands process water treatment. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 279, 119366. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119366>
- Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100678. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>
- Garcia-Rodriguez, O., Mousset, E., Olvera-Vargas, H., & Lefebvre, O. (2020). Electrochemical treatment of highly concentrated wastewater: a review of experimental and modeling approaches from lab- to full-scale. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1–70. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1820428>
- Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2014). Advances in solar photoelectro-Fenton: Decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using an autonomous solar pre-pilot plant. *Electrochimica Acta*, 140, 384–395. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.009>
- Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2011). Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water Research*, 45, 2975–2984. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.017>

- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., Fernández-Alba, A. R. (2003). Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* 50, 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00403-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00403-4)
- Gillet, S., Aguedo, M., Petitjean, L., Morais, A.R.C., da Costa Lopes, A.M., Łukasik, R. M., & Anastas, P.T. (2017). Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry. *Green Chemistry*, 19, 4200–4233. <https://doi.org/10.1016/J.COSSMS.2022.100981>
- Gopinath, A., Pisharody, L., Popat, A., & Nidheesh, P.V., (2022). Supported catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: recent trends and future directions. *Current Opinion Solid State and Materials Science*, 26, 100981. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.100981>
- Gozzi, F., Sirés, I., Thiam, A., de Oliveira, S. C., Junior, A. M., & Brillas, E. (2017). Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant. *Chemical Engineering Journal*, 310, 503–513. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.026>
- Görmez, Ö., Saçlı, B., Çağlayan, U., Kalderis D., & Gözmen B. (2022b). Hydrothermal synthesis of siderite and application as catalyst in the electro-Fenton oxidation of p-benzoquinone. *Molecules*, 27, 8056. <https://doi.org/10.3390/molecules27228056>
- Görmez, Ö., Görmez F., & Gözmen V. (2021). Comparison of the heterogeneous GO-FePO₄/electro-Fenton against the homogeneous Fe(II) ion and Fe(III)-oxalate complex/electro-Fenton for the degradation of metronidazole. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102265. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102265>
- Görmez, Ö., Yakar, E., Gözmen, B., Kayan, B., & Khataee, A. (2022a). CoFe₂O₄ nanoparticles decorated onto graphene oxide and graphitic carbon nitride layers as a separable catalyst for ultrasound-assisted photocatalytic degradation of Bisphenol-A. *Chemosphere*, 288, 132663. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132663>
- Guo, M., Lu, M., Zhao, H., Lin, F., He, F., Zhang, J., Wang, S., Dong, P., & Zhao, C. (2022). Efficient electro-Fenton catalysis by self-supported CFP@CoFe₂O₄ electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127033. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127033>

- Hansen, E.H., Møller, B.L., Kock, G.R., Bünner, C.M., Kristensen, C., Jensen, O.R., Okkels, F.T., Olsen, CE., Motawia, M.S., & Hansen, J. (2009). De novo biosynthesis of vanillin in fission yeast (*Schizosaccharomyces pombe*) and baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*). *Applied and Environmental Microbiology*, 75(9), 2765-2774. <https://doi.org/10.1128/AEM.02681-08>
- Hansen, J., Hansen, E.H., Sompalli, H.P., Sheridan, J.M., Heal, J.R., & Hamilton, W. D. O. (2013). Compositions and methods for the biosynthesis of vanillin or vanillin beta-d-glucoside. WO2013022881A8.
- Havkin-Frenkel, D., & Belanger, F.C. (2008). Biotechnological production of vanillin. *Biotechnology in Flavor Production*, 165-192. <https://doi.org/10.1002/9781118354056.ch5>
- He, Y., Lin, H., Guo, Z., Zhang, W., Li, H., & Huang, W. (2019). Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 212, 802-821. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.056>
- Ho, K., Yazan, L.S., Ismail, N., & Ismail M. (2011). Toxicology study of vanillin on rats via oral and intra-peritoneal administration. *Food and Chemical Toxicology*, 49(1), 25-30. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.08.023>
- Hocking, M.B. (1997). Vanillin: synthetic flavoring from spent sulfite liquor. *Journal of Chemical Education*, 74(9), 1055. <https://doi.org/10.1021/ed074p1055>
- Ibrahim, A. S. I., Gözmen, B., & Sönmez, Ö. (2024). Esterification of oleic acid using $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ solid acid catalyst under microwave irradiation. *Fuel*, 371, 131988. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131988>
- Ifelebuegu, A. O., Ukpebor, J., & Nzeribe-Nwedo, B. (2016). Mechanistic evaluation and reaction pathway of UV photo-assisted Fenton-like degradation of progesterone in water and wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(12), 2757–2766. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1103-3>
- Iranifam, M., Zarei, M., & Khataee, A. R. (2011). Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659(1), 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.05.010>

- Issa, B., Obaidat, I. M., Albiss, B. A., & Haik Y. (2013). Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 14, 21266-21305. <https://doi.org/10.3390/ijms141121266>
- Jenkins, A.F., Niederhaus, B.R., & Gonzalez, J.A. (2024). Vanillin. *Encyclopedia of Toxicology* (Fourth Edition) Vol. 9, pp. 721-726. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00150-0>
- Ji, Z., Zhang, N., Huang, C., Duan, X., Ren, D., & Huo Z. (2024). The degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by ozone-based / Advanced oxidation processes: A review. *Zone: Science & Engineering*, 46(1), 26–42. <https://doi.org/10.1080/01919512.2023.2192751>
- Karathanos, V.T., Mourtzinis, I., Yannakopoulou, K., & Andrikopoulos, N. K. (2007). Study of the solubility, antioxidant activity and structure of inclusion complex of vanillin with β -cyclodextrin. *Food Chemistry*, 101(2), 652–658. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.053>
- Kim, H.W., Bukas, V.J., Park, H., Park, S., Diederichsen, K.M., Lim, J., Cho, Y.H., Kim, J., Kim, W., Han, T.H., Voss, J., Luntz, A.C., & McCloskey, B.D. (2020). Mechanisms of two- electron and four-electron electrochemical oxygen reduction reactions at nitrogen- doped reduced graphene oxide. *ACS Catalysis*, 10, 852–863. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.9B04106>
- Kumar, R., Sharma, P.K., & Mishra, P.S. (2012). A review on the vanillin derivatives showing various biological activities. *International Journal of PharmTech Research*, 4, 266–279.
- Kumar, M., Ngasepam, J., Dhangar, K., Mahlkecht, J., & Manna, S. (2022). Critical review on negative emerging contaminant removal efficiency of wastewater treatment systems: Concept, consistency and consequences. *Bioresource Technology*, 352, 127054. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127054>
- Labiadh, L., Oturan, M. A., Panizza, M., Hamadi, N. B., & Ammar, S. (2015). Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-Fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 297, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.062>
- La Merrill, M. A., Vandenberg, L. N., Smith, M. T., Goodson, W., Browne, P., Patisaul, H. B., Guyton, K. Z., Kortenkamp, A., Coglian, V. J., Woodruff, T. J., Rieswijk, L., Sone, H., Korach, K. S., Gore, A. C., Zeise, L., & Zoeller, R.T. (2020). Consensus on the key characteristics of

- endocrine-disrupting chemicals as a basis for hazard identification. *Nature Reviews Endocrinology*, 16(1), 45–57. <https://doi.org/10.1038/s41574-019-0273-8>
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Lesage-Meessen, L., Stentelaire, C., Lomascolo, A., Couteau, D., Asther, M., & Moukha, S. (1999). Fungal transformation of ferulic acid from sugar beet pulp to natural vanillin. *Journal of Science of Food Agriculture*, 79(3), 487–490.
- Li, J., Li, Y., Xiong, Z., Yao, G., & Lai, B. O. (2019). The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: A mini-review. *Chinese Chemical Letters*, 30(12), 2139–2146. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.04.057>
- Li, W., Liu, G., Miao, D., Li, Z., Chen, Y., Gao, X., Liu, T., Wei, Q., Ma, L., Zhou, K., & Yu, Z. (2020). Electrochemical oxidation of Reactive Blue 19 on boron-doped diamond anode with different supporting electrolyte. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103997. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103997>
- Li, J., Li, J., Wang, B., Wang, Z., Li, X., Wang, S., & Peng, Y. (2022). Stable enhanced nitrogen removal from low COD/N municipal wastewater via partial nitrification- anammox in the traditional continuous anoxic/oxic process through bio- augmentation of partial nitrification sludge under decreasing temperatures. *Bioresource Technology*, 363, 127953. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127953>
- Li, X., Yang, H., Pan, J., Liu, T., Cao, X., Ma, H., Wang, X., Wang, Y.-F., Wang, Y., Lu, S., Tian, J., Gao, L., & Zheng, X. (2023). Variation of the toxicity caused by key contaminants in industrial wastewater along the treatment train of Fenton-activated sludge- advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment*, 858(2), 159856. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159856>
- Lim, M., Son, Y., & Khim, J. (2011). Frequency effects on the sonochemical degradation of chlorinated compounds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1), 460–465. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.07.021>

- Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U., & McCurry, D. L. (2022). Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research*, 213, 118053. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>
- Lin, C., Zhang, W., Yuan, M., Feng, C., Ren, Y. & Wei. C. (2014). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coking wastewater treatment plant residual by an O₃/ultraviolet fluidized bed reactor. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(17), 10329–10338.
- Lin, L., Wang, J., Zhao, Z., Zhu, J., Zhamaerding, A., Feng, L., Yang, D., Meng, L. He, C., Wang, W., Zhang, Y., & Jin, W. (2023). Multi-dimensional micro-nano scale manganese oxide catalysts induced chemical-based advanced oxidation processes (AOPs) in environmental applications: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 474, 145600. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3034-1>
- Liu, M., Wen, Y., Qi, J., Zhang, S., & Li, G. (2017). Fine chemicals prepared by Bamboo lignin degradation through electrocatalytic redox between Cu cathode and Pb/PbO₂ anode in alkali solution. *ChemistrySelect*, 2(17), 4956–4962. <https://doi.org/10.1002/slct.201700881>
- Manassa, A., & Seesuriyachan, P. (2021). Valorization of alkaline lignin and optimization of vanillin production by heterogeneous Fenton-type catalysts. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 1029–1039. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00902-y>
- Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I., & Scialdone, O. (2015). Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chemical Reviews*, 115(24), 13362–13407. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00361>
- Meijide, J., Dunlop, P.S.M., Pazos, M., & Sanromán, M.A. (2021). Heterogeneous electro- Fenton as “Green” technology for pharmaceutical removal: a review. *Catalysts*, 11, 1–22. <https://doi.org/10.3390/catal11010085>
- Meng, C., Chen, X., Gao, Y., Zhao, Q., Kong, D., & Lin M. (2020). Recent modification strategies of MoS₂ for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Molecules*, 25(5), 1136. <https://doi.org/10.3390/molecules25051136>
- Mohammadi, S.A., Najafi, H., Zolgharnian, S., Sharifian, S., & Asasian-Kolur, N. (2022). Biological oxidation methods for the removal of organic and inorganic contaminants from wastewater: A

- comprehensive review. *Science of The Total Environment*, 843, 157026. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157026>
- Moreira, F. C., Boaventura, R. 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: Environment*, 162, 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.008>
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 202, 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- Mousset, E., Trelu, C., Oturan, N., Rodrigo, M.A., & Oturan, M.A., (2017). Soil remediation by electro-fenton process. In: Zhou, M.H., Oturan, M.A., Sir'es, I. (Eds.), *Electro-Fenton Process: New Trends and Scale-Up, the Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 61. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/698_2017_38.
- Nagendran, R. Agricultural Waste and Pollution, in: *Waste*, Elsevier Inc., 2011, pp. 341–355
- Nair, K.M., Kumaravel, V., & Pillai, S.C. (2021). Carbonaceous cathode materials for electro- Fenton technology: mechanism, kinetics, recent advances, opportunities and challenges. *Chemosphere*, 269, 129325. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129325>.
- Nalwa, H. S. (2020). A review of molybdenum disulfide (MoS₂) based photodetectors: from ultra-broadband, self-powered to flexible devices. *RSC Adv*, 10, 30529-602. <https://doi.org/10.1039/D0RA03183F>
- Neodo, S., Rosestolato, D., Ferro, S., & De Battisti, A. (2012). On the electrolysis of dilute chloride solutions: influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochimica Acta*, 80, 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.017>
- Nidheesh, P.V., Ganiyu, S.O., Kuppam, C., Mousset, E., Samsudeen, N., Olvera- Vargas, H., & Kumar, G. (2022). Bioelectrochemical cells as a green energy source for electrochemical treatment of water and wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103232. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103232>

- Nidheesh, P. V., Zhou, M., & Oturan, M.A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>
- Nidheesh, P.V. & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- Obi, F., Ugwuishiwu, B., & Nwakaire, J. (2016). Agricultural waste concept, generation, utilization and management. *Nigerian Journal of Technology*, 35(4), 957-964. <https://doi.org/10.4314/njt.v35i4.34>
- Olvera-Vargas, H., Trellu, C., Nidheesh, P. V., Mousset, E., Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2024). Challenges and opportunities for large-scale applications of the electro-Fenton process. *Water Research*, 266, 122430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122430>
- Ogbonna, O. C., & Mafimisebi, O. P. (2016). Treatment of hydrocarbon contaminated drinking water in Niger Delta, Nigeria using low-cost adsorbents (coconut shell) organization and product design pairings view project Africa Management view project. *Civil and Environmental Research*, 8, 129–146.
- Ooi, G. T. H., Tang, K., Chhetri, R. K., Kaarsholm, K. M. S., Sundmark, K., Kragelund, C., Litty, K., Christensen, A., Lindholst, S., Sund, C., Christensson, M., Bester, K., & Andersen, H. R. (2018). Biological removal of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot-scale staged moving bed biofilm reactor (MBBR) utilising nitrifying and denitrifying processes. *Bioresource Technology*, 267, 677–687. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.077>
- Oturan, M.A. (2000). An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 475–482. <https://doi.org/10.1023/A:1003994428571>
- Oturan, M.A., & Pinson, J. (1995). Hydroxylation by electrochemically generated OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers distribution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 99, 13948–13954. <https://doi.org/10.1021/j100038a029>

- Oturan, M. A., & Aaron, J-J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A Review. *Critical Reviews Environmental Science Technology*, 44, 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Oturan, M. A. (2021). Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: Applications and comparative performance. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 25, 100925. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100925>
- Oturan, N., Trajkovska, S., Oturan, M.A., Couderchet, M., & Aaron, J.J. (2008). Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". *Chemosphere*, 73, 1550–1556. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.082>
- Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V.K., & Oturan, M.A. (2013). Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 140–141, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.035>
- Oturan, N., & Oturan, M. A. Chapter 8 - electro-Fenton process: background, new developments, and applications. In *Electrochemical water and wastewater treatment*. C. A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo, O. Scialdone, (Eds.) Butterworth-Heinemann 2018, 193–221. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0>
- Owa, F.D. (2013). Water pollution: Sources, effects, control and management. *Mediterranean Journal of Social Sciences*, 4(8), 65–68. <https://doi.org/10.36941/mjss>
- Pan, Q., Zheng, F., Ou, X., Yang, C., Xiong, X., Tang, Z., Zhao, L., & Liu, M. (2017). MoS₂ decorated Fe₃O₄/Fe_{1-x}S@C nanosheets as high-performance anode materials for lithium ion and sodium ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (6), 4739-4745. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00119>
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- Panizza, M., Kapalka, A., & Comninellis, C. (2008). Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2289-2295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.044>

- Pletcher, D. (1999). Indirect oxidation using electrogenerated hydrogen peroxide. *Acta Chemica Scandinavica*, 53, 745–750. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.53-0745>
- Prasad, J., Singh, A. K., Haldar, K. K., Tomar, M., Gupta, V., & Singh, K. (2019). CoFe₂O₄ nanoparticles decorated MoS₂-reduced graphene oxide nanocomposite for improved microwave absorption and shielding performance. *RSC Advances*, 9, 21881. <https://doi.org/10.1039/C9RA03465J>
- Priefert, H., Rabenhorst, J., & Steinbüchel A. (2001). Biotechnological production of vanillin. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56(3–4), 296–314. <https://doi.org/10.1007/s002530100687>
- Priyadarshini, M., Das, I., Ghangrekar, M. M., & Blaney, L. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of Environmental Management*, 316, 115295. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>
- Rana, R., Mathur, A., Jain, C., Sharma, S., & Mathur, G. (2010). Microbial production of vanillin. *Brazilian Journal of Microbiology*, 41, 519–530.
- Rani, S.K., Kumar, S. N., Wilson, C. Y., Gopi, A., & Easwaramoorthy D. (2009). Oxidation of vanillin by peroxomonosulphate-thermodynamic and kinetic investigation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(6), 898–901.
- Rauber, D., Dier, T.K.F., Volmer, D.A., & Hempelmann, R. (2017). Electrochemical lignin degradation in ionic liquids on ternary mixed metal electrodes. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(2), 189–208. <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-0951>
- Rayaroth, M. P., Aravindakumar, C. T., Shah, N. S., & Boczkaj, G. (2022). Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review. *Chemical Engineering Journal*, 430(4), 133002. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133002>
- Reddy, M. P., Mohamed, A. M. A., Zhou, B., Duc, S. & Huang, Q. (2015). A facile hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of mesoporous CoFe₂O₄ nanospheres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 388, 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.009>

- Renukadevi, S., & Jeyakumari, A.P. (2020). A one-pot microwave irradiation route to synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction catalysts for high visible light photocatalytic activity: exploration of efficiency and stability. *Diamond and Related Materials*, 109, 108012. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108012>
- Rietschel, R.L., Fowler, J. F., & Fisher, A. A. (2008). Fisher's Contact Dermatitis. PMPH-USA. p. 444.
- Roemer, E., Tewes, F. J., Meisgen, T. J., Veltel, D., & Carmines, E. L. (2002). Evaluation of the potential effects of ingredients added to cigarettes. Part 3: In vitro genotoxicity and cytotoxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 40(1), 105-111. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(01\)00084-9](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(01)00084-9)
- Rooze, J., Rebrov, E. V., Schouten, J. C., & Keurentjes, J. T. (2013). Dissolved gas and ultrasonic cavitation—A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.013>
- Ruiz-Ruiz, E. J., Meas, Y., Ortega-Borges, R., & Jurado Baizabal, J. L. (2014). Electrochemical production of peroxocarbonate at room temperature using conductive diamond anodes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 50, 478–484. <https://doi.org/10.3103/S106837551406009X>
- Rustemeier, K., Stabbert, R., Hausmann, H. J., Roemer, E., & Carmines, E. L. (2002). Evaluation of the potential effects of ingredients added to cigarettes. Part 2: Chemical composition of mainstream smoke. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 93-104. [https://doi.org/10.1016/s0278-6915\(01\)00085-0](https://doi.org/10.1016/s0278-6915(01)00085-0)
- Santos, G. O. S., Eguiluz, K. I. B., Salazar-Banda, G. R., Sáez, C., & Rodrigo, M. A. (2020). Understanding the electrolytic generation of sulfate and chlorine oxidative species with different borondoped diamond anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 857, 113756. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113756>
- Samy, O., & El Moutaouakil, A. (2021). A review on MoS_2 energy applications: recent developments and challenges. *Energies*, 14, 4586. <https://doi.org/10.3390/en14154586>
- Shakeel, F., Haq, N., & Siddiqui, N.A. (2015). Solubility and thermodynamic function of vanillin in ten different environmentally benign solvents. *Food Chemistry*, 180, 244–248. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.102>

- Singh, S., & Ghatak, H.R. (2017). Vanillin formation by electrooxidation of lignin on stainless steel anode: kinetics and by-products. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37(6), 407–422. <https://doi.org/10.1080/02773813.2017.1310899>
- Sinha, A. K., Sharma, U. K., & Sharma, N. (2008). A comprehensive review on vanilla flavor: Extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 59(4), 299–326. <https://doi.org/10.1080/09687630701539350>
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>
- Smith, C. Z., Utley, J. H. P., & Hammond, J. K. (2011). Electro-organic reactions. Part 60[1]. The electro-oxidative conversion at laboratory scale of a lignosulfonate into vanillin in an FM01 filter press flow reactor: preparative and mechanistic aspects. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(4), 363–374. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0245-0>
- Song, H., Yan, L., Jiang, J., Ma, J., Pang, S., Zhai, X., Zhang, W., & Li, D. (2018). Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical activation of PDS using carbon anodes. *Chemical Engineering Journal*, 344, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.050>
- Sopaj, F., Oturan, N., Pinson, J., Podvorica, F., & Oturan, M. A. (2016). Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 199, 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.035>
- Sun, Y., & Pignatello, J.J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+) / hydrogen peroxide/UV. *Environmental Science & Technology*, 27(2), 304–310. <https://doi.org/10.1021/es00039a010>
- Sun, W., Zhu, J., Zhang, M., Meng, X., Chen, M., Feng, Y., Chen, X., & Ding, Y. (2022). Recent advances and perspectives in cobalt-based heterogeneous catalysts for photocatalytic water splitting, CO₂ reduction, and N₂ fixation. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(9), 2273–2300. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63939-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63939-6)
- Talabi, A. O., & Kayode, T. J. (2019). Groundwater Pollution and Remediation. *Journal of Water Resource and Protection*, 11(1), 1–19. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2019.111001>

- Thiam, A., Brillas, E., Centellas, F., Cabot, P. L., & Sirés, I. (2015). Electrochemical reactivity of Ponceau 4R (food additive E124) in different electrolytes and batch cells. *Electrochimica Acta*, 173, 523–533. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.085>
- Thiam, A., Sirés, I., Salazar, R., & Brillas, E. (2018). On the performance of electrocatalytic anodes for photoelectro-Fenton treatment of synthetic solutions and real water spiked with the herbicide chloramben. *Journal of Environmental Management*, 224, 340–349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.065>
- Torres-Palma, R.A., & Serna-Galvis, E.A. (2018). Sonolysis. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*; Ameta, S., Ameta, R., (Eds.); Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2018; pp. 177–213.
- UNESCO Report. Available online: <https://www.unesco.org/en/articles/imminent-risk-global-water-crisis-warns-un-worldwater-development-report-2023> (accessed on 26 April 2025).
- Qamar, M., & Muneer, M. (2009). A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin. *Desalination* 249, 535–540. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.022>
- Quang, H. H. P., Dinh, N. T., Thi, T. N. T., Bao, L. T., N., Yuvakkumar, R., & Nguyen, V-H. (2022). Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} as highly efficient cocatalysts in the homogeneous electro-Fenton process for enhanced treatment of real pharmaceutical wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102635. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102635>.
- Vanscheeuwijck, P.M., Teredesai, A., Terpstra, P. M., Verbeek, J., Kuhl, P., Gerstenberg, B., Gebel, S., & Carmines, E. L. (2002). Evaluation of the potential effects of ingredients added to cigarettes. Part 4: Subchronic inhalation toxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 113-131.
- Vasudevan, S., & Oturan, M. A. (2013). Electrochemistry and Water Pollution. *Green Materials for Energy. Products and Depollution*, 27–68.
- Walton, N. J., Mayer, M. J., & Narbad A. (2003). Molecules of interest: vanillin. *Phytochemistry*, 63, 505-515. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(03\)00149-3](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(03)00149-3)

- Wang, A. M., Qu, J. H., Ru, J., Liu, H. J., & Ge, J. T. (2005). Mineralization of an azo dye acid red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes Pigments*, 65, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.07.019>
- Wang, Z.Y., & Mi, B.X. (2017). Environmental applications of 2D molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets. *Environmental Science and Technology*, 51, 8229–8244. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01466>
- Wang, T. L., Hu, X., Zhang, X. D., Cao, H. Y., Huang, Y. M., & Feng, P. (2019). MoS₂ QDs co-catalytic Fenton reaction for highly sensitive photoluminescence sensing of H₂O₂ and glucose. *Analytical Methods*, 11, 415–420. <https://doi.org/10.1039/C8AY02565G>
- Wang, X., Pu, X., Yuan, Y., Xiang, Y., Zhang, Y., Xiong, Z., Yao, G., & Lai, B.O. (2020). An old story with new insight into the structural transformation and radical production of micron-scale zero-valent iron on successive reactivities. *Chinese Chemical Letters*, 31(10), 2634–2640. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.08.007>
- Wang, J., & Wang, S. (2020). Reactive species in advanced oxidation processes: formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>
- Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., Huo, P., & Li, X. (2022). A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2), 178–214. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4)
- Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L., & Oturan, M. A. (2012). Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂–IrO₂) anode. *Chemosphere*, 87(6), 614–620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.036>
- Wu, Q., Yang, H., Kang, L., Gao, Z., & Ren, F. (2020). Fe-based metal-organic frameworks as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of tetracycline hydrochloride over a wide pH range: Acceleration of Fe(II)/ Fe(III) cycle under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 263, 118282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118282>

- Xie, Z.-H., Zhou, H.-Y., He, C.-S., Pan, Z.-C., Yao, G., & Lai, B. (2021). Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: A review. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128713. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128713>
- Xie, Z.-H., He, C.-S., Pei, D.-N., Dong, Y., Yang, S.-R., Xiong, Z., Zhou, P., Pan, Z.-C., Yao, G., & Lai, B. (2023). Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs). *Chemical Engineering Journal*, 468, 143778. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143778>
- Xiong, X., Wang, B., Zhu, W., Tian, K., & Zhang, H. (2019). A review on ultrasonic catalytic microbubbles ozonation processes: properties, hydroxyl radicals generation pathway and potential in application. *Catalysts*, 9, 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal9010010>
- Xu, J., Olvera-Vargas, H., Teo, F. Y. H., & Lefebvre, O. (2021). A comparison of visible-light photocatalysts for solar photoelectrocatalysis coupled to solar photoelectro-Fenton: Application to the degradation of the pesticide simazine. *Chemosphere*, 276, 130138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130138>
- Xu, X., Li, P., Zhong, Y., Yu, J., Miao, C., & Tong, G. (2023). Review on the oxidative catalysis methods of converting lignin into vanillin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 243, 125203. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125203>
- Yang, W., Zhou, M., Oturan, N., Bechelany, M., Cretin, M., & Oturan, M. A. (2020). Highly efficient and stable Fe^{II}/Fe^{III} LDH carbon felt cathode for removal of pharmaceutical ofloxacin at neutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122513. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122513>
- Yang, Y., Wang, Q., Aleisa, R., Zhao, T., Ma, S., Zhang, G., Yao, T., & Yin, Y. (2021). MoS₂/FeS nanocomposite catalyst for efficient Fenton reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 51829–51838. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02864>
- Yao, W., Ur Rehman, S. W., Wang, H., Yang, H., Yu, G. & Wang, Y. (2018). Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O₃, and an electro-peroxone process. *Water Research*, 138, 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.044>

- Ye, Z., Padilla, J. A., Xuriguera, E., Beltran, J. L., Alcaide, F., Brillas, E., & Sirés, I. (2020). A highly stable metal–organic framework-engineered FeS₂/C nanocatalyst for heterogeneous electro-Fenton treatment: validation in wastewater at mild pH. *Environmental Science & Technology*, 54, 4664–4674. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07604>
- Yu, Y., Xiong, Z., Huang, B., Wang, X., Du, Y., He, C., Liu, Y., Yao, G., & Lai, B. (2022a). Synchronous removal of pharmaceutical contaminants and inactivation of pathogenic microorganisms in real hospital wastewater by electro-peroxone process. *Environment International*, 168, 107453. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107453>
- Yu, C., Xiong, Z., Zhou, H., Zhou, P., Zhang, H., Huang, R., Yao, G., & Lai, B. (2022b). Marriage of membrane filtration and sulfate radical-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for water purification: Current developments, challenges and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 433, 133802. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133802>
- Zazou, H., Oturan, N., Zhang, H., Hamdani, M., & Oturan, M.A. (2017). Comparative study of electrochemical oxidation of herbicide 2,4,5-T: kinetics, parametric optimization and mineralization pathway. *Sustainable Environment Research*, 27, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.11.008>
- Zheng, L., Zheng, P., Sun, Z., Bai, Y., Wang, J., & Guo, X. (2007). Production of vanillin from waste residue of rice bran oil by *Aspergillus niger* and *Pycnoporus cinnabarinus*. *Bioresource Technology*, 98(5), 1115–1119. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.03.028>
- Zhi, D., Lin, Y., Jiang, L., Zhou, Y., Huang, A., Yang, J., & Luo, L. (2020). Remediation of persistent organic pollutants in aqueous systems by electrochemical activation of persulfates: a review. *Journal of Environmental Management*, 260, 110125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110125>
- Zhou, M., Oturan, M. A., & Sirés, I. *Electro-fenton process: new trends and scale-up*. Springer Singapore; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6406-7>
- Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He, M., & Ouyang, W. (2019). Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 372, 836–851. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.213>

Zhu, Y., Liu, J., Liao, Y., Lv, W., Ma, L., Wang, C. (2018). Degradation of vanillin during lignin valorization under alkaline oxidation. *Topics in Current Chemistry*, 376, 29. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0208-1>

