



**KLORAMFENİKOL BİLEŞİĞİNİN KATMANLI ÇİFT
HİDROKSİT KATALİZÖRLERİ KULLANILARAK
HETEROJEN ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ İLE
OKSİDASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BEGÜM İLKER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
TEMMUZ - 2023**

**KLORAMFENİKOL BİLEŞİĞİNİN KATMANLI ÇİFT
HİDROKSİT KATALİZÖRLERİ KULLANILARAK
HETEROJEN ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ İLE
OKSİDASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BEGÜM İLKER

ORCID ID: 0000-0001-7280-4102

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. BELGİN GÖZMEN SÖNMEZ**

ORCID ID: 0000-0002-1751-8960

**İKİNCİ DANIŞMAN
DR. ÖZKAN GÖRMEZ
ORCID ID: 0000-0002-1360-9275**

**MERSİN
TEMMUZ - 2023**

ÖZET

KLORAMFENİKOL BİLEŞİĞİNİN KATMANLI ÇİFT HİDROKSİT KATALİZÖRLERİ KULLANILARAK HETEROJEN ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ İLE OKSİDASYONU

Kloramfenikol geniş spektrumlu bir antibiyotiktir ve ucuz olması nedeniyle kullanımı yaygındır. Kloramfenikol gibi farmasötik ilaçların çoğunluğu biyolojik bozunmaya dirençli olduğundan konvensiyonel arıtım yöntemleri sonrası işlemde değişmeden çıkarak yer üstü sularına karışırlar. Bu tip bileşiklerin sucul canlılar ve besin zincirine bağlı olarak insan üzerinde olumsuz etkileri mevcuttur. Aynı zamanda bakterilerin geliştirdiği antibiyotik dirence bağlı olarak insan tedavisi daha zor hale gelmektedir. Bu nedenle farmasötiklerinde içinde bulunduğu kirleticiler için daha etkili oksidasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulur. Elektro-Fenton yöntemi reaktif oksijen radikallerinin üretimine dayalı elektrokimyasal ileri oksidasyon yöntemlerinden biridir.

Bu çalışmada kloramfenikol bileşiğinin sentezlenen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ tabakalı çift hidroksit katalizörleri kullanılarak elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Her üç heterojen katalizörün pH 3 de daha etkili olduğu ancak pH 5 de etkinliklerinin azaldığı gözlenmiştir. pH 3 de bir miktar çözünme sonucu çözeltiye geçen metal iyonlarının homojen Fenton tipi reaksiyonları sonrası oksidasyon verimi artış göstermiştir. Katmanlı çift hidroksit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörünün kütlece %10 grafen oksit yüzeyine yüklenmesi ile elde edilen $\text{GO-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörünün pH 5 de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörüne göre daha etkili bozunma ve mineralizasyon sağladığı belirlenmiştir. $\text{GO-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizör dozajı 1 g/L iken pH 5 de ve 300 mA akımda 60 dakika Elektro-Fenton işlemi sonrası 40 mg/L derişiminde kloramfenikol'ün %100 bozunması gerçekleştirilmiştir. Kloramfenikol derişimi 10, 20, 40 mg/L olduğunda aynı işlem koşullarında elde edilen mineralizasyon verimleri ise sırasıyla %78, %58, ve %54 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kloramfenikol, Heterojen katalizör, Elektro-Fenton, Katmanlı Çift Hidroksit

1. Danışman: Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

2. Danışman: Dr. Özkan GÖRMEZ, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

OXIDATION OF CHLORAMPHENICOL COMPOUND BY HETEROGENOUS ELECTRO-FENTON METHOD USING LAYERED DOUBLE HYDROXIDE CATALYSTS

Chloramphenicol is a broad-spectrum antibiotic and is widely used due to its low cost. Since the majority of pharmaceutical drugs such as chloramphenicol are non-biodegradable, they exist the surface waters unchanged form after conventional treatment methods. These types of compounds have negative effects on aquatic organisms and human beings depending on the food chain. At the same time, human treatment becomes more difficult due to antibiotic resistance developed by bacteria. Therefore, more effective oxidation methods are needed for the contaminants such as pharmaceuticals. Electro-Fenton method is one of the electrochemical advanced oxidation methods based on the production of reactive oxygen radicals.

In this study, oxidation of chloramphenicol compound was carried out by electro-Fenton method using synthesized $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ layered double hydroxide catalysts. All three heterogeneous catalysts were shown to be more efficient at pH 3, while at pH 5 the oxidation efficiencies declined. After the homogenous Fenton-type reactions of the metal ions that entered the solution due to some dissolution at pH 3, the oxidation efficiency rose. The GO- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ catalyst, which was created by layering double hydroxide $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ catalyst over the graphene oxide surface at a loading rate of 10% by mass, was found to be more effective in promoting mineralization and degradation at pH 5 than the $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ catalyst. While GO- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ catalyst dosage was 1 g/L, 100% degradation of chloramphenicol was achieved at a initial concentration of 40 mg/L after 60 minutes of Electro-Fenton treatment at pH 5 and 300 mA current. When the chloramphenicol concentration was 10, 20, 40 mg/L, the mineralization yields obtained under the same treatment conditions were 78%, 58%, and 54%, respectively.

Keywords: Chloramphenicol, Heterogeneous catalyst, Electro-Fenton, Layered Double Hydroxide

1st Advisor: Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ, Department of Chemistry Mersin University, Mersin.

2nd Advisor: Dr. Özkan GÖRMEZ, Department of Chemistry Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine her zaman danışabildiğim, bilgilerini benimle paylaşan ve bana yol gösteren kıymetli danışmanım Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ'e teşekkürü bir borç biliyorum. Yine bu çalışmamda ve lisans hayatımda kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren kıymetli 2. danışmanım Dr. Özkan GÖRMEZ'e de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmamda desteğini ve bana olan güvenini benden esirgemeyen canım eşim Muhammed DEGER'e, hayatıma renk katan yakışıklı oğlum Marsel'e, her daim yanımda olan teyzem Yelda ÖZÜS'e, beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan canım anneme ve kız kardeşim Seray'a sonsuz teşekkürler.

Tez çalışmamdaki katkılarından dolayı Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2021-2-TP2-4510 numaralı proje ile desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Çevre Kirliliği	3
2.2. Kloramfenikol Yapısı ve Kullanım Alanı	4
2.3. Farmasötik Grubu Kirleticilerin Uzaklaştırılması	4
2.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri	5
2.5. Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Teknikleri	7
2.5.1. Elektro-Fenton Yöntemi	7
2.5.2. Fotoelektrokataliz Yöntemi	11
2.5.3. Anodik Oksidasyon Yöntemi	12
2.6. Katmanlı Çift Hidroksit Yapısı	13
2.6.1. Delaminasyon Süreci	15
2.6.2. Kalsinasyon, Hafıza Etkisi ve Yeniden Yapılandırma	16
2.6.3. Sütunlu Tabakalı Çift Hidroksitler	16
2.6.4. Fiziksel Özellikler	17
2.6.5. Manyetik Özellikler	17
2.6.6. Hazırlama Metotları	18
2.6.6.1. Birlikte Çökeltme	18
2.6.6.2. Hidrotermal Metot	18
2.6.6.3. Anyon Değişim Yöntemi	19
2.6.6.4. Üre Hidrolizi	20
2.6.6.5. Sol Jel Yöntemi	20
2.6.7. Katmanlı Çift Hidroksitlerin Kullanım Alanları	20
2.6.7.1. Adsorbent Olarak Kullanımı	20
2.6.7.2. Katalizör Olarak Kullanımı	21
2.6.7.3. Modifiye Uygulamaları	22
2.6.7.4. Biyolojik Uyumluluğu	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM	24
3.1. Kimyasallar	24
3.2. Elektro-Fenton Deneyleri	24
3.3. Katmanlı Çift Hidroksitlerin Sentezi	25
3.4. Karakterizasyon Analizleri	25
3.5. Kloramfenikol Derişiminin Belirlenmesi	25
3.6. Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi	26
3.7. Demir İyonlarının Spektrofotometrik Analizi	26
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	28
4.1. Tabakalı Çift Hidroksit Katalizörlerinin Elektro-Fenton Yönteminde Etkinlikleri	28
4.2. Fe ^{II} Fe ^{III} Katalizör Dozajının Etkisi	30
4.3. GO-Fe ^{II} Fe ^{III} LDH katalizörünün CAP Oksidasyonunda Etkinliği	31
4.4. Fe ^{II} Fe ^{III} ve GO-Fe ^{II} Fe ^{III} LDH Katalizörlerinin Karakterizasyonu	34
4.4.1. Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri	34
4.4.2. Katalizörlerin XRD Analizleri	35
4.4.3. Katalizörlerin FTIR Analizleri	37
4.5. Demir İyonu Analizleri	38

	Sayfa
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	60



TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Tespit edilmiş antibiyotik kalıntıları	3
Tablo 2.2. LDH'lerde iki değerlikli ve üç değerlikli metalik katyonların birliği	15



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kloramfenikol bileşiğinin yapısı	4
Şekil 2.2. İleri oksidasyon teknikleri	5
Şekil 2.3. Doğrudan ve dolaylı elektrokimyasal oksidasyon yöntemleri	9
Şekil 2.4. Heterojen elektro-Fenton yönteminde kullanılan katalizör ve katot elektrot malzemeleri	9
Şekil 2.5. a) Fotoelektro-Fenton, b) sonoelektro-Fenton, c) fotoelektrokataliz yöntemleri	11
Şekil 2.6. LDH yapısının şematik gösterimi	14
Şekil 2.7. Formamid içinde LDH'ların olası delaminasyon mekanizmasının gösterimi	15
Şekil 2.8. Spin engelinin şematik gösterimi	17
Şekil 2.9. Anyon değişim prosesi	19
Şekil 2.10. Grafen oksit yapısı	22
Şekil 3.1. Elektro-Fenton düzeneği	24
Şekil 3.2. a) Fe(II) ve b) Fe(III) iyonlarının spektrofotometrik tayininde kalibrasyon eğrileri	27
Şekil 4.1. EF metodu ve LDH katalizörleri ile pH 3 de CAP mineralizasyonu	28
Şekil 4.2. EF metodu ve LDH katalizörleri ile pH 5 de CAP mineralizasyonu	30
Şekil 4.3. Fe ^{II} Fe ^{III} LDH katalizör dozajının CAP bozunmasına etkisi	31
Şekil 4.4. Grafen oksidin CAP adsorpsiyonu	31
Şekil 4.5. GO-Fe ^{II} Fe ^{III} katalizör dozajının CAP oksidasyonuna etkisi	32
Şekil 4.6. CAP derişiminin etkisi	33
Şekil 4.7. Cu ^{II} Fe ^{III} LDH katalizörüne ait a-c) SEM görüntüleri ve d) EDS spektrumu	34
Şekil 4.8. Ni ^{II} Fe ^{III} LDH katalizörüne ait a-c) SEM görüntüleri ve d) EDS spektrumu	35
Şekil 4.9. Fe ^{II} Fe ^{III} LDH katalizörüne ait a-c) SEM görüntüleri ve d) EDS spektrumu	35
Şekil 4.10. Cu ^{II} Fe ^{III} ve Ni ^{II} Fe ^{III} LDH yapılarına ait XRD kırınım örnekleri	36
Şekil 4.11. XRD örnekleri a) GO, b) Fe ^{II} Fe ^{III} ve GO-Fe ^{II} Fe ^{III}	37
Şekil 4.12. a) GO, b) Fe ^{II} Fe ^{III} ve c) GO-Fe ^{II} Fe ^{III} LDH yapılarının FTIR spektrumları	38

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simgesi	Tanım
AO	Anodik Oksidasyon
BDD	Bor Doplanmış Elmas
CAP	Kloramfenikol
EF	Elektro-Fenton
EİOT	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Teknikleri
FEF	Fotoelektro-Fenton
FEC	Fotoelektro Kataliz
GO	Grafen Oksit
İOT	İleri Oksidasyon Teknikleri
İB	İletkenlik Bandı
LDH	Katmanlı Çift Hidroksit
SE	Sonoelektrokimya
US	Ultrason
UV	Ultraviyole
VB	Valens Bandı
TOC	Toplam Organik Karbon

1. GİRİŞ

Temiz su Dünya için günümüzde en değerli kaynaklardan biridir. İnsan yaşamının sürdürülebilmesi, tarım ürünlerinin yetiştirilmesi ve sanayinin birçok dalında üretimde su vazgeçilmez olmaya devam edecektir. Dünya’da yağış almayan bölgelerde yaşamın nasıl etkileneceğini şimdiden görebiliyoruz. Yaklaşan durumu Mars, Ay ve diğer “ölü” uzay cisimlerinin uydu fotoğraflarından da görmemiz mümkün. Bilinçsiz sulama sonucu yer altı sularının çekilmesiyle bu bölgelerde toprağın çökmesi ve obrukların oluşumu ülkemizde son zamanlarda artmaktadır. Yeryüzünde suyun azalması havada bulutların azalmasına neden olarak güneşin ısıtma gücüne karşı üstlenmiş olduğu tampon görevini yapamaz hale gelecektir. Buzul kütlelerin erimesi buzda, okyanusta, bataklıklarda depolanan metanın salınmasına neden olacağından havadaki oksijen dengesi azalacak ve havanın bileşimi de değişecektir. Bu nedenle suların temiz tutulması ve kirlenmiş suların yeniden kullanımı her ülke için büyük önem taşımaktadır (Owlcation, 2022).

İnsan nüfusunun artmaya devam etmesi ve kentleşmenin geniş alanlara yayılmasıyla beraber su kaynaklarının korunması giderek daha zor hale gelmektedir. Atık su arıtımı ve yeniden kullanımı yeni değildir, uzun süre evsel atık sular tarım da kullanılmıştır, yani yeniden kullanım insanlık tarihi boyunca gelişmiş ve gelişmektedir.

Atık sularda birçok sınıftan kirleticiler yer almaktadır; bunların arasında farmasötikler, pestisitler, boyar maddeler, mikroplastikler sayılabilir. Su kütlelerinin farmasötikler tarafından kirlenmesi hastane veya ilaç endüstrisi atıkları yanında kişisel hijyen ve terapötik ilaç kullanımının bir sonucudur. En çok tespit edilen farmasötikler antibiyotikler, antiepileptikler, antidepresanlar, antiinflamatuvarlar, antihistaminikler ve β -blokerlerdir. Su ortamında farmasötiklerin bozunmaları diğer endüstriyel kirleticilere kıyasla yapıları gereği daha zorlayıcıdır (Bampos vd., 2021). Sülfametoksazol ve klofibril asit gibi yapıların çevrede bir yıl ya da daha uzun zaman kaldığı belirlenmiştir (Tixier vd., 2003). Bu kalıcılık onların birikimlerine ve bunun sonucu da biyoaktivitelerini sürdürmelerine neden olacaktır (Rivera-Utrilla vd., 2013). Bu sınıf kirleticilerin geleneksel arıtım yolları ile giderimlerinin mümkün olmadığı arıtım sonrası analizlerde ve yüzey sularında tespit edilmeleriyle de açıkça ortaya konulmaktadır. Daha etkili olan ileri oksidasyon tekniklerinin (İOT) biyolojik bozunmaya dirençli kirleticiler için daha etkili sonuçlar verdiği belirlenmiştir. İleri oksidasyon yöntemleri oksidasyon potansiyeli yüksek reaktif oksijenli türlerin ($^{\bullet}\text{OH}$, $\text{HO}_2^{\bullet}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) oluşumuna dayalı tekniklerdir. Atık su ortamında oluşan bu türler seçici olmaksızın organik kirleticiler ile reaksiyona girerek onların su ve karbondioksit dönüşümünü (mineralizasyon) gerçekleştirebilir. Elektrokimyasal tekniklerin eklendiği ileri oksidasyon yöntemleri (EİOT) tek başına ya da biyolojik arıtım yöntemi veya diğer İOT’ler ile birleştirilmesi sonucu çeşitli farmasötiklerin etkili oksidasyonu ve mineralizasyonu gerçekleştirilebilir. Bu tekniklerin özellikle biyolojik arıtım öncesi uygulanması ile hem biyolojik arıtıma dirençli çok sayıda organik kirleticinin ön-bozunması gerçekleştirilerek biyolojik bozunabilir ürünlere dönüşümü sağlanır hem de maliyet düşürülür.

Bu çalışmanın amacı geniş spektrumlu bir antibiyotik olan ve ucuz olduğu için yaygın kullanılan kloramfenikol (CAP) bileşiğinin elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyonunda sentezlenen $Fe^{II}Fe^{III}$ tabakalı çift hidroksit katalizörünün tek başına ve grafen oksit (GO) üzerine yüklendikten sonra elde edilen $GO-Fe^{II}Fe^{III}$ katalizörlerinin etkinliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla katalizör tipi, katalizör dozajı, pH, EF işlem süresi ve CAP başlangıç derişiminin CAP bozunması ve mineralizasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Çevre Kirliliği

Gelişen toplumlarda gün geçtikçe artan insan ihtiyaçlarına paralel olarak gerçekleşen hızlı sanayileşme sonucu çevre kirliliğinde endişe verici artışlar görülmektedir (Taufik vd., 2021). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) su kirliliğini aşağıdaki altı kategoride sınıflandırır: (1) bitki besinleri, (2) biyolojik olarak parçalanabilen atık, (3) ısı, (4) tortu, (5) tehlikeli ve toksik kimyasallar ve (6) radyoaktif kirlleticiler. Bu nedenle su kirleticileri, suya eklenen ve doğal olarak parçalanamayan organik kirleticiler, patojenler, ağır metaller ve farklı anyonlar içeren endüstriyel deşarjlar vb. (Goyal ve ark. 2013) içerir ve bunlar suyun özelliklerini değiştirme eğilimindedir. Yerüstü su kaynaklarında bulunan bu kirleticiler arasında farmasötikler düşük derişimlerde bulunsalar bile ekosisteme ve insan sağlığına ciddi ve geri dönüşü olmayan zararlar vermektedir (Gallardo-Altamirano vd., 2018). Farmasötikler içinde özellikle antiinflamatuvar (naproksen, ibuprofen ve diklofenak), antiepileptik (karbamazepin), uyarıcı (kafein), östrojenler (dietilstilbestrol, progynova ve nilestriol), beta-blokerlar (atenolol, nadolol, bisoprolol ve propranolol), antibiyotikler (tetrasiklin, sülfametoksazol, siprofloksasin, amoksisilin ve eritromisin), lipid düzenleyiciler (simvastatin, lovastatin ve olbemox), psikiyatrik (venlafaksin), ve antimikrobiyaller (triklosan) tespit edilmektedir (Taufik vd., 2021). Tablo 2.1 de görüldüğü gibi, bu farmasötiklerin çoğu, doğal ve atık su kütlelerinde birkaç ng/L ile birkaç µg/L arasında değişen derişimlerde tespit edilirken, bazı farmasötiklerin derişimlerinin atık su örneklerinde mg/L seviyelerine ulaştığı belirlenmiştir (Zhang vd., 2021). Farmasötik kirleticilerin kaynağı hastane ve ilaç endüstrisine ait atıklar yanında kişisel ürünlerin ve terapötik ilaçların tüketimine dayanır (Rivera-Utrilla vd., 2013).

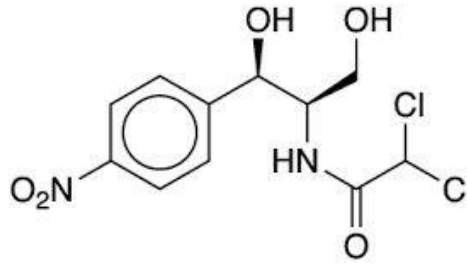
Tablo 2.1. Tespit edilmiş antibiyotik kalıntıları.

Kirletic	Derişim (µg/L)	Su Kaynağı	Referans
Roksitromisin	2,2 885-1265	Hastane atıksu Nehir	Chang vd., 2010 Gao vd., 2012
Sulfadiazin	≤ 17	Balık yetiştiriciliği atıksu	Wei vd., 2011
Sülfametoksazol	≤ 63,3 4,2-765	Balık yetiştiriciliği atıksu Nehir	Wei vd., 2011 Yang vd., 2011
Norfloksasin	1,62 < LOQ~6800	Hastane atıksu Okyanus	Chang vd., 2010 Zhou vd., 2011
Cefaleks	28,889	Kanalizasyon tesisi alımı	Ribeiro vd., 2018
Oflaksasin	0,78	Kanalizasyon tesisi alımı	Chang vd., 2010
Eritromisin	36,4-1540	Nehir	Ji-Feng vd., 2011
Tetrasiklin	<LOQ~320	Nehir	Yi d., 2011
Muskone	TE~34,6	Nehir	Hu vd., 2011
Kafein	9,47-3060	Nehir	Qian vd., 2016

LOQ: Tayin sınırı, TE: Tespit edilemedi.

2.2. Kloramfenikol Yapısı ve Kullanım Alanı

Kloramfenikol (CAP) geniş spektrumlu antimikrobiyal ajandır, vücuda alındığında 50S ribozomal alt birimine bağlanarak bakteriyel protein sentezini inhibe ederek etki gösterir. Şekil 2.1 de yapısı görülen CAP antibiyotiği ilk olarak 1947 yılında toprak örneğinden izole edilmiştir (Scholar, 2007). Yüksek lipid çözünürlüğü, hızlı absorpsiyon, geniş dağılım hacmi ve tüm dokulara hızlı penetrasyon özelliği gösteren CAP aynı zamanda aplastik anemi ve kemik iliği baskılanması şeklinde ciddi yan etkilere sahiptir. Bu yan etkileri nedeniyle Amerika Birleşik devletlerinde yaygın olarak kullanılmamasına rağmen düşük maliyeti nedeniyle gelişmekte olan ülkelerde kullanımı devam etmektedir. Kloramfenikol bileşiğinin ayrıca yeni doğan bebeklerde “gri bebek sendromu” olarak bilinen dolaşım sistemi çökmesi rahatsızlığına neden olduğu bildirilmiştir. Bu antimikrobiyal ajanın kullanımı için gebelik ve emzirme dönemindeki kadınların dikkatli olması için uyarılar bulunmakla birlikte Amerika Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) gebelik kategorisi C olarak sınıflandırılmıştır. Bu kategoride yer alan bileşiklerin hayvan üreme çalışmalarında fetüs üzerinde olumsuz etkilerin gözlemlendiği belirlenmiştir, insanlarda yeterli ve iyi kontrollü çalışmalar bulunmamaktadır. Yine CAP bileşiğinin bir görme bozukluğu olan skotom ve yarık dudak gelişimine neden olabileceği belirtilmiştir (Sanga ve Kharel, 2022).



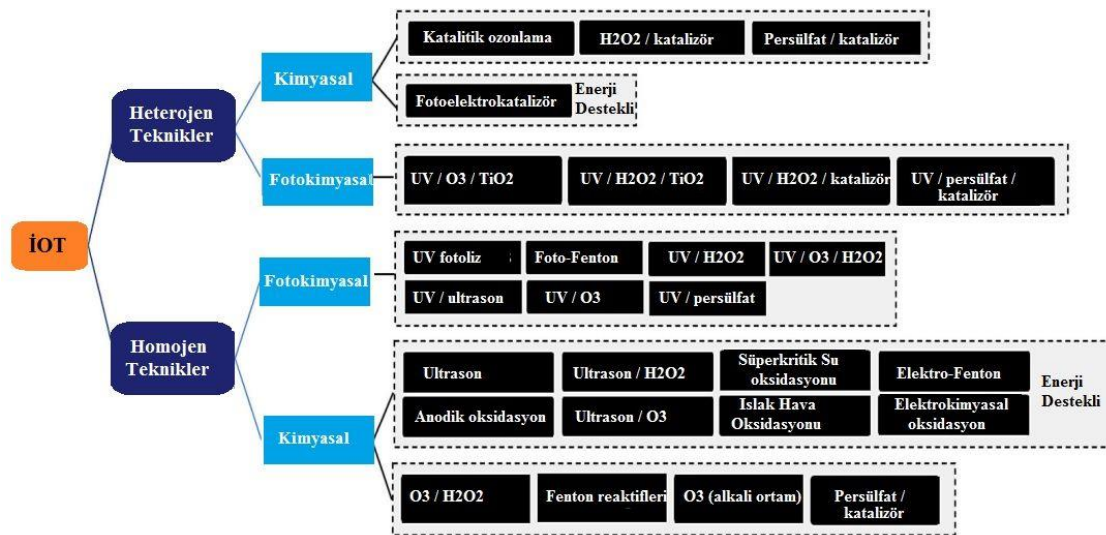
Şekil 2.1. Kloramfenikol bileşiğinin yapısı.

2.3. Farmasötik Grubu Kirleticilerin Uzaklaştırılması

Farmasötik atık su, yüksek karmaşıklığa sahip olan bileşikler içerir ve bu bileşiklerin çoğu bozunmaya karşı dirençli (refrakter) özellik gösterirler (Liu vd., 2021a). Genellikle farmasötiklerin uzaklaştırılması için koagülasyon ve flokülasyon, sedimentasyon, filtrasyon, ters osmoz ve biyolojik arıtma gibi yöntemler uygulanmıştır (Liu vd., 2013; Wang vd., 2019). Bununla birlikte bu yöntemler ile bu kirleticilerin su veya atık sudan tamamen uzaklaştırılması ve mineralizasyonu (CO_2 ve H_2O ya dönüşümü) sağlanamaz (Zhang vd., 2021). Aynı zamanda geleneksel su arıtma prosedürleri maliyetli olabilir ve ikincil toksik kirleticileri çevreye salabilir (Gaya ve Abdullah, 2008). Bu nedenle daha gelişmiş yöntemlere ihtiyaç duyulur.

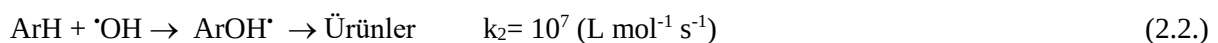
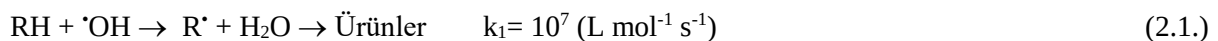
2.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri

Atık sularda yer alan farmasötik kirleticilerin geleneksel arıtma yöntemleri ile kolayca bozunmaması sonucu ileri oksidasyon teknikleri (İOT) ile yapılan su ve atık suların arıtımı çalışmaları oldukça dikkat çekmektedir (Capodaglio vd., 2018). Genel olarak İOT'lerin etkinliği, hedef kirleticilerin yan ürünlere oksidasyonuna yol açan mekanizmalarda ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroksil radikali gibi reaktif radikal türler ve yardımcı enerji kaynaklarının (UV-Görünür (UV-Vis) radyasyon, elektrik akımı, g-radyasyonu, ve ultrason (US)) yer almasına dayanmakta ve sonunda toksik olmayan bozunma ürünlerinin oluşumu gerçekleşmektedir (Taoufik vd., 2021). Şekil 2.2.'de verilen bu teknikler yüksek reaktivliğe sahip ve en önemlisi seçici davranmayan hidroksil radikali ($\cdot OH$), sülfat radikali ($SO_4^{\cdot -}$), hidroperoksil radikali ($HO_2^{\cdot}$), singlet oksijen (1O_2) ve süperoksit anyon radikali ($O_2^{\cdot -}$) gibi reaktif oksijen türlerinin oluşumuna dayanır. Bu radikaller organik kirletici ile reaksiyona girerek onu tamamen su, karbondioksit ve inorganik minerallere dönüştürebilir (Brahim vd., 2014; Lai vd., 2021).



Şekil 2.2. İleri oksidasyon Teknikleri (Taoufik vd., 2021)

Hidroksil radikalının ($E^0 = 2,8 \text{ V/SHE}$) sulu çözeltide organik bileşikler ile başlıca reaksiyonları hidrojen yakalama (Eş. (2.1)) ve elektrofilik katılma (Eş. (2.2)) şeklindedir (Kang vd., 2000; Flottron vd., 2005; Sun vd., 2007).



Hidroksil radikali *yerinde (in situ)* kimyasal (Arana vd., 2001; Yao vd., 2010), sonik radyasyon (Mothlag vd., 2019), elektrokimyasal (Hmani vd., 2009; Samet vd., 2010), ve /veya fotokimyasal (Silva vd., 2007) reaksiyonlar ile üretilebilir.

Persülfat aktivasyonu sonrası sülfat radikali oluşumuna dayalı tekniklerin uygulanması son yıllarda hız kazanmıştır. Peroksimonosülfat veya peroksidisülfat yapılarında bulunan peroksit bağlarının kırılması ile yüksek oksidasyon potansiyeline ($E^0 = 2,5-3,1 \text{ V / SHE}$) sahip sülfat radikalleri ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) üretilir (Lee vd., 2020). Persülfatın aktivasyonu farklı mekanizmalar ile gerçekleştirilebilir. Bu mekanizmalarda enerji, elektron transfer tepkimeleri sağlayan ışınlama (Saien ve Seyyedani 2019), ultrason (Bian vd., 2021), fotokataliz (Tang vd., 2020), ısı (Pan vd., 2018), elektrik (Özkan vd., 2020), biyokömür (Wu vd., 2021), geçiş metalleri (Ahn vd., 2019), ve metal-organik kafes (MOFs) (Geçgel vd., 2022) kullanılmıştır. Sülfat radikali, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasının yanı sıra yarılanma ömrü (30-40 μs) hidroksil radikaline (20 ns) kıyasla daha uzundur (Giannakis vd., 2021). Aynı zamanda persülfat aktivasyonu süperoksit ve hidroperoksil radikali ve radikal olmayan elektron ve singlet oksijen gibi diğer reaktif oksijenli türlerin oluşumu ile ilişkilendirilebilir (Lee vd., 2020). Bir diğer üstünlüğü ise matriks ortamında yer alan radikal yakalayıcı türlerden daha az etkilenmesidir.



Ozonlama yöntemi yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle etkili olarak kabul edilse de toplam organik karbon (TOK) uzaklaştırma etkinliği bakımından tatmin edici değildir. Genelde oksidasyon küçük molekül ağırlıklı organik asitlere kadar gerçekleşir tam mineralizasyon elde edilemez (Deng, 2020; Kharel vd., 2021). Fotokataliz ve fotoelektrokataliz ile yüksek farmasötik ve TOK giderimine ulaşıldığı ancak bu yöntemlerin nispeten yüksek maliyet ve büyük ölçekli uygulama sınırlamasına sahip olduğu bildirilmiştir (Wang 2017; Murgola vd., 2019). Hidrojen peroksit ve Fe(II) tuzlarından oluşan Fenton reaktiflerinin ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) kullanımında bu reaktiflerin kullanılan derişimlerinin optimizasyonu önemlidir. Fenton reaktifleri arasında gerçekleşen tepkime sonrası hidroksil radikali ve Fe^{3+} iyonu oluşur (Eş (2.6)). Oluşan Fe(III) iyonları Eş (2.7)'e göre hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek hidroperoksil radikalini ($\text{HO}_2^{\cdot}$) oluşturur. Demir iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesinin engellenmesi için pH~3 de çalışılması gerekir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı çamur oluşumu ve hidrojen peroksitin depolanma ve nakliye sorunudur. Çamur oluşumu, kirleticilerin oksidasyonu sırasında oluşan küçük molekül ağırlıklı asitler ile Fe(III) iyonlarının oluşturduğu kompleks yapılardan meydana gelir. Oluşan kompleks yapılar hidroksil radikali ile oksidasyona direnç gösterdiklerinden tam mineralizasyon gerçekleşemez (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012; Ramirez vd., 2007).



Bu teknolojiler ile karşılaştırıldığında anodik oksidasyon, elektro-Fenton gibi elektrokimyasal ileri oksidasyon teknikleri (EİOT) oda sıcaklığında çalışabilmesi, yüksek enerji verimliliğine sahip olmaları, kolay uygulanabilirlikleri ve diğer arıtma teknikleri ile birleştirilebilmeleri nedeniyle umut verici teknolojiler olarak gösterilmektedir (Ciríaco vd., 2009; He vd., 2015; Mu vd., 2019). Yapılan çalışmalar bu yöntemlerde elektron transferi ve yerinde üretilen oksidasyon gücü yüksek reaktif türlerin oluşumu sonucu farmasötiklerin etkili bir şekilde oksidasyonunun ve mineralizasyonunun sağlanabildiğini göstermiştir (Wang vd., 2016a; Wang vd., 2016b; Wang vd., 2020). Son yıllarda elektrokimyasal teknolojiye dayalı ileri oksidasyon teknikleri oldukça geliştirilmiştir (Fryda vd., 2003; Martínez-Huitle ve Ferro, 2006; Brillas vd., 2009; Panizza ve Cerisola 2009; Sirés ve Brillas 2012). EİOT tekniklerinde temiz bir reaktif olan elektron yer aldığı için çevre dostu teknikler olarak düşünülür ve bu nedenle çevre kirliliği sorunlarının çözümü ve iyileştirilmesinde avantajlar sağlar. Bu teknikler basit ekipmanlar ile ılımlı şartlarda gerçekleştirilirken, yüksek enerji verimliliği ve otomasyona uygunluğu nedeniyle avantajlıdır. Bu tekniklerin dezavantajları ise elektrik beslemesi ile ilgili maliyet, atık suyun düşük iletkenliğe bağlı olarak elektrolit eklenmesi, elektrot ömrü olarak sıralanabilir (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012).

2.5. Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Teknikleri

Elektrokimyasal ileri oksidasyon tekniklerinde oluşan reaktif türlerin doğası ve miktarı atık su bileşimi (hatta elektrolit türü), elektrot malzemesi, uygulanan akım/potansiyel miktarı, ortam pH'sı gibi faktörlere bağlıdır. Özellikle atık suyun inorganik içeriği (Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , çözülmüş O_2 vb.) ikincil oksidanlar üretilmesi ve birincil oksidanların yakalanması nedeniyle önemli etkiye sahiptir (Ganiyu vd., 2021b). Elektrokimyasal ileri oksidasyon teknikleri arasında elektrot yüzeyinde heterojen $\cdot\text{OH}$ oluşan anodik oksidasyon (AO) yöntemi ile sulu çözelti ortamında üretilen homojen $\cdot\text{OH}$ radikaline dayalı elektro-Fenton (EF), fotoelektro-Fenton (FEF), fotoelektrokataliz (FEC), sonoelektrokimya (SE) yöntemleri sayılabilir.

2.5.1. Elektro-Fenton Yöntemi

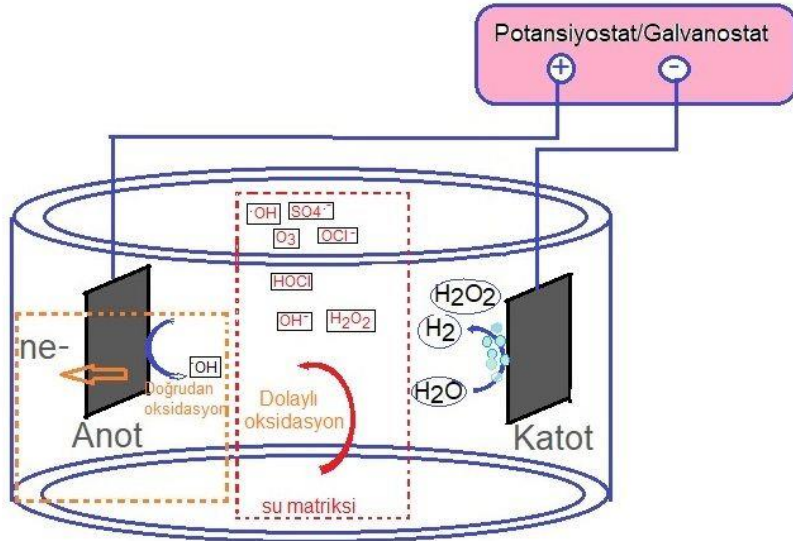
Elektro-Fenton yöntemi sahip olduğu bir dizi avantajlar nedeniyle dikkat çekmektedir. Bunlar: (i) Fenton yönteminde dezavantaj olan H_2O_2 nakliye ve depolama riskini ortadan kaldırması, (ii) Akım ve potansiyel kontrolü ile işlem sürecinin otomatik kontrolü, (iii) Fenton reaktiflerinin organik kirleticilerin oksidasyonunu sağlamak üzere yerinde, sürekli üretimi ve rejenerasyonu'dur (Zhang vd., 2015; Deng vd., 2019; El Kateb vd., 2019).

Elektro-Fenton yönteminde H_2O_2 üretimi katot üzerinde çözünmüş oksijen gazının iki-elektron indirgenmesi (Eş. (2.8)) aracılığı ile gerçekleşir (Şekil 2.3). Yerinde üretilen H_2O_2 ise Fe(II) iyonları veya Fe-bazlı katalizörler ile homojen ve heterojen Fenton reaksiyonuna girerek (Eş. (2.6)) hidroksil radikallerini oluşturur. Aynı anda çözeltide oluşan Fe(III) iyonları katotta indirgenerek Fenton reaksiyonlarına yeniden katılır (Eş. (2.9)). Oluşan $\cdot OH$ ise organik kirleticilerle reaksiyona girerek onların oksidasyonunu gerçekleştirir (Eş (2.1) ve Eş (2.2.)).



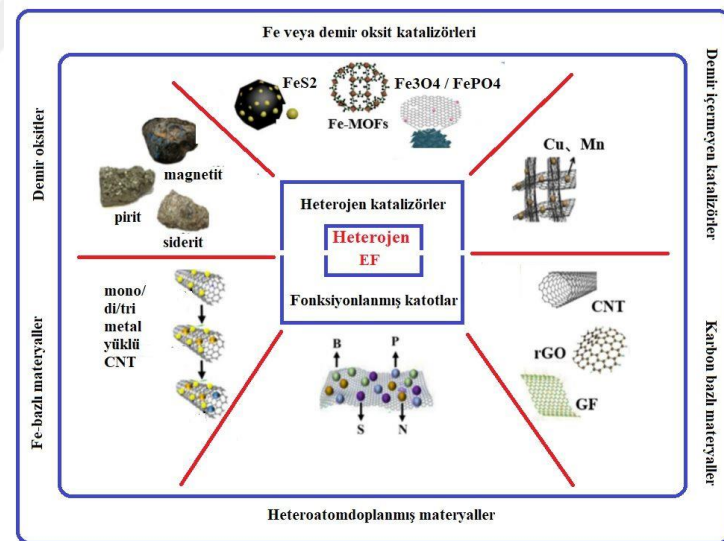
Elektro-Fenton yönteminde pH önemli bir parametredir ve en etkili pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni asidik koşullarda Eş (2.8) ile çözeltide $\cdot OH$ üretim verimliliğinin artmasıdır. Daha düşük pH değerlerinde (<3), H^+ 'nın H_2 'ye indirgenmesi sonucu katot yüzeyinde H_2O_2 üretimine katılan aktif bölgelerin azalmasına sebep olacağından verim düşecektir. Aynı zamanda çok asidik pH değerlerinde oksoniyum iyonu ($H_3O_2^+$) oluşumu gerçekleşir, bu iyon Fe iyonları ile reaksiyon vermez (Ganiyu vd., 2021a). Çözelti bazik olduğunda ise Fe iyonları, demir hidroksitleri ($Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_2$) oluşturur, bu türler ise Fenton tepkimesine girmediğinden $\cdot OH$ oluşturma verimi düşer (Kalantary vd., 2018).

Homojen elektro-Fenton yönteminin uygulanmasında demir iyonlarının geri kazanımının gerçekleştirilememesi önemli bir problemdir (Hu vd., 2021). Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için son yıllarda heterojen katalizörlerin ve Fe katalizörü yüklü elektrotların geliştirilmesi ön plana çıkmıştır (Gao vd., 2009; Li vd., 2019; Zhou vd., 2020). Bu katalizörlerin geri kazanımı, yüksek aktivite göstermesi, kararlılığı, yeniden kullanılabilirliği ve maliyeti büyük önem taşımaktadır (Hu vd., 2021; Liu vd., 2021b; Yu vd., 2021).



Şekil 2.3. Doğrudan ve dolaylı Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi

Heterojen EF yönteminde kullanılmak üzere çeşitli heterojen katalizörler geliştirilmiştir (Şekil 2.4). Bu katalizörler arasında demir içeren doğal mineraller (manyetik, pirit, kalkopirit, siderit vb.) kolay ulaşılabilir ve ucuz olmaları nedeniyle önemlidir (Barhoumi vd., 2016; Sun vd., 2021; Görmez vd., 2021).



Şekil 2.4. Heterojen elektro-Fenton yönteminde kullanılan katalizör ve katot elektrot malzemeleri.

Demir ve demir oksit içeren kompozit malzemelerin katalitik etkilerinin incelendiği çalışmalarda Pd/Fe₂O₃ (Huang vd., 2017), grafen oksit (GO)/Fe₃O₄ (Görmez vd., 2019), Fe-doplu metal-organik kafes yapıları (MOF) (Ye vd., 2020; Cao vd., 2020) katalizör olarak sentezlenerek EF yöntemi ile çeşitli organik kirleticilerin oksidasyonlarında etkinlikleri incelenmiştir. Manyetik özellikleri sayesinde bu katalizörlerin harici bir mıknatıs ile toplanarak tekrar kullanılması mümkündür. Bunun yanı sıra geleneksel EF katodun uygulamaları dar pH çalışma aralığı (pH 3-5), elektrottan kolayca

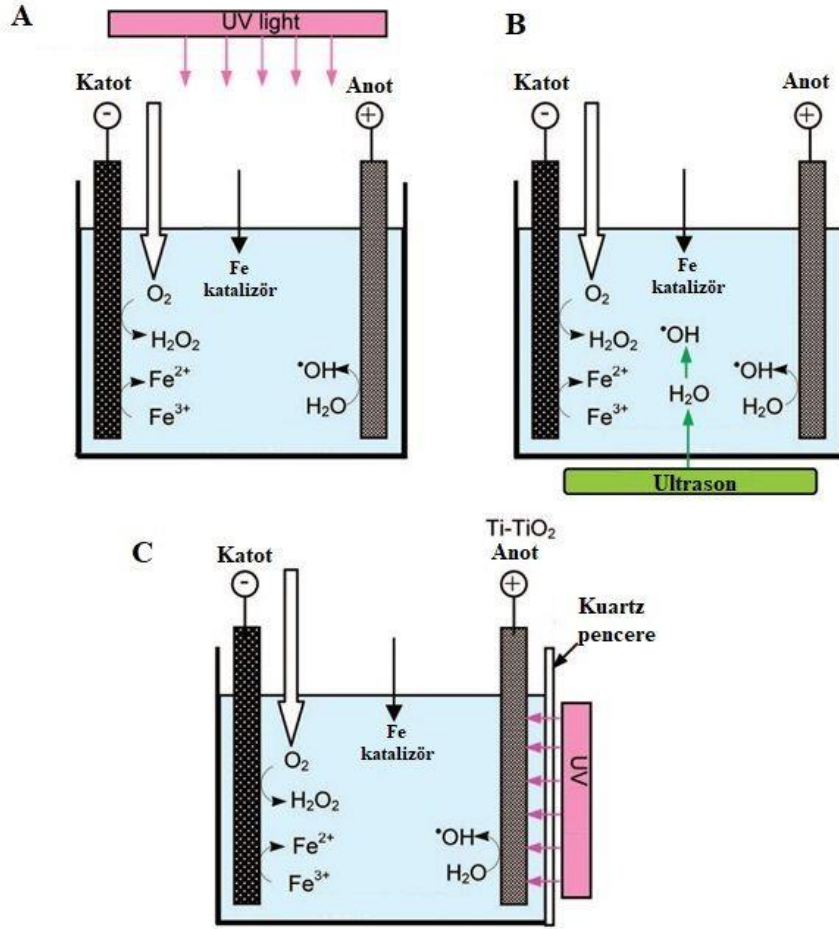
dökülme ve çözünerek çözelti içerisine geçme nedeniyle bazı eksikliklere sahiptir. Bu sorunların üstesinden gelmek için Fe-bazlı katot, karbon bazlı katot ve heteroatom katkılı katot uygulamaları bulunmaktadır. Hazırlanan bu katot elektrot malzemeleri ile katalizör yüzeyi ve çözelti arasında geliştirilmiş elektron transfer yeteneği, gerçek uygulamada kolay otomasyon, daha geniş pH çalışma aralığı (pH 3-7), kolay yeniden kullanılabilirlik ve geri dönüştürülebilirlik sağlanabilmektedir (Chen vd., 2023). Yapılan çalışmalarda geliştirilen bu katot malzemelerinin dezavantajları olarak ise pahalı elektrot malzemeleri; daha çok adımlı sentez yolları; kolay dökülme ve çözünme problemleri bildirilmiştir (Chen vd., 2023). Elektro-Fenton yönteminde organik kirleticilerin geniş bir pH aralığında gerçekleştirilebilmesi önem taşımaktadır. Ancak yapılan çalışmalar H_2O_2 'nin demir oksit katot tarafından aktivasyon mekanizmasının (H_2O_2 den $\cdot OH$ 'ne) tüm pH değerlerinde gerçekleştirilmediği göstermiştir. Örneğin $Fe_3O_4@Fe_2O_3$ /aktif edilmiş karbon aerjel (ACA) kompozit katot kullanılarak imidaklopridin oksidasyonunda asidik koşullarda çözelti içine geçen Fe^{2+} ve katot yüzeyindeki $Fe(II)$ ile H_2O_2 reaksiyonu sonucu $\cdot OH$ oluşumu sağlanırken, alkali koşullarda da H_2O_2 üretiminin gerçekleştiği belirlenmiş. Alkali koşullarda H_2O_2 aktivasyonu katot yüzeyinde $Fe(II)$ ve $Fe(III)$ ile gerçekleştirilerek $\cdot OH$ ve $HO_2\cdot$ üretimi gerçekleştirilmiştir (Zhao vd., 2012).

Karbonlu katot malzemeleri Fe-bazlı yada diğer geçiş metalleri içeren materyaller ile kıyaslanınca geniş yüzey alanı, iyi elektrik iletkenliği sağlarken metal sızıntısı ortadan kalkmış olur (Gao vd., 2015; Zhang vd., 2021). Önceki çalışmalar karbonlu katotların adsorbent-adsorbat etkileşimlerinin ve elektron taşıma özelliğinin, modifiye edilmiş malzemeler ile oldukça geliştirilebileceğini göstermiştir (Hasan ve Jhung, 2015; Yu ve Breslin, 2020, Li vd., 2020).

Elektro-Fenton sistemine UV / görünür bölge lamba, fotokatalizörler, ya da fotokatalitik özellikte elektrotların eklenmesi ile fotoelektro-Fenton (FEF) yöntemi geliştirilmiştir (Şekil 2.5a). Kullanılan ışın kaynağının kirleticinin doğrudan bozunmasına katkı sağlaması dışında hidrojen peroksitin 254 nm'de hidroksil radikallerine dönüşümü sağlanır. Fotokatalitik özellikteki malzemeler kullanılarak ise oluşan iletkenlik bandında elektron (e^-) ve valens bandında boşluk (h^+) yapılarına dayalı doğrudan veya dolaylı olarak kirleticinin oksidasyonu gerçekleştirilir.



Elektro-Fenton yönteminin ultrason destekli gerçekleştirildiği yöntemler ise sonoelektro-Fenton yöntemi olarak adlandırılır (Şekil 2.5b). Sonoliz hidrojen peroksitin hidroksil radikallerine dönüşümünü hızlandırırken, kavitasyon sonucu oluşan ısı ve basınç sayesinde kirleticilerin bozunması, suyun ise hidroksil radikali verecek şekilde bozulması gerçekleşir.



Şekil 2.5. a) Fotoelektro-Fenton, b) Sonoelektro-Fenton, c) Fotoelektrokataliz yöntemleri.

2.5.2. Fotoelektrokataliz Yöntemi

Yirmi birinci yüzyılın başından itibaren elektrokimya ile fotokatalizörlerin birleştirilmesi ile fotoelektrokataliz (FEC) yöntemi gelişmeye başlamıştır (Şekil 2.5c). Bu yöntemde bant aralığı eşit veya daha büyük enerjiye sahip ışıqla ısınlanan yarı iletken anot kullanılmaktadır. Fotolitik üretilen elektron boşluk çiftlerinin yüklerinin ayrılması sağlanarak atık sularda kirleticilerin mineralizasyonu gerçekleştirilir (Garcia-Segura ve Brillas, 2017). Fotoelektrokataliz yöntemi aynı zamanda inorganik yapıların indirgenmesi, mikroorganizma inaktivasyonu, CO₂ indirgeme, elektrik üretimi ve suyun ayrılmasından hidrojen eldesi için uygulanır (Augugliaro vd., 2015). Bu yöntemde ışık kaynağı olarak güneş ışığı kullanılırsa solar-FEC olarak bilinir.

Fotoelektrokataliz’de bir yarı iletkenin tamamen dolu valens bandından (VB) tamamen boş olan iletkenlik bandına (İB) foton enerjisi ile bir elektronun geçişi ile elektron/boşluk (e^-_{IB}/h^+_{VB}) çiftlerinin oluşturulmasıdır. Bu yöntemin etkinliği elektron/boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesinin engellenmesine dayanır. Fotolitik üretilmiş h^+_{VB} , güçlü bir oksitleyici türdür, e^-_{CB} ise potansiyel bir indirgeyicidir. Organik kirleticiler doğrudan h^+_{VB} tarafından oksidasyona uğrayabilir (Eş. (2.12)). Ayrıca Eş. (2.13)’e göre h^+_{VB} ’nin su ve hidroksit iyonu ile verdiği tepkimeler sonucu oluşan hidroksil radikalleri

oksidasyona ve mineralizasyona katılabilir. İletkenlik bandında bulunan elektronlar suda çözünmüş oksijen ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikalini oluşturur (Eş. (2.14)). Süperoksit anyon radikali konjuge asit yapısı hidroperoksil radikaline dönüşürken (Eş. (2.15)), bu radikal H_2O_2 ve O_2 vermek üzere dimerleşebilir (Eş. (2.16)). Oksijen dışında elektron yakalama özelliğine sahip hidrojen peroksit, persülfat vb. kullanılabilir (Garcia-Segura ve Brillas, 2017).



Fotokatalitik özellikte anot elektrot olarak TiO_2 , WO_3 , ZnO , SnO_2 ve β - PbO_2 ve çeşitli kompozit yapılar (TiO_2 /grafen/ Cu_2O , Pd/TiO_2 vb.) kullanılabilir (Garcia-Segura ve Brillas, 2017). Elektro-Fenton yönteminde de katot olarak yüksek iletkenlik, yüzey alanı ve düşük maliyeti nedeniyle grafit ve karbon keçe gibi karbon bazlı elektrotlar tercih edilir. Bu elektrot yüzeyleri modifiye edilerek etkinlikleri değiştirilebilir ve yöntemler birleştirilebilir (Ganiyu vd., 2021b).

2.5.3. Anodik Oksidasyon Yöntemi

Anodik oksidasyon yönteminde aktif olmayan anot elektrotlar (bor katkılı elmas (BDD), PbO_2 , Ti_4O_7 vb.) yüksek miktarda yarı-adsorbe $\cdot OH$ oluşturma eğilimindedir (Eş. (2.17)). Ayrıca bu elektrotlar çözelti ortamında bulunan türlere bağlı olarak ikincil oksidanlar üretebilirler (Kulaksız vd., 2022). Aktif elektrotlar ise (Pt ve DSA gibi) daha az kimyasal adsorbe $\cdot OH$ üretirler ama reaktif klor türlerinin üretiminde elektrokatalizör olarak davranırlar (Kulaksız vd., 2022). Aynı zamanda anot yüzeyine adsorbe olan organik kirlenicilerin doğrudan oksidasyonu da gerçekleşir (Eş. (2.18)).



Atık su ortamında bulunan sülfat ve klorür iyonları BDD yüzeyinde okside olarak ikincil oksidantlar olarak persülfat, klor gazı ve hipoklorit'i oluşturabilir.





Sulu ortamda buluna sülfat veya persülfat iyonu katotta indirgenerek sülfat radikalini verebileceği gibi, sülfat iyonu hidroksil radikali ile reaksiyona girerek sülfat radikalini oluşturabilir (Ganiyu vd., 2022b).



2.6. Katmanlı Çift Hidroksit Yapısı

Katyonik killer ve anyonik killer olmak üzere iki tane iyi bilinen kil kategorisi bulunmaktadır. Katyonik killer doğada yaygın olarak bulunur. Yükü dengelemek için ara katman bölgesindeki katyonlar, negatif yüklü alümina silikat katmanlarından meydana gelir. Anyonik killer doğada nadirdir, fakat üretimi basit ve ucuzdur. Anyonik killer, ara katman bölgesinde su molekülleri ve anyonlar ile pozitif yüklü metal hidroksit katmanları içerir. Kil minerallerinin tetrahedral Si(OH) ve oktahedral M(OH), M= (Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ veya Fe²⁺) (Rajamathi vd., 2001; Vaccari, 1998) olmak üzere iki tane yapı taşı vardır. Anyonik killer, ara yer bölgesinde değişilebilir ancak anyonlardan oluşan doğal veya sentetik katmanlı karışık hidroksitler olarak kabul edilir. Bileşimine bağlı olarak bu bileşiklere birçok isim verilir ancak genel olarak kullanılan terim hidrotalsit tipi bileşiklerdir ve yaygın olarak kullanılan isim katmanlı çift hidroksitlerdir (Costa vd., 2008; Yu vd., 2012). Hidrotalsit (Mg-Al hidroksikarbonat) üzerine, imalatının basit ve ekonomik olması sebebiyle büyük çaplı araştırmalar yapılmıştır, bu sebeple katmanlı çift hidroksit (LDH) yapılarına hidrotalsit adı verilmiştir. Feitknecht (1942), interkalasyonlu hidroksit tabakalarına sahip bir yapı benimsemiş ve bu bileşiklere çift tabakalı yapı anlamına gelen “Doppelschichtstrukturen” adını vermiştir. Fakat zamanla bu bileşiklerin tek kristal X-ışını kırınım analizi, onun varsayımlarını kabul etmedi. X-ışınları kırınım (XRD) modeli, katyonların katmanlarda, anyonların ve su moleküllerinin ise katmanlar arasında bulunduğunu göstermiştir (Del Hoyo, 2007).

Katmanlı çift hidroksitlerin (LDH) kimyasal bileşimi, çeşitli uygulamalarda kullanımlarını tanımlayan ve bu bileşiklere olağanüstü özellikler kazandıran heyecan verici bir özellik olmuştur. Kimyasal bileşimi tanımlayan genel formül aşağıdaki gibi verilmiştir (Nalawade vd., 2009).

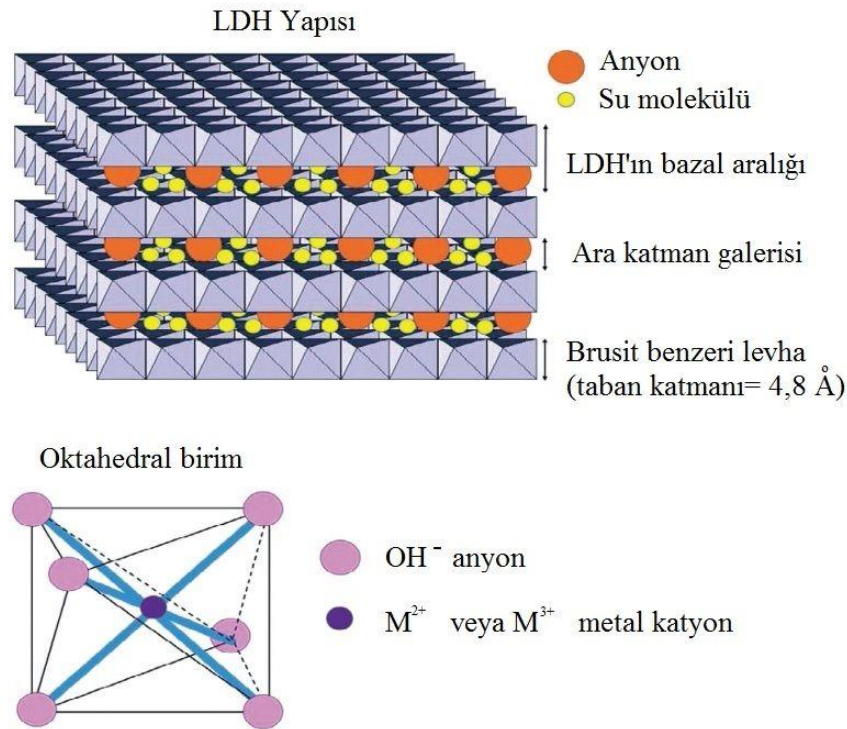


Burada; M²⁺= iki değerlikli metal katyon, M³⁺= üç değerlikli metal katyon, A = katmanlar arası anyon,

n^- = anyon üzerindeki yük, x ve m kesir sabitleridir, $n = 0$ nötr katmanların zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından çekildiğini gösterir.

X değeri, 0,2~0,33 aralığındadır, LDH'lerin yapısı brüst $Mg(OH)_2$ 'e çok benzer (Li vd., 2012; Vaccari, 1998). X 'in değeri 0,33'ü aşarsa, çok sayıda üç değerlikli katyon $M(OH)_3$ ile sonuçlanır; X değeri 0,2'nin altında ise oktahedradan (sekiz yüzlü) oluşan brüst tipi tabakalarda iki değerlikli katyonlar $M(OH)_2$ çökmesine sebep olur (Mishra vd., 2018).

Şekil 2.6'da verildiği üzere iki ve üç değerlikli metallerin oktahedral birim şeklinde ve tabakalar arasında anyonların bulunduğu LDH yapısında tabaka yığınları vardır (Hashim vd., 2017). İnterkalasyonlu anyonların doğasında farklılık gösterir ve bu sebeple LDH bileşiminde dar bir dağılım mevcuttur. Üç değerlikli metal oranı yük yoğunluğuna karar verir, yani $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ ve temsil formülü $[M^{2+}_x M^{3+}_{1-x}]$ olarak küçültülür. M^{2+} ve M^{3+} genellikle periyodik tablonun üçüncü ve dördüncü periyotlarından alınır, yani M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, M^{3+} : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Ga (Tablo 2.2). Al hariç (0,50 Å), iyonik yarıçap aralığı sırasıyla iki değerlikli ve üç değerlikli katyonlar için sırasıyla 0,65~0,80 Å ve 0,62~0,69 Å olarak verilir (Trolard ve Bourrié, 2012).



Şekil 2.6. LDH yapısının şematik gösterimi.

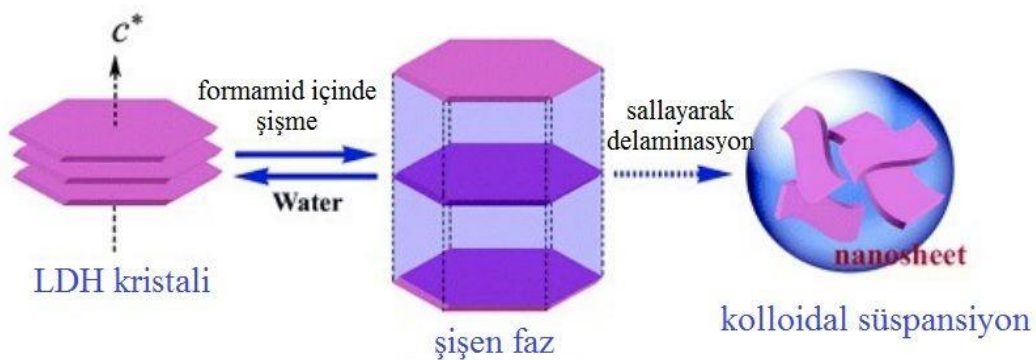
Tablo 2.2. LDH'lerde iki değerlikli ve üç değerlikli metalik katyonların birliği
(♦: monovalent, ♦♦: tetravalent).

		İki değerlikli katyonlar							
Üç değerlikli katyonlar		Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Li♦
	Al								
	Cr								
	Fe								
	Co								
	Ni								
	Ga								
	Ln								
	Ti♦♦								

Bu tür katmanlı bileşiklerde, araya giren anyonlar ile konak yapı arasında zayıf bir bağ mevcuttur. Katmanlı yapının sentezi sırasında katmanlar arasında bir dizi anyonik tür araya girebilmektedir. Ara kat anyonlar, halojenürler (F^- , Cl^-), okso anyonları (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}), $(Mo_7O_{24})^{6-}$, $(V_{10}O_{28})^{6-}$ gibi inorganik anyonlara ve karboksilat, fosfatlar, alkil sülfatlar, vb. organik anyonlara ait olabilir (De Roy, 1998).

2.6.1. Delaminasyon Süreci

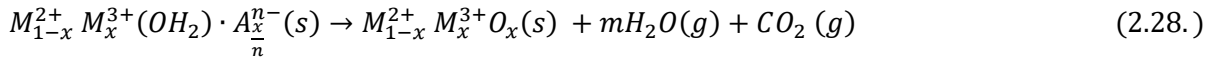
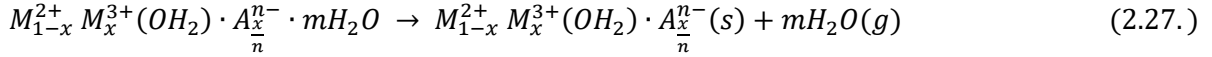
Delaminasyon ya da pul pul dökülme işlemidir ve LDH katmanlarının tek veya ayrı katmanlar halinde soyulduğu bir yöntemdir (Liu vd., 2006). Delaminasyon işleminden sonra 1~5 nm kalınlığında nano tabakalar elde edilir ve bu katmanlar arasındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle zor bir işlemdir (Antonyraj vd., 2012). Örneğin, Zn-Al delaminasyonu için özellikle on iki saat gerekir. Delaminasyon işlemi Şekil 2.7'de özetlenmiştir. Dodesilsülfat, metan, heksan ve etanol gibi farklı çözücülerde dispersiyonunun değişken kolloidal süspansiyon ile sonuçlandığı, pentanol ve heksanol gibi daha yüksek alkoller durumunda ise kararlı yarı saydam çözeltilerin elde edildiği fark edilmiştir (Leroux vd., 2019).



Şekil 2.7. Formamid içinde LDH'ların olası delaminasyon mekanizmasının gösterimi.

2.6.2. Kalsinasyon, Hafıza etkisi ve Yeniden Yapılandırma

Kalsinasyon, katmanlı çift hidroksitlerin yüksek sıcaklıklarda işlendiği ve bu ısı işlem sonucunda katman istifinin bozulduğu bir yöntemdir. Kalsinasyon işlemi iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada Eş. (2.27)'de gösterilen yüzeyden su moleküllerinin uzaklaştırılması, ikinci aşamada su molekülleri ara katmandan uzaklaştırılması (dehidroksilasyon) ve son olarak üçüncü aşamada da katmanlı yapı Eş. (2.29)'un ayrışmasını takip eder.



Araya eklenen anyonik türler, LDH'nin kalsine sıcaklığına karar verir. Dehidroksilasyondan sonra, yüksek spesifik yüzey alanı, geliştirilmiş temel özellikler, ince kristalitler ve termal işlemlere karşı kararlı olan karışık bir metal oksit elde edilir. Mg-Al yaygın olarak çalışılmakta ve kalsinasyonlardan sonra MgO elde edilmektedir. Orijinal LDH yapısının yeniden yapılandırılması, kalsine edilmiş LDH'nin su veya başka herhangi bir solvent ile termal olarak işlenmesiyle elde edilir (De Roy vd., 2010; Cavani vd., 1991; Valente vd., 2010).

Mg-Al LDH'nin kalsinasyon sonucunda yapısını kaybettiği ve distile suya batırıldıktan sonra tekrar eski haline geldiği fakat yapısında bazı farklılıklar meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca, kalsinasyondan sonra LDH'lerin anyon değişim kapasitesi artar ve bundan dolayı adsorpsiyon kapasitelerine de karşılık gelen kalsine edilmemiş LDH'lerden daha yüksektir (You vd., 2002). Kalsine edilmiş LDH'lerin indigo karmin boya (El Gaini vd., 2009), asit portakalı 10 (Extremera vd., 2012) ve fosfatın (Cheng vd., 2010) çıkarılmasında etkili adsorbanlar olduğu kanıtlanmıştır.

2.6.3. Sütunlu Tabakalı Çift Hidroksitler

Sütunlama sürecinde, inorganik bir bileşik termal olarak kararlı mezo ve mikro gözenekli malzemeye dönüştürüldüğünde katmanlı yapı muhafaza edilir. Ara katman bölgesinde, bu sütunlu bileşikler kimyasal ve termal kararlı hale getiren moleküllerinin de bir katman dağılımı vardır. Sütunlu LDH'ler, sütunlu malzemelerin gözenekliliği ve spesifik yüzey alanı arttırıldığından, adsorpsiyon ve katalitik uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Auerbach vd., 2004). Katmanlı çift hidroksit sütunlarının temel faydası, polioksometalat (POM'ler), ftalosiyanimler, difosfatlar ve $[Fe(CN)_6]^{3-}$, vb. gibi büyük anyonların araya eklenmesiyle ara katman boşluğunun artmasıdır. Ayrıca, sütun katmanı kombinasyonunun bir sonucu olarak LDH'lerin katalitik aktivitesi arttırılır. Düşük M^{2+}/M^{3+} oranı,

normalde üre destekli birlikte çökeltme yöntemiyle elde edilen düşük pH bölgesinde sütunlu katmanlı çift hidroksit sentezini desteklemektedir (Wang vd.,1995).

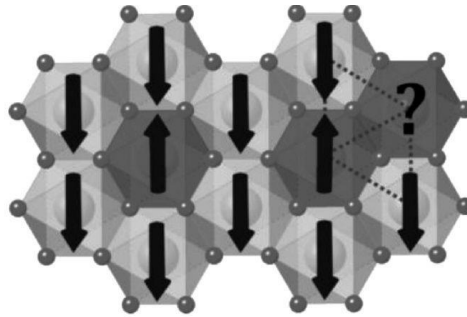
2.6.4. Fiziksel Özellikleri

Yüzey alanı, gözeneklilik, gerilme mukavemeti, parçacık boyutu ve kristallik, LDH'lerin uygulamalarını etkileyen en önemli fiziksel özelliklerindendir. Bu fiziksel özellikler, bu katmanlı bileşikler sentezlemek için kullanılan hazırlama yöntemlerine bağlıdır. Parçacık boyutu, sentez koşulu değişkenlerinden (zaman, sıcaklık, pH ve reaksiyon stokiometrisi vb.) etkilenir. Değişken pH ile küçük partikül boyutu ve pürüzlü yüzey elde edilirken, sabit pH yönteminde keskin pik gösteren daha büyük partiküller elde edilir. Parçacık boyutunu belirlemek için SEM ve TEM teknikleri kullanılabilir (Yun ve Pinnavaia, 1995).

2.6.5. Manyetik Özellikler

Tabakalı çift hidroksitlerdeki katmanlar, katmanlarda magnetizma verebilen farklı oksidasyon durumlarına sahip metal katyonlardan oluşmaktadır. Manyetik substratın manyetik katmanlara eklenmesi yeni uygulamalara yol açabilir (Wang J vd.,2008). Manyetik özelliklere sahip yeni bir nano hibrit aspirin-LDH rapor edilmiştir ve kontrollü ilaç dağıtım sisteminde verimli bir şekilde kullanılmaktadır (Carja vd., 2007).

Tabakalı çift hidroksitlerde manyetizmayı kontrol eden iki ana değişken vardır. İlk olarak metal merkezlerin OH köprüleri aracılığıyla katman içi manyetik süper değişim yapması ve ikincisi ise tek tek katmanlar arasındaki yoğun dipol etkileşimidir. Spin engeli, rekabet eden manyetik etkileşimlerin ve yapısal deformasyonun bir sonucudur. Ni-Cr katmanlı çift hidroksit, Cr^{3+} 'nın antiferromanyetik olarak Ni^{2+} 'ya bağlandığı ve gelen Cr^{3+} 'nın dönüşünün engellendiği, çünkü aynı anda yakındaki Ni^{2+} ve Cr^{3+} dönüşlerine anti ferromanyetik olarak bağlanmak istediği için dönüş engelini gösterir. Spin engeli Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Milanovic, 2016).



Şekil 2.8. Spin engelinin şematik gösterimi (Almansa vd., 2008).

2.6.6. Hazırlama Metotları

Tabakalı çift hidroksitlerin hazırlanması kolay olmasına rağmen, saf hidrotalsit benzeri bileşiklerin elde edilmesi kolay değildir. Ara katlanmış iyonun bağlı miktarı, istif düzeni, katyon aralığı ve katmanlardaki katyon sıralamasında hala belirsiz olan bazı noktalar bulunmaktadır. Saf LDH'lerin hazırlanması için doğru katyon ve anyon oranının seçilmesi önemlidir. Literatürde katmanlı çift hidroksitlerin sentezi ile ilgili sayısız yöntem mevcuttur, bu yöntemler arasında birlikte çökeltme, hidrotermal, solvotermal, topokimyasal sentez yer almaktadır (Cavani vd.,1991; Duan ve Evans., 2006). Topokimyasal sentez, belirli bir bölgede meydana gelen kimyasal reaksiyonu içerir.

2.6.6.1. Birlikte Çökeltme

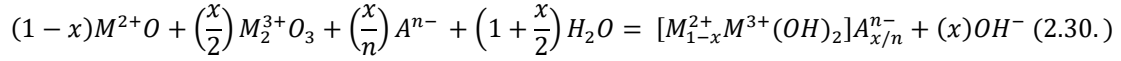
Bu yöntem, büyük miktarda malzeme ürettiği ve laboratuvar düzeyinde işlenmesi kolay olduğu için tercih edilen en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde, iki değerlikli ve üç değerlikli metallerin sulu çözeltileri, araya giren anyonlar içeren öncüler olarak kullanılır. Bu yöntemin farklı bir özelliği, anyonik türlerde OH-tabakaları arasında bir çeşitlilik bulunmasıdır. pH ve aşırı doymunluk koşulları üzerinde kontrol sağlanarak çoklu katyonlar çökeltilebilir. pH, çoğu çözünür hidroksitin çökeldiği değere eşit veya daha yüksek olmalıdır (Cavani vd., 1991; Duan ve Evans, 2006).

Katmanlı çift hidroksitler, yüksek ve düşük aşırı doymunluk koşullarda hazırlanır. Düşük aşırı doymunluktaki çökeltme işleminde, iki değerlikli ve üç değerlikli metal tuz çözeltilerinin yavaş eklenmesi gerekmektedir, pH seçilen değerde tutulur. Bu yöntemin asıl amacı, yüksek kristallik elde etmek ve şarjın dikkatli şekilde kontrolünü sağlamaktır. Öte yandan, yüksek aşırı doymunlukta birlikte çökeltme, pH'daki sürekli değişiklik olması nedeniyle daha az kristallik ile sonuçlanır. Birlikte çökeltmeyi takiben gerçekleştirilen ısıtma işlemi, amorf veya kötü kristalleşmiş malzemelerin kristallikliğini artırmaya yardımcı olabilir (De Roy, 1998).

2.6.6.2. Hidrotermal Metot

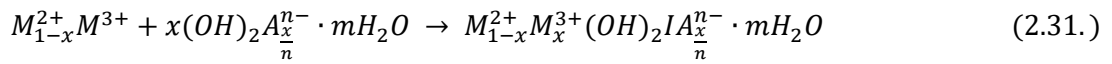
Katmanlı çift hidroksitlerin özelliklerini kontrol etmek için sentez sonrası işlemler kullanılır. LDH'ye daha az afiniteye sahip bir organik türün araya girmesi gerektiğinde, anyon değiştirme reaksiyonları ve birlikte çökeltme teknikleri etkisizdir. Bu nedenle hidrotermal sentezin daha verimli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü bu yöntem, çözünmeyen hidroksitleri inorganik kaynak olarak yaparak amaçlanan dışında ara katmanda rekabet eden herhangi bir anyon sağlamaz (Ogawa ve Asai, 2000). Parçacık boyutunu ve dağılımını kontrol etmek için hidrotermal yöntem kullanılır. Ca-Al LDH hidrotermal sentez ile hazırlanmış ve hidrotermal sıcaklığın sonucu ürünün kristal yapısını etkilediği görülmüştür. 100°C'de düzensiz bir yapı elde edilir ve 120 °C'de sıralanmıştır. Her iki yapının da ana katmanlarının benzer olduğu ve farkın ara katman anyonlarının ve su moleküllerinin dizilişinde yattığı

bulunmuştur (Duan ve Evans, 2009). Hidrotermal yaklaşım genellikle kristallliği iyileştirmek için gerçekleştirilir. LDH kristal boyutundaki artışın, hidrotermal olarak işleme tabi tutulmuş numunelerin kristalinitesinin artmasıyla sonuçlandığı bulunmuştur. Mg/Al oranının artmasıyla LDH'nin kristal boyutunun azaldığı gözlenmiştir (Kovanda vd., 2005; Sharma vd., 2007). Hidrotermal yöntem, metal oksitlerin, geleneksel olarak sulu çözelti içinde, ilgilenilen anyon ile reaksiyonlarını içerir. Genel tepkime Eş. (2.30) da verilmiştir (Bravo-Suárez vd., 2004).

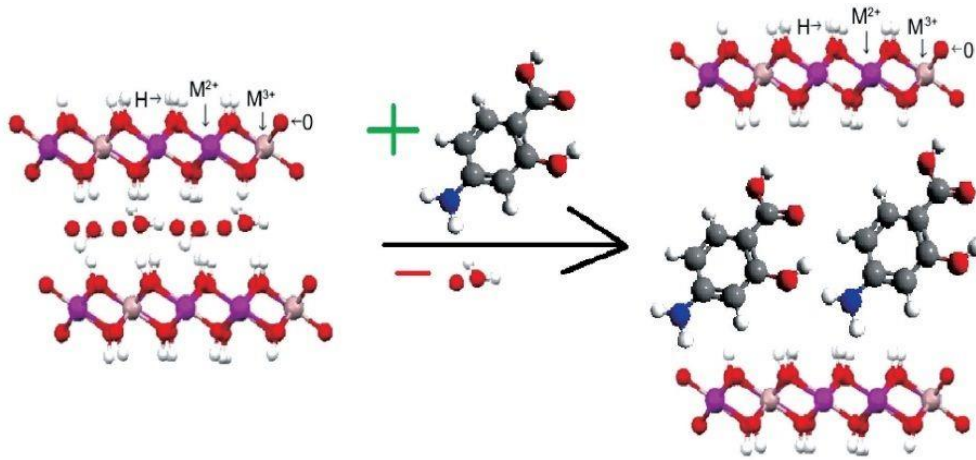


2.6.6.3. Anyon Değişim Yöntemi

Anyon değişimi, karbonatlar dışındaki anyonlardan oluşan katmanlı çift hidroksit sentezlemede en etkili yöntemdir (Şekil 2.9). LDH'ler, NO_3^- (Cavani vd.,1991) değişimi ile değişken anyonlar içerecek şekilde sentezlenmiştir. Hacimli organik (sebasik asit) veya inorganik (polioksometalat, örneğin $(V_{10}O_{28})^{6-}$ veya $(Mo_7O_{24})^{6-}$) anyonlarından oluşan sütunlu malzemeler hazırlanmıştır. Araya eklenme sırası şu şekildedir: $CO_3^{2-} \gg SO_4^{2-} \gg OH^- \gg F^- \gg Cl^- \gg Br^- \gg NO_3^- \gg I^-$ (Carlino,1997; Choy vd., 2007). Termodinamik çalışmalar, anyon değişiminin LDH'nin ara katman düzenlemesine bağlı olduğunu göstermektedir (İsrâ'eli vd., 2000). LDH'nin çeşitli anyon değişim mekanizmaları bildirilmiştir. Anyon değiştirme işlemi, organik anyonların araya girmesi için verimli olmuştur (Choy vd., 2007; Costa vd., 2008; Costantino , 2009). Anyon değişimi denklemi aşağıdaki gibi gösterilir (Eş. (2.31)):



IA= Ara Anyon



Şekil 2.9. Anyon değişim prosesi (Saifullah ve Hussein, 2015)

2.6.6.4. Üre Hidrolizi

Üre, ($pK_b = 13,8$) Brönsted bazıdır ve suda yüksek oranda çözünür. Reaksiyon sıcaklığı kontrol edilerek hidroliz hızı kontrol edilebilir. Üre hidrolizi ilk olarak amonyum siyanat oluşumu (hız belirleme aşaması) ve ardından hızlı adım olarak amonyum karbonat oluşumu yoluyla ilerler (De Roy vd., 2001):



Üre yöntemi, hidrotalsit sentezi için ideal bir çözümdür, çünkü üre hidrolizi tarafından serbest bırakılan iyonların her ikisi, hidroksitler ve karbonatlar, hidrotalsitin ana bileşenleridir. Tipik sentezde, iki değerlikli ve üç değerlikli metallerin tuz çözeltileri, belirli bir oranda ve pH değerinde üre çözeltisi ile karıştırılır, ardından hidrotermal işlem yapılır (Guo vd., 2010; Ogama ve Kaiho, 2002).

Partikül boyut dağılımını ve büyümesini kontrol etmek için su/etilen glikol ortamında (1/4, v/v) üre hidrolizi yapılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı, üre miktarı, M^{2+}/M^{3+} molar oranları da partikül büyümesinin kontrolünde önemli rol oynar (Adachi-Pagano vd., 2003). Üre kullanımıyla spesifik yüzey alanı ve kristalliğin arttığı gözlemlenmiştir (Benito vd., 2008; Guo vd., 2010; Han vd., 2007). Zn-Al LDH filmler, elektrokimyasal uygulamalarda ve optik cihazlarda korozyon önleyici kaplamalar olarak başarıyla üretilmiş ve uygulanmıştır. Zayıf bir baz olarak üre veya amonyak kullanmak, LDH ve substrat arasında güçlü yapışmaya sahip filmlere yol açar (Guo vd., 2010).

2.6.6.5. Sol Jel Yöntemi

Katmanlı çift hidroksitlerin kristalliği, yaşlanma süresinden, öncünün doğasından, bu süreçte hidrolizde kullanılan asidin yapısından etkilenir (Prinetto vd., 2000; Tokumoto vd., 2003). Ni-Al ve Co-Al LDH'ler, ilk olarak asetat kullanılarak poliol ortamında sentezlenmiştir. Birlikte çökeltilmeden farklı olarak sol-jel yöntemi pH veya atmosfer kontrolü gerektirmez. Sentezlenen katmanlı bileşiklerin katalitik özelliklerine katkıda bulunan düzgün gözenek boyutu dağılımı ve yüksek spesifik yüzey alanı elde edildiği fark edilmiştir (Prevot vd., 2005).

2.6.7. Katmanlı Çift Hidroksitlerin Kullanım Alanları

2.6.7.1. Adsorbent Olarak Kullanımı

Yüksek anyon değiştirme kapasitelerine ve geniş yüzey alanlarına bağlı olarak çeşitli organik ve inorganik anyonlar için adsorbent olarak kullanılmıştır. Katmanları arasına birden fazla molekül yerleşebildiğinden geleneksel anyon değiştirici reçinelere göre daha tercih edilir. Farklı atık su

örneklerinde fenol giderimi (De Martino vd., 2013), pestisitler (2,4-dinitrofenol, 2-metil-4, 6-dinitrokresol) ve herbisitler (organofosfat ve organofosfanat) için (Chaara vd., 2010), ve arsenik (As), krom (Cr^{4+}) gibi toksik elementler için (Wang vd., 2009; Ling vd., 2016) etkin adsorbsiyon özelliklerinin bildirildiği çalışmalar bulunmaktadır.

Tabakalı çift hidroksit yapıları yüzey alanı ve gözenek hacmine bağlı olarak farklı sıcaklıkta CO_2 adsorpsiyonu için test edilmiştir. Kalsinasyon sonrası elde edilen karışık metal oksitler mükemmel bazik özellikler gösterirler ve bu oksitlerin yüzey bazikliği metal oranı ile belirlenir. MgAl LDH için karbondioksit adsorpsiyonu 200°C 'de incelenmiş ve metal oranının 1,5'ten 3,5'e çıkarılması ile CO_2 tutma kapasitesinin arttığı, ardından 4 olduğunda azaldığı gözlenmiştir (Gao vd., 2013).

2.6.7.2. Katalizör Olarak Kullanımı

Esnek bileşim, sentez kolaylığı (ucuz veya basit), çevre dostu olma ve yüksek çok yönlülük, LDH'yi geleneksel olarak kullanılan katalizörlere kıyasla uygun aday yapmaktadır. Zhang vd. (2010) çalışmalarında Cu-Zn-Al oksit katalizörüne Fe ve Mn katkılararak katalizör özelliğini fenolün ıslak hidrojen peroksit oksidasyon yönteminde incelemişlerdir. Fe-ikameli CuFe-LDH oluşan hidroksil radikalleri aracılığıyla fenol dönüşümünü artırırken ve Cu, Zn ve Al içeren oksit katalizörde Al için Fe'nin ve Zn için Mn'nin eşzamanlı ikamesi etkinliğini azaltacak yönde etkilemiştir. Fenol dönüşümünün, yüzey metal iyonlarının içeriği ve esas olarak yüzey kafes oksijenine bağlı Cu^{2+} merkezleri ile orantılı olduğu bildirilmiştir.

Seftel vd. (2008) 1:4 katyonik oranda hazırlanan AlZn LDH yapısının 500°C de kalsine edildiğinde ZnO oluşumu nedeniyle fotokatalitik aktivite gösterdiğini metil oranj boyası ile yaptıkları oksidasyon çalışmasında göstermiştir.

Chen vd. (2014), ZnTi LDH yapısına Pt yüklendiğinde mükemmel iletkenlik sağlandığı ve rhodamin B boyasının fotokatalitik oksidasyonunun ZnTi LDH yapısına göre 17 kat arttığını belirlemiştir. Simule güneş ışığı altında yüksek fotokatalitik özelliği, yüksek spesifik yüzey alanı ($111,46 \text{ m}^2/\text{g}$) ve genişletilmiş foto tepki aralığına, düz bant potansiyellerindeki negatif kaymaya ve şarj rekombinasyonunu etkili bir şekilde baskılayabilen foto indüklenmiş elektronların yüksek migrasyon verimliliğine bağlanmıştır.

Hadnadjev-Kostic vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada farklı TiO_2 (kütlece %1-3) içeriğine sahip olarak hazırlanan tüm $\text{TiO}_2/\text{Zn-Al}$ LDH kompozitlerinin rodamin B fotokatalitik oksidasyonunda etkili olduğu belirlenmiş ve ZnO fazı ile birleştirilmiş Zn_2TiO_4 'ün varlığının, güneş ışığı ışınlaması tarafından tetiklenen aktiviteye katkıda bulunduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda uygulanan sentez metodolojisinin TiO_2 ve diğer aktif bileşenlerin fotokatalizör yüzeyinde homojen dağılımına yol açarak aktif bölgelere daha iyi erişilebilirlik sağladığı öne sürülmüştür.

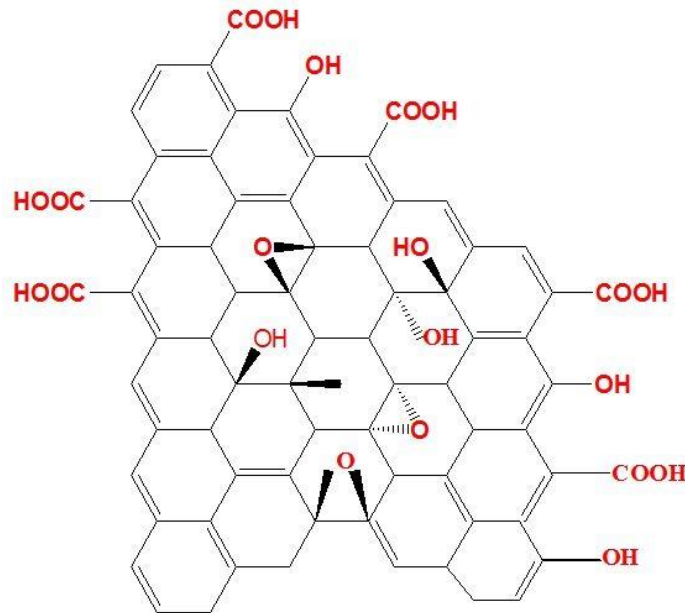
Grafitik karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) / ZnAl-LDH kompozitinin metilen mavisinin (MB) renk giderimine yönelik fotokatalitik aktivitesinin büyük ölçüde $\text{g-C}_3\text{N}_4$ yüklemesine bağlı olduğu ve kütlece

%18 g-C₃N₄ yüklemesi sonucu g-C₃N₄/ZnAl-LDH fotokatalizörünün, ZnAl-LDH ve g-C₃N₄'ün fotokatalitik aktivitesine göre sırasıyla beş ve iki kat daha etkili olduğu bildirilmiştir. G-C₃N₄ / ZnAl-LDH kompozitlerinin arttırılmış aktivitesi, kompozitlerin iki bileşeni arasındaki sinerjistik etkiye bağlanmıştır (Yuan ve Li, 2017).

Keyikoğlu vd. (2022), Co doplanmış ZnFe LDH latalizörünü kullanarak fenazopiridin (PHP) EF yöntemi ile oksidasyonu gerçekleştirdikleri çalışmada oksidasyon veriminin %60'dan %82'ye çıkarıldığı gözlemlenmiştir. Co-doplamanın, Fe²⁺/Fe³⁺ ve Co²⁺/Co³⁺ redoks çiftlerinin sinerjik etkisi nedeniyle ZnFe LDH'nin performansını %60'tan %82'ye çıkarmıştır. Katalizörün 7 kez kullanım döngüsünden sonra performansının %91'ini koruduğu bildirilmiştir.

2.6.7.3. Modifiye Uygulamalar

Grafen oksit (GO), oksijenli fonksiyonel grupları sayesinde diğer nanomalzemelerle birleştirilebilir ve GO bazlı katalizörler, gelişmiş fizikokimyasal özelliklere sahip olabilir (Shandilya vd., 2018). Şekil 2.10'da görülen GO yapısı Hummers yöntemine göre grafitin kimyasal oksidasyonu ve sonra tabakaların eksfoliasyonu (tabakaların ayrılması) sonucu grafen oksit yapısı elde edilir (Görmez vd., 2021). Grafen oksit yapısında karboksilik gruplar (-COOH) genelde köşelerde yer alırken fenol (ArOH), hidroksil (-OH) ve epoksit (-O-) grupları taban düzleminde yer alır. Bu gruplar çeşitli metal ve metal oksitler için GO yapısının destek olmasını sağlar (Gao vd., 2009).



Şekil 2.10. Grafen oksit yapısı.

Motlagh ve ark. (2019), oflaksasin antibiyotiğin fotokatalitik oksidasyonunda Zn^{II}Fe^{III} LDH ve GO-Zn^{II}Fe^{III}-SO₄ LDH katalizörlerinin etkinliğini test etmişler, GO-bazlı katalizörün daha verimli

bozunma sağladığını gözlemlemişlerdir. $Zn^{II}Fe^{III}-SO_4$ LDH ve GO arasında oluşturulan heteroyapılardan kaynaklanan yük taşıyıcılarının ömrünü uzatan, foto-üretilmiş elektronların hızlı ayrılma oranlarının sinerjistik etki oluşturarak oflaksasin fotokatalitik oksidasyonunu arttırdığı bildirilmiştir.

2.6.7.4. Biyolojik Uyumluluğu

Katmanlı çift hidroksitler, esnek ara katman bölgeleri nedeniyle çeşitli biyolojik uygulamalarda kullanılmıştır. Aspartat, glutamat ve salisilat gibi farklı anyonlar, mide ışınlamasına karşı ilaç desteği için LDH'lere yerleştirilir (Tronto vd., 2001). Biyouyumlu olarak Mg-Al LDH'ler literatürde geniş çapta çalışılmaktadır. DNA, kodlama, şifreleme, şifre çözme ve kod çözme işlemleri takip edilerek katmanlı çift hidroksitler halinde birleştirilmiş ve şifreleme de hızlı analiz ve kararlılık için avantajlı olduğu kanıtlanmıştır (Tronto vd., 2001).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

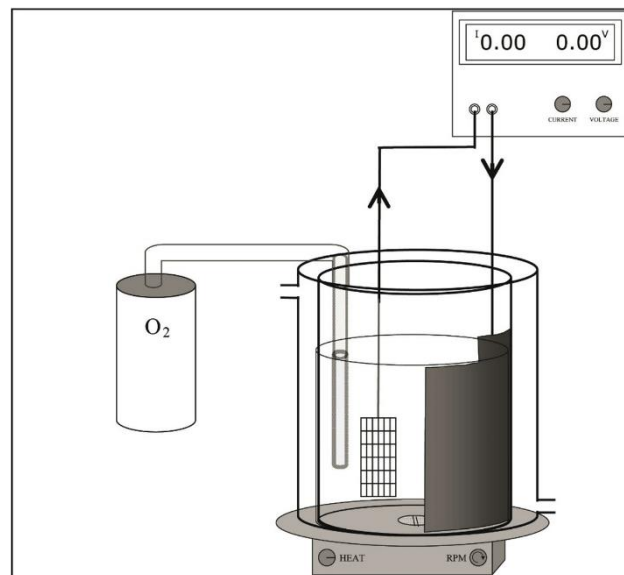
3.1. Kimyasallar

Kloramfenikol, amonyak (NH_3), susuz etanol, sodyum sülfat (Na_2SO_4), sülfürik asit (H_2SO_4), grafit, potasyum permanganat (KMnO_4), fosforpentaoksit (P_2O_5), potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sodyum hidroksit (NaOH), demir (II) klorür (FeCl_2), demir (III) klorür (FeCl_3), nikel klorür (NiCl_2), bakır klorür (CuCl_2), hidrojen peroksit (H_2O_2) asetonitril, metanol, aseton Merck firmasından temin edilmiştir.

Sarf Malzeme olarak 50 mL santrifüj tüpü, HPLC viral, C_{18} HPLC kolon, şırınga filtre, enjektör, karbon keçe elektrot, ultra saf su kartuş, oksijen gazı, azot gazı kullanılmıştır.

3.2. Elektro-Fenton Deneyleri

Deneylerde CAP bileşiğinin sulu çözeltisi kullanıldı. Şekil 3.1 de gösterildiği gibi katot olarak karbon keçe elektrot (15 cm x 5 cm x 1 cm) ve anot olarak 10 cm² platin kafes elektrot tercih edildi. Destek elektroliti olarak 0,05 M Na_2SO_4 çözeltisi, demir iyonu kaynağı olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ veya $\text{GO-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörler eklendi. EF deneyi pH ayarlaması yapmadan ve pH 3 de gerçekleştirildi, pH 3 değerine 0,3 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak getirildi. Çözeltiye akım uygulamadan 15 dk önce oksijen gazı gönderilerek doyurulması sağlandı ve elektroliz süresince devam edildi. Elektrokimyasal ünite kullanılarak sabit akımda gerçekleştirilen EF sırasında çeşitli zamanlarda örnekler alınarak HPLC ve TOC analizleri gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Elektro-Fenton düzeneği

3.3. Katmanlı Çift Hidroksitlerin Sentezi

Fe^{II}Fe^{III} sentezi: Fe^{II}Fe^{III} LDH (mol oranı=1:1) hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. FeCl₂ ve FeCl₃ tuzları toplam konsantrasyon 30 mM olacak şekilde sırasıyla saf su içerisinde sabit karışım altında çözülmüştür. Karışım çözeltisinin pH değeri 4 M NaOH çözeltisi damla damla ekleyerek 7'e çıkartıldı. Elde edilen çözelti daha sonra 100 mL teflon tüp içeren paslanmaz çelik reaktöre aktararak 100°C sıcaklıkta 24 saat ısıtıldı. Cu^{II}Fe^{III} ve Ni^{II}Fe^{III} LDH'ler, NiCl₂, CuCl₂ ve FeCl₃ tuzları kullanılarak aynı yöntemle yine 1:1 mol oranında hazırlandı. Bu işlem sonunda elde edilen katalizörler birkaç kez etanol ve su ile yıkarak temizlendi. Daha sonra etüvde 50 °C sıcaklıkta bir gece kurutuldu (Zhong vd., 2019).

GO-Fe^{II}Fe^{III} Sentezi: Grafen oksit sentezinde modifiye Hummers metodu kullanıldı (Görmez vd., 2019). Ön oksidasyon basamağında 20 g grafit, 10 g P₂O₅, 10 g K₂S₂O₈ ve 50 mL derişik sülfürik asit 80°C'de 6 saat bekletildi. Oda sıcaklığına gelince 200 mL ultra su eklendi. Süzme ve yıkama işlemleri sonrası 70°C'de kurutulurak, oksitlenmiş grafit elde edildi. Sonraki aşamada 1 g oksitlenmiş grafit üzerine 1 g NaNO₃ ve 50 mL derişik H₂SO₄ eklenmiş ve buz banyosu kullanılarak 0-3 °C'ye soğutulduktan sonra üzerine 5 g KMnO₄ yavaş yavaş eklendi ve 30 dakika buz banyosunda bekletildi. Karışım 35°C de 3 saat karıştırıldıktan sonra karışım buz banyosuna alınarak 50 mL ultra saf su damla damla eklenerek, 30 dk daha karıştırdı. Süre sonunda 100 mL ultra saf su ve 80 mL %30' luk H₂O₂ damla damla eklenecek ve sarı renge yakın bir karışım elde edildi. Üsteki süzöntü dekantasyon ile ayrılarak, sırasıyla %10'luk HCl ve deiyonize su ile yıkama işlemleri gerçekleştirildi ve GO olarak kodlanmıştır.

Hazırlanan GO ile Fe^{II}Fe^{III} katalizörü kompozit haline getirilmek üzere GO ultra saf su içerisinde dağıldıktan sonra yukarıda anlatılan metoda göre FeCl₂ ve FeCl₃ tuzları eklenerek GO-Fe^{II}Fe^{III} sentezi gerçekleştirildi.

3.4. Karakterizasyon analizleri:

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve elektron dağılım spektrometresi (SEM-EDS) ve X-ışını dağılım spektrometresi (XRD) analizleri hizmet alımı ile gerçekleştirildi.

3.5. Kloramfenikol Derişiminin Belirlenmesi

Kloramfenikol bileşiğinin derişimi, 240 nm'de bir fotodiyot arrey detektörü (DAD) ve C18 kolonu ile donatılmış yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC, Agilent 1200, ABD) ile belirlendi. Mobil faz olarak asetonitril/su (40/60, v/v) karışımı 0,5 mL/dk akış hızında kullanıldı. Degradasyon etkinliği

(DE) ise Eş. (3.1) de verildiği gibi CAP çözeltisinin başlangıç derişimi (C_0) ve alınan t anındaki derişimi (C_t) kullanılarak belirlendi.

$$\% DE = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1.)$$

3.6. Toplam Organik Karbon (TOC) analizi

Mineralizasyon veriminin hesaplanması için TOC analizleri TOC analizörü (Shimadzu, Japonya) ile gerçekleştirildi. Bu cihazda TOC içeriğinin belirlenmesi, platin katalizör yüzeyinde 680 °C de numunenin yakılarak açığa çıkan CO₂ gazının NIR dedektör ile analizine dayanmaktadır. Başlangıç CAP stok çözeltisinin ve alınan örneklerin TOC değerleri belirlendi. Mineralizasyon verimi yani TOC giderimi Eş. (3.2) ile hesaplandı.

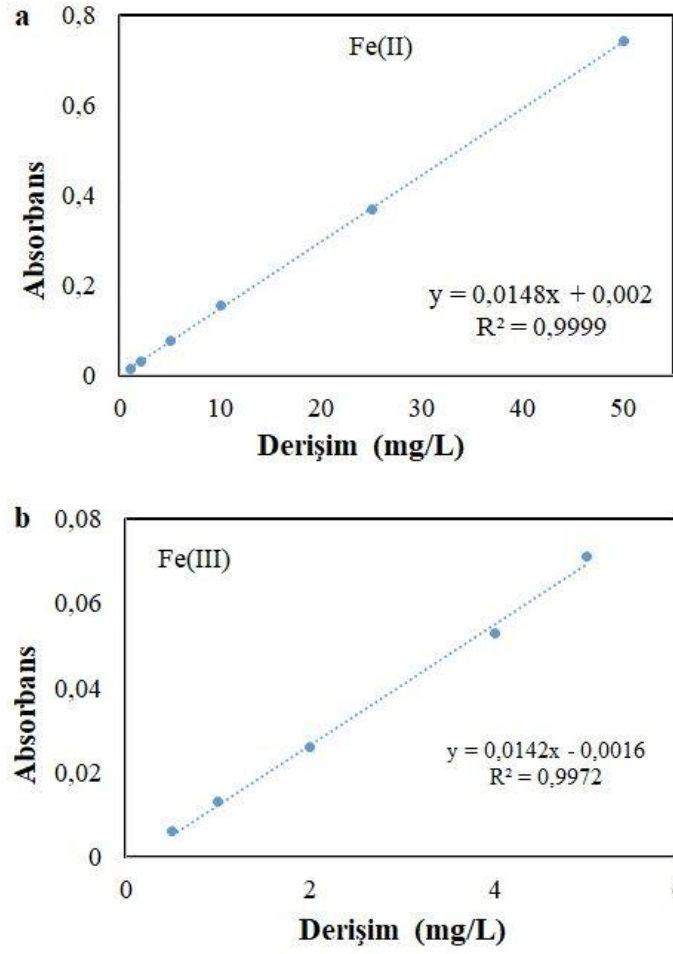
$$\% TOC Giderimi = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \times 100 \quad (3.2.)$$

Eşitlikte TOC₀ ve TOC_t değerleri sırasıyla başlangıçta ve t anında alınan numunede TOC (mg/L) miktarını temsil eder.

3.7. Demir İyonlarının Spektrofotometrik Tayini

EF işlemi sırasında çözeltiye geçen Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının tespiti UV-Vis spektrometre ile spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir (Yang ve Yao, 2020). Sırasıyla 0,5–50 mg/L ve 0,5–10 mg/L (510 nm ve 525 nm'de) konsantrasyon aralığındaki demir ve ferrik iyonlar için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Numunelerdeki Fe²⁺ içerikleri modifiye 1,10-fenantrolin metodu ile belirlenirken, Fe³⁺ iyonunun tayininde Fe(III)-salisilik asit kompleksi oluşumuna dayanan yöntem kullanıldı (Görmez vd., 2019).

Demir iyonları analizi için standart çözeltiler kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.2'de verilmiştir.

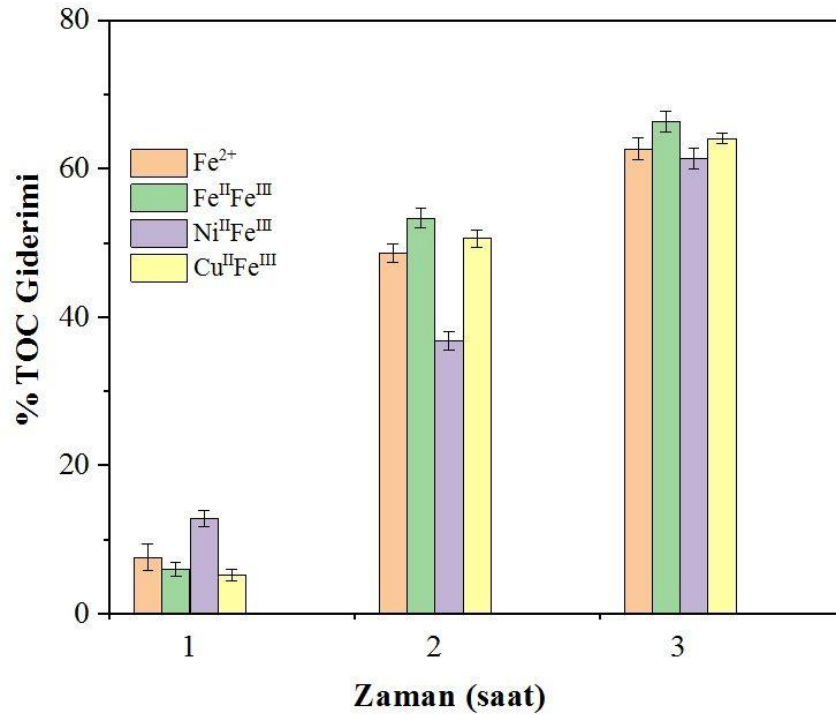


Şekil 3.2. a) Fe(II) ve b) Fe(III) iyonlarının spektrofotometrik tayininde kalibrasyon eğrileri.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Tabakalı Çift Hidroksit Katalizörlerinin Elektro-Fenton Yönteminde Etkinlikleri

Bu çalışmada sentezlenen $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörlerinin kloramfenikol giderimindeki etkinlikleri pH 3 ve 5'te test edildi (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Katalizörlerin pH 3'te daha etkili olduğu ve en iyi performansın $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörü ile elde edildiği belirlendi.



Şekil 4.1. EF metodu ve LDH katalizörleri ile pH 3 de CAP mineralizasyonu ($[\text{CAP}]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{LDH}] = 0,1 \text{ g/L}$, $V = 200 \text{ mL}$, $I = 300 \text{ mA}$)

Homojen elektro-Fenton olarak adlandırılan Fe^{2+} tuzu ile pH 3'te 3 saat sonra %62 TOC giderimi sağlanırken $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH heterojen katalizörleri kullanılarak sırasıyla $66,3 \pm 1,4$; $64,2 \pm 1,5$ ve $61,4 \pm 1,4$ verim elde edildi. Kullanılan $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH heterojen katalizörlerinde Cu ve Ni iyonlarının pH 3 de gerçekleştirilen deneylerde çözeltiye geçerek daha sonra karbon keçe katot yüzeyinde biriktiği renk değişimine bağlı gözlemlendi. Elektro-Fenton deneyinde, uygulanan akım Fenton tepkimesi (Eş. (4.1)) sonrası oluşan Fe^{3+} iyonlarının tekrar Fe^{2+} 'ya indirgenmesine izin verirken indirgenme potansiyeline bağlı olarak Fe^0 oluşumu gözlenmez (Eş. (4.2)).



Bakır(II) iyonunun yüksek indirgenme potansiyeli (+0,337 V) bu tepkimenin kolaylıkla gerçekleşeceğini gösterir (Eş. (4.3)). Yine karbon keçe üzerinde Ni birikimini gözlenmesi Cu(II) benzeri Ni(II) iyonlarının da pH 3 de çözeltiye geçerek homojen Fenton benzeri tepkimeye girdiklerini ve daha sonra katot üzerinde indirgendiklerini göstermektedir. Yine pH 3 de $Fe^{II}Fe^{III}$ katalizöründe çözeltiye geçen bir miktar Fe(II) iyonu homojen Fenton tepkimesine girmiş ancak indirgenme potansiyeli (-0,440 V) çok düşük olduğundan katot üzerinde birikimi meydana gelmemiştir.



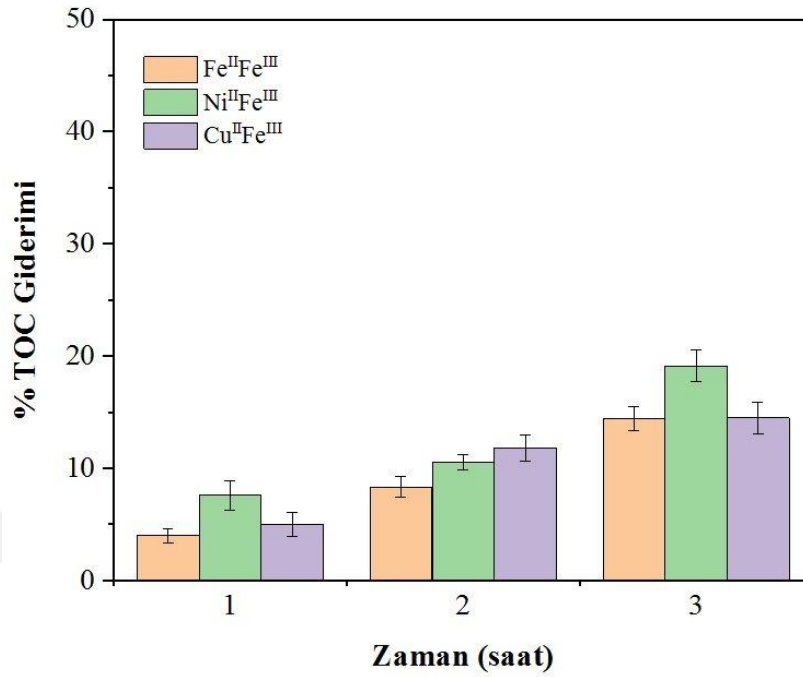
İlk bir saatte daha fazla CAP molekülünün bozunması ve çeşitli bozunma ürünlerinin oluşması nedeniyle mineralizasyonun yavaş olduğu gözlemlendi. Ancak 2-3 saatlik elektro-Fenton prosesi sonucunda oluşan ara ürünler CO_2 ve H_2O 'ya mineralize olduğundan TOC gideriminde artış gerçekleşmiştir. Fe(II) tuzunun pH 3'te kullanıldığı homojen EF yöntemine kıyasla $Fe^{II}Fe^{III}$ katalizörü, mezogözenekli hidrotalsit yapısı ve sağladığı yüksek yüzey alanı nedeniyle hidrojen peroksit ile reaktif oksijen radikallerini oluşturmak üzere reaksiyona girecek daha aktif reaksiyon bölgeleri oluşmuştur (Ghasemi vd., 2019). Hem de daha önce bahsedildiği gibi çözeltiye geçen Fe iyonları sayesinde homojen Fenton tepkimesi ile daha etkili mineralizasyon sağlandı.

Elektro-Fenton yönteminde çözelti pH değeri önemli bir parametredir. Çözeltide oluşan hidroksil radikali miktarı Fenton tepkimesine göre genel olarak Fe^{2+} derişimiyle artar. Hidrojen peroksitin demir iyonları yokluğunda çok etkili bir oksidan olmadığı bilinmektedir. Ancak çözelti ortamında fazla miktarda bulunan Fe iyonları Eş. (4.6)'ya göre hidroksil radikali yakalayıcısı olarak davranacağından yöntemin etkinliğini azaltır (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012). Elektro-Fenton yönteminde Fe^{3+} iyonları katotta indirgenerek tekrar Fenton tepkimesine girdiğinden bir çevrim söz konusudur ve fazla Fe^{2+} derişimine ihtiyaç görülmez bu nedenle 0,1-0,5 mM Fe^{2+} iyonlarının kullanımı yeterli olacaktır (Brillas vd., 2009).



Aynı katalizörler ile CAP çözeltisinin pH değeri olan 5 de gerçekleştirilen EF deneyleri sonucu % TOC giderimleri Şekil 4.2'de görülmektedir. Çözelti pH değeri 5 olduğunda çözeltiye geçen serbest iyon türleri olmadığından heterojen katalizör yüzeyinde gerçekleşen tepkime sonrası daha düşük miktarda reaktif oksijenli türlerin oluşumuna bağlı mineralizasyon etkinlikleri de önemli derecede azalmıştır. Hazırlanan LDH katalizörleri arasında pH 5 de en etkili olan katalizörün $Ni^{II}Fe^{III}$ katalizörü

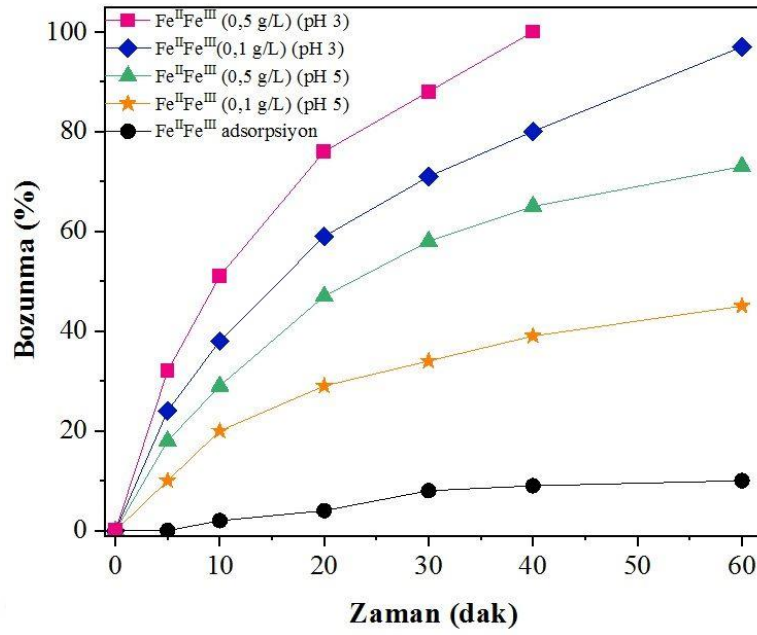
olduğu görülmektedir. Üç saat EF işlemi sonrası TOC giderimleri $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörleri için sırasıyla $14,5 \pm 1,1$; $19,1 \pm 1,2$ ve $14,5 \pm 1,4$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. EF metodu ve LDH katalizörleri ile pH 5 de CAP mineralizasyonu ($[\text{CAP}]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[\text{LDH}] = 0,1 \text{ g/L}$, $V = 200 \text{ mL}$, $I = 300 \text{ mA}$).

4.2. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ Katalizör Dozajının Etkisi

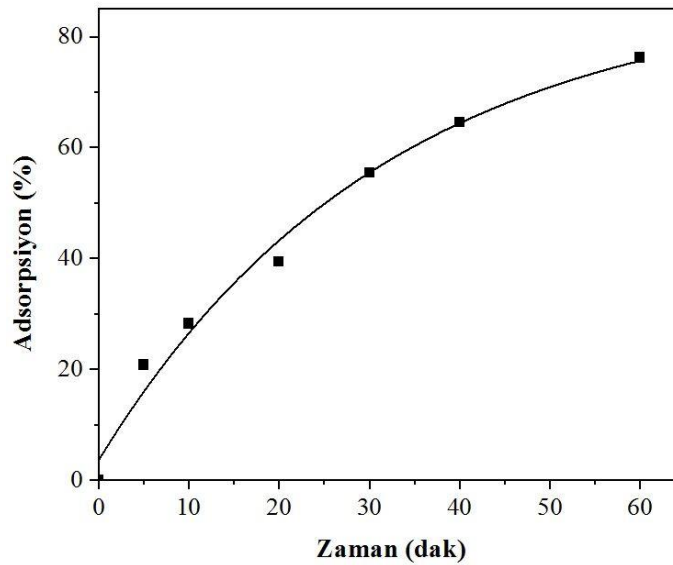
Şekil 4.3 incelendiğinde $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörünün 40 mg/L derişimde CAP antibiyotiğini %10 oranında adsorbe ettiği görülmektedir. Bu katalizörün EF yönteminde farklı dozaj ve pH değerlerinde etkinlikleri incelendiğinde CAP bileşiminin bozunmasında artış görülmektedir. Katalizörün katotta üretilen hidrojen peroksit ile girdiği reaksiyon (Eş. (4.1)) sonrası üretilen hidroksil radikalleri CAP molekülünün oksidasyonunu sağlamaktadır. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizör dozajının $0,1 \text{ g/L}$ 'den $0,5 \text{ g/L}$ 'ye arttırılması sonucu $\cdot\text{OH}$ üretimindeki artış CAP bozunma hızını her iki pH değerinde de artmıştır. Çözelti pH değeri 3 iken, $0,1$ ve $0,5 \text{ g/L}$ katalizör kullanımı ile sırasıyla 40 ve 60 dakikada CAP molekülünün %100 bozunması gerçekleşmiştir. Ancak pH 5 olduğunda CAP bozunması $0,5 \text{ g/L}$ katalizör dozajında 60 dakikada ancak %73 olarak belirlenmiş ve tam bozunma için daha çok süreye ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 4.3. Fe^{II}/Fe^{III} LDH katalizör dozajının CAP bozunmasına etkisi ([CAP]₀= 40 mg/L, V= 200 mL, I= 300 mA).

4.3. GO-Fe^{II}/Fe^{III} LDH Katalizörünün CAP Oksidasyonundaki Etkisi

Kloramfenikol çözeltisi pH ayarlaması yapılmadan (pH 5) de 0,5 g/L GO ile adsorpsiyonu test edildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de verildi. Şekil incelendiğinde CAP bileşiğinin GO tarafından 60 dakikada %76'sının adsorbe olduğu görülmektedir.

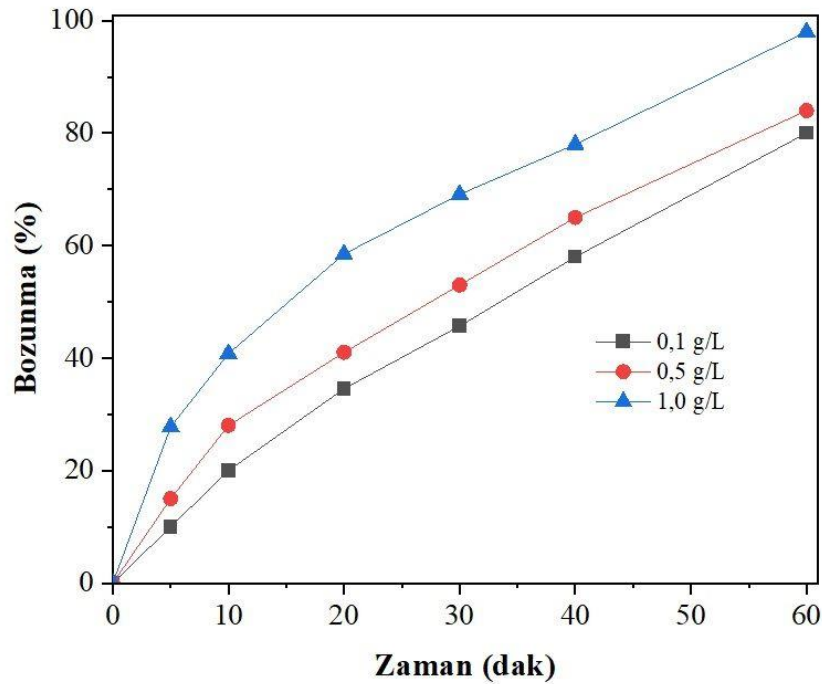


Şekil 4.4. Grafen oksitin CAP adsorpsiyonu ([CAP]₀= 40 mg/L, [GO]= 0,5 g/L, V= 200 mL, pH 5).

Grafen oksit yapısı yüksek yüzey alanı, amfifilik özelliği ve çok yönlü kimyasal fonksiyonları nedeniyle farmasötik bileşikler için iyi bir adsorbandır. Grafen oksit yapısında yer alan $-OH$, $-COOH$ ve eterik oksijenli gruplar adsorpsiyonda yer alırlar (Ramesha vd., 2011). Ancak adsorpsiyon refrakter organik kirleticilerin tamamen ortadan kalkmasını sağlamaz aslında bir fazdan diğer faza aktarımı söz konusudur. Adsorbent üzerine yüklenen organik kirleticinin başka bir yöntem kullanılarak bertaraf edilmesi gerekebilir.

Son yıllarda grafen, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapılarının çeşitli metal ve metal oksitlerle dekore edilmesiyle elde edilen nano malzemeler birçok alanda kullanılmaktadır. Bu yapıların grafen türevi bu yapılar katkılanması sayesinde grafen tabakalarının grafit yapısına yığılması (agregasyonu) engellenir (Liu vd., 2010). Yığılma ve kümeleşme aslında birçok nano özelliğe, özellikle manyetik özellikte, katalizörlerde gözlenir. Bunun sonucu olarak katalizörün etkin yüzey alanında azalma ve etkinliğinde düşüş gözlenmektedir (Mengelizadeh vd., 2021). Metal ve metal oksit katalizlerin GO benzeri yapılar yüklenmesi ile hem daha geniş bir yüzey alanına sahip katalizör elde edilir hem de reaksiyona girecek etkin bölgeler artacağından katalizörlerin çeşitli oksidasyon yöntemlerinde ki etkinlikleri artar (Görmez vd., 2019).

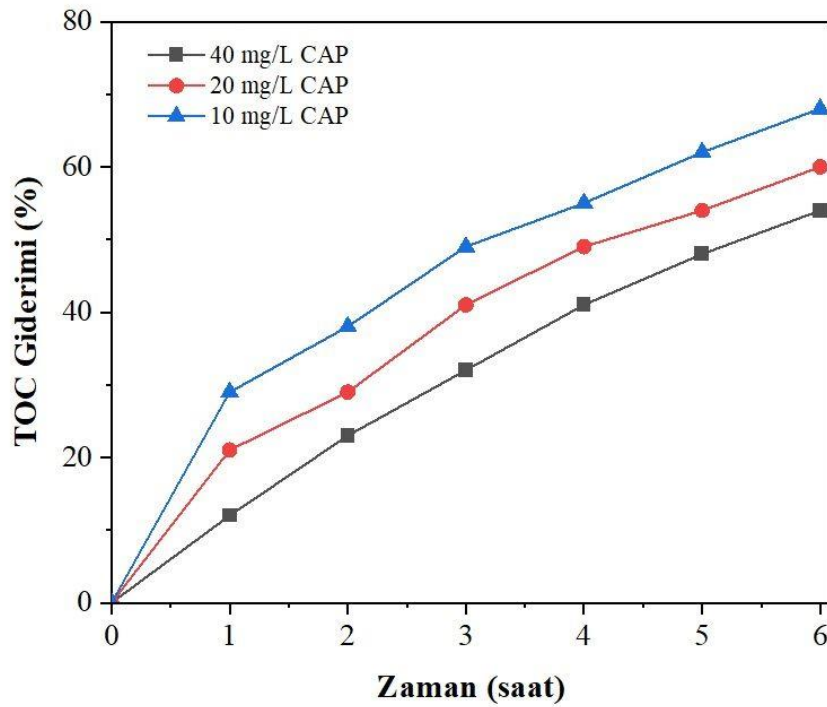
Kütlece %10 GO kullanılarak sentezlenen $GO-Fe^{II}Fe^{III}$ LDH katalizörü, CAP bileşiğinin EF yöntemi ile bozunma ve mineralizasyonunda test edilmiştir. Kloramfenikol çözeltisinin kendi pH değerinde (pH 5,0) farklı katalizör dozajlarında gerçekleştirilen EF deneylerinde bozunma verimi Şekil 4.5’de görülmektedir.



Şekil 4.5. $GO-Fe^{II}Fe^{III}$ katalizör dozajının CAP oksidasyonuna etkisi ($[CAP]_0 = 40$ mg/L, $V = 200$ mL, $I = 300$ mA).

Hazırlanan $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörü ile pH 5’de 60 dakikada tam bozunma elde edilemezken $\text{GO-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörü ile 0,5g/L kullanıldığında %80 bozunma verimi sağlanmıştır. Katalizör dozajının 1,0 g/L’ye yükseltilmesi ile 60 dakikada %98 CAP bozunma verimi elde edilmiştir. Daha önce tartışıldığı gibi GO yüzeyine adsorbe olan CAP bileşiklerinin daha kolay oksidasyona uğraması sağlanırken, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörü kümeleşmeye uğramadığı için daha çok hidroksil radikali üretecek şekilde GO yüzeyinde dağılım göstermiştir.

Organik kirleticinin derişimi EF yönteminde önemli bir parametredir. Çözelti derişimi arttıkça başlangıç maddesi ile bozunma ürünleri hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmek için rekabet eder. Şekil 4.6’da farklı CAP derişimine sahip çözeltilerin mineralizasyon verimleri görülmektedir. $\text{GO-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizör miktarı 1,0 g/L olarak uygulandığında 10, 20 ve 40 mg/L CAP çözeltilerinin 6 saat EF işlemi sonrası mineralizasyon verimleri sırasıyla %70, %58 ve %54 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6. CAP derişimin etkisi ($[\text{GO-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = 1,0 \text{ g/L}$, $V = 200 \text{ mL}$, $I = 300 \text{ mA}$, $\text{pH } 5$)

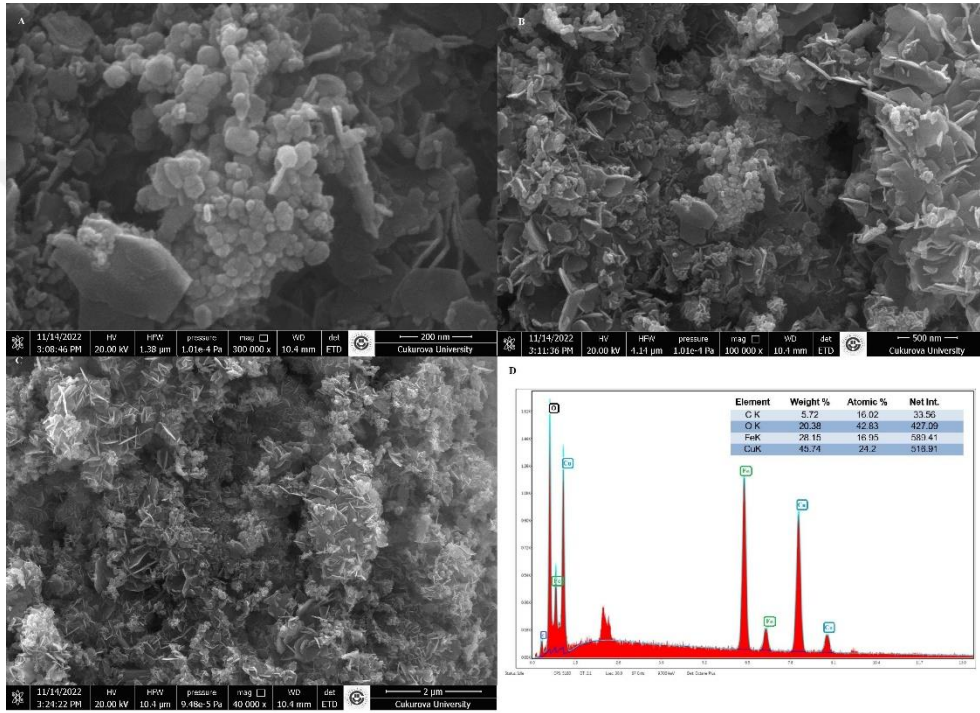
Grafen oksit yüzeyine yüklenen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörü etkili bir şekilde katodik olarak üretilen hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek CAP bozunma ve mineralizasyonunu katalizlemiştir. Heterojen katalizör yapısındaki Fe^{2+} ve Fe^{3+} hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek reaktif oksijenli türlerin oluşmasını sağlar (Keyikoğlu vd., 2022). Oluşan bu radikalik türlerin seçici olmadan organik yapılar ile reaksiyona girmesi ile CAP oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin biyolojik arıtma gibi diğer yöntemler ile birleştirilmesi etkinliği arttıracaktır.



4.4. LDH Katalizörlerinin Karakterizasyonu

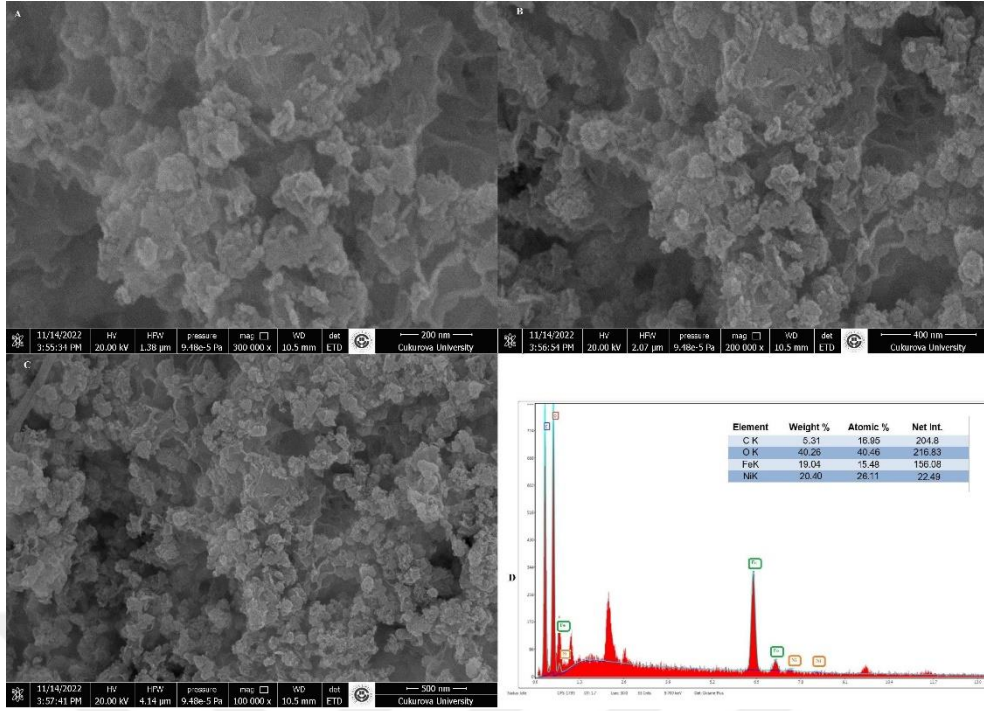
4.4.1. Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri

Sentezlenen $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörüne ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDS spektrumu (karbon kaplama) Şekil 4.7 de verilmiştir. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ LDH katalizörünün nanoboyutta kalınlığa sahip pullardan ve nanoküre yapılarından oluştuğu görülmektedir. Nanoküre yapıların ortalama boyutu 20 nm olarak belirlenmiştir.

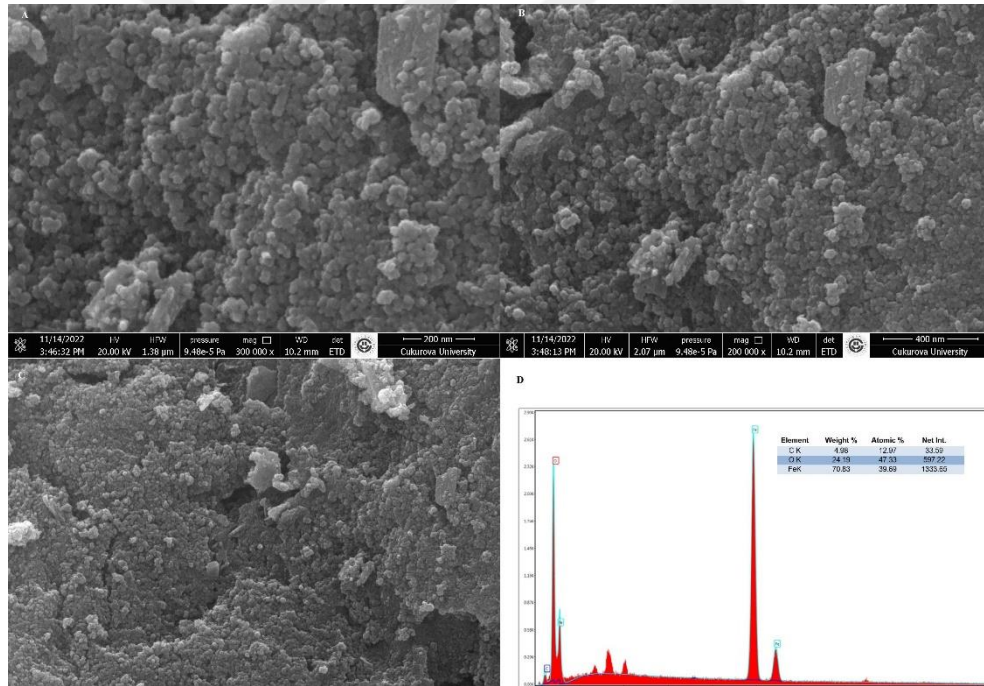


Şekil 4.7. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörüne ait A-C) SEM görüntüleri ve D) EDS spektrumu.

Şekil 4.8 de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH yapısına ait SEM görüntüleri incelendiğinde tabakaların daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. EDS analiz sonucu yapıda Ni ve Fe elementlerinin varlığını göstermektedir. Şekil 4.9 da gösterilen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH yapısı ise ponpon benzeri bir morfolojiye sahiptir (Tonelli vd., 2021).



Şekil 4.8. $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörüne ait A-C) SEM görüntüleri ve D) EDS spektrumu.



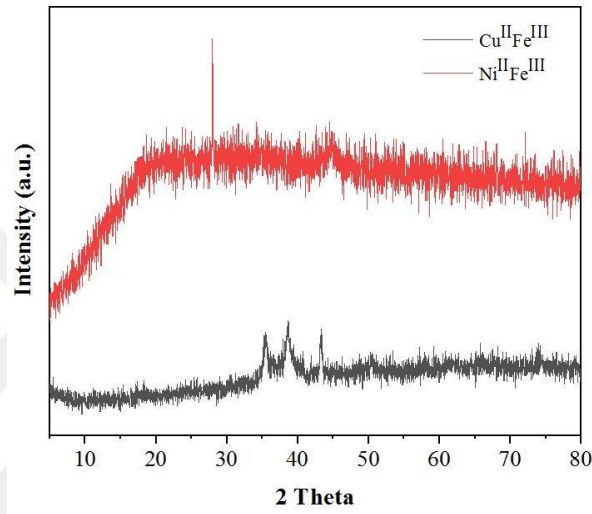
Şekil 4.9. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH katalizörüne ait A-C) SEM görüntüleri ve D) EDS spektrumu.

4.4.2. Katalizörlerin XRD Analizleri

Katmanlı çift hidroksitlerin (LDH) hazırlanması kolay olmasına rağmen, saf hidrotalsit benzeri bileşiklerin elde edilmesi kolay değildir. Katlar arasına yerleşen iyonların göreceli miktarı, katyon aralığı, istiflenme sırası ve katmanlardaki katyon sırası gibi belirsizlikler içerir. Saf LDH'lerin hazırlanması için doğru katyon anyon oranının seçilmesi esastır (Duan ve Evans, 2006). Hazırlanan

LDH katalizörlerinin XRD örnekleri alınmıştır ancak yüksek sıcaklıkta termal işlem yapılmadığından oksit yapılara ait keskin kırınım pikleri görülememektedir. Şekil 4.10 da $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH yapılarına ait XRD kırınım örnekleri verilmiştir. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ XRD örneğinde $35,4^\circ$, $38,6^\circ$ ve $46,3^\circ$ de gözlenen (012), (015) ve (018) kırınım kırınım pikleri literatür ile uyum göstermektedir (Dumbre vd., 2016).

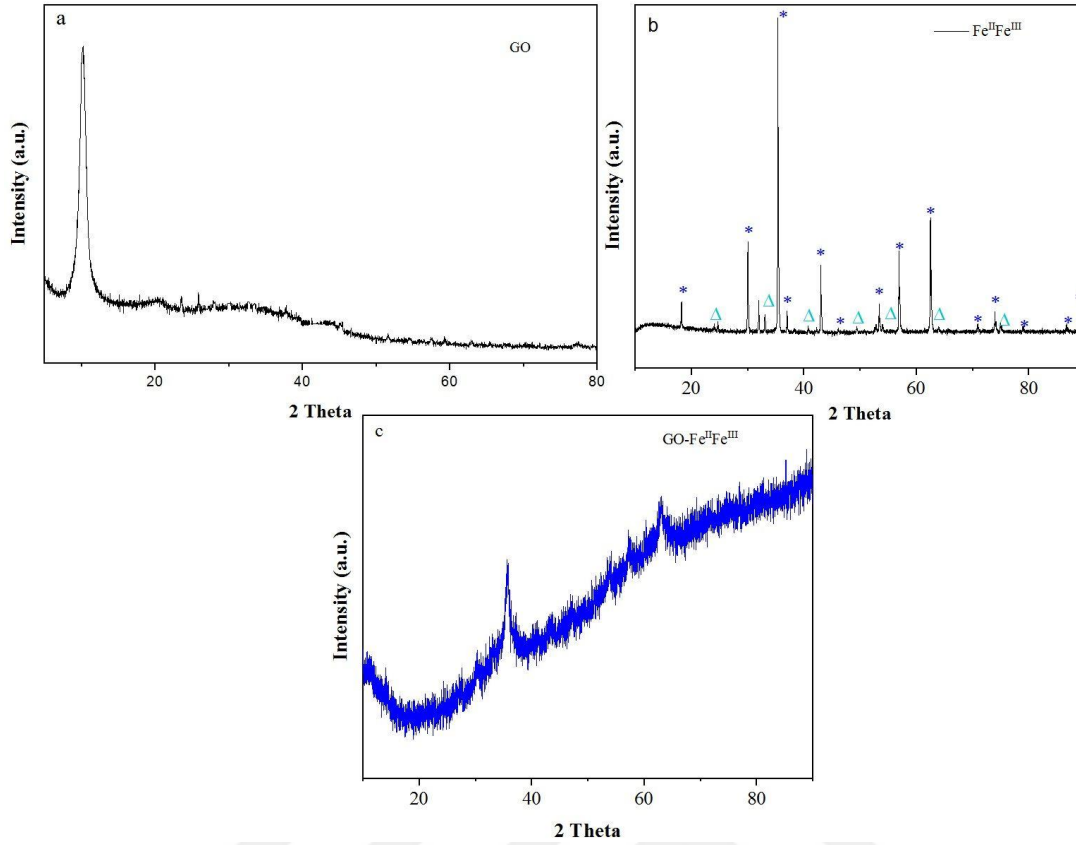
Genel olarak, hidrotalsit ve katmanlı çift hidroksit malzemeler kalsine edildiğinde, kristal faz ağırlıklı olarak iki değerli metal iyonunun oksit fazını içerirken, üç değerli metal iyonu iki değerli metal oksit çerçevesine dahil olur (Dumbre vd., 2016).



Şekil 4.10. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH yapılarına ait XRD kırınım örnekleri.

Şekil 4.11a'da, grafen oksit için XRD kırınım örneğinde $2\theta = 10.7^\circ$ de (001) gözlenen güçlü tepe noktası, tipik ana oksijen içeren yapıya karşılık gelir (Li vd., 2011; Safarpour vd., 2016). Hazırlanan $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ yapısının XRD kırınım örneği Şekil 4.11b'de gösterilmiştir. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ hidrotalsit benzeri fazın katmanlı yapısı, 13° , 18° ve 24° lik 2θ kırınım tepe noktaları ile temsil edilir. 30° ile 55° arasında gözlemlenen önemli tepe noktaları, kristal büyümesini göstermektedir. Ayrıca XRD kırınım örneği magnetit (*, Fe_3O_4) ve hematit (Δ , Fe_2O_3) oksit yapılarının varlığını göstermektedir.

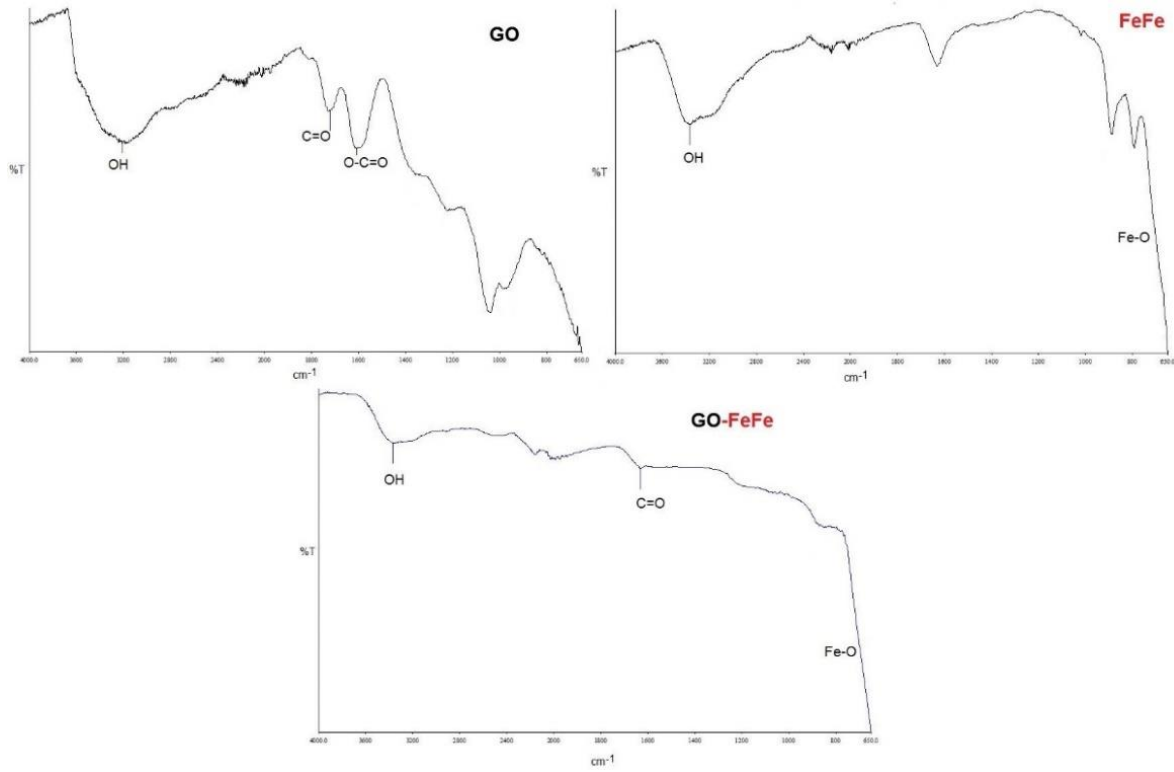
Grafen oksit (%10 a/a) eklenerek sentezlenen GO- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDH kompozitinin XRD örneğinde (Şekil 4.11c) bazı pik şiddetlerinin zayıfladığı ve GO karakteristik tepe noktasının ($2\theta = 10.7^\circ$) gözlenmediği görülmektedir.



Şekil 4.8. XRD örnekleri a) GO, b) Fe^{II}/Fe^{III} LDH ve c) GO- Fe^{II}/Fe^{III} LDH.

4.4.3. Katalizörlerin FTIR Analizleri

Grafen oksit, Fe^{II}/Fe^{III} LDH ve GO-Fe^{II}/Fe^{III} LDH kompozit yapılarının FT-IR spektrumları, Şekil 4.12'de gösterilmiştir. 3500 cm⁻¹ merkezli geniş güçlü absorpsiyon bandı, yüzey ve ara katman su moleküllerinin ve hidroksil gruplarının varlığına işaret eder (Wei vd., 2006). 1561 ve 1350 cm⁻¹ de gözlenen absorpsiyon bantları, sırasıyla C=O ve O-C=O titreşimlerine aittir. Fe^{II}/Fe^{III} LDH'nin FT-IR spektrumu için Fe-O, adsorbe edilmiş H₂O ve hidroksil grubu titreşim bantları sırasıyla 580, 1630 ve 3400 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır (Deng vd., 2013; Huang vd., 2015).



Şekil 4.12. a) GO, b) Fe^{II}Fe^{III} LDH ve c) GO- Fe^{II}Fe^{III} LDH yapılarının FTIR spektrumları.

4.5. Demir İyonu Analizleri

Hazırlanan Fe^{II}Fe^{III} ve GO-Fe^{II}Fe^{III} LDH heterojen katalizörleri ile gerçekleştirilen elektro-Fenton deneylerinde çözeltiye geçen demir iyonları derişimi spektrofotometrik olarak tayin edildi. Fe^{II}Fe^{III} katalizörü kullanılarak pH 3 de gerçekleştirilen EF işleminde 3 saat sonra çözeltiye geçen toplam demir iyonu 2 mg/L (0,04 mM) olarak tespit edildi. pH 5 de gerçekleştirilen Fe^{II}Fe^{III} ve GO-Fe^{II}Fe^{III} katalizörlerinin kullanıldığı 3 saat EF işlemi sonucu çözeltiye geçen demir iyonu kullanılan spektrofotometrik yöntemler ile tayin edilemedi (< 0,5 mg/L). Homojen EF yönteminde kullanılan 0,2 mM Fe iyonu ile karşılaştırıldığında bu hazırlanan LDH heterojen katalizörlerinin kullanılması ile daha az ikincil kirletici oluşturulduğu söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İnsan nüfusunun hızlı artışı ve sanayileşme sonucu çevre kirliliğinde büyük artış yaşanmaktadır. Çok değerli olan içilebilir su kaynakları hızla tükenirken, bunların etkili temizlenmesi ve tekrar kullanılabilirliği oldukça düşüktür. Gelişmiş ülkeler su geri kazanımı ve kullanımını arttırmaya yönelik çalışmalara desteklerini arttırmaktadır. Farmasötiklerin de içinde yer aldığı refrakter organik kirleticilerin gideriminin mevcut arıtım yöntemleri ile etkili gerçekleştirilemediği bu bileşiklerin yer üstü su kaynaklarının analizinde çıkması ile belirlenmektedir. Bu tip organik kirleticilerin oksidasyonunda daha etkili ileri oksidasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak bu yöntemlerin bazı sınırlamaları ve maliyeti nedeniyle geliştirilmeye veya biyolojik arıtım gibi yaygın arıtım yöntemleri ile kombine edilmeleri gerekmektedir.

Bu çalışmada $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ tabakalı çift hidroksitleri sentezlenerek pH 3 ve pH 5'te elektrokimyasal ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan elektro-Fenton yöntemi ile kloramfenikol (CAP) antibiyotığının oksidasyonunda test edilmiştir. Daha sonra $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ sentezi GO yüzeyinde gerçekleştirilerek kompozit yapının CAP oksidasyonunda etkinliği incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ve $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ tabakalı çift hidroksitleri pH 3'te pH 5'e göre daha etkili CAP oksidasyonu sağladığı belirlenmiştir. Bunun nedeni asidik koşullarda çözeltiye geçen metal iyonlarının heterojen Fenton katalizörü yanında homojen katalizör olarak davranarak daha fazla hidroksil radikali üretiminin gerçekleşmesidir. Çözelti pH değeri 5 olduğunda metal iyon salınımı olmadığı için mineralizasyon önemli derecede azalmaktadır.
- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizör dozajının 0,1 g/L'den 0,5 g/L ye çıkarılması 40 mg/L CAP çözeltisinin pH 5 de 60 dakika elektro-Fenton yöntemi ile bozunmasını %40'dan %70'e arttırmıştır. Katalizör miktarı ile Fenton ve Fenton benzeri tepkimelerle üretilen reaktif oksijen radikallerinin üretimi artmaktadır.
- Manyetik özelliğe sahip $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ tabakalı çift hidroksit katalizörünün kümeleşmesini engellemek için sentez sırasında GO ilave edilerek GO- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörü elde edilmiş ve pH 5 de etkinliği incelendiğinde $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörüne kıyasla CAP mineralizasyonunda daha etkili olduğu belirlenmiştir.
- Katalizör dozajı 1 g/L olduğunda GO- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörü ile 40 mg/L CAP bileşiğinin pH 5'de bozunması 60 dakikada %100'e ulaşmıştır. Kloramfenikolün başlangıç derişimi 10, 20 ve 40 mg/L olduğunda sırasıyla %78, %58 ve %54 mineralizasyona ulaşmıştır.

Homojen elektro-Fenton yönteminde ikincil bir kirlilik olan demir iyonu heterojen GO- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörü kılınılarak elimine edilebilir. Elektro-Fenton yöntemi için pH 3 de çalışma koşulu ortadan

kaldırılabilir ve manyetik özelliği nedeniyle katalizörün geri kazanımı ve kullanımı söz konusu olabilir. Bu çalışmada sentezlenen LDH katalizörleri arasında $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ katalizörünün pH 5 iken daha etkili olduğu görülmüştür. Bu katalizörün GO ile kompozit halde kullanımı etkinliği artırabilir.



KAYNAKLAR

Almansa, J. J., Coronado, E., Martí-Gastaldo, C., Ribera, A. (2008). “Magnetic properties of Ni^{II}Cr^{III} layered double hydroxide materials.” *European Journal Inorganic Chemistry*, Vol. 36, pp. 5642-5648.

Adachi-Pagano, M., Forano, C., Besse, J. P. (2003). “Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology.” *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 13, pp. 1988-1993.

Ahn, Y.-Y., Bae, H., Kim, H.-I., Kim, S.-H., Kim, J.-H., Lee, S.-G., Lee, J. (2019). “Surface-loaded metal nanoparticles for peroxymonosulfate activation: efficiency and mechanism reconnaissance.” *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 241, pp. 561–569.

Antonyraj, C. A., Koilraj, P., Srinivasan, K. (2012). *Determination of Layered Double Hydroxide: Methodologies, Characterization and Applications*. Chapter 4, Nova Science, United States.

Arana, J., Rendón, E.T., Rodríguez, J.M.D., Melián, J.A.H., Díaz, O.G., Pena, J.P. (2001). “Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR.” *Chemosphere* Vol. 44, pp. 1017–1023.

Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K. (2004). *Handbook of Layered Materials*, 1st edition, CRC Press, United States, p. 664.

Augugliaro, V., Camera-Roda, G., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Soria, J., Yurdakal, S. (2015). “Heterogeneous photocatalysis and photoelectrocatalysis: from unselective abatement of noxious species to selective production of high-value chemicals.” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, pp. 1968–1981.

Barhoumi, N., Oturan, N., Olvera-Vargas, H., Brillas, E., Gadri, A., Ammar, S., Oturan, M. A. (2016). “Pyrite as a sustainable catalyst in electro Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment.” *Water Research*, Vol. 94, pp. 52–61.

Benito, P., Herrero, M., Barriga, C., Labajos, F., Rives, V. (2008). “Microwave-assisted homogeneous precipitation of hydrotalcites by urea hydrolysis.” *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, pp. 5453-5463.

Bian, C., Ge, D., Wang, G., Dong, Y., Li, W., Zhu, N., Yuan, H. (2021). "Enhancement of waste activated sludge dewaterability by ultrasound-activated persulfate oxidation: operation condition, sludge properties, and mechanisms." *Chemosphere* Vol. 262, 128385.

Bompos, G., Petala, A., Frontistis, Z. (2021). "Recent trends in pharmaceuticals removal from water using electrochemical oxidation processes." *Environments*, Vol. 8, pp. 1-19.

Brahim, M. B., Abdelhédi, R., Samet, Y. (2014). "Oxidation of the insecticide dimethoate by Fenton and solar photo-Fenton processes using a lab-scale continuous flow reactor." *Desalination and Water Treatment*, Vol. 52, pp. 6784–6791.

Bravo-Suárez, J. J., Pérez-Mozo, E. A., Oyama, S. T. (2004). "Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach." *Quimica Nova*, Vol. 27, pp. 601-614.

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M. A. (2009). "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry." *Chemical Review*, Vol. 109, pp. 6570–6631

Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. (1991). "Hydrotalcite type anionic clays: Preparation, properties and applications." *Catalysis Today*, Vol. 11, pp. 173-301.

Cao, P., Quan, X., Zhao, K., Chen, S., Yu, H., Su, Y. (2020). "High-efficiency electrocatalysis of molecular oxygen toward hydroxyl radicals enabled by an atomically dispersed iron catalyst." *Environmental Science & Technology*, Vol. 54, pp. 12662–12672.

Capodaglio, A.G., Bojanowska-Czajka, A., Trojanowicz, M. (2018). "Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid." *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 25, pp. 27704–27723.

Carja, G., Chiriac, H., Lupu, N. (2007). "New magnetic organic-inorganic composites based on hydrotalcite-like anionic clays for drug delivery." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 311, pp. 26-30.

Carlino, S. (1997). "The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods." *Solid State Ionics*, Vol. 98, pp. 73-84.

Chacara, D., Pavlovic, I., Bruna, F., Ulibarri, M., Draoui, K., Barriga, C. (2010). *Applied Clay Science*, Vol. 50, pp. 292.

Chang, X., Meyer, M.T., Liu, X., Zhao, Q., Chen, H., Chen, J.-a, Qiu, Z., Yang, L., Cao, J., Shu, W. (2010). "Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China." *Environmental Pollution*, Vol. 158, pp. 1444–1450.

Chen, G., Qian, S., Tu, X., Wei, X., Zou, J., Leng, L., Luo, S. (2014). "Enhancement photocatalytic degradation of rhodamine B on nano Pt intercalated Zn–Ti layered double hydroxides." *Applied Surface Science*, Vol. 293, pp. 345-351.

Chen, W., Huang, D., Lai, C., Fu, Y., Chen, W., Ye, H., Yi, H., Li, B., Li, L., Qin, F., Qin, H., Qin, L. (2023). "Recent advances in application of heterogeneous electro- Fenton catalysts for degrading organic contaminants in water." *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 30, pp. 39431–39450.

Cheng, X., Huang, X., Wang, X., Sun, D. (2010). "Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxide from excess sludge liquor." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 177, pp. 516-523.

Choy, J. H., Choi, S. J., Oh, J. M., Park, T. (2007). "Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications." *Applied Clay Science*, Vol. 36, pp. 122-132.

Ciriaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M.J., Lopes, A. (2009). "Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes." *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 1464–1472.

Costantino, U., Nocchetti, M., Sisani, M., Vivani, R. (2009). "Recent progress in the synthesis and application of organically modified hydrotalcites." *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 224, pp. 273-281.

Costa, F. R., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Haeussler, L., Heinrich, G. (2008). "Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization." *Applied Clay Science*, Vol. 38, pp. 153-164.

De Martino, A., Iorio, M., Prenzler, P.D., Ryan, D., Obied, H.K., Arienzo, M. (2013). "Adsorption of phenols from olive oil waste waters on layered double hydroxide, hydroxyaluminium–iron-co-precipitate and hydroxyaluminium–iron–montmorillonite complex." *Applied Clay Science*, Vol. 80–81, pp. 154-161.

De Roy, A. (1998). "Lamellar double hydroxides." *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 311, p.173-193.

De Roy, A., Forano, C., Besse, J. (2001). *Layered double hydroxide: Present and future*. (Rives, V Editor). Nova Science, New York, p.1.

Del Hoyo, C. (2007). "Layered double hydroxide and human health: An overview." *Applied Clay Science*, Vol. 36, pp. 103-121.

Deng, J., Shao, Y.S., Gao, N.Y., Tan, C.Q., Zhou, S.Q., Hu, X.H. (2013). "CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 262, pp. 836–844.

Deng, F., Li, S., Zhou, M., Zhu, Y., Qiu, S., Li, K., Ma, F., Jiang, J. (2019). "A biochar modified nickel-foam cathode with iron-foam catalyst in electro-Fenton for sulfamerazine degradation." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 256, 117796.

Deng, H. (2020). "Ozonation mechanism of carbamazepine and ketoprofen in RO concentrate from municipal wastewater treatment: Kinetic regimes, removal efficiency and matrix effect." *Science of the Total Environment*, Vol. 717, 137150.

Duan, X., Evans, D. G. (2006). "Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine." *Chemical Communication*, Vol 5, pp. 485-496.

Dumbre, D., Choudhary, V.R., Selvakannan, P.R. (2016). "Cu-Fe layered double hydroxide derived mixed metal oxide: Environmentally benign catalyst for Ullman coupling of aryl halides." *Polyhedron*, Vol. 120, 180-184.

El Gaini, L., Lakraimi, M., Sebbar, E., Meghea, A., Bakasse, M. (2009). "Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃-calcined layered hdroxides." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, pp. 627-632.

El Kateb, M., Trelu, C., Darwich, A., Rivallin, M., Bechelany, M., Nagarajan, S., Lacour, S., Bellakhal, N., Lesage, G., Heran, M., Cretin, M. (2019). "Electrochemical advanced oxidation processes using

novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates.” *Water Research*, Vol. 162, pp. 446–455.

Extremera, R., Pavlovic, I., Pérez, M., Barriga, C. (2012). “Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye.” *Chemical Engineering Journal*, Vol. 213, pp. 392-400.

Feitknecht W. (1942). “Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen.” *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 25, pp. 555-569.

Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V. (2005). “Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton’s reagent process.” *Chemosphere* Vol. 59, pp. 1427–1437.

Forano, C., Costantino, U., Prévot, V., Gueho, C. T. (2012). Layered double hydroxides (LDH). *Handbook of Clay Science*. Vol. 5. Chapter 14.1, (Bergaya, F., Lagaly, G. Editors), Elsevier, Amsterdam pp. 745-782.

Fryda, M., Matthée, T., Mulcahy, S., Höfer, M., Schäfer, L., Tröster, I. (2003). “Applications of DIACHEM electrodes in electrolytic water treatment.” *Electrochem Society Interface*, Vol. 12, pp. 40–44

Gallardo-Altamirano, M., Maza-Márquez, P., Herrera, J.M.P., Rodelas, B., Osorio, F., Pozo, C. (2018). “Removal of anti-inflammatory/analgesic pharmaceuticals from urban wastewater in a pilot-scale A2O system: Linking performance and microbial population dynamics to operating variables.” *Science of the Total Environment*, Vol. 643, pp. 1481–1492.

Ganiyu, S.O., de Araújo, M.J.G, de Araújo Costa, E.C.T., Santos, J.E.L., dos Santos, E.V., Martínez-Huitle, C.A., Pergher, S.B.C. (2021a). “Design of highly efficient porous carbon foam cathode for electro-Fenton degradation of antimicrobial sulfanilamide.” *Applied Catalyst B: Environmental*, Vol. 283, 11965.

Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., Oturan, M.A. (2021b). “Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms.” *Current Opinion in Electrochemistry*, Vol. 27, 100678.

Gao, L., Shi, Y., Li, W., Liu, J., Cai, Y., (2012). "Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China." *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 14, pp. 1248–1255.

Gao, G., Zhang, Q., Hao, Z., Vecitis, C.D. (2015). "Carbon nanotube membrane stack for flow-through sequential regenerative electro-Fenton." *Environmental Science & Technology*, Vol. 49, pp. 2375–2383

Gao, Y., Zhang, Z., Wu, J., Yi, X., Zheng, A., Umar, A., O'Hare, D., Wang, Q. (2013). "Comprehensive investigation of CO₂ adsorption on Mg-Al-CO₃ LDH-derived mixed metal oxides." *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 12782-12790.

Gao, W., Alemany, L.B., Ci, L., Ajayan, P.M. (2009). "New insights into the structure and reduction of graphite oxide." *Nature Chemistry*, Vol. 1, pp. 403–408.

Garcia-Segura, S., Brillas, E. (2017). "Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* Vol. 31, pp. 1–35.

Gaya, U.I., Abdullah, A.H. (2008). "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 9, pp. 1–12.

Geçgel, C., Görmez, Ö., Gözmen, B., Turabik, M., Kalderis, D. (2022). "A dual purpose aluminum-based metal organic framework for the removal of chloramphenicol from wastewater." *Chemosphere*, Vol. 308, 136411.

Ghasemi, M., Khataee, A., Gholami, P., Soltani, R.D.C. (2019). "Template-free microspheres decorated with Cu-Fe-NLDH for catalytic removal of gentamicin in heterogeneous electro-Fenton process." *Journal of Environmental Management*, Vol. 248, 109236.

Giannakis, S., Lin, K.Y.A., Ghanbari, F. (2021). "A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs)." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 406, 127083.

Goyal, D., Durga, G., Mishra, A. (2013). Chapter 7. Nanomaterials for water remediation. In: *Green materials for sustainable water remediation and treatment*. The Royal Society of Chemistry, pp 135–154.

Görmez, F., Görmez, Ö., Gözmen, B., Kalderis, D. (2019). "Degradation of chloramphenicol and metronidazole by electro-Fenton process using graphene oxide-Fe₃O₄ as heterogeneous catalyst." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7, 102990.

Görmez, F., Görmez, Ö., Yabalak, E., Gözmen, B. (2020). "Application of the central composite design to mineralization of olive mill wastewater by the electro/FeII/persulfate oxidation method." *SN Applied Science*, Vol. 2, pp. 178-188.

Görmez, Ö., Görmez, F., Gözmen, B. (2021). "Comparison of the heterogeneous GO-FePO₄/electro-Fenton against the homogenous Fe(II) ion and Fe(III)-oxalate complex/electro-Fenton for the degradation of metrinidazole.", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 43, 102265.

Görmez, Ö., Saçlı, B., Çağlayan, U., Kalderis, D., Gözmen, B. (2022). "Hydrothermal synthesis of siderite and application as catalyst in the electro-Fenton oxidation of p-benzoquinone." *Molecules*, Vol. 27, 8056.

Guo, X., Zhang, F., Evans, D. G., Duan, X. (2010). "Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications." *Chemical Communications*, Vol. 46, 5197.

Hadnadjev-Kostic, M. S., Vulic, T., Marinkovic-Neducin, R. (2014). "Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO₂-Zn-Al LDH based photocatalysts." *Advanced Powder Technology*, Vol. 25, pp. 1624-1633.

Han, Y., Liu, Z. H., Yang, Z., Wang, Z., Tang, X., Wang, T., Fan, L., Ooi, K. (2007). "Preparation of Ni²⁺-Fe³⁺ layered double hydroxide material with high crystallinity and well-defined hexagonal shapes." *Chemistry of Materials*, Vol. 20, pp. 360-363.

Hasan, Z., Jhung, S.H. (2015). "Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 283, pp. 329-339.

Hashim, N., Sharif, S. N., Hussein, M. Z., Isa, I. M., Kamari, A., Mohamed, A., Ali, N. M., Bakar, S. A., Mamat, M. (2017). "Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review." *Materials Research Innovations*, Vol. 21, pp. 129-145.

He, Y., Huang, W., Chen, R., Zhang, W., Lin, H., Li, H. (2015). "Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: mechanism, kinetics and utilization rate." *Separation and Purification Technology*, Vol. 156, pp. 124–131.

Hmani, E., Chaabane Elaoud, S., Samet, Y., Abdelhédi, R. (2009). "Electrochemical degradation of waters containing o-Toluidine on PbO₂ and BDD anodes." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, pp. 928–933.

Hu, P., Long, M. (2016). "Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 181, pp. 103–117.

Hu, Z., Shi, Y., Cai, Y. (2011). "Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China." *Chemosphere*, Vol. 84, pp. 1630–1635.

Hu, J., Wang, S., Yu, J., Nie, W., Sun, J., Wang, S. (2021). "Duet Fe₃C and FeN_x sites for H₂O₂ generation and activation toward enhanced electro-Fenton performance in wastewater treatment." *Environmental Science & Technology*, Vol. 55, pp. 1260–1269.

Huang, S., Xu, Y., Xie, M., Xu, H., He, M., Xia, J., Huang, L., Li, H. (2015). "Synthesis of magnetic CoFe₂O₄/g-C₃N₄ composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 478, pp. 71–80.

Huang, B., Qi, C., Yang, Z., Guo, Q., Chen, W., Zeng, G., Lei, C. (2017). "Pd/Fe₃O₄ nanocatalysts for highly effective and simultaneous removal of humic acids and Cr(VI) by electro-Fenton with H₂O₂ in situ electro-generated on the catalyst surface." *Journal of Catalysis*, Vol. 352, pp. 337–350.

Israëli, Y., Taviot-Guého, C., Besse, J. P., Morel, J. P., Morel Desrosiers, N. (2000). "Thermodynamics of anion Exchange on a chloride-intercalated zinc-aluminum layered double hydroxide: A microcalorimetric study." *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, Vol. 5, pp. 791-796.

Ji-Feng, Y., Guang-Guo, Y., Jian-Liang, Z., Ran, T., Hao-Chang, S., You-Sheng, L. (2011). "Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China." *Journal of Environmental Science and Health, Part. B*, Vol. 46, pp. 272–280.

Kalantary, R.R., Farzadkia, M., Kermani, M., Rahmatinia, M. (2018). "Heterogeneous electro-Fenton process by Nano-Fe₃O₄ for catalytic degradation of amoxicillin: process optimization using response surface methodology." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, pp. 4644–4652.

Kang, Y.W., Hwang, K.Y.(2000). “Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process.” *Water Research*, Vol. 34, pp. 2786–2790.

Keyikoğlu, R., Khataee, A., Orooji, Y., Kobya, M. (2022). “Synergistic effect of Fe and Co metals for the enhanced activation of hydrogen peroxide in the heterogeneous electro-Fenton process by Co-doped ZnFe layered double hydroxide.” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 10., 108875.

Kharel, S., Stapf, M., Miehe, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Sehlén, R., Bregendahl, J., Bester, K. (2021). “Removal of pharmaceutical metabolites in wastewater ozonation including their fate in different post-treatments.” *Science of the Total Environment*, Vol. 759, 143989.

Kovanda F, Koloušek D, Cílová Z, Hulínský V. (2005). “Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions.” *Applied Clay Science*, Vol. 28, pp. 101-109.

Kulaksız, E., Kayan, B., Gözmen, B., Kalderis, D., Oturan, N., Oturan, M.A. (2022). “Comparative degradation of 5-fluorouracil in aqueous solution by using H₂O₂ modified subcritical water, photocatalytic oxidation and electro-Fenton processes.” *Environmental Research*, Vol. 204. 111898.

Lai, C., Xu, F., Zhang, M., Li, B., Liu, S., Yi, H., Li, L., Qin, L., Liu, X., Fu, Y., An, N., Yang, H., Huo, X., Yang, X., Yan, H. (2021). “Facile synthesis of CeO₂/carbonate doped Bi₂O₂CO₃ Z-scheme heterojunction for improved visible-light photocatalytic performance: photodegradation of tetracycline and photocatalytic mechanism.” *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 588, pp.283–294.

Lee, J., Von Gunten, U., Kim, J.H. (2020). “Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks.” *Environmental Science & Technology*, Vol. 54, pp. 3064–3081.

Leroux, F., Adachi-Pagano, M., Intissar, M., Chauvière, S., Forano, C., Besse, J. P. (2001). “Delamination and restacking of layered double hydroxides.” *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 11, pp. 105-112.

Li, S., Bai, H., Wang, J., Jing, X., Liu, Q., Zhang, M., Chen, R., Liu, L., Jiao, C. (2012). “In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal.” *Chemical Engineering Journal*, Vol. 193, pp. 372-380.

Li, N., Liu, G., Zhen, C., Li, F., Zhang, L., Cheng, H.-M. (2011). "Battery performance and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanospheres/graphene composites by template-free self-assembly." *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, pp. 1717–1722.

Li, Y., Zhang, S., Han, Y., Cheng, S., Hu, W., Han, J., Li, Y. (2019). "Heterogeneous electrocatalytic degradation of ciprofloxacin by ternary Ce₃ZrFe₄O_{14-x}/CF composite cathode." *Catalysis Today*, Vol. 327, pp. 116–125.

Li, D., Zheng, T., Liu, Y., Hou, D., Yao, K.K., Zhang, W., Song, H., He, H., Shi, W., Wang, L., Ma, J. (2020). "A novel Electro-Fenton process characterized by aeration from inside a graphite felt electrode with enhanced electrogeneration of H₂O₂ and cycle of Fe⁽³⁺⁾/Fe⁽²⁺⁾." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 396, 122591.

Ling, F., Fang, L., Lu, Y., Gao, J., Wu, F., Zhou, M., Hu, B. (2016). "A novel CoFe layered double hydroxides adsorbent: high adsorption amount for methyl orange dye and fast removal Cr(VI)." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 234, pp. 230-238.

Liu, Z., Ma, R., Osada, M., Iyi, N., Ebina, Y., Takada, K., Sasaki, T. (2006). "Synthesis, anion Exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies." *Journal of American Chemical Society*, Vol. 128, pp. 4872-4880.

Liu, J.C., Bai, H.W., Wang, Y.J., Liu, Z.Y., Zhang, X.W., Sun, D.D. (2010). "Self-assembling TiO₂ nanorods on large graphene oxide sheets at a two-phase interface and their antirecombination in photocatalytic applications." *Advanced Functional Materials*, Vol. 20, pp. 4175–4181.

Liu, G.-H., Ye, Z., Tong, K., Zhang, Y.-H. (2013). "Biotreatment of heavy oil wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket and immobilized biological aerated filter in a pilot-scale test." *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 72, pp. 48–53.

Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Shan, D., Wu, Y., Bai, L., Wang, B. (2021a). "Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review." *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 42, 102122.

Liu, M., Feng, Z., Luan, X., Chu, W., Zhao, H., Zhao, G. (2021b). "Accelerated Fe(2+) regeneration in an effective electro-Fenton process by boosting internal electron transfer to a nitrogen-conjugated Fe(III) complex." *Environmental Science and Technology*, Vol. 55, pp. 6042–6051.

Martínez-Huitle, C.A., Ferro, S. (2006). "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes." *Chemical Society Review*, Vol. 12, pp. 1324–1340.

Mengelizadeh, N., Mohseni, E., Dehghani, M.H., (2021). "Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by GO-CoFe₂O₄ for degradation of reactive black 5 from aqueous solutions: optimization, mechanism, degradation intermediates and toxicity." *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 327, 114838.

Mishra, G., Dash, B., Pandey, S. (2018). "Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials." *Applied Clay Science*, Vol. 153, pp. 172-186.

Milanovic N. (2016). Synthesis, structural and magnetic properties of layered double hydroxiides, Msc Thesis, University of Oslo, Norveç.

Motlagh, P.Y., Khataee, A., Rad, T.S., Hassani, A., Joo, S.W. (2019). "Fabrication of ZnFe-layered double hydroxides with graphene oxide for efficient visible light photocatalytic performance." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 101, pp. 186–203.

Mu, Y., Huang, C., Li, H., Chen, L., Zhang, D., Yang, Z. (2019). "Electrochemical degradation of ciprofloxacin with a Sb-doped SnO₂ electrode: performance, influencing factors and degradation pathways." *RSC Advances*, Vol. 9, pp. 29796–29804.

Murgolo, S., Franz, S., Arab, H., Bestetti, M., Falletta, E., Mascolo, G. (2019). "Degradation of emerging organic pollutants in wastewater effluents by electrochemical photocatalysis on nanostructured TiO₂ meshes." *Water Research*, Vol. 164, 114920.

Nalawade, P., Aware, B., Kadam, V., Hirlekar, R.S. (2009). "Layered double hydroxides: A review." *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 68, pp. 267-272.

Nidheesh, P.V., Gandhimathi. R. (2012). "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview." *Desalination* Vol. 299, pp. 1-15.

Ogawa, M., Asai, S. (2000)." Hydrothermal synthesis of layered double hydroxide– deoxycholate intercalation compounds." *Chemistry of Materials*, Vol. 12, pp. 3253-3255.

Ogawa, M., Kaiho, H. (2002). "Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles." *Langmuir*, Vol. 18, pp. 4240-4242.

Pan, X., Yan, L., Qu, R., Wang, Z. (2018). "Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light." *Chemosphere* vol. 196, pp. 95–104.

Panizza, M., Cerisola, G. (2009). "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants." *Chemical Reviews*, Vol. 109, pp. 6541–6569.

Prinetto, F., Ghiotti G, Graffin P, Tichit D. (2000). "Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 39, pp. 229-247.

Prevot, V., Forano, C., Besse, J.P. (2005). "Hydrolysis in polyol: new route for hybrid-layered double hydroxides preparation." *Chemistry of Materials*, Vol. 17, pp. 6695-6701.

Rajamathi M, Thomas G S, Kamath P V. (2001). "The many ways of making anionic clays." *Journal of Chemical Sciences*, Vol. 113, pp. 671-680.

Ramesha, G.K, Kumara, A.V., Muralidhara, H.B., Sampath, S. (2011). "Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes.", *Journal of colloid and Interface Science*, Vol 361, pp. 270-277.

Ramirez, J.H., Costa, C.A., Madeira, L.M., Mata, G., Vicente, M.A., Rojas Cervantes, M.L., López-Peinado, A.J., Martín-Aranda, R.M. (2007). "Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 71, pp. 44–56.

Reda, S. (2010). "Synthesis of ZnO and Fe₂O₃ nanoparticles by sol–gel method and their application in dye-sensitized solar cells." *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 13, pp. 417–425.

Ribeiro, A.R., Sures, B., Schmidt, T.C. (2018). "Cephalosporin antibiotics in the aquatic environment: a critical review of occurrence, fate, ecotoxicity and removal technologies." *Environmental Pollution*, Vol. 241, pp. 1153–1166.

Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., García, M.F., Prados-Joya, G., Perez, R.O. (2013). "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review." *Chemosphere* Vol. 93, pp. 1268–1287.

Qian, S., Yan, L., Mingyue, L., Muhammad, A., Min, L., Hongjie, W., Anyi, H., ChangPing, Y. (2016). "PPCPs in Jiulong River estuary (China): Spatiotemporal distributions, fate, and their use as chemical markers of wastewater." *Chemosphere* Vol. 150, pp. 596–604.

Safarpour, M., Vatanpour, V., Khataee, A. (2016). "Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance." *Desalination*, Vol. 393, pp. 65–78.

Saien, J., Seyyedani, S. (2019). "High performance homogeneous photo-activated persulfate for nicotinic acid removal, intensified with copper ions and ultrasonic waves." *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 131, pp. 300–306.

Saifullah, B., Hussein, M. Z. B. (2015). "Inorganic nanolayers: structure, preparation, and biomedical applications." *International Journal of Nanomedicine*, Vol. 10, pp. 5609-5633.

Samet, Y., Agengui, L., Abdelhédi, R. (2010). "Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 161, pp. 167–172.

Sanga, B., Kharel, M.K. (2022). *Chloramphenicol, Reference Module in Biomedical Sciences*, 2022, Elsevier.

Scholar, E. (2007). *Chloramphenicol*, Editor(s): S.J. Enna, David B. Bylund, *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, Elsevier, p. 1-7.

Seftel, E.M., Popovici, E., Mertens, M., De Witte, K., Van Tendeloo, G., Cool, P., Vansant, E.F. (2008). "Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 113, pp. 296–304.

Shandilya, P., Mittal, D., Soni, M., Raizada, P., Lim, J-H., Jeong, D.Y. (2018). "Islanding of EuVO₄ on high-dispersed fluorine doped few layered graphene sheets for efficient photocatalytic mineralization of phenolic compounds and bacterial disinfection." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 93, pp. 528–542.

Sharma, S. K., Kushwaha, P. K., Srivastava, V. K., Bhatt, S. D., Jasra, R. V. (2007). "Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.46: 4856-4865.

Silva, M.T.A., Nouli, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D. (2007). "Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂ assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 73, pp. 11–22.

Sirés, I., Brillas, E. (2012). "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review." *Environment International*, Vol. 40, pp. 212–229.

Sun, J.H., Sun, S.P., Fan, M.H., Guo, H.Q., Qiao, L.P., Sun, R.X. (2007). "A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, pp. 172–177.

Sun, Y., Sun, P., Guo, W. (2021). "Fluorescent probes for iron, heme, and related enzymes." *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 429, 213645.

Tang, Q., An, X., Zhou, J., Lan, H., Liu, H., Qu, J. (2020). "One-step exfoliation of polymeric C₃N₄ by atmospheric oxygen doping for photocatalytic persulfate activation." *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 579, pp. 455–462.

Taoufik, N., Boumya, W., Achak, M., Sillanpää, M., Barka, N. (2021). "Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals." *Journal of Environmental Management*, Vol. 288, 112404.

Tichit, D., Lorret, O., Coq, B., Prinetto, F., Ghiotti, G. (2005). "Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol–gel method." *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 80, pp. 213-220.

Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R. (2003). "Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters." *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, pp. 1061–1068.

Tokumoto, M. S., Pulcinelli, S. H., Santilli, C V, Briois, V. (2003). "Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route." *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, pp. 568-574.

Tonelli, D., Gualandi, I., Musella, E., Scavetta, E. (2021). "Synthesis and characterization of layered double hydroxides as materials for electrocatalytic applications." *Nanomaterials*, Vol. 11, 725.

Trolard, F., Bourrié, G. (2012). Fougérite a Natural Layered Double Hydroxide in Gley Soil: Habitus, Structure, and Some Properties. In: *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application* (Eds. Marta Valášková), pp. 171-188.

Tronto, J., Crepaldi, E. L., Pavan, P. C., Cipriano De Paula, C., Valim, J. B. (2001). "Organic Anions of Pharmaceutical Interest Intercalated in Magnesium Aluminum LDHs by Two Different Methods." *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 356, pp. 227-237.

Wang, C., Ma, K., Wu, T., Ye, M., Tan, P., Yan, K., (2016a). "Electrochemical mineralization pathway of quinoline by boron-doped diamond anodes." *Chemosphere*, Vol. 149, pp. 219-223.

Wang, J., You, J., Li, Z., Yang, P., Jing, X., Zhang, M. (2008). "Preparation and characteraction of new magnetic Co-Al HTLc/Fe₃O₄ solid base." *Nanoscale Research Letters*, Vol. 3, pp. 338-342.

Wang, J., Zheng, T., Liu, H., Wang, G., Zhang, Y., Cai, C. (2020). "Direct and indirect electrochemical oxidation of ethanethiol on grey cast iron anode in alkaline solution." *Electrochimica Acta*, Vol. 356, 136706.

Wang, J. D., Serrette, G., Tian, Y., Clearfield, A. (1995). "Synthetic and catalytic studies of inorganically pillared and organically pillared layered double hydroxides." *Applied Clay Science*, Vol. 10, pp. 103-115.

Wang, Y., Shen, C., Zhang, M., Zhang, B.-T., Yu, Y.-G. (2016b). "The electrochemical degradation of ciprofloxacin using a SnO₂-Sb/Ti anode: Influencing factors, reaction pathways and energy demand." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 296, pp. 79-89.

Wang, W. (2017). "Graphene oxide supported titanium dioxide & ferroferric oxide hybrid, a magnetically separable photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for tetracycline hydrochloride degradation." *RSC Advances*, Vol. 34, pp. 21287-21297.

Wang, S. L., Liu, C. H., Wang, M. K., Chuang, Y. H., Chiang, P. N. (2009). "Arsenate adsorption by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio." *Applied Clay Science*, Vol. 43, pp. 79-85.

Wang, Y., Chang, M., Pan, Y., Zhang, K., Lyu, L., Wang, M., Zhu, T. (2019). "Performance analysis and optimization of ammonium removal in a new biological folded non-aerated filter reactor." *Science of Total Environment*, Vol. 688, pp. 505–512.

Wei, M., Xu, X., He, J., Yuan, Q., Rao, G., Evans, D.G., Pu, M., Yang, L. (2006). "Preparation and thermal decomposition studies of l-tyrosine intercalated MgAl, NiAl and ZnAl layered double hydroxides." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 67, pp. 1469–1476.

Wei, R., Ge, F., Huang, S., Chen, M., Wang, R. (2011). "Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China." *Chemosphere*, Vol. 82, pp. 1408–1414.

Why Water Is Important to Life - Owlcation, <https://owlcation.com/stem/The-importance-of-water-to-Life> / [Accessed 06 June 2023].

Wu, W., Zhu, S., Huang, X., Wei, W., Ni, B.-J. (2021). "Mechanisms of persulfate activation on biochar derived from two different sludges: dominance of their intrinsic compositions." *Journal of Hazardous Materials*, vol. 408, 124454.

Vaccari, A. (1998). "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays." *Catalysis Today*, Vol. 41, pp. 53-71.

Valente, J. S., Lima, E., Toledo-Antonio, J. A., Cortes-Jacome, M. A., Lartundo-Rojas, L., Montiel, R., Prince, J. (2010). "Comprehending the thermal decomposition and reconstruction process of sol– gel MgAl layered double hydroxides." *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, pp. 2089-2099.

Yang, L., Yao, G. (2020). "A modified spectrophotometric method for the determination of ferrous ion during the Fenton process." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 102, pp. 3194-3206.

Yang, Y., Fu, J., Peng, H., Hou, L., Liu, M., Zhou, J.L. (2011). "Occurrence and phase distribution of selected pharmaceuticals in the Yangtze Estuary and its coastal zone." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 190, pp. 588–596.

Yao, J.J., Gao, N.Y., Li, C., Li, L., Xu, B. (2010). "Mechanism and kinetics of parathion degradation under ultrasonic irradiation." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 175, pp. 138–145.

Ye, Z., Padilla, J.A., Xuriguera, E., Beltran, J.L., Alcaide, F., Brillas, E., Sires, 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*, Vol. 54, pp. 4664–4674.

Yi, L., Lin, X., Michal, R., Yuqiu, W., Hao, Z., J, A.P.J. (2011). "Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China." *Environmental Science & Technology*, Vol. 45, pp. 1827–1833.

You, Y., Zhao, H., Vance, G. F. (2002). "Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide." *Applied Clay Science*, Vol. 21, pp. 217–226.

Yu, T., Breslin, C.B. (2020). "Graphene-modified composites and electrodes and their potential applications in the electro-Fenton process." *Materials*, Vol. 13, pp. 2254.

Yu, H., Wu, H., Pan, S., Yang, Z., Su, X., Zhang, F. (2012). "A novel deep UV nonlinear optical crystal Ba₃B₆O₁₁F₂, with a new fundamental building block, B₆O₁₄ group." *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, pp. 9665–9670.

Yu, M., Dong, H., Liu, K., Zheng, Y., Hofmann, M.R., Liu, W. (2021). "Porous carbon monoliths for electrochemical removal of aqueous herbicides by "one-stop" catalysis of oxygen reduction and H₂O₂ activation." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 414, 125592.

Yuan, X., Li, W. (2017). "Graphitic-C₃N₄ modified ZnAl-layered double hydroxides for enhanced photocatalytic removal of organic dye." *Applied Clay Science*, Vol. 138, pp. 107–113.

Yun, S. K., Pinnavaia, T. J. (1995). "Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxide." *Chemistry of Materials*, Vol. 7, pp. 348–354.

Zhang, K., Sun, D., Ma, C., Wang, G., Dong, X., Zhang, X. (2020). "Activation of peroxymonosulfate by CoFe_2O_4 loaded on metal-organic framework for the degradation of organic dye." *Chemosphere*, Vol. 241, 125021.

Zhang, J., Zhou, Y., Yao, B., Yang, J., Zhi, D. (2021). "Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 418, 126313.

Zhang, L. H., Li, F., Evans, D. G., Duan, X. (2010). "Cu-Zn-(Mn)-(Fe)-Al layered double hydroxides and their mixed metal oxides: physicochemical and catalytic properties in wet hydrogen peroxide oxidation of phenol." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, pp. 5959–5968.

Zhang, C., Zhou, M., Ren, G., Yu, X., Ma, L., Yang, J., Yu, F. (2015). "Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: influence factors, mechanism and degradation pathway." *Water Research*, Vol. 70, pp. 414–424.

Zhang, M., Lai, C., Li, B., Xu, F., Huang, D., Liu, S., Qin, L., Liu, X., Yi, H., Fu, Y., Li, L., An, N., Chen, L. (2021). "Insightful understanding of charge carrier transfer in 2D/2D heterojunction photocatalyst: Ni-Co layered double hydroxides deposited on ornamental g-C₃N₄ ultrathin nanosheet with boosted molecular oxygen activation." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 422, 130120.

Zhao, G., Shen, S., Li, M., Wu, M., Cao, T., Li, D. (2008). "The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes." *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 1407–1413.

Zhao, H., Wang, Y., Wang, Y., Cao, T., Zhao, G. (2012). "Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ /activated carbon aerogel cathode: high activity, wide pH range and catalytic mechanism." *Applied Catalyst B: Environmental*, Vol. 125, pp. 120–127.

Zhong, P., Yu, Q., Zhao, J., Xu, S., Qiu, X., Chen, J. (2019). "Degradation of bisphenol A by Fe-Al layered double hydroxides: A new synergy of homo- and heterogeneous Fenton systems." *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 552, pp. 122–133.

Zhou, D., Xue, L.-P., Wang, N. (2019). "Three-Dimensional porous CoFe_2O_4 /graphene composite for highly stable sodium-ion batteries." *ChemElectroChem*, Vol. 6, pp. 1552–1557.

Zhou, X., Xu, D., Chen, Y., Hu, Y. (2020). “Enhanced degradation of triclosan in heterogeneous E-Fenton process with MOF-derived hierarchical Mn/Fe@PC modified cathode.” Chemical Engineering Journal, Vol. 384, 123324.



