

Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Persülfat Aktivasyonu için Aktif Karbon Destekli Demir ve Kobalt Bazlı Katalizör Sentezi ve Eritromisin Degradasyonu için Uygulaması

Hatice ERDEM¹ , Mehmet ERDEM^{2*} 

Öz

Kalıcı organik kirleticilerin sucul ortamlardan ileri oksidasyon yöntemleriyle giderimi için etkili, ekonomik ve çevre dostu heterojen katalizörlerin geliştirilmesi son zamanlarda oldukça önem kazanmıştır. Bu çalışmada, aktif karbon (AC) destekli demir (CP-Fe) ve kobalt (CP-Co) bazlı katalizörler kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler FTIR, FESEM, EDX-haritalama, XRD, pH_{pzc} , Boehm titrasyonu ve BET yüzey alanı teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. AC destekli CP-Fe ve CP-Co katalizörlerin spesifik yüzey alanlarının sırasıyla 396.42 ve 441.76 m^2/g olduğu ve her iki katalizörün de mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Demir ve kobaltın AC yüzeyine homojen bir şekilde yayılmış olduğu, demirin manyetit (Fe_3O_4) ve kobaltın ise amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri, persülfat aktivasyonu ile eritromisin (ERY) degradasyonunda test edilmiştir. CP-Fe katalizör varlığında ERY 60 dk'da %96 oranında degrede olurken, CP-Co katalizör varlığında 30 dk içinde tamamen degrede olmuştur. Her iki katalizörün de adsorpsiyon ve degradasyonun birlikte sinerjik etkisiyle ERY'yi parçalamada ve gidermede yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Destek materyali, Katalizör sentezi, İleri oksidasyon, Bozunma, Kalıcı organik kirletici.

Synthesis of Activated Carbon-Supported Iron and Cobalt Based Catalysts by Chemical Precipitation Route for Persulfate Activation and Its Application for Erythromycin Degradation

Abstract

The development of efficient, economical and environmentally friendly heterogeneous catalysts for the removal of persistent organic pollutants from aquatic environments has recently become important. In this study, the activated carbon (AC) supported iron (CP-Fe) and cobalt (CP-Co) based catalysts were successfully prepared by the chemical precipitation method. The prepared catalysts were characterized using FTIR, FESEM, EDX-mapping, XRD, pH_{pzc} , Boehm titration and BET surface area. It was determined that the specific surface areas of CP-Fe and CP-Co catalysts were 396.42 and 441.76 m^2/g , respectively, and both catalysts had a mesoporous structure. SEM-EDX and XRD analysis showed that the iron and cobalt were uniformly dispersed on the AC support surface and iron in the structure was in the form of magnetite (Fe_3O_4) and the cobalt was in the amorphous form. The catalytic activities of the catalysts were evaluated for degradation of erythromycin (ERY) by persulfate activation. While 96% of ERY was decomposed for 60 min in the presence of CP-Fe catalyst, it was completely decomposed within 30 min in the presence of CP-Co catalyst. It was determined that both catalysts showed high catalytic activity for ERY removal with the synergistic effect of adsorption and degradation.

Keywords: Activated carbon, Supporting material, Catalyst synthesis, Advanced oxidation, Degradation, Persistent organic pollutant.

¹Muş Alparslan Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 49250, Muş, Türkiye, h.erdem@alparslan.edu.tr

²Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara, Türkiye, merdem@hacettepe.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-7666-8301>

²<https://orcid.org/0000-0002-3544-7203>

1. Giriş

Antropojenik faaliyetlerin bir sonucu olarak; çoğunluğu farmasötik bileşikler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonlar, pestisitler, boyar maddeler, alev geciktiriciler gibi birçok endüstriyel kimyasaldan oluşan kirleticiler sucul sistemlerde önemli çevre kirliliğine neden olmaktadır (He ve ark., 2022; Li ve ark., 2022). Yüksek toksisite, düşük biyobozunurluk ve kararlı fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle bu kirleticiler kalıcı veya refrakter organik kirleticiler olarak adlandırılmakta, bunların giderimi için dizayn edilmemiş olan mevcut atıksu arıtma tesislerinde arıtılmadığından çıkış sularıyla birlikte başta yüzey suları olmak üzere, yeraltı suları ve hatta içme sularına kadar karışabilmektedir (Kolpin ve ark., 2002; Snyder, 2008; Benotti ve ark., 2009; Huerta-Fontela ve ark., 2011; Loos ve ark., 2007). Bu nedenle, bu tür organik kirleticilerin giderilmesi için çevre dostu ve etkili arıtım tekniklerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Refrakter organik kirleticilerin giderilmesinde ileri oksidasyon prosesleri (İOP) en etkin metot olarak uygulanmaktadır. Yüksek etkinlikleri, çevre dostu olmaları, ekonomik açıdan uygunlukları ve mineralizasyon potansiyellerinin yüksekliğine rağmen İOP'lar üzerinde hala yaygın araştırmaların yapıldığı bir arıtma prosesidir (Hassani ve ark., 2020). Son yıllarda, sülfat radikali-bazlı İOP'ler (SR-İOP) klasik hidroksil radikali-bazlı İOP'lerden (HR-İOP) daha etkili ve gelecek vaat eden teknolojiler olarak kabul edilmiştir. SR-İOP'lerde organikler kirleticileri CO₂, H₂O ve diğer ürünlere indirgemek için hidroksil radikali (\bullet OH), sülfat radikali (SO₄⁻), süperoksit anyonu (O₂⁻) ve singlet oksijen (¹O₂) dahil olmak üzere çok çeşitli oksidatif reaktif türler üretilir. HR-İOP'ler ile karşılaştırıldığında, SR-İOP'lerin daha geniş bir pH aralığında (2-8) uygulanabilmeleri, daha yüksek redoks potansiyeli (2.5-3.1 V), daha uzun yarı ömür (30-40 µs), daha yüksek seçicilik, mineralizasyonda yüksek verimlilik, nispeten çevreyle uyumlu kimyasalların kullanımı (kalıntı ürün olarak sadece sülfat) ve maliyet etkinliği gibi üstünlükleri vardır (Tian ve ark., 2023; Zhao ve ark., 2023). SO₄⁻ genellikle peroksimonosülfat (PMS) veya persülfatın (PS) aktivasyonu ile üretilir. PMS'ye göre PS daha yüksek stabilite, kolay taşıma ve nispeten düşük maliyet gibi avantajlı özelliklere sahiptir. PS nispeten yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasına rağmen, organik kirleticiler ve PS arasındaki reaksiyon hızı yavaştır ve bu nedenle PS'nin aktivasyonu gereklidir (Fan ve ark., 2022). PS; geçiş metalleri, karbon, ultraviyole (UV) ışık, ultrason (US), ısı, baz ve elektrokimyasal işlemler gibi çeşitli yöntemlerle katalitik olarak aktive edilebilir (Kiani ve ark., 2020). Aktivatörler arasında geçiş metallerinin (demir (Fe), mangan (Mn), bakır (Cu), nikel (Ni) ve kobalt (Co) vb.) PS aktivasyonunda oldukça etkili olduğu ispatlanmıştır. Ancak degradasyon veriminin düşük olması, çözeltide kalması ve ileri arıtım gerektirmesi, ikincil kirlilik ve ayırma sorunları gibi bazı dezavantajlar geçiş metallerinin homojen formda uygulanmasını kısıtlamıştır. Ayrıca, alkali pH ortamında metal hidroksitlerin çökmesi de homojen katalizör-bazlı PS aktivasyon sistemlerinde ciddi bir sorun olarak gösterilmiştir (Olfatmehr

ve ark., 2022). Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, heterojen katalitik sistemleri denemek ve özellikle reaksiyonları daha etkin ve kısa sürede gerçekleştirmek için yüzey alanı genişletilmiş destekli katalizörlerin geliştirmesine önem verilmiştir. Ayrıca, dar bir pH aralığı, tek ve bimetalik nano partiküllerin aglomerasyonu, kirleticilerin katalizör yüzeyine daha az adsorpsiyonu gibi dezavantajların ortadan kaldırılması için destekli katalizörlerin kullanımına olan ilgi son yıllarda oldukça artmıştır. Şimdiye kadar, kirleticileri yüzeylerinde yoğunlaştırarak radikallerin kirleticilerle kolayca reaksiyona girmesini ve böylece reaksiyon hızının artmasını sağlayabilecek zeolitler, grafen oksit, aktif karbon, karbon fiberler ve biyoçar gibi gözenekli katı desteklerin kullanımı araştırılmıştır (Gopinath ve ark., 2022). Farklı destek türleri arasında karbon-bazlı malzemeler; düşük maliyet, geniş spesifik yüzey alanı, bolluğu, asidik/alkali koşullara karşı dirençliliği, spesifik reaksiyonlar için uyarlanmış gözenek boyut dağılımı ve düşük çevresel etkiye neden olacak değerli metallere kolay geri kazanımı gibi benzersiz özelliklerinden dolayı heterojen kataliz için destekleyici malzemeler olarak geniş çapta kabul görmüştür (Scaria ve ark., 2022; Serp ve ark., 2003; Yang ve ark., 2023). Aktif karbon (AC), yüksek yüzey gözenekliliğine ve geniş yüzey alanına ($\geq 800 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip amorf karbonlu bir malzemedir. AC nispeten yüksek kimyasal inertliğe de sahiptir. Bu nedenle heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizör desteği olarak kullanım için kimyasal olarak kararlı bir malzemedir (Liew ve ark., 2018). Bu özellikleri nedeniyle AC'ler ayırma ve arıtma proseslerinde en yaygın kullanılan adsorbentlerdendir. Hammadde ve üretim yöntemlerine bağlı olarak nispeten pahalı olan AC'lerin üretim maliyetlerini düşürmek için de yaygın araştırmalar yapılmaktadır (Muttill ve ark., 2023; Somyanonthanakun ve ark., 2023). Özellikle karbon esaslı tarımsal atıklar ve biyokütleler gibi ucuz ve bol bulunan ham maddelerden AC üretilmesi ve katalizör sentezinde kullanılması ve bu sayede İOP'lerin de arıtım maliyetlerinin düşürülmesini sağlamak amacıyla da çalışmalar yapılmaktadır. Erdem ve Erdem tarafından yapılan bazı çalışmalarda; kimyasal aktivasyon-piroliz yöntemiyle tarımsal atıklardan doğrudan büyük yüzey alanına sahip AC-destekli Fe-bazlı (Erdem ve Erdem, 2021a, 2021b) ve AC-destekli Co-bazlı (Erdem ve Erdem, 2022a, 2022b, 2022c) katalizörler sentezlenmiş ve fenoprofen, tetrasiklin ve ciprofloksasinin sulardan SR-İOP ile giderilmesi için etkinlikleri incelenerek doğrulanmıştır. Aktivatör maddesinin impregnasyonu sonrasında kimyasal aktivasyon ve piroliz yöntemi ile doğrudan AC-destekli katalizör sentezinin yanı sıra, benzer hammaddelerden büyük yüzey alanına sahip ucuz AC eldesi ve sonrasında kimyasal aktivatörün impregnasyonu ile da katalizör sentezlenebilmektedir. İşte bu çalışmada; önce destek malzemesi olarak kullanılacak olan tarımsal atıklardan elde edilmiş AC üzerine doğrudan kimyasal çöktürme yöntemiyle AC destekli metal-bazlı katalizörler (CP-Fe ve CP-Co) hazırlanmış ve XRD, SEM, EDX, BET, pH_{pzc} , FTIR ve Boehm titrasyonları karakterize edilmiştir. Daha sonra, CP-Fe ve CP-Co katalizörler varlığında PS aktivasyonu ile yaygın kullanım alanına sahip olan eritromisin (ERY,

antibiyotik) (Barbosa ve ark., 2016) bozunabilirliği incelenmiş ve her iki katalizörün katalitik etkinliği karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışmada; katalizör sentezi için gerekli Fe(II) ve Co(II) çözeltilerinin hazırlanmasında $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 1.03965) ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, 439355); çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında hidroklorik asit (HCl, Merck, 10.0317) ve sodyum hidroksit (NaOH, Merck, 10.6462); Boehm titrasyonlarında HCl, NaOH, fenolftalein, sodyum bikarbonat (NaHCO_3 , Carlo Erba, 478537), sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Merck, 10.6392); ileri oksidasyon çalışmalarında hedef kirletici olarak eritromisin (ERY, ABCR GmbH, AB251852), sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Carlo Erba, 482367) ve numuneler alındığı anda reaksiyonun durdurulması için sodyum nitrit (NaNO_2 , Merck, 1.06544.1000) kimyasalları kullanılmıştır. Ayrıca, ERY analizleri için mobil fazların hazırlanmasında amonyum dihidrojen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Merck, 1.01126.0500), asetonitril (CH_3CN , Merck, 1.0030.2500), ortofosforik asit (H_3PO_4 , Carlo Erba, 304062) ve dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4 , Sigma-Aldrich, Supelco, 59678) kimyasalları kullanılmıştır. Tüm çözeltiler analitik saflıktaki kimyasallar kullanılarak ultra saf su ile hazırlanmıştır.

2.2. Katalizörlerin Sentezi

AC destekli CP-Fe ve CP-Co katalizörler, birer tarımsal artık olan badem kabuğu, kayısı ve seftali çekirdeği karışımlarından ZnCl_2 aktivasyonu ile elde edilmiş olan, yaklaşık $1982 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ve $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ toplam gözenek hacmine sahip AC (Akçakal ve ark., 2019) numunelerinin yüzeyine Fe(II) veya Co(II)'nin kimyasal olarak çökeltilmesiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla, önce 50 g AC numunesi alınmış ve 500 ml saf suda süspansiyon edilmiştir. 1000 ml saf suda 20 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ veya 5 g CoCl_2 çözülerek hazırlanan Fe(II) ve Co(II) çözeltileri, ayrı ayrı AC süspansiyonuna karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilmiş ve iyi bir temas için oda sıcaklığında 30 dk karıştırılmıştır. Metallerin çökmesi için her bir karışıma 10 M NaOH çözeltisinden son pH 10-11 aralığına gelinceye kadar damla damla ilave edilmiştir. pH bu aralıkta sabitlendikten sonra karışım, 60 dk daha karıştırılmış ve daha sonra oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. 24 saatlik sürenin sonunda karışım süzülmüş, önce nötr pH'a kadar saf su ile, ardından etanol ile yıkanmış, süzülmüş ve 105°C 'de 24 saat kurutulmuştur.

2.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörlerin yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu Micromeritics ASAP 2020 analiz cihazı kullanılarak 77 K'de azot adsorpsiyon analizi ile incelenmiştir. Spesifik yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduna göre belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi (VT), 0.99 nispi basınçta (P/P°) adsorbe edilen N_2 miktarından elde edilmiştir. Gözenek boyutu, $4VT/BET$ -yüzey alanı ilişkisinden hesaplanmıştır. Katalizörlerin yüzey morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Sigma 300 VP, FESEM) ile, demir ve kobalt içeriği ve dağılımı EDX analizi ile yapılmıştır. Katalizörlerin mineralojik ve kristal yapıları X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku Ultima IV) ile belirlenmiştir. Desenler 30 mA'lık bir emisyon akımı ile 40 kV'lık bir hızlanma voltajında $3-90^{\circ}$ (2θ) bölgesinde kaydedilmiştir. Yüzey fonksiyonel grupları, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi (Bruker Tensor II) analizi ve Boehm titrasyonu ile (Boehm, 2002) kalitatif ve kantitatif olarak analiz edilmiştir. Ayrıca katalizörlerin sıfır yük noktası (pH_{pzc}) değeri Carrott ve ark. tarafından açıklanan metodoloji kullanılarak belirlenmiştir (Carrott ve ark., 2001).

2.4. Katalitik Deneyler

Hazırlanan katalizörlerin PS aktivasyonundaki etkinliğini incelemek için yaygın kullanılan bir antibiyotik türü olan ERY ile degradasyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler; ışığa karşı izole edilmiş, sıcaklık kontrollü ve çalkalamalı bir su banyosuna daldırılan 250 mL'lik erlenler içerisinde kesikli olarak yürütülmüştür. Bu amaçla, 50 μ M konsantrasyonunda doğal pH değerindeki (7.75) ERY çözeltilerini içeren kesikli reaktörlere PS ve katalizör ilave edilmiş ve reaktörler çalkalamalı su banyosunda (GFL 1083) 150 dev/dk sabit çalkalama hızında farklı temas sürelerinde oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Belirli zaman aralıkları sonunda reaktörlerden 5 ml örnek alınmış ve her numuneye hızlıca kalıntı PS'yi nötralize ederek oksidasyon reaksiyonunu durdurmak için 1:1 oranında $NaNO_2$ ilave edilmiştir. Alınan her örnek, 0.45 μ m PTFE şırınga filtre ile süzölmüş ve filtratlar ERY konsantrasyonlarını belirlemek için bekletilmeden analiz edilmiştir. Katalizörlerin adsorpsiyon etkinliklerini ve ERY'nin kararlılığını belirlemek için de yalnız katalizör ve yalnız PS varlığında ERY ile bazı kontrol deneyleri de yapılmıştır.

2.5. Analitik Metotlar

ERY analizi için alınan örnekler Inert Sustain C18 kolonu (5 μ m, 250 x 4.6 mm) kullanılarak Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinde (HPLC, Shimadzu) analiz edilmiştir. ERY analizi için mobil faz olarak K_2HPO_4 /asetonitril kullanılmış ve numuneler 215 nm detektör dalga boyunda, 1.5

mL/dk akış hızında ve 100 µL enjeksiyon hacminde 40°C kolon sıcaklığında analiz edilmiştir. Uygulanan metoda göre ERY için alıkonma süresi 6.30 dk olarak belirlenmiştir. Çözeltilerdeki toplam organik karbon (TOC) konsantrasyonları TOC-VCPN Analyzer (Shimadzu) ile ölçülmüştür. Katalizörlerden çözünerek çözeltiliye geçen demir ve kobalt konsantrasyonları ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 800) ile belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'sı Orion 4star marka pH metre ile ölçülmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.1.1. Morfolojik ve Yapısal Özellikler

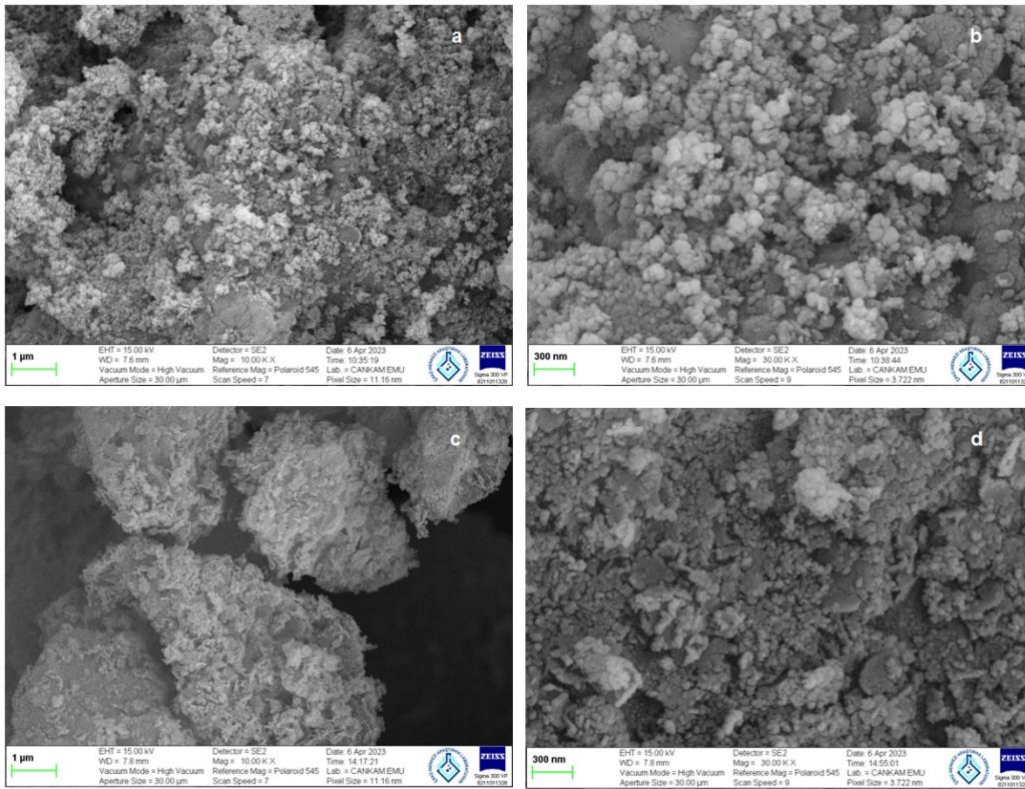
Tablo 1 sentezlenen AC-destekli CP-Fe ve CP-Co katalizörlerinin BET spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu değerlerini göstermektedir. Her iki katalizörün geniş yüzey alanına sahip olduğu fakat CP-Co katalizörün yüzey alanı değerinin CP-Fe'ninkine göre nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. İlaveten, CP-Fe ve CP-Co katalizörlerin yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin destek olarak kullanılan AC'nin yüzey alanından ve gözenek hacminden daha düşük olması da AC yüzey gözeneklerine demir ve kobaltın başarıyla yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. CP-Fe ve CP-Co katalizörlerin gözenek boyutunun sırasıyla 2.4205 ve 2.1124 nm olduğu ve her iki katalizörün gözenek yapısının da AC desteğin mikro gözenekli (< 2 nm) yapısından mezo gözenekli (2-50 nm) yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir (Everett, 1972). Mikro gözeneklerin mezo gözeneklere doğru genişlemesi, katalizörlerin hazırlanması sırasında gözenek duvarlarının çökmesine veya karbonlu yapıda oluşan yeni yüzey gruplarının neden olduğu tıkanıklığa bağlanabilir (Giraldo ve ark., 2020; Li ve ark., 2014).

Heterojen katalitik sistemlerde reaksiyonun gerçekleştiği etkin temas yüzeyi oldukça önemlidir. Temas yüzeyi ne kadar büyük olursa reaktanların çarpışma ihtimali arttığından reaksiyon daha kısa sürelerde ve daha etkin bir şekilde cereyan edecektir. Bu nedenle sentezlenen katalizörlerde yüzey alanı, gözeneklerin boyutu ve hacmi ayrı bir öneme sahiptir (Al-Hazmi ve ark., 2022). Sentezlenen katalizörlerin bu özellikleri, Fe⁰: 2.1518 m²/g ve Fe⁰@Fe₃O₄: 3.2174 m²/g (Li ve ark., 2016), nZVI: 40–60 m²/g ve nano-Fe₃O₄: 50–70 m²/g (Li ve ark., 2015), Co₃O₄: 4.9 m²/g ve nano-Co₃O₄: 18.1 m²/g (Zhang ve ark., 2016), Co₃O₄ nano küpler: 55.95 m²/g (Yang ve ark., 2020), CoOOH: 50.33 m²/g (Lyu ve ark., 2019) gibi destek materyali içermeyen demir ve kobalt katalizörler ve bunların oksitleri ile kıyaslandığında elde edilen AC-destekli her iki katalizörün de yüzey alanı, gözenek yapısı ve gözenek hacmi bakımından uygun katalizörler olacağı söylenebilir.

Tablo 1. AC-destekli CP-Fe katalizör ve AC-destekli CP-Co katalizörün yapısal özellikleri

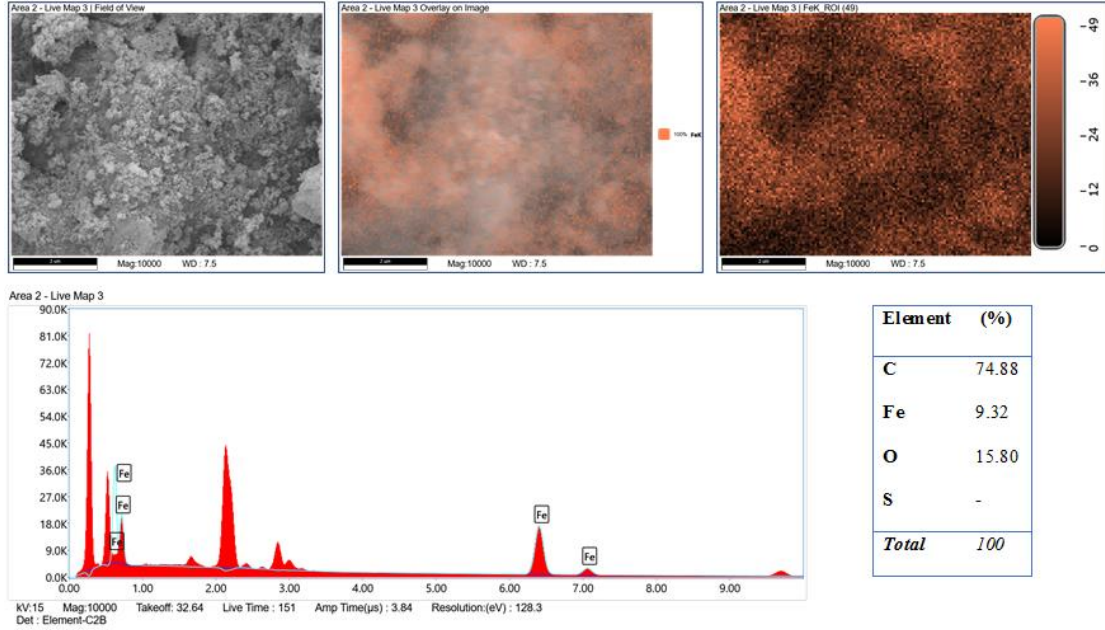
	BET-yüzey alanı, m ² /g	Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g	Gözenek boyutu, nm
AC	1982.24	1.0918	1.8332
AC-destekli CP-Fe	396.42	0.2540	2.4205
AC-destekli CP-Co	441.76	0.2703	2.1124

AC-destekli CP-Fe ve AC-destekli CP-Co katalizörlerin yüzey morfolojisi SEM görüntüleri ile incelenmiştir. SEM görüntüleri her iki katalizörün de gözenekli bir yüzeye sahip olduğunu ve yüzeylerinde küre şeklinde katalizör partiküllerinin oldukça uniform bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Şekil 1).

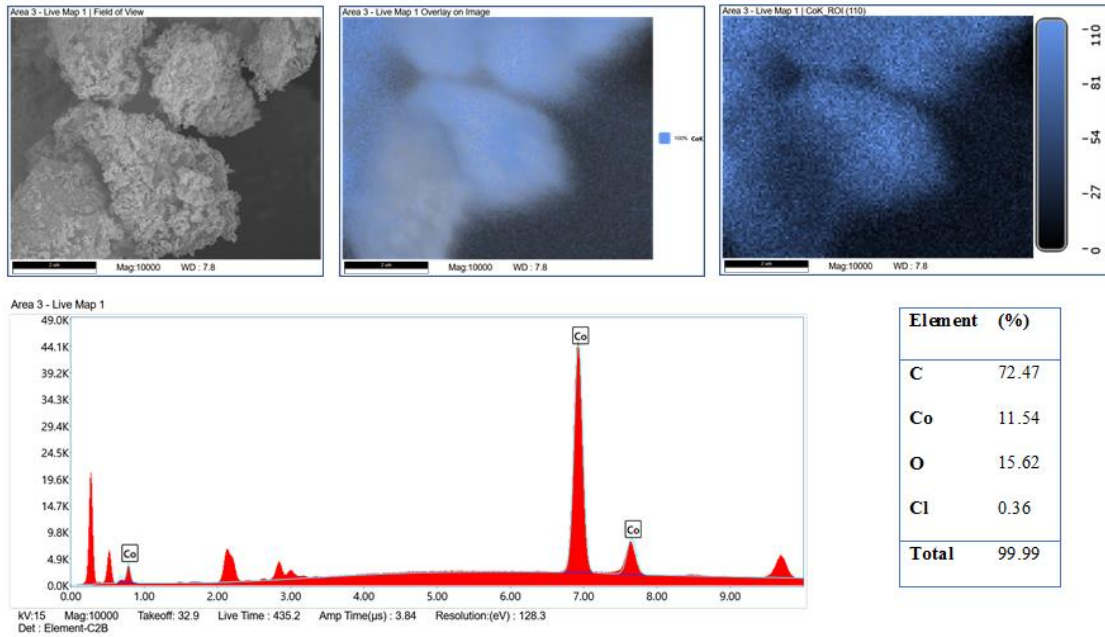
**Şekil 1.** AC-destekli CP-Fe (a-b) ve AC-destekli CP-Co (c-d) katalizörlerin SEM görüntüleri.

Destek malzemesi üzerine kaplanmış bir katalizörde asıl katalitik etkiyi gösterecek katalizör malzemesinin yüzeyde homojen bir şekilde dağılması arzu edilir. Bu durumun sentezlenen katalizörlerde ne denli sağlandığını tespit etmek amacıyla her iki katalizör EDX ile taranmış ve katalizörlerin yüzeydeki konumu/durumu SEM-EDX haritalama tekniği ile incelenmiştir. Şekil 2 ve Şekil 3 sırasıyla AC-destekli CP-Fe ve AC-destekli CP-Co katalizörlerindeki demir (turuncu) ve kobaltın (mavi) yüzeysel dağılımını göstermektedir. Renklerdeki homojen dağılım her iki metalin de katalizör yüzeyinde homojen dağıldığını doğrulamaktadır. EDX analiz sonuçları, katalizörlerin ana bileşenlerinin AC-destekli CP-Fe için karbon (C), oksijen (O) ve Fe ve AC-destekli CP-Co için C, O ve Co olduğunu göstermiştir. AC-destekli CP-Fe katalizörün %74.88 C, %15.80 O and %9.32 Fe

içerdiği, AC-destekli CP-Co katalizörünün ise %72.47 C, %15.62 O ve %11.54 Co içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 2-3). C ve O, AC yapısındaki ana elementlerdir. Fe ve Co ise Fe(II) ve Co(II)'nin AC desteğe kimyasal olarak çöktürülen katalizör malzemesinden gelmektedir. AC desteğin karbon içeriğine (%96.21) göre her iki katalizörün karbon içeriğinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş, yapıya katalizör etken maddesi olan demir ve kobaltın girmesi ve oksijen komplekslerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. AC-destekli CP-Fe katalizörün SEM-EDX analizi, EDX spektrumu ve elementel bileşimi.

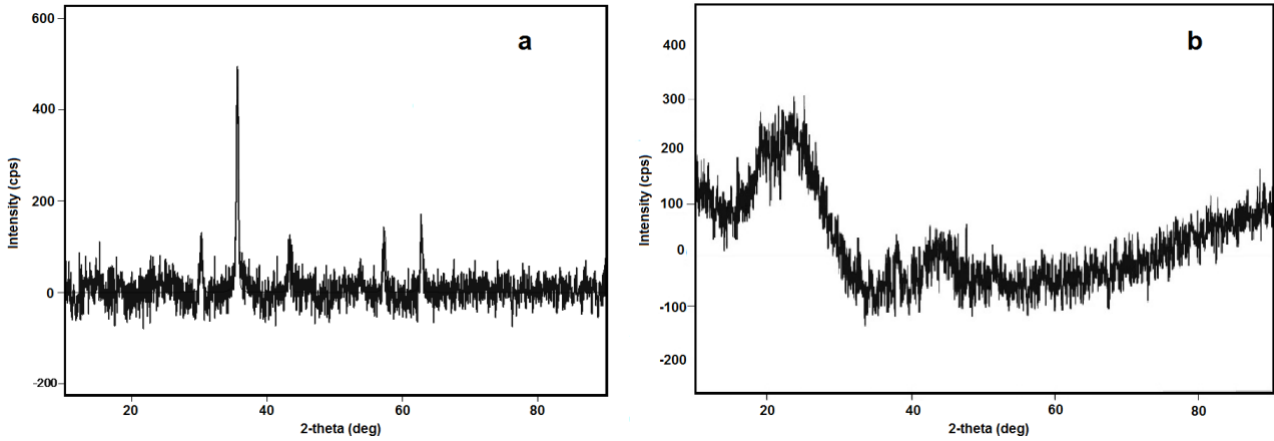


Şekil 3. AC-destekli CP-Co katalizörün SEM-EDX analizi, EDX spektrumu ve elementel bileşimi.

3.1.2. Mineralojik Özellikler

Katalizörlerde asıl katalitik etkiyi gösterecek olan demir ve kobaltın katalizör yapısında hangi kristal yapıda olduğunu belirlemek için örnekler XRD analizine tabi tutulmuştur. Şekil 4a ve 4b sırasıyla AC-destekli CP-Fe ve AC-destekli CP-Co katalizörün XRD desenlerini göstermektedir. AC-destekli CP-Fe katalizörünün XRD deseninde 30.09° , 35.42° , 43.05° , 53.39° , 56.94° karakteristik manyetite (Fe_3O_4) ait difraksiyon piklerinin olduğu görülmektedir. Bunlar sırasıyla (220), (311), (400), (422) ve (511) düzlemlerine karşılık gelen manyetite (Fe_3O_4) ait düzlemlerdir (Swanson, 1967). XRD deseninde gözlenen farklı 2θ açısında manyetite ait olan beş belirgin difraksiyon piki, katalizörde tek kristal yapının olduğunu ve bunun da katalitik bileşenin Fe_3O_4 kimyasal yapısına sahip manyetit olduğunu göstermektedir.

AC-destekli CP-Co katalizörünün XRD deseni ise yapının amorf halde olduğunu göstermektedir (Şekil 4b). Katalizör sentezinde katalitik metal, AC destek yüzeyi üzerine hidroksiti halinde kimyasal olarak çöktürülerek kaplanmıştır. Amorf hidroksit yapısının bozunması yani hidrate suyun uzaklaştırılarak oksitlere dönüştürülmesi için herhangi bir yüksek ısıl işlem uygulanmadığından ve yeterli uzun bir yaşlandırma süreci geçirilmediğinden kobalt yapıda amorf hidroksiti olarak kalmış ve bu nedenle yapıda kristal bir form oluşmamıştır. Her iki katalizörde de başka kristal yapıların olmadığı gözlenmiştir.

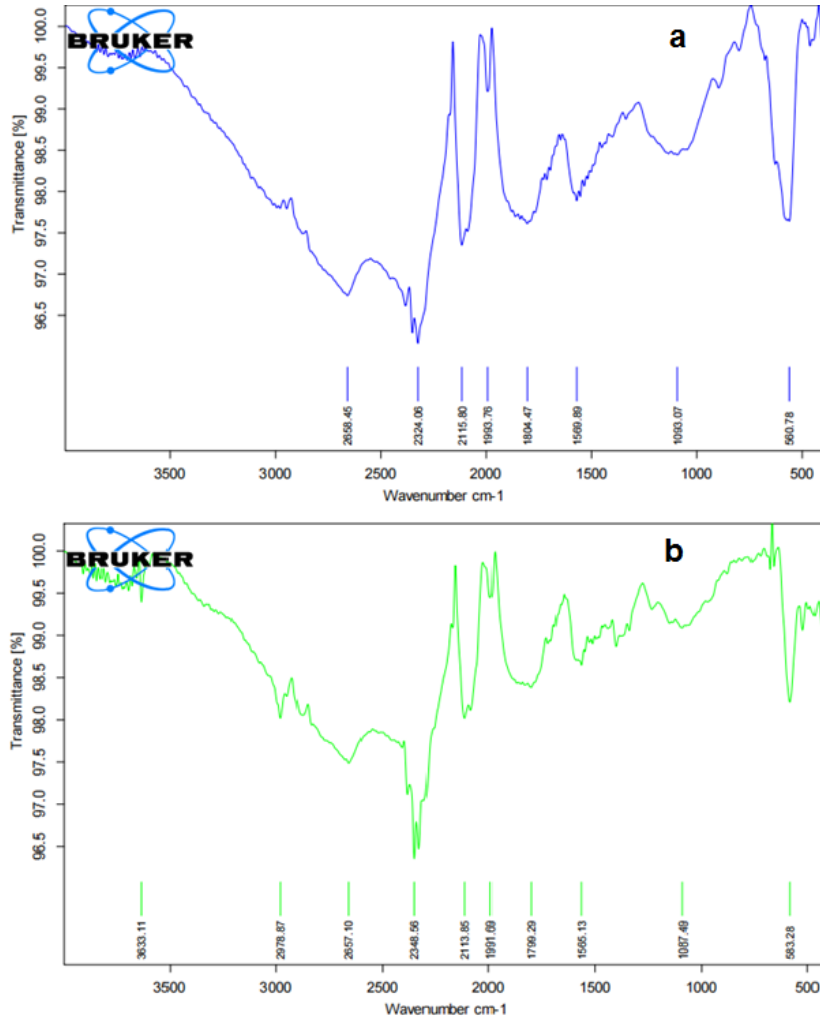


Şekil 4. AC-destekli CP-Fe (a) ve AC-destekli CP-Co (b) katalizörlerin XRD desenleri.

3.1.3. Yüzey Fonksiyonel Gruplar

Sentezlenen her iki katalizör yüzeyinde hangi fonksiyonel gruplarının bulunduğu FTIR analizi ile, türlerin miktarı ise Boehm titrasyonu ile belirlenmiştir. Şekil 5'te verilen FTIR grafikleri her iki katalizörün farklı fonksiyonel gruplar içerdiğini göstermektedir. Her iki katalizörde 1093.07 ve 1087.49 cm^{-1} pikleri alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C–O gerilme titreşimlerine, 1569.89 ve

1565.13 cm^{-1} pikleri sp^2 grafit karbonun kendine özgü bir özelliği olan aromatik halkaların C=C gerilme titreşimine, 2115.80 ve 2113.85 cm^{-1} pikleri alkin gruplarındaki C≡C titreşimlerine ve 2324.06 ve 2348.56 cm^{-1} pikleri -COOH yapısının titreşimine karşılık gelmektedir. AC-destekli CP-Fe katalizöründen farklı olarak, Şekil 5b'deki FTIR spektrumundaki 2978.87 ve 3633.11 cm^{-1} absorpsiyon bantları, AC-destekli CP-Co katalizörün yüzeyindeki sırasıyla metil gruplarının çeşitli C-H titreşimleriyle ve alkol, fenol, karboksilik asit gibi O-H gruplarının gerilme titreşimleriyle ilgilidir (Altıntığ ve ark., 2017; Lua & Yang, 2005; Mensah ve ark., 2022; Mohan ve ark., 2011; Shokry ve ark., 2019). Şekil 5a'daki 560.78 cm^{-1} ve Şekil 5b'deki 583.28 cm^{-1} karakteristik pikleri ise sırasıyla Fe-O ve Co-O bağının gerilme titreşimlerine atfedilir ve bu da aktif karbon desteğe demir ve kobaltın başarılı bir şekilde bağlanmış olduğunu göstermektedir (Lei ve ark., 2009; Sharma ve ark., 2021).



Şekil 5. AC-destekli CP-Fe (a) ve AC-destekli CP-Co (b) katalizörlerin FTIR spektrumları.

Boehm metodu, farklı asidik gruplarının farklı güçteki bazlarla nötrale edilebileceğini varsayarak karbonlu malzemelerin yüzeyindeki oksijenli gruplarla ilgili niteliksel ve niceliksel önemli bilgi sağlar. Bu metoda göre, NaOH tüm asit gruplarını (karboksilik, laktonik ve fenolik),

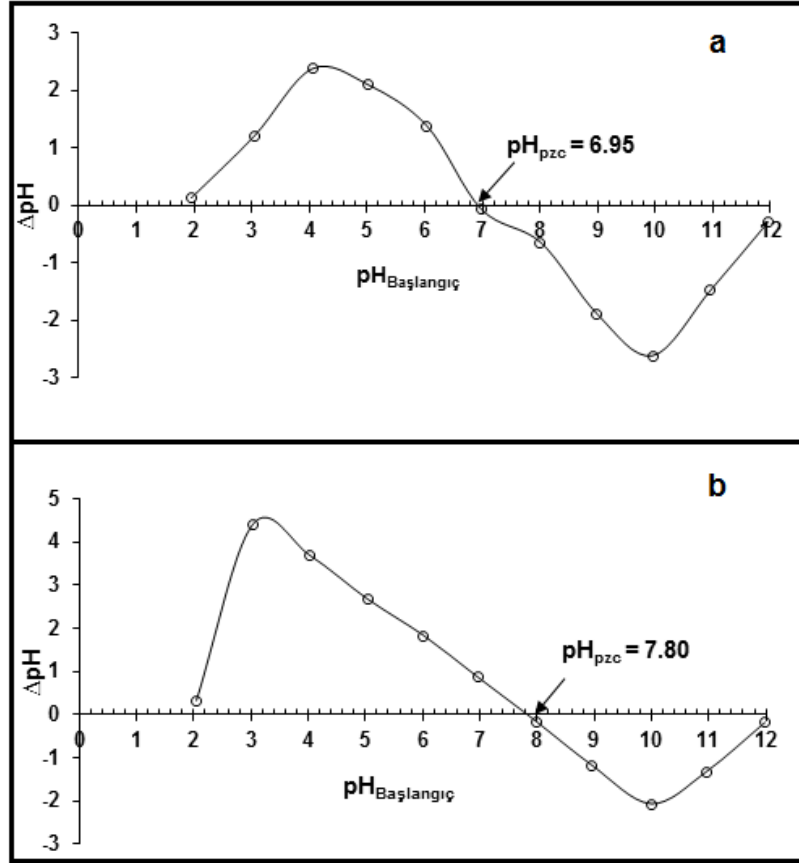
Na_2CO_3 karboksilik ve laktonik grupları, NaHCO_3 ise sadece karboksilik grupları nötralize eder. HCl ise tüm bazik grupları nötralize eder (Martins ve ark., 2015). Sentezlenen her iki katalizörün yüzey fonksiyonel grupları Boehm metodu ile belirlenmiş ve katalizörlerin yüzeyindeki toplam asidik (karboksil, laktonik ve fenolik) ve toplam bazik grupların miktarları Tablo 2’de verilmiştir. Elde edilen veriler AC-destekli CP-Fe katalizörün yüzeyinde 0.3767 meşg/g asidik ve 0.2633 meşg/g bazik grupların ve AC-destekli CP-Co katalizörün yüzeyinde ise 0.3767 meşg/g asidik ve 0.4300 meşg/g bazik grupların mevcut olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, AC-destekli CP-Fe katalizör yüzeyinde asidik fonksiyonel grupların miktarı daha fazla olmasına karşılık, AC-destekli CP-Co yüzeyindeki bazik fonksiyonel grupların fazla olduğunu göstermektedir. Bu farkın amorf yapılı AC-destekli CP-Co katalizör yüzeyinde baskın hidroksit yapısından ileri geldiği söylenebilir.

Tablo 2. Katalizörlerin Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları.

Katalizör	Asidik Gruplar, meşg/g				Toplam Bazik Gruplar, meşg/g
	Fenolik	Laktonik	Karboksilik	Toplam Asidik	
AC-destekli CP-Fe	0.1367	0.1867	0.0533	0.3767	0.2633
AC-destekli CP-Co	0.1600	0.1700	0.0467	0.3767	0.4300

3.1.4. pH_{pzc} Değerleri

Katalitik sistemlerde moleküler yönelim açısından katalizör yüzey yükü ve molekülün polaritesi önemli bir etkiye sahiptir. Bu etkinin varlığını belirlemek için katalizör yüzeyindeki net yükün sıfır olduğu noktadaki pH değeri olan pH_{pzc} değerleri hesaplanmıştır. Her iki katalizör için elde edilen pH_{pzc} grafikleri Şekil 6’da verilmiştir. Çözelti pH’sı $< \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğunda katalizör yüzeyi pozitif, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ ’de negatif yüklü ve $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pzc}}$ ’de ise nötral durumdadır. AC-destekli CP-Fe ve AC-destekli CP-Co katalizörlerinin pH_{pzc} değerlerinin sırasıyla 6.95 ve 7.80 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6). Bu sonuçlar, Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarıyla da uyumludur. Elde edilen pH_{pzc} değerleri ile baskın olan yüzey fonksiyonel grupları karşılaştırıldığında, her iki katalizörün pH_{pzc} değerinin yüzeydeki asidik ve bazik gruplarla ilişkili olarak değerler aldığı görülmektedir.



Şekil 6. AC-destekli CP-Fe (a) ve AC-destekli CP-Co (b) katalizörlerin pH_{pzc} değerleri.

3.2. Sentezlenen Katalizörlerin PS Aktivasyonundaki Etkinliği

Sentezlenen katalizörlerin PS bazlı İOP'taki etkinliği antibiyotik grubu bir kimyasal olan ERY seçilerek incelenmiştir. Katalitik etkinin net belirlenmesi için ERY+katalizör+PS'den oluşan üçlü sisteme ilaveten, molekülün deneysel şartlardaki stabilitesi, molekülün sadece katalizör varlığındaki stabilite ve adsorpsiyon eğilimi ve molekülün katalizör içermeyen ortamlarda PS ile etkileşimi de dikkate alınmış ve bunların her biri için ayrı ikili sistemler kurularak deneyler yürütülmüştür.

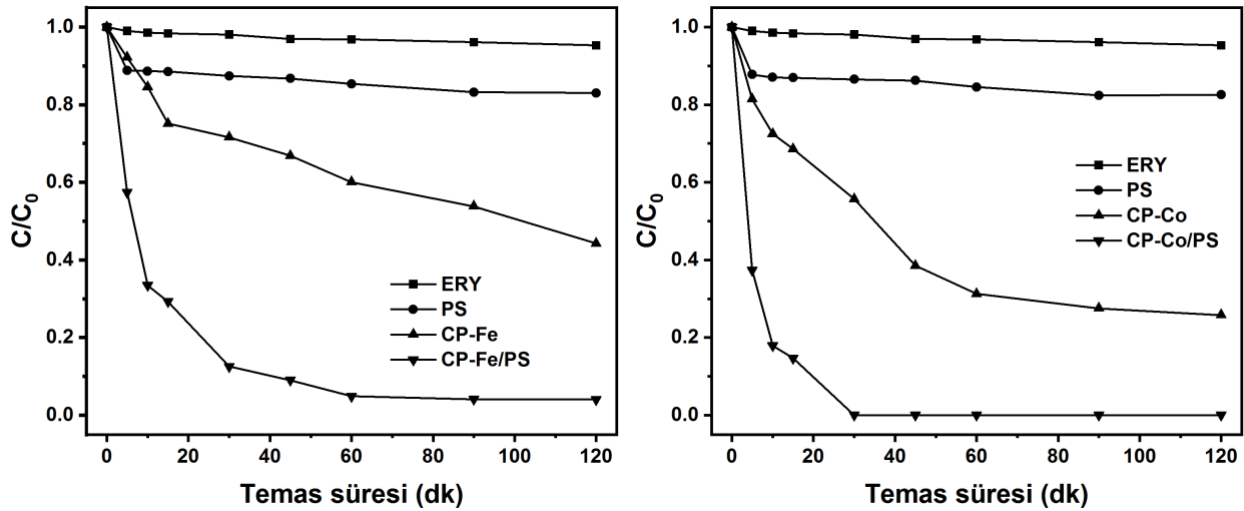
İncelenen heterojen katalizli sistemde her iki katalizörü kolay kıyaslayabilmek için çözelti pH'sı (doğal pH:7.75), ERY konsantrasyonu (50 μM) ve sıcaklık (25°C) sabit tutulmak üzere katalizörlerin metal içerikleri dikkate alınmıştır. Bu amaçla; deneyler 0.75 g/L AC-destekli CP-Fe ve 1 g/L AC-destekli CP-Co varlığında temas süresine bağlı olarak incelenmiştir.

Şekil 7 bu şartlarda işletilen reaktörlerden elde edilen verilerin katalizör türüne bağlı olarak değişimlerini göstermektedir. Molekülün deneysel şartlarda stabilitesinin incelendiği tekli sistemlerde ERY'nin incelenen periyotta neredeyse değişmediği görülmektedir (Şekil 7). C/C_0 değerlerinin hemen hemen 1'e yakın olması molekülün deneysel şartlarda hemen hemen stabil kaldığının bir kanıtıdır. ERY+PS varlığında ise ERY'nin %17 oranında parçalandığı tespit edilmiştir. Sadece PS içeren ikili sistemlerde PS'nin katalizörsüz ortamda SO_4^{2-} radikalleri üretme hızının

oldukça düşük olması nedeniyle ERY konsantrasyonlarında çok anlamlı değişimlerin olmadığı gözlenmiştir. Katalizörün olmadığı ortamda bu kısmi degradasyonun PS'nin yalnız başına zayıf aktivitesinden ileri geldiği söylenebilir (Hadi ve ark., 2022; Lin ve ark., 2014).

ERY+katalizör varlığında kurulan reaktörlerde katalizörlerin adsorpsiyon etkinliği test edilmiştir. Her iki katalizör varlığında ERY konsantrasyonlarında önemli bir azalmanın var olduğu görülmektedir (Şekil 7). AC-destekli CP-Fe katalizörün ERY'yi %55.75, AC-destekli CP-Co'nun ise %74.22 oranında giderdiği tespit edilmiştir. AC-destekli CP-Fe katalizöre göre daha büyük yüzey alanına sahip olan kobalt esaslı katalizör daha yüksek bir moleküler giderim sağlamıştır. Katalitik tepkimelerin katalizör yüzeyinde cereyan etmesi gerçeği ile avantajlı bir durum olan yüksek adsorpsiyon etkinliğinin katalizöre büyük yüzey alanı sağlayan AC'den kaynaklandığı söylenebilir.

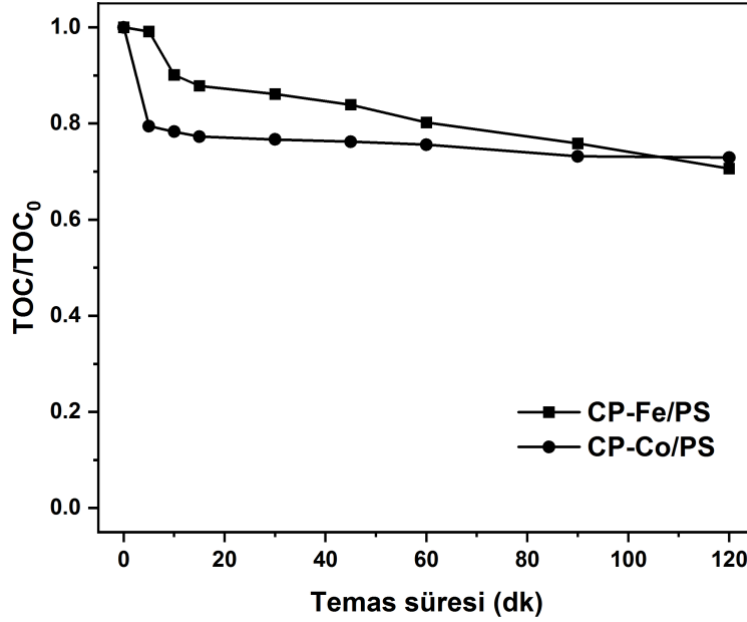
PS aktivasyonu ve buna bağlı organik moleküllerin degradasyonunda katalizörlerin ne denli etkin olduğunu gösteren ERY+katalizör+PS üçlü sisteminde ise ERY giderim veriminin AC-destekli CP-Fe katalizör varlığında %96 oranında gerçekleştiği, AC-destekli CP-Co katalizör varlığında ise 30 dk içinde tamamen giderildiği tespit edilmiştir. Kobalt bazlı katalizördeki yüksek giderimde katalizörün yüksek adsorpsiyon kapasitesinin de sinerjik etkisinin olduğu ifade edilebilir. ERY+PS ikili sistemlerle karşılaştırıldığında; moleküler giderimde katalizörün hayli etkin olduğu, daha kısa sürede gerçekleşen giderimde katalizörlerin PS'yi etkin bir şekilde aktive ettiği ve oluşan $SO_4^{\cdot-}$ radikalleri sayesinde reaksiyonu hızlandırdığı ve molekülleri degrade ettiği söylenebilir.



Şekil 7. AC-destekli CP-Fe katalizör ve AC-destekli CP-Co katalizör ile ERY giderimi.

Moleküler giderimin bir degradasyonla gerçekleştiğinin en önemli ispatı çözelti ortamında TOC değişimlerinin incelenmesiyle mümkündür. Bu nedenle çözeltilerde incelenen şartlarda TOC değişimleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. 120 dk temas süresi sonunda ERY için AC-destekli CP-Fe+PS sisteminde sırasıyla %29.41 ve AC-destekli CP-Co+PS sisteminde

ise %27.08 gibi düşük oranlarda TOC gideriminin olduğu tespit edilmiştir. Her iki sistemde moleküler giderim yüksek olmasına rağmen düşük TOC giderimleri, molekülün yapısal olarak bozunduğunu, TOC gideriminden ileri gelen farkın muhtemelen mineralize olduğunu ve degradasyon sırasında farklı oksidasyon ara ürünlerinin oluştuğunu ifade eder. Katalizörlerin PS varlığında hızlı bir kinetikle giderim sağlanması bunların PS için etkin aktivatörler olduğunu göstermektedir. Tam bir TOC giderimi için PS derişimi ve katalizör dozajlarının optimize edilmesi gerekir (Guo ve ark., 2018).



Şekil 8. Sentezlenen katalizörlerin TOC giderim kabiliyeti: (a) AC-destekli CP-Fe ve (b) AC-destekli CP-Co.

Katalizör metalinin liç olan miktarının belirlenmesi; katalizörlerin stabilitesi, ekosistemlere olası etkilerinin değerlendirilmesi ve heterojen oksidatif mekanizmanın doğrulanması için oldukça önemlidir (Liu ve ark., 2023). Sıvı ortamdaki heterojen katalizörlerden metal liçi ile ilgili üç farklı senaryo olduğu belirtilmiştir: a) sistemde metal liçi yoksa gözlemlenen kataliz heterojendir, b) metal liçi var fakat aktif katalizör değilse gözlemlenen kataliz ağırlıklı olarak heterojendir ve c) metal liçi varsa katalizör oldukça aktif homojen bir katalizördür ve gözlemlenen kataliz homojen yapıdadır (Arends & Sheldon, 2001). CP-Fe ile PS aktivasyonu deneyleri sonrasında katalizörden çözünen demir konsantrasyonunun tayin limitlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlardaki değer USEPA ve WHO tarafından demir için belirlenen su kalite standart limit değerlerini (0.3 mg/L) aşmamaktadır (Haldar ve ark., 2020). Bu durum CP-Fe/PS sisteminin heterojen kataliz sistemi olduğunu, hazırlanan katalizörün aktif element demiri katı fazda muhafaza ettiğini ve yapısal stabilitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Benzer şekilde CP-Co katalizörden çözünerek çözeltiliye geçen kobalt konsantrasyonu da incelenmiş ve ortama 47.72 mg/L konsantrasyonunda kobaltın geçtiği tespit edilmiştir. CP-Co

katalizörün %11.24 olan kobalt içeriği dikkate alındığında, 1 g/L katalizörün 0.1124 g yani 112.4 mg kobalt içerdiği hesaplanabilir. Çözünen miktarla oranlandığında 120 dk'lık reaksiyon süresi sonunda kobaltın %42.45'nin çözeltiliye geçtiği bulunur. Heterojen katalitik bir istem için istenmeyen bu durum degredasyonda hem homojen hem de heterojen katalizin etkin olduğu anlamına gelmektedir. Her iki katalizörden çözünen miktarlar dikkate alındığında, AC destekli CP-Fe katalizörün daha çevre dostu bir katalizör olduğu söylenebilir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Aktif karbon destekli metal-bazlı heterojen katalizörler olan AC destekli CP-Fe ve CP-Co başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları; her bir katalizörün oldukça geniş yüzey alanına (CP-Fe 396.42 m²/g ve CP-Co 441.76 m²/g) ve iyi gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve katalitik etki gösteren demir ve kobaltın AC destek yüzeyi üzerine homojen bir şekilde yüklenmiş olduğunu göstermiştir. CP-Fe/PS ve CP-Co/PS sistemlerinin hedef kirletici ERY'yi oldukça hızlı ve etkili şekilde giderebildiği belirlenmiştir. ERY'nin CP-Fe katalizörü varlığında 60 dk temas süresi sonunda %96'sının, CP-Co katalizör varlığında ise 30 dk'da %100'ünün degrede olduğu tespit edilmiştir. Etkin giderimde katalizörün yüksek adsorpsiyon kapasitesinin de sinerjik bir etki gösterdiği, giderimde heterojen katalizin etkin olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon süresince çözeltiliye geçen demir ve kobalt miktarları göz önüne alındığında AC destekli CP-Fe katalizörün ekolojik açıdan daha çevre dostu olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, ucuz materyallerden elde edilecek aktif karbonlarla kimyasal çöktürme yöntemiyle AC-destekli metal-bazlı heterojen katalizörlerin kolaylıkla sentezlenebileceği ve heterojen katalizli sistemlerde PS aktivasyonu ile organik kirleticileri parçalamada kullanılabileceği söylenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma 117Y300 numaralı proje ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akçakal, Ö., Şahin, M., & Erdem, M. (2019). Synthesis and characterization of high-quality activated carbons from hard-shelled agricultural wastes mixture by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Communications*, 206(7), 888-897. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1534231>
- Al-Hazmi, G. A. A., El-Zahhar, A. A., El-Desouky, M. G., El-Bindary, M. A., & El-Bindary, A. A. (2022). Adsorption of industrial dye onto a zirconium metal-organic framework: synthesis, characterization, kinetics, thermodynamics, and DFT calculations. *Journal of Coordination Chemistry*, 75(9-10), 1203-1229. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2114349>
- Altıntig, E., Altundag, H., Tuzen, M., & Sari, A. (2017). Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 151-163. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.035>
- Arends, I. W. C. E., & Sheldon, R. A. (2001). Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Applied Catalysis A: General*, 212(1), 175-187. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00855-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00855-3)
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257-279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145-149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- Carrott, P. J. M., Nabais, J. M. V., Carrott, M. M. L. R., & Menéndez, J. A. (2001). Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47(2), 243-252. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00384-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00384-5)
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2021a, 20-22 May 2021). Efficient Degradation of Fenoprofen from Aquatic Environments Using an Activated Carbon-Supported Iron-Based Catalyst, *II. International Conference on Innovative Engineering Applications (CIEA' 2021)*, Muş Alparslan University, Muş, Türkiye.
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2021b, 20-22 May 2021). Tetracycline Degradation by Persulfate Activation Using an Efficient Heterogeneous Catalyst, *II. International Conference on Innovative Engineering Applications (CIEA' 2021)*, Muş Alparslan University, Muş, Türkiye.
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2022a). Ciprofloxacin Degradation with Persulfate Activated with the Synergistic Effect of the Activated Carbon and Cobalt Dual Catalyst. *Arabian Journal for Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-06907-1>
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2022b). Persülfatın Heterojen Aktivasyonu için Aktif Karbon Destekli Kobalt-Bazlı Katalizör Kullanılarak Fenoprofenin Degradasyonu, *Muş Alparslan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 3(2), 71-81.
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2022c). Synthesis and characterization of a novel activated carbon-supported cobalt catalyst from biomass mixture for tetracycline degradation via persulfate activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(8), 3513-3524. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00963-z>
- Everett, D. (1972). Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem*, 31(4), 577-638.
- Fan, H., Chen, C., Huang, Q., Lu, J., Hu, J., Wang, P., Liang, J., Hu, H., & Gan, T. (2022). Zinc-doped and biochar support strategies to enhance the catalytic activity of CuFe₂O₄ to persulfate for crystal violet

- degradation. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24929-y>
- Giraldo, L., Vargas, D. P., & Moreno-Piraján, J. C. (2020). Study of CO(2) Adsorption on Chemically Modified Activated Carbon With Nitric Acid and Ammonium Aqueous. *Front Chem*, 8, 543452. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.543452>
- Gopinath, A., Pisharody, L., Popat, A., & Nidheesh, P. V. (2022). Supported catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: Recent trends and future directions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 26(2), 100981. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.100981>
- Guo, Y., Zeng, Z., Li, Y., Huang, Z., & Cui, Y. (2018). In-situ sulfur-doped carbon as a metal-free catalyst for persulfate activated oxidation of aqueous organics. *Catalysis Today*, 307, 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.080>
- Hadi, S., Taheri, E., Amin, M. M., Fatehizadeh, A., & Khayet, M. (2022). Magnetized Activated Carbon Synthesized from Pomegranate Husk for Persulfate Activation and Degradation of 4-Chlorophenol from Wastewater. *Applied Sciences*, 12(3).
- Haldar, D., Duarah, P., & Purkait, M. K. (2020). MOFs for the treatment of arsenic, fluoride and iron contaminated drinking water: A review. *Chemosphere*, 251, 126388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126388>
- Hassani, A., Eghbali, P., Kakavandi, B., Lin, K.-Y. A., & Ghanbari, F. (2020). Acetaminophen removal from aqueous solutions through peroxymonosulfate activation by CoFe₂O₄/mpg-C₃N₄ nanocomposite: Insight into the performance and degradation kinetics. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101127. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101127>
- He, Y., Wang, Z., Wang, H., Almatrafi, E., Qin, H., Huang, D., Zhu, Y., Zhou, C., Tian, Q., Xu, P., & Zeng, G. (2022). Confinement of ZIF-derived copper-cobalt-zinc oxides in carbon framework for degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 440, 129811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129811>
- Kiani, R., Mirzaei, F., Ghanbari, F., Feizi, R., & Mehdipour, F. (2020). Real textile wastewater treatment by a sulfate radicals-Advanced Oxidation Process: Peroxydisulfate decomposition using copper oxide (CuO) supported onto activated carbon. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101623. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101623>
- Lei, Z., Pang, X., Li, N., Lin, L., & Li, Y. (2009). A novel two-step modifying process for preparation of chitosan-coated Fe₃O₄/SiO₂ microspheres. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(7), 3218-3225. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.07.044>
- Li, B., Dai, L.-Y., Wang, W.-S., & Xu, H.-Y. (2022). Urchin-like Co₃O₄ as a heterogeneous peroxymonosulfate catalyst for crystal violet degradation: Reaction kinetics and process optimization. *Materials Today Communications*, 33, 104388. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104388>
- Li, H., Wan, J., Ma, Y., & Wang, Y. (2016). Synthesis of novel core-shell Fe₀@Fe₃O₄ as heterogeneous activator of persulfate for oxidation of dibutyl phthalate under neutral conditions. *Chemical Engineering Journal*, 301, 315-324. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.147>
- Li, R., Jin, X., Megharaj, M., Naidu, R., & Chen, Z. (2015). Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 264, 587-594. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.128>
- Li, Y., Shao, J., Wang, X., Deng, Y., Yang, H., & Chen, H. (2014). Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. *Energy & Fuels*, 28(8), 5119-5127. <https://doi.org/10.1021/ef500725c>
- Liew, R. K., Chong, M. Y., Osazuwa, O. U., Nam, W. L., Phang, X. Y., Su, M. H., . . . Lam, S. S. (2018). Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation. *Research on Chemical Intermediates*, 44(6), 3849-3865. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3388-y>
- Lin, H., Zhang, H., & Hou, L. (2014). Degradation of C. I. Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 182-191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.021>
- Liu, X., Yao, Y., Lu, J., Zhou, J., & Chen, Q. (2023). Catalytic activity and mechanism of typical iron-based catalysts for Fenton-like oxidation. *Chemosphere*, 311, 136972. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136972>
- Lua, A. C., & Yang, T. (2005). Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2), 505-513. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.063>

- Lyu, C., He, D., Chang, Y., Zhang, Q., Wen, F., & Wang, X. (2019). Cobalt oxyhydroxide as an efficient heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for oil-contaminated soil remediation. *Science of The Total Environment*, 680, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.324>
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A. S., Bandoch, G. F. G., Asefa, T., Visentainer, J. V., & Almeida, V. C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>
- Mensah, K., Mahmoud, H., Fujii, M., & Shokry, H. (2022). Novel nano-ferromagnetic activated graphene adsorbent extracted from waste for dye decolonization. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102512. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102512>
- Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V. K., Alexandre-Franco, M., & Pittman, C. U. (2011). Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 172(2), 1111-1125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.054>
- Muttill, N., Jagadeesan, S., Chanda, A., Duke, M., & Singh, S. K. (2023). Production, Types, and Applications of Activated Carbon Derived from Waste Tyres: An Overview. *Applied Sciences*, 13(1).
- Olfatmehr, N., Kakavandi, B., & Khezri, S. M. (2022). Peroxydisulfate activation by enhanced catalytic activity of CoFe₂O₄ anchored on activated carbon: A new sulfate radical-based oxidation study on the Cefixime degradation. *Separation and Purification Technology*, 302, 121991. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121991>
- Scaria, J., Gopinath, A., Ranjith, N., Ravindran, V., Ummar, S., Nidheesh, P. V., & Kumar, M. S. (2022). Carbonaceous materials as effective adsorbents and catalysts for the removal of emerging contaminants from water. *Journal of Cleaner Production*, 350, 131319. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131319>
- Serp, P., Corrias, M., & Kalck, P. (2003). Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 253(2), 337-358. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00549-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00549-0)
- Sharma, S., Kaur, M., Sharma, C., Choudhary, A., & Paul, S. (2021). Biomass-Derived Activated Carbon-Supported Copper Catalyst: An Efficient Heterogeneous Magnetic Catalyst for Base-Free Chan-Lam Coupling and Oxidations. *ACS Omega*, 6(30), 19529-19545. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01830>
- Shokry, H., Elkady, M., & Hamad, H. (2019). Nano activated carbon from industrial mine coal as adsorbents for removal of dye from simulated textile wastewater: operational parameters and mechanism study. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 4477-4488. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.061>
- Somyanonthanakun, W., Greszta, A., Roberts, A. J., & Thongmee, S. (2023). Sugarcane Bagasse-Derived Activated Carbon as a Potential Material for Lead Ions Removal from Aqueous Solution and Supercapacitor Energy Storage Application. *Sustainability*, 15(6).
- Swanson, H. E., McMurdie, H.F., Morris, M.C. and Evans, E.H. (1967). *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns: Section 5. Data for 80 Substances*. N. B. o. S. U.S. Department of Commerce.
- Tian, N., Giannakis, S., Akbarzadeh, L., Hasanvandian, F., Dehghanifard, E., & Kakavandi, B. (2023). Improved catalytic performance of ZnO via coupling with CoFe₂O₄ and carbon nanotubes: A new, photocatalysis-mediated peroxymonosulfate activation system, applied towards Cefixime degradation. *Journal of Environmental Management*, 329, 117022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117022>
- Yang, Q., Yang, Y., Zhang, Y., Zhang, L., Sun, S., Dong, K., Luo, Y., Wu, J., Kang, X., Liu, Q., Hamdy, M.S., & Sun, X. (2023). Highly efficient activation of peroxymonosulfate by biomass juncus derived carbon decorated with cobalt nanoparticles for the degradation of ofloxacin. *Chemosphere*, 311, 137020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137020>
- Yang, W., Li, X., Jiang, Z., Li, C., Zhao, J., Wang, H., & Liao, Q. (2020). Structure-dependent catalysis of Co₃O₄ crystals in persulfate activation via nonradical pathway. *Applied Surface Science*, 525, 146482. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146482>
- Zhang, J., Chen, M., & Zhu, L. (2016). Activation of persulfate by Co₃O₄ nanoparticles for orange G degradation. *RSC Advances*, 6(1), 758-768. <https://doi.org/10.1039/C5RA22457H>
- Zhao, Y., Zhan, X., Sun, Y., Wang, H., Chen, L., Liu, J., & Shi, H. (2023). MnOx@N-doped carbon nanosheets derived from Mn-MOFs and g-C₃N₄ for peroxymonosulfate activation: Electron-rich Mn center induced by N doping. *Chemosphere*, 310, 136937. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136937>