



Determination of the performance of new Bi-doped electrodes and hybrid system performance: Photo and sono electrooxidation

Dilara Öztürk^{*}, Serdar Kara, Abdurrahman Akyol

Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Gebze Technical University, 41400, Gebze, Kocaeli, Türkiye

Highlights:

- It was observed that the electrode efficiency of Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes increased by adding 2% bismuth.
- Service life was increased by more than eightfold, and electrocatalytic properties were improved.
- Hybrid system studies were conducted, and TOC removal efficiency was increased to 55% with the UV system

Keywords:

- Electrooxidation
- Bi-doped electrode
- Photo-electrooxidation
- Ultrasound
- Hybrid system

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the electrodes were characterized and compared for their Paracetamol removal performances in EO system. Subsequently, a hybrid system analysis was conducted, and the service life and removal efficiency results are shared in Figure A.

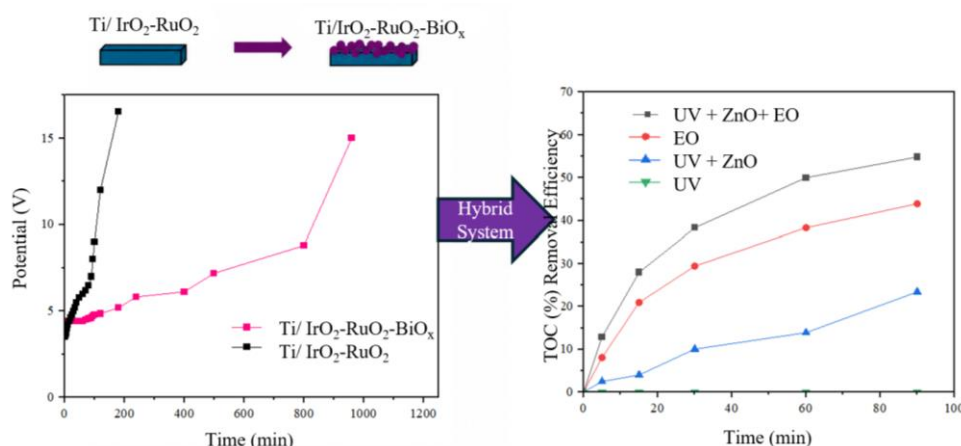


Figure A. Graphical abstract of the study including service life and TOC removal efficiency

Article Info:

Research Article

Received: 17.11.2025

Accepted: 25.02.2026

DOI:

10.17341/gazimmfd.1824444

Correspondence:

Author: Dilara Öztürk

e-mail: dilaraozturk@gtu.edu.tr

phone: +90 262 605 3206

Purpose:

This study focuses on the novel Bi-doped Ti/IrO₂-RuO₂ electrode. The study includes the electrooxidation process also the investigation of UV-EO and US-EO hybrid systems.

Theory and Methods:

The thermal decomposition method was used in electrode production, and characterization studies were conducted using SEM-EDS, XRD, LSV, service life, active chlorine concentration, and •OH radical generation. TOC and PST removal efficiencies were investigated.

Results:

Characterization results showed that the produced electrodes are homogeneous. A significant increase in service-life was achieved. In EO studies, approximately 47% TOC removal was obtained at pH 5. UV-EO studies showed that the TOC removal efficiency with the ZnO was approximately 55%. However, a decrease in efficiency was observed in experiments conducted in the US-EO system.

Conclusion:

The addition of Bi significantly improves electrode efficiency in the electrooxidation process. Even the addition of only 2% Bi increased system efficiency from 28% to 42%. Characterization studies also support the increase in OEP value. Electrode surface SEM images also show significant Bi accumulation on the electrode surface. It has been observed that Bi-doped electrodes improve both electrode performance and service life. Bi addition, increased electrode service-life by approximately 5 times. Considering both the corrosive nature of wastewater and the electrode consumable needs in real-scale systems, this is a highly successful increase. Furthermore, while the efficiency of the UV-A system increased in the tested hybrid systems, the sono-electrochemical process was found to be unsuitable for Bi-based electrodes.



Yeni Bi-katkılı elektrotların performanslarının incelenmesi ve hibrit sistem etkisinin belirlenmesi: Foto ve sono elektrooksidasyon çalışması

Dilara Öztürk*, Serdar Kara, Abdurrahman Akyol

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41400, Gebze, Kocaeli, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar %2 bizmut katkılanarak tekrar hazırlanmış ve elektrot verimi artırılmıştır
- Servis ömrü 8 kattan fazla artmış ve elektrokatalitik özellikleri geliştirilmiştir
- Hibrit sistem çalışmaları yapılmış ve UV sistem ile TOK giderim verimi %55'e çıkarılmıştır

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 17.11.2025

Kabul: 25.02.2026

DOI:

10.17341/gazimmfd.1824444

Anahtar Kelimeler:

Elektrooksidasyon,
bi-katkılı elektrot,
foto-elektrooksidasyon,
ultrases,
hibrit sistem

ÖZ

İleri oksidasyon prosesleri özellikle parçalanmaya dirençli kirleticiler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca, ileri oksidasyon prosesleri sayesinde elde edilen verimler de yeni çalışmalara cesaret vermektedir. Bu çalışmada model kirletici olarak, bir mikro kirletici olan parasetamol (PST) kullanılmıştır. Optimizasyon çalışması bizmut (Bi) katkılanmış Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot ve bu elektrodun çeşitli oksidasyon prosesleriyle ortak çalışmaları üzerine yapılmıştır. Bu çalışmada, bizmut katkılanmış elektrotlar ile toplam organik karbon (TOK) giderim veriminin %42 bulunurken, katkılanılmamış elektrotlarda ise bu değer %28 olduğu görülmüştür. Ayrıca elektrotlarda oksijen aşırı gerilimi artarken servis ömrünün de 8 katından fazla arttığı görülmüştür. Fotokatalitik destekli (UV-A) elektrooksidasyon çalışmalarında ise, ZnO ilavesiyle TOK giderim veriminin yaklaşık %55 olduğu görülmüştür. Ancak, ultrases (US) destekli proseste beklenen iyileşme gözlemlenmemiş; aksine, sisteme uygulanan güç arttıkça giderim verimi azalmıştır. Bu çalışmada Bi-katkılı Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotların umut verici sonuçlar verdiği görülmüştür.

Determination of the performance of new Bi-doped electrodes and hybrid system performance: Photo and sono electrooxidation

H I G H L I G H T S

- It was observed that the electrode efficiency of Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes increased by adding 2% bismuth
- Service life was increased by more than eightfold, and electrocatalytic properties were improved
- Hybrid system studies were conducted, and TOC removal efficiency was increased to 55% with the UV system

Article Info

Research Article

Received: 17.11.2025

Accepted: 25.02.2026

DOI:

10.17341/gazimmfd.1824444

Keywords:

Electrooxidation,
bi-doped electrode,
photo-electrooxidation,
ultrasound,
hybrid system

ABSTRACT

Advanced oxidation processes have a significant impact, particularly on degradation-resistant pollutants. Furthermore, the efficiencies achieved through advanced oxidation processes encourage new studies. The study utilized paracetamol, a form of micropollutant, as a pollutant. The optimization study was conducted on a bismuth (Bi)-doped Ti/IrO₂-RuO₂ electrode and its combination with various oxidation processes. In this study, the total organic carbon (TOC) removal efficiency was found to be 42% with bismuth-doped electrodes, while this value was 28% for undoped electrodes. Furthermore, it was observed that the oxygen overpotential of the electrodes increased, resulting in a more than eight-times increase in service life. Photocatalytic-assisted (UV-A) electrooxidation studies showed that the TOC removal efficiency with the addition of ZnO was approximately 55%. However, the expected improvement was not observed in the ultrasound (US)-assisted process; on the contrary, the removal efficiency decreased as the applied power to the system increased. In this study, it was seen that Bi-doped Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes gave promising results.

1. Giriş (Introduction)

İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP'ler), elektrokimyasal oksidasyon prosesleri [1, 2], fenton bazlı prosesler [3], ozonla arıtma [4- 7], ferrat (VI)[8] ve fotokatalizör [9,10] gibi yöntemler farmasötik bileşiklerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon (EO), dirençli kirleticilerin bozunması için etkili bir işlemdir ve EO sırasında kirleticiler, anot yüzeyindeki elektron transferi veya suyun oksidasyonundan oluşan OH ile reaksiyon yoluyla bozunabilir [2]. Aktif oksijen içeren türlerin konsantrasyonları çözünmeyen anotun bileşimine bağlıdır [11- 14]. Bu durum, kirleticilerin arıtımı için uygun ve yeni anot malzemelerinin geliştirilmesinin kritikliğini göstermektedir. Bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar, elektrooksidasyon sistemleri için en iyi anot malzemesi olarak düşünülebilir. Fakat, BDD elektrotlar, yüksek maliyetleri nedeniyle gerçek atık sularda kullanımlarını kısıtlanmaktadır. BDD elektrotları elektrooksidasyon sürecinde verimli olsa da, karışık metal oksit elektrotlarla çok sayıda çalışma yapılmıştır [15-18]. Çalışmalar BDD ile rekabet edebilecek bileşimlere odaklanmış ve Ti/IrO₂-RuO₂ bileşimlerinin de başarılı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir [19, 20]. Ta ve Ru katkıları ters osmoz çıkış suyu arıtımı için karşılaştırılmış ve Ti/IrO₂-RuO₂ bileşiminin daha verimli olduğu görülmüştür [20]. Fenol gideriminin incelendiği başka bir çalışmada ise %85-90 TOK giderim verimi elde edilmiştir [19]. Bu durum Ti/IrO₂-RuO₂ bileşimine odaklanılması ve kompozisyonun optimizasyonunun yapılması gerektiğini göstermektedir. Bizmut (III) oksit, çok sayıda uygulamaya sahip önemli bir bileşiktir, bu nedenle çeşitli Bizmut (III) oksit sentez prosedürleri geliştirilmiştir [21]. Bir çalışmada, PbO₂'nin bizmut ile katılandırılması ile elde edilen katalitik etkinin, düşük oksijen oluşumu aşırı potansiyeli (ηO₂) ile karakterize edilen düşük yüzey yoğunluklu bizmut oksit (Bi₂O₅) bölgelerinin oluşumundan kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Düşük bir katkı seviyesi için, Bi₂O₅ bölgelerindeki oksijen üretim hızı ihmal edilebilir düzeydeydi ve tercihen Bi₂O₅ bölgelerinde oluşan adsorbe edilmiş hidroksil radikallerinin, yüksek ηO₂ (PbO₂) bölgelerinde gerçekleşen oksijen transfer reaksiyonlarına katkıda bulunduğu görülmüştür [22]. Dong vd., [23], Ti/SnO₂-Sb₂O₄/PbO₂ elektrotlarının hizmet ömrünün Bi katkısı ile arttığını gözlemlenmiştir. Ek olarak, karbon nanotüp (CNT) anot modifikasyonlarının test edildiği bir çalışmada, bizmut katkılı kalay oksit (BTO) nanopartikülleri geliştirilmiş ve TOK giderimleri, mineralizasyon akımı verimlerinde büyük artış ve enerji tüketiminde azalma görülmüştür [24].

Bu bağlamda, bizmut ilavesiyle katalitik etkinin artırılıp artırılmayacağı ve sistemin farklı proseslerle sinerjik bir etki elde etmesinin mümkün olup olmadığı merak edilmiştir. Bu çalışma, PST giderimine ve karışık metal oksit (MMO) elektrot üretimine odaklanan önceki çalışmalarımıza dayanarak bizmut ilavesinin etkisine odaklanmıştır. Çalışma kapsamında fotokatalitik (UV) etki ve ultrases (US) etkisi incelenecek ve sinerjik etkinin sonuçları sunulacaktır. Giderim verimleri TOK ile kontrol edilmiş ve HPLC ve spektrofotometrik ölçümlerle desteklenmiştir. Elektrotlar ayrıca fiziksel karakterizasyon testleri için SEM, XRD ve CV analizleriyle incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod (Material and Method)

2.1. Kimyasallar (Chemicals)

Parasetamol (C₈H₉NO₂) %99 saflıkta ATABAY Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir. Rutenyum (III) klorür hidrat %99,9, iridyum (III) klorür hidrat %99,8 Alfa Aesar'dan (Massachusetts, ABD) ve Bizmut (III) nitrat %71 Merck'ten (Darmstadt, Almanya) satın alınmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar

analitik saflıktadır. pH kontrollü çalışmalarda, sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri 0,02 N olarak hazırlanmıştır.

2.2. Elektrokimyasal Hücre (Electrochemical Cell)

Elektrokimyasal hücrede kullanılan elektrotlar, titanyum plaka üzerinde rutenyum/iridyum alaşımlı elektrot ve titanyum plaka üzerinde rutenyum/iridyum/bizmut alaşımlı elektrot karşılaştırmalı deneylerde anot olarak kullanılmıştır. Katot olarak ise paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Deneyler 800 mL kapasiteli reaktörde gerçekleştirilmiş ve güç kaynağı olarak Alphaworld (30V/30A) kullanılmıştır. Kullanılan sistemde, elektrot aktif yüzey alanı 35 cm² olarak ayarlanmıştır.

Pyrex kolon foto reaktörü, 365 nm dalga boyu yayan altı adet UVA tipi lamba (Philips TL8W Actinic BL) ile çevrelenmiştir. Lambalar, eşit yansıma için alüminyum folyo kaplı bir tüp içerisine altıgen şeklinde yerleştirilmiştir. Reaktör hacmi 700 mL olarak kullanılmış ve ısıtma problemi için soğutmalı sistem uygulanmıştır. Sıcaklığın 25 °C'yi geçmemesi istenmiştir.

Ultrasonik destekli sistem için silindirik reaktör kullanılmıştır. Reaktör çapı 8,5 cm ve yüksekliği 15,2 cm'dir. Deneyler 800 mL'lik reaktörle gerçekleştirilmiştir. Transdüser, reaktör sisteminin alt kısmına yerleştirilmiştir. Reaktör, kimyasallara karşı yüksek dirençli döküm poliamid malzemeden yapılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

2.3. Elektrot Üretimi (Electrode Preparation)

Ti/IrO₂-RuO₂ ve Ti/IrO₂-RuO₂-BiOx elektrotlar termal ayrıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır [18]. Elektrot için altlık malzemesi olarak 150 mm × 75 mm × 2 mm boyutlarında yüksek saflıkta titanyum metal plaka (2. sınıf) seçilmiştir. IrO₂:RuO₂ öncülünün hazırlanması için IrO₂:RuO₂ nominal metal oranı 56:44 (mol%) ve IrO₂:RuO₂:BiOx öncülünün hazırlanması için 56:42:2 seçilmiştir.

Titanyum altlıklar, kaplama için bir yüzey temizleme işlemi uygulanarak metal-metal oksit kaplama için hazırlanmıştır. İstenmeyen oksitleri gidermek ve plakanın yüzeyini aktif hale getirmek için titanyum metal plaka önce 3 M NaOH ile, ardından elektrot çözeltilere 5 dakika daldırılarak 6 M HCl ile ön işleme tabi tutulmuştur. Asit/baz çözeltilisine daldırma işleminden sonra, titanyum yüzeyler 120 °C'de fırında kurutulmadan önce 10 dakika boyunca saf su ile yıkanmıştır. İlk elektrot için 0,1 M konsantrasyonda IrO₂+RuO₂ ve IrO₂+RuO₂+BiOx çözeltileri hazırlanmıştır. Titanyum yüzeyler hazırlanan çözeltiyle fırça yardımı ile kaplanmış ve 550 °C'de 5 dakika boyunca kurutulup kalsine edilmiştir. Bu işlem, istenen kaplama kalınlığı (1 mg/cm²) elde edilene kadar tekrarlanmıştır [18]. Son kalsinasyon için ise 550 °C'de 7 saat boyunca bekletilmiştir.

2.4. Analiz Prosedürü (Analysis Procedure)

Sistem verimliliği, zamana karşı alınan numunelerle takip edildi. Analizlerde, toplam organik karbon ölçümleri SHIMADZU TOC-L cihazında yapıldı. Ayrıca, alınan numunelerde Parasetamol yan ürünlerinin oluşumunu ve dönüşümünü görmek için spektrofotometrede (Merck-Spectroquant® Prove 300) dalga boyu taraması yapılmıştır. Dalga boyu taraması, 200-900 nm dalga boyları arasında yapılmış ve yan ürün oluşumu, zamana bağlı numunelerde ölçülmüştür. pH sabit tutulmadığı için zamana bağlı ölçümler bir Mettler Toledo pH probu ile yapılmıştır.

Döngüsel voltamogram (CV), doğrusal tarama voltamogramı (LSV) ve kronoamperometri (CA) ölçümleri, bilgisayar kontrollü bir

potansiyostat/galvanostat (CH Instruments elektrokimyasal analiz cihazı) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotları olarak 5 cm x 0,5 cm boyutlarındaki kaplanan elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot platin tel olup, referans elektrot olarak Ag|AgCl kullanılmıştır. Elektrot potansiyelleri, farklı elektrolit çözeltileriyle doldurulmuş üç elektrotlu silindirik bir cam hücrede ölçülmüştür. Döngüsel voltamogramlar, 0,001 A/V hassasiyetle 0,05 V/s tarama hızında kaydedilmiştir.

Güç analizleri, ölçülen dirençler ve akım doğrultusunda zamana bağlı olarak Eş. 1'e göre yapılmıştır.

$$EEC (kWh/m^3) = \frac{U \times I \times t}{V_s} \quad (1)$$

U: voltaj (V), I: akım (A), t: reaksiyon süresi (h) ve V_s : reaktör hacmi (L)

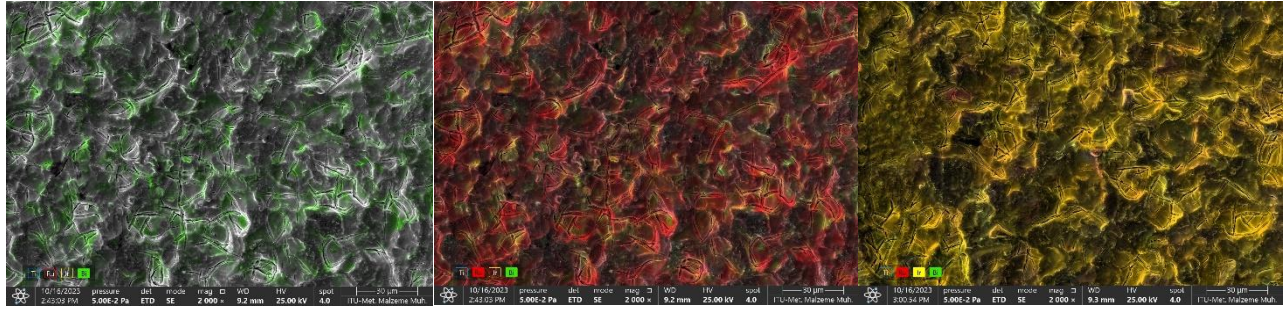
Hızlandırılmış ömür testi 1,0 M H_2SO_4 içinde gerçekleştirilmiş ve anodik akım yoğunluğu 1 A/cm² olarak ayarlanmıştır. Yüzey karakterizasyonu SEM (Tarama Elektron Mikroskobu-Thermoscientific Axia ChemiSEM) ile sağlanmıştır. XRD (X-Işını Difraktometresi - RİGAKU X-Işını Difraktometresi D-Max 2200 PCI

Cihazı), kaplanmış elektrotların yüzeyini analiz etmek için kullanılır. •OH radikal konsantrasyonu, tereftalik asit (TA) kümülatif protokolüne [25] göre analiz edilmiştir. Kalıntı klor ölçümleri, Standart Metot 4500-Cl B yöntemine göre yapılmıştır.

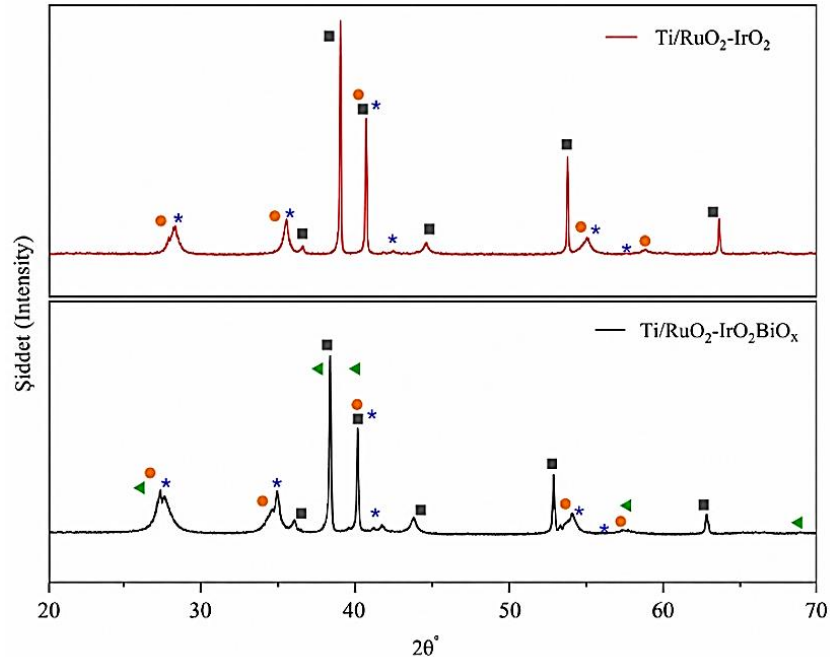
3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

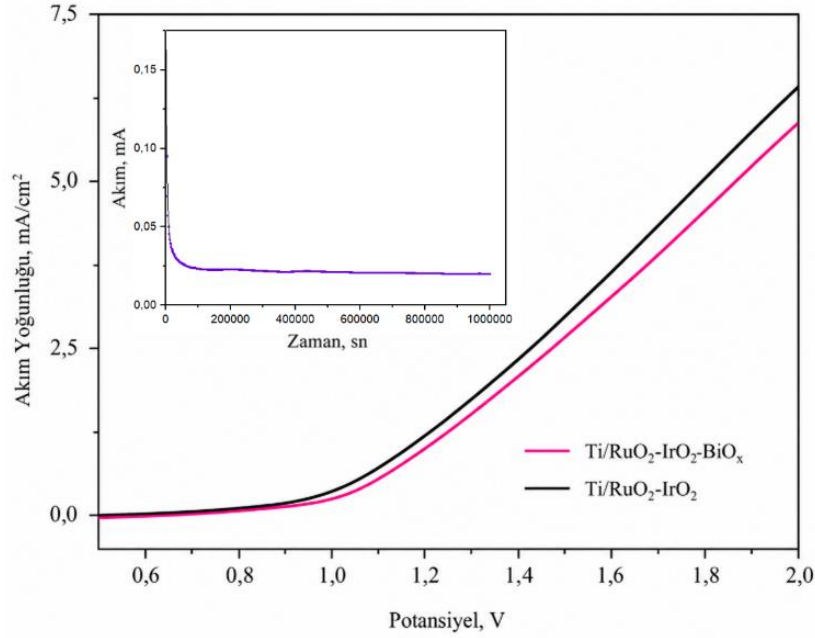
Karakterizasyon çalışmaları fiziksel ve kimyasal karakterizasyon çalışmaları olmak üzere iki adımda gerçekleştirilmiştir. SEM ve XRD çalışmalarının sonuçları Şekil 1 ve Şekil 2'de sunulmuştur. SEM görüntüleri Bi ilavesini açıkça göstermektedir. Üretilen elektrodun haritalama görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1a'da sadece Bi renklendirme, Şekil 1b'de Bi+Ru renklendirme, Şekil 1c'de Bi+Ir+Ru renklendirme bulunmaktadır. Kullanılan kaplama oranları renklendirmelerden de açıkça görülebilmektedir. Ir görüntülerde de en baskın sinyal veren metal olarak görülmektedir. Çalışmada %2 Bi eklendiği için XRD piklerinin birbirinden çok farklı olmadığı görülmüştür. %2'lik bir artış XRD için duyarlılık sınırları içerisinde değildir. Ancak öngörülen BiO_x piklerinin Bi₂O₃ pikleriyle



Şekil 1. Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x elektrodunun 2000X SEM görüntüleri a) Bi içeriği renklendirmesi (yeşil) b) Ru (kırmızı) ve Bi (yeşil) içeriği renklendirmesi, c) Ru (kırmızı) + Ir (sarı) + Bi (yeşil) içeriği renklendirmesi (2000X SEM images of the Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x electrode showing: a) Bi content coloration (green), b) Ru (red) and Bi (green) content coloration, c) Ru (red) + Ir (yellow) + Bi (green) content coloration)

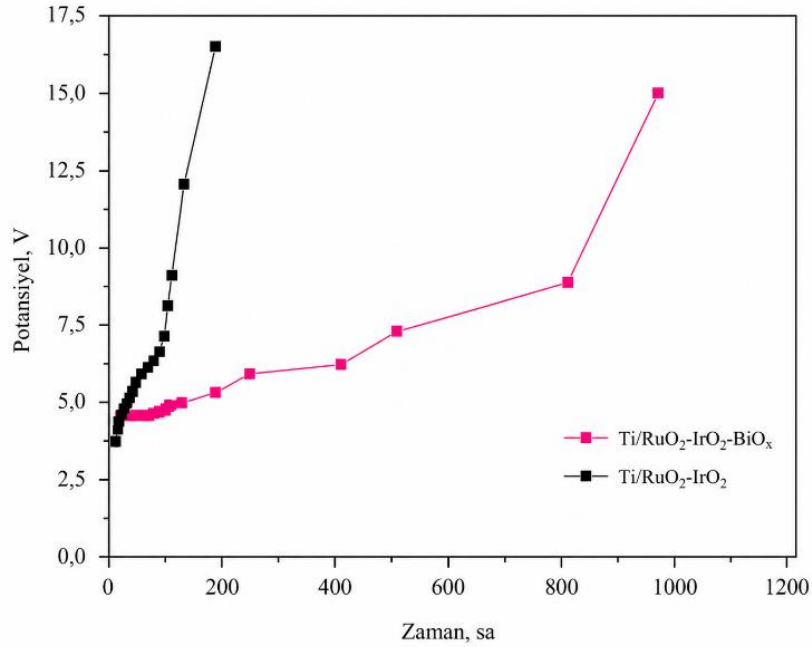


Şekil 2. Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotları için XRD grafiği (üçgen: BiO_x, kare: Ti, daire: IrO₂, yıldız: RuO₂) (XRD graph for Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x and Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes (triangle: BiO_x, square: Ti, circle: IrO₂, star: RuO₂))



Şekil 3. a) Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının LSV karşılaştırma grafiği b) Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x elektrodunun CA grafiği (3.5 mS/cm NaCl)

(a) LSV comparison graph of Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x and Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes b) CA graph of Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x electrode (3.5 mS/cm NaCl)



Şekil 4. Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x ve Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotları için karşılaştırmalı servis ömrü grafiği (1 M H₂SO₄ ve 1000 A/m² akım yoğunluğu)

(Comparative electrode service life graph for Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x and Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes (1 M H₂SO₄ and 1000 A/m² current density))

örtüşebileceği görülmüştür. LSV çalışmaları (Şekil 3a) Bi ilavesinin elektrot OEP'sini ne kadar değiştirdiğini göstermektedir. Şekil 3b'deki kronoamperometrik testler sonucunda elektrot kararlılığının oldukça başarılı olduğu bulunmuştur. Elektrooksidasyon prosesi, kolay uygulanabilir bir proses olması ve ikincil kirlilik oluşturmaması gibi önemli avantajlara sahip olsa da, elektrot performansının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, önceki Ti/IrO₂-RuO₂ çalışmalarından edindiğimiz deneyimle, Bizmut katkısının bu elektrotun performansı üzerindeki etkisini

araştırılmıştır. Şekil 4'te görüldüğü gibi, hem elektrot performansı hem de hizmet ömrü 8 kattan fazla artmıştır. Böylece, 800 saati aşan uzun hizmet ömrüne sahip bir elektrot geliştirilmiştir.

3.2. pH ve PST Konsantrasyonu Çalışmaları (Effect of pH and Concentrations Studies)

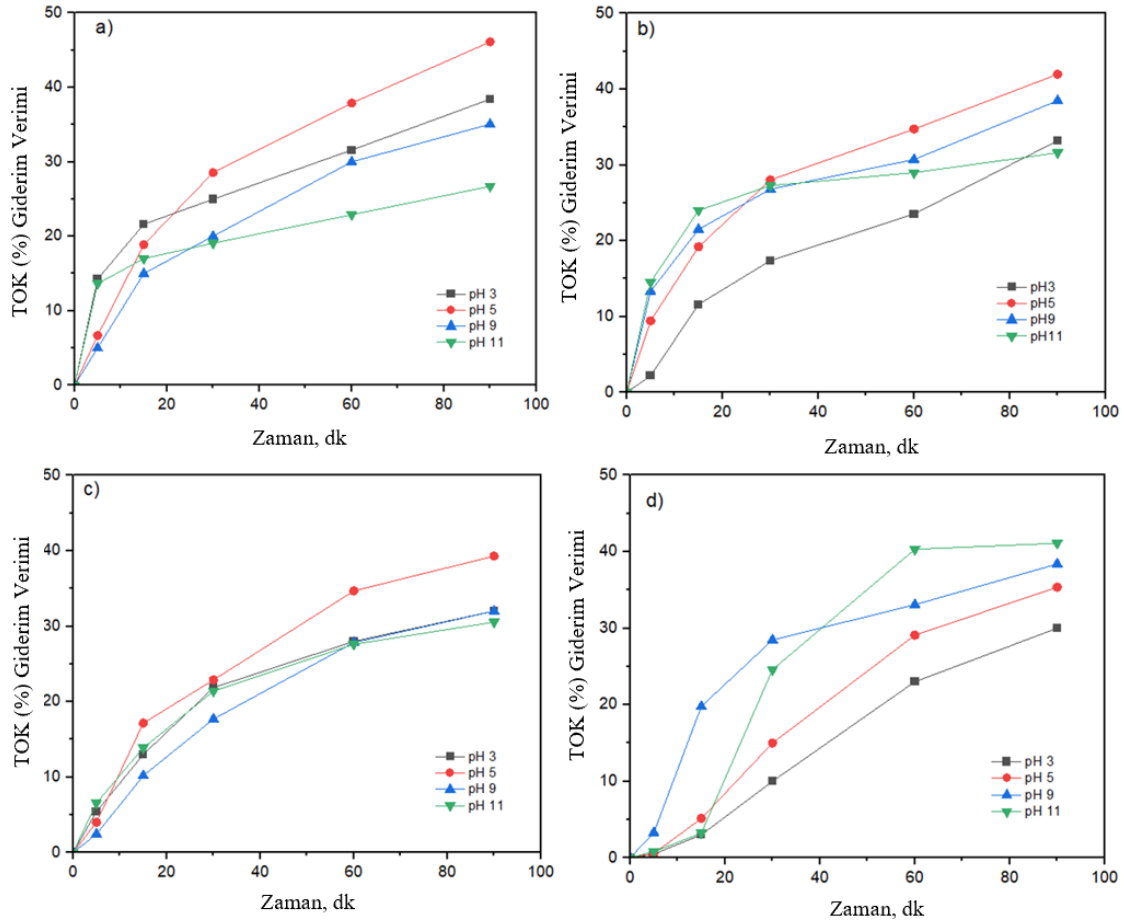
Çalışma kapsamında pH ve kirlenici konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Çalışma, 12,5, 25, 50 ve 100 ppm'lik başlangıç PST

konsantrasyonları için 5, 7, 9 ve 11 pH değerlerinde Bi-katılı elektrot üzerinde test edilmiştir. Zaman, sıcaklık ve elektrot malzemesi gibi elektroliz koşulları, reaktif klor türlerinin değişimini önemli ölçüde etkiler [26]. Hedef kirleticilerin türleri, arka plan elektrolitlerinin türleri, pH ve anotların doğasının anodik oksidasyonu etkilediği iyi bilinmektedir.

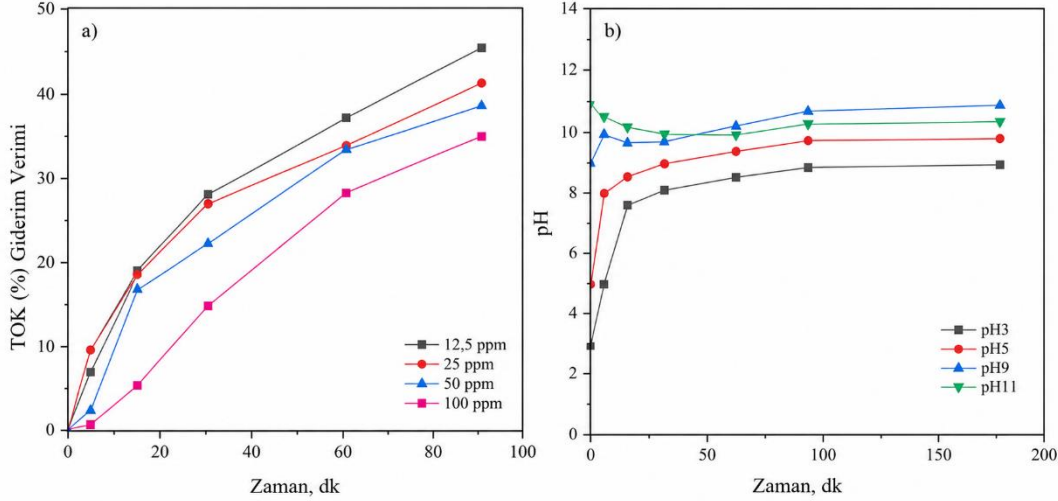
Şekil 5 incelendiğinde, farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda en iyi giderim verimlerinin pH 5'te olduğu görülmektedir. Düşük PST konsantrasyonlarında, en iyi giderim verimleri pH 5 ve pH 3'te görülürken, konsantrasyon değeri 25 ppm'den yüksek olduğunda (Şekil 5c-d) pH 5 ve pH 9'da görülmektedir. Elektrot pH 5'te en iyi performansı gösterse de, daha yüksek konsantrasyonlarda durum farklıdır. PST yüksek pH değerlerinde iyonik formda bulunduğu için, yüksek pH değerleri elektrot yüzeyiyle etkileşimi artırmada ve yüksek konsantrasyonlarla çalışırken giderim verimini artırmada etkili olabilir. Başlangıç PST konsantrasyonlarının analizine dayanarak, Şekil 5a-b-c'de görüldüğü gibi pH 5 seviyesinin 12,5, 25 ve 50 ppm konsantrasyonları için en yüksek giderme verimini verdiği görülmektedir. 100 ppm'lik bir konsantrasyonda incelendiğinde, daha yüksek pH değerleri daha başarılı sonuçlar vermiştir (Şekil 5d). Ancak, başlangıç PST konsantrasyonu 12,5'ten 50 ppm'ye arttıkça, giderme verimleri %45'ten %38'e düşerek azalan bir eğilim göstermektedir. Başlangıç PST konsantrasyonunun bozunma verimi üzerindeki olası etkisi, EO

proseslerinde PST ile oldukça reaktif oksitleyici türler arasında bir reaksiyon dengesinin kurulmasına atfedilebilir [27]. Zaky ve Chaplin'e [28] göre, yüksek organik konsantrasyonu, moleküllerin anot yüzeyine artan bir difüzyonuyla sonuçlanabilir. Ancak kullanılan akım yoğunluğunda anot yüzeyinde oluşan kuvvetli oksitleyici türler PST'nin etkin bir şekilde parçalanması için yeterli değildir. Bu durumda doğrudan oksidasyona dolaylı oksidasyon eşlik etmektedir ve böylece yüksek kirletici konsantrasyonlarında oluşan radikallerin birbirleri ile etkileşime girip sönümlenmek yerine kirletici ile etkileşime girerek dolaylı oksidasyon ile parçalanmayı artırdığını göstermektedir [29].

Şekil 6a, 12,5, 25, 50 ve 100 ppm PST başlangıç konsantrasyonları için karşılaştırmaları göstermektedir. Şekil 6b'de görüldüğü gibi, başlangıç pH değeri 3 olduğunda, 180 dakikalık işlem sonunda pH değeri 9, başlangıç pH değeri 5 olduğunda işlem sonu pH değeri 10, pH 9 olduğunda işlem sonu pH değeri 11 ve pH 11 olduğunda işlem sonunda pH değeri 10,5'e yakındır. Bu durum, elektrooksidasyonda katot reaksiyonları ile H^+ iyonlarının H_2 olarak uzaklaştırılması, hidroksil iyonlarının ise oluşmasıyla açıklanabilir. Şekil 6b'den de görülebileceği gibi, atık suyun pH değerleri, asidik koşullar altında başlatılan işlemlerde bile, işlem sırasında bazik koşullara yükselir. Çözeltilerdeki aktif klorların varlığı, pH değerinden açıkça etkilenmiştir. 1-3 pH aralığında baskın klor türü klor, 5-7 pH aralığında $HClO$ ve 8'in üzerindeki pH'larda ise ClO^- 'dur [20]. Mevcut çalışmada, pH 3



Şekil 5. pH etkisi çalışması grafikleri a) 12,5 ppm PST b) 25 ppm PST c) 50 ppm PST d) 100 ppm PST (350 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, sıcaklık 25±1 °C ve 200 rpm karıştırma hızı)
(pH effect study graphs: a) 12.5 ppm PCT b) 25 ppm PCT c) 50 ppm PCT d) 100 ppm PCT (350 A/m² current density, 3.5 mS/cm conductivity, temperature 25±1 °C and 200 rpm stirring speed).)



Şekil 6. a) PST konsantrasyonları için giderim verimi karşılaştırma grafiği 100, 50, 25 and 12,5 ppm (pH 5) b) Başlangıç pH'nın sisteme etkisi, 12,5 ppm PST (350 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, sıcaklık 25±1 °C ve 200 rpm karıştırma hızı)
(a) Comparison graph of removal efficiency for PCT concentrations of 100, 50, 25 and 12.5 ppm (pH 5) b) Effect of initial pH on the system, 12.5 ppm PCT (350 A/m² current density, 3.5 mS/cm conductivity, temperature 25±1 °C and 200 rpm stirring speed))

altında anodik oksidasyonun ana sonucunun klor oluşumu olduğu gözlemlenmiştir. Ancak pH 5'te baskın ürün HClO olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, 9 ve 11'lik başlangıç pH seviyelerinde birincil oksidasyon ürününün ClO⁻ olduğu bulunmuştur [30]. Teorik bir bakış açısından, klorun en yüksek oksitleyici güce sahip olması ve bunu HClO'nun takip etmesi göz önüne alındığında, işlemlerin oldukça asidik koşullar altında yürütülmesi en uygun seçim olarak kabul edilir. Bununla birlikte, atıksuların elektrokimyasal oksidasyonunda kullanılan tipik sistem konfigürasyonu, oksitleyici maddenin desorpsiyonunu kolaylaştırma eğilimindedir ve böylece etkinliğini engeller. Bu nedenle, pH seviyelerindeki bir artışın kirlitici elektrokimyasal oksidasyon sürecini kolaylaştırabileceği varsayılabilir. Bunun nedeni, bu süreçteki temel bileşenler olan HClO ve ClO⁻'nin gaz desorpsiyonuna karşı minimum duyarlılık göstermesidir [31]. Ek olarak, atık su sisteminin tamamında oksitleyici ajanlar olarak işlev görme yeteneğine sahiptirler. Ek olarak, ClO⁻ ve Cl₂ gibi belirli klor formlarının, yüksek alkali ortamlara maruz kaldığında, ClO₃⁻ veya ClO₄⁻ iyonlarına dönüşmek üzere dönüşüm sürecine girdiği gözlemlenmiştir. Bu iyonlar, Iskurt vd., [32] tarafından belirtildiği gibi, organik maddeleri oksitleme açısından sınırlı etkinlik göstermektedir. Sonuç olarak, toplu bulgular, EO'nun alkali koşullar altında, özellikle 9 ve 11 pH seviyelerinde optimum olmayan etkinliğini açıklamaktadır. Sadece kirlitici konsantrasyonu aşırı yükseldiğinde bu durum değişmiştir ve pH 9-11 seviyelerinde daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

3.3. Akım Yoğunluğu Etkisi Çalışmaları (Effect of Current Density Studies)

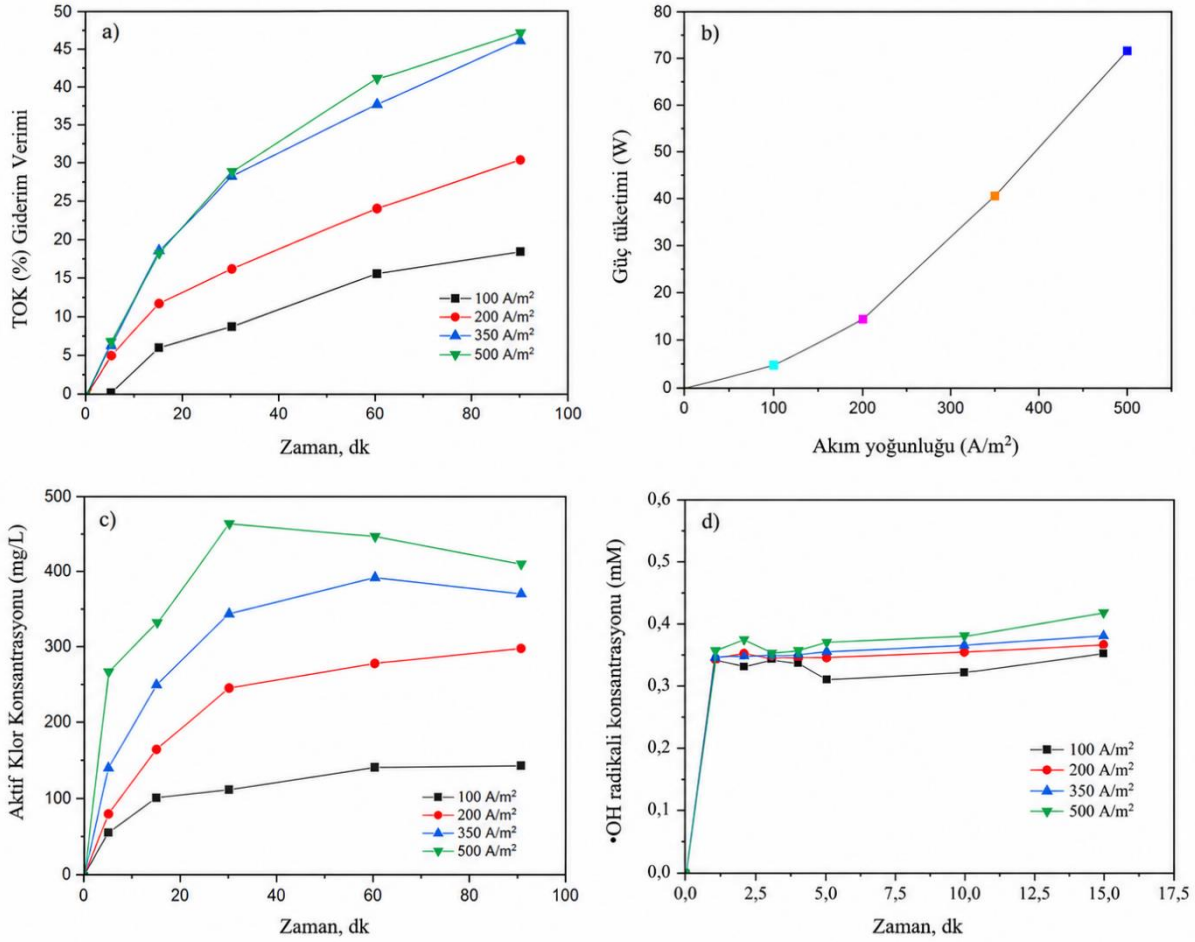
Elektrokimyasal proseslerde enerji kullanımı ve optimizasyonu büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle sistem için akım yoğunluğu etkisinin araştırılması gerekmektedir. Akım yoğunluğu deneyleri 100, 200, 350 ve 500 A/m² olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7a'da akım yoğunluğundaki artışın giderim verimini artırdığı ancak 350 A/m² ve 500 A/m²'lik çalışmaların çok yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Şekil 7c-d'de görüldüğü gibi; gözlenen giderim verimindeki artışlar radikallerin oluşumunda ve aktif klorun elektrokimyasal üretiminde önemli bir artış göstermektedir. Akım yoğunluğundaki artışın oksitleyici radikallerin oluşumunda artışa yol açtığı bilinmektedir [33, 34]. Bu artış, akım yoğunluklarındaki eş zamanlı artışa atfedilebilen organik bileşiklerin elektrokimyasal

oksidasyonunu kolaylaştırır [35]. Ancak, özellikle 350-500 A/m² ve daha yüksek akım yoğunlukları dikkate alındığında, giderme verimliliklerinin aynı eğilimi izlemesi beklenmektedir. Anotta gözlenen oksidasyon kapasitesindeki azalma, daha yüksek akım yoğunluklarında kütle taşınımındaki sınırlamalara bağlanabilir [36-37]. Özellikle, oksidasyon hızı öncelikle organik maddelerin elektrotlara doğru taşınmasına bağlıdır. Ek olarak, kloroderivatifer gibi oldukça dirençli yan ürünlerin oluşumuyla birlikte paralel bir reaksiyon olarak oksijen evriminin eş zamanlı olarak meydana gelmesi, oksidasyonun azaltılmış kolaylığına katkıda bulunur [38]. Şekil 7b'de gösterildiği gibi güç kullanımı ve ilişkili enerji maliyetleri incelendiğinde, akım 350 A/m²'de enerji kullanımının yaklaşık 45 W olduğu görülmektedir. Benzer şekilde akım 500 A/m²'ye çıkarıldığında enerji tüketimi yaklaşık 72 W'a çıkmaktadır. Bununla birlikte, 350 A/m² uygulanan akım yoğunluğunda elde edilen giderim verimleri (%46), 500 A/m² uygulanan akım yoğunluğunda elde edilen verimlere (%48) benzerdir.

3.4. Ti/IrO₂-RuO₂ ve Bi-Katkılı Ti/IrO₂-RuO₂ Karşılaştırma Çalışmaları

(Comparison of Ti/IrO₂-RuO₂ and Bi-Doped Ti/IrO₂-RuO₂ Electrodes)

Karşılaştırma çalışmaları 12,5, 25, 50 ve 100 ppm'lik başlangıç PST konsantrasyonları için Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlar ve Bi-katkılandırılmış Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının giderim verimlerini değerlendirmek üzere yürütülmüştür. Her iki elektrot için de giderim verimleri Şekil 8'de gösterilmiştir. Şekil, her PST konsantrasyonu için Ti/IrO₂-RuO₂ kaplı elektrotlara kıyasla Bi-katkılandırılmış elektrot kullanıldığında TOK giderim verimlerinin daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir. Araştırmanın bulguları, Bi eklenmesinin giderim veriminde önemli bir artışa yol açtığını ortaya koymuştur. Özellikle, 50 ppm'lik bir PST konsantrasyonu için giderim verimi %28'den %42'ye yükselmiştir. Benzer şekilde, 25 ppm'lik bir PST konsantrasyonu için giderim verimi %30'dan %38'e yükselmiştir. Bu çalışmanın bulguları, Bi'nin Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlara katkılanmasıyla elektrooksidasyon verimliliğinin artırılabilirliğini göstermektedir. Şekil 3'te sunulan gözlemlere dayanarak, Bi-katkılı elektrotların oksijen evrim potansiyelindeki (OEP) 1,17 V'dan 1,22 V'a yükselen değişikliklerden kaynaklanan oksidasyon potansiyellerindeki artışa atfedilebileceği sonucuna varılabilir. Görülen olgu, Bi₂O₃'ün kafes yapısı içindeki içsel oksit boşluklarının



Şekil 7. a) Akım yoğunluğu etkisi grafiği b) Güç tüketimi grafiği c) Aktif klor konsantrasyonu grafiği d) •OH radikali üretimi grafiği (100-200-350-500 A/m² akım yoğunlukları, 12,5 ppm PST konsantrasyonu, pH 5 ve iletkenlik 3,5 mS/cm)

(a) Current density effect graph b) Power consumption graph c) Active chlorine concentration graph d) •OH radical production graph (current densities of 100-200-350-500 A/m², PCT concentration of 12.5 ppm, pH 5 and conductivity of 3.5 mS/cm)

varlığına atfedilebilir. Bu boşlukların, yüzeye bağlı hidroksil radikallerinin daha yüksek oksitlere dönüşümünü artırdığına inanılmaktadır [39]. Bir anodun OEP'si, •OH radikali ile anot yüzeyi arasındaki etkileşim dayanıklılığı ile korelasyonu ve organik bileşiklerin oksidasyonuna yönelik kimyasal reaktivite üzerindeki etkisi nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Daha yüksek bir OEP, •OH radikali ile anot yüzeyi arasında daha zayıf bir etkileşim olduğunu gösterir ve bu da organiklerin oksidasyonu için artan kimyasal reaktivite ile sonuçlanır [39]. H. Liu vd., [24] tarafından yürütülen bir çalışmada araştırmacılar, bizmut katkılı kalay oksit nanoparçacıklarının OEP üzerindeki etkisini araştırmıştır. Sonuçlar, değiştirilmemiş karbon nanotüpler ile karşılaştırıldığında OEP'de 440 mV'luk önemli bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Ek olarak, TOK giderim verimliliğinin iki ila sekiz kat daha yüksek olduğunu ve enerji tüketiminin ham karbon nanotüp (CNT) anodunun 0,2 kat daha düşük olduğunu ileri sürdüler. Bu durumda, bizmut katkılı elektrotların giderim verimliliğinin, oksijen evrim potansiyelindeki artışın bir sonucu olarak bir artış gösterdiği varsayılabilir. Bu artış, hidroksil radikallerinin oluşumunu teşvik ederek, suda bulunan organik bileşiklerin bozunmasını artırır. Ayrıca, Bi-katkılı elektrotlarda, atık sudaki PST konsantrasyonu arttığında, TOK giderim verimliliği düşer. Daha yüksek kirletici konsantrasyonları, anot yüzeyinde daha fazla ara ürün üretir, daha az aktif bölge için rekabet eder ve kirleticilerin bozunma verimliliğini azaltır. Bunun nedeni, PST

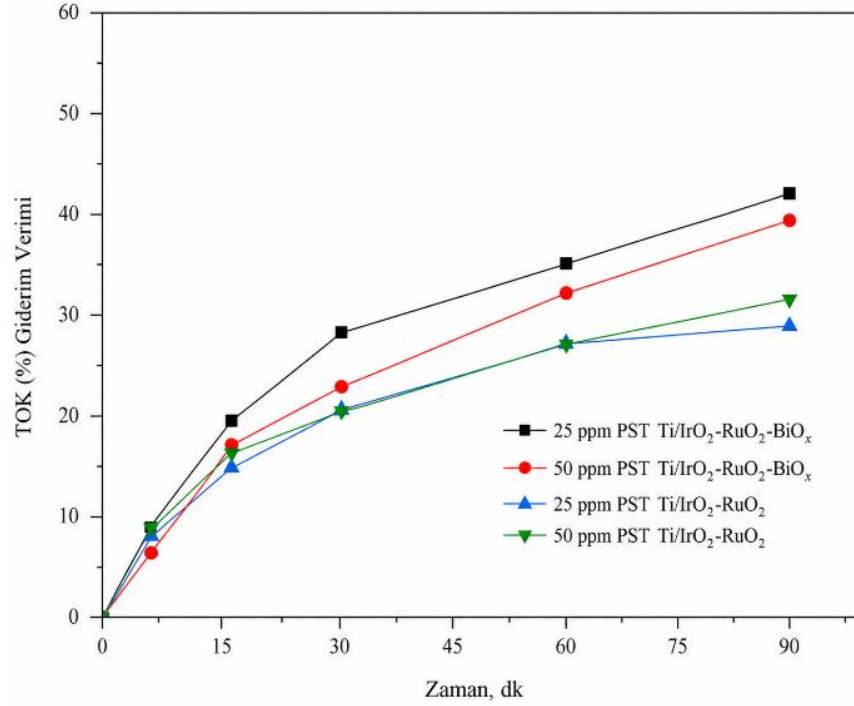
bozunması için yüksek başlangıç konsantrasyonlarında daha az hidroksil radikalinin bulunması olabilir [40].

4. Hibrit Sistem Etkisi (Effect of Hybrid System)

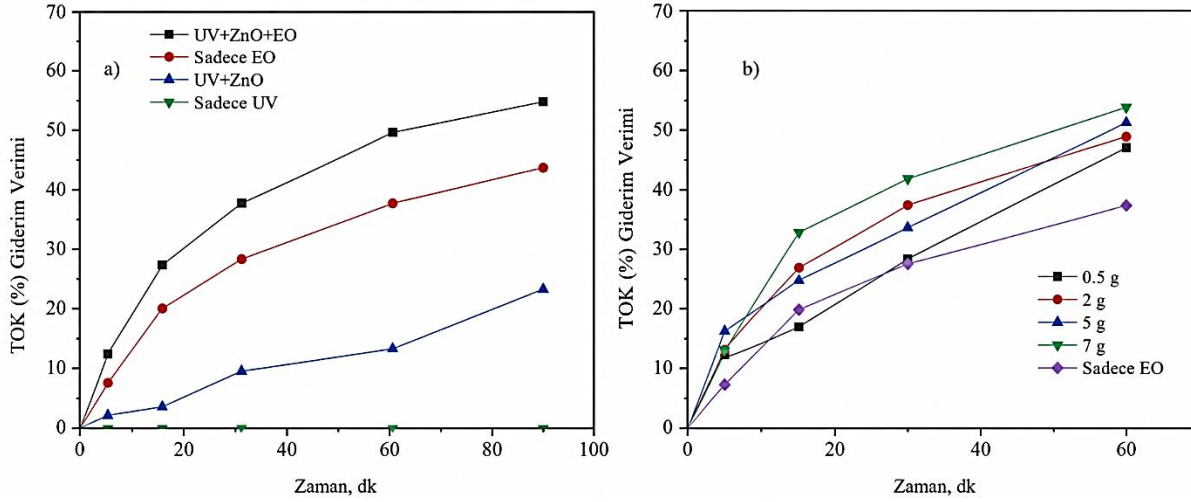
Son yıllarda, sistemlerin tek başına değil, birlikte kullanıldığı tasarımların sinerjik etki nedeniyle daha başarılı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Elektrooksidadasyon sisteminin giderim verimliliğini artırmak için hibrit ileri oksidasyon sistemi çalışmaları düşünülmüştür. Bu çalışma kapsamında fotokatalitik (UV) ve Ultrases (US) destekli sistemler incelenmiştir.

4.1. Fotokatalitik Sistem Etkisi Çalışmaları (Effect of Photocatalytic System Studies)

Bi-katkılı elektrotların verimi ve kullanım ömrünü arttıran ilk sonuçlarına göre daha yüksek verim elde etmek ve sinerjik etkileri incelemek amacıyla UV ve US sistemleri ile hibrit sistemler kurularak deneyler planlanmıştır. Deneyler daha önceki deneylerde bulunan optimum koşullara göre gerçekleştirilmiş ve fotokatalizör olarak 0,5-2-5-7 g/L oranlarında ZnO kullanılmıştır. Deney sonuçları Şekil 9'da verilmiştir. Deneyler sonucunda ZnO miktarı 0,5-7 g/L artırıldığında giderim veriminin %55'e çıktığı görülmüştür. Sistemlerin birbirleri üzerindeki etkilerini daha net görebilmek amacıyla tüm sistemler ayrı



Şekil 8. Ti/IrO₂-RuO₂ ve Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x elektrotlarının 25 ve 50 ppm PST konsantrasyonlarında giderim verimlerinin karşılaştırılması grafiği (350 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, sıcaklık 25±1 °C ve 200 rpm karıştırma hızı)
(Comparison graph of removal efficiencies of Ti/IrO₂-RuO₂ and Ti/IrO₂-RuO₂-BiO_x electrodes at 25 and 50 ppm PST concentrations (350 A/m² current density, 3.5 mS/cm conductivity, temperature 25±1 °C and 200 rpm stirring speed))



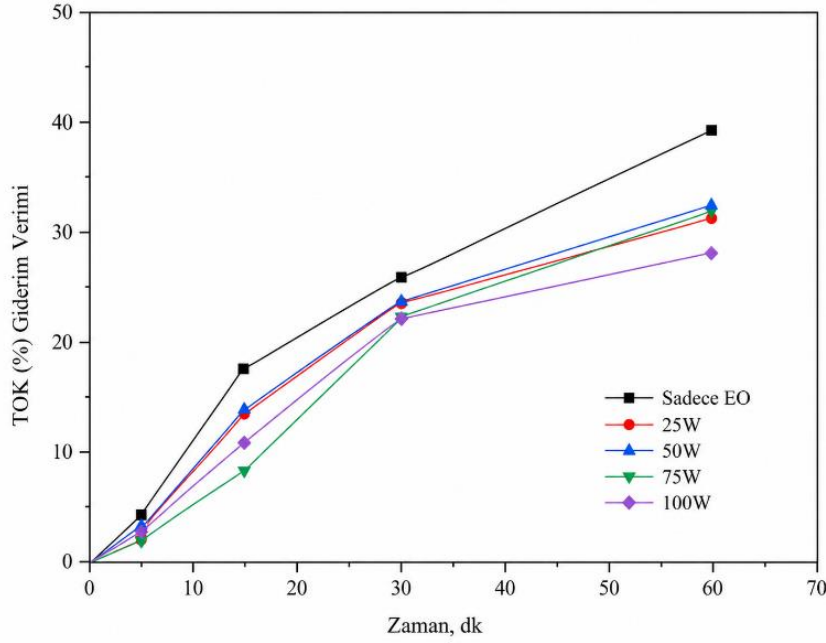
Şekil 9. a) Foto-elektrooksidasyon ve EO karşılaştırma grafiği b) ZnO miktarı optimizasyon grafiği (350 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, sıcaklık 25±1 °C ve 200 rpm karıştırma hızı)

a) Photo-electrooxidation and EO comparison graph b) ZnO amount optimization graph (350 A/m² current density, 3.5 mS/cm conductivity, temperature 25±1 °C and 200 rpm stirring speed))

ayrı denenmiştir. UV deneyinde verim elde edilememiştir. UV+ZnO (Fotokatalitik) sisteminde verim %25'e ulaşamamıştır. Ancak fotokatalitik ve elektrooksidasyon ileri oksidasyon sistemleri birlikte kullanıldığında sinerjik etki gözlenmiş ve önemli bir verim artışı sağlanmıştır. Fotokatalitik ve elektrooksidasyon sistemlerinin birleştirilmesiyle sinerjik etki literatürde sıklıkla görülmektedir [41, 42]. Başka bir çalışmada ise UV kombine sistemi kullanıldığında UV kullanımının harcanan enerjiyi azalttığı ve özellikle yan ürün gideriminde etkili olduğu görülmüştür [43]. ZnO, giderim verimleri birbirine yakın olduğundan kimyasal kullanımının artırılması istenmediğinden 7 g/L'nin üzerinde kullanılmamıştır.

4.2. US Destekli Sistem Çalışmaları (Effect of US Process)

Ultrases etkisi çalışmalarında sinerjistik etkilerin gözlenip gözlenmeyeceği göz önünde bulundurularak optimum elektrooksidasyon koşulları altında incelenmiştir. 400 kHz'lik bir ultrason kaynağı kullanılarak 25-100 W arasında çalıştırılmıştır. Çalışmada, pozitif bir sinerjistik etkinin gözlenmediği görülmüştür (Şekil 10). Bu durumun, klorlu elektrolitlerin kullanımının radikal temizleyici etkisi ile ilişkili olması mümkündür. Bir çalışmada ultrasonun etkisi gözlenmeye çalışılmış ve 20 kHz'de çalışmanın pozitif bir etkiye sahip olduğu, 1 MHz'de çalışmanın ise negatif bir



Şekil 10. EO ve EO+US prosesleri karşılaştırma grafiği (50 ppm PST, pH 5 ve 350 A/m² akım yoğunluğu)
(Comparison graph of EO and EO+US processes (50 ppm PCT, pH 5 and 350 A/m² current density))

etkiye sahip olduğu görülmüştür [44]. Ayrıca ultrases işleminin hibrit olarak kullanılması her zaman başarılı sonuçlar vermediği, hibrit sistemin çözeltideki radikal türlerin üretimini artırmasına rağmen, bunların rekombinasyonu daha kararlı ve daha az oksidatif türler oluştuğu ve antagonistik etki yarattığı sonucuna varılmıştır [45-47].

5. Sonuçlar (Conclusions)

Yapılan çalışmalarda Bi ilavesinin elektrooksidasyon prosesinde elektrot verimliliğini artırmak için anlamlı bir iyileştirme olduğu görülmüştür. Sadece %2 Bi eklenmesi bile sistem verimliliğini %28'den %42'ye çıkarmıştır. Ayrıca karakterizasyon çalışmaları da OEP değerini artırdığını desteklemektedir. Elektrot yüzey SEM görüntüleri de elektrot yüzeyinde önemli ölçüde Bi birikimi göstermektedir. Bi-katkılı elektrot için hem elektrot performansının hem de ömrünün Bi katkılanmasıyla arttığı görülmüştür. Bu durum sistemin ekonomik olarak incelenmesini de anlamlı kılmaktadır. Bi ilavesi elektrot ömrünü yaklaşık 5 kat artırmıştır. Gerçek ölçekli sistemlerde hem atık suyun korozif yapısını hem de elektrot sarf ihtiyacını düşündüğümüzde bu değer oldukça başarılı bir artış olmaktadır. Ayrıca test edilen hibrit sistemlerde UV-A sisteminin verimliliği artarken, sono-elektrokimyasal işlemin Bi-bazlı elektrotlar için uygun olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak Bi-kaplı Ti elektrotların PST saflaştırmasında ham Ti elektrotlardan daha iyi performans gösterdiği söylenebilir. Bu nedenle gelecekteki çalışmalarda Ti elektrotlardaki Bi elementi konsantrasyonlarının artırılması ve giderim performanslarının incelenmesi gerekmektedir.

Kaynaklar (References)

1. Lan Y., Coetsier C., Causserand C., Serrano K., Groenen Serrano K., On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode, *Electrochimica Acta*, 231, 309-318, 2017.
2. Öztürk H., Barışçı S., Turkey O., Paracetamol degradation and kinetics by advanced oxidation processes (AOPs): Electro-peroxone, ozonation, goethite catalyzed electro-fenton and electro-oxidation, *Environmental Engineering Research*, 26 (2), 2021.
3. Sopaj F., Oturan N., Pinson J., Podvorica F., Oturan M.A., Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine, *Applied Catalysis B*, 199, 331-341, 2016.
4. Baresel C., Malmberg J., Ek M., Sehlén R., Removal of pharmaceutical residues using ozonation as intermediate process step at Linköping WWTP, Sweden, *Water Science and Technology*, 73 (8), 2017-2024, 2016.
5. Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H., Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Research*, 41 (19), 4373-4382, 2007.
6. Shirafkan A., Nowee S.M., Ramezani N., Etemadi M.M., Hybrid coagulation/ozonation treatment of pharmaceutical wastewater using ferric chloride, polyaluminum chloride and ozone, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (6), 1443-1452, 2016.
7. Liu P., Zhang H., Feng Y., Yang F., Zhang J., Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*, 240, 211-220, 2014.
8. Barışçı S., Turkey O., The performance of electrosynthesised ferrate (VI) ion, electrocoagulation and peroxi-electrocoagulation processes for degradation of cholesterol-lowering drug atorvastatin, *Desalination and Water Treatment*, 57 (53), 25561-25571, 2016.
9. Duranoğlu D., Yeliz Y., Optimization of titanium dioxide production process for photocatalytic degradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39 (1), 233-242, 2023.
10. Haste Z.Ö., Güler S.Ç., Synthesis of ZnO nanoparticles green method using kombucha and sol-gel method and comparison of their photocatalytic activities, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 40 (1), 43-57, 2024.
11. Ferreira M.B., Rocha J.H.B., Silva D.R., Moura D.C., Araújo D.M., Martinez-Huitle C.A., Application of electrochemical oxidation process to the degradation of the Novacron Blue dye using single and dual flow cells, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20 (9), 2589-2597, 2016.
12. Kapalka A., Fóti G., Comninellis C., The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta*, 54 (7), 2018-2023, 2009.

13. Labiadhi L., Barbucci A., Cerisola G., Gadri A., Ammar S., Panizza M., Role of anode material on the electrochemical oxidation of methyl orange, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (10), 3177-3183, 2015.
14. Patel P.S., Bandre N., Saraf A., Ruparelia J.P., Electro-catalytic materials (electrode materials) in electrochemical wastewater treatment, *Procedia Engineering*, 51, 430-435, 2013.
15. Duarte J.L.S., Silva L.M., Souza F.L., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A., Electrochemical degradation of 17-A-Methyltestosterone over DSA® electrodes, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 142, 107548, 2019.
16. Malpass G.R.P., Miwa D.W., Machado S.A.S., Olivi P., Motheo A.J., Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1), 565-572, 2006.
17. Santos D.H.S., Dionisio D., Motheo A.J., Martínez-Huitle C.A., Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 153, 107940, 2020.
18. Soni B.D., Patel U.D., Agrawal A., Ruparelia J.P., Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation, *Journal of Water Process Engineering*, 17, 11-21, 2017.
19. Medeiros M.C., Araújo D.M., Brito C.N., Santos E.V., Martínez-Huitle C.A., Long-chain phenols oxidation using a flow electrochemical reactor assembled with a TiO₂-RuO₂-IrO₂ DSA electrode, *Separation and Purification Technology*, 264, 118461, 2021.
20. Zhou M., Liu L., Jiao Y., Wang Q., Tan Q., Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes, *Desalination*, 277 (1-3), 201-206, 2011.
21. Petrović M.M., Stojadinović S., Vasilčić R., Radić N., Grbić B., Effect of electrochemical parameters and working electrode material on the characteristics of bismuth (III) oxide obtained by electrodeposition and thermal oxidation, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 84 (5), 483-488, 2019.
22. Belhadj Tahar N., Savall A., Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: A comparison of the activities of various electrode formulations, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (3), 277-283, 1999.
23. Dong W., Wang Y., Li Y., Huang C., Chen Z., Theoretical calculation and experimental study on the conductivity and stability of Bi-doped SnO₂ electrode, *Electrochimica Acta*, 132, 307-314, 2014.
24. Liu H., Vajpayee A., Vecitis C.D., Bismuth-doped tin oxide-coated carbon nanotube network: Improved anode stability and efficiency for flow-through organic electrooxidation, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5 (20), 10054-10066, 2013.
25. Milan-Segovia N., Wang Y., Cannon F.S., Voigt R.C., Furness J.C., Comparison of hydroxyl radical generation for various advanced oxidation combinations as applied to foundries, *Ozone: Science and Engineering*, 29 (6), 461-471, 2007.
26. Neodo S., Rosestolato D., Ferro S., De Battisti A., On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate, *Electrochimica Acta*, 80, 282-291, 2012.
27. Zhang J., Zhou Y., Yao B., Yang J., Zhi D., Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique, *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126313, 2021.
28. Zaky A.M., Chaplin B.P., Mechanism of p-substituted phenol oxidation at a Ti4O7 reactive electrochemical membrane, *Environmental Science and Technology*, 48 (10), 5857-5867, 2014.
29. Panizza M., Cerisola G., Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chemical Reviews*, 109 (12), 6541-6569, 2009.
30. Ma X., Zhou M., A comparative study of azo dye decolorization by electro-Fenton in two common electrolytes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (10), 1544-1549, 2009.
31. Anglada Á., Urtiaga A., Ortiz I., Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (12), 1747-1755, 2009.
32. Iskurt C., Keyikoglu R., Kobya M., Khataee A., Treatment of coking wastewater by aeration assisted electrochemical oxidation process at controlled and uncontrolled initial pH conditions, *Separation and Purification Technology*, 248, 117064, 2020.
33. Tung C.H., Chang J.H., Tseng I.H., Comparison of hydroxyl radical yields between photo- and electro-catalyzed water treatments, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4), 1649-1654, 2014.
34. Yin C., Ye T., Yu Y., Li W., Ren Q., Detection of hydroxyl radicals in sono-electrochemical system, *Microchemical Journal*, 144, 369-376, 2019.
35. Fajardo A.S., Rodrigues R.F., Martins R.C., Quinta-Ferreira R.M., Electrochemical oxidation of phenolic wastewaters using a batch-stirred reactor with NaCl electrolyte and Ti/RuO₂ anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 785, 180-189, 2017.
36. Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Electrochemical degradation of β -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions, *Water Research*, 44 (10), 3109-3120, 2010.
37. Oturan N., Ganiyu S.O., Raffay S., Oturan M.A., Sub-stoichiometric titanium oxide as a new anode material for electro-Fenton process: Application to electrocatalytic destruction of antibiotic amoxicillin, *Applied Catalysis B*, 217, 214-223, 2017.
38. Durán F.E., Araújo D.M., Brito C.N., Santos E.V., Ganiyu S.O., Martínez-Huitle C.A., Electrochemical technology for the treatment of real washing machine effluent at pre-pilot plant scale by using active and non-active anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818, 216-222, 2018.
39. Cho K., Hoffmann M.R., Mulcahy S.R., Hoffmann M.R., Effects of anodic potential and chloride ion on overall reactivity in electrochemical reactors designed for solar-powered wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, 48 (4), 2377-2384, 2014.
40. Tang C., Cui D., Li Z., Yu L., Xue J., Yin X., Electrooxidation degradation of hydroxychloroquine in wastewater using a long-acting Ti-based PbO₂ anode with an arc-sprayed (Ti,Zr)N interlayer, *Chemosphere*, 335, 139074, 2023.
41. Souza F.L., Zougagh M., Sáez C., Cañizares P., Ríos A., Rodrigo M.A., Electrochemically-based hybrid oxidative technologies for the treatment of micropollutants in drinking water, *Chemical Engineering Journal*, 414, 128825, 2021.
42. Wei L., Zhu H., Mao X., Gan F., Electrochemical oxidation process combined with UV photolysis for the mineralization of nitrophenol in saline wastewater, *Separation and Purification Technology*, 77 (1), 18-25, 2011.
43. Dionisio D., Santos L.H.E., Rodrigo M.A., Motheo A.J., Electro-oxidation of methyl paraben on DSA®-Cl₂: UV irradiation, mechanistic aspects and energy consumption, *Electrochimica Acta*, 338, 135872, 2020.
44. Dionisio D., Motheo A.J., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A., Effects of ultrasound irradiation on the electrochemical treatment of wastes containing micelles, *Applied Catalysis B*, 248, 108-114, 2019.
45. Vidales M.J.M., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A., Irradiation-assisted electrochemical processes for the removal of persistent organic pollutants from wastewater, *Journal of Applied Electrochemistry*, 45 (7), 799-808, 2015.
46. Hassani A., Malhotra M., Karim A.V., Krishnan S., Nidheesh P.V., Recent progress on ultrasound-assisted electrochemical processes: A review on mechanism, reactor strategies, and applications for wastewater treatment, *Environmental Research*, 205, 112463, 2022.
47. De Vidales M.J.M., Barba S., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A., Coupling ultraviolet light and ultrasound irradiation with Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation for the removal of progesterone, *Electrochimica Acta*, 140, 20-26, 2014.

