

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEŞİTLİ Fe_2O_3 -ZnO-BENTONİT NANOYAPILARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK
UYGULAMALARI

Tuncay ÖDEK

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR
İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER

Kimya

ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2022

Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ Fe_2O_3 -ZnO-BENTONİT NANOYAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Tuncay ÖDEK

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER

Bu çalışmada, $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozitlerinin görünür ışık altında fotokatalitik performansını arttırmak için bentonit yüzeyine $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparçacıkların dekore edilmesiyle Bentonit/ $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompoziti hazırlandı. Hazırlanan $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ve Bentonit/ $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompoziti toz X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını (SEM-EDX) analizleriyle karakterize edildi. Fotokataliz işleminde en uygun koşulu belirlemek için katalizör miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve süre gibi parametrelerin RhB'nin foto bozunması üzerindeki etkisi araştırıldı. Görünür bölge ışıması altında en uygun şartlar 5 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonu ve 50 mgL^{-1} katalizör miktarı olarak belirlendi. Bu şartlar altında RhB'nin fotokatalitik bozunma verimleri 90 dakika sonunda $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ve Bentonit/ $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozitleri için sırasıyla %79,4 ve %100 olarak elde edildi. Bozunma kinetiğinin yalancı birinci dereceden kinetikle uyumlu olduğu görüldü. $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ve Bentonit/ $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozitinin fotokatalitik bozunmasından sorumlu reaktif türlerin katkısını belirlemek için radikal temizleme deneyleri yapıldı ve olası bir mekanizma önerildi.

2022, 61 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Fe_2O_3 , Fotobozunma, Mekanizma ZnO

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATION OF Fe₂O₃-ZnO-BENTONİTE NANOSTRUCTURES

Tuncay ÖDEK

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Eda KELEŞ GÜNER

In this study, Bentonite/ZnO/Fe₂O₃ nanocomposite was prepared by decorating ZnO/Fe₂O₃ nanoparticles on the bentonite surface to improve the photocatalytic performance of ZnO/Fe₂O₃ nanocomposites under visible light irradiation. Prepared ZnO/Fe₂O₃ and Bentonite/ZnO/Fe₂O₃ nanocomposites were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope and energy dispersive X-ray (SEM-EDX) analysis. In order to determine optimal conditions in the photocatalysis process, the effect of parameters such as catalyst amount, initial dye concentration and time on the photodegradation of RhB was investigated. Optimal conditions were determined as 5 mgL⁻¹ initial dye concentration and 50 mgL⁻¹ catalyst amount under visible irradiation. Under these conditions, the photocatalytic degradation efficiencies of RhB over ZnO/Fe₂O₃ and Bentonite/ZnO/Fe₂O₃ nanocomposites were obtained as 79.4% and 100%, respectively, at 90 minutes. The degradation kinetics were found to be compatible with pseudo-first-order kinetics. In order to determine the contribution of reactive species responsible for the photocatalytic degradation of ZnO/Fe₂O₃ and Bentonite/ZnO/Fe₂O₃ nanocomposites, radical scavenging experiments were performed and a possible mechanism was proposed.

2022, 61 Pages

Keywords: Bentonite, Fe₂O₃, Mechanism, Photodegradation, ZnO

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile beni destekleyen, hoşgörü ve fedakârlığını hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın teorik, deneysel ve yazım aşamalarında desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER'e ve Sayın Öğr. Gör. Fatih İÇER'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince bana destek veren, Sayın Doç.Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, anlayış ve destekleriyle yanımda olan Kimya Bölümünün çalışanlarına desteklerinden ve ilgilerinden dolayı yürekten teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda maddi manevi destekleyen canım aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tuncay ÖDEK

Temmuz, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. KURAMSAL TEMELLER.....	15
3.1. Nanoteknoloji.....	15
3.2. Nanopartiküller	18
3.2.1. Katalizör olarak nanopartiküller.....	19
3.3. Kataliz	20
3.3.1. Homojen katalizörler.....	21
3.3.2. Heterojen katalizörler	21
3.3.3. Biyokatalizörler	23
3.4. Killer... ..	23
3.5. Rodamin B	27
3.6. İleri Oksidasyon Yöntemleri	28
3.6.1. Fenton oksidasyonu.....	28
3.6.2. Elektrokimyasal oksidasyon.....	29
3.6.3. Katalitik ozonlama.....	29
3.6.4. İyonlaştırıcı radyasyon.....	30
3.6.5. Subkritik oksidasyon.....	30
3.6.6. Ultrasonik oksidasyon.....	31
3.6.7. Fotokatalitik oksidasyon.....	31
3.7. Fotokatalizörler.....	32
3.8. Fotokatalizör Olarak Kullanılan Metal Oksitlerin Sentez yöntemleri.....	34

3.8.1. Hidrotermal yöntem.....	34
3.8.2. Mikro emülsiyon yöntemi.....	35
3.8.3. Sol jel yöntemi.....	35
3.8.4. Mikrodalga yöntemi.....	36
3.8.5. Sonokimyasal yöntem.....	36
3.9. Fotokatalizör Olarak Kullanılan Nano Metal Oksitler.....	37
3.9.1. ZnO nano metal oksitler.....	37
3.9.2. Fe ₂ O ₃ nano metal oksitler.....	38
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
4.1. ZnO/Fe ₂ O ₃ ve bentonit/ZnO/Fe ₂ O ₃ nanokompozitlerin sentezi.....	40
4.2. Karakterizasyon.....	40
4.3. Fotokatalitik aktivite testleri.....	41
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	42
6. SONUÇ.....	54
KAYNAKLAR	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Doğada bulunan ve insan yapımı nanomalzemeler	16
Şekil 3.2. 1-100 nm aralığında boyutlara sahip inorganik nano malzemeler.....	17
Şekil 3.3. Silikat minerallerinin sınıflandırılması	24
Şekil 3.4. Bentonitin Yapısı	26
Şekil 3.5. Rodamin B boyar maddesinin molekül formülü	27
Şekil 3.6. Elektron boşluğu oluşumunu ve yük rekombinasyonunu gösteren fotokataliz bozunma sürecinin şematik diyagramı.....	33
Şekil 3.7. ZnO'nun altıgen wurtzite kristal yapısı	37
Şekil 3.8. α -Fe ₂ O ₃ kristal yapısı	39
Şekil 5.1. Saf bentonit, ZnO/Fe ₂ O ₃ ve bentonit/ZnO/Fe ₂ O ₃ nanokompozitlerinin XRD spekturumları.....	42
Şekil 5.2. Saf bentonit, ZnO/Fe ₂ O ₃ ve bentonit/ZnO/Fe ₂ O ₃ nanokompozitlerinin FTIR spekturumları.....	44
Şekil 5.3. Bentonit(a), ZnO/Fe ₂ O ₃ (b) ve bentonit/ZnO/Fe ₂ O ₃ (c,d) nanokompozitlerinin sem görüntüleri.....	45
Şekil 5.4. Saf bentonit nanokompozitin EDX.....	46
Şekil 5.5. ZnO/Fe ₂ O ₃ nanokompozitinin EDX değerleri.....	46
Şekil 5.6. Bentonit/ZnO/Fe ₂ O ₃ nanokompozitinin EDX değerleri.....	47
Şekil 5.7. Başlangıç RhB konsantrasyonunun fotobozunma üzerine etkisi (Katalizör dozu: 50 mgL ⁻¹).....	48
Şekil 5.8. Katalizör miktarının RhB'nin fotobozunması üzerine etkisi (Başlangıç boya konsantrasyonu: 5 mgL ⁻¹).....	49
Şekil 5.9. ZnO/Fe ₂ O ₃ ve bentonit/ZnO/Fe ₂ O ₃ katalizörlüğünde RhB'nin fotobozunması.....	50
Şekil 5.10. ZnO/Fe ₂ O ₃ ve bentonit/ZnO/Fe ₂ O ₃ katalizörleri varlığında RhB'nin fotobozunması için yalancı birinci dereceden kinetik.....	51
Şekil 5.11. RhB'nin fotobozunmasında radikal süpürücülerin etkisi.....	52

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Heterojen ve homojen katalizörlerin kıyaslamalı özellikleri	22
---	----



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

$\cdot OH$	Hidroksil Radikali
$\cdot O_2^-$	Süperoksit Radikali
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
h	Plank Sabiti

Kısaltmalar

B	Bentonit
BET	Brunauer Emmett ve Teller
BPA	Bisfenol A
CR	Kongo kırmızısı
DRS	Dağınık Yansıma Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
FESEM	Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
KOI	Kimyasal Oksijen Miktarı
MB	Metilen Mavisi
MG	Malahit Yeşili
NP	Nano Partikül
RhB	Rodamin B
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	Mor Ötesi
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge
VSM	Titreşimli Örnek Manyometresi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Toz Kırınımı

1. GİRİŞ

Çeşitli organik boyalar ve kirleticiler, deri, tekstil, kağıt, saç boyama, kauçuk, plastik, kozmetik, gıda, ilaç ve diğer alanlar gibi endüstrinin birçok alanında geniş kullanım alanına sahiptirler. Çevre ve insan sağlığı için son derece kanserojen, toksik ve tehlikeli olan bu kirleticiler yüksek orandaki çözünürlüklerinden ötürü kalıcı su kirliliğine neden olurlar. Bu sebeple, boya kirleticilerinin sulardan giderilmesi ve atık suyun temizlenmesi için adsorpsiyon, yüzdürme, ozonlama, çökeltme, ultra-sonikasyon, oksidasyon, membran filtrasyonu ve fotokataliz gibi çok sayıda kimyasal, fiziksel ve biyolojik teknikler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında fotokataliz tekniği, basitliği, düşük maliyeti, yüksek aktivitesi, iyi verimliliği, kolay ve hızlı uygulanabilirliği gibi avantajlarından ötürü atık sulardaki kirleticilerin giderilmesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu fotokataliz tekniğinde kullanılan nanoyapılı fotokatalizörlerin özelliklerini geliştirmek için nanotüp, aktif karbon, silika, grafen, grafen oksit, zeolit ve kil gibi malzemeler platform olarak kullanılmaktadır.

Fotokatalizörlerin ise ışık ile girmiş olduğu tepkimeye fotokataliz denilmektedir. Işık kaynağı birçok çeşit olabilir. Bunlar arasında güneş, ultra viyole görünür bölge ışığı gibi ışık kaynakları örnek verilebilir. Fotokataliz yöntemi ile suda bulunan organik veya inorganik kirleticiler etkili bir biçimde parçalanarak zararsız hale getirilir (Abdullah vd. 2022).

Yarı iletken tabanlı bir fotokatalitik işlemin tam döngüsü, gelen UV veya görünür fotonların ışık geçişini, yük taşıyıcıların fotojenerasyonunu (elektron ve boşluk (e/h) çiftleri), ortaya çıkan yük taşıyıcılarının ayrılması ve transferi ve son olarak, ışınlanmış yarı iletkenin yüzeyinde redoks reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi şeklindedir. Bu redoks reaksiyonları, serbest fotojenere elektronların çözünmüş oksijen tarafından adsorpsiyonu yoluyla reaktif oksijen türlerinin, özellikle süperoksit radikallerinin (O_2^-) ve fotojenere edilmiş boşluklar tarafından su moleküllerinin veya hidroksil anyonlarının oksidasyonu yoluyla hidroksil radikalleri (OH) oluşumuna izin vermektedir (Karimi-Shamsabadi ve Nezamzadeh-Ejhi 2016).

Fotokalizde, ışık kaynağı fotokatalizör yüzeyine temas edince elektronlar değerlik bandından uyarılmış banda geçerler ve bu bantlarda boşluklar oluşmaya başlar. Bu boşluklardan su içeri girmeye başlar. Boşluklara giren su hidroksil radikallerini oluşturur ve organik molekülleri çözmek için boşluklarda reaksiyona girer. Oksijen türleri ise peroksit radikallerini oluşturmak için iletim bandındaki elektronlarla reaksiyona girer. Üretilen reaktif oksijen türleri suda bulunan organik kirleticiler ile reaksiyona girer ve onları toksit olmayan zararsız maddelere dönüştürür (Sharma vd. 2021).

Bentonit, fiziksel ve kimyasal stabilitesi, yüksek yüzey alanı, iyi katyon değişebilirliği, doğadan temin edilebilirliği, ucuzluğu iyi bir destek malzemesi görevi gören güçlü adsorpsiyon kabiliyeti nedeniyle yaygın bir kil adsorbanı olarak kullanılmaktadır. Bentonit, mükemmel ölçüde adsorpsiyon kabiliyeti gösterir (Guan vd. 2021).

Fotokatalizör olarak ZnO, iyi stabilitesi, düşük maliyetle üretiliyor olması ve çevre dostu özellikleri nedeniyle son zamanlarda bilimsel çalışmalarda oldukça fazla yer almaktadır (Lee vd. 2016).

Çinko oksit 3.25 eV bant boşluğu enerjisi vardır ve atık sudaki organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasında kullanılabilmesi için oldukça elverişlidir (Maiti vd. 2015).

Nanomalzemeler ve nanokompozitler artık geniş çapta incelenmektedir. Elbette geleneksel malzemelere göre pahalıdırlar ancak çok daha küçük miktarlarda kullanılırlar. Bu çalışmanın amacı, nanoboyutlu çinko oksit ve nanoboyutlu demir oksit ile katkılanmış bentonite dayalı yeni bir yüzey geliştirmek ve bu nanokompoziti sulu çözeltilerden RhB'nin fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanmak ve ayrıca uygun parametreleri belirlemektir.

Bu çalışmada, ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitler hazırlandı ve elde edilen numuneler XRD, FTIR ve SEM/EDX teknikleri ile karakterize edildi. Bentonit/ZnO/Fe₂O₃'in foto-katalitik performansı, görünür ışık altında RhB'nin giderilmesi için test edildi. En uygun şartlarda ZnO/Fe₂O₃ ile kıyaslandı. Fotokatalitik reaksiyonda mekanizma belirlendi.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Zhang vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, manyetik bir biyo yapı olan γ -Fe₂O₃-ZnO biyokarbon kompozitini; termal bir ayrışma ile sentezlemek için kolay bir teknik olan trietilen glikol çözücüsü içerisinde azot koruması altında çinko (II) asetilasetonat ve demir (III) 2,4-pentanedionat ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen manyetik biyokarbon nanokompozitler X-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak karakterterize edilmiş ve RhB'ye karşı adsorpsiyon performansları araştırılmıştır. Nanokompozitlerin adsorpsiyon yeteneklerinin çinko (II) asetilasetonat oranları ile kontrol edilebileceğini tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda, manyetik γ -Fe₂O₃-ZnO biyokarbon nanokompozitlerinin normal biyokarbon göre daha iyi bir performans sergilemekte olduğunu gözlemlemişlerdir. Gelişmiş bu performans, kompozitteki ZnO'nun fotokatalizör özellikleri ile ilişkili olduğunu anlamışlardır.

Shekoohiyan vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, sol-jel yöntemiyle sentezledikleri CuO/Fe₂O₃/ZnO kompozitinin fotokatalitik aktivitesini Bisfenol A'nın görünür ışık kaynağı altında bozulması ile incelemişlerdir. Sentezlenen fotokatalizör XRD, SEM, BET, EDX, DRS, TEM ve XPS teknikleri ile karakterize edilmiştir. CuO-Fe₂O₃-ZnO katalizörünün, nötr pH ve 0.04 g/L katalizör dozajında optimum performans gösterdiği görülürken, H₂O₂ ilavesi ile daha fazla radikal bozunması olduğu tespit edilmiştir. HCO₃ ve NO₃ sudaki BPA bozunmasını olumsuz etkilerken, SO₄⁻², Cl⁻, PO₄⁻³ iyonlarının ise reaksiyon kinetiğinde önemli bir artış sergilediğini gözlemlenmiştir. Radikal testleri ile hidroksil radikallerinin BPA bozunmasında ve mineralizasyonunda ana rol oynadığı gözlemlenmişti. CuO-Fe₂O₃-ZnO'nun özelliklerini ve fotokatalitik performansını göz önünde bulundurarak görünür ışık altında bu yöntemin uygulanması kirli sulardaki ksenobiyotik organik maddelerin bozunması için etkili bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

Uma vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, sonokimyasal yöntemi kullanarak α -Fe₂O₃ fotokatalizörüyle çiçek şeklindeki ZnO demetlerini hazırlanmış ve ardından Ag nanopartiküllerinin fotobirikimini incelemiştir. Çevreyi kirleticisi olan Metilen Mavisi boyasının uzaklaştırılması için Ag-ZnO/ α -Fe₂O₃ fotokatalizörünü kullanılmıştır. Sonuçlara göre, Ag-ZnO/ α -Fe₂O₃ fotokatalizörü H₂O₂ ilavesiyle ZnO/ α -Fe₂O₃ ile

karşılaştırıldığında daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilediğini gözlemlenmiştir. Katalizörün fotokatalitik performansının pH ve H₂O₂ molar derişimden etkilendiği anlaşılmıştır.

Yu vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, termal püskürtme (SPPS) işlemi ile yeni ZnO ve CeO₂ veya Fe₂O₃'ü birleştiren ve çeşitli mimariler sergileyen hetero-yapılı filmler hazırlamıştır. Orange II boyasının bozunmasında CeO₂-ZnO ve Fe₂O₃-ZnO filmlerinin fotodegradasyon verimlerinin sırasıyla %100 ve %95 olduğunu belirlemiştir. İyi bir fotoaktivite sergileyen CeO₂ için, ara lamine mimarinin anahtar bir rol oynadığı anlaşılmıştır.

Noruozi ve Ejhieh (2020) tarafından yapılan çalışmada, α -Fe₂O₃ ve ZnO nanopartiküller sentezlediler ve α -Fe₂O₃-ZnO nanokompozit elde etmek için karıştırdılar. Numuneleri XRD, FTIR, DRS ve SEM-EDX'in teknikleriyle karakterize ettiler. DRS çalışmasında, 478, 392 ve 554 nm'lik absorpsiyon dalga boyları için sırasıyla α -Fe₂O₃, ZnO ve α -Fe₂O₃-ZnO örnekleri 2,59, 3,16 ve 2,73 bant aralığı enerjilerine sahip olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisinin fotodegradasyonunda NC numunesinin gelişmiş aktivitesi 1:1 mol oranında α -Fe₂O₃:ZnO içeren bir NC numunesi kullanıldığında maksimum olduğunu gözlemlenmiştir. Bu artırılmış aktivite, elektron /elektronu uzatan NC numunesinde daha yüksek yük taşıyıcılarının ayrılması nedeniyle olduğu anlaşılmıştır. Bu yük ayırma işlemi için, NC bileşenleri arasındaki eşleşen bir mol oranı, aynı ZnO ve α -Fe₂O₃ molları kullanıldığında ancak elde edilebildiği anlaşılmıştır.

Kodan vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, yönlendirilmemiş ve rasgele yönlendirilmiş hetero-yapının çekirdeklenme kontrollü üretimini ve basit bir çözelti tabanlı olarak büyütülen Fe₂O₃ nanopartikülleri ile dekore edilmiş hidrojenle işlenmiş ZnO nanorodlarını incelemiştir. Deneysel araştırmalardan elde edilen heterojonksiyonun ayrıntılı enerji bandı diyagramı, fotoelektrokimyasal performansı destekleyen kademeli enerji bandı hizalamasının varlığını gözlemlenmiştir. Ek olarak bu geliştirilmiş yüzey alanında bastırılmış rekombinasyon, etkili yük ayırma/taşıma fotojenik yük taşıyıcıları ve hidrojenasyon nedeniyle geliştirilmiş görünür ışık absorpsiyonunda, dikkat çekici yüksek akım yoğunluğu ve foto korozyon kararlılığı bulunduğu tespit edilmiştir.

Mohamed vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, çeşitli Fe_2O_3 yüzdelinde mezogözenekli $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heteroyapılarını sol-jel yöntemi ile elde etmişlerdir. Hg (II) iyonlarının foto indirgenmesi formik asit varlığında yeni sentezlenen mezogözenekli $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heteroyapılarının üzerinde ele alınmıştır. Mezogözenekli %3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojonksiyonu Hg (II)'ün foto indirgenmesinde görünür ışık altında fotokatalitik verimliliklerinin 50 dakika içinde yaklaşık olarak %100 olduğu ve ticari TiO_2 göre ZnO NP'larından yaklaşık 24 ve 14 kat daha yüksek olduğunu bulunmuştur. Çalışmada, Mezogözenekli %3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ fotokatalizörünün görünen hız sabiti, saf ZnO NP'lerden ve ticari TiO_2 'den sırasıyla 65 ve 36 kat daha iyi olduğu görülmüştür. Hg(II) foto indirgeme için $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojonksiyonunun geliştirilmesi, büyük yüzey/hacim oranı, gözenekli yapısı ve genişletilmiş emilim kapasitesi bir heterojonksiyon üretimi nedeniyle şarj taşıyıcılarının verimliliğinin iyileştirilmiş ayrılması ile mümkün olduğu ön görülmüştür.

Hashim vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, ZnO nanopartiküller ve $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozitleri, sudaki kirliliğinin uzaklaştırılmasında fotokatalizör olarak kullanmıştır. Çalışmada, XRD sonuçları, ZnO nanoparçacıkların $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozitlerinin altıgen vurtzit fazıyla polikristalin bulunduğunu ve (101) düzleminin en güçlü çizgiye sahip olduğunu gözlemlemişler. FE-SEM görüntülerinde ZnO NP'lerin toplandığı görülürken, $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ örneklerinin oldukça homojen şekilde olduğu görülmüştür. $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozitlerdeki tüm zeta potansiyel değerlerinin pozitif olması, hazırlanan partiküllerin yüzeyinin homojen olması ile ilişkili olduğunu belirlenmiştir. $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi yaklaşık 81,1'e ulaşmıştır.

Choudhary vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, manyetik olarak toksik organik kirleticilerin güneş enerjisiyle yüksek verimli fotokatalitik ayrışması ve ayrılabilir $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ üçlü hibrit nanodiskleri araştırmışlardır. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ üçlü hibritnanoyapılar, mikrodalga destekli birlikte çökeltme ve basit birlikte çökeltme yöntemleriyle sentezlenmiş ve XRD, mikro-Raman, FESEM ve UV-vis spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Çalışmada, XRD ve Raman çalışmaları ile hazırlanan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanoyapılarının hibrit yapıda olduğu anlaşılmıştır.

α -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄/ ZnO hybrid'in fotokatalitik performansı organik boyalar MB ve MG'nin güneş enerjisi altında fotodegradasyonunu gerçekleştirilerek incelenmiştir.

Bai (2009) tarafından yapılan çalışmada, Zn/Fe molar oranı 1/2 olan kobalt oksit katkılı ZnFe₂O₄-Fe₂O₃-ZnO karışık oksitler sitrik asit kompleksi yöntemiyle sentezlenmiştir. Kobalt oksit ve kalsinasyon sıcaklığının, karışık oksitlerin faz bileşimi ve fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) analizi, 500 °C'de kalsine edilen %6 mol kobalt oksit katkılı ürünlerde esas olarak ZnFe₂O₄, α -Fe₂O₃, amorf ZnO ve Fe₂O₃ olduğunu ortaya çıkarmıştır. %5–10 mol kobalt oksit katkısının, ZnFe₂O₄ oluşumunu önemli ölçüde artırabildiği ve karışık oksitlerin faz bileşimini değiştirdiği anlaşılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlardan, kobalt oksit katkılarının, fenol bozunması için karışık oksitlerin fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde iyileştirebileceği gözlenmiştir. 500°C'de kalsine edilen %6 mol kobalt oksit katkılı karışık oksitler, diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha iyi fotokatalitik aktivite sergilemiştir.

Xu vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada, bentonit üzerinde desteklenen Nano-ZnO partikülü (ZnO/Bentonite), hammadde olarak çinko asetat ve lityum hidroksit ve destekçi olarak Bentonit kullanılarak sol – jel yöntemiyle hazırlanmıştır. ZnO/Bentonit, XRD, UV-vis ve TEM ile karakterize edilmiştir. ZnO/Bentonitin foto-katalitik performansı, Asit Sarı 11'in ultraviyole (UV) ve görünür ışık (VL) ışınlaması altında test edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yaklaşık 5 nm altıgen yapıda ZnO'nun elde edildiği ve bentonit üzerine düzgün bir şekilde isliflendiği gözlenmiştir. ZnO ve bentonitin kütle oranı 3:2 olduğunda, UV ışıması altında 280 dakika sonra Asit Sarısı 11'in uzaklaştırılması %90'a oranında olmuştur. ZnO/Bentonit, UV veya VL altında tatmin edici bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Fotokatalitik verim sırası ZnO/Bentonit-UV>ZnO/Bentonite-VL>ZnO-UV şeklinde olduğu bulunmuştur.

Noruozi ve Ejhieh (2020) tarafından yapılan çalışmada, α -Fe₂O₃ ve ZnO nanoparçacıkları sentezlenmiş ve α -Fe₂O₃-ZnO nanokompoziti elde edilmiştir. Numuneleri karakterize etmek için XRD, FTIR, DRS ve SEM-EDX teknikleri kullanılmıştır. XRD sonuçları, ZnO, α -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃-ZnO için 26, 32 ve 30 nm (Scherrer denklemi ile) ve 42, 65 ve 34 nm (Williamson-Hall denklemi ile)

kristalit boyutlarını göstermiştir. DRS yönteminde ise α -Fe₂O₃, ZnO ve α -Fe₂O₃-ZnO katalizörlerinin sırasıyla 478, 392 ve 554 nm'lik soğurma dalga boyları için 2,59, 3,16 ve 2,73'lük bant aralığı enerjileri karşılık geldiği tahmin edilmiştir. 1:1 mol α -Fe₂O₃:ZnO oranına sahip bir nanokompozit numunesi kullanıldığında maksimum olan metilen mavisinin (MB) fotobozunmasında numunenin artırılmış aktivitesi gözlemlenmiştir. Bu artırılmış aktivite, elektron/delik çiftlerinin ömrünü uzatan nanokompozit numunesindeki daha yüksek yük taşıyıcılarının ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Bu yük ayırma işlemi için, ZnO ve α -Fe₂O₃ eşit mol oranlarına sahip olması gerekmektedir. Metilen mavisini foto bozunma hızı sabiti 0,0640 dak⁻¹ ($t_{1/2}$ = 10,8 dak), (75–120 dak aralığında) ve 0,0119 dak⁻¹ ($t_{1/2}$ = 58,2 dak) (0–60 dak aralığında) elde edilmiştir. Metilen mavisinin mineralizasyonu kimyasal oksijen ihtiyacı KOİ yaklaşımıyla incelenmiş ve metilen mavisinin mineralizasyon hız sabiti (0-60 dakika aralığında) yaklaşık 0.0192 dak⁻¹ $t_{1/2}$ = 36.1 dak bulunmuştur.

Cao (2020) tarafından yapılan çalışmada, manyetik bentonit (CST/ γ -Fe₂O₃ -BT) üzerine yüklenen yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş kükürt katkılı titanyum dioksit içi boş küreler iki aşamada sentezlenmiş ve bisfenol A (BPA) temsili organik kirletici olarak seçilmiştir. Bu malzemeler XRD, FTIR, SEM, EDS, TEM, XPS, BET ve VSM teknikleri ile karakterize edilmiştir. CST/ γ -Fe₂O₃'ün adsorpsiyon ve fotodegradasyon davranışı incelenmiştir. Langmuir izotermi, 77.36 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile daha iyi bir performans göstermiştir. pH 7'de, ürün tarafından BPA fotokatalitik bozunmasının reaksiyon hız sabiti (k) 0.00104 dak⁻¹ ve adsorpsiyon denge sabiti (K) 0.04034 L/mg bulunmuştur. Ek olarak kompozit, yapıdaki süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların varlığından dolayı ekstra bir manyetik alan uygulanarak reaksiyon karışımından geri kazanılabileceği anlaşılmıştır. Geri kazanılan partiküller, 5 tekrarlı deneyden sonra malzemenin katalitik aktivitesinin ilk katalitik deneyin %91'ine ulaşabildiği bulunmuştur. Sonuçlara göre malzemenin mükemmel bir tekrar kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir. Böylece CST/ γ -Fe₂O₃-BT, atık sudaki inatçı organik kirleticilerin arıtımı için kullanılabildiği anlaşılmıştır.

Szostak ve Banach (2019) tarafından yapılan çalışmada, ZnO-CuO nanokompozit ve modifiye edilmiş bir bentonit ile sorpsiyon ve fotokatalitik işlemlerle organik boyaların

uzaklaştırılması için bir yöntem geliştirmiştir. Çözeltilerden uzaklaştırılan boya miktarı üzerine başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Denge durumunda elde edilen sonuçlar ile kinetik modelleri ve termodinamik parametreleri belirlenmiştir. Langmuir izotermi, fotokataliz ile hem sorpsiyon hem de sorpsiyon için denge süreçlerini açıklamak için en iyi teorem olduğu gözlenmiştir. Kinetik açıdan, her iki süreçte de sorpsiyonun kimyasal yapısını gösteren ikinci derece model tarafından tanımlanmıştır. Testlerden hesaplanan negatif ΔG değerleri nedeniyle çalışılan süreçlerin kendiliğinden gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Cao vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, yüksek görünür ışık fotokatalitik aktivitesine sahip manyetik geri dönüştürülebilir bentonit destekli Fe_2O_3 -katkılı TiO_2 (Fe_2O_3 -B- TiO_2) fotokatalizörü sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyonların sonuçları manyetik Fe_2O_3 -B- TiO_2 'yi doğrulamış ve fotokatalizör olarak başarıyla sentezlenmiştir. Fotokatalitik olarak görünür bölgede metilen mavisi boyası ile bozunması değerlendirilmiştir. Fe_2O_3 -B- TiO_2 , tüm numuneler arasında en iyi fotokatalitik aktiviteyi sergilemiştir. Hemen hemen tüm Fe_2O_3 -B- TiO_2 metilen mavisi ile 120 dk içinde bozulmuştur. Fotokatalitik etkinlik artışı hidroksil radikallerinin yanı sıra TiO_2 'in geliştirilmiş dispersiyonu ile daha iyi optik emme özellikleri daha güçlü oksidasyon yeteneğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yeni sentezlenen Fe_2O_3 -B- TiO_2 manyetik ayırma ile kolayca elde edilebilir ve birkaç kez yeniden kullanım için yüksek fotokatalitik verim korunabilir. Sonuçlar, sulu çözeltide organik kirleticilerin fotodegradasyonu için geri dönüştürülebilir Fe_2O_3 -B- TiO_2 fotokatalizörlerinin etkili olduğunu göstermiştir.

Dlugosz vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, kaplama malzemelerinde fotokatalitik katkı maddesi olarak kullanılan bentonit/ ZnO / CuO nanokompoziti sentezlenmiştir. Test sonuçlarından, elde edilen hibrit sistemin ve nanokompozit ile geliştirilmiş boya ve sıvanın fotokatalitik özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır. Nanokompozitin sorpsiyon ve fotokatalitik özelliklerini, reaksiyon süresi ve uzaklaştırılan boyanın başlangıç konsantrasyonu etkilediği görülmüştür. Alçı kaplama malzemesi için en yüksek boya uzaklaştırma verimi 2.45 mg/g olduğu bulunmuştur. Modifiye boyanın 12.49 mg/g ile en yüksek verimi gösterdiği bulunmuştur. Hibrit sistemlerin ve katkılı kaplama

malzemelerinin fotokatalitik aktivitesi, ultraviyole radyasyon ($\lambda = 365 \text{ nm}$) varlığında sorpsiyon prosesi ile analiz edilmiştir. Hem sorpsiyon işleminin hem de fotokatalizli sorpsiyonun karakteri, ikinci dereceden bir denklemle benzerlik göstermiştir. Her iki proseste de sorpsiyon dengesi en iyi Freundlich izotermiyle tanımlanmıştır.

Zhang vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada, Nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modifiye bentonit manyetik kompozitleri ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Bent), ferrik oleat ve bentonit bileşiklerinin tavlama yaklaşımıyla sentezlenmiştir. Fe_2O_3 nanopartikülleri 32 nm bir ortalama çapa sahip olan yüzeye, demir oleat ve hidrofobik modifiye edilmiş bentonit karışımını tabakalar arasında dağıtmıştır. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Bükülmüş kompozitler, 22,31 emu/g doygunluk manyetizasyonu ve 209 Oe zorlayıcılık ile tipik ferromanyetik özellikler sergilemiştir. Adsorpsiyon performans ölçümü, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /bentonit kompozitlerinin adsorpsiyon oranı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, %99,99 uzaklaştırma oranı ve katyonik boya metilen mavisinin uzaklaştırılabilmesi için kolay manyetik ayırma işlemi ile mükemmel bir adsorban türü olduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyon sürecini tanımlamak için adsorpsiyon kinetiği ve izotermi incelenmiş ve elektrostatik adsorpsiyon mekanizması zeta potansiyeli ölçümü ile doğrulanmıştır.

Landge vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, atık suda kullanılan fotokatalitik ileri oksidasyon işlemi için destekli ikili metal oksit katalizörü hazırlamak için hızlı ve etkin bir yaklaşımın geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bentonit kili üzerine desteklenen nanokompozit $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ve Kongo kırmızısı ile fotokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. Katalizörün Kongo boyasını parçalamadaki etkinliği, ultra viyole ışığı ile etkileşim süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu gibi farklı deneysel koşullar altında UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen katalizör, UV ışığı altında mükemmel fotokatalitik oksidasyon göstermiştir. Bu reaksiyon için elde edilen sözde birinci dereceden hız sabiti 0.029 dak^{-1} bulunmuştur. Katalizör kullanılarak UV ışık ışıması altında bir saat içinde CR boyasının neredeyse tamamen bozunmuştur. Bi_2O_3 'ün katalitik performansındaki bu dikkate değer artış-ZnO/bentonit kili, geliştirilmiş redoks potansiyeli yoluyla ZnO ve Bi_2O_3 arasındaki yük transferinin mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, verimli geri kazanılabilirliği ve yeniden kullanılabilirliği katalitik uygulamalar için kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Abbasi vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltiden kadmiyum giderimini incelemek için bentonit/TiO₂ ve bentonit/ZnO nanoparçacıkları kullanılmıştır. Deneyler, güneş ışığı altında toplu halde yapılmıştır. Nanopartiküller karakteristikleri elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), Fourier-transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) gibi analitik cihazlar kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin optimum koşulu, 6 ppm başlangıç konsantrasyonu, 6 saat süre, 45 °C sıcaklık, 4 g/L bentonit/ZnO (pH = 5) ve bentonit/TiO₂ için 2 g/L (pH = 7) olduğu bulunmuştur. Ayrıca ışık yoğunluğunun artmasıyla bentonit/TiO₂ adsorbanı için kadmiyum giderimi artmıştır fakat bentonit/ZnO adsorbanı üzerinde herhangi bir etki gözlenmemiştir. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği araştırılmış adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden modelle daha iyi bir şekilde tanımlanmıştır.

Gopal vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, tetrasiklin (TC) antibiyotiklerinin sulu sistemden etkin bir şekilde uzaklaştırılması için sentezlenmiş bimetalik Fe/Pd ve yerinde kil destekli Fe/Pd kullanılmıştır. Sentezlenmiş bimetalik Fe/Pd nanokompozit ve kil destekli Fe/Pd (B-Fe/Pd), boyutlarını ve yüzey fonksiyonel gruplarını SEM-EDX, FTIR ve XRD ile karakterize edilmiştir. Dopand Pd konsantrasyonu (5–20 mM), sorbentler: Fe/Pd (100–1000 mg/L) ve B-Fe/Pd (100–300 mg/L), kirletici TC (20–60 mg/L) ve TC'nin giderilmesinde pH (3-9) gibi deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullarda, Fe/Pd (sorbent dozu 1000 mg/L, pH 7, TC kons. 20 mg/L) ve B-Fe/Pd (sorbent dozu 300 mg/L, pH 7, TC kons. 20 mg/L) nanokompozit, sulu numuneden TC'nin %81 ve %97'sini uzaklaştırabilir. B-Fe/Pd'nin daha yüksek yüzey alanı ve en yüksek kaldırma yüzdesine sahip daha uzun raf ömrü, onu TC kaldırma için daha etkili ve verimli bir malzeme haline getirmekte; ayrıca, TC'nin B-Fe/Pd ile çıkarılmasının istatistiksel optimizasyonu, yüzey metodolojisi ile gerçekleştirilmiştir ve TC'nin %95'i sulu çözeltiden elimine edilebilmiştir. B-Fe/Pd'nin yeniden kullanılabilirlik çalışmaları, %60'ın üzerinde TC giderimi ile 3. döngüye kadar TC giderme verimliliğinin ve gerçek su numunesi üzerindeki doğrulamanın, %75'in üzerinde TC giderimi ile doğrulandığını göstermiştir. Tatlı su chlorella sp. üzerinde B-Fe/Pd etkileşimli TC solüsyonunun kalıntı toksisitesi. B-Fe/Pd'nin çevre dostu ve tehlikeli olmayan doğasını gösteren daha az toksisite göstermiştir. B-Fe/Pd'nin daha

yüksek yüzey alanı ve en yüksek kaldırma yüzdesine sahip daha uzun raf ömrü, onu TC uzaklaştırma için daha etkili ve verimli bir malzeme haline getirir; ayrıca, TC'nin B-Fe/Pd ile çıkarılmasının istatistiksel optimizasyonu, yanıt yüzeyi metodolojisi ile gerçekleştirilmiştir ve TC'nin %95'i sulu çözeltiden elimine edilebilmiştir. B-Fe/Pd'nin yeniden kullanılabilirlik çalışmaları, %60'ın üzerinde TC giderimi ile 3. döngüye kadar TC giderme verimliliğinin ve gerçek su numunesi üzerindeki %75'in üzerinde TC giderimi göstermiştir. Tatlı su *chlorella* sp. üzerinde B-Fe/Pd etkileşimli TC solüsyonunun kalıntı toksisitesi B-Fe/Pd'nin çevre dostu ve tehlikeli olmadığını göstermiştir.

Thirumalai vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada, bentonit destekli $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (BB-ZnO) hidrotermal-termal ayrıştırma metodu ile hazırlanmıştır. Deneysel sonuçlar, bentonit yüklü $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 'nun ağırlıkça % 9'unun azo boyalarının Rhodamin-B (Rh-B), Asit Siyahı 1 (AB 1) ve Tripan Mavisi (TB) bozunması için üstün fotokatalitik aktivite sergilediğini ortaya koymuştur. Bu heterojen katalizör, X-ışını kırınımı (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), elemental renk haritalama, alan emisyon transmisyon elektron mikroskobu (FE-TEM), (PL) ve UV-Vis dağınık yansıma spektroskopisi (DRS), Fotoluminesans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. FESEM görüntüleri, nano pulların çoğunun uçtan uca bir yüzey birleşimiyle birbirine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. ZnO ve Bi'nin konsantrasyonunun daha yüksek olduğu elementel haritalama çalışmalarından anlaşılmıştır. FETEM görüntüleri, elementlerin düzgün dağılımını göstermiş ve parçacıkların küresel ve altıgen şekiller olarak görüldüğü oksitler içindeki yakın etkileşime sahip olduğu düşünülmüştür. Sentezlenen bentonit yüklü $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, gözle görülür fotoaktivite kaybı olmaksızın yüksek yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Bentonite- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 'nun önemli hidrofobikliği, kendi kendini temizleme özelliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Bentonit- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ve saf ZnO'dan daha yüksek olan alkali ortamda metanol oksidasyonu için elektrokatalitik aktivite gösterebildiği görülmüştür. Bu deneyler sonucunda, boya bozunması, kendi kendini temizleme ve elektrokatalitik uygulamaları için bentonit- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 'nun oldukça mükemmel heteroyapılı bir nano fotokatalizör olduğu anlaşılmıştır.

Dlugosz vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, Demir oksit (Fe_3O_4) üzerinde biriken çinko oksit nanoparçacıkları, fotokatalitik ve manyetik özelliklere sahip malzeme elde edilmesini sağlamaktadır. Fe_3O_4 kompozit %30 oranında kullanılmıştır. Bu numune için doygunluk manyetizasyonu yaklaşık 9,5 emu/g bulunmuştur. Manyetik malzemenin kullanılması, fotodegradasyon işleminden sonra fotokatalizörün geri kazanılmasına ve yeniden kullanılmasına izin vermiştir. Bir mıknatıs ile Fe_3O_4 nanoparçacıklarının geri kazanılma olasılığı %94,80 olarak tahmin edilirken, Fe_3O_4 geri kazanımı/ ZnO %83.91 oranına ulaşmıştır. Boya türlerinin (Metilen Mavisi, Metil Turuncu, Kinolin Sarısı, Eriokromik Siyah T ve Tripanik Mavi) boyalarının boya türü açısından fotodegradasyon verimlerine etkileri incelenmiştir. Fotokatalitik malzeme, boyaların molar kütlelerini arttırırken daha yüksek fotodegradasyon aktivitesi göstermiştir. Fe_3O_4 üzerinde biriken ZnO NP'ler, Trypan Blue'ya karşı %95.61 ve Metilen Mavisine karşı %63.02 fotokatalitik verimlilik göstermiştir. Katalizör yüzey alanını 39 m^2/g arttırmak ve mikro-, mezo- ve makro gözeneklerin varlığı, boyaların özellikle daha büyük boyutlu olanlarının fotodegradasyon sürecinde bozunmalarına izin vererek asorpsiyon da olumlu bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Hashim vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, ZnO nanoparçacıkları ve $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0.5g ve 1g FeCl_3) nanokompozitlerini, solvotermal teknikle sentezlenmiştir. XRD sonuçları, ZnO NPs ve $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0.5g ve 1g FeCl_3) nanokompozitlerinin altıgen wurtzite fazlı polikristalin olduğunu ve (101) düzleminin en güçlü çizgiye sahip olduğunu göstermiştir. $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ örneklerinin FE-SEM görüntüleri, ZnO NP birleşiminin boyut olarak oldukça homojen olduğunu göstermiştir. $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanokompozitlerinin EDX spektrumlar hazırlanan numunelerin kimyasal bileşiminde gerekli olan elementlerin mevcut olduğunu doğrulamıştır. $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0.5g FeCl_3) nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi, sudaki çevre kirliliği problemini bertaraf etmek için uygun olan 200 dakika içinde kaydedilen GRL boyasının yaklaşık %81,1 bozunduğu numunede gerçekleşmiştir.

Kumar vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, deri tabaklama sonrası atık sudaki organik kirleticiler, yarı iletken fotokataliz tekniği kullanılarak ileri oksidasyon prosesi ile parçalanmıştır. Bozunma işlemi için karışık oksit nanokatalizörü bentonit- ZnO

kullanılmış ve aynı şekilde hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır. Nanokatalizörün morfolojik ve optik özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Dağınık Yansıma Spektroskopisi (DRS) ve Floresan Spektrofotometre çalışmaları kullanılarak iyi bir şekilde karakterize edilmiştir. Bentonit kil parçacıklarının eklenmesiyle ZnO'nun wurzit yapısı oluşmuştur. SEM görüntüsünde gözenekli küresel dokuya sahip nano boyutlu parçacıkların oluşumunu gözlenmiştir. DRS çalışmaları ZnO (3.3 eV) ve Bentonit-ZnO (2.5eV), ile ölçülmüştür. ZnO ve bentonit-ZnO'nun fotoluminesans spektrumlarının karşılaştırmalı bir çalışması, Bentonit-ZnO durumunda, ZnO'dan daha fazla yük taşıyıcı rekombinasyonunun baskılandığını göstermiştir. Uygun yük taşıyıcıların varlığı ve bentonit ile ZnO arasındaki vektörel taşıma, bentonit-ZnO'yu deri tabaklama sonrası likörde bulunan organik kirleticilerin bozunması için uygun bir katalizör yapmaktadır. Deri tabaklama sonrası tabaklama atıksuyu üzerinde yarı iletken fotokataliz, gün ışığı ile gerçekleştirilmiştir, sonuçlar ZnO katalizörü ile karşılaştırılmıştır ve bentonit-ZnO katalizörünün bozunma özelliğinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bentonit-ZnO nanokatalizörü ile KOİ'deki azalma 35 olarak bulunmuştur. Güneş ışığı altında üç saatlik sürekli reaksiyon için %3 bulunmuştur. Bu tür bir KOİ azaltma yüzdesi, bu nanokatalizör ileri arıtma sürecinin daha iyi performansı için ön adım olmuştur.

Lubis vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, α -Fe₂O₃/bentonit kompozitinin hazırlanması, hematit kaynağı olarak Aceh Besar ilçesinden Aceh demir cevheri ve Kuzey Aceh Kuala Dewa'dan bentonit kullanılarak katı hal reaksiyon yöntemiyle gerçekleştirmiştir. α -Fe₂O₃ hidroklorik asit kullanılarak demir cevherinden ekstre edilmiş ve amonyum hidroksit kullanılarak çöktürülmüştür. α -Fe₂O₃ / bentonit kompoziti, α -Fe₂O₃ ve bentonitin 4:1 oranında bilyalı değirmende 2 saat karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. XRD sonuçları, demir cevherinin baskın fazının manyetit (Fe₂O₃) olduğunu ve α -Fe₂O₃e dönüştüğünü göstermiştir. 700 °C'de ekstrakte edildikten ve kalsine edildikten sonra α -Fe₂O₃/bentonit kompozitin fotokatalitik aktivitesi indigo carmine bozunması üzerinde değerlendirilmiştir. Sonuçlar, en yüksek foto katalitik etkisi α -Fe₂O₃/ bentonit olduğunu göstermiştir. Bileşik 250 mg fotokatalizör kütlesi ve 2 saat UV ışınlama süresi ile 5 mg / L'lik bir başlangıç boya konsantrasyonunda Ph=1'de elde

edildi. Bu değer α -Fe₂O₃/bentonit UV ışığı altında kullanılarak fotokatalitik etkinliği konusunda başarılı olduğunu göstermiştir.

Sharma vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, nanobentonit basit, hızlı ve uygun maliyetli bir kemitermal yöntemle sentezlenmiştir. Ek olarak, nanobentonit, gelişmiş yüzey absorpsiyonlu bir nanokompozit hazırlamak için termal bağlantı yoluyla hematit nanoparçacıkları ile birleştirilmiştir. Sentezlenen numunelerin yüzey morfolojisi, kompozisyon ve yapısal analizleri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar, sırasıyla ortalama 35,36 nm ve 21,85 nm çapa sahip nanobentonit ve nanokompozitin sentezlendiğini göstermiştir. Nanokompozit, artan bir yüzey alanı sergilemiştir. Ek olarak, tüm numunelerin bir adsorban olarak metilen mavisi (MB) ve Kongo kırmızısının (CR) sulu bir çözeltiden uzaklaştırılması için yetenekleri çeşitli optimizasyon koşulları altında araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği, her iki boya için de partiküller arası difüzyon mekanizmasını takip eden adsorpsiyon prosesi için Pseudo II sıra denkleminin iyi uyduğunu ortaya koymuştur. MB ve CR'nin adsorpsiyon denge verileri, sırasıyla Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli tarafından iyi bir şekilde yerine getirilmiştir. Önerilen termodinamik parametreler, adsorpsiyon işleminin endotermik ve doğada artan entropi değeri ile kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

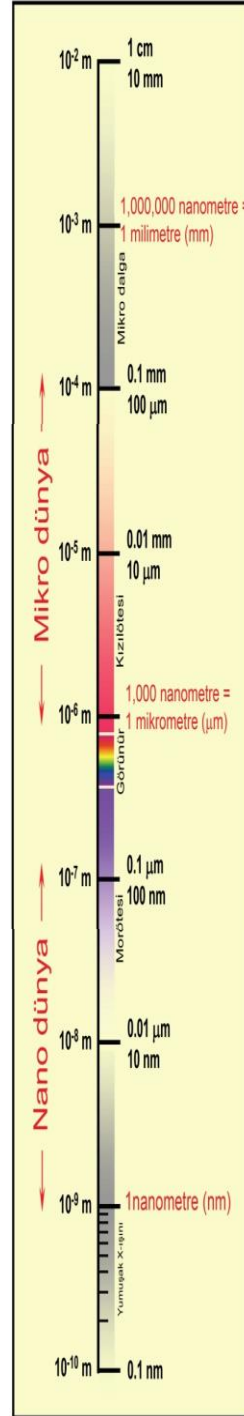
3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Nanoteknoloji

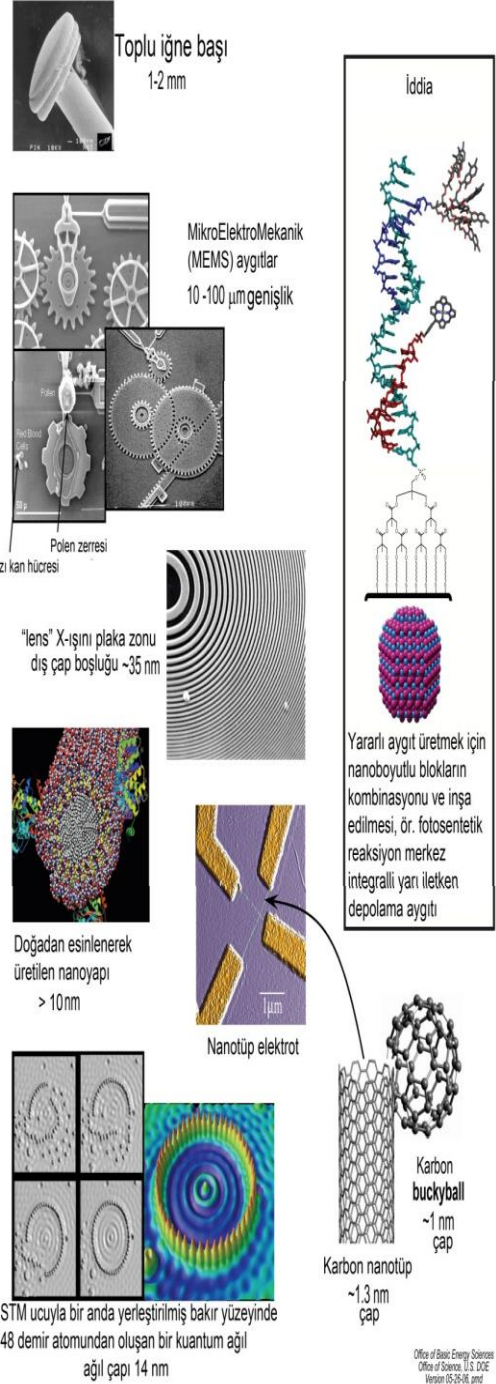
Nanoteknoloji, moleküllerin ve atomların mikron altı boyutlara kadar değişen ölçeklerde kimyasal, fiziksel ve biyolojik sistemlerin üretimini, uygulanmasını ve ayrıca bu ortaya çıkan nano malzemelerin entegrasyonunu da kapsayarak daha büyük sistemlere dönüştürülmesini sağlayan bir bilim dalıdır. Nanoteknoloji, nanometre boyutunda yani bir metreden bir milyar kat daha küçük malzeme ile ilgili olarak gerçekleşen teknolojik gelişmeler için devrim niteliğindedir. Bir başka deyişle ifade edecek olursak günümüz dünyasında çok sayıda uygulaması olan nano ölçekteki herhangi bir teknoloji olarak tanımlayabiliriz. Karbon nano malzemelerin keşfi nanotıp, biyosensörler, biyoelektronik gibi birçok yeni teknoloji alanlarının ortaya çıkmasını sağladı. Günümüzde nanoteknoloji, nanoyapıların elektriksel, optik, manyetik ve mekanik özelliklerine ilişkin temel bir anlayışın kazanılmasının ve geniş kapsamlı uygulamalarla yeni nesil fonksiyonel malzemeleri elde etmeye imkân sunan bir alandır. Nanoyapılar ayrıca kataliz, tıp, güneş enerjisi dönüşümü ve su arıtma alanlarında da kullanılmaktadır (Nasrollahzadeh vd. 2019).

Nanoteknolojik malzemelerin diğer malzemelere göre üstün kılan özelliklerinin başında yüzey alanları ve kuantum etkileri gelmektedir. Bu özellikler malzemelerin reaktivite, güç ve elektriksel özellikler gibi özelliklerini geliştirebilir. Parçaçık boyutu küçüldükçe nano malzemede daha fazla atom bulunabilir. Bu da nano malzemelerde daha büyük yüzey alanına sahip olunması gibi bir avantaj sağlamaktadır (Shalini vd. 2010).

Nano malzemeler doğada ve insan yapımı olarak gündelik hayatta karşımıza çıkmaktadır. Şekil 3.1’de insan yapımı ve doğada bulunan nano malzemeler yer almaktadır. Kritik büyüklükteki (<100 nm) nanomalzemeler, benzersiz ve etkileyici özellikler sergileyerek onlarla ilgili yapılan araştırmaların çoğalmasında yardımcı olmuştur. Nanomalzemelerin bu özellikleri büyük tanecikli malzemelerden farklıdır. Makro yapıları özellikler genellikle birbirine benzerdirler.

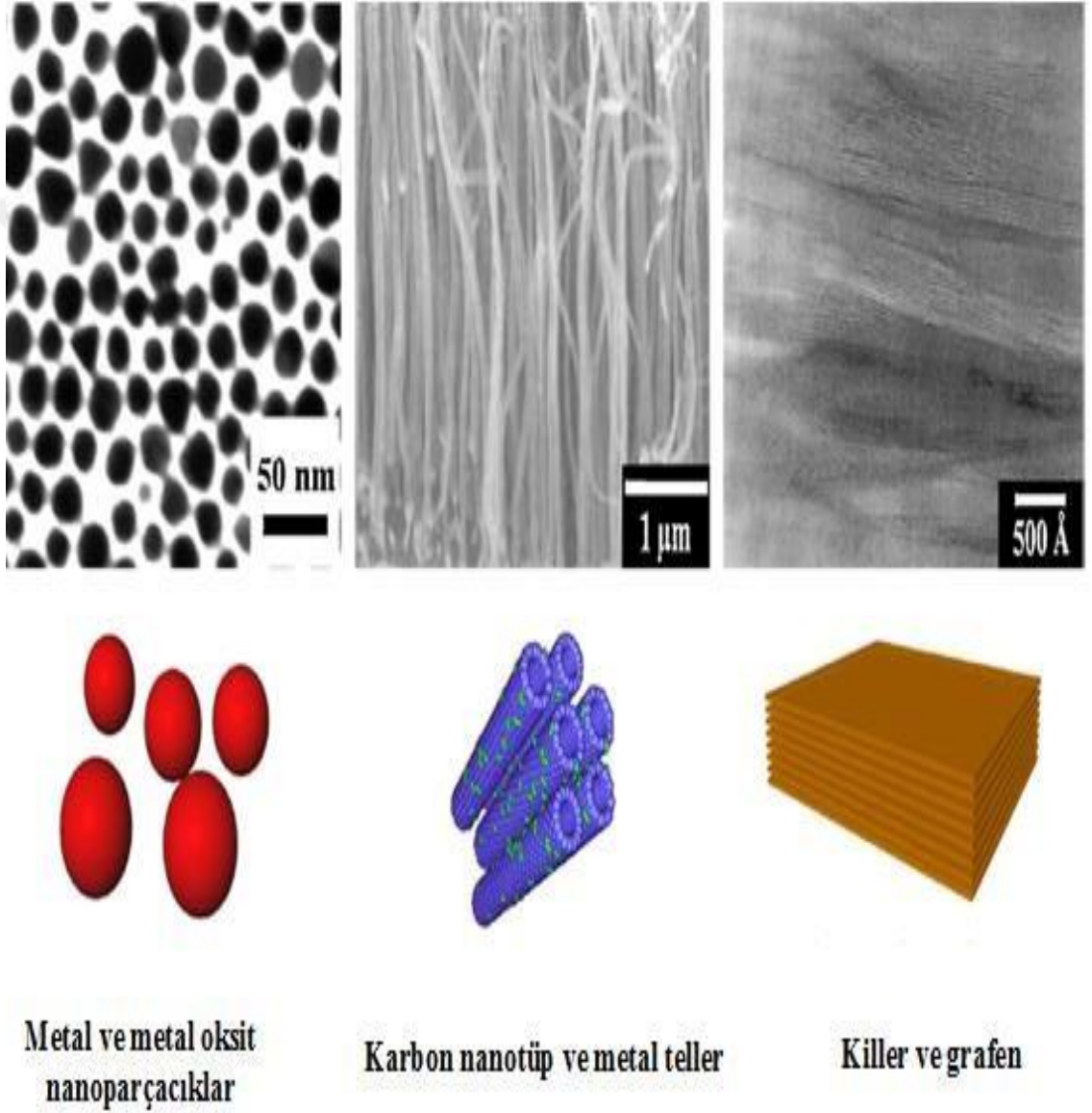


İNSAN YAPIMI



Şekil 3.1. Doğada bulunan ve insan yapımı nanomalzemeler (Eroğlu,2021).

Parçacık boyutu küçüldükçe yüzeydeki parçacık sayısı çoğalmaktadır. Yüzey atomlardaki koordinasyon sayısı iç atomlara göre daha az olmaktadır ve kolayca hareket edebilmektedirler. Yüzey özelliklerine göre nanomalzemeleri kataliz, fonksiyonel kaplamalar, adsorbanlar, nanoelektronik sensörler gibi çeşitli alanlarda uygulamamız mümkündür. Şekil 3.2’de 1-100 nm aralığında boyutlara sahip inorganik nano malzemeler verilmektedir



Şekil 3.2. 1-100 nm aralığında boyutlara sahip inorganik nano malzemeler (Keleş, 2018).

Uyarma, emisyon, kimyasal reaktivite ve kararlılık özellikleri nano büyüklüğe bağlı gerçekleşebilen spesifik özelliklerdir. Nano malzemeler büyük yüzey alanına sahip oldukları için katalizör olarak da kullanılabilirler. Genellikle metal nanoparçacıklar iyi katalizörlerdir (Kolahalam vd. 2019).

Nanoteknolojiler, maddenin çok küçük ölçekli 1 ile 100 nanometre arasında maddede meydana gelen yeni özellik ve işlevlerden yararlanır. Bu boyutta malzeme büyük ölçekli formlarından farklı özellikte davranış sergiler. Küçülen boyut ile malzeme birçok yeni özelliğe kavuşur ve bu özellikler nanoteknolojinin temelini oluşturur. Nano malzemeler nano partiküller, nano tüpler, grafen, nano killer gibi yapılardan oluşabilirler (Cushen vd. 2012).

3.2. Nanopartiküller

Nanopartiküllerin varlığını ilk kez bilimsel literatürlere göre 19. Yüzyıl ortalarında Michael Faraday nano yapıli altın kolloidleri incelemesi olarak görölmektedir. Maddeler mikro partiküllerden nano partiküllere dönüştüröldüklerinde fiziksel hallerinde bazı değışimler oluşur. Bunun nedeni maddenin yüzeyinin hacime oranındaki farklılıklarından ve enerji seviyelerindeki farklılıktan ötürü meydana gelir. WO_3 , Fe_2O_3 , NiO_2 , MOS_2 , ZnO gibi metal oksit kompozit nanomalzemeler atık sudan toksik organik boyaların bertaraf edilmesinde alternatif olan emici malzemelerdir. Hibrit nanoparçacıkların olağanüstü mekanik, termal, fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Aynı zamanda, kompozit malzemeleri iyi adsorbanlar ve fotokatalizöler olarak umut verici hale getiren geniş bir uygulama alanına sahiptir. ZnO ve Fe_2O_3 nanokompozit malzemeleri, katalizörler, boyaların giderilmesine yönelik kullanılan adsorbanlar, sensörler, manyetik-optik malzemeler vb.gibi malzemeler çeşitli ileri endüstriyel uygulamalar için uygun fizikokimyasal özellikler üretmek üzere üretilmiştir. Günümüzde temiz enerji üretimi, su arıtma, çevre kirliliği alanlarında birçok önemli uygulamalar için yarı iletken nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesini geliştirmek ve iyileştirmek amacıyla çok sayıda bilimsel çalışmalar yapılmıştır (Hashim vd. 2019).

Nanopartiküller nanoteknolojinin temel yapı parçalarıdır. Nanopartiküller, karbon, metal, metal oksitler veya organik maddeden yapılmış 1 ile 100 nm arasında boyutlarda bulunan partiküllerdir. Büyük boyutlu emsalleri ile karşılaştırıldığında, nanopartiküller daha yüksek yüzey yükü, absorpsiyonu, reaktivitesi, yüzey alanı, hassasiyeti, stabilitesi ve gücü daha fazladır. Nanopartiküllerin kullanım alanları boyut ve şekil gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Nano partiküller nano ölçekte üretilir ve incelenirler. Günümüzde bilimsel araştırmalarda oldukça fazla yer tutan nanopartiküller gün geçtikçe daha fazla üretilir hale gelmektedir.

Nanopartiküllerin kimyasal yapısı, boyutu, şekli, görünümü nanoteknoloji araştırmalarında hayati önem taşıyan sentez süresi içinde ele alınmaktadır. Nanopartiküller benzersiz boyutlarına has spesifik özelliklere sahiptirler. Nanopartiküller daha büyük tanecikli emsallerine göre daha büyük yüzey alanına sahiptirler. Malzemeler yüzey alanlarının farklılaşması sebebi ile fiziksel ve kimyasal olarak yeni yetenekler kazanmaktadır. Malzemenin alanı ne kadar küçük parçacıklı ise yüzey etkileşimi bir o kadar büyümekte ve partiküllerin yüzey alanları arasında bulunan molekül sayısı ve yüzey gerilimi çoğalmaktadır. Nanopartiküllerin sahip olduğu mükemmel yüzey alanı, mekanik mukavemet, optik aktivite ve kimyasal reaktivite gibi fizikokimyasal özellikleri, nanopartikülleri bilim ve teknolojide sayısız uygulama için benzersiz ve ilgi çekici duruma getirmektedir (Khan vd. 2021).

3.2.1. Katalizör Olarak Nanopartiküller

Katalitik reaksiyon genelde iki yöntem ile gerçekleşir. Bunlardan ilki, aktivasyon enerjisini düşürerek, bağları polarize etmek amacıyla reaktiflere bağlanabilirler. İkinci olarak reaktif türlerini birbirine yaklaştırarak etkili çarpışmalar yaparak ve ürün verimini arttırırlar. Katalizörler ayrıca yan reaksiyonların oluşumunu da azaltarak reaksiyonun sıcaklığını düşürmede de etkilidirler. Nanopartiküllerin en küçük boyutu, birim kütle başına yüzey alanını artırmaktadır. Böylece, katalitik ve kimyasal reaksiyonlara daha fazla yüzey alanı sağlayabilmektedir. Bu sebeble, nanopartiküller de mikro yapılara göre reaktivite daha fazladır. Kobalt ferrit, nikel ferrit, bakır ferrit, çinko ferrit, karışık metaller veya çekirdek-kabuk ferritleri gibi metal bazlı katalizörlere örnek verilebilir (Kolahalı vd. 2019).

3.3. Kataliz

Kimyasal tepkimelerin hızlarının değiştirilmesi bilimine ve teknolojisine kataliz denilmektedir. Bu tepkimelerde kullanılan, kendisi tükenmeden kimyasal reaksiyonların yolunu değiştiren materyallere ise katalizör denilmektedir. Düşük miktarlarda katalizör malzemesi fazla miktardaki reaktanı dönüştürebilir ve reaksiyonun daha kolay gerçekleşmesini sağlar (Schlögl,2015).

Katalizörler insanlık tarafından yüzyıllardır kullanılmaktadır. Geçmişte şarap, ekmek ve peynir yapımında katalizörlerden faydalanılmaktaydı. Katalizör terimini ilk kez 1935 yılında Berzelius tarafından öne sürülmüştür. Berzelius' e göre bir tepkimede katalizör varsa tepkimede değişim var yokluğun da ise herhangi bir değişim olmadığını söylemiştir. 1984 yılında ise ikinci bir katalizör tanımlamasını W.Oswalt öne sürmüştür. Oswalt 'a göre katalizör tepkimeden etkilenmeyen, kendini değiştirmeyen ve genellikle tepkimeleri hızlandıran maddeler olarak tanımlamıştır. Günümüzde kimya alanında katalizörlerin önemi oldukça fazladır. Gelecekte de bu önem daha fazla olacaktır. Fabrikaların ve sanayinin yaratmış olduğu çevre kirliliklerini bertaraf etmede katalizörlerin rolü oldukça önemlidir (Fogler,2014).

Bir katalizörde 3 özellik katalizörlerin olmazsa olmazlarındandır. Bunlar: aktivite, seçicilik ve kararlılıktır. Katalizörün aktivitesi bir veya daha fazla tepkimenin ne kadar hızlı gerçekleşebildiğinin ölçüdür. Termodinamik koşullarda ve düşük sıcaklıklarda dahi az miktardaki katalizörün aktifliğinin yüksek olması gerekir. Katalizörde seçicilik ise bir katalizör ile bütün tepkimeleri katalizleyemez. Her tepkimenin kendine özgü bir katalizörü vardır. Seçicilik; basınç, sıcaklık, katalizörün yapısı ve cinsine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Ayrıca katalizör seçiciliğinde gözenek hacmi ve gözenek dağılımı seçiciliği etkileyen önemli parametrelerdir. Katalizör de kararlılık ise hiçbir katalizör sonsuz ömürlü değildir. Her katalizörün belirli bir ömrü vardır. Kimyasal ısı ve mekanik kararlılığı katalizörün kullanım ömrünü etkiler. Bu ömür katalizörün reaksiyondaki aktifliği ile alakalıdır. Günümüzde oldukça fazla katalizör mevcuttur. Katalizörleri sınıflandıracak olursak 3 ana grupta sınıflandırabiliriz. Bunlar: homojen katalizörler, heterojen katalizörler, biyokatalizörler (Hagen,2006).

3.3.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörde reaktanlar ve ürünler aynı fazda bulunmaktadır. Genellikle reaktan ve ürünler katalizörde sıvı fazda bulunurlar. Homojen kataliz, katalizörün molekülleri ve ligandları arasındaki kompleksleşme ve yeniden düzenlenmesi ile olur. Gerçekleşen tepkimeler ürünlerin yüksek verimlilikleri ile çok spesifik olabilirler. Bu mekanizmalar kolayca tanımlanmış türleri içerdiklerinden ötürü kimyadaki organometalik yöntemler ile laboratuarda kolayca ayrılabilirler. Fakat ticari olarak elde edilmeleri oldukça zordur. Sıvı faz basıç ve sıcaklık üzerinde bazı kısıtlamalar getirir ve bu nedenle tepkimede elde edilmeleri oldukça zordur. Bu da katalizörün tepkimeden uzaklaştırılmasını oldukça güç hale getirmektedir. Bu sebeble endüstriyel olarak homojen kataliz kullanıldığı alanlar oldukça kısıtlıdır. Kimyasalların ilaç ve gıda üretimin de genellikle homojen katalizörlerde faydalanılır. İstisnai üretim alanları ise asetik asit üretimi, olefin alkilasyonu ve hidroformilasyonudur (Richardson,1992).

3.3.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörlerde reaktanlar ve ürünler farklı fazda bulunurlar. Genel olarak katı katalizörler sıvı veya gaz reaktanlar ile bazen de her iki reaktan ile birlikte kullanılır. Farklı bir fazda katalizörün reaksiyona girmesi mekanizmayı daha karmaşık hale getirir. Difüzyon absorpsiyonu ve adsorpsiyonu heterojen katalizörün hızının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu parametreler heterojen katalizin laboratuvar ortamında gerçekleştirilmesini zor hale getirmektedir. Bu katalizörlerde reaktanların kaybolması ve ürünlerin oluşması kolaylıkla gözlemlenebilir. Fakat aktif yüzeyin hızının ve enerjilerinin belirlenmesi, reaktif ara maddelerin bileşenleri gibi parametreler sürekli değişkenlik içerisinde olduklarından ötürü gözlem için ayrı teknik ve deneyler gereklidir (Richardson,1992).Homojen ve heterojen katalizörler birbirinden farklı karakteristik özellikleri mevcuttur. Tablo 3.1’de Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılmaları verilmiştir.

Tablo 3.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen,2006).

	HOMOJEN KATALİZÖR	HETEROJEN KATALİZÖR
Aktif Merkezler	Bütün Metal Atomları	Sadece Yüzey Atomları
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha Düşük
Difüzyon problemleri	Pratik De Mevcut Değil	Mevcuttur
Reaksiyon Koşulları	50-200 C ^o arasında	250 C ^o ve Yukarı Sıcaklıklarda
Uygulanabilirlik	Sınırlı	Geniş
Aktivite Kaybı	Genellikle Tersinmez	Metal Kristalitlerin Sinterleşmesi
Yapı Stokiyometrisi	Tanımlı	Tanımsız
Modifiye Edilebilirlik	Yüksek	Düşük
Termal Kararlılık	Düşük	Yüksek
Katalizör Ayrımı	Kimyasal Bozunma, Damıtma, Ekstraksiyon	Süspansiyon Varlığında Filtreleme Yöntemi İle
Katalizör Geri Dönüşümü	Mümkün	Gereksiz
Katalizör Kayıplarının Maliyeti	Yüksek	Düşük

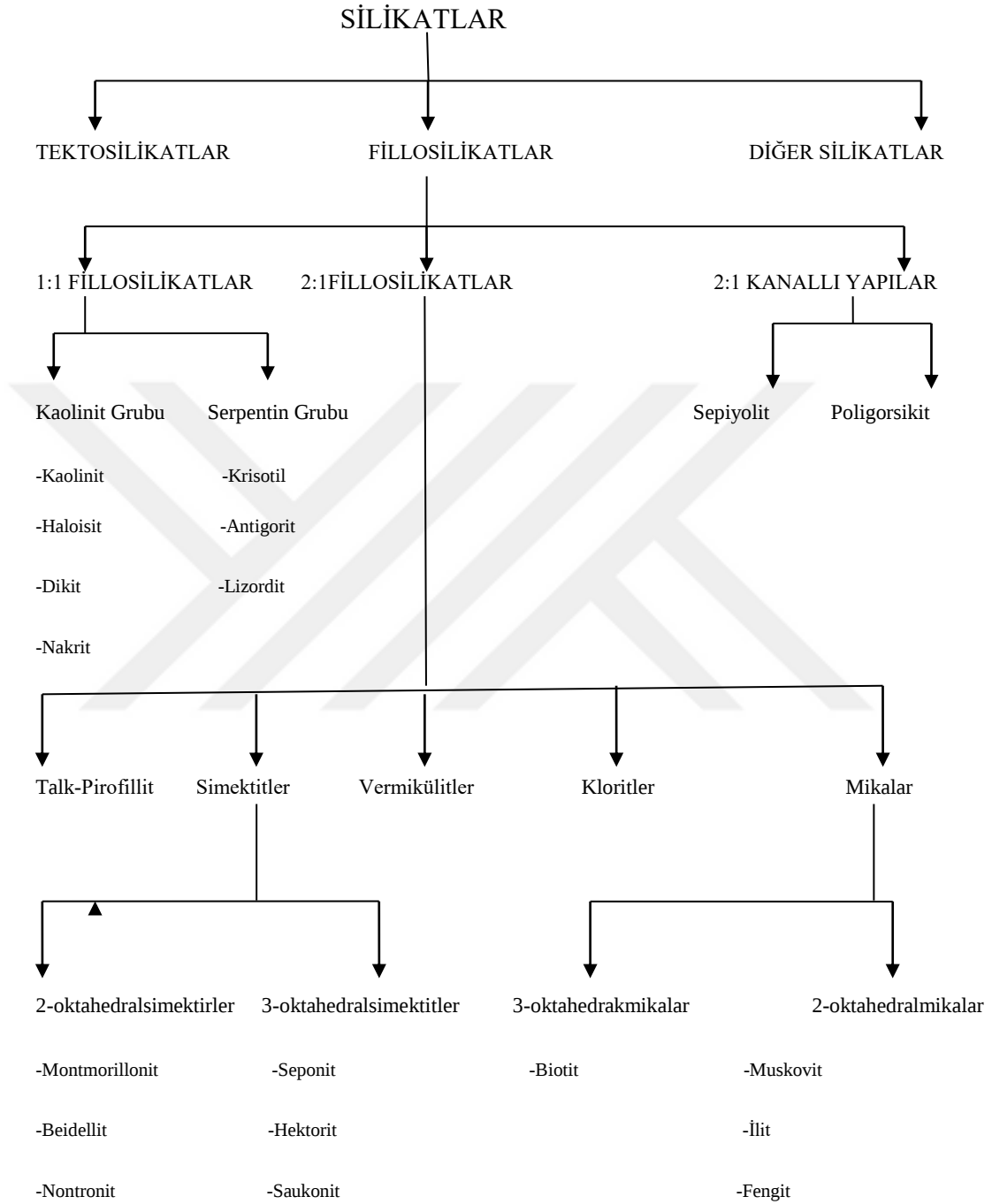
3.3.3. Biyokatalizörler

Enzimler moleküler homojen katalizörler ve makroskopik heterojen katalizörler arasında bir yerde kolloidal boyutta protein molekülleridir. Enzimler biyolojik reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli önemli bir güçtür. Gündelik yaşamımızda enzimler bulunurlar. Mükemmel verimlilikleri ve seçicilikleri sayesinde karakterize edilebilirler. Bir enzim, inorganik katalizörlere göre daha verimlidir. Günümüzde endüstriyel kullanım için enzim katalizinden yararlanılması konusunda büyük bir ilgi vardır. Enzimlerin güçlü koşullara dayanabilmesi ve paketlenmiş olarak kullanabilmesi için enzimlerin substratlara bağlanması teknolojinin geliştirilmesi ile ancak mümkündür (Richardson,1992).

3.4. Killer

Mineral killer, yüzyıllardır insanoğlunun kullandığı malzemelerdir. Geçmişte daha çok seramik imalatında kullanılırken, son zamanlarda diğer birçok alanda da kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanlar arasında tarım, mühendislik, inşaat, çevresel iyileştirme ve kataliz yer almaktadır. Kilin esnek özelliği, önemli fizikokimyasal özellikler taşıyan kil minerallerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Partikül boyutu ve şekli, iyon değişimi, hidrasyon ile şişme, plastisite, reolojik özellikler, renk ve organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyonu killerin önemli özelliklerindendir. Partikül boyutu ve şekli, elektron mikroskopları ile belirlenen özelliklerdir. Kil mineralleri 2 µm boyutu altında büyüklük sergileyen minerallerdir. İyon değişimi açısından, kil mineralleri, temel silikat yapısını etkilemeden belirli katyonları ve anyonları ile tepkimeye girebilir. Kil mineralleri, dış yüzeylerinde ve iç yüzeydeki ara katman boşluklarından dolayı su emmeye konusunda oldukça yatkındırlar. Kil mineralleri, katmanları arasında nadiren büyük inorganik katyonları bulundurabilir. Piridinler, metilen mavisi ve aromatik aminler gibi katyonik organik moleküller, inorganik değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir. Bazı kil mineralleri yüzeylerinde bir organik maddenin başka organik maddeye dönüştürüldüğü tepkimeler için katalizör görevinde kullanılabilirler (Mamudu, 2020).

Şekil 3.3’de nano adsorbentler olarak kullanılan simektit grubu ve kaolinit grubu killeri verilmiştir.

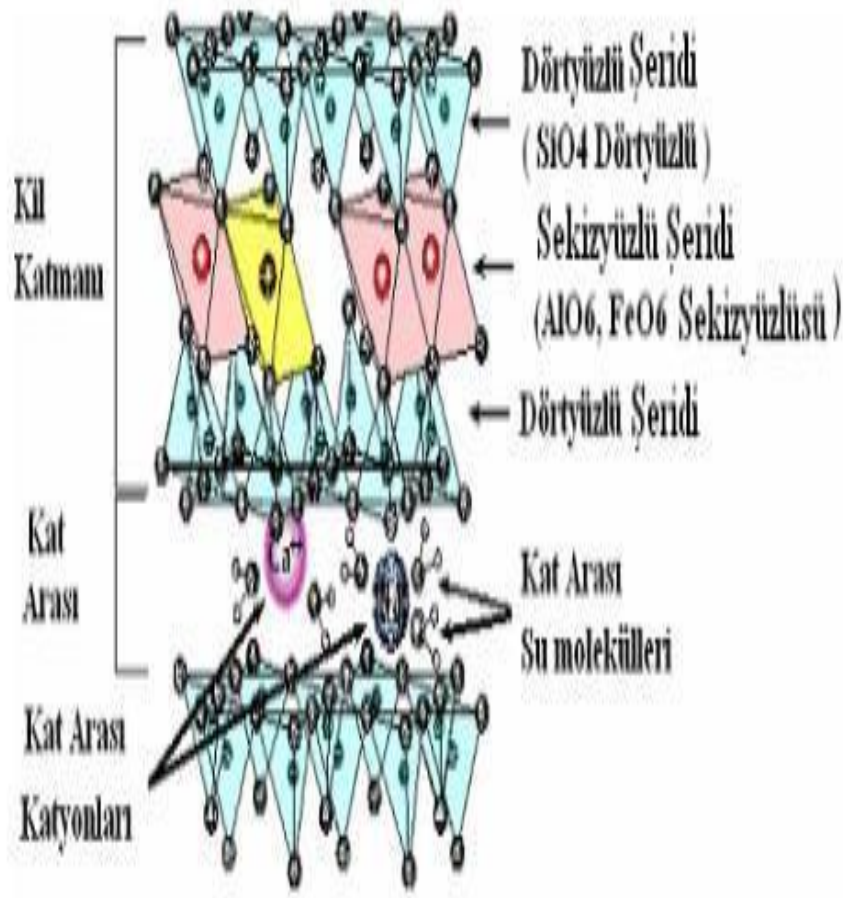


Şekil 3.3. Silikat minerallerinin sınıflandırılması (WHO,2005).

Bentonit kili yapı olarak $Al_2H_2O_6Si$ formülüne sahip genellikle montmorillonitten oluşan bir alüminyum fillosilikat kayacıdır. Birçok bentonit türü, bünyesindeki bulundurduğu metalin cinsine göre adlandırılmaktadır. Potasyum (K), Alüminyum (Al), Sodyum (Na) ve Kalsiyum (Ca) gibi minerallere sahip bentonitler vardır. Bentonit kilinin saflaştırılmasında kullanılan önemli işleme zenginleştirme işlemi denir. Zenginleştirme yöntemi kilin içerisinde bulunan safsızlıkları genellikle demir oksitleri ortadan kaldırarak daha saf ve kaliteli malzemeler elde edilir. Yaş zenginleştirme yöntemi ise bentonit kilinden safsızlıkları gidermek için daha etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Bentonit kili, ucuz, çevresel uyumlu, yeniden kullanılabilirlik, yüksek seçicilik, asit aktivasyon kabiliyeti ve aşındırıcı olmama gibi benzersiz özelliklerinden dolayı kataliz üretiminde en çok kullanılan kildir (Mamudu,2020).

Killer, suyla birleştiklerinde davranış olarak plastisite gösteren ve kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşen doğal, topraklı ve düşük taneli kayaçlar olarak tanımlanır. Kimyasal bileşimlerinde aliminyum, demir ve magnezyum silikatları bulundururlar. Ayrıca fiziksel özellikleri, bileşenleri ve kimyasal grupların bağlanmasına göre farklılık gösterir. Bu nedenle, uygulamalarına, kökenlerine ve birincil bileşenlerine bağlı olarak bentonit, çin kili, ateş kili ve refrakter kil gibi birçok çeşit kil grubu vardır. Bentonitler, devitrifikasyon ve sonrasında volkanik küllerde kimyasal bir değişimle oluşan, büyük ölçüde montmorillonitten oluşan tortul killeri olarak adlandırılmaktadır. Birkaç çeşit bentonit kili şu anda neredeyse tükenmiş durumda ve yeni keşfedilen bentonitler, yüksek miktarda safsızlık içeriği bulunduran bentonitlerlerdir. Bentonit kili küçük parçacıklar arttıkça katyon değiştirme kapasitesi, serbest şişme hacmi ve görünür viskozite gibi bazı fiziksel özellikler göstermesinden dolayı endüstriyel alanlarda oldukça önemli bir kil mineralidir (Gama vd. 2020).

Şekil 3.4’de bentonit kilinin yapısı verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi iç yüzeyde bulunan silisyum oksitler tetrahedral yapıda ve yüzeyler arasında bulunan alüminyum oksit ve demir oksitler ise oktahedral yapıda bulunmaktadır. Yüzeyler arasında bulunan aliminyum ve demir katyonları yüzeyde negatif bir yük yoğunluğu oluştururlar. Oluşan bu yük dengesizliğini ortadan kaldırmak için hidrojen kalsiyum ve sodyum gibi katyonlarla dengelenir (İşçi,2002).

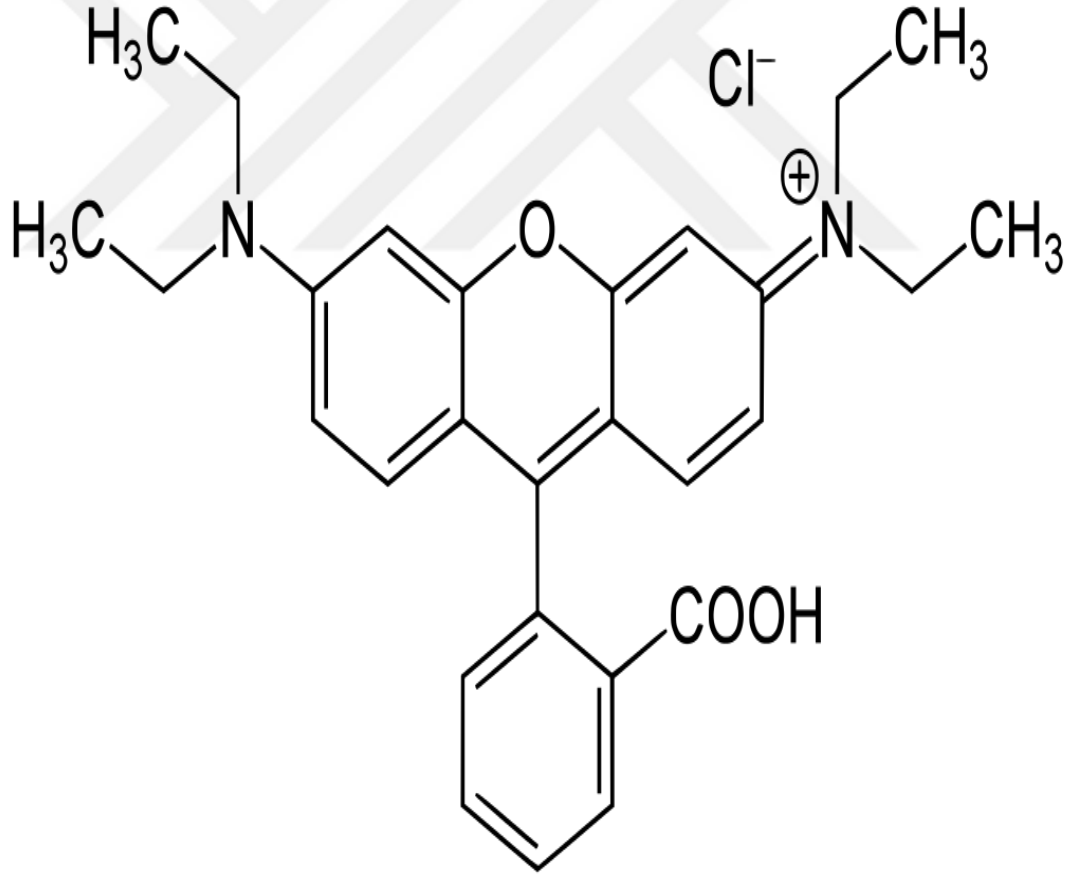


Şekil 3.4. Bentonitin Yapısı (Kayır,2007).

Bentonit kili hidrofilik bir kildir. Kendine özgü üç boyutlu kristal bir yapısı vardır. Yapısında istiflenmiş silikat katmanlarına bulunur. Bu sebeble kil minerali yüzeyindeki negatif yükler oksijenin varlığından kaynaklanmaktadır. Köşelerinde hidroksiller vardır. İstiflenmiş silikat katmanları, inorganik katyonların varlığı Vander Walls kuvvetleri tarafından stabilize edilirler. Moleküller arası hidrojen bağları ile hidrofilik ortam bağlar oluşturabilirler. Buda kilde çeşitli endüstriyel uygulamalarında kullanılabilme imkânı verir. Sondaj sıvılarında viskozlaştırıcı, organik moleküllerin ve ağır metallerin adsorbanları, antibakteriyel ve biyopolimer filmler için bariyer malzemesi olarak bentonit kili birçok alanda kullanılmaktadır (Monteiro vd. 2018).

3.5. Rodamin B

Rodamin B (RhB), ksanten sınıfında bulunan, suda yüksek oranda çözünebilen ve ucuz bir bazik kırmızı boya olarak tanımlanır. Floresan olarak da bilinen bu boya tekstil ve gıda maddelerinde renklendirici olarak kullanılır. Genellikle, rodaminler lazer boyalar olarak kullanılırlar. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki yüksek absorpsiyon katsayısı ve geniş floresans özelliği nedeniyle rodamin boyaları, pH'ın optik ölçümleri için de floresan probolar olarak kullanılırlar. Bu özellikler RhB'yi ilgi çekici yapmaktadır ve bilim ve teknolojinin farklı alanlarında çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler. RhB ucuz olması, kimyasal olarak güçlü olması ve son derece yüksek bir yok olma katsayısına sahip olması nedeniyle biyolojik kullanımlarda genellikle tercih sebebidir (Battula,2021). Şekil 3.5'te RhB'nin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 3.5. Rodamin B boyar maddesinin molekül formülü (Battula,2021).

RhB kırmızımsı mor renkli toz ve molekül formülü $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ olan ve 1 molünün ağırlığı 479 gram olan bir boyadır. Ksanten boya sınıfı ailesi içerisinde en toksik olan boyadır. Suda yüksek oranda çözünür ve yaygın olarak kullanılan bir sentetik boyadır. Rodamin B boyası her ne kadar sahip olduğu özelliklerden ötürü yararlı bir boya olarak görünmüş olsa da sağlık ve çevre açısından bir o kadar zararlı bir boyadır. Rodamin b nörotoksit, kanserojen, yararlı organizmaların gelişimi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip çevre için genellikle toksit olan bir boyadır.

Ayrıca Rodamin B solunum yollarını, gözleri ve insan derisini tahış edici özelliklere sahiptir. Rodamin B toksisitesi ve sağlık üzerindeki etkileri, asidik boyalarla karşılaştırıldığında organizmalar üzerinde etkisi en fazla olan boyadır. Rodamin B'nin kalıcılığı o kadar fazladır ki fotokatalizör eklendiğinde dahi karanlıkta bozunmaz. Kalıcılıklarının yanı sıra, bu boyalar suya karıştıklarında renkleri ışığın suya geçmesini engeller. Buda sudaki biyolojik yaşamın yok olmasına sebebiyet verir (Ajiboye vd. 2021).

3.6. İleri Oksidasyon Yöntemleri

Geçmişte ileri oksidasyon yöntemleri ilk kez suyun temizlenmesi konusunda ileri sürüldü. Su arıtımı için hidroksil radikallerini içeren ortam sıcaklığı ve yüksek basınçlı su ile arıtım işlemi yapıldı. Daha sonra proses sülfat radikallerini de içeren bir yöntem haline geldi. Günümüz de ileri oksidasyon yöntemleri hidroksil radikalleri, süperoksit radikalleri, hidro peroksil radikalleri gibi serbest radikallerin etkisine dayanan bir dizi oksidasyon serisidir. Bu yöntemler ile sudaki organik kirlilikler bertaraf edilir. Oldukça etkili ve teknolojik yöntemlerdir. Bu süreçler 7 gruba ayrılabilir (Gautam vd. 2019).

3.6.1. Fenton oksidasyonu

Fenton oksidasyonundan ilk kez Henry Jh Fenton bahsetmiştir ve bu oksidasyona isim babası olmuştur. Fenton ilk kez tartarik asitin, hidrojen peroksit ve Fe^{+2} 'nin yükseltgenme gücünün varlığından bahsetmiştir. Daha sonra Fenton hidroksit radikalının ($\bullet OH$), tartarik asit yükseltgenmesinden sorumlu reaktif bileşen olduğunu ve çözeltide bulunan hidrojen peroksitin Fe^{+2} 'nin katalizli bir şekilde bölünebilmesi sonucu

ortaya çıkan bir ürün olduğunu anladı. Ortaya çıkan fenton reaktifi terimi birçok organik maddenin oksitlenmesinde oldukça etkili olduğu bilinen Fe^{+2} tuzunu ve hidrojen peroksit karışımını bildirmektedir. Günümüzde fenton oksidasyonu işlemi, atık sularda bulunan organik maddelerin arıtılması konusunda etkili bir yöntemdir. Fenton reaktifleri toksit safsızlıklar oluşturmada atık sulardaki kalıcı organik maddelerin bertaraf edilmesinde etkili oksitleme ajanlarıdır (Khan,2021).

Fenton oksidasyon reaksiyonlarının verimliliğinde sıcaklık, pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 derişimi gibi parametreler etkilidir. Fenton oksidasyonu kullanılan katalizöre bağılı olarak farklı çeşitleri vardır. Bunlar homojen, heterojen, fotofenton gibi oksidasyon çeşitleridir (Kumar vd. 2019).

3.6.2. Elektrokimyasal oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon verimli ve etkili bir su arıtma yöntemidir. Bu yöntemde suda bulunan organik kirleticileri oksitativ olarak yapılarını bozabilen bir reaktif olan elektronların kullanıldığı bir metoddur. Elektronların etkisi ile organik maddeler zararsız maddelere dönüştürülür. Burada anot ve katotlar arasına iletken bir çözelti yolu ile akım yolları. Bu şekilde sudaki organik kirleticiler bertaraf edilmiş olur. Tamamı ile çevreci bir yöntemdir. Elektrokimyasal oksidasyon da kullanılan reaktifleri bazı faktörler etkilemektedir. Kirli suyun bileşimi, elektrot malzemesinin akım yoğunluğu ve potansiyeli gibi faktörler elektrokimyasal oksidasyonunun verimini etkileyen parametrelerdir (Ganiyu vd. 2021).

3.6.3. Katalitik ozonlama

Ozon ilk kez 1840 yılında Schönbein tarafından keşfedilmiştir. 1872’de tri atomik bir molekül olduğu anlaşılmıştır. 1886’da ise Meritens ozonun kirli suların sterilizasyonunda kullanılabileceğini bulmuştur. Birkaç denemeden sonra 1906 yılında Fransa da içme sularının dezenfeksiyonu için kullanılmıştır. Ozonlama tüm dünyada yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Ozonun güçlü oksitleme özelliğinden dolayı organik ve inorganik bileşenlerin oksidasyonu ve birçok dezenfeksiyon işleminde yaygın olarak kullanılır (Wang vd. 2020).

Ozon güçlü bir oksitleyici olduğu için genellikle kirleticilerin bertaraf edilmesinde oksidan olarak görev almaktadır. Ozonlama yalnız başına kullanıldığında bazı dezavantajlara sahiptir. Yüksek seçicilik, eksik oksidasyon işlemi, düşük ozon verimliliği, reaksiyon esnasında farklı ara ürünler oluşturma gibi birçok dezavantaja sahiptir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için katalitik ozonlama diye bir yöntem geliştirilmiştir. Katalitik ozonlama ekstra kimyasallar ve enerji girdileri olmadan ozonun ayrışmasına olanak sağlayan güvenilir bir yöntemdir. Alimüna, manganez oksit, magnezyum oksit ve bazı gözenekli malzemeler katalitik ozonlama işleminde katalizör olarak görev almaktadırlar (Liu vd. 2022).

3.6.4. İyonlaştırıcı radyasyon

İyonlaştırıcı radyasyon, gama ışını ve elektron ışını da dâhil olmak üzere organik kirleticilerin su ortamından bertaraf edilmesi sebebi ile ortaya çıkmış bir metoddur. Bu süreçte çeşitli aktif türler görülür. Bu işlem esnasında hidroksil radikalleri suda bulunan organik kirleticileri oksitler ve solvatlanmış elektronlar sudaki organik kirleticilerinin miktarını düşürebilir. Bu radyasyon işlemi pH, su içerisinde bulunan organik maddeler, su matrisi gibi etmenlerden etkilenebilir (Wang vd. 2020).

3.6.5. Subkritik oksidasyon

Bu oksidasyon suda bulunan organik kirleticileri bertaraf etmek için kritik altı suyun özelliklerini kullanan bir prosestir. Atık su arıtma teknolojisi olarak kritik altı ve kritik üstü suyun kullanılması hızlı reaksiyon ve çevreci olma gibi birçok avantaja sahiptir. Farklı sıcaklıkta ve basınçta suyun özellikleri değişmektedir. Bu yöntem kritik sıcaklık (374 C°) ve kritik basınç (22,1 mPa) koşullarındaki suda bulunan organik maddeleri oksijen ve hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi sonucu suyun arıtılmasıdır. Subkritik su, iyonik ayrışma sabiti, statik dielektrik sabiti, yoğunluk ve viskozite gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Subkritik oksidasyon ekonomik ve sudaki kirleticileri ortadan kaldırma etkili oldukça fazla tercih edilmektedir (Javaid vd. 2021).

3.6.6. Ultrasonik oksidasyon

Ultrasonik teknoloji suda bulunan organik kirleticilerin bertaraf edilmesi için etkili bir yöntemdir. Bu yöntemin birçok avantajı mevcuttur. Yüksek kirleticileri bertaraf etme verimliliği, kısa süre de etkinlik, düşük çevreye zarar verme eğilimi, basit bir şekilde kurulumu gibi birçok avantaja sahiptir. Ayrıca bu yöntem sulardaki kirecin sularda bertaraf edilmesi, mikro suların arıtılması, içme sularının arıtımında, yüksek derişimde organik kirletici bulunan suların arıtımında oldukça büyük verimlik göstermiştir. Hızlı ve basit bir yöntemdir. Zorlu şartlara ihtiyaç yoktur. Tek başına veya diğer ileri su arıtım yöntemleri ile kullanılabilir. Bu yöntemde suya belirli frekans ve yoğunlukta dalgalar gönderildiğinde çok sayıda küçük kabarcıklar oluşur. Bu küçük kabarcıklar oluşumları, salınımları, büyümeleri ve kasılmaları esnasında bir dizi kimyasal ve fiziksel farklılığa uğrayarak çözeltide çökerler. Bu yöntem bu esasa dayanmaktadır. Bu yöntemin verimliliğini etkileyen birçok parametre vardır. Ultrasonik frekans, ultrasonik yoğunluk, suda çözünmüş gaz, pH değeri, hava sıcaklığı gibi birçok etmen bu yöntemin verimliliğini etkilemektedir (Wang vd. 2019).

3.6.7. Fotokatalitik oksidasyon

Fotokatalitik oksidasyon, ışığın uyarılması ve oksidanın katalitik etkisinden dolayı oluşan hidroksil radikalının ($\cdot\text{OH}$) yardımıyla organik maddenin okside edilip ayrıştığı çevreci bir prosesdir. Atık su arıtımı için bir başka proses de fotokatalitik oksidasyondur. Atık sudan fotokatalitik teknik ile suda bulunan organik zararlı bileşenler ve toksit maddeler bertaraf edilir. Geleneksel birçok yöntem ile karşılaştırıldığında daha avantajlıdır. Fotokatalitik proses fenton oksidasyonuna göre de daha avantajlıdır. Bu oksidasyonda katı katalizör bileşenleri kullanıldığı için reaksiyon sonrasında toksit bileşenler kalmaz. Ayrıca düşük enerji tüketimi, basit çalışma, kolay reaksiyon koşulları gibi avantajlara da sahiptir. Çok yaygın kullanılan bir prosesdir. Fotokatalitik proses de yarı iletken metal oksitler (WO_3 , Fe_2O_3 , NiO_2 , MOS_2 , ZnO gibi) fotokatalizörler kullanılır (Mohammed vd. 2022).

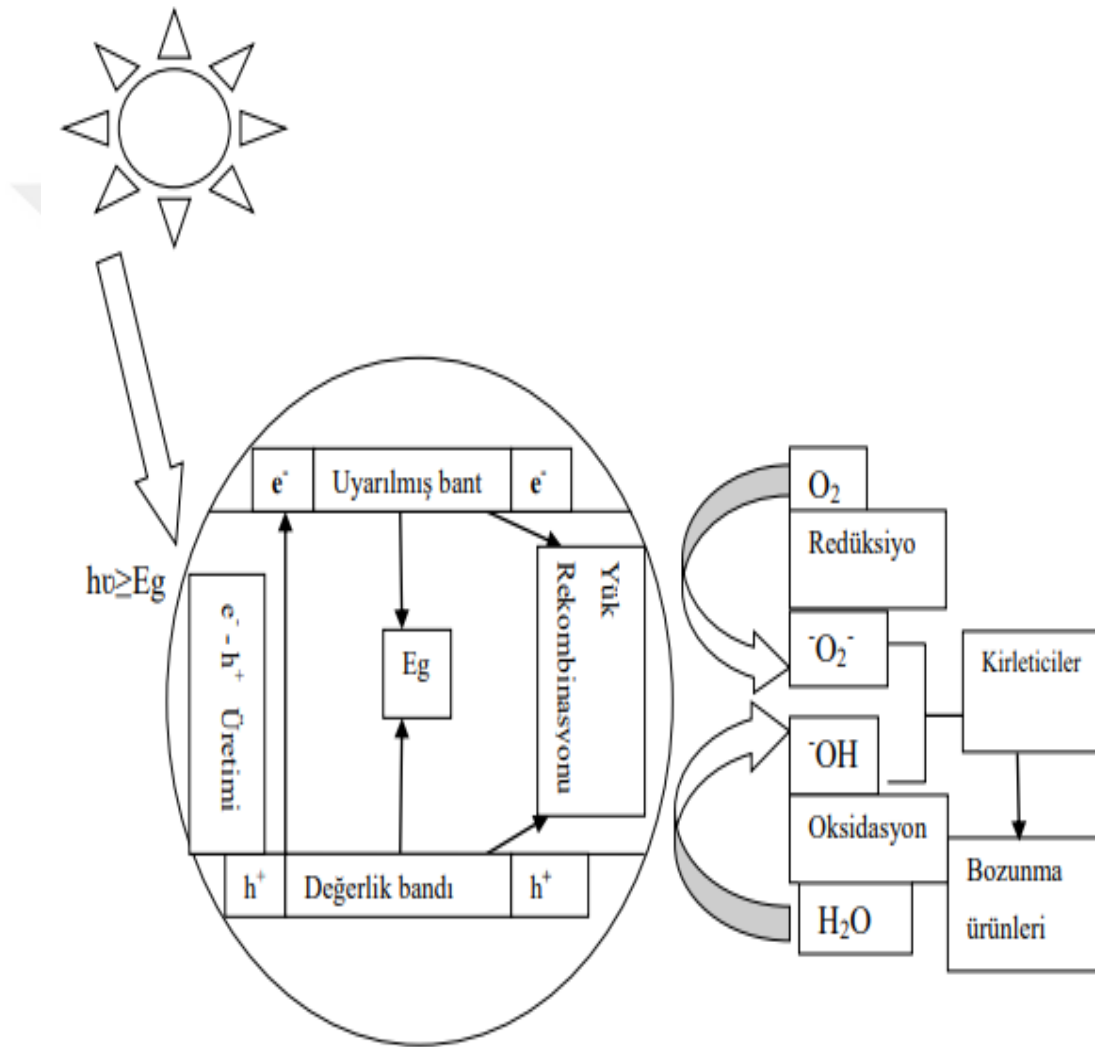
3.7. Fotokatalizörler

Fotokatalizörler, tüketilmeden bir fotokimyasal reaksiyona girerek reaksiyonu hızlandıran ve oluşan enerjiyi ışık şeklinde absorbe eden materyallerdir. Fotokatalizörlerin ışık ile girmiş oldukları reaksiyona ise fotokataliz denir. Fotokatalizörlerin oksidasyonu için ışık kaynağı ultra viyole görünür bölge ışığı veya güneş enerjisi gibi ışık kaynaklarından faydalanılır. Fotokatalizin en büyük avantajlarından biri de organik ve anorganik kirleticiler bu yöntem ile hızlı bir şekilde parçalanarak ortamda zararsız hale getirilir. Bir katalizörün verimliliği yüksek oranda bant enerjisine sahip olması ve serbest radikaller üretebilmek için sahip olduğu elektron çiftleri üretibilme kabiliyeti ile ilişkilidir. Foto katalizörleri faydalı ve ekonomik kılmak için genellikle ultra viyole görünür bölge de veya güneş ışığında reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi istenir. Fotokatalizörler uygun ışık kaynağı dışında geniş yüzey alanı, düşük maliyeti, fiziksel ve kimyasal kararlılığı gibi özelliklere de sahiptir (Abdullah vd. 2022).

Yarı iletken malzemeler genellikle fotokatalizör olarak kullanılırlar. En yaygın kullanılan yarı iletken foto katalizörler metal oksitleri ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , NiO_2 , WO_3 , CeO_2 ve V_2O_3 gibi metallerdir. Oksit bazlı yarı iletken fotokatalizörler birçok özelliği üstün özelliklere sahip oldukları için fotokatalizör olarak tercih edilirler. Geniş spesifik yüzey alanı, yüksek absorblama gücü, güçlü oksitleme kapasiteleri ve ayarlanabilir dalga boyları gibi özellikler fotokatalizörlerin yüzey özellikleridir. Reaksiyon esnasında fotokatalik kayıp gerçekleşmez. Ayrıca bu proses ekonomik, ortam sıcaklığında ve basıncında, kararlı ve işlevsel olduğu için oldukça avantajlıdır. Bu katalizörler biyotıp, güneş pilleri, dedektörler, radyasyon önleyiciler, optik elektronik, enerji dönüşümleri, sensörler, hidrojen üretimi, atık su arıtılması gibi alanlarda kullanılmaktadır (Abdullah vd. 2022).

Fotokatalizde ışık kaynağı fotokatalizör yüzeyine düşünce elektronlar değerlik bandından uyarılmış banda geçer ve bant da boşluklar oluşur. Bu boşluklardan su içeri girer. Boşluklara giren su hidroksil radikallerini oluşturur ve organik molekülleri çözmek için boşluklarda reaksiyona girer.

Oksijen türleri ise peroksit radikallerini oluşturmak için iletim bandındaki elektronlarla reaksiyona girer. Üretilen reaktif oksijen türleri suda bulunan organik kirleticiler ile reaksiyona girer ve onları toksit olmayan zararsız maddelere dönüştürür (Sharma vd. 2021). Şekil 3.6’da fotokataliz sürecinin şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 3.6. Elektron boşluğu oluşumunu ve yük rekombinasyonunu gösteren fotokataliz bozunma sürecinin şematik diyagramı (Abdullah vd. 2022).

3.8.1. Fotokatalizör Olarak Kullanılan Metal Oksitlerin Sentez Yöntemleri

Nano metal oksitler, nano partiküllerden farklı yöntemler ile sentezlenebilmektedir. Sentezlenme yöntemlerini 5 ana başlıkta incelemekteyiz. Bunlar:

3.8.1. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntemde topaklanmanın olmadığı ve yüksek kristal özelliğe sahip nanopartiküller üretilir. Bu işlem için gerekli sıcaklık diğer sentez yöntemlerine göre daha düşüktür. Katı hal üretim yönteminde nano ferritlerin üretim sıcaklığı minimum 800 C° olması gerekirken hidrotermal teknikte bu sıcaklık 150 C°-200 C° olması yeterlidir. Üretim işlemi teflon kaplı otoklavlar yardımıyla olur. Hammadde kaynağı sulu metal klorür çözeltileridir. Metal klorürler oran olarak eşit miktarda eklenirler. Karıştırılan çözeltiye daha sonra sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit sulu çözeltisi eklenir. Karışımın pH' ını kontrol etmek için ortama amonyak çözeltisi ilave edilir. Tüm aşamalardan sonra klorürleri ortamdaki uzaklaştırmak için birkaç defa yıkanır. Son olarak etil alkol ile yıkanır. Elde edilen ürün 200 C°-300 C° arasında ısıtılır. Bazen numulere yüzey aktif maddeler eklenir. Sebebi çekirdeklenme ve büyümeyi önlemektir. Yüzey aktif madde olarak genellikle Setilmetilamonyum Bromür (CTAB) kullanılır (Punia vd. 2021).

Birlikte çöktürme yöntemi esas olarak birden fazla çözeltinin farklı oranlarda karıştırılarak çöktürülebilmesi işlemine dayanır. Kademeli olarak sırasıyla filtrasyon, yıkama, kurutma, kalsinasyon işlemleri bu yöntemde gerçekleşir. Burada çözelti halinde metal tuzu ve alkali tepkimeye sokulur ve suda çözünmeyen metal hidroksit veya metal karbonat çöktürülür. Suda çözünmeyen bu tuzlar ısıtıldıklarında metal gruplarına bağlı karbonat ve hidroksitler, oksitler ile yer değiştirirler. Böylece metal katalizörlerin yüksek yüzey alanına sahip olması sağlanır (Kunduz,2014).

Bu yöntem, iki veya daha fazla metal element içeren kompozitlerin sentezi için en önemli yöntemlerden biri olan, çökelme reaksiyonu ile iki veya daha fazla katyonun homojen bir çözeltisinde tek tip bir madde elde edilebilmesini sağlar. Birlikte çöktürme yönteminin avantajları; yüksek verimlilik, yüksek ürün saflığı, organik çözücülere gerek

olmadan reaksiyonun gerçekleşmesi, kolay tekrarlana bilirliliği ve düşük maliyetli olmasıdır (Vadivelan ve Sowmiya 2021).

3.8.2. Mikro emilsiyon yöntemi

Bu yöntemde bir yüzey aktif madde ile termodinamik olarak karışmayan iki sıvı fazı mevcuttur. Bu yöntem de nanoparçacık boyutu, yüzey aktif maddeler ve sıvı bileşenlerin miktarları değiştirilerek kolayca ve etkin bir şekilde kontrol sağlanabilir. Bu sentez çevreci, ekonomik minimum sıcaklıkta dahi üretim için uygundur. Yağ içinde su ve su içinde yağ olmak üzere bu proses iki çeşittir. Bu yöntem ile $\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$, Fe_3O_4 ve $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ gibi bazı ferritleri sentezlemek mümkündür. Bu yöntem aynı zamanda bazı dezavantajlara sahiptir. Bu yöntem de elde edilen spinel ferritler zayıf kristallığe sahiptir ve düşük sıcaklıkta yavaş çekirdeklenmesinden dolayı büyük miktarda çözücü getirmesi dezavantajları arasındadır (Sharma vd. 2021).

3.8.3. Sol jel yöntemi

Sol jel yöntemi küçük moleküllerden katı nanopartiküller elde etmek için kullanılan ıslak bir sentez yoludur. Bu yöntem de monomerlerin jel yapmak için kullanıldığı ve koloidal bir çözeltiye dönüştürüldüğü bir prosesdir. Geçiş metallerinden ferrit YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 sol jel yöntemi ile sulu bir glikonat yardımıyla sentezlenebilir. Hidratlı meta nitratların haricinde hidratlı sitrik asit de bu yöntemde kullanılır. Uygun miktarlarda alınarak damıtılmış suda çözündürülür. Ardından sitrik asit ve nitratlar belirli miktarlarda eklenir. Çözeltinin pH ' ını dengelemek için amonyak eklenir ve karıştırılır. Çözelti yoğunlaştıktan sonra sol jel kıvamına gelene kadar yüksek sıcaklıklarda karıştırılma işlemine devam edilir. Ardından bu jel ısıtılır ve yanmasına müsaade edilir. Daha sonra toz formuna gelen malzeme tavllanır. Tavlama sıcaklıkları üretilen nanopartikülün karakteristik özelliklerini belirlemede etkindir. Sol Jel de yanma yöntemi kullanılarak çeşitli özelliklerde nanopartiküller sentezlenebilir (Punia vd. 2021).

3.8.4. Mikrodalga yöntemi

Spinel ferrit nano partiküllerin üretimi için mikrodalga yönteminden faydalanılır. Bu proses de elektro manyetik rezonans ışınları doğrudan malzemenin üzerine gönderilir. Reaksiyon esnasında oluşan gazlar teflon egzoz malzemesi ile ortamdan uzaklaştırılır. Bu teknik birlikte çökeltme, termal ayrıştırma, hidrotermal yöntemle göre daha az madde sentezlenir. Günümüzde bu yöntemin çok modlu bir alet bulunmuştur. Bu alet de birden fazla radyasyon yeri vardır. Bu da üretim maliyetini ve süresini azaltmaktadır. Bu tekniğin avantajlarını sayacak olursak hızlı, kısa reaksiyon süresi, yüksek verimli ve ekonomiktir (Sharma vd. 2021).

3.8.5. Sonokimyasal yöntem

Bu yöntem de ultrason ışını kullanılır. Ultrason ışını 20 kHz frekansdan büyük olmak zorundadır. Bu frekansdan büyük bir frekansda gönderilen ultrason ışını kimyasal tepkimeleri gerçekleştirebilir ve malzemenin morfolojik olarak özellikleri kontrol edilebilir. Akustik titreşimlerden elde edilen sulu çözeltideki sonokimyasal tepkimelerin büyük kısmı kavikasyonlardan oluşmaktadır. Akustik kavikasyon, çözelti içerisindeki buhar-gaz kabarcıklarının oluşması, genişlemesi, salınması ve çökmesi yolu ile sıvının homojen yapısı değiştirir. Kavikasyon kabarcıkları hareketi sıvıya ses alanı sağlar iken sıkıştırma ve genişleme olayları takip eder. Çözeltiyeye farklı basınçlar uygulanır. Oluşan kabarcıklar genişleme ve sıkışmalardan sonra boyutlarını ikiye katlar ve çökerler. Bu işlemin gerçekleşmesi 5000 K sıcaklıkta ve 1800 atm basınç da en fazla verimle çöken malzeme elde edilmiştir. Metalik parçacık içeren heterojen bir ortam oluşturmak için kabarcıklar ısıtılıp soğutularak, geçici yüksek sıcaklıklar sağlanarak, aktivasyon ve kristal yapının değişimleri içeren, bazen bir önceki adımı yok eden adımlardan oluşur. Bu aşırı koşullar ile kristal özellikte ve kararlılıkta platin nanoparçacıkların üretimi kolaylaştırılır (Jameel vd. 2020).

3.9. Fotokatalizör Olarak Kullanılan Nano Metal Oksitler

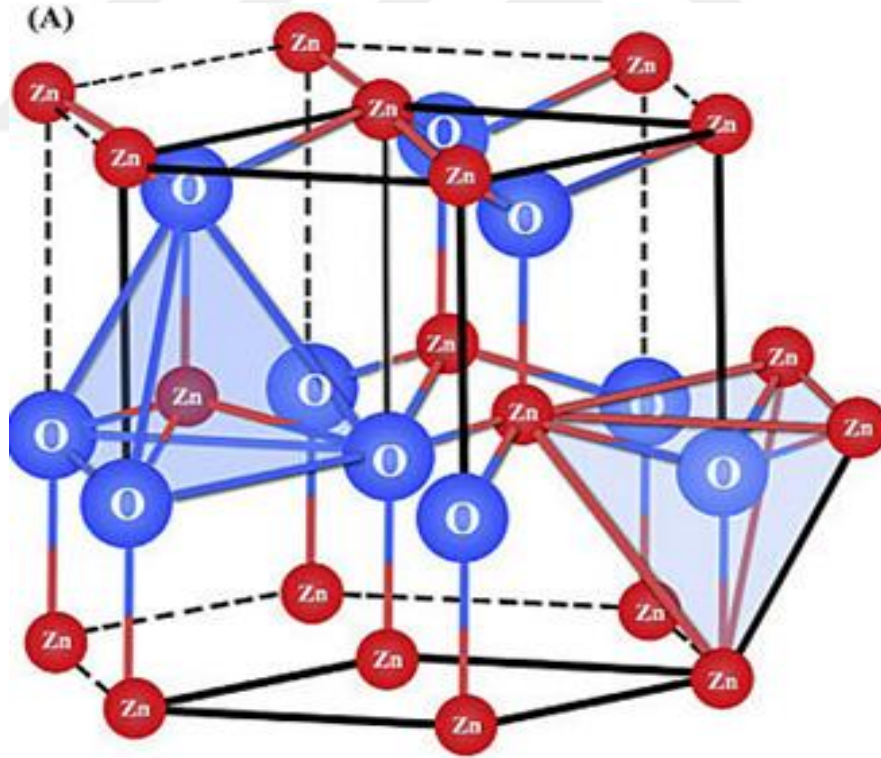
Yaygın olarak kullanılan ZnO, Fe₂O₃, TiO₂ ve WO₃ gibi yarı iletken nano fotokatalizörler atık sularda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesi

konusunda oldukça etkilidirler. Bu metal oksitler gün geçtikçe yeni araştırmalara konu olmaktadır ve yeni özellikleri keşfedilmektedir.

3.9.1. ZnO nano metal oksitler

Çinko oksit nano partikülleri yarı iletkenler, katalizörler, boyalar gibi çeşitli alanlar da kullanılmaktadırlar. Çinko oksit nano partikülleri benzersiz kristal bir yapıya sahiptir. Bu nano partiküllerin uyarma ve bağlanma enerjileri 60 meV ve bant aralığı yaklaşık olarak 3,4 eV'lik bir potansiyele sahiptirler. Bu değerler çinko oksit nano partiküllere geniş kullanım sahası sağlamaktadır. Optik ve elektronik cihazlar, gaz sensörleri, ışık yayan diyotlar (LED), piezoelektrik, fotokatalizör olma gibi birçok kullanım alanına sahiptir (Jameel vd. 2021).

Çinko oksitin doğada bulunan yapısı hekzagonal biçiminde ve wurtzite kristal formudur. Şekil 3.7'de çinko oksitin wurtzite kristal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.7. ZnO'nun altıgen wurtzite kristal yapısı (Adegoke vd. 2018).

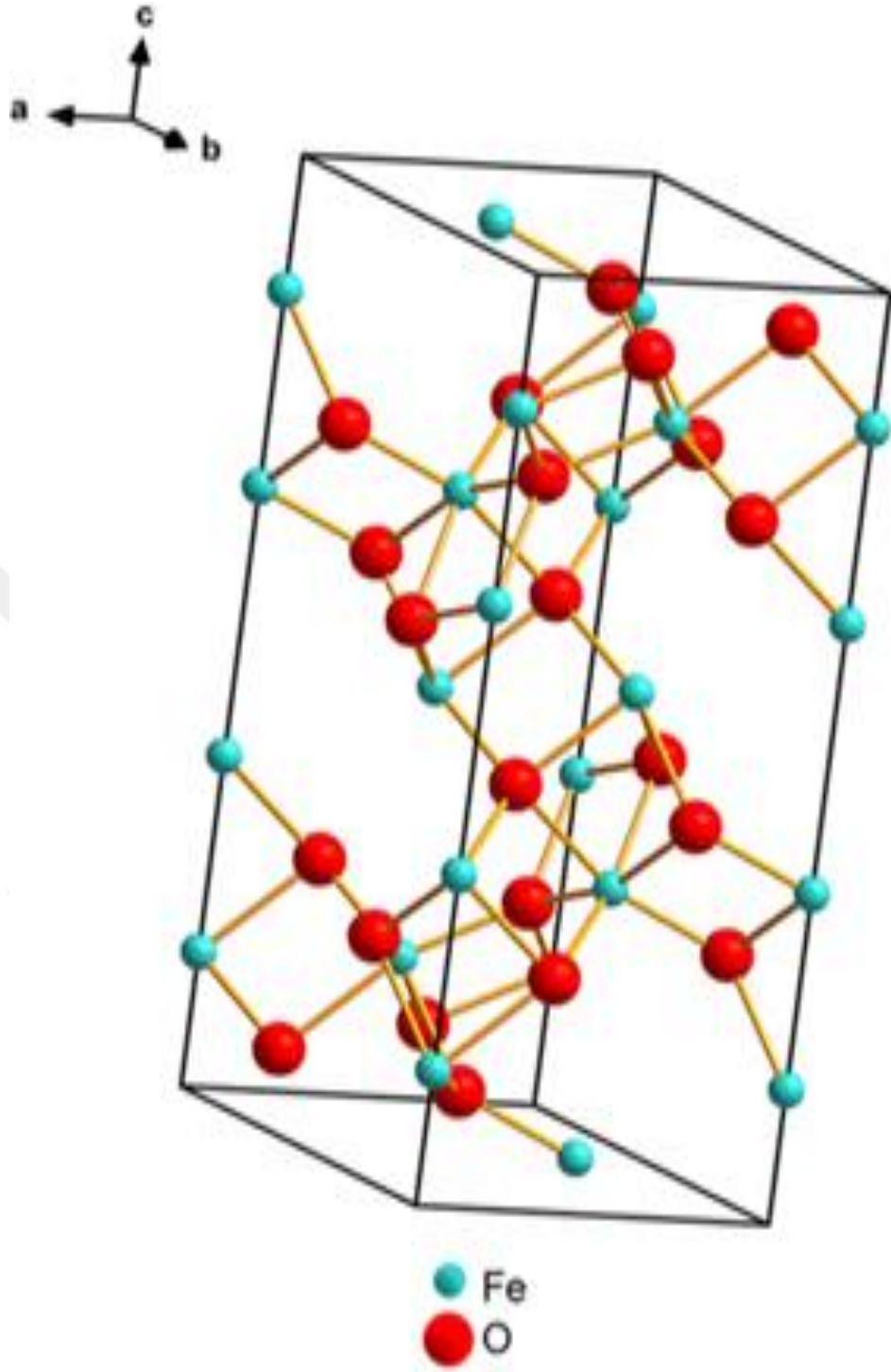
Çinko oksit nano partiküllerini elde etmek için çeşitli metodlar kullanılmaktadır. Bunlar arasında sol jel yöntemi, termal ayrışma, mikro emilsiyon gibi yöntemler vardır.

Çinko oksit nano partikülü zararsız, yüksek fotokatalitik verimlilik, kimyasal olarak stabil olduğundan dolayı su arıtımı için oldukça ideal bir nanopartiküldür. Çinko oksit nanopartikülü ayrıca ekonomik, kolay elde edilebilme, iyi katalitik özelliklere de sahiptir. Çinko oksit nano partiküllerinin boyutları oldukça önemlidir. Farklı boyutlara sahip çinko oksit nano partikülleri farklı özellikler sergilemektedir. Dezavantajları ise geniş bant aralığı dar ışık absorpsiyonuna neden olur. Oluşan delikler ise elektronlar ile yeniden birleşme eğiliminde bulunmasına sebebiyet verir (Gallegos vd. 2018).

3.9.2. Fe₂O₃ nano metal oksitler

Demir oksit nano partikülleri çevreci ve bol miktarda bulunan nano metal oksitlerdir. En fazla kararlılığa sahip formu ise hematit (α -Fe₂O₃) formudur. Gaz sensörleri, ilaç sanayi, lityum iyon pil elektrotları, güneş pilleri ve özellikle de katalizör olma gibi geniş kullanım alanına sahiptir. Demir oksit nano partiküllerini elde etmek için çeşitli metodlar kullanılmaktadır. Bunlar arasında sol jel yöntemi, termal ayrışma, elektrokimyasal yöntem, mikro emilsiyon gibi yöntemler vardır (Han vd. 2020). α -Fe₂O₃ kristal yapısı Şekil 3.8’de verilmiştir.

Demir oksit nano partiküllerinin bant aralıkları 2,2 eV, 600 nanometre ışığa kadar ışığı emebilen ve toksit davranış göstermeyen ve fotokatalitik uygulamalar için ideal bir nano metal oksittir. Yüzde olarak ışığın yüzde 40’lık kısmını absorblayabilme yeteneğine sahiptir. Görünür ışığı emerek elektronları değerlik bandından iletim bandına yükseltir. Bu yükselmiş elektronlar da boşluklar meydana gelir. Bu boşluklar ortamdaki kimyasal türler ile reaksiyona girebilme imkânı sunar. Bir fotokatalizör bilindiği üzere büyük yüzey alanına ve tekrar geri dönüştürülebilme özelliğine sahip olması gerekir. Bu özellikler de bu metal nano partikül de mevcuttur (Liu vd. 2015).



Şekil 3.8. α - Fe_2O_3 kristal yapısı (Yang vd. 2019).

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Fe (III) asetilasetonat ($C_{15}H_{21}FeO_6$), Zn (II) asetilasetonat ($C_{10}H_{14}O_4Zn$) Acros Organics'ten ve tri etilen glikol Carlo Erbaa'dan satın alındı. Deneysel çalışmalarda, çift damıtılmış deiyonize su kullanılmıştır. Bentonit kili Ünye/Ordu (Türkiye) yatağından elde edilmiştir.

4.1. ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerin sentezi:

30 mL trietilen glikol içerisinde 2 g bentonit kili dağıtıldı ve üzerine 0.004 mol (1.412 gram) Fe (III) asetilasetonat ve 0.002 mol (0.527 gram) Zn (II) asetilasetonat ilave edilerek üç boyunlu balon içerisinde 20 dakika karıştırıldı. Daha sonra karışımın içerisinde ceketli ısıtıcı da 160°C de 45 dakika N₂ gazı geçirildi. Ardından 180 °C de 45 dakika daha ısıtmaya devam edildi. Daha sonra 290 °C de 5 dakika daha tutuldu. Elde edilen numune otoklava aktarılarak, 100 °C de 1 gün bekletildi. Çökelti daha sonra 3000 rpm'de santrifüjlendi ve etanol ile yıkandı. Nihai ürün, bir gece 100 °C'de kurutuldu. Son olarak ürün, 450 °C'de 2 saat süreyle kalsine edildi. ZnO/Fe₂O₃ yukarıdaki prosedüre kil ilave edilmeden aynı şekilde sentezlendi.

4.2. Karakterizasyon:

Numunelerin FTIR spektrumları 4 cm⁻¹ çözünürlükte 4000–400 cm⁻¹ bölgesinde Thermo Nicolet 6700 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Numunelerin XRD spektrumları PANalytical Empyrean difraktometre üzerinde Ni filtrelenmiş CuK_α radyasyonunu kullanarak ($\lambda = 1,54050 \text{ Å}$; 45 kV ve 40 mA) alınmıştır. Numunelerin SEM / EDX analizleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin UV-Görünür dağınık yansıma spektrumları Shimadzu UV-3600 Plus UV-Vıs-NIR spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

4.3. Fotokatalitik Aktivite Testleri:

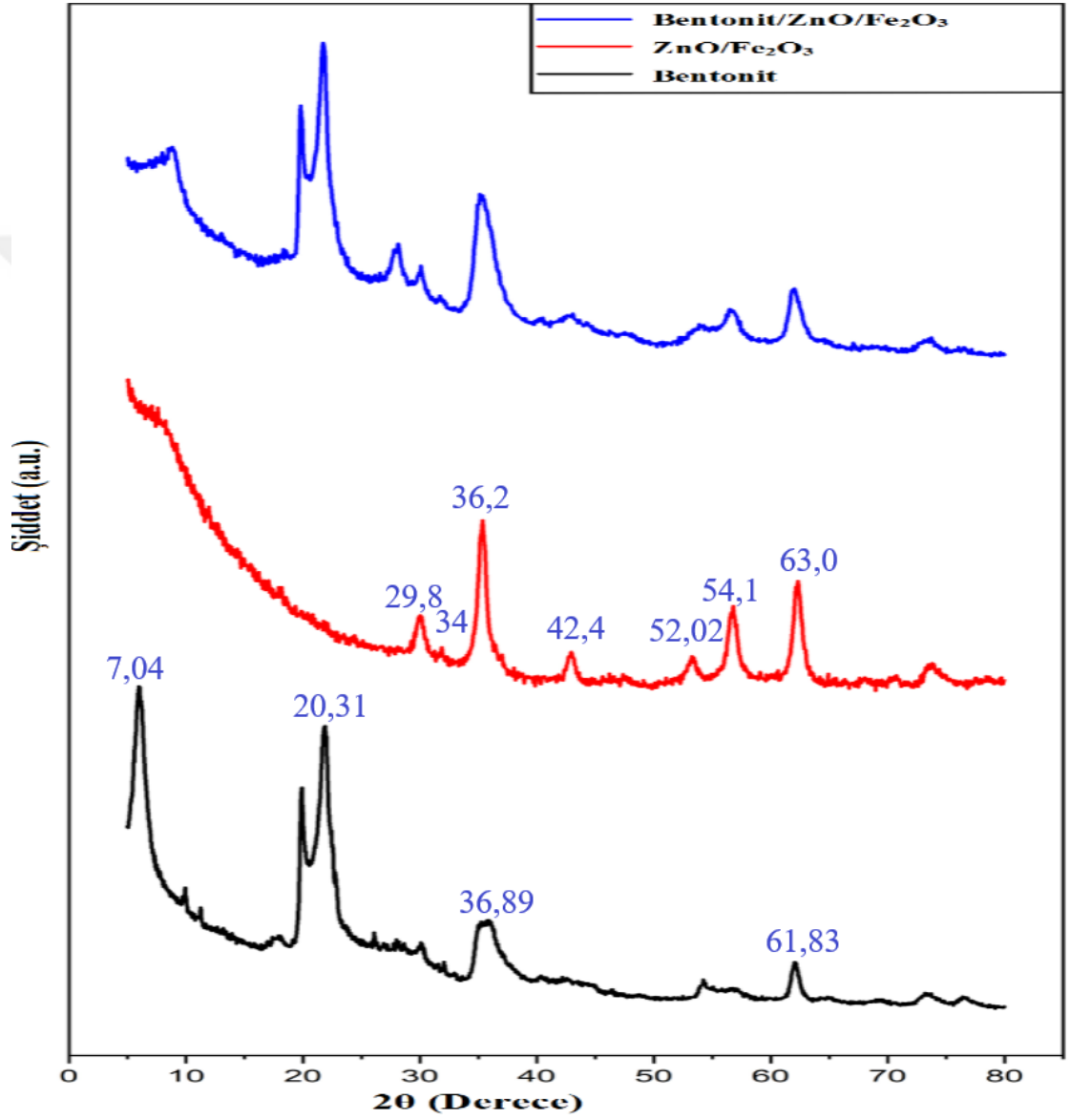
ZnO/Fe₂O₃ ve Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri, görünür bölge ışıması altında model boya maddesi olarak RhB'nin fotobozunması için gerçekleştirilmiştir. ZnO/Fe₂O₃ ve Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerin varlığında RhB'nin fotobozunması başlangıç boya konsantrasyonu (5 mgL⁻¹ ile 15 mg⁻¹ aralığında) ve katalizör miktarı (0,01 ile 0,05 gL⁻¹ aralığında) araştırıldı. Daha sonra, ZnO/Fe₂O₃ ve Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerin üzerinde RhB'nin fotokatalitik bozunması için en uygun koşullar, 5 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonu, 0.05 gL⁻¹ fotokatalizör miktarı olarak belirlendi. ZnO/Fe₂O₃ ve Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerin nanoparçacıkları, adsorpsiyon/desorpsiyon dengelemesinden sonra zamanın bir fonksiyonu olarak aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Işınlamadan önce, boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeylerinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sağlanması için RhB boyarmaddeler ve fotokatalizör karanlıkta 45 dakika karıştırılmıştır. RhB boyar maddelerinin başlangıç konsantrasyonunun (C₀) belirlenmesi için, adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinden kısa bir süre sonra 2 mL süspansiyon çıkarıldı ve santrifüj kullanılarak çözeltiden ayrıldı. Belirlenen bir zaman aralığında ana çözeltiden 1 mL süspansiyon alındı ve fotokatalizörü uzaklaştırmak için 10000 rpm'de santrifüj edilerek ayrıldı ve çözelti RhB için 554nm'de absorbansı ölçülerek hesaplanan konsantrasyonu (C_t) UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak boyar maddelerin ışıkla bozunma etkinliği Denklem (4.1)'e göre değerlendirildi.

$$\% \text{ Bozunma Verimi: } \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Numunelerin XRD Verileri

Saf bentonit, ZnO/Fe₂O₃ ve Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerinin karşılaştırmalı XRD desenleri Şekil 5.1’ de verilmiştir.

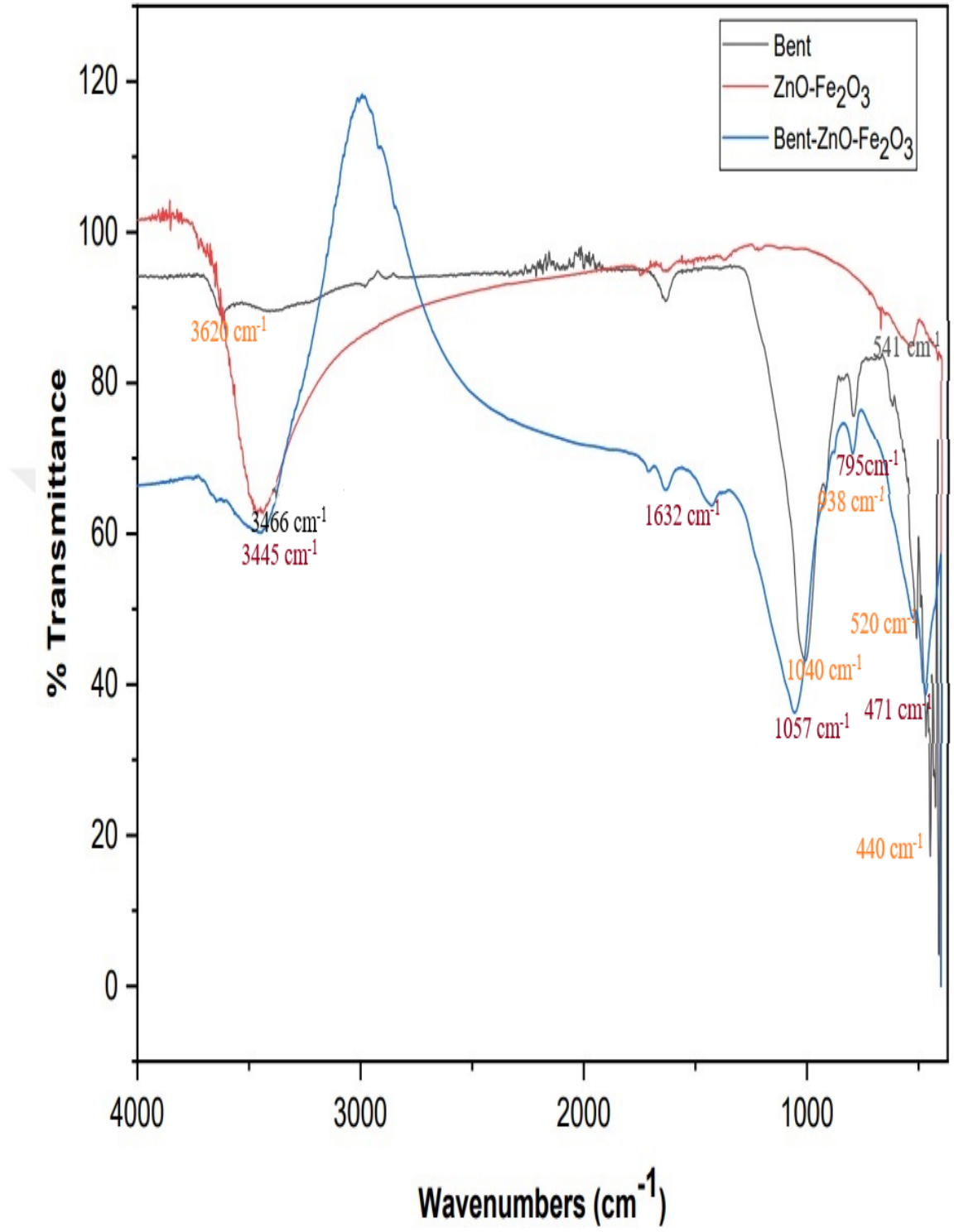


Şekil 5.1. Saf bentonit, ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerinin XRD spektrumları

Saf bentonitin XRD spektrumunda olan 7,04, 20,31, 36,89, and 61,83 (2θ)’daki pikler sırasıyla 13,44, 4,37, 2,43 ve 1,50 Å mesafelerine sahip olup bentonitin (001), (020–100), (130–200) and (060) kırınımlarından kaynaklanmaktadır. ZnO/Fe₂O₃ numunesinin XRD spektrumunda 29,8, 34,0, pikler ZnO’in kırınımına ait iken 36,2, 42,4, 52,02, 54,1 ve 63,0 (2θ)’daki pikler ise Fe₂O₃’ün kırınımına aittir (Çağlar vd. 2021) . ZnO/Fe₂O₃ nanoparçacıklarının bentonit/yüzeyine dekorasyonu ile elde edilen Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitin XRD spektrumunda hem nanoparçacıklara hem de bentonit kiline ait kırınımalarının beraber tespit edilmesi, dekorasyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Zhang vd. 2020). Buna ilaveten bentonitin temel kırınım pikinin daha küçük açıda ve daha büyük kırınım mesafesinde gözlenmemesi ise nanoparçacıkların bentonit tabakaları arasına sızmadığını göstermektedir. Ancak, kilin temel kırınım pikinin şiddetinin hayli azalması ve yayvanlaşması ise sentez esnasında bentonit kil tabakalarının kısmi delaminasyona uğramasıyla ilgilidir (Çağlar, 2021). Sonuç olarak, nanoparçacıkların kısmi delaminasyona uğramış kil yüzeyine dekore olduğu görülmektedir.

5.2. Numunelerin FTIR Spektrumları

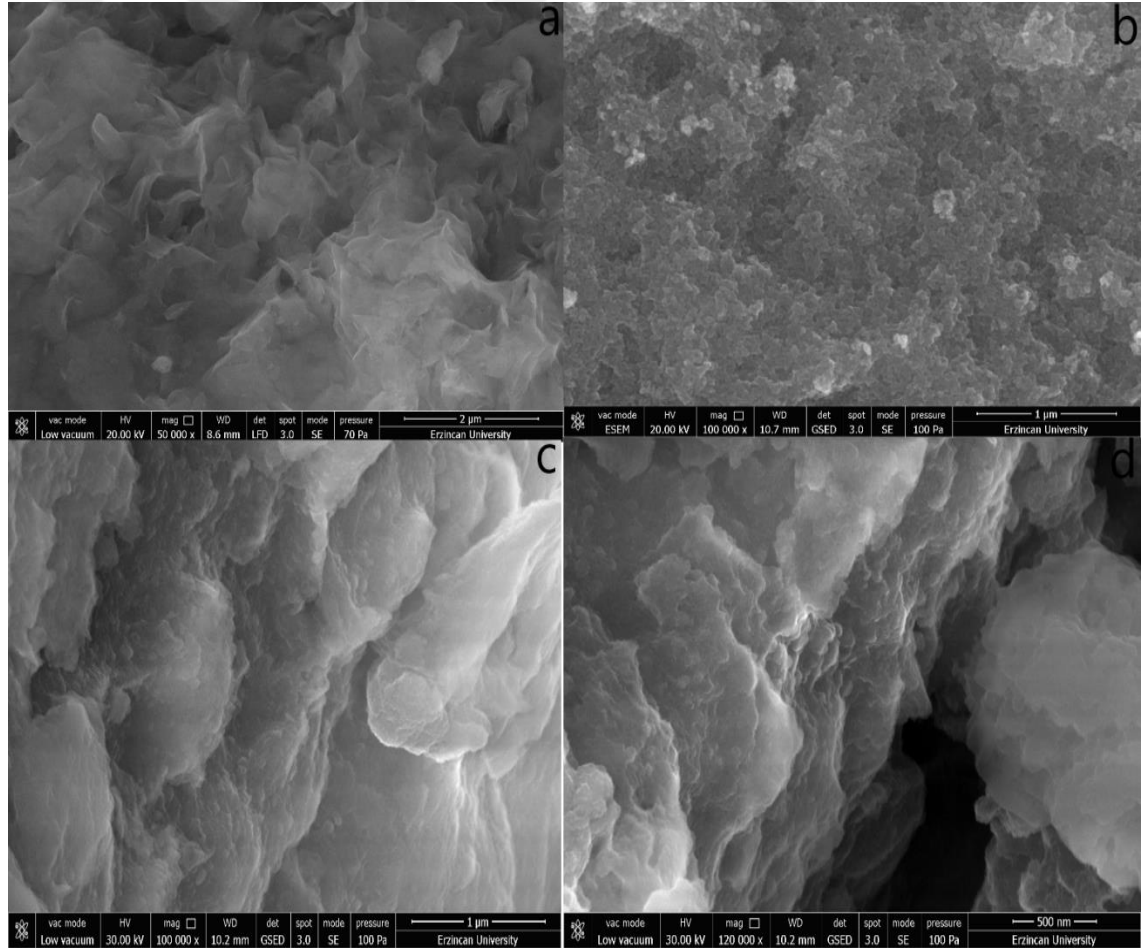
Saf bentonit, ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 5.2’ de verilmiştir. Saf bentonitin IR spektrumunda 3620 cm⁻¹’deki IR bandı Al-Al-OH hidroksillerin gerilmesinden kaynaklanırken 938cm⁻¹ deki pik ise Al-Al-OH eğilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1040cm⁻¹ pik tetrahedral yapıdaki Si-O-Si gerilmesinden 520 cm⁻¹ ve 440 cm⁻¹ pikler ise sırasıyla Si-O-Al ve Si-O-Fe gerilmelerine atfedilir (Çağlar vd. 2021). 3400 cm⁻¹’deki yayvan pik ise yapıdaki neme aittir (Harijan vd. 2021). ZnO/Fe₂O₃’ün IR spektrumunda 670 cm⁻¹’deki pik Fe-O gerilmesine ait iken 541 cm⁻¹’deki geniş IR bandı ise hem Zn-O hem de Fe-O gerilmelerine aittir. Bu pik bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitinde 527 cm⁻¹’de gözlenmiştir. Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitin IR spektrumunda Si-O-Si piki saf bentonite nispeten hafif yüksek frekansta 1057 cm⁻¹’de gözlenmiştir. Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitin IR spekturumunda; nano metal oksitlerin hem Zn-O hem de Fe-O gerilmeleri hem de kilin Si-O-Al ve Si-O-Fe gerilmeleriyle çakışmış halde tespit edilmiştir.



Şekil 5.2. Saf bentonit, ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

5.3. Numunelerin SEM ve EDX Analizleri

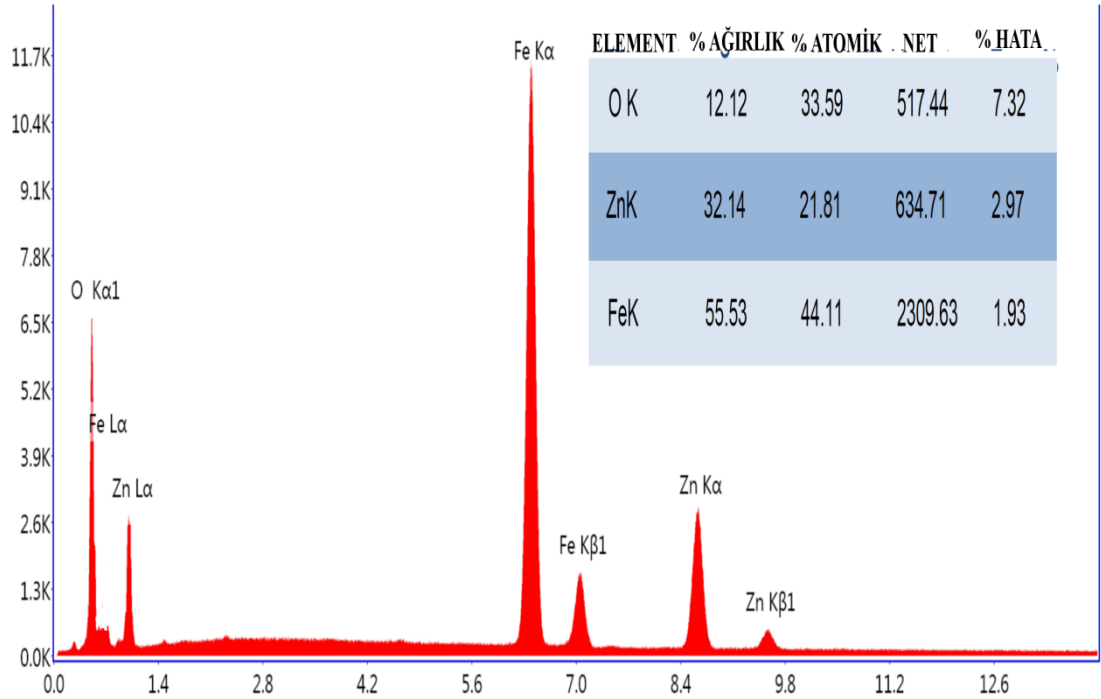
Saf bentonit, ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.3’de verilmiştir. Saf bentonitin gözenekli ve yaprağımsı görüntüye sahip olduğu görülmektedir (bkz. Şekil 5.3a). ZnO/Fe₂O₃ nanoparçacıkların ise yığılmış tam küresel olmayan nano parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Bu durum manyetik özelliğe sahip Fe₂O₃ nano parçacıklarının tanecikler arası çekimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. ZnO/Fe₂O₃ nanoparçacıkların bentonit yüzeyine dekore edilmesiyle elde edilen nano kompozitin SEM görüntüsünde bentonit yüzeyinde daha iyi bir şekilde dağıldığı ve yığılmanın azaldığı gözlenmiştir.



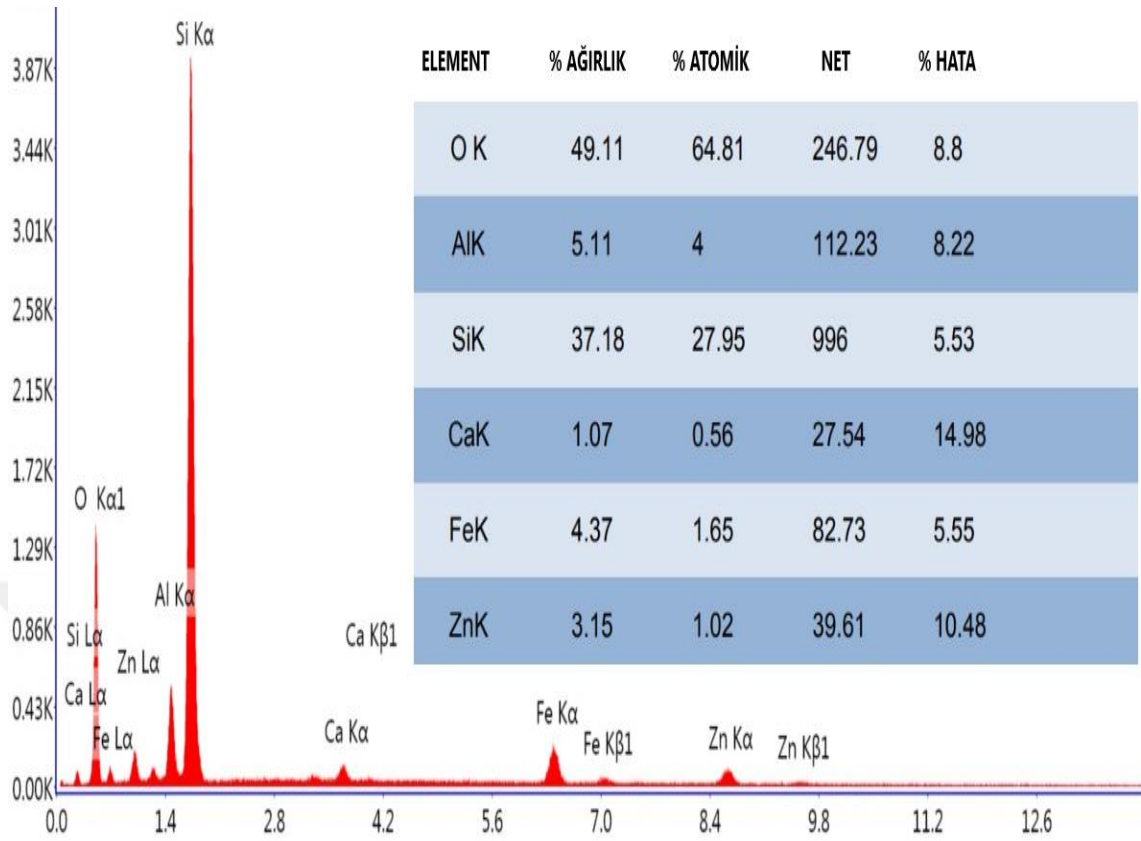
Şekil 5.3. Saf Bentonit (a), ZnO/Fe₂O₃ (b) ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ (c,d) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.4. Saf Bentonit'in EDX değerleri



Şekil 5.5. ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitinin EDX değerleri

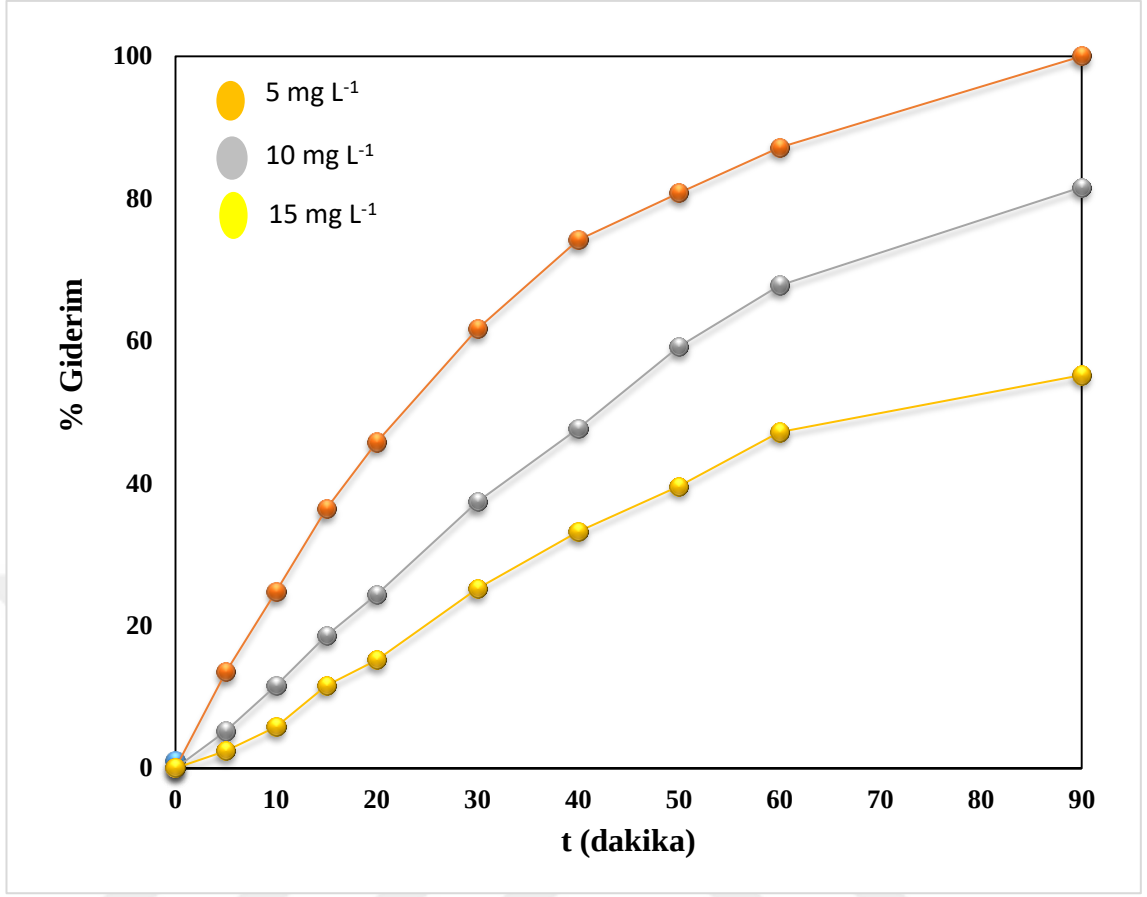


Şekil 5.6. Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitinin EDX değerleri

Şekil 5.4 ' de saf bentonitin EDX analizinde Al, Si, Ca gibi elementler bulunmaktadır. Şekil 5.5 'de ZnO/Fe₂O₃ numunesinin EDX analizinde Zn, O ve Fe elementlere rastlanılmıştır. Şekil 5.6'da Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ numunesinin EDX analizinde Al, Si, Ca, Zn, Fe ve O elementlerinin olduğu tespit edilmiştir. Al, Si, Ca ve O elementleri bentonit kili için karakteristik iken Zn, Fe ve O elementleri de ZnO/Fe₂O₃ nanoyapılarının varlığını ispatlamaktadır.

5.4. Numunelerin Fotokatalitik Performansları

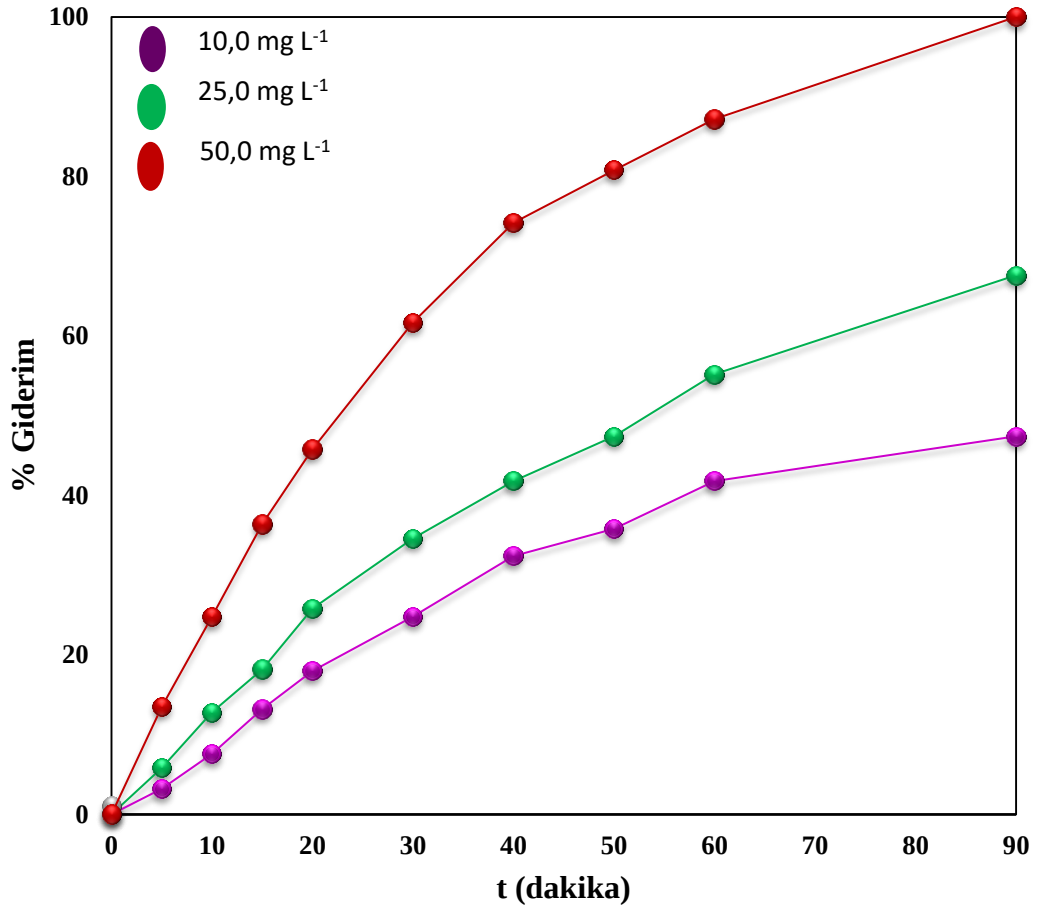
Hazırlanan bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitinin katalitik aktivite testlerinde ilk olarak başlangıç boya konsantrasyonunun RhB'nin uzaklaştırılması üzerindeki etkilerini belirlemek için, 50 mg katalizör varlığında, RhB'nin 5 mgL⁻¹'den 15 mgL⁻¹'e olan farklı konsantrasyonlarının varlığında bir dizi bozunma deneyi yapıldı (Bkz. Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Başlangıç RhB konsantrasyonunun fotobozunma üzerine etkisi (Katalizör dozu: 50mg L⁻¹)

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi RhB’nin başlangıç konsantrasyonu 5,0mgL⁻¹ olduğunda, bozunma verimi 90 dakikada %100’e ulaşırken, 10,0mgL⁻¹ ve 15,0mgL⁻¹ olduğunda sırasıyla bozunma verimleri sırasıyla %81.6 ve %55.2 olarak elde edilmiştir. Artan boya konsantrasyonu ile fotokatalitik verimin azaldığını açıkça görülmektedir. Bu durum sabit miktarda katalizör yüzeyinde belirli miktardaki aktif merkezlerin katalizleyebileceğinden çok boya moleküllerinin olmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. Buna ilaveten bu durum artan boya konsantrasyonu ile ışık geçirgenliğinin azalmasıyla da ilişkilidir.

Katalizör miktarının RhB'nin giderilmesi üzerindeki etkisini belirlemek için 5 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonunda, Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitinin farklı miktarları varlığında Şekil 5.8’de görüldüğü gibi bir dizi bozunma deneyi yapıldı.

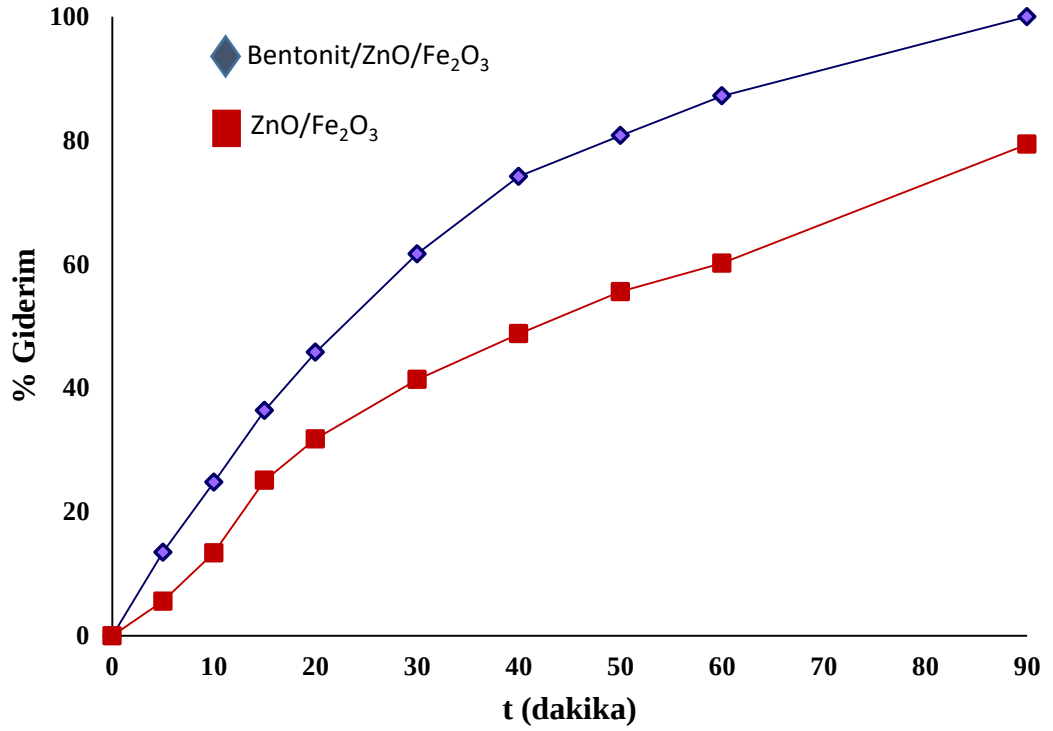


Şekil 5.8. Katalizör miktarının RhB'nin fotobozunması üzerine etkisi (Başlangıç boya konsantrasyonu: 5mgL⁻¹)

RhB'nin fotobozunma reaksiyonunda, katalizör miktarının 10 mgL⁻¹'den 50 mgL⁻¹'e artırılmasıyla 90 dakikada bozunma veriminin %47.4'den %100'e yükseldiği görülmektedir. Artan katalizör miktarıyla aktif merkezlere adsorbe olan boya miktarlarının artacağından ötürü fotokataliz veriminin katalizör miktarıyla arttığı tespit edilmiştir.

Hazırlanan bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitinin RhB'nin fotobozunma reaksiyonunda en uygun şartları 5 mgL⁻¹'lik başlangıç boya konsantrasyonu ve 50 mgL⁻¹'lik katalizör miktarı olduğu belirlenmiştir.

Bu şartlarda ZnO/Fe₂O₃ nanoparçacıklarının ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ kompozitinin RhB'nin fotobozunmasına ait veriler Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9. ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ katalizörlüğünde RhB'nin fotobozunması

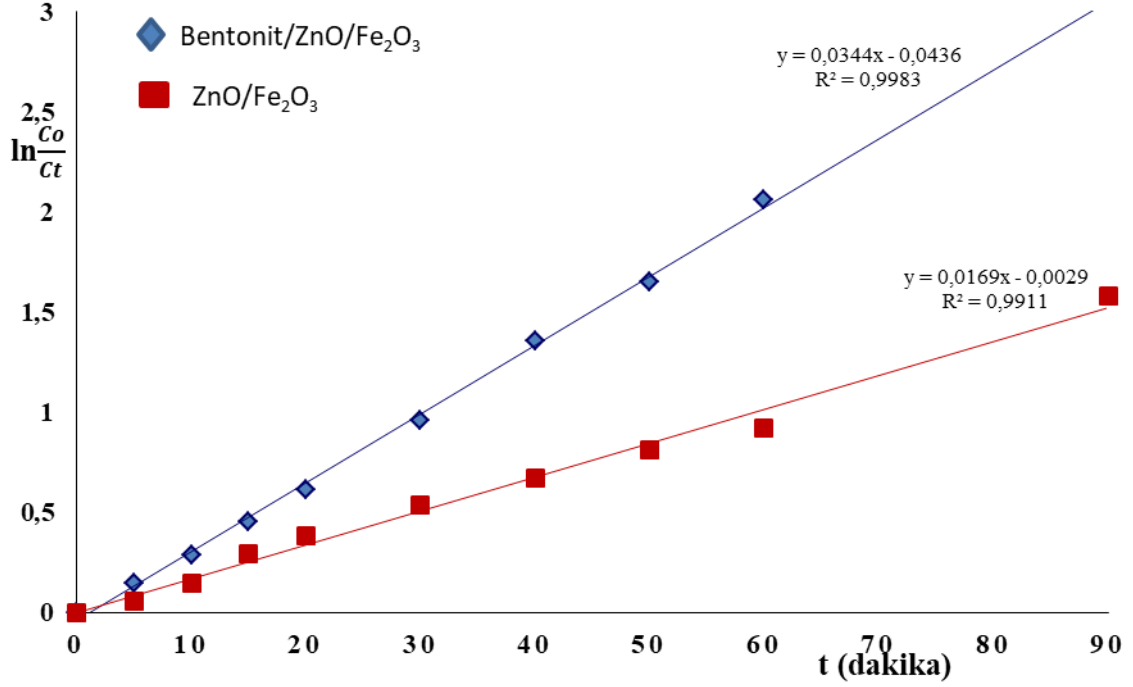
En uygun şartlarda bozunma verimleri 90 dakika sonunda ZnO/Fe₂O₃ nanoparçacıkları için %79.4'e iken, bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompoziti için %100 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre platform olarak kullanılan bentonitin fotokatalitik verimi artırdığı görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon yeteğine sahip bentonitin RhB moleküllerini adsorplayarak oluşan reaktif türlerin bu boya moleküllerine daha kolay ulaşımını sağlayarak fotobozunmayı artırmasıyla açıklanabilir (Çağlar vd. 2021).

ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ katalizörleri varlığında (RhB 5 mgL⁻¹, katalizör 50 mgL⁻¹) kullanılarak foto-katalitik bozunma kinetiği, Eşitlik 5.1.'de verilen birinci dereceden hız denklemi ile değerlendirildi.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)=k.t \quad (5.1)$$

Burada; C₀ adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinden hemen sonra ve ışınlamadan hemen önce RhB'nin başlangıç konsantrasyonu; C_t ise ilgili ışınlama zamanında RhB

konsantrasyonunu; k , yalancı birinci dereceden hız sabitidir (dak^{-1}) ve t ışınlama süresidir (dak).



Şekil 5.10. ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ katalizörleri varlığında RhB'nin fotobozunması için yalancı birinci dereceden kinetik

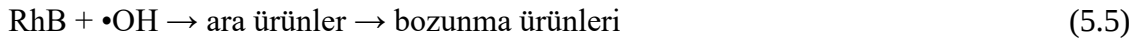
Bu verilere göre ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ katalizörlüğünde RhB'nin fotobozunmasında yalancı birinci dereceden kinetik izlediği görülmektedir. Elde edilen kinetik doğruların eğimlerinden hesaplanan k (hız sabitleri) ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ katalizörleri için sırasıyla 0,0169 ve 0,0344 dak^{-1} olarak hesaplanmıştır. ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ katalizörleri için regresyon sabitleri sırasıyla 0,9911 ve 0,9983 olarak bulunmuştur. ZnO/Fe₂O₃ nanoparçacıklarının bentonit yüzeyine dekorasyonu ile elde edilen bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitinin RhB'nin fotobozunma hızını arttırdığı tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 5.10.).

Fotokatalitik deneylerde kirletici ve boyaların bozunmasında hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$), süperoksit radikalleri $\bullet\text{O}_2^-$, boşluklar (h^+) ve elektronların (e^-) sorumlu olduğu bilinmektedir. Fotokataliz sırasında rol oynayan bu reaktif türlerin katkısını belirlemek için bir dizi serbest radikal süpürme deneyi gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik

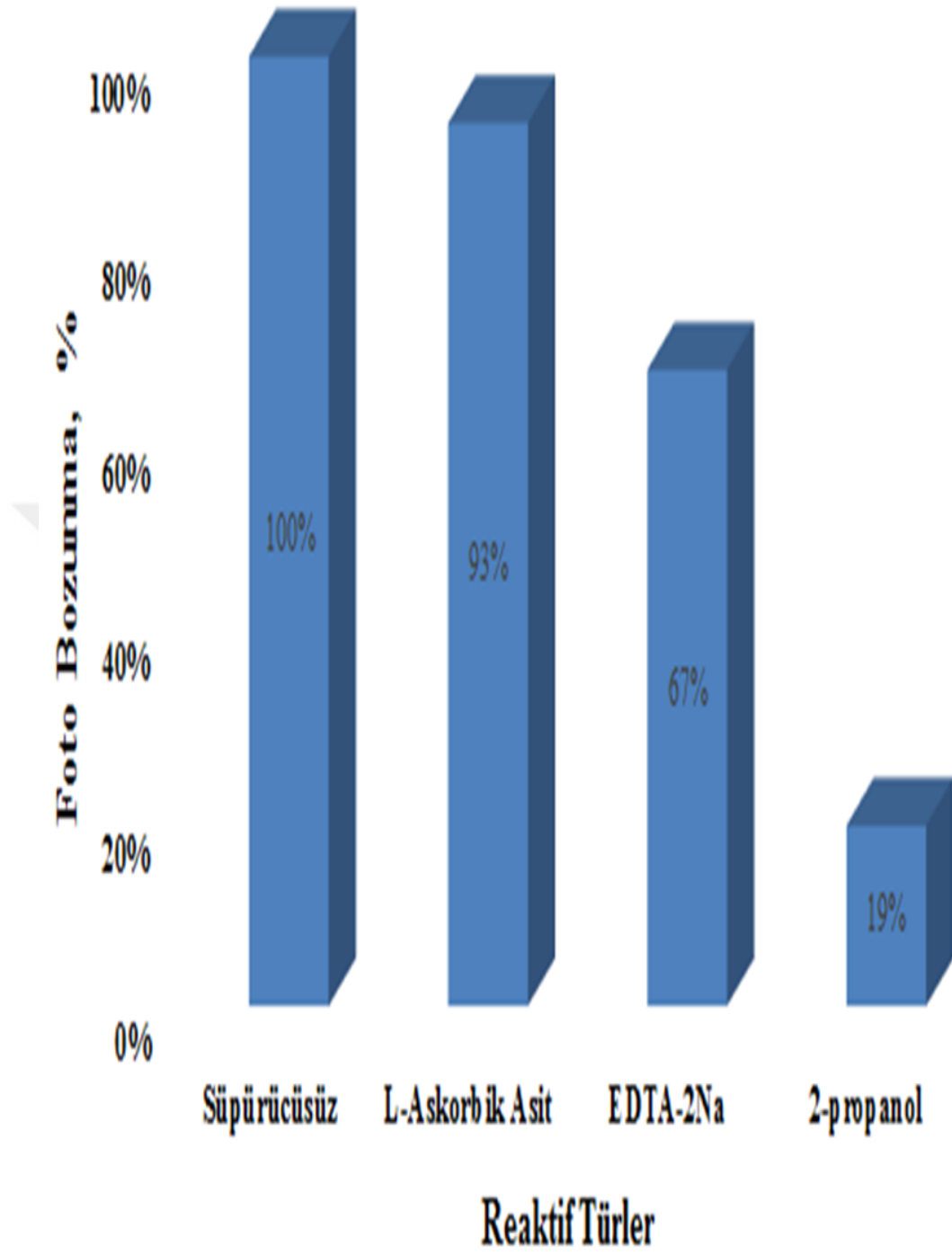
mekanizmanın aydınlatılmasında RhB'nin bozunması için Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanokompozitinin radikal süpürücüler olmadan ve süpürücülerin varlığında deneyler çalışılmıştır (Bkz. Şekil 5.11.).

Fotokatalitik mekanizma çalışmalarında izopropanol (2-propanol), L-askorbik asit (LA) ve etilendiaminetetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA-2Na) sırasıyla •OH, •O₂⁻ ve h⁺ için süpürücü olarak kullanıldı. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi 2-propanol, EDTA-2Na ve LA radikal süpürücüler varlığında RhB'nin fotokatalitik bozunma verileri sırasıyla %19, %67 ve %93 olarak tespit edilmiştir.

Bu verilere göre fotobozunmada •OH radikallerinin başlıca rol aldığı, h⁺ türlerinin orta düzeyde etkili olduğu ve •O₂⁻ radikallerinin ise ihmal edilecek etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu veriler ışığında önerilen mekanizma aşağıda verilmiştir. (Denklem 2-6 arasında).



Görünür ışıkla uyarılan katalizörün değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçer (e_{ib}^-) ve değerlik bandında da boşluklar (h_{db}^+) oluşur (Denklem 2). Değerlik bandında oluşan boşluklar (h_{db}^+) yüzeye yayılarak gerek yüzeye adsorbe olmuş su molekülleri gerekse yüzey hidroksilleri ile tepkimeye girerek hidroksil radikallarını (•OH) oluştururlar (Denklem 3-4). Bu oluşan hidroksil radikalları de boya ile etkileşerek boyayı parçalar (Denklem 5-6). Ayrıca değerlik bandında oluşan boşluklarda boyanın bozunmasını sağlar.



Şekil 5.11. RhB'nin fotobozunmasında radikal süpürücülerin etkisi

6. SONUÇ

ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ ve nanokompozitleri hidrotermal yöntem ile sentezlendi. Numunelerin XRD ve FTIR spektrumları Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ ve ZnO/Fe₂O₃ oluşumunu desteklemektedir. SEM analizi, nanoparçacıkların bentonit yüzeyinde agrega olarak yerleştiğini olduğunu göstermektedir. EDX analizi, gerekli stokiyometrik oranda metal iyonlarının varlığını göstermektedir. Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ ve ZnO/Fe₂O₃, görünür bölge ışımaları altında katalizör olarak kullanılarak RhB'nin fotokatalitik bozunması için en uygun şartlar, 5 mg L⁻¹ başlangıç RhB konsantrasyonu ve 50 mg katalizör dozu olarak belirlendi. En uygun şartlar altında, ZnO/Fe₂O₃ ve Bentonit/ZnO/Fe₂O₃ varlığında 90 dakika içerisinde RhB'nin sırasıyla % 79.4 ve % 100 bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. Foto bozunmanın birinci dereceden kinetiği takip ettiği belirlenmiştir. Radikal süpürücü deneylerine göre fotokatalitik bozunmada •OH radikallerinin başlıca etkiye, hollerin ise daha az etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışma ZnO/Fe₂O₃ ve bentonit/ZnO/Fe₂O₃ nanopartiküllerin çeşitli boya ve diğer kirleticilerin fotobozunmasında katalizör olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- Abbasi H., Salimi F., Golmohammadi F. (2020) "Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Nano Composites of Bentonite /TiO₂ and Bentonite/ZnO Using Photocatalysis Adsorption Process" *Silicon*, 12, 2721–2731.
- Abdullah F.H., Bakar N.H.H.A., Bakar M.A. (2022) "Current Advancements On The Fabrication, Modification And Industrial Application Of Zinc Oxide As Photocatalyst In The Removal Of Organic And Inorganic Contaminants In Aquatic Systems" *Journal Of Hazardous Materials*, 424, 127416.
- Adegoke K. A., Iqbal M., Louis H., Jan A. U., Mateen A., Bello A. S. (2018) "Photocatalytic Conversion of CO₂ USING ZnO Semiconductor by Hydrothermal Method" *Pak. J. Anal. Environ.Chem*, 19.
- Ajiboye T.O., Oyewo O.A., Onwudiwe D.C. (2021) "Adsorption And Photocatalytic Removal Of Rhodamine B From Wastewater Using Carbon-Based Materials" *FlatChem*, 29,100277.
- Bai J. (2009) "Synthesis And Photocatalytic Activity Of Cobalt Oxide Doped ZnFe₂O₄-Fe₂O₃-ZnO Mixed Oxides" *Materials Letters*, 63, 1485-1488.
- Battula H., Bommi S., Bobde Y., Patel T., Ghosh B., Jayanty S., (2021) "Distinct Rhodamine B Derivatives Exhibiting Dual Effect Of Anticancer Activity And Fluorescence Property" *Journal Of Photochemistry And Photobiology* , 6, 100026.
- Cao X., Luo S., Chen J. (2017) "Synthesis Of Bentonite –Supported Fe₂O₃-Doped TiO₂ Superstructures For Highly Promoted Photocatalytic Activity And Recyclability" *Advanced Powder Technology*, 28,993-999.
- Cao Y., Zhou G., Zhou R., Wang C., Chi B., Wang Y., Hua C., Qiu J., Jin Y., Wu S. (2020) "Green Synthesis Of Reusable Multifunctional γ -Fe₂O₃ /bentonite Modified By Doped TiO₂ Hollow Spherical Nanocomposie For Removal Of BPA" *Science Of The Total Environment*, 708,134669.
- Choudhary S., Bisht,A., Mohapatra,S. (2021) "Microwave-assisted synthesis of α -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄/ZnO ternary hybrid nanostructures for photocatalytic applications" *Ceramics International*, 47 , 3833–3841.
- Cushen M., Kerry J., Morris M., Romero M.C., Cummins E. (2012) "Nanotechnologies In The Food Industry –Recent Developments Risks And Regulation" *Trends In Food Science And Technology*, 24 , 30-46.

- Çaglar B., Çağlar S., Keleş Güner E., Ersoy S., Özdemir A.O., Özdokur K.V., Doğan B., İcer, F. and Çırak Ç. (2021) “Bi₂S₃ Nanorods Decorated On Bentonite Nanocomposite For Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance Towards Degradation Of Organic Dyes” **Journal of alloys and compounds**, 885.
- Dlugosz O., Szostak K., Krupinski M., Banach M. (2021) “Nanoparticles And Their Application For The Photodegradation Of Anionic And Cationic Dyes” **International Journal Of Environmental Science And Technology**, 18, 561-574.
- Dlugosz O., Szostak K., Wasowicz N., Banach M. (2021) “Photocatalytic Properties Of Coating Materials Enriched With Bentonite/ZnO/CuO Nanocomposite” **Materiala Chemistry And Physics**, 260,124150.
- Eroğlu Ş., (2021) “Nano Yapılı Malzemelerin Üretim Süreçleri Ve Karakterizasyonları”<https://docplayer.biz.tr/18666211-Nano-yapilimalzeme-uretim-surecleri-ve-karakterizasyonu.html> 05.01.2022.
- Fogler H.S., (2014) “Elements Of Chemical Reaction Engineering 3rd Edition” **Prentice Hall**, India,581-583.
- Gallegos M.V., Aparicio F., Peluso M.A., Damonte L.C., Sambeth J.E. (2018) “Structural, Optical And Photocatalytic Properties Of Zinc Oxides Obtained From Spent Alkaline Batteries” **Materials Research Bulletin**,103, 158-165.
- Gama A.J.A., Neves G.A.,Barros P.L, Neto A.T.P, Alves J.J.N (2020) “Hydrocyclone Performance For Bentonite Clay Purification” **Chemical Engineering Research And Design**, 161 ,168-177.
- Ganiyu S.O., Huitle C.A.M., Oturan M.A. (2021) “Electro chemical Advanced Oxidation Processes For Wastewater Treatment :Advances In Formation And Detection Of Reactive Species And Mechanisms” **Current Opinion In Elektrochemistry**, 27, 100678.
- Gautam P., Kumar S., Lokhandwala S. (2019) “Advanced Oxidation Processes For Treatment Of Leachate From Hazardous Waste Landfill : A Critical Review”**Journal Of Cleaner Production**, 237,117639.
- Gopal G., Ravikumar KVG, Salma M., Angalene L.A., Chanrasekaran N., Amitava M. (2020) “Green Synthesized Fe/Pd And In-Situ Bentonite –Fe/Pd Composite For Efficient Tetracycline Removal” **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, 8 ,104126.

- Guan X., Yuan X., Zhao Y., Bai J., Li Y., Cao Y., Chen Y., Xiong T. (2021) “Adsorption Behaviors And Mechanisms Of Fe/Mg Layered Double Hydroxide Loaded On Bentonite On Cd(II) And Pb (II) ” **Removal Journal Of Colloid And Interface Science**, In Press, Journal Pre-Proof.
- Hagen J., (2006) “Industrial Catalysis: A Practical Approach” **Wiley – VCH Verlag GmbH And Co. KGAA**, Weinheim ,Germany ,10-15.
- Han C., Shi J., Yang S., Wang Y., Xie K., Song X., Liu H., Cai A., Yun S. (2020) “Phase Transition Behavior In Fe₂O₃ Nanofibers ” **Applied Surface Science**, 507 ,145179.
- Harijan D.K.L., Gupta S., Ben S.K., Srivastava A., Singh J., Chandra V. (2021). “High Photocatalytic Efficiency of α -Fe₂O₃-ZnO Composite using Solar Energy for Methylene Blue Degradation” **Physica B: Physics of Condensed Matter**, xxxx.
- Hashim F.S., Alkaim, A.F., Mahdi, S.M., Alkhayatt, A.H.O. (2019) “Photocatalytic Degradation Of GRL Dye From Aqueous Solutions In The Presence Of ZnO/Fe₂O₃ Nanocomposites” **Composites Communications**, 16 , 111–116.
- İşçi, S. (2002) “Bentonit Dispersiyonlarına Organik Ve İnorganik Katkıların Adsorbsiyonunun Reolojik Özellikleri Üzerine Etkisi” **Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1-9.
- Jameel M.S., Aziz A.A., Dheyab M.A. (2020) “Comparative Analysis Of Platinum Nanoparticles Synthesized Using Sonochemical-Assisted And Conventional Green Methods” **Nano-Structures And Nano-Objects**, 23, 100484.
- Javaid R., Qazi U.Y., Ikhlaiq A., Zahid M., Alazmi A. (2021) “Subcritical And Water Oxidation For Dye Decomposition” **Journal Of Environmental Management**, 290, 112605.
- Karimi-Shamsabadi M., Nezamzadeh-Ejhi A., (2016) “Comparative Study On The Increased Photoactivity Of Coupled And Supported Manganese-Silver Oxides Into A Natural Zeolite Nano-particles” **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 418–419, 103–114.
- Kayır Y.Z. (2007) “Bentonit Nedir?” **Sakarya Endüstriyel Fırınlar Ve Refrakter Sempozyumu**, Sakarya, 1-5.
- Keleş K. (2018) “Fe₃O₄ Nanoparçacıkları Dekore Edilmiş Bentonitin Fotokatalitik Ve Elektrokatalitik Aktivitesi, Yapısal Ve Morfolojik Karakterizasyonu” **Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzincan, Sayfa 11.

- Khan N.A., Khan A.H., Tiwari P., Zubair M., Naushad M. (2021) “New Insights Into The Integrated Application Of Fenton-Based Oxidation Processes For The Treatment Of Pharmaceutical Wastewater” *Journal Of Water Process Engineering*, 44 ,102440.
- Khan S., Mansoor S., Rafi Z., Kumari B., Shoaib A., Saeed M., Alshehri S., Ghoneim M.M., Rahamathulla M., Hani U., Shakeel F., (2021) “A Review On Nanotechnology : Properties ,Applications And Mechanistic Insights Of Cellular Uptake Mechanisms ” *Journal Of Molecular Liquids ,In Press Corrected Proof*, 118008.
- Kodan N., Ahmad M., Mehta B.R. (2020) “Enhanced photoelectrochemical Response And Stability Of Hydrogenated ZnO Nanorods Decorated With Fe₂O₃ Nanoparticles” *N. Kodan et al. / Journal of Alloys and Compounds* ,845, 155650.
- Kolahalam L.A. , Viswanath K., Diwakar B.S., Govindh B., Reddy V., Murthy Y.L.N. (2019) “Review On Nanomaterials: Synthesis And Applications ” *Materialstoday*, 18, 2182-2190.
- Kumar A., Rana A., Sharma G., Naushad M., Dhiman P., Kumari A., Stadler F.J. (2019) “Recent Advances In Nano-Fenton Catalytic Degradation Of Emerging Pharmaceutical Contaminants” *Journal Of Molecular Liquids*, 290 , 111177.
- Kumar E.T.D., Ramalingam S., Thirumalai K., Aravindh R., Swaminathan M., Rao J.R. (2018) “Natural Sunlight Assisted Bentonite –ZnO Mixed Oxide Catalyst For Organic Pollutant Removal In Leather Post Tanning Wastewater With Solar Reactor” *Journal-American Leather Chemists Association*, 113,241-247.
- Kunduz S. (2014) “Geçiş Elementi Katkılı BiVO₄ Katalizörlerin Geliştirilmesi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkinliklerinin İncelenmesi” *Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İSTANBUL Sayfa 58.
- Landge V.K., Sonawane S.H.,Sivakumar M., Sonawane S.S., Babu G.U.B., Boczkaj G. (2021) “S-Scheme Heterojunction Bi₂O₃ ZnO/Bentonite Clay Composite With Enhanced Photocatalytic Performance” *Sustainable Energy Technologies And Assessments*, 45,101194.
- Lee K. M., Lai C. W., Ngai K.S., Juan J. C. (2016)“Recent Developments Of Zinc Oxide Based Photocatalyst In Water Treatment Technology :A review ” *Water Research*, 88,428-448.
- Liu X., Chen K., Shim J.J., Huang J. (2015) “Facile Synthesis Of Porous Fe₂O₃ Nanorods And Their Photocatalytic Properties ” *Journal Of Saudi Chemical Society*, 19, 479-484.

- Liu X., Yang Z., Zhu W., Yang Y., Li H. (2022) “Catalytic Ozonation Of Chloramphenicol With Manganese-Copper Oxides/Maghemite In Solution: Empirical Kinetics Model, Degradation Pathway, Catalytic Mechanism And Antibacterial Activity” *Journal Of Environmental Management*, 302 ,114043.
- Lubis S., Murisna S. (2018) “Synthesis, Characterization And Photocatalytic Activity of α -Fe₂O₃/Bentonit Composite Prepared By Mechanical Milling” *Journal Of Physics:Conference Series*, 4 ,042016.
- Maiti S., Pal S., Chattopadhyay K. K. (2015) “Recent Advances In Low Temperature, Solution Processed Morphology Tailored ZnO Nanoarchitectures For Electron Emission And Photocatalysis Applications” *CrystEngComm*, 17, 9264–9295.
- Mamudu A., Emeteri M., Okocha D., Taiwo S., Ishola F., Elehinafe F., Okoro E. (2020) “Parametric Investigation Of Indigenous Nigeria Mineral Clay (Kaolin And Bentonite) As A Filler In The Fluid Catalytic Cracking Unit (FCCU) Of A Petroleum Refinery” *Alexandria Engineering Journal* , 59 ,5207-5217.
- Mohamed R.M., Ismail A.A. (2021) “Mesoporous α -Fe₂O₃/ZnO Heterojunction with a Synergistic Effect for Rapid and Efficient Reduction of Mercury Ions ” *Available online 20 January*, 118360.
- Mohammed W.A.A., Gawad H.H.A.E., Mekkey S.D., Galal H.R., Labib A.A. (2022) “Facile Synthesis Of Quantum Dots Metal Oxide For Photocatalytic Degradation Of Organic Hazardous Materials And Factory Effluents” *Arabian Journal Of Chemistry*, 15, 103593.
- Monteiro M.K.S., Leal V.R., Santos F.K.G.D., Neto E.L.D.B., Leite R.H.D.L., Aroucha E.M.M., Silva K.N.D.O. (2018) “Influence Of The Ionic And Nonionic Surfactants Mixture In The Structure And Properties Of The Modified Bentonite Clay” *Journal Of Molecular Liquids*, 272, 990-998.
- Nasrollahzadeh M, Sajadi M.S., Sajjadi M., Issaabadi Z. (2019) “Chapter 1 –An Introduction To Nanotechnology ” *Interface Science And Technology*, 28, 1-27.
- Noruozi A. and Ejhieh A.N. (2020) “Preparation, Characterization And Investigation Of The Catalytic Property Of The Catalytic Property Of α -Fe₂O₃–ZnO Nanoparticles In The Photodegradation And Mineralization Of Methylene Blue Chemicals” *Physics Letters*, 752,137587.
- Noruozi A., Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2020) “Preparation, Characterization, And Investigation Of The Catalytic Property Of α -Fe₂O₃-ZnO Nanoparticles In The Photo Degradation And Mineralization Of Methylene Blue ” *Chemical Physics Letters*, 75 ,137587.

- Punia P., Bharti M.K., Chalia S., Dhar R., Ravelo B., Thakur P., Thakur A. (2021) "Recent Advances In Synthesis ,Characterization And Applications Of Nanoparticles For Contaminated Water Treatment –A Review" **Ceramics International**, 47, 1526-1520.
- Richardson J.T., (1992) "Principles Of Catalyst Development" **University Of Houston**, Houston ,Texas,1-15.
- Roguai S., Djelloul A. (2021) "Structural, Microstructural And Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue On Zinc Oxide And Fe-Doped ZnO Nanoparticles Prepared By Simple Coprecipitation Method" **Solid State Communications**, 334-335,114362.
- Schlögl R., (2015) "Heterogeneous Catalysis" **Angewandte Chemie**, 54 ,3465-3520.
- Shalini C., Pragnesh D.N., (2010) "Nano-Metal Oxide: Potential Catalyst On Thermal Decomposition Of Ammonium Perchlorate " **Journal Of Experimental Nanoscience**, 7, 205-231.
- Sharma P., Yadav V., Kumari S., Ghosh D., Rawat P., Vij A., Srivasta C., Saini S., Sharma V., Hassan M.I, Majumder S. (2021) "Deciphering The Potent Application Of Nanobentonite And α -Fe₂O₃ /Bentonite Nanocomposite In Dye Removal: Revisiting The Insights Of Absorption Mechanism" **Applied Nanoscience**,.
- Sharma S.S., Dutta V., Raizada P., Thakur V., Nguyen V.H., Le Q.V., Singh P., Bandegharai A.H. (2021) "An Overview Of Heterojunctioned ZnFe₂O₄ Photocatalyst For Enhanced Oxidative Water Purification" **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, 9, 105812.
- Shekoohiyana,S.,Rahmaniab,A.,Chamackc,M.,Moussavia,G.,Rahmanianb,O.,Alipourb, V., Giannakisd,S.,(2020) "A Novel CuO/Fe₂O₃/ZnO Composite For Visible-light Assisted Photocatalytic Oxidation Of Bisphenol A: Kinetics, Degradation Pathways, And Toxicity Elimination" **Separation and Purification Technology**, 242, 116821.
- Szostak K. And Banach M. (2019) "Sorption And Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue On Bentonite –ZnO-CuO Nanocomposite" **Journal Of Molecular Liquids**, 286, 110859.,
- Thirumalai K., Kumar E.T.D., Aravindhana R., Rao J.R., Swaminathan M. (2016) "Hierarchically Structured Bentonite Loaded Bi₂O₃ –ZnO And Its Multiple" **Applications Surfaces And Interfaces**, 5,30-38.

- UmaK., KrishnaKumarB., PanG.T., Thomas C.K.Y.,T., LinaJ.(2020) “Enriched Silver Plasmon Resonance Activity On The Sonochemical Synthesis Of ZnO Flowers With α -Fe₂O₃ As An Efficient Catalyst For Photo-Fenton Reaction and Photo-Oxidation Of Ethanol” ***Journal of Water Process Engineering***, 34, 101089.
- Vadivelan S., Sowmiya S. (2021) “Structural And Magnetic Studies Of Nickel Doped Barium Ferrite Via Co-Precipitation Method” ***Physics Open***, 9,100094.
- Wang J., Chen H. (2020) “Catalytic Ozonation For Water And Wastewater Treatment :Recent Advances And Perspective” ***Science Of The Total Environment***, 704, 135249.
- Wang J., Wang Z., Vieira C.L.Z., Wolfson J.M., Pingtian G., Huang S. (2019) “Review On The Treatment Of Organic Pollutants In Water By Ultrasonic Technology” ***Ultrasonics Sonochemistry***, 55 ,273-278.
- Wang J., Zhuan R. (2020) “Degradation Of Antibiotics By Advanced Oxidation Process:An Overview” ***Science Of The Total Environment***, 701 ,135023.
- WHO, World Health Organization, (2005) “Bentonite, Kaolin And Selected Clay Minerals”, ***Environmental Health Criteria***, 231, 1-158.
- Xu H., Yu T., Liu J. (2014) “Photo-Degradation Of Acid Yellow 11 In Aqueous On Nano-ZnO/Bentonite Under Ultraviolet And Visible Light Irradiation ” ***Material Letters***, 117 ,263-265.
- Yang H., Nakane K. (2019) “Pd (2)-Doped Si₂O₂/Fe₂O₃ Nanofibers As A Novel Catalyst For The Ethanol Dehydration Reaction” ***Composites And Nanocomposites***, 54, 14763-14777.
- Yua,Z.,Choucheneb,B.,Liua,M.,Moussab,H.,Schneiderb,R.,Molierea,M.,Liaoa,H.,Chen c,Y.,Sun,L.(2020)“Influence Of Laminated Architectures Of Heterostructured CeO₂-ZnO and Fe₂O₃-ZnO Films On Photodegradation Performances. ***Surface & Coatings Technology***, 403, 126367.
- Zhang H., Liang X., Yang C., Niu C., Wang J., Su X. (2016) “Nano γ -Fe₂O₃ /Bentonite Magnetic Composites :Synthesis ,Characterization And Application As Adsorbents” ***Journal Of Alloys And Compounds***, 688,1019-1027.
- Zhang Y., Su P., Weathersby D., Zhang Q., Zheng J., Fan R., Zhang J., Dai Q., (2020). Synthesis of γ -Fe₂O₃-ZnO-biochar nanocomposites for Rhodamine B removal, ***Applied Surface Science***, 501, 144217.
- Zhang,Y., Sua,P., Weathersby,D., Zhanga,Q., Zhengc,J.,Fand,R., Zhangb,J.,Daia,Q. (2020) “Synthesis of γ -Fe₂O₃-ZnO-biochar Nanocomposites For Rhodamine B Removal” ***Applied Surface Science*** ,501, 144217.