



**Fe₃O₄/GRAFEN OKSİT NANOKOMPOZİTİ
İLE METİLEN MAVİSİNİN
FOTOKATALİTİK GİDERİMİ**

Tuba Ezgi GÜNEY

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı
Prof. Dr. Yavuz ONGANER
2017**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fe₃O₄/GRAFEN OKSİT NANOKOMPOZİTİ İLE METİLEN
MAVİSİNİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ**

Tuba Ezgi GÜNEY

**KİMYA ANABİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAY FORMU



**Fe₃O₄/GRAFEN OKSİT NANOKOMPOZİTİ İLE METİLEN MAVİSİNİN
FOTOKATALİTİK GİDERİMİ**

Prof. Dr. Yavuz ONGANER danışmanlığında, Tuba Ezgi GÜNEY tarafından hazırlanan bu çalışma .../.../2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza

:

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza

:

Üye : Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza

:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 12.../.../2017 tarih ve 28.../...32 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Fe₃O₄/GRAFEN OKSİT NANOKOMPOZİTİ İLE METİLEN MAVİSİNİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ

Tuba Ezgi GÜNEY

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Canlılığın devamı için temiz su kaynaklarına ihtiyacımız vardır. Hızlı sanayileşme ve nüfus artışı sonucu temiz su kaynakları hızla kirlenmektedir. Özellikle, tekstil ve boya endüstrilerinin hızlı büyümesi sonucu açığa çıkan boya atıkları yer altı su kaynaklarını kirlitebilir. Ayrıca, insan yaşamı için pek çok toksik ve zararlı etkiye neden olabilir. Bu kirliliğin giderimi için basit, ucuz, çevre dostu, hızlı ve tekrarlanabilir bir yöntem olan fotokatalitik degradasyondan yararlandık. Bu yöntem UV-C ışığı kullanılarak yarı iletkenin aktif hale getirilip ortamdaki zararlı maddelerin parçalanarak CO₂ ve H₂O dönüşmesini içerir. Bu çalışmada; Bir organik kirleticisi modeli olarak Metilen Mavisinin (MB) fotokatalitik degradasyonu, demir oksit/grafen oksit (Fe₃O₄/GO) nanokompoziti kullanılarak UV ışık altında deneysel olarak incelenmiştir. MB fotodegradasyonu üzerine Fe₃O₄/GO nanokompozit konsantrasyonu, MB konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu, UV ışık (UV-A, UV-B, UV-C), pH ve zaman etkisi araştırılmıştır. En yüksek enerjiye sahip olan UV-C ışığı için fotokatalitik giderimin fazla olduğu belirlendi. Kompozit konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik giderimin arttığı, MB boya kirliliği konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik giderimin azaldığı görüldü. Ayrıca en iyi kirlilik gideriminin pH=11’de olduğu ve tuz etkisi incelendiğinde fotokatalitik aktiviteyi en çok artıran tuzun NaHCO₃ tuzu olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak Fe₃O₄/GO nanokompozitinin iyi katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Böylece çalışma çevresel problemlere yeni bir çözüm sunar.

2017, 51 sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, Demir(II,III)oksit nanopartikülleri, Nanokompozit, Fotokatalitik Degradasyon, Metilen Mavisi

ABSTRACT

Master Thesis

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION of METHYLENE BLUE WITH Fe₃O₄/GRAPHENE OXIDE NANOCOMPOSITE

Tuba Ezgi GÜNEY

Ataturk University
Institute of Natural and Principles Applied Sciences
Department of Chemistry
Physical Chemistry Department

Supervisor: Pof. Dr. Yavuz ONGANER

We need clean water supply for the continuation of life. Rapid industrialization and population growth as a result of fresh water resources are rapidly polluted. In particular, textiles and paints as a result of the rapid growth of the industry released dye waste can contaminate groundwater resources. Simple removal of this pollution, inexpensive, environmentally friendly, we take advantage of the photocatalytic degradation of rapid and reproducible method. This method of rendering to break down harmful substances in the active semiconductor using UV radiation environment includes the conversion to innocuous products.

In this study; photocatalytic degradation of organic pollutants, Methylene Blue (MB) as a model, with Fe₃O₄/GO was experimentally examined under UV light. The effect of Fe₃O₄/GO nanocomposite concentration, MB concentration, salt concentration, UV light (UV-A, UV-B, UV-C), pH and time on MB photodegradation was investigated. The photocatalytic removal with the highest energy of UV-C light was found to be excessive. As increasing concentration of composite, the photocatalytic removal increased whereas the concentration of methylene blue dye pollution increased, photocatalytic removal decreased. It was observed that the best contamination removal was found at pH = 11 and when the salt effect was examined, it was seen that the salt which increased the photocatalytic activity most was the NaHCO₃ salt. Fe₃O₄/GO nanocomposite indicated excellent photocatalytic activity. The results were found to be capable of solving the environmental problems of interest.

2017, 51 pages

Keywords: Graphene oxide, iron (II,III) oxide nanoparticlen, photocatalytic degradation, Methylene Blue

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiş.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde çalışmalarımın başından sonuna kadar her anında bilgi birikimiyle yanımda olan, deneyimleriyle beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e katkılarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında demir oksit nanopartikülleri sentezinde desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç.Dr. Önder METİN'e,

Karakterizasyon uygulamalarından XRD çalışmasındaki değerli katkılarından dolayı Doç.Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na

Çalışmalarım esnasında ilgili yardımlarından dolayı, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ebru BOZKURT'a, Sayın Yrd. Arş. Gör Murat KIRANŞAN'a, Sayın Arş. Gör. Ayşe Merve ŞENOL'a, Sayın Arş. Gör Kader KIRANŞAN'a , Sayın Arş. Gör Melike SEVİM'e, Sayın Arş. Gör Abdullah BİÇER'e Kübra BİLMİŞOĞLU BİÇER, Gülşah ÇELİKDAĞ'a ve grup arkadaşlarıma her konuda yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim annem Zehra TÜZEMEN babam Eyyup TÜZEMEN, abim Recep Raşit TÜZEMEN'e ve eşim Murat GÜNEY'e benim emeklerimin yanında bana katlanan bu özel insanlara sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tuba Ezgi GÜNEY

Haziran, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyar Madde	1
1.1.1. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	1
1.2. Boyar Maddelerin Uygulama Yöntemine Göre Sınıflandırılması	3
1.2.1. Reaktif boyalar	4
1.2.2. Dispers boyalar.....	4
1.2.3. Direk boyalar	5
1.2.4. Küpe boyalar	5
1.2.5. Bazık boyalar.....	5
1.2.6. Asidik boyalar	6
1.2.7. Solvent boyalar.....	6
1.3. Boyar Maddelerin Çevresel Değerlendirilmesi	6
1.3.1. Fiziksel yöntemler	7
1.3.2. Kimyasal yöntemler	9
2. KAYNAK ÖZETLERİ	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	24
3.1. Kimyasallar	24
3.2. Cihazlar	24
3.3. Karakterizasyon yöntemleri	24
3.3. Fe ₃ O ₄ Nanopartiküllerinin Sentezi	25
3.4. Grafen Oksit Sentezi	26
3.5. Magnetit-Grafen Oksit (Fe ₃ O ₄ /GO) Nanokompozit Sentezi.....	27
3.6. Standart Kalibrasyon Eğrisi Oluşturulması	29

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	31
4.1. Fe ₃ O ₄ Nanopartikül Karakterizasyonu	31
4.2. Grafen Oksit Karakterizasyonu	32
4.3. Fe ₃ O ₄ /GO Nanokompozitinin Karakterizasyonu	33
4.4. Fotokatalitik Giderime UV Işık Etkisi	34
4.5. Fotokatalitik Giderimine Fe ₃ O ₄ /GO Nanokompozit Konsantrasyonunun Etkisi.....	36
4.6. Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Fotokatalitik Giderime Etkisi.....	37
4.7. Farklı Proseslerin Karşılaştırılması	39
4.7.8. Metilen mavisinin fotokatalitik giderimine pH etkisi	40
4.9. Metilen Mavisinin Fotokatalitik Giderimine İnorganik Tuz Etkisi.....	42
5. SONUÇ	45
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	52

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

cm	Santimetre
Fe	Demir
Fe(acac) ₃	Demir (III) asetil asetonat
g	Gram
GO	Grafen oksit
GO-Fe ₃ O ₄	Grafen oksit-magnetit nanokompozit
MB	Metilen mavisi
mL	Mililitre
nm	Nanometre
OH	Hidroksi
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopy)
UV-Vis	UV-Visible electronic absorption spectroscopy (UV-görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi)
XRD	X-Ray Diffraction (X ışınları kırınımı) spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Reaktif boyar maddelerin temsili gösterimi	4
Şekil 1.2. Fotokatalitik Mekanizma	11
Şekil 1.3. Metilen Mavisı boyar maddesinin moleküler yapısı	15
Şekil 1.4. Grafen yapısının temsili gösterimi	16
Şekil 1.5. Grafen oksit yapısının temsili gösterimi.....	17
Şekil 3.1. Fe ₃ O ₄ nanopartikülünü sentezlemek için kullanılan reaktör sistemi	26
Şekil 3.2.(a) 3 ppm MB çözeltisi için alınan UV-Gör spektrumu	29
Şekil 3.2.(b) Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan MB'nin standart kalibrasyon eğrisi.....	30
Şekil 4.1. (A) Fe ₃ O ₄ Nanopartiküllerinin TEM Görüntüsü (B) XRD Verisi	32
Şekil 4.2. (a) GO TEM görüntüsü (b) GO XRD görüntüsü	33
Şekil 4.3 (a) Fe ₃ O ₄ /GO'e ait TEM görüntüsü, (b) XRD sonucu	33
Şekil 4.4. a) Saf Fe ₃ O ₄ VSM görüntüsü b) Fe ₃ O ₄ /GO nanokompozit için VSM görüntüsü	34
Şekil 4.5. Metilen mavisinin a) ışısız b) UV-A, c) UV-B, d) UV-C ışığı altında fotokatalitik gideriminden sonra alınan absorpsiyon spektrumu.....	35
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlarda alınan Fe ₃ O ₄ /GO nanokompozitleri ile MB'nin fotokatalitik giderimi	37
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlarda MB'nin fotokatalitik giderime etkisi	38
Şekil 4.8. Farklı proseslerin karşılaştırılması.....	39
Şekil 4.9. Farklı pH değerlerinin MB'nin fotokatalitik giderime etkisi	41
Şekil 4.10. MB'nin fotokatalitik giderimine inorganik tuz etkisi.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Boyar madde gideriminde kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları	14
Çizelge 1.2. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri	15



1. GİRİŞ

1.1. Boyar Madde

Cisimlerin yüzeylerinin renkli hale getirilmesi olayına boyamak denir. Başka bir deyişle cisimlerin renklendirmesi olup cisim yüzeyinin dış etkenlerden korunması ayrıca güzel görünmesi için kullanılır. Günlük hayatta boya ve boyar madde terimleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Fakat bu yanlış bir kullanımdır. Boya ile boyar madde aynı şey değildir. Boyalar bir bağlayıcıyla karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Uygulandıkları yüzeyle reaksiyona girmezler yüzeyde bir değişiklik olmaz, kazıyarak eski haline döndürülebilir. Fakat bu durum boyarmaddeler için geçerli değildir. Çünkü boyar maddeler 400–700 nm arasında görünür ışığı absorbe edip bulunduğu suda primer üreticilerin fotosentezini engelleyerek yok olmasına neden olur.

Renk verici anlamındaki doymamış karakterdeki gruplar kromofor diğerleri ise renk artırıcı anlamındaki oksokrom (karboksilik asit, sülfonik asit, amino, hidroksil vb.) maddelerdir (Zollinger 1991). Yani normal şartlarda hidrokarbonlar renksiz olup kromofor adı verilen gruplar bağlanınca renkli bir görünüm oluşur. Kromofor grup bulunduran hidrokarbonlarda kromojenin aktif hale gelmesi için oksokrom grup bağlı olmalıdır. Böylece renk şiddeti ve renk derinliğinde artış olacaktır.

Boyar maddelerin sınıflandırılması yapılırken; kimyasal yapı, kullanım alanları ve çözünürlük özellikleri dikkate alınır (Ömeroğlu 2007).

1.1.1. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyar maddeleri kimyasal özelliklerine göre sınıflandırmak kolay ve kullanışlıdır. Bu sınıflandırma yönteminde molekülün kromojen ve renk verici kısmı esas alınır. Böylece boyar maddenin bağlı olduğu grup kolayca belirlenip karakteristik özelliği anlaşılabilir.

Azo Boyaları

Azo boyaları reaktif boyalar olup kromofor yapısında azo ($-N=N-$) grubu bulundurur. Azo boyalarında en az bir aril grubu bulunmalıdır çünkü bu gruba bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olmalıdır (Ömeroğlu 2007).

Yapısında bir azo grubu olan boyar maddeler monoazo boyası, iki azo grup varsa disazo boyası, üç azo grup varsa triazo boyar maddesi olarak isimlendirilmektedir

Bu boyar maddeler tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılır. Azo boyar maddeleri biyolojik olarak parçalanamaz ve toksik etkilerinden dolayı canlılara zarar verir (Yoo *et al.* 2000).

Azo boyar maddeleri çok düşük derişimlerde bile azo renk verir buda suyun kirli gözükmesine ışık geçirgenliğinin azalmasına sebep olur (Wong and Yu 1999). Ayrıca azo boyalar anaerobik ortamda benzen gibi toksik aromatik aminlere dönüşür ve oluşan bu toksik aromatik aminlerin arıtma tesislerindeki mikro organizmaları olumsuz etkiler (Chung and Stevens 1993).

Nitro Boyaları

Kimyasal yapılarında nitro ($-NO_2$ veya $=NO\cdot OH$) veya nitrozo grubu ($-NO$ veya $=N-OH$) ile birlikte $-OH$, $-NR_2$ gibi elektron verici grup içeren boyar maddelerdir (Ömeroğlu 2007). Nitro boyası ticari ismi pikrik asit olup parlak sarı renk eldesinde kullanılır. Bu boya fenol, naftol veya aromatik aminlerin nitro grubu içerir en eski sentetik boyalardandır Yapılarındaki nitro ve bazı hallerde sülfo gruplarından dolayı asidik yapıdadırlar. Bu grupta bulunan en yaygın bileşiklerin; o-nitrozofenol ve o-nitrozonaftollerin türevleri oldukları bilinmektedir. Suyu ve ışığa karşı duyarlı ve dayanıklılıkları az olduklarından tekstil sanayinde pek kullanılmamaktadırlar (Kurbanova vd 1998; Seventekin 1998).

Arilmetin Boyarları

Yapı formülü Ar-X-Ar şeklindedir. Bu formüldeki X, -CH veya -N dir. Arilmetin boyar maddelerinin çok fazla sayıdaki karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofilik yapısına dayanmaktadır (Ömeroğlu 2007).

Polimetin Boyaları

Bu boyalar yapılarında polimetin (-CH=) ve heteroatomlar olan bileşiklerini ihtiva eder. Polimetin boyaları $[X (=C-C=)_n C-Y]^q \leftrightarrow [X-C=(C-C=)_n Y]^q$ şeklinde mezomer sistem ile gösterilir. Bu yapıda q yükü eğer pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik ve yüksüz ise de nötraldir. Ayrıca metin zincirinin uzunluğuna göre de farklıdırma yapılabilir. Zincirde n=1 ise trimetin, n=2 ise pentametin boyar maddeleri adı verilir (Taner 2006).

Kükürtlü Boyalar

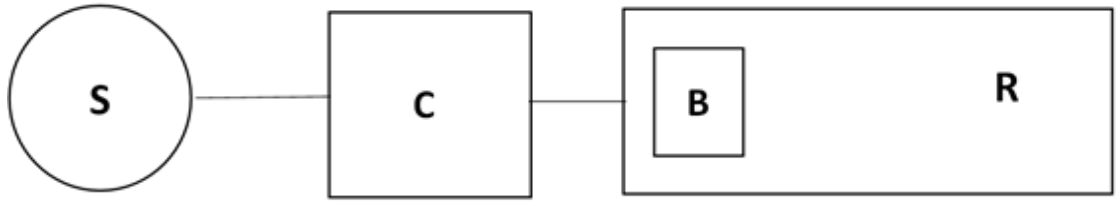
Kükürtlü boyalar sentetik boyalar olup suda çözünürler ve organik bileşiklerin, kükürt, sodyum sülfid ve sodyum polisülfitle yapmış oldukları bileşiklerden oluşur. Bu grup sülfhidrür (-SH), sülfür (-S-), disülfür (-S-S-), polisülfür (-S_n-), sülfoksit (-SO-), gibi gruplar bulundurur. Kükürtlü boyalardan tiazin türevi olanlar siyah, mavi ve yeşil tiyozol türevi olanlar sarı oranj ve kahve rengi azin halkaları içerenler ise kırmızı ve kahve renklidir (Kurbanova vd 1998; Seventekin 1998).

1.2. Boyar Maddelerin Uygulama Yöntemine Göre Sınıflandırılması

Bu sınıflandırmada boyar maddenin uygulandığı lif çeşidi göz önüne alınarak yapılır ve bu yöntemlere göre boyar maddeleri; reaktif, dispers, direkt, küpe, asidik, bazik ve solvent boyar maddeleri şeklinde sınıflandırılır. Bu sınıflandırma yöntemine göre yüksek üretim hacmine sahip ileri teknoloji alanında kullanılan boyar maddeler olduğu gibi düşük üretim miktarına sahip olan boyar maddeler de vardır.

1.2.1. Reaktif boyalar

Boyanacak olan malzemenin yapısında bulunan liflerdeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girerler ve kovalent bağ yaparlar. En fazla selülozik liflerde kullanılırlar. Diğer boyar maddelere göre iyi derecede bir boyar maddedir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan, son yıllarda geliştirilen, bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar (Başer ve İnanıcı 1990). Tüketiminin son zamanlarda ivme kazanmasının nedenleri arasında, selülozik elyafın büyüyen tüketimi, reaktif boyaların etkin olduğu pamukların ve selülozik diğer elyafların kullanımının artması sayılabilir (Gerdan 2006). Boyar maddelerin kromofor gövdesini, selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir. Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyar maddeler reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar (Gerdan 2006). Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısı Şekil 1.1’de şematik olarak gösterilmektedir (Başer, İnanıcı, 1990). Burada S: suda çözülebilen çözünürlük sağlayıcı grup (genellikle $-\text{SO}_3\text{Na}$, SO_3H) C: moleküle renk veren grup, B: köprü bağları, $-\text{NH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$ gibi gruplardır. R: (Reaktif grup) Elyaftaki bulunan grup ile kovalent bağ oluşturur (Başer ve İnanıcı 1990).



Şekil 1.1. Reaktif boyar maddelerin temsili gösterimi

1.2.2. Dispers boyalar

Amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Bozdoğan 1984). Bu tür boyalar noniyonik olan hidrofob, yani suyu sevmeyen lifleri boyama amacıyla kullanılır. Bu boyar madde üretimi sonrasında öğütülür ve çok ince toz halinde kullanılırlar.

1.2.3. Direk boyalar

Bu boyar maddelerin molekülleri büyük olmasına rağmen boyama yetileri düşük derecededir. Anyonik boyar maddeler olup sulu ortamda çözünabilir yapıya sahiptirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Başer ve İnancı 1990). Kâğıt, deri, yün, ipek, naylon ve bast elyafın boyanmasında kullanılırlar (Özcan 1984).

1.2.4. Küpe boyalar

Bu boyar maddeler suda çözünmezler ve öncelikli olarak selülozik elyaf boyamada kullanılırlar. Ancak boyama yapabilmesi için öncelikle bazik ortamda indirgeme yapması gerekir bu sayede suda çözünmüş renksiz bir bileşik oluşur ve selülozik elyafa etki eder. Boyama olayı gerçekleşikten sonra oksidasyonun etkisiyle tekrar suda çözünmez hale gelir. Bu grupta bulunan boyar maddelerin yapılarında en az iki karbonil grubu olan, birbirleri ile doymamış bağlarla birleşen yapılar olduğu belirtilmektedir. Bunlar suda çözünmedikleri ve bazik ortamda suda çözünen levko bileşiklerine dönüştükleri belirtilmektedir (Kurbanova vd 1998).

1.2.5. Bazik boyalar

Bazik boyar maddeler öncelikli olarak poliakrilonitril boyamasında kullanılırken az miktarda da pamuk ve elyaf boyaması için kullanılır. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer ve İnancı 1990). Bu boyar maddeler akrilik lifleri üzerinde iyi bir doyurma değerine sahiptir (Akçakoca ve Atav 2013). Bu boyar maddeler bazı yerlerde katyonik boyar maddeler olarak da isimlendirilir çünkü boya banyosunda boyar madde molekülü pozitif yüklüdür. Biyolojik aktiflik gösterdikleri için bazı bazik boyar maddelerin tıbbi uygulama alanları da mevcuttur. Bu tür boyar maddeler kâğıt, akrilik ve modifiye polyester boyamacılığında kullanılmaktadır.

1.2.6. Asidik boyalar

Sulu ortamda çözünebilir boyar maddelerdir. Boyama ortamı asidiktir ve bu yüzden asidik boyalar adını alırlar. -OH, -SO₃H, -COOH gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar Na⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar (Rys and Zollinger 1972). Sülfonik asit (-SO₃H) grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıdadır, fakat farklı yöntemlerle boyama yapımlarıyla asit boyar maddelerinden ayrılırlar. Asit boyar maddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir (Ömeroğlu 2007).

1.2.7. Solvent boyalar

Bu tür boyar maddeler suda çözünmeyip bazı organik çözücülerde çözünürler. Yapısında polar karboksilik asit ve sülfonik asit ihtiva eder. Kullanım alanları plastikler, petrol ürünleri, yağlar ve kozmetik ürünleridir.

1.3. Boyar Maddelerin Çevresel Değerlendirilmesi

Sanayileşme ve nüfus artışının hızlı gelişmesi dünya çapında temiz su kaynaklarının azalmasına sebep olmuştur (Kerkez ve Beyazıt 2014). Tekstil sanayinde çevre kirliliğine en fazla neden olan faktör boyar maddelerdir. Çünkü boyama işlemi sonrasında boya banyolarında kalan renkli maddeler akarsulara ve denizlere atık olarak bırakılıp çevreyi kirletmektedir. Atık sularda tekstilde kullanılan boyar maddeler sebebiyle yüksek konsantrasyonda kirlilikler bulunur bu kirlilikler, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Askıda Katı Madde (AKM) dir (Crini 2006). Bu yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler atık suyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını güçleştirmektedir (Maurya *et al.* 2006). Geniş bir üretim ve kapsamlı uygulaması nedeniyle sentetik boyalar ciddi çevre kirliliğine sağlık riskine neden olmaktadır (Forgacs *et al.* 2004). Kullanılan renkli atıklar çevreyi kirletici rol

oynamaktadır (Meral ve Metin 2013). Genellikle sulara verilen boyar maddeler ortamdaki ışık geçirgenliğini azaltır bu sebepten fotosentetik aktivite olumsuz etkilenir, suda yaşayan canlılar zarar görür. Kirli sulardan doğal su kaynaklarına geçen renk güneş ışığını filtreler buda besin zincirinde kırılmalara neden olur (Shreve and Brink 1993; Al-Degs *et al.* 2000). Ayrıca bu atıklar akut solunum yetmezliği gibi birçok sağlık probleminin oluşmasına da neden olmaktadır (Özcan 1978). Atık sularındaki azo boyaları, parçalanır ve ara ürünler oluşur. Bu ara ürünler aromatik aminler olup çevreyi tehdit eder (Spadaro *et al.* 1994; Young *et al.* 1997). Bu nedenle verimli ve ekonomik atık su arıtma faaliyetleri gerçekleştirilmektedir (Kerkez ve Beyazıt 2014). Son yıllarda su kütleleri içerisindeki zehirli atıkların uygun bir yöntemle yok edilmemesi su kirliliğinin başlıca kaynağıdır (Pal *et al.* 2015). Bu yüzden boyar maddelerin kirlettiği doğal kaynakların temizlenebilmesi ekolojik açıdan büyük önem taşır. Ancak bu kirliliklerin kimyasal yapıları ve sentetik olmalarından dolayı arıtılması işlemi zor ve maliyetlidir. Boyaların giderilmesi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üçe ayrılır.

1.3.1. Fiziksel yöntemler

Membran filtrasyon yöntemi

Ekosistemde kirli suyun membrandan temizlenebilmesi için kimyasal potansiyel, basınç, elektrik gibi dışardan kuvvetler gereklidir (Lopez *et al.* 2002). Bu sistem kirli sudan KOİ gideriminde de kullanılmıştır (Ckhakraborty *et al.* 2002). Boyar madde giderimi için önemli bir yöntemdir. Diğer yöntemlerden farklı özelliklere sahiptir. Bunlar ortamın sıcaklığına karşı direnç ve karşıt kimyasal çevre için mikrobiyal atıklardır (Robinson *et al.* 2009). Bu metot atıkların arıtımında, konsantre edilmesinde, en önemlisi sürekli şekilde boyar maddeleri atık sudan ayırabilmesi ile karakterizedir (Misra ve Tripathy 1993). Membran ayırma prosesleri son yıllarda oldukça geliştirilmiş ve bu sistemlerin, termal ayırma sistemlerine göre daha az enerjiye ihtiyaç göstermeleri, proses suyunun geri devrettirilmesi, sıvıdaki değerleri maddelerin geri kazanılabilmesi, diğer sürekli proseslere uyum sağlaması, geniş pH ve sıcaklık değerlerinde çalışabilmesi gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Yılmaz

2007). En büyük dezavantajı yüksek yatırım maliyetine sahip olmasıdır.

İyon değişimi

Boyar maddelerin farklı kimyasal yapıları bu tekniğin kullanımında etkili olan bir etkidir. (Slokar *et al.* 1997). Anyonik ve katyonik boyar madde gideriminde kullanılır. Bu tekniğin en önemli avantajı geri kazanım esnasında adsorban kaybı olmaması, dezavantajı ise pahalı bir yöntem olmasıdır. Geri kazanım için kullanılan organik solventler oldukça pahalı olması ve dispers boyar maddelerin gideriminin yapılamayışı bu metodun kullanımını sınırlamaktadır (Misra and Tripathy 1993).

Radyasyon

Organik boyaların giderimi için uygun bir yöntemdir. Bazı boyarmaddelerin ve fenolik bileşiklerin oksitlenmesini sağlar Giderim esnasında çözünmüş oksijen kullanılır. Bu yöntem yalnızca laboratuvar ölçeğinde kullanılır (Hosono *et al.* 1993).

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir denge ayırma prosesidir. Kirli sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir yöntemdir (Dabrowski 2001). Adsorpsiyon çalışmaları yüksek kalitede arıtım sağladığından ve adsorbentin maliyeti düşük olduğu zaman atık suların temizlenmesinde en yaygın yöntemdir (Crini 2006). Özellikle zor temizlenen kimyasal kirleticilerin uzaklaştırılmasında katı adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon tekniklerini yaygın olarak kullanılır (Crini 2006). Adsorpsiyon tekniğinin kullanımındaki zorluklar ve uzun bekleme süresi dezavantajıdır (Nigam *et al.* 2000). İşlemden sonra boyar madde içeren odun cipsleri yakılarak enerji eldesinde kullanılabildikleri belirtilmektedir (Robinson *et al.* 2001). Atık suların kirliliklerin gideriminde en yaygın adsorbent aktif karbonudur (Babel and Kurniawan 2003). Ticari aktif karbonun maliyetinin düşük oluşu yaygın bir adsorbent olmasında etkilidir. (Ramakrishna and Viraraghavan 1997). Yapısal karakterleri ve porlu yapısından dolayı geniş yüzey alanına sahip olan aktif karbon

kimyasal ön işlemlerle kolaylıkla modifiye edilebilir olması kullanımındaki avantajlarındandır. Uçucu kül ile sağlanan adsorbsiyon hızı, uçucu kül konsantrasyonunun dolayısıyla adsorpsiyon için uygun olan yüzey alanının artması ile ya da kömür ile birlikte kullanıldığında adsorpsiyon hızının arttığı bilinmektedir (Gupta *et al.* 1990). Aktif karbonun dezavantajları ise boyar maddenin yapısına bağlı olarak verimin değişmesi, dispers ve vat boyaların gideriminde etkisiz olması, çok pahalı bir adsorbent olması, rejenerasyonunun da çok pahalı olması ve rejenerasyon sırasında adsorbent kaybı olmasıdır (Babel and Kurniawan 2003). Adsorpsiyonu etkileyen faktörler sıcak, pH, adsorplayıcının özellikleri, adsorplanan madde, çözücü özellikleri ve polaritedir (Akkaya 2005).

1.3.2. Kimyasal yöntemler

Fenton ayırıcı

Fenton ayırıcı, biyolojik arıtmaçevreye ve canlılara zarar veren atık suların arıtılmasında kullanılır (Slokar *et al.* 1997). Bu arıtım sisteminde atık sudaki, suda çözünabilen veya çözünemeyen boyar madde kirlilikleri birbirine bağlanır çöker ve böylece ortamdan uzaklaştırılır (Pak and Chang 1999). Bu giderim tekniği asit, direkt, vat, mordan ve reaktif boyar madde içeren atık sulara uygulanabilir, atık su yavaşça uygun sürede karıştırılarak küçük tane ve pıhtılar birbiriyle birleşerek flok dediğimiz yapıyı oluşturur. Bu floklar zayıftır ve iyi bir çökme sağlanamamaktadır (Raghavacharya 1997). Bu yöntem yaygın kullanılmaz, çünkü işlem sonunda çamur oluşur ve bu çamurun temizlenmesi için ek işlemler ve maliyet gerekir. Ayrıca bu sistem için flok ve çökebilme kapasitesi önemlidir.

Ozonlama

Aromatik hidrokarbonlar, pestisitler, fenoller ve klorlu hidrokarbonların gideriminde ozonlama tekniği kullanılır (Lin and Lin 1993; Xu and Lebrun 1999). Bu teknik ayrıca boyar madde ve KOİ gideriminde de kullanılmaktadır (Xu and Lebrun 1999). Özellikle

çift bağı boyar madde gideriminde etkin şekilde kullanılır (Slokar *et al.* 1997). Boyar maddedeki kromofor gruplar genellikle konjuge çift bağı organik bileşiklerdir bu çift bağların kırılmasıyla daha küçük moleküller oluşur bu sayade boyar madde renksiz hale gelir (Peralto-Zamora *et al.* 1999). En önemli dezavantajı gaz halde uygulanabilir olmasıdır. Bir diğer dezavantajı da alkali ortamlarda ozon hızla parçalandığından, ortam pH'sının sürekli izlenmesi gerekmektedir buda kullanımını zorlaştırmaktadır (Slokar *et al.* 1997). Ayrıca yarılanma ömrünün kısa olması (20 dakika), ortamın pH'sından, sıcaklığından, tuz konsantrasyonundan etkilenmesi ve maliyetinin yüksek olması diğer dezavantajlarıdır (Xu and Lebrun 1999).

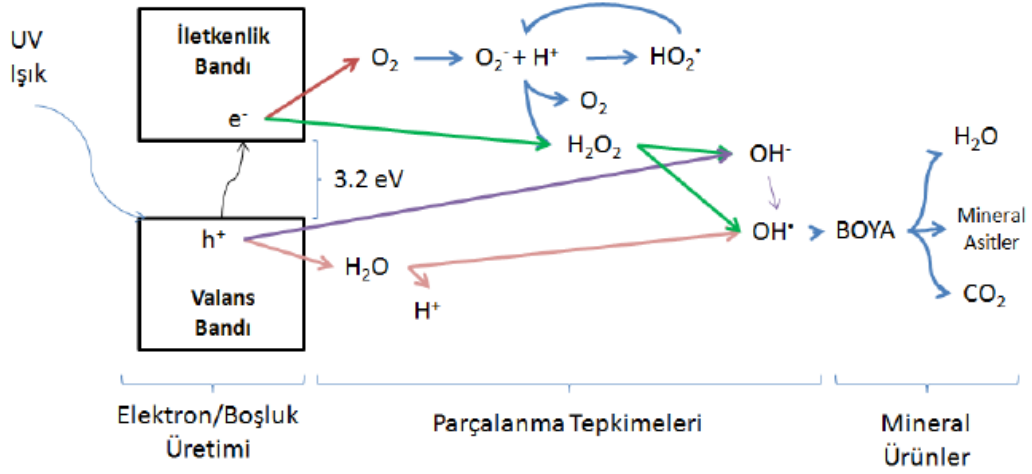
Sodyum Hipoklorit (NaClO)

Kullanımı yaygın olmayan bir yöntemdir (Slokar *et al.* 1997). Giderim için gerçekleştirilen reaksiyon sonrası toksik aromatik aminler oluşması da kullanılmamasına neden olan diğer bir durumdur.

Işınla parçalama (Fotokatalitik degradasyon)

Atık sularda bulunan zararlı organik maddelerin ışınla parçalama (fotokatalitik degradasyon) yoluyla zararsız ürünlere dönüşümünü amaçlanan çevre dostu bir yöntemdir. İleri oksidasyon süreçleri arasında kullanılan fotokataliz süreci, mor ve ötesi ışınım altında bir yarıiletkenle etkileşim sonucu hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşmasıyla atık organik boyaların (azo boyaların) parçalanmasını içermektedir (Fox *et al.* 1993). Süreçte bahsedilen katalizör görevini görmek üzere genellikle bir yarıiletken tercih edilmektedir. Bu yarıiletken mor ve ötesi ışınım ile etkileşime girerek elektron-boşluk çifti üretmekte ve bunlar sayesinde bir dizi indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri sonucu CO_2 , H_2O ve bir takım inorganik bileşenler (NO_3^- , diğer oksitler, 7A grubu iyonları veya fosfatlı bileşikler gibi) oluşturur (Stylidi *et al.* 2003). Fotokatalitik proseslerin sudan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin ve ucuz bir araç olduğu kanıtlanmıştır (Devipriya and Yesodharan 2004). Bu metotla boyar madde H_2O_2 varlığında UV ile birlikte karbonhidrat ve suya parçalanmaktadır (Peralto *et al.* 1999). Bu parçalanma

sonucunda yüksek konsantrasyonlarda hidroksil radikalleri üretilmektedir. Fotokatalitik mekanizma Şekil 1.2’de verilmiştir.

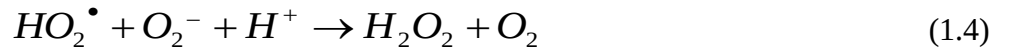
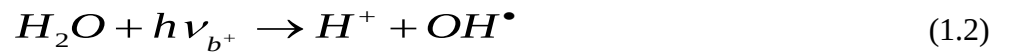
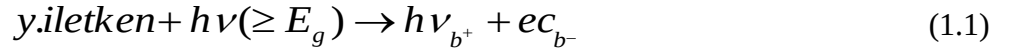


Şekil 1.2. Fotokatalitik Mekanizma (Yatmaz vd 2004; Gaya *et al.* 2008)

Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH’ya, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson *et al.* 2001). Genellikle, pH=7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur (Slokar and Marechal 1998).

Fotokatalitik degradasyon uygulamalarında doğal güneş ışığı kullanılabildiği gibi UV ışıklarda kullanılır. Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkânı gibi avantajlara sahiptir (Mehos and Turchi 1993). Bu çalışma esnasında bazı yarıiletkenler fotokatalizör olarak kullanılır. Birçok metal oksit yarıiletken olarak kullanılabilir. Bir yarıiletkende aranan özellikler: kararlı yapıda olmalı, toksik etkisi olmamalı, görünür ışıktaki veya UV ışıktaki aktifleşebilmeli, ucuz olmalı, kolay ulaşılabilir olmalı ve geniş yüzey alanına sahip olup, nano boyutta kristal yapılı olmalıdır. Yüzey üzerinden gerçekleşen tepkimelerde yarıiletkenin bant aralığı enerjisi

kullanılmakta ve bu enerji, elektron-boşluk çiftlerinin varlığını sürdürülmesini sağlamaktadır. Mor ve ötesi ışık dalgasıyla etkileşime geçen yarıiletkenlerde fotokatalitik sürecin varlığı, elektron-boşluk çiftlerinin ömürleriyle doğru orantılıdır (Hoffmann *et al.* 1995). Yani ne kadar çok elektron boşluk çifti olursa o kadar çok hidroksil radikali oluşur ve bozunma hızı artar. Bu amaçla yapılan çalışmalarda yüzey alanını artırmanın hidroksil radikali oluşumunu artırdığı görülmüş ve kompozit yapılar üzerinde çalışılmıştır. Bu teknikte kullanılan birçok yarı iletken mevcuttur. Bunlardan bazıları Titanyum dioksit (TiO_2), Silisyum dioksit (SiO_2), Alümina (Al_2O_3) ve Demir oksittir (Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Genellikle en sık kullanılan yarı iletken TiO_2 olmasına rağmen, bu fotokatalizörün parçalanma işleminden sonra çözelti ortamından uzaklaşması oldukça zor olduğu için günümüzde popülerliğini kaybetmiştir. UV ışınlanması altında yarı iletkenlerde meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, yarıiletken yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda bazik koşullarda yüzeydeki $-\text{OH}$ ve H_2O gruplarının yarıiletkenin valans bant boşlukları ile $\text{OH}^\bullet$ oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi *et al.* 1990).



(Konyar 2011)

Burada ilk olarak yarı iletken elektron boşluk çifti oluşur. Boşluklar suyla, elektronlar ise oksijen ile tepkimeye girerek süperoksit radikali ve hidrojen oluştururlar. Süperoksit radikali hidroperoksi ve hidrojen peroksit radikaline dönüşür. Hidrojen peroksitin elektronlarla reaksiyonundan hidroksit radikali ve iyonları oluşur. Oluşan bu hidroksit iyonları boşluklarla reaksiyonu sonucunda hidroksil radikali oluşur. Oluşan bu radikal kararsızdır ve sonuç olarak hidroksil radikali ve boşluklarla kirlenici olarak kullanılan boya etkileşerek bozunma meydana gelir.

Koagülasyon

Koagülant madde olarak hem inorganik koagülant hemde organik koagülant mevcuttur. İnorganik koagülantlara baktığımızda demir(II)sülfat, demirklorid gibi koagülantlar kullanılmaktadır. Organik koagülantlara baktığımızda polielektrolitler, sentetik polimerler ve doğal polimerler koagülasyon tekniğinde kullanılmaktadır (Bidhendi *et al.* 2007).

Genellikle boyaların uzaklaştırılmasında etkili olan ileri oksidasyon prosesleridir. Fakat bu proseslerin ortak yanı çok büyük kullanım alanlarında yüksek maliyet gerektirmektedir (Shi *et al.* 2007). Bunun yanında koagülasyonla renk giderilmesinde bazı dezavantajlarda söz konusudur.

- %70 üzerinde kullanılan renk giderimleri için aşırı miktarda koagülant kullanımı
- Koagülant miktarının fazla kullanılmasından dolayı büyük miktarda çamur oluşumu
- Kimyasal madde tüketimi fazla olduğundan dolayı işletme maliyetinin yüksek olması
- Sülfat miktarı fazla olan atık sularda kullanıldığında sülfat miktarının artması gibi (Yılmaz 2007).

Kimyasal Oksidasyon

Bu giderim yöntemlerinde ozon, hidrojen peroksit, potasyum permanganat kullanılmaktadır (Gupta and Suhas 2009). Bu maddeler kullanılırken UV ışık adı altında bu maddeler aktivite edilmektedir (Robinson *et al.* 2001). Kimyasal oksidasyonun amacı içme ve atık sularda bulunması istenmeyen Mn^{+2} , Fe^{+2} , S^{-2} , SO_3^{-2} gibi maddeleri fenoller, humik asitler, toksik maddeler, koku tat ve renk meydana getiren maddeler, bakteri ve algler gibi organik maddeleri zararlı hale gelmeyen türlere dönüştürmektir (Yılmaz 2007). Çizelge 1.1’de bazı giderim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

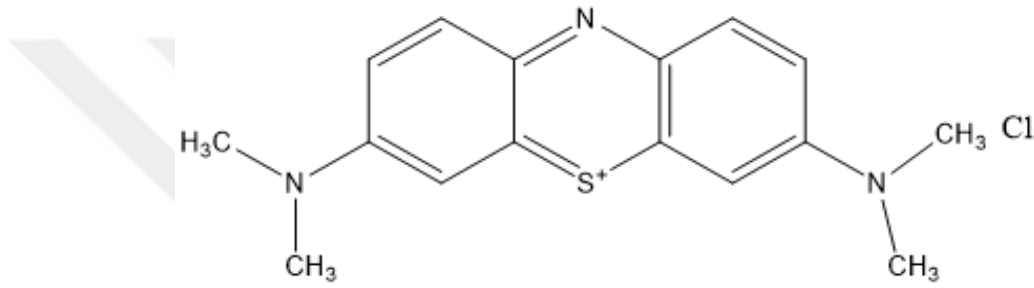
Çizelge 1.1. Boyar madde gideriminde kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları (Crini 2006)

Teknikler	Avantajları	Dezavantajları
Koagülasyon	Ekonomik olarak uygulanabilir ve basittir	Yüksek çamur üretimi işletme ve atık sorunları
Kimyasal oksidasyon	Hızlı ve etkili proses	Yüksek enerji maliyeti, gerekli kimyasal
Membran Filtrasyon	Bütün boya türlerine uygulanabilir olması, yüksek kaliteli giderim yöntemi	Yüksek basınç, yetersiz yoğunluk
Fotokatalitik	Hızlı olması	Yüksek yatırım maliyeti
Adsorbsiyon	Etkili adsorbent kullanımı, yüksek kapasite, giderimde kaliteli madde eldesi	Çok miktarda adsorbent kullanımı

Bu tez çalışması kapsamında fotokatalitik degradasyon yöntemi kullanılarak katyonik bir boya olan metilen mavisinin (MB) sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. Bu tekniğin gereği olan yarıiletken malzeme olarak son yıllarda sıkça kullanılan geniş yüzey alanına sahip olan grafen oksit malzemesiyle manyetik özelliği olan Fe_3O_4 kullanarak Fe_3O_4/GO nanokompoziti sentezlenmiştir. MB fotodegradasyonu üzerine Fe_3O_4/GO nanokompozit konsantrasyonu, MB konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu, UV ışık (UV-A/UV-B/

UV-C), pH ve zaman etkisi araştırılmıştır.

Metilen mavisi tiyazin türevi bir bileşik olup dimetilanilinden elde edilen katyonik bir boyar maddedir. Kâğıt boyama, deri boyama ve yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde indikatör olarak kullanılır. $C_{16}H_{18}N_3SCl$ kapalı formülü ile gösterilmektedir. Kimyasal yapısı Şekil 1.3’de ve Çizelge 1.2’te ise bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 1.3. Metilen Mavisi boyar maddesinin moleküler yapısı (Tasmakıran 2010)

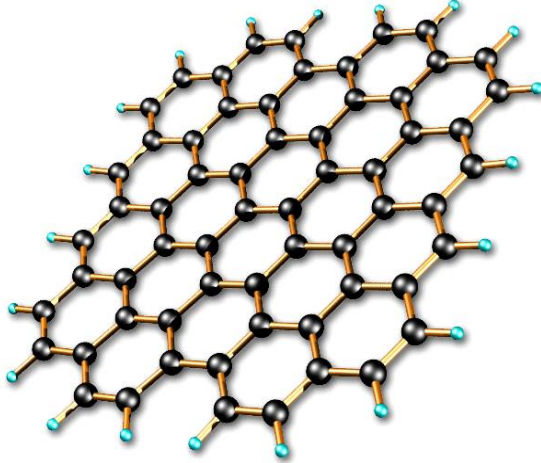
Çizelge 1.2. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri (Tasmakıran 2010)

Suda çözünürlük	%3,55
$\lambda_{\max}$ (absorpsiyon)	664 nm
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Boya grubu	Tiyazin

Grafen ve grafenin özellikleri hakkında son yıllarda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Onların sıradışı elektronik yapıları birçok potansiyel uygulamalarda kullanılmıştır. Grafen, bir benzen halkası içinde paketlenmiş yoğun karbon atomuna sahip tek bir katmana verilen isimdir (Novoselov *et al.* 2004). İki boyutlu ve yüksek kristalografik kalite ve uygun ortam koşulları altında kararlı olması birçok teknolojik uygulamalar

açısından grafeni umut verici bir aday haline getirmiştir (Farghali *et al.* 2013). Grafen, diğer grafen türevi maddeleri (grafit, grafit oksit, grafen oksit) oluşturmak için de kullanılmaktadır (Katsnelson 2007). Grafen, tek atom kalınlığında sp^2 hibritine sahip karbon-karbon bağlarından oluşan bal peteği şeklinde düzlemsel bir yapıdır (Şinofoğlu 2014).

Grafen mekanik dayanıklılığı, geniş yüzey alanı ve yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle birçok çalışmaya konu olan önemli bir malzemedir. Grafen 2004 yılından beri elektronik cihazlar, güneş pilleri, sensörler, nanomalzemeler, piller, süperkapasitörler, hidrojen depolama gibi birçok potansiyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Xie *et al.* 2012).

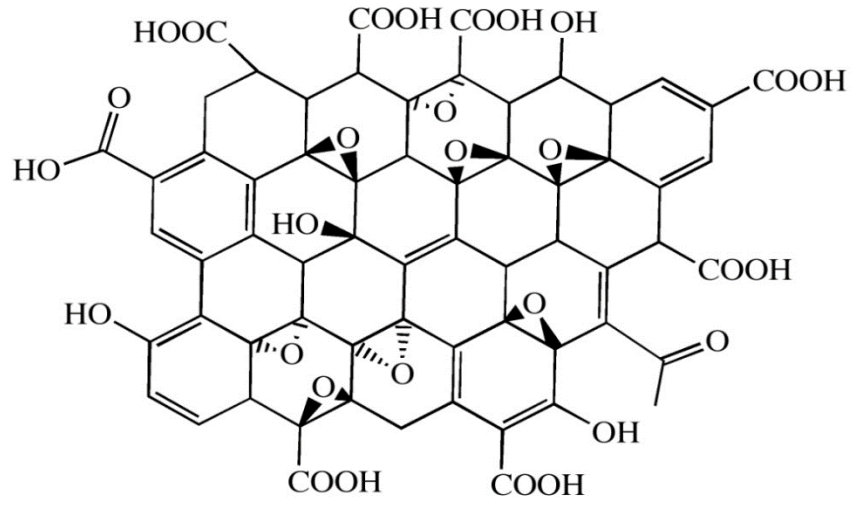


Şekil 1.4. Grafen yapısının temsili gösterimi (Du *et al.* 2011)

Grafende karbon sp^2 hibritleşmeleri yapmış olmasına rağmen poliaromatik hidrokarbon olmadığı bilinmektedir (Wu *et al.* 2007). Grafen sentezi yapılırken kullanılan bazı yöntemler; mekanik yöntem, epitaksiyel büyüme, buhar biriktirme yöntemi, silisyum-karbon yöntemi, kimyasal indirgeme yöntemidir.

Bir diğer önemli karbon yapısı grafen oksittir (Şekil 1.5). Bu yapı grafenin oksitlenmiş formudur. Grafen oksit tabakalarının yüzeyleri sulu ortamlarda negatif yüklü olduğundan tabakalar arsında meydana gelen elektrostatik itme kuvvetleri ile uzun süre kararlı kalabilmektedir (Wang *et al.* 2011). Yapısal olarak ana düzlemde hidroksil ve epoksi

grupları, kenarlarda ise karboksil grupları bulunmaktadır (Dreyer *et al.* 2010). Su içinde grafen oksit çekici bir yüzey olduğundan organik, inorganik ve biyomoleküller grafen oksit yüzeyine adsorbe olur (Xu *et al.* 2009). Grafen oksit üzerindeki hidroksil, epoksi, karboksilli asit grupları sudaki çözünürlüğünü artırmaktadır. Bu yüzden grafen oksit atık sulardan boyar madde giderimi için oldukça uygundur (Meral and Metin 2013).



Şekil 1.5. Grafen oksit yapısının temsili gösterimi (Dreyer *et al.* 2010)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Oldukça toksik bir madde olan siyanürün (-CN) ZnO sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonu üzerine deneysel çalışmalar yapılmış ve ZnO miktarı, sıcaklık etkisi, pH etkisi, ışın şiddetinin etkisi reaksiyon esnasında kararlılığı artırmıştır. Işın şiddeti arttırılınca -CN gideriminin %10 arttığı belirlenmiştir. ZnO miktarının artırılmasıyla giderim hızı artmıştır. Sistemde pH artışıyla -CN gideriminin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin ZnO'nun yüksek pH değerlerinde kimyasal yapısının bozunması ve zinkata dönüşmesi olduğu belirtilmiştir (Domenenech and Peral1988).

S-triazin grubu pestisitler olarak adlandırılan atrazin, simazin, trietrazin, prometon ve prometrinin TiO₂ sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonunu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sonuçta katalizör miktarının bozunma hızını etkilediği belirtilmiştir. Yaptıkları çalışmalarda TiO₂ miktarının 0,1 g/L'den 2,0 g/L'ye çıkarılınca atrazinin bozunma hızında artığını gözlemiştir. Pestisitlerin fotokatalitik oksidasyonu sırasında TOC analizleri sonucunda, tüm pestisitler için TOC'un belirli bir değere kadar azaldığı görülmüş ve bu değere geldikten sonra ise sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Nedeninin ise fotokatalitik oksidasyon sonucunda pestisitlerin tamamen mineralize olmaması, su ve CO₂ yerine başka ürünlere dönüşmesi olduğunu belirtilmiştir (Pelizetti *et al.* 1990).

TiO₂ katalizörlüğünde UV (500W süper-yüksek basınç civa lamba) ışık etkisiyle pestisitlerden dimetil-2,2-diklorvinil fosfat (DDVP) ve dimetil-2, 2, 2-triklor-1-hidroksietil fosfat (DEP)'in fotokatalitik bozunması çalışılmıştır. Her iki pestisitde TiO₂ süspansiyonunda bozunmuş ve yarılanma süreleri DDVP için 90 dakika, DEP için 35 dakika olduğu belirtilmiştir. Karanlıkta TiO₂ varlığında her iki pestisit için karıştırılarak yapılan deneyde DDVP ve DEP bozunmasının çok az olduğu görülmüş bu yüzden giderim için katalizör ve UV ışık gerektiği belirtilmiştir (Harada *et al.* 1990).

Titanyum oksitlerle bazı metallerin karışımlarının fotokatalitik etkinliği araştırılmıştır. Bu bağlamda fenolün UV ışık altında parçalanması TiO₂, K₂Ti₄O₉, Al-Ti₃O₇, Si-Ti ve

Zr-Ti₃O₇ bileşiklerinin her biri ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sonuç olarak görülmüş ki 24 saatin sonunda Si-Ti katalizörlüğünde en etkin parçalanma gerçekleştirilmiştir. Optimum durum olarak ise Si/Ti oranının 13 olduğu durum belirlenmiştir (Chenget *al.* 1995).

Bir gün içerisinde PCB'lerden Alachor 1254'ün 5 üyesinin UV ışını ile etkileştirilmesi sonucu ortalama olarak %30 giderim olduğu belirtilmiştir. PCB'lerin normal şartlarda 900-1700 saatlik sürede absorpladığı ışın miktarını bu 24 saatlik sürede absorbe ettiği görülmüştür. Reaksiyon hızını artırmak amacıyla dietilamin kullanılmıştır (Lin *et al.* 1996).

TiO₂ ve Fe₂O₃ katalizörlüğünde UV ışık altında dikarboksilamid fungusitlerinden vinkolozolin ve prosimid pestisitlerin giderimi incelenmiştir ve bu katalizörlerin katalitik aktiflikleri kıyaslanmış ve sonuç olarak TiO₂'nin daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır (Hustert *et al.* 1997).

UV ışık altında TiO₂ katalizörlüğünde yüksek pH da çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda pH=9'da trinitroanilin'nin %1'lik metanol çözeltisinin (Metanol'ün %1'lik çözeltisi reaksiyon artırıcı etki göstermektedir.) 90 dakikada fotoliz olduğu görülmüştür. TNT'nin ise %99'u parçalandığı belirtilmiştir. Parçalanma esnasında çeşitli ara ürünler oluşmuş bu ara ürünler 4-amino-2,6-dinitrotoluen, 2-amino-4,6-dinitrotoluen ve 3,5-dinitroanilin olduğu belirtilmiştir ve 20 dakika içerisinde bu ara ürünlerinde parçalandığı görülmüştür. Bu pH'da oldukça etkin giderim olduğu görülmüştür (Nahen *et al.* 1997).

TiO₂ kullanılarak reaktif Red2 boyasının UV (254 nm, 10 mW/cm²) lambası ile giderimi gözlemlenmiştir. Bu çalışmada 120 dakikada reaktif boyanın %80'ninin bozunduğu gözlemlenmiştir. Eğer reaksiyon ortamında H₂O₂ veya OH• gibi radikal üretici yoksa UV ışınları bir veya iki basamakda okside ürünler açığa çıkardığı belirtilmiştir (Torniqinen *et al.* 1997).

pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti ve O₂'nin kısmi basıncı ile organik maddenin bozundurulması arasındaki ilişki incelenmiştir. Organik madde olarak 4-nitrofenolün (4-NP) kullanılmış ve bozunumu incelenmiştir. Sonuç olarak görülmüş ki başlangıç konsantrasyonu artırıldıkça 4-NP'nin bozunma kinetiği azalmaktadır. Asidik ve bazik olan pH'da bozunma hızında azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca TiO₂ yüzeyi yüksüz kaldığı pH'da bozunma hızının arttığı belirtilmiştir. Optimal değer olarak ise 2,0 g/L belirlenmiştir. Ayrıca O₂'nin kısmi basıncı artmış ve buna bağlı olarak 4-NP'nin bozunma hızının arttığı görülmüştür. Maksimum bozunmada (%70) çözünmüş oksijen miktarının 0,2 atm kısmi basıncında görülmüştür. Ayrıca ışın şiddeti ve sıcaklık artıkça artıkça 4-NP bozunma hızının arttığı belirtilmiştir (Chen *et al.* 1998).

P-hidroksibenzoik asidin hem UV hem de UV/TiO₂ varlığında bozunmasını incelemiştir. UV ışığın dalga boyu 185-436 nm'dir. UV/TiO₂ varlığında yapılan çalışmalarda parçalanma hızının yalnızca UV kullanılan çalışmalardaki parçalanma hızına göre %220-%435 oranında fazla olduğu görülmüştür. 2,5; 5; 10; 25 ve 50 ppm konsantrasyonlarda parçalanma deneyleri gerçekleştirilmiş ve düşük konsantrasyonda daha hızlı parçalanma olduğu belirtilmiştir. P-hidroksibenzoik asidin konsantrasyonunun azaltıkça molekül başına düşen foton miktarı artarak parçalanmanın daha fazla olduğu belirtilmiştir (Heredia *et al.* 2001).

254 nm dalga boyunda düşük basınçlı 15 Watt'lık UV lambası kullanılmıştır. Benzo[a]piren (BAP), chrisen (CHR) ve fluorene(FLU) polisiklik aromatik yapılar ile nm konsantrasyon seviyesinde etanol içinde çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözeltinin bozunması incelenmiştir. BAP 120 saniyede tamamının bozunduğu, CHR 240 saniyede %70'nin bozunduğu FLU ise saniyede %90 bozunduğu belirtilmiştir. Bu çalışmalar asidik, bazik ve nötral pH da tekrarlanmıştır. CHR'nin bozunması pH=2,5'de yani asidik halde tamamı 210 saniyede bozularak en hızlı asidik pH'da bozunduğu belirtilmiştir. Nötral ve bazik pH'da %70 bozunma gerçekleşmiştir (Miller *et al.* 2001).

İçme sularının arıtılması için UV etkisi ve fotokatalitik etkinlik düzeyi üzerin de çalışmalar yapılmıştır. Suda çözünmüş olarak bulunan Hümik Asit gibi doğal organik maddelerin %50'sinin bir saat içinde UV ışık etkisiyle mineralize olduğu görülmüştür (Eggins *et al.* 2002).

Fotokatalitik bozunma için TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 ve CdS katalizör olarak kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak güneş ışığı kullanılmıştır. Model bileşik olarak Acid Brown14 kullanılmıştır. Yapılan çalışmada Acid Brown14'ün degradasyonu için en aktif katalizör belirlenmiş, bu katalizörün ZnO olduğu belirtilmiştir. Kullanılan herbir katalizörün aktiflik sıraları belirtilmiştir. Katalizörlerin aktiflik sırası $\text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{CdS} > \text{WO}_3 > \text{SnO}_2$ şeklinde olduğu belirtilmiştir (Sakthivel *et al.* 2003).

Titanyum dioksit grafen oksit nanokompoziti üzerinde grafen oksit içeriğinin adsorpsiyon ve fotokataliz üzerindeki rolü incelenmiştir. TiO_2 -GO konpoziti basit kolloidal bir karıştırılma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Kademeli olarak grafen oksit içeriği artırılmıştır. Bu artışla beraber UV ve görünür ışık altında metilen mavisi giderimi incelenmiştir. GO içeriği artıkça daha iyi bir fotokatalitik performans incelenmiştir. Grafen oksit içeriği ağırlıkça %10, %5 ve %1 olacak şekilde kompozitler hazırlanıp UV ve görünür ışık altında metilen mavisi giderimi incelenmiştir. Ağırlıkça %10 GO ihtiva eden TiO_2 -GO kompoziti ile UV ışık altında 60 dakika sürede %100'e yakın giderim olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %5 GO ihtiva eden TiO_2 -GO kompoziti ile UV ışık altında 60 dakika sürede %95'e yakın giderim olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %1 GO ihtiva eden TiO_2 -G.O kompoziti ile UV ışık altında 60 dakika sürede %90'e yakın giderim olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %10 GO içeren TiO_2 -GO kompoziti görünür ışık altında 60 dakika sürede %95'e yakın giderim olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %5 GO içeren TiO_2 -GO kompoziti görünür ışık altında 60 dakika sürede %45'e yakın giderim olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %1 GO içeren TiO_2 -GO kompoziti görünür ışık altında 60 dakika sürede %30'e yakın giderim olduğu görülmüştür. Artan GO konsantrasyonuyla birlikte fotokatalitik giderimde de artış olduğu görüldü. UV ışık altında 60 dakikada

tamamı giderilirken, görünür ışıkta %95'e yakınının giderildiği gözlemlenmiştir (Duong *et al.* 2011).

Bir diğer çalışmada ise rGO-TiO₂ (p 25 ticari olarak satın alınmış) ve GO-TiO₂ (lab ortamında sentezlenmiş) kompozitleri sentezlenmiştir. GO-TiO₂'e %1, %3, %5, %7 oranlarında grafen yüklemesi yapılmıştır. rGO-TiO₂'e de %3 grafen yüklemesi yapılmıştır. Oluşan her bir kompozit için metilen mavisinin görünür ışık altındaki fotokatalitik giderimi incelenmiştir. Üstte belirtilen şekilde hazırlanan çözeltiler reaktöre alınıp 30 dakika ışısız olarak karıştırılmıştır. Daha sonra ışık takılıp reaksiyon başlatılmıştır. Belli zaman aralıklarında numuneler alınıp santrifüj yapıldıktan sonra absorpsiyon değerleri okunmuştur. Sonuçlar şunları göstermiştir; labaratuvar ortamında sentezlenen TiO₂ ile yapılan GO-TiO₂'in fotokatalitik etkinliği ticari olarak satın alınan TiO₂ (p 25) ile yapılan kompozitten fazla olduğu görülmüştür. GO-TiO₂'e %5 grafen yüklemesi yapılınca 90 dakika da %100'e yakın giderim olmuştur. GO-TiO₂'e %3 grafen yüklemesi yapılınca 110 dakika da %100'e yakın giderim olduğu belirtilmiştir. GO-TiO₂'e %1 grafen yüklemesi yapılınca 90 dakikada %10 metilen mavisi giderimi olmuştur. Ortama yapılan grafen yüklemeleri sonucunda en yüksek fotokatalitik aktivitenin %3 oranında grafen yüklenince olduğu görülmüştür. %7 grafen yüklemesi yapıldığında ise fotokatalitik aktivitenin azaldığı gözlemlenmiş nedeninin ise agregat oluşumu olduğu sonucuna varılmıştır (Liu *et al.* 2012).

Bu çalışmada ise öncelikle manyetik olarak ayrılabilen rGO-Fe₃O₄ nanokompoziti sentezlenmiştir ve farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir. Çevre dostu, basit ve düşük maliyetle sentezlenen bu nanokompozitin doğada süper manyetik olduğu görülmüştür. rGO-Fe₃O₄ bu çalışmada organik kirletici olan metilen mavisinin güneş ışığı altında giderimini sağlamıştır. Bu çalışmalar 09.00-14.00 saatleri arasında parlak güneş ışığında yapılmıştır. Hazırlanan rGO-Fe₃O₄ için alınan TEM sonuçları, rGO-Fe₃O₄ nanokompozit'de rGO'ye Fe₃O₄ nanopartikül gömülü olarak bulunmuş olup ortalama boyutun 10 nm olduğu belirlenmiştir. rGO-Fe₃O₄ nanokompoziti gelişmiş fotokatalitik etkinliğe sahip olup manyetik özelliği sayesinde çözelti ortamından rahatça uzaklaştırılabilir olduğu görülmüştür. Uzaklaştırılan rGO-Fe₃O₄ nanokompoziti sekiz

defa daha metilen mavisi gideriminde kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır (See *et al.* 2014).

İlk olarak Fe_3O_4 sentezi yapıldıktan sonra sol-jel metoduyla $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sentezlenmiştir. Ara yüzey olarak SiO_2 kullanılmıştır. Daha sonrada solvotermal yöntemle $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{BiOBr}$ sentezi yapılmış ve etkin bir fotokatalist olarak kullanılmış, görünür ışık altında rodamin B gideriminde kullanılmış ve fotokatalik giderimin oldukça yüksek olduğu, ayrıca içerdiği Fe_3O_4 nedeniyle manyetik özelliği olduğu çözelti ortamından kolaylıkla uzaklaştırılarak ikincil kirletici bir özelliği olmadığı görülmüştür (Yao *et al.* 2014).

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kullanılmıştır. Hematit, Fe_2O_3 formundaki demir minerali olduğu belirtilmiştir. Kan taşı olarak da bilinir. Çevre dostu olan bu malzeme fotokorozyona karşıda dirençli olduğu belirtilmiştir. 600 nm de görünür ve bant açıklığı 2,2 eV olduğu görülmüştür. Görünür ışığa duyarlı olan bir yarı iletkenidir. Daha sonra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ fotokotaliz hazırlanır. Saf ZnO ile karşılaştırıldığında $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ daha yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Bu yüzden basit hızlı bir yöntemle $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ kompoziti sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kompozitle similasyon görünür ışık altında pentaklorofenol (PCP) giderimi incelenmiştir. Pentaklorofenol (PCP) aromatik halkalı yaygın bir toprak ve su kirleticisi olup teratojenik ve kanserojen bir etki gösterdiği görülmüştür. Bu yüzden bu çalışma oldukça önem taşıdığı görülmüştür. Sentezlenen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ kompoziti bu amaçla kullanılmış ve fotokatalitik aktivitesinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Xie *et al.* 2014).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Demir(III)asetilasetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), 1,2-tetradekandiol, benzileter (BE), oleilamin (OAm), oleikasit (OA), hekzan, etanol, potasyumpermanganat (KMnO_4), sodyumnitrat (NaNO_3), dimetilformamid (DMF), hidrojenperoksit (H_2O_2), sülfürik asit (H_2SO_4), kloroform, metilen mavisi, magnetit (Fe_3O_4), sodyumbisulfat (Na_2SO_4), sodyumklorür (NaCl), sodyumflorür (NaF), sodyumbifosfat (Na_2HPO_4), sodyumbikarbonat (NaHCO_3), hidroklorik asit (HCl), sodyumhidroksit (NaOH) ve sodyumdifosfat (Na_2HPO_4) Sigma-Aldrich® firmasından ve doğal grafit tabakaları (ortalama parçaçık boyutu 325 mesh) Alfa Aesar firmasından temin edildi. Tüm çalışmalarda kullanılmak üzere metilen mavisinin 10 ppm'lik stok çözeltisi hazırlandı.

3.2. Cihazlar

Spektrofotometre : Perkin Elmer Spektrofotometre (Lambda 35 Model)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM): FEI Tecnai G² Spirit Bio Twin High-Contrast

XRD : Rigaku Miniflex difraktometresinde CuK (30kV, 15mA=1,54051Å⁰) ile oda sıcaklığında 10°'den 80°'ye kadar 2θ değer aralığında kayıt edilmiştir.

3.3. Karakterizasyon yöntemleri

Çalışmamızın bu bölümünde kullanmış olduğumuz bazı karakterizasyon yöntemlerinden bahsetmek istiyorum;

UV-VIS Spektrofotometresi: Bu yöntem ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) bir numuneden geçirilir veya bir numune yüzeyinden yansıtılır sonraki ışık şiddeti azalması ölçülür. Moleküler absorpsiyon spektroskopisinin temelini teşkil eder. Elektromanyetik radyasyonun dalga boyu aralığı UV ve görünür bölge ışınlarını kapsayacak şekildedir. Bu teknikte bağ veya değerlik elektronları uyarılarak elektronik enerji seviyeleri arasında elektron geçişleri sağlanır. UV ışık 180-300nm dalga boyu aralığını kapsarken görünür bölgede 380-780nm dalga boyu aralığını kapsar.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM): Malzemenin mikro yapısını kristal yapısını belirlemek amacıyla kullanılan bir teknik olup görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanır. İncelenecek olan malzeme katı olmalıdır ayrıca 3mm çapında ve 100mm'den daha ince elektron geçirgenliğine sahip olmalıdır. İyi bir görüntü elde etmek istiyorsak numuneyi belirtilen koşullarda hazırlamamız gerekir.

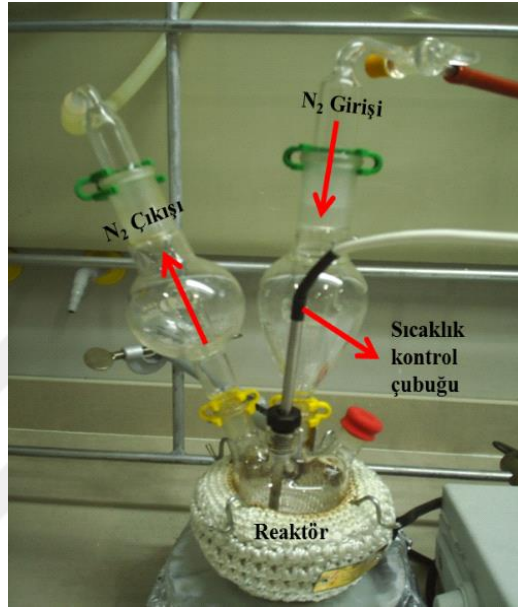
X Işığıkırınım(XRD): Bu yöntem numunenin çeşitli kristal formları veya fazlar hakkında bilgi veren analitik bir yöntem olup katı ve toz numunelerde kullanılabilir. Numunenin kristal boyutu, kristal olmayan fazların miktarı, içerdiği fazlar ve konsantrasyonu hakkında bilgi veren bir tekniktir

Magnetometre(VSM): Bu teknikde süper iletken mıknatısa sahip sistem sayesinde elektrik ve manyetik karakterizasyon yapmak mümkündür. Titreşen numune magnetometresi(vsm) sayesinde elektriksel ölçüm, AC alınganlık, direnç ve manyetik histeresis ölçümleri yapılır. Kapalı devre He sistemi kullanılır ve sıcaklık 2 K olmalıdır.

3.3. Fe₃O₄ Nanopartiküllerinin Sentezi

Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezi için Şekil 3.1'de gösterilen dört boyunlu bir reaktör kullanılmıştır. Fe₃O₄ nanopartikülleri sentezlenirken başlangıç maddesi olarak demir(III) asetilasetonat tuzları, çözücü olarak benzil eter ve surfaktant olarak oleilamin kullanıldı. Reaktör içerisine 106 mg demir(III)asetilasetonat konulup üzerine 15 ml oleilamin ve 15 ml benzil eter ilave edilerek sıcaklığın 120°C'ye yükselmesi beklendi. Bu sıcaklıkta 1

saat bekletildikten sonra sıcaklık 300°C'ye getirilerek çözelti 1 saat daha karıştırıldı ve bu sürenin sonunda çözelti oda sıcaklığında soğutuldu. Çözelti iki ayrı santrifüj tüpüne ayrıldı. Tüp içerisine etanol ilave edilerek 8500 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Dekantasyon yardımıyla Fe₃O₄ nanopartikülleri elde edildi ve hekzan içinde saklandı.



Şekil 3.1. Fe₃O₄ nanopartikülünü sentezlemek için kullanılan reaktör sistemi

3.4. Grafen Oksit Sentezi

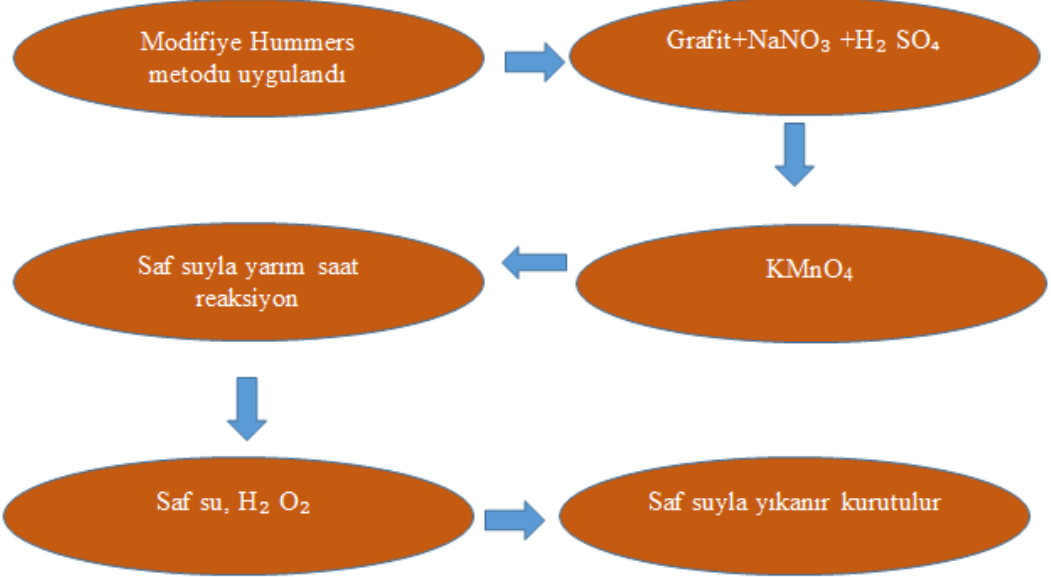
Grafen oksit sentezinde modifiye Hummers metodu kullanıldı (Zaaba ve ark 2017). 1,0 g grafit alınıp ve üzerine 50 ml %98'lik H₂SO₄ ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırıldıktan sonra içerisine 1,0 g NaNO₃ ilave edildi. Homojen bir karışım olduktan sonra buz banyosu yardımıyla sıcaklık 1°C'ye düşürülüp ardından içerisine 6,0 g KMnO₄ yavaşça eklendi. Karışım buz banyosu içerisinde yarım saat bekletildi. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak 35°C'ye ayarlandı ve üç saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alındı üzerine 50 ml saf su damla damla eklendi ve tekrar yarım saat daha karıştırıldı. Daha sonra 100 ml saf su eklendi ve 10 dakika bekletildi sonra %30'luk H₂O₂'den 8 ml damla damla ilave edildi. Kahve renkli çözelti, H₂O₂ ilavesi ile sarı renkli bir hale dönüştü. Karıştırma işleminden sonra süzülerek üç defa 50 ml'lik suyla yıkandı.

Süzgeç kâğıdı üzerinde kalan madde 80°C’de kurutularak grafen oksit elde edildi.

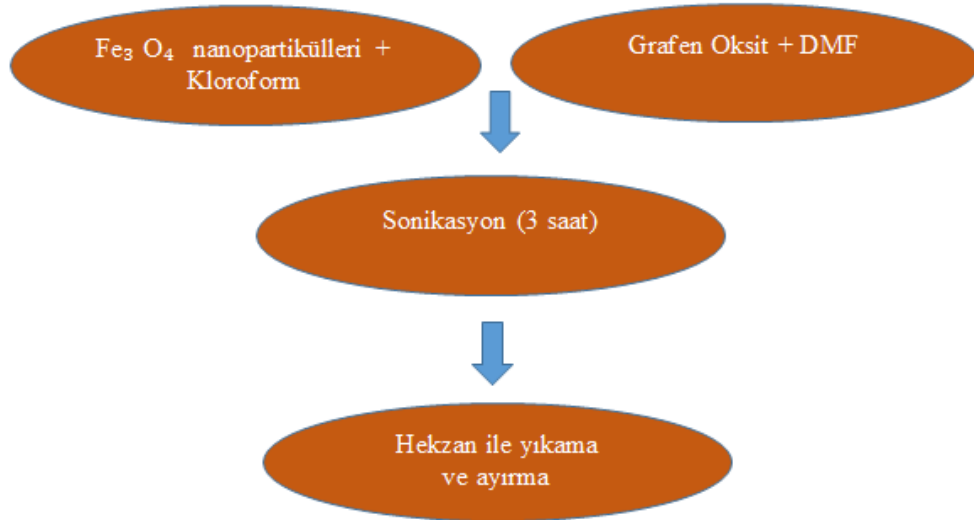
3.5. Magnetit-Grafen Oksit (Fe₃O₄/GO) Nanokompozit Sentezi

Çözücüsü uzaklaştırılmış 45 mg’lık demir oksit nanopartikülüne 6 ml kloroform ekleyip dağılması sağlandı. Ayrıca başka bir deney tüpünde 45 mg’lık grafen oksit 10 ml DMF ile 10 dakika titreşim hareketleri yapan karıştırıcı yardımıyla dağıtıldı. Bu iki homojen çözelti üç saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra 7000 rpm’de 15 dakika santrifüj yapıldı. Sıvısını ayırdıktan sonra katısı bir miktar heksanda dağıtılıp tekrar 7000 rpm’de 5 dakika santrifüj yapılarak ayrılan katı kısım kurumaya bırakıldı. Sentezlenen manyetik Fe₃O₄/GO nanopartiküllerinin karakterizasyonu için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve XRD ölçümleri alınmıştır. XRD spektrumu oda sıcaklığında 10°’den 80°’ye kadar 2θ değer aralığında kayıt edilmiştir.

Grafen Oksit Sentezi

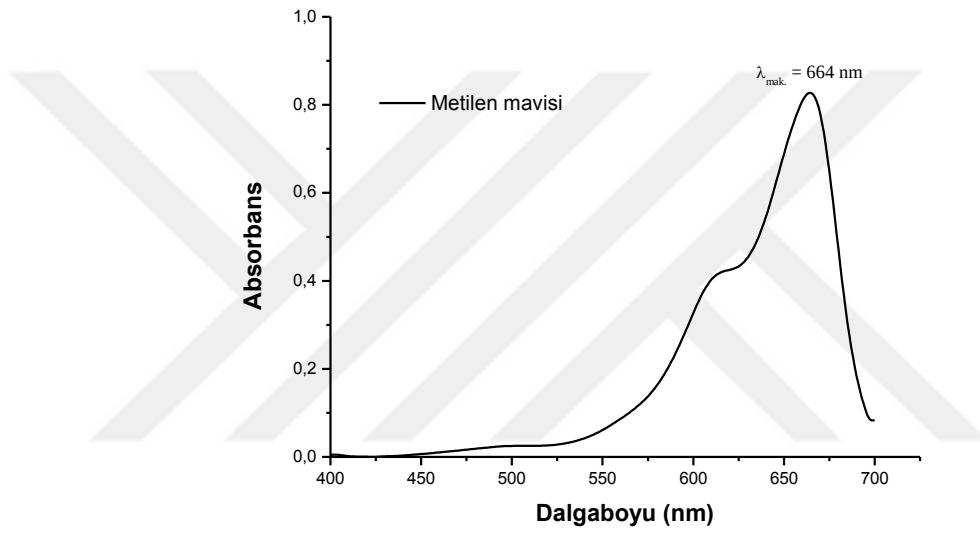


Grafen Oksit-Fe₃O₄



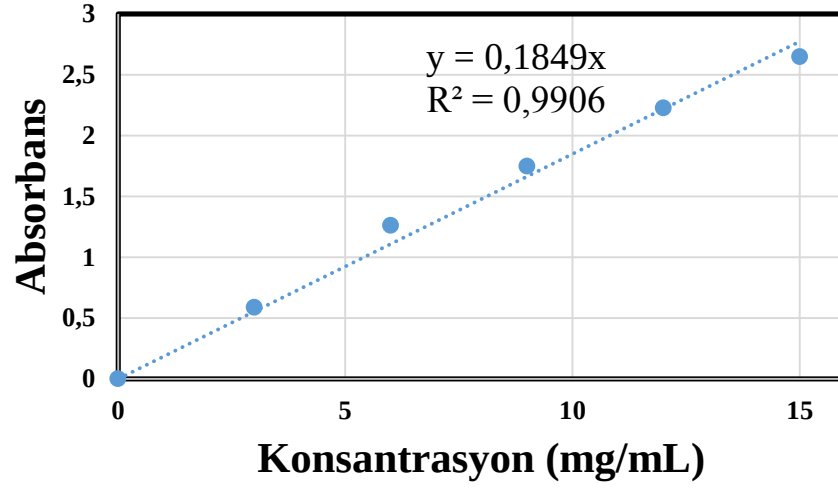
3.6. Standart Kalibrasyon Eğrisi Oluşturulması

Fotokatalitik degradasyon çalışmalarında konsantrasyon belirlenmesi için standart eğri grafiği oluşturuldu. Bu standart eğri grafiği farklı konsantrasyonlarda hazırlanan metilen mavisinin 664 nm dalga boyunda 3,0 ppm; 6,0 ppm; 9,0 ppm; 12,0 ppm çözeltileri su içinde hazırlandı ve UV-Vis spektroskopisinde absorbans değerleri ölçüldü (Şekil 3.2).



Şekil 3.2.(a) 3 ppm MB çözeltisi için alınan UV-Gör spektrumu

Burada MB farklı derişimlerde UV-VİS spektrumları ölçülmüştür. 3 ppm,6 ppm,9 ppm,12 ppm,15 ppm MB çözeltilerinde absorpsiyon ölçümleri alınıp Şekil 3.2.(a)da 3 ppm MB çözeltisi için ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.2.(b) Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan MB'nin standart kalibrasyon eğrisi

Çalışmalarımız sırasında kıyaslama yapabilmek amacıyla bu işlem gerçekleştirilmiş olup farklı konsantrasyonlarda metilen mavisinin 664 nm'de UV-Vis spektroskopisinde absorpsiyon ölçümleri yapılarak MB hangi konsantrasyon aralığında çalışmamız gerektiğini belirledik Şekil 3.2'deki sonuçlara göre 10,0 ppm'lik metilen mavisi konsantrasyonu ile çalışmamıza devam ettik.

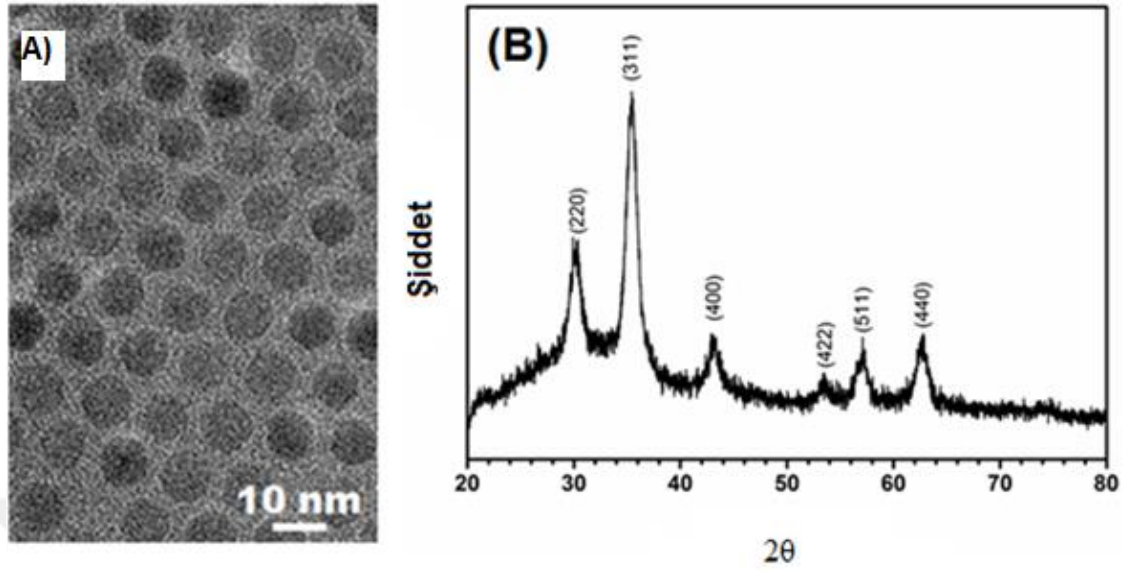
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozitleri sentezlenerek karakterizasyonu yapılmıştır. Sonrasında $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompoziti kullanılarak organik kirletici olan metilen mavisinin (MB) UV ışık altında giderimine MB konsantrasyon, nanokompozit konsantrasyonu, inorganik tuz, ışık kaynağının enerjisi ve ortam pH parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

4.1. Fe_3O_4 Nanopartikül Karakterizasyonu

Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartikülünün karakterizasyonu için TEM ve XRD ölçümleri yapıldı. Şekil 4.1.(a)'ya göre, Fe_3O_4 nanopartikülü için TEM görüntüsüne göre nanopartiküllerin boyutlarının ortalama 8 nm olduğu ve her bir taneciğin eşit ve homojen dağıldığı gözlenmiştir. Ayrıca morfolojik yapısında herhangi bir bozukluk görülmemiş tek düze parçacıklı bir yapının varlığı gözlemlenmiştir.

Fe_3O_4 için XRD spektrumundan Fe_3O_4 yapısının sentezlendiği belirlendi. Şekil 4.1.(b)'ye göre XRD deseni $2\theta = 30,2^\circ; 35,6^\circ; 43,3^\circ; 53,7^\circ; 57,3^\circ$ ve $62,8^\circ$ 'ye karşılık gelen (220), (311), (400), Manyetit kübik spinel yapısının (422), (511) ve (440) kristal düzlemleridir (peik-see *et al.* 2014). Tahmini Fe_3O_4 nanopartiküllerinin kafes kenarlı veya saçak değerleri 2,533 Å ve 1,643 Å'dur. Sırasıyla (311) düzleminde bulunur (peik-see *et al.* 2014). Literatürde yer alan JCPDS card No. 22-1086 ile bizim aldığımız XRD analiz sonucunun birbirine uygun olduğu görülmüştür.

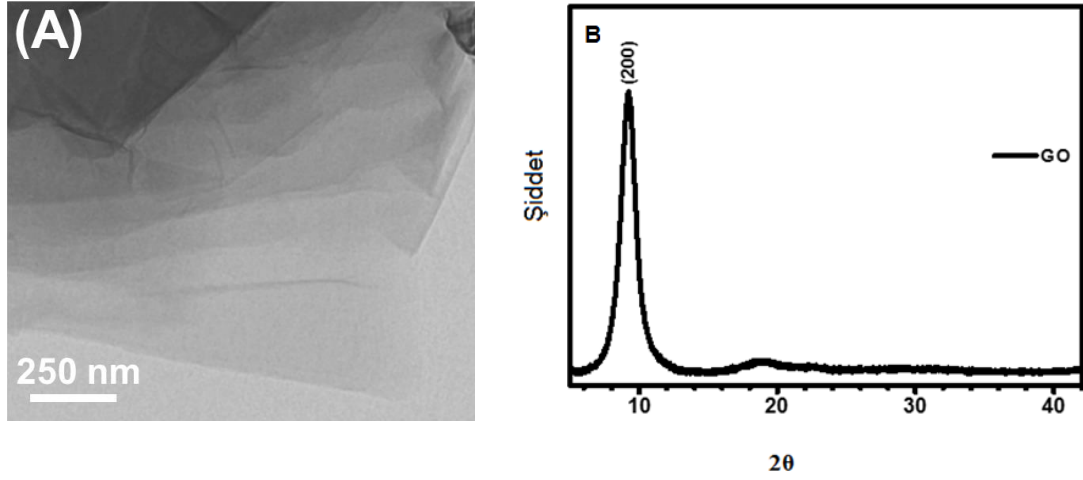


Şekil 4.1. (A) Fe₃O₄ Nanopartiküllerinin TEM Görüntüsü (B) XRD Verisi

4.2. Grafen Oksit Karakterizasyonu

Hazırlanan GO karakterizasyonu TEM, XRD teknikleri kullanılarak tanımlandı. Şekil 4.2(a)'da GO için TEM görüntüsü verilmiş olup grafen oksit yapısı ince kıvrımlı ve şeffaf olduğu görülmüştür.

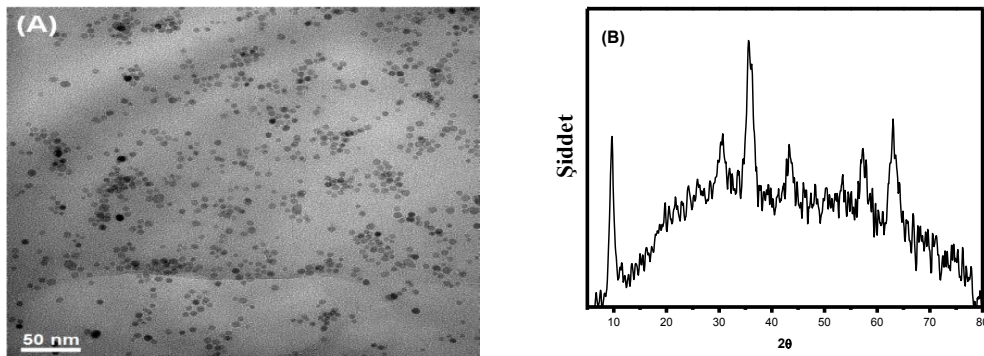
Şekil 4.2(b)'de tipik (200) yönelimine ait 9,2°'deki XRD piki, bir GO karakterizasyonudur. Literatürde yer alan JCPDS card No. 22-1086 ile bizim aldığımız XRD analiz sonucunun birbirine uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. (a) GO TEM görüntüsü (b) GO XRD görüntüsü

4.3. Fe₃O₄/GO Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Hazırlanan Fe₃O₄/GO nanopartikülleri TEM, XRD ve VSM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 4.3.(a)'da Fe₃O₄/GO nanokompozitinin TEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.3.(a)'da görüldüğü gibi Fe₃O₄ nanopartikülleri GO tabakasına tam olarak tutunmuş ve Fe₃O₄ homojen partikül büyüklüğü ve morfolojisi bozulmadan GO yapısına yerleşmiştir.

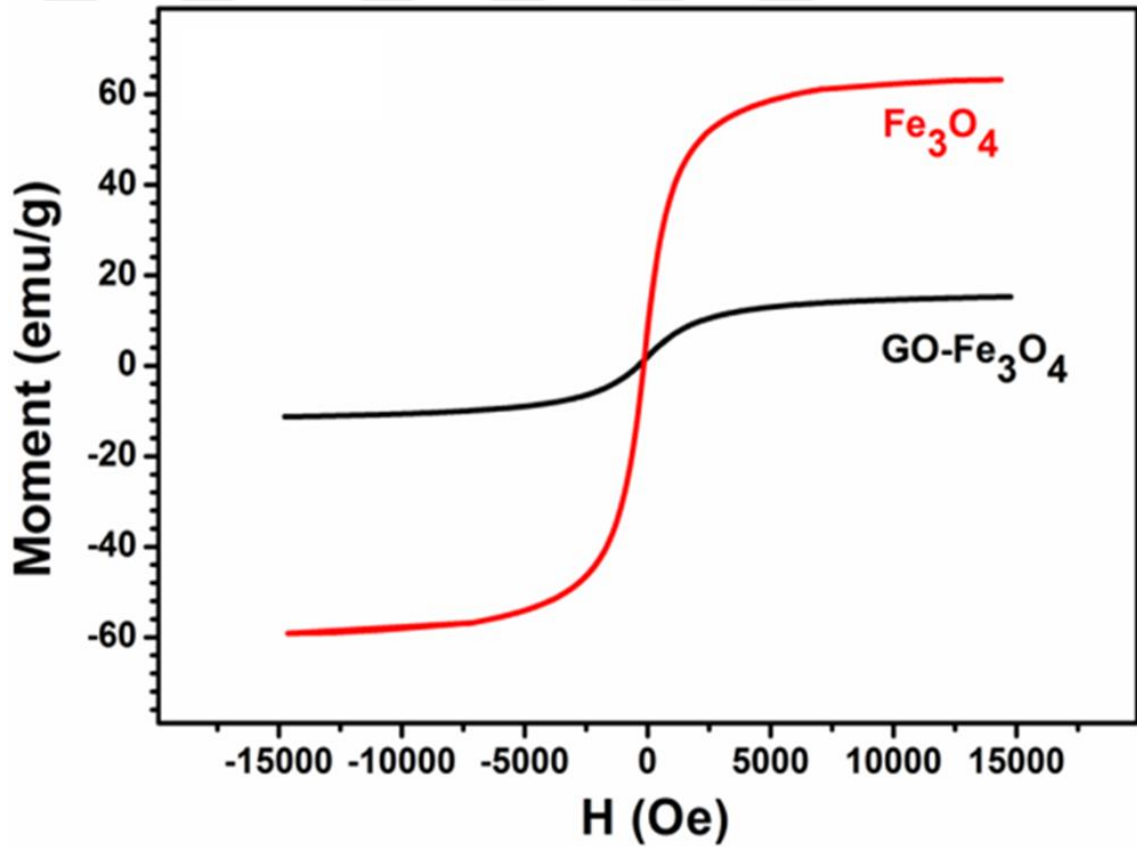


Şekil 4.3 (a) Fe₃O₄/GO'e ait TEM görüntüsü, (b) XRD sonucu

Şekil 4.3(b)'de kompozit için alınan XRD spektrumları Fe₃O₄'ün GO'ye başarılı tutunduğunu gösteriyor. XRD deseninde Fe₃O₄'e ait $2\theta = 30,2^\circ; 35,6^\circ; 43,3^\circ; 53,7^\circ; 57,3^\circ$ ve $62,8^\circ$ 'ye karşılık gelen (220), (311), (400), magnetit kübik spinel yapısının

(422), (511) ve (440) kristal düzlemleri görülmüştür. Ayrıca grafen oksite ait pik gözlemlenmiş olup tüm bu veriler kompozit sentezimizin başarılı olduğunu kanıtlar.

Şekil 4.4.a'da saf Fe_3O_4 'in Şekil 4.4.b'de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompoziti için VSM değerleri alındı. S benzeri histeresiz eğrisi gösterdiği görülmüştür. VSM ölçümleri sonucu süper paramanyetizma sergiledikleri görülmüştür. Doymuş manyetizasyon değeri bozulmamış Fe_3O_4 nanopartiküller için 58,70 emu/g'dir (peik-see *et al.* 2014). Saf olan Fe_3O_4 'deki mıknatıslanma değeri $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 'den daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu GO varlığından kaynaklanabilir.

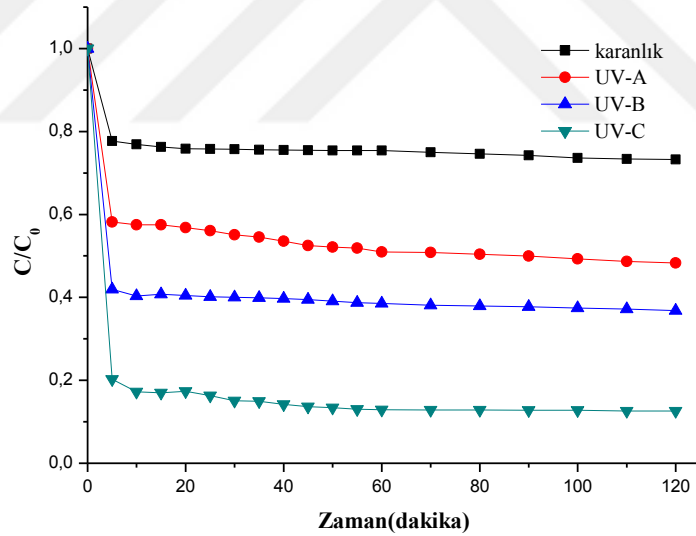


Şekil 4.4. a) Saf Fe_3O_4 VSM görüntüsü b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozit için VSM görüntüsü

4.4. Fotokatalitik Giderime UV Işık Etkisi

MB ortamdan giderimi üzerine UV ışığın enerjisinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla

UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (200-280 nm) olmak üzere üç farklı UV ışık kaynağı kullanılmıştır. 40 mg/L GO/Fe₃O₄ nanokompoziti üzerine 5 ml su ilave edilip 10 dakika süreyle dispers edilmiştir. Bu işlem bittikten sonra karışım 500 ml balona alınıp üzerine hazırlanan MB stok çözeltiden bir miktar eklenerek 10,0 ppm konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu karışım fotokatalitik reaktöre alınıp adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak için üç dakika ışıksız olarak karıştırıldı. Ardından bir başlangıç numunesi alındı ve UV-A ışığı altında her 10 dakikada bir olmak üzere 2 saat boyunca numune alınarak, 5800 rpm’de 20 dakika santrifüj edildikten sonra 600 nm’de absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Aynı işlemler ile hazırlanan MB karışımlarının UV-B ve UV-C ışığı altında da gerçekleştirildi. Alınan numuneler 15 dakika 8500 rpm santirüj edildi ve absorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Metilen mavisinin a) ışıksız b) UV-A, c) UV-B, d) UV-C ışığı altında fotokatalitik gideriminden sonra alınan absorpsiyon spektrumu

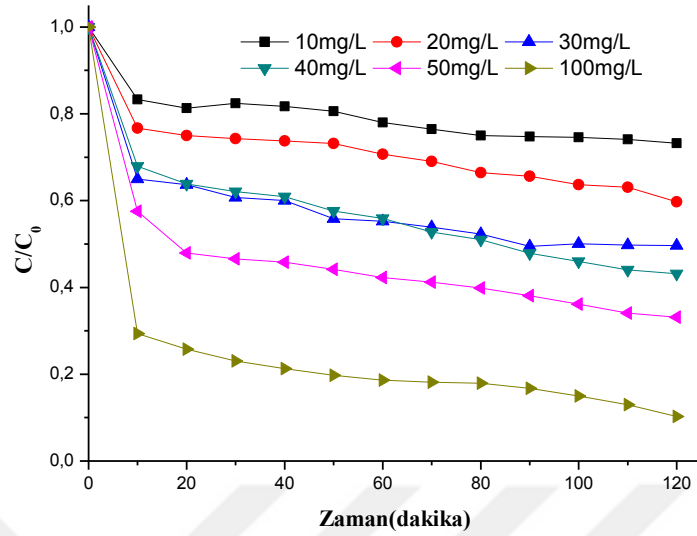
Bu grafikte C_0 , MB'nin başlangıç konsantrasyonunu ifade ederken C , herhangi bir andaki MB konsantrasyonunu ifade etmektedir. Şekil 4.5'da UV-A, UV-B, UV-C ışıklarının etkisiyle MB giderimi verilmiştir. Şekildeki UV-C ışık enerjisi, kullandığımız diğer ışıklara göre daha yüksek enerjili olup giderimin en çok gerçekleştiği duruma karşılık gelmektedir. Dalga boyu artıkça enerjinin azaldığı bilinmektedir. Işık enerjisi arttıkça

fotokatalitik parçalanmanın arttığı görülmüştür. Şekil 4.5 de’de görüldüğü üzere kısa dalga boyunda olan ışığın fotokatalitik aktivite yönünden diğerlerinden daha etkindir. Bunun nedeni hazırladığımız çözelti ortamında kısa dalga boyundaki ışık daha çok absorplanmasıdır. Dolayısıyla fotokatalitik parçalanma kısa dalga boyunda daha çok gerçekleşir. UV-C ışığında fotonun enerjisi yüksek olduğu için çok sayıda elektron boşluk çifti oluştuğu ve bu sayede radikal oluşumunun arttığı, sonuçta fotokatalitik degradasyonun arttığı gözlenmiştir (Kahatae *et al.* 2015)

Fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine farklı proseslerin etkisinin incelendiği bir çalışmada (Wei and Wan 1991) UV ışını olmadan fenol derişiminde bir değışiklik olmadığı ve ışın şiddetinin artmasıyla fenol gideriminin arttığı belirlenmiştir. Sadece UV kullanılarak yapılan bozulmalar nitrat ile zenginleştirilerek bozunma hızı arttırılmıştır. 222 nm ve 254 nm’de ışınlanma ile yapılan bozunma deneyleri karşılaştırıldığında nitrat iyonunun kısa dalga boyunda daha çok UV ışığı absorpladığından bozunmasının daha etkili olduğu görülmüştür (Sørensen and Frimmel 1997).

4.5. Fotokatalitik Giderimine Fe₃O₄/GO Nanokompozit Konsantrasyonunun Etkisi

Farklı konstrasyonlarda Fe₃O₄/GO nanokompoziti kullanılarak, MB fotokatalitik degradasyonuna nanokompozit konstrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 0, 10, 20, 40, 50 ve 100 mg/L’lik 5’er ml GO/Fe₃O₄ nanokompozitleri hazırlanmıştır. Her bir nanokompozit karışımına 10 ml MB stok çözeltisinden eklenerek saf suyla 500 ml’ye seyreltilen numuneler fotokatalitik reaktöre alınıp üç dakika ışısız olarak karıştırıldıktan sonra başlangıç numuneleri alınmıştır. Bu numuneler UV-C ışığı altında on dakikada bir olmak üzere iki saat boyunca numune alınarak 5800 rpm’de 20 dakika santrifüj edildikten sonra numunelerin absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.6’da farklı konsantrasyonlarda alınan Fe₃O₄/GO nanokompozitleri ile MB’nin fotokatalitik degradasyonu sonucunda elde edilen absorpsiyon değeri grafik olarak verilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlarda alınan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozitleri ile MB'nin fotokatalitik giderimi

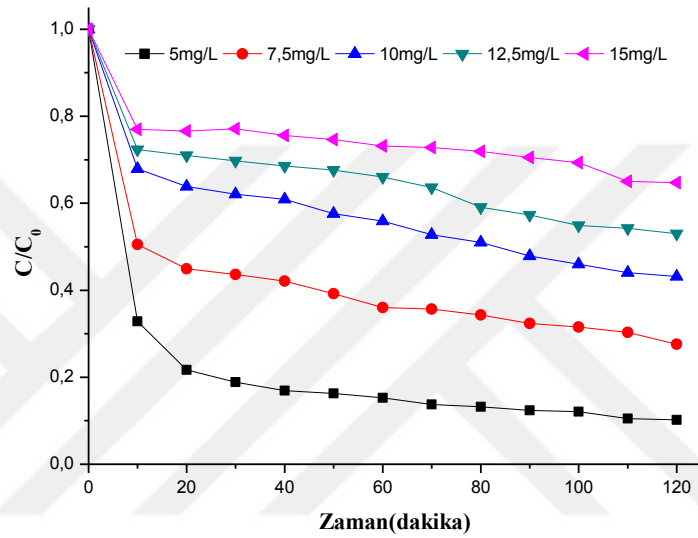
Şekil 4.6 incelendiğinde iki saatlik ışınlandırma süresi sonunda kompozit miktarı 10 mg/L olduğunda %22, 20 mg/L olduğunda %40, 40 mg/L olduğunda %60, 50 mg/L olduğunda %65, 100 mg/L olduğunda %90 oranında MB giderimi gerçekleştiği görülmüştür. Çalışmamız esnasında $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozit konsantrasyonunu artırdıkça kirlenici molekülü başına düşen temizleyici miktarını artırmış oluyoruz. Bu yüzden fotokatalitik giderimin artan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ konsantrasyonuyla arttığı gözlemlendi.

Fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine yapılan bir çalışmada, TiO_2 olmadan fenolün fotokatalitik bozunmasının gerçekleşmediğini, katalizör miktarının artmasıyla giderilen fenol miktarının da arttığını belirtmişlerdir (Wei and Wan 1992).

4.6. Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Fotokatalitik Giderime Etkisi

40 mg/L $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ ile farklı konsantrasyonlarda MB çözeltiler hazırlanıp her biri çözelti için fotokatalitik deneyler yapılarak boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyona etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 5; 7,5; 10; 12,5; 15 ppm gibi farklı konsantrasyonlarda MB ve 40 mg/L; 5 mL $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompoziti ile hazırlanan 500 ml'lik karışımlar fotokatalitik reaktöre alınıp üç dakika ışıksız olarak karıştırıldıktan

sonra başlangıç numuneleri alınmıştır. Bu numuneler UV-C ışığı altında on dakikada bir olmak üzere iki saat boyunca numune alınarak 5800 rpm’de 20 dakika santrifüj edildikten sonra numunelerin absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.7’de 40 mg/L $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozitleri ile farklı konsantrasyonlarda alınan MB fotokatalitik degradasyonu sonucunda elde edilen absorpsiyon değerleri grafik olarak verilmiştir.



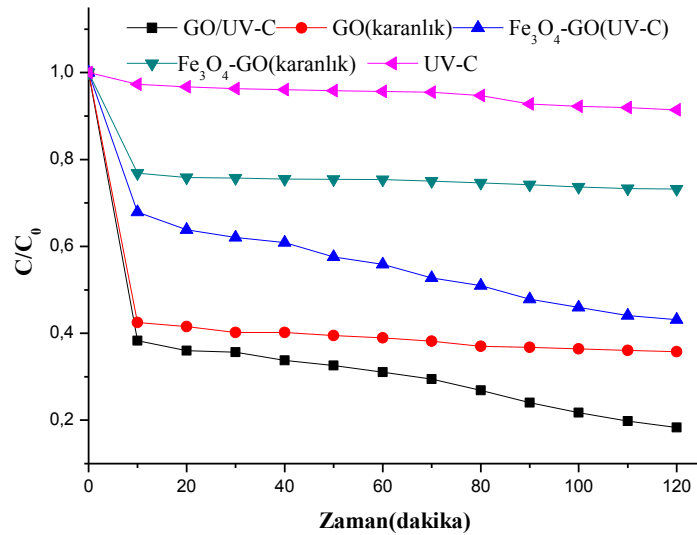
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlarda MB'nin fotokatalitik giderime etkisi

Şekil 4.7 incelendiğinde iki saatlik ışınlandırma süresinin sonunda MB miktarı 5 mg/L olduğunda %80, 7,5 mg/L olduğunda %70, 10 mg/L olduğunda %55, 12,5 mg/L olduğunda %44, 15 mg/L olduğunda %35 oranında MB giderimi olduğu görülmüştür. Burada UV ışını katalizörden daha fazla boya molekülleri tarafından absorplandığı için artan boya konsantrasyonu ile fotokatalitik aktivasyonun azaldığı görüldü. Azalan metilen mavisi konsantrasyonu ile fotokatalitik giderim de görülen artışın nedeni boya konsantrasyonu azaldıkça boya molekülü başına düşen foton miktarı ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozit miktarı arttığı için fotokatalitik giderim artmaktadır. Ayrıca boyar madde derişimi artıkça çözeltideki boyar madde molekülü arttığı için $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokonpozitine daha az ışık ulaşmakta, hidroksil radikali daha az oluşmakta ve sonuçta fotokatalitik giderim de azalma gerçekleşmektedir. Bir diğer neden ise artan boya molekülü katalizör yüzeyindeki aktif noktaları kapatarak hidroksil radikali üretimini azaltarak fotokatalitik giderimi azaltmaktadır.

Heredia *et al.* tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada çalışmada p- hidroksibenzoik asidin hem UV hem de UV/TiO₂ varlığında bozundurulmasını incelemiştir. UV ışığın dalga boyu 185-436 nm'dir. UV/TiO₂ varlığında yapılan çalışmalarda parçalanma hızının yalnızca UV kullanılan çalışmalardaki parçalanma hızına göre %220-%435 oranında fazla olduğu görülmüştür. 2,5; 5; 10; 25 ve 50 ppm konsantrasyonlarda parçalanma deneyleri gerçekleştirilmiş ve düşük konsantrasyonda daha hızlı parçalanma olduğu belirtilmiştir. P-hidroksibenzoik asidin konsantrasyonunun azalttıkça molekül başına düşen foton miktarı artarak parçalanmanın daha fazla olduğu belirtilmiştir.

4.7. Farklı Proseslerin Karşılaştırılması

Bu çalışmada farklı özellikteki prosesler üzerine çalışılıp karşılaştırılması yapılarak MB giderimine kompozit etkisi ışık etkisi araştırılmış çalışmamız esnasında akla gelen MB'nun fotokatalitik parçalanma yanında ne kadarının adsorbe olduğu sorularına yanıt aranmış ve aşağıdaki veriler elde edilmiştir. Bu amaçla GO(UV-C), GO(ışıksız), Fe₃O₄/GO(UV-C), Fe₃O₄/GO (ışıksız) ve UV-C ölçümleri ayrı ayrı yapıldı.



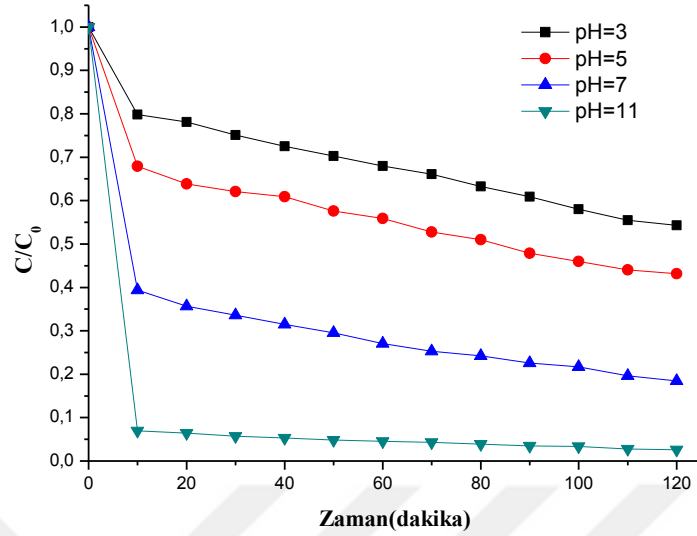
Şekil 4.8. Farklı proseslerin karşılaştırılması

Şekil 4.8 incelendiğinde yalnız UV-C ışığı kullanılarak MB gideriminin yaklaşık %10 olduğu, GO/Magnetit(adsorpsiyon) çalışmasında MB gideriminin yaklaşık %25 olduğu, GO/Magnetit(UV-C) çalışmasında MB gideriminin yaklaşık %45 olduğu, GO/Adsorpsiyon çalışmasında giderimin yaklaşık %55 olduğu ve GO/UV-C çalışmasında MB gideriminin yaklaşık %80 olduğu görülmüştür.

Bu veriler ışığında Katalizör kullanılmadan UV ışığıyla MB gideriminin yok denecek kadar az olduğu ve görülmüştür. Ayrıca elde ettiğimiz verilerden çalışmamızda MB bir kısmının fotokatalitik olarak giderildiği bir kısmının ise kullanmış olduğumuz GO malzemenin özelliklerinden dolayı adsorplandığı görülmüştür.

4.7.8. Metilen mavisinin fotokatalitik giderimine pH etkisi

MB fotokatalitik giderimine pH'nın etkisi incelenmiştir. 10 ppm MB ve 40 mg/L $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompoziti kullanarak hazırlanan karışım değeri pH=5 olarak ölçülmüştür. Daha sonra pH metre kontrolü ile ortamın pH'sı 3, 7 ve 11 olarak 0.01 M HCl ve NaOH çözeltileriyle ayarlandıktan sonra karışım fotokatalitik reaktöre alınıp üç dakika ışıksız olarak karıştırılmış ve başlangıç numuneleri alınmıştır. Ardından UV-C ışığı altında on dakikada bir olmak üzere iki saat boyunca numune alınarak 5800 rpm'de 20 dakika santrifüj edildikten sonra numunelerin absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.8'de farklı pH değerlerinde 40 mg/L $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozitleri ile 10 ppm MB fotokatalitik degradasyonu sonucunda elde edilen absorpsiyon grafikleri verilmiştir.



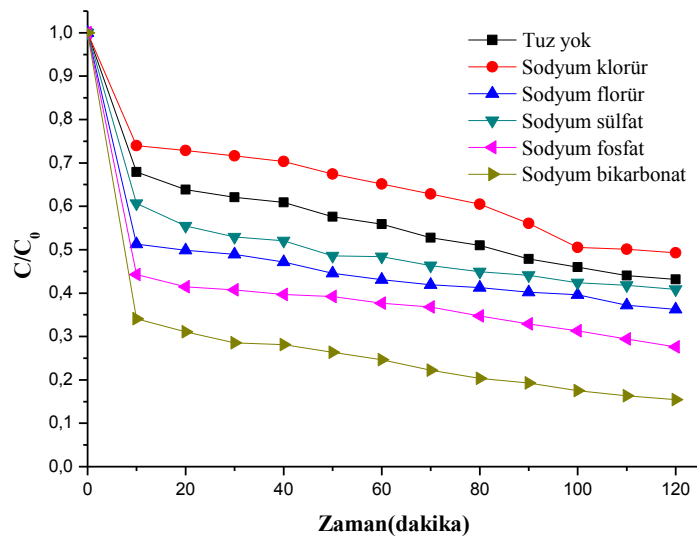
Şekil 4.9. Farklı pH değerlerinin MB'nin fotokatalitik giderime etkisi

Şekil 4.9. incelendiğinde iki saatlik ışınlandırma süresinin sonunda pH=3 olan çözeltide %43, pH=5 olan çözeltide %50, pH=7 olan çözeltide %80, pH=11 olan çözeltide %100'e yakın MB giderimi olduğu görülmüştür. Artan bu pH değerleriyle MB fotokatalitik gideriminde artışın nedeni fotokatalitik reaksiyonlarda çözeltinin pH değeri fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletkenin (bu çalışma için Fe_3O_4) yüzeyinin elektrostatik yükünü etkileyebilir. Çünkü fotokatalitik giderim tepkimesi katalizörün yüzeyinde gerçekleşmekte ve hidroksil radikallerinin üretiminde önemli rol oynamaktadır (Gupta *et al.* 2007; Kaur and Singh 2007). Bu yüzden pH, fotokatalizör yüzey yük yoğunluğunu ve dolayısı ile fotokatalitik oksidasyon verimini belirler. Yukarıdaki şekilde de görüldüğü üzere pH=11'de en verimli giderim olmuştur. Bunun nedenini şöyle açıklayabiliriz; kirletici olarak kullandığımız MB katyonik bir boyar madde olup pozitif yüklüdür. Bu pH'da kullandığımız fotokatalizör ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$) yüzey yükü negatif olduğundan aralarında elektrostatik bir etkileşim olmakta ve fotokatalitik giderim artmaktadır. Bu durum kullandığımız kirleticinin yükü ve kullanılan temizleyicinin yüzey yükünün zıt olmasıyla ilgilidir. İşte bu zıtlığın yakalandığı pH fotokatalitik olarak giderimin en yüksek olduğu pH'dır. Bu pH kullanılan boyar maddenin özelliğine göre değişir. Sonuç olarak çalışmamızda düşük pH da katalizör yüzeyine emilen H^+ iyonları yüzeydeki hidroksil radikali oluşumunu etkiler buda fotokatalitik aktiviteyi etkiler (Karaca *et al.* 2016). Kuşvuran ve ark.'nın 2005 yılında yaptığı bir çalışmada ise pH değişiminin reaktif

Black5 (RB5)'in fotokatalitik degradasyonu üzerine etkisini incelemiştirlerdir. Bu amaçla pH =3, pH=5, pH=7 ve pH=9'da çalışılmıştır. Işın kaynağı olarak 254 nm (UVP-CPQ-7871) kullanılmıştır. RB5'in konsantrasyonu 40 mg/L olarak çalışılmıştır. pH=3'de RB5'in tamamının ilk 20 dakikada bozunduğu belirtilmiştir (Kuşvuran vd 2005).

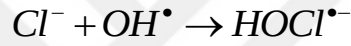
4.9. Metilen Mavisinin Fotokatalitik Giderimine İnorganik Tuz Etkisi

10 ppm MB ve 40 mg/L $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompoziti kullanarak hazırlanan karışıma 50'şer mg farklı inorganik tuzlar (sodyum florür (NaF), sodyum klorür (NaCl), sodyum bifosfat (NaHPO_4), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4)) eklenerek MB fotokatalitik degradasyonuna etkisi incelenmiştir. Tuz ilave edilen karışım fotokatalitik reaktöre alınıp üç dakika ışısız olarak karıştırıldı ve başlangıç numuneleri alındı. Ardından UV-C ışığının altında on dakikada bir olmak üzere iki saat boyunca numune alınarak 5800 rpm'de 20 dakika santrifüj edildikten sonra numunelerin absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.9'da farklı inorganik tuz varlığında 40 mg/L $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozitleri ile 10 ppm MB'nin fotokatalitik degradasyonu için elde edilen absorpsiyon değerleri grafik olarak verilmiştir.



Şekil 4.10. MB'nin fotokatalitik giderimine inorganik tuz etkisi

Şekil 4.10 incelendiğinde iki saatlik ışınlandırma süresinin sonunda çözelti ortamında sodyum bikorbonat tuzu olduğunda %85, sodyum fosfat tuzu olduğunda %70, sodyum florür tuzu olduğunda %60, sodyum sülfat tuzu olduğunda %58, sodyum klorür tuzu olduğunda %50, oranında MB giderimi olduğu görülmüştür. Normalde atık sular organik ve inorganik türler içerir bunlarda fotokatalitik degradasyonu etkilerler. Burada fotokatalitik degradasyon mekanizmasını belirlemek amacıyla inorganik radikal süpürücüler incelenmiştir. Bu tuzların bazıları nanokompozit yüzeyinde florür iyonlarının tutunmasına neden olur bu iyonların varlığı sinerjistik reaksiyonların gelişimini sınırlar, hidroksil radikali üretimini azaltır ve bu yüzden fotokatalitik giderim de azalır (Kahataee *et al.* 2015).



Klorür iyonlarının etkisiyle yukarıdaki 1. reaksiyon gerçekleşmiştir.



Dihidrojen fosfat anyonları, inorganik radikallere yol açacak şekilde hidroksil radikali ile reaksiyona girer daha düşük reaktiviteye sahip olur ve böylece üretilen radikaller boyar madde giderme işlemine katılmazlar.



Buna ek olarak, sülfat iyonları üretilen hidroksil radikallerini süpürebilir ve boyar madde giderme etkinliğini düşürür. (Kahataee *et al.* 2015)



Bikarbonat iyonlarının varlığında renk giderme etkinliğinde azalma, hidroksil radikallerindeki azalmadan kaynaklanmaktadır (Karaca *et al.* 2016).



5. SONUÇ

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında; geliştirilen sentez reçetesi ile ortalama 8 nm parçacık boyutunda tek düze homojen dağılımlı manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri sentezlendi. Ayrıca modifiye Hummer metodu kullanılarak GO sentezlendi. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin GO üzerine tutunması sağlanarak $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompoziti sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen bu nanokompozitlerin yapısal tanımlanmasında TEM, XRD ve VSM cihazları kullanıldı. Daha sonra sentezi gerçekleştirilen bu nanokompozitler, fotokatalitik degradasyon çalışmalarında kullanıldı. Öncelikle, MB boyar maddesinin $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozitleri varlığında UV ışık etkisiyle giderimi çalışıldı. Bu amaçla UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (200-280 nm) olmak üzere üç farklı UV ışık kaynağı kullanıldı. En etkin giderimin UV-C ışık kaynağında olduğu gözlemlendi. Bu nedenle, çalışmamızda ışık kaynağı olarak UV-C kullanıldı. Sonrasında, farklı konstrasyonlarda $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompoziti kullanılarak MB'nin fotokatalitik degradasyonuna nanokompozit konstrasyonunun etkisi incelendi. Fotokatalitik giderimin artan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompoziti konsantrasyonuyla arttığı gözlemlenmiş ve optimum değer 40 mg/L olarak belirlenmiştir. 40 mg/L konsantrasyona sahip $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ çözeltisi ile 5 ppm, 7,5 ppm, 10 ppm, 12,5 ppm, 15 ppm konstrasyonlarında MB çözeltileri hazırlanıp her bir çözelti için fotokatalitik ölçüm yapıldı ve boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyona etkisi gözlemlendi. En etkin MB gideriminin, 5 ppm MB konsantrasyonunda %80 olduğu belirlendi ve optimum metilen mavisi konsantrasyonu 10 ppm olarak belirlendi. MB fotokatalitik degradasyonuna pH'nın etkisi de incelendi. Ortamın pH'sı 3,5, 7 ve 11 olacak şekilde ayarlandı ve her biri için fotokatalitik ölçümler yapıldı. En yüksek giderimin pH=11'de %100'e yakın olduğu gözlenmiştir. Farklı inorganik tuzların metilen mavisinin fotokatalitik degradasyonuna etkisi de incelendi. Bu amaçla, (sodyumflorür (NaF), sodyumklorür (NaCl), sodyumbifosfat (NaHPO_4), sodyumbikarbonat (NaHCO_3), sodyumsülfat (Na_2SO_4)) tuzları çözelti ortamına eklendi. En yüksek giderimin, sodyumbikarbonat tuzu varlığında %85 oranında olduğu görüldü. Elde edilen deneysel verilerden, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanokompozitinin iyi bir katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akçakoca, E.P., Atav, R., 2013.E.Ü.Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü. Yüksek Lisans Tezi. Bornova İzmir
- Akkaya, G., 2005, Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması,Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93 s.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., 2000. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent, *Water Res.*, 34(3), 927-935.
- Arefi-Oskoui, S., Khataee, A., 2015. Preparation and characterization of ZnO/MMT nanocomposite for photocatalytic ozonation of a disperse dye, 550-557.
- Babel, S. and Kurniawan, T.A., 2003. Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: a Review, *J. Hazard. Mater.*, 97, 219–243.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial Decolorization of Textile-Dye-Containing Effluents: A Review, *Bioresource Technol.*, 58.
- Baser, İ. ve İnancı, M. 1990.Boyarmadde Kimyası., Marmara Üniversitesi Yayınları, I.Baskı, İstanbul, s.217
- Başer, I. and İnancı, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37, 90-187.
- Bidhendi, N., Torabian, A., Ehsani, H., Razmkhah, N.,2007.Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid .Iran j. Environ.Health. Sci. Eng. (4), 29-36.
- Bozdoğan, A., 1984. Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi. Doktora Tezi, İ.T.Ü.,İstanbul.
- Chen, D., RAY, A.K., 1998. Photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ Suspension, *Wat. Res.*,32,3223-3234.
- Cheng, S., TSAI, S.J., LEE, Y.F.,1995. Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures, *Catalysis Today*, Volume 26, Issue 1, 30, Pages87-96.
- Chung, K.T., Stevens, S.E.,1993. Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganisms and Helminths, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12:11, 2121-2132.
- Ckhakraborty, S., Purkait, M.K., DasGupta, S., De, S. and Basu, J.K., 2002.Nanofiltration of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD, *Separat. and Purific. Tech.*, AIP00: 1-11.
- Ckhakraborty, S., Purkait, M.K., DasGupta, S., De, S. and Basu, J.K., 2002. Nanofiltratio of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD, *Separat. And Purific. Tech.*, AIP00: 1-11.
- Crini, G., 2006. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: a Review, *Bioresource Technol.*, 97, 1061–1085.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal (Review). *Biosource technology* , (97), 1061-1085.
- Dabrowski, A., 2001.Adsorption, from Theory to Practice”, *Adv. Colloid Int. Sci.*, 93, 135–224.

- Devipriya S. and Yesodharan S., 2004. "Photocatalytic degradation of pesticide contaminant in water" *Solar energy materials and solar cells* 86/3:309-348
- Devipriya S. and Yesodharan S., 2004. "Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water" *Solar energy materials and solar cells* 86/3:309-348.
- Dogan, E., Yesilada, E., Ozata, L. and Yologlu, S., 2006. Genotoxicity Testing of Four Textile Dyes in Two Crosses of *Drosophila* Using Wing Somatic Mutation and Recombination Test, *Drug Chem. Toxicol.*
- Doménech, J. Peral J., 1988. Removal of toxic cyanide from water by heterogeneous photocatalytic oxidation over ZnO *Solar Energy*, Volume 41, Issue 1, Pages; 55-59.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene.
- Du, H.L., Li, J., Zhang, J., Su, G., Li, X., Zhao, Y., 2011. Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane. *J. Phys. Chem. C*, (115), 23261-23266.
- Eggins, B. R., Palmer, F. L. 2002. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 148, Issues 1-3, 31 May 2002, Pages 137-143.
- Farghali, A.A., Bahgat, M., Roubay, El, W.M.A., Khedr, M.H., 2013. Preparation decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption, (555), 193-200M., R
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewater (Review). *Environment international*, (30), 953-971.
- Gaya, U. I., Abdullah, A. H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* 9, 1, 1-12, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- WONG, Y.X., YU, J., 1999. Laccase-catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes, *Water Research*, 33, 16, 3512-3520.
- Gerdan, G. (2006) Bazı Dikloro-s-Triazin Reaktif Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, s25
- Gupta, G. S., Prasad, G. and Singh, V. N., 1990, Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal, *Water Res.*, 24(1), 45-50.
- Gupta, V.K., Suhas., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal (Review). *Journal of environmental management*, (90), 2312-2342.
- Harada, K., Hisanaga, T., Tanaka, K., 1990. Photocatalytic Degradation Organophosphorous Insecticides In Aqueous Semiconductor Suspensions, *Water Research*, Volume 24, Issue 11, November 1990, Pages 1415-1417.
- Heredia, J.B.D., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A., 2001. Oxidation of p-hidroxi benzoic acid by UV Radiation and by UV/TiO₂ Radiation Comparison and Modelling of Reaction Kinetic, *Journal of Hazardous Materials*, B83, 255-264.
- Hosono, M., Arai, M., Yamamoto, I., Shimizu, K. and Sugiyama, M., 1993 Decoloration and Degradation of Azo Dye in Aqueous Solution of Super Saturated with Oxygen by Irradiation of High-Energy Electron Beams, *Appl. Radiat. Isotopes*, 44, 1199-1203.

- Hustert, K., Moza, N., 1997. Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituents, *Chemosphere*, Volume 35, Issues 1-2, Pages:33-37.
- Karaca, M., Kıranşan, M., Karaca, S., Khataee, A., Karimi, A., 2016. Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite. *Journal of ultrasonics sonochemistry*, 1 -135 .
- Katsnelson, M.I., 2007 .Graphene :carbon in two dimensions. *Materials today*, 10 (1-2), 20-27
- Kerkez, Ö., Bayazıt, Ş.S., 2014. Magnetite decorated multi-walled carbon nanotubes for removal of toxic dyes from aqueous solutions. *J. Nanopart.res*, (16), 2431.
- Khataee, A., Kıranşan, M., Karaca, S., Arefi -Oskouı, S.A., 2016. Preparation and characterization of ZnO/MMT nanocomposite for photocatalytic ozonation of a disperse dye. *Turkish journal of chemistry*, 522-556.
- Konyar, M., 2011. ZnO/TiO₂ konpozit yapısının şerit döküm yöntemiyle üretilmesi ve fotokatalitik verimliliğin incelenmesi. Yüksek Lisans Bitirme Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik fakültesi, Gebze.
- Kurbanova, R., Mirzalıoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı, Konya.
- Kusvuran, E., Samıl, A., Atanur, O. M., Erbatur, O., 2005. Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV, *Applied Catalysis B:Environmental* 58 (2005) 211–216.
- Lin, S.H. and Lin, C.M., 1993, Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation, *Water Res.* 27, 1743-1748.
- Lin, Y., GUPTA, G., BAKER, J., 1996. Photodegradation of Aroclor 1254 using diethylamine and simulated sunlight, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 45, Issues 2-3, February 1996, Pages 259-264.
- Liu, S., Sun, H., Liu, S., Wang, S., 2012. Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. *Chemical engineering journal*.
- Lopez, C., Mielgo, I., Moreira, M.T., Feijoo, G. and Lema J.M., 2002. Enzymatic Membrane Reactors for Biodegradation of Recalcitrant Compounds. Application to Dye Decolourisation, *J. Biotechnol.*, 99, 249-257.
- Maria Styli, Dimitris I. Kondarides ve Xenophon E. Verykios, "Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ (2003)
- Marye Anne Fox ve Maria T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews* 93, 1, 341-57, DOI: 10.1021/cr00017a016, (1993).
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother, E., 2006, Biosorption of Dyes Using Dead Macro Fungi: Effect of Dye Structure, Ionic Strength and pH, *Bioresource Technol.*, 97, 512–521.
- Mehos, M.S., Turchi, C.S., 1993. Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater, *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199.
- Meral, K., Metin, Ö., 2013. Graphene oxide-magnetite nanocomposites as efficient and magnetically separable adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution. *Turk.J.Chem*, (38), 775-782.
- Miller, J.S., Olejnik, D., 2001. Photolysis of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, *Wat. Res.*, 35, 233-243.

- Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi ve Detlef W. Bahnemann, 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chemical Reviews 95, 1, 69-96, DOI: 10.1021/cr00033a004,.
- Misra, G. and Tripathy, M., 1993, A Critical Review of the Treatments for Decolourization of Textile Effluent, Colourage, 40, 35-38.
- Nahen, M., 1997. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: reductive and oxidative pathways Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 110, Issue 2, Pages 191-199.
- Nano, G.V. and Strathmann, T.J., 2006. Ferrous Iron Sorption by Hydrous Metal Oxides. Journal of Colloid and Interface Science. 297, 443-454.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R., 2000. Physical Removal of Textile Dyes from Effluents and Solid-State Fermentation of Dye- Adsorbed Agricultural Residues, Bioresource Technol., 72, 219-226.
- Noselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically Thin carbon films. Science, 306.
- Nuguyan-Phan, T.D., Phan, V.H., Shin, E.W., Pham, H.D., Kim, S., Chung, J., Kim, S., Chung, J.S., Kim, E.J., Hur, S.H., 2011. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. Chemical Engineering Journal. 227-232.
- Ömeroğlu, Ç., 2007. Reaktif mavisi boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi.
- Özcan, Y., 1978, Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, *İstanbul Üniv.* Yayın No:2557, s.311-335.
- Özcan, Y., 1984. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Sayı 3176, No:60, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Pak, D., Chang, W., 1999. Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation. Water Sci. Technol. 40, 115, 121.
- Pal, S., Patra, A.S., Ghorai, S., Sarkar, A.K., Mahato, V., Sarkar, S., Singh, R.P., 2015. Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silice nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes. Bioresource Technology, (191), 291-299.
- Papic, S., Koprivanac, N. and Metes, A., 2000. Optimizing Polymer Induced Flocculation Process to Remove the Active Dyes from Wastewater, Environ. Technol., 97-105.
- Peik-See, T., Pandikumar, A., Ngee, L.H., Ming, H.N., Hua, C.C., 2014. Magnetically Separable Reduced Graphene Oxide/Iron Oxide Nanocomposite Materials for Environmental Remediation. Catalysis Science and Technology, 11-13
- Pelizzetti, E., Pramuro, E., MINERO, C., 1990. Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems", Waste Management, 10, 65- 71, Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S., "Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation", Water Res., 22, 663-668, 1988.
- Peralto-Zamora, P., Kunz, A., Gomez de Morales, S., Pelegrini, R., Capos M.P., Reyes, J. and Duran, N., 1999. Degradation of Reactive Dyes I. A Comparative Study of Ozonation, Enzymatic and Photochemical Processes, Chemosphere, 38, 835-852.

- Raghavacharya, C.,1997. Colour removal from industrial effluents - a comparative review of available technologies, *Chem. Eng. World* 32, 53-54.
- Ramakrishna, K.R. and Viraraghavan, T., 1997, Dye Removal Using Low Cost Adsorbents, *Water Sci. Technol.*, 36, 189–196.
- Ren, L. L., Huang, S., Fan, W., Liu, T. X.,2011. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 1132-1138.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2001, Studies on the Production of Enzymes by White-Rot Fungi for the Decolourisation of Textile Dyes, *Enzyme Microb. Tech.*, 29, 575–579.
- Robinson, T., McMullan, G., Morchat, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, (77), 247-255.
- Robinson, T., McMullan, G., Morchat, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, (77), 247-255.
- RYS, P. and Zollinger, H., 1972. *Fundamentals of The Chemistry and Application of Dyes*, Willey, London, 3-21, 160-183, 83.
- Sakthivel S., 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye:comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 77, Issue 1, 30 April 2003, Pages 65-82.
- See, T.P., Pandikumar, A., Ngee, L.H., Ming, H.N.,Hua, C.C.,2014. magnetically separable reduced graphene oxide/iron oxide Nanocomposite materials for environmental remediation. *Catalysis science technology*,1-20.
- Seventekin, N., Boyar Madde Kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova, (1998). Shreve, R.N. and Brink, J.A., 1977. *Chemical Process Industries*, McGraw-Hill Book Company, 867s
- Shi, B., Li, G., Wong, D., Feng, C., Tang, H., 2007. Removal of direct dyes by coagulation the performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of hazardous materials*, (143), 567-574
- Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M., 1997. *Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes Pigments*, 37, 335-356.
- Sörensen, M., Frimmel, F. H., 1997. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: Influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4- sulfonate and 4,4'-diaminostilbene -2,2'-disulfonate, *Water Research*, Volume 31, Issue 11, November 1997, Pages 2885-2891.
- Spadaro, J.T. and Renganathan, V. , 1994. Peroxidase-Catalyzed Oxidation of AzoDyes: Mechanism of Disperse Yellow 3 Degradation, *Arch. Biochem. Biophys.*, 312(1), 301-307.
- Şinoforoğlu, M., 2014. Grafen oksit /Pyronin Y kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Taner, T., 2007. Katyonik alkitrimetilamonyum bromür surfaktantlar ile Cr reaktif orange 16 etkileşimi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tasmakıran, A.F., 2010. Ziraî yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kimya mühendisliği anabilim dalı, Konya.

- Torniqinen, K., 1997. Structure Elucidation of a Photodegradation Product of Ciprofloxacin, *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15, 887-894.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack, *J. Catalysis*, 122, 178-192.
- Wang, X., Bai, H., Shi, G., 2011. Size fractionation of graphene oxide sheets by phassisted Selective sedimentation. *Journal of the american chemical society*, 133, 6338-6342.
- Wei T., Wan C., 1992. Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 69, Issue 2, December 1992, Pages: 241-249.
- Wong, Y., Yu, J., (1999). Laccase-catalysed decolorization of synthetic dyes. *Water Research*, vol. 33, no. 16, p. 3512-3520.
- Wu, X., Li, X., Song, Z., Heer, W.A., 2007. Weak antilocalization in epitaxial graphene: evidence for chiral electrons. *Phys. Rev. Lett.* 98, 136801.
- Xie, G., Xi, P., Liu, H., Chen, F., Huang, L., Shi, Y., Hou, F., Zeng, Z., Shao, C., Weng, j., 2012. A facile chemical method to produce süperparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* (22), 1033.
- Xie, J., Lian, Y., Hao, Y., Li, P., 2014. Synthesis of α -Fe₂O₃/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-vis light irradiation. *Science direct, China*.
- Xu, Y. and Lebrun, R.E., 1999, Treatment of Textile Dye Plant Effluent by Nanofiltration Membrane, *Separ. Sci. Technol.* 34, 2501-2519.
- Xu, Y., Zhao, L., Bai, H., Hong, W., Li, C., 2009. Chemically converted graphene induced molecular flattening of 5,10,15,20-tetrakis (1-methyl-4-pyridinio)porphyrin and its application for optical detection of cadmium (II) ions. *Journal of the american chemical society*, 131, 13490-13497.
- Yao, Y.R., Huang, W.Z., Zhou, H., Yin, H.Y., Zheng, Y.F., Song, X.C., 2014. A novel Fe₃O₄@SiO₂@BiOBr photocatalyst with highly active visible light photocatalytic properties. *Materials chemistry and physics*.
- Yılmaz, N., 2007. Doğal kil minerali bentonit ile boyarmaddelerin adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Yoo, E.S., Libra, J., Wiesmann, U., 2000. Reduction of Azo Dyes by *Desulfovibrio Desulfuricans*, *Water Science and Technology*, 41, 12, 15-22.
- Young, L. and Yu, J., 1997, Ligninase-Catalysed Decolorization of Synthetic Dyes, *Water Res.*, 31(5), 1187-1193.
- Zaaba, N.I., Foo, K.L., Hashim, U., Tan, S.J., Liu, W.W., Voon, C.H., 2017. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Science direct*, 470-472.
- Zollinger, H., 1991., *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany, 496 s.

ÖZGEÇMİŞ

Tuba Ezgi GÜNEY, 1991 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini doğduğu şehirde tamamladı. 2009 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi’nde eğitimine başladı. 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl Fizikokimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.

EĞİTİM

- 2014 Atatürk Üniversitesi Fizikokimya (Yüksek Lisans)
- 2009 - 2014 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Lisans)
- 2004- 2008 Erzurum Lisesi
- 1997 – 2004 Sabancı ilköğretim okulu