

**BİSFENOL A’NIN GRAFEN OKSİT VE GRAFİTİK
KARBONNİTRÜR KOMPOZİT FOTOKATALİZÖRLERİ İLE
OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EZGİ YAKAR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
HAZİRAN-2020**

**BİSFENOL A’NIN GRAFEN OKSİT VE GRAFİTİK
KARBONNİTRÜR KOMPOZİT FOTOKATALİZÖRLERİ İLE
OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EZGİ YAKAR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**Danışman
PROF. DR. BELGİN GÖZMEN SÖNMEZ**

**MERSİN
HAZİRAN-2020**

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

26/06/2020

İmza / Signature

Ezgi YAKAR

ÖZET

BİSFENOL A'NIN GRAFEN OKSİT VE GRAFİTİK KARBONNİTRÜR KOMPOZİT FOTOKATALİZÖRLERİ İLE OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, çevresel sularda tespit edilen damacana, biberon, oyuncak, vb. gibi çok sayıda plastik yapının üretiminde kullanılan endokrin yıkıcı Bisfenol A bileşiğinin fotokatalitik, sonokatalitik ve kombine sono-fotokatalitik oksidasyonu gerçekleştirildi. Sono-fotokatalitik oksidasyon sisteminde kullanılmak üzere CoFe_2O_4 , GO-TiO_2 , $\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ ve $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ heterojen katalizörler farklı yöntemlerle sentezlenerek, FT-IR, SEM-EDS XRD analizleri ile karakterizasyonları gerçekleştirildi. Ultrasonik sistem (US), UV-vis ışın kaynağı, oksidan ve katalizörlerin tek başına BPA gideriminde etkili olmadığı ancak sono-fotokatalitik oksidasyonun (US/UV/Oksidan/Katalizör) BPA bozunma ve mineralizasyonunda etkili bir yöntem olduğu belirlendi. Oksidan olarak hidrojenperoksit ve persülfatın (PS) etkisi incelendiğinde, hidrojenperoksit oksidanının düşük BPA derişimlerinde etkili olduğu, persülfatın ise yüksek BPA derişimlerinde de etki gösterdiği belirlendi ve oksidan olarak PS seçildi. Persülfat oksidan derişiminin etkisi 0-16 mM derişim aralığında test edildi ve 16 mM PS kullanıldığında %100 bozunma sağlandı. Katalizör miktarındaki artışın fotona duyarlı yüzeyde artış sağladığı ve oksidasyon verimini arttırdığı gözlemlendi. Hazırlanan katalizörlerin BPA mineralizasyon etkinliği şu sıralamada elde edildi: $\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4 > \text{GO-TiO}_2 \text{ TBT } (\%5) > \text{GO-TiO}_2 (\%5) > \text{GO-TiO}_2 (\%2) = \text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2 (\%5) > \text{GO-TiO}_2 (\%1) > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4 > \text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2 (\%2) > \text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2 (\%1)$. İki saat oksidasyon sonrası en yüksek %62 en düşük %22 TOK giderimi sağlandı.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Grafitik Karbonnitür, Bisfenol A, Fotokatalizör, Oksidasyon, Nanoteknoloji

Danışman: Prof. Dr. Belgin Gözmen Sönmez, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE OXIDATION OF BISFENOL A WITH GRAPHENE OXIDE AND GRAPHITIC CARBONNITRIDE COMPOSITE PHOTOCATALYSTS

In this study, photocatalytic, sonocatalytic, and combined sono-photocatalytic oxidations of the endocrine-destructive BPA compound, used in the production of a large number of plastic structures such as demijohns, feeding bottles, toys, etc., detected in environmental waters, were performed. To be used in the sono-photocatalytic oxidation system, CoFe_2O_4 , GO-TiO_2 , $\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$, and $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ heterogeneous catalysts were synthesized by different methods, and their characterizations were performed by FT-IR, SEM-EDS XRD analysis. It was determined that the ultrasonic system (US), UV-vis beam source, oxidant, and catalysts are not effective in BPA removal alone, but sono-photocatalytic oxidation (US / UV / Oxidant / Catalyst) is an effective method in BPA degradation and mineralization. When the effect of hydrogen peroxide and persulfate (PS) as oxidant was examined, it was determined that the hydrogen peroxide oxidant was effective at low BPA concentrations, and persulfate was also effective at high BPA concentrations and PS was chosen as the oxidant. The effect of persulfate oxidant concentration was tested in the range of 0-16 mM, and 100% degradation removal was achieved at 16 mM PS concentration. It was observed that the increase in the amount of catalyst increased the photon sensitive surface and increased oxidation efficiency. The BPA mineralization efficiency of the prepared catalysts was obtained in the following order: $\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4 > \text{GO-TiO}_2 \text{ TBT } (\%5) > \text{GO-TiO}_2 (\%5) > \text{GO-TiO}_2 (\%2) = \text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2 (\%5) > \text{GO-TiO}_2 (\%1) > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4 > \text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2 (\%2) > \text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2 (\%1)$ was observed. After two hours of oxidation, the highest 62% and the lowest 22% TOC removal was achieved.

Keywords: Graphene, Graphitic Carbon Nitride, Bisphenol A, Photocatalyst, Oxidation, Nanotechnology

Advisor: Prof. Dr. Belgin Gözmen Sönmez, Department of Chemistry University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecimde benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sabrı ve öğretme aşkıyla beni bu günlere getiren kıymetli danışman hocam, Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ'e, tez savunma jürilerim Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ ve Prof. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN'e, özellikle laboratuvar çalışmalarında bana hep destek olan Arş. Gör. Dr. Özkan GÖRMEZ'e, eğitim hayatım boyunca ellerini hep omzumda hissettiğim kıymetli annem Cennet YAKAR, kıymetli babam Yılmaz YAKAR ve canım kardeşim Çağrı YAKAR'a, her zaman destekçim olan dostlarım Berna Leman BADAĞ, Burçin BADAĞ, Gamze HAKBİLEN, Sami Ağahan BEKTAŞ, Sıla GÜNEŞ ve Nazlıcan MEYDAN'a, Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. Arif HASANOĞLU ve Açıyla SEÇER'e, finansal desteği için Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP 2019-1-TP2-3442) çok teşekkür ederim.

Son olarak; bu tezi, göğsü kanat çırpmış ve hatıramda her zaman yaşayacak olan sevgili arkadaşım Büşra BADAĞ'a ithaf ediyorum.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
2.1. Bisfenol A	2
2.2. Çevre Kirliliği	3
2.3. İleri Oksidasyon Teknikleri	4
2.4. Fotokatalitik Oksidasyon	6
2.4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması	7
2.4.2. Kompozit Fotokatalizörler	13
2.5. Katalizörlerin Karakterizasyonu	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22
3.1. Kimyasallar	22
3.2. Kullanılan Materyaller	22
3.3. Katalizörlerin Sentezi	23
3.3.1. Grafen Oksit Sentezi	23
3.3.2. Grafitik Karbonnitrür Sentezi	24
3.3.3. TiO ₂ -Grafitik Karbonnitrür Sentezi	24
3.3.4. CoFe ₂ O ₄ Sentezi	25
3.3.5. Grafen Oksit-CoFe ₂ O ₄ ve Grafitik Karbonnitrür-CoFe ₂ O ₄ Sentezi	25
3.3.6. Grafen Oksit TiO ₂ Sentezi	25
3.4. Katalizörlerin Karakterizasyonu	26
3.4.1. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre Analizleri	26
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	27
3.4.3. X-Işını Difraksiyon Analizleri	27
3.5. Ultrasonik Destekli Fotokatalitik Oksidasyon Deneyleri	27
3.6. Bisfenol A Derişiminin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile Tayini	27
3.6. Toplam Organik Karbon Analizi	28
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	29
4.1. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu	29
4.1.1. CoFe ₂ O ₄ Katalizörü	29
4.1.2. Grafen Oksit ve Grafen Oksit Kompozit Katalizörleri	31
4.1.2.1. Grafen Oksit	31
4.1.2.2. Grafen Oksit-CoFe ₂ O ₄ Katalizörü	33
4.1.2.3. Grafen Oksit-TiO ₂ Katalizörü	36
4.1.3. Grafitik Karbonnitrür ve Grafitik Karbonnitrür Kompozit Katalizörleri	38
4.1.3.1. Grafitik Karbonnitrür Katalizörü	38
4.1.3.2. Grafitik Karbonnitrür-CoFe ₂ O ₄ Katalizörü	40
4.1.3.3. Grafitik Karbonnitrür-TiO ₂ Katalizörü	42
4.2. Ultrasonik Destekli Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmaları	44
4.2.1. Hidrojenperoksit Oksidanı ile Yapılan Çalışmalar	44
4.2.2. Persülfat Oksidanı ile Yapılan Çalışmalar	46
	viii

	Sayfa
4.2.3. GO-CoFe ₂ O ₄ Katalizörü ile Oksidasyon Çalışmaları	47
4.2.4. GO-TiO ₂ Katalizörü ile Oksidasyon Çalışmaları	49
4.2.5. g-C ₃ N ₄ -CoFe ₂ O ₄ Katalizörü ile Oksidasyon Çalışmaları	50
4.2.6. g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ Katalizörü ile Oksidasyon Çalışmaları	52
4.2.7. Toplam Organik Karbon Giderimleri	53
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	67



TABLÖLER DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. CoFe ₂ O ₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.	29
Tablo 4.2. GO-CoFe ₂ O ₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.	33
Tablo 4.3. GO-TiO ₂ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.	36
Tablo 4.4. g-C ₃ N ₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.	38
Tablo 4.5. g-C ₃ N ₄ -CoFe ₂ O ₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.	41
Tablo 4.6. g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. BPA'nın yapısı.	2
Şekil 2.2. Organik yüküne göre uygulanabilir arıtma teknolojileri.	4
Şekil 2.3. Yarı-iletken fotokatalitik mekanizmanın şematik gösterimi.	7
Şekil 2.4. Oksidasyon mekanizmasının şematik gösterimi.	8
Şekil 2.5. Redüksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.	9
Şekil 2.6. Fotokatalitik oksidasyonda fotokatalizör yüzeyinde oluşan aktif türler.	10
Şekil 2.7. Fotokatalizör yüzeyinin doplanması.	11
Şekil 2.8. Fotoduyarlılaştırma enerji diyagramı.	12
Şekil 2.9. Doğrudan fotoduyarlılaştırma enerji diyagramı.	12
Şekil 2.10. Kompozit yarıiletkenlerde enerji seviyeleri.	13
Şekil 2.11. (a) Grafit ve (b) Grafen yapıları.	13
Şekil 2.12. Grafen oksit için önerilen yapılar.	15
Şekil 2.13. g-C ₃ N ₄ yapısının şematik gösterimi.	16
Şekil 2.14. Melanin bileşiğinden termal g-C ₃ N ₄ sentezi.	17
Şekil 2.15. Siyanamidin g-C ₃ N ₄ oluşturmak üzere yoğunlaşma sekansı.	17
Şekil 2.16. g-C ₃ N ₄ -CoFe ₂ O ₄ fotokatalizörünün şematik gösterimi.	18
Şekil 3.1. UV LED ışık kaynağının özellikleri.	22
Şekil 3.2. Modifiye Hummers Metodu ile sentezlenen GO.	23
Şekil 3.3. g-C ₃ N ₄ sentezinde kullanılan tüp fırın düzeneği.	23
Şekil 3.4. Kütlece %5 TiO ₂ içeren g-C ₃ N ₄ .	24
Şekil 3.5. CoFe ₂ O ₄ karışımının pH 11'e ayarlanması.	24
Şekil 3.6. Hidrotermal sentez reaktörü.	25
Şekil 3.7. TBT ön bileşiği ile TiO ₂ sentez mekanizması.	25
Şekil 3.8. BPA analizi için HPLC kalibrasyon grafiği.	27
Şekil 4.1. CoFe ₂ O ₄ 'e ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.	28
Şekil 4.2. CoFe ₂ O ₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.	28
Şekil 4.3. CoFe ₂ O ₄ kristal yapısının XRD spektrumu.	29
Şekil 4.4. CoFe ₂ O ₄ katalizörünün FTIR spektrumu.	30
Şekil 4.5. Grafit, oksitlenmiş grafit ve Hummers metoduna göre hazırlanan GO'ye ait FTIR spektrumları.	30
Şekil 4.6. a) Grafit ve b) GO'ye ait XRD spektrumları.	31
Şekil 4.7. CoFe ₂ O ₄ yüklü GO'ye ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.	32
Şekil 4.8. GO-CoFe ₂ O ₄ kompozit yapısının EDS spekturumu.	32
Şekil 4.9. GO-CoFe ₂ O ₄ katalizörünün XRD spektrumu.	33
Şekil 4.10. GO-CoFe ₂ O ₄ katalizörünün FTIR spektrumu.	34
Şekil 4.11. TiO ₂ yüklü Grafen oksite ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.	35
Şekil 4.12. TiO ₂ yüklü Grafen oksite ait EDS spektrumu.	35
Şekil 4.13. %1 ve %5 TiO ₂ yüklü Grafen oksite ait XRD spektrumları.	36
Şekil 4.14. GO-TiO ₂ (TBT) katalizörünün XRD spektrumu.	37
Şekil 4.15. Üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ 'e ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.	37
Şekil 4.16. g-C ₃ N ₄ katalizörünün EDS spektrumu.	38
Şekil 4.17. g-C ₃ N ₄ katalizörünün XRD spektrumu.	39
Şekil 4.18. g-C ₃ N ₄ yapısına ait FTIR spektrumu.	39
Şekil 4.19. g-C ₃ N ₄ -CoFe ₂ O ₄ katalizörüne ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.	40
Şekil 4.20. g-C ₃ N ₄ -CoFe ₂ O ₄ katalizörünün EDS spektrumu.	40
Şekil 4.21. g-C ₃ N ₄ -CoFe ₂ O ₄ katalizörünün FTIR spektrumu.	41
Şekil 4.22. g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ (%5) katalizörüne ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.	42
Şekil 4.23. g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ (%5) katalizörüne ait EDS spektrumu.	42
Şekil 4.24. g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ katalizörlerine ait XRD spektrumları.	43

	Sayfa
Şekil 4.25. g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ katalizörüne ait FT-IR spektrumu.	44
Şekil 4.26. BPA oksidasyonuna UV-A, US, H ₂ O ₂ oksidanı ve GO-CoFe ₂ O ₄ katalizörünün etkisi.	44
Şekil 4.27. Hidrojenperoksit derişiminin ve GO-CoFe ₂ O ₄ katalizör miktarının BPA oksidasyonuna etkisi.	45
Şekil 4.28. Persülfat oksidanı ile BPA'nın US destekli fotokatalitik etkisi.	46
Şekil 4.29. Persülfat oksidan derişiminin BPA oksidasyonuna etkisi.	47
Şekil 4.30. pH'nın BPA oksidasyonuna etkisi.	47
Şekil.4.31 GO-TiO ₂ kompozitinde TiO ₂ yüzdesinin BPA oksidasyonuna etkisi.	48
Şekil.4.32 GO-TiO ₂ (TBT) kompozitinde TiO ₂ yüzdesinin BPA oksidasyonuna etkisi.	49
Şekil 4.33. Persülfat oksidan derişiminin BPA oksidasyonuna etkisi.	50
Şekil 4.34. g-C ₃ N ₄ -CoFe ₂ O ₄ katalizör miktarının BPA oksidasyonuna etkisi.	50
Şekil 4.35. Persülfat oksidan derişiminin BPA oksidasyonuna etkisi.	51
Şekil 4.36. g-C ₃ N ₄ 'e yüklenen TiO ₂ miktarının BPA oksidasyonuna etkisi.	52
Şekil 4.37. Toplam organik karbon giderimleri.	53

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
BPA	Bisfenol A
EDC	Endokrin Bozucu Bileşik
EDS	Enerji Yayımlı X Işını
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FDA	Gıda ve İlaç İdaresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
g-C ₃ N ₄	Grafitik Karbonnitür
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
İB	İletkenlik Bandı
İOT	İleri Oksidasyon Teknikleri
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
PS	Persülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TBT	Tetrabutiltitanat
TOK	Toplam Organik Karbon
US	Ultrasonik
VB	Valens Bandı
XRD	X-Işınları Dağılım Spektrometresi

1. GİRİŞ

Endokrin bozucu bileşik tanımı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından “vücutta bulunan ve homeostaz, üreme ve gelişimsel süreçten sorumlu olan doğal kan dolaşımında yer alan hormonların sentezini, salgılanmasını, taşınmasını, metabolizmasını, bağlanma eylemini veya eliminasyonunu müdahale eden dış kaynaklı bir ajan” olarak yapılır [1].

İnsanların kişisel veya endüstriyel kullanımına bağlı çok sayıda kimyasal, atıksulara katışarak arıtım tesislerine ulaşmaktadır. Ancak çoğu organik kimyasal, biyolojik bozunmaya dirençli yapıları nedeni ile arıtım tesislerinden bozunmadan ve seyrelerek sucul ortama karışmaktadır. Kanalizasyon arıtma tesisi çıkışında organik mikro kirletici seviyeleri herhangi bir kontrole tabi değildir. Bazı kimyasalların bulundukları sucul balık ve yaban hayatı üzerinde olumsuz gelişimsel ve üreme etkileri ortaya konmuştur. Besin zincirinin en üstünde yer alan insanın da bu kimyasallara maruz kalmasının endokrin sistemini bozucu etkiler yarattığı bilinmekte ve araştırmalar devam etmektedir.

Endokrin yıkıcı kimyasallar doğal bir hormonu taklit eder ve vücudu uyarana karşı aşırı tepki vermeye ikna edebilir (aşırı büyüme), istenmeyen zamanlarda yanıt vermesine neden olabilir (gereksiz insülin üretimi). Başka bir davranış ise hormonun belirli reseptörlerden etkilerini bloke etmesidir (büyümeyi önleme). “BPA” kısaltması ile bilinen bisfenol A maddesi 1960 yılından itibaren yaygın olarak plastik ve reçine yapımında kullanılmış endüstriyel bir madde iken, son zamanlarda üreme endokrin bozuklukları ve nörodavranışsal sorunlara sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Avrupa Birliği 2011, ABD Gıda ve İlaç İdaresi 2012 yılında biberonlarda BPA kullanımını yasaklamıştır. Fransa ise 2015 yılında BPA içeren tüm gıda ambalajlarının üretim ve satışına yasak getirmiştir. Sonuç olarak artık satılan ürünlerin üzerinde “BPA içermez” ifadesi yer almaya başlamıştır.

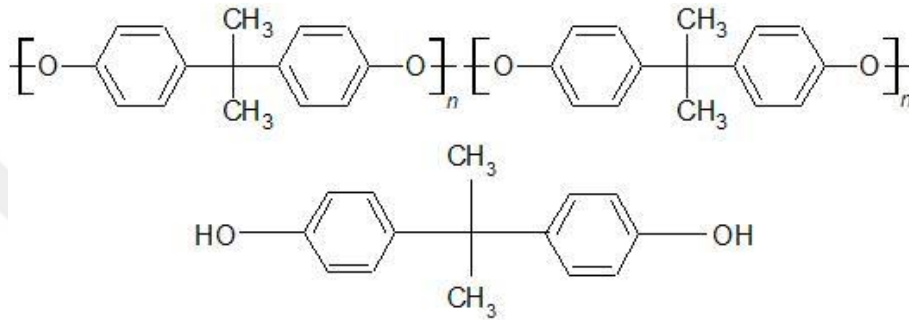
BPA’nın da içinde yer aldığı çok sayıda endokrin yıkıcı kirleticilerin çevreye zarar vermemesi için etkin arıtım yöntemlerine ihtiyaç vardır. İleri oksidasyon yöntemleri olarak tanımlanan yöntemler yüksek oksidasyon gücüne sahip radikallerin üretimine dayanır. Bu yöntemler arasında yer alan fotokatalitik oksidasyon, katı bir katalizörün uygun bir dalgaboyundaki ışık kaynağı ile uyarılması sonucu organik maddelerin oksidasyonuna dayanır. Katalizör ve ışık kaynağının etkileşimi sonrası uyarılmış elektronlar ve boşluklar meydana gelir. Boşluklar organik kirleticiler ile doğrudan reaksiyona girebildiği gibi hidroksil radikallerinin oluşumunda da rol oynarlar. Fotokatalitik oksidasyon yönteminde özellikle güneş ışığında etkili fotokatalizörlerin kullanımı önem taşır.

Bu çalışmada grafen oksit ve grafitik karbon nitrür kompozit fotokatalizörleri sentezlenerek karakterizasyonları yapıldı ve BPA maddesini fotokatalitik oksidasyonunda etkinlikleri incelendi.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Bisfenol A

Bisfenol A (BPA, 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropane), birçok alanda, örneğin; gıdaların paketlenmesinde, plastik malzemelerin üretilmesinde vb. kullanılan yüksek hacimli bir monomerdur [2].



Şekil 2.1. BPA'nın yapısı.

Aseton ve fenolden üretilen BPA, epoksi reçineleri ve polikarbonat plastikleri yapmak için kullanılır. Epoksi reçineler, yiyecek ve içeceklerle temas eden metal kutu yüzeylerini kaplamak için kullanılır. BPA, teneke kutulardan ve polikarbonat plastiklerden gıdalara geçebilir. Asidik ve bazik ortamlarda ester bağlarının kırılması ve hidrolizi sonucu BPA salınımı gerçekleşir [3]. Geniş kullanımları nedeniyle, insanların BPA'ya maruz kalması kaçınılmazdır. Kanıtlar, annelerin BPA'ya maruz kaldığını ve BPA'nın plasentaya geçebileceğini ve potansiyel olarak insanın fetal gelişimini etkileyebileceğini göstermektedir [4]. Bisfenol A'nın insan vücudundaki varlığı, anne sütünde ve bebek idrarında yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Annelerden alınarak analiz edilen idrar örneklerinin %93'ünde 1,2-4,4 µg/L aralığında, anne sütünün ise %75'inde 0,4-1,4 µg/L aralığında BPA'ya rastlanmıştır [5]. Maruziyetin dozu oldukça düşük olsa bile, BPA olumsuz sağlık etkilerine neden olabilir. Çoğu ülkede arıtma tesisi çıkışında kirlilik seviyesi tespit edilmemesine rağmen bazı ülkeler son zamanlarda atık deşarj standartları düzenlenmiştir. Japonya ve ABD, BPA için sırasıyla <2,5 mg/L ve <0,5 mg/L atık sınırı belirlerken, Çin de maksimum deşarj sınırı 0,1 mg/L olarak belirtilmiştir [6].

Bisfenol-A (BPA), plastikler dışında termal kağıtlar, diş dolgu maddeleri, teneke kutuların kaplanması, alev geciktirici, baskı mürekkebi, antioksidanlar ve tıbbi ekipmanlar dahil olmak üzere geniş bir ürün yelpazesinde kullanılan bir kseno-östrojendir [2,7-10]. Sanayileşmenin hızla gelişmesi nedeniyle, endüstriyel atık sular, nehirler, göller, yeraltı suyu ve

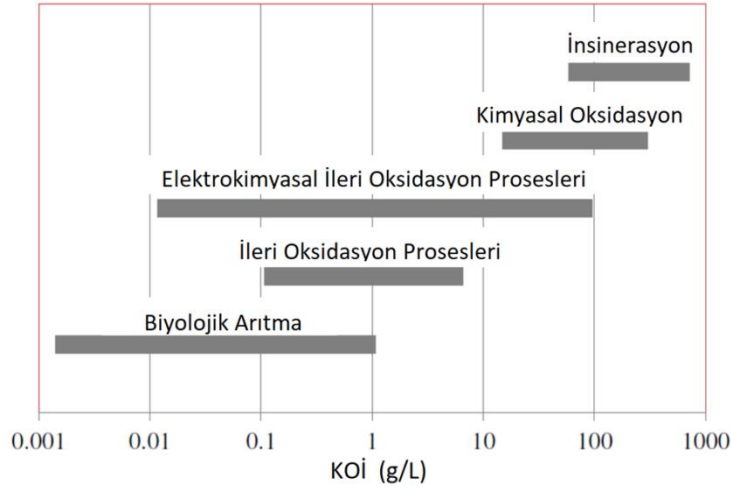
diğer doğal su kütlelerine yaygın olarak dağılmıştır [11]. İnsanlar ve laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar, BPA'nın östrojenik etki dışında, kalıtsal hastalıkları, kanseri ve infertiliteyi indüklediği, karaciğer hasarı, pankreas hücresi fonksiyon bozulması, tiroid hormonu bozulması, obezite teşvik edici etkiler gibi olumsuz sağlık etkilerine neden olduğunu ve kardiyovasküler hastalık, diyabet ve karaciğer-enzim anormalliklerinin prevalansını arttırdığını göstermiştir [12-14].

Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi (FDA, Food and Drug Administration) tarafından ömür boyu güvenli olduğu düşünülen mevcut oral doz, günde 50 µg/kg vücut ağırlığıdır. Bununla birlikte, kapsamlı araştırmalar, BPA'ya doğum öncesi maruz kalan dişi kemirgenlerde ürogenital yolların gelişimi, FDA tarafından güvenli olduğu düşünülen dozun çok altında da olumsuz etkiler göstermiştir [15]. Ayrıca yetişkinlikte BPA veya östradiol maruziyetine bağlı ürogenital sistem (mesane, üretra, prostat) anormallikleri vardır [16,17].

2.2. Çevre Kirliliği

Çevrede bulunan kirleticilerin spektrumu, aşırı nüfus nedeniyle artan insani ihtiyaçların bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Endüstrilerden ve tarımsal faaliyetlerden serbestçe akan çok çeşitli kimyasal kirleticiler, ekolojik güvenliği etkileyen önemli bir konu haline gelmiştir [18,19].

Su, dünyadaki yaşamın vazgeçilmez unsurlarından biridir. Dünya genelinde, tehlikeli su, yetersiz sağlık önlemleri ve yüksek kirlilik nedeniyle yılda 3,2 milyon insan ölmektedir [20]. Bu nedenle, suyun kalitesi doğrudan insanların ve hayvanların yaşam standardını etkiler. Su kaynaklarının başlıca kirlenme nedenleri, kimyasalların endüstriyel deşarjı, tarımsal hareketler ve diğer çevresel değişikliklerden kaynaklanmaktadır [21]. Tatlı suyun yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasına rağmen, iyi su kalitesi gereksinimi önemlidir ve sağlıklı yaşam için de gereklidir. Su kirleticileri farmasötik atıklar, böcek ilaçları, herbisitler, tekstil boya ları, reçineler ve fenolik bileşikler gibi farklı tehlikeli atıklardan oluşmaktadır [21-23]. Modern çağda, su kirliliği, yeraltı su kaynaklarının tükenmesi ve güvenli su ile sürdürülemez bir yaşam sağlayan atık su yönetiminin eksikliği nedeniyle en çok tartışılan konu olarak ortaya çıkıyor. Bu nedenle, atık suyun endüstriyel deşarjı, temel atık su yönetimi için uygun kanalizasyon arıtma tesislerini gerektiriyor [24,25]. Atık su arıtma teknolojileri için çeşitli verimli yöntemler geliştirmiştir, ancak daha ucuz ve daha az zaman alan yöntem güvenli suya erişim için önemli bir araçtır [25]. Organik kirletici yüküne bağlı olarak atıksular için kullanılabilir arıtma yöntemleri Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Organik yüküne göre uygulanabilir arıtma teknolojileri.

2.3. İleri Oksidasyon Teknikleri

Atık su arıtımında çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Yasal olarak deşarj standartlarını karşılamak için kirletici madde uzaklaştırma işlemi, ekonomik olarak uygulanabilir ve kirletici maddeyi bir çevresel ortamdan diğerine aktarmaması halinde kullanılabilir. Bu yöntemlerin bazıları uzun arıtma süresi gerektirirken (biyokimyasal arıtım), önemli miktarda çamur (koagülasyon, Fenton) ve ikincil kirleticiler (adsorpsiyon) üretebilir [26]. Biyokimyasal işlem, BPA'yı tamamen uzaklaştıramaz [27]. Bu nedenle, BPA gibi refrakter organik kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasında etkili bir arıtma işlemi kullanmak gereklidir. İleri oksidasyon teknikleri (İOT'ler) düşük konsantrasyonlarda bile sudaki çeşitli organik maddelerin oksidasyonunda kullanılabilir. İOT'ler, en biyo-inatçı molekülleri bile biyolojik olarak bozunabilir ve tehlikesiz ürünlere ayıran, oldukça reaktif kimyasal türler olan hidroksil ve/veya sülfat radikallerini ($\cdot\text{OH}$ ve $\text{SO}_4^{\cdot-}$) üretir [26]. Fotokatalitik oksidasyon yöntemi, ileri oksidasyon yöntemleri arasında dikkat çeken bir yöntemdir.

Atık su arıtma teknolojilerinde aşağıdaki temel faktörler göz önünde bulundurulmalıdır;

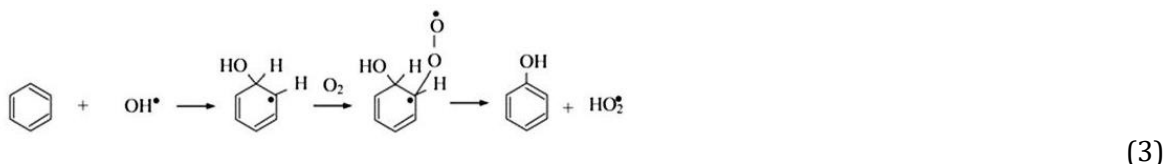
- İşlem kolaylığı
- Ana ve ara kirleticilerin mineralizasyonu
- Atık su arıtımının nihai verimliliği
- Geri dönüşüm kapasitesi ve arıtılmış suyun potansiyel kullanımı [28-30]

Bu nedenle, ileri oksidasyon teknikleri (İOT) ile organik bileşiklerin CO_2 ve H_2O gibi zararsız ürünlere tamamen oksidasyonuna (mineralizasyonuna) odaklanmış teknolojilerden biri olarak görülmektedir. İOT'ler iki gruba ayrılabilir:

(1) Fotokimyasal olmayan İOT'ler; Fotokimyasal olmayan İOT'ler arasında kavitasyonlar, Fenton ve Fenton benzeri işlemler, ozonlama, ozon/hidrojenperoksit, ıslak hava oksidasyonu vb. içerir [31-33].

(2) Fotokimyasal İOT'ler arasında homojen (UV/hidrojen peroksit, UV/ozon, UV/ozon/hidrojen peroksit, foto-Fenton, homo ve heterojen (fotokataliz) işlemleri) bulunur [25, 34, 35]. Herhangi bir İOT tasarımının amacı, geleneksel oksidan tarafından oksitlenemeyen bileşikler yok etmek için güçlü bir oksidan olarak hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) üretmek ve kullanmaktır [21]. Hidroksil radikalleri doğada seçici değildir ve kirleticilerle hız sabitleri genellikle 10^6 - 10^9 mol $\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$ mertebesinde olan reaksiyona girebilirler [35]. Hidroksil radikali, flordan sonra ikinci en güçlü oksitleyici türdür. Güçlü oksidasyon potansiyeli ($E^\circ=+2,8$ V/NHE) ve seçici olmayan yapısı, kompleks ve kararlı bir yapıya sahip boyalar dahil olmak üzere çok çeşitli organik bileşiklerin oksitlemesini sağlar [36].

İleri oksidasyon yöntemlerinde oluşan radikaller arasında en önemlisi hidroksil radikalidir ($\cdot\text{OH}$). Hidroksil radikali genellikle doymuş organik bileşikler ile hidrojen yakalama tepkimesi gerçekleştirirken, çift bağ veya aromatik sistemler içeren organik bileşiklerle elektrofilik katılma tepkimeleri meydana gelir [37]:



Hidroperoksil radikali ($\text{HO}_2\cdot$), hidroksil radikaline kıyasla zayıf bir oksidanttır [38]. Ancak bu radikal, bir dizi radikal zincir reaksiyonlarına katılır. Örneğin hidrojenperoksit ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini oluşturur [39].



Hidrokinon gibi zayıf bağlanmış hidrojen atomları içeren organik bileşiklerden (RH) hidrojen yakalar. Ortamda diğer reaksiyonlar bulunmuyorsa kendi kendine tepkimeye girerek hidrojen peroksit üretir [37].



Güçlü bir oksidan olan persülfat ($S_2O_8^{2-}$) ısı, alkali, geçiş metalleri ve elektrik ile sülfat radikalini ($SO_4^{\bullet-}$) oluşturur, bu radikal persülfata göre çok daha kuvvetli bir oksidandır [40]. Sülfat radikal anyonunu ($SO_4^{\bullet-}$) organik bileşiklerle üç şekilde tepkimeye girer bunlar i) hidrojen atomu çıkarımı ii) elektron transferi ve iii) çoklu bağlara katılmadır [41].



2.4. Fotokatalitik Oksidasyon

Fotokataliz, fotokimya ve katalizin birleşmesidir. “*Fotokataliz*” kelimesi Yunan dilinden türetilmiştir ve iki bölümden oluşmaktadır:

- Ön ek foto, ışık anlamına gelir.
- Kataliz, bir maddenin sonunda değiştirilmeden reaktanların kimyasal dönüşüm hızının değiştirilmesini içeren süreçtir. Katalizör olduğu bilinen madde, aktivasyon enerjisi daha düşük bir mekanizma sağlayarak reaksiyon hızını artırır.

Dolayısıyla, fotokataliz, ışık ve katalizörlerin aynı zamanda bir kimyasal reaksiyonu desteklemek veya hızlandırmak için birlikte kullanıldığı bir işlemdir. Dolayısıyla, fotokataliz “ışığa bağlı bir reaksiyonun katalize bağlı hızlanması” olarak tanımlanabilir [21].

Fotokatalizör kullanımı iki kategoriye ayrılır: homojen süreç ve heterojen süreç [31,35,42]. Homojen fotokatalitik işlemlerde çoğunlukla katalizör olarak metal kompleksleri (demir, bakır, krom, vb. gibi geçiş metal kompleksleri) kullanılır. Bu işlemde, foton ve termal koşullar altında, metal iyon komplekslerinin daha yüksek oksidasyon durumu hidroksil radikalleri üretir. Daha sonra, bu hidroksil radikalleri organik madde ile reaksiyona girerek kirleticilerin oksidasyonuna yol açar [21]. Karşılaştırıldığında, heterojen fotokatalizör atık sudaki çeşitli organik kirleticilerin ayrıştırılması için kullanılabilen, teknik açıdan üstün bir yöntemdir [31,35,42]. Bu sürecin rakip süreçlere göre birçok avantajı vardır. Bunlar; tam mineralizasyon, atık bertaraf etme sorunu olmaması, düşük maliyet ve sadece düşük sıcaklık ve basınç koşullarının gerekliliğidir [21,31,35,42].

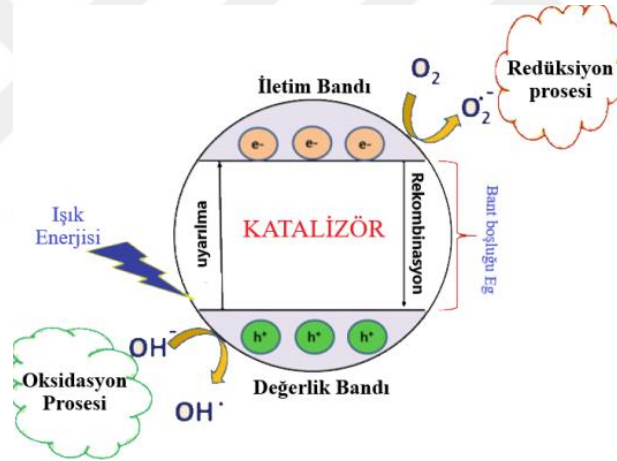
Yarı iletken malzemeler (TiO_2 , ZnO , SnO_2 ve CeO_2), doldurulmuş bir değerlik bandı ve boş bir iletkenlik bandı, ışık absorpsiyon özellikleri ile karakterize edilen elektronik yapıların elverişli kombinasyonu nedeniyle esas olarak heterojen fotokatalizörler olarak işlev görür [22,31,33,35,43]. Mükemmel bir yarı iletken fotokatalizör; görünür ve/veya UV’ye yakın bölgede fotoaktif olmalı, biyolojik ve kimyasal olarak inert olmalı, fotostabil (foto korozyona karşı stabilite) olmalı, ucuz olmalı ve toksik olmamalıdır. Yarı-iletken fotokatalizör, çevre

sistemlerinde çok sayıda uygulamaya sahip olan gelecek vaat eden bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır [22,31,33,35,43].

Fotokatalizör, katalitik olarak aktif türlerin foton destekli üretimi anlamına gelen bir terimdir [21]. Genel olarak fotokataliz, “ışık kuantumunu emen ve reaktanların kimyasal dönüşümlerine katılan fotokatalist adı verilen maddelerin varlığında ışığın etkisi altında kimyasal reaksiyonların veya bunların oluşum hızındaki bir değişiklik” olarak tanımlanabilir [44].

2.4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması

Fotokatalitik reaksiyon öncelikle dalga boyuna veya ışıık (foton) enerjisine ve katalizöre bağlıdır. Genel olarak, yarı iletken malzemeler, dolu bir değerlik bandı ve boş bir iletkenlik bandı ile karakterize edilen elektronik yapıları nedeniyle ışııkla uyarılan redoks işleminin ışınlanması için duyarlılaştırıcı görevinde bir katalizör olarak kullanılır [43,44]. Yarı iletken fotokataliz sürecindeki temel adımlar Şekil 2.3’deki gibidir [31,35,42-44]:



Şekil 2.3. Yarı-iletken fotokatalitik mekanizmanın şematik gösterimi [21].

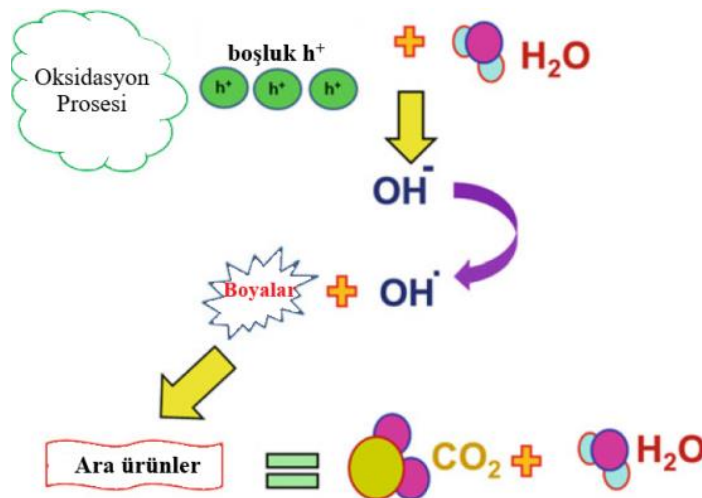
Fotonlar cinsinden ışık enerjisi bir yarı iletkenin yüzeyine düştüğünde ve gelen ışının enerjisi yarı iletkenin bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla olduğunda, değerlik bandı elektronları uyarılır ve iletkenlik bandına taşınır. İletkenlik bandında negatif yüklü elektronlar ($e^-_{(IB)}$), değerlik bandında ise pozitif yüklü boşluklar ($h^+_{(VB)}$) meydana gelir.



İletkenlik bandı elektronları, çözülmüş oksijen türleri ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikallerini ($O_2^{\bullet-}$) oluşturur. Bu elektronlar redoks reaksiyonlarını indükler.

Boşluklar ve elektronlar, gerekli ürünleri vermek için yarı iletken yüzeyinde adsorbe olabilen herhangi bir türle art arda oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarına maruz kalabilir [21]. Ancak yüksek rekombinasyon hızı, radikal türlerin oluşumundan sorumlu reaktif türlerin kaybına yol açar, böylece fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde azaltır. Bir yüzey işlemi olarak, yarı iletken fotokataliz hem elektron vericisinin hem de alıcının fotokatalist ile temas halinde olmasını gerektirir [45-47].

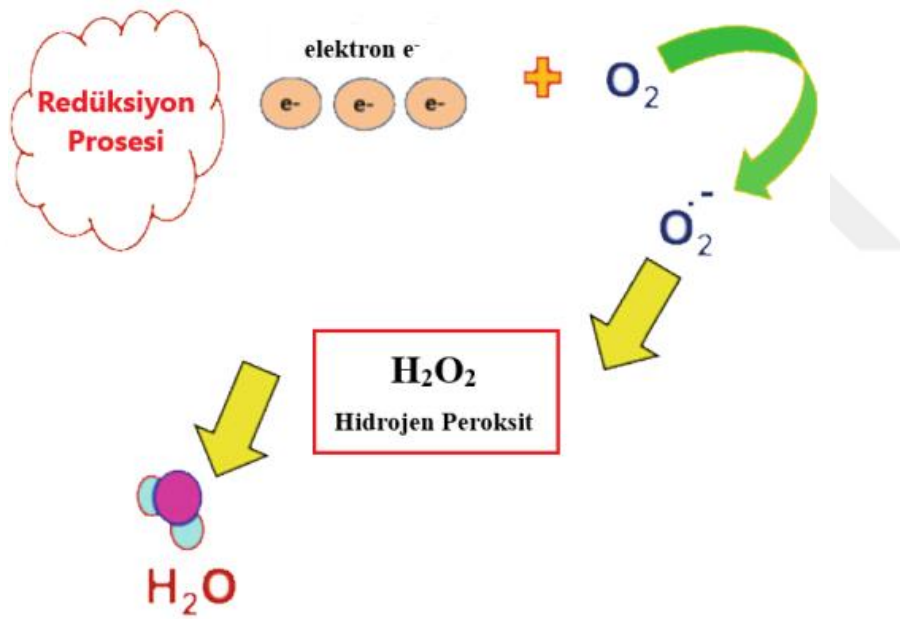
Fotokatalizör yüzeyinde “absorbe su” olarak adlandırılan su bulunur. Bu su, elektronların foton enerjisini absorblaması sonucu olarak iletkenlik bandına uyarılması nedeniyle valans bandında oluşturulan pozitif boşluklar tarafından oksitlenir, böylece hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikalleri (güçlü oksidasyon gücüne sahip reaktifler) oluşur. Daha sonra bu hidroksil radikalleri, boyalar gibi çeşitli organik maddeler ile reaksiyona girer. Bu işlem gerçekleştiğinde oksijen mevcutsa, oluşan hidroksil radikalleri ile organik bileşikler arasında bir dizi radikal zincir reaksiyonları oluşur [21]. Sonuçta, organik madde karbondioksit ve suya kadar mineralizasyona uğrayabilir [42-44]. Aynı zamanda, organik maddelerin pozitif boşluklarla doğrudan reaksiyona girerek oksidatif bozunması gerçekleşebilir. Yarı iletken fotokataliz, organik kirliliğin azaltılması için hızla ortaya çıkan gelişmiş bir oksidasyon sürecidir ve diğer oksidasyon araçlarına göre çeşitli avantajlara sahiptir. Bu işlemin avantajlarından biri, üzerine çok fazla adsorbe edilmiş organik ve inorganik türün, ışıkla indüklenen redoks reaksiyonu yoluyla kimyasal olarak değiştirilebildiği fotokatalist yüzeyi tarafından sabit bir reaksiyon ortamının sağlanmasıdır [36]. Ayrıca, bu redoks reaksiyonlarını katalize eden yarı iletken, fotokatalizörün aktif bölgesi başına çoklu oksidatif dönüşümlere izin veren fotolize karşı genellikle karardır [48,49]. Bütün oksidasyon işlemleri Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Oksidasyon mekanizmasının şematik gösterimi [19].



Şekil 2.5 indirgeme sürecini temsil eder, ortamda bulunan çözünmüş oksijenin iletkenlik bandındaki elektronu yakalaması ile elektronların tekrar boşluklara dönmesi engellenmiş olur. Sonuç olarak fotokatalizörün etkinliği artar [21,33,42,43]. İletkenlik bandı elektronları, çözünmüş oksijen türleri ile reaksiyona girerek süperoksit anyonları oluşturur. Bu süperoksit anyon radikalleri bir dizi zincir radikal tepkimesi sonucu hidrojenperoksit oluşturur. Oluşan hidrojenperoksit de elektron yakalayıcı olarak davranır ve hidroksil radikalleri üretimine katkıda bulunur.

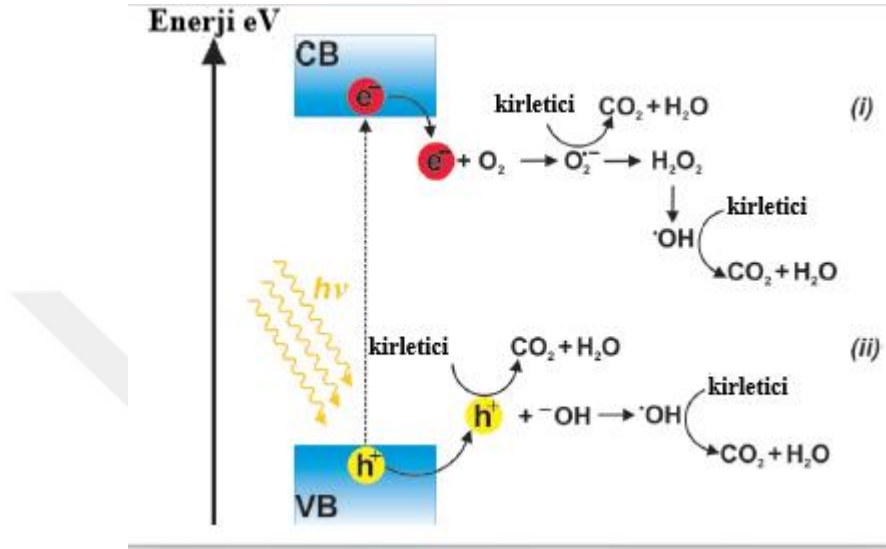


Şekil 2.5. Redüksiyon mekanizmasının şematik gösterimi [19].

Uygun bir elektron yakalayıcı (oksidan) veya bir yüzey kusur durumu olmadığında, uyarılmış elektron ve boşluk yeniden birleşebilir ve bunun sonucunda ısımalı veya ışımasız şekilde (ısının serbest bırakılması) temel duruma döner.



Elektronu veya boşluğu yakalamak için uygun bir tutucu (yakalayıcı) veya yüzey kusur durumu mevcut ise e^-/h^+ çiftlerinin tekrar birleşmesi engellenir, Katalizör yüzeyinde ve çözelti içerisindeki elektron verici ve elektron alıcı yapılar Şekil 2.6'da gösterildiği gibi reaksiyona girebilir [50].



Şekil 2.6. Fotokatalitik oksidasyonda fotokatalizör yüzeyinde oluşan aktif türler [50].

VB boşlukları güçlü oksitleyicilerdir (yarı iletken ve pH'a bağlı olarak +1,0 ile +3,5 V/NHE) ve İB elektronları iyi indirgeyicilerdir (+0,5 ile -1,5 V/NHE) [51]. TiO_2 (heterojen fotokatalizde en çok kullanılan metal oksit) de, fotoüretilmiş boşluklar için redoks potansiyeli (pH 7'de) +2,53 V/NHE iken, İB elektronları için redoks potansiyeli, -0,52 V'dur [31].

Elektron yakalayıcı olarak oksijen, son derece güçlü oksidanlar olan hidroksil ($\bullet\text{OH}$) radikallerini üretmek için ileri reaksiyona giren süperoksit anyon radikallerini ($\text{O}_2^{\bullet-}$) üretir [52]. Bu arada, pozitif boşluklar, yarı-iletken yüzeyde hidroksil iyonunu (OH^-) veya suyu (H_2O) oksitleyerek $\bullet\text{OH}$ radikalleri üretir [53]. Daha sonra, $\bullet\text{OH}$ radikalleri, organik bileşikleri oksitleyerek mineralleşmelerine yani CO_2 , H_2O ve nihayetinde hetero-atomlar içeren basit inorganik bileşiklerin oluşumuna neden olurlar [53].

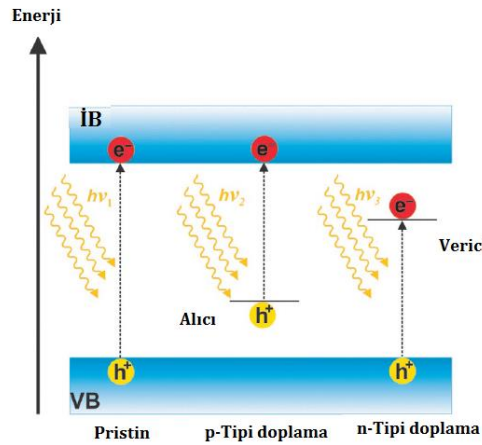




VB boşluklarının oksidasyon potansiyeli $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşturmak için yeterli değilse, $\text{O}_2^{\cdot-}$ baskın oksitleyicidir. Bu, VB boşluklarının pratik uygulaması için büyük bir engel olabilir, çünkü $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ 'den çok daha düşük redoks potansiyeline sahiptir ($E^0(\text{O}_2^{\cdot-}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,91 \text{ V/NHE}$; $E^0(\cdot\text{OH}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 2,31 \text{ V/NHE}$) [54].

Titanyum dioksit, yüksek fotostabiliteye sahiptir, kimyasal olarak inert ve UV ışını altında ($\lambda < 387 \text{ nm}$) oksidasyon verimliliğine sahip bu ışımının enerjisi TiO_2 bant aralığını aşar (rutil ve anataz formları için sırasıyla $3,0 \text{ eV}/420 \text{ nm}$ ve $3,2 \text{ eV}/360 \text{ nm}$). Bu özellikleri TiO_2 'i heterojen olarak popüler bir fotokatalizör yapsa da güneş enerjisini kullanabilmek için görünür bölgede ($\lambda > 400 \text{ nm}$) aktif fotokatalizörlerin kullanımı büyük önem taşır. Görünür bölge altında geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin elde edilmesi için farklı yöntemler uygulanabilir (1) doplama, (2) duyarlılaştırma, (3) yük transfer kompleksi oluşumu, (4) dar-bant aralığı olan yarı iletken ile birleştirme ve (5) soy metal nano-parçacıklarının eklenmesi [50].

Fotokatalizörün kristal yapısı içerisine doplanmış atomların (anyon veya katyon) dağıtılması ile yarı iletkenin bant boşluğunda yeni bir enerji seviyesi oluşumunu sağlar [55-57].



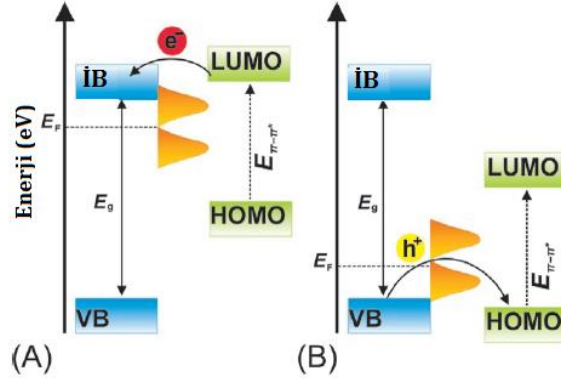
Şekil 2.7 Fotokatalizör yüzeyinin doplanması [50].



Geçiş metallerinin doplanmasının bir yararı da iletkenlik bandındaki elektronların yakalanması ve boşluklara dönüşlerinin engellenmesidir [58]. Yarı iletkenin görünür bölgeye kaymasında ayrıca anyonik metal olmayan N, C, S, B, P ve I doplamaları da yaygındır [59].

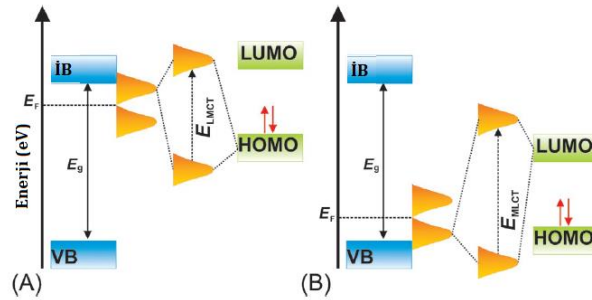
Yarı iletkenin fotoduyarlılaştırılmasında, yarıiletken yüzeyine adsorbe organik molekülün (boya) uyarılmasından ve yarı iletkenin iletkenlik ve valens bandında elektron ve

boşlukların fotouyarılması gerçekleştirilir (Şekil 2.8). Bu tür foto-kaynaklı elektron transferi, bir yarı iletken bant ile yüzey molekülü arasında zayıf tipte bir etkileşim olarak kabul edilir ve Sakata-Hiramoto-Hashimoto (SHH) mekanizması olarak bilinir [60]. Burada HOMO, "en yüksek dolu moleküler orbital" ve LUMO "en düşük dolu olmayan moleküler orbitaldir".



Şekil 2.8. Fotoduyarılma enerji diyagramı [50].

Görünür bölgeye kaymak için diğer bir yöntem ise her ikisi de görünür ışığı absorblamayan yarı iletken ile yüzey adsorbatı arasında bir yük transferi (CT) kompleksinin oluşmasıdır [61-63]. CT kompleksi ile görünür ışık uyarımının mekanizması, genel boya fotosensitizasyonundan farklıdır. CT duyarılmasında, elektron, adsorbatın temel durumundan yarıiletkenin iletkenlik bandına doğrudan uyarılır, adsorbatın uyarılması gerçekleşmez (Şekil 2.9).

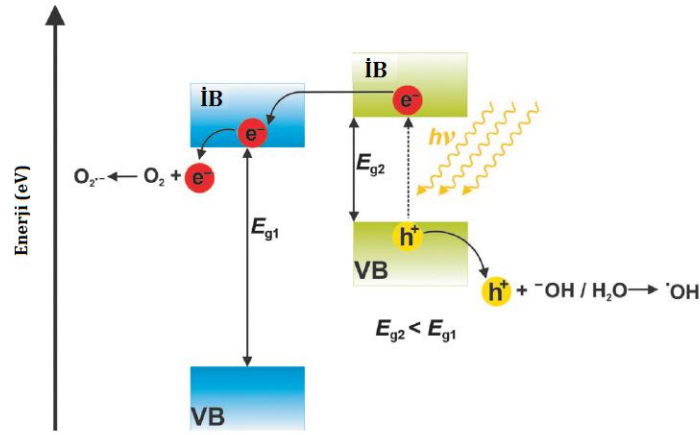


Şekil 2.9. Doğrudan fotoduyarılma enerji diyagramı [50].

Şekil 2.9'da Creutz-Brunschwig-Sutin modeline göre enerji diyagramı verilmiştir. Burada LMCT: ligand-metal yük transferi; MLCT: metal-ligand yük transferi; E_g : bant aralığı enerjisi; E_F : Fermi seviyesini ifade eder.

Görünür ışık, geniş bant aralıklı bir yarı iletkenin dar bant aralıklı bir yarı iletken ile birleştirilmesiyle kullanılabilir. Bu sistemde, görünür ışık fotonları e^-/h^+ çiftlerinin oluşumuyla sonuçlanan dar bant aralıklı yarı iletken (örneğin, <3 eV) tarafından emilir. Dar bant aralıklı

yarıiletkenin İB seviyesi geniş bant aralıklı yarı iletkeninkinden daha negatif ise, dar bant aralıklı yarı iletken elektronlar geniş bant aralıklı yarı iletkene aktarılır (Şekil 2.10) [50].

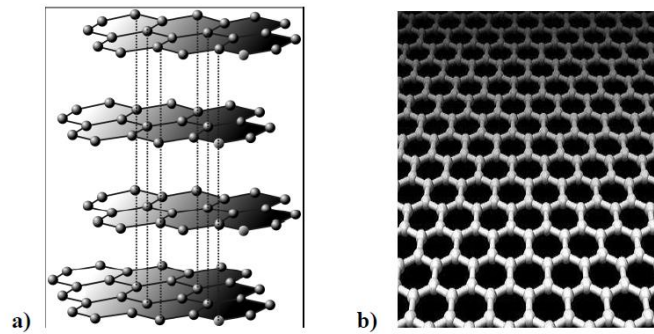


Şekil 2.10. Kompozit yarıiletkenlerde enerji seviyeleri.

Soy metaller, geniş bir aralıkta ışıqla etkileşime girebilen geleneksel malzemelerdir. En yaygın Ag, Au ve Cu kullanılır. Soy metal nanoparçacıklarının önemli bir özelliği, UV ve görünür ışığı yüksek oranda absorplamaları ve böylece fotoaktiviteyi geliştirmek için bir yarı iletkene entegre edilebilmeleridir [50].

2.4.2. Kompozit Fotokatalizörler

Karbonun allotroplarından biri olan grafitte karbon atomları iki boyutlu düzlemde üst üste gelmiş levhalar şeklindedir. Bu levhalardan sadece tek bir tabakasına ise grafen denilmektedir (Şekil 2.11).

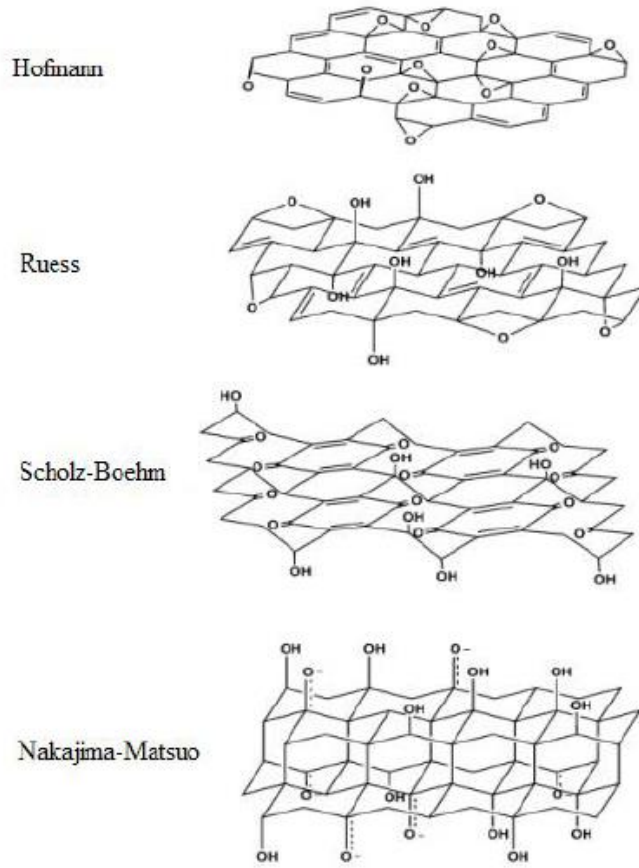


Şekil 2.11. (a) Grafit ve (b) Grafen yapıları.

İki boyutlu sp² hibrit karbon yapısından oluşan grafen, ucuzluğu, yüksek yüzey alanı (~2600 m²/g), yük taşıyıcıların elektron hareketliliği (~15,000 m²/Vs), kimyasal kararlılığı, optik

absorpsiyonu ve mekanik özelliklerine bağlı olarak çok dikkat çekiici bir malzeme olmuştur [64,65]. Grafen kompozitlerinin yüksek elektron mobilitesi ve π - π konjugasyon yapısı, onu ideal bir elektron alıcısı ve iyi elektron taşıma köprüsü yapar [66]. Fotokataliz için en çok çalışılan yarı iletken, anataz formundaki titanyum dioksittir. TiO_2 , sadece 387 nm'den düşük dalga boyunun UV ışık ışınlaması altında etkinleştirilebilen 3,2 eV'lik büyük bir bant boşluğuna sahiptir [67]. Yapılan çalışmalarda optik tepkisini görünür aralığa (400-700 nm) kaydırmak için artan önem verilmektedir. TiO_2 'in foto yanıtını arttırmak için önemli bir seçenek, kristal yapısı içinde faz stabilitesini ve elektronik yapısını önemli ölçüde etkileyen kusurların oluşturulmasını desteklemektir. Bu stratejiye yakın zamanda nano ölçeği ve yüzey etkilerini içeren bir ifade olan öz yapısal değişiklik adı verilmiştir [68]. Nano ölçekli yarı iletkenler, parçacık boyutu çok düşük olduğunda kuantum boyutu etkisi ile karakterize edilir [69]. TiO_2 parçacıklarının kritik boyutu hakkında bazı tutarsızlıklar vardır, ancak pratikte kuantum boyutu etkisi yoktur ve daha sonra $>1,5$ nm büyüklüğündeki anataz nano-parçacıklarında bant boşluğunda herhangi bir değişiklik olmaz [70]. 5-10 nm partikül büyüklüğündeki TiO_2 nanomalzemeleri için 0,2 eV'ye kadar daralan bir bant boşluğuna ulaşan, zayıf kristalize nanoparçacıklar ve ince filmler için daha geniş bant boşlukları tarif edilmektedir [71]. Grafenin geniş özgül yüzey alanı ve mükemmel elektron hareketliliği gibi benzersiz özellikleri nedeniyle, TiO_2 -Grafen hibrid kompozitleri son birkaç yılda çok fazla araştırmacının ilgisini çekmiştir [72,73]. Son zamanlarda, Zhang ve ark. başlangıç materyali olarak grafit oksit (GO) ve P25 kullanılarak tek aşamalı bir vakum aktivasyon yöntemi ile bir Ti^{3+} kendinden katkılı TiO_2 -Grafen ($\text{TiO}_{2-x}/\text{rGO}$) kompoziti hazırladı [74]. Sonuç olarak, elde edilen örnekler metil oranj (MO) ve hidrojen değişiminin görünür ışıktaki fotodegradasyonunda önemli bir artış sergiledi. Geliştirilmiş görünür ışıklı fotokatalitik aktivite ve tesis hazırlama yolu göz önüne alındığında, bir $\text{TiO}_{2-x}/\text{rGO}$ hibrit nanokompozit, sudaki EDC'lerin uzaklaştırılması için etkili ve ekonomik bir fotokatalizör olarak kullanılabilir. Grafen ve TiO_2 kompozitinin elektron boşluk çifti tekrar birleşimini azalttığı ve görülebilir bölgedeki ışığa absorpsiyonunu arttırdığı ve sonuç olarak fotokatalitik verimi artırdığı bulunmuştur [75,76].

Grafit, 1958 yılında bulunan Hummers metoduna göre konsantre H_2SO_4 , NaNO_3 ve KMnO_4 ile muamele ederek oksitlenir, karbon, oksijen ve hidrojenin farklı oranlardaki bir bileşiği olan grafit oksit elde edilir. Grafit oksitin suda veya N-metil-2-pirolidon (NMP) içinde dağıtılması ile grafen oksit (GO) yapısına ulaşılır [77]. GO yapısı için önerilen bazı temsili yapılar Şekil 2.12'de gösterilmiştir [78].

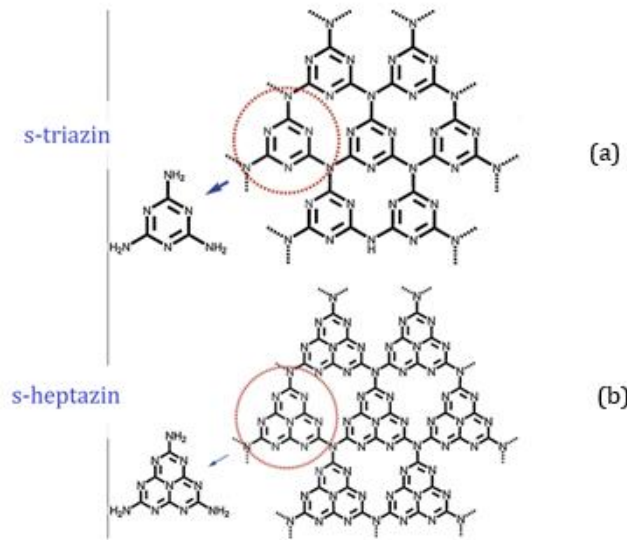


Şekil 2.12. Grafen oksit için önerilen yapılar.

A ve B bölgeleri arasında dağılmış Co^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile iyi bilinen ters bir spinel olan spinel kobalt-ferrit (CoFe_2O_4) manyetik, elektrokimyasal ve fotokatalitik uygulamalar için kullanılan bir malzemedir [79,80]. Kolay manyetik ayırma ve reaksiyon sisteminden yeniden kullanımın önemli değerlerinin yanı sıra, bu malzemeler kimyasal olarak kararlı ve düşük maliyetli olma avantajları da sunar, bu da etkili bir fotokatalizör görevi görebilir [81].

Geleneksel organik yarı iletken muadillerinin aksine, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, ısıya dayanıklılık ve kimyasal olarak dirençli olması bakımından benzersiz bir stabilite sergiler. Son birkaç yıldır, 2-D π -konjuge polimerik, metal içermeyen, zayıf bir bant boşluğuna (2,7 eV) sahip polimerik, metal içermeyen bir yarı iletken olan grafitik karbonnitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), çevre kirliliğinin azaltılması, enerji üretimi ve depolanması, organik sentez, sensörler vb. alanlarda kullanılır [82-84]. C_3N_4 formundaki polimer 1834 yılında bildirilen en eski polimerlerden biri olsa da [85] bu malzeme üzerindeki araştırmalar Cohen ve Liu'nun ultra sert bir materyali (elmadan daha sert) keşfedene dek, Si'nin C'nin $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ oluşturmak üzere ikame edildiği $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapısı [86,87], yüz elli yıl keşfedilmeyi beklemiştir. Bu çalışmadan esinlenen Niu ve arkadaşları, amorf ve kristalin bir katı karışımı gibi görünen hem silikon hem de nikel yüzeylere yüksek tutunma gösteren, mükemmel sertliğe ve yüksek termal kararlılığa sahip olan $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 'ü darbeli lazer ablasyonu

yoluyla başarıyla sentezledi [88]. α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , psödokübik C_3N_4 , kübik C_3N_4 ve g- C_3N_4 gibi birkaç C_3N_4 allotropu vardır. [88,89]. Bununla birlikte, g- C_3N_4 , normal şartlar altında en kararlı C_3N_4 formu olarak kabul edilmektedir [90]. Farklı yapılara ve elektronik özelliklere sahip g- C_3N_4 'ün hazırlanması için çeşitli yöntemler araştırılmıştır. Bu yöntemler arasında kimyasal buhar biriktirme (CVD), solvotermal yöntem, fiziksel buhar biriktirme (PVD), iyonotermal sentez, tek aşamalı nitrifikasyon, katı hal, sonokimyasal ve termal yoğunlaşma yöntemleri vardır [91-94]. Bununla birlikte, üre, siyanamid, disiyanamid, melamin, tiyoüre, tritiyosiyanürik asit, guanidin hidroklorür, triazoller gibi azot bakımından zengin öncüllerin termal yoğunlaşması, basit ve ucuz, hazır öncülerin kullanımı nedeniyle g- C_3N_4 'ün hazırlanması için en çekici yöntem olmuştur [95-100]. Termal gravimetrik analizi 600 °C'ye kadar uçucu olmadığını ancak 700 °C'ye kadar tamamen bozunduğunu göstermiştir [97,101]. Gillan [102] tarafından yapılan çalışmada katmanlar arasındaki van der Waals kuvvetlerine bağlı olarak g- C_3N_4 'ün su, etanol, toluen, dietil eter ve THF'de neredeyse çözünmez olduğunu, mükemmel kimyasal direnci ortaya çıkmış. g- C_3N_4 'ün pul benzeri yapısının grafitinkine benzer, tek bir g- C_3N_4 tabakasında hem triazin hem de s-heptazin halkası birimleri bulunabilir (Şekil 2.13) [96,103].

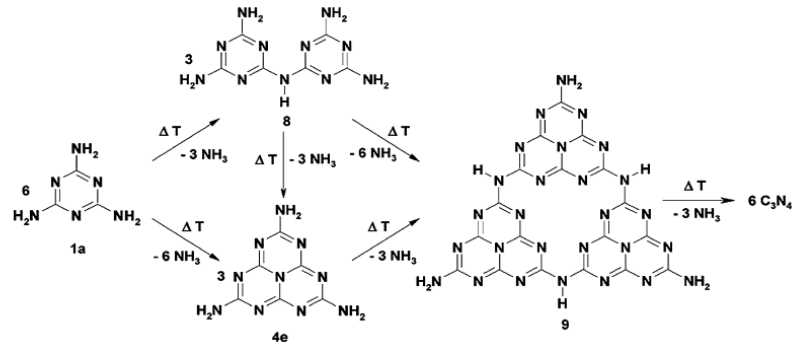


Şekil 2.13. g- C_3N_4 yapısının şematik gösterimi.

Hem s-triazin hem de tri-striazin farklı stabilite derecelerine sahip iki olası g- C_3N_4 formuna yol açan g- C_3N_4 'ün yapı taşları olarak düşünülmüştür [36]. Bir form tektonik birimler olarak yoğunlaştırılmış s-triazin birimlerine dayanır, diğer form ise düzlemsel üçüncül aminler yoluyla bağlanan temel birimler olarak tri-s-triazinden yapılır [92,97,104]. Her iki g- C_3N_4 formu hazırlanabilse de tri-s-triazin birimlerine dayanan yapının, tri-s-triazin birimlerinin daha yüksek stabilitesi nedeniyle, s-triazin bazlı yapıdan termodinamik olarak daha kararlı (30 kJ daha

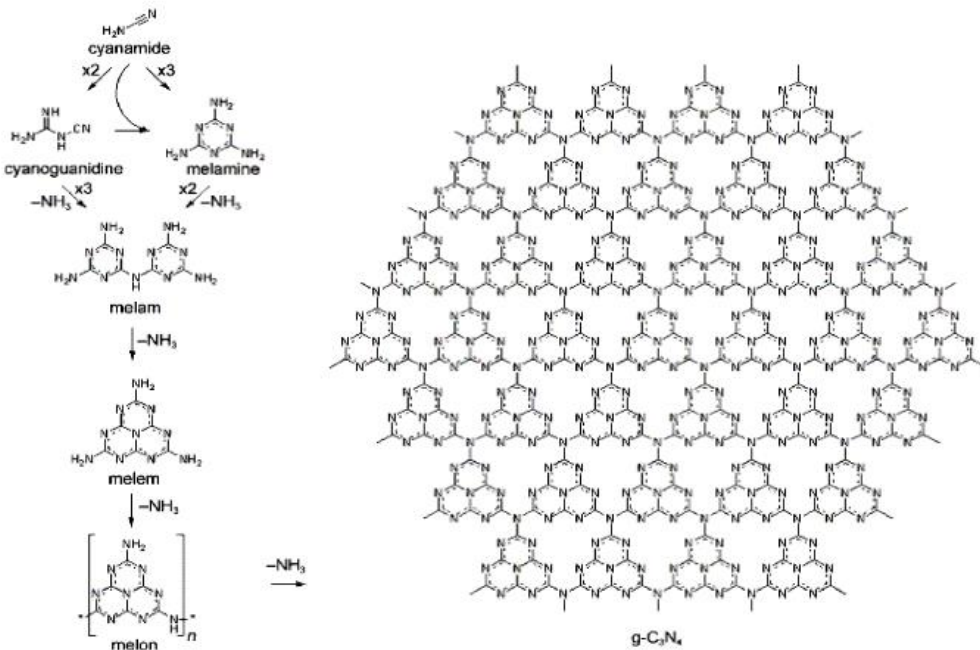
kararlı) olduğu, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarıyla bulunmuştur [105]. Bu nedenle, tri-s-triazin genellikle g-C₃N₄ için tektonik birim olarak kabul edilir [36].

Grafitik karbonnitrür üre, guanidin, melamin gibi azot içeren organik yapılardan elde edilebilir. Şekil 2.14'de melaminden g-C₃N₄ sentezi için önerilen bir mekanizması verilmiştir [106].



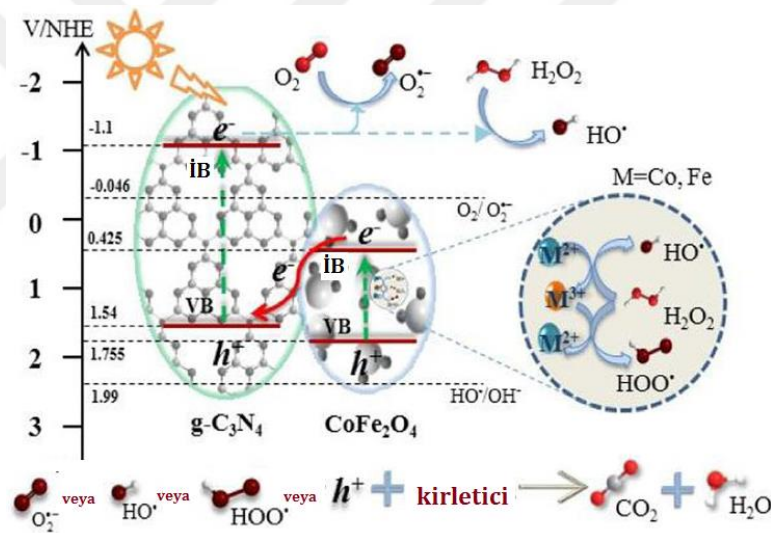
Şekil 2.14. Melamin bileşiğinden termal g-C₃N₄ sentezi.

Azot bakımından zengin öncülerin g-C₃N₄'e dönüştürülmesi, siyanamitten (Şekil 2.15) başlayarak disiyanamitte, daha sonra melamine yoğunlaştırılmıştır ve bunu amonyak kaybı ve amonyak kaybından sonra melem haline dönüşen melamin oluşturmak için polikondansasyon izler [36].



Şekil 2.15. Siyanamidin g-C₃N₄ oluşturmak üzere yoğunlaşma sekansı [107].

Grafitik karbonnitrür, düşük maliyeti, kararlılığı ve görünür ışığa etkin tepkisi nedeniyle su bölünmesi, fotodegradasyon, CO₂ azaltma ve gaz sensörü gibi çeşitli uygulamalarda umut verici bir görünür ışık fotokatalizörü olarak ortaya çıkmıştır [108-111]. Bu malzemenin polimerik doğası, tek bir fotonun emilmesinden çoklu uyarım yapılmasına izin vererek, kirletici bozunmasından sorumlu reaktif türlerin verimli bir şekilde üretilmesine yol açar [112]. g-C₃N₄ yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Asidik ve bazik maddelere karşı önemli ölçüde yüksek direnç gösterir ve etanol, su, tetrahidrofuran, toluen ve dietil eter gibi bir dizi yaygın çözücünde çözünmez [36]. Bununla birlikte, düşük yüzey alanı, zayıf optik absorpsiyon ve fotojenere edilmiş yük taşıyıcılarının yüksek rekombinasyon oranı nedeniyle, g-C₃N₄'ün fotoaktivitesi tek başına tatmin edici olmaktan uzaktır [113,114]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için doplama, yardımcı katalizörlerin yüklenmesi, vb yöntemlerle arzu edilen kararlılığa sahip g-C₃N₄ bazlı katalizörlerin yüksek verimliliği araştırılmıştır. Şekil 2.16'de g-C₃N₄-CoFe₂O₄ kompozit fotokatalizörün şematik çalışma prensibi görülmektedir [115].



Şekil 2.16. g-C₃N₄-CoFe₂O₄ fotokatalizörünün şematik gösterimi.

Bu kompozit yapıda CoFe₂O₄'in iletkenlik bandında bulunan elektronlar, g-C₃N₄'ün valens bandında bulunan delikler ile yeniden birleşme eğilimindedir, bu sayede CoFe₂O₄ de oluşan boşluklar fotooksidasyona katılır. Ayrıca, g-C₃N₄'ün İB'ında biriken fotojenere elektronlar, daha fazla O₂^{•-} oluşturmak üzere çözünmüş O₂ ile tepkimeye girer ve böylece •OH üretimine katkıda bulunarak fotokatalitik aktiviteyi artırır [116,117]. Metal doplamalı g-C₃N₄ üzerinde yapılan tüm çalışmalarda metal konsantrasyonuna özel önem verilmiştir, çünkü metal içeriği, optimum yüklemeye ulaşılan kadar fotokatalitik aktiviteyi olumlu yönde etkiler. Optimum metal yüklemekten sonra, fazla metal iyonları, elektron/boşluk çiftleri için

rekombinasyon merkezleri olarak işlev görür ve bu da bozunma verimliliğinde bir azalmaya neden olur [36]

Düşük maliyeti, yüksek katalitik aktivitesi ve kimyasal dayanıklılığı nedeniyle çok tercih edilen yarı iletken TiO_2 [118-122], yüksek elektron geçiş enerjisi nedeniyle (3,2 eV) gün ışığının yaklaşık %3 ile %5'ini oluşturan UV ışığını kullanabilir [123] ve elektron boşluk yeniden birleşmeleri kuantum verimini düşürür [55]. Bu nedenle TiO_2 ile ilgili yapılan son çalışmalar metalik [124,125], metalik olmayan [126,127] veya yarı iletkenler [128,129] ile modifiye ederek TiO_2 'in fotokatalitik performansını artırarak görünür ışık altında kullanılabilirliğini artırmaya yöneliktir.

Son zamanlarda organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyonu için yaygın şekilde grafitik karbonnitrid bazlı fotokatalizörler kullanılmaktadır [130]. g- C_3N_4 'ün TiO_2 ile yarı iletken birleştirilmesi, sadece görünür ışık aralığında TiO_2 'nin absorpsiyon kabiliyetini arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda yeni oluşan bant boşlukları nedeniyle foto uyarılmış elektronların molekül içerisinde oluşan elektron boşlukları ile eşleşme miktarlarını da düşürmektedir [131-133]. Bu nedenle, g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ kompozit katalizörlerinin sentezi için yeni yöntemler geliştirmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin Li ve ark., direkt katı faz sinterleme metoduyla g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ fotokatalizörünü sentezlemişler ve görünür ışık altında propilenin degradasyonun yanında suyun ayrıştırılması ile hidrojen üretimi çalışmalarında kullanmışlardır [134]. Giannakopoulou ve ark., ise melamin ve ticari TiO_2 P25 toz karışımlarını kullanarak farklı g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ oranlarına sahip g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ kompozit fotokatalizörlerini basit bir yöntem olan Argon gazı altında 3 saat boyunca 550 °C'de tavlama yöntemiyle üretmişlerdir [135]. Tan ve ark., basit bir yöntemle melanin buharını kullanarak gerçekleştirilen çöktürme işlemiyle nanoboyuttaki g- C_3N_4 ve TiO_2 eşzamanlı olarak tek bir aşamada üretmiştir [136]. Hao ve arkadaşları İn situ (yerinde) hidrotermal sentez yöntemiyle yüksek spesifik yüzey alanına sahip g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ fotokatalizörlerin sentezini gerçekleştirmiş ve Rhodamine B degradasyonu için kullanmıştır [137].

Fang ve ark., fotokatalitik akışkan yataklı bir sistemde TiO_2 nanotüp sütunlu grafen bazlı makro yapılar (TPGBM) kullanarak eser miktarda Bisfenol A'nın (0,05 mg/L) sudan sürekli olarak uzaklaştırılmasını incelemiş ve Xe lambası altında %86 BPA giderimi elde etmişlerdir. TiO_2 nanotüp sütunlu grafen bazlı makro yapıların TiO_2 , nanotüp TiO_2 ve grafen katalizörlerine kıyasla çok daha etkili olduğunu göstererek bunun nedeni olarak yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasını ve daha fazla π - π adsorpsiyon bölgeleri sağlayarak BPA ile hidrojen bağı oluşumunu arttırdığını ileri sürmüştür [138].

Liang ve ark., 20,0 mg/L BPA'nın %70'inden fazlasını manyetik Fe_3O_4 -BiOI-AgI küreleri kullanarak görünür ışık altında fotokatalitik olarak 50 dakikada giderimini sağlamıştır [139].

Jia ve ark., azot katkılı BiFeO_3 ve foto-Fenton yöntemi kullanarak görünür ışık altında 30 dakika içinde 30,0 mg/L BPA'nın %94'ünün bozunmasını sağlamıştır [140].

Hassani ve ark., CoFe_2O_4 -rGO nanokompozitin sonokatalitik aktivitesini değerlendirmek için A07 boyasının çeşitli koşullarda oksidasyonunu gerçekleştirmiş ve 120 dakika reaksiyon süresi içinde, 350 W ultrasonik güç altında 0,08 g/L katalizör, 3 mM H_2O_2 oksidan ve pH 3 de, 10 mg /L A07 boyasının %90,5 giderimini sağlamıştır [141].

Zhou ve Qiu, UV-Vis yansıtımlı spektroskopi (DRS) ile Co katkılı g- C_3N_4 (ağırlıkça %0,15) kompozitin 450-800 nm dalga boyu aralığında daha iyi absorpsiyon özelliği gösterdiğini analiz ettiler ve böylece malzemenin absorpsiyon ve fotoiletkenliğini geliştirdiler [142].

Habibi-Yangjeh ve Mousavi, g- C_3N_4 / Fe_3O_4 / CuWO_4 nanokompozitleri sentezleyerek manyetik özellikli fotokatalizörleri Rodamin B (RhB), Metilen mavisi (MB) ve Metil Oranj (MO) boyalarının oksidasyonunda test etmişlerdir. Sonuçlar g- C_3N_4 / Fe_3O_4 / CuWO_4 (%30) kompozitin üstün fotokatalitik performans sergilediği ve bu fotokatalizör ile g- C_3N_4 'e kıyasla bozunma hız sabitlerini RhB, MB ve MO için sırasıyla 10,5; 17 ve 12,5 kat daha fazla olduğunu bildirdiler [143].

Sun ve ark., etkili bir fotokatalizör TiO_2 /rGO kompozitini basit bir tek aşamalı hidrotermal yöntemle sentezleyerek karakterizasyonunu XRD, Raman, TEM, XPS ve UV-vis yayınımlı yansıma spektrumları ile doğruladı. Yaklaşık 5 nm çapında TiO_2 nanoparçacıklarının rGO yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığını ve TiO_2 /rGO fotokatalizörünün önemli ölçüde geliştirilmiş fotokatalitik aktivite ve stabilite sergilediği gösterdi. Katalizörde, yük rekombinasyonunun etkili bir şekilde baskılandığı, arayüzler arası yük transferinin iyileştirildiğine ve fotokatalitik reaksiyon için artan sayıda etkin bölge sağlandığını, TiO_2 ve rGO arasındaki pozitif sinerjik etkiye oluşturdıklarını bildirdiler [144].

Zhao ve ark., zıt yükleri ve foto-kaynaklı taşıyıcıların uygunsuz potansiyelleri nedeniyle eşzamanlı olarak sudan fotokataliz yolu ile ayrılması zor olan nitrat (NO_3^- -N) ve amonyakın (NH_4^+ -N) görünür ışık altında fotokatalitik gideriminde 3D/2D Mn_2O_3 /g- C_3N_4 fotokatalizörünü test etmişler ve NO_3^- -N ve NH_4^+ -N için sırasıyla %94,5 ve %97,4'lük yüksek giderim elde etmişler [145].

2.5. Katalizörlerin Karakterizasyonu

CoFe_2O_4 , grafen oksit (GO), grafitik karbonnitrür (g- C_3N_4) ve kompozit bileşikler GO- CoFe_2O_4 , GO- TiO_2 , g- C_3N_4 - CoFe_2O_4 , g- C_3N_4 - TiO_2 katalizörlerinin karakterizasyonları çeşitli analitik teknikler ile gerçekleştirilir. Bu teknikler arasında XRD, IR, SEM-EDS en çok kullanılan teknikler arasında yer alır.

Kızılötesi (infrared-IR) spektroskopisi çok güçlü bir kalitatif analiz tekniğidir. Malzemenin yapısındaki fonksiyonlu grupların bulunmasında yararlanır. Moleküllerin IR ışığını absorpsiyonuyla, titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

- 1- Yakın ($0.78\ \mu\text{m}$ – $2.5\ \mu\text{m}$),
- 2- Orta ($2,5\ \mu\text{m}$ – $25\ \mu\text{m}$),
- 3- Uzak infrared ($25\ \mu\text{m}$ – $1000\ \mu\text{m}$)

Genellikle $4000\ \text{cm}^{-1}$ ile $400\ \text{cm}^{-1}$ arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Malzeme açısından, bir kafes yapısında bilinmesi gereken iki önemli büyüklük vardır. Bunlardan biri birim hücrenin boyutları, yani kafes parametresi, diğeri ise atom düzlemleri arasındaki uzaklıktır. Bu iki büyüklük X-ışını difraksiyonu (XRD) yardımıyla belirlenir. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tanecik boyutu hesaplanır.

Elektron mikroskobu, dalga boyu ışık mikroskoplarında sınırlayıcı bir faktör haline geldiğinde geliştirilmiştir. Teorik olarak bir kaynak bir objeyi kendi dalga boyunun yarısı boyutunda çözebilmektedir. Elektronlar görünen ışıktan çok daha küçük dalga boyuna sahip olduklarından daha yüksek çözünürlük sağlamaktadırlar. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yüksek enerjili elektron demeti ile yüzeyin etkileşimine dayanır. Yüksek enerjili elektronlar malzeme yüzeyine çarptığında ikincil ve geri saçılan elektronlar oluşur ki ikincil elektronlar malzemenin yüzey görüntüsünü oluştururken geri saçılan elektronlar örneğin görüntüsünde kontrast oluşturur ve bileşimi hakkında bilgi verir. SEM’de incelenen malzemenin element bakımından içeriğini nitel ve nicel olarak tespit edilmesine X-ışını enerji dağılım (EDX veya EDS) dedektörü sağlar.

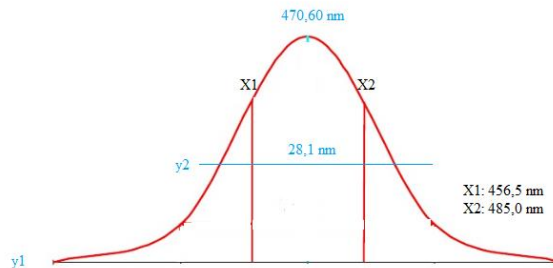
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Amonyum hidroksit (Merck): Fe_3O_4 yüklenmesinde,
Asetonitril (Merck): Çözücü olarak,
Bisfenol A (Aldrich $\geq 99\%$): Analit olarak,
Etanol (susuz): Katalizör üretiminde,
Demir (III) nitrat nona hidrat (Merck): CoFe_2O_4 sentezinde,
Grafite tozu (Alfa easar $99,99995\%$): Grafen oksit üretimi,
Hidrojen peroksit: Grafen oksit sentezinde ve oksidan olarak,
Kobalt (II) nitrat hekza hidrat: CoFe_2O_4 sentezinde,
Metanol (Merck): SPE çalışmalarında ve biyokömür yıkama işleminde,
Permanganat: Grafen oksit üretiminde,
Potasyum persülfat: Oksidan olarak,
Sodyum hidroksit: Katalizör sentezinde,
Sodyum nitrat: Grafen oksit üretimi,
Sülfürik asit: Grafen oksit sentezinde,
Tetrabutyl titanat (TBT, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$): TiO_2 sentezinde,
Titanyum dioksit: Fotokatalizör olarak,
Ultra safsu (Millipore, $18,2 \text{ mS/cm}$): Çözelti hazırlamada,
Üre: Grafitik karbon nitrür üretiminde kullanıldı.

3.2. Kullanılan Materyaller

LED UV Lamba: Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Kessil Mavi LED UV lamba kullanıldı. Maksimum $470,6 \text{ nm}$ de ışınım yapan lambanın birim alana düşen gücü (yeğirliğı) $113,95 \text{ mW/cm}^2$ olarak Lazer laboratuvarında ölçüldü (Şekil 3.1).



Şekil. 3.1. UV LED ışık kaynağının özellikleri.

pH Metre: pH ölçümleri WTW Multi 3420 cihazı ile yapıldı.

Ultrasonik Banyo: Katalizör sentezleri ve oksidasyon deneylerinde Binder Marka ultrasonik banyo kullanıldı.

Tüp Fırın: g-C₃N₄ sentezi Protherm Marka tüp fırın ile gerçekleştirildi.

3.3. Katalizörlerin Sentezi

3.3.1. Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksit sentezinde (Şekil 3.2) modifiye Hummers metodu kullanıldı [146]. Ön oksidasyon basamağında 20 g grafit, 10 g P₂O₅, 10 g K₂S₂O₈ ve 50 mL derişik sülfirik asit 80 °C'de 6 saat bekletildi. Oda sıcaklığına gelince 200 mL deiyonize su eklendi. Süzme ve yıkama işlemleri sonrası 70 °C'de kurutuldu ve oksitlenmiş grafit elde edildi. Sonraki aşamada 1 g oksitlenmiş grafit üzerine 1 g NaNO₃ ve 50 mL derişik H₂SO₄ eklendi ve buz banyosu kullanılarak 0-3 °C'ye soğutuldu. Üzerine 5 g KMnO₄ yavaş yavaş eklendi ve 30 dakika buz banyosunda bekletildi. Karışım 35 °C de 3 saat karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alınarak 50 mL deiyonize saf su damla damla eklendi, 30 dk karıştırıldı. Süre sonunda 100 mL deiyonize saf su ve 80 mL %30' luk H₂O₂ damla damla ekledi ve sarı renge yakın bir karışım elde edildi. Üsteki süzöntü dekantasyon ile ayrıldı, sırasıyla %10'luk HCl ve deiyonize su ile yıkama işlemleri gerçekleştirildi ve GO olarak kodlandı.



Şekil 3.2. Modifiye Hummers Metodu ile sentezlenen GO.

3.3.2. Grafitik Karbonnitrür Sentezi

Grafitik karbonnitrür sentezi Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünde Protherm marka tüp fırın (Şekil 3.3) kullanılarak gerçekleştirildi. 5 g üre tüp fırın içerisine yerleştirildi. Argon gazı altında 550 °C 'ye 5 °C/dk ısıtma hızında çıkılarak bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi [147].



Şekil 3.3. g-C₃N₄ sentezinde kullanılan tüp fırın düzeneği.

3.3.3. TiO₂-Grafitik Karbonnitrür Sentezi

5 g üre ve kütlece %1, %3 ve %5 olacak şekilde TiO₂ tüp fırın içerisine yerleştirildi. Argon gazı altında 550 °C 'ye 5 °C/dk ısıtma hızında çıkılarak bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi. Hazırlanan katalizör (Şekil 3.4) g-C₃N₄-TiO₂ olarak kodlandı.



Şekil 3.4. Kütlece %5 TiO₂ içeren g-C₃N₄.

3.3.4. CoFe₂O₄ Sentezi

0,3969g Co(NO₃)₂·6H₂O ve 1,106g Fe(NO₃)₃·9H₂O tartılarak 10 mL ultra safsuda çözündü. Karışıma 3,5 M NaOH damla damla eklenerek pH 11'e (Şekil 3.5) ayarlandı. Ultrasonik banyoda 60 °C de 5 saat bekletildi [116].



Şekil 3.5. CoFe₂O₄ karışımının pH 11'e ayarlanması.

3.3.5. Grafen Oksit-CoFe₂O₄ ve Grafitik Karbonnitrür-CoFe₂O₄ Sentezi

0,160 g GO veya g-C₃N₄ 150 mL ultra safsu içerisinde ultrasonikte dağıtıldı üzerine 0,397 g Co(NO₃)₂·6H₂O ve 1,106 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 10 mL ultra safsuda çözünerek damla damla eklendi. Karışım 1 gün karıştırıldıktan sonra 3,5 M NaOH eklenerek pH 11'e ayarlandı. Ultrasonik banyoda 60 °C de 5 saat bekletildi. Elde edilen katalizörler GO-CoFe₂O₄ ve g-C₃N₄-CoFe₂O₄ olarak kısaltıldı.

3.3.6. Grafen Oksit -TiO₂ Sentezi

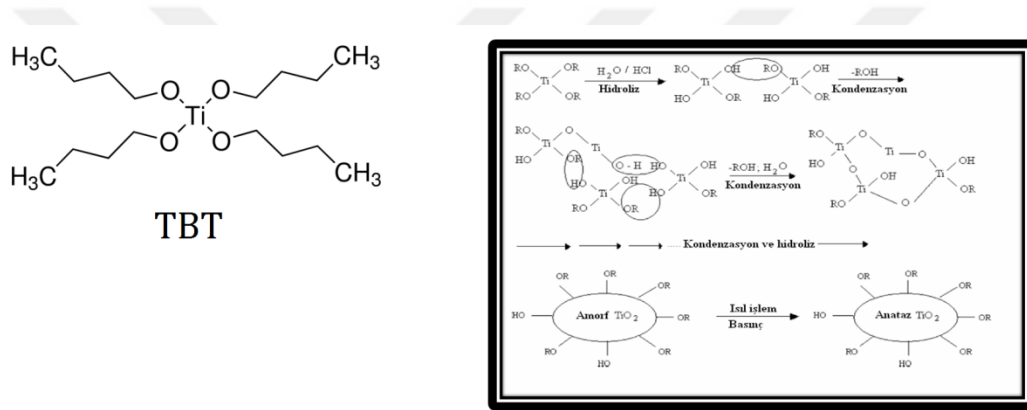
Sentez iki farklı yol ile gerçekleştirildi;

i.Hidrotermal sentez: 5 mg GO üzerine 10 mL etanol ve 20 mL ultra safsu eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat dağıtıldı. Yüklenecek TiO₂ miktarına bağlı olarak istenen miktarda etanolde

çözölmüş TBT çözöltisi (2,88 M) damla damla eklendi. 2 saat karıştırdıktan sonra içörisinde teflon bulunan paslanmaz çölik reaktör içörisinde 180 °C de 8 saat ısıtıldı (Şökil 3.6). Hazırlanan katalizör etanol ve ultra safsu ile yıkandı [144]. Katalizörün kodlanması GO-TiO₂(TBT) olarak yapıldı. TBT ön bileşöğinin yapısı ve TiO₂ sentez mekanizması Şökil 3.7’de verilmiştir.



Şökil 3.6. Hidrotermal sentez reaktörü.



Şökil 3.7. TBT ön bileşöğı ile TiO₂ sentez mekanizması.

ii. Ultrasonik yükleme: istenilen miktarda GO ultra safsu içönde ultrasonik banyoda dağıtıldı. Kütlece %1, %3 ve %5 TiO₂ tartılarak eklendi. Ultrasonik banyoda 2 saat bekletildikten sonra santrifüjlenerek ayrıldı ve safsu ile yıkandı [148]. Hazırlanan katalizör GO-TiO₂ olarak kodlandı.

3.4. Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.4.1. Fourier Dönüşömlü Infrared Spektrofotometre Analizleri

Hazırlanan katalizörlerin FT-IR analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ÇÜMERLAB) Jasco 6800 FT-IR Spektrometre cihazı ile 550-4000 cm⁻¹ tarama aralöğında ATR (attenuated total reflectance) tekniöğı ile yaptırıldı ve fonksiyonel gruplar incelendi.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ÇÜMERLAB) FEI Marka Quanta 650 Field Emission SEM cihazı ile yapıldı.

3.4.3. X-Işını Difraksiyon Analizleri

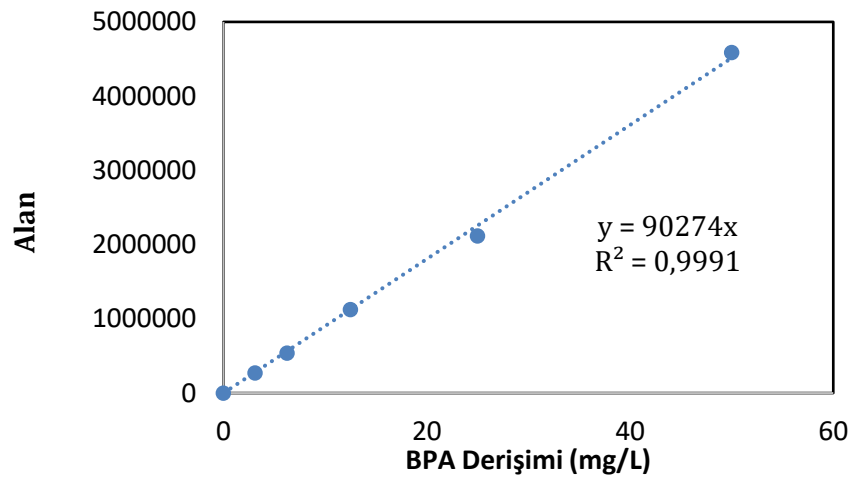
Katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ÇÜMERLAB), PANalytical Marka Empyrean XRD cihazı ile yapıldı.

3.5. Ultrasonik Destekli Fotokatalitik Oksidasyon Deneyleri

50 ml BPA çözeltisi üzerine belirlenen miktarda katalizör ilave edildikten sonra cam kap ultrasonik banyoya yerleştirildi. Belirlenen miktarda oksidan (H_2O_2 veya PS) eklenerek UV lambası açıldı. Belirli sürelerde HPLC ve TOK analizleri için örnekler alındı. HPLC ve TOK analizleri için ayrı deneyler yapıldı.

3.6. Bisfenol A Derişiminin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile Tayini

Başlangıçta ve çeşitli zamanlarda alınan örneklerde BPA derişimi Agilent Marka HPLC cihazı ve C18 ters faz HPLC kolonu ile takip edildi. Mobil Faz olarak hacimce %45 asetonitril: %55 ultra safsu kullanıldı. Analizler 215 nm de UV dedektörü ve 0,8 mL/dk mobil faz akış hızında gerçekleştirildi. Şekil 3.8 de BPA için elde edilen kalibrasyon grafiğı verilmiştir.



Şekil 3.8. BPA analizi için HPLC kalibrasyon grafiğı.

3.7. Toplam Organik Karbon Analizi

Çeşitli zamanlarda alınan örnekler 0,2µm PTFE şırınga filtreden geçirildikten sonra Shimadzu TOC analizörü ile analiz edildi.

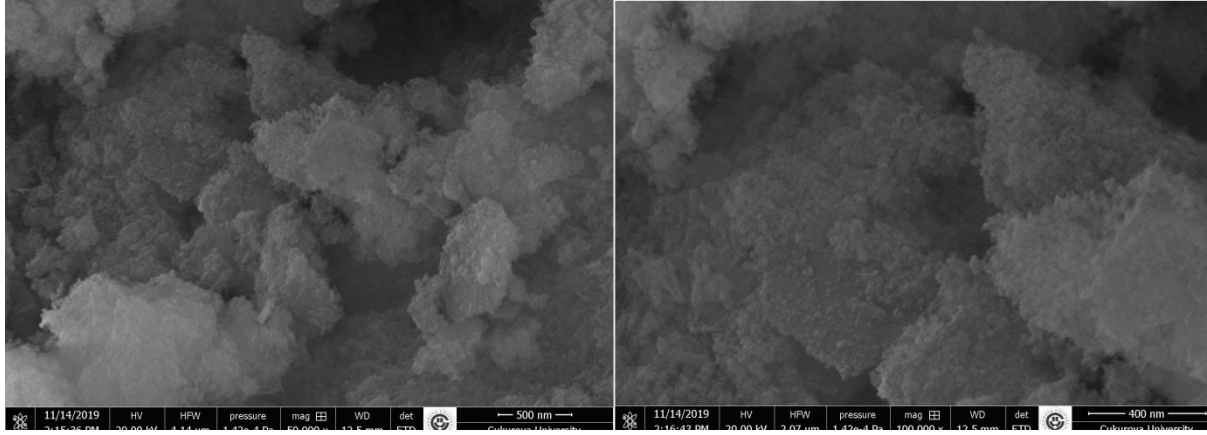


4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.1.1. CoFe₂O₄ Katalizörü

Ultrasonik destekli birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilen CoFe₂O₄ katalizörüne ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri Şekil 4.1 verilmiştir. 50000 ve 100000 kat büyütülmüş SEM görüntülerinde 500 nm ve 400 nm skala ile karşılaştırıldığında CoFe₂O₄ yapısının oldukça küçük nano boyutlu olduğu görülmektedir. Kübik yapıda CoFe₂O₄ kristallerin homojen dağılımı görülmektedir.



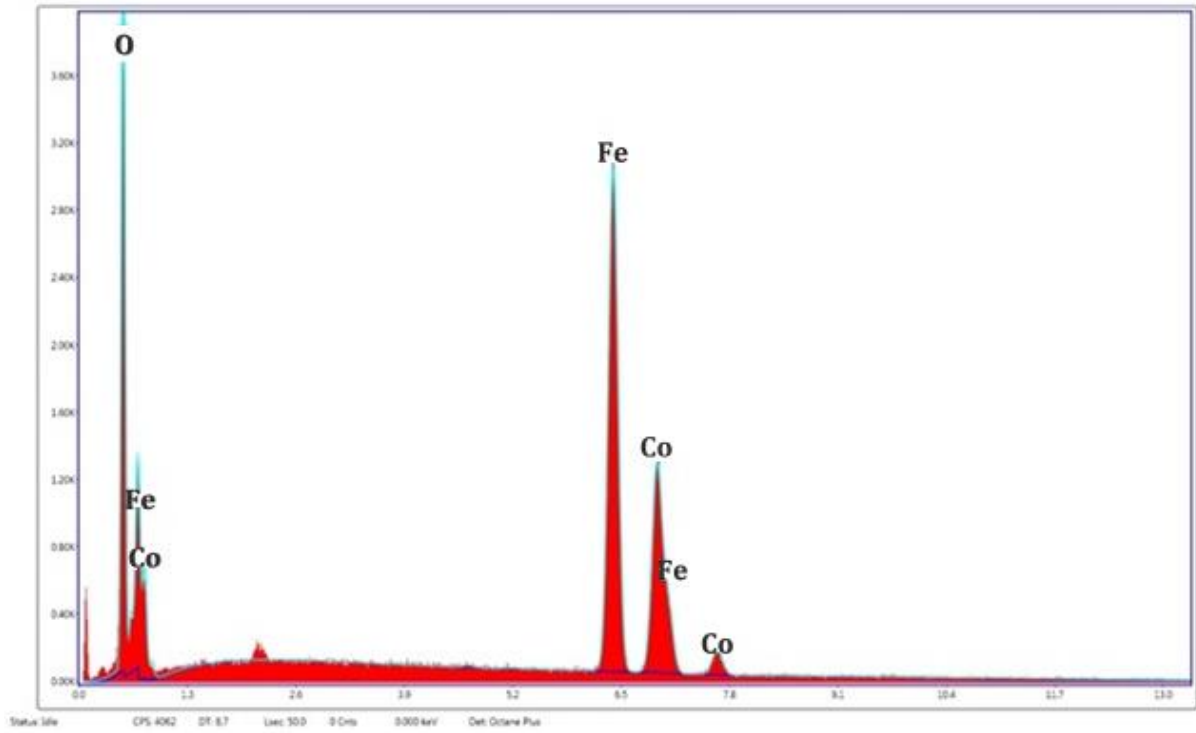
Şekil. 4.1. CoFe₂O₄'e ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

CoFe₂O₄ katalizörünün EDS analizi sonucu elde edilen elementler ve kütlece dağılım yüzdeleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo.4.1. CoFe₂O₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.

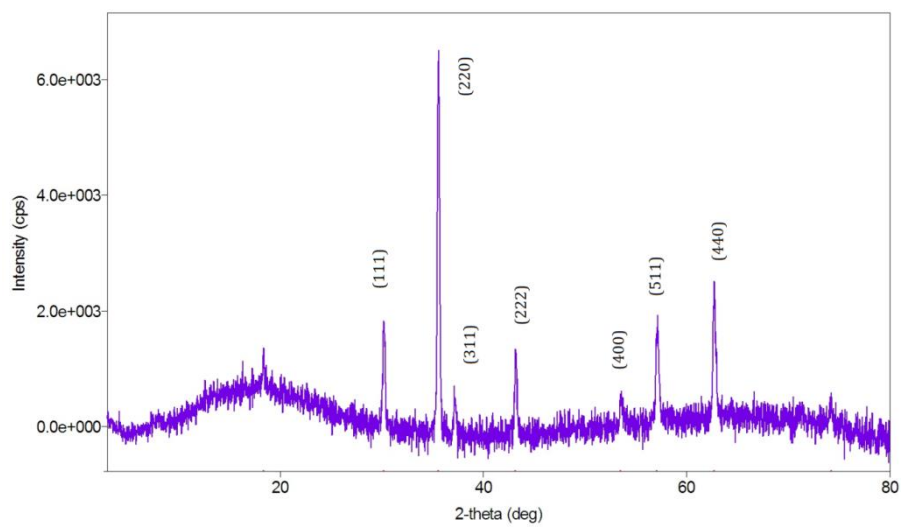
Element, Tabaka	% Kütle	% Atomik
O, K	19,74	46,64
Fe, K	53,15	35,97
Co, K	27,11	17,39

Şekil 4.2'de CoFe₂O₄ katalizörünün EDS spektrumu görülmektedir. Spektrumda Co, Fe ve O elementlerine ait pikler görülmektedir.



Şekil. 4.2. CoFe₂O₄'e ait EDS spektrumu.

Şekil 4.3'de CoFe₂O₄ katalizörünün XRD spektrumu incelendiğinde saf CoFe₂O₄ düzlemleri için $2\theta = 30,1^\circ, 35,5^\circ, 37,1^\circ, 37,1^\circ, 43,2^\circ, 53,5^\circ, 57,1^\circ, 62,7^\circ$ 'de tüm kırınım pikleri görülmektedir. Bu pikler indeksdeki (111), (220), (311), (222), (400), (511) ve (440) kristalografik düzlemlerle tam olarak eşleşir [JCPDF 22-1086] [116, 149].



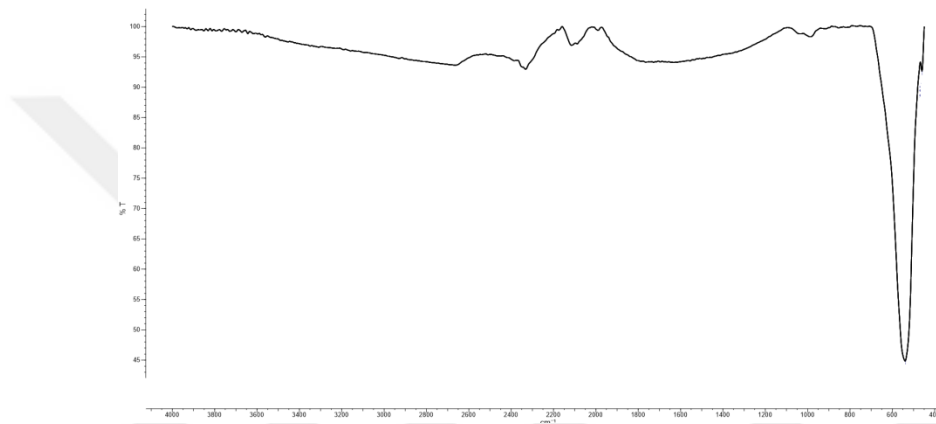
Şekil 4.3. CoFe₂O₄ kristal yapısının XRD spektrumu.

Kristal boyutu Debye Scherrer formülü ile (Eş.4.1) ortalama 31 nm olarak belirlenmiştir.

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (19)$$

Burada $K=0,89$; $\lambda= 0,154$ nm (CuK α X-ışını dalga boyu), D = kristal boyutu (nm), β = Yoğun tepe noktasının (FWHM) maksimum noktasının yarısındaki radyan cinsinden tam genişlik ve θ = pik açısını ifade eder. Şekil 4.1 de verilen SEM görüntüleri de bu sonucu desteklemektedir.

Sentezlenen CoFe₂O₄ kristal yapısına ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.4) 540-580 cm⁻¹ de gözlenen absorpsiyon piki Fe-O gerilimine ait titreşime karşılık gelir [116,149,150].

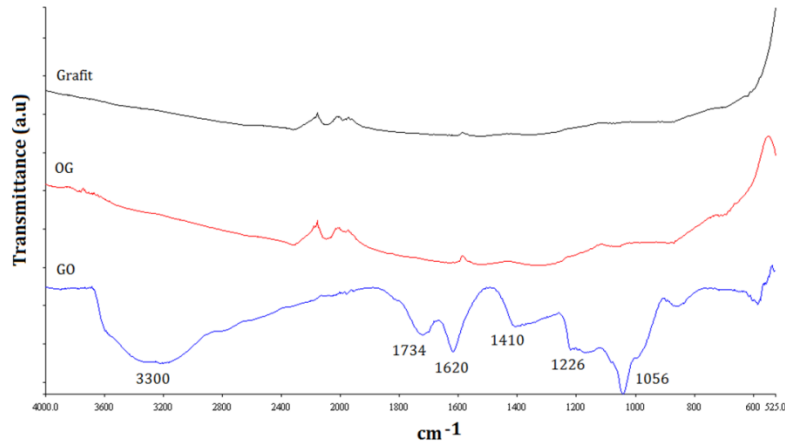


Şekil 4.4. CoFe₂O₄ katalizörünün FTIR spektrumu

4.1.2. Grafen Oksit ve Grafen Oksit Kompozit Katalizörler

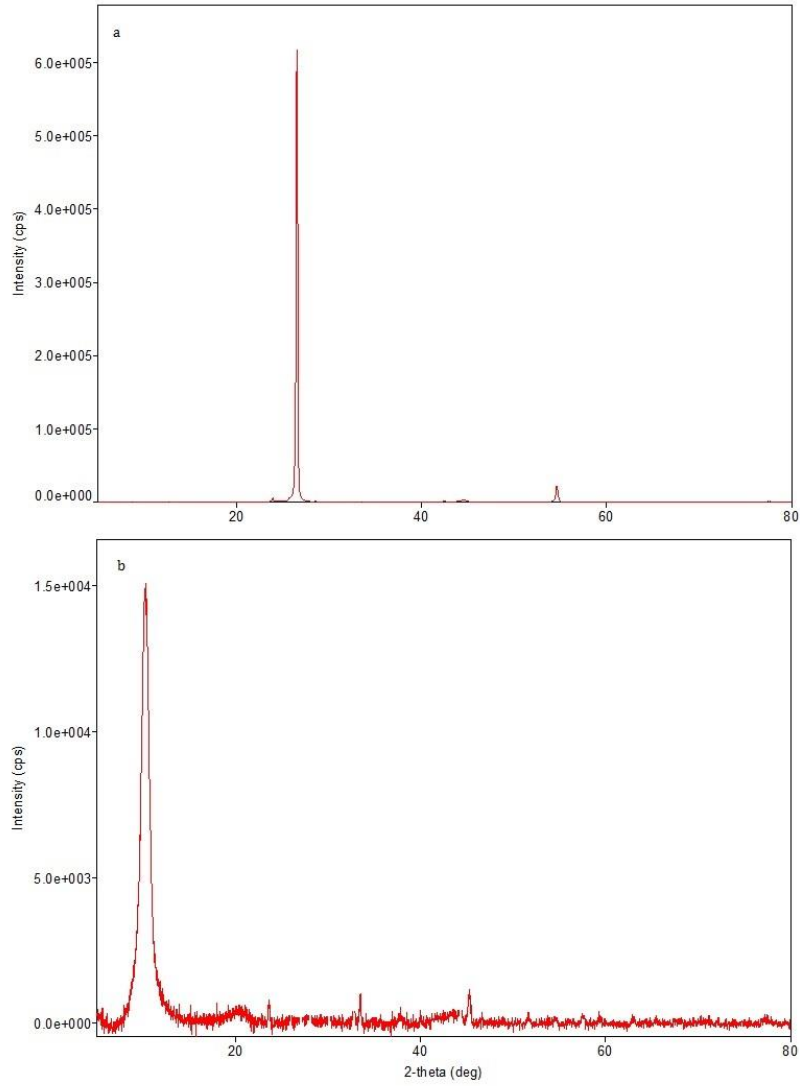
4.1.2.1. Grafen Oksit

Grafen oksit, grafitten yola çıkarak önce P₂O₅ ile ön oksitlenmiş daha sonra modifiye Hummers metoduna göre sentezlenmiştir [77]. Grafit, oksitlenmiş grafit ve GO yapılarının FTIR spektrumları Şekil 4.5 de görülmektedir. Grafit spektrumu ile karşılaştırıldığında GO yapısına ait oksijenli fonksiyonel grupların varlığı görülmektedir. GO yapısındaki hidroksil grupları veya adsorplanmış su moleküllerine ait O-H gerilme bandları 2700-3600 cm⁻¹ de görülmektedir. Aromatik yapıya ait C=C titreşimleri 1620 cm⁻¹'de, C=O gerilme titreşim bandı 1734 cm⁻¹ de, O=C-O karboksil gerilme piki 1410 cm⁻¹ de görülmektedir. Ayrıca C-O-C gerilmeleri 1226 cm⁻¹ de gözlenirken C-O gerilme titreşimleri 1060 cm⁻¹ de gözlenmiştir [151-153].



Şekil 4.5. Grafit, oksitlenmiş grafit ve Hummers metoduna göre hazırlanan GO'e ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.6 da grafit ve GO yapılarına ait XRD spektrumları görülmektedir. Saf grafit örneği literatürde belirtildiği gibi $2\theta = 26,5^\circ$ (002)'de keskin ve şiddetli bir pik ile ve az şiddetli piki ise $2\theta = 54,6^\circ$ (004) de az şiddetli bir pik verir [154]. XRD analizine göre, bu piklere ait tabaka aralığı (d-boşluk) değerleri sırasıyla 0,336 nm ve 0,168 nm bulunmuştur. Grafen oksit yapısında ise grafitte ait piklerin kaybolduğu yerine karakteristik olarak $2\theta=10,9^\circ$ (001) ($d=0,865$ nm) düzleminde şiddetli bir kırınım piki olduğu görülmüştür [154]. Tabaka aralığının genişlemesi grafitik yapıların arasına oksijenli fonksiyonel grupların yerleştiğini göstermektedir.

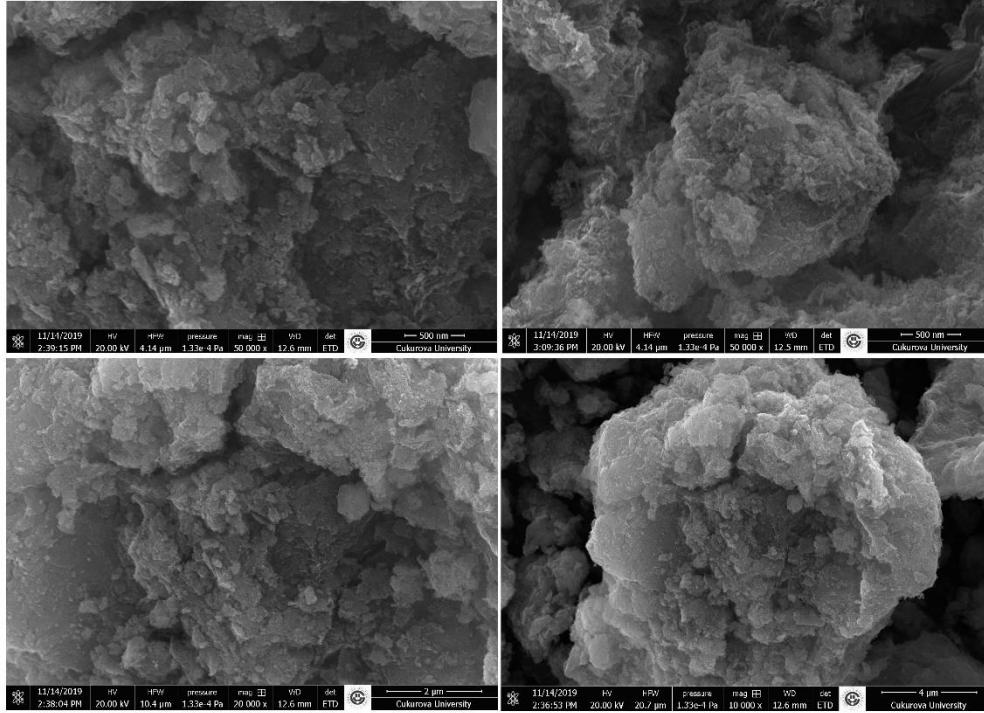


Şekil 4.6. a) Grafit ve b) GO'ye ait XRD spektrumları.

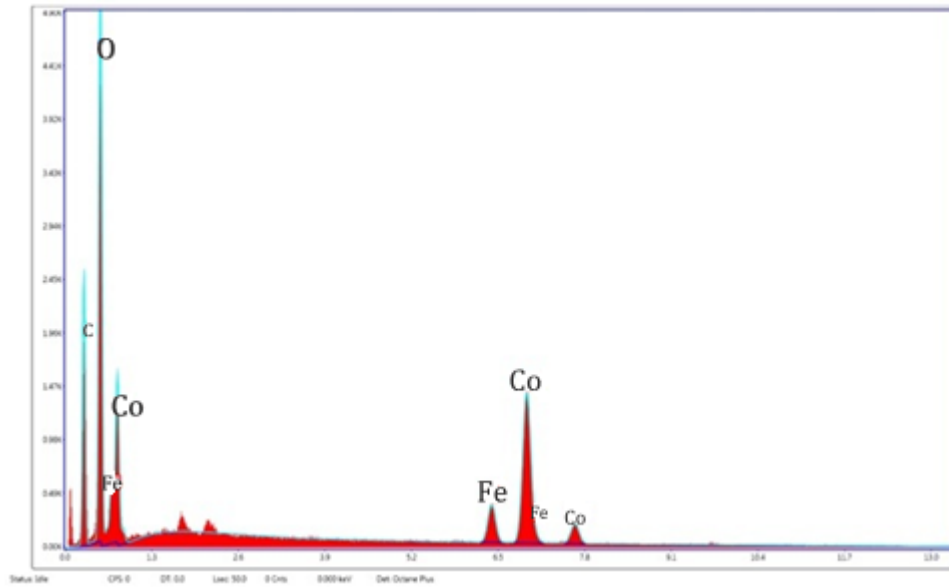
4.1.2.2. Grafen Oksit-CoFe₂O₄ Katalizörü

GO-CoFe₂O₄ kompozit yapısına ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.7' de verilmiştir. Kompozit katalizöre ait SEM-EDS spektrumunda C ve O elementlerine ek Co ve Fe elementlerinin varlığında görülmektedir (Şekil 4.8).

GO-CoFe₂O₄ katalizörünün EDS analizine göre elde edilen elementlerin kütle ve atomik dağılımı Tablo 4.2'de verilmiştir. SEM analizi yüzey analizine izin verdiğinden Fe element yüzdesinin düşük olması iç bölgelerde Fe ile GO arasında bir etkileşim olduğu Co elementinin daha yüzeyde olacak şekilde bir geometri gösterdiği söylenebilir.



Şekil.4.7. CoFe₂O₄ yüklü GO'e ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

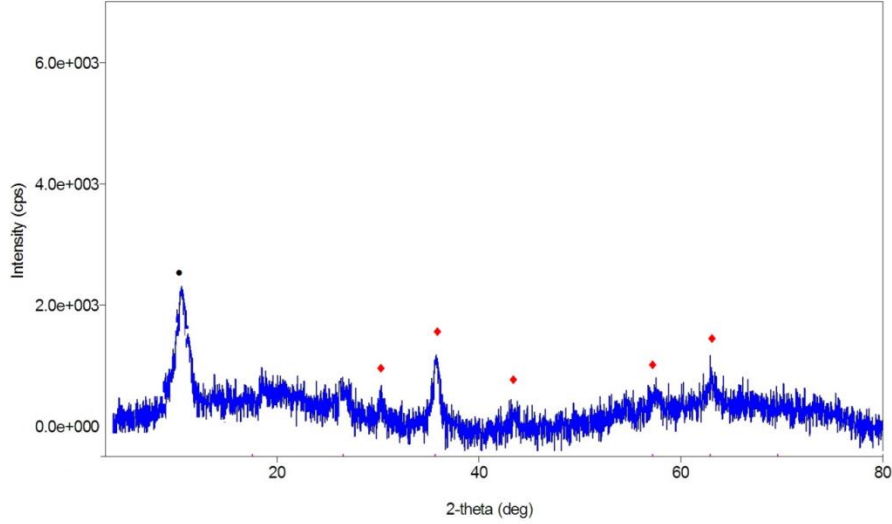


Şekil 4.8. GO-CoFe₂O₄ kompozit yapısının EDS spekturumu.

Tablo.4.2. GO-CoFe₂O₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.

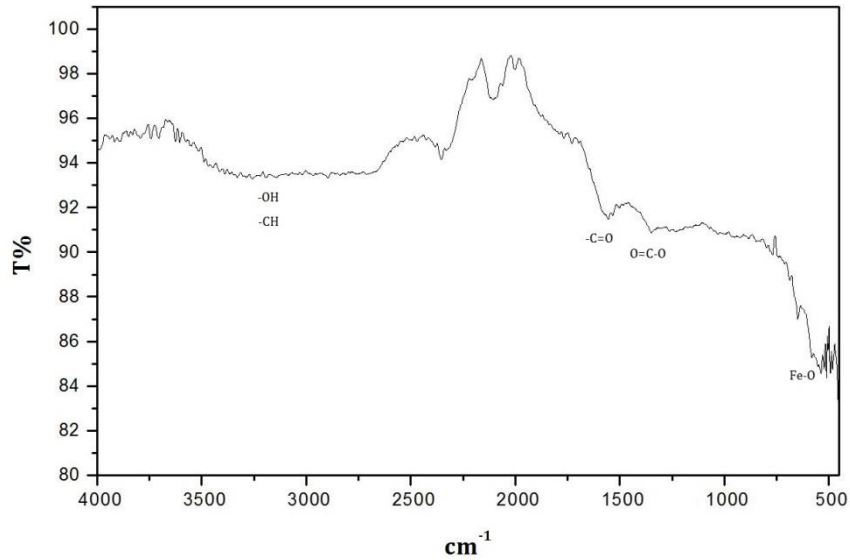
Element, Tabaka	% Kütle	% Atomik
O, K	37,82	45,09
C, K	27,43	43,56
Fe, K	5,57	1,9
Co, K	29,18	9,44

Grafen oksit üzerine birlikte çöktürme yöntemiyle CoFe_2O_4 yüklemesi yapılan GO- CoFe_2O_4 katalizörüne ait XRD spektrumunda GO ve CoFe_2O_4 kristal yapısına ait piklerin varlığı görülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. GO- CoFe_2O_4 katalizörünün XRD spektrumu (• GO, ♦ CoFe_2O_4).

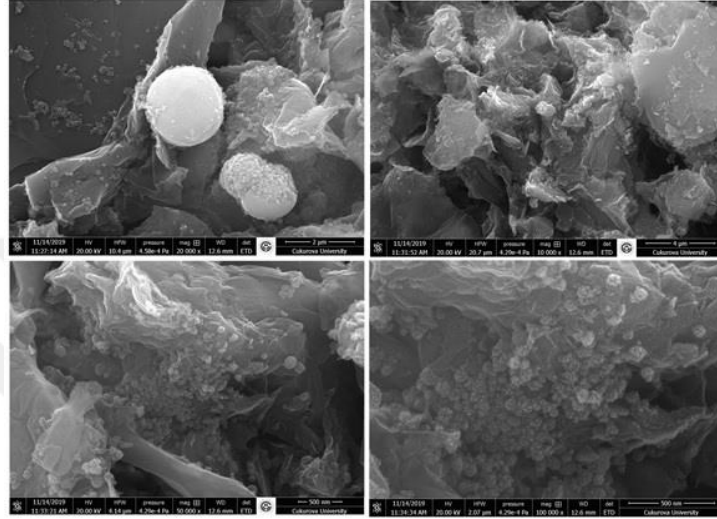
Şekil 4.10'da GO- CoFe_2O_4 yapısına ait FTIR spektrumu verilmiştir. Grafen oksit yapısında 1734 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} de gözlenen sırasıyla C=O ve O=C-O gerilmelerine ait absorpsiyon bandlarının yapıya CoFe_2O_4 yapısının katılması ile 1555 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. CoFe_2O_4 yapısına ait Fe-O titreşim bandının 580 cm^{-1} de görülmesi yapıda olduğunu kanıtlar.



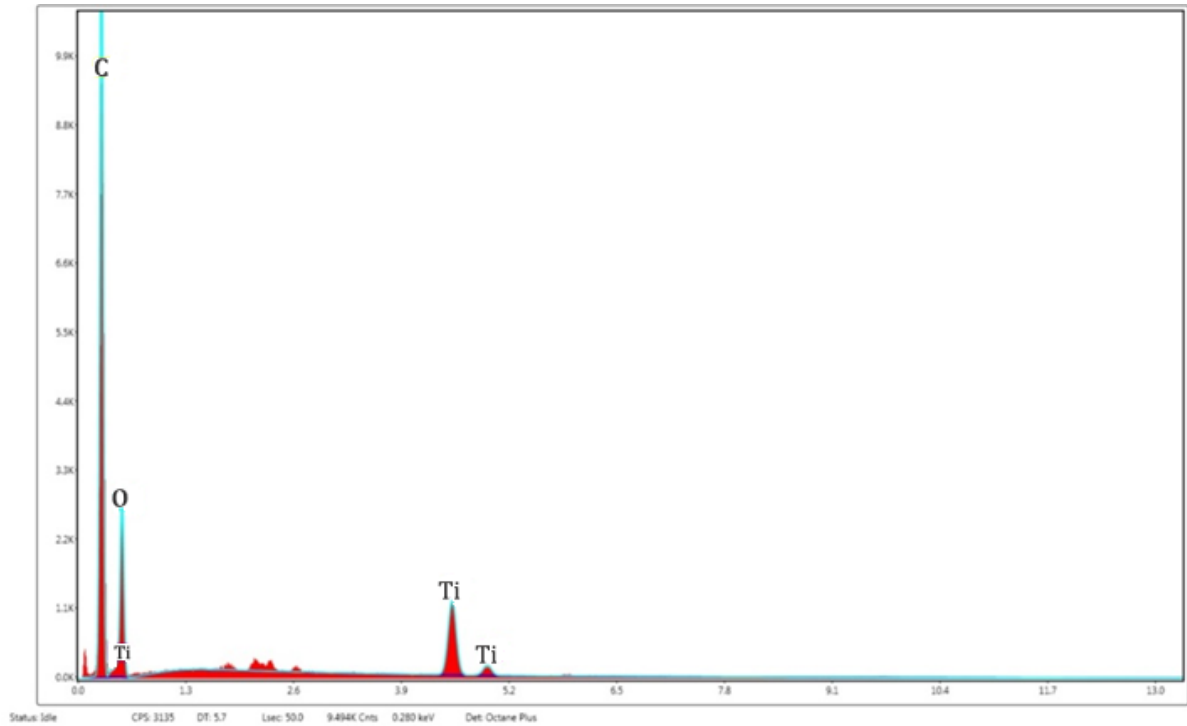
Şekil 4.10. GO- CoFe_2O_4 katalizörünün FTIR spektrumu

4.1.2.3. Grafen Oksit-TiO₂ Katalizörü

Grafen oksite %5 oranında TiO₂ yüklenmesi sonucu hazırlanan GO-TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri ve EDS spektrumu Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 de verilmiştir. TiO₂ yapısının homojen olmayan bir dağılım gösterdiği görülmektedir. EDS spektrumunda Ti elementinin varlığı gösterilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil.4.11. TiO₂ yüklü Grafen oksite ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.



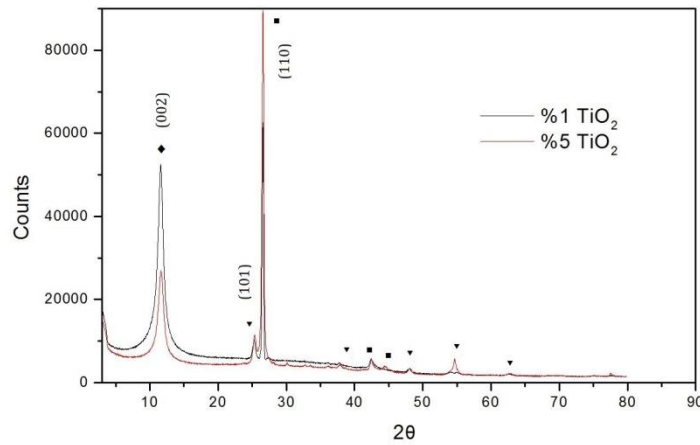
Şekil.4.12. TiO₂ yüklü Grafen oksite ait EDS spektrumu.

GO-TiO₂ (%5) katalizörünün EDS analizine göre elde edilen elementlerin kütle ve atomik dağılımı Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo.4.3. GO-TiO₂ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.

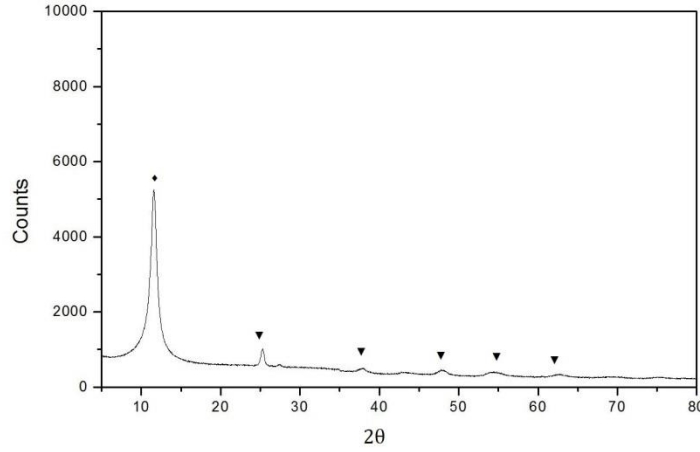
Element, Tabaka	% Kütle	% Atomik
O, K	34,27	30,82
C, K	55,16	65,99
Ti K	10,31	6,4

Şekil 4.13’de GO’ye %1 ve %5 oranlarında TiO₂ yüklenmesi ile elde edilen kompozit yapılarının XRD spektrumları görülmektedir. GO-TiO₂ kompozit yapılarına ait XRD spektrumlarında GO’ye ait pikler görülmektedir. %5 TiO₂ içeren kompozitte GO’ye ait pik şiddeti daha düşüktür. GO-TiO₂ kompozit yapıda TiO₂’nin anatase ve rutil yapılarına ait spesifik 2 θ difraksiyon pikleri sırasıyla 25,3° (101) ve 27,5° (110) görülmektedir. Ayrıca düşük şiddetli diğer piklere de rastlanmıştır [155].



Şekil.4.13. %1 ve %5 TiO₂ yüklü Grafen oksite ait XRD spektrumları.

Grafen oksit üzerine TiO₂ yükleme işlemi ayrıca tetrabutyl titanat (TBT) ön bileşiği kullanılarak hidrotermal yöntem ile gerçekleştirildi. Bu şekilde hazırlanan kompozit bileşik GO-TiO₂(TBT) olarak isimlendirildi. Bu katalizöre ait XRD spektrumu Şekil 4.14 de görülmektedir. Spektrumda GO’ye ve anatase TiO₂ yapısına ait karakteristik pikler görülmektedir. Ancak TiO₂ ye ait piklerin şiddeti düşüktür.

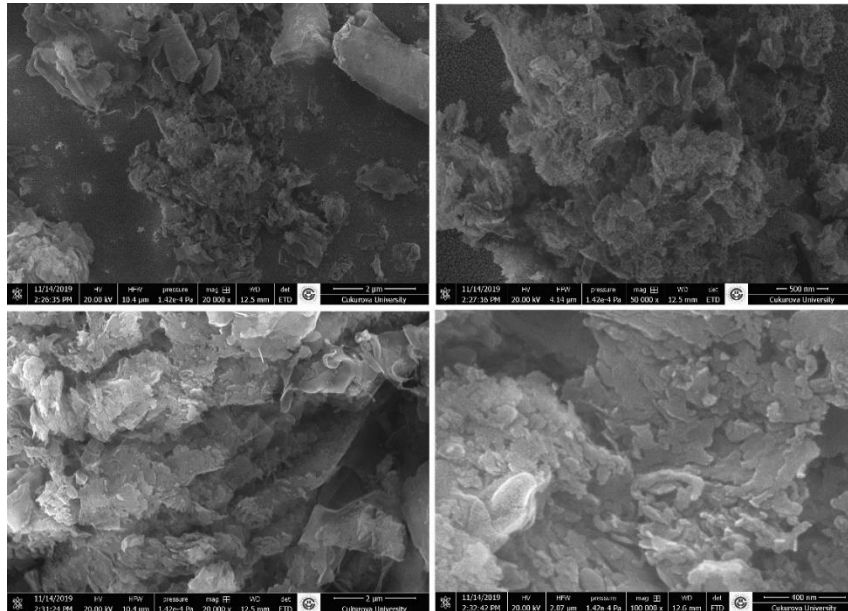


Şekil 4.14. GO-TiO₂(TBT) katalizörünün XRD spektrumu (♦GO; ▼TiO₂).

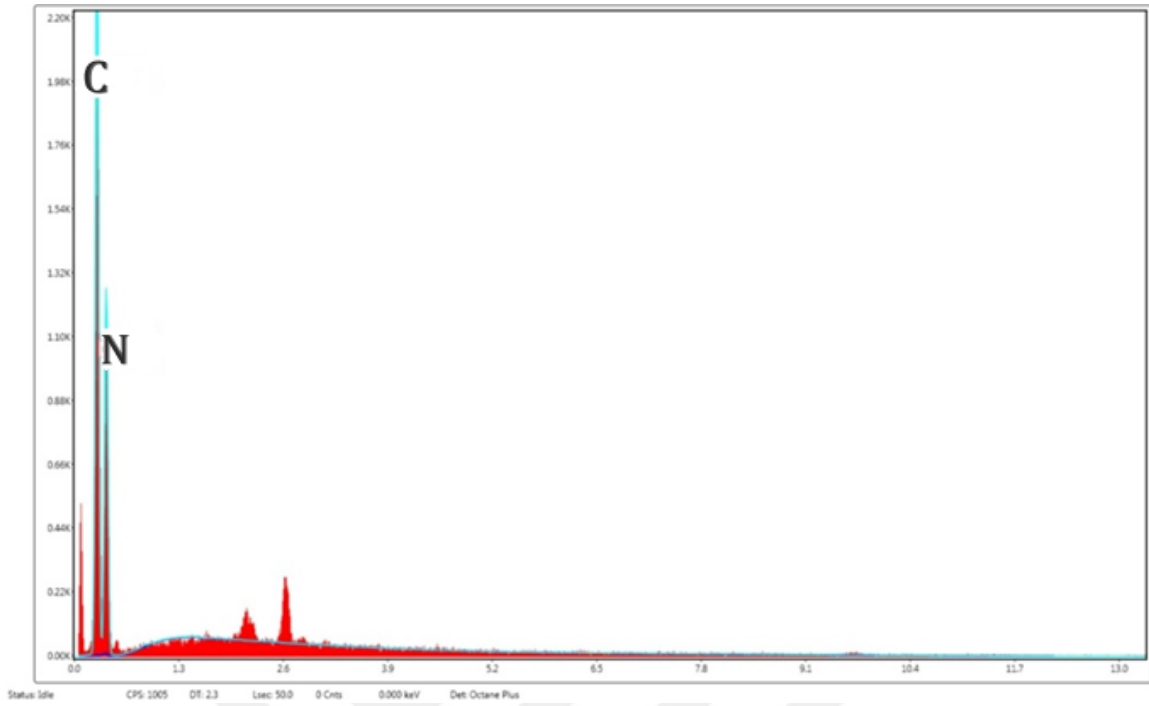
4.1.3. Grafitik Karbonnitrür ve Grafitik Karbonnitrür Kompozit Katalizörler

4.1.3.1. Grafitik Karbonnitrür

Şekil 4.15 de farklı büyütme oranlarında g-C₃N₄'e ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde düz ve tabakalı bir yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca g-C₃N₄ katalizörünün EDS analizinde C ve N element içeriği görülmektedir (Şekil 4.16).



Şekil.4.15. Üreden elde edilen g-C₃N₄'e ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.



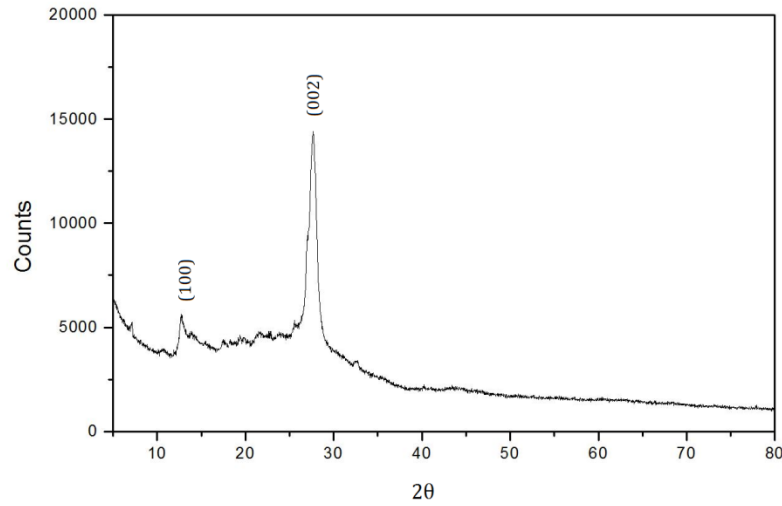
Şekil. 4.16. g-C₃N₄ katalizörünün EDS spektrumu.

Elementlere ait atomik kütle yüzdeleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo.4.4. g-C₃N₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.

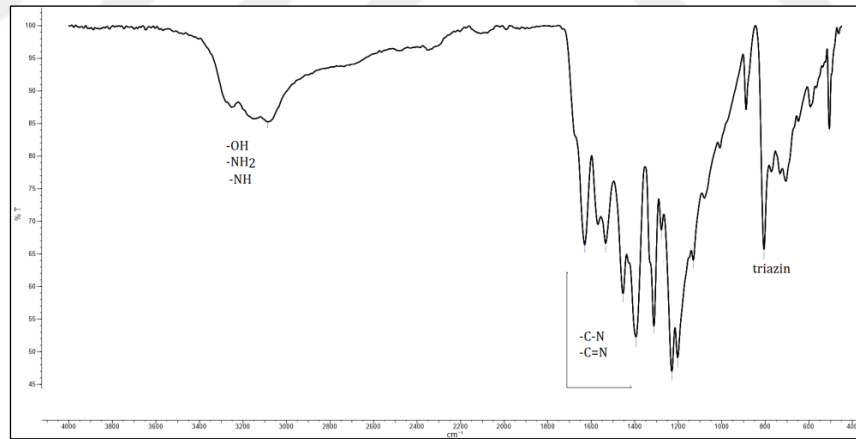
Element, Tabaka	% Kütle	% Atomik
C, K	30,59	33,94
N, K	69,41	66,06

Şekil 4.17’de g-C₃N₄’e ait XRD spektrumu verilmiştir. XRD spektrumunda, g-C₃N₄ yapısına ait $2\theta=13,1^\circ$ (100) de gözlenen pik düzlemsel arası yapısal paketleme ve $2\theta =27,3^\circ$ (002) de gözlenen pik ise düzlemlerarası grafitik istiflemeye ait spesifik piklerdir (JPDF 87-1526) [156,157].



Şekil. 4.17. g-C₃N₄ katalizörünün XRD spektrumu.

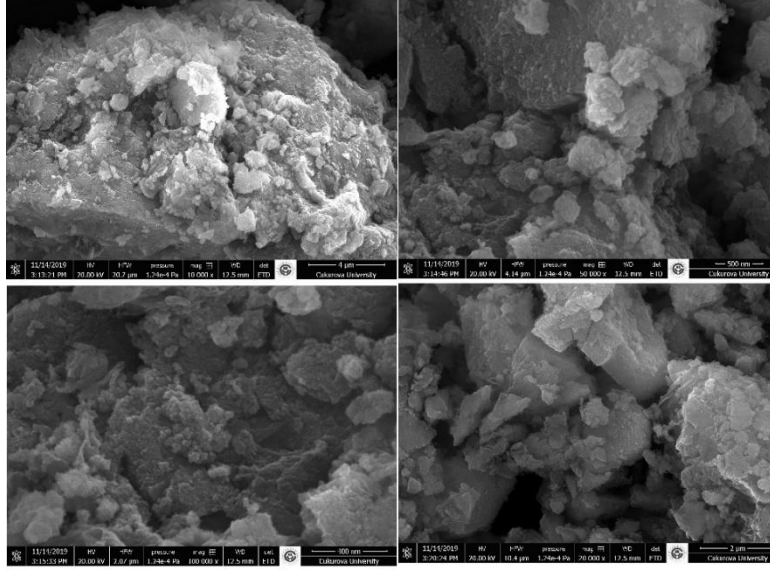
Şekil 4.18’de g-C₃N₄ yapısına ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 3000-3600 cm⁻¹ absorpsiyon bandında -NH, -NH₂ gruplarına ait N-H ve absorpsiyonlanmış suya ait O-H gerilme titreşimleri görünür. 1200-1700 cm⁻¹ aralığında heterosiklik -C-N (1394, 1278 ve 1229 cm⁻¹) ve -C=N (1630 ve 1530 cm⁻¹) titreşimleri gözlenirken [158,159], 808 cm⁻¹ de triazin grubuna ait titreşim bandı gözlenmektedir [160,161].



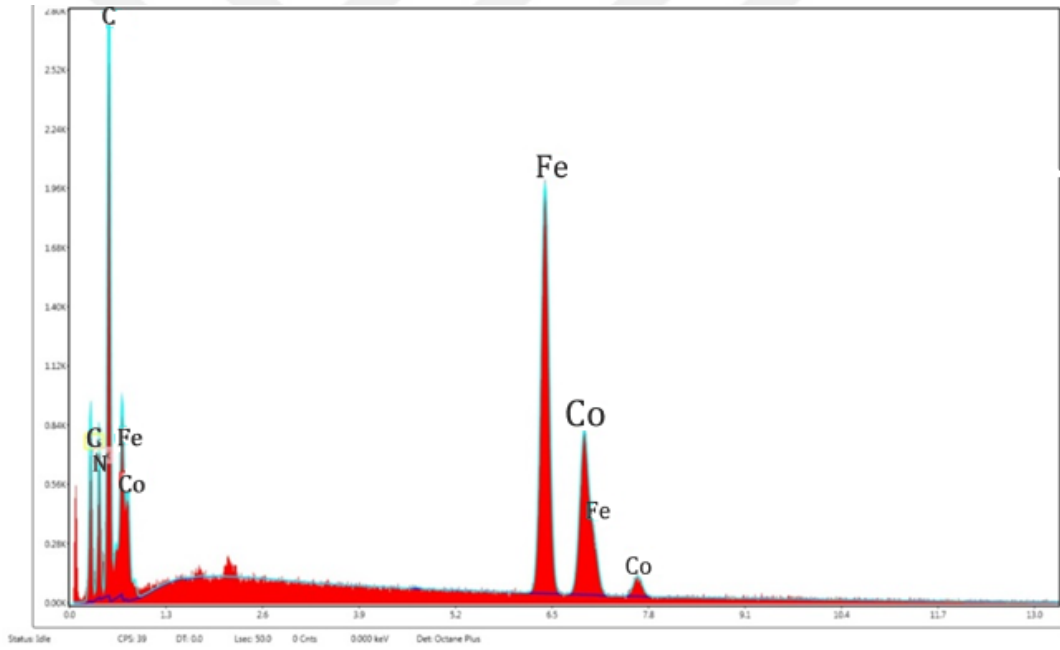
Şekil 4.18. g-C₃N₄ yapısına ait FTIR spektrumu

4.1.3.2 Grafitik Karbonnitrür-CoFe₂O₄ Katalizörü

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 de g-C₃N₄-CoFe₂O₄ katalizörünün SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları verilmiştir. EDS spektrumunda yüklenen CoFe₂O₄ yapısına ait Co ve Fe elementlerinin varlığı görülmektedir.



Şekil.4.19. g-C₃N₄-CoFe₂O₄ katalizörüne ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.



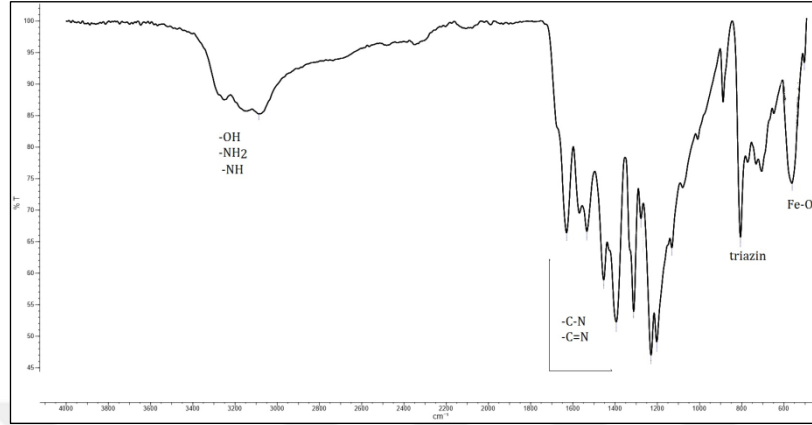
Şekil.4.20. g-C₃N₄-CoFe₂O₄ katalizörünün EDS spektrumu.

Tablo 4.5’de g-C₃N₄-CoFe₂O₄ katalizörünün EDS analiz sonucu görülmektedir.

Tablo.4.5. g-C₃N₄-CoFe₂O₄ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.

Element, Tabaka	% Kütle	% Atomik
C, K	11,67	22,20
N, K	13,22	21,56
O, K	25,40	36,26
Fe, K	33,32	13,63
Co, K	16,39	6,35

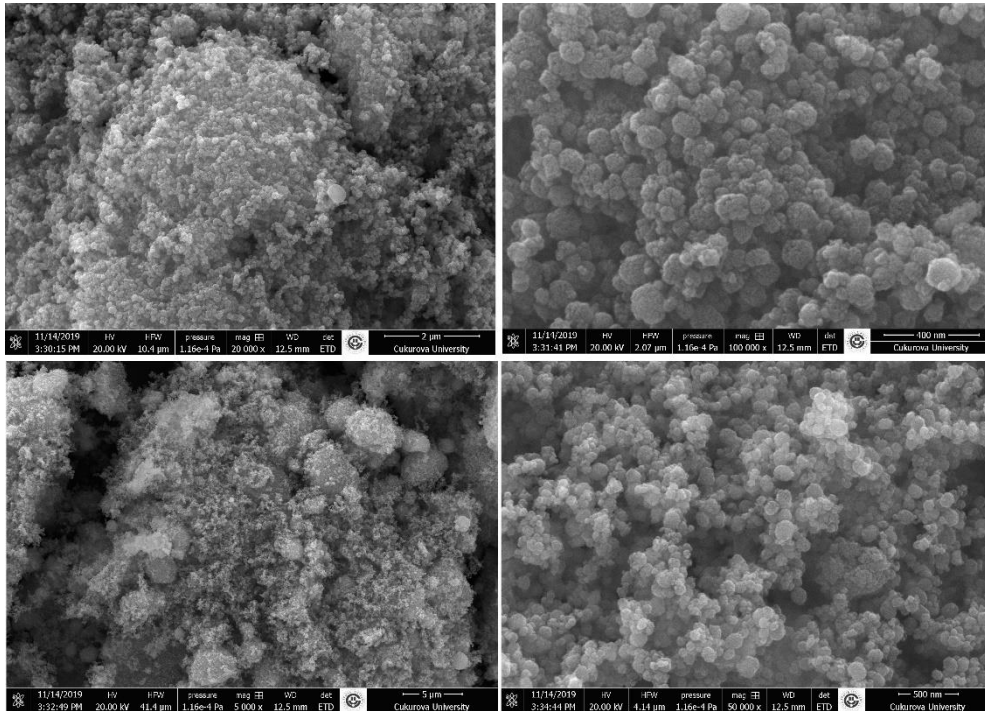
Şekil 4.21’de $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ katalizörünün FTIR spektrumunda CoFe_2O_4 yapısını destekleyen Fe-O titreşimlerine ait band gözlenmiştir.



Şekil.4.21. $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ katalizörünün FTIR spektrumu.

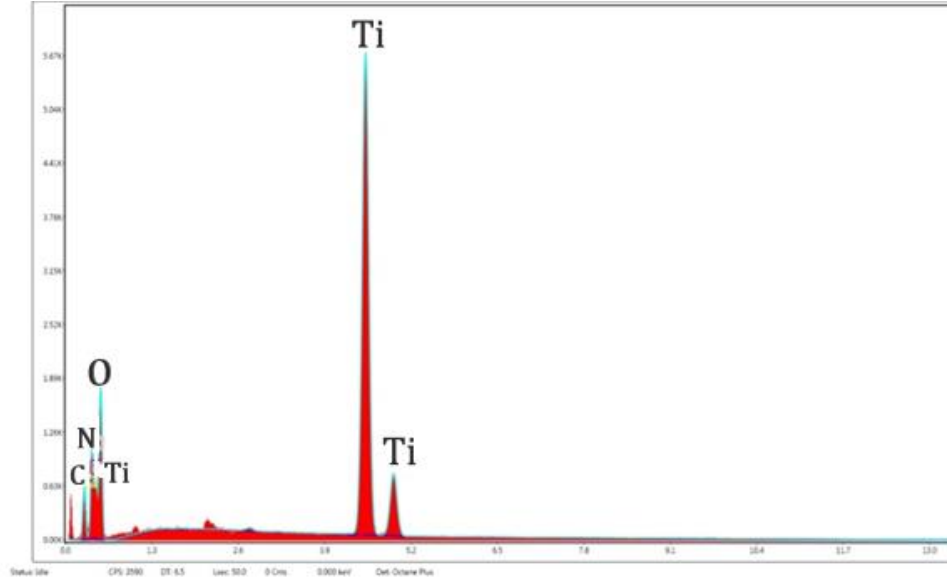
4.1.3.3 Grafitik Karbonnitrür- TiO_2 Katalizörü

Grafitik karbon nitrür sentezi sırasında ortama farklı oranlarda TiO_2 eklenerek elde edilen $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ katalizörünün SEM görüntüleri Şekil 4.22’de görülmektedir. Grafitik karbonnitrür SEM görüntülerine kıyasla TiO_2 varlığı nedeniyle küresel bir yapı sergilemektedir.



Şekil.4.22. $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ (%5) katalizörüne ait farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.23 incelendiğinde g-C₃N₄-TiO₂ katalizörüne ait EDS spektrumunda C ve N elementlerinin dışında katalizör yapısındaki O ve Ti elementlerinin varlığı görülmektedir.



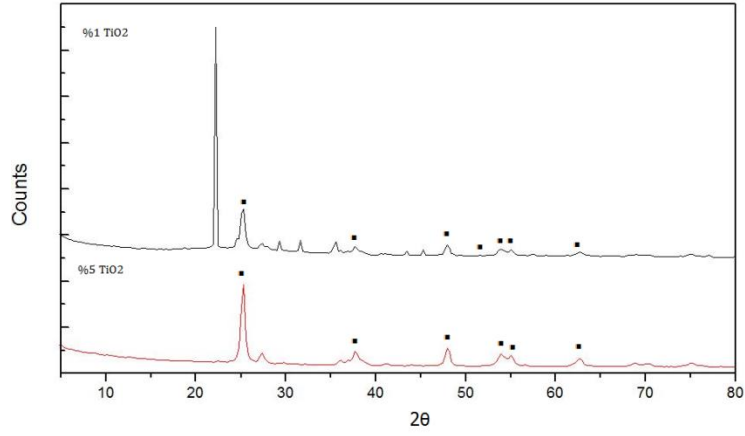
Şekil.4.23. g-C₃N₄-TiO₂ (%5) katalizörüne ait EDS spektrumu.

g-C₃N₄-TiO₂ (%5) kompozit katalizörünün EDS analizine göre element dağılımı Tablo 4.6'da verilmiştir. Yüklenen TiO₂'in yüzeyde dağılım gösterdiği söylenebilir.

Tablo.4.6. g-C₃N₄-TiO₂ katalizörüne ait EDS atomik dağılım sonuçları.

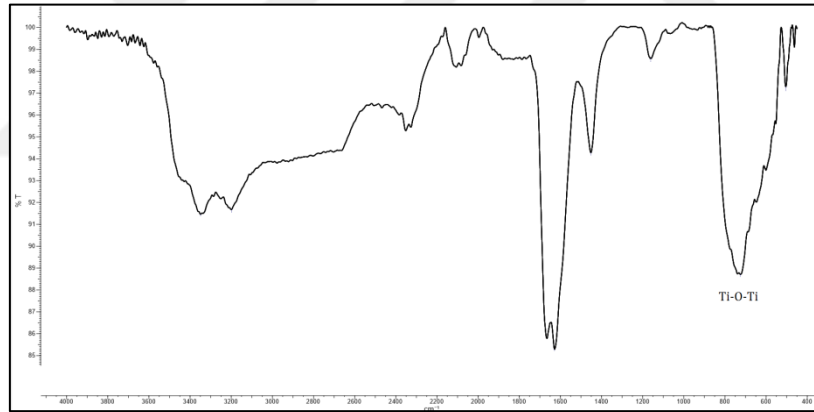
Element, Tabaka	% Kütle	% Atomik
C, K	6,83	12,78
N, K	5,92	9,5
O, K	39,36	55,26
Ti, K	47,89	22,46

Şekil 4.24'de %1 ve %5 TiO₂ yüklenmiş g-C₃N₄-TiO₂ kompozit katalizörüne ait XRD spektrumları görülmektedir. Katalizör yapısında TiO₂ yapısına ait difraksiyon pikleri açıkça görülmektedir. g-C₃N₄ yapısına ait 2θ=13,1°(100) ve 2θ =27,3° (002) de görülen pikler %5 TiO₂ eklenmiş yapıda gözlenmiyorken, %1 TiO₂ içeren yapıda 22,1° ye kaymış şekilde görülmektedir. Kayma ve piklerin görünmeme nedeni tabakalar arasında TiO₂ yapılarının yerleşmesi olabilir.



Şekil.4.24. g-C₃N₄-TiO₂ katalizörlerine ait XRD spektrumları.

Şekil 4.25’de %2 TiO₂ yüklenmiş g-C₃N₄ yapısının FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektrumda 3000-3400 cm⁻¹ aralığında N-H gerilme pikleri, 880-1640 cm⁻¹ aralığında tipik C-N, C-NH heterosiklik gerilme pikleri görülmektedir. 762 cm⁻¹ de ise Ti-O-Ti gerilme titreşimlerine ait geniş band görülmektedir.

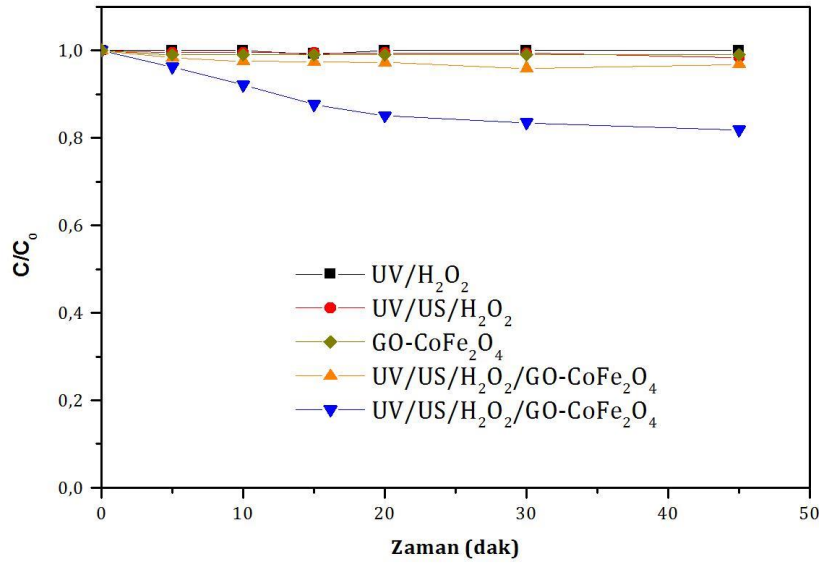


Şekil.4.25. g-C₃N₄-TiO₂ katalizörüne ait FT-IR spektrumu.

4.2. Ultrasonik Destekli Fotokatalitik Oksidasyon Çalışmaları

4.2.1. Hidrojenperoksit Oksidantı ile Yapılan Çalışmalar

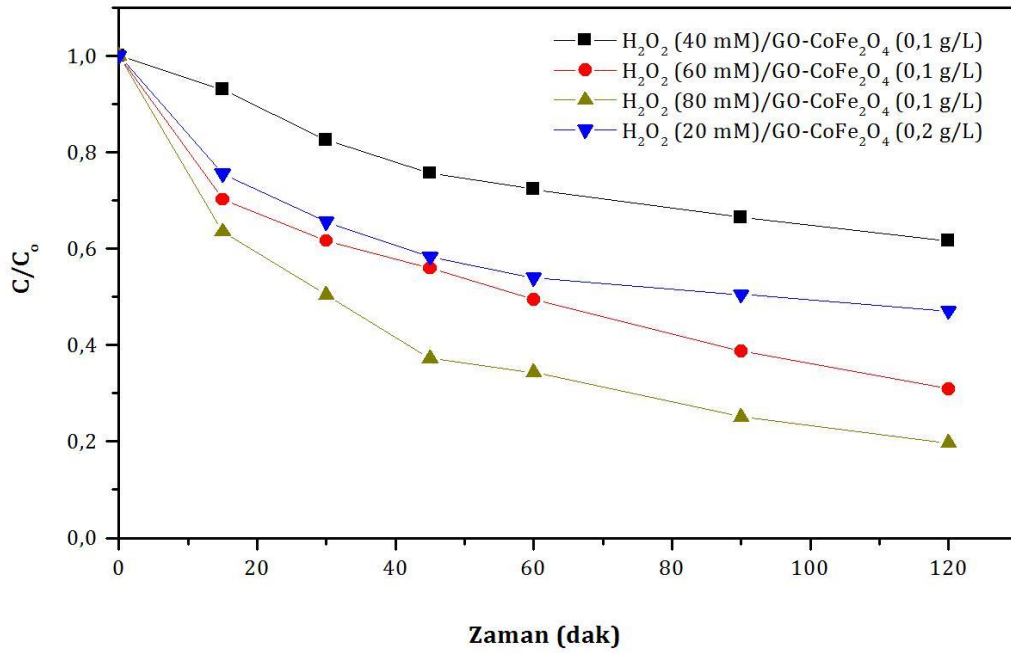
BPA’nın ultrasonik destekli fotokatalitik oksidasyonunda ultrasonik ses dalgalarının (US), görünür bölge ultraviyole ışığının (UV), H₂O₂ ve GO-CoFe₂O₄ katalizörünün tek başına etkilerinin olmadığı belirlendi. Şekil 4.26’de UV-A, US, H₂O₂ ve GO-CoFe₂O₄ katalizörünün BPA bozunmasına birlikte etkileri gösterilmiştir.



Şekil 4.26. BPA oksidasyonuna UV-A, US, H₂O₂ oksidanı ve GO-CoFe₂O₄ katalizörünün etkisi. [BPA]₀=50 mg/L (■,●,◆,▲), 25 mg/L (▼), [GO-CoFe₂O₄]=0,1 g/L, [H₂O₂]= 5 mM (■,●,▲), 20 mM (▼), pH=6,8.

Şekil 4.26 incelendiğinde US, UV-A ve 5 mM H₂O₂ oksidanının birlikte kullanımının 40 dakikalık oksidasyonda süresince BPA gideriminde etkili olmadığı görülmektedir. Aynı zamanda GO-CoFe₂O₄ katalizörü tek başına kullanıldığında BPA gideriminde etkisi görülmemiştir. 50 mg/L BPA çözeltisi 5 mM H₂O₂ ve 0,1 g/L katalizör eklendikten sonra ultrasonik destekli fotokatalitik oksidasyonunda 40 dak sonra ancak %3 giderime ulaşıldı. BPA derişimi 25 mg/L'ye düşürülmesi ve H₂O₂ derişiminin 20 mM'a artırılması durumunda ise %18 bozunma sağlanmıştır.

BPA derişimi 2,5 mg/L olarak seçildiğinde 0,1 g/L GO-CoFe₂O₄ katalizörü ve farklı derişimlerde H₂O₂ eklenerek gerçekleştirilen US destekli fotokatalitik oksidasyon deneylerinin sonuçları Şekil 4.27'da verilmiştir. Hidrojen peroksit oksidan derişimi 40 mM, 60 mM ve 80 mM olarak uygulandığında BPA bozunması sırasıyla %38, %69 ve %80 olarak bulunmuştur.



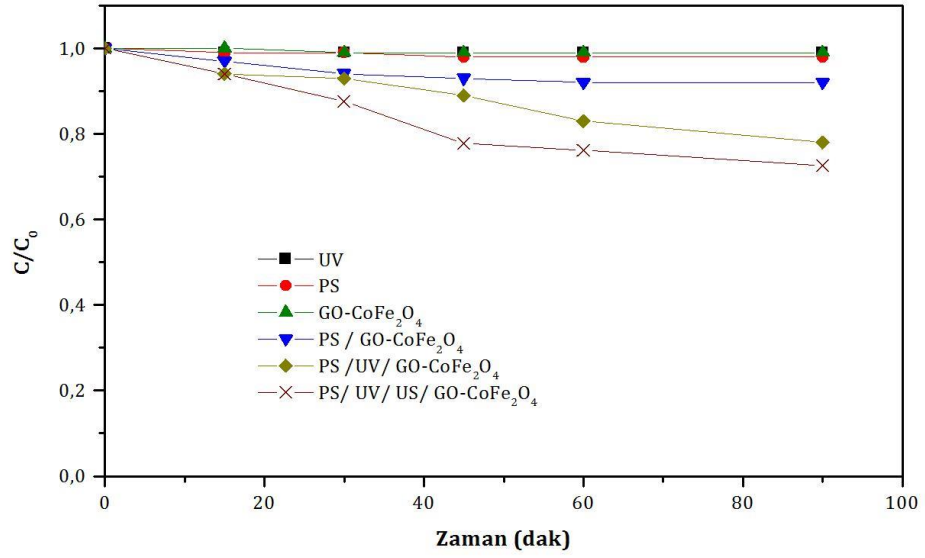
Şekil 4.27. Hidrojenperoksit derişiminin ve GO-CoFe₂O₄ katalizör miktarının BPA oksidasyonuna etkisi. [BPA]₀=2,5 mg/L, [GO-CoFe₂O₄]=0,1 g/L, [H₂O₂]= 20 mM (▼), 40 mM (■), 60 mM (●), 80 mM (▲), pH=6,8.

Hidrojenperoksit derişimi 20 mM tutularak katalizör miktarı 0,2 g/L'ye çıkarıldığında BPA bozunma BPA giderimi 120 dakika sonra %53 olarak gözlemlendi.

Sıcaklığın fotokatalitik oksidasyona etkisi incelendiğinde TiO₂ fotokatalizörünün aktivitesinin 80 °C üzerinde e⁻/h⁺ çiftlerinin tekrar birleşiminde artışa ve adsorbe yapıların desorpsiyonuna sebep olduğundan fotokatalitik oksidasyon etkinliğini azalttığı görülmüştür. Fotokatalitik oksidasyonda TiO₂ için önerilen sıcaklık 20-80 °C arasındır [162]. Ultrasonik destekli fotokatalitik oksidasyon deneylerinde sıcaklık 50 °C de sabit kalmıştır.

4.2.2. Persülfat Oksidanı ile Yapılan Çalışmalar

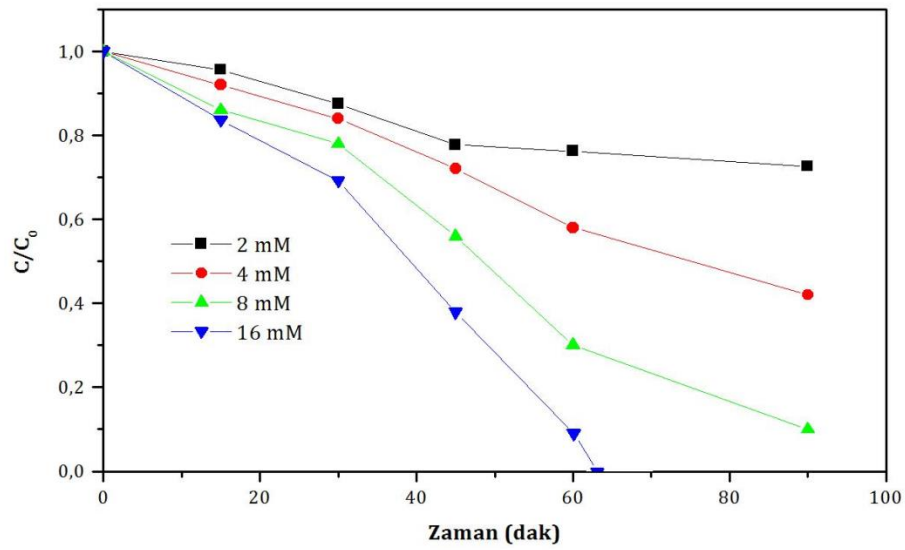
Oksidan olarak persülfatın (PS) etkisi incelendi (Şekil 4.28). BPA derişimi 12,5 mg/L iken US, UV-A, PS ve GO-CoFe₂O₄ katalizörünün tek başlarına etkisi gözlenmedi. Persülfat derişimi 2 mM ve katalizör 0,1 g/L tutulduğunda %8 oksidasyon sağlanırken, UV-A ışığının eklenmesi ile giderim %22'ye yükseldi. Fotokatalitik oksidasyonun US destekli gerçekleştirilmesi ile giderim %27'ye yükseldi. Bundan sonra yapılan çalışmalarda oksidan olarak persülfat kullanıldı.



Şekil 4.28. Persülfat oksidanı ile BPA'nın US destekli fotokatalitik etkisi. $[BPA]_0=12,5$ mg/L, $[GO-CoFe_2O_4]=0,1$ g/L, $[PS]=2$ mM, pH=6,8.

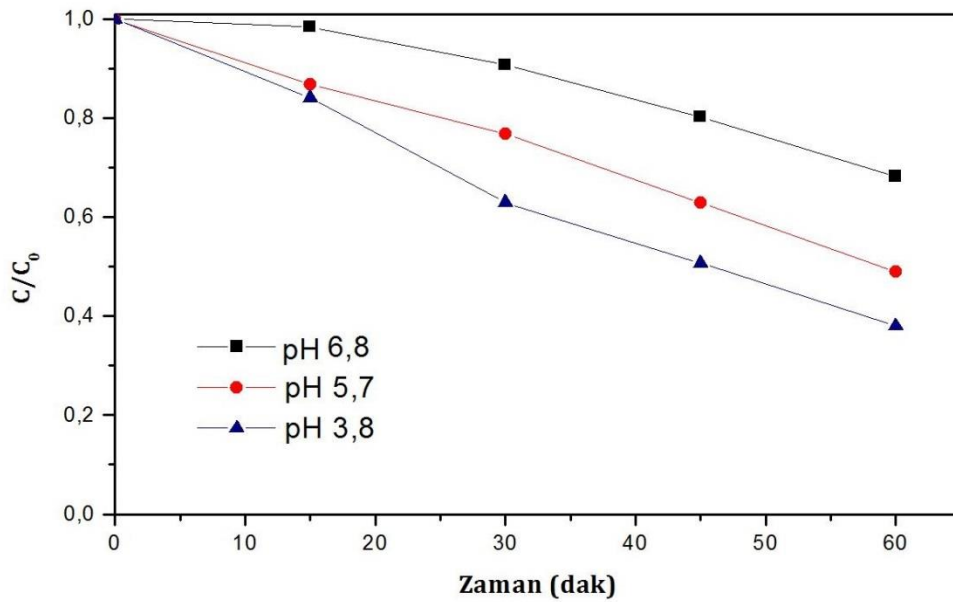
4.2.3. GO-CoFe₂O₄ Katalizörü ile Oksidasyon Çalışmaları

Persülfat oksidan derişiminin etkisini incelemek için katalizör miktarı 0,1 g/L olarak sabit tutularak PS derişimi 2 mM, 4 mM, 8 mM ve 16 mM uygulandı ve sonuçlar Şekil 4.29'da verildi. PS derişimi 2 mM olduğunda BPA giderimi ilk 45 dak hızlı olarak %22 olurken sonra yavaşlamıştır. Derişim 4 mM olduğunda giderim 90 dak boyunca sürmüş ve %58'e yükselmiştir. PS derişimi 8 mM ve 16 mM olarak uygulandığında BPA giderimi sırasıyla %90 ve %100 olarak gözlenmiştir. PS derişimindeki artış e^-/h^+ çiftinin tekrar birleşimini azaltacak yönde etki göstermiştir.



Şekil 4.29. Persülfat oksidan derişiminin BPA oksidasyonuna etkisi. $[BPA]_0=12,5$ mg/L, $[GO-CoFe_2O_4]=0,1$ g/L, pH=6,8.

BPA çözeltisinin pH'sı 6,8 olarak ölçüldü ve pH değıştirilmeden ve pH 5,7 ve 3,8'e ayarlandıktan sonra 4 mM PS ve 0,1 g/L GO-CoFe₂O₄ fotokatalizörü ile oksidasyon çalışmaları yapıldı (Şekil 4.30). BPA'nın fotokatalitik oksidasyonunun asidik pH değerlerine kaydıkça arttığı gözlenmektedir.

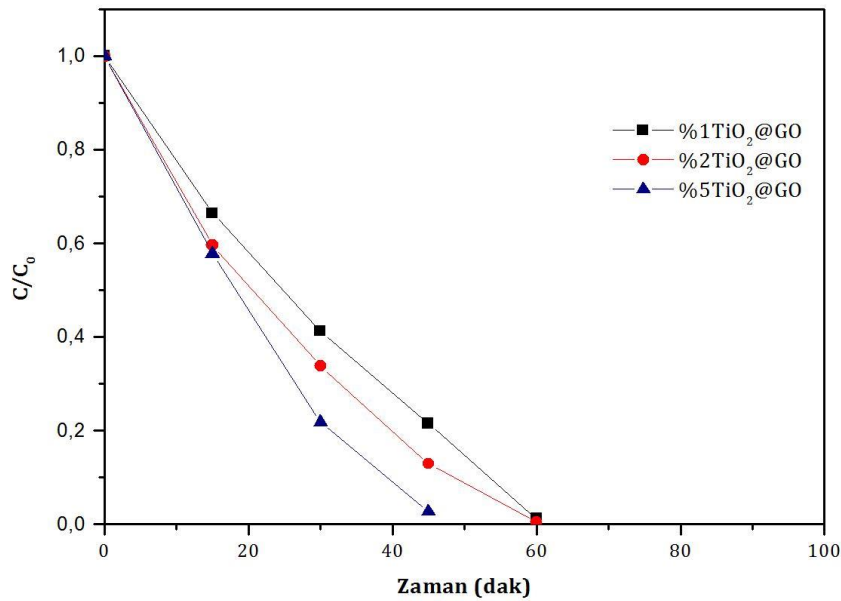


Şekil 4.30. pH'nın BPA oksidasyonuna etkisi. $[BPA]_0=12,5$ mg/L, $[GO-CoFe_2O_4]=0,1$ g/L, $[PS]= 4$ mM.

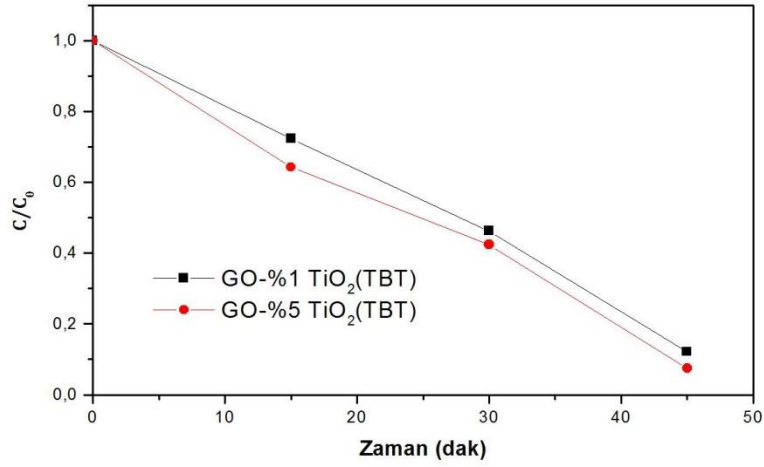
4.2.4. GO-TiO₂ Katalizörü ile Oksidasyon Çalışmaları

GO'ye ultrasonik ortamda eklenen belirli yüzdelerde TiO₂ ile elde edilen GO-TiO₂ fotokatalizörleri ile BPA'nın fotokatalitik oksidasyon sonuçları Şekil 4.31'de verilmiştir. Yüklenen TiO₂ miktarındaki artışa bağlı olarak fotokatalitik BPA gideriminde artış görülmektedir. %1 ve %2 TiO₂ içeren GO-TiO₂ fotokatalizörü ile 60 dakika sonrası %100 BPA giderimi sağlanırken %5 TiO₂ içeren fotokatalizör ile 45 dakikada aynı sonuç elde edilmiştir. Saf nano TiO₂ (0,1 g/L) ve 16 mM PS kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde 60 dakikada %100 BPA giderimi sağlanmıştır. Buna göre GO ve TiO₂'nin beraber kullanımı fotokatalitik özelliğini geliştirecek yönde bir etki göstermiştir.

Şekil 4.32'de TBT önbileşiği kullanılarak hidrotermal olarak sentezlenen GO-TiO₂(TBT) fotokatalizörü ile BPA giderimi görülmektedir. BPA giderimi 45 dakika sonra %1 ve %5 TiO₂ içeren GO-TiO₂(TBT) fotokatalizörü ile sırasıyla %88 ve %93'e ulaşmıştır.



Şekil.4.31. GO-TiO₂ kompozitinde TiO₂ yüzdesinin BPA oksidasyonuna etkisi. [BPA]₀=12,5 mg/L, [GO-TiO₂]=0,1 g/L, [PS]= 16 mM, pH=6,8.

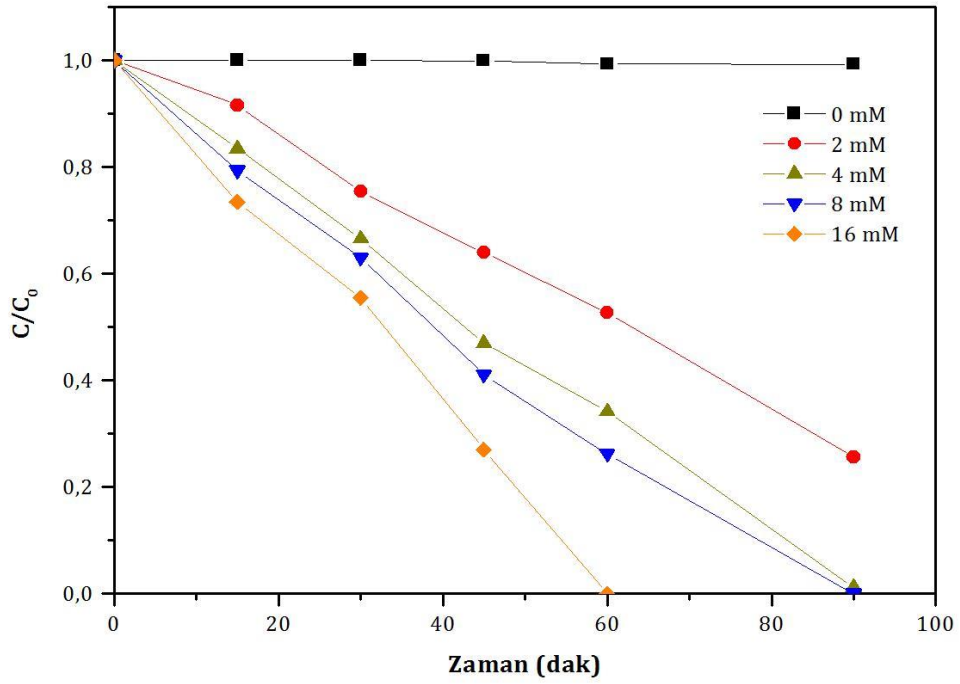


Şekil.4.32. GO-TiO₂(TBT) kompozitinde TiO₂ yüzdesinin BPA oksidasyonuna etkisi. [BPA]₀=12,5 mg/L, [GO-TiO₂(TBT)]=0,1 g/L, pH=6,8, [PS]= 16 mM

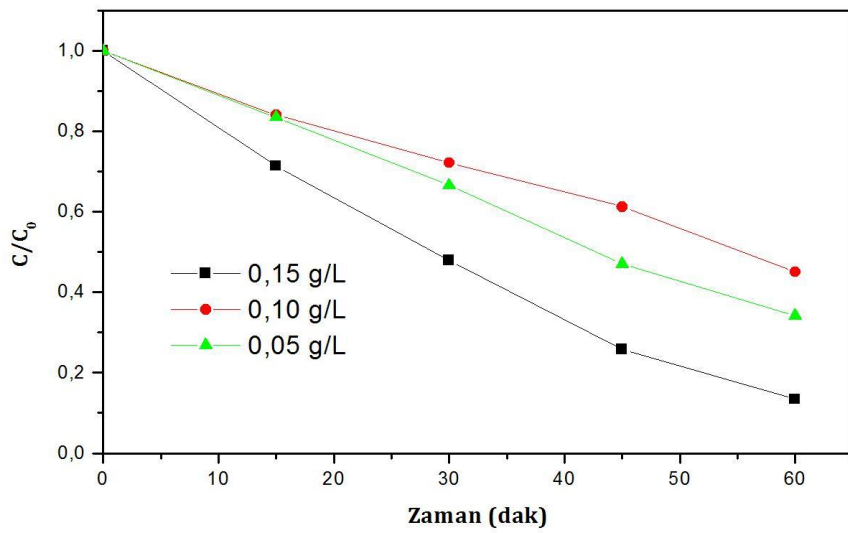
4.2.5. g-C₃N₄-CoFe₂O₄ Katalizörü ile Oksidasyon Çalışmaları

Grafitik karbonnitride CoFe₂O₄ yüklenmiş fotokatalizör miktarı sabit tutularak PS derişiminin etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.33'de verilmiştir. Ortamda PS oksidanı yokken e⁻/h⁺ yeniden birleşmeleri nedeni ile BPA oksidasyonu sağlanamamıştır. PS derişimi 2 mM iken 90 dakika fotokatalitik oksidasyonda %74 BPA giderimi sağlanırken, PS derişimi 4 ve 8 mM iken aynı sürede %100 giderime ulaşılmıştır. Oksidan derişiminin 16 mM olması durumunda ise %100 BPA giderimine 60 dakikada ulaşılmıştır.

Oksidan derişimi 4 mM olacak şekilde sabit tutulup katalizör miktarı değiştirilerek gerçekleştirilen US destekli fotooksidasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar Şekil 4.34'de verilmiştir. Katalizör miktarının arttırılması ile daha çok yüzey alanı ve fotoaktif bölge oluşturulduğundan BPA gideriminde artış gözlenmektedir.



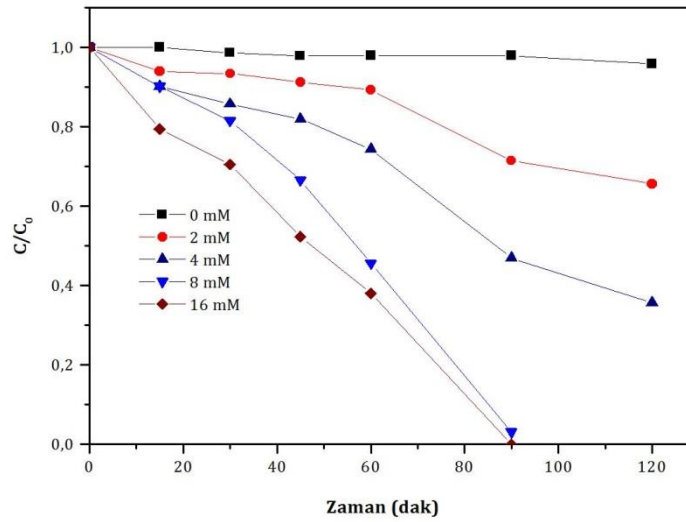
Şekil 4.33. Persülfat oksidan derişiminin BPA oksidasyonuna etkisi. $[BPA]_0=12,5$ mg/L, $[g-C_3N_4-CoFe_2O_4]=0,1$ g/L, pH=6,8.



Şekil 4.34. $g-C_3N_4-CoFe_2O_4$ katalizör miktarının BPA oksidasyonuna etkisi. $[BPA]_0=12,5$ mg/L, $[PS]=4$ mM, pH=6,8.

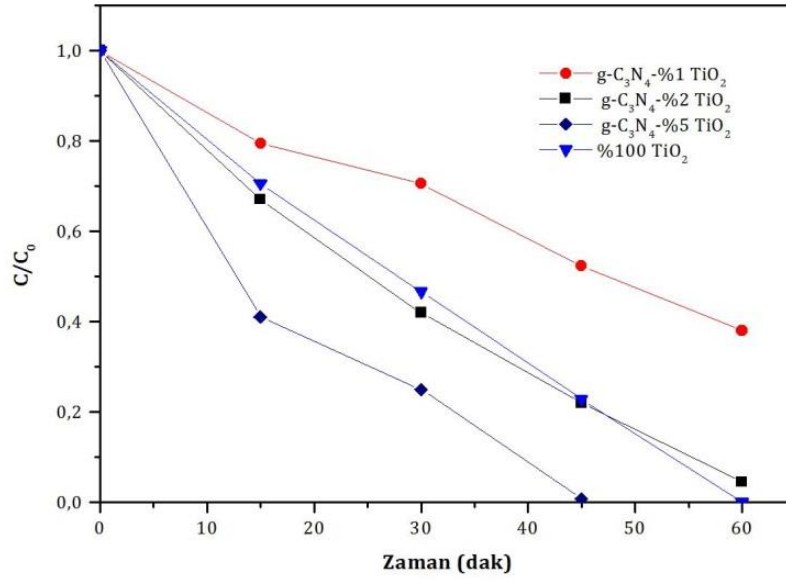
4.2.6. g-C₃N₄-TiO₂ Katalizörü ile Oksidasyon Çalışmaları

Katalizör olarak %1 TiO₂ içeren g-C₃N₄-TiO₂'in kullanıldığı US destekli fotokatalitik oksidasyon deneylerinde katalizör miktarı sabit tutularak PS derişiminin BPA giderimindeki etkisi incelendi (Şekil 4.35). Oksidan kullanılmadığı durumda BPA giderimin gerçekleşmediği gözlemlendi. Oksidan derişimi 2 mM ve 4 mM tutulduğunda etkili bir giderim sağlanamaz iken derişim 8 mM ve 16 mM'a yükseltildiğinde 90 dak sonra %100 giderim sağlandı. Ayrıca kontrol amaçlı tek başına g-C₃N₄ ile yapılan çalışmalarda giderim sağlanamadı



Şekil 4.35. Persülfat oksidan derişiminin BPA oksidasyonuna etkisi. [BPA]₀=12,5 mg/L, [g-C₃N₄-%1TiO₂]=0,1 g/L, pH=6,8.

Grafitik karbonnitrür sentezi sırasında farklı oranlarda TiO₂ eklenerek elde edilen katalizörlerin BPA giderimindeki etkinlikleri Şekil 4.36 da verilmiştir. Katalizör içerisinde bulunan TiO₂ miktarı arttıkça BPA giderim etkinliğinde artış gözlenmiştir. Tek başına nano TiO₂ fotokatalizörü ile BPA 60 dakikada tamamen giderilirken, %2 TiO₂ içeren kompozit ile benzer giderim elde edilmiştir. TiO₂ %5 olarak arttırıldığında ise BPA giderimi daha kısa sürede gerçekleşmiştir.

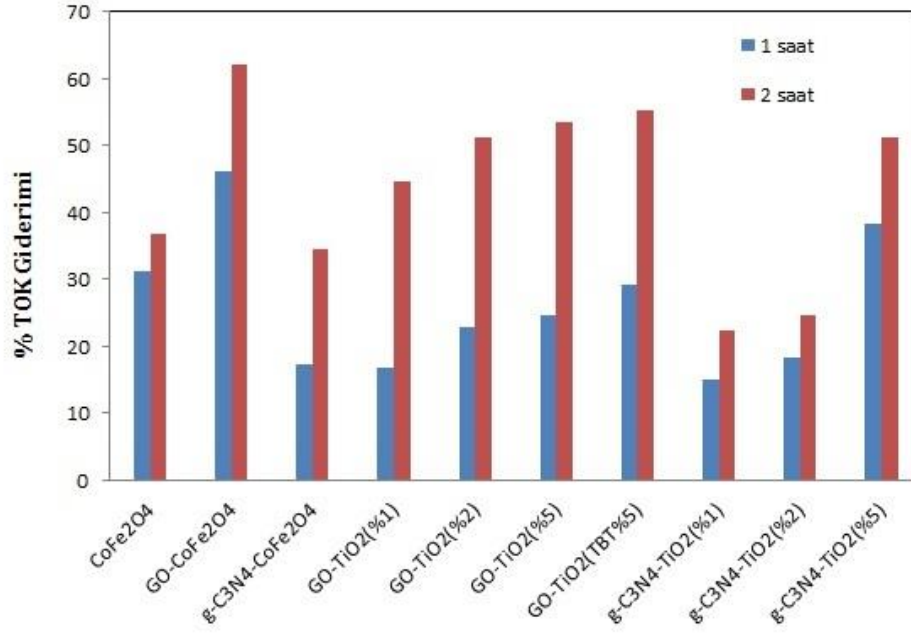


Şekil 4.36. g-C₃N₄'e yüklenen TiO₂ miktarının BPA oksidasyonuna etkisi. [BPA]₀=12,5 mg/L, [PS]= 16 mM, [Katalizör]=0,1 g/L, pH=6,8.

4.2.7. Toplam Organik Karbon Giderimleri

Oksidasyon işlemlerinde sadece organik kirleticinin bozunması değil mineralizasyonu da sağlanabilmelidir. Mineralizasyon organik bir bileşiğin CO₂ ve H₂O'a bozunması olarak ifade edilir ve TOK içeriği ile takip edilir. Şekil 4.37'de sentezlenen katalizörler ile BPA'nın sono-fotokatalitik mineralizasyon yüzdeleri verilmiştir. CoFe₂O₄ tek başına iyi bir fotokatalitik etki göstermektedir. Aynı zamanda PS'in sülfat radikaline dönüşümünü katalizler. CoFe₂O₄ kullanımı ile 2 saat oksidasyon sonrası %37 TOK giderimi sağlanmıştır. GO tek başına mineralizasyon sağlamazken GO-CoFe₂O₄ kompozit kullanımı sonucu TOK gideriminde önemli artış görülmüştür ve mineralizasyon %62'ye yükselmiştir. Yine g-C₃N₄ tek başına mineralizasyon sağlamazken CoFe₂O₄ ile kopoziti %34 mineralizasyon göstermiştir, ancak tek başına CoFe₂O₄ katalizörünün başarısını sağlayamamıştır. g-C₃N₄'e yüklenen fazla metal iyonlarının elektron/boşluk çiftleri için rekombinasyon merkezleri olarak işlev gördüğü ve oksidasyon verimliliğinde bir azalmaya neden olduğu bildirilmiştir [36]. Bu durumda yüklenecek CoFe₂O₄ miktarının daha düşük çalışılması önerilebilir. GO'e %1, %2 ve %5 TiO₂ yüklenmesi ile hazırlanan katalizörler kullanıldığında 2 saat sonra sırasıyla %45, %51 ve %54 mineralizasyon sağlanmıştır. TBT ön bileşiğinden yola çıkılarak hazırlanan GO-TiO₂(TBT%5) katalizörü ile %55 TOK giderimi sağlanmış ve benzer sonuç elde edilmiştir. G-C₃N₄'e %1, %2 ve %5 TiO₂ yüklenmesi ile elde edilen g-C₃N₄-TiO₂ kompozit katalizörler ile düşük TOK giderimi elde edilmiştir. En yüksek

giderim %5 TiO_2 yüklenmesi durumunda %51 mineralizasyon iken %1 ve %2 TiO_2 yüklenmesi durumunda %22-24 mineralizasyon sağlanabilmektedir.



Şekil 4.37. Toplam organik karbon giderimleri. $[\text{BPA}]_0=12,5$ mg/L, $[\text{PS}]=16$ mM, $[\text{Katalizör}]=0,1$ g/L, pH=6,8.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sanayi devrimi ile endüstrileşmenin hız kazanması ve nüfus yoğunluğu nedeni ile insani ihtiyaçların artması sonucu, kirleticilerin de miktar ve çeşitliliği artmıştır. Kirleticiler, tarımda bilinçsiz ilaçlama ve endüstriyel faaliyetler sonrası ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyen ve tehlikeli atık suların oluşmasında etkili kimyasallardır. Su, insan yaşamının vazgeçilmez bir unsuru olduğundan atık su arıtma teknolojileri için çeşitli verimli yöntemler geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, organik kirletici yüküne bağlı olarak seçilen ileri oksidasyon yöntemlerinden olan fotokatalitik, sonokatalitik ve kombine foto-sono katalitik oksidasyon teknikleri kullanılarak endokrin yıkıcı sınıfından olan BPA maddesinin CoFe_2O_4 , $\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4$, GO-TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ve $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ heterojen fotokatalizörler ile giderilmesi, çeşitli analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Katalizör Sentez ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ilk aşamasında farklı üretim yöntemleri kullanılarak indirgenmiş CoFe_2O_4 , $\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4$, GO-TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ve $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ heterojen fotokatalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlerin FT-IR, XRD, SEM ve EDS analitik teknikleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Grafen oksit, grafitten yola çıkarak önce P_2O_5 ile ön oksitlenerek modifiye Hummers metoduna göre sentezlenmiştir. Grafitik karbonnitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) ve $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ kompozitleri ise argon atmosferinde tüp fırın içerisinde termal yoğunlaşma yöntemi ile sentezlenmiştir. CoFe_2O_4 , $\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ve GO-TiO_2 sono-birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenirken $\text{GO-TiO}_2(\text{TBT})$ hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin FT-IR, XRD, SEM-EDS analizleri literatür ile uyum göstermiş ve herhangi bir safsızlık içermemektedir.

- Grafitten sentezlenen GO yapısına ait oksijenli fonksiyonel grupların oluşumu FT-IR analizi ile belirlenmiştir.
- XRD analizinde grafitte ait $2\theta=26,5^\circ$ keskin pikinin kaybolarak yerine GO'ye ait spesifik $10,9$ kırınım pikinin varlığı GO sentezini desteklemektedir.
- Üre'den termal yoğunlaşma ile sentezlenen $\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün karakterizasyonunda EDS analizi üre yapısındaki O elementinin uzaklaştığı ve sadece C, N elementleri içeren $\text{g-C}_3\text{N}_4$ yapısının sentezlediğini göstermektedir.
- XRD analizinde $\text{g-C}_3\text{N}_4$ yapısına ait karakteristik $13,1^\circ$ ve $27,3^\circ$ kırınım pikleri $\text{g-C}_3\text{N}_4$ yapısını desteklemektedir.
- Sono-birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilen CoFe_2O_4 katalizörünün kübik yapıda ve ortalama 31 nm boyutta sentezlendiği XRD analizi ile belirlenmiştir.

- GO-TiO₂, GO-TiO₂(TBT), g-C₃N₄-TiO₂ katalizörlerinde TiO₂ varlığı EDS ve XRD analizleri ile desteklenmiştir.

Sono-Fotokatalitik Oksidasyon Deneyleri

Çalışmanın ikinci aşamasında, hazırlanan heterojen katalizörlerin BPA çözeltisinin sono-fotokatalitik oksidasyonunda etkinlikleri incelendi. BPA derişimi HPLC analizleri ile takip edildi. Mineralizasyon etkinlikleri ise Shimadzu TOC Analizörü kullanılarak gerçekleştirildi.

- Ultrasonik sistem (US), UV-A ışık kaynağı, oksidanlar (hidrojenperoksit ve persülfat) ve CoFe₂O₄, GO, g-C₃N₄, GO-CoFe₂O₄, g-C₃N₄-CoFe₂O₄ ve GO-TiO₂ yapılarının tek başına BPA giderimine etkileri incelendi ve BPA'nın bozunmaya veya adsorpsiyona uğramadığı belirlendi.
- Fotokatalitik oksidasyonda katalizör yüzeyinin ısınması sonucu oluşan e⁻_{VB} ve h⁺_{IB} reaktif yapılarının tekrar birleşmelerini engellemek amacıyla elektron yakalama görevini üslenen hidrojenperoksit (H₂O₂) ve persülfat (PS) oksidanlarının etkinlikleri kıyaslandı. Hidrojenperoksitin ancak çok düşük BPA derişimlerinde etkin olduğu, PS'in ise fotokatalitik oksidasyon verimini arttırdığı belirlendi.
- Tek başına etkili olmamalarına rağmen US/UV/PS/Katalizör yani sono-fotokatalitik oksidasyon sisteminin BPA gideriminde etkili olduğu belirlendi.
- GO-CoFe₂O₄ katalizörü kullanarak BPA oksidasyonunda PS derişiminin etkisi incelendi. PS derişimi 2 mM, 4mM, 8 mM ve 16 mM olacak şekilde uygulandığında 2-4 mM PS derişiminin yeterli olmadığı, 16 mM PS oksidanı ile %100 BPA bozunması sağlandığı gözlemlendi.
- BPA sulu çözeltisinin pH'sı 6,8 dışında pH 3,8 ve pH 5,7 de GO-CoFe₂O₄ ve PS oksidanı ile gerçekleştirilen deneylerde pH 3,8 de daha etkili BPA bozunması gözlemlendi. Bunun nedeni asidik pH değerlerinde çözeltiye geçen metal iyonları nedeniyle gerçekleştiği literatür verileriyle uyumlu olarak tespit edildi.
- GO'e farklı yüzdelerde TiO₂ yüklenmesi sonucu elde edilen GO-TiO₂ katalizörü ile yapılan oksidasyon çalışmalarında %1 ve %2 TiO₂ içeren katalizör ile 60 dakikada, %5 TiO₂ içeren katalizör ile 50 dakikada %100 bozunma sağlandı.
- TBT ön bileşiği kullanılarak hidrotermal olarak GO'e TiO₂ yüklenmesi sonrası elde edilen GO-TiO₂(TBT) katalizörü %1 ve %5 TiO₂ içerecek şekilde hazırlandı ve bu katalizörler BPA gideriminde benzer etki göstererek 50 dakikada %100 bozunma sağladı.
- G-C₃N₄- CoFe₂O₄ katalizörü ile 2-16 mM aralığında PS derişiminin oksidasyona etkisi incelendi. 2 mM PS derişiminin yeterli olmadığı, 4-8 mM PS ile 90 dakikada, 16 mM PS ile 60 dakikada %100 bozunma sağlandığı gözlemlendi.

- G-C₃N₄-CoFe₂O₄ katalizör miktarının etkisini incelemek için 0,05, 0,10 ve 0,15 g/L derişimleri incelendi. Katalizör miktarının arttırılması ile UV ile etkileşen yüzeyde ve reaktif bölgede (h⁺) artış sonucu BPA gideriminin arttığı gözlemlendi.
- %1, %2 ve %5 TiO₂ içeren G-C₃N₄-TiO₂ katalizörleri ile yapılan oksidasyon çalışmaları %1 TiO₂ yüklü katalizörün saf TiO₂ katalizöründen kötü sonuç verdiği, %2 TiO₂ içereninse benzer bozunma etkinliği gösterdiği görüldü. %5 TiO₂ içeren kompozit katalizör ise saf TiO₂'e kıyasla çok daha etkili bir BPA giderimi sağladığı gözlemlendi.
- Hazırlanan katalizörlerin sono-fotokatalitik oksidasyon yönteminde BPA bileşiğinin mineralizasyonuna etkisi çözeltinin TOK içeriğinin analizi ile takip edildi.
- Nano boyutta hazırlanan CoFe₂O₄ katalizörünün mineralizasyonda etkili olduğu ve 2 saat oksidasyon sonrası %37 TOK giderimi sağladığı gözlemlendi. Sürenin uzatılması ile TOK gideriminin arttırılabileceği öngörüldü. pH 6,8 yani nötre yakın bir pH'da çözeltiye metal iyonu geçmeden bu katalizörün etkili kullanılabileceği belirlendi. Manyetik özellikte olan bu katalizörün harici bir mıknatıs ile geri toplanabilme özelliği nedeniyle kullanılabilir bir katalizör olduğu belirlendi.
- GO'e CoFe₂O₄ yüklemesi sonucu elde edilen GO-CoFe₂O₄ katalizörünün aynı miktarda CoFe₂O₄ katalizörüne kıyasla BPA mineralizasyonunda çok daha etkili olduğu ve 2 saat sonra %62 mineralizasyon sağladığı gözlemlendi.
- G-C₃N₄-CoFe₂O₄ katalizörünün tek başına CoFe₂O₄ katalizörü ile sağlanan mineralizasyon veriminden düşük bir giderim sağladığı gözlemlendi.
- GO-TiO₂ kompozit katalizörlerde TiO₂ içeriği %1, %2 ve %5 iken sırasıyla %45, %51 ve %54 TOK giderimi elde edildi. TiO₂ içeriğindeki artışın daha çok fotona duyarlı yüzey sağladığı gözlemlendi. Hidrotermal olarak hazırlanan GO-TiO₂(TBT) ile yine benzer mineralizasyon değerleri elde edildi.
- G-C₃N₄-TiO₂ katalizörü ile yapılan oksidasyon çalışmalarında %1 ve %2 TiO₂ yüklü kompozit katalizörler ile mineralizasyon veriminin düşük olduğu, %5 TiO₂ yüklendiği durumda ise 2 saat sonucu %51 TOK giderimi sağlandığı görüldü.
- GO ve g-C₃N₄ yapıları kıyaslandığında GO-CoFe₂O₄ ve GO-TiO₂ kompozit yapılarının BPA'nın pH'sı 6,8 olan sulu çözeltisinin fotokatalitik oksidasyonunda daha etkili fotokatalizörler olduğu belirlendi. Özellikle GO-CoFe₂O₄ ve kompozit yapısı manyetik özelliği nedeniyle tekrar toplanarak çevreye zararlı bir etki göstermeyeceğinden iyi bir fotokatalizör olarak önerilebilir.
- CoFe₂O₄ nano katalizörün pH 6,8 de tek başına fotokatalitik etki gösterdiği ancak GO- CoFe₂O₄ kompozit yapıda fotokatalitik özelliğinin arttığı belirlendi.

KAYNAKLAR

- [1]. EPA gov. 9 Nisan 2019 tarihinde <https://www.epa.gov/endocrine-disruption> adresinden erişildi.
- [2]. Staples, C., Dome, P.B., Klecka, G.M., Oblock, S.T., Harris, L.R. (1998). A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 36, 2149-2173.
- [3]. Sajiki, J., Yonekubo J. (2004). Leaching of bisphenol A (BPA) from polycarbonate plastic to water containing amino acids and its degradation by radical oxygen species. *Chemosphere*, 55, 861-867.
- [4]. Gerona, R.R., Pan, J., Zota, A.R., Schwartz, J.M., Friesen, M., Taylor, J.A. ve diğerleri. (2016). Direct measurement of Bisphenol A (BPA), BPA glucuronide and BPA sulfate in a diverse and low-income population of pregnant women reveals high exposure, with potential implications for previous exposure estimates: a cross-sectional study. *Environmental Health*, 15, 50.
- [5]. Mendonca, K., Hauser, R., Calafat, A.M., Arbuckle, T.E., Duty, S.M. (2014). Bisphenol A concentrations in maternal breast milk and infant urine. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 87(1), 13-20.
- [6]. Menting, Z., Kurniavan, A.T., Yanping, Y., Avtar, R., Othman, M.H.D. (2019). 2D Graphene oxide (GO) doped p-n type BiOI/Bi₂WO₆ as a novel composite for photodegradation of bisphenol A (BPA) in aqueous solutions under UV-vis irradiation. *Materials Science and Engineering: C*, 108, 110420.
- [7]. Hormann, A.M., Saal, F.S., Nagel, S.C., Stahlhut, R.W., Moyer, C.L., Ellersieck, M.R. ve diğerleri. (2014). Holding thermal receipt paper and eating food after using hand sanitizer results in high serum bioactive and urine total levels of bisphenol A (BPA). *PLoS One* 9, (10), 110509.
- [8]. Calafat, A.M., Weuve, J., Ye, X., Jia, L.T., Hu, H., Ringer, S. ve diğerleri. (2009). Exposure to bisphenol A and other phenols in neonatal intensive care unit premature infants, *environ. Health Perspect*, 117 (4), 639-644.
- [9]. Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Muller, J., Wenzel, A. (2002). Occurrence of phthalates and Bisphenol-A and F in the environment. *Water Research*, 36, 1429-1438.
- [10]. Gultekin, I., Mavrov, V., Ince, N.H. (2009). Degradation of Bisphenol-A by ozonation. *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 12, 242-248.
- [11]. Torres, R.A., Nieto, J.I., Combet, E. (2016). Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. *Applied Catalysis B Environmental*, 188, 98-105.
- [12]. Liu, B., Qiao, M., Wang, Y., Wang, L., Gong, Y., Guo T., ve diğerleri. (2017). Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by g-C₃N₄ nanosheets under visible light irradiation. *Chemosphere*, 189, 115-122.
- [13]. Lang, I.A., Galloway, T.S., Scarlett, A., Henley, W.E., Depledge, M., Wallace, R.B. ve diğerleri. (2008). Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. *Journal of the American Medical Association*, 300, 1303-1310.
- [14]. Newbold, R.R., Padilla-Banks, E., Jefferson, W.N., Heindel, J.J. (2008). Effects of endocrine disruptors on obesity. *International Journal of Andrology*, 31, 201-207.
- [15]. Uchtmann, K.S., Taylore, J.A., Timmsg, B.G., Stahlhute, R.W., Rickea, E.A., Ellersieckf, M.R. ve diğerleri. (2020). Fetal bisphenol A and ethinylestradiol exposure alters male rat urogenital tract morphology at birth: Confirmation of prior low-dose findings in CLARITY-BPA. *Reproductive Toxicology*, 91, 131-141.
- [16]. Timms, B.G., Howdeshell, K.L., Barton, L., Bradley, S., Richter, C.A., Saal, F.S. (2005). Estrogenic chemicals in plastic and oral contraceptives disrupt development of the Mouse prostate and urethra. *Proceedings of the National Academy Sciences*, 102, 7014-7019.
- [17]. Saal, F.S., Cooke, P.S., Buchanan, D.L., Palanza, P., Thayer, K.A., Nagel, S.C. ve diğerleri. (1998). A physiologically based approach to the study of bisphenol A and other estrogenic

- chemicals on the size of reproductive organs, Daily sperm production, and behavior, toxicol. *Idustrial Health*, 14 (1-2), 239-260.
- [18]. Jegannathan, K.R., Nielsen, P.H. (2013). Environmental assessment of enzyme use in industrial production-a literature review. *Journal of Cleaner Production*, 42, 228-240.
- [19]. Freeman, H., Harten, T., Springer, J., Randall, P., Curran, M.A., Stone, K. (1992). Industrial pollution prevention: A critical review. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 42 (5), 618-656.
- [20]. Liu, L., Johnson, H.L., Cousens, S., Perin, J., Scott, S., Lawn, J.E. ve diğerleri. (2012). Global, regional, and national causes of child mortality: an updated systematic analysis for 2010 with time trends since 2000. *The Lancet*, 379 (9832), 2151-2161.
- [21]. Saravanan, R., Gracia, F., Stephen, A. (2017). Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis, *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*, 2, 19-40.
- [22]. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Enviromental*, 49 (1), 1-14.
- [23]. Zhang, L., Fang, M. (2010). Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today*, 5 (2), 128-142.
- [24]. Akpan, U.G., Hameed, B.H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2-3), 520-529.
- [25]. Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayak, A., Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. *RSC Advances*, 2 (16), 6380-6388.
- [26]. Sharma, J., Mishra, I.M., Kumar, V. (2016). Mechanistic study of photo-oxidation of Bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H₂O₂) and sodium persulfate (SPS). *Journal of Environmental Management*, 166, 12-22.
- [27]. Crain, D.A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., Laufer, H., LeBlanc, G.A., Guillette Jr., L.J. (2007). An ecological assessment of Bisphenol-A: evidence from comparative biology. *Reproductive Toxicology*, 24, 225-239.
- [28]. Gogate, P.R., Pandit, A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 553-597.
- [29]. Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez J.A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. *Science of the Total Environment*, 409 (20), 414-4166.
- [30]. Serpone, N., Horikoshi, S., Emeline, A.V. (2010). Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 11 (2-3), 114-131.
- [31]. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 1(1), 1-21.
- [32]. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59.
- [33]. Nakata, K., Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 13 (3), 169-189.
- [34]. Parida, K.M., Parija, S. (2006). Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiated zinc oxide. *Solar Energy*, 80 (8), 1048-1054.
- [35]. Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M., Gohar, N.D. (2009). Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2-3), 560-569.
- [36]. Mamba, G., Mishra, A.K. (2016). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 347-377.
- [37]. Rauf, M.A., Salman Ashraf, S. (2009). Radiation induced degradation of dyes-An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 6-16.

- [38]. Brillas, E., Bastida, R.M., Llosa, E., Casado, J. (1995). Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *Journal of Electrochemical Society*, 142, 1733-1741.
- [39]. Aravindhana, R., Fathima, N.N., Rao, J.R., Nair, B.U. (2006). Wet oxidation of acid Brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: a potential catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 152-159.
- [40]. Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He M., ve diğerleri. (2019). Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 372, 836-851.
- [41]. Peyton, G.R. (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Marine Chemistry*, 41, 91-103.
- [42]. Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M., Kajitvichyanukul, P. ve diğerleri. (2008). Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 9(4), 171-192.
- [43]. Khan, M.M., Adil, S.F., Al-Mayouf, A. (2015b) Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19 (5), 462-464.
- [44]. Wiley, W.H.G., Wang, L., Pei, C., Shi, R., Liu, B., Zhao, H., ve diğerleri. (2014). Size-dependent optical properties and enhanced visible light photocatalytic activity of wurtzite CdSe hexagonal nanoflakes with dominant 001 facets. *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 62-68.
- [45]. Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Vincenti, M. (1999). Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, 329-338.
- [46]. Ranjit, K.T., Willner, I., Bossmann, S.H., Braun, A.M. (2001). Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). *Environmental Science & Technology*, 35, 1544-1549.
- [47]. Leary, R., Westwood, A. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 49, 741-772.
- [48]. Serpone, N., Emeline, A.V. (2012). Semiconductor Photocatalysis-Past, Present, and Future Outlook. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 673-677.
- [49]. Fox, M.A., Dulay, M.T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93, 341-357.
- [50]. Gołabiewska, A., Kobylanski, P.M., Zaleska-Medynska, A. (2018). Fundamentals of Metal Oxide-Based Photocatalysis. *Metal Oxide-Based Photocatalysis Fundamentals and Prospects for Application*, 2, 3-50.
- [51]. Gratzel, M. (1989). *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*. Florida: Boca Raton.
- [52]. Nursam, N.M., Wang, X., Caruso, R.A. (2015). High-throughput synthesis and screening of titania-based photocatalysts. *ACS Combinatorial Science*, 17, 548-569.
- [53]. Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G. ve diğerleri. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- [54]. Koppenol, W.H., Stanbury, D.M., Bounds, P.L. (2010). Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water. *Free Radical Biology & Medicine*, 49, 317-322.
- [55]. Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D. (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 3581-3599.
- [56]. Kment, S., Kmentova, H., Kluson, P., Krysa, J., Hubicka, Z., Cirkva, V. ve diğerleri. (2010). Notes on the photo-induced characteristics of transition metal-doped and undoped titanium dioxide thin films. *Journal of Colloid Interface Science*, 348, 198-205.
- [57]. Chen, X., Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107, 2891-2959.
- [58]. Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
- [59]. Zaleska, A. (2008). Doped-TiO₂: a review. *Recent Patents on Engineering*, 2, 157-164.

- [60]. Sakata, T., Hashimoto, K., Hiramoto, M. (1990). New aspects of electron transfer on semiconductor surface: dye-sensitization system. *The Journal of Physical Chemistry*, 94, 3040-3045.
- [61]. Tachikawa, T., Yoshida, A., Tojo, S., Sugimoto, A., Fujitsuka, M., Majima, T. (2004). Evaluation of the efficiency of the photocatalytic one-electron oxidation reaction of aromatic compounds adsorbed on a TiO₂ surface. *Chemistry A European Journal*, 10, 5345-5353.
- [62]. Yang, M., Thompson, D.W., Meyer, G.J. (2002). Charge-transfer studies of iron cyano compounds bound to nanocrystalline TiO₂ surfaces. *Inorganic Chemistry*, 41, 1254-1262.
- [63]. Agrios, A.G., Gray, K.A., Weitz, E. (2004). Narrow-band irradiation of a homologous series of chlorophenols on TiO₂: charge-transfer complex formation and reactivity. *Langmuir*, 20, 5911-5917.
- [64]. Thomas, R.T., Rasheed, P.A., Sandhyarani, N. (2014). Synthesis of nanotitania decorated few-layer graphene for enhanced visible light driven photocatalysis. *Journal of Colloid Interface Science*, 428, 214-221.
- [65]. Geim, A.K. Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191.
- [66]. Selim Arif Sher Shah, M.D., Zhang, K., Park, A.R., Kim, K.S., Nam-Gyu P., Park, J.H. ve diğerleri. (2013). Single-step solvothermal synthesis of mesoporous Ag/TiO₂/reduced graphene oxide ternary composites with enhanced photocatalytic activity. *Nanoscale*, 5, 5093-5101.
- [67]. Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- [68]. Liu, L., Chen, X. (2014). Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications. *Chemical Reviews*, 114, 9890-9918.
- [69]. Rodriguez, J.A., Fernández-García, M. (2007). *Synthesis, Properties and Application of Oxide Nanoparticles*. New Jersey: Wiley.
- [70]. Monticone, S., Tufeu, R., Kanaev, A.V., Scolan, E., Sanchez, C. (2000). Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles does it exist. *Applied Surface Science*, 162, 565-570.
- [71]. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S.C. (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 25, 1-29.
- [72]. Williams, G., Seger, B., Kamat, P.V. (2008). TiO₂-graphene nanocomposites, UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*, 2, 1487-1491.
- [73]. Nawaz, M., Miran, W., Jang, J., Lee, D.S. (2017). One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene oxide/TiO₂ aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 85-95.
- [74]. Qiu, B., Zhou, Y., Ma, Y., Yang, X., Sheng, W., Xing, M. ve diğerleri. (2015). Facile synthesis of the Ti³⁺ self-doped TiO₂-graphene nanosheet composites with enhanced photocatalysis. *Scientific Reports*, 5, 1-6.
- [75]. Zhou, M., Zhang, J., Cheng, B., Yu, H. (2011). Enhancement of visible-light photocatalytic activity of mesoporous Au-TiO₂ nanocomposites by surface plasmon resonance. *International Journal Photoenergy*, 2012, 1-10.
- [76]. Cao, S., Liu, T., Tsang, Y., Chen, C. (2016). Role of hydroxylation modification on the structure and property of reduced graphene oxide/TiO₂ hybrids. *Applied Surface Science*, 382, 225-235.
- [77]. Hummers, W.S., Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), 1339-1339.
- [78]. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. (2009). The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39, 228-240.
- [79]. Hao, J., Zhang, Z., Yang, W., Lu, B., Ke, X., Zhang, B. ve diğerleri. (2013). In situ controllable growth of CoFe₂O₄ ferrite nanocubes on graphene for colorimetric detection of hydrogen peroxide. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 4352-4357.
- [80]. Xiong, P., Chen, Q., He, M., Sun, X., Wang, X. (2012). Cobalt ferrite polyaniline heteroarchitecture: a magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 17485-17493.

- [81]. Sharma, R., Kumar, V., Bansal, S., Singhal, S. (2015). Assortment of magnetic nanospinels for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 402, 53-63.
- [82]. Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. (2010). Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, 44, 2997-3027.
- [83]. Wirth, J., Neumann, R., Antonietti, M., Saalfrank, P. (2014). Adsorption and photocatalytic splitting of water on graphitic carbon nitride: a combined first principles and semiempirical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 15917-15926.
- [84]. Chang, F., Xie, Y., Li, C., Chen, J., Luo, J., Hu, X. ve diğerleri. (2013). A facile modification of g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, 280, 967-974.
- [85]. Wang, Y., Ou, R., Wang, H., T., Xu, T. (2015). Graphene oxide modified graphitic carbon nitride as a modifier for thin film composite forward osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, 475, 281-289.
- [86]. Liebig, J. (1834). Erste abtheilung chemie und pharmaceutische chemie insbesondere, ueber einige Stickstoff-Verbindungen. *Annalen Der Pharmacie*, 10, 1-47.
- [87]. Liu, A.Y., Cohen, M.L. (1989). Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science*, 245, 841-842.
- [88]. Niu, C., Lu, Y.Z., Lieber, C.M. (1993). Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride. *Science*, 261, 334-337.
- [89]. Semench, A.V., Blinov, L.N. (2010). Theoretical prerequisites, problems, and practical approaches to the preparation of carbon nitride: A Review. *Glass Physics Chemistry*, 36, 199-208.
- [90]. Mattesini, M., Matar, S.F., Snis, A., Etourneau, J. (1999). Relative stabilities, bulk moduli and electronic structure properties of different ultra-hard materials investigated within the local spin density functional approximation. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 3151-3158.
- [91]. Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M. ve diğerleri. (2009). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 8, 76-80.
- [92]. El-kader, F.H.A., Moharram, M.A., Khafagia, M.G., Mamdouh, F. (2012). Influence of the nitrogen content on the optical properties of CN_x films. *Spectrochimica Acta A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 97, 1115-1119.
- [93]. Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Muller, J.-O., Schlogl, R. ve diğerleri. (2008). Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 4893-4908.
- [94]. Schwinghammer, K., Mesch, M.B., Duppel, V., Ziegler, C., Senker, J., Lotsch, B.V. (2014). Crystalline Carbon Nitride Nanosheets for Improved Visible-Light Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 1730-1733.
- [95]. Kumar, S., Surendar, T., Kumar, B., Baruah, A., Shanker, V. (2014). Synthesis of highly efficient and recyclable visible-light responsive mesoporous g-C₃N₄ photocatalyst via facile template-free sonochemical route. *RSC Advances*, 4, 8132-8137.
- [96]. Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q., Qiu, J. (2014). A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 20, 33-50.
- [97]. Yang, J., Wu, X., Li, X., Liu, Y., Gao, M., Liu, X. ve diğerleri. (2011). Synthesis and characterization of nitrogen-rich carbon nitride nanobelts by pyrolysis of melamine. *Applied Physics A*, 105, 161-166.
- [98]. Wang, Y., Ibad, M.F., Kosslick, H., Harloff, J., Beweries, T., Radnik, J. ve diğerleri. (2015). Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 211, 182-191.
- [99]. Han, Q., Wang, B., Zhao, Y., Hu, C., Qu, L. (2015). A Graphitic-C₃N₄ "Seaweed" Architecture for Enhanced Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 11413-11437.

- [100]. Wang, Y., Hong, J., Zhang, W., Xu, R. (2013). Carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution: remarkably enhanced activity by dye sensitization. *Catalysis Science & Technology*, 3, 1703-1711.
- [101]. Li, Y., Zhang, J., Wang, Q., Jin, Y., Huang, D., Cui, Q. ve diğerleri. (2010). Nitrogen-Rich Carbon Nitride Hollow Vessels: Synthesis, Characterization, and Their Properties. . *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 9429-9434.
- [102]. Gillan, E.G. (2000). Synthesis of Nitrogen-Rich Carbon Nitride Networks from an Energetic Molecular Azide Precursor. *Chemistry Materials*, 12, 3906-3912.
- [103]. Wang, Y., Wang, X., Antonietti, M. (2012). Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 68-89.
- [104]. Gong, Y., Li, M., Li, H., Wang, Y. (2015). Graphitic carbon nitride polymers: Promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation. *Green Chemistry*, 17, 715-736.
- [105]. Zheng, Y., Liu, J., Liang, J., Jaroniec, M., Qiao, S.Z. (2012). Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 5, 6717-6731.
- [106]. Jürgens, B., Irran, E., Senker, J., Kroll, P., Müller, H., Schnick, W. (2003). Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 10288-10300.
- [107]. Dontsova, D., Pronkin, S., Wehle, M., Chen, Z., Fettkenhauer, C., Clavel, G. ve diğerleri. (2015). Triazoles: A New Class of Precursors for the Synthesis of Negatively Charged Carbon Nitride Derivatives. *Chemistry of Materials*, 27, 5170-5179.
- [108]. Han, Q., Wang, B., Gao, J., Cheng, Z., Zhao, Y., Zhang, Z. ve diğerleri. (2016). Atomically thin mesoporous nanomesh of graphitic C₃N₄ for highefficiency photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Nano*, 10, 2745-2751.
- [109]. He, Y., Zhang, L., Teng, B., Fan, M. (2015b). New application of Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite in converting CO₂ to fuel. *Environmental Science & Technology*, 49, 649-656.
- [110]. Li, G., Nie, X., Chen, J., Jiang, Q., An, T., Wong, P.K. ve diğerleri. (2015a). Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of Escherichia coli using g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach. *Water Research*, 86, 17-24.
- [111]. Wang, J-C., Yao, H-C., Fan, Z-Y., Zhang, L., Wang, J-S., Zang, S-Q. ve diğerleri. (2016). Indirect Z-scheme BiOI/g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced photoreduction CO₂ activity under visible light irradiation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 3765-3775.
- [112]. Cui, Y., Zhang, G., Lin, Z., Wang, X. (2016). Condensed and low-defected graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 413-419.
- [113]. He, F., Chen, G., Zhou, Y., Yu, Y., Zheng, Y., Hao, S. (2015a). The facile synthesis of mesoporous g-C₃N₄ with highly enhanced photocatalytic H₂ evolution performance. *Chemical Communications*, 51, 16244-16246.
- [114]. Hou, Y., Wen, Z., Cui, S., Feng, X., Chen, J. (2016). Strongly coupled ternary hybrid aerogels of n-deficient porous graphitic-C₃N₄ nanosheets/N doped graphene/NiFe-layered double hydroxide for solar-driven photoelectrochemical water oxidation. *Nano Letters*, 16, 2268-2277.
- [115]. Yao, Y., Wu, G., Lu, F., Wang, S., Hu, Y., Zhang, J. ve diğerleri. (2016). Enhanced photo-Fenton-like process over Z-scheme CoFe₂O₄/g-C₃N₄ Heterostructures under natural indoor light. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (21), 21833-21845.
- [116]. Huang, S., Xu, Y., Xie, M., Xu, H., He, M., Xia, J. ve diğerleri. (2015). Synthesis of magnetic CoFe₂O₄/g-C₃N₄ composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light. *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects*, 478, 71-80.

- [117]. Sharma, R., Bansal, S., Singhal, S. (2015b). Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations ($M = Cu, Zn, Ni$ and Co) in the structure. *RSC Advances*, 5, 6006–6018.
- [118]. Liu, J.M., Zhang, Q.C., Yang, J.C., Ma, H.Y., Tade, M.O., Wang, S.B. ve diğerleri. (2014). Facile synthesis of carbon-doped mesoporous anatase TiO_2 for the enhanced visiblelight driven photocatalysis. *Chemical Communications*, 50, 13971-13974.
- [119]. Pouretedal, H.R. (2018). Visible photocatalytic activity of co-doped $TiO_2/Zr,N$ nanoparticles in wastewater treatment of nitrotoluene samples. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2507-2511.
- [120]. Inturi, S.N.R., Suidan, M., Smirniotis, P.G. (2016). Influence of synthesis method on leaching of the $Cr-TiO_2$ catalyst for visible light liquid phase photocatalysis and their stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 351-361.
- [121]. Sajan, C.P., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., Yu, J.G., Cao, S.W. (2016). TiO_2 nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic applications. *Nano Research*, 9, 3-27.
- [122]. Li, X., Yu, J.G., Low, J.X., Fang, Y.P., Xiao, J., Chen, X.B. (2015). Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2485-2534.
- [123]. Ibhadon, A.O., Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, *Catalysts*, 3, 189-218.
- [124]. Li, M.J., Yu, Z.B., Liu, H., Sun, L., Huang, W.Y. (2016). Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by noble metallic nanoparticles modified TiO_2 . *Chemical Engineering Journal*, 286, 232-238.
- [125]. Moradi, V., Jun, M.B.G., Blackburn, A., Herring, R.A. (2018). Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO_2 using an acid treatment process. *Applied Surface Science*, 427, 791-799.
- [126]. Yadav, S., Jaiswar, G. (2017). Review on undoped/doped TiO_2 nanomaterial; synthesis and photocatalytic and antimicrobial activity. *Journal of Chinese Chemical Society*, 64, 103-116.
- [127]. Li, K.X., Zeng, Z.X., Yan, L.S., Huo, M.X., Guo, Y.H., Luo, S.L. ve diğerleri. (2016). Fabrication of $C/X-TiO_2@C_3N_4$ NTs ($X=N, F, Cl$) composites by using phenolic organic pollutants as raw materials and their visible-light photocatalytic performance in different photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 269-280.
- [128]. Shayegan, Z., Lee, C.S., Haghighat, F. (2018). TiO_2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase-A review. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2408-2439.
- [129]. Li, J.J., Weng, B., Cai, S.C., Chen, J., Jia, H.P., Xu, Y.J. (2018). Efficient promotion of charge transfer and separation in hydrogenated TiO_2/WO_3 with rich surface-oxygenvacancies for photodecomposition of gaseous toluene. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 661-669.
- [130]. Wen, J.Q., Xie, J., Chen, X.B., Li, X. (2017). A review on $g-C_3N_4$ -based photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 72-123.
- [131]. Wei, X.N., Wang, H.L., Wang, X.K., Jiang, W.F. (2017). Facile fabrication of mesoporous $g-C_3N_4/TiO_2$ photocatalyst for efficient degradation of DNBP under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 426, 1271-1280.
- [132]. Li, J.H., Liu, Y.L., Li, H.M., Chen, C. (2016). Fabrication of $g-C_3N_4/TiO_2$ composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 317, 151-160.
- [133]. Sun, S.F., Sun, M.X., Fang, Y.L., Wang, Y., Wang, H.P. (2016). One-step in situ calcination synthesis of $g-C_3N_4/N-TiO_2$ hybrids with enhanced photoactivity. *RSC Advances*, 6, 13063-13071.
- [134]. Li, J., Zhang, M., Li, X., Li, Q.Y., Yang, J.J. (2017). Effect of the calcination temperature on the visible light photocatalytic activity of direct contact Z-scheme $g-C_3N_4-TiO_2$ heterojunction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 212, 106-114.
- [135]. Giannakopoulou, T., Papailias, I., Todorova, N., Boukos, N., Liu, Y., Yu, J.G. ve diğerleri. (2017). Tailoring the energy band gap and edges' potentials of $g-C_3N_4/TiO_2$ composite photocatalysts for NO_x removal. *Chemical Engineering Journal*, 310, 571-580.

- [136]. Tan, Y.G., Shu, Z., Zhou, J., Li, T.T., Wang, W.B., Zhao, Z.L. (2018). One-step synthesis of nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 260-268.
- [137]. Hao, R.R., Wang, G.H., Jiang, C.J., Tang, H., Xu, Q.C. (2017). In situ hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts with high specific surface area for Rhodamine B degradation. *Applied Surface Science*, 411, 400-410.
- [138]. Fang, Z., Hu, Y., Cheng, J., Chen, Y. (2019). Continuous removal of trace bisphenol A from water by high efficacy TiO₂ nanotube pillared graphene-based macrostructures in a photocatalytically fluidized bed. *Chemical Engineering Journal*, 372, 581-589.
- [139]. Liang, J., Liu, F., Li, M., Liu, W., Tong, M. (2018). Facile synthesis of magnetic Fe₃O₄@BiOI@AgI for water decontamination with visible light irradiation: Different mechanisms for different organic pollutants degradation and bacterial disinfection. *Water Research*, 137, 120-129.
- [140]. Jia, Y., Wu, C., Kim, D.-H., Lee, B.W., Rhee, S.J., Park, Y.C. ve diğerleri. (2018). Nitrogen doped BiFeO₃ with enhanced magnetic properties and photo-Fenton catalytic activity for degradation of bisphenol A under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 337, 709-721.
- [141]. Hassani, A., Çelikdağ, G., Eghbali, P., Sevim, M., Karaca, S., Metin, Ö. (2018). Heterogeneous sono-Fenton-like process using magnetic cobalt ferrite reduced graphene oxide (CoFe₂O₄-rGO) nanocomposite for the removal of organic dyes from aqueous solution. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 40, 841-852.
- [142]. Zhou, D., Qiu C. (2019). Study on the effect of Co doping concentration on optical properties of g-C₃N₄. *Chemical Physics Letters*, 728, 70-73.
- [143]. Habibi-Yangjeh A., Mousavi M. (2018). Deposition of CuWO₄ nanoparticles over g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposite: Novel magnetic photocatalysts with drastically enhanced performance under visible-light. *Advanced Powder Technology*, 29, 1379-1392.
- [144]. Sun, N., Ma, J., Wang, C., Xue, J., Qiang, L., Tang, J. (2018). A facile and efficient method to directly synthesize TiO₂/rGO with enhanced photocatalytic performance. *Superlattices and Microstructures*, 121, 1-8.
- [145]. Zhao, J., Li, N., Yu, R., Zhao, Z., Nan, J. (2018). Magnetic field enhanced denitrification in nitrate and ammonia contaminated water under 3D/2D Mn₂O₃/g-C₃N₄ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 349, 530-538.
- [146]. Metin, Ö., Kayhan, E., Özkar, S., Schneider J.J. (2012). Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 8161-8169.
- [147]. Xu, Y., Xu, H., Wang, L., Yan, J., Li, H., Song, Y. ve diğerleri. (2013). The CNT modified white C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light response photoactivity. *Dalton Transactions*, 42, 7604-7613.
- [148]. Genç, N., Durna, E., Gengeç, E. (2018). Heterogeneous Activation of Persulfate by Graphene Oxide-TiO₂ Nanosheet for Oxidation of Diclofenac: Optimization by Central Composite Design. *Water Air Soil Pollution*, 229-230.
- [149]. Deng, J., Shao, Y.S., Gao, N.Y., Tan, C.Q., Zhou, S.Q., Hu, X.H. (2013). CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 836-844.
- [150]. Wang, Y., Zhao, H., Li, M., Fan, J., Zhao, G. (2014). Magnetic ordered meso- porous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. . *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 534-545.
- [151]. Paredes, J., Villar-Rodil, S., Martinez-Alonso, A., Tascon, J. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24, (19), 10560-10564.
- [152]. Guo, H., Wang, X., Qian, Q., Wang, F., Xia, X. (2009). A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3 (9), 2653-2659.
- [153]. Yang, K., Peng, H.B., Wen, Y.H., Li, N. (2010). Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 256, 3093-3097.

- [154]. Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., Cheng, H.-M. (2010). Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48, 4466-4474.
- [155]. Alamelu, K., Raja, V., Shiamala, L., Jaffar Ali, B.M. (2018). Biphasic TiO₂ nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes. *Applied Surface Science*, 430, 145-154.
- [156]. Dong, F., Sun, Y., Wu, L., Fu, M., Wu, Z. (2012). Facile transformation of low cost thiourea into nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanocatalyst with high visible light photocatalytic performance. *Catalysis Science & Technology*, 2, 1332-1335.
- [157]. Xu, J., Wang, Y., Zhu, Y. (2013). Nanoporous Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Performance. *Langmuir*, 29, 10566-10572.
- [158]. Li, X.F., Zhang, J., Shen, L.H., Ma, Y.M., Lei, W.W., Cui, Q.L. ve diğerleri. (2009). Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine. *Applied Physics A: Materials Sciences*, 94, 387-392.
- [159]. Kim, M., Hwang, S., Yu, J.S. (2007). Novel ordered nanoporous graphitic carbon nitride with C₃N₄ stoichiometry as a support for Pt-Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 1656-1659.
- [160]. Liu, J.H., Zhang, T.K., Wang, Z.C., Dawson, G., Chen, W. (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 14398-14401.
- [161]. Li, G.Q., Yang, N., Wang, W.L., Zhang, W.F. (2009). Synthesis, photophysical and photocatalytic properties of N-doped sodium niobate sensitized by carbon nitride. *The Journal Physical Chemistry C*, 113, 14829-14833.
- [162]. Chatterjee, D., Dasgupta, S. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry & Photobiology C*, 6 (2-3), 186-205.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ezgi YAKAR
Doğum Tarihi : 24.01.1992
E-mail : ezgiyakar@yahoo.com

Öğrenim Durumu : Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği/Ö.Ö.	Celal Bayar Üniversitesi	2011-2016
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Mersin Üniversitesi	2017-2020

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

Yakar, E.; Gözmen Sönmez, B., Grafen oksit-CoFe₂O₄ katalizörü kullanılarak bisfenol-A'nın ultrasonik destekli fotokatalitik oksidasyonu. 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara, Türkiye, **2019**.