



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI ÖNCÜLLERDEN ELDE EDİLEN g-C₃N₄ SENTEZİ İLE
ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTODEGRADASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gözde HAS ÇAKIR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

EKİM 2024

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FARKLI ÖNCÜLLERDEN ELDE EDİLEN g-C₃N₄ SENTEZİ İLE
ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTODEGRADASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gözde HAS ÇAKIR

(20233483005)

ORCID: 0000-0003-1193-3749

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman: Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN

ORCID: 000-0002-6699-666X

EKİM 2024

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 20233483005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Gözde HAS ÇAKIR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "FARKLI ÖNCÜLLERDEN ELDE EDİLEN G-C3N4 SENTEZİ İLE ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTODEGRADASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.



Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 04.10.2024



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Gözde HAS ÇAKIR

İmzası:

X X X X X



Sevgili Eşime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocalarım Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN ve Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Gül TÜRE'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen ve desteğini sürekli hissettiren Kimya Bölümü Arş. Gör. Berna NİŞ'e çok teşekkür ederim.

Ve en büyük teşekkürüm sadece bu çalışma boyunca değil her koşulda yanımda olan eşim Onur Çakır'a, hep daha iyi yerlere gelmem için tüm çabasını sarfeden anneme, destekleriyle her zaman beni daha güçlü hissettiren ablalarım ve hayatım boyunca daima yanımda olacağını hissettiğim babama...

Ekim 2024

Gözde HAS ÇAKIR
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. TEKSTİL ATIK SULARININ ARITMA YÖNTEMLERİ.....	3
2.1 Kimyasal Arıtma Yöntemleri	4
2.1.1 Gelişmiş (ileri) oksidasyon yöntemleri	4
2.1.2 Kimyasal oksidasyon yöntemleri	4
2.2 Fotokatalitik yöntemler	5
2.2.1 Grafit karbon nitrür (g-C ₃ N ₄).....	6
3. LİTERATÜR TARAMASI	10
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
4.1 Kimyasallar	18
4.2 Deney Yöntemi	18
4.3 Karakterizasyon Çalışmaları	19
4.3.1 XRD analizleri	19
4.3.2 Elementel analiz	20
4.3.3 N ₂ adsorpsiyon / desorpsiyon yöntemleri	20
5. DENEYSEL BULGULAR	21
5.1 Karakterizasyon Sonuçları	21
5.1.1 XRD analiz sonuçları	21
5.1.2 Elemental analiz sonuçları	24
5.2 N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Sonuçları.....	26
5.3 Fotokatalitik Tepkime Sonuçları	29
6. TARTIŞMA ve SONUÇ	47
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DMF	: Dimetilfumarat
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NADH-DCIP	: Nikotinamid Adenin Dinukleotid- Diklorofenolindofenol
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
UV	: Ultra-Viyole
XRD	: X-ışını kırınım
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
BET	: Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm
PPM	: Parts per million

SEMBOLLER

g-C₃N₄	: Grafit Karbon Nitrür
°C	: Santigrad Derece
eV	: Elektrovolt
H₂O₂	: Hidrojen Peroksit
O₃	: Ozon
S	: Kükürt
CO₂	: Karbon dioksit
C₆N₇	: Tri-s-triazin
O₂	: Oksijen
N	: Azot
TiO₂	: Titanyum Dioksit
H₂O	: Su
NaOH	: Sodyum Hidroksit
g	: gram
C	: Karbon
FeO	: Demir (II)oksit
Fe₂O₃	: Demir (III)oksit
ZnS	: Çinkosülfür
Ag	: Gümüş
m²	: Metrekare
cm³	: santimetreküp
N₂	: Azot
Å	: Angstrom

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Tekstil atık suyunda kullanılan yöntemler.	4
Çizelge 5.1 : Üre için farklı sıcaklıklarda ve 1 °C/dk 2 saat koşullarında sentezlenen g-C ₃ N ₄ için elemental analiz bulguları.....	25
Çizelge 5.2 : Melamin için farklı sıcaklıklarda ve 1 °C/dk 2 saat koşullarında sentezlenen g-C ₃ N ₄ için elemental analiz bulguları.....	25
Çizelge 5.3 : Üre 575 °C’de farklı ısıtma hızında elemental analiz bulguları.....	25
Çizelge 5.4 : Melamin 600 °C’de farklı ısıtma hızında elemental analiz bulguları.....	25
Çizelge 5.5 : Üre 1 °C/dk’da farklı sabit sıcaklıkta elemental analiz bulguları.	25
Çizelge 5.6 : Melamin 5 °C/dk’da farklı sabit sıcaklıkta elemental analiz bulguları.....	26
Çizelge 5.7 : Üre için Kalsinasyon sıcaklığına göre yüzey özellikleri.....	26
Çizelge 5.8 : Melamin için Kalsinasyon sıcaklığına göre yüzey özellikleri.....	27
Çizelge 5.9 : Üre için 575 °C de farklı Isıtma hızında yüzey özellikleri.....	27
Çizelge 5.10 : Melamin için 600 °C de farklı Isıtma hızında yüzey özellikleri.	28
Çizelge 5.11 : Üre için 575 °C 1 °C/dk de farklı sabit sıcaklıkta yüzey özellikleri.	28
Çizelge 5.12 : Melamin için 600 °C 5 °C/dk de farklı sabit sıcaklıkta yüzey özellikleri.	28

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Siyanamid ^[30] , disiyandiamid ^[31] , melamin ^[32] , tiyoüre ^[33] ve ürenin yoğunlaştırılmasıyla g-C ₃ N ₄ sentezinin ana yollarının şematik gösterimi ^[34] ; Kimyasal yapılarda kullanılan renk kodu: C-siyah, N-kırmızı, H-mavi, S-mor, O-beyaz ^[35]	8
Şekil 2.2 : g-C ₃ N ₄ 'ün XRD modeli [36].	8
Şekil 4.1 : Deney seti.	18
Şekil 4.2 : UV kalibrasyon doğrusu.	19
Şekil 5.1 : Farklı sıcaklık ve 1 °C/dk ısıtma hızında 2 saat koşullarında üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ örneklerinin XRD desenleri.	22
Şekil 5.2 : Farklı ısıtma hızında ve 575 °C sıcaklık 2 saat koşullarında üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ örneklerinin XRD desenleri.	22
Şekil 5.3 : Farklı sürelerde ve 575 °C sıcaklık 1°C/dk ısıtma hızı koşullarında üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ örneklerinin XRD desenleri.	23
Şekil 5.4 : Farklı sıcaklık ve 1 °C/dk ısıtma hızında 2 saat koşullarında melaminden elde edilen g-C ₃ N ₄ örneklerinin XRD desenleri.	23
Şekil 5.5 : Farklı ısıtma hızında ve 600 °C sıcaklık 2 saat koşullarında melaminden elde edilen g-C ₃ N ₄ örneklerinin XRD desenleri.	24
Şekil 5.6 : Farklı sürelerde ve 600 °C sıcaklık 5 °C/dk ısıtma hızı koşullarında melaminden elde edilen g-C ₃ N ₄ örneklerinin XRD desenleri.	24
Şekil 5.7 : Metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri (Katalizörsüz).	29
Şekil 5.8 : 500 °C üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	30
Şekil 5.9 : 525 °C üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	30
Şekil 5.10 : 550 °C üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	31
Şekil 5.11 : 575 °C üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	31
Şekil 5.12 : 600 °C üreden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	32
Şekil 5.13 : 500-525-550-575-600 °C üreden elde edilen metilen mavisi bozunması.	32
Şekil 5.14 : 500-525-550-575-600 °C üre, 1°C/dk için zamana göre ppm değerleri.	33
Şekil 5.15 : 575 °C üre 2 °C/dk elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	33
Şekil 5.16 : 575 °C Üre 5 °C/dk elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	34
Şekil 5.17 : 575 °C Üre 10 °C/dk elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	34

Şekil 5.18 : 575 °C üre 1-2-5-10 °C/dk için metilen mavisi bozunması.	35
Şekil 5.19 : 575 °C üre 1-2-5-10 °C/dk için zamana göre ppm değerleri.....	35
Şekil 5.20 : 575 °C üre 1 °C/dk 4 saat elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	36
Şekil 5.21 : 575 °C üre 1 °C/dk 6 saat elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	36
Şekil 5.22 : 575 °C Üre 1 °C/dk 8 saat elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	37
Şekil 5.23 : 2-4-6-8 saat 575 °C 1 °C/dk üre için metilen mavisi bozunması.	37
Şekil 5.24 : 2-4-6-8 saat 575 °C 1 °C/dk üre için zamana göre ppm değerleri.	38
Şekil 5.25 : 500 °C melaminden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	38
Şekil 5.26 : 525 °C melaminden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	39
Şekil 5.27 : 550 °C melaminden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	39
Şekil 5.28 : 575 °C melaminden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	40
Şekil 5.29 : 600 °C melaminden elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	40
Şekil 5.30 : Melamin 500-525-550-575-600 °C 1 °C/dk için metilen mavisi bozunması.....	41
Şekil 5.31 : Melamin 500-525-550-575-600 °C 1 °C/dk için zamana göre ppm.	41
Şekil 5.32 : 600 °C Melamin 2 °C/dk elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	42
Şekil 5.33 : 600 °C Melamin 5 °C/dk elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	42
Şekil 5.34 : 600 °C Melamin 10 °C/dk elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	43
Şekil 5.35 : Melamin 600 °C 1-2-5-10 °C/dk için metilen mavisi bozunması.	43
Şekil 5.36 : Melamin 600 °C 1-2-5-10 °C/dk için zamana göre ppm değerleri.	44
Şekil 5.37 : 600 °C Melamin 5 °C/dk 4 saat elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	45
Şekil 5.38 : 600 °C Melamin 5 °C/dk 6 saat elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	45
Şekil 5.39 : 600 °C Melamin 5 °C/dk 8 saat elde edilen g-C ₃ N ₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.	46
Şekil 5.40 : Melamin 2-4-6-8 saat 600 °C 5 °C/dk için metilen mavisi bozunması.....	46
Şekil 5.41 : Melamin 2-4-6-8 saat 600 °C 5 °C/dk için zamana göre ppm değerleri.....	46



FARKLI ÖNCÜLLERDEN ELDE EDİLEN g-C₃N₄ SENTEZİ İLE ORGANİK KIRLETICİLERİN FOTODEGRADASYONU

ÖZET

Son yıllarda dünya çapında çevre kirliliği sorunlarında büyük bir artış yaşanmaktadır. Su kirliliğinin artması ekosistemleri ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanan boya atıkları su kirliliği konusunda büyük endişelere yol açmaktadır. Sudaki kirliliğin etkili bir şekilde ortadan kaldırılması, kirleticilerin insanlara ve canlı organizmalara verdiği zararlara karşı çevrenin korunması açısından önemlidir.

Tekstil atıksularının arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler ağırlıklı olarak sorpsiyon süreçlerini içermektedir. Bu yöntemler kullanıldığında kirleticilerin katı üzerinde biriktirilmesi ile ikincil bir atık oluşumu gerçekleşmektedir. Kimyasal yöntemler genel olarak oksidasyona dayalıdır ve organik bileşikler su ve karbondioksit veya kolayca biyolojik olarak parçalanabilen alkoller, aldehitler, ketonlar ve karboksilik asitler gibi bazı diğer ürünlere oksitlenir.

Heterojen fotokatalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik arıtma teknolojileri, elektron-boşluk çiftleri oluşturmak ve boyayı bozundurmak için ışığı (UV veya görünür) emen bir tekniktir. Çevre dostu olması, boya moleküllerinin tamamen parçalanması, yüksek verimliliği ve ikincil atık oluşturmaması nedeniyle boyayla kirlenmiş atık suların arıtımında büyük avantaja sahiptir.

Bu çalışmanın amacı; sudaki boyarmadde kirleticilerin görünür bölgede bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılan g-C₃N₄ ün farklı öncüllerden (Üre ve Melamin) sentezlenmesinin incelenmesidir. Melamin ve Üreden g-C₃N₄'ün sentezi için termal yoğunlaştırma yöntemi kullanılmıştır. g-C₃N₄ sentezi için başlangıç maddesi olarak seçilen ürenin ve melaminin farklı sıcaklıklarda (500, 525, 550, 575 ve 600 °C), ısıtma hızlarında (1, 2, 5 ve 10 °C/dk) ve sürelerde (2, 4, 6 ve 8 saat) termal yoğunlaştırma ile gerçekleştirilen sentezleri için optimum sentez koşulu 20 ppm metilen mavisinin bozunmasına göre belirlenmiştir. Sentezlenen tüm katalizörler, kristal yapı, yüzey özellikleri, elementel analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. XRD analizi ile kristal yapıda tipik g-C₃N₄ için (100) ve (002) yapısı doğrulanmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre C/N oranı literatürde belirtilen 0,64 değerinden farklı olarak ortalama 0,55-0,60 aralığındadır. Üre ile gerçekleştirilen sentezlerde sıcaklık ve süre artışı ile yüzey alanında, gözenek hacminde ve gözenek boyutunda artış gözlenmiştir. 500 W gücünde LED ışık sisteminden oluşan deney düzeneğinde 50 mL 20 ppm metilen mavisi ile yapılan deneyler sonucu en yüksek metilen mavisi bozunması üre için 575 °C sıcaklıkta 1 °C/dk ısıtma hızında ve 4 saatte, melamin için ise 600 °C sıcaklıkta 5 °C/dk ısıtma hızında 2 saatte termal yoğunlaştırma yapılan örnekten elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Üre, Melamin, g-C₃N₄, Fotokatalizör, Boyarmadde.

PHOTODEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS BY SYNTHESIS OF g-C₃N₄ DERIVED FROM DIFFERENT PRECURSORS

SUMMARY

In recent years, there has been a great increase in environmental pollution problems worldwide. The increase in water pollution negatively affects ecosystems and human health. In particular, dye waste originating from the textile industry raises great concerns about water pollution. Effectively eliminating pollution in water is important in terms of protecting the environment against the harms that pollutants cause to humans and living organisms.

Physical, chemical and biological methods are used in the treatment of textile wastewater. Physical methods mainly include sorption processes. When these methods are used, a secondary waste occurs by accumulating pollutants on the solid. Chemical methods are generally based on oxidation, and organic compounds are oxidized to water and carbon dioxide or some other products such as alcohols, aldehydes, ketones and carboxylic acids that are easily biodegradable.

Photocatalytic treatment technologies using heterogeneous photocatalysts are a technique that absorbs light (UV or visible) to create electron-hole pairs and degrade the dye. It has a great advantage in the treatment of dye-polluted wastewater due to its environmental friendliness, complete degradation of dye molecules, high efficiency and not creating secondary waste. The aim of this study is to investigate the synthesis of g-C₃N₄, which is used as a photocatalyst in the visible region degradation of dye pollutants in water, from different precursors (Urea and Melamine). Thermal condensation method was used for the synthesis of g-C₃N₄ from Melamine and Urea. The optimum synthesis condition for the synthesis of urea and melamine, which were selected as starting materials for g-C₃N₄ synthesis, was determined according to the degradation of 20 ppm methylene blue at different temperatures (500, 525, 550, 575 and 600 °C), heating rates (1, 2, 5 and 10 °C/min) and times (2, 4, 6 and 8 hours) by thermal condensation. All synthesized catalysts were characterized by crystal structure, surface properties, and elemental analysis. The (100) and (002) structures were confirmed for typical g-C₃N₄ in the crystal structure by XRD analysis. According to the elemental analysis results, the C/N ratio is in the range of 0.55-0.60 on average, unlike the value of 0.64 reported in the literature. In the syntheses carried out with urea, an increase in surface area, pore volume, and pore size was observed with increasing temperature and time. As a result of the experiments carried out with 50 mL of 20 ppm methylene blue in the experimental setup consisting of a 500 W LED light system, the highest methylene blue degradation was obtained from the sample subjected to thermal condensation at 575 °C for urea at a heating rate of 1 °C/min in 4 hours, and for melamine at 600 °C at a heating rate of 5 °C/min in 2 hours.

Keywords: Urea, Melamine, g-C₃N₄, Photocatalyst, Dye.

1. GİRİŞ

Dünya genelinde son yıllarda çevre kirliliğinde büyük artışlar yaşanmaktadır ve çevre kirliliğinin oluşmasına neden olan başlıca sektörlerden biride tekstil sektörüdür. Tekstil sektörünün içinde yer alan üretim süreçlerinde boyama, yıkama ve haşılama işlemlerinde çok miktarda su ve kimyasal kullanılır, bu işlemler sonucunda atık su oluşur. Bu sebeple tekstil endüstrisi, su tüketimi ve atık su üretimi açısından oldukça yoğun bir sektördür. Atık suyun birim miktarı, su içerisinde bulunan kirleticilerin türleri ve konsantrasyonlarına göre farklılık göstermektedir [1]. Oluşan atık sular sebebiyle yüksek miktarlarda boyar maddeler ve boyama proseslerinde kullanılan yardımcı kimyasal maddeler alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Oluşan renkli tekstil atık suları sadece estetik açıdan görüntü kirliliği oluşturmakla kalmaz, su içine ışık girmesini azaltarak suyun içerisinde bulunan ekolojik dengeyi de bozmasına neden olmaktadır. Işık geçirgenliğinin azalması ve çözünmüş oksijen miktarının düşmesi, ekosistemdeki canlıların yok olmasına ve suyun yeniden kullanılması imkanını da kısıtlamaktadır [2]. Dünya Sağlık Örgütü istatistiklerine göre sentetik boya ile kirlenmiş su miktarı, endüstriyel atık su miktarının yaklaşık olarak %17-20'sini oluşturduğu açıklanmıştır. Bu sebeple tekstil atık sularından kirliliğin ve rengin uzaklaştırılması önemli bir konuma gelmektedir [3].

Tekstil atık sularının arıtılması ve yeniden kullanılması, su tüketimini azaltmak ve çevresel etkileri minimize etmek için önemlidir. Arıtılmış atık sular, üretim süreçlerinde tekrar kullanılabilir veya sulama gibi diğer amaçlar için değerlendirilebilir. Sudaki kirliliğin ortadan kaldırılabilmesi için günümüzde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemleri olmak üzere çalışmalar devam etmektedir [2]. Kimyasal yöntemler arasında olan ileri oksidasyon yöntemleri diğer arıtma yöntemlerine göre uygun reaksiyon koşulları ve güçlü oksidasyon kabiliyeti ile geniş bir uygulama beklentisini oluşturmaktadır.

İleri oksidasyon yöntemlerinden fotokatalizörlerden biri, grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) dür. Görünür ışık altında suyun parçalanmasından hidrojen üretmek için bir fotokatalizör olarak $g-C_3N_4$ ilk uygulamalarından itibaren, toksik olmaması, düşük

maliyeti, kolay sentezi, dayanıklı kimyasal kararlılığı, görünür ışığın etkili bir şekilde emilme kabiliyeti, çevre dostu olmasından dolayı araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Metalik olmayan yarı iletken olarak geçen g-C₃N₄ yapısı, fotokatalitik bozundurma, çevresel iyileştirme, kirli ve kontamine atık sudan boyar maddelerin veya ağır metallerin giderimi, fotokatalitik hidrojen üretimi, fotokatalitik su parçalanması ve CO₂ azaltımı gibi yüksek potansiyelli çalışma konularından dolayı araştırılmaya devam edilmektedir [3].

1.1 Tezin Amacı

Gerçekleştirilen bu yüksek lisans tez çalışmasında, melamin ve üreden başlayarak ısıl polikondensasyon (thermal polycondensation) yöntemi ile grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) elde edilmiş ve organik kirletici olarak seçilen metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanılmıştır. Başlangıç öncül reaktifleri farklı sıcaklık, ısıtma hızı ve süre değerlerinde ısıl polikondensasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Çalışmanın sonucunda optimum değerde sentez koşullarında elde edilen fotokatalizör varlığında metilen mavisi değredasyon çalışmalarında en yüksek giderime ulaşılmıştır. Tez alışması kapsamında sentezi yapılan tüm g-C₃N₄ yapılarının karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

2. TEKSTİL ATIK SULARININ ARITMA YÖNTEMLERİ

Tekstil atık suların içerisinde bulunan kirleticilere örnek olarak organikler, toksin madde, renk, inhibitör bileşikler, yüzey aktif maddeler, klorlu bileşikler ve boyar maddeler verilebilir.

Boyama işleminden dolayı oluşan atık suların en belirgin kirletici özelliği renk parametresidir ve bu parametrenin asıl sebebi ise boyar maddelerdir [4].

Boyar maddeler elyafı renklendirmek amacı ile boyama prosesinde kullanılır. Boyar maddeler, renk ve organik bileşiklerin temelini oluşturan etken bileşen olarak kabul edilmektedir. Boyar maddeler stabil yapıda olmalarından dolayı çevrede kalıcı olmaktadır ve bu sebeple çevreyi kirletici yapıda bulunmaktadırlar. Atık su içerisinde bulunan boyar maddeler arıtma işleminden geçmeden salındığı durumda renk oluşumu gerçekleşir ve bulanıklığa neden olmaktadır. Ayrıca estetik görünümü de bozmaktadır. Sudaki ışık geçirgenliği azaldıkça fotosentez engellenmektedir. Böylece çözünen oksijen (O₂) miktarı düşmekte ve su içerisindeki doğal ekosistem yapısı bozulmaktadır [5].

Biyolojik arıtma yöntemi ile yeteri kadar renk giderimi sağlanamamakla birlikte fizikokimyasal koagülasyon ve flokülasyon metodu da yetersiz gelmektedir. Tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerin, kimyasal özellikleri, moleküler yapı büyüklük ve çeşitliliğinden kaynaklı biyolojik arıtma yöntemleri renk gideriminde yeterli etkiyi sağlayamamaktadır. Reaktif boyalar, diğer boya çeşitlerine oranla su içerisinde daha çok çözünmekte ve biyolojik ayrışabilirliklerinin az olması sebebiyle konvansiyonel aktif çamur tesislerinde arıtımı çok zor olmaktadır. Bazı boya, yaklaşık tamamen lif üzerinde tutulurken reaktif boyalar kullanımında boyar madde konsantrasyonunun yaklaşık %40'ı atık suya geçmektedir. Böylece biyolojik arıtma ile ayrışmayan reaktif boyaların konsantrasyonu artmaktadır [6].

Tekstil atıksuyu yüksek miktarda renk pigmentleri, yüksek miktarlarda Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) / Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve çeşitli tuzlar ve Toplam Çözülmüş Katılar yüküne sahiptir. Pamuk boyama endüstrisinden üretilen tekstil atık

suyu, biyolojik arıtmaya kolaylıkla uygun olmayan reaktif boyaların varlığı nedeniyle aşırı derecede kirlenmiştir. Renkli su, suda yaşayan organizmaların gelişimi için gerekli olan ışığın kısıtlığına neden olur. Sonuç olarak çevre dengesizliğine ve ekolojik dengenin bozulmasına yol açar. İçme amaçlı kullanılma ihtimali olan nehir suyu herhangi bir renk ve toksik bileşik içermemelidir. Bu nedenle, tekstil atıksularının nehre deşarjından önce, ekonomik ve verimli bir şekilde arıtılması için fiziksel, kimyasal, biyokimyasal, hibrit arıtma prosesleri dahil olmak üzere birçok arıtma prosesi geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin tekstil atık sularının arıtılmasında son derece etkili olduğu doğrulanmıştır [7]. Çizelge 2.1’de belirtildiği gibi tekstil atık suyunun arıtımında genel başlıkları ile fiziksel yöntemler, oksidasyon yöntemleri ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır [8].

Çizelge 2.1 : Tekstil atık suyu arıtımında kullanılan yöntemler.

Fiziksel Arıtma Yöntemleri	Biyolojik Arıtma Yöntemleri	Kimyasal Arıtma Yöntemleri
Geri Kazanım ve Ekstraksiyon Adsorpsiyon (Filtrasyon)	Biyodegradasyon Enzimler Mikroorganizmalar	Gelişmiş (İleri) Oksidasyon Kimyasal Oksidasyon

2.1 Kimyasal Arıtma Yöntemleri

2.1.1 Gelişmiş (ileri) oksidasyon yöntemleri

Uygulama kolaylığı nedeniyle boyaların kimyasal yollarla parçalanması için en sık kullanılan yöntemlerdir. Bu oksidasyon teknolojileri ileri oksidasyon prosesleri ve kimyasal oksidasyon olarak sınıflandırılabilir. Bu prosesler, ortam koşulları altında toksik başlangıç maddesini ve bunların yan ürünleri olan kimyasalları, boya, pestisitleri vb. kısmen veya tamamen parçalama yeteneğine sahiptir. Bu oksidasyon yöntemleri tek tek kullanılabildiği gibi birbirleriyle kombinasyonlu şekli ile kullanılabilir. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin yeterli miktarlarda üretildiği proseslerdir. Bu hidroksil radikalleri güçlü oksitleyici maddelerdir.

2.1.2 Kimyasal oksidasyon yöntemleri

Kimyasal oksidasyon yöntemlerinde ozon (O_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi oksitleyici maddeler kullanılır. O_3 ve H_2O_2 , yüksek pH değerlerinde güçlü, seçici

olmayan hidroksil radikalleri oluşturur. Bu yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle bu kökçükler, boya kromoforlarının konjuge çift bağlarının yanı sıra boyaların karmaşık aromatik halkaları gibi diğer fonksiyonel grupları da etkili bir şekilde parçalayabilir. Daha sonra kromoforik olmayan daha küçük moleküllerin oluşması atık suların rengini azaltır [9]. Ozonlamanın en büyük faydalarından biri, ozonun gaz halinde kullanılabilmesi ve dolayısıyla atık suyun hacmini artırmaması ve çamur oluşumuna yol açmamasıdır. Ancak ozon kullanmanın en büyük dezavantajı, atık sudaki biyolojik olarak parçalanabilen boyalardan bile toksik yan ürünler oluşturabilmesidir [10,11].

Boyanın bozunması, yüksek konsantrasyonlarda hidroksil radikallerinin üretilmesi nedeniyle ultraviyole (UV) ışığı ve H_2O_2 'nin kombine işlenmesiyle de mümkündür. UV ışığı ve H_2O_2 'den oluşan bu birleşik yöntem, çamur üretimi olmaması ve kötü kokuların azalması nedeniyle boya içeren tekstil atık suları için avantajlıdır. Burada UV ışığı H_2O_2 'nin hidroksil radikallerine ayrışmasını aktive etmek için kullanılır. Bu hidroksil radikalleri, boyanın veya organik materyalin kimyasal oksidasyonuna neden olarak CO_2 ve H_2O 'ya mineralizasyona neden olur. Daha yüksek oranda boya giderimi elde etmek için UV radyasyon yoğunluğu, pH, boya molekülünün yapısı ve boya banyosu bileşimi gibi parametrelerin optimize edilmesi gerekir [12,13]. Böylece ozonun hidrojen peroksit ile birleşmesiyle serbest radikaller üretilebilmektedir. Başka bir şekilde serbest radikaller, enerji tüketen bileşenlerin varlığında ozon veya hidrojen peroksitin etkisiyle de üretilebilir. Burada UV, güneş ışığı veya ultrason enerji tüketen bileşenlerdir [14]. Bu hibrit teknikler, bireysel yöntemlerin herhangi birine göre daha kısa arıtma sürelerine sahiptir ancak aynı zamanda daha yüksek enerji maliyetiyle de ilişkilidir [15].

2.2 Fotokatalitik Yöntemler

Günümüzde geleneksel yöntemlerin haricinde enerji krizinin ve çevre sorunlarının çözümünde uygun yeni enerji kaynaklarının araştırılması ve kirlilik azaltma stratejileri büyük önem kazanmıştır. Artan küresel enerji krizleri ve çevre sorunları, insan toplumunun uzun vadeli gelişimi için ciddi tehditler haline gelmektedir. Devletler ve bilim insanları, bu konu hakkındaki endişeleri gidermenin sürdürülebilir yolları olarak yeşil teknolojiler bulmaya çalışmaktadırlar. Potansiyel çözümler arasında ise yarı iletken tabanlı fotokatalitik yöntemler gelmektedir. Kirlilik yaratmaması ve tükenmez

kaynağı da dahil olmak üzere olağanüstü yararları olan güneş ışığının, enerji krizini ve kirliliği ortadan kaldıracak çözümü sunması açısından üzerinde çalışmalar yapılması gerektiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, düşük enerji dönüşüm verimliliği hala daha fazla gelişmesini kısıtlamaktadır [16]. Bu aşamada ise fotokatalitik oksidasyon yöntemi kirletici maddeleri parçalayarak boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtma işleminde kullanılabilir bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Heterojen fotokatalitik oksidasyon atık sudaki organik kirleticilerin giderimi için önemli bir tekniktir [17].

2.2.1 Grafit karbon nitrür (g-C₃N₄)

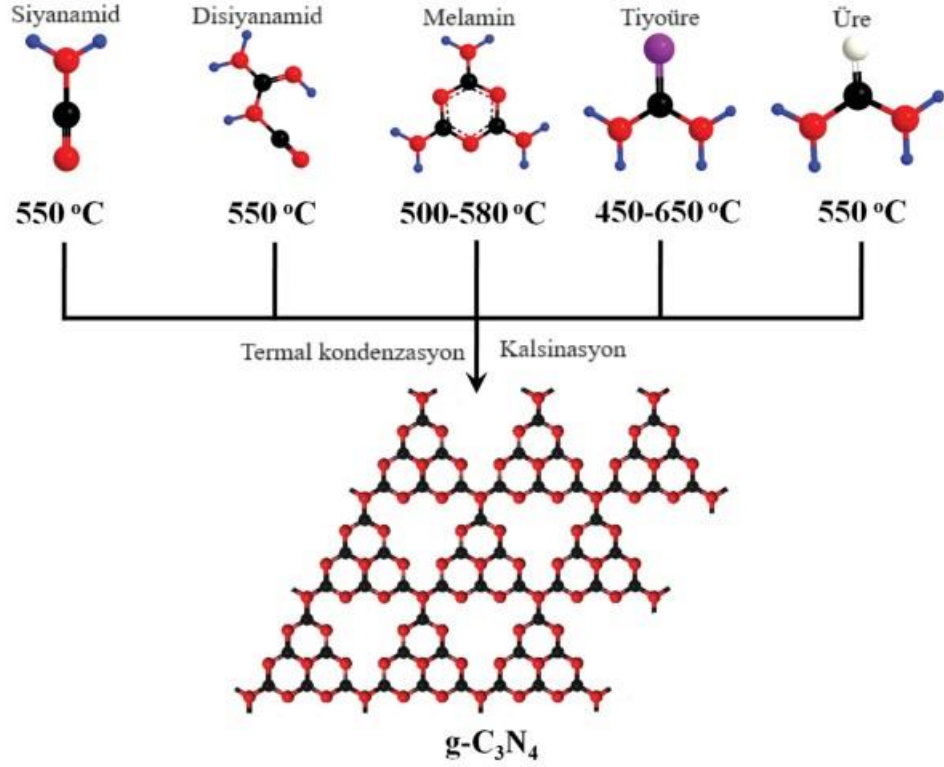
Fotokatalitik oksidasyon için özel elektronik özelliklere sahip bir grafit analogu olan karbon nitrürler, son yıllarda yeni fotokatalizör adayı olmuştur. Orta bant aralıklı yapısından dolayı grafit karbon nitrürün (g-C₃N₄) metal içermeyen katalizör olarak sentezi ve uygulaması üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır [16,17]. İlham verici çalışmaların, suyu bölmek için fotokatalizör olarak grafit karbon nitrür yapısının başarılı bir şekilde elde edildiğini ve bunun fotokatalitik performansı üzerine yeni bir araştırma kapısı açtığı raporlanmıştır [18].

Genel gösterimi ile g-C₃N₄ olarak bilinen grafit karbon nitrür, ortam koşulları altında çeşitli karbon nitrürler arasında en kararlı allotrop olarak kabul edilir. g-C₃N₄'ün geçmişi, 1830'larda Berzelius ve Liebig tarafından bulunan embriyonik form olan melonlara kadar izlenebilir [19,20]. "Melon" birbirine bağlı bileşenlerden oluşan doğrusal bir polimerdir. tri-s-triazinler ikincil nitrojenler yoluyla, g-C₃N₄ ise tersiyer aminler yoluyla birbirine bağlanan tri-s-triazinlerden oluşan 2D tabakalar formundadır [21]. Ancak g-C₃N₄'ün heterojen kataliz alanına girmesi çok uzun zaman önce değil, 2006 yılında gerçekleşmiştir [22,23]. Özellikle g-C₃N₄'ün fotokataliz için kullanımı ilk olarak Wang ve ark. görünür ışıpta fotokatalitik yöntem olarak su ayrıştırma için kullanmışlardır [24]. Yalnızca UV bölgesinde aktif olan TiO₂'den farklı olarak g-C₃N₄, yaklaşık olarak 2,7 eV bant aralığına sahiptir [25,26]. Bu, onun bir dizi reaksiyon için görünür ışıpta aktif bir fotokatalizör olmasını sağlar. Termogravimetrik analiz (TGA), g-C₃N₄'ün 600 °C'ye kadar havada bile termal olarak stabil olduğunu ortaya koymaktadır ve bu durum aromatik C-N heterosiklik yapılarından dolayı kaynaklandığı için düşünülebilir. Katmanlar arasındaki güçlü van der Waals etkileşimlerinden dolayı g-C₃N₄, su, alkoller, N, N-dimetilformamid (DMF),

tetrahidrofuran (THF), dietil eter ve toluen gibi çoğu çözücünün yanı sıra asetik asit ve 0,1M NaOH sulu çözeltisi gibi sulu ortamlarda kimyasal olarak stabildir [26,27]. En önemli sebeplerden bir tanesi, g-C₃N₄ yalnızca toprakta bol miktarda bulunan karbon ve nitrojen elementlerinden oluşur. Bu sadece düşük maliyetle kolayca hazırlanabileceğini değil aynı zamanda genel bileşimde önemli bir değişiklik olmaksızın özelliklerinin basit stratejilerle ayarlanabileceğini de göstermektedir. Üstelik polimerik doğası, moleküler düzeyde modifikasyon ve yüzey mühendisliği yoluyla yüzey kimyası üzerinde kontrole izin verir. Ayrıca g-C₃N₄'ün polimerik doğası, çeşitli inorganik nanopartiküllere karşı olağanüstü uyumluluğa sahip bir ana matris olarak hizmet edebilen yapının yeterli esnekliğini sağlar. Bu son özellik, g-C₃N₄ bazlı kompozit malzemelerin imalatı için çok faydalıdır. g-C₃N₄'ün yukarıda belirtilen benzersiz özellikleri, bu malzemeyi çeşitli uygulamalar için çok umut verici bir fotokatalizör haline getirmektedir [28]. Son yıllarda g-C₃N₄ bazlı fotokataliz alanında büyük ve verimli çalışmalar yapılmıştır.

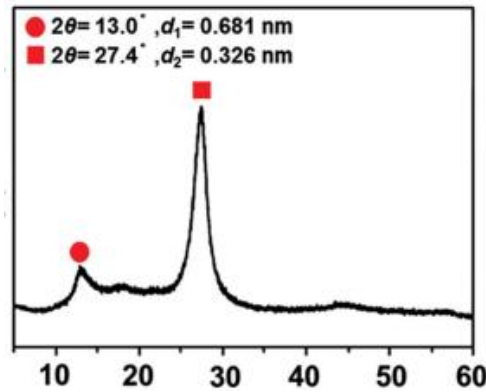
Grafit karbon nitrür (g-C₃N₄), heptazin (tri-s-triazin) yapı bloklarına dayanan organik polimerdir. Heptazin tektonları, C-NH-C bağları yoluyla kavun tipi zincirlere veya C-N(C)-N bağları yoluyla tamamen yoğunlaşmış karbon nitrür katmanlarına bağlanır [29].

Grafit karbon nitrür, üre, siyanamid, disiyandiamid veya melaminin polimerizasyonu ile yapılabilir. İlk oluşan polimerik C₃N₄ yapısı kalsinasyon etkisi ile temel yapı taşları olarak tri-s-triazin (C₆N₇) birimlerine dayanan, daha fazla yoğunlaşmış ve daha az kusurlu g-C₃N₄ türlerine yol açar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Siyanamid ^[30], disiyanamid ^[31], melamin ^[32], tiyöre ^[33] ve ürenin yoğunlaştırılmasıyla g-C₃N₄ sentezinin ana yollarının şematik gösterimi ^[34]; Kimyasal yapılarında kullanılan renk kodu: C-siyah, N-kırmızı, H-mavi, S-mor, O-beyaz ^[35].

Şekil 2.1’de belirtildiği gibi X-ışını kırınım (XRD) desenleri genellikle karbon nitrürlerin fazını belirlemek için kullanılır. g-C₃N₄’ün XRD desenleri, yaklaşık olarak iki belirgin kırınım zirvesine sahiptir (27,4 ve ca. 13,0°).



Şekil 2.2 : g-C₃N₄’ün XRD modeli [36].

Çizelge 2.2’de ise farklı başlangıç metaryellerinden yola çıkılarak hazırlanmış olan grafit karbon nitrür (g-C₃N₄) yapılarının belirlenen koşullardaki kalsinasyonu ile elde edildiğinde oluşturduğu elektron bant aralıklarının değerleri gösterilmiştir. Belirtilen

bant aralık değerleri geçmişten günümüze kadar geliştirilen kompozit malzemelerin yk ayrımları açısından belirleyici değerleri ifade etmektedir ve bu değerler ile g-C₃N₄'n fotokatalizör olarak kullanılabilceği yorumlanabilir.

Çizelge 2.2: g-C₃N₄ numuneleri için bant aralıkları.

Başlangıç ncl Reaktifleri	Reaksiyon Sıcaklığı ve Zamanı	Bant Aralıkları [eV]
Siyanamid ^[58]	550 C, 4 saat	2,70
Disiyanamid ^[59]	550 C, 2 saat	2,75
Melamin ^[60]	500 C, 2 saat	2,80
	580 C, 2 saat	2,75
Tiyre ^[61]	450 C, 2 saat	2,71
	550 C	2,58
	650 C	2,76
Üre ^[62]	550 C, 0 saat	2,72
	550 C	2,62
	550 C	2,72
	550 C	2,78

3. LİTERATÜR TARAMASI

Yarı iletken fotokataliz üzerine araştırmalar, Fujishima ve Honda'nın fotoelektrokimyasal su ayrıştırma için TiO₂ elektrotları üzerine ortak yazdığı öncü çalışmayla 1972'de başlamıştır [36]. Dört yıl sonra Carey ve diğ. bir TiO₂ fotokatalizörünün varlığında organik kirleticilerin fotokatalitik ayrışmasını bildirmiştir [37]. Bundan sonra 1979'da Inoue ve diğ. TiO₂, ZnO, CdS, GaP ve SiC gibi yarı iletken tozların sulu süspansiyonlarında CO₂'nin fotokatalitik indirgenmesini rapor etmiştir [38]. O zamandan bu yana, yüksek verimli ve kararlı yarı iletken fotokatalizörlerin geliştirilmesi üzerine çok sayıda araştırma makalesi yayınlanmıştır. Bu araştırma sayesinde, TiO₂ [39,40], ZnO [41,42], SnO₂ [43,44], Fe₂O₃ [45,46], BiVO₄ [47,48], Cu₂O [49,50] ve CdS [51,52] vb. gibi birçok yarı iletkenin UV veya görünür ışık altında potansiyel fotokatalizörler olduğu tespit edilmiştir. Her fotokatalitik reaksiyon temel olarak üç işlemi içerir. Bu 3 işlem foton absorpsiyonu, elektron-delik çifti oluşumu ve ayrılması ve katalitik yüzey reaksiyonlarıdır. Bu nedenle, fotokatalitik performansın iyileştirilmesi, yukarıda belirtilen üç işlemin iyileştirilmesini gerektirir. Şimdiye kadar araştırmacılar, görünür ışığın güneş spektrumunda bol miktarda bulunması nedeniyle yeni görünür ışıkta aktif fotokatalizörler geliştirmek için çok sayıda çaba sarf etmişlerdir. Ayrıca mevcut fotokatalizörlerin ciddi bir dezavantajı, yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonundan dolayı genellikle düşük fotokatalitik verimlilikleridir. Yük taşıyıcı ayrımını iyileştirmek için bir seçenek, elektronların ve deliklerin iletim bandı ve valans bandı sapmaları ile zıt yönde hareket etmesini sağlayan uygun yarı iletken kompozitler geliştirmektir. Diğ. bir seçenek ise biyokatalizörlerin fotokatalizörlerin yüzeyine immobilizasyonudur. Bu durum sadece elektronları veya delikleri yakalayarak yük ayrımını geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda aktivasyon enerjisini azaltarak yüzey katalitik reaksiyonunu da destekler [53]. Yan ve diğ. 420 nm'de %93 sağlam kuantum verimliliğine sahip bir Pt-PdS/CdS kompozit fotokatalizör geliştirmiştir [54, 55].

Fotokatalizör süreçlerinin ilerlemede g-C₃N₄ yapısı co-katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmaların içinde g-C₃N₄ yapısına metal, metal tuzu

veya bazik doping uygulamaları farklı termal kondenzasyon yöntemleri ile denenmiştir.

Wei ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada FeO/g-C₃N₄ kompozisyonunu görünür ışık altında metil turuncusu varlığında fotokatalitik degradasyonunu incelemişlerdir. Sonuçlara göre Fe₂O₃/g-C₃N₄ (%92,2) kompozitinin, Fe₂O₃ (%11,5) ve g-C₃N₄ (%35,8) kompozitlerinden daha üstün fotokatalitik aktivite sergilediğini raporlamışlardır ve elde ettikleri g-C₃N₄ yapısı ile etkilerinin yapısal karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Bunlara ek olarak Fe₂O₃/g-C₃N₄ kompoziti, üç ardışık çalışmanın ardından hala mükemmel fotokatalitik kararlılık gösterdiği ve bu şekilde görünür ışığın emilimine karşı yüksek fotokatalitik aktivite, Fe₂O₃/g-C₃N₄ kompozitindeki, fotoindüklenmiş elektron çiftlerinin ayrımının verimliliğinden kaynaklandığını atfetmişlerdir [56].

Doğan ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada çeşitli kütle yüzdelerine sahip ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitleri sentezlemiş ve SEM/EDX analizi ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen malzemelerin rodamin B moleküllerine karşı fotokatalitik performanslarının ZnS/g-C₃N₄ (1:1), ZnS/g-C₃N₄ (1:2), ZnS/g-C₃N₄ (2:1) sırasıyla olduğunu gösterdi. Bu mevcut çalışma, çeşitli kirleticilerin fotodegradasyonu için ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitlerini iyileştirmek için yeni bir yaklaşım sunduğunu ortaya koymaktadır [57].

Ganesan ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada doğrudan termal eksfoliyasyon (TE-g-C₃N₄) için melaminden yola çıkarak g-C₃N₄ yapılarının sentezlerini gerçekleştirip yapı karakterlerini ortaya koyup, metilen mavisi, metil turuncusu ve rodamin B gibi yaygın kullanılan tekstil boyaalarına karşı fotokatalitik bozunma verimliliğini incelemişlerdir. Çalışılan tekstil boyaaları için bozunma verimlilikleri sırasıyla 60 dakikalık UV ışığı altındaki ışınlamada %92 ± 0,18, %93 ± 0,31 ve %95 ± 0,4 şeklinde raporlanmıştır. Eksfoliyasyon sıcaklığındaki artışla birlikte bozunma verimliliğinin arttığı ve hazırlanan katalizörler için FTIR, XRD, FE-SEM, EDAX, BET ve UV-DRS kullanılarak karakterize edildiği gösterilmiştir. TE-g-C₃N₄'ün 5 döngüye kadar mükemmel kararlılığa sahip olduğu ve aktivitede sadece %92'den %86,2'ye küçük bir düşüş olduğu belirtilmiştir. Bu bulgular ile TE-g-C₃N₄'ün atık sudan tekstil boyaalarının uzaklaştırılması ve parçalanması için mükemmel bir fotokatalizör olduğu vurgulanmıştır [58].

Michalska ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada gümüş nanopartiküller ile yüzeyi modifiye edilmiş grafit karbon nitrürün (melamin bazlı sentezi ile), boyar madde olarak asit turuncusu üzerindeki boya bozunumu için fotokatalizör etkisini incelemişlerdir. Bu yöntemde g-C₃N₄ için indirgeyici maddelere olan ihtiyacı ortadan kaldıran ıslak ve düşük sıcaklık yöntemine dayalı yeni bir sentez yolu önerilmiştir. Numunelerin fotodegradasyon aktivitesi artan gümüş içeriğiyle birlikte arttığını ortaya koymuşlardır. En yüksek aktiviteler olan %92 ve %98, %1,5 gümüş (Ag) modifiye edilmiş g-CN toplu ve nanosheet malzemeler için elde edilmiştir. Bu araştırma, atık su arıtımında organik kirleticileri parçalamak için kullanılacak fotokatalizörleri sentezlemek için yenilikçi, uygun fiyatlı ve çevre dostu bir kimyasal yaklaşım sunduğunu belirtmişlerdir [59].

Hmamouchi ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada gelenekselleşmiş hidrotermal sentez yolu ile g-C₃N₄ yapıları elde etmişlerdir. Elde edilen g-C₃N₄ numunesini analiz etmek için XRD, UV-Vis, ATR-FTIR, EDS ve SEM gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Bu çalışmanın amacı boyar madde olarak metilen mavisinin tepki yüzey metodolojisi tekniği kullanılarak pH-çözelti etkileri, fotokatalizör dozu ve ışınlanma süresi incelenmiştir. Metilen mavisinin optimum bozunma yüzdesi (%86,58), çözeltinin pH değeri 10,83 olduğunda, 1,3 g/L fotokatalizör ve ışınlama varlığında elde edildiği raporlanmıştır [60].

Shibu ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada g-C₃N₄ yapısını polikondensasyon yöntemini kullanarak farklı ağırlık oranlarında üre ve tiyoüre içeren üç farklı nano ölçekli sentezlemişlerdir. X-ışını kırınımı çalışmaları, tüm numunelerin (002) ve (100) iki temel kırınım pikiyle g-C₃N₄'ün kristal yapısını gösterdiğini ortaya koymuştur. Numunenin nano ölçekli yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile doğrulanmıştır. Bant aralığı enerjisi, Tauc grafikleri kullanılarak tüm numuneler için yorumlanmıştır. Sentezlenen malzemeler metilen mavisi, fenol kırmızısı ve coomassie parlak mavisinin boya bozunumu için kullanılmıştır. Üç örnek arasında, üre ve tiyoüre örneklerinin eşit ağırlık oranı, 30 dakikalık süre içinde sırasıyla metilen mavisi, fenol kırmızısı ve coomassie parlak mavisinin %53, %45 ve %59'luk en yüksek bozunmasını göstermektedir. Ayrıca, katalizör kütlesi ve UV ışığına maruz kalma süresinin etkisiyle boya bozunmasını da raporlamışlardır [61].

Chen ve diğ. gerçekleştirdiği geniş kapsamlı incelemede g-C₃N₄'ün küçük yüzey alanı, az sayıda reaktif bölge, sınırlı ışık emilim kapasitesi ve hızlı fototayıyıcı

rekombinasyon oranı gibi bazı dezavantajları olduğunu ve bu da fotokatalizdeki uygulamasını sınırladığını ifade etmişlerdir. Bu sebepler, g-C₃N₄'ün fotokatalitik aktivitesini daha da optimize etmek için CN-N'lere dayalı çeşitli modifikasyon stratejileri geliştirildiğini belirtmişlerdir. Öncelikle, kristal yapı tasarımından, aktif rekombinasyon merkezini azaltmak, iletkenliği artırmak ve fotojenik yükün ayrılmasını ve kullanımını teşvik etmek için yüksek kristalleşmeye sahip CN-N'ler sentezlendiğini, sonrasında, CN-N'lerin yerel elektron yoğunluğu ayarlandığını ve elektron yapısı, içsel kusurlar veya yabancı safsızlık elementleri dopingi eklenerek optimize edildiğini belirtmişlerdir. Ardından, CN-N'lerde yüzey fonksiyonelleştirmesi gerçekleştirilir. Fonksiyonel gruplar, metal kümeleri veya moleküler katalizörler, CNN'lerin π elektronunun delokalizasyon aralığını genişletmek ve reaktif merkezi artırmak için yüzeyde modifiye edildiğini raporlamışlardır. Son olarak ise fotokatalitik özelliklerini optimize etmek için CN-N fotokatalitik malzemelerinin sentezi ve modifikasyon tasarımında çok fazla zaman ve enerji harcanmış olsa da, CN-N malzemelerinin uygulama potansiyeli hala çok büyük olduğu ve daha fazla araştırılıp geliştirilmesi gerektiği ve çevresel fotokataliz, fotoelektrokimyasal cihazlar ve diğer yönlerden daha güçlü bir canlılık sergileyeceğine inanıldığı ifade edilmiştir [62].

Wudil ve diğ. gerçekleştirdiği geniş kapsamlı incelemede grafitik karbon nitrürün uygun bant aralığı, termal ve kimyasal kararlılık, görünür ışık emilimi, daha az tehlikeli, yüksek redoks yeteneği, polimerik yapı ve kolay üretim gibi ayırt edici özellikleri, hidrojen üretimi, CO₂ indirgemesi, suyun parçalanması ve atık sudaki organik kirleticilerin bozunması gibi farklı fotokatalitik uygulamalar için çekici bir malzeme haline getirdiği ifade edilmiştir. Bu incelemede, g-C₃N₄ yarı iletkeninin verimli bir görünür ışığa duyarlı fotokatalitik malzeme olarak büyük ölçekli kullanımını engelleyen son gelişmeleri ve devam eden zorlukları bildirmiştir. Metal ve metal olmayan katkılama, eş katkılama ve heterojonksiyon mühendisliği gibi bileşimin fotokatalitik performansını iyileştirmek için kullanılan çeşitli metodolojiler ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Makalede ayrıca gelecekteki çalışmalarda dikkat gerektiren malzemenin şimdiye kadarki bazı zayıflıkları ve sınırlamaları vurgulanmıştır. Özetle, metal katkılama bant aralığı içinde yeni bir enerji seviyesi oluşturur ve yük taşıyıcı rekombinasyonunu azaltabilen spektral yanıtı artırır. Katkılanmış iyonlar ayrıca zayıf termal kararlılık sergiler. Öte yandan, metal olmayan

katkılama, fotojenlenmiş yük taşıyıcılarının hareketliliğini modüle etmek ve absorban ve redoks potansiyellerini artırmak için etkili bir teknik olarak hizmet eder. Bu arada, kodoplama veya tridoping, bu tek katkıların avantajlarını birleştirir ve gelişmiş fotokatalitik aktiviteye yol açmıştır. Elde edilen birçok başarıya rağmen, gelecekteki çalışmalarda bazı zorlukların ele alınması gerekmektedir. Örneğin, element katkılamasıyla fotokatalitik geliştirmenin mekanizması, kusurun elektronik yapıyı nasıl etkilediği, kimyasal durumların doğası ve heteroatomdaki metal iyonunun rolü ve yeri tam olarak anlaşılmamıştır. Son olarak, yüksek oksidasyon ve indirgeme potansiyeli için yönelimle daha yüksek işgal edilmiş moleküler orbital ve daha düşük işgal edilmemiş moleküler orbitali modüle etmek için yenilikçi katkılama stratejileri kullanılmalması gerektiği önerilmiştir [63].

Pei ve diğ. gerçekleştirdiği geniş kapsamlı incelemede, verimli fotokatalizörler için g-C₃N₄ malzemelerinin sentezi ve yapısal tasarımındaki gelişmeleri değerlendirmişlerdir. İlk olarak, g-C₃N₄ öncüllerinin (üre, tiyoüre, siyanamid, melamin vb.) kategorileri, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon atmosferi ve reaksiyon süresi dahil olmak üzere g-C₃N₄'ün önemli sentez parametreleri tam olarak tartışılmıştır. Farklı eksfoliasyon yöntemlerinin özellikleri karşılaştırılmıştır. Sonunda, fotokatalizdeki g-C₃N₄ malzemelerinin sorunları ve daha fazla geliştirme olasılığı açıklanmış ve daha verimli ve uygulanabilir g-C₃N₄ veya g-C₃N₄ tabanlı fotokatalizörler tasarlamak için bazı temel bilgileri raporlanmıştır. Yüksek fotokatalitik verimliliğe sahip ideal g-C₃N₄'ü sentezlemek için seçilen öncül malzemeye göre karşılık gelen reaksiyon sıcaklığını ve reaksiyon süresini kontrol edilmesi gerektiği, karbon ve azot oranının (C/N) 0,75 ve bant aralığını 2,7 eV'a yakın olması gerektiği vurgulanmıştır. Gelecekte, patlayan bir fotokatalitik sıcak nokta malzemesi olan g-C₃N₄'ün sınırsız fırsatlar ve zorluklarla karşılaşacağı varsayılabileceği raporlanmıştır. Şu ana kadar gerçekleştirilen araştırmaların, görünür ve yakın kızılötesi ışığın kullanımının yeterli olmadığını bildirmişlerdir. g-C₃N₄ hakkında daha fazla teorik çalışmanın pratik katalitik uygulamalarla birleştirilmesi gerektiği ve laboratuvar bulgularıyla derinlemesine temel teorinin malzeme bilimi ve teknolojisindeki ilerlemeleri olumlu yönde teşvik edeceği yorum olarak aktarılmıştır [64].

Ong ve diğ. gerçekleştirdiği incelemede ise yüksek konjuge polimer olma özelliği bulunan grafit karbon nitrür (g-C₃N₄), yeni bir araştırma merkezi haline geldiği ve

güneş enerjisi dönüşümü ve çevresel iyileştirme alanında metal içermeyen ve görünür ışığa duyarlı bir fotokatalizör olarak disiplinler arası geniş ilgi görebileceği yorumlanmıştır. Bunun sebebi ise elektronik bant yapısı, yüksek fizikokimyasal kararlılığı ve dünyada bol miktarda bulunması ile ilişkilendirilmiştir. Özetle bu incelemede, çevresel zarar vermeden sürdürülebilir bir geleceğin geliştirilmesi için olağanüstü yapısal, elektronik ve optik özelliklerden yararlanarak iyileştirilmiş performanslara sahip yeni nesil g-C₃N₄ tabanlı fotokatalizörleri kolaylaştırmak için yeni bir araştırma kapısını teşvik edebileceği öngörülmüştür [65].

Paul ve diğ. çalışmalarında üre bazlı grafit karbon nitrür (g-C₃N₄) kullanarak metilen mavisinin fotodegradasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Metilen mavisine karşı grafit karbon nitrürün fotokatalitik performansının 550 °C'ye kadar artan kalsinasyon sıcaklığı ile daha iyi hale geldiği ve sıcaklığın daha da artması ile g-C₃N₄'ün fotoaktivitesinde azalma olduğu kaydedilmiştir. XRD, FT-IR, SEM ve BET analizleri ile 550 °C'de hazırlanan g-C₃N₄'ün en yüksek fotoaktivite performansının uygun polimerizasyon ve yoğunlaşma derecesinden, artan yüzey alanından ve bunun sonucunda artan ışık absorpsiyon kabiliyetinden ve daha fazla sayıda aktif bölgeden kaynaklanabileceğini ortaya koymuştur. Gerçekleştirilen çalışmada g-C₃N₄'ün dört döngüsel çalışmada bile iyi bir kararlılık gösterdiğini, optimum şekilde sentezlenen g-C₃N₄'ün fotodegradasyon sürecini etkileyen çeşitli faktörlerle birlikte metilen mavisinin fotodegradasyonu için potansiyel bir malzeme olarak kullanılabileceği ve diğer çeşitli organik kirleticilere karşı fotokatalitik performansı için daha fazla araştırılabileceği sonucuna varılmıştır [66].

Molaei ve Rahimi-Moghadam gerçekleştirdikleri çalışmada g-C₃N₄ numunelerini geniş bir sıcaklık aralığında melaminin termal polikondenzasyonu yoluyla hazırlanmışlardır. XRD analiz sonuçlarında, 450 °C'de hazırlanan numune hariç, melaminin g-C₃N₄'e dönüştüğünü göstermiştir. Bu sonuç 450 °C'nin g-C₃N₄ oluşumu için yeterli olmadığını göstermektedir. 500, 550, 600, 650 ve 700 °C'de ısıl işlem, FTIR ve PL analizleri ile doğrulanan g-C₃N₄ ağlarının oluşumu ve genişlemesiyle sonuçlanmıştır. 700 °C'de hazırlanan g-C₃N₄ için BET analizi 38,38 m²/g gibi yüksek bir spesifik yüzey alanı göstermiştir. Bu değer 500 °C'de hazırlanan g-C₃N₄'ün (10,38 m²/g) yaklaşık dört katıdır ve daha fazla ışık emici bölge olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca, ortalama gözenek hacmi 0,096'dan 0,347 cm³/g'a yükselmiştir. Yayın içinde belirtilen CN700 numunesi için karanlıkta kayda değer bir emilim ve güneş ışığı

ışınlanması altında kimyasal boyanın yüksek bir bozunma oranı tespit edilmiş olup, bu durum esas olarak g-C₃N₄ tabakalarının daha düşük kalınlığına ve daha yüksek yüzey/hacim oranına bağlanabilir. Isıtma hızı etkisi CN650 numunesi için üç adet 2, 5 ve 10 °C/dk hızlarında değerlendirilmiştir. İlgili sıcaklıklarda g-C₃N₄ bağlarını genişletmek için daha fazla zamana atfedilen en iyi fotokatalitik aktivitenin 2°C/dk'lık rampada olduğu belirtilmiştir [67].

Ke ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada farklı kalsinasyon sıcaklıklarında g-C₃N₄ fotokatalizörü başlangıç ürünü olarak melamini kullanarak hazırlamışlardır. Sonuçlar, Rhodamin B ve metil oranj boyar maddelerinin fotodegradasyonu için fotokatalizör aktivitesi ile önemli ölçüde iyileştirildiğini göstermiştir. Bu durum yapının kristalliği, kararlı grafen benzeri yapısı, geniş yüzey alanı ve katalizörlerin fotojenere elektronlarının mükemmel göç kabiliyetine atfedilmiştir. CN-700 numunesinin Rhodamin B ve metil oranjın, bozunması için sırasıyla %99,11 ve %98,81 ile en yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca, Rhodamin B ve metil oranjın fotodegradasyonu altı çalışmadan sonra %93'ün üzerinde kalmıştır, bu da CN-700 numunesinin mükemmel yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğunu ve atık su arıtımının büyük ölçekli denenmesi için umut verici bir fotokatalizör olduğunu göstermektedir [68].

Fang ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada üre türevli g-C₃N₄ (U-g-C₃N₄), düşük maliyetli üre öncülünden basit bir piroliz prosedürü ile başarıyla sentezlemişlerdir. Başlangıçta eklenen reaktanların bileşen oranını ayarlayarak U-g-C₃N₄'ün büyük ölçekli sentezinin kolayca elde edilebileceğini göstermişlerdir. 600°C'nin gözenekli katmanlı U-g-C₃N₄ oluşumu için en uygun sıcaklık olduğu bulunmuştur. Üretilen büyük ölçekli U-g-C₃N₄, RhB, ST ve α-NP gibi organik kirleticilere karşı olağanüstü görünür ışık odaklı fotodegradasyon ve mükemmel uzun vadeli fotokatalitik bozunma kararlılığı ve yeniden kullanılabilirlik sergilediğini ifade etmişlerdir. Bu üstün fotodegradasyon performansı ve uzun vadeli fotokatalitik stabilitesi, ölçeklenebilir bir hazırlama yöntemi ile birlikte, g-C₃N₄ 'ün çevresel iyileştirmede pratik olarak uygulanmasına olanak sağlayabileceği yorumlanmıştır [69].

Gerçekleştirilen literatür taramalarında tekstil atık sularındaki kirleticilerin temizlenmesi için fotokatalitik yöntemlerin başında metal içerikli yapılar tercih edilirken süreç co-polimer veya co-katalizör süreçlerine doğru ilerlemeye çevrilmiştir. Bu çalışmalarda g-C₃N₄, sentezleme yolu ile ön plana çıkarken ilk tercihler doping

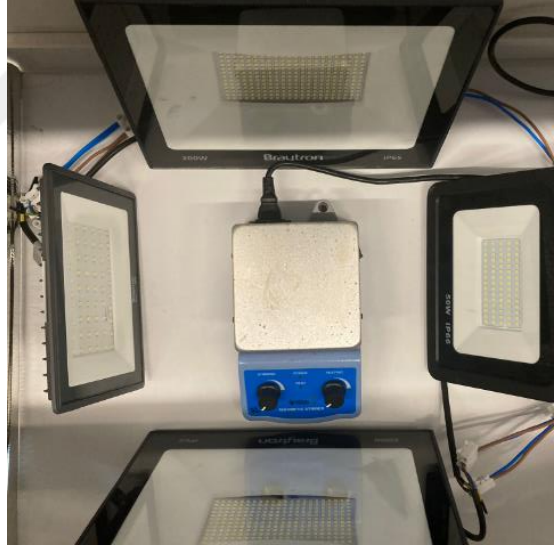
yolu ile metal, metal tuzları veya metal olmayan elementleri kapsamaktadır. İlerleyen çalışmaların etkisi ile asıl önemli etkinin g-C₃N₄'ün elektron bant yapısı ve kararlılığı sayesinde olduğu fark edilmesi ile farkı termal analizler gerçekleştirilmiş ve raporlanmıştır.



4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 Kimyasallar ve Cihazlar

Deneyde kullanılan Melamin %99 saflıkta (CAS 108-78-1) Thermo Scientific marka, Üre %99,5 saflıkta (CAS 2067-80-3) Sigma-Aldrich marka ve Metilen mavisi Merck markadır. Üre ve melaminden $g-C_3N_4$ eldesinde Protherm marka kül fırını kullanılmıştır. Fotokatalitik tepkimeler Şekil 4.1 de görülen deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi toplam 500 W güce sahip LED içermektedir. Deney esnasında katalizörün ve metilen mavisi çözeltisinin karıştırılmasında manyetik karıştırıcı (Serlab) kullanılmıştır. Metilen mavisinin kantitatif tayini için BTÜ Kimya bölümünde mevcut Agilent marka UV-Vis cihazı kullanılmıştır.

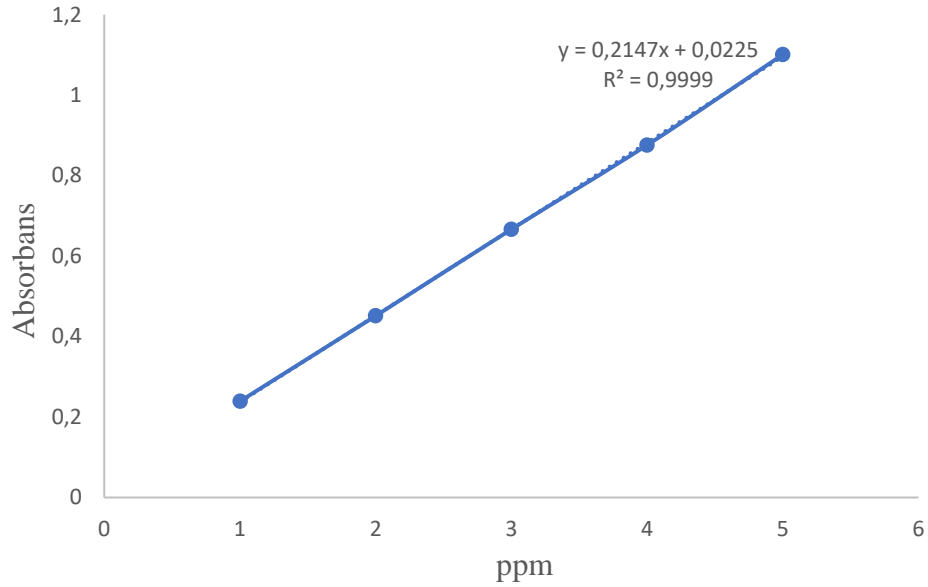


Şekil 4.1 : Deney seti.

4.2 Deney Yöntemi

Bu tez çalışması kapsamında $g-C_3N_4$ fotokatalizörleri iki farklı öncül kimyasal (üre ve melamin) kullanılarak sentezlenmiştir. Her bir öncül için sıcaklık değerleri (500, 525, 550, 575, 600 °C), ısıtma hızı (1, 2, 5 ve 10 °C/dk) ve süre (2, 4, 6 ve 8 saat) parametre olarak seçilmiştir. Tüm $g-C_3N_4$ katalizörlerin sentezinde aşağıdaki yöntem takip edilmiştir: üre/melamin, bir krozeje alınarak farklı sıcaklıklarda sabit ısıtma hızı ve

sabit sürede kül fırınında ısı polikondensasyon yöntemi ile hazırlandı. Soğutulduğunda katı g-C₃N₄ elde edilmiş ve öğütülmüştür. 20 ppm 50 mL metilen mavisi ve 0,2 gram g-C₃N₄ karıştırıcı yardımıyla yarım saat karanlık ortamda bekletildikten sonra farklı sürelerde numune alımı gerçekleştirilmiştir. Reaktörden alınan her bir örnek filtre edilerek sıvıları analiz için saklanmıştır. Metilen mavisi ile gerçekleştirilen bozunma deneylerinin UV-Vis cihazı ile yapılan analizlerde Şekil 4.2 de verilen kalibrasyon doğrusu kullanılmıştır. Sıcaklık parametresinin ardından sabit sıcaklık ve sürede farklı ısıtma hızları için aynı işlemler tekrarlanmıştır. Son olarak sabit sıcaklık ve ısıtma hızında farklı sürelerde metilen mavisi degradasyonu hesaplanarak en iyi sentez koşulları belirlenmiştir.



Şekil 4.2 : UV kalibrasyon doğrusu.

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

g-C₃N₄ yapısal olarak XRD, elementel analiz ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4.3.1 XRD analizleri

Sentezlenen fotokatalizörlerin XRD desenleri, Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan bir X-ışını difraktometresi (Bruker AXS/Discovery D8) ile elde edilmiştir. XRD sinyalleri, 10° ila 80° değer aralığında ve tarama hızı 0,02 s⁻¹ olarak alınmıştır.

4.3.2 Elementel analiz

Tüm sentezlenen fotokatalizörlerin elementel analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific marka elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

4.3.3 N₂ adsorpsiyon / desorpsiyon yöntemleri

Tüm sentezlenen fotokatalizörlerin yüzey özellikleri, Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile karakterize edilmiştir. Bu amaçla, Micromeritics-TRISTAR II 3020 yüzey alanı analiz cihazı kullanılmıştır. Tüm analizler -196 °C'de gerçekleştirilmiştir. Analizden önce, örnekler 300 °C'de 24 saat boyunca degas işlemi uygulanmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR

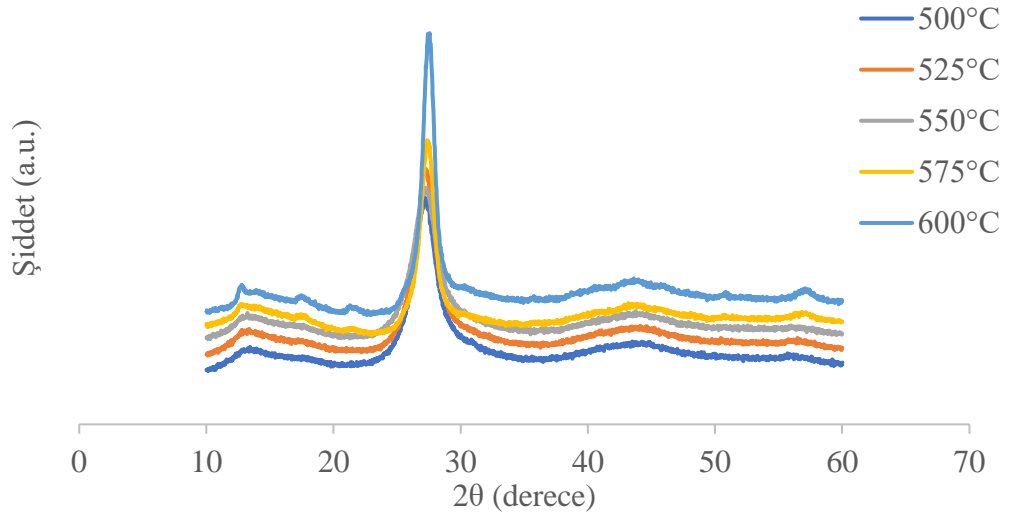
Gerçekleştirilen deneylerde organik kirletici olarak kullanılan metilen mavisinin fiziksel gözlem olarak T1(1. saat), T3(2. saat) ve T5(5. saat)'teki renklerinin açılarak tamamen renksiz sıvıların elde edildiği gözlemlenmiştir.

5.1 Karakterizasyon Sonuçları

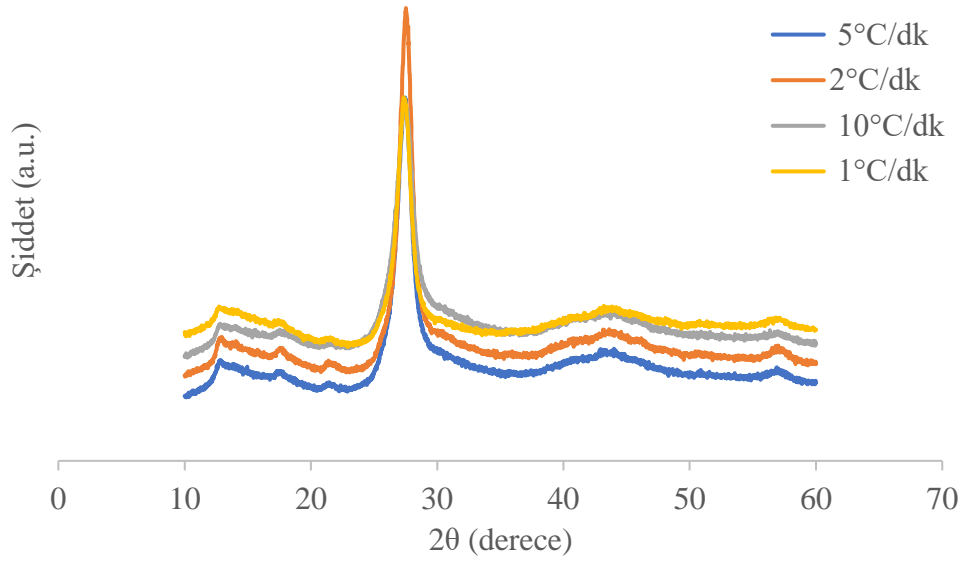
Bu tez çalışmasında üre ve melamin için sıcaklık değerleri (500, 525, 550, 575, 600 °C), ısıtma hızı (1, 2, 5 ve 10 °C/dk) ve süre (2, 4, 6 ve 8 saat) parametre olarak seçilmiştir. Önce sıcaklık parametresi değiştirilmiş, bu sırada ısıtma hızı 1 °C/dk ve süre 2 saat sabit tutulmuştur. Sentezlenen örnekler metilen mavisi bozunmasında kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre belirlenen sıcaklık sabit tutularak ısıtma hızı değiştirilmiş ve sonunda en iyi sıcaklık ve ısıtma hızı koşullarında süre değiştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon sonuçları bu sıralamaya göre verilmiştir.

5.1.1 XRD analiz sonuçları

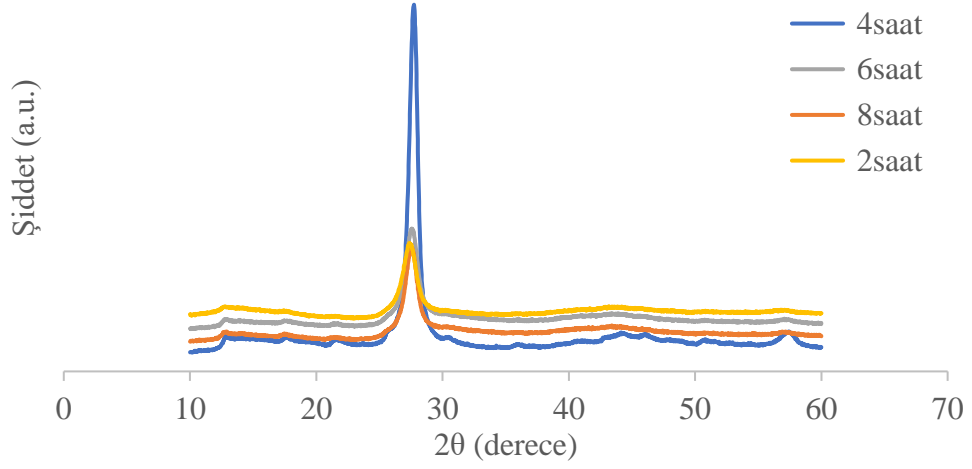
Farklı sıcaklarda üre ve melaminin ısı polikondenzasyonu ile elde edilen g-C₃N₄ örneklerine ait XRD sonuçları üre ve melamin için sırası ile Şekil 5.1- Şekil 5.6'da gösterilmiştir. XRD desenleri yaklaşık 13,1 (100) ve 27,4 (002) pikleri g-C₃N₄ karakteristik pikleri olarak görülmektedir.



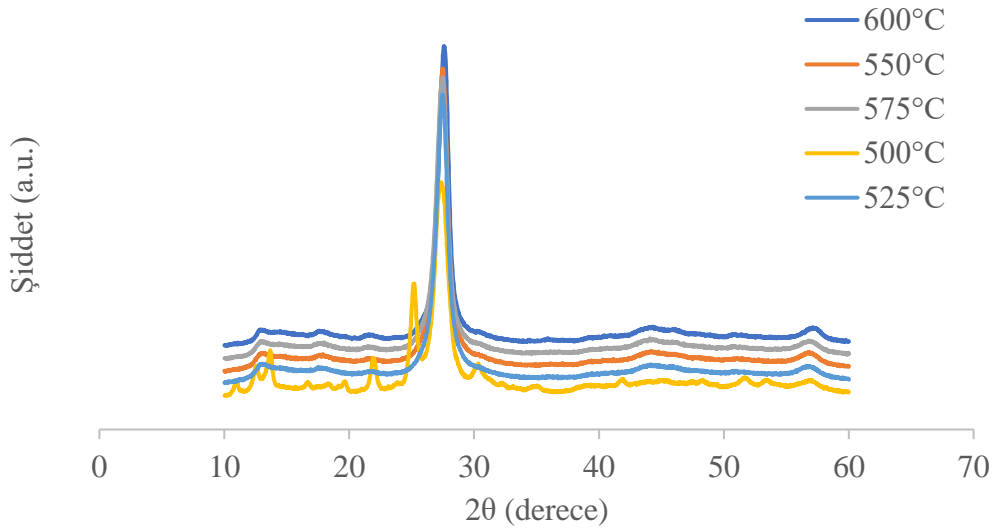
Şekil 5.1 : Farklı sıcaklık ve 1 °C/dk ısıtma hızında 2 saat koşullarında üreden elde edilen g-C₃N₄ örneklerinin XRD desenleri.



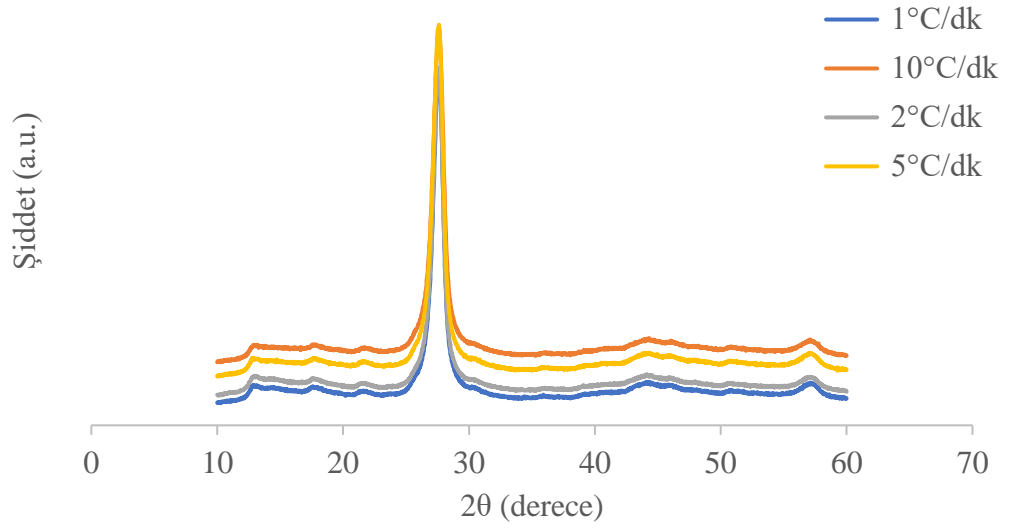
Şekil 5.2 : Farklı ısıtma hızında ve 575 °C sıcaklık 2 saat koşullarında üreden elde edilen g-C₃N₄ örneklerinin XRD desenleri.



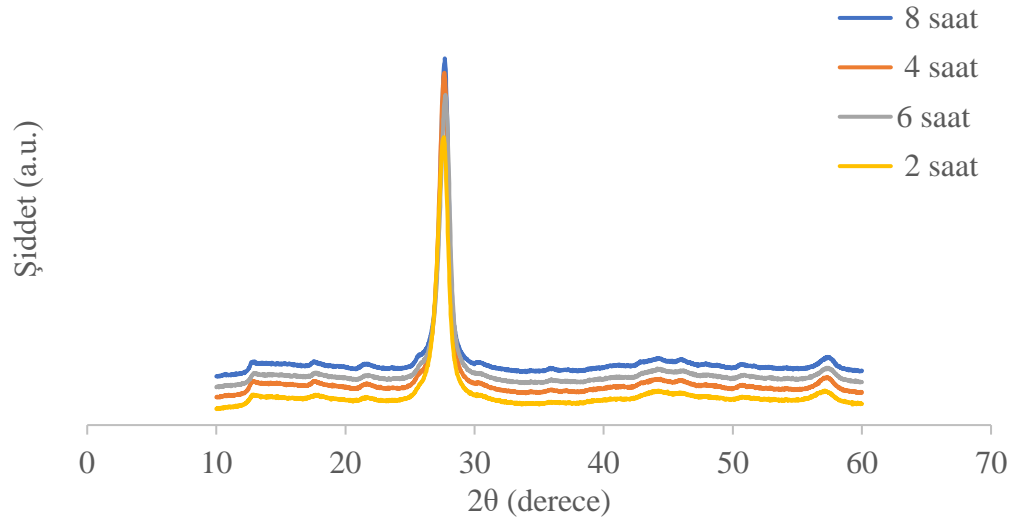
Şekil 5.3 : Farklı sürelerde ve 575 °C sıcaklık 1 °C/dk ısıtma hızı koşullarında üreden elde edilen g-C₃N₄ örneklerinin XRD desenleri.



Şekil 5.4 : Farklı sıcaklık ve 1 °C/dk ısıtma hızında 2 saat koşullarında melaminden elde edilen g-C₃N₄ örneklerinin XRD desenleri.



Şekil 5.5 : Farklı ısıtma hızında ve 600 °C sıcaklık 2 saat koşullarında melaminden elde edilen g-C₃N₄ örneklerinin XRD desenleri.



Şekil 5.6 : Farklı sürelerde ve 600 °C sıcaklık 5 °C/dk ısıtma hızı koşullarında melaminden elde edilen g-C₃N₄ örneklerinin XRD desenleri.

5.1.2 Elemental analiz sonuçları

Üre/Melamin formülündeki hidrojenin bir kısmı g-C₃N₄ yapısında da mevcut olduğu için karbon/azot (C/N) oranı teorik değer olan 0,64 değerinden farklıdır. Çizelge 5.1-5.6 da tüm örneklere ait karbon (C), azot (N) ve hidrojen (H) miktarları ile C/N oranları görülmektedir. Üre ile sentezlenen örneklerin C/N oranları sıcaklık değişiminden etkilenmeden 0,55 olarak sabit kalmıştır. Isıtma hızının ve sürenin artışı ile 0,6 değerine yükselmiştir. Melamin ile yapılan sentezlerde tüm parametrelerdeki artışların C/N oranını etkilemediği ve en yüksek 0,61 değeri ile teorik değere en yakın örneklerin elde edildiği gözlenmiştir.

Çizelge 5.1 : Üre için farklı sıcaklıklarda ve 1 °C/dk 2 saat koşullarında sentezlenen g-C₃N₄ için elemental analiz bulguları.

Numune Adı	N	C	H	S	C/N
Ü-500 °C	58,899	32,362	1,629	0	0,55
Ü-525 °C	60,156	33,175	1,554	0	0,55
Ü-550 °C	59,468	32,982	1,525	0	0,55
Ü-575 °C	61,355	33,997	1,375	0	0,55
Ü-600 °C	62,747	34,283	1,332	0	0,55

Çizelge 5.2 : Melamin için farklı sıcaklıklarda ve 1 °C/dk 2 saat koşullarında sentezlenen g-C₃N₄ için elemental analiz bulguları.

Numune Adı	N	C	H	S	C/N
M-500 °C	56,618	32,724	2,208	0	0,58
M-525 °C	58,319	35,266	1,707	0	0,60
M-550 °C	57,763	34,503	1,748	0	0,60
M-575 °C	57,806	34,581	1,699	0	0,60
M-600 °C	58,000	34,763	1,588	0	0,60

Çizelge 5.3 : Üre 575 °C'de 2 saat ve farklı ısıtma hızlarında elemental analiz bulguları.

Numune Adı	N	C	H	S	C/N
Ü-1 °C/dk	61,355	33,997	1,375	0	0,55
Ü-2 °C/dk	57,794	34,595	1,617	0	0,60
Ü-5 °C/dk	57,684	34,484	1,626	0	0,60
Ü-10 °C/dk	57,290	34,235	1,647	0	0,60

Çizelge 5.4 : Melamin 600 °C'de 2 saat ve farklı ısıtma hızında elemental analiz bulguları.

Numune Adı	N	C	H	S	C/N
M-1 °C/dk	58,000	34,763	1,588	0	0,60
M-2 °C/dk	58,583	34,788	1,599	0	0,59
M-5 °C/dk	57,761	34,845	1,634	0	0,60
M-10 °C/dk	57,150	34,576	1,638	0	0,61

Çizelge 5.5 : Üre 1 °C/dk'da 575 °C sıcaklıkta farklı sürelerde elemental analiz bulguları.

Numune Adı	N	C	H	S	C/N
Ü-2 saat	61,355	33,997	1,375	0	0,55
Ü-4saat	56,094	33,930	1,651	0	0,60
Ü-6saat	58,496	34,966	1,706	0	0,60
Ü-8saat	56,658	34,157	1,527	0	0,60

Çizelge 5.6 : Melamin 5 °C/dk'da 600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde elemental analiz bulguları.

Numune Adı	N	C	H	S	C/N
M-2 saat	57,761	34,845	1,634	0	0,60
M-4 saat	56,794	34,753	1,592	0	0,61
M-6 saat	57,947	34,903	1,568	0	0,60
M-8 saat	58,037	34,986	1,508	0	0,60

5.2 N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Sonuçları

Isıl polikondensasyon yöntemi ile hazırlanan örnekler için yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu değerleri Çizelge 5.7-5.12'de verilmiştir.

Üre ve melamin ile sentezlenen örneklerde sıcaklığın artışı ile yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunun arttığı gözlenmiştir. Üre ile sentezlenen örneklerin yüzey alanlarının melamin ile sentezlenenlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.7 : Üre için sıcaklığa göre yüzey özellikleri.

Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m ²)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (Å)
Ü-500 °C	29,66	0,089	126,800
Ü-525 °C	30,22	0,111	201,900
Ü-550 °C	35,86	0,139	216,300
Ü-575 °C	52,76	0,274	267,700
Ü-600 °C	56,86	0,225	206,900

Çizelge 5.8 : Melamin için sıcaklığı göre yüzey özellikleri.

Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m ²)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (Å)
M-500 °C	3,47	0,019	201,084
M-525 °C	0,37	0,029	717,638
M-550 °C	8,80	0,053	251,518
M-575 °C	12,17	0,077	292,860
M-600 °C	20,22	0,132	296,210

Üre ile sentezlenen örneklerde ısıtma hızının 5 °C/dk ya kadar artışı ile yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunun arttığı gözlenmiştir. Isıtma hızının 5 °C/dk ya yükseltilmesi ise yüzey özelliklerinin azalmasına neden olmuştur. Melamin ile sentezlenen örneklerin yüzey alanları, ısıtma hızının 2 °C/dk artışı ile değişmemiş, 5 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarında ise azalma göstermiştir. Üre ile sentezlenen örneklerin yüzey alanlarının melamin ile sentezlenenlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.9 : Üre için 575 °C 2 saat sürede farklı ısıtma hızlarında yüzey özellikleri.

Isıtma hızı (°C/dk)	Yüzey Alanı (m ²)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (Å)
Ü-1 °C/dk	52,76	0,274	267,700
Ü-2 °C/dk	64,23	0,345	257,813
Ü-5 °C/dk	74,24	0,331	209,509
Ü-10 °C/dk	64,30	0,296	217,166

Çizelge 5.10 : Melamin için 600 °C 2 saat sürede farklı ısıtma hızında yüzey özellikleri.

Isıtma hızı (°C/dk)	Yüzey Alanı (m²)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Gözenek Boyutu (Å)
M-1 °C/dk	20,22	0,132	296,210
M-2 °C/dk	20,39	0,125	296,070
M-5 °C/dk	17,33	0,105	297,659
M-10 °C/dk	12,75	0,071	288,599

Sentez süresinin g-C₃N₄ örneklerine etkisi incelendiğinde üre ile sentezlenen örneklerde 4 saat sürede en yüksek yüzey alanına ulaşılmıştır. Sürenin arttırılması ile yüzey alanı değerlerinde azalma görülmüştür. Melamin ile yapılan sentezlerde sürenin artışı ile yüzey özelliklerinin arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.11 : Üre için 575 °C 1 °C/dk de farklı sürelerde yüzey özellikleri.

Süre (saat)	Yüzey Alanı (m²)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Gözenek Boyutu (Å)
Ü-2 saat	52,76	0,274	267,700
Ü-4saat	225,52	0,876	182,335
Ü-6saat	84,22	0,463	253,840
Ü-8saat	55,92	0,206	171,954

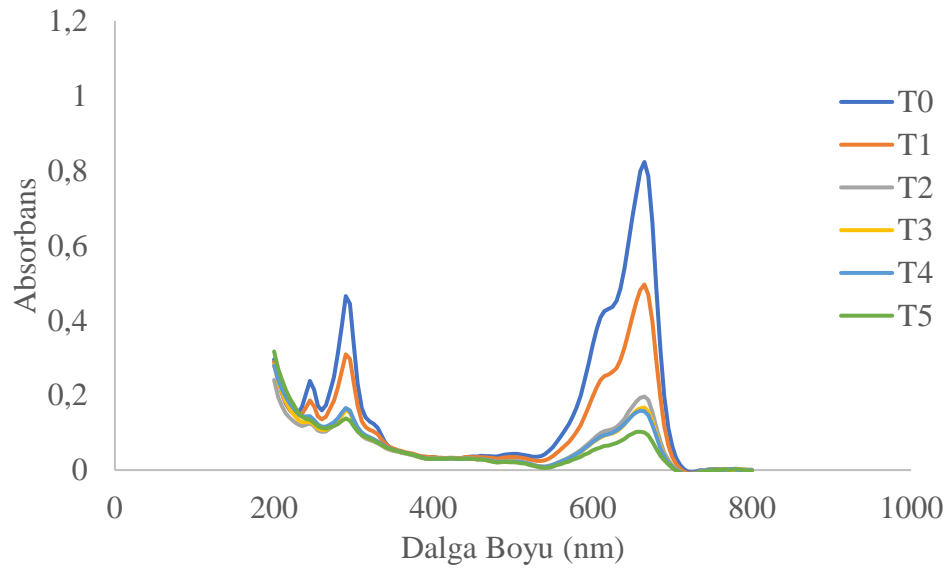
Çizelge 5.12 : Melamin için 600 °C 5 °C/dk de farklı sabit sıcaklıkta yüzey özellikleri.

Süre (saat)	Yüzey Alanı (m²)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Gözenek Boyutu (Å)
M-2 saat	17,33	0,104837	297,659
M-4 saat	23,08	0,152962	297,938
M-6 saat	23,93	0,159728	297,466
M-8 saat	24,56	0,156430	283,382

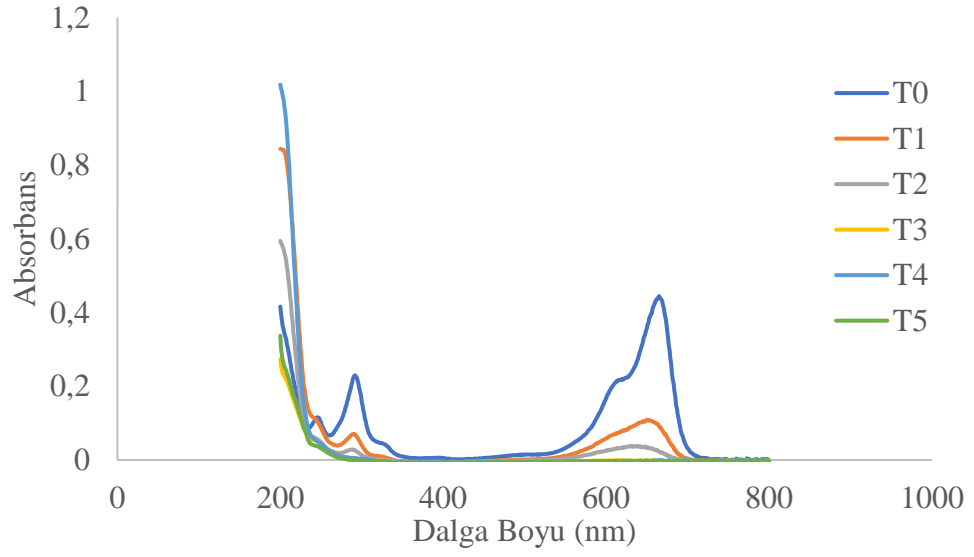
Hua-Bin Fang ve diğ. 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C sıcaklıkta, Paul ve diğ. ise 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600°C, 650 °C sıcaklıkta çalışmalarını üre öncülünden g-C₃N₄ sentezini gerçekleştirmiştir. XRD analizi ile kristal yapıda g-C₃N₄ için (100) ve (002) yapısı raporlanmış ve yüzey alanı sıcaklık arttıkça artış gösterdiği ifade edilmiştir. Pezhman Molaei ise melamin öncülünden çalışmalarını 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C ve 700 °C’de gerçekleştirmiş ve kristal yapıda tipik g-C₃N₄ için (100) ve (002) yapısı gözlemlendiği ifade edilmiştir. 700 °C’de hazırlanan g-C₃N₄ için BET analizi sonucu yüksek yüzey alanı, 500 °C’de hazırlanan g-C₃N₄’ün yaklaşık dört katıdır. Bu durum sıcaklık arttıkça yüzey alanının arttığını göstermektedir.

5.3 Fotokatalitik Tepkime Sonuçları

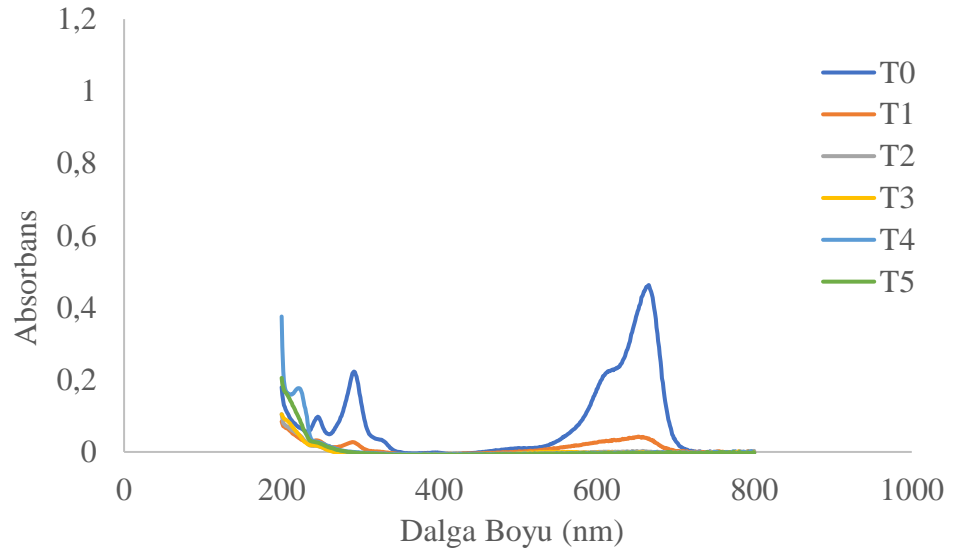
Deneylerin başlangıcında ışık altında katalizörsüz olarak deney yapılmıştır. Bu deneyin amacı ışığın metilen mavisi bozunması üzerindeki etkisini belirlemektir. Şekil 5.7 katalizörsüz olarak ışık altında metilen mavisi bozunmasını göstermektedir. Üre başlangıç maddesi ile farklı sıcaklıklarda sentezlenen g-C₃N₄ örnekleri ile yapılan deneyler sonucunda zamana bağlı olarak alınan sıvı örneklerinin UV-Vis spektrumundaki kantitatif analiz sonuçlarına göre en yüksek metilen mavisi bozunması 575 °C sıcaklığında %99,8 olarak belirlenmiştir. UV-Vis grafikleri, Şekil 5.8 ile Şekil 5.12, zamana bağlı ppm değişimi ise Şekil 5.14 de verilmiştir.



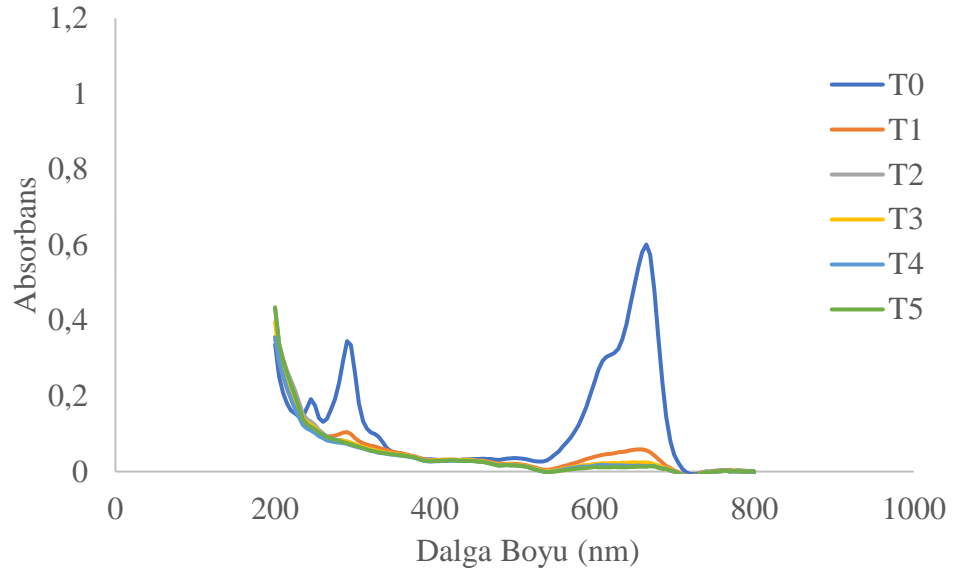
Şekil 5.7 : Metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri (Katalizörsüz).



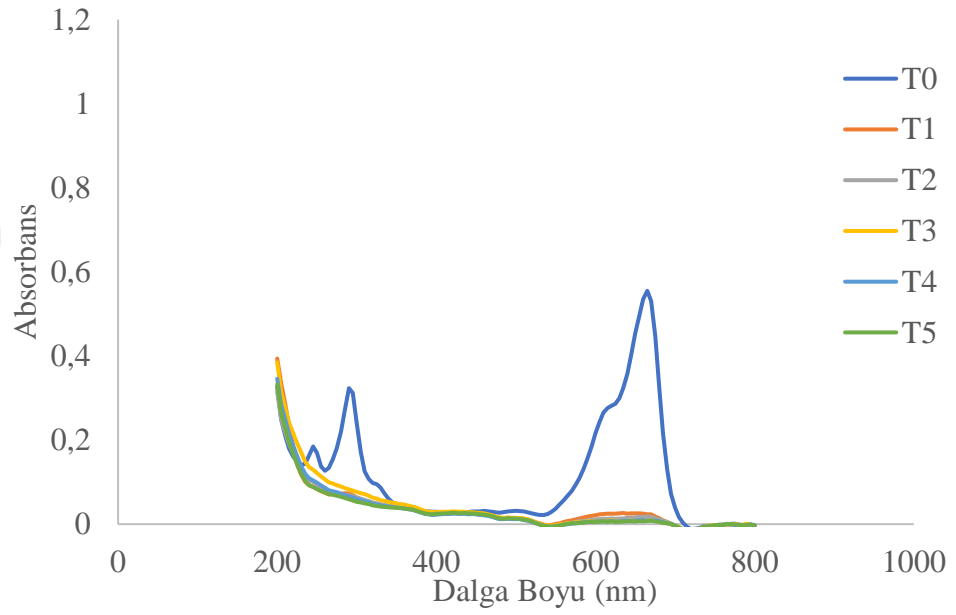
Şekil 5.8 : 500 °C üreden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



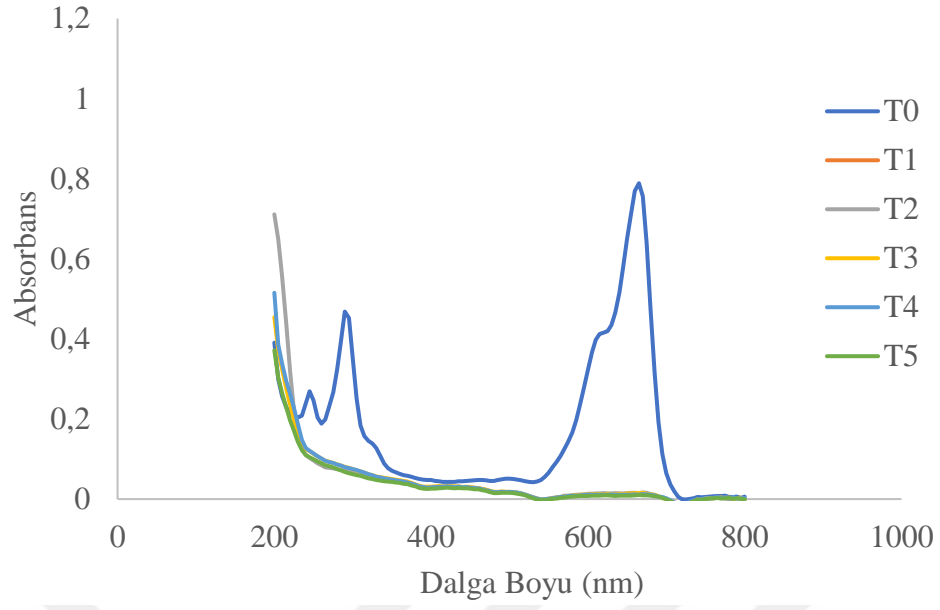
Şekil 5.9 : 525 °C üreden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



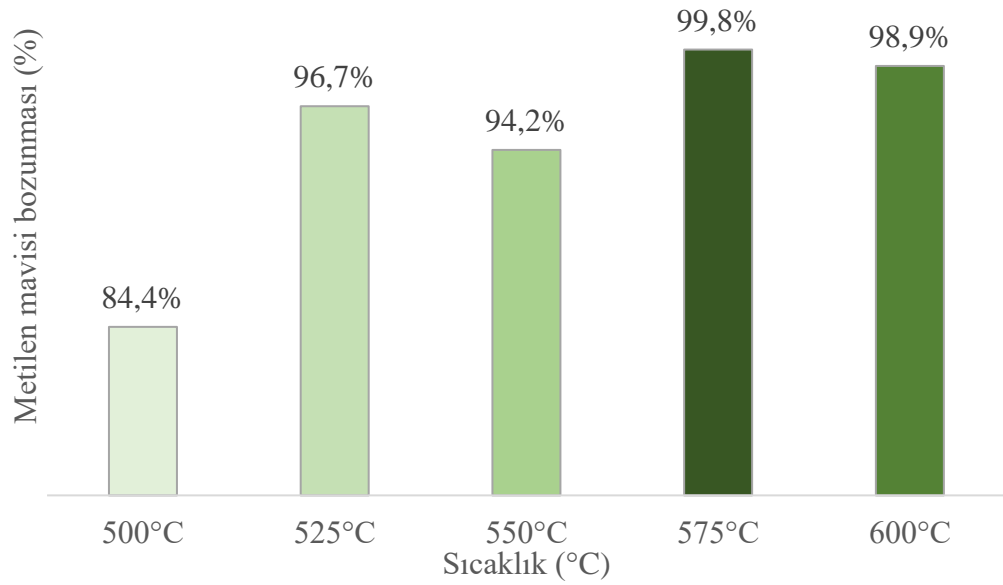
Şekil 5.10 : 550 °C üreden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



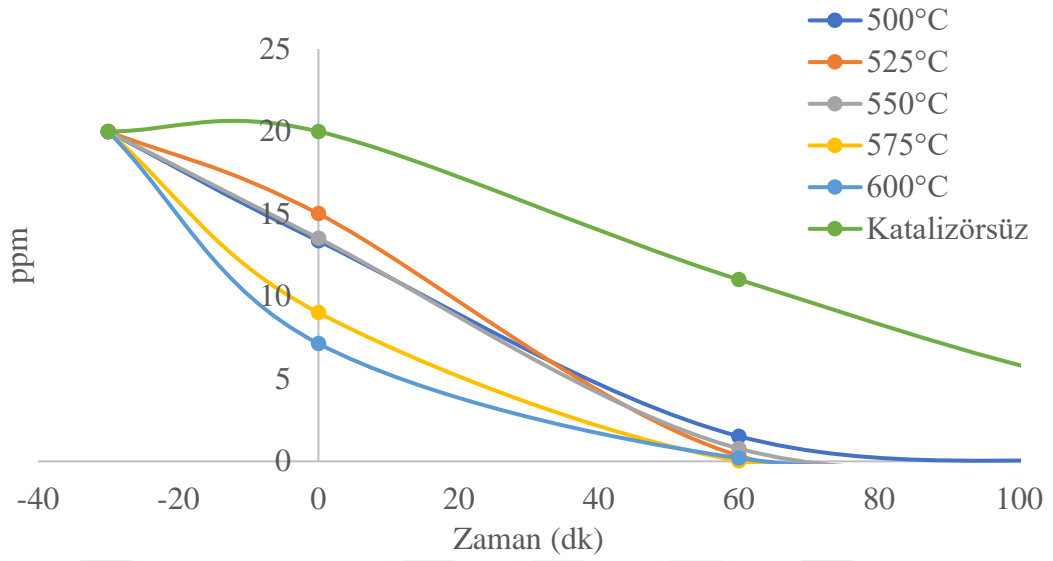
Şekil 5.11 : 575 °C üreden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



Şekil 5.12 : 600 °C üreden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.

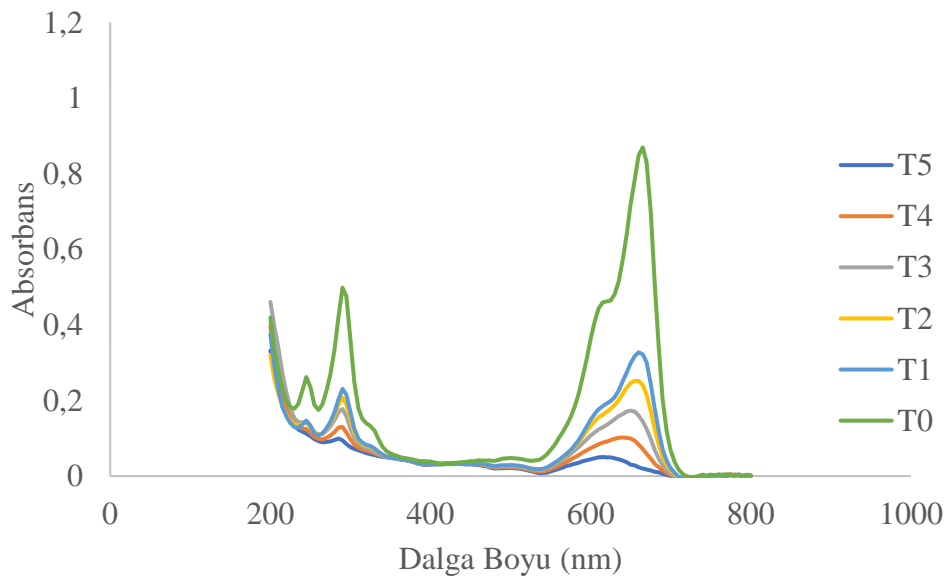


Şekil 5.13 : 500-525-550-575-600 °C üreden elde edilen metilen mavisi bozunması.

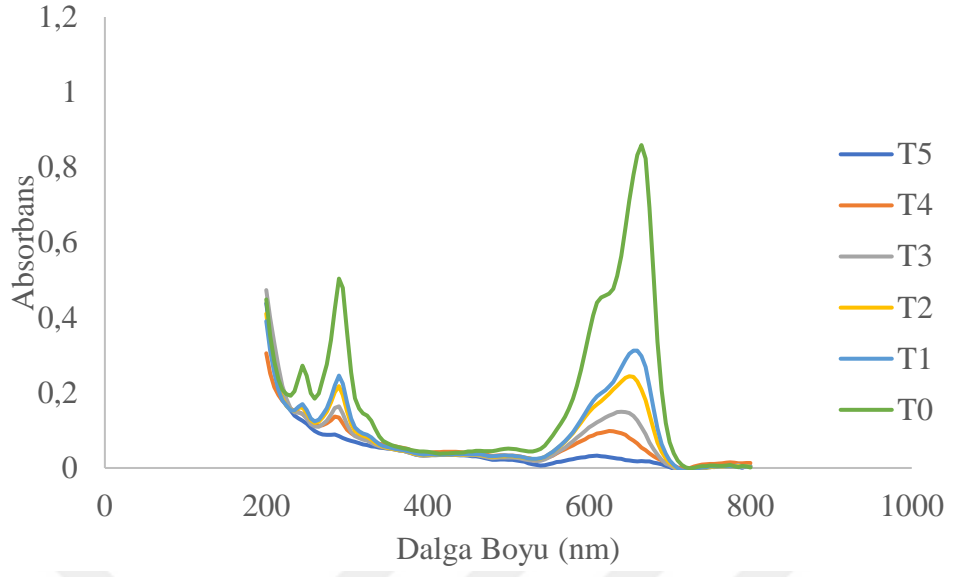


Şekil 5.14 : 500-525-550-575-600 °C üre, 1 °C/dk için zamana göre ppm değerleri.

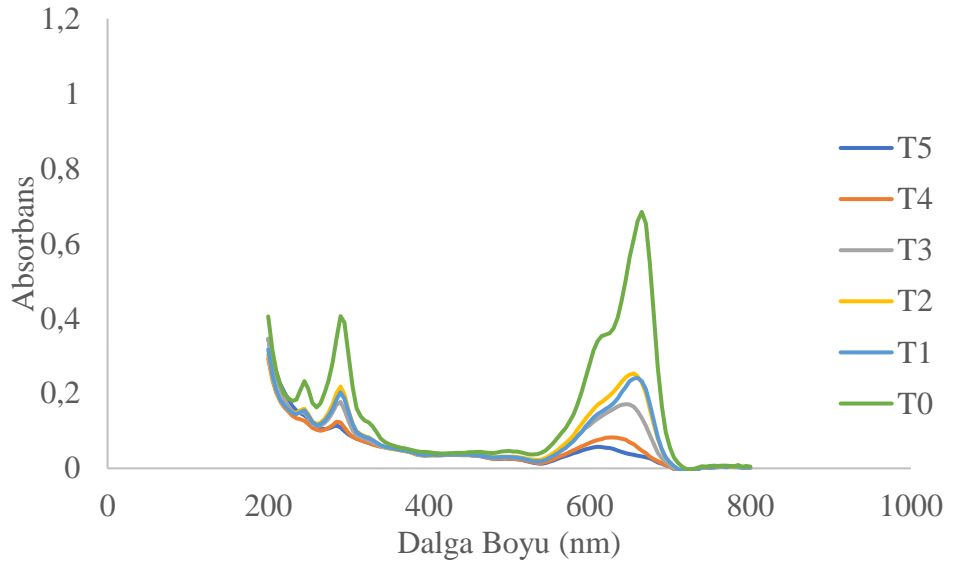
Üre başlangıç maddesi ile farklı sıcaklıklarda sentezlenen g-C₃N₄ örnekleri ile yapılan deneyler sonucunda en iyi sıcaklık değerinin 575 °C olduğu belirlenmiştir. Üre ile farklı ısıtma hızlarında sentezlenen örnekler ile yapılan deneylerde zamana bağlı olarak alınan sıvı örneklerinin UV-Vis spektrumundaki kantitatif analiz sonuçlarına göre en yüksek metilen mavisi bozunması 1 °C/dk ısıtma hızında %99,8 olarak belirlenmiştir. UV-Vis grafikleri, Şekil 5.15 ile Şekil 5.17, zamana bağlı ppm değişimi ise Şekil 5.19 da verilmiştir.



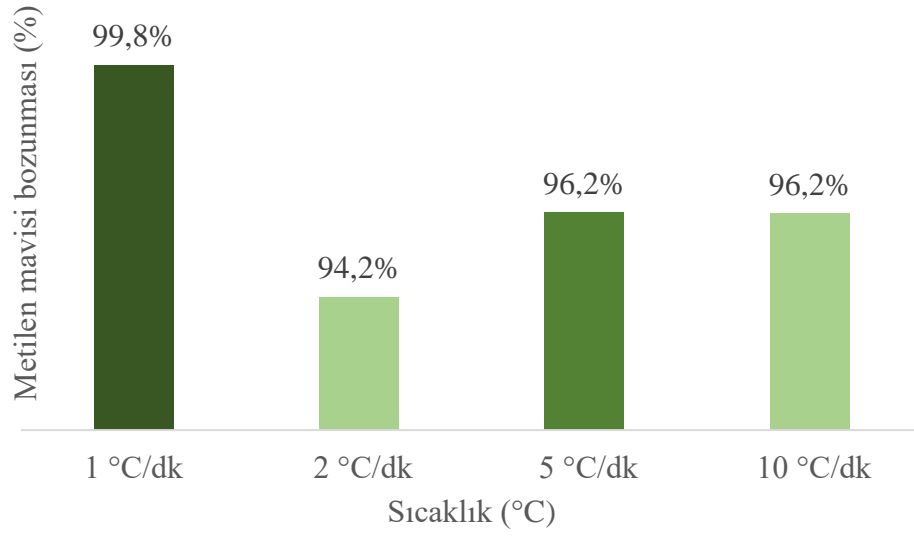
Şekil 5.15 : 575 °C üre 2 °C/dk elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



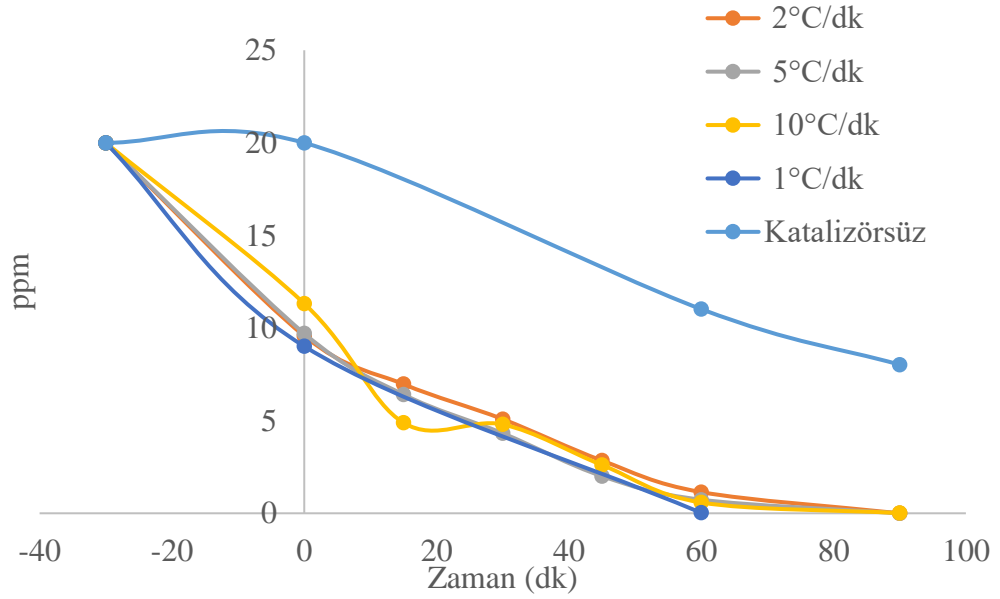
Şekil 5.16 : 575 °C üre 5 °C/dk elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



Şekil 5.17 : 575 °C üre 10 °C/dk elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.

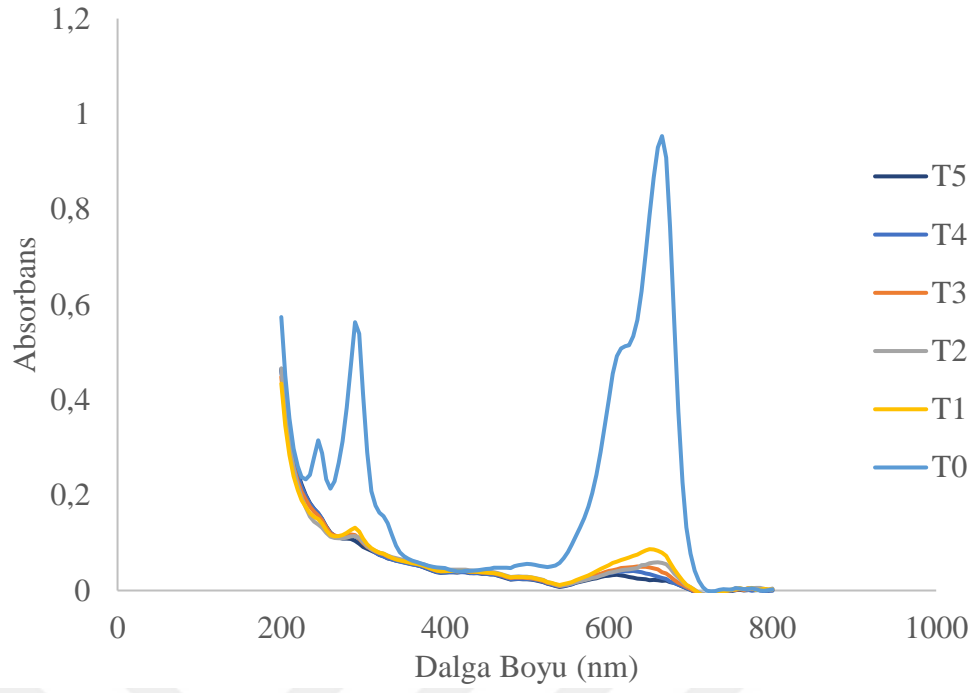


Şekil 5.18 : 575 °C üre 1-2-5-10 °C/dk için metilen mavisi bozunması.

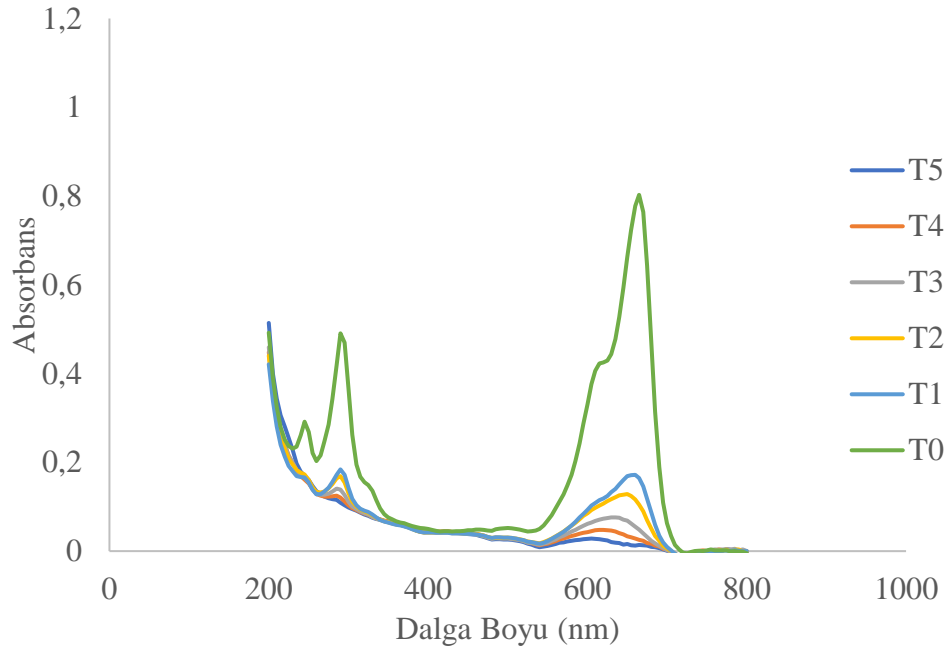


Şekil 5.19 : 575 °C üre 1-2-5-10 °C/dk için zamana göre ppm değerleri.

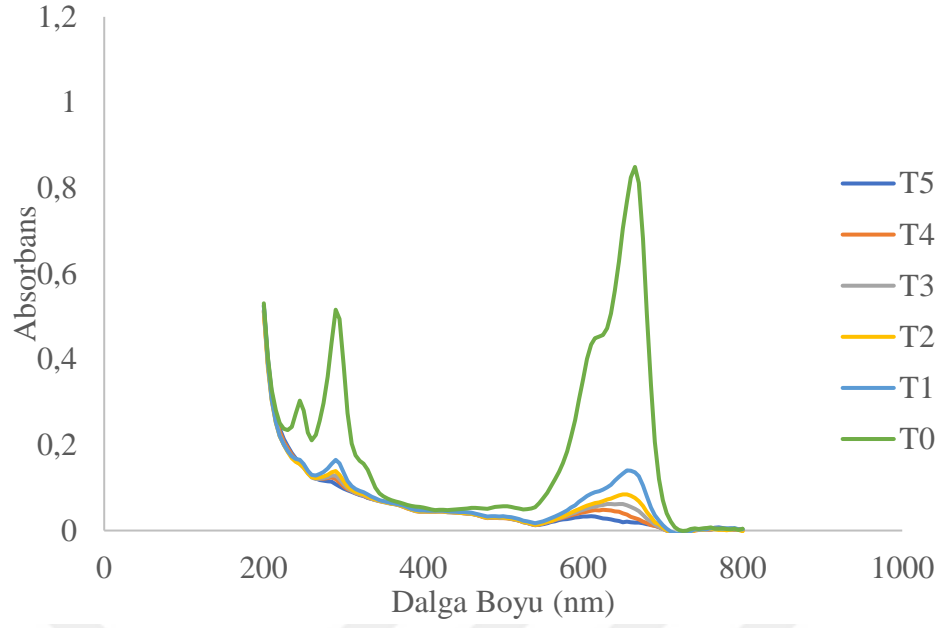
Üre başlangıç maddesi ile farklı ısıtma hızlarında sentezlenen g-C₃N₄ örnekleri ile yapılan deneyler sonucunda en iyi ısıtma hızı değerinin 1 °C/dk olduğu belirlenmiştir. Üre ile farklı sürelerde sentezlenen örnekler ile yapılan deneylerde zamana bağlı olarak alınan sıvı örneklerinin UV-Vis spektrumundaki kantitatif analiz sonuçlarına göre en yüksek metilen mavisi bozunması 4 saat sürede %99,9 olarak belirlenmiştir. UV-Vis grafikleri, Şekil 5.20 ile Şekil 5.22’de, zamana bağlı ppm değişimi ise Şekil 5.24’de verilmiştir.



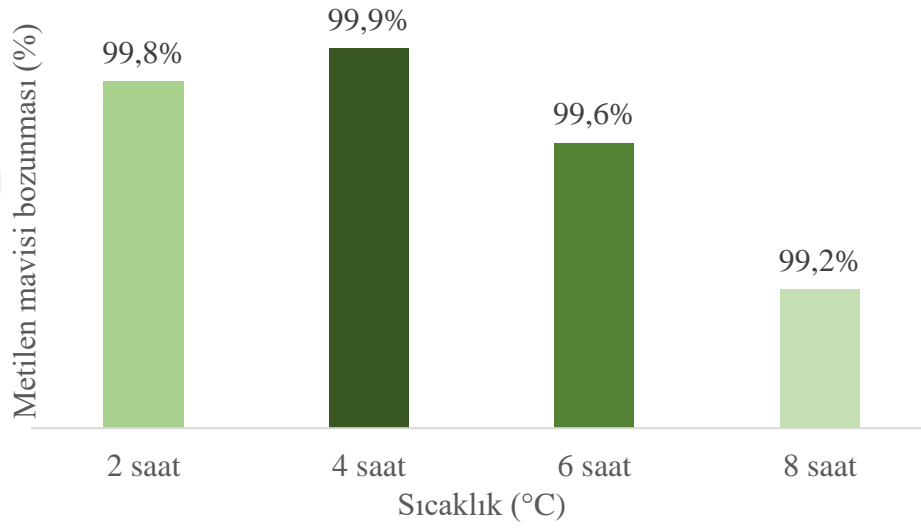
Şekil 5.20 : 575 °C üre 1 °C/dk 4 saat elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



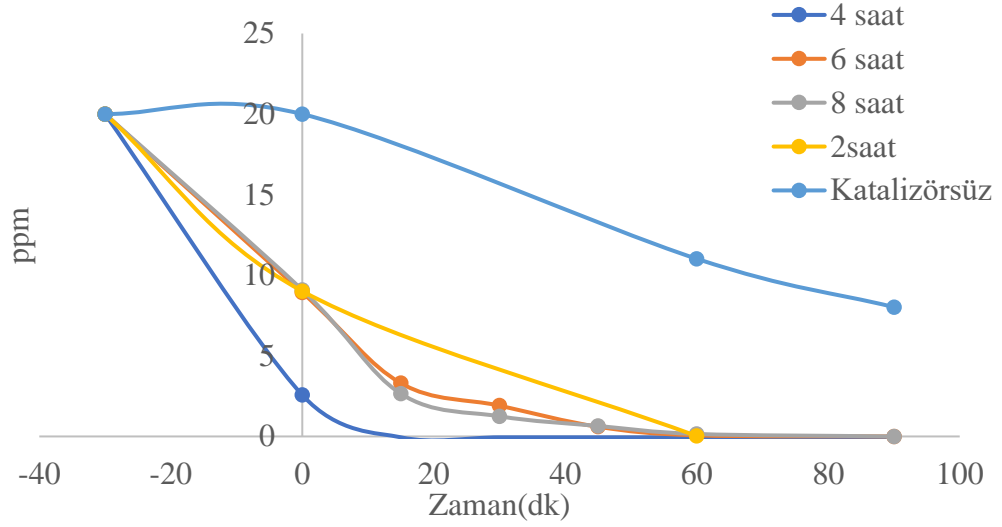
Şekil 5.21 : 575 °C üre 1 °C/dk 6 saat elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



Şekil 5.22 : 575 °C Üre 1 °C/dk 8 saat elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.

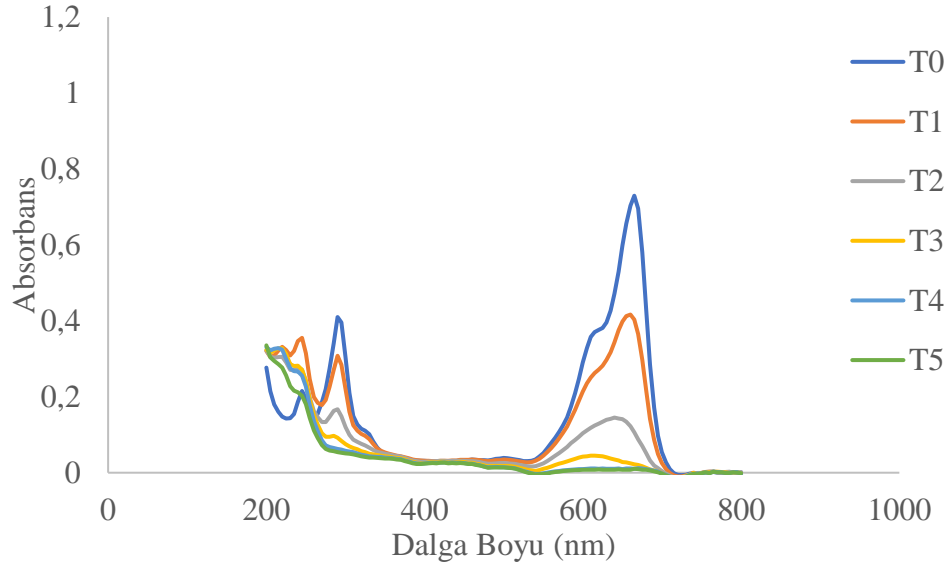


Şekil 5.23 : 2-4-6-8 saat 575 °C 1 °C/dk üre için metilen mavisi bozunması.

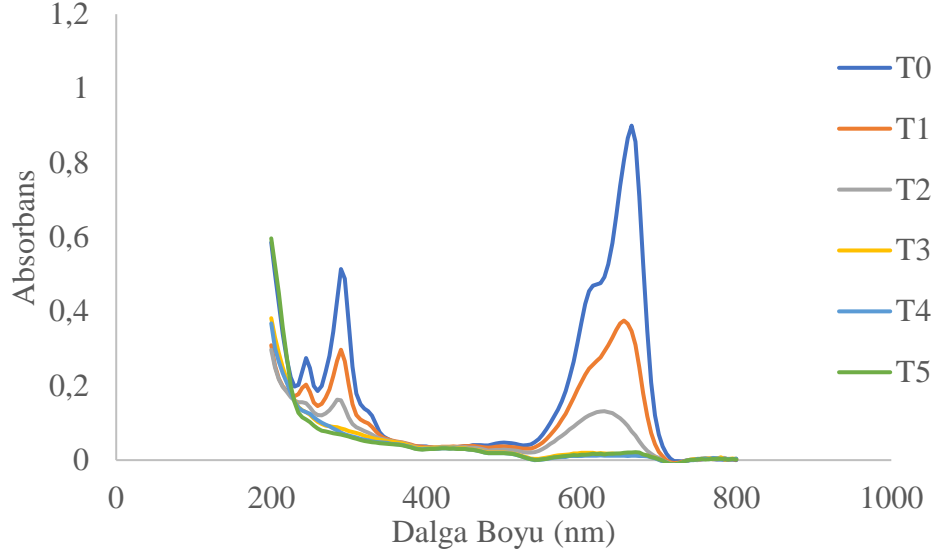


Şekil 5.24 : 2-4-6-8 saat 575 °C 1 °C/dk üre için zamana göre ppm değerleri.

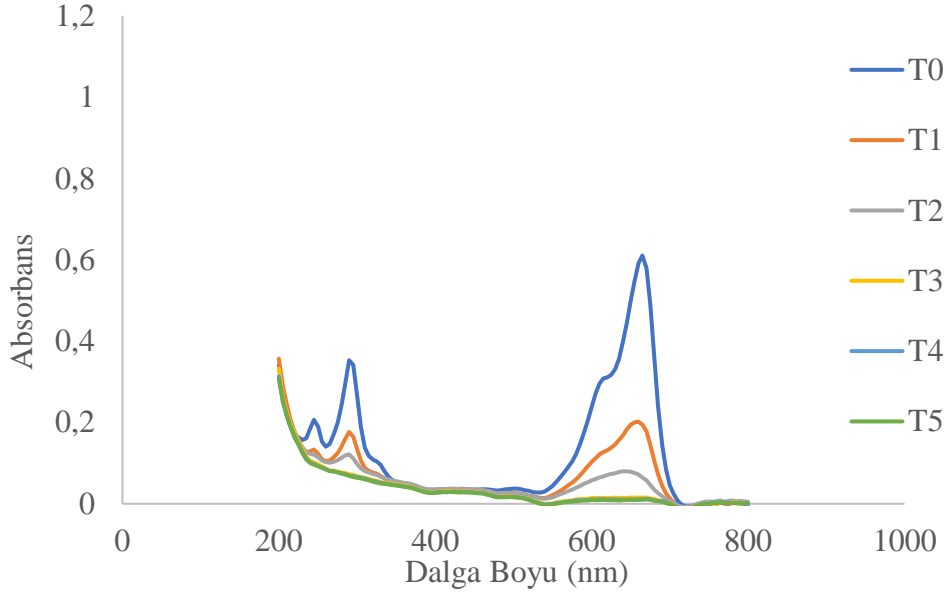
Melamin başlangıç maddesi ile farklı sıcaklıklarda sentezlenen g-C₃N₄ örnekleri ile yapılan deneyler sonucunda zamana bağlı olarak alınan sıvı örneklerinin UV-Vis spektrumundaki kantitatif analiz sonuçlarına göre en yüksek metilen mavisi bozunması 600 °C sıcaklığında %98,7 olarak belirlenmiştir. UV-Vis grafikleri, Şekil 5.25 ile Şekil 5.29, zamana bağlı ppm değişimi ise Şekil 5.31 de verilmiştir.



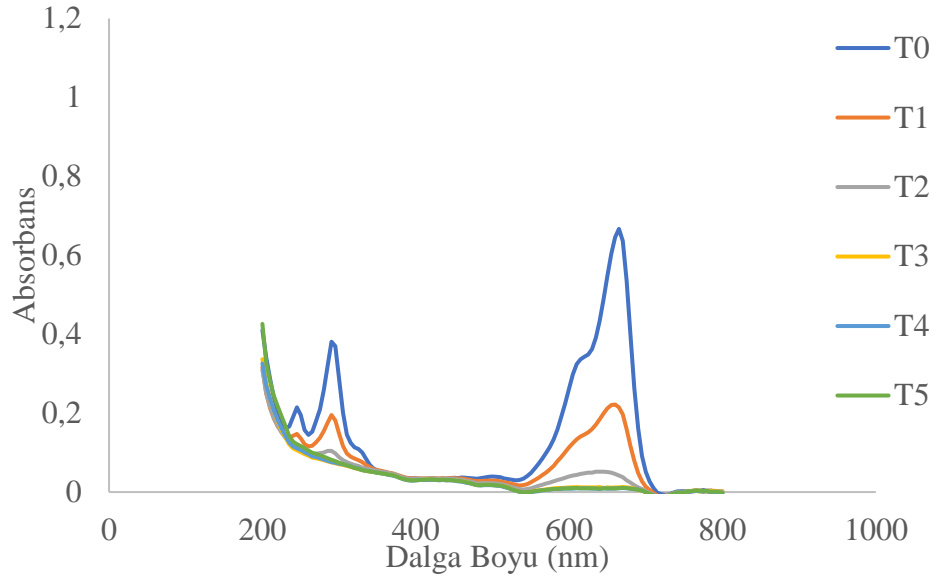
Şekil 5.25 : 500 °C melaminden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



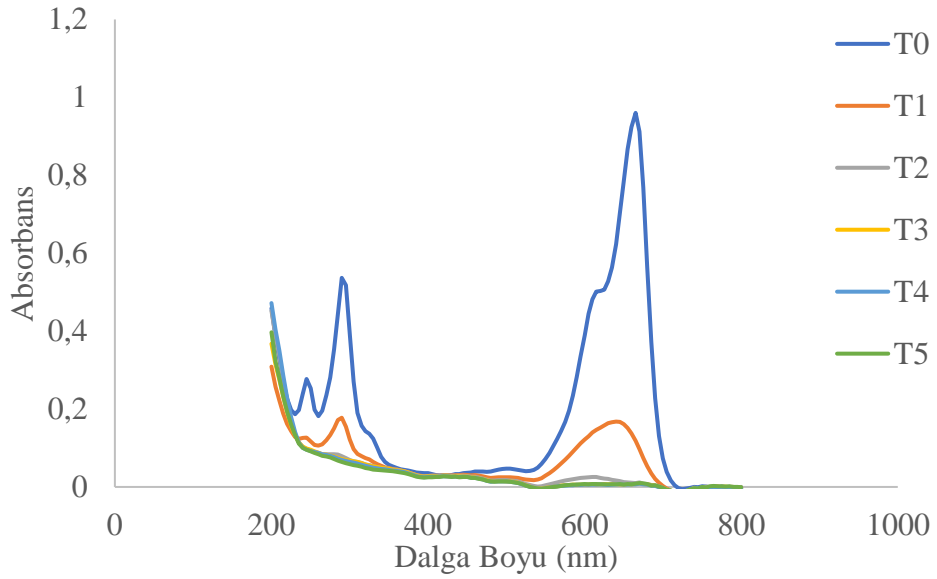
Şekil 5.26 : 525 °C melaminden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



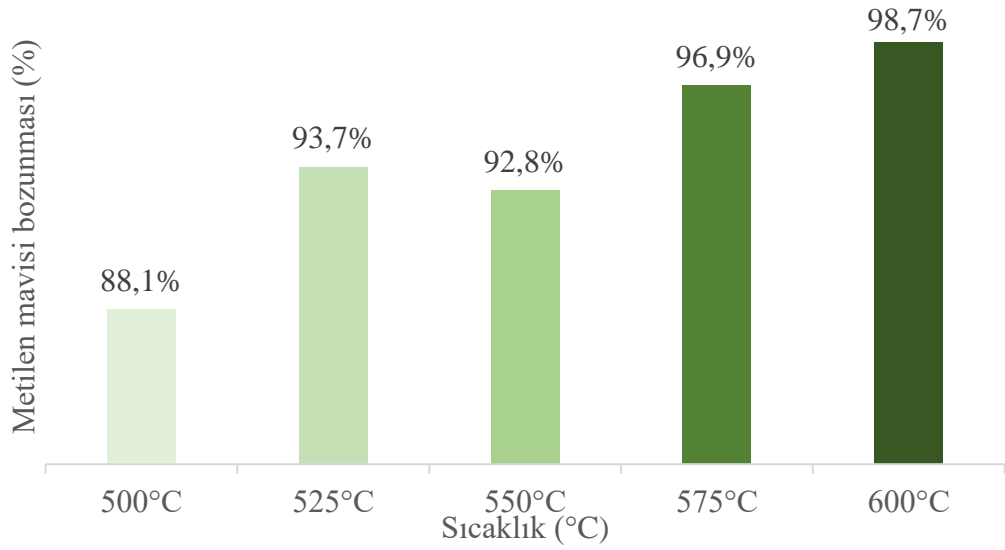
Şekil 5.27 : 550 °C melaminden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



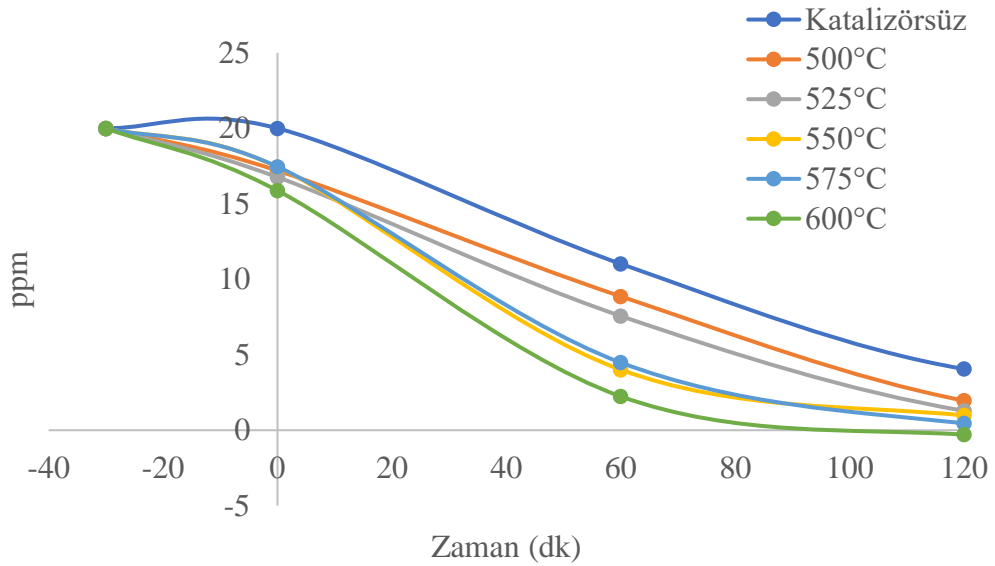
Şekil 5.28 : 575 °C melaminden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



Şekil 5.29 : 600 °C melaminden elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.

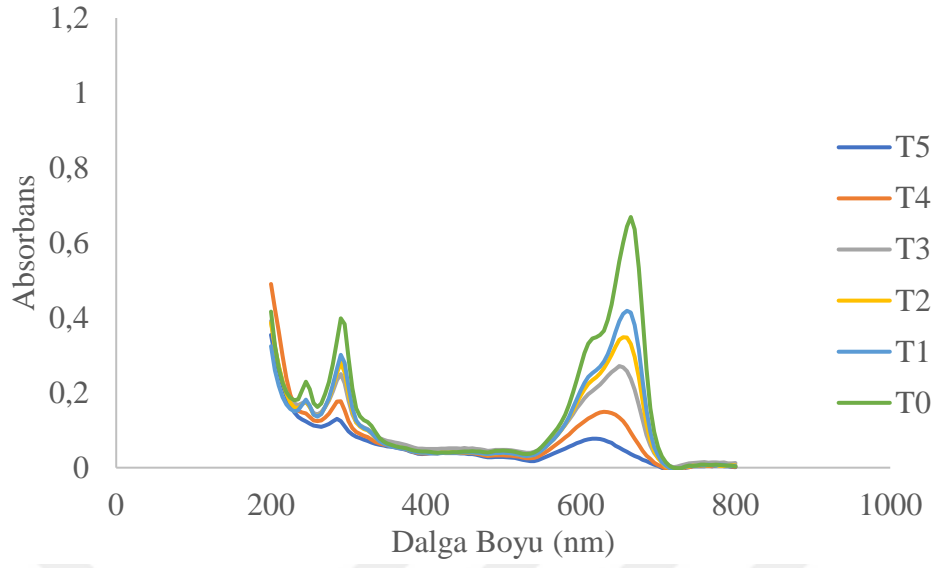


Şekil 5.30 : Melamin 500-525-550-575-600 °C 1 °C/dk için metilen mavisi bozunması.

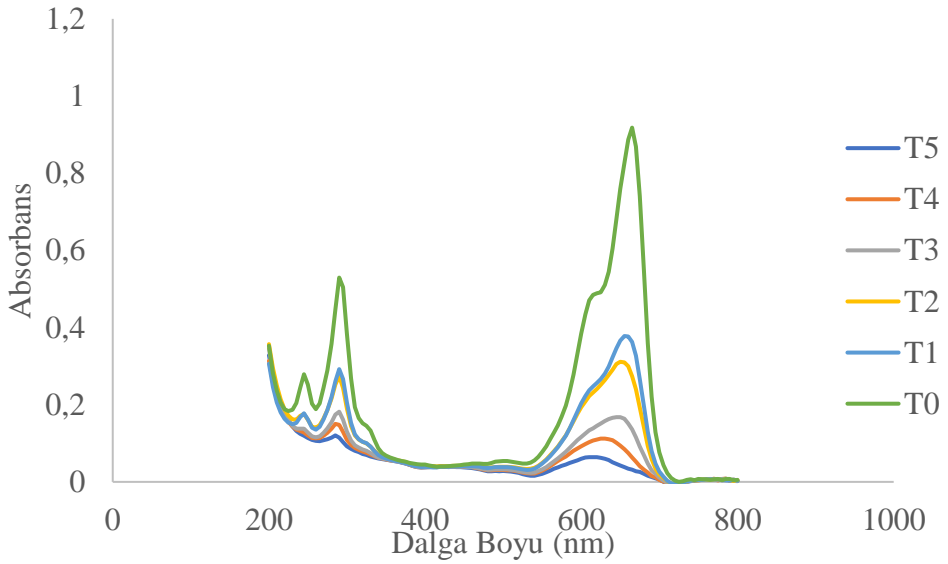


Şekil 5.31 : Melamin 500-525-550-575-600 °C 1 °C/dk için zamana göre ppm.

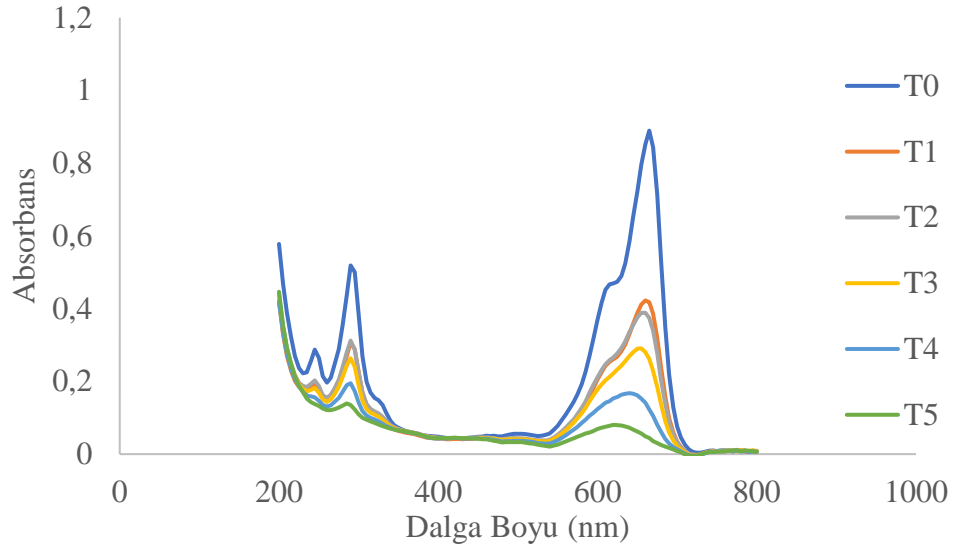
Melamin başlangıç maddesi ile farklı sıcaklıklarda sentezlenen g-C₃N₄ örnekleri ile yapılan deneyler sonucunda en iyi sıcaklık değerinin 600 °C olduğu belirlenmiştir. Üre ile farklı ısıtma hızlarında sentezlenen örnekler ile yapılan deneylerde zamana bağlı olarak alınan sıvı örneklerinin UV-Vis spektrumundaki kantitatif analiz sonuçlarına göre en yüksek metilen mavisi bozunması 5 °C/dk ısıtma hızında %99,0 olarak belirlenmiştir. UV-Vis grafikleri, Şekil 5.32 ile Şekil 5.34, zamana bağlı ppm değişimi ise Şekil 5.36 da verilmiştir.



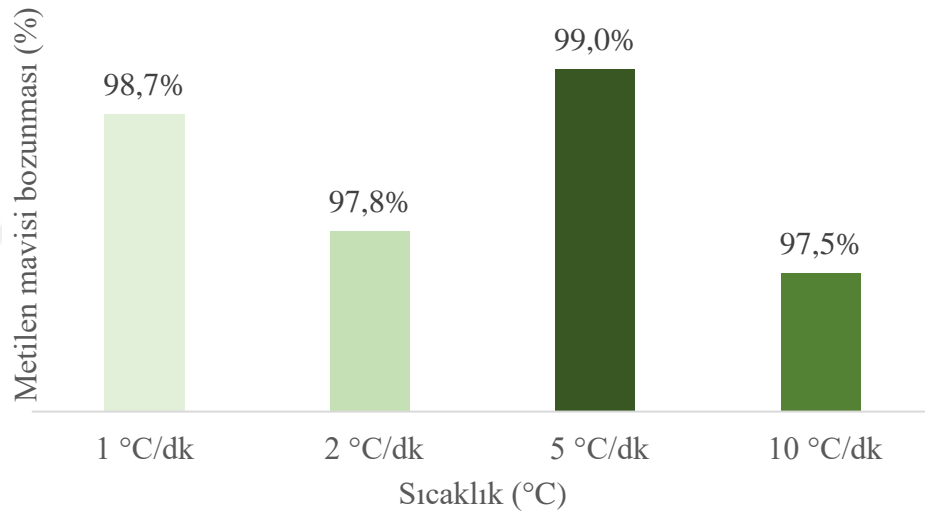
Şekil 5.32 : 600 °C Melamin 2 °C/dk elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



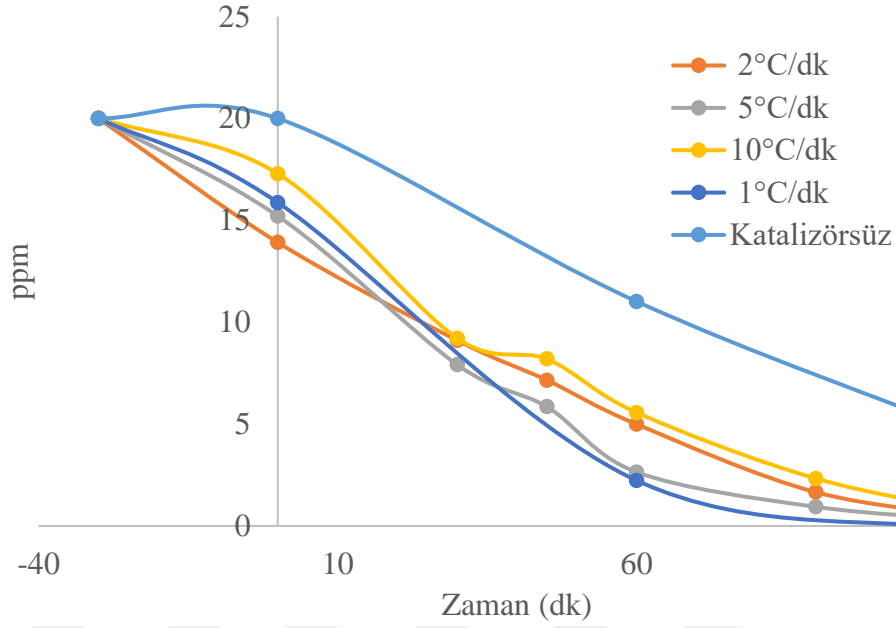
Şekil 5.33 : 600 °C Melamin 5 °C/dk elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



Şekil 5.34 : 600 °C Melamin 10 °C/dk elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.

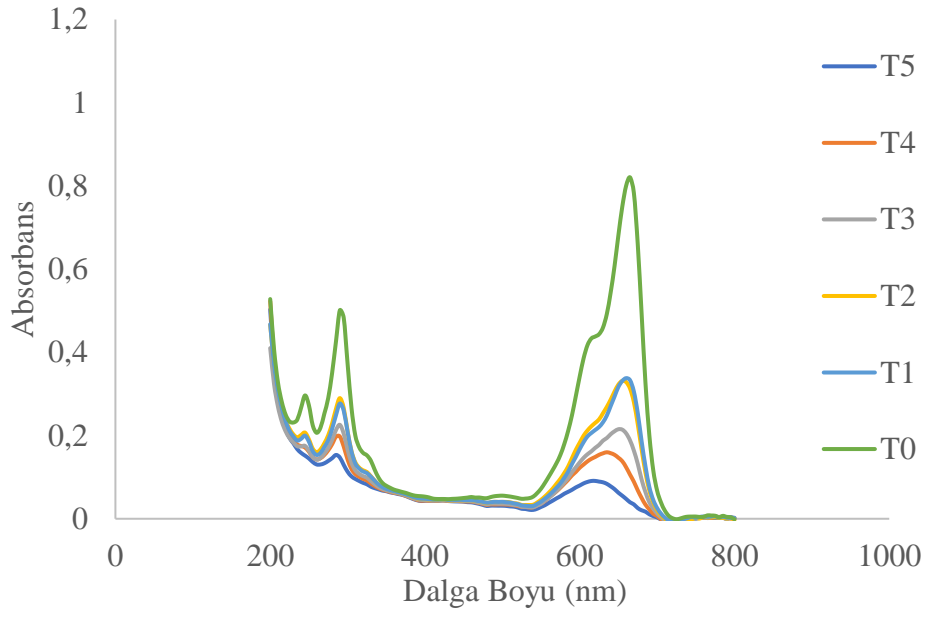


Şekil 5.35 : Melamin 600 °C 1-2-5-10 °C/dk için metilen mavisi bozunması.

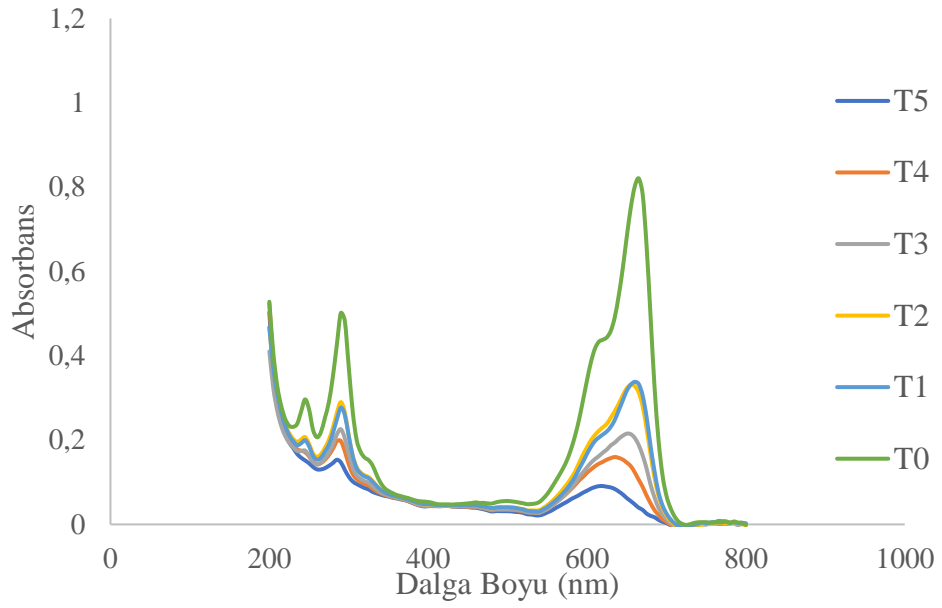


Şekil 5.36 : Melamin 600 °C 1-2-5-10 °C/dk için zamana göre ppm değerleri.

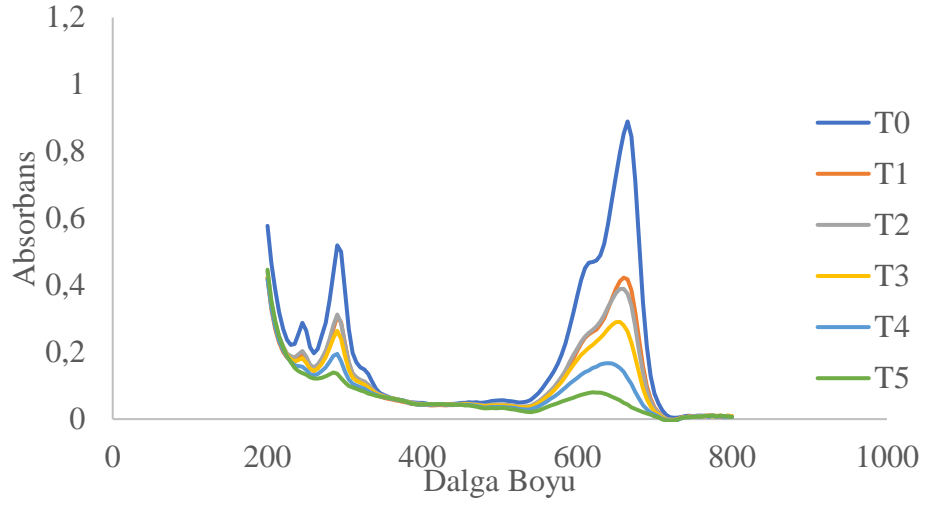
Melamin başlangıç maddesi ile farklı ısıtma hızlarında sentezlenen g-C₃N₄ örnekleri ile yapılan deneyler sonucunda en iyi ısıtma hızı değerinin 5 °C/dk olduğu belirlenmiştir. Melamin ile farklı sürelerde sentezlenen örnekler ile yapılan deneylerde zamana bağlı olarak alınan sıvı örneklerinin UV-Vis spektrumundaki kantitatif analiz sonuçlarına göre en yüksek metilen mavisi bozunması 2 saat sürede %99,0 olarak belirlenmiştir. UV-Vis grafikleri, Şekil 5.37 ile Şekil 5.39, zamana bağlı ppm değişimi ise Şekil 5.41 de verilmiştir.



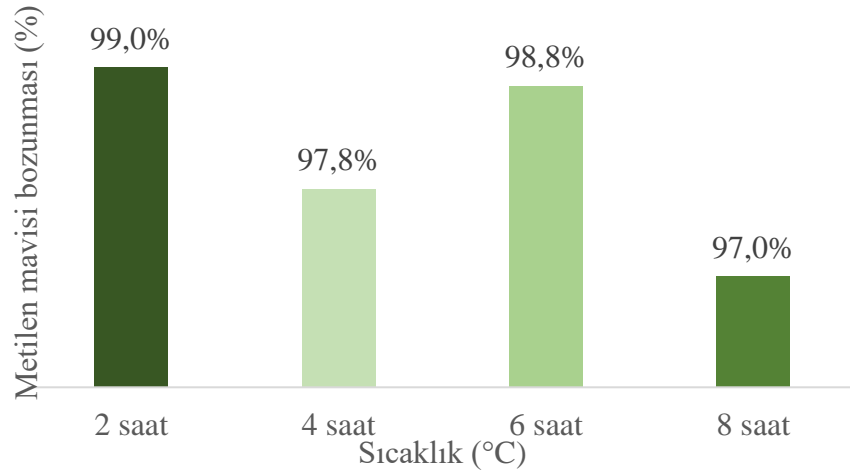
Şekil 5.37 : 600 °C Melamin 5 °C/dk 4 saat elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



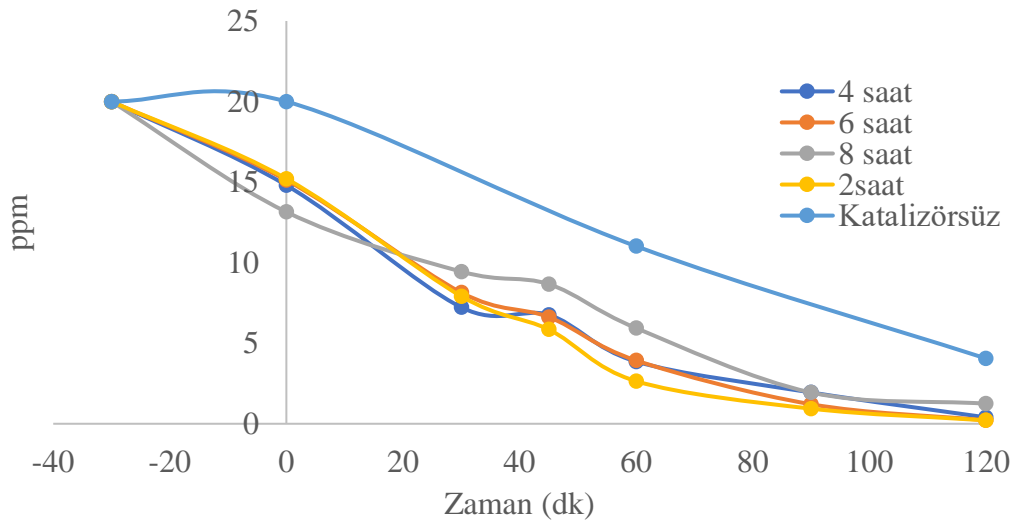
Şekil 5.38 : 600 °C Melamin 5 °C/dk 6 saat elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



Şekil 5.39 : 600 °C Melamin 5 °C/dk 8 saat elde edilen g-C₃N₄ ile metilen mavisi bozunmasına ait UV grafikleri.



Şekil 5.40 : Melamin 2-4-6-8 saat 600 °C 5 °C/dk için metilen mavisi bozunması.



Şekil 5.41 : Melamin 2-4-6-8 saat 600 °C 5 °C/dk için zamana göre ppm değerleri.

6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışma sonucunda tekstil endüstrisinin atık su miktarında bulunan çevre ve canlılar için olumsuz etkiye sebep olan boyar maddelerin doğru yöntemle giderimi büyük önem taşımaktadır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada tekstil endüstrisinde organik kirletici olarak bulunan metilen mavisinin fotokatalitik oksidasyon prosesiyle giderimi incelenmiştir.

Fotokatalitik yöntemle metilen mavisi gideriminde $g-C_3N_4$ görünür bölgede fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 500 W gücünde LED lambadan yararlanılmıştır.

Yapmış olduğumuz bu çalışmada üre ve melamin öncüllerinden $g-C_3N_4$ sentezlenmiştir. XRD analizi ile kristal yapıda tipik $g-C_3N_4$ için (100) ve (002) yapısı doğrulanmıştır. Üre ve melamin ile gerçekleştirilen sentezlerde sıcaklık ve süre artışı ile yüzey alanında, gözenek hacminde ve gözenek boyutunda artış vardır. Üre ile sentezlenen $g-C_3N_4$, metilen mavisini adsorplama yeteneğini arttırmakta ve fotokatalitik etkiyi azalttığı şeklinde yorumlanabilmektedir.

Elementel analiz sonuçlarına göre üre formülündeki hidrojenin bir kısmının $g-C_3N_4$ yapısında kaldığı gözlenmiştir. C/N oranı 0,64 değerinden farklı olarak ortalama 0,55-0,60 aralığındadır. Melamin için 0,60 oranı genel olarak gözlenmiştir.

En yüksek metilen mavisi bozunması üre ile yapılan sentezlerde 575 °C sıcaklık, 1 °C/dk ısıtma hızı ve 4 saat koşullarında %99,9 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan melamin için 600 °C sıcaklık, 5 °C/dk ısıtma hızı ve 2 saat koşullarında %99,0 oranında metilen mavisi degradasyonu en yüksek değer olarak bulunmuştur.

Bu yüksek lisans tezi ile gerçekleştirilen çalışmada $g-C_3N_4$, üre ve melaminin farklı ısıl polikondensasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve süre koşullarında sentezlenerek yapısal tayinleri ve metilen mavisi degradasyonundaki etkileri ortaya konulmuştur. Tekstil atıklarında kirletici olarak bulunan metilen mavisinin bozundurulmasına yönelik fotokatalitik etkisinin çok yüksek olduğu teyit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Low, K. S., Lee, C. K., ve Tan K. K.**, (1995). Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots, *Bioresour. Technol.* 52.
- [2] **Kalaycı E. ve Çağlar E.** (2021). Tekstilde Boyama Atık Suyundan Isı Geri Kazanımı: Gerçek İşletme Örneği, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, Cilt 26, Sayı 2.
- [3] **Jiang. L., Yuan X., Pan Y., Liang J., Zeng G., Wu Z. ve Wang H.** (2017). Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 388-406.
- [4] **Garg V.K., Amita M., Kumar R. ve Gupta R.**, (2004). Basic Dye (methylene blue) Removal from Simulated Waste Water by Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: A Timber Industry Waste, *Dyes Pigments*, 63
- [5] **Pandey, A., Singh, P. ve Lyengar L.**, (2004). Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73-84.
- [6] **Gaehr F., Hermanutz F. ve Oppermann W.**, (1994). Ozonation-An Important Technique To Comply With New German Laws For Textile Wastewater Treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 30, 3, 255-263.
- [7] **Kumar, G.N.P. ve Bhat S.K.**, (2012). Decolourization of azo dye Red 3BN by bacteria. *Int. Res. J. Biol. Sci.* 1, 46-52.
- [8] **Holkar C.R. ve dig.**, (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.
- [9] **Tehrani-Bagha A.R., Mahmoodi, N.M. ve Menger F.M.**, (2010). Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation, *Desalination*, 260, 34-38.
- [10] **Asghar A., Raman, A.A.A. ve Daud, W.M.A.W.**, (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review, *J. Clean. Prod.*, 87, 826-838.
- [11] **Miralles-Cuevas S., Oller, I. ve Agüera A.** (2016). Combination of Nanofiltration and Ozonation for the Remediation of Real Municipal Wastewater Effluents: Acute and Chronic Toxicity Assessment.
- [12] **Soares, P.A., Silva, T.F.C.V. ve Manenti D.R.** (2013). Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 932-945.
- [13] **Yen, H.Y.**, (2015). Energy consumption of treating textile wastewater for in-factory reuse by H₂O₂/UV process, *Desalination Water Treat.*, 0, 1-9.

- [14] **Saharan, V.K., Pinjari, D.V., Gogate, P.R. ve Pandit A.B.** (2014). Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: an Overview, *Elsevier, Butterworth, Heinemann, UK*.
- [15] **Bagal, M.V. ve Gogate P.R.,** (2014). Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review, *Ultrason. Sonochem*, 21, 1-14.
- [16] **Goettmann F., Fischer A., Antonietti M., Thomas A. ve Angew.**(2006). Chemical Synthesis of Mesoporous Carbon Nitrides Using Hard Templates and Their Use as a Metal-Free Catalyst for Friedel–Crafts Reaction of Benzene, *Chem. Int.*, 45, 4467–4471.
- [17] **Moza, S.** (2010). Photocatalytic Membrane Reactors in Water and Wastewater Treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 73, 71-91.
- [18] **Wang X.C., Maeda K., Thomas A., Takanae K., Xin G., Carlsson J.M., Domen K. ve Antonietti M.,** (2009). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater*, 8, 76–80.
- [19] **Liebig J. V.,** Analyse der Harnasure, *Ann. Pharm.*, 10, 10
- [20] **Wang Y., Wang X. ve Antonietti M.** (2012). Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 68.
- [21] **Zheng Y., Liu J., Liang J., Jaroniec M. ve Qiao S. Z.** (2012). Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis, *Energy Environ. Sci.*, 5, 6717.
- [22] **Goettmann F., A. Fischer, M. Antonietti ve A. Thomas.** (2006). Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 4467.
- [23] **Goettmann F., A. Fischer, M. Antonietti ve A. Thomas,** (2006). Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 4530.
- [24] **Wang X. C., Maeda K., Thomas A., Takanae K., Xin G., Carlsson J. M., Domen K. A. ve Antonietti M.** (2009). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater.*, 8, 76-80.
- [25] **Yan S. C., Lv S. B., Li Z. S. ve Zou Z.** (2010). Organic–inorganic composite photocatalyst of g-C₃N₄ and TaON with improved visible light photocatalytic activities, *Dalton Trans.*, 39, 1488.
- [26] **Wang X., Blechert S. ve Antonietti M.** (2012), Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis, *ACS Catal.* 2012, 2, 1596.
- [27] **Dong G. P., Zhang Y. H., Pan Q. W. ve Qiu J. R.** (2014). A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties, *J. Photochem. Photobiol. C.*, 20, 33-50.

- [28] **Zhao Z. W., Sun Y. J. ve Dong F.** (2015). Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review, *Nanoscale*, 201, 7-15.
- [29] **Wang, X.C., Blechert, S. ve Antonietti, M.** (2012). Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis, *ACS Catal.*, 2, 1596–1606.
- [30] **Maeda K., Wang X., Nishihara Y., Lu D., Antonietti M. ve Domen K.** (2013). Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 4940.
- [31] **Ji H., Chang F., Hu X., Qin W. ve Shen J.** (2013). Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol over g-CN under visible light irradiation, *Chem. Eng. J.*, 218, 183.
- [32] **Yan S. C., Li Z. S. ve Zou Z. G.** (2009). Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine, *Langmuir*, 25.
- [33] **Zhang G., Zhang J., Zhang M. ve Wang X.** (2012). Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts, *J. Mater. Chem.*, 22, 8083.
- [34] **Dong F., Wang Z., Sun Y., W. Ho K. ve Zhang H.** (2013). Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.*, 401, 70.
- [35] **Shaowen C., Jingxiang L., Jianguo Y. ve Mietek J.** (2015). Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride, *Adv. Mater.*, 27, 2150–2176
- [36] **Fujishima A. ve Honda K.** (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37
- [37] **Carey J. H., Lawrence J. ve Tosine H. M.** (1976). Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16, 697.
- [38] **Inoue T., Fujishima A., Konish S. ve Honda K.** (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature*, 277, 637.
- [39] **Yu J., Li Q., Liu S. ve Jaroniec M.** (2013). Tunable photocatalytic selectivity of TiO₂ films consisted of flower-like microspheres with exposed-001-facets, *Chem. Eur. J.*, 19, 243.
- [40] **Yu J., Low J., Xiao W., Zhou P. ve Jaroniec M.** (2014). Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed {001} and {101} facets, *J. Am. Chem. Soc.*, 136,8839.
- [41] **Jang E. S., Won J. H., Hwang S. J. ve Choy J. H.** (2006). Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize Their Photocatalytic Activity, *Adv. Mater.*, 18, 3309.
- [42] **Wang X., Liao M., Zhong Y., Zheng J. Y., Tian W., Zhai T., Zhi C., Ma Y., Yao J., Bando Y. ve Golberg D.** (2012). *Adv. Mater.*, 24, 3421.
- [43] **Wu S., Cao H., Yin S., Liu X. ve Zhang X.** (2009). *J. Phys. Chem. C.*, 113, 17893.

- [44] **Liu S., Huang G., Yu J., Ng T. W., Yip H. Y. ve Wong P. K.** (2014). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 2407.
- [45] **Cao S. W. ve Zhu Y.** (2008)., *J. Phys. Chem.*, 112, 6253
- [46] **Zhou X., Xu Q., Lei W., Zhang T., Qi X., Liu G., Deng K. ve Yu J.** (2014)., 10, 674.
- [47] **Liu S., Yin K., Ren W., Cheng B. ve Yu J.** (2012) Tandem photocatalytic oxidation of Rhodamine B over surface fluorinated bismuth vanadate crystals, *J. Mater. Chem.*, 22, 17759.
- [48] **Cao S. W., Yin Z., Barber J., Boey F. Y., Loo S. C. ve Xue C.** (2012). Preparation of Au-BiVO₄ heterogeneous nanostructures as highly efficient visible-light photocatalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 418.
- [49] **Huang W. C., Lyu L. M., Yang Y. C. ve Huang M. H.** (2012). Synthesis of Cu₂O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 1261.
- [50] **An X., Li K. ve Tang J.** (2014). Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO₂, *ChemSusChem*, 7, 1086.
- [51] **Hu Y., Gao X., Yu L., Wang Y., Ning J., Xu S. ve X. Lou W.** (2013) Carbon-coated CdS petalous nanostructures with enhanced photostability and photocatalytic activity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 5636.
- [52] **Xiang Q., Cheng B. ve Yu J.** (2013). Hierarchical porous CdS nanosheet-assembled flowers with enhanced visible-light photocatalytic H₂ production performance, *Appl. Catal.*, 138–139, 299.
- [53] **Yang J., Wang D., Han H. ve Li C.** (2013). Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis, *Acc. Chem. Res.*, 46, 1900.
- [54] **Yan H., Yang J., Ma G., Wu G., Zong X., Lei Z., Shi J. ve Li C.** (2009). Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalys, *J. Catal.*, 266, 165.
- [55] **Ran J., Zhang J., Yu J., Jaroniec M. ve Qiao S. Z.** (2014). Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7787.
- [56] **Wei L., Wang X. Z., Yang J. ve Yang X.** (2024). Synthesis of FeO/g-CN composite with efficient photocatalytic degradation for methyl orange, *Inorganic Chemistry Communications.*, V159.
- [57] **Doğan B., Özdemir A. O., Çağlar B. ve Güner E. K.** (2024). Photocatalytic Performances of ZnS/g-C₃N₄ Nanocomposites with Different Mass Ratios, *Journal of Science and Technology*, 17, 1, 55-68.
- [58] **Ganesan S., Kokulnatan T., Sumathi S. ve Palaniappan A.** (2024). Efficient photocatalytic degradation of textile dye pollutants using thermally exfoliated graphitic carbon nitride (TE-g-C₃N₄), *Scientific Reports.*, 14, 2284.
- [59] **Michalska M., Pavlovsky J., Martynkova G. S., Hornok V., Nagy P.B., Nocak V. ve Szabo T.** (2024). Comparative study of photocatalysis with bulk

and nanosheet graphitic carbon nitrides enhanced with silver, *Scientific Reports.*, 14, 11512.

- [60] **Hmamouchi S., Yacoubi A.E., Hezzat M.E., Sallek B. ve Idrissi B.C.E.** (2023). Optimization of photocatalytic parameters for MB degradation by g-C₃N₄ nanoparticles using Response Surface Methodology (RSM), *Diamond and Related Materials*, 136.
- [61] **Shibu A., Dsouza A., Akkera H.S., Giresha A.S. ve Kambhala N.** (2024). Structural, optical, and photocatalytic properties of nano-scaled g-C₃N₄ materials, *Applied Physics A*, 130, 431.
- [62] **Chen L., Maigbay M.A., Li M. ve Qiu X.** (2024). Synthesis and modification strategies of g-CN nanosheets for photocatalytic applications, *Advanced Powder Materials*, V3.
- [63] **Wudil Y.S., Ahmad U.F., Gandal M.A., Al-Osta M.A. ve Almohammedi A.** (2023). Tuning of graphitic carbon nitride (g-CN) for photocatalysis: A critical review, *Arabian Journal of Chemistry*, 16.
- [64] **Pei J., Li H., Zhuang S. ve Yu D.** (2023). Recent Advances in g-C₃N₄ Photocatalysts: A Review of Reaction Parameters, Structure Design and Exfoliation Methods, *Catalysts.*, 13, 11, 1402.
- [65] **Ong W.J., Tan L.L., Ng Y.H., Yong S.T. ve Chai S.** (2016). Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chemical Reviews.*, 116.
- [66] **Paul D.R., Sharma R., Nehra S.P. ve Sharma A.** (2019). Effect of calcination temperature, pH and catalyst loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution. *Royal Society of Chemistry Adv.*, 9-15381.
- [67] **Molaei P. ve Rahimi-Moghadam F.** (2021). Porous g-C₃N₄ nanosheets through facile thermal polymerization of melamine in the air for photocatalyst application. *J Mater Sci: Mater Electron.* 32, 19655-19666.
- [68] **Ke P., Zeng D., Cui J., Li X. ve Chen Y.** (2022). Improvement in Structure and Visible Light Catalytic Performance of g-C₃N₄ Fabricated at a Higher Temperature. *Catalysts*, 12, 247.
- [69] **Fang H-B., Luo Y., Zheng Y-Z., Ma W. ve Tao X.** (2016). Facile Large-Scale Synthesis of Urea-Derived Porous Graphitic Carbon Nitride with Extraordinary Visible-Light Spectrum Photodegradation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 4506-4514.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gözde HAS ÇAKIR

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2020, Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık
Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 2024, Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı, Tezli Yüksek Lisans Programı

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Has Çakır, G. ve Hoşgün, H. L. (2024). “Farklı Sıcaklıklarda g-C₃N₄ Fotokatalizörün Sentezi ve Metilen Mavisi Boyasının Görünür Işık Altında Bozunması”, *5. Uluslararası Bursa Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, 932-940. Türkiye: Bursa Teknik Üniversitesi, 1-3 Mart.