



İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT DESTEKLİ Fe-Ce BİMETALİK NANOPARTİKÜL KOMPOZİT MALZEMESİNİN SENTEZİ VE *p*-NİTROFENOLÜN HETEROJEN FENTON-BENZERİ REAKSİYON İLE DEGRADASYONUNDA KATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

¹Memduha ERGÜT , ²Ayla ÖZER 

Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mersin, TÜRKİYE
[1memduha.ergut@mersin.edu.tr](mailto:memduha.ergut@mersin.edu.tr), [2ayoz@mersin.edu.tr](mailto:ayoz@mersin.edu.tr)

Received: 19.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 18.12.2021

ÖZ: Bu çalışmada, öncelikle modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit (GO) destek malzemesi sentezlenmiş daha sonra birlikte çöktürme yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit destekli demir-seryum bimetalik nanopartikül (r-GO/Fe-CeNPs) kompozit malzemesi hazırlanmıştır. Sentezlenen GO'nun ve kompozit malzemenin (r-GO/Fe-CeNPs); FT-IR, XRD, ve SEM analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. r-GO/Fe-CeNPs'nin manyetik davranışı ise VSM analizi ile belirlenmiştir. GO'nun FT-IR ve XRD analiz sonuçlarına göre, GO'ya özgü fonksiyonel gruplar ve karakteristik pikler elde edilmiştir. SEM görüntülerinden ise, GO'nin katmanlı ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. r-GO/Fe-CeNPs'nin FT-IR spektrumunda r-GO'ya; CeO ve Fe nanopartiküllerine ait karakteristik bantlar elde edilmiş; XRD spektrumundan yapının amorf özellik gösterdiği belirlenmiştir. Farklı büyütme oranlarında elde edilen r-GO/Fe-CeNPs'lere ait SEM görüntülerinde ise indirgenmiş grafen oksit üzerine dağılmış çiçek benzeri ve aglomere olmuş küresel nanopartiküllerin olduğu görülmüştür. Fe-CeNPs'nin ortalama tanecik boyutu SEM görüntülerinden Image J programı ile 70.25 nm olarak belirlenmiştir. r-GO/Fe-CeNPs'nin VSM analiz sonuçlarına göre; katalizörün doygunluk manyetizasyonu (Ms) 40.13 A m²/kg olarak belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise sentezlenen kompozit malzemenin *p*-nitrofenolün (*p*-NP) heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği ve Fenton-benzeri reaksiyon sürecini etkileyen parametreler olan başlangıç pH'sı, başlangıç *p*-NP derişimi, katalizör derişimi, H₂O₂ derişimi, ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Optimum ortam koşulları; başlangıç pH'sı 3.0, başlangıç *p*-NP derişimi 50 mg/L, katalizör derişimi 0.5 g/L, H₂O₂ derişimi 100 mM ve sıcaklık 65°C olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İndirgenmiş grafen oksit, Demir-seryum bimetalik nanopartikül, Kompozit malzeme, *p*-Nitrofenol, Heterojen Fenton-benzeri degradasyon.

Synthesis of Reduced Graphene Oxide Supported Fe-Ce Bimetallic Nanoparticle Composite Material and Usage as a Catalyst in the Degradation of *p*-Nitrophenol by Heterogeneous Fenton-Like Reaction

ABSTRACT: In this study; firstly, graphene oxide (GO) support material was synthesized by the modified Hummers method and then reduced graphene oxide supported iron-cerium bimetallic nanoparticle (r-GO/Fe-CeNPs) composite material was prepared by co-precipitation method. Characterization of synthesized GO and composite material (r-GO/Fe-CeNPs) was performed by FT-IR, XRD, and SEM analyzes. The magnetic behavior of r-GO/Fe-CeNPs was determined by VSM analysis. According to GO's FT-IR and XRD analysis results, GO-specific functional groups and characteristic peaks were obtained. From the SEM images, it was determined that GO has a layered and homogeneous surface. According to FT-IR spectrum of r-GO/Fe-CeNPs; characteristic bands of r-GO; CeO, and Fe nanoparticles were obtained; it was determined from the XRD spectrum that the structure showed amorphous properties. In the SEM images of r-GO/Fe-CeNPs obtained at different magnifications, it was observed that flower-like and agglomerated spherical nanoparticles dispersed on the reduced graphene oxide were formed. The

average particle size of Fe-CeNPs was determined as 70.25 nm from the SEM images with the Image J program. According to the VSM analysis result of r-GO/Fe-CeNPs; the saturation magnetization (M_s) of the catalyst was determined as 40.13 A m²/kg. In the second part of the study, the usability of the synthesized composite material as a catalyst in the degradation of *p*-nitrophenol (*p*-NP) by heterogeneous Fenton-like reaction and the parameters affecting the Fenton-like reaction process, such as initial pH, initial *p*-NP concentration, catalyst concentration, H₂O₂ concentration, and the effect of temperature were investigated. Optimum environmental conditions were determined as the initial pH 3.0, the initial *p*-NP concentration 50 mg/L, the catalyst concentration 0.5 g/L, the H₂O₂ concentration 100 mM, and the temperature 65°C.

Keywords: *Reduced graphene oxide, Iron-cerium bimetallic nanoparticle, Composite material, p-Nitrophenol, Heterogeneous Fenton-like degradation*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde su kirliliği, çevre kirliliği türleri arasında en dikkat çeken çevre sorunlarından biri haline gelmiştir, çünkü hem gelişmekte olan hem de sanayileşmiş ülkelerdeki endüstriyel ve teknolojik faaliyetler, doğal su kaynaklarını kirleterek su kıtlığının önünün açılmasında, gün geçtikçe daha büyük bir rol oynamaktadır. Dünyadaki tüm suyun sadece % 2,5'i tatlı sudur ve gezegendeki tüm tatlı suyun sadece % 0,3'ü göllerde, nehirlerde ve akarsularda yüzey suyu olarak kolayca temin edilebilir formdadır. Dolayısıyla, su sürdürülebilir bir şekilde kullanılması gereken sınırlı bir kaynaktır (Vasistha ve Ganguly, 2020).

Fenolik bileşiklerin su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre; kanalizasyon sistemleri ile sonuçlanan atık su alt yapı tesislerinde 20 mg/L, deniz deşarjı ile sonuçlanan sistemlerde ise 10 mg/L deşarj limiti bulunmaktadır (Erişim, 2008). Bu nedenle, bu kirleticileri içeren atık suların, atıksu deşarj standartlarını sağlayabilecek etkin, pratik ve maliyet açısından uygun giderim yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir.

Son yıllarda, İleri Oksidasyon Prosesleri [Advanced Oxidation Processes (AOPs)] olarak adlandırılan klasik Fenton reaksiyonu (Fe(II)/H₂O₂), Foto-Fenton reaksiyonu (Fe(II)/H₂O₂/UV) ve ozonlama (O₃); ıslak peroksit ozonlama (O₃/H₂O₂), H₂O₂/UV, heterojen/homojen Fenton-benzeri prosesler ve fotokatalitik prosesler (TiO₂/UV ve ZnO/UV) gibi yeni yöntemlerin uygulama alanlarındaki çalışmalar artmaktadır. Bu proseslerin ortak degradasyon mekanizması, farklı reaktör sistemleri için kullanılmalarına rağmen, oksidasyon ajanı olarak oldukça aktif hidroksil radikallerinin (\bullet OH) oluşumuna ve onların oksidatif etkisine dayanmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). İleri oksidasyon proseslerinden biri olan heterojen Fenton-benzeri degradasyon; klasik homojen Fenton reaktifindeki Fe²⁺ iyonunun yerine, demir içerikli katı bir katalizör kullanılması ile sağlanmaktadır. Bu bağlamda; basit bir katı katalizöre, manyetik özellik göstermesi sayesinde reaksiyon sonunda çözüldüğü kolaylıkla ayrılabilen magnetit (Fe₃O₄) örnek gösterebilir. Heterojen Fenton-benzeri reaksiyonun degradasyon mekanizması, katalizör yüzeyinde bulunan Fe²⁺ iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu oldukça aktif hidroksil radikalleri oluşmaktadır (Mirzaei ve diğ., 2017). Heterojen Fenton-benzeri sistemlerin kullanımı, homojen Fenton reaksiyonları ile kıyaslandığında birçok avantaj sunmaktadır. Homojen Fenton proseslerinde; çevreye yüksek miktarda demir salınımı olması, reaksiyon sonunda atıkların alıcı sulara deşarjından önce su standartlarına uygun olmasının gerekliliği nedeniyle demir içeriğinin istenilen seviyeye (yaklaşık 2 ppm) düşürülmesi için demirin geri kazanımının zorunluluğu gibi bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Bu nedenle; katalizör liçingini en aza indirgerken, katalizörün katalitik aktivitesini ve uzun-sürelili kararlılığını arttırmak amacıyla, kararlı heterojen katalizörlerin geliştirilmesi konusunda yapılan araştırmaların sayısı artmaktadır (Cihanoğlu ve diğ., 2015).

Sürelili yayınlarda; demir minerallerinin doğrudan katalizör olarak kullanımının yanısıra; demir minerallerinin kil, aktif karbon, biyokütle ve sentetik temelli karbon kaynakları, zeolitler, lifler, alümina, silika, kül ve manyetit; metal organik kafes yapılar, grafen oksit gibi çeşitli destek malzemeleri ile birleştirilmesiyle hazırlanan kompozit yapıları nanomalzemelerin heterojen katalizör olarak kullanımıyla

birçok türde organik kirleticinin etkin şekilde giderimi gerçekleştirilmiştir. Kompozit katalitik malzeme, reaksiyon sırasında ortama demir liçingini azaltırken, demir çamuru oluşumunu ve H_2O_2 'nin H_2O ve O_2 'ye olumsuz ayrışmasını engellemektedir. Aynı zamanda, reaksiyon sonrasında çöktürme yöntemi ile ortamdan ayrılabilme özelliği göstermesi nedeniyle, yapısındaki aktif metal elementinin tekrar kullanılabilirliğini arttırmaktadır. Ayrıca, katalizör destek malzemeleri; geniş yüzey alanları, geniş gözenekli yapıları, ve yüksek kararlılıkları sayesinde katalizör aktivitesinde önemli etkiye sahiptir (Wang ve diğ., 2016). Grafen, üstün elektron hareketliliği, mekanik kararlılığı ve elektriksel iletkenliği olan iki boyutlu tek karbon atomlu katmandır. GO üzerinde bulunan çeşitli kimyasal gruplar (karboksil, hidroksil, hidrofobik gruplar vb.) ve yüksek spesifik yüzey alanı, organik kirleticilerin GO yüzeyine adsorpsiyonunu artırır ve kirleticilerin sulu ortamdan etkin bir şekilde uzaklaştırılmasına katkıda bulunur. Hidrojen bağı, π - π etkileşimi, hidrofobik etkileşim ve elektrostatik etkileşim, kirleticilerin GO yüzeyine daha iyi adsorpsiyonuna neden olan dört potansiyel etkileşimdir (Thomas ve diğ., 2021). Birçok araştırmada malzemeye grafen eklenmesinin Fenton katalizörüne destek sağladığı ve Fenton reaksiyonunun performansını arttırdığı bildirilmektedir. Bir GO- Fe_3O_4 Fenton katalizöründe GO, bir elektron donörü olarak kabul edilir. GO'nun sp^2 karbon alanlarında (C=C) bulunan eşleşmemiş π elektronları, elektronu Fe_3O_4 'ün demir merkezlerine aktarır ve Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirgenmesini hızlandırarak degradasyon veriminde artış sağlamaktadır (Thomas ve diğ., 2021). Süreli yayınlarda, kok destekli Fe^0 ve Fe_3O_4 manyetik kompozit malzemesi (Wan ve diğ., 2017), manyetik $ZnO@Fe_3O_4$ kompoziti (Liu ve diğ., 2020), $Fe_3O_4/MWCNT$ nanokompoziti (Tian ve diğ., 2017), nano CuO immobilize edilmiş uçucu kül zeoliti (Subbulekshmi ve diğ., 2017), Fe@greyfurt kabuğu-kökenli bioçar (Min ve diğ., 2021), manyetit emdirilmiş kaolin (Belachew ve diğ., 2020), Cu doplanmış Fe_3O_4 /grafen oksit kompoziti (Liu ve diğ., 2019), gibi demir içerikli bimetalik nanopartiküllerin ve/veya kompozit yapıları nanometaryallerin heterojen katalizör olarak kullanımı ile *p*-nitrofenolün giderimine yönelik çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmada, r-GO/Fe-CeNPs kompozit malzemesinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; ardından *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği ve başlangıç pH'sı, başlangıç *p*-NP derişimi, katalizör derişimi, H_2O_2 derişimi, ve sıcaklık gibi süreci etkileyen çevresel koşulların *p*-nitrofenolün degradasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Materyal (Material)

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Carlo Erba firmasından; H_2SO_4 (%98), H_2O_2 (%35), $NaNO_3$, ve $KMnO_4$ Merck firmasından; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $NaBH_4$ (%99) ve Grafit tozu Acros firmasından, HCl (%37) Sigma Aldrich firmasından ve *p*-Nitrofenol (≥ 99) Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

Grafen Oksit Destek Malzemesi ve İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Fe-CeNPs (r-GO/Fe-CeNPs) Katalizörünün Sentezi (Synthesis of Graphene Oxide Supporting Material and Reduced Graphene Oxide Supported Fe-CeNPs (r-GO/Fe-CeNPs) Catalyst)

Grafen oksit destek malzemesi, Guo ve arkadaşlarının rapor ettiği yönteme göre, grafit tozu kullanılarak modifiye edilmiş Hummers metodu ile sentezlenmiştir. (Guo ve diğ., 2013).

Yönteme göre, 500 mL'lik bir behere 92 mL H_2SO_4 (%98) ilave edilerek buz banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra, üzerine aglomerasyonu önlemek amacıyla şiddetli karıştırma altında 4 g grafit tozu ve 2 g $NaNO_3$ eklenmiştir. Solüsyon iyice dağıldıktan sonra 15 g $KMnO_4$ yavaş yavaş karıştırılarak ilave edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının $10^\circ C$ 'nin altında tutulması için ekleme işlemi yavaş ve kontrollü bir şekilde yapılmıştır. Karışım 2 saat buz banyosunda bekletildikten sonra buz banyosundan alınarak, 1 saat $35^\circ C$ 'de tutulmuştur. Ardından, 184 mL H_2O yavaşça eklenerek şiddetlice karıştırılmıştır. Bu aşamada, reaksiyon sıcaklığı hızla $98^\circ C$ 'ye yükselmektedir. 30 dakika sonra, karışıma 284 mL H_2O ve 40 mL % 30 (w/v) H_2O_2 daha eklenmiştir. Ardından, saflaştırma işlemi için karışım süzölmüş ve ortamda

çözünmeden kalan metal iyonlarının uzaklaştırılması için % 5'lik HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra süpernatantın pH'ı nötral olana kadar saf su ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Filtreleme ve oda sıcaklığında kurutma işleminden sonra, grafen oksit elde edilmiştir.

İndirgenmiş grafen oksit destekli Fe-CeNPs (r-GO/Fe-CeNPs) katalizörü, grafen oksit varlığında NaBH₄ çözeltisi kullanılarak, indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Öncelikle 0,056 g grafen oksit 100 mL saf suda 24 h boyunca çözülmüştür. Daha sonra üzerine 1,112 g FeSO₄.7H₂O ve 0,0868 g Ce(NO₃)₃.6H₂O eklenerek 400 rpm'de 2 h boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından; grafen oksiti indirgeyerek, indirgenmiş grafen oksit destekli Fe-CeNPs elde etmek için 100 mL 0,2 M NaBH₄ çözeltisi yavaşça eklenerek 1 h karıştırılmıştır. Çözeltinin renginin koyu siyaha dönüşmesi indirgenmiş grafen oksit destekli Fe-Ce bimetalik nanopartiküllerinin (r-GO/Fe-CeNPs) oluştuğunu göstermiştir. Sentezlenen katalizör manyetik özellik göstermesi sayesinde reaksiyon ortamından ayrılıp saf su ile yıkandıktan sonra 105°C'de 12 h kurutulmuştur (Wan ve diğ., 2016, Wan ve Wang, 2016).

Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Sentezlenen kompozit malzemenin karakterizasyon çalışmalarında; kristal yapılar ve içerdiği fazlar; X-ray Powder Diffraction (XRD) cihazı ile, fonksiyonel gruplar; Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) cihazı ile, yüzey morfolojisi, partikül ve gözenek boyutu ise Scanning Electron Microscopy (SEM) ve manyetik özelliği, Vibrating Sample Magnetometer (VSM), cihazları ile belirlenmiştir.

Heterojen Fenton-Benzeri Reaksiyon ile *p*-Nitrofenolün Degradasyonu Deneylemleri (Experiments for Degradation of *p*-Nitrophenol by Heterogeneous Fenton-Like Reaction)

Heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile *p*-nitrofenol degradasyonu deneylemleri, kesikli sistemde sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda ve 100 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Belirli miktardaki katalizör; istenilen başlangıç pH ve başlangıç *p*-nitrofenol derişimindeki çözelti ile karıştırılmış; daha sonra, istenilen derişimde 5,0 mL H₂O₂ çözeltisi ilave edilerek Fenton-benzeri reaksiyon başlatılmıştır. *p*-nitrofenol ve katalizör içeren erlenler, çalkalayıcıda çalkalanarak; önceden belirlenen zaman aralıklarında örnekler alınarak sıvı/katı faz bir magnet yardımıyla ayrılmıştır. Sıvı kısımda kalan *p*-nitrofenol derişimi UV-vis spektrofotometre ile analizlenmiştir.

% Degradasyon verimi, örneklerin spesifik UV-vis absorbands değerindeki azalmaya bağlı olarak aşağıda verilen Eşitlik (1) ile belirlenmiştir (Temel, 2020).

$$\% D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

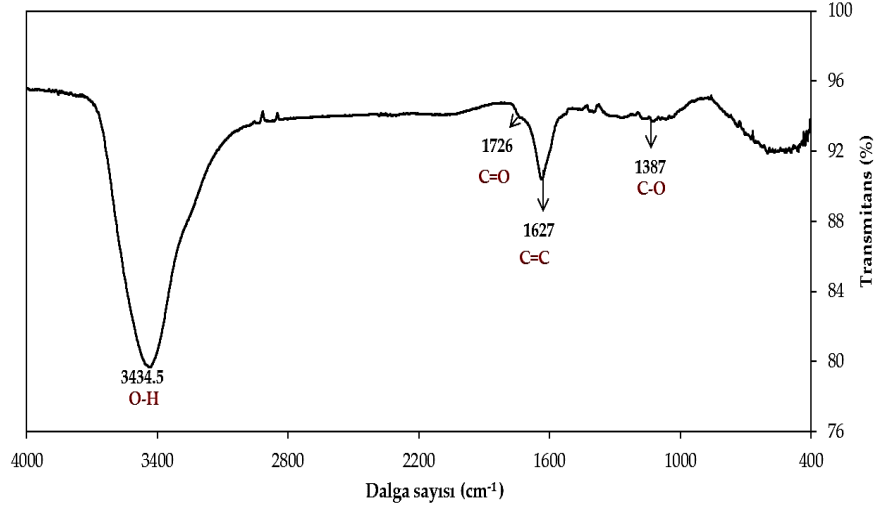
Burada; D (%): Degradasyon verimi, C₀: Başlangıç anındaki *p*-NP derişimi (mg/L), C_t: Herhangi bir anda belirlenen *p*-NP derişim (mg/L) değeridir.

BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Grafen Oksitin (GO) Karakterizasyonu (Characterization of Graphene Oxide (GO))

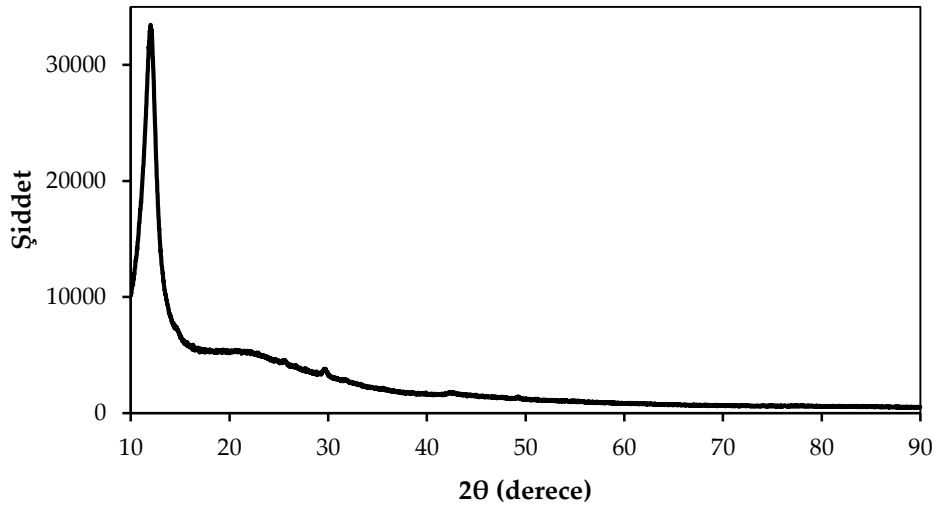
Sentezlenen GO'nun fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi yapılmış elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Sentezlenen Grafen oksit'e ait FT-IR spektrumu

Figure 1. FT-IR spectrum of synthesized graphene oxide

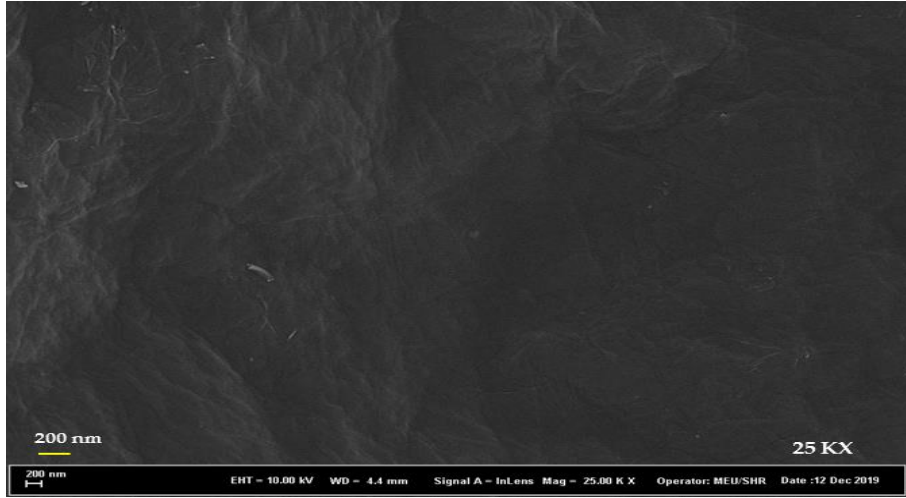
Şekil 1'de görüldüğü gibi $3434,5 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik yapıdaki su içeriğinden kaynaklı olarak O-H titreşiminden, 1726 cm^{-1} 'deki pik C=O geriliminden ve 1627 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşiminden ve 1387 cm^{-1} 'deki pik ise karboksilik asit kaynaklı C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Shahriary ve diğ., 2014). Elde edilen pikler ve titreşimleri GO'ya özgü fonksiyonel gruplara ait olduğu belirlenmiş ve GO'nin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Sentezlenen Grafen oksit'e ait XRD spektrumu Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. Sentezlenen grafen oksite ait XRD spektrumu

Figure 2. XRD spectrum of synthesized graphene oxide

Şekil 2'de $2-\theta = 2.048^\circ$ 'de değerinde elde edilen karakteristik pikin grafen oksite özgü karakteristik pik olduğu belirlenmiştir (Johra ve diğ., 2014). Grafen okside ait SEM görüntüsü Şekil 3'te verilmiştir.



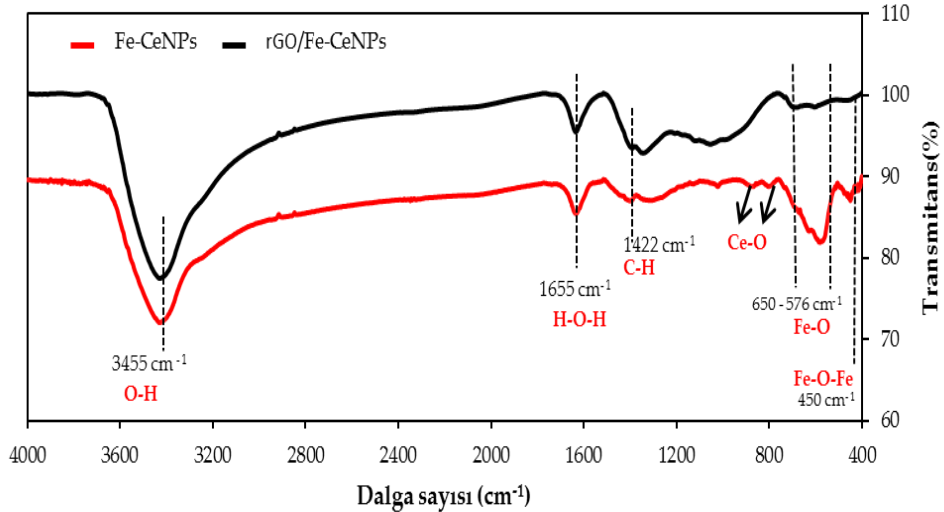
Şekil 3. Grafen oksite ait SEM görüntüsü (25KX, 250 nm)

Figure 3. SEM image of synthesized graphene oxide (25KX, 250 nm)

Şekil 3'te verilen SEM görüntüsünden, sentezlenen GO'nun katalizör destek malzemesi olarak kullanılmaya uygun, katmanlı ve homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir.

İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Demir-Seryum Bimetalik Nanopartikül (rGO/Fe-CeNPs) Kompozit Malzemesinin Karakterizasyonu (Characterization of Reduced Graphene Oxide Supported Iron-Cerium Bimetallic Nanoparticle (rGO/Fe-CeNPs) Composite Material)

Sentezlenen rGO/Fe-CeNPs'nin ve GO eklenmeden aynı reaksiyon koşullarında sentezlenen Fe-CeNPs'nin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi yapılmış elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4'te sunulmuştur.



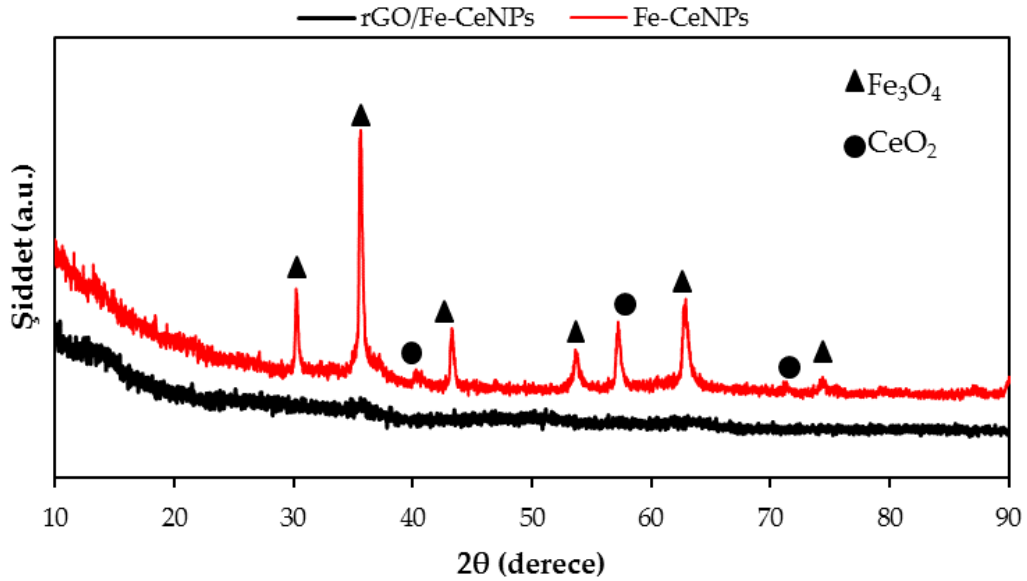
Şekil 4. Fe-CeNPs ve r-GO/Fe-CeNPs'ye ait FT-IR spektrumu

Figure 4. FT-IR spectrums of Fe-CeNPs and r-GO/Fe-CeNPs

Şekil 4, incelendiğinde her iki malzemeye ait FT-IR spektrumunda 3455 cm^{-1} ve 1655 cm^{-1} 'de görülen iki bant, yüzeye adsorbe olmuş su moleküllerine ait O-H gerilme ve H-O-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1422 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon pikleri C-H gerilimi titreşimine, 1035 cm^{-1} 'de görülen bandlar ise C-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Fe-CeNPs'ye ait spektrumda 890^{-1} ve 867^{-1} 'de elde edilen şiddeti küçük bantlar Ce-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.

Pik şiddetlerinin küçük olması Ce'nin malzeme yapısındaki kütlece oranının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. 450 cm^{-1} 'de ve $576\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen bandlar ise manyetit bileşikler için Fe-O-Fe gerilme titreşimine ve Fe-O bağı titreşimine aittir. FT-IR spektrumunda CeO ve Fe nanopartiküllerine ait karakteristik bantların elde edilmesi, sentezlenen kompozit malzemenin demir oksit ve seryum oksit içerdiğini göstermektedir. 1422 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon piki ise C-H gerilimi titreşimine, 1035 cm^{-1} 'de görülen band ise C-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Ensafi ve diğ., 2017, Ali ve diğ., 2018, Nor ve diğ., 2017, Sodipo ve diğ., 2015, Wen ve diğ., 2020). r-GO/Fe-CeNPs'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, kompozit malzemeye grafen oksitin eklenmesiyle CeO ve Fe nanopartiküllerine ait karakteristik bantların şiddetinde belirgin bir azalma olduğu görülmektedir.

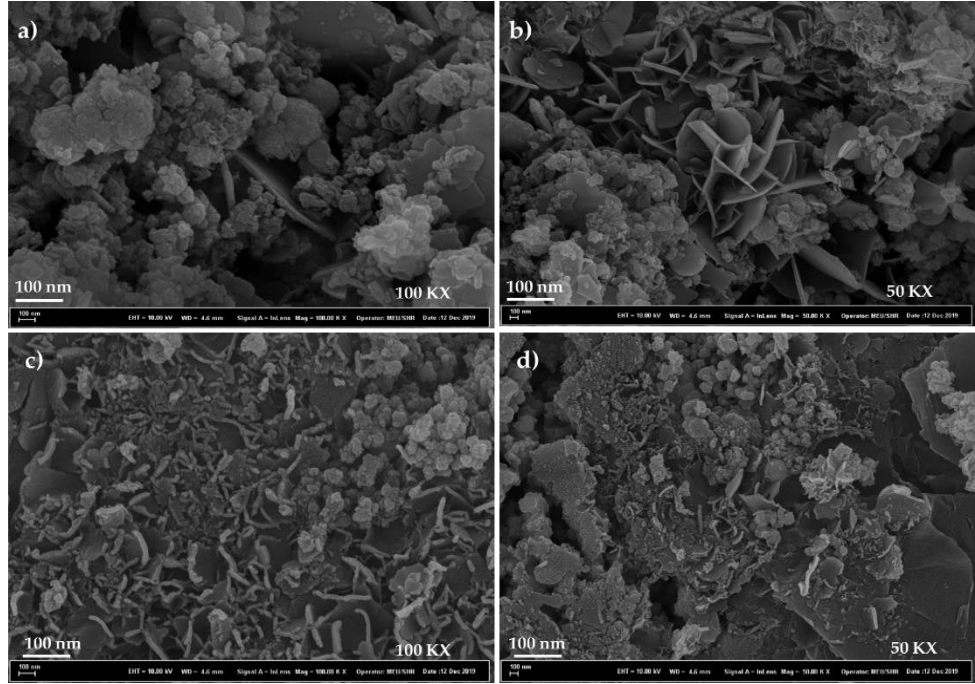
Fe-CeNPs'nin ve rGO/Fe-CeNPs'nin kristal faz yapısı XRD analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen XRD spektrumu Şekil 5'te sunulmuştur.



Şekil 5. Fe-CeNPs ve rGO/Fe-CeNPs'ye ait XRD spektrumu

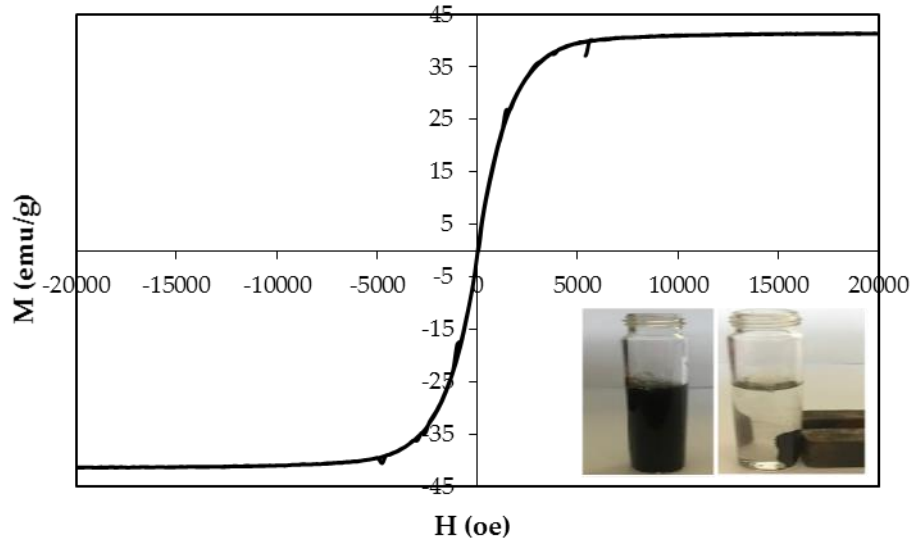
Figure 5. XRD spectrums of Fe-CeNPs and r-GO/Fe-CeNPs

Şekil 5'te sunulan Fe-CeNPs'ye ait XRD spektrumunda, kübik spatial manyetit (Fe_3O_4) ve florit-benzeri kristal yapıdaki CeO_2 ye ait karakteristik kırınım pikleri ve kristal düzlemleri elde edilmiştir. $2\theta = 30^\circ, 36.5^\circ, 44^\circ, 53.7^\circ, 64^\circ$ ve 75° 'de elde edilen kırınım pikleri sırasıyla (220), (311), (400), (422), (440), ve (620) kristal düzlemlerine denk gelen kübik spatial manyetit (Fe_3O_4)'e ait karakteristik piklerdir (Compeán-Jasso ve diğ., 2008, Ruíz-Baltazar ve diğ., 2015). $2\theta = 41^\circ, 57^\circ$ ve 71° 'de gözlenen kırınım pikleri ise sırasıyla (220), (222), ve (400) kristal düzlemlerine karşılık gelen kristalin kübik fazlı CeO_2 'ye aittir (Dong ve diğ., 2009). rGO/Fe-CeNPs'ye ait XRD spektrumunda ise, yapıya indirgenmiş grafen oksitin eklenmesi kristal fazın değişimine ve yapının amorf özellik göstermesine neden olmuştur. $2\theta = 12.048^\circ$ 'de ve 26.65° değerlerinde elde edilen zayıf karakteristik piklerin grafen oksite ve r-GO'e özgü karakteristik pikler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, $2\theta = 36.5^\circ, 53.7^\circ$, ve 64° 'de Fe_3O_4 'e ait oldukça zayıf kırınım pikleri görülmektedir (Pai ve diğ., 2013, Ruíz-Baltazar ve diğ., 2015). Sentezlenen Fe-CeNPs ve rGO/Fe-CeNPs malzemelerinin yüzey morfolojisi SEM analizi ile belirlenmiştir. Farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Fe-CeNPs için Şekil 6. (a – b)'de ve rGO/Fe-CeNPs için Şekil 6. (c – d)'de sunulmuştur. Şekil 6. (a-b)'de sunulan Fe-CeNPs'ye ait SEM görüntülerinden malzemenin yüzey morfolojisinin çiçek benzeri yapılardan ve aglomere olmuş küresel nanopartiküllerden oluştuğu görülmektedir. Fe-CeNPs'nin ortalama tanecik boyutu SEM görüntülerinden Imaje J programı ile sayılarak $70,25\text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Şekil 6. (c-d)'de verilen rGO/Fe-CeNPs'ye ait SEM görüntülerinde ise Fe-CeNPs'ye grafen oksit eklenmesiyle morfolojinin değişime uğradığı ve indirgenmiş grafen oksit yüzeyinde, düzensiz ve aglomere olmuş nanopartiküllerin bulunduğu görülmektedir.



Şekil 6. Fe-CeNPs (a, b) ve r-GO/Fe-CeNPs'lere (c, d) ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri
Figure 6. SEM images of Fe-CeNPs (a, b) and r-GO/Fe-CeNPs (c, d) at different magnification

rGO/Fe-CeNPs kompozit malzemesinin manyetik davranışı $-20 \text{ kOe} < H < 20 \text{ kOe}$ manyetik alan aralığında oda sıcaklığında incelenmiştir. rGO/Fe-CeNPs'ye ait manyetik histerezis eğrisi Şekil 7'de sunulmuştur.



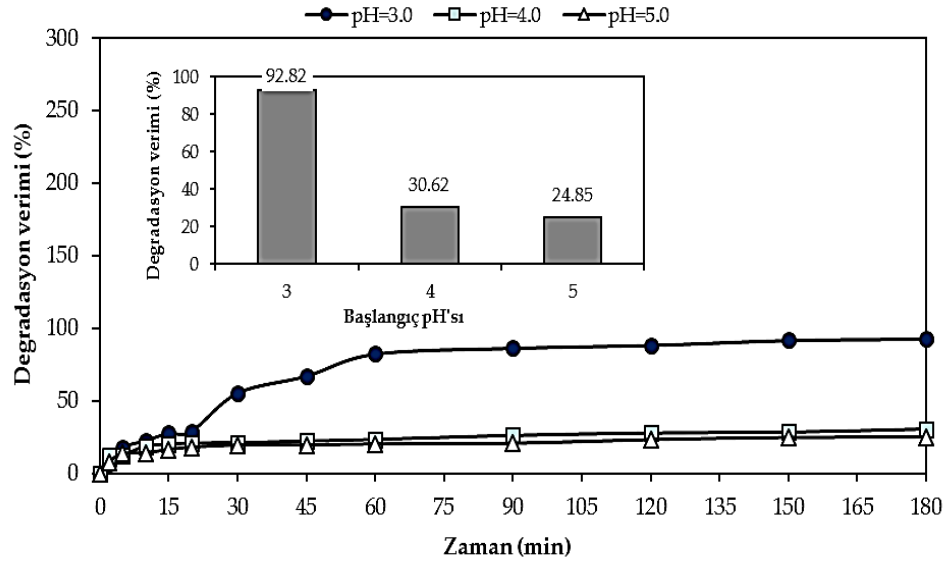
Şekil 7. rGO/Fe-CeNPs'ye ait manyetik histerezis eğrisi
Figure 7. Magnetic hysteresis curve of rGO/Fe-CeNPs

Şekil 7'de verilen manyetik histerezis eğrisi incelendiğinde, rGO/Fe-CeNPs'ye kompozit malzemesinin doygunluk manyetizasyonu (M_s) $40.13 \text{ Am}^2/\text{kg}$ olarak belirlenmiştir; Bu durum, katalizörün manyetik özellik göstermesi sayesinde sulu reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilirliğini göstermektedir.

Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile *p*-nitrofenolün Degradasyonunda Optimum Çevresel Koşulların Belirlenmesi (Determination of Optimum Environmental Conditions for the Degradation of *p*-nitrophenol by Heterogeneous Fenton-like Reaction)

Başlangıç pH etkisi (Effect of Initial pH)

Fenton-benzeri proseslerde etkin bir giderim sağlanabilmesi için başlangıç pH'sı, değerlendirilmesi gereken önemli parametrelerden biridir. *p*-NP'nin degradasyonunda başlangıç pH'sının etkisi 3,0 – 5,0 aralığında araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH değerleri için zamana karşı % degradasyon verimleri Şekil 8'de; 180 dakika sonunda elde edilen % degradasyon verimleri ise Şekil 8'in içerisinde sunulmuştur.



Şekil 8. Başlangıç pH'sının etkisi ($C_0=50$ mg/L, $C_{H_2O_2}=100$ mM, $X_0=1$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $t=180$ min)

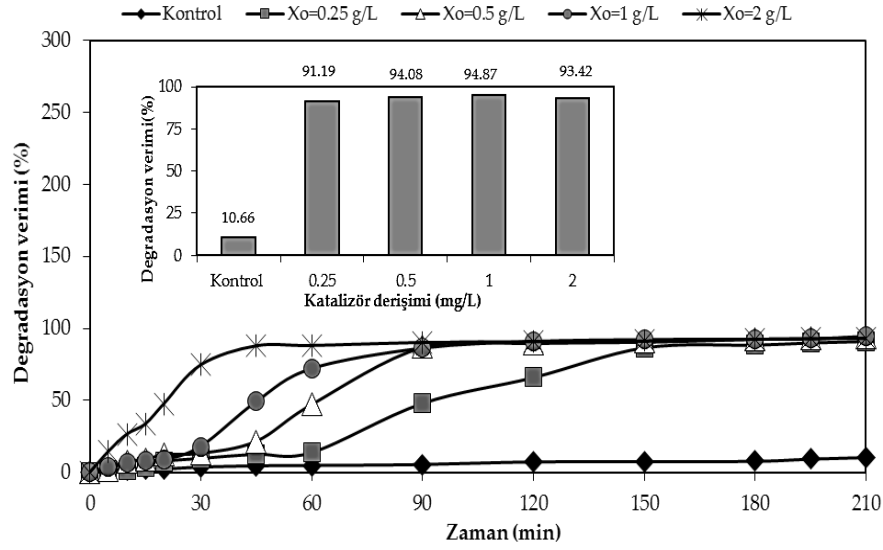
Figure 8. Effect of initial pH ($C_0=50$ mg/L, $C_{H_2O_2}=100$ mM, $X_0=1$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $t=180$ min)

Şekil 8'de görüldüğü gibi; başlangıç pH değerinin 3,0'ten pH 4,0 ve 5,0'e artışı ile yüzde degradasyon verimlerinde belirgin bir azalma gerçekleşmiştir. Literatürde yer alan çoğu çalışmada Fenton ve Fenton benzeri birçok degradasyon çalışmasında optimum pH değeri genellikle 3,0 olarak rapor edilmiştir (Tian ve diğ., 2017, Liu ve diğ., 2019, Rodrigues ve diğ., 2017). Bu çalışmada, başlangıç pH=3,0 değerinde en yüksek degradasyon veriminin elde edilmesi, asidik ortamda daha fazla demirin çözünmesine bağlı olarak, daha fazla $\text{OH}\cdot$ radikali oluşması ile ilişkilendirilebilir. Yüksek pH değerlerinde degradasyon verimindeki azalış ise, H_2O_2 'nin O_2 ve H_2O 'ya ayrışması veya demir(III) hidroksit gibi komplekslerin oluşumu ile daha az sayıda $\text{OH}\cdot$ radikalinin oluşması ile açıklanabilir (Wang ve diğ., 2016). Belachew ve arkadaşlarının, *p*-nitrofenolün (*p*-NP) Fenton benzeri reaksiyon ile degradasyon sürecini ve süreç değişkenlerinin optimizasyonunu değerlendirdikleri bir çalışmada, başlangıç pH etkisi 3,0 – 8,0 aralığında araştırılmış; optimum başlangıç pH değeri, bu çalışmaya benzer şekilde pH=3,0 olarak belirlenmiştir (Belachew ve diğ., 2020).

Katalizör Derişiminin (rGO/Fe-CeNPs) Etkisi (Effect of Catalyst (rGO/Fe-CeNPs) Concentration)

Katalizör derişiminin etkisi 0,25 g/L – 2 g/L derişim aralığında araştırılmış; katalizör derişimin etkisi Şekil 9'da; 210 dakika reaksiyon süresi sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 9'un içerisinde sunulmuştur.

Katalizör derişiminin artırılması ile genellikle, % degradasyon veriminin artması beklenmektedir. Bu durum, katalizör yüzeyindeki aktif merkez sayısının artması sonucu H_2O_2 dekompozisyonunun artması ile ortamda daha fazla $\text{OH}\cdot$ radikalinin oluşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 9. Katalizör derişimi etkisi (pH=3,0, $C_0=50$ mg/L, $C_{H_2O_2} = 100$ mM, $T=25^\circ\text{C}$, $t=210$ min, Kontrol: Katalizör içermeyen sadece H_2O_2 içeren grup)

Figure 9. Effect of catalyst concentration (pH=3.0, $C_0=50$ mg/L, $C_{H_2O_2} = 100$ mM, $T=25^\circ\text{C}$, $t=240$ min, Control: Group containing only H_2O_2 without catalyst)

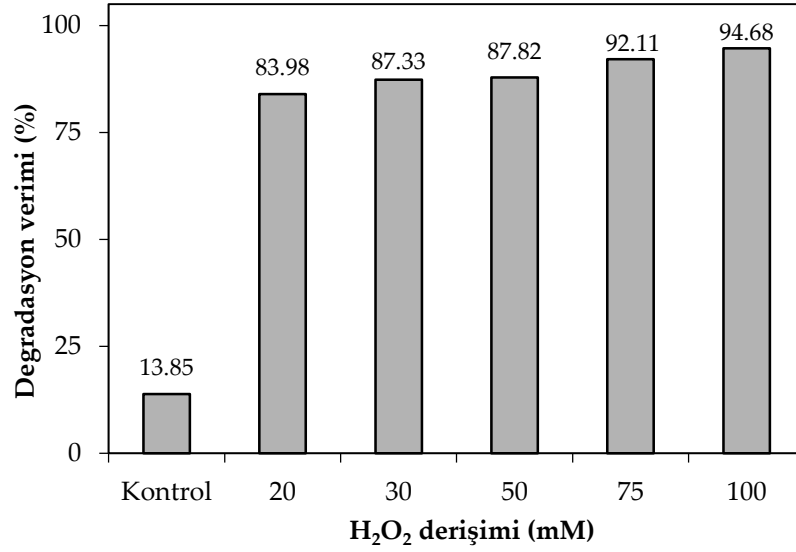
Zhang ve arkadaşlarının, % 5,73 Fe_2O_3 (% wt) içeren kömür uçucu külü katalizörü ile *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri degradasyon sürecini inceledikleri bir çalışmada, katalizör derişimi etkisi 5,0 – 20 g/L aralığında araştırılmış, en yüksek *p*-NP gideriminin (% 98) elde edildiği reaksiyon koşullarında (pH=2,0; C_{HO_2} derişimi= 166,5 mg/L; $T= 25^\circ\text{C}$, $C_{p-NP} =100$ mg/L), optimum katalizör derişimi 10 g/L olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, katalizörün kararlılık ve yeniden kullanılabilirliğini arttırmak için katalizör derişiminin artırılmasının gerektiğini belirtmişlerdir. (Zhang ve diğ., 2012).

Ancak, aşırı katalizör yüklemesinin ise, aşağıdaki eşitlik uyarınca reaksiyonda açığa çıkan aktif hidroksil radikallerinin ortamdaki fazla demir iyonları ile reaksiyona girmesi sonucu degradasyon verimlerinde düşüşe sebep olduğu belirtilmektedir ($Fe^{2+} + OH\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$) (Wang ve diğ., 2016).

Şekil 9’da görüldüğü gibi, katalizör derişimi arttıkça birbirine yakın degradasyon verimleri elde edilirken maksimum degradasyon verimine ulaşma süresinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca katalizör içermeyen kontrol deneylerinde ise sadece %10,66 degradasyon verimi elde edilmiştir. Bu nedenle reaksiyon süresi, katalizör maliyeti ve % giderim verimleri dikkate alındığında 0,5 g/L katalizör derişimi optimum katalizör derişimi olarak belirlenmiştir.

H_2O_2 Derişiminin Etkisi (Effect of H_2O_2 Concentration)

Heterojen Fenton-benzeri proseslerde; katalitik degradasyon için gerekli $OH\cdot$ radikali oluşumunun sağlanması ve etkin bir giderimin elde edilebilmesi için, optimum H_2O_2 derişiminin belirlenmesi gerekmektedir. H_2O_2 , katalitik ortamda dominant bir $OH\cdot$ radikali sağlayıcısı olarak, degradasyon işleminde oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Yetersiz H_2O_2 derişimi, kirletici organik maddenin tamamen degrade olması için gerekli $OH\cdot$ radikali oluşumunu sağlamazken, fazla miktarda H_2O_2 kullanımı ise işletim (kimyasal) masraflarını ve proses verimini olumsuz etkileyebilmektedir. (Mirzaei ve diğ., 2017). Farklı H_2O_2 derişimlerinde elde edilen % degradasyon verimleri Şekil 10’da sunulmuştur.



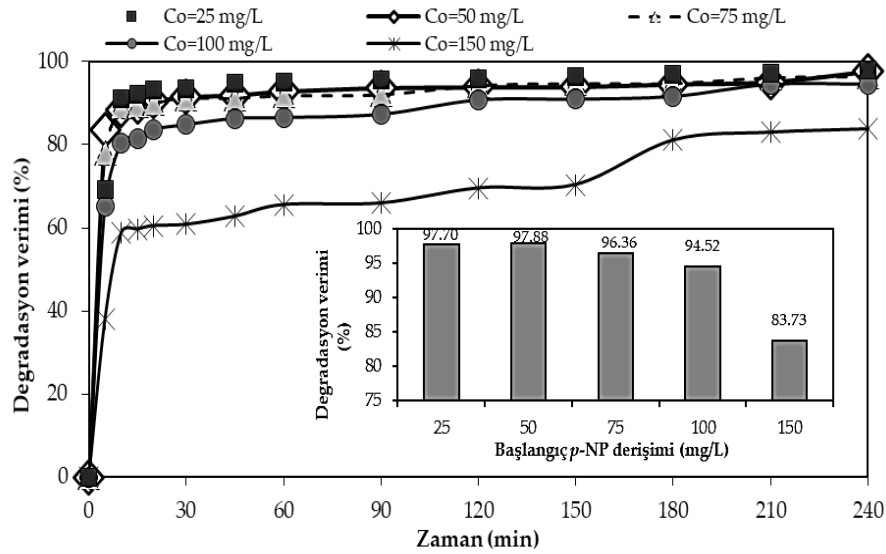
Şekil 10. H₂O₂ derişimi etkisi (pH=3,0, C₀=50 mg/L, X₀= 1 g/L, T=25°C, t=240 min, Kontrol: H₂O₂ içermeyen sadece katalizör içeren grup)

Figure 10. Effect of H₂O₂ concentration (pH=3.0, C₀=50 mg/L, X₀= 1 g/L, T=25°C, t=240 min, Control: Group containing only catalyst without H₂O₂)

Şekil 10'da görüldüğü gibi, 20mM – 100 mM H₂O₂ derişim aralığında %83,98 - %94,68 *p*-NP degradasyon verimi elde edilmiştir. Bu koşullarda 240 dakika reaksiyon süresi sonunda 50 mg/L *p*-NP derişimi için %94,68 degradasyon verimi elde edilmiş; H₂O₂ içermeyen kontrol deneylerinde ise %13,85 *p*-nitrofenol giderimi elde edilmiştir. Şekil 10'a göre en yüksek degradasyon verimi 100 mM H₂O₂ derişiminde elde edilmiştir. Bu nedenle, optimum H₂O₂ derişimi 100 mM olarak seçilmiştir.

Başlangıç *p*-Nitrofenol Derişiminin Etkisi (Effect of Initial *p*-Nitrophenol Concentration)

Başlangıç *p*-NP derişiminin sürece etkisi 25-150 mg/L aralığında araştırılmış; farklı başlangıç *p*-NP derişimleri için zamanla değişen yüzde degradasyon verimleri Şekil 11'de; 240 dakika sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 11'in içerisinde sunulmuştur.



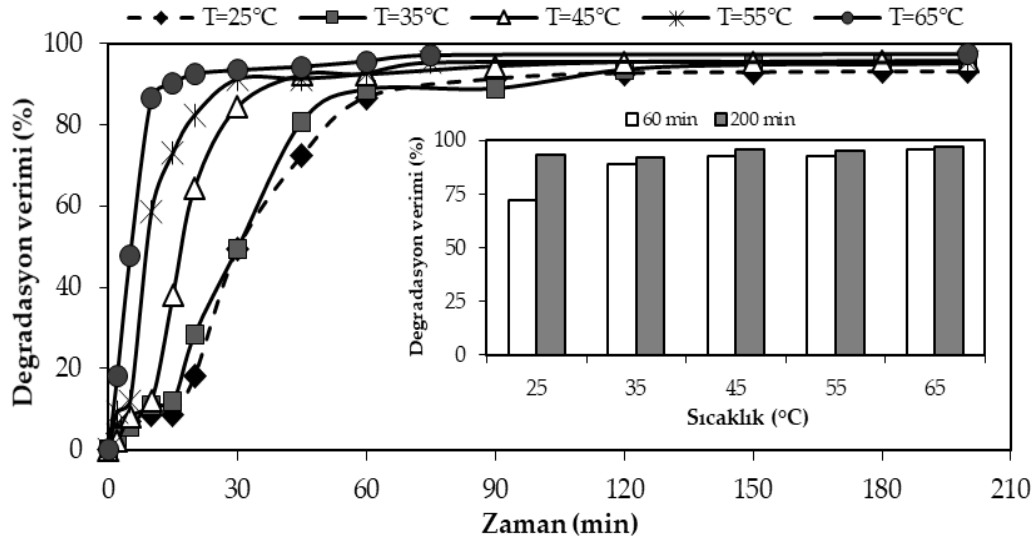
Şekil 11. Başlangıç *p*-NP derişimi etkisi (pH=3,0, C_{H₂O₂}= 100 mM, X₀= 1 g/L, T=25°C)

Figure 11. Effect of initial *p*-NP concentration (pH=3.0, C_{H₂O₂}= 100 mM, X₀= 1 g/L, T=25°C)

Şekil 11’de görüldüğü gibi, 25 – 100 mg/L *p*-NP derişim aralığında oldukça yüksek degradasyon verimleri elde edilmiştir. 150 mg/L *p*-NP derişimi değerinde ise daha düşük degradasyon verimi (%83,73) elde edilmiştir. Bu durum, OH• radikalının ve OH• radikali süpürücülerinin oluşumunu etkileyen *p*-NP derişimi ile açıklanabilir. Buna göre, bu çalışmada 25 – 100 mg/L *p*-NP derişim aralığında reaksiyon ortamında meydana gelen OH• radikali miktarı, *p*-NP’nin %97,70 – %94,52 degradasyonunu sağlayacak düzeydedir.

Sıcaklık Etkisi (Effect of Temperature)

Sıcaklık, organik kirleticilerin Fenton-benzeri sistemlerle gideriminde belirgin bir etkiye sahiptir. Fenton-benzeri proseslerde sıcaklık etkisinin yaklaşık 25°C – 30°C aralığında çalışılmasına karşın, bazı araştırmacılar, tekstil atıksularının genellikle 50°C civarında olması ve yüksek sıcaklığın katalizör derişiminin azaltılmasında faydalı olabileceği gibi sebepler nedeniyle, daha yüksek sıcaklıklarda çalışmalar yürütmüşlerdir. Ancak, organik madde degradasyon hızı konusunda farklı katalizörler, farklı katalitik performanslar sergileyebileceği için, spesifik bir optimum sıcaklık değerinin deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir (Mirzaei ve diğ., 2017). Sıcaklığın etkisi 25°C-65°C sıcaklık aralığında araştırılmış; farklı çalışma sıcaklıkları için zamanla değişen yüzde degradasyon verimleri Şekil 12’de; 200 dakika sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 12’nin içerisinde sunulmuştur.



Şekil 12. Sıcaklığın *p*-NP degradasyonuna etkisi (pH=3,0, C_{H₂O₂}= 100 mM, X₀=1 g/L, C₀= 50 mg/L)

Figure 12. Effect of temperature on *p*-NP degradation (pH=3.0, C_{H₂O₂}= 100 mM, X₀=1 g/L, C₀= 50 mg/L)

Şekil 12’de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklık değerinin 25°C’den 65°C’ye artışı ile % degradasyon verimleri her bir sıcaklık için yaklaşık aynı iken sıcaklık artırıldıkça maksimum degradasyon verimine ulaşma süresi kısalmıştır. Bu nedenle optimum çalışma sıcaklığı 65°C olarak belirlenmiştir.

p-Nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile gideriminde literatürde yer alan bazı çalışmalara örnekler Çizelge 1’de sunulmuştur. Çizelge 1, incelendiğinde bu çalışmada rGO/Fe-CeNPs kompozit malzemesinin katalizör olarak kullanımı ile düşük katalizör derişimi, ve oda sıcaklığı koşullarında 100 mg/L *p*-NP’nin tek kademede etkin bir şekilde giderilebileceği görülmektedir.

Çizelge 1. *p*-Nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile gideriminde süreli yayınlarda yer alan çalışmalarda kullanılan katalizörler ve reaksiyon koşulları

Table 1. Catalysts and reaction conditions used in studies in literature on the removal of *p*-Nitrophenol by heterogeneous Fenton-like degradation

Katalizör	Deneysel koşullar				Giderim verimi	Kaynak
	pH	C _{H₂O₂}	t (min)	Diğer koşullar		
Manyetik Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ /kok	3,1	11,3 mM	120	C _{katalizör} =1,3 g/L C _{p-NP} = 100 mg/L T = 32°C.	%100	Wan ve diğ., 2017
Nano CuO immobilize edilmiş uçucu kül zeoliti	6,5	2 mL (30 w/v)	180	C _{katalizör} = 500 mg/L C _{p-NP} =20 mg/L T = 25°C	% 96	Subbuleksh mi ve diğ., 2017
Fe ₃ O ₄ /çok duvarlı karbon nanotüp	3	3 mM	120	C _{katalizör} = 2 mg/L C _{p-NP} = 100 mg/L T = 40°C	% 97,16	Tian ve diğ., 2017
Cu doplanmış Fe ₃ O ₄ /grafen oksit	3	15 mM	120	C _{katalizör} = 0,8 g/L C _{p-NP} = 100 mg/L T = 30°C	% 98,4	Liu ve diğ., 2019
Fe/aktif karbon	3	1 g/L	120	C _{katalizör} = 2 g/L C _{p-NP} = 500 mg/L T = 50°C	% 94	Rodrigues ve diğ., 2017
Fe ₃ O ₄ emdirilmiş kaolin	3	97,9 mM	75	C _{katalizör} = 1 g/L C _{p-NP} = 20 mg/L T = 25°C	% 96,01	Belachew ve diğ.,2020
Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesi	3	50 mM	120	C _{katalizör} = 0,25 g/L C _{p-NP} = 100 mg/L T = 25°C	% 92	Uzunoglu ve diğ.,2019
rGO/Fe-CeNPs	3	100 mM	240	C _{katalizör} = 1 g/L C _{p-NP} =100 mg/L T = 25°C	% 94,5	Bu çalışma

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit destekli demir-seryum bimetalik nanopartikül kompozit malzemesinin (r-GO/Fe-CeNPs) sentezi, karakterizasyonu ve *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda, katalizör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Sentezlenen grafen oksitin (GO), Fe-CeNPs bimetalik nanopartiküllerinin ve nihai kompozit malzemenin (rGO/Fe-CeNPs), FT-IR, XRD, SEM analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. rGO/Fe-CeNPs'nin manyetik davranışı VSM analizi ile belirlenmiştir. Karakterizasyon analiz sonuçlarına göre, GO'nun, Fe-CeNPs'nin ve rGO/Fe-CeNPs'nin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise r-GO/Fe-CeNPs'nin katalizör olarak kullanımı ile heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile sulu ortamdan *p*-nitrofenolün degradasyonunda optimum çevresel koşulların etkisi araştırılmıştır. Heterojen Fenton-benzeri degradasyon için optimum çevresel koşullar; başlangıç pH'sı 3, başlangıç *p*-NP derişimi 50 mg/L, katalizör derişimi 0,5 g/L, H₂O₂ derişimi 100 mM ve sıcaklık 65°C olarak belirlenmiştir. Başlangıç *p*-NP derişimi 50 mg/L için, belirlenen optimum koşullarda %90'ın üzerinde degradasyon verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, indirgenmiş grafen oksit destekli demir-seryum bimetalik nanopartikül kompozit malzemesinin *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile gideriminde tek kademedede etkin bir katalizör olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (MEÜ-BAP) tarafından 2020-1-AP7-4088 numaralı AP 7 Hızlı Destek Araştırma Projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Ali, M. M., Mahdi, H. S., Parveen, A., & Azam, A., 2018, "Optical properties of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles synthesized by hydroxide mediated method", *In AIP Conference Proceedings*, Cilt 1953, Sayı 1, ss. 030044.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K., 2014, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt 2, Sayı 1, ss. 557-572.
- Belachew, N., Fekadu, R., & Ayalew Abebe, A., 2020, "RSM-BBD optimization of Fenton-like degradation of 4-nitrophenol using magnetite impregnated kaolin", *Air, Soil and Water Research*, Cilt 13, ss. 1178622120932124.
- Cihanoğlu, A., Gündüz, G., Dükkancı, M., 2015, "Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites", *Applied Catalysis B-Environmental*, Cilt 165, ss. 687-69.
- Compeán-Jasso, M. E., Ruiz, F., Martínez, J. R., & Herrera-Gómez, A., 2008, "Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis", *Materials Letters*, Cilt 62, Sayı 27, ss.4248-4250.
- Dong, C. D., Huang, C. P., Nguyen, T. B., Hsiung, C. F., Wu, C. H., Lin, Y. L., & Hung, C. M., 2019, "The degradation of phthalate esters in marine sediments by persulfate over iron-cerium oxide catalyst", *Science of The Total Environment*, Cilt 696, ss.133973.
- Ensafi, A. A., Noroozi, R., Zandi, N., & Rezaei, B., 2017, "Cerium (IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Cilt 245, ss. 980-987.
- Erişim., Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008, <http://www.resmigazete.gov.tr>, ziyaret tarihi: 10.09.2021
- Guo, S., Zhang, G., Guo, Y., & Jimmy, C. Y., 2013, "Graphene oxide-Fe₂O₃ hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants", *Carbon*, Cilt 60, ss.437-444.
- Johra, F.T., Lee, J. W., & Jung, W. G., 2014, "Facile and safe graphene preparation on solution based platform", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt 20, Sayı 5, ss. 2883-2887.
- Liu, M., Jia, Z., Li, P., Liu, Y., Zhao, M., Yang, Y., ...& Yu, C., 2019, "High Catalytic Activity of Fe_{3-x}Cu_xO₄/Graphene Oxide (0 ≤ x ≤ 0.1) Nanocomposites as Heterogeneous Fenton Catalysts for p-Nitrophenol Degradation", *Water, Air, & Soil Pollution*, Cilt 230, Sayı 3, ss.1-15.
- Liu, Q., Zhou, L., Liu, L., Li, J., Wang, S., Znad, H., & Liu, S., 2020, "Magnetic ZnO@ Fe₃O₄ composite for self-generated H₂O₂ toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol", *Composites Part B: Engineering*, Cilt 200, ss.108345.
- Min, L., Zhang, P., Fan, M., Xu, X., Wang, C., Tang, J., & Sun, H., 2021, "Efficient degradation of p-nitrophenol by Fe@ pomelo peel-derived biochar composites and its mechanism of simultaneous reduction and oxidation process", *Chemosphere*, Cilt 267, ss.129213.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., Yerushalmi, L., 2017, "Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes-A review", *Chemosphere*, Cilt 174, ss. 665-688.
- Nor, W. F. K. N., Soh, S. K. C., Azmi, A. A. A., Yusof, M. S. M., & Shamsuddin, M., 2017, "Synthesis and physicochemical properties of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) as potential solid support for homogeneous catalysts", *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Cilt 2, Sayı 5, ss.768-774.
- Pai, A. R., & Nair, B., 2013, "Synthesis of reduced graphene oxide using novel exfoliation technique and its characterizations", *Journal Of Nano-And Electronic Physics*, Cilt 5, Sayı 2, ss. 02032.
- Rodrigues, C. S., Soares, O. S. G. P., Pinho, M. T., Pereira, M. F. R., & Madeira, L. M., 2017, "p-Nitrophenol degradation by heterogeneous Fenton's oxidation over activated carbon-based catalysts", *Applied Catalysis B-Environmental*, Cilt 219, ss.09-122.
- Ruíz-Baltazar, A., Esparza, R., Rosas, G., & Pérez, R., 2015, "Effect of the surfactant on the growth and oxidation of iron nanoparticles", *Journal of Nanomaterials*, Cilt 2015, ss. 1-8.

- Shahriary, L., & Athawale, A. A., 2014, "Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach", *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, Cilt 2, Sayı 01, ss.58-63.
- Sodipo, B. K., & Azlan, A. A., 2015, "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles incorporated into silica nanoparticles by inelastic collision via ultrasonic field: role of colloidal stability", *In AIP Conference Proceedings*, Cilt 657, Sayı 1, ss.100002. AIP Publishing LLC.
- Subbulekshmi, N. L., & Subramanian, E., 2017, "Nano CuO immobilized fly ash zeolite Fenton-like catalyst for oxidative degradation of p-nitrophenol and p-nitroaniline", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt 5, Sayı 2, ss.1360-1371.
- Temel, F., 2020, "Merrifield reçinesine desteklenmiş kaliks[4] aren dinitro türevinin sulu ortamdaki fenolik türlere karşı ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi", *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 8, Sayı 1, ss.60-70.
- Thomas, N., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C., 2021, "Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 404, ss.124082.
- Tian, X., Liu, Y., Chi, W., Wang, Y., Yue, X., Huang, Q., & Yu, C., 2017, "Catalytic degradation of phenol and p-nitrophenol using Fe₃O₄/MWCNT nanocomposites as heterogeneous Fenton-like catalyst", *Water, Air, & Soil Pollution*, Cilt 228, Sayı 8, ss.1-12.
- Uzunoglu, D., Ergüt, M., & Özer, A., 2019, "Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile p-nitrofenolün Degradasyonu İçin Katalizör Geliştirilmesi: Fe-Zn Nps/C Kompozit Malzemesi", *Yuzuncu Yıl University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, Cilt 24, ss.87-89.
- Vasistha, P., & Ganguly, R., 2020, "Water quality assessment of natural lakes and its importance: an overview", *Materials Today: Proceedings*, Cilt 32, Sayı 4, ss. 544-552.
- Zhang, A., Wang, N., Zhou, J., Jiang, P., ve Liu, G., 2012, "Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 201, ss. 68-73.
- Wan, D., Li, W., Wang, G., Lu, L., & Wei, X., 2017, "Degradation of p-Nitrophenol using magnetic Fe/FeO/Coke composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst", *Science of the Total Environment*, Cilt 574, ss.1326-1334.
- Wan, Z., & Wang, J., 2016, "Ce-Fe-reduced graphene oxide nanocomposite as an efficient catalyst for sulfamethazine degradation in aqueous solution", *Environmental Science and Pollution Research*, Cilt 23, Sayı 18, ss.18542-18551.
- Wan, Z., Hu, J., & Wang, J., 2016, "Removal of sulfamethazine antibiotics using CeFe-graphene nanocomposite as catalyst by Fenton-like process", *Journal of Environmental Management*, Cilt 182, ss. 284-291.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P., 2016, "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt 4, Sayı 1, ss.762-787.
- Wen, Z., Lu, J., Zhang, Y., Cheng, G., Huang, S., Chen, J., & Chen, R., 2020, "Facile inverse micelle fabrication of magnetic ordered mesoporous iron cerium bimetal oxides with excellent performance for arsenic removal from water", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 383, ss.121172.