




Endüstriyel Atık Suların Zirai Atıktan Türetilmiş Grafen Benzeri Malzemeler Kullanılarak Ardışık Elektrokimyasal, Kimyasal ve Fotokimyasal Yöntemlerle Arıtılması

Burcu Palas¹ , Gülin Ersöz¹ , Süheyda Atalay¹ 

¹Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Geliş Tarihi / Received Date: 09.08.2023

Kabul Tarihi / Accepted Date: 20.11.2023

Öz

Yerinde ön-işlem görmüş gerçek tekstil atık suyu, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve foto Fenton benzeri oksidasyon işlemlerinin ardışık uygulamalarından oluşan bir hibrid proses ile arıtılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde alüminyum elektrot kullanılarak en uygun reaksiyon koşulları altında %19,5 toplam organik karbon (TOK) giderimi sağlanmıştır. Tekstil atık suyu elektrokoagülasyondan sonra adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon işleminde mısır koçanından hazırlanan grafen oksit (MK-GO) adsorbentler kullanılmıştır. En uygun adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için adsorbent yüklemesinin ve başlangıç pH'sının etkisi incelenmiştir. 2 g/L adsorbent yüklemesinde ve pH 5'de %40,3 kümülatif TOK giderimi sağlanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında üçüncü adım olarak BiFeO₃/MK-GO ve BiNiO₃/MK-GO katalizörler varlığında foto Fenton benzeri oksidasyonu uygulanmıştır. Katalizörlerin TOK giderimi performansları 0,25 ve 0,5 g/L'de karşılaştırılmış ve foto Fenton benzeri oksidasyonu sonrasında en yüksek kümülatif TOK giderimi BiNiO₃/MK-GO varlığında %51 olarak hesaplanmıştır. Biyokütleden türetilen grafen oksitin elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve foto Fenton benzeri oksidasyonundan oluşan bir ardışık arıtım sisteminde tekstil atık suyu giderimi için adsorbent ve katalizör destek malzemesi olarak kullanımı bu çalışmanın temel özgül değerini oluşturmaktadır.

Anahtar Kelimeler: biyokütleden türetilen grafen benzeri malzeme, endüstriyel atık su arıtımı, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, fotokatalitik oksidasyon

Treatment of Industrial Wastewaters by Sequential Electrochemical, Chemical and Photochemical Methods Using Agricultural Waste Derived Graphene-like Materials

Abstract

The quality of the in-situ pretreated real textile wastewater was improved by a hybrid treatment process comprising of the sequential applications of the electrocoagulation, adsorption and photo Fenton like oxidation processes. Under the most suitable electrocoagulation conditions 19.5% total organic carbon (TOC) removal was accomplished. The textile wastewater was subjected to adsorption after electrocoagulation. Graphene oxide adsorbents were prepared from corncob (C-GO) was used as the adsorbent in the adsorption process. The effect of the adsorbent loading and the initial pH were investigated to determine the most suitable adsorption conditions. At 2 g/L of adsorbent loading and pH 5, 40.3% cumulative TOC removal was achieved. After the adsorption photo Fenton like oxidation was applied as the third treatment step in the presence of BiFeO₃/C-GO and BiNiO₃/C-GO catalysts. The TOC removal performances of the catalysts were compared at 0.25 and 0.5 g/L of catalyst loading. After the photo Fenton like oxidation the highest cumulative TOC removal was evaluated as 51% in the presence of BiNiO₃/C-GO catalysts. The use of biomass-derived graphene oxide as adsorbent and catalyst support material for textile wastewater removal in a sequential treatment system consisting of electrocoagulation, adsorption and photo-Fenton-like oxidation constitutes the main originality of this study.

Keywords: biomass derived graphene-like material, industrial wastewater treatment, electrocoagulation, adsorption, photocatalytic oxidation

Giriş

İklim değişiklikleri ve su kaynaklarının aşırı tüketimi nedeniyle oluşan su sıkıntısı, dünya çapında en önemli sorunlardan biri olarak yer almaktadır. Dünya nüfusunun yaklaşık %40'unun su sıkıntısı çektiği bilinmektedir. Yoğun su tüketimi nedeniyle azalan yeraltı su seviyesi, endüstriyel kaynaklı atık suların yeniden değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır (Pera-Titus vd., 2004; Xiao vd., 2015).

Tekstil endüstrisi, dünyada birçok ülkede ekonomik açıdan en önemli sektörlerden biridir. Çeşitli boya ve kimyasalların kullanıldığı tekstil endüstrisinde su tüketiminin ve atık su üretiminin çok yüksek olduğu prosesler bulunmaktadır. Bu sebeple, tekstil endüstrisi atık sularının arıtılarak yeniden değerlendirilmesi önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisi atık sularının kompleks yapıda olması, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) içeriği ve biyolojik bozunabilirliğinin düşük olması nedeniyle (Bisschops ve Spanjers, 2003; GilPavas vd., 2017) kirletici giderim veriminin yüksek değerlere ulaşabilmesi için hibrit arıtım sistemleri kullanılmaktadır. Literatürde tekstil atık sularının arıtılmasıyla ilgili olarak yapılan çalışmalarda koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, membran, elektrokoagülasyon, ileri oksidasyon prosesleri ve biyolojik prosesler yaygın olarak kullanılmaktadır (Kavitha ve Namasivayam, 2008; Manenti vd., 2014).

Elektrokoagülasyon (EK), ortama bir elektrik akımı vererek, sulu bir ortamdaki süspansiyon edilmiş veya çözünmüş kirleticilerinin dengesizleştirme işlemidir (Ozyonar ve Karagozolu, 2012). EK prosesi koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarını içermekte olup, atık suyun içinde elektrot malzemelerinin çözülmesiyle metal hidroksit parçalarının oluşumuna dayanmaktadır (Eyvaz vd., 2006; Moussa vd., 2017). Elektrokoagülasyon, çeşitli kirletici, organik, boya ve ağır metallerin gideriminde kullanılabilen ve kimyasal malzeme gerektirmeyen çevre dostu bir yöntemdir (Emamjomeh ve Sivakumar, 2009; Khandegar ve Saroha, 2013; Naje vd., 2015).

Adsorpsiyon, atık suyun içindeki organik kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Liu vd., 2017; Patel ve Vashi, 2010). Kil, biyomalzemeler, aktif karbon, zeolitler ve bazı katı atıklar, atık suyun içindeki organik maddelerin uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanılabilir (Wang ve Peng, 2010).

İleri oksidasyon prosesleri güçlü oksitleyiciler (genellikle hidroksil radikalleri) açığa çıkarak organik bileşikler daha küçük moleküllere parçalamaktadır. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik maddeler ile reaksiyona girmekte ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluşturmaktadır (Vilar vd., 2011). Katalitik ıslak hava oksidasyonu, katalitik ıslak peroksit oksidasyonu, süperkritik su oksidasyonu, O₃/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), foto Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) ve ultrasonik oksidasyon en çok uygulanan ileri oksidasyon yöntemleri arasındadır. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan homojen metal katalizörlerin, arıtılan suda çözünmeleri, sınırlı pH aralıklarında etkili olmaları ve ışığın penetrasyonunu engelleyen süspansiyon yapıları oluşturmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle literatürdeki çalışmalarda yerlerini metallerin katalizör destek malzemesine tutturulması ile elde edilen heterojen katalizörlere bırakmışlardır (Foo ve Hameed, 2010).

İki boyutlu karbon allotropu grafen, tek atomik katmanlı petek ağdan oluşmakta ve temel bilimler ve ileri teknolojik uygulamalar için en dikkat çekici malzemelerden biri olarak gösterilmektedir. Grafenin benzersiz termal, optik, elektronik ve mekanik özellikleri, adsorpsiyon, heterojen kataliz, nanoelektronik, biyoalgılama ve hidrojen depolama dahil olmak üzere çeşitli uygulamalara entegre edilebilecek yenilikçi fonksiyonel malzemelerin tasarımı için önem taşımaktadır (Pastrana-Martínez vd., 2012). Grafen oksit (GO), hidroksil, karboksil ve epoksi gibi çeşitli fonksiyonel grupları içeren oksitlenmiş bir grafen formudur (Fan vd., 2015). Grafen oksit yüksek mekanik mukavemeti ve geniş yüzey alanı nedeniyle katalizör destek malzemesi olarak kullanıma elverişli malzemeler arasındadır.

Grafen üretiminde kullanılan klasik yöntemler arasında kimyasal buhar biriktirme, karbon kaynağı olarak yenilenemeyen fosil yakıtları kullandığı için sürdürülebilir değildir. Doğal veya sentetik grafiten grafen üretiminde de yenilenemeyen kaynaklar kullanılmakta ve üretim süreçleri çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle, sürdürülebilir grafen üretiminin geliştirilmesi

gerekmektedir. Son yıllarda, düşük maliyetle ve büyük ölçekte yüksek kaliteli grafen üretimine yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Grafen üretiminde yenilenebilir kaynakların kullanımını arttırmak için biyokütleden türetilen karbon bazlı malzemelere odaklanılmıştır. Grafen üretiminde düşük maliyetli ve kolay erişilebilir biyokütle kullanımı üretim maliyetini önemli ölçüde azaltmaktadır (Sawant vd., 2022; Zhou vd., 2022).

Esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin biyopolimerlerden oluşan biyokütle, az miktarda protein, basit karbonhidrat, inorganik bileşik ve su içermektedir. Zirai atıklardan oluşan biyokütle çoğunlukla mahsul sapları, yapraklar, kökler, meyve kabukları ve kuruyemiş olarak tüketilen çeşitli tohumların kabuklarıdır. Yenilenebilir bir karbon kaynağı olarak kabul edilen biyokütle yüksek karbon içeriği nedeniyle grafen yapısına dönüştürülmeye elverişlidir (Athanasίου vd., 2022). Literatürdeki çalışmalarda şeker kamışı (Xiao vd., 2017), fıstık kabukları (Luo vd., 2022), fesleğen tohumları (Sanei vd., 2023), *Lentinus edodes* (şitaki mantarı) tozu (Han vd., 2021) gibi çeşitli biyokütlelerden elde edilen grafen malzemeler adsorpsiyon ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinde adsorbent, katalizör veya katalizör destek malzemesi olarak etkili olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında mısır koçanından elde edilen grafen oksit benzeri malzeme (MK-GO) ile desteklenen $\text{BiFeO}_3/\text{MK-GO}$ ve $\text{BiNiO}_3/\text{MK-GO}$ kompozit katalizörler hazırlanmış ve ardışık atık su arıtım proseslerinde tekstil atık suyu arıtım performansları test edilmiştir. Arıtım prosesinde elektrokoagülasyon çıkış suyuna MK-GO adsorbent kullanılarak adsorpsiyon uygulanmıştır. Adsorpsiyon prosesinde pH ve adsorbent yüklemesinin toplam organik karbon giderimi üzerine etkisi incelenmiş ve en uygun işletme koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrasında fotokatalitik oksidasyonda $\text{BiFeO}_3/\text{MK-GO}$ ve $\text{BiNiO}_3/\text{MK-GO}$ katalizörlerin fotokatalitik performansları karşılaştırılmıştır. Tekstil atık su arıtımı ile ilgili literatür araştırmasına göre, ardışık atık su arıtım proseslerinde biyokütleden elde edilen grafen oksit benzeri malzemelerin kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu bağlamda, biyokütleden türetilen grafen oksit adsorbent ve katalizör destek malzemesi olarak tekstil atık su arıtımında kullanımı bu çalışmanın temel özgün değerini oluşturmaktadır.

Materyal ve Yöntem

Kimyasallar

Yerinde ön arıtılmış gerçek tekstil atık suyu, İzmir, Türkiye'deki bir tekstil fabrikasından sağlanmıştır. Ön arıtma aşamasında fabrikada fiziksel, biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleri uygulanmıştır. Yerinde ön arıtılmış atık suyun deşarj özellikleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Yerinde Ön İşlem Görmüş Gerçek Tekstil Atık Suyu Özellikleri

Atık Su Özellikleri	Değerler	
Toplam Organik Karbon (mg/L)	31,47	
pH	8,3	
İletkenlik (mS/cm)	7,42	
Çözünmüş O_2 (mg/L)	4,8	
Renk, m^{-1}	436 nm (sarı)	16,3
	525 nm (kırmızı)	13,3
	620 nm (mavi)	11,2

Grafen oksit adsorbent hazırlanışında grafit yerine ısı işlem görmüş mısır koçanı tozu, sülfürik asit (Merck, 95-97%) ve potasyum permanganat (Merck, 99,0-100,5%) ve hidroklorik asit (Merck, 37%) kullanılmıştır. Perovskit/grafen oksit katalizör sentezinde bizmut nitrat pentahidrat (%98), nikel nitrat heksahidrat (Merck, %99-102), demir nitrat nonahidrat (Merck, %99-102) ve sitrik asit mono hidrat (Merck, %99,5-100,5) kullanılmıştır.

Adsorbent ve Katalizör Hazırlanışı

Atıklardan grafen benzeri malzemelerin eldesi için kimyasal eksfoliasyon, termal kimyasal buhar biriktirme, sıvı fazlı eksfoliasyon, elektrokimyasal eksfoliasyon, katalitik karbonizasyon, tavlama ve piroliz olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Berktaş vd., 2020). Bu çalışmada mısır koçanından grafen oksit elde edilmesi için kimyasal eksfoliasyon ve modifiye Hummer yöntemi kullanılmıştır. Literatürden derlenerek (Akhavan vd., 2014; Ariyanti vd., 2021; Chailuecha vd., 2021) modifiye edilen prosedüre göre mısır koçanları öğütülmüş ve 300°C'de kül fırınında 2 saat süre ile ısıtılma işlemi görmüştür. 1 gram ısıtılma işlemi gören mısır koçanı üzerine 23 ml H₂SO₄ ve 3 g KMnO₄ ilave edilerek karışımın sıcaklığı buz banyosu yardımı ile 20°C'nin altında tutulmuştur. Sonrasında karışım 35°C'de 40 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışıma 46 mL su eklendikten sonra 20 dakika daha karışım sağlanmıştır. Son olarak 140 mL su ve 15 mL H₂O₂ (%35'lik) eklenerek karışım bir gün süre ile dinlenmeye bırakılmıştır. Bir gün sonrasında karışım süzülerek sırasıyla HCl (hacimce %5'lik) ve saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlanan grafen oksit 30 dakika boyunca 300°C'de ısıtılma işlemi görmüştür. MK-GO hazırlanış basamakları Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Mısır Koçanından Elde Edilen Grafen Oksit Adsorbent ve Katalizör Destek Malzemesi Hazırlanış Adımları

BiBO₃/MK-GO (B: Fe, Ni) hazırlanması için ilk olarak Bi(NO₃)₃.5H₂O ve Fe(NO₃)₃.9H₂O veya Ni(NO₃)₂.6H₂O etanol-su karışımında çözünerek metal nitratların molariteleri toplamının 1,5 katı miktarda sitrik asit monohidrat eklenmiştir. Elde edilen çözeltiye katalizörün kütlece %10'unu oluşturacak miktarda, biyokütleden elde edilen grafen oksit eklenmiş ve 30 dakika ultrasonikasyon uygulanmıştır. Karışım 80°C'de jel oluşumu gözleninceye kadar karıştırılmıştır. Elde edilen jel, 120°C'de 4 saat kurutulmuş ve son olarak kül fırınında 400°C'de 4 saat kalsinasyon yapılmıştır. Katalizör hazırlanışı için uygulanan yöntemin adımları Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Mısır Koçanından Elde Edilen Grafen Oksit Adsorbent ve Katalizör Destek Malzemesi Hazırlanış Adımları

Adsorbent ve Katalizör Karakterizasyonu

MK-GO adsorbent ve BiBO₃/MK-GO katalizörlerin yüzey morfolojisi Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde taramalı elektron

mikroskobu ile incelenmiştir. Hazırlanan adsorbent ve katalizörlerin FT-IR spektrumları Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde 4000-650 cm^{-1} aralığında kaydedilirken XRD analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Tümlşik Araştırma Merkezleri'nde gerçekleştirilmiş ve XRD desenleri $2\theta=5-80^\circ$ aralığında kaydedilmiştir.

Deney Sistemi ve Prosedürü

Yerinde ön işlem görmüş tekstil atık suyu sırasıyla elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve foto Fenton benzeri oksidasyonuna tabi tutulmuştur. Elektrokoagülasyon deney sistemi temel olarak 600 mL deney hacmine uygun 800 ml'lik beher, manyetik karıştırıcı, güç kaynağı, ve 50x50 mm alüminyum elektrotlardan oluşmaktadır. Elektrokoagülasyon, önceki bir çalışmada 220 rpm karıştırma hızı, 25 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve pH 5 olarak belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir (Bener vd., 2019). Adsorpsiyon deney sistemi bir orbital çalkalayıcı (Jeitech, SKF-2025) ve 250 ml'lik erlenlerden oluşmaktadır. Adsorbent olarak mısır koçanından elde edilen grafen oksit (MK-GO) kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 24 saatlik kesikli süreçler halinde gerçekleştirilmiştir. Adsorbent yüklemesinin ve atık su pH'sının toplam organik karbon giderimi üzerine etkileri incelenerek en uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar altında adsorpsiyon çıkış suyuna foto Fenton benzeri oksidasyonu uygulanmıştır. Foto Fenton benzeri oksidasyonu deney sistemi 250 mL beher, manyetik karıştırıcı, su banyosu ve 100 Watt halojen lambadan oluşmaktadır. 0,25 ve 0,5 g/L olmak üzere iki farklı katalizör yüklemesinde $\text{BiNiO}_3/\text{MK-GO}$ ve $\text{BiFeO}_3/\text{MK-GO}$ katalizörlerin fotokatalitik performansları karşılaştırılmıştır. Foto Fenton benzeri oksidasyonu deneyleri başlangıç H_2O_2 derişimi 2 mM'da sabit tutularak 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Analiz

Toplam organik karbon bir Shimadzu, TOC-L cihazı ile ölçülmüştür. Toplam organik karbon giderimi Denklem 1'e göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{TOK Giderimi} = \left[\frac{\text{TOK}_o - \text{TOK}_t}{\text{TOK}_o} \right] \times 100 \quad (1)$$

TOK_o = Başlangıç anında ölçülen TOK değeri, mg/L

TOK_t = t anında ölçülen TOK değeri, mg/L

İletkenlik, pH, sıcaklık ve çözünmüş oksijen ölçümü bir WTW Multi 340i multimetre ile gerçekleştirilmiştir.

Atık suyun renk değerleri sarı, kırmızı ve maviye karşılık gelen 436, 525, and 620 nm'deki absorbans değerlerinin UV-Görünür spektrofotometrede (Thermo Genesys 10S) ölçümüyle belirlenmiştir.

Adsorbentin sıfır yük noktası analizi 0,1 mol/L HCl veya 0,1 mol/L NaOH kullanarak 50 mL 0,01 mol/L NaCl çözeltilerinin pH değerlerinin 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10'a ayarlanması ile gerçekleştirilmiştir. pH ayarlaması yapılan her bir tuz çözeltisine 0,15 gram grafen oksit eklendikten sonra süspansiyonlar 3 saat bekletilmiş ve son pH değerleri sabit kalıncaya dek belirli aralıklar ile pH ölçümü yapılmıştır (Rivera-Utrilla vd., 2001).

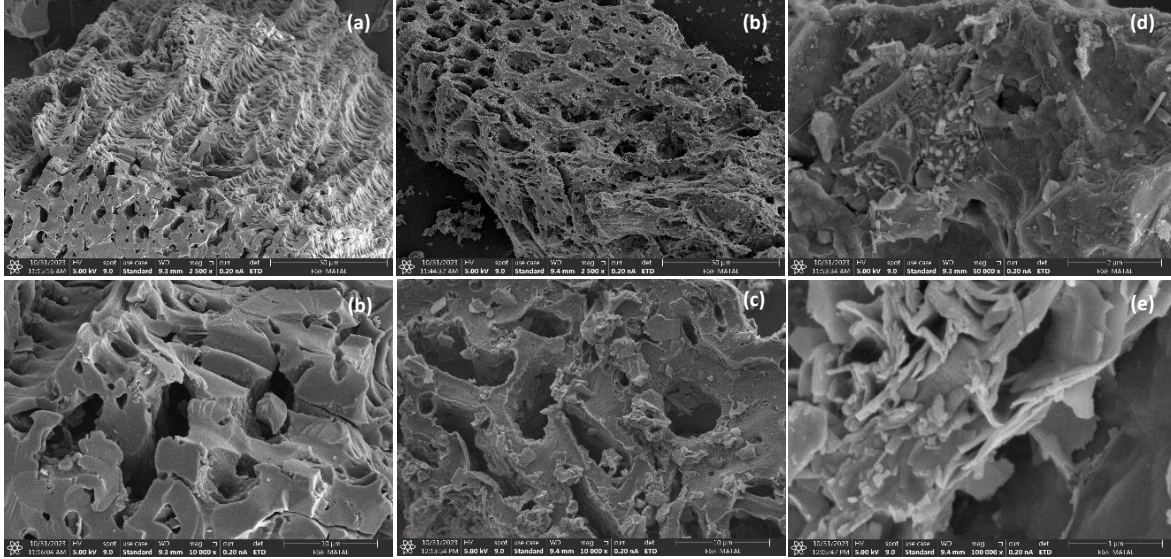
Bulgular ve Tartışma

Katalizör Karakterizasyonu

Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

MK-GO adsorbent ve katalizör destek malzemesinin ve $\text{BiBO}_3/\text{MK-GO}$ (B: Fe, Ni) fotokatalizörlerin 2500 ve 100000 kat büyütme arasında çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3'te sunulmuştur. Şekil 3'te yer alan mikrograflara göre, mısır koçanından elde edilen katalizör destek

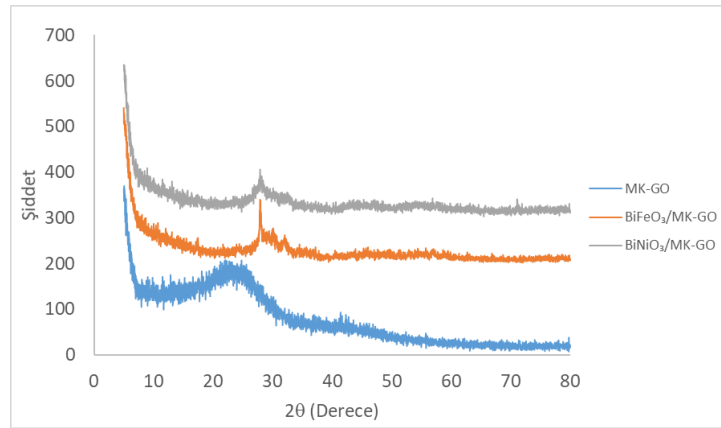
malzemesinin grafen oksit yapısındaki benzer şekilde bir dizi entegre ve kümelenmiş tabakadan oluştuğu görülmektedir. Literatürde de biyokütleden elde edilen grafen oksit benzeri maddelerin tabakalar arası bağlarla birbiri üzerine rastgele istiflenmiş buruşuk ve katlanmış tabakaların gözlemlendiği rapor edilmiştir (Huang vd., 2019). BiFeO₃/MK-GO ve BiNiO₃/MK-GO mikrografları incelendiğinde eliptik ve granüler perovskit nano taneçiklerinin grafen oksit benzeri malzeme yüzeyindeki tabakalar arasına karbon yapıya zarar vermeden yerleştiği görülmektedir.



Şekil 3. MK-GO (a,b), BiFeO₃/MK-GO (c,d) ve BiNiO₃/MK-GO (e,f) Malzemelerin Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

XRD Analizi

MK-GO, BiFeO₃/MK-GO ve BiNiO₃/MK-GO için XRD analizi $2\theta = 5-80^\circ$ açı aralığında gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir.

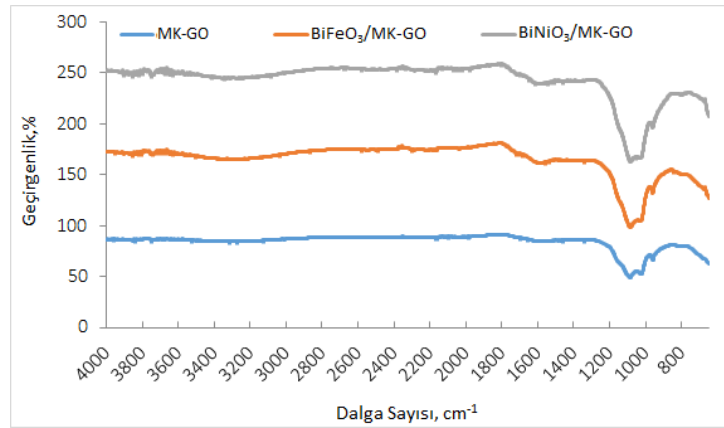


Şekil 4. MK-GO, BiFeO₃/MK-GO ve BiNiO₃/MK-GO Malzemelerin XRD Desenleri

Kırınım desenlerinde $2\theta=26^\circ$ civarında gözlenen geniş belirgin pik grafen oksit malzemelerde karakteristik olarak görülen altıgen fazlı grafitin (002) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Rajaura vd., 2016). $2\theta=32^\circ$, 57° ve 71° civarında gözlemlenen zayıf pikler kompozit malzemelerdeki eşkenar dörtgen perovskit yapısını belirtmektedir (Moitra vd., 2017).

FT-IR analizi

Tabakalı çift hidroksit katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 5'te gösterilmektedir. FT-IR analiz sonuçlarına göre 1620 cm^{-1} 'deki bant, numunelerin grafen oksit malzemelerin karbon iskeletindeki C=C titreşimine karşılık gelmektedir (Preetha vd., 2022; Shalini Reghunath vd., 2022). 1020 cm^{-1} 'deki bant alkoksi gruplarının C-O-C gerilmesini ifade etmektedir (Surekha vd., 2020). Spektrumlarda 1700 ve 1080 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar karboksil (C=O) ve primer alkol (C-O) gruplarına karşılık gelmektedir (Bukhari vd., 2023). 950 cm^{-1} 'deki bant grafen oksit yapısındaki epoksi gruplarından kaynaklanan (C-C) gruplarını ifade etmektedir (Wang vd., 2017).

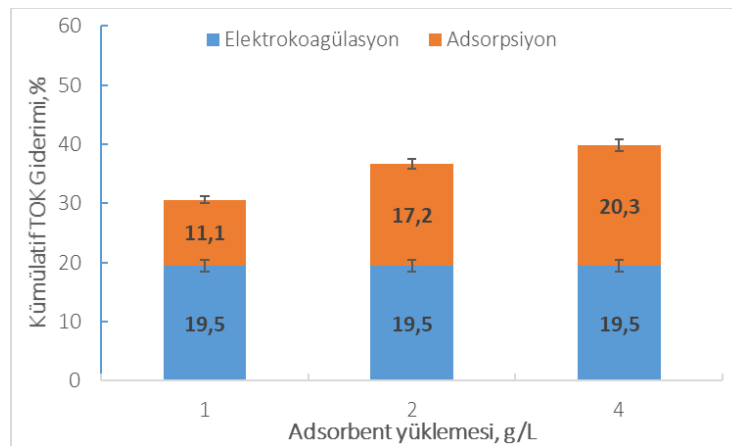


Şekil 5. MK-GO, BiFeO₃/MK-GO ve BiNiO₃/MK-GO Malzemelerin FT-IR Spektrumları

Elektrokoagülasyon Çıkış Suyuna Adsorpsiyon Uygulanması

Adsorbent Yüklemesi Etkisi

Elektrokoagülasyon prosesinde 220 rpm karıştırma hızı, 25 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve pH 5 koşulları altında 2 saat sonunda %19,5 TOK giderimi elde edilmiştir (Bener vd., 2019). Elektrokoagülasyon çıkış suyuna 1, 2 ve 4 g/L olmak üzere farklı MK-GO adsorbent yüklemelerinde adsorpsiyon uygulanmış ve 24 saat sonunda elde edilen TOK giderim verimleri Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Hibrit Arıtım Sisteminin Adsorpsiyon Adımında Adsorbent Yüklemesinin TOK Giderimi Üzerine Etkisi

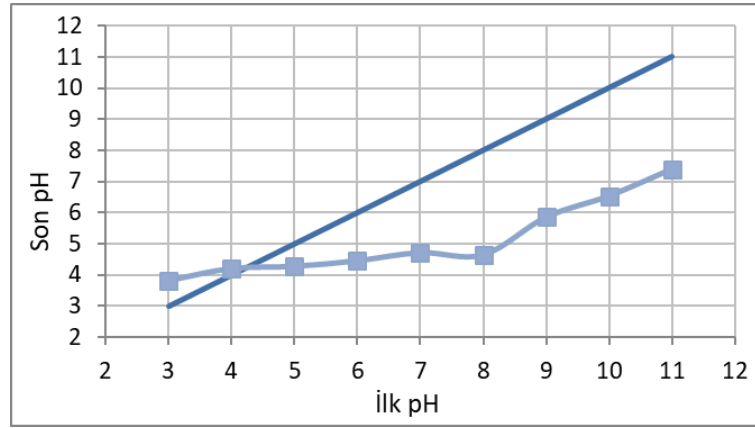
Adsorpsiyon Koşulları: pH=8, T=25 °C

Adsorbent miktarı atık su arıtım verimini ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli faktörler arasındadır. Adsorbent miktarının artırılması, atık sudaki kirleticilerin adsorpsiyonu için daha geniş bir yüzey sağlanması ve yüzeydeki aktif kısımların sayısının artması nedeniyle kirletici giderimi

yüzdesini yükseltmektedir (Kutluay, 2019; Li vd., 2014). Adsorbent yüklemesi 1 g/L den 4 g/L'ye çıktığında adsorpsiyon prosesinde elde edilen TOK giderimi %11,1'den %20,3'e yükselmiştir. Literatürde de grafen oksit adsorbent dozunun artırılması ile daha yüksek giderim değerleri elde edildiği rapor edilmiştir (Sarwar vd., 2021). Ancak, adsorbent dozundaki fazla artış, aktif kısımların doymuş olması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesini etkilemeyebilir veya adsorbentün birim ağırlığı üzerine adsorbe edilen kirletici miktarı azalmasına ve adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır (Guo vd., 2016). Adsorbent yüklemesi 2 g/L'den 4 g/L'ye çıktığında TOK giderimindeki artışa rağmen adsorpsiyon kapasitesi 2,7 mg/g'den 1,59 mg/g'ye düşmüştür. Adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş göz önünde bulundurularak en uygun adsorbent yüklemesi 2 g/L olarak belirlenmiştir.

Atık Su pH Değerinin Etkisi

Adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri atık suyun pH'sıdır. Atık sudaki kirleticilerin iyonlaşma derecesini etkilemesi ve adsorbentün yüzey özelliklerinin değişmesi nedeniyle atık su pH'sı adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Adsorbent yüzeyinin hangi pH değerlerinde artı veya eksi yüklendiğinin belirlenmesi için öncelikle mısır koçanından türetilen grafen oksitin sıfır yük noktası analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir.

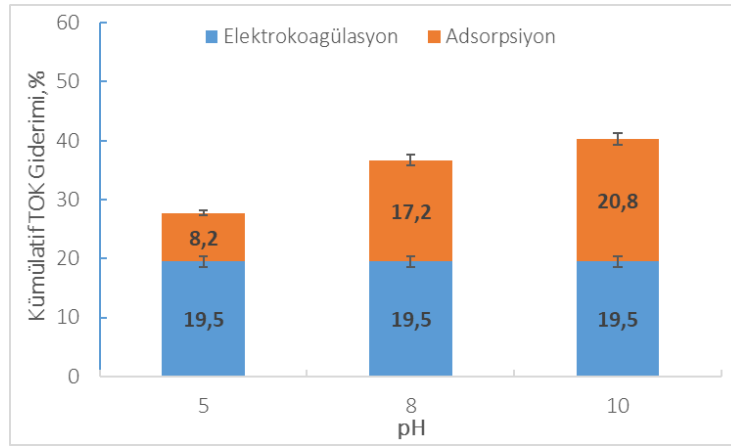


Şekil 7. MK-GO Adsorbent Sıfır Yük Noktası Analiz Sonuçları

Mısır koçanından türetilen grafen oksitin sıfır yük 4,2 olarak bulunmuştur. Literatürde grafen oksitin sıfır yük noktası için benzer değerler rapor edilmiştir. G. Zhao, Li, vd. (2011) ve G. Zhao, Ren, vd. (2011) gerçekleştirdikleri çalışmalarda grafen oksitin sıfır yük noktasını (G. Zhao, Li, vd., 2011; G. Zhao, Ren, vd., 2011) 3,9 ve 3,8 olarak hesaplamışlardır. De Assis vd. (2020) ticari grafen nanotabakalı için sıfır yük noktasını 3,78 olarak bulmuşlardır (de Assis vd., 2020). Adsorbent yüzeyi pH sıfır yük noktasının altında iken pozitif, sıfır yük noktasının üzerindeyken negatif yüklenmektedir (Shi vd., 2022; Sitko vd., 2013). Bu nedenle, pH > 4,2 iken MK-GO'nun yüzey yükü negatiftir ve elektrostatik kuvvetler nedeniyle grafen oksit tabakaları ve pozitif yüklü kirleticiler arasındaki etkileşim güçlenmektedir.

Elektrokoagülasyon çıkış suyunun pH'sı 5, 8 ve 10 olmak üzere farklı değerlere ayarlanarak MK-GO adsorbent varlığında belirlenen adsorpsiyon yüklemesinde hesaplanan TOK giderim verimleri Şekil 8'de gösterilmiştir.

Atık su pH'sı arttıkça grafen oksit yüzeyindeki negatif yüklenme artmakta ve grafen oksit yüzeyindeki oksijen içeren anyonik fonksiyonel grupların deprotonasyonuna neden olmaktadır. Süspansiyon formdaki yüksek oranda negatif yüklü grafen oksit tabakaları, elektrostatik itme kuvvetleri ile homojen bir şekilde dağılmakta ve atık sudaki katyonik moleküller ile negatif yüklü tabakalar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle adsorpsiyon verimi artmaktadır (Peng vd., 2016).



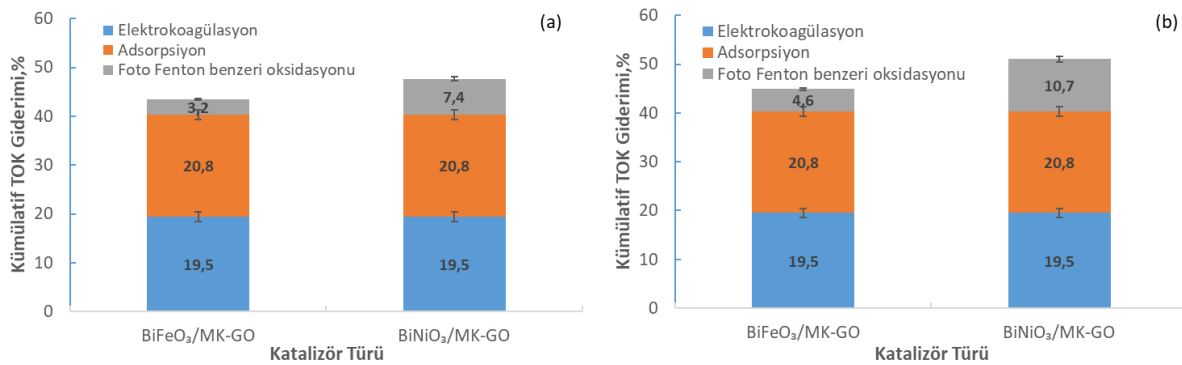
Şekil 8. Hibrit Arıtım Sisteminin Adsorpsiyon Adımında Atık Su pH Değerinin TOK Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon Koşulları: Adsorbent Yükleme = 2 g/l, T=25 °C

Atık su pH değeri 5'ten 10'a çıkarıldığında adsorpsiyon kapasiteleri ve TOK giderim değerleri artmıştır. 2 g/L adsorbent yüklemesinde adsorpsiyon kapasiteleri pH 5, 8 ve 10'da 1,29, 2,7 ve 2,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek TOK giderim verimi pH 10'da elde edilmiştir. Ancak pH 8 ve 10'da elde edilen yakın adsorpsiyon kapasiteleri ve pH ayarlamada kullanılan kimyasalın ekonomik ve çevre üzerine etkileri göz önünde bulundurulduğunda pH 8 de çalışma koşulu olarak değerlendirilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde %19,5 TOK giderimi elde edildikten sonra optimum adsorbent yüklemesinde pH 8 ve 10'da sırasıyla %17,2 ve %20,8 TOK giderimi daha sağlanarak %36,7 ve %40,3 kümülatif TOK giderimine ulaşılmıştır.

Adsorpsiyon Çıkış Suyuna Foto Fenton Benzeri Oksidasyonu Uygulanması

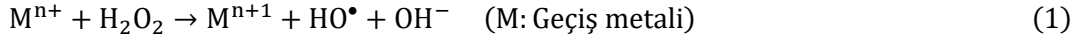
Belirlenen en uygun adsorbent yüklemesi ve atıksu pH değerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çıkış suyu foto Fenton benzeri oksidasyonu uygulanmıştır. BiFeO₃/MK-GO ve BiNiO₃/MK-GO katalizörlerinin görünür bölge ışık altında foto Fenton benzeri oksidasyonu performansları, iki farklı katalizör yüklemesinde test edilmiştir. Hibrit arıtım sisteminin üçüncü adımında yer alan ileri oksidasyon prosesinde 0,25 g/L ve 0,50 g/L katalizör kullanılarak elde edilen TOK giderim sonuçları Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Hibrit Arıtım Sisteminin Foto Fenton Benzeri Oksidasyonu Adımında 0,25 g/L (a) ve 0,5 g/L (b) Katalizör Kullanılarak Elde Edilen TOK Giderimi

Adsorpsiyon koşulları: Adsorbent yüklemesi = 2 g/L, pH=10, T=25 °C, Foto Fenton benzeri oksidasyonu koşulları: [H₂O₂]_o=2 mM, T=25 °C

Foto Fenton benzeri oksidasyonunda geçiş metali içeren katalizör ve H₂O₂ etkileşimi ile hidroksil radikalleri açığa çıkmakta (Denklemler 2) (Lee vd., 2001) ve atık su içindeki organik maddeler bozunmaktadır:



Elektrokoagülasyon ve adsorpsiyon çıkış suyuna 0,25 g/L katalizör ile uygulanan foto Fenton benzeri oksidasyonu sonucunda BiFeO₃/MK-GO ve BiNiO₃/MK-GO varlığında kümülatif TOK giderimi değerleri sırasıyla %43,5 ve %47,7'ye ulaşmıştır. Katalizör yüklemesi 0,25'ten 0,5 g/L'ye yükseltildiğinde, hem BiFeO₃/MK-GO hem de BiNiO₃/MK-GO kullanımında TOK giderim verimleri artmıştır. Katalizör dozajındaki artış belirli bir dereceye kadar katalitik aktiviteyi arttırsa da yükselen maliyet ve çevre etkileri pratik uygulamaları kısıtlamaktadır (Z. Zhao vd., 2022). Ayrıca fazla miktarda katalizör kullanımı reaksiyon sıvısının ışık geçirgenliğini azaltarak fotokatalitik verimi düşürmektedir. Bu nedenle, 0,5 g/L'nin üzerinde katalizör yüklemesi ile deneme yapılmamıştır. Her iki katalizör yüklemesinde de (0,25 ve 0,5 g/L) nikel içeren katalizör, demir içeren katalizöre göre daha yüksek TOK giderim performansı sergilemiştir. Elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve foto Fenton benzeri oksidasyonun ardışık uygulanması sonucu en yüksek kümülatif TOK giderim performansı 0,5 g/L BiNiO₃/MK-GO yüklemesinde %51 olarak hesaplanmıştır.

TOK gideriminin yanı sıra, optimum elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve foto Fenton benzeri oksidasyonu koşullarında işletilen hibrit arıtma sistemi çıkış suyunun renk, pH, iletkenlik ve çözünmüş oksijen ihtiyacı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve arıtım sonucu su kalitesindeki değişim Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Hibrit sistem ile arıtılan tekstil atık suyu özellikleri

Atık Su Özellikleri	Değerler	
Toplam organik karbon (mg/L)	15,42	
pH	8	
İletkenlik (mS/cm)	8,95	
Çözünmüş O ₂ (mg/L)	4,63	
Renk, m ⁻¹	436 nm (sarı)	0,9
	525 nm (kırmızı)	0,4
	620 nm (mavi)	0,1

Atık sular arıtım sonrasında sağladıkları su kalitesi kriterlerine göre tarımsal sulama, balıkçılık ve kabuklu deniz ürünleri üretimi ve endüstriyel prosesler gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir. Kıta içi Yerüstü Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri'ne göre birinci sınıf sular için belirtilen pH (6,5-8,5) ve renk (436 nm ≤ 1,5 m⁻¹, 525 nm ≤ 1,2 m⁻¹, 620 nm ≤ 0,8 m⁻¹) limitleri ve üçüncü sınıf sular için belirtilen çözünmüş oksijen (3 mg O₂/L) limitleri hibrit arıtım yönteminin uygulanması ile sağlanmıştır. Ancak, iletkenlik (veya tuzluluk) parametresine göre ilk üç kalite sınıfının kriteri sağlanamamıştır. Tuzluluk giderimi için ultrafiltrasyon veya ters ozmoz gibi bir arıtım basamağının hibrit arıtım sistemine eklenmesi önerilmektedir. Elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve foto Fenton benzeri oksidasyonu ile arıtılan tekstil atık suları, tuzluluk kriterinin sağlanacağı bir arıtım basamağının eklenmesi durumunda proses suyu ve soğutma suyu olarak kullanım için yüksek potansiyel taşımaktadır.

Sonuç ve Öneriler

Yerinde ön işlem görmüş gerçek tekstil atık suyunun arıtımı için elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve foto Fenton benzeri oksidasyonu yöntemleri ardışık olarak uygulanmıştır. Mısır koçanından elde edilen grafen oksit, adsorbent ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. 25 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 5 ve 220 rpm çalkalama hızında işletilen elektrokoagülasyon prosesinde %19,5 TOK giderimi elde edilmiştir. Mısır koçanından elde edilen grafen oksit varlığında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde en uygun pH ve adsorbent yüklemesinde %20,8 TOK giderimi elde edilmiştir.

Görünür bölge ışık altında gerçekleştirilen foto Fenton benzeri oksidasyonunda BiFeO₃/MK-GO ve BiNiO₃/MK-GO katalizörlerin performansları karşılaştırılmış ve üçüncü adımın sonunda kümülatif TOK giderimi BiNiO₃/MK-GO varlığında %51'e ulaşmıştır. Adsorbent ve katalizör destek malzemesinin zirai atıklardan elde edilmesi sürdürülebilir atık su arıtım sistemlerinin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. Çalışmada elde edilen sonuçlar, perovskit/grafen oksit malzemelerinin çevre dostu hibrit arıtım teknolojilerinde tekstil atık sularının arıtılması için umut verici alternatifler olduğunu göstermiştir.

Destek ve Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 315M537-ERANETMED –SETPROPER Project). Atık su sağlanması konusunda yardımcı olan SUN Tekstil firmasına teşekkürlerimizi sunuyoruz.

Yazar Katkısı

Tüm yazarlar laboratuvar çalışmalarında, verilerin toplanması ve analiz edilmesinde yer aldı. Yazarlar makaleyi birlikte yazdı, okudu ve onayladı.

Etik

Bu makalenin yayınlanmasıyla ilgili herhangi bir etik sorun bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını belirtmektedir.

ORCID

Burcu Palas  <https://orcid.org/0000-0002-2815-0057>

Gülin Ersöz  <https://orcid.org/0000-0002-5875-5946>

Süheyda Atalay  <https://orcid.org/0000-0002-1703-1044>

Kaynaklar

- Akhavan, O., Bijanzad, K. ve Mirsepah, A. (2014). Synthesis of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes. *RSC Advances*, 4(39), 20441–20448. <https://doi.org/10.1039/c4ra01550a>
- Ariyanti, D., Lesdantina, D., Budiyo ve Satriadi, H. (2021). Synthesis and characterization of graphene-like material derived from sugarcane bagasse. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1053(1), 012013. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1053/1/012013>
- Athanasios, M., Yannopoulos, S. N. ve Ioannides, T. (2022). Biomass-derived graphene-like materials as active electrodes for supercapacitor applications: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137191. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137191>
- Bener, S., Bulca, Ö., Palas, B., Tekin, G., Atalay, S. ve Ersöz, G. (2019). Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*, 129, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.010>
- Berktaş, I., Hezarkhani, M., Haghghi Poudeh, L. ve Saner Okan, B. (2020). Recent developments in the synthesis of graphene and graphene-like structures from waste sources by recycling and upcycling technologies: a review. *Graphene Technology*, 5(3–4), 59–73. <https://doi.org/10.1007/s41127-020-00033-1>
- Bisschops, I. ve Spanjers, H. (2003). Literature review on textile wastewater characterisation. *Environmental Technology*, 24(11), 1399–1411. <https://doi.org/10.1080/09593330309385684>

- Bukhari, A., Ijaz, I., Zain, H., Mehmood, U., Mudassir Iqbal, M., Gilani, E. ve Nazir, A. (2023). Introduction of CdO nanoparticles into graphene and graphene oxide nanosheets for increasing adsorption capacity of Cr from wastewater collected from petroleum refinery. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2), 104445. <https://doi.org/10.1016/j.arabic.2022.104445>
- Chailuecha, C., Klinbumrung, A., Chaopanich, P. ve Sirirak, R. (2021). Graphene-like porous carbon nanostructure from corn husk: Synthesis and characterization. *Materials Today: Proceedings*, 47, 3525–3528. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.512>
- de Assis, L. K., Damasceno, B. S., Carvalho, M. N., Oliveira, E. H. C. ve Ghislandi, M. G. (2020). Adsorption capacity comparison between graphene oxide and graphene nanoplatelets for the removal of coloured textile dyes from wastewater. *Environmental Technology*, 41(18), 2360–2371. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1567603>
- Emamjomeh, M. M. ve Sivakumar, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, 90(5), 1663–1679. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>
- Eyvaz, M., Bayramoğlu, M. ve Kobya, M. (2006). Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: Teknik ve ekonomik değerlendirme. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 16(1–3), 55–65. <https://dergipark.org.tr/en/pub/skatmk/issue/65265/1004375>
- Fan, X., Zhang, G. ve Zhang, F. (2015). Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(10), 3023–3035. <https://doi.org/10.1039/C5CS00094G>
- Foo, K. Y. ve Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I. ve Gómez-García, M. Á. (2017). Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 191, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015>
- Guo, X., Qu, L., Tian, M., Zhu, S., Zhang, X., Tang, X. ve Sun, K. (2016). Chitosan/Graphene Oxide Composite as an Effective Adsorbent for Reactive Red Dye Removal. *Water Environment Research*, 88(7), 579–588. <https://doi.org/10.2175/106143016X14609975746325>
- Han, L., Zhang, P., Li, L., Lu, S., Su, B., An, X. ve Lei, Z. (2021). Nitrogen-containing carbon nano-ions-like and graphene-like materials derived from biomass and the adsorption and visible photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 543, 148752. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148752>
- Huang, B., Xia, M., Qiu, J. ve Xie, Z. (2019). Biomass Derived Graphene-Like Carbons for Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. *ChemNanoMat*, 5(5), 682–689. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900009>
- Kavitha, D. ve Namasivayam, C. (2008). Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 453–461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.011>
- Khandegar, V. ve Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—A review. *Journal of Environmental Management*, 128, 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>
- Kutluay, S. (2019). Benzen uçucu organik bileşiğinin badem kabuğundan üretilen char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu: Kinetik, denge ve termodinamik. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(4), 1432–1445. <https://doi.org/10.17798/bitlisfen.543583>

- Lee, Y. N., Lago, R. M., Fierro, J. L. G. ve González, J. (2001). Hydrogen peroxide decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites. *Applied Catalysis A: General*, 215(1–2), 245–256. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00536-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00536-1)
- Li, Y., Sun, J., Du, Q., Zhang, L., Yang, X., Wu, S., Xia, Y., Wang, Z., Xia, L. ve Cao, A. (2014). Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning. *Carbohydrate Polymers*, 102, 755–761. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.094>
- Liu, X., Sun, J., Duan, S., Wang, Y., Hayat, T., Alsaedi, A., Wang, C. ve Li, J. (2017). A Valuable Biochar from Poplar Catkins with High Adsorption Capacity for Both Organic Pollutants and Inorganic Heavy Metal Ions. *Scientific Reports*, 7(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09446-0>
- Luo, H., Yu, S., Zhong, M., Han, Y., Su, B. ve Lei, Z. (2022). Waste biomass-assisted synthesis of TiO_2 and N/O-contained graphene-like biochar composites for enhanced adsorptive and photocatalytic performances. *Journal of Alloys and Compounds*, 899, 163287. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163287>
- Manenti, D. R., Módenes, A. N., Soares, P. A., Espinoza-Quiñones, F. R., Boaventura, R. A. R., Bergamasco, R. ve Vilar, V. J. P. (2014). Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 252, 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.096>
- Moitra, D., Dhole, S., Ghosh, B. K., Chandel, M., Jani, R. K., Patra, M. K., Vadera, S. R. ve Ghosh, N. N. (2017). Synthesis and Microwave Absorption Properties of BiFeO_3 Nanowire-RGO Nanocomposite and First-Principles Calculations for Insight of Electromagnetic Properties and Electronic Structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(39), 21290–21304. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02836>
- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M. ve Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Naje, A. S., Chelliapan, S., Zakaria, Z. ve Abbas, S. A. (2015). Treatment performance of textile wastewater using electrocoagulation (EC) process under combined electrical connection of electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(7), 5924–5941. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100705924.pdf>
- Ozyonar, F. ve Karagozoglu, B. (2012). Systematic assessment of electrocoagulation for the treatment of marble processing wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 9(4), 637–646. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0093-z>
- Pastrana-Martínez, L. M., Morales-Torres, S., Likodimos, V., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Falaras, P. ve Silva, A. M. T. (2012). Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide– TiO_2 composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 241–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.045>
- Patel, H. ve Vashi, R. T. (2010). Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation. *Journal of Chemistry*, 7(4), 1468–1476. <https://doi.org/10.1155/2010/987620>
- Peng, W., Li, H., Liu, Y. ve Song, S. (2016). Adsorption of methylene blue on graphene oxide prepared from amorphous graphite: Effects of pH and foreign ions. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.074>
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J. ve Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(4), 219–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>

- Preetha, R., Govinda raj, M., Vijayakumar, E., Narendran, M. G., Varathan, E., Neppolian, B., Jeyapaul, U. ve John Bosco, A. (2022). Promoting photocatalytic interaction of boron doped reduced graphene oxide supported BiFeO₃ nanocomposite for visible-light-induced organic pollutant degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, 904, 164038. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164038>
- Rajaura, R. S., Srivastava, S., Sharma, V., Sharma, P. K., Lal, C., Singh, M., Palsania, H. S. ve Vijay, Y. K. (2016). Role of interlayer spacing and functional group on the hydrogen storage properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(22), 9454–9461. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.115>
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A. ve Moreno-Castilla, C. (2001). Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76(12), 1209–1215. <https://doi.org/10.1002/jctb.506>
- Sanei, A., Dashtian, K., Yousefi Seyf, J., Seidi, F. ve Kolvari, E. (2023). Biomass derived reduced-graphene-oxide supported α -Fe₂O₃/ZnO S-scheme heterostructure: Robust photocatalytic wastewater remediation. *Journal of Environmental Management*, 332, 117377. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117377>
- Sarwar, Z., Tichonovas, M., Krugly, E., Masione, G., Abromaitis, V. ve Martuzevicius, D. (2021). Graphene oxide loaded fibrous matrixes of polyether block amide (PEBA) elastomer as an adsorbent for removal of cationic dye from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 298, 113466. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113466>
- Sawant, S. A., Patil, A. V., Waikar, M. R., Rasal, A. S., Dhas, S. D., Moholkar, A. V., Vhatkar, R. S. ve Sonkawade, R. G. (2022). Advances in chemical and biomass-derived graphene/graphene-like nanomaterials for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 51, 104445. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104445>
- Shalini Reghunath, B., Rajasekaran, S., Devi K R, S., Saravanakumar, B., William, J. J., Pinheiro, D., Govindarajan, D. ve Kheawhom, S. (2022). Fabrication of bismuth ferrite/graphitic carbon nitride/N-doped graphene quantum dots composite for high performance supercapacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 171, 110985. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110985>
- Shi, Y., Song, G., Li, A., Wang, J., Wang, H., Sun, Y. ve Ding, G. (2022). Graphene oxide-chitosan composite aerogel for adsorption of methyl orange and methylene blue: Effect of pH in single and binary systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128595. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128595>
- Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B. ve Wrzalik, R. (2013). Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Transactions*, 42(16), 5682. <https://doi.org/10.1039/c3dt33097d>
- Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N. ve Padma Suvarna, R. (2020). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1495(1), 012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>
- Vilar, V. J. P., Pinho, L. X., Pintor, A. M. A. ve Boaventura, R. A. R. (2011). Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, 85(9), 1927–1934. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.04.033>
- Wang, J., Salihi, E. C. ve Šiller, L. (2017). Green reduction of graphene oxide using alanine. *Materials Science and Engineering: C*, 72, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.017>

- Wang, S. ve Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
- Xiao, J., Xie, Y. ve Cao, H. (2015). Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 121, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.072>
- Xiao, X., Chen, B., Zhu, L. ve Schnoor, J. L. (2017). Sugar Cane-Converted Graphene-like Material for the Superhigh Adsorption of Organic Pollutants from Water via Coassembly Mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 51(21), 12644–12652. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03639>
- Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. ve Wang, X. (2011). Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management. *Environmental Science & Technology*, 45(24), 10454–10462. <https://doi.org/10.1021/es203439v>
- Zhao, G., Ren, X., Gao, X., Tan, X., Li, J., Chen, C., Huang, Y. ve Wang, X. (2011). Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalton Transactions*, 40(41), 10945. <https://doi.org/10.1039/c1dt11005e>
- Zhao, Z., Zhou, W., Lin, D., Zhu, L., Xing, B. ve Liu, Z. (2022). Construction of dual active sites on diatomic metal (FeCo–N/C-x) catalysts for enhanced Fenton-like catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 309, 121256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121256>
- Zhou, Y., He, J., Chen, R. ve Li, X. (2022). Recent advances in biomass-derived graphene and carbon nanotubes. *Materials Today Sustainability*, 18, 100138. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100138>