



**ATIKSULARDAN ORGANİK KİRLETİCİLERİN
FOTOKATALİTİK GİDERİMİ İÇİN CuO/rGO
KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Esra ASLAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ

2023

(Her Hakkı Saklıdır)

T.C.
BAYBURT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**ATIKSULARDAN ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ
İÇİN CuO/rGO KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

(Synthesis and Characterization of CuO/rGO Composite Nanoparticles For Photocatalytic
Removal of Organic Pollutants From Wastewater)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra ASLAN

Doç.Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ

Bayburt
Haziran, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ danışmanlığında, 202223007 numaralı Esra ASLAN tarafından hazırlanan “**ATIKSULARDAN ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ İÇİN CuO/rGO KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı bu çalışma, 14.06.2023 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından KİMYA Ana Bilim Dalı, Kimya Programında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Şahşet IRDEMEZ

İmza:.....

Üye : Doç. Dr. İbrahim Hakkı Karakaş

İmza:.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL

İmza:.....

Bu tezin Bayburt Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

...../...../.....

Doç. Dr. Murat KUL
Enstitü Müdürü

ETİK VE BİLDİRİM SAYFASI

Bayburt Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ danışmanlığında hazırlamış olduğum **Atıksulardan Organik Kirleticilerin Fotokatalitik Giderimi için CuO/rGO Kompozit Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

14.07.2023

Esra ASLAN

TEŞEKKÜR SAYFASI

Gerek Lisans gerekse de Yüksek Lisans Eğitimim süresince beni bilimsel çalışmaya özendiren ve bu konuda rehberlik eden ve yüksek lisans çalışmalarım süresince de hem sunduğu laboratuvar imkânları hem de bilimsel katkılarından dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim Hakkı KARAKAŞ 'a

Fotokataliz deney düzeneklerini temin eden ve bu deneylerin planlanmasında ve sonuçların değerlendirilmesinde değerli görüş ve yorumları ile çalışmamıza önemli katkılar sağlayan Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ'a

Laboratuvar çalışmalarında, birlikte çalıştığım ekip arkadaşım Sayın Elif KILIÇ' a ve özellikle sabır, emek ve özveri ile her konuda destek olan ekip arkadaşım Sayın Emrah BAYRAMOĞLU'na

İndirgenmiş grafen oksit sentezi için bilgi ve deneyimini bizimle paylaşmak suretiyle indirgenmiş grafen oksit üretimini kolay ve hızlı bir şekilde gerçekleştirmemizi sağlayan Çankırı Karatekin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Dr. Öğr. Üyesi Haluk KORUCU'ya

Deneysel çalışmalarımıza 2021/69003-04 nolu proje ile destekleyerek çalışmamızın finansmanını sağlayan Bayburt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğüne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tüm hayatım boyunca her konuda maddi manevi desteğini esirgemeyip her zaman bana güvenip arkamda duran annem Elif ASLAN'a yürekten teşekkür ederim.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIKSULARDAN ORGANİK KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ İÇİN CuO/rGO KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Esra ASLAN

Haziran 2023, 68 Sayfa

Nanomalzemelere olan ilgi, bu malzemelerin sahip oldukları sıradışı özelliklerden dolayı her geçen gün sürekli artarak devam etmektedir. Günümüzde nanomalzemelerin, günlük yaşamımızda daha fazla görünür olabilmeleri ancak daha fazla miktarlarda ve daha düşük maliyetle üretilibilmeleri ile mümkün olabilecektir. Bunun için çevre dostu, düşük maliyetli, hızlı ve yüksek verimli yeni proseslerin geliştirilmesine hala ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, önemli bir yarı iletken olan CuO nanopartiküllerin ve CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin ticari ölçekte üretilibilmelerine imkân sağlayabilecek bir metod geliştirilmesi ve bu yöntemle üretilen nanopartiküllerin atıksularda bulunan organik kirleticilerin gideriminde fotokatalizör olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, birinci aşamada, düşük maliyetli, kolay uygulanabilir ve çevre dostu bir yöntem olan mikrodalga destekli yakma tekniği ile CuO nanopartiküllerin sentezlenebilirliği çalışılmıştır. Daha sonra, mikrodalga sentez tekniği ile üretilen CuO nanopartiküller ve modifiye hummers yöntemi ile üretilen indirgenmiş grafen oksit birleştirilerek CuO@rGO kompozit nanopartiküller elde edilmiştir. Sentez çalışmalarından elde edilen veriler, CuO nanopartiküller ve CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin başarılı bir şekilde sentezlenebildiğini göstermiştir. Bu çalışmalarda, yaklaşık 10-20 nm boyut aralığında bir boyut dağılımına sahip olan nanomalzemeler elde edilmiştir. Daha sonra bu malzemeler atıksulardan Tartrazin olarak bilinen ve gıda endüstrisinde yoğun bir şekilde kullanılan bir boyarmaddenin fotokatalitik oksidasyonla gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bu denemelerde başlangıç kirletici konsantrasyonu 50 mg/L olarak uygulanmıştır. Fotokataliz denemelerinde, gerekli ışımayı sağlamak için $4400\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğuna sahip bir daldırma tip lamba kullanılmıştır. Çözeltinin kendi doğal pH değerinde yapılan denemelerde, hemen hemen sentezlenen tüm katalizörlerle yapılan denemelerde ortamdaki kirletici maddenin tamamen giderilebildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılan kinetik incelemede incelenen tüm süreçlerin yalancı 1. derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CuO nanopartiküller, yakma tekniği, mikrodalga, giderim, tartrazin.

ABSTRACT

MASTER THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION of CuO/rGO COMPOSITE NANOPARTICLES FOR PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS FROM WASTEWATER

Esra ASLAN

June 2023, 68 pages

Interest in nanomaterials continues to increase day by day due to the extraordinary properties of these materials. Today, nanomaterials can be more visible in our daily life only if they can be produced in more quantities and at lower costs. For this, there is still a need to develop new environmentally friendly, low-cost, fast, and highly efficient processes. This study, it is aimed to develop a method that will allow the commercial scale production of CuO nanoparticles and CuO@rGO composite nanoparticles, which are important semiconductors, and to use the nanoparticles produced by this method as a photocatalyst for the removal of organic pollutants in wastewater. For this purpose, in the first stage, the synthesis of CuO nanoparticles with microwave-assisted combustion technique, which is a low-cost, easy-to-apply, and environmentally friendly method, was studied. Then, CuO@rGO composite nanoparticles were obtained by combining CuO nanoparticles produced by the microwave synthesis technique and reduced graphene oxide produced by the modified hummers method. The data obtained from the synthesis studies showed that CuO nanoparticles and CuO@rGO composite nanoparticles could be successfully synthesized. In these studies, nanomaterials with a size distribution in the size range of about 10-20 nm were obtained. Later, these materials were used as photocatalysts in the photocatalytic oxidation removal of a dyestuff from wastewater, known as Tartrazine, which is used extensively in the food industry. In these trials, the initial pollutant concentration was 50 mg/L. In photocatalysis experiments, an immersion lamp with a light intensity of 4400 μ W/cm² was used to provide the required radiation. It has been observed that the pollutant in the environment can be removed entirely in the experiments carried out with the natural pH value of the solution and in the experiments with almost all synthesized catalysts. In addition, in the kinetic analysis, it was determined that all the processes examined fit the pseudo-first-order kinetic model.

Keywords: CuO nanoparticles, combustion technique, microwave, removal, tartrazine

İÇİNDEKİLER

ETİK ve BİLDİRİM SAYFASI.....	i
TEŞEKKÜR SAYFASI.....	ii
ÖZ	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xi

BİRİNCİ BÖLÜM

Giriş	1
-------------	---

İKİNCİ BÖLÜM

Kuramsal Çerçeve ve Alan Yazın Derleme.....	4
Nanoteknoloji ve Çevre	4
CuO NP'lerinin Hazırlanması ve Modifikasyonu.....	6
Bakır Oksit (CuO) Nanopartiküller	8
CuO NP'lerinin Toksisitesi ve Ekotoksisitesi.....	9
Grafen	11
Grafenin Özellikleri.....	13
Grafenin kullanım alanları.....	14
Grafen oksit (GO).....	15
İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)	15
Tartrazin	16
Boyar Madde Tartrazin'in Zararları	16

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

Materyal ve Metod	18
Malzemelerin Temini	18
Deneysel Çalışmalar	18
Mikrodalga Destekli Yakma Yöntemi ile Bakır Oksit (CuO) Nanopartiküllerin Sentezi	18
Grafitten Hummers yöntemi ile GO sentezi	19

Grafen Oksitten ile İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi	21
CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin sentezi (Self Assembly)	22
Karakterizasyon	24
Elektron Mikroskobu:	24
Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi:	25
X-ışını kırınımı (XRD):	26
Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR):	26
Fotokataliz Denemeleri	27

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

Araştırma ve Bulgular	29
Sentez Çalışmaları	29
İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi	29
Mikrodalga Destekli Yakma Yöntemi İle Bakır Oksit (CuO) Sentezi	32
Bakır Oksit/İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozitinin (CuO@rGO) Sentezi	35
Fotokataliz Denemeleri	42
CuO Nanopartiküllerin Fotokatalitik Aktivitesi	41
CuO@rGO Nanopartiküllerin Fotokatalitik Aktiviteleri	47
CuO ve CuO@rGO Nanomalzemelerin Katalitik Aktivitelerinin Karşılaştırılması	52
Karanlık Ortam Denemeleri	54
Sonuç	58
Tartışma ve Sonuç	58
Kaynakça	59
Öz geçmiş	68

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. <i>Günümüze Kadar CuO NP'lerin Hazırlanmasında Uygulanan Yöntemler</i>	6
Tablo 2. <i>Üretilen Bakır Oksit (CuO) ve CuO@rGO Nanopartiküllerin Yüzey Analizi</i> <i>Sonuçları</i>	38
Tablo 3. <i>CuO Nanopartiküllerle Yapılan Fotokataliz Deneyleri için Hesaplanan</i> <i>Giderim Verimi ve Yalancı Birinci Derece Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayısı</i> <i>Değerleri</i>	46
Tablo 4. <i>CuO@rGO Nanokompoziti ile Yapılan Fotokataliz Deneyleri için Hesaplanan</i> <i>Giderim Verimi ve Yalancı Birinci Derece Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayısı</i> <i>Değerleri</i>	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. CuO NP sentezi için uygulanan çeşitli yöntemler (Ighalo vd., 2021).....	6
Şekil 2. Moleküler haldeki grafenin temsili bir görünümü.	12
Şekil 3. CuO nanopartiküllerin üretiminde takip edilen sentez süreci için akış diyagramı.	19
Şekil 4. Grafitten grafen oksit sentezinde takip edilen deneysel prosedür.	20
Şekil 5. Grafen oksitten indirgenmiş grafen oksitin üretimi için takip edilen deneysel prosedür.....	21
Şekil 6. Ürün sentezlenme süreci akış diyagramı.	23
Şekil 7. Fotokataliz deneyleri için kullanılan deney sisteminin şematik çizimi.	27
Şekil 8. Fotokataliz deneyinde başlangıçta içerisinde boyar madde bulunan çözeltideki renk değişimi.	28
Şekil 9. Fotokataliz ışıması ile zamana bağlı, analit içerisindeki kirletici boyar maddenin giderimi gösteren fotoğraflar.....	28
Şekil 10. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ürünlerinin XRD analizinden elde edilen kırınım desenleri.....	30
Şekil 11. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ürünlerinin FT-IR analizinden elde edilen FT-IR spektrumları.....	31
Şekil 12. Mikrodalga ile üretilen ham örneğin X ışını kırınım deseni.....	32
Şekil 13. Yalnız mikrodalga ile üretilen ham örneğin FT-IR spektrumu.	33
Şekil 14. Mikrodalga uygulandıktan sonra 700°C de ısıtma işlemi uygulanan örneğin X ışını kırınım deseni.....	34
Şekil 15. Mikrodalga uygulandıktan sonra 700°C de ısıtma işlemi uygulanan örneğin FT-IR spektrumu.	35
Şekil 16. Kimyasal birleştirme sonucu elde edilen CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin X ışını kırınım desenleri.	36
Şekil 17. Kimyasal birleştirme sonucu elde edilen CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin FT-IR spektrumu.	37
Şekil 18. CuO@rGO örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	38
Şekil 19. CuO örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	39
Şekil 20. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	39

Şekil 21: Mikrodalga destekli yakma tekniği ile üretilen CuO nanopartiküllerin TEM görüntüleri.....	40
Şekil 22. Mikrodalga destekli yakma tekniği ile üretilen CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin	41
Şekil 23. Bakır oksit nano parçacıklarla 0,010 g/L katalizör ile yapılan deneyde, tartrazin konsantrasyonundaki değişimler.....	42
Şekil 24. CuO nano parçacıklarla 0,025 g/L katalizör ile yapılan deneyde, tartrazin konsantrasyonundaki değişimler.....	43
Şekil 25. Üretilen nano parçacıklarla 0,050 g/L katalizör ile yapılan deneyde, tartrazin konsantrasyonundaki değişimler.....	43
Şekil 26. Bakır oksit nanokompozitler 0,100 g/L katalizör ile yapılan deneyde, tartrazin konsantrasyonundaki değişimler.....	44
Şekil 27. Çeşitli konsantrasyonlar ile yapılan çalışmalarda çeşitli katalizör dozajları için giderim verimleri.....	45
Şekil 28. Etilen glikol katkılı hidrotermal oluşum yöntemiyle üretilen bakır oksit (CuO) nano parçacıklar için yalancı 1.derece kinetik modele göre hesaplanan $-\ln(C_A/C_0)$ grafikleri.....	46
Şekil 29. Atık suya 0,010 g/L konsantrasyonunda CuO@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbands eğrilerinin zamana bağlı değişimi.	47
Şekil 30. Atık suya 0,025 g/L konsantrasyonunda CuO@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbands eğrilerinin zamana bağlı değişimi.	48
Şekil 31: Atık suya 0,050 g/L konsantrasyonunda CuO@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbands eğrilerinin zamana bağlı değişimi.	48
Şekil 32. Atık suya 0,10 g/L konsantrasyonunda CuO@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbands eğrilerinin zamana bağlı değişimi.	49
Şekil 33. CuO@rGO nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, belirli zaman aralıklarında ölçülen giderim verimlerinin zamana bağlı değişimleri.	50
Şekil 34. CuO@rGO nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, hesapta birinci derece kinetik model için oluşturulan zamana karşı $-\ln(C_A/C_0)$ grafikleri.....	51
Şekil 35. CuO Nanopartiküller ve CuO@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,010 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	52
Şekil 36. CuO Nanopartiküller ve CuO@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,025	

g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	53
Şekil 37. CuO Nanopartiküller ve CuO@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,050 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	53
Şekil 38. CuO Nanopartiküller ve CuO@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	54
Şekil 39. CuO nanopartiküller ile karanlık ortamda yapılan deneyde zamana bağlı olarak ölçülen absorbands eğrilerindeki değişimler.....	55
Şekil 40. CuO nanopartiküllerle karanlık ortamda yapılan deney ve aynı şartlarda UV ışınması ile yapılandırılmada gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.	55
Şekil 41. CuO@rGO nanopartiküller ile karanlık ortamda yapılan deneyde zamana bağlı olarak ölçülen absorbands eğrilerindeki değişimler.....	56
Şekil 42. CuO@rGO nanopartiküllerle karanlık ortamda yapılan deney ve aynı şartlarda UV ışınması ile yapılan denemede gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması	56

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

BET	: Brunauer – Emmett – Teller Yöntemi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	: Grafen Oksit
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrometresi
XRD	: X Işını Kırınım Sistemi

BİRİNCİ BÖLÜM

Giriş

Nanopartiküller, sahip oldukları yüksek yüzey enerjileri ve geniş yüzey alanları nedeniyle kataliz uygulamalarında oldukça yüksek bir performans sergilemektedirler. Bu yüksek performans nedeniyle bu malzemeler kataliz teknolojisinde farklı amaçlar için her geçen gün daha fazla kullanılmaktadır. Hatta bazı araştırmacılara göre, nanoteknolojinin en büyük katkısı yaptığı alan kataliz teknolojisi olarak değerlendirilmektedir. Uzun yıllardan beri yapılmakta olan birçok bilimsel çalışmada, farklı metal ve metal oksit nanoparçacıklar, verimli ve mükemmel katalitik malzemeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Nanomalzemelerle yapılan kataliz uygulamalarında nanopartiküllerin büyük agregalar veya mikron boyutlu parçacıklar oluşturmak üzere bir araya toplanmaları ve bir süre sonra agregatlar oluşturmaları onların birkaç kez kullanılabilmelerini sınırlandıran önemli bir problemdir. Bu problem, yüksek yüzey enerjisi ve Van Der Waals kuvvetleri gibi çeşitli çekici kuvvetlerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu kümelenmenin bir sonucu olarak, belirli bir reaksiyonu katalize etmek için nanopartiküllerin sahip olduğu en büyük avantajlardan birisi olan yüksek yüzey alanı azalır ve dolayısıyla katalitik aktivite azalır. Dolayısıyla, araştırmacılar herbir nanoparçacığın bir kimyasal reaksiyonu katalizlerken, tüm aktif yüzeylerini etkili bir şekilde kullanılabilmelerini sağlamak üzere yeni arayışlar içerisine girmişlerdir.

Nanopartiküller, ayırt edici kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı çevresel uygulamalarda çok çeşitli problemler için bir kurtarıcı görevi görür. Bakır (II) oksit (CuO), tipik bir p-tipi yarı iletkenidir. Kataliz, antimikrobiyal polimer film geliştirme, piller, güneş enerjisi dönüşümü ve gaz sensörleri gibi farklı alanlarda faydalı uygulamalar bulması nedeniyle geniş çapta çalışılmıştır. Nanopartiküller geniş bir yüzey alanına ve oldukça küçük bir parçacık boyutuna sahip olmalarından dolayı üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler. Benzer şekilde, CuO nanopartiküller yüksek bir yüzey alanı ile sentezlendiğinde, sergiledikleri davranışlar mikro ölçekli veya bulk haldeki muadillerinden önemli ölçüde farklılıklar göstermektedirler. CuO nanoparçacıkları sentezlemek için birçok farklı yöntem önerilmektedir. Tüm bu yöntemler, kontrollü ve istenen şekil ve boyutlarda CuO nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde üretilbilmesine imkân sağlamaktadır. Bununla birlikte, literatürde CuO sentezi için rapor edilen prosedürlerin birçoğu, karmaşık proses tasarımları, nadir bulunan sofistike ekipmanlara ihtiyaç duyuyor olmaları ve verimsiz ürün ayırma yöntemleri nedeniyle ticari amaçlar için uygulanabilir olmaktan uzaktırlar. Bu tür dezavantajlar, CuO nanopartiküllerin

büyük ölçekte üretimlerini ve dolayısıyla da ticari amaçlarla kullanılabilmelerini büyük ölçüde sınırlandırmaktadır. Bakır II oksit (CuO) nanopartiküller, 1.2 eV'lik dar bant aralığı nedeniyle, çeşitli fotokimyasal reaksiyonlarda genellikle heterojen bir katalizör olarak kullanılır.

Literatürde, bu amaçla gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlarda, CuO nanopartiküllerin etkinliğini analiz etmek için genellikle organik kirleticilerin bozundurulmasındaki ve sulu ortamdaki bazı önemli indirgeme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmektedir. CuO mükemmel bir katalizör olmasına rağmen, nanopartiküllerin küçük boyutu, yeniden kullanım için geri ayrıştırılmasında karşılaşılan zorluklar ve nano partiküllerin çevreye deşarjından kaynaklanan çevresel sorunlar gibi çeşitli sorunlar içinde yaşadığımız ekosistem için risk oluşturmaktadır. Metalik nanomalzemelerin, geniş yüzey alanları sunan bir destek malzemesi üzerinde desteklenmesi ile hazırlanan heteroyapılı nanokatalizörler, çoklu işlevsellik ve yüksek katalitik aktivite, yüksek seçicilik ve kimyasal kararlılık gibi üstün özellikleri ile son yirmi yılda kataliz uygulamalarında artan bir ilgi kazanmıştır. Katalitik aktivitenin nanoyapılı malzemenin boyutuna ve şekline ek olarak yüzey mikro yapılarına veya atomların yüzey düzenlemesine bağlı olduğu konusunda çeşitli raporlar vardır. Literatürde günümüze kadar yapılan çalışmalar; yüzeyin etkin kontrolünün, nanoyapılı malzemelerin katalitik aktivitesini arttırmak için güçlü bir araç olduğunu göstermiştir.

CuO bir metal oksit olarak, kimyasallara karşı olan kararlılığı, fiyatının ortalamaya göre daha ucuz olması, bulunabilirliğinin daha basit olması ve en önemlisi çevre dostu oluşu ile yüksek teorik kapasiteye sahip olması sebebiyle negatif elektrot malzemesi gibi birçok alanda büyük potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Cu ve CuO nanoparçacıklarının sentezlenmesi, birçok malzeme bilimcisinin ilgisinin çekmiştir. Çünkü antimikrobiyal özellikleri, katalitik ve elektriksel özellikleri sebebiyle uygulama alanı çok fazladır. Bu nanoparçacıklar amperometrik sensörler ve biyosensörlerde kullanım açısından yer almıştır. Bakır nanopartikülü içeren yeni ürünler genellikle bakır iyonlarının bilinen antimikrobiyal ve fungusit özelliklerinden faydalanılarak geliştirilmektedir.

Grafen, yeni ve iki boyutlu nanomalzeme olarak elektrik iletkenliği, yüzey alanının genişliği gibi özellikleri ve bunun yanı sıra harika bir mekanik özelliği ile elektrot malzemeler için vazgeçilmez bir üründür.

Grafen katmanları arasındaki Van Der Waals bağı sayesinde grafen yeniden düzenlenmeye ve şekillendirilmeye uygun olduğu görülmüştür. Böylece grafen levhaları, dağılılabilirliği ve ısınabilirliği yükseltilebilecek uygunluktur.

Diğer taraftan, hızlı sanayileşme, yeryüzünde bulunan su kütlelerinin ağır metaller,

boyalar gibi toksik organik kirleticiler ve zararlı kimyasallar ile kontaminasyonunun endişe verici düzeylerde artmasına yol açmıştır. Etkileri çok çeşitli alanlarda ve yine çok çeşitli şekillerde ortaya çıkabilen bu büyük problem, yeryüzündeki doğal yaşam ve canlı hayat için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır.

Organik boyalar suda kolay ve hızlı bir şekilde çözünür ve son derece toksiktir. Bu durum, sağlıklı bir çevre ve insan sağlığı açısından bu kirleticinin verimli bir şekilde parçalanmasını gerektirir. Son otuz yıldır, yarı iletken malzemeleri fotokatalizör olarak kullanarak atıksulardan organik boyaların giderilmesi oldukça ilgi gören bir yaklaşımdır. TiO_2 , yüksek stabilitesi ve yüksek foto duyarlılığı ve korozyona karşı direnci ile organik boyaların fotokatalitik bozundurulması amacıyla katalizör olarak en yaygın kullanılan malzemedir. Son dönemlerde, dikkat çekici optik, kimyasal, elektronik ve fiziksel özellikleri ile Bakır oksit (CuO) nanopartiküller, düşük maliyetli ve kolay sentezlenebilir olması gibi üstün özellikleri ile organik boyaların büyük ölçekli bozundurulması proseslerinde katalizör görünür ışık radyasyonu altında aktif bir fotokatalizör olarak kullanmak için iyi bir potansiyele sahip bir bileşiktir. CuO gibi nano yapıli metal oksitlerin, düşük maliyetleri ve oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle atıksulardaki organik maddelerin fotokatalitik oksidasyon yükseltgenmesine ilişkin çalışmalarda foto katalizör olarak kullanılması ile bu sınırlamaların üstesinden kolaylıkla gelinebilir. CuO , yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna ve daha az toksik etkiye sahip dolaylı dar bant boşluklu bir yarı iletkenidir.

Kendinden montajlı iki boyutlu (Self Assembled) nanoyapılar adsorpsiyon için çok sayıda etkin aktif bölgeye sahip olan yüksek yüzey alanları nedeniyle organik kirleticilerin etkin bir şekilde giderimi için çok kullanışlıdır. Farklı morfolojilere sahip CuO nanoyapıları, aktif bölgelere ve yüzey alanına bağlı olarak farklı kirleticilerin fotokatalitik gideriminde katalizör olarak kullanılmış farklı katalitik etkinlikler gösterdikleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada, bakır oksit (CuO) nanopartiküllerin çevre dostu ve yeşil bir sentez yöntemi olan mikrodalga destekli yakma metoduyla sentezlenmesi ve daha sonra sentezlenen partiküllerin katalitik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, sentezlenen CuO nanopartiküller indirgenmiş grafen oksit partikülleri ile birleştirilerek $CuO@rGO$ kompozit nanopartikülleri elde edilmiş ve bu malzemenin de fotokatalitik aktivitesi incelenerek saf CuO ile yapılan denemelerden elde edilen verilerle karşılaştırılmış ve indirgenmiş grafen oksitin katalitik aktiviteye etkisi analiz edilmiştir.

İKİNCİ BÖLÜM

Kuramsal Çerçeve ve Alan Yazın Derleme

Nanoteknoloji ve Çevre

Su kirliliği günümüzde küresel çapta en önemli çevresel sorunlardan birisidir (Singh, & Gupta, 2016; Ajala vd., 2020). Teknolojinin gelişmesiyle artan nüfus hızı, sanayileşme ve tarımsal faaliyetlerde kullanılan zirai ilaçlamalar gibi birçok faktör bu problemin büyümesinde etkili olmaktadır (Ighalo, & Adeniyi, 2020a; Ighalo vd., 2021a). Nitelik, nicelik, kalite ve bulunabilirlik gibi faktörler açısından su sorunları tüm insanlık için ciddi bir problem teşkil etmektedir (Dikshit, & Choukiker, 2018; Adelodun vd., 2021). Su kirliliği sebebiyle Dünya’da her yıl yaklaşık olarak 2,2 milyon can kaybı meydana gelmektedir (Ighalo vd., 2020b).

Günden güne artan sanayileşme faaliyetlerinden dolayı kirleticilerin türleri ve miktarları da her geçen gün artmaktadır (Igwegbe, & Onukwuli, 2019; Kumar, 2020). Herhangi bir etki ile kirlenmiş suların içerdikleri kirleticileri bu sulardan uzaklaştırmak için kullanılan bazı yöntemler bulunmaktadır (Kumar Reddy & Lee, 2012).

Bu yöntemlere örnek olarak;

- Koagülasyon (Igwegbe & Onukwuli, 2019; Kumar, 2020),
- Membran işlemleri (Xu vd., 2020; Boussouga vd., 2020),
- Adsorpsiyon (Ighalo vd., 2021b; Adeniyi & Ighalo, 2019),
- Diyaliz (Mafukidze & Majozi, 2016; Lu vd., 2016),
- İleri oksidasyon prosesleri (Cuerda-Correa vd., 2020; Ahmadi vd., 2020; Igwegbe vd., 2019),
- Fotokatalitik bozundurma (Amar vd., 2020; Chavoshan vd., 2020),
- Biyolojik yöntemler (Hasan, & Muhammed, 2020; Hamza vd., 2016) gibi yöntemler sıralanabilir.

Bu yöntemler bugüne kadar çok çeşitli atıksukların arıtılmasında başarılı bir şekilde defaatle uygulanmış olsalar da bu proseslerin bazı önemli kısıtlayıcıları bulunmaktadır. Artan su kirliliği sorununu çözmek için temiz suya ihtiyaç duyulan bölgelere su temini sağlamak için gereken maliyet ve zaman açısından kaynaklar oldukça kısıtlı olduğundan su kirliliği problemlerinin üstesinden gelebilmek için yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır (Hasan, &

Muhammed, 2020).

Nanoteknoloji, bilimde ortaya çıkan en yeni tekniklerden biridir. Nanoteknoloji sayesinde birçok alanda önceden sadece hayal edilebilen şeyler artık gerçekleştirilebilirken aynı zamanda birçok soruna da mükemmel çözümler üretilmesi mümkün olmaktadır. Nanomalzemelerin benzersiz özellikleri ile çeşitli alanlarda kullanımları her geçen gün artarken; sergiledikleri katalitik ve antimikrobiyal aktiviteleri, kimyasal yapıları, manyetik özellikleri, ışığa duyarlılıkları ve aynı zamanda yüksek yüzey alanı gibi sıradışı özellikleri bu malzemeler için birçok çeşitli yeni kullanım alanları ortaya çıkarmaktadır (Qu vd., 2013). Nanoteknolojinin önemli ve yenilikçi çözümler kazandırdığı alanlardan bir tanesi de atık suların geri kazanımı için yeni su arıtım yöntemlerinin geliştirilmesidir. Nanopartiküllerin (NP) en önemli özelliği boyutlarının 1-100 nm gibi oldukça küçük boyut aralıklarında olmalarından dolayı ortaya çıkan sıradışı özellikler ile farklı birçok alanda yüksek verim sağlamalarının yanı sıra su içerisindeki farklı kirleticilerin uzaklaştırılmasında da önemli avantajlar sağlamaktadırlar (Eletta vd., 2019).

Nanopartiküller birçok çeşitli metal ve metal oksitten üretilebilmektedirler. Nanomalzemeler; (Goswami vd., 2012) çeşitli fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle elde edilebilmektedir. Üretilen nanopartiküller bir sıvı içerisinde disperse edildiklerinde süspansiyon içerisinde kolloidler şeklinde de bulunabilmektedirler (Esakkimuthu vd., 2014).

Doğada metalik formda doğal olarak bulunabilen elementlerden birisi de bakırdır. Yeryüzündeki neredeyse her bir ton kütle için yaklaşık olarak 60g veya daha fazla konsantrasyonlarda bakır bulunmakta olduğu tahmin edilmektedir (Rajput vd., 2019). Nanoteknolojik amaçlarla üretilen bakır nanopartiküller; çeşitli sıradışı birçok özelliğinin yanı sıra antimikrobiyal ve antifungal özellikleri ile gıda ve su arıtma gibi alanlarda da oldukça yaygın kullanım alanı bulmaktadırlar (Rajput vd., 2019). Bakır oksitin nanoteknolojik yöntemlerle sentezlenmesi ile elde edilen CuO nanoparçacıklarının çok küçük parçacık boyutlarına sahip olmalarından dolayı yüzey alanı önemli ölçüde artması bu malzemelere birçok alanda farklı kullanım alanları oluşturmaktadır (Baylan vd., 2020).

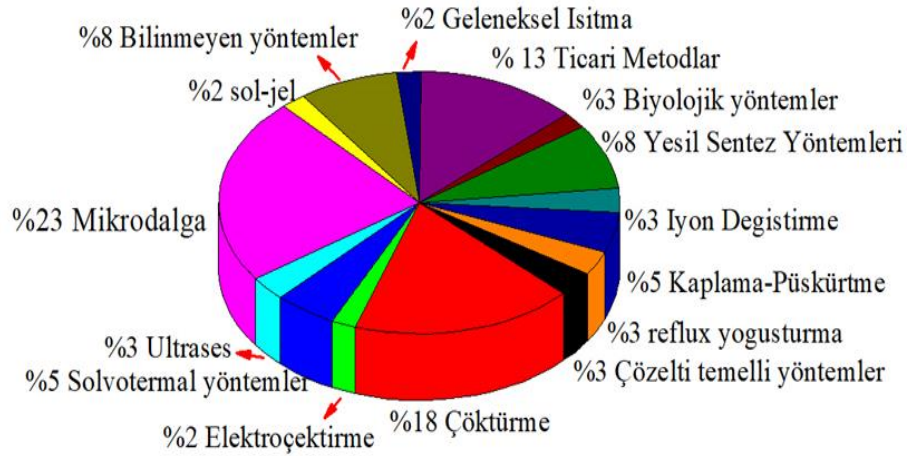
Örneğin yüksek yüzey alanlarından dolayı CuO nanopartiküller organik kirleticilerin adsorbsiyonla gideriminde adsorban olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinde kinetik model ve izotermeler genel kabul gören modeller arasında yapılacak basit analizlerle belirlenebilir (Ighalo vd., 2021c).

Yüzeye tutunma mekanizması karışımın kimyasal durumuna bağlı olduğundan, yüzeye tutunma reaksiyonu sırasında ortaya çıkan birden fazla mekanizmanın tanımlanması bir dizi sistematik analiz gerektirir (Hevira vd., 2020, 2021). Kemisorpsiyon adsorbant ve adsorbat

arasındaki etkileşimin bir kimyasal bağ vasıtası ile gerçekleştiği bir adsorpsiyon tipidir. Kemisorpsiyon kimyasal adsorbsiyon olarak da adlandırılmaktadır.

CuO Nanopartiküllerinin Hazırlanması ve Modifikasyonu

Bakır oksit nanopartiküllerin birçok farklı yöntemlerle sentezlenebildikleri bilinmektedir. Bakır oksit nanopartiküllerin sentezinde takip edilen yöntemleri ve bu yöntemlerin tercih edilme yüzdeleri Şekil 1’de özetlenmiştir (Ighalo vd., 2021).



Şekil 1. CuO NP sentezi için uygulanan çeşitli yöntemler (Ighalo vd., 2021).

Şekil 1’den de görüleceği üzere yeşil sentez yönteminin tercih edilme oranı diğer sentez yöntemlerine göre daha geride kalmıştır. Bununla birlikte tabloda belirtildiği gibi en çok tercih edilen yöntem Mikrodalga (%23) yöntemidir (Darwish vd., 2019; Farghali vd., 2013; Martinson, & Reddy, 2009; Yang vd., 2014). Farghali ve arkadaşlarının yaptığı bir araştırmada mikrodalga yöntemi ile çok çeşitli yapısal formlara ve yüzey alanlarına sahip CuO Nanopartikülleri elde edildiği rapor edilmiştir (Farghali vd., 2013).

Tablo 1. Günümüze Kadar CuO NP’lerin Hazırlanmasında Uygulanan Yöntemler

Malzeme türü	Başlangıç Materyali	Metod	Kurutma	Boyut (Nm)	Yüzey Alanı m ² /g	Kaynak
CuO NP’leri	Bakır nitrat (Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) ve Sodyum bikarbonat (NaHCO ₃)	Çökeltme	70-80°C de 2 saat	39.40	35.64	Al-Niaini vd., 2018
CuO NP’leri	Bakır (II) sülfat pentahidrat (CuSO ₄ .5H ₂ O) ve Etilen glikol	Çökeltme	105°C de 2 saat		1.719	Baylan vd., 2020
CuO NP’leri	Bakır nitrat trihidrat (Cu(NO ₃) ₃ .3H ₂ O) ve sulu amonyak	Geri akış yoğunlaşması	80°C de 4 saat	20.35		Bouazizi vd.,2015
CuO NP’leri	Bakır nitrat Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O ve Ni(NH ₂) ₂	Mikrodalga ısıtma		14.00	6.188	Darwish vd.,2019

CuO NP'leri	Bakır asetat bu(CH_3COO) ₂ , Sodyum hidroksit(NaOH) ve Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Çökeltme		6.00		El-Trass vd., 2012
CuO NP'leri	Bakır klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) buzlu asetik asit ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), Sodyum Hidroksit (NaOH) ve Cıva Klorür (Hg Cl_2)	Sol-Jel	24 saat havada kurutulmuş		89.59	Fakhri, 2015
CuO NP'leri (oval şekilde)	Bakır Nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve Sodyum Hidroksit (NaOH)	Mikrodalgada ısıtma tekniği	80°C de 5 saat		5.620	Farghali vd., 2013
CuO NP'leri (küme şekilli)	Bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit	Mikrodalgada ısıtma tekniği	80°C de 5 saat	5-8	2.950	Farghali vd., 2013
CuO NP'leri (yapraklar şeklinde)	Dietilen glikol, bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH)	Mikrodalgada ısıtma tekniği	80°C de 5 saat		14.35	Farghali vd., 2013
CuO NP'leri (küçük nano çubuklar)	Dietilen glikol, bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH)	Mikrodalgada ısıtma tekniği	80°C de 5 saat	6-12	3.598	Farghali vd., 2013
CuO NP'leri (gözenekli nano çarşafılar)	Bakır (II) nitrate trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Sodyum hidroksit (NaOH) ve dietilen glikol	Mikrodalgada ısıtma tekniği	80°C de 5 saat	0.8-2	4.774	Farghali vd., 2013
CuO NP'leri	Brassica rapa yaprağı ekstresi, bakır (II), Üre solüsyonu ve sodyum hidroksit (NaOH)	Fırın ısıtma tekniği	60°C de 24 saat	50.00		Fatima vd., 2019
CuO NP'leri	Bakır (Cu) atomu, argon ve hidrojen gazı	Püskürtme		8.00	84.327	Grupta vd., 2016
CuO-ZnO NP'leri	Çinko asetat dihidrat (ZnAc_2), [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] ve bakır asetat monohidrat (CuAc_2), [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], polivinil alkol ve sodyum hidroksit (NaOH)	Elektrospin Tekniği		17.40		Malwal, & Gopinant, 2017
CuO NP'leri	Bakır (II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit (NaOH) ve Poli etilen glikol	Mikrodalgada ısıtma tekniği	Oda sıcaklığı	12-18	85.00	Martinson, & Reddy, 2009
CuO NP'leri	Taze limon, bakır asetat monohidrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve polivinilpirolidon	Yeşil kimya		5-20		Mohan vd., 2015
CuO NP'leri	Bakır sülfat 5-hidrat), Hidroksil amonyum klorür ve sodyum hidroksit (NaOH)	Çökeltme	300 °C	20-28		Mustafa vd., 2013
CuO NP'leri	Bakır Sülfat (CuSO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH)		120 °C de 24 saat			Naghizade Asl vd., 2016
CuO NP'leri-AC	Bakır İyodür (CuI), dimetil sülfoksit ve etilendiamin	Solvo-termal yöntem	Ortam sıcaklığında 6 saat	26.57		Nekouei vd., 2015
CuO NP'leri-	Bakır asetat monohidrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), metilen mavisi,	Yeşil kimya	80°C de 12	19.28		Prajapati, & Mondal,

AC	hidroklorik asit (HCl), asetik asit (CH ₃ COOH), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum dodesil sülfat		saat			2020
CuO NP'leri (Nano çubuklar)	Bakır klorür, sodyum hidroksit (NaOH) ve polietilen glikol	Çözündürme	120°C	5.00	52.57	Raul vd., 2014
CuO NP'leri	C. Procera bitkisinin taze yaprakları, bakır asetat	Yeşil kimya	Oda sıcaklığı	40.00		Reddy, 2017
CuO NP'leri	Bakır asetat (Cu(CH ₃ COO) ₂), asetik asit (C ₂ H ₄ O ₂), sodyum hidroksit (NaOH) ve etilen glikol (C ₂ H ₆ O ₂)	Çökeltme	Oda sıcaklığı	4.00	143.7	Sahooli vd., 2012
Mn katkılı CuO NP'leri -AC	Amonyum asetat [NH ₄ (CH ₃ COO)], sodyum sülfat (Na ₂ S), bakır (II) asetat [Cu(CH ₃ COO) ₂] ve sodyum hidroksit (NaOH).	Sonikasyon	50°C	30.00		Sharifpour vd., 2019
CuO NP'leri	Cu atomu, argon, oksijen gazı, kurşun nitrat, sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl)	Püskürtme		9.00	82.82	Verma vd., 2017
Değiştirilmemiş CuO NP'leri	Bakır (II) sülfat pentahidrat (CuSO ₄ ·5H ₂ O), polietilen glikol ve üre	Çökeltme	Oda sıcaklığında 48 saat			Yang vd., 2014
Modifiye CuO NP'leri	Değiştirilmemiş CuO NP'leri	Mikrodalga hidrotermal	Oda sıcaklığında 48 saat	11.8-15		Yang vd., 2014
CuO NP'leri	Bakır asetat monohidrat (Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O), üre ve etilen glikol	Solvo-thermal	60°C de 12 saat	20.00	27.00	Yu vd., 2011
SF/CuO	Bakır(II) asetat monohidrat (C ₄ H ₆ CuO ₄ ·H ₂ O), sodyum dodesil sülfat ve sodyum hidroksit (NaOH)	Islak kimya		50-100	30.30	Kim vd., 2011
NaA/CuO	Bakır (II) klorür dihidrat (Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O) ve zeolit	İyon değişimi	Oda sıcaklığı			Mekatel vd., 2015

Bakır Oksit (CuO) Nanopartiküller

Bakır oksit (CuO) nanopartiküller, yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna ve nispeten daha az bir toksisiteye sahip dar bant boşluklu (1.2 eV) bir yarı iletken dir (Y. Xu vd., 2005; Zaman vd., 2012). CuO gibi nano yapıli metal oksitlerin, düşük maliyetleri ve oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle atıksulardaki organik maddelerin fotokatalitik oksidasyon yükseltgenmesine ilişkin çalışmalarda sıklıkla fotokatalizör olarak kullanılmaktadırlar.

Nanoboyutlu bakır oksitler; reaktif püskürtme (Samarasekara vd., 2006), elektrodepozisyon (Chen vd., 2010), hidrotermal yöntem (Kannaki vd., 2012), mikrodalga

destekli yöntem (L. Xu vd., 2012), Lazer ablasyonu (Lin vd., 2009), termal bozundurma (Al-Gaashani vd., 2011), ıslak kimyasal metod (Yang vd., 2007) gibi farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bakır oksit nanopartiküller birçok farklılamaçla kullanılmaktadır. Bu malzemenin en yaygın kullanım alanlarından biriside kimyasal kataliz uygulamalarında kataliz olarak kullanılmalarıdır. Bakır oksit nanopartiküllerin farklı yöntemlerle sentezlendiklerinde farklı morfolojilere ve boyutlara sahip ürünler elde edildiği ve bu farklılıkların ise onların katalik aktivitelerini önemli ölçüde değiştirdikleri rapor edilmektedir. Örneğin Che ve arkadaşları, farklı morfolojilere sahip CuO nanoyapıları sentezlediler ve araştırmacılar sentezledikleri CuO nanopartikülleri 4-nitro phenolün katalitik indirgenmesi için katalizör olarak kullanılmışlardır. Bu çalışmada senetzlenen her bir CuO katalizörün sahip oldukları aktif bölgelere ve yüzey alanına bağlı olarak farklı katalitik aktiviteler gösterdikleri belirlenmiştir (Che vd., 2015).

Son dönemlerde, dikkat çekici optik, kimyasal, elektronik ve fiziksel özellikleri ile Bakır oksit (CuO) nanopartiküller, düşük maliyetli ve kolay sentezlenebilir olması gibi üstün özellikleri ile organik boyaların büyük ölçekli bozundurulması proseslerinde UV ışık radyasyonu altında aktif bir fotokatalizör olarak kullanmak için iyi bir potansiyele sahip oldukları belirlenmiştir (Liu vd., 2012; Jun vd., 2010).

Zhu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada (Jun vd., 2010), CuO nanoküreleri ve CuO nano tabakaları Rhodamine B (RhB) boyasının fotokatalitik degradasyonu prosesinde katalizör olarak kullanmış ve katalitik performanslarını karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar, CuO nanokürelerin CuO nano tabakalara kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilediğini rapor etmektedirler (Jun vd., 2010).

CuO Nanopartiküllerinin Toksisitesi ve Ekotoksisitesi

Küresel dünyada nüfus artışıyla gelişen insani ihtiyaçların artması bilimde ve teknolojide yeni arayışların yolunu açmıştır. Son yüzyılda 10-9 boyutunda olduğu bilinen nanoparçacıkların kullanımı bilim çevresinde oldukça ün kazanmıştır (Croteau vd., 2014; Wong vd., 2010). CuO NP'lerinin ekosistem ve çevre üzerindeki toksisite durumu da incelenmiştir. Metal esaslı nanopartiküllerin toksik özelliklerinin bu malzemelerin yapılarında bulunan metal iyonlarından kaynaklandığı Croteau ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur (Croteau vd., 2014). Bakır oksit nanopartiküllerin sudaki hayat üzerine toksisitesi üzerine de araştırmalar yapılmıştır (Croteau vd., 2014; Wong vd., 2010). Torneto ve Hanke tarafından dda benzer içerikli bir çalışma yapılmış ve bu çalışmada suda yaşayan çeşitli kabuklular, balıklar ve midyeler gibi suda hayatı olan canlıların bakırdan önemli derecede etkilendikleri rapor edilmiştir (Torneto, & Hanke, 2016). Hanna ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada bakıroksit

nanopartikülerinin antibakteriyel özellikleri ile suya karıştırıldığında bakır oksit nanopartiküllerin kirlilik önleyici etkiler ortaya koyduklarını rapor etmişlerdir (Hanna vd., 2013).

Simonin ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada; bakıroksit nanopartiküllerin toprakta nitrojen ve karbon döngüsüne katkıda bulunan mikroorganizmalara ve onların işlevlerine etkilerini incelemek amacıyla topraktaki organik değişimleri incelemiştir. Bu incelemede, CuO NP'lerinin toprak mikroorganizmalarının toprağı havalandırma egzersizlerinde yani solunumunda, topraktaki amonyumun nitrata biyolojik olarak dönüşmesinde (nitrifikasyon), nitratin nitrojen gazına biyolojik olarak dönüşmesinde (denitrifikasyon) istenmeyen etkilere neden olabileceğı gözlemlenmiştir (Simonin vd., 2018). Bazı omurgasız mikro deniz canlılarının da, CuO nanopartiküllerin suya karışmasından olumsuz etkilendiğı rapor edilmiştir (Ighalo vd., 2021). Suya geçen NP'ler hakkında toksisite oluşturma durumu üzerinde durulmuştur.

Keller ve diğerleri yaptıkları bir araştırmada bakır ve çeşitli bakır türevlerinin sergiledikleri toksisite özellikleri açısından bir sıralamaya tabi tutmuşlar ve bu malzemelerin toksisitelerini şu şekilde sıralamışlardır (Keller vd., 2017).

$Cu^{2+} > nano-Cu > nano-CuO \approx nano-Cu(OH)_2 > micro-Cu \approx micro-CuO$ (Keller vd., 2017).

Yalnızca CuO değil aynı zamanda ZnO ve Ag gibi nanopartiküllerin de tuzlu su (deniz) mikroorganizmalarına olumsuz etki eden toksik özellikler sergiledikleri bilinmektedir. Bu malzemelerin neden oldukları tahribatlar özetle şu şekilde sıralanabilir:

Mikroorganizmaların tüketim alışkanlıklarını etkileme,

Çevresel uyarı ve uyaranlara karşı tepki değişimi,

Mikroorganizmanın kendi habitatına duyarlılığında değişim vb. etkiler söz konusudur (Arulvasu vd., 2014).

Yapılan bazı çalışmalarda, CuO nanopartiküller tarım alanında kullanıldıklarında pozitif bir etki ortaya koydukları görülmüştür (Hanna vd., 2013; Yin vd., 2017; Liu vd., 2018). Bunun yanı sıra, bitkiler üzerinde yapılan bazı çalışmalarda ise CuO nanopartiküller hem bir zararlı organizma savar olarak hem de besin maddesi olarak davrandığı ve bu sayede dolaylı yoldan bitkilerin toprağın altında büyümesine yardım ettiği rapor edilmektedir (Potters vd., 2007; Hajipour vd., 2012). Gomes ve arkadaşları, CuO nanopartiküllerin oksidatif stres etkisi oluşturmaları üzerine Akdeniz Midyesi olarak bilinen *Mytilus galloprovincialis* türü özelinde oksidatif stres varlığı çalışması gerçekleştirdiler. Bu çalışma sonucunda CuO nanopartiküllerin belirtilen türdeki midyenin bünyesine nüfuz etmesi halinde canlı organizmada oksidatif stres

etkisi yarattığı görülmüştür (Gomes vd., 2011).

Grafen

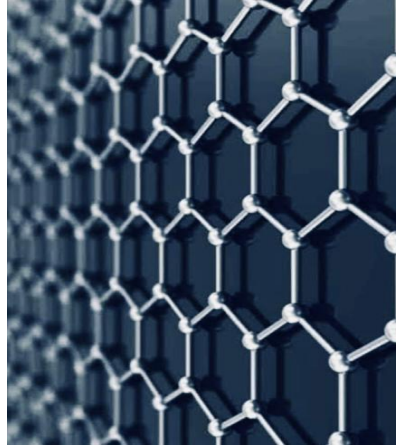
Yakın tarihlerde keşfedilen grafen, keşfedildiği günden bu yana araştırmacılar tarafından büyük ilgi gören çok sıradışı bir malzemedir. Grafen çok kullanışlı ve sıradışı özellikleriyle birbirinden farklı birçok farklı alanlarda kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Bilim insanları tarafından çok değerli bir nanomalzeme olarak değerlendirilen grafenin kullanım alanları hergeçen gün artmakta ve bu sayede birçok yeni malzemenin ortaya çıkmasında temel taşlarından olmaya devam etmektedir. Grafen üzerine yapılan çalışmalarda, grafenin ürünlerin sentezi ve fiziko-kimyasal halleri de dâhil birçok alanda grafenin ürünler üzerinde yarattığı etkiden kaynaklanan yeni değişimler hakkında çalışmalar yapılmıştır. Özellikle kataliz çalışmalarında Grafen destekli üretilen katalizörlerin yüzdesel olarak büyük oranda, üretilen nanomalzemenin katalitik etkileşim düzeylerinde kayda değer ölçüde yüksek bir pozitif ve destekleyici etkiler gösterdiği gözlemlenmiştir.

Grafen elmas, grafit ve kömür gibi çeşitli maddelerin allotrop halidir. Grafen, altıgen bir kafes nanoyapı içinde düzenlenmiş tek bir atom tabakasından oluşan bir karbon allotropudur. İsim, karbonun grafit allotropunun çok sayıda çift bağ içerdiği gerçeğini yansıtan "grafit" ve -ene son ekinden türetilmiştir. Bir grafen tabakasındaki her bir atom, en yakın üç komşusuna σ -bağları ve tüm tabaka boyunca uzanan bir valans bandına katkıda bulunan delokalize bir π -bağı ile bağlanır. Bu, karbon nanotüplerde ve polisiklik aromatik hidrokarbonlarda ve (kısmen) fullerenler ve camsı karbondaki görülen bağlarla aynı türden bir bağdır. Grafenin sahip olduğu, sıradışı elektronik özellikler onu bir yarı metal haline getirir. Grafendeki yük taşıyıcıları, enerjinin momentuma ikinci dereceden ziyade doğrusal bir biçimde bağımlı olduğunu gösterir ve grafen ile iki kutuplu iletim gösterebilen alan etkili transistörler tasarlanması mümkündür.

Grafen, düzlemi boyunca ısı ve elektriği çok verimli bir şekilde iletir. Grafen, aynı kalınlıktaki en güçlü çeliğe göre yaklaşık 100 kat daha güçlüdür. Grafen, rengini grafitin siyah renginden alır ve hemen hemen tüm görünür dalga boylarındaki ışığı güçlü bir şekilde absorblayabilme yeteneğine sahiptir. Bununla birlikte, tek bir grafen tabakası, aşırı inceliği nedeniyle neredeyse saydamdır. Bilim adamları onlarca yıldır grafenin potansiyel varlığını ve üretimini teorize ettiler. Yüzyıllar boyunca, kalemler ve diğer benzer grafit uygulamaları kullanılarak muhtemelen bilmeden küçük miktarlarda üretildi. Muhtemelen 1962'de elektron mikroskoplarında gözlemlendi, ancak yalnızca metal yüzeyler üzerinde desteklenirken incelendi. Grafen 2004 yılında, Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından yeniden keşfedildi ve izole edildi. 2010 yılında Geim ve Novoselov, "iki boyutlu

malzeme grafen ile ilgili çığır açan deneyleri" nedeniyle Nobel Fizik dl'ne layık görüldüler. Araştırmacılar, grafenin keşfetme beraber yüksek kaliteli grafenin izole edilmesinin şaşırtıcı derecede kolay olduğunu da kanıtlamışlardır. Grafen, bilim insanları tarafından sahip olduğu olağanüstü yüksek gerilme mukavemeti, elektrik iletkenliği, şeffaflığı ve dünyanın en ince iki boyutlu malzemesi olması gibi sıradışı özellikler nedeniyle değerli ve kullanışlı bir nanomalzeme olarak görülmektedir. IUPAC (Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği), üç boyutlu malzeme için "grafit" ve tek tek katmanların reaksiyonları, yapısal ilişkileri veya diğer özellikleri tartışılırken "grafen" adının kullanılmasını önermektedir.

Grafen birbirine komşu olan farklı karbon atomları ile bağıntılı ve üç bağı var olan sp^2 hibritleşmesiyle ortaya çıkan ve katmanlı karbon yapılarından oluşan bir nanokompozittir, (Santosh vd., 2020). Bahsedilen katmanları bir arada tutan bağ Van Der Waals bağlarıdır. Bahsedilen bu bağlar birçok farklı etkilerle ayırıtırma ile birbirinden koparıldığında geriye yalnızca tabaka halinde bir grafit kalır. Elde edilen bu grafit yeni bir malzeme olarak grafendir. $C_{140}H_{42}O_{20}$ molekül formülüne sahip olan grafenin yalnızca bir tek atom kalınlığı 0,335 mm'dir. Görüntüsü birçok altıgen yapının bir araya gelmesiyle oluşan bir levhadır ve bir peteği andırır. Aşağıdaki şekil 2'de grafen nanomalzemesinin moleküler görüntüsünün temsili hali verilmiştir.



şekil 2. Moleküler haldeki grafenin temsili bir görünümü.

Karbon atomunun iki boyutlu hali olan grafen allotrof bir yapıdır aynı zamanda bundan farklı olarak tüm diğer boyutların temelidir (Somnath, & Kumar, 2015). Kanadalı bir fizikçi olan Wallace grafen teorisini 1947'de ortaya atan ilk kişidir. Bununla birlikte grafitin 3D ( boyutlu) elektronik alanda yapabilecekleri hakkında çalışmalar yapan Wallece ortaya attığı bu teoride yer alan grafen malzemesinin teknik açıdan grafitten ayrılmasının mümkün olmadığını kanıksamıştı (Geim vd., 2012). Kanıksanmış bu düşünceye karşın 2004 yılında yaptığı çalışmalar ile Profesör Andre Geim ve Konstantin Novoselov grafen ve grafitin birbirinden kopup ayrırabileceğini

grafit kaynağı olarak kurşun kalem kullanarak ve bir bant yardımıyla ortaya koydular, böylece bilimsel alanda çığır açan bu 2D (iki boyutlu) malzemeyi keşfettiler bu araştırmacılar bu keşifleri ile 2010 yılı Nobel Fizik Ödülü'ne layık görüldüler (Kartika vd., 2020). Grafen karbon esaslı katmanlı bir yapıdır. Bu katman sayısı ise grafenin özelliklerinin değişiminde önem taşır. Katman sayısı aynı zamanda grafene verilen ismi de niteler, örneğin bir katmanlı grafen veya çift katmanlı grafen veya üç katmanlı grafen olarak adlandırılmaktadır. Grafenin çalışma alanlarının genişliği sayesinde bu malzemedan, farklı birçok nano yapı meydana getirilebilir.

Grafenden, esaslı nanomalzemeler: Grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), Grafen nanoribbonlar (GNR'ler), Grafen kuantum noktalar (GQD), Grafen nanoplateletler (GNP'ler) gibi çeşitli birçok yeni grafen esaslı malzeme türetilmiştir (Michio, & Feiyu, 2014).

Grafenin Özellikleri

Grafen ve grafenden türetilen tüm diğer malzemeler çeşitli sebeplerle ortaya çıkar. Bu sebepler genellikle şu şekilde bilinir;

Katman sayıları

Yüzey kimyası

Birbirinden farklı boyutlar

Yanal boyutlar

Çeşitli şekiller

Kusur yoğunluğu (Marta vd., 2014).

Birbirleri ile örtüşüp iç içe geçen iletim bandı ve değerlik bandı elektrik alanına elektronlama yaparak grafende delikler oluşturur. Bu demektir ki oldukça fazla elektriksel iletkenlik meydana gelecektir. Grafenin yapısında bulunan karbon, atomik yapı olarak, iç kabuğu ve dış kabuğu elektron sayıları, sırasıyla iki elektron ve dört elektron olacak şekilde toplamda altı elektrona sahip olarak bulunur. Dış kabukta bulunan bu elektronların boyutu iki boyutlu olarak birbirini tamamlar. Bunun dışında iletim yoluyla elektronları iletebilmek için başka bir üçüncü boyut kabuğu da mevcuttur. Sahip olduğu bu özellik ile isimlendirilme durumunda sıfır bant aralığına sahip yarı iletken malzeme olarak isimlendirilebilir (Trivedi vd., 2019). Grafenin elektriksel iletkenliği açısından bir kıyaslama yapılacak olursa, grafenin iletkenliğinin, üst düzey iletkenliğe sahip olan bakır metaline bile oranla çok daha fazla olduğu görülecektir. Dahası, 200.000 cm²/(V.S) elektron iletkenliğine sahip olan grafen başka bir önemli iletken sınıfı olan silikon malzemeler ile kıyaslandığında bu oran neredeyse 2 katına çıkabilir. Grafenin göstermiş

olduğu elektron aktivitesinin belli sınırlar çerçevesinde sıcaklıktan etkilenebildiği de bilinmektedir (Somnath, & Kumar, 2015).

Grafen birçok alanda etkili olduğu gibi optik alanında da etkileri mevcuttur. Bu etkiler grafenin var olan her bir katmanın adsorbe etme özelliği ile ışık huzmesinin %2.3'ünü soğurmasını ihtiva eder. Bu olayda yansım oranının $0.1 <$ olduğu ifade edilmektedir (Somnath, & Kumar, 2015).

Yüzey alanı özelliği bakımından da grafen, oldukça iyi veriler sunabilen bir malzemedir. Bu özelliğine bakıldığında yüzey alanının yüksek olması yapısındaki katmanların kusurları ve katman miktarlarıyla ve dolayısıyla da sentez ve üretim yollarıyla ilişkilidir. Tüm bu bilgiler dikkate alındığında grafen ve türevlerinin yüzey alanı büyüklüklerinin sentez yöntemine bağlı olarak farklılık gösterebildikleri bilinmektedir. Grafen temelli malzemeler 300 ile 3000 m²/g arasında değişen oldukça yüzey alanlarına ulaşabilirler. Yapsında herhangi bir kusur içermeyen grafen örneği için, teorik olarak hesaplanan yüzey alanı yaklaşık olarak 2630 m²/g'dir.

Grafen levhalarının yüksek termal iletkenlik sağlama oranı, grafen levhasının kalitesine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Oda sıcaklığı koşullarında ölçüme tabii tutulan tek katmana sahip grafenin gösterdiği termal iletkenlik değerleri yaklaşık olarak 3000–5000 Wm⁻¹.K⁻¹ standartlarında görülebilmektedir (Santosh vd., 2020).

Grafen yapısal olarak mükemmel bir kusursuzluğa sahip olduğunda, grafenin tek katmanlı halinde – kıyaslama yapıldığında- çelikten 100 kat fazla oranda güç gösterdiği yani 130 GPa'lık bir dayanıklılığa denk düşen 42 N/m'lik gücü ile yapılan test sonuçlarında ortaya konan en güçlü nanomalzemeler arasında yer almaktadır (Shubham, & Shrikrishna, 2016).

6 derecelik bir faraday rotasyonuna sahip olan grafen malzemesi hem biyosistemlerde hem de manyetik optik özelliği olan cihazlarda kullanılabilir özelliğe sahiptir (Mohammad vd., 2020)

Grafenin Kullanım Alanları

Grafen en yağın kullanıldığı alanlar Biyomedikal, Sensör teknolojileri ve elektrik elektronik uygulamalarıdır. Bunların dışında, çevresel amaçlarla veya kimyasal kataliz gibi kullanım alanları da bulunmaktadır (Wang vd., 2020). Bu alanların yanı sıra düşük dirence sahip olması ile de yine farklı alanlarda grafen kullanımı ortaya çıkmaktadır. Grafen dokunmatik ekranlar, sıvı kristaller, çeşitli ekranlar, ışık saçan diyotlar (organik alt yapılı), güneş pilleri ve çeşitli bilgisayar donanımları gibi birçok ileri teknoloji ürünün üretimine aktif bir biçimde kullanılıyor olması da grafeni mühim kılan diğer sebeplerdendir (Renhao vd., 2018). Grafenlerin

yapısı sebebiyle özellikleri arasında yer alan elektriksel iletkenliği, grafen ve grafen türevli malzemeleri yüksek frekanslı ve etkili transistörlerde ve bir elektrona sahip transistörlerde kullanımı açısından onu vazgeçilmez kılan özelliklerdendir. Silikon maddesine oranla grafen malzemesinde bulunan elektronun, hareket durumu silikondaki elektronun hareket durumuna oranla 1000-10.000 kat hızlı olması nedeniyle silikona göre kıyaslandığında grafen daha verimli bir üründür (Trivedi vd., 2019).

Yine grafenin özellikleri baz alındığında, su filtrasyonu, ilaç dağıtımı, enerji depolama sistemleri, tıbbi sensörler, nanoelektromekanik sistemler, biyomedikal ürünler çevresel birçok ürün üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahip olabileceği değerlendirilmektedir (Tahir vd., 2020).

Grafenin olumlu özellikleri göz önüne alındığında birçok alanda göstermiş olduğu bu verimlilik ile ve kullanım alanlarının geniş olması sebebiyle gelecekte daha çok alanda kullanılması muhtemel sonuçlar arasındadır. Endüstriyel amaçlarla kullanım açısından önemli faktörlerden birisi olan gider maliyetlerinin düşmesi ile grafenin gelecekte, yağlama, yağ ve su ayırma, gaz-petrol endüstrisi, korozyon önleyici kaplama üretimi, petrol sızıntı temizleme süreci, tuz giderimi ve çimento üretimi ve buna benzer diğer alanlarda da yoğun bir şekilde kullanılabileceği tahmin edilmektedir (Neil, 2018).

Grafen Oksit (GO)

Grafen oksitler dizilimlerinde bulunan karbon atomlarından çok daha fazla oksijen içermesi ile meydana gelen tek tabakaya sahip bir üründür. 2 ve 3 atomik oranı mevcut olup karbon-oksijen konumuna sahiptir. Grafen oksitin (GO) elde edilme yöntemi Oksidasyon yöntemi ve Pul pul dökülme yöntemi olmak üzere iki farklı şekilde üretilebilmektedir. Su içerisinde bulunan zararlı ve kötü elementlerin sudan ayrılmasına, atılmasına yardımcı olurken grafen oksit, aynı zamanda ince bir haldeki tabakası ile suyun bu tabakadan geçerek diğer tarafa temizlenerek ilerlemesini sağlar (Dhand vd. 2013).

İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)

Grafen oksitin yapısında bulunan oksijen atomunun karbon atomundan fazla olması grafen oksit maddesini ortaya çıkarmıştı. İndirgenmiş grafen oksitte ise buna bağlı olarak fazla olan bu oksijen atomunun indirgenerek azaltılmasıyla ortaya çıkarılmıştır. İndirgenmiş grafen oksitin ortaya çıkmasını sağlayan, grafen oksit içerisinde bulunan oksijen bileşiği seviyesini indirgeyerek azaltmak için fotokimyasal, fototermal, mikrodalga, mikrobiyal yöntemler uygulanabilmektedir.

Tartrazin

Antik çağlarda insanlar giyim, takı, boyama veya kozmetik malzemesi yapımında doğal ve basit bir şekilde elde ettikleri boyar maddeleri kullanmışlardır. Henüz sanayi ve teknolojinin olmadığı çağlarda doğal maddeler kullanılarak üretilen bu boyar maddelerden zamanla insanlığın gelişimi ile yol alındıkça ve endüstri sanayisi geliştikçe laboratuvar ortamlarında geliştirilen ve üretilen diğer yapay boyar maddelere geçiş zaman içerisinde gerçekleşmiştir. Laboratuvar ortamında sentezlenen yapay boyar maddelerin tercih edilme sebeplerinin en önemlisi ise sanayi endüstrisinde maliyet açısından düşük olması ile tam bir fiyat/performans ürünü olarak ortaya çıkmasıdır. Bu sebep, yapay boyar maddeye olan talebi arttırmıştır. Günümüzde bu amaçla geliştirilip kullanıma sunulan boyar maddelerden biri de tartrazin (E102) boyar maddesidir.

Laboratuvar ortamında geliştirilen bu toz boyar maddenin kimyasal açılımı; (trisodyum1-(4-sülfonatofenil)-4-(4-sülfonatofenilazo)-5-pirazolon-3-karboksilat)) şeklinde olup, bir azo grup olmasıyla elde edilen renk gün sarısıdır. Tartrazin boyar maddesinin başlıca kullanım sektörlerinden biri de gıda endüstrisidir. Bu endüstride şekerlemeler, jöleler, reçeller, aromalı cipsler, dondurmalar, kekler ve bunun gibi birçok paketli gıda tüketim ürünlerinde, geniş yelpazede tartrazin boyar maddesine rastlanır (Rovina vd., 2017). Tartrazin boyar maddesi aynı zamanda ilaç ve kozmetik ürünlerinde de sıkça kullanılan, suda çözünebilen sentetik bir maddedir (Şekeroğlu vd., 2017). Tartrazin bu kadar geniş kapsamlı bir kullanım alanına sahipken, insan vücudu için günlük kullanılabilecek alım dozu ise vücut ağırlığına oranlandığında (ADI) 0–7,5 mg/kg şeklinde ortaya çıkmaktadır (Kashanian vd., 2011; Mehedi vd., 2013; Mpountoukas vd., 2010).

Boyar Madde Tartrazin'in Zararları

Tartrazin içeren ürünlerde yapılan gıda analizlerinde görülmüştür ki; Tartrazin kullanımı gıda endüstrisinde renklendirici olarak kullanılırken kullanım sınırları aşılarak kullanılabilmektedir ve bu gıdaları yoğun bir şekilde tüketen çocuklarda çeşitli olumsuz durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu ürünleri daha çok çocuklar tükettiğinden çok fazla renklendirici içeren ürün tüketmek çeşitli sağlık sorunlarına temel oluşturabilmektedir (Mehedi vd., 2013).

Tartrazin hakkında yapılan çalışmalarda varılan sonuçlar bu boyar malzeme ile canlının yapısında bulunan DNA'nın aksiyona girebileceği ve memeli canlıların hücre içerisinde serbest dolaşan radikaller meydana getirebileceği görülmüştür ve bunun dışında oksidatif stresi, kromozomal aberasyonlar (CA) meydana getirerek indükleyebileceği ifade edilmiştir (Kashanian vd., 2011; Mpountoukas vd., 2010; Poul vd., 2009).

Yine yapılan başka bir çalışmada tartrazinin, canlı hücreye yarattığı olumsuz aksiyon ile hücre canlılığını azaltabilmekte olduğu ortaya konulmuştur (Demirkol vd, 2012).

İnsan vücudunda bulunan bağırsak florası tartrazini kolonda basitçe metabolize edebilir. Metabolize edilen tartrazin, bakterilerin yönlendirdiği taşıyıcı elektronlar ile ve diğer bağırsak koşulları söz konusu olarak, sülfanilik asite ve aminopirazolon adında iki metabolite parçalanır. Bu metabolitler genellikle idrar ve dışkı ile vücuttan uzaklaşmaya elverişlidir fakat dışkı ile atılmadan önce bir miktar tartrazinin emilimi söz konusudur (Bezerra vd., 2016; Elhkim vd., 2007; Himri vd., 2012; Poul vd., 2009; Soares vd., 2015). Bu kimyasal maddeler hücrenin evrelerinden olan interfaz sürecinde ve bunun dışında rejeneratif hiperplazi gerçekleşme sürecinde dönüşüm geçirecek olan hücrenin dönüşüm sürecini etkileyerek değiştirmesi potansiyeline sahip olduğundan hücrede kanser gelişimine etkisi çok fazla olur (Bezerra vd., 2016).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

Materyal ve Metod

Malzemelerin Temini

Bakır oksit (CuO) kullanılarak ortaya çıkarılan bu çalışma, bakır oksit nanopartiküllerin hibrit mekanizması kullanılarak indirgenmiş grafen oksit ile sentezlenerek üretilen bu kompozitin kirletilmiş atık sulardaki organik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonla arıtımında fotokatalizör olarak kullanılması ve fotokatalitik aktivasyonunun, aynı yöntemle saf olarak üretilen bakır oksit (CuO) nanopartiküllerin fotokatalitik aktivasyonu ile karşılaştırılmasıdır.

Buna göre, CuO nanopartiküllerin sentezi, indirgenmiş grafen oksitin üretimi ve fotokatalitik aktivasyonunu değerlendirmek üzere yapılan tüm analiz çalışmalarında kullanılan bütün kimyasal malzemeler Sigma-Aldrich firmasından satın alınarak kullanılmıştır. CuO nanopartiküllerin sentezinde, metal kaynağı olarak Bakır nitrat hegzahidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve demir III nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır.

Fotokataliz denemelerinde kullanabilmek için belirli oranlarda organik kirletici içeren sentetik boyar madde katkılı atık su çözeltilerini hazırlamak için Tartrazin sentetik boyar madde Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir.

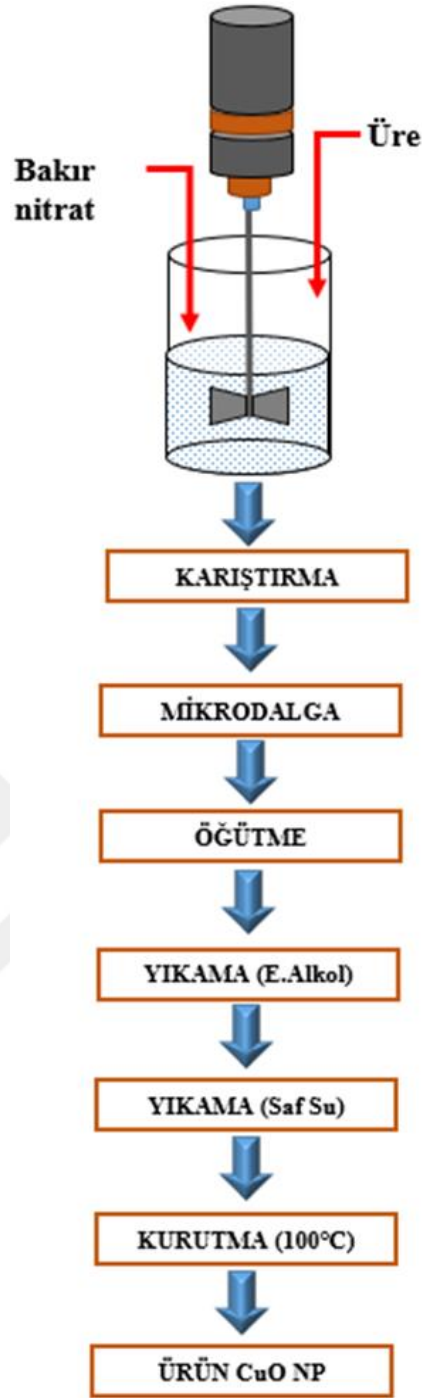
DeneySEL Çalışmalar

Bakır oksit (CuO) nanopartiküllerin sentezi.

Belirli miktar bakır nitrat ve üre tartılarak beherde alınır. Tartım miktarları aşağıda verilen kimyasal reaksiyon temel alınarak belirlenir. Buna göre her iki katı madde bir beher içerisinde cam baget yardımıyla karıştırılır, daha sonra karışım bir mutfak tipi mikrodalga fırınına alınır ve 3 dakika boyunca yaklaşık 800 W güç ile mikrodalga ışımasına maruz bırakılır. Bu esnada, fırın içerisinde gerçekleşen reaksiyonun aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir.



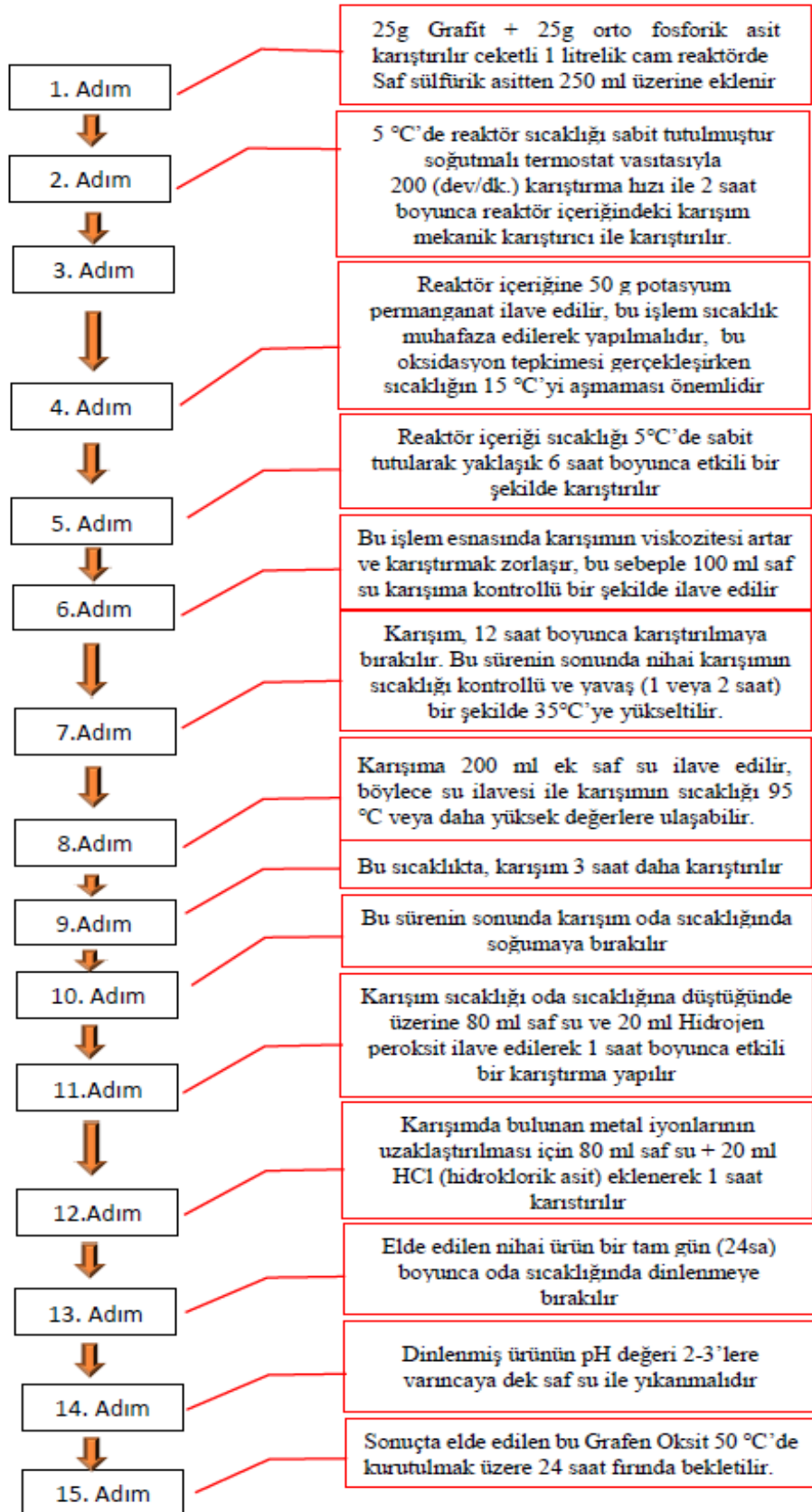
Bu işlem sonunda fırından alınan beherde gri-siyah tonlarda bir toz elde edilir. Elde edilen toz üzerinde kalan yanma kalıntılarının uzaklaştırılması ve kristal yapısının iyileştirilmesi amacıyla bir kül fırınında 700 °C de 3 saat süreyle ısıtılmasına tabi tutulur. İşlem sonunda oda sıcaklığında soğumak üzere bir desikatöre alınır. Sentez sürecini gösteren akış diyagramı aşağıda Şekil 3’de gösterilmiştir.



Şekil 3. CuO nanopartiküllerin üretiminde takip edilen sentez süreci için akış diyagramı.

Grafitten hummers yöntemi ile grafen oksit sentezi.

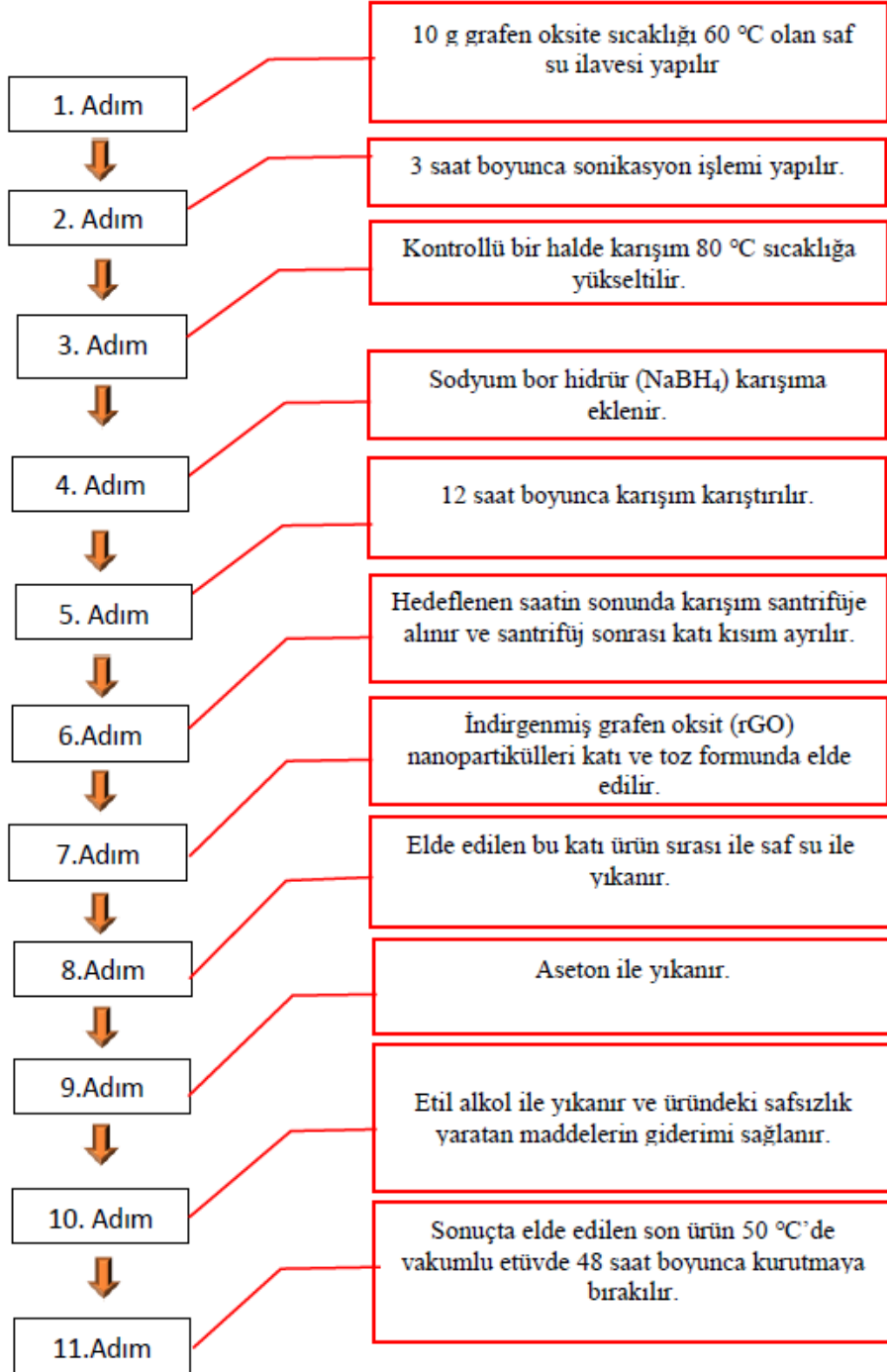
Grafen Oksit, Hummers yöntemi olarak bilinen metod modifiye edilerek uygulanmış ve başlangıç maddesi olarak toz haldeki grafit kullanılmıştır. İşlem 15 adımda tamalanmıştır. Grafitten grafen oksit sentezinde takip edilen deneysel prosedür Şekil 4' de verilmiştir.



Şekil 4. Grafitten grafen oksit sentezinde takip edilen deneysel prosedür.

Grafen oksitten ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezi.

İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) sentezi için daha önce sentezlenmiş olan grafen oksitin çeşitli kimyasal ajanlar yardımıyla indirgenmesiyle elde edilmiştir. Bu süreçte izlenen deneysel prosedür Şekil 5’de verilmiştir.

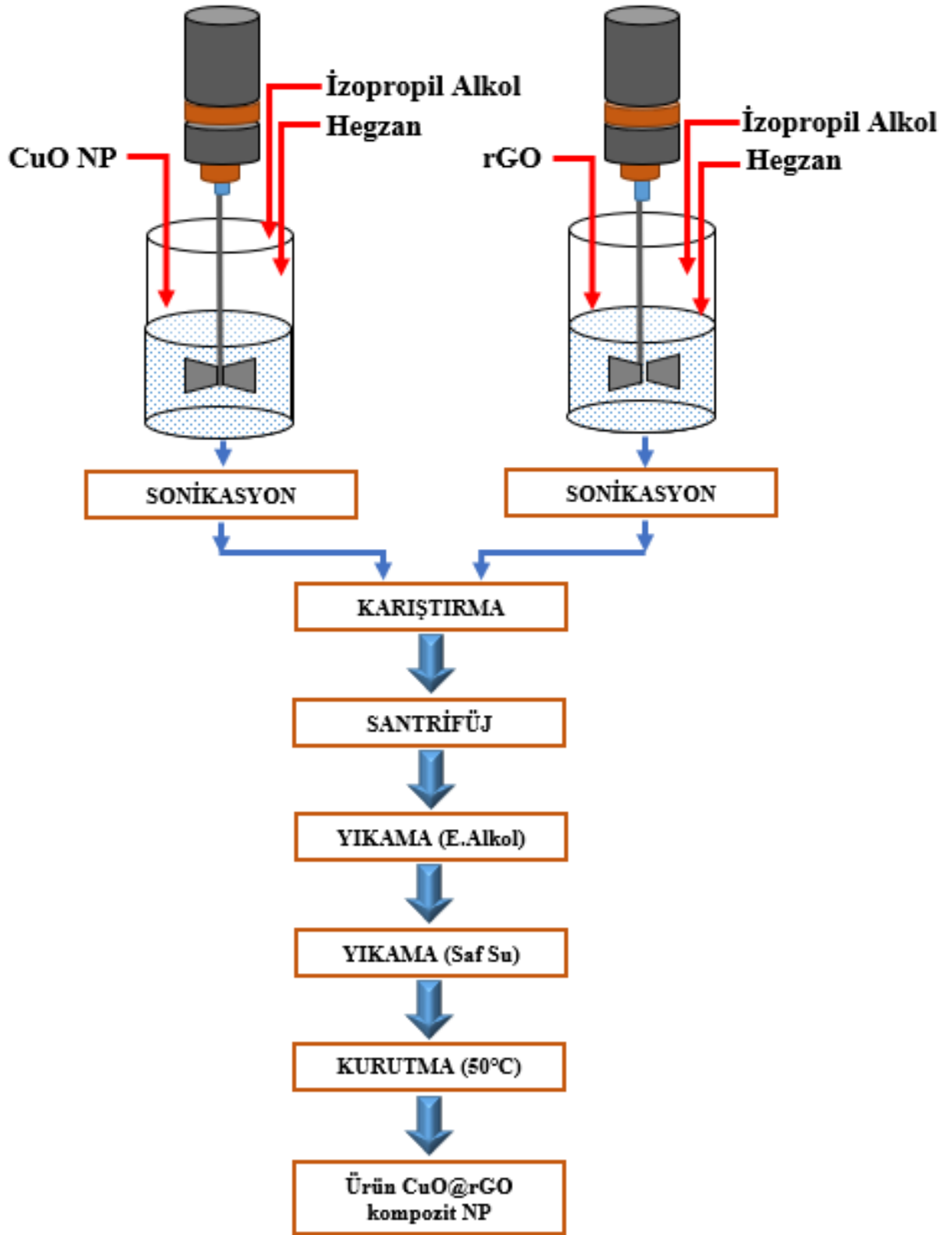


Şekil 5. Grafen oksitten indirgenmiş grafen oksitin üretimi için takip edilen deneysel prosedür.

CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin sentezi (Self Assembly).

Bu malzemelerin üretimi için mikrodalga destekli yakma yöntemiyle sentezlenen 0,25 g CuO nanopartiküller hassas bir şekilde tartılarak bir behere alınır. Üzerine 5 mL hegzan ve 10 mL izopropil alkol (İPA) ilave edilir. Bir diğer behere ise 5 mL hegzan, 10 mL izopropil alkol (İPA) ve 0,025 g rGO içeren bir karışım hazırlanır. Hazırlanan her iki karışımlara katı maddelerin tam dispersiyonunu sağlamak için bir ultrasonik prob yardımıyla sonikasyon uygulanır. Daha sonra iki beherdeki içerikler birleştirilir ve elde edilen son karışım bir manyetik karıştırıcı üzerinde 1 saat süreyle karıştırılır. Karıştırma sonunda karışım 10 dk boyunca 1000 devir/dk. santrifüjlenir. Elde edilen katı madde önce 2 kez etil alkol ve daha sonrada iki kez saf su ile yıkanır. Nihai ürün bir petri kabına alınarak 100 °C'de çalışan bir etüvde 24 saat kurutulur. Üretim süreci için takip edilen sürece ilişkin akış diyagramı Şekil 6'da sunulmuştur.





Şekil 6. Ürün sentezlenme süreci akış diyagramı.

Karakterizasyon

Bu çalışmada üretilen örneklerin karakterizasyonu için;

- X-ışını kırınımı (XRD),
- Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR),
- Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) gibi çeşitli ileri analiz teknikleri kullanılmıştır.

Buna göre;

- XRD analizleri için Bruker D8 Discover (Germany) XRD sistemi,
- FT-IR analizleri için elmas ATR kiti ile donatılmış bir Perkin Elmer (Germany) spectrum two model spektrofotometre,
- TEM analizleri için ise Thermo Fisher Scientifics (USA) Talos F200S (200kV) sistemi kullanılmıştır.
- Ayrıca BET analizleri için ise Micromeritics (USA) Gemini VI model yüzey alanı ve porozimetre ölçüm sistemi kullanılmıştır.

Elektron mikroskobu.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) nanopartikül (NP) boyutunun, şekil ve yüzey analizi için çok sık kullanılan cihazlardır. SEM'de, elektron tabancası bulunur. Bu elektron tabancası numunelerle mukayese olana kadar mikroskopta düz ve dikey bir yol izlemek üzere bir dizi mercek tarafından kontrol edilen bir elektron demeti üretir. Numuneye çarpan ışın ile elektronlar ve X-ışınları numunenin dışına doğru gönderilir. Dedektörler, numunenin daha sonrasında 3 boyutlu (3D) bir görüntüsünü oluşturmak için X ışınlarını ve saçılan elektronları toplamak için kullanılır. SEM, NP'ler hakkında boyut, şekil, toplama ve dağılım gibi farklı bilgiler ortaya çıkarır (Vladár AE vd., 2020). Benzer örüntülerle TEM, iki boyutlu (2D) görüntülerde NP'lerin şekli, boyutu, dağılımı, lokalizasyonu ve agregaasyonu hususunda bilgi aktarır (Khan I vd., 2019).

TEM, oldukça ince bir elektron demetini, analizi yapılan numunenin ultra ince bir alanına odaklayan bir elektromanyetik mercek kullanır. Odaklanan bu ışın, elektronların numuneyi ya saçtığı ya da numuneye nüfuz ettiği ve mikroskobun altındaki bir floresan ekrana çarptığı numuneden geçer. Kullanılan elektron yoğunluklarındaki fark, numunenin bir görüntüsünü oluşturmak için kontrast olarak kullanılır. TEM, elektron demetinin numunede seçilen bir bölgeye odaklandığı ve saçılan elektronların bir kırınım modeli elde etmek için kullanıldığı

seçilmiş bölge elektron kırınımı kullanılarak nano malzeme kristal yapısının karakterizasyonu için de kullanılabilir.

STEM (SEM-TEM Mikroskop), metalden yapılmış bir ucun analizi yapılacak olan numune yüzeyine çok yakın bir bölgeye getirildiği ve voltaj uygulamak için kullanıldığı kuantum tünelleme şekline göre sistemi harekete geçirir. Voltaj aktarıldığında, numunenin yüzeyindeki elektronlar atomik boyuttaki çözünürlüğe sahip yüzey görüntüsünü yeniden meydana getirmek amacıyla kullanılan bir elektrik akımı oluşturarak çıkarılır (Kano vd., 2015). STM asıl olarak nano malzeme'lerin topografyasını karakterize etmek için kullanılır. İnorganik nano malzemeler için bu teknikler, nano malzeme'lerin morfolojik özelliklerinin ortaya çıkması için st düzey yaklaşımlar ortaya koyar. Organik nano malzemeler veya biyolojik materyallerle kaplanmış nano malzeme'ler için bu teknikler, kullanımlarına büyük kısıtlamalar getiren i içe geçmiş numune hazırlıklarına gereksinim duyar (Kumar, & Dixit, 2017). Bu teknikler söz konusu olduğunda numune hazırlama işlemi, analizi yapılacak olan numunenin kurumasına neden olabilir.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi.

Stephen Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller tarafından geliştirilen bu yöntem, adsorpsiyon ve desorpsiyon temellerine dayanmaktadır ve nano parçacık yüzey alanının analiz çalışmaları için en iyi yöntemlerden biri olarak kabul görmektedir (Khan vd., 2019). BET analizlerinde, sıvı azot (N_2) ile numune arasında adsorpsiyon oluşturmak için kısmi bir vakum oluşturulur (katı ve gaz haller arasındaki aktivasyon yetersiz olduğundan, ölçülebilir miktarda adsorpsiyon elde etmek için yüzey sıvı azot (N_2) ile soğutulur). Adsorpsiyon tek tabakalarının oluşumundan sonra, numune azot (N_2) atmosferinden çıkarılır ve adsorbe edilen N_2 'nin malzemeden salınmasına (desorpsiyon) ve miktarının saptanmasını sağlamak için ısıtılır. Elde edilen veriler, izotermiler biçiminde görüntülenir (sabit bir sıcaklıkta nispi basıncın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen azot (N_2) miktarını temsil eden grafikler). Verilerle elde edilen bilgilere göre numunenin yüzey alanını belirlemek için kullanıldığı beş izotermde görüntülenir (Khan vd., 2019; Naderi, 2015). Analiz öncesinde numuneler genellikle kirlilik ve safsızlıkları gidermek ve porları açmak için degas sürecine tabi tutulur. Degas süreci bir inert gaz akışı altında numunenin ısıtılmasına dayanır ve numune yüzeylerindeki safsızlıkların giderilmesinde oldukça etkili olduğu kanıtlanmış bir sistemdir. Katı bir maddenin yüzey alanı m^2/g cinsinden tanımlanır ve maddenin yüzey alanı, bu maddenin bir başka madde ile aktivasyonuna tabi olan yüzeyinin büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Yüzey alanı ve gözeneklilik hali, gözenekli yapıdaki katı maddelerin kalitesini ve yüzey aktivitesini büyük ölçüde etkileyebilme potansiyeli olan fiziksel özelliklerdir. Aynı ağırlık ve hacme sahip malzemeler, sergiledikleri spesifik yüzey alanına göre

yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon hacminde farklılık meydana getirebilir. Bir nano parçacığın sentezi sürecinde, sentez şartları elde edilen ürünlerin spesifik yüzey alanlarını ve dolayısıyla da yüzey aktivitelerini büyük ölçüde farklılaştırabilir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılmak üzere sentezlenen parçacıkların katalitik aktivitelerinin değerlendirilmesinde elzem bir karakteristiktir.

X-ışını kırınımı (XRD).

XRD tekniği, analizi yapılan malzemeyi gönderilen X-ışınları ile ışınlamaya ve ardından malzemeyi terk eden X-ışınlarının yoğunluklarını ve saçılma açılarını belirlemeye dayanan bir yöntemdir (Epp, 2016). Bu teknik, nano parçacıkların fazı ve kristalliğin analizi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, XRD'nin çözünürlüğü ve doğruluğu, numunelerin çeşitli atomlar arası mesafelere sahip oldukça amorf özelliklere sahip olduğu veya nano parçacıkların birkaç yüz atomdan daha küçük olduğu hallerde etkilenebilir (Khan vd., 2019). Numuneye düşüp daha sonra numuneden yansıyan kırınım X-ışınları daha sonra bir hassas dedektör tarafından tespit edilir, işlenir ve sayılır. Analiz esnasında numune 2 θ açısı aralığında taranarak, toz halindeki malzemenin rastgele yönelimi nedeniyle kafesin tüm olası kırınım yönleri elde edilmektedir. Mineralin tanımlanması, kırınım tepe noktalarının d-aralıklarına dönüştürülmesi ile gerçekleşir çünkü birbirinden farklı her mineralin bir dizi benzersiz d-aralığı bulunur. Var olan tüm kırınım yöntemleri, bir X-ışını tüpünde X-ışınlarının oluşturulmasına, numune yüzeyine yönlendirilmesine ve daha sonra kırılan ışınların tekrar toplanarak kaydedilmesine dayanmaktadır. Gelen ve kırılan ışınlar arasındaki açı tüm kırınım için en önemli ortak bileşendir.

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).

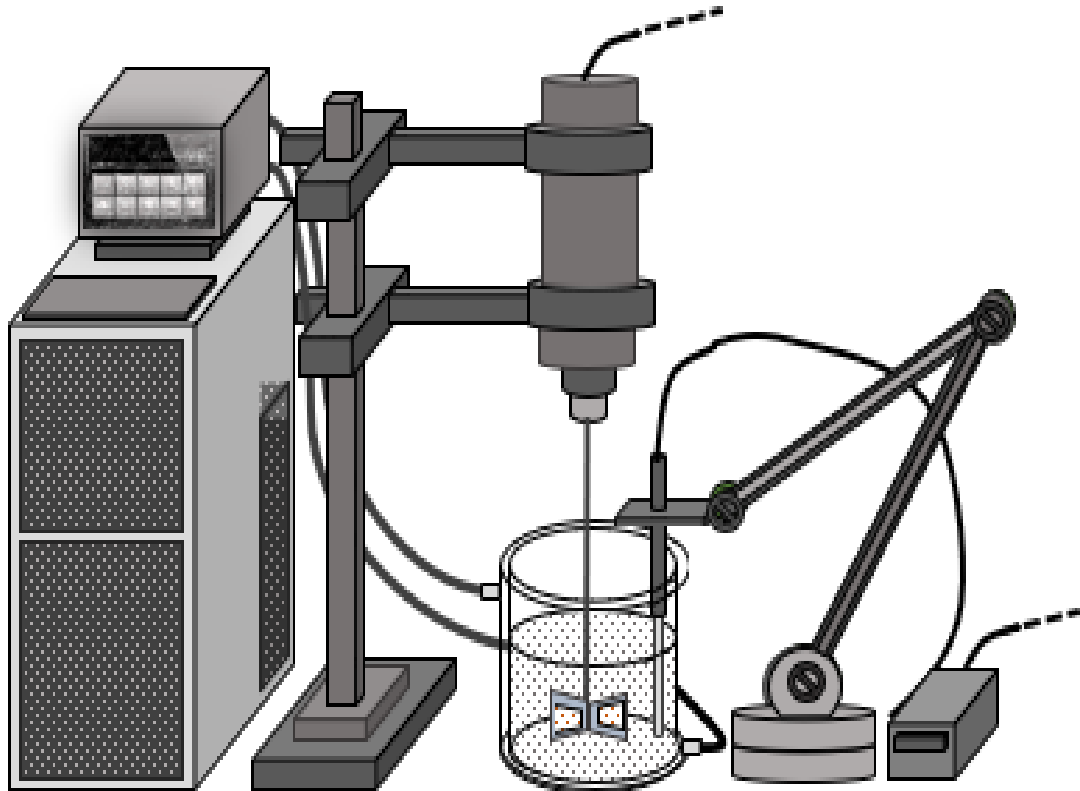
Kısaca FTIR olarak bilinen bu teknik, soğurulan veya iletilen radyasyonun kaydedildiği bir malzemenin kızılötesi ışıkla ışınlanması temeline dayanır. Ortaya çıkan analitin spektrumu, analitlerin eşsiz bir parmak izini temsil eder ve burada ilgili bağlar, polarite ve analitin oksidasyon durumu gibi özellikleri hakkında bilgi elde edilebilir (Manor vd., 2012; Deepty vd., 2019). Bu yöntem asıl olarak, yüzey kimyasal bileşimi veya nano parçacıkların işlevselleştirilmesi gibi organik malzemelerin karakterizasyonu için kullanılır. Analitte yüksek oranda saflık arandığında safsızlıkların tanımlanması için de kullanılır (Chevali, & Kandare, 2016).

Örnek olarak: Biyogenik nano parçacıklar için, FTIR genellikle nano parçacıkların yüzeyinde bulunan ve nano parçacıkların indirgenmesinden ve dengelenmesinden sorumlu olan ve olası işlevsel grupların tanımlanması için kullanılır. Tüm IR frekanslarında interferometre adı verilen basit bir cihaz kullanılır ki bu cihaz kodlanmış bir optik sinyal üreterek örnekleri

tanımlama işlevi görür. Sinyal oldukça hızlı bir şekilde hesaplanıp ölçülebilir. Ardından, Fourier dönüşümü denilerek adlandırılan matematiksel bir teknik uygulanarak sinyalin kodu çözülür. Bilgisayar tarafından hesaplanıp elde edilen veriler bir spektruma dönüştürülür. IR spektrumu, dikey eksende maddenin kızılötesi ışık absorbandsının ve yatay eksen de ise frekansın (dalga boyu) bir grafiğidir.

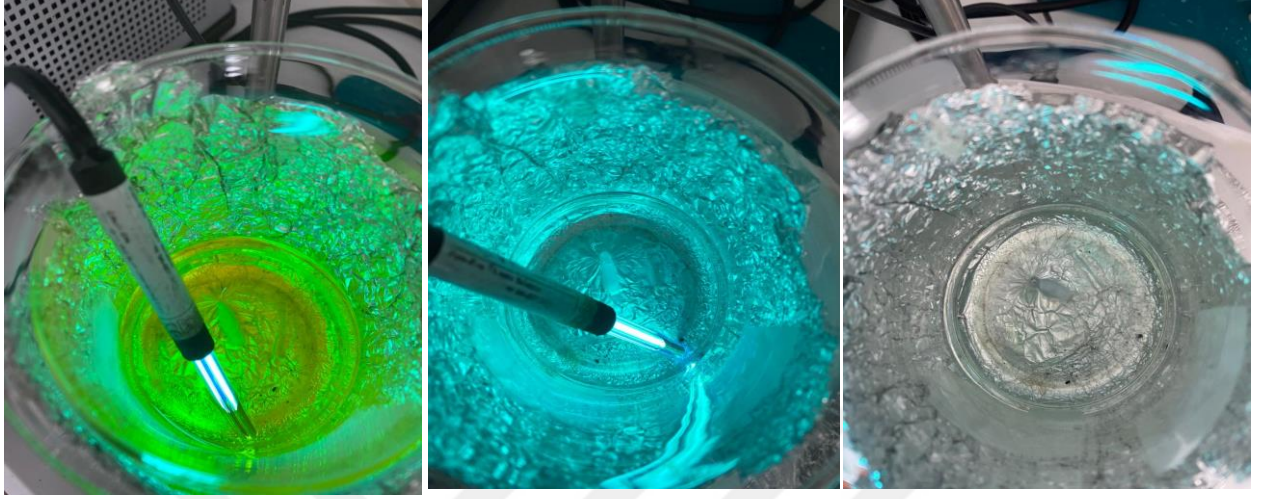
Fotokataliz Denemeleri

Fotokataliz denemelerinde sentetik olarak hazırlana tartrazin çözeltilerine belirli konsantrasyonlarla katalizör partikül ve 2 mL H₂O₂ ilave edildi. Daha sonra deney için tanımlanan süre boyunca bir UV lamba ile UV ışınması uygulandı. Kullanılan UV lambanın ışık yoğunluğu 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ olup bu lamba çözeltiye doğrudan daldırılarak kullanılmıştır. Belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak alınan örneklerde spektrofotometrik absorbans ölçümü yapılarak konsantrasyon değişimi takip edilmiştir. Ayrıca çözeltide kalan boya konsantrasyonu temel alınarak belirli zaman aralıkları için giderim verimleri belirlenmiştir. Deney süresince sıcaklık 30 °C'de sabit tutulmuştur. Deneylerde kullanılan sistem Şekil 7'de şematik çizim olarak sunulmuştur.

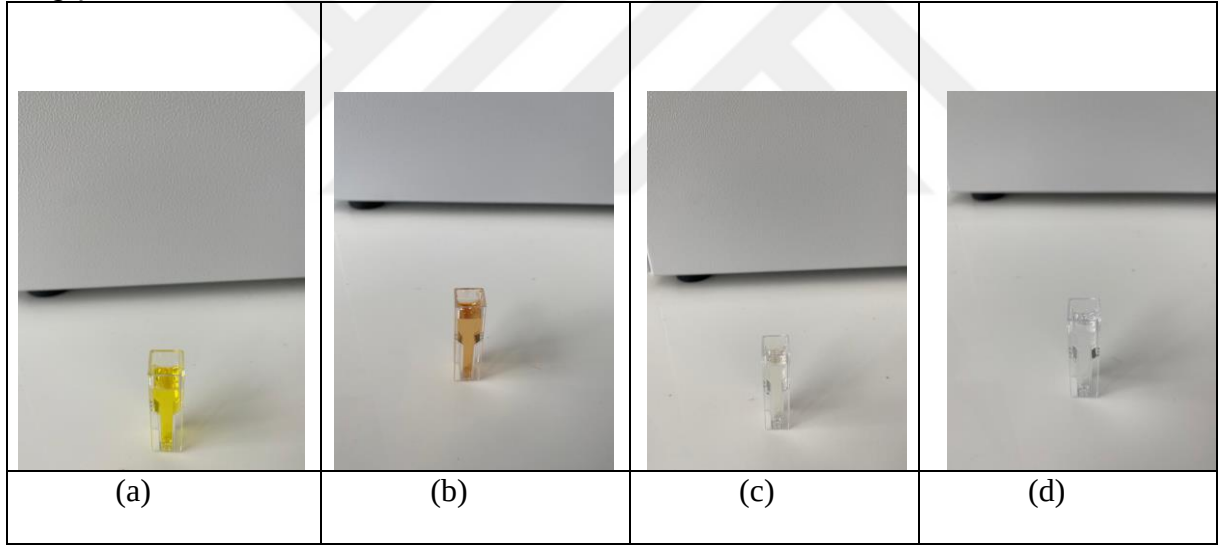


Şekil 7. Fotokataliz deneyleri için kullanılan deney sisteminin şematik çizimi.

Ayrıca fotokataliz çalışmaları esnasında gözlenen renk değişimleri fotoğraflanmış olup aşağıdaki Şekil 8 ve Şekil 9’da çalışmaya eklenmiştir. Fotokataliz çalışmasında içerisinde boyar madde tartrazin bulunan analitin, uygulanan teknik süresince zamana bağlı renk değişimi ve kirletici madde giderimi aşağıdaki fotoğraflanmış görsellerde verilmiştir.



Şekil 8. Fotokataliz deneyinde başlangıçta içerisinde boyar madde bulunan çözeltideki renk değişimi.



Şekil 9. Fotokataliz ışıması ile zamana bağlı, analit içerisindeki kirletici boyar maddenin giderimi gösteren fotoğraflar.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

Araştırma ve Bulgular

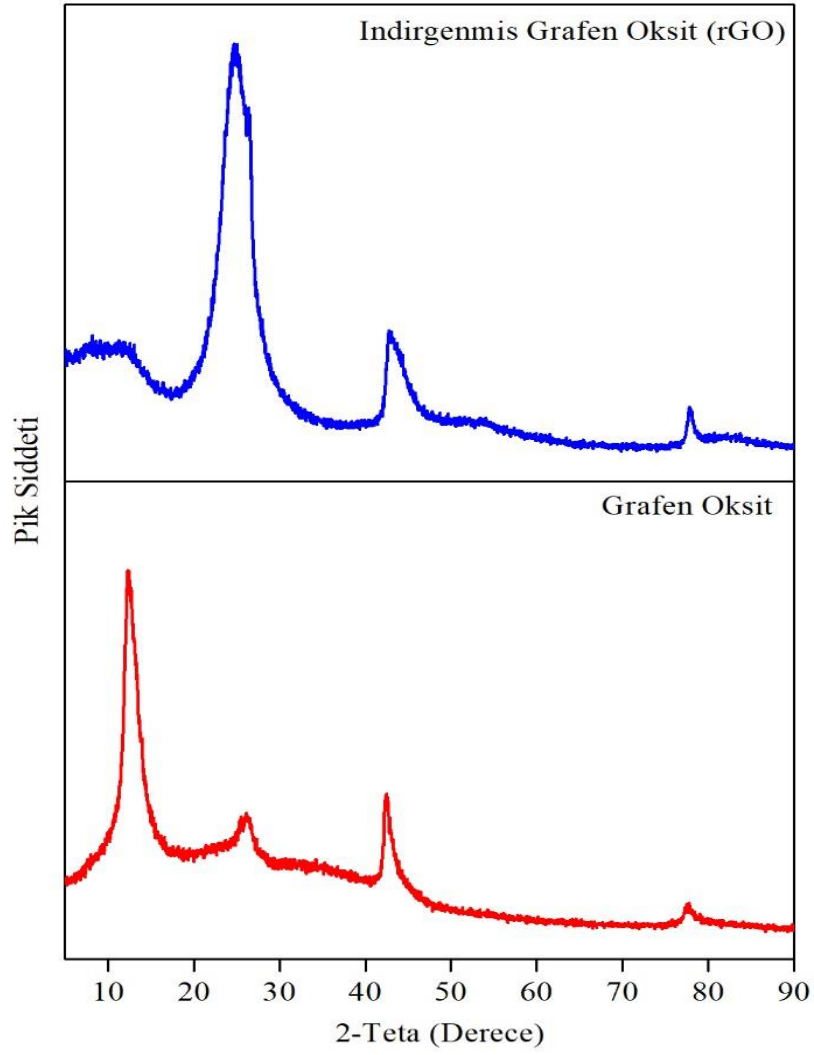
Bu çalışmada, önemli bir yarı iletken olan bakır oksit (CuO) nanopartiküllerin hızlı ve basit bir şekilde üretilmesi öncelikli hedeflerden birisi olarak benimsenmiştir. Bu amaçla bu malzemelerin üretiminde, metal kaynağı olarak nispeten düşük maliyetli bir başlangıç maddesi olan bakır nitrat ve oksitleyici olarak da üretilen kullanılmıştır. Üretilen yanma sonucu kalıntı bırakmaması, kolay bulunabilir olması, toksik olmaması, ucuz olması gibi nedenlerden ötürü tercih edilmiştir. Diğer taraftan sentezlenen bakıroksit nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerinin geliştirilmesi için indirgenmiş grafen oksit üzerinde hareketsizleştirilmiş ve CuO@rGO kompoziti elde edilmiştir. Daha sonra, her iki malzeme aynı çalışma parametreleri altında atıksularda bulunan tartrazin maddesinin fotokatalitik gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmış ve bu iki malzemenin fotokatalitik etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

Buna göre, çalışma iki aşama halinde yapılmıştır. Birinci aşamada CuO ve CuO@rGO nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonuna ilişkin süreçler incelenirken, ikinci aşamada bu iki malzemenin fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırmalı biçimde mukayese edilmiş ve indirgenmiş grafen oksitin fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

Sentez Çalışmaları

İndirgenmiş grafen oksit sentezi.

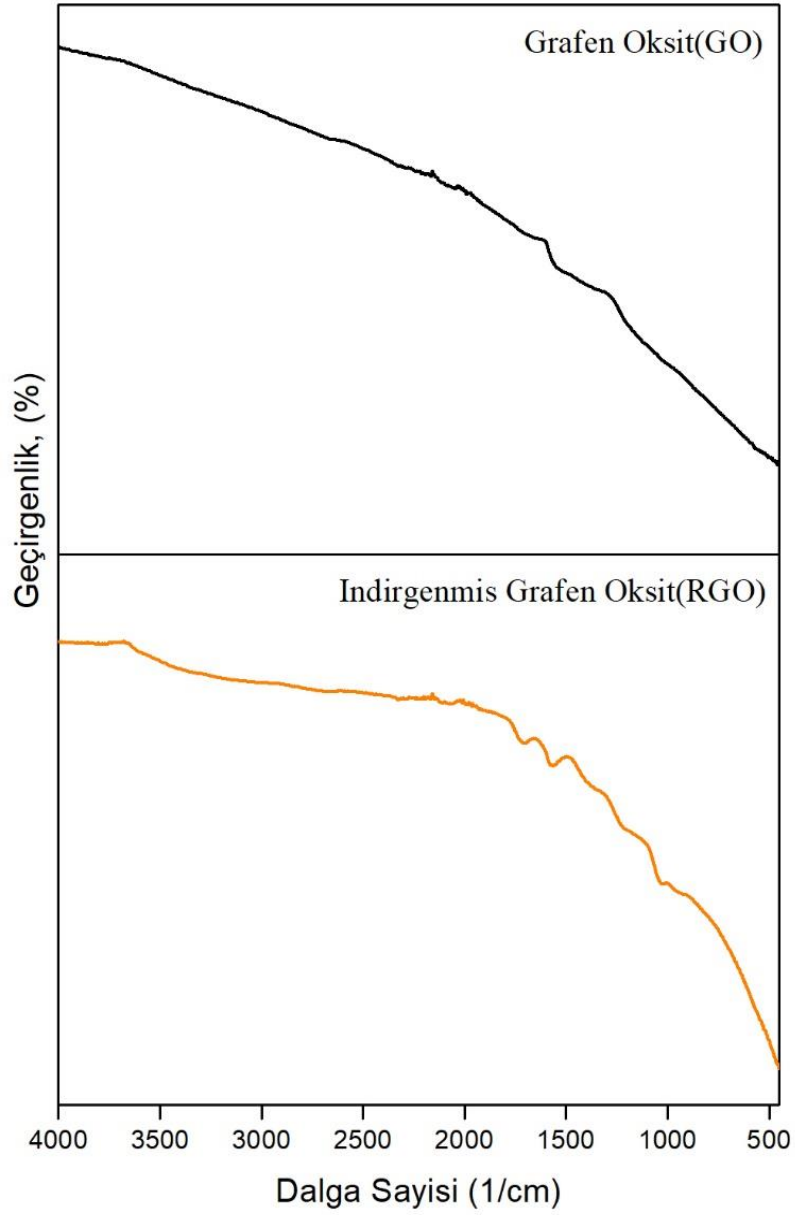
İndirgenmiş grafen oksit sentezi için modifiye edilmiş Hummers yöntemi benimsenmiştir. Bu yöntemin esası toz haldeki grafitin çeşitli kimyasal işlemlerle ayrıştırılmasıyla önce grafen oksit elde edilmesi ve hemen arkasından da çeşitli kimyasal indirgeyici ajanlar kullanılması suretiyle indirgenmiş grafen oksitin (rGO) üretimine dayanmaktadır. Toz grafitten başlanarak, indirgenmiş grafen oksit üretimi sürecine ilişkin süreç materyal ve yöntem kısmında detaylı bir şekilde izah edilmiştir. Burada verilen yöntem neticesinde, elde edilen indirgenmiş oksit ve indirgenmiş grafen oksit ürünlerinde XRD analizi yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 10'da sunulmuştur.



Şekil 10. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ürünlerinin XRD analizinden elde edilen kırınım desenleri.

Burada sunulan kırınım desenleri incelendiğinde, daha önce yapılan birçok çalışmada bu malzemeler için verilen kırınım desenleri ile tam uyumlu oldukları görülmektedir. Bu sonuç, üretim süreci sonucunda hedeflenen ürünlerin başarılı bir şekilde üretildiğine işaret etmektedir. Bu ürünlerin FTIR analizi de yapılarak yapısal karakterizasyonlarının doğrulanması hedeflenmiştir.

Bu analizlerde ilgili ölçümler elmas ATR kiti kullanılarak doğrudan numune üzerinde yapılmış ve herhangi bir özel numune hazırlama işlemi yapılmamıştır. Buna göre her iki ürün için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 11’de verilmiştir.

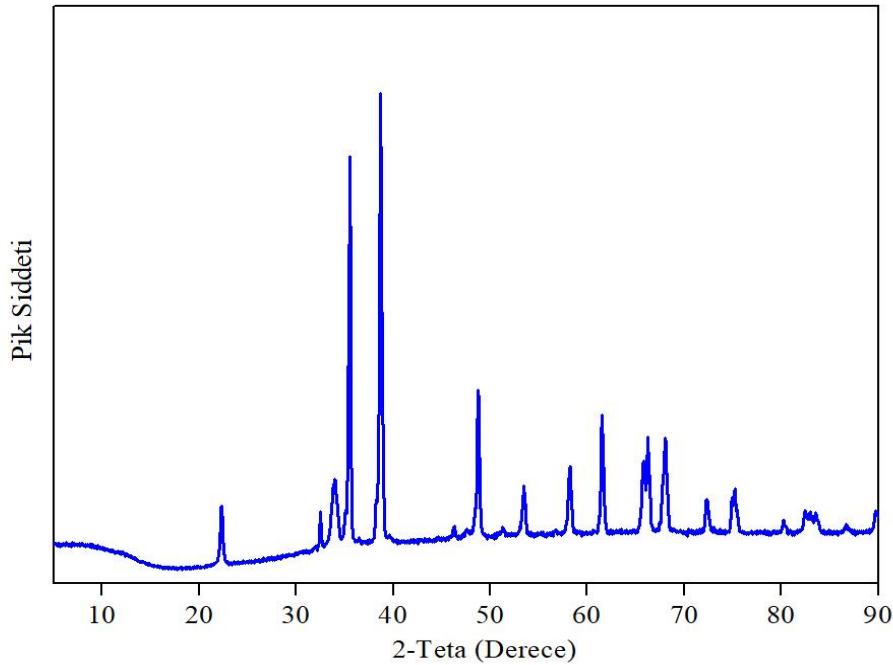


Şekil 11. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ürünlerinin FT-IR analizinden elde edilen FT-IR spektrumları.

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit örneklerinin FT-IR spektrumları karşılıklı olarak incelendiğinde grafen oksit için elde edilen spektrumlar net titreşimler gözlemlenmezken uygulanan kimyasal indirgeme işlemi sonrasında çok sayıda titreşim bandının ortaya çıktığı görülmektedir. Bu titreşim bandları, malzeme yüzeyinde artan aktif yüzey gruplarının ve -OH gruplarının artmasından kaynaklanmakta olup kimyasal indirgenme sürecinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğine işaret etmektedir (Gong vd., 2015).

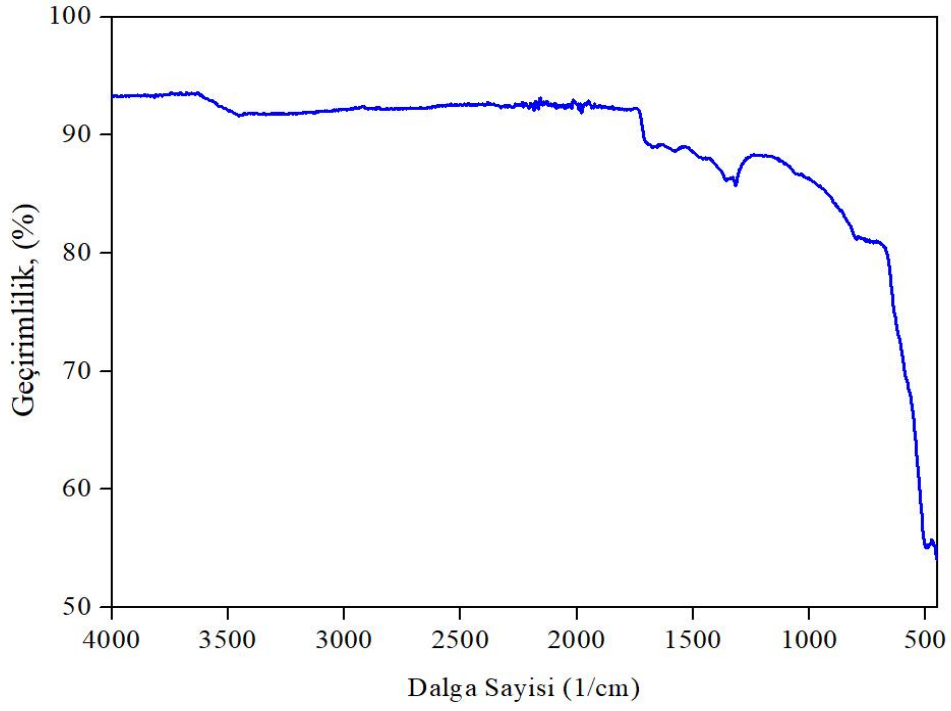
Mikrodalga destekli yakma yöntemi ile bakır oksit (CuO) sentezi.

Mikrodalga Destekli Yakma Yöntemi birçok metalik nanopartikülün sentezinde yaygın olarak kullanılmakta olan bir sentez tekniğidir. Birçok farklı nanopartikülün hızlı ve bol miktarda üretilmesine imkân sağlayan bu sentez yönteminde, sentezlenen örneklerin yapısında bazı yanma artıklarının kalabildiği ve bunların malzemenin saflığını düşürebildiği bilinmektedir. Bu nedenle bu yöntemle sentezlenen örneklerin nispeten yüksek sıcaklıklarda bir ısıtma işlemine maruz bırakılması gerektiği rapor edilmektedir. Bu çalışmada, hazırlanan karışımın mikrodalga uygulanması ile gerçekleşen yanma sonrasında elde edilen katı kalıntı üründe XRD analizi yapılmış ve elde edilen kırınım deseni Şekil 12’ de verilmiştir.



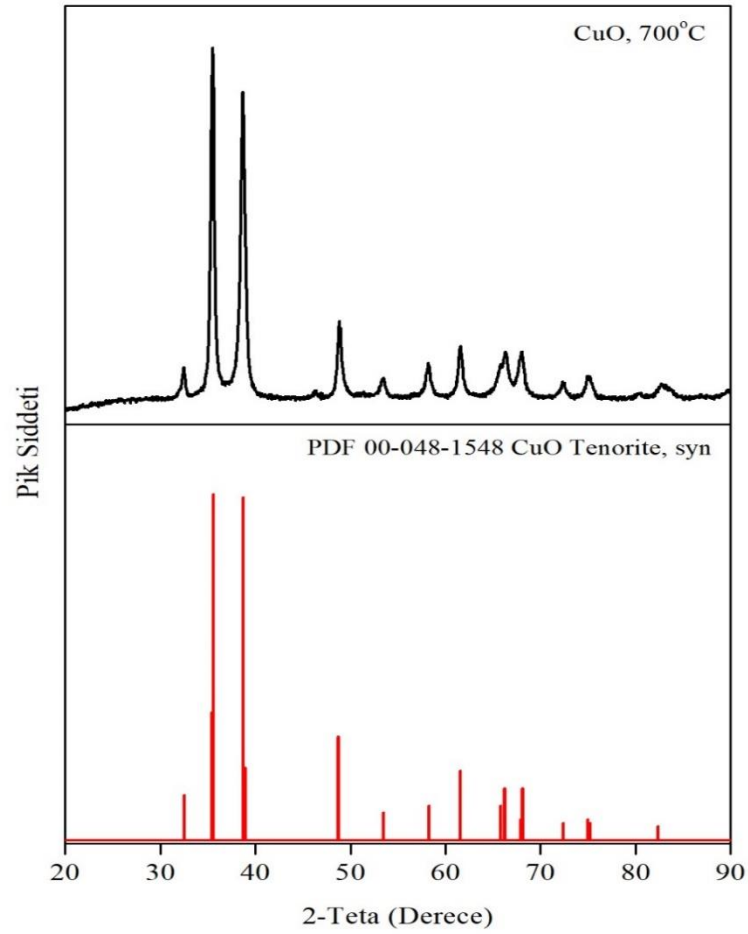
Şekil 12. Mikrodalga ile üretilen ham örneğin X ışını kırınım deseni.

Bu kırınım deseni incelendiğinde bakır oksit için beklenen major piklerin gözlemlendiği fakat bakır oksit dışındaki çeşitli safsızlıkların varlığına işaret eden ve tanımlanamayan bazı diğer piklerin bulunduğu gözlemlenmiştir. Bu örneğe ait FT-IR spektrumu Şekil 13’de sunulmuştur. Bu spektrumda da XRD analizine benzer şekilde yapıda bulunan muhtemel çeşitli safsızlıkların varlığına işaret eden ve C-C, C-O gibi etkileşimlerden veya H₂O ve -OH gibi grupların varlığından kaynaklanan çok sayıda titreşim bandının gözlemlendiği görülmektedir (Kumar vd., 2013; Huanh vd., 2012).



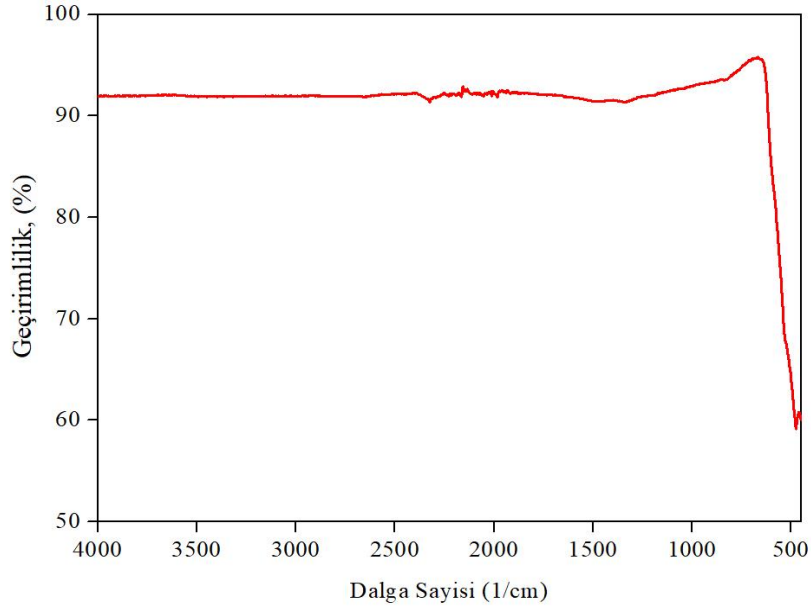
Şekil 13.Yalnız mikrodalga ile üretilen ham örneğin FT-IR spektrumu.

Bu kalıntı safsızlıkların yapıdan uzaklaştırılması için bu örnek daha önce yapılan çalışmalar referans alınarak 700°C'de bir kül fırınında 2 saat süresince ısıtılma maruz bırakılmıştır. Daha sonra bir desikatörde oda sıcaklığına soğutulan örneğe XRD analizi yapılmış ve elde edilen kırınım deseni Şekil 14'te sunulmuştur.



Şekil 14. Mikrodalga uygulandıktan sonra 700°C de ısıt işlem uygulanan örneğin X ışını kırınım deseni.

Şekil 14’ te mikrodalga uygulandıktan sonra elde edilen örneğe 700°C de 2 saat süre ile ısıt işlem uygulanarak hazırlanan örnek için sunulan X ışını kırınım deseninin ilgili veri tabanlarında saf bakır oksit tanımlanan standart difraksiyon kartı ile tamamen uyumlu olduğu görülmektedir. X ışını difraktogramında tüm yansıma piklerinin doğru pozisyonlarda gözlemlendiği görülmektedir. Buna göre, ısıt işlemin safsızlıkların uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu ve nihai ürünün saf bakır oksit olduğu görülmüştür. Benzer şekilde bu örnek üzerinde de FT-IR analizi yapılmıştır. Bu örneğin FT-IR spektrumu aşağıda Şekil 15’ te verilmiştir.

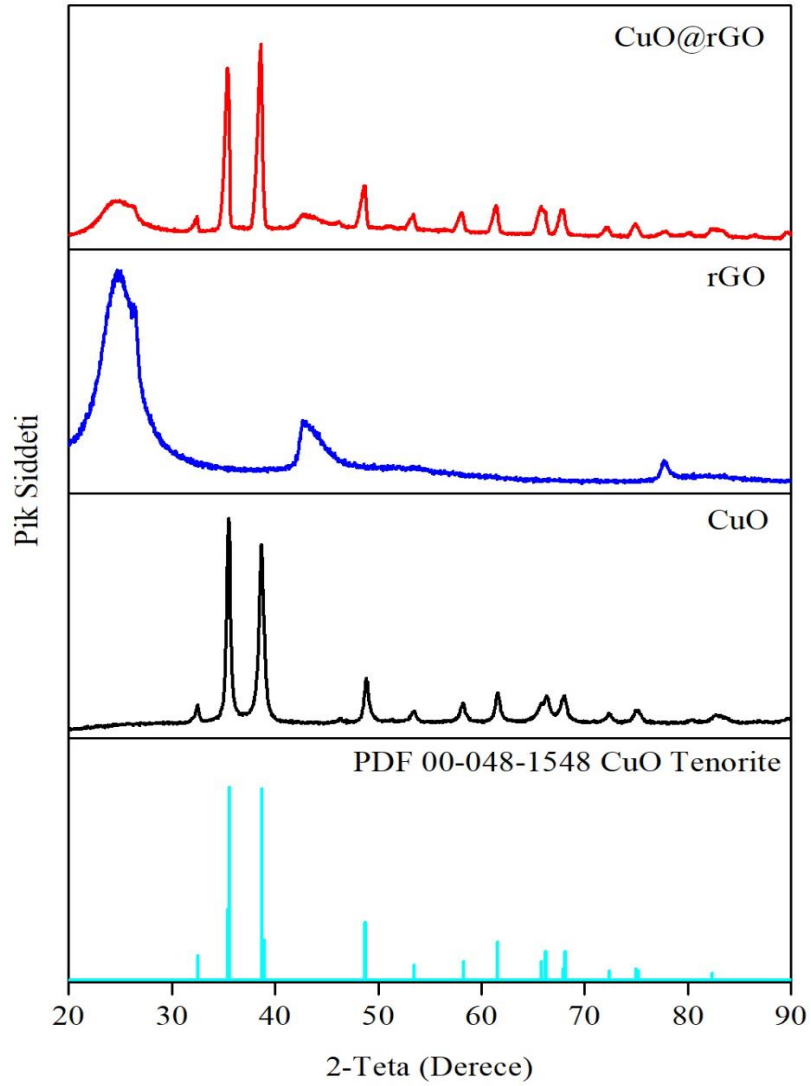


Şekil 15. Mikrodalga uygulandıktan sonra 700°C de ısıtıl işlem uygulanan örneğin FT-IR spektrumu.

Şekil 15'te sunulan FT-IR spektrumunda beklendiği gibi ısıtıl işlem sonrası çeşitli yüzey aktif grupların varlığından kaynaklanan safsızlıkların önemli ölçüde azaldığı hatta kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu spektrumda sadece yaklaşık 470 cm⁻¹'de gözlemlenen ve Cu-O arasındaki etkileşimlere işaret eden bir pik gözlemlenmiştir.

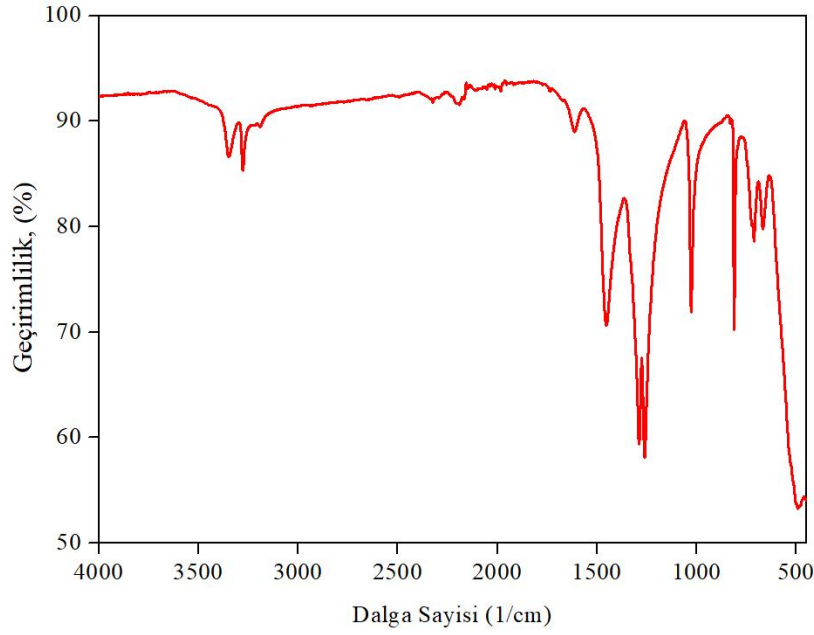
Bakır oksit/indirgenmiş grafen oksit kompozitinin (CuO@rGO) sentezi.

Bu amaçla yapılan çalışmalarda, ayrı ayrı üretilen CuO ve rGO partikülleri bir kimyasal birleştirme süreci ile (Self-Assembly) bir araya getirilerek kompozit haline getirilmiştir. Üretilen kompozitin yapısal özelliklerin tespiti için XRD analizi yapılmıştır. Kompozitin üretimi için kullanılan tüm ara ürünlerin ve elde edilen nihai ürünün X ışını kırınım desenleri Şekil 16' da karşılaştırmalı biçimde sunulmuştur.



Şekil 16. Kimyasal birleştirme sonucu elde edilen CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin X ışını kırınım desenleri.

Ayrı ayrı yöntemlerle ve ayrı ayrı ortamlarda üretilen bakır oksit nanopartiküller ve indirgenmiş grafen oksit, uygulanan kimyasal birleştirme süreci ile birleştirilmesi ile elde edilen CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin X ışını kırınım deseninde beklendiği gibi indirgenmiş grafen oksit fazına ait pikler açık bir şekilde görülebilmektedir. Bu sonuç, kimyasal birleştirme sürecinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğine işaret etmektedir. Aynı numunenin FT-IR analiz sonucu Şekil 17’de verilmiştir.



Şekil 17. Kimyasal birleştirme sonucu elde edilen CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin FT-IR spektrumu.

Şekil 17 'de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde saf bakır oksitin spektrumundan oldukça farklı bir spektrum elde edildiği görülmektedir. Bu spektrum, yeni malzemenin yüzeyinde oldukça çok sayıda aktif kimyasal türlerin varlığına işaret etmektedir. Sentezlenen rGO/CuO nanokompozitindeki titreşim frekanslarının varlığı yapı üzerinde mutlak bir grafen oksit tabakasının (C=C) varlığına işaret etmektedir (Al Nafiey vd., 2017). 3389 cm^{-1} 'deki gözlemlenen titreşim bandı, rGO 'da önemli ölçüde azalan O–H gerilme titreşimine işaret etmektedir (Dutta vd., 2016). 882 cm^{-1} 'deki pik, rGO/CuO nanokompozitinin etkili bir şekilde hazırlandığını doğrulayan Cu–OH titreşiminden kaynaklanmaktadır (Alves vd., 2015). 432 cm^{-1} 'deki gözlemlenen absorpsiyon piki ise, CuO'nun rGO tabakasını tamamen dekore ettiğini gösteren Cu–O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Sagadevan vd., 2018).

BET analizi yapılmadan önce, analiz edilecek örneklerin yüzeylerinin temizlenmesi son derece önem arz eden bir konudur. Bu işlemle analiz edilecek örneğin yüzeyinde bulunan ve malzeme yüzeyine fiziksel kuvvetlerle bağlı olan çeşitli safsızlıkların örnek yüzeyinden uzaklaştırılması hedeflenmektedir. Degaz süreci olarak adlandırılan bu süreçte numune yüzeyindeki safsızlıkları uzaklaştırma için bir tarafta örneğin sıcaklığı artırılırken, diğer taraftan da inert gaz geçirilmektedir.

Böylece numune yüzeyinde ve porlarında bulunan uçucu organikler nem ve diğer bazı safsızlıkların numune yüzeyinden etkili bir şekilde uzaklaştırılması sağlanır. Bu çalışmamızda degaz süresi 2 saat ve degaz sıcaklığı 100°C olarak uygulanmış ve inert gaz olarak azot (N_2) gazı

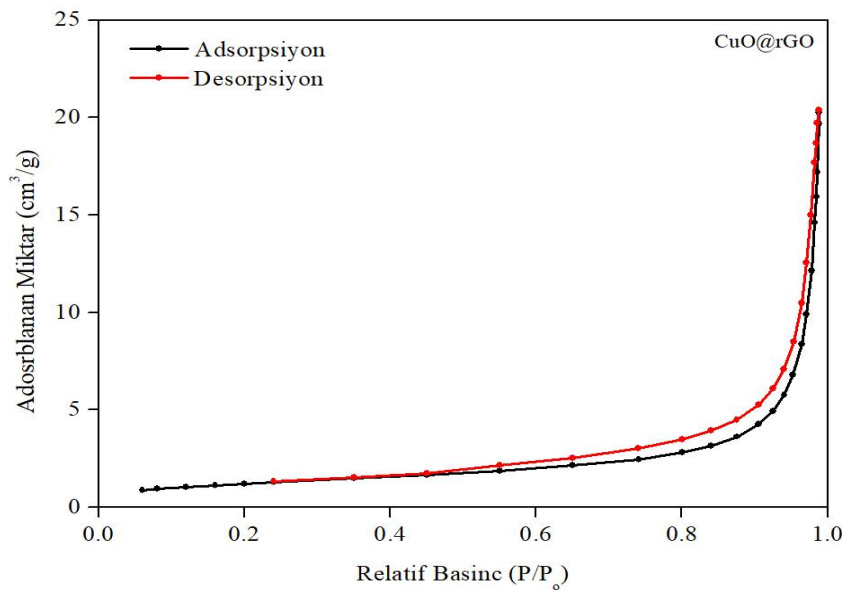
geçirilmiştir. Degaz süreci ile yüzeyi temizlenen örnek yüzey alanının ölçülmesi için $-196,5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta fiziksel olarak gaz adsorpsiyonunu temel alan bir metod ile analiz edilir. Çalışmada üretilen bakır oksit (CuO) ve CuO@rGO nanopartiküllerin BET analizi sonuçları Tablo 2’de sunulmuştur.

Tablo 2. Üretilen Bakır Oksit (CuO) ve CuO@rGO Nanopartiküllerin Yüzey Analizi Sonuçları

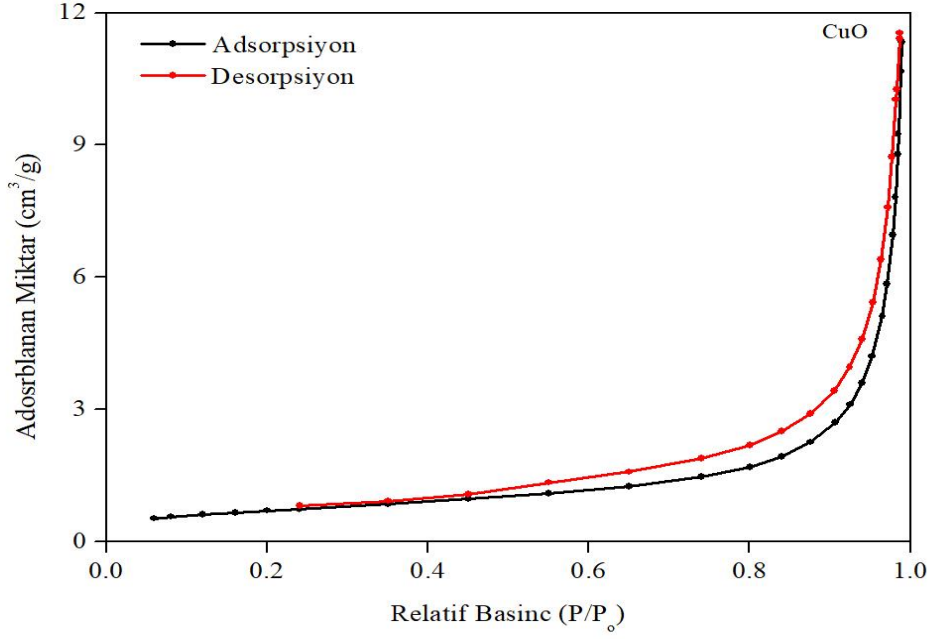
Malzeme	Tek Nokta Yüzey Alanı (m^2/g)	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Langmuir Yüzey Alanı (m^2/g)	T-Plot Yüzey Alanı (m^2/g)
CuO	2.4598	2.5779	3.5777	2.4334
rGO	41.7741	41.9150	56.5573	27.2310
CuO@rGO	4.1881	4.4212	6.1688	4.5294

Tablo 2’de sunulan yüzey alanları grafen oksitin yüzey alanının yaklaşık $41,91 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçüldüğü buna karşın bakıroksit için bu değerin sadece $2,57 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak ölçüldüğü görülmektedir. Bakır oksit nanopartiküllerin düşük yüzey alanının partiküllerin ısıtılmasından dolayı sinterleşmesinden veya topaklanmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Fakat üretilen CuO@rGO nanopartiküllerin yüzey alanlarının grafen oksit ilavesi ile nispeten arttığı görülmektedir.

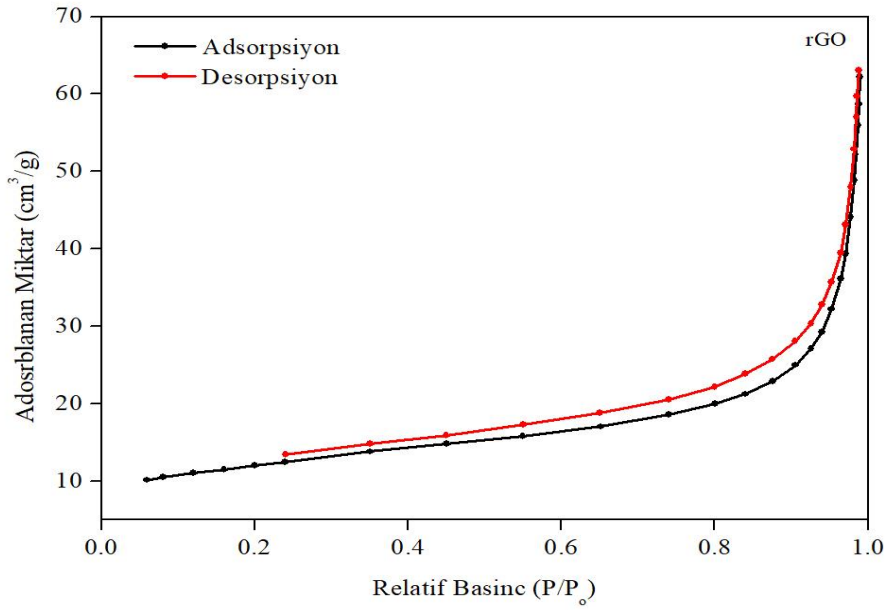
İndirgenmiş grafen oksit (rGO), bakır oksit (CuO) nanopartiküller ve İndirgenmiş grafen oksit/bakır oksit kompozit (CuO@rGO) nanopartiküllerin, gaz adsorpsiyonu yöntemiyle adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi de ölçülmüş ve elde edilen izotermi aşağıda verilmiştir.



Şekil 18. CuO@rGO örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 19. CuO örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin.



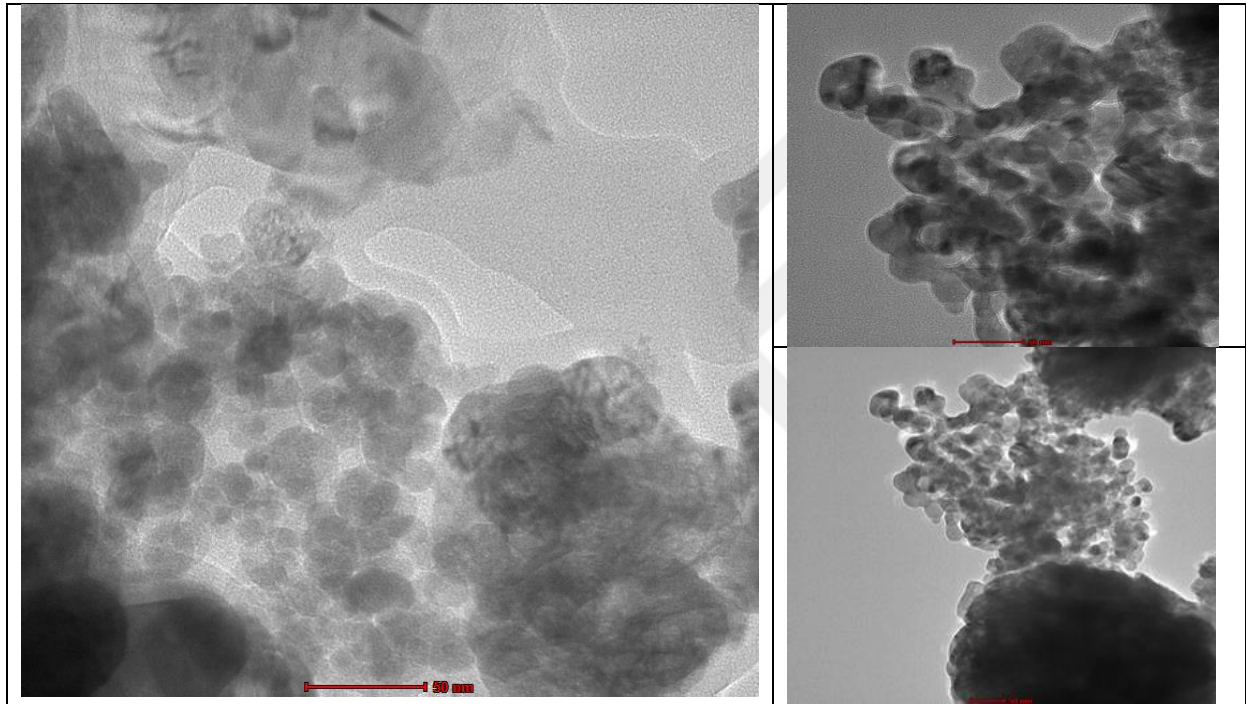
Şekil 20. İngirgenmiş grafen oksit (rGO) örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin.

Poroz yapılı malzemelerin fizisorpsiyon izotermi 1985 yılında IUPAC tarafından, altı tip olarak gruplandırılmıştır. Bu altı tip izoterm her birisi farklı yüzey karakteristiklerine sahip malzemeleri ifade etmektedir. Bu tarihten günümüze kadar geçen süreçte, poroz malzemelerin adsorpsiyon izotermi bu malzemelerin gözenek yapılarıyla yakından ilişkili olduğu görülmüştür. Bu nedenle, poroz malzemelerin yüzey karakteristikleri karakterize edilirken genellikle adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi de tanımlanmaktadır. Bu izotermle bu çalışmada elde edilen izoterm karşılaştırıldığında, bu izotermi Tip 3 izoterm ile uyumlu

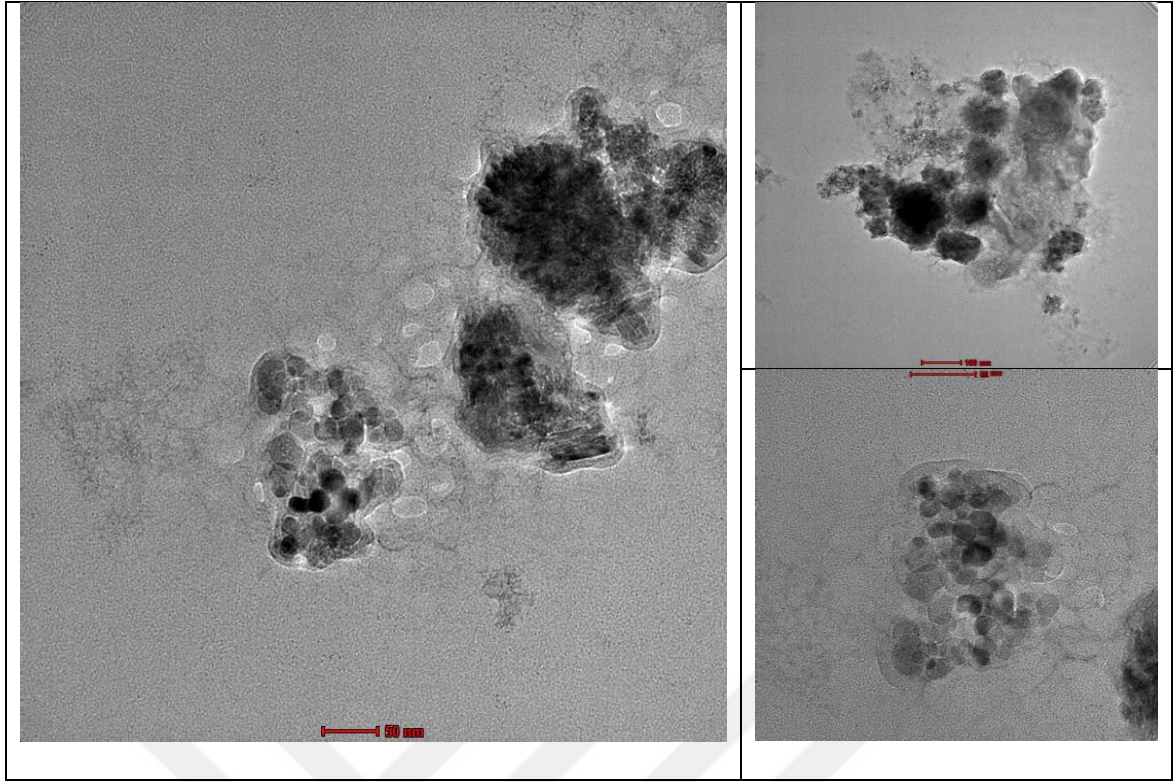
oldukları görülmektedir. Tip 3 izotermi ise mezoproz bir poroziteye işaret etmektedir.

Nanomalzemelerin mikroyapısal özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir diğer teknoloji ise geçirimli eklektron mikroskobu (TEM) dir.

Çalışmada üretilen Cu nanopartiküller ve CuO@rGO nanokompozitinin mikroyapılarının ve partiküllerin şekil ve boyut özelliklerinin incelenmesi ve partiküller arası etkileşimlerin analiz edilmesi amacıyla TEM analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda sırasıyla Cu nanopartiküller için elde edilen TEM görüntüleri Şekil 21’de ve CuO@rGO nanokompozitleri için elde edilen TEM görüntüleri ise Şekil 22’de verilmektedir.



Şekil 21. Mikrodalga destekli yakma tekniği ile üretilen CuO nanopartiküllerin TEM görüntüleri.



Şekil 22. Mikrodalga destekli yakma tekniği ile üretilen CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin TEM görüntüleri.

Bakır Oksit/rGO kompoziti için Şekil 22’de verilen TEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen partiküllerin indirgenmiş grafen üzerinde homojen dağılmadıklarını hatta aksine nispeten topaklanmalar olduğu gözlemlenmektedir.

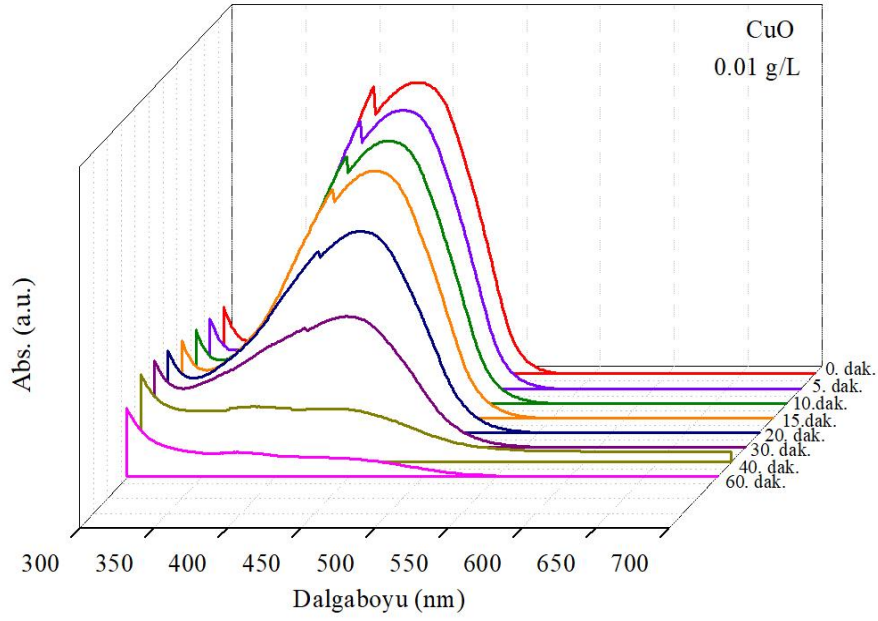
Fotokataliz Denemeleri

Bu çalışma kapsamında sentezlenen bakır oksit (CuO) ve bakır oksit/indirgenmiş grafen oksit (CuO@rGO) nanopartikülleri atıksulardan tartrazinin fotokatalitik oksidasyonla gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Her iki madde ile yapılan denemelerden elde edilen veriler birbirleri ile mukayese edilerek indirgenmiş grafen oksit ilavesinin bakır oksit nanopartiküllerin fotokatalitik etkinliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Her iki nanomalzeme ile yapılan denemeler aynı deneysel şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

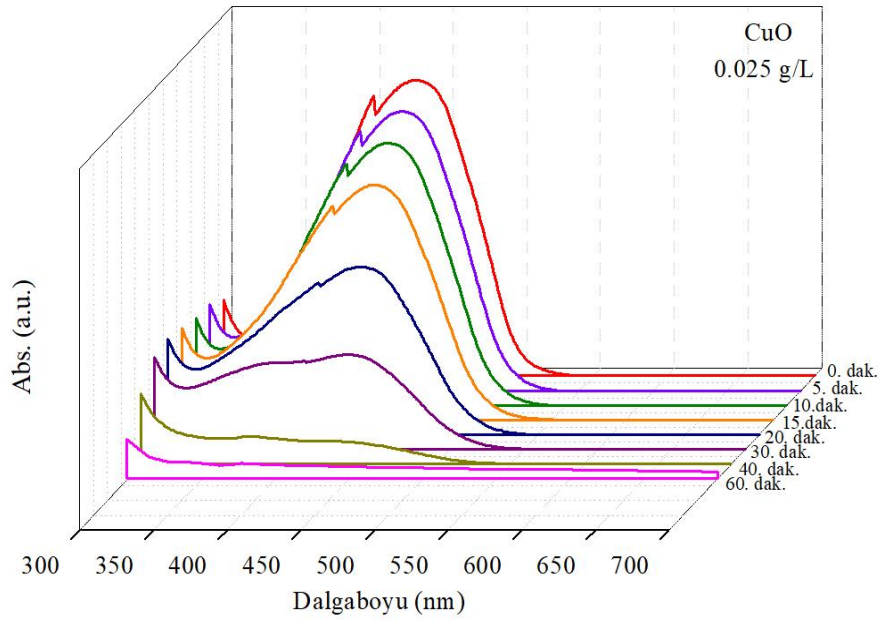
CuO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi.

Bakır oksit (CuO) nanopartiküllerin fotokatalizör özelliklerinin incelenmesi amacıyla üretilen örnekten 0,01g/L ile 0,1 g/L arasında değişen çeşitli konsantrasyonlarda örnekler tartılarak 50 mg/L tartrazin içeren sentetik atıksulardan boyarmadde gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen deneylerde, pH değeri değiştirilmemiş ve çözeltinin doğal pH değerinde çalışılmıştır. Ayrıca, karıştırma hızı 300 dev/dk olarak uygulanmış

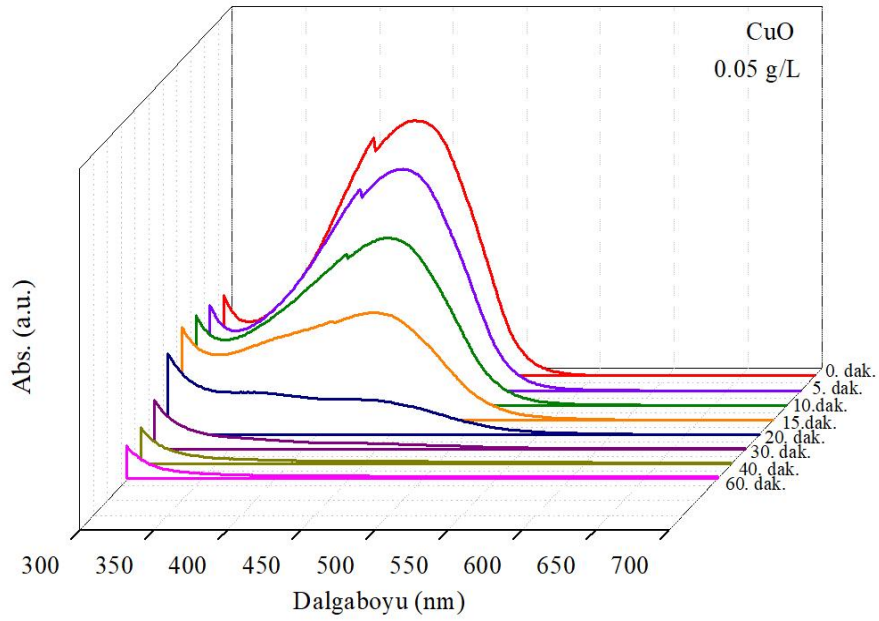
ve karıştırma manyetik olarak yapılmıştır. Belirli aralıklarla reaktör muhtevâsından örnekler alınarak bir UV spektrofotometre ile çözeltideki boya konsantrasyonunu ölçmek için analizler yapılmıştır. Alınan her bir numunedeki boya konsantrasyonu 300 nm ile 700 nm arasında tam spektrum taraması yapılarak izlenmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen spektrum tarama verileri, 0,01 g/L, 0,025 g/L, 0,050 g/L ve 0,1 g/L katalizör konsantrasyonları için sırasıyla Şekil 23, Şekil 24, Şekil 25, ve Şekil 26’ da verilmiştir.



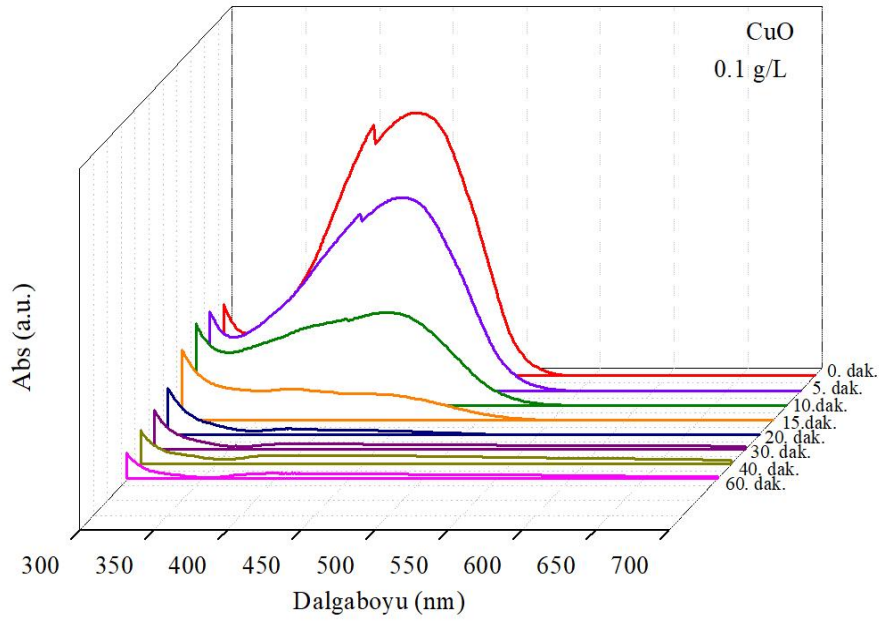
Şekil 23. Bakır oksit nano parçacıklarla 0,010 g/L katalizör ile yapılan deneyde, tartrazin konsantrasyonundaki değişimler.



Şekil 24. CuO nano parçacıklarla 0,025 g/L katalizör ile yapılan deneyde, tartrazin konsantrasyonundaki değişimler.

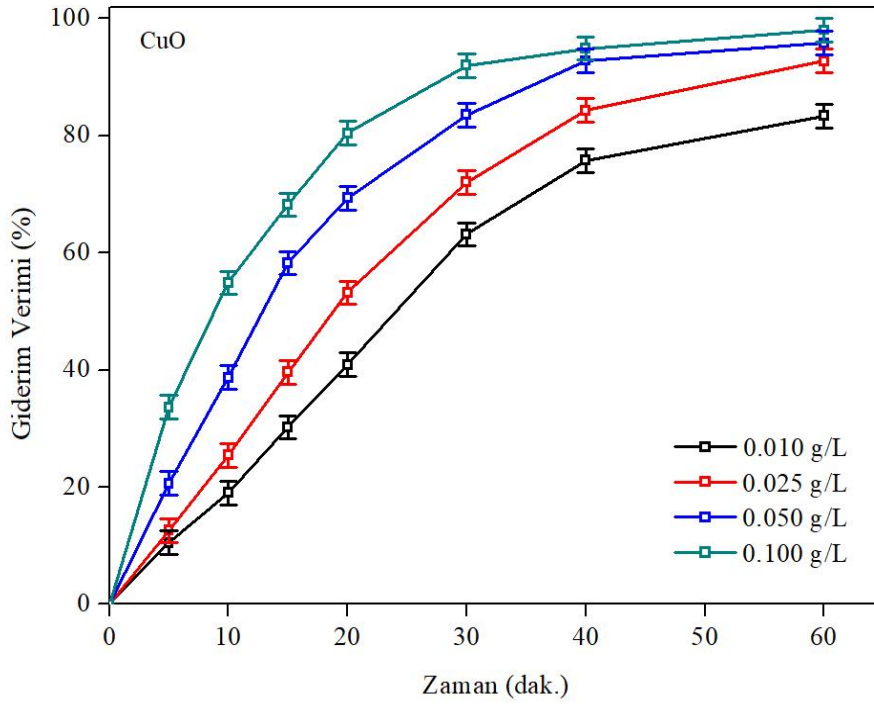


Şekil 25. Üretilen nano parçacıklarla 0,050 g/L katalizör ile yapılan deneyde, tartrazin konsantrasyonundaki değişimler.



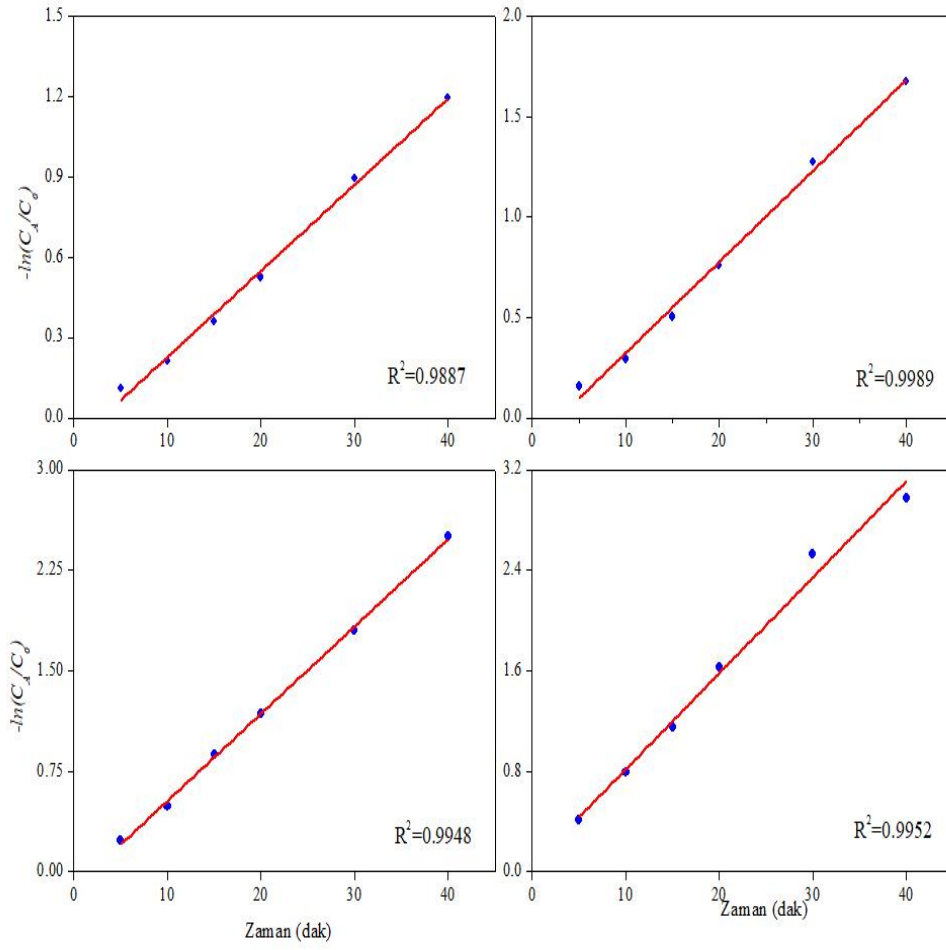
Şekil 26. Bakır oksit nanokompozitler 0,100 g/L katalizör ile yapılan deneyde, tartrazin konsantrasyonundaki değişimler.

Üstte verilen grafiklerde, ortaya konan sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, zamana bağlı olarak kirleticilerin etkisinin azaldığı ve bu azalmanın artan katalizör miktarı ile elzem ölçüde bir değişim gösterdiği görülmektedir. Çalışmalar kapsamında, sadece 0,1 g/L katalizör miktarı ile yapılan çalışmada, tam giderimin gerçekleştiği ve diğer derişimlerde ise büyük oranda bir giderim sağlanmış olsa da tam giderimin olmadığı görülmektedir. Verilen bu sonuçlar baz alınarak her bir katalizör miktarı için giderim verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen zamana karşı giderim verimi grafiği Şekil 27’de verilmiştir.



Şekil 27. Çeşitli konsantrasyonlar ile yapılan çalışmalarda çeşitli katalizör dozajları için giderim verimleri.

Birbirinden farklı katalizör miktarı için hesaplanan giderimleri katalizör miktarı aksiyon hızı üzerinde normalden farklı olarak oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Bu deneyde, reaksiyon hız sabitini tanımlanması amacıyla her bir katalizör miktarı için $-\ln(C_A/C_0)$ değeri hesaplanmış grafiğe ilave edilmiştir. Farklı katalizör miktarları için, elde edilen grafikler Şekil 28’de sunulmaktadır.



Şekil 28. Etilen glikol katkılı hidrotermal oluşum yöntemiyle üretilen bakır oksit (CuO) nano parçacıklar için yalancı 1.derece kinetik modele göre hesaplanan $-\ln(C_A/C_0)$ grafikleri.

Şekilde verilen kinetik verileri incelendiğinde 1. Derece kinetik modeli bu proses ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu veriler kullanılarak hesaplanan kinetik hız sabitleri, doğrulama katsayıları ve giderim verimleri Tablo 3' te sunulmuştur.

Tablo 3. CuO Nanopartiküllerle Yapılan Fotokataliz Deneyleri için Hesaplanan Giderim Verimi ve Yalancı Birinci Derece Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayısı Değerleri

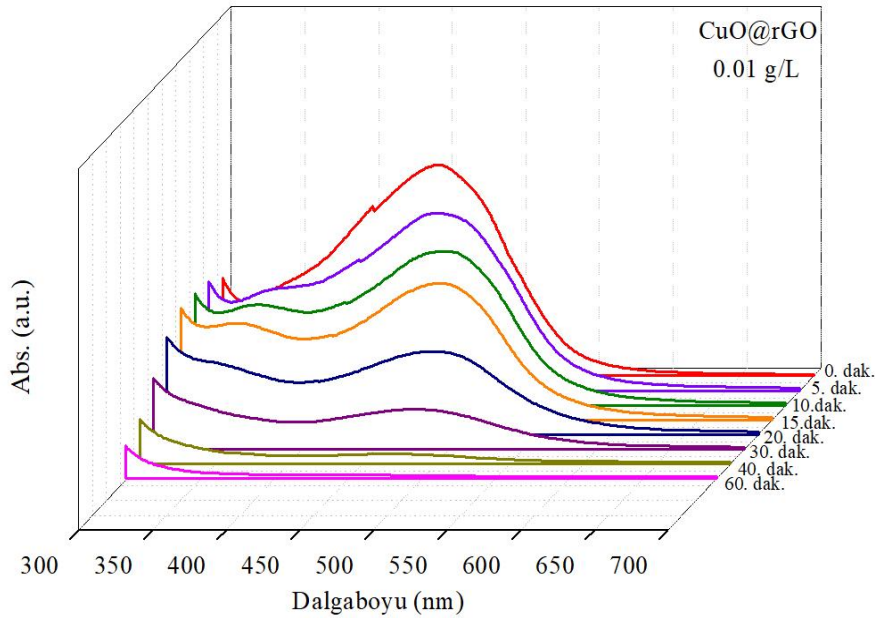
Katalizör Miktarı (g/L)	Giderim Verimi (%)	Hız Sabiti $k, (10^{-2}.\text{dak}^{-1})$	R^2
0,10	83,36	$8,03.10^{-04}$	0,9952
0,25	92,75	$1.13.10^{-03}$	0,9948
0,50	95,79	$1.63.10^{-03}$	0,9989
1,00	98,00	$1.90.10^{-03}$	0,9887

Tablo 3' te sunulan kinetik analiz verileri incelendiğinde katalizör dozajının artmasıyla

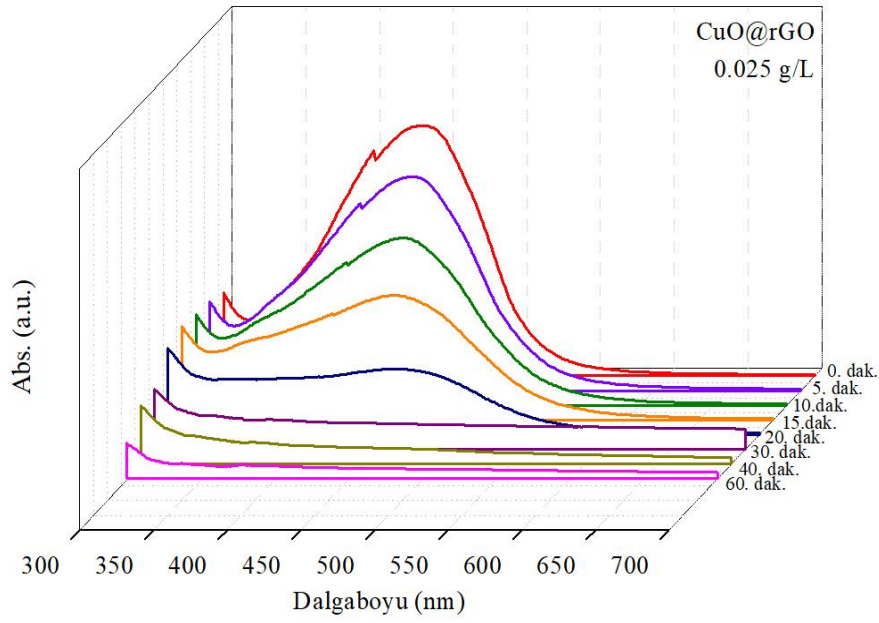
miktarına reaksiyon hızının arttığı görülmektedir.

CuO@rGO nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri.

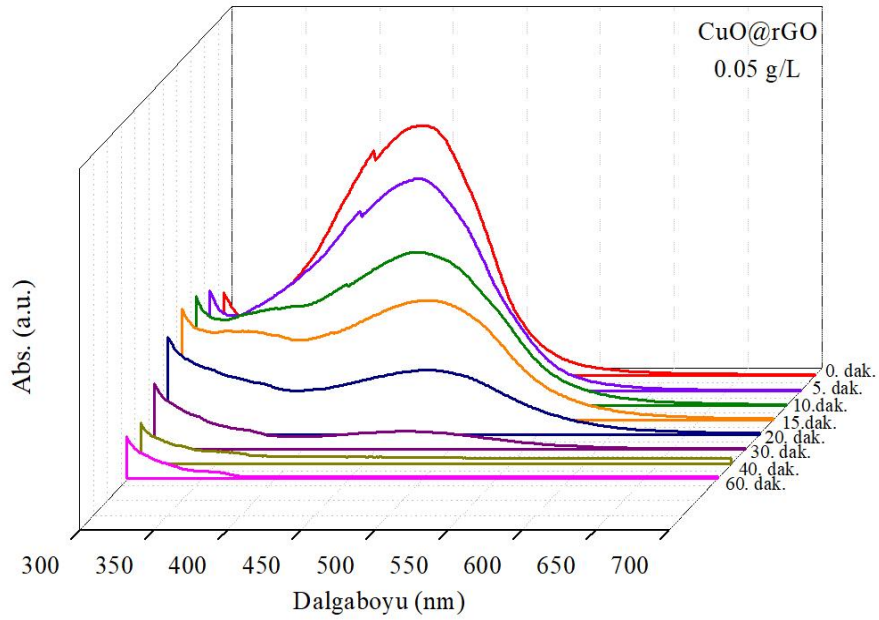
Bakır oksit indirgenmiş grafen oksit (CuO@rGO) partikül atıksulardaki organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında fotokatalizör olarak etkinliklerinin incelenmesi amacıyla 50 mg/L Tartrazin boyar maddesi içeren sentetik bir atıksu çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiye, sırasıyla 0,01g/L ile 0,10 g/L arasında değişen konsantrasyonlarında CuO@rGO nanokompoziti ilave edilerek karışımın üzerine 2 mL %30'luk hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisinden 2 mL ilave edilir. Reaktör çevresi ışık geçirmeyen bir malzeme ile izole edilerek deney süresi boyunca 400 dev/dk karıştırma hızı ile karıştırılır. Bu süre boyunca, çözelti 4400 W/cm² ışık yoğunluğuna sahip olan bir lambadan yayılan ultraviyole ışımasına maruz bırakılır. Belirli aralıklarla alınan örneklerde spektrofotometrik olarak boya konsantrasyonu ölçümleri yapılır. Bu ölçümlerde elde edilen zamana karşı absorbans eğrileri, 0,01g/L katalizör derişimi için Şekil 29'da, 0,025 g/L katalizör derişimi için Şekil 30'da, 0,050 g/L katalizör derişimi için Şekil 31'de ve 0,10 g/L katalizör derişimi için ise Şekil 32'de gösterilmiştir.



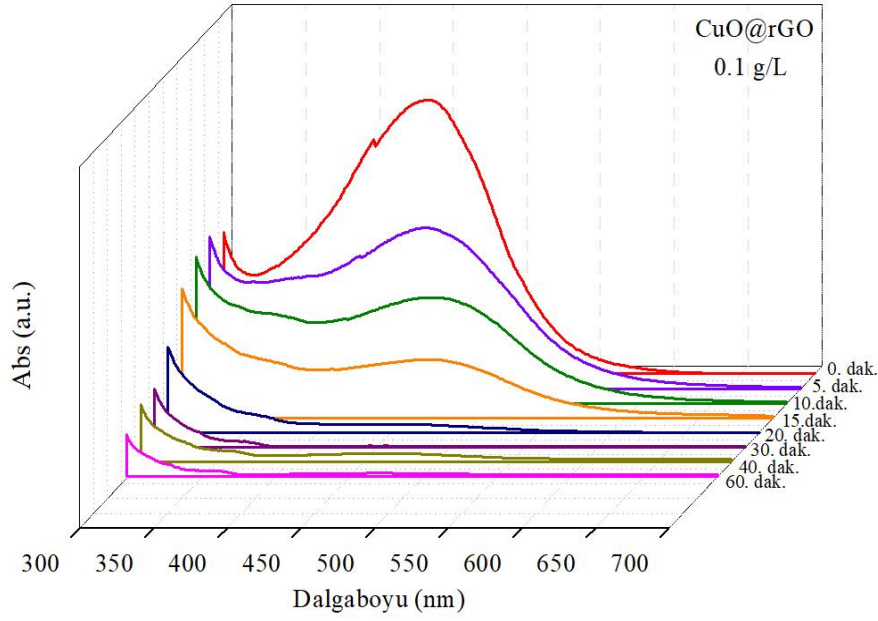
Şekil 29. Atık suya 0,010 g/L konsantrasyonunda CuO@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbans eğrilerinin zamana bağlı değişimi.



Şekil 30. Atık suya 0,025 g/L konsantrasyonunda CuO@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbans eğrilerinin zamana bağlı değişimi.

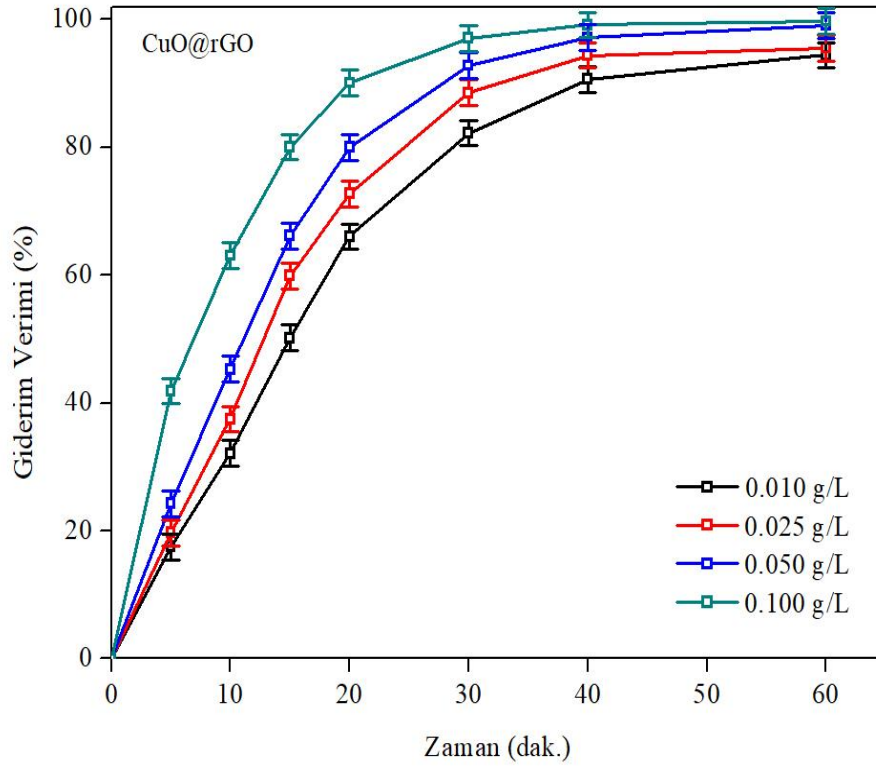


Şekil 31: Atık suya 0,050 g/L konsantrasyonunda CuO@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbans eğrilerinin zamana bağlı değişimi.



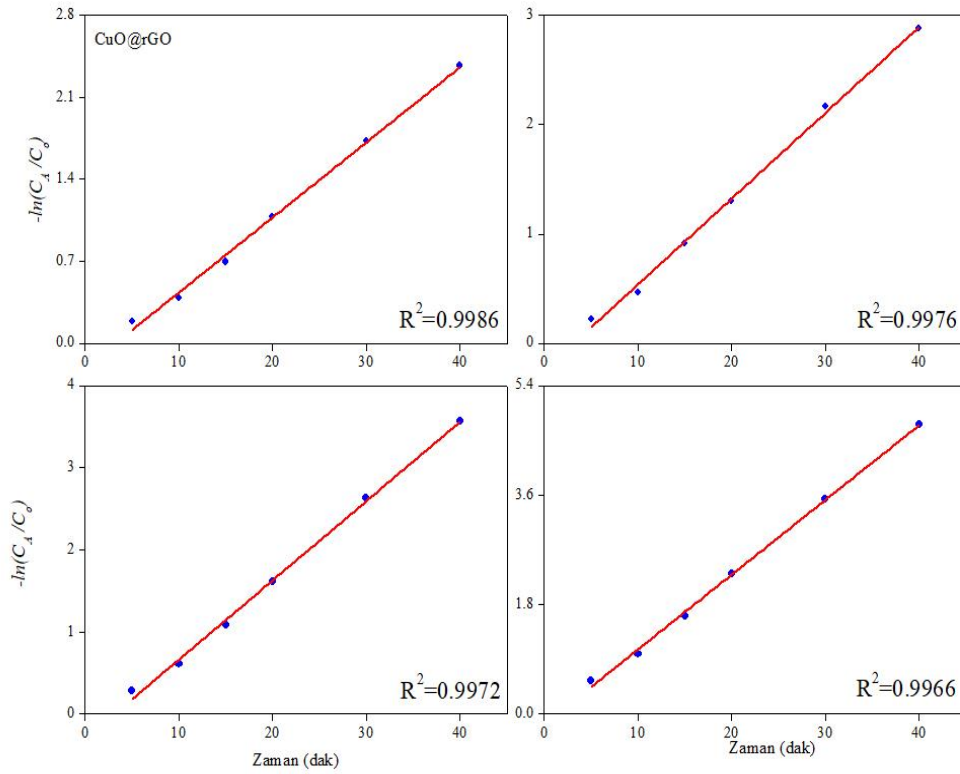
Şekil 32. Atık suya 0,10 g/L konsantrasyonunda CuO@rGO nanokompoziti eklenerek yapılan deneyde absorbans eğrilerinin zamana bağlı değişimi.

Yukarıda verilen grafiklerde CuO@rGO nanokompozitinin çözeltilere eklenen miktarlarındaki artış ile giderim verimlerinde de bir artış gözlemlenmektedir. Özellikle 0,1 g/L CuO@rGO nanokompoziti eklenerek gerçekleştirilen deneyde, 5 dakikadan sonra çok hızlı bir giderim olduğu görülmektedir. Bu denemede yaklaşık 40. dakikadan sonra ortamdaki boyar maddenin neredeyse tamamen uzaklaştığı görülmektedir. CuO@rGO nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, belirli zaman aralıklarında ölçülen giderim verimlerinin zamana bağlı değişimlerini gösteren grafik Şekil 33'te verilmiştir.



Şekil 33. CuO@rGO nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, belirli zaman aralıklarında ölçülen giderim verimlerinin zamana bağlı değişimleri.

Fotokataliz denemeleri yapılan CuO@rGO nanokompoziti ile elde edilen bulgular kullanılarak kinetik inceleme yapılmıştır. Kinetik boyutta yapılan incelemede, toplanan bulgular, yalancı 1. derece kinetik modele uygunluğunu test etmek amacıyla tüm çalışmalar için $-\ln(C_A/C_0)$ değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan $-\ln(C_A/C_0)$ değerleri zamana karşı grafiğe ilave edilmiştir ve oluşturulan kinetik grafikleri aşağıda Şekil 34’te sunulmuştur.



Şekil 34. CuO@rGO nanokompoziti ile gerçekleştirilen fotokataliz denemelerinde, hesapta birinci derece kinetik model için oluşturulan zamana karşı $-\ln(C_A/C_0)$ grafikleri.

Şekil 34'te sunulan eğriler, önerilen kinetik model olan yalancı birinci derece kinetik modelin bu proses için kullanılabileceğine işaret etmektedir. Literatürde, yarı iletken malzemelerle gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon proseslerinin yalancı birinci derece kinetik modele uyduğunu ifade eden birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Dolayısıyla bu proseste de bu modelin uygunluğu öncelikli olarak test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar benzer içerikli literatürle de uyumludur. Bu grafiklerden farklı katalizör miktarları ile gerçekleştirilen her bir deneme için reaksiyon hız sabitleri ve önerilen modelin uygunluğunu test etmek için hesaplanan R^2 değerleri aşağıda Tablo 4'te verilmiştir.

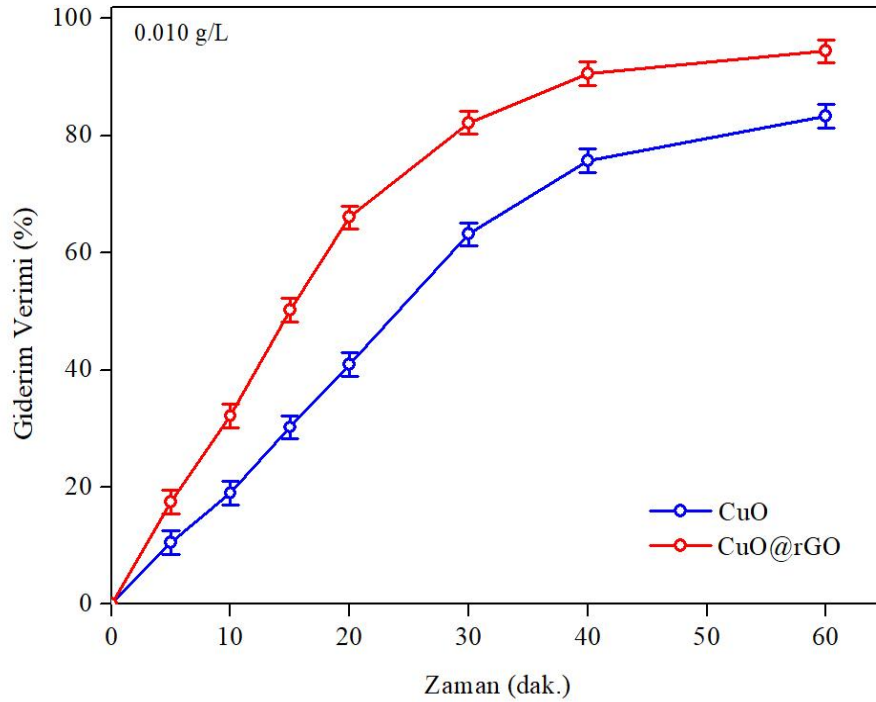
Tablo 4. CuO@rGO Nanokompoziti ile Yapılan Fotokataliz Deneyleri için Hesaplanan Giderim Verimi ve Yalancı Birinci Derece Hız Sabitleri ve Doğrulama Katsayısı Değerleri

Katalizör Miktarı (g/L)	Giderim Verimi (%)	Hız Sabiti k , ($10^{-2} \cdot \text{dak}^{-1}$)	R^2
0,10	94,40	$1,60 \cdot 10^{-03}$	0,9986
0,25	95,52	$1,96 \cdot 10^{-03}$	0,9976
0,50	99,06	$2,42 \cdot 10^{-03}$	0,9972
1,00	99,71	$3,08 \cdot 10^{-03}$	0,9966

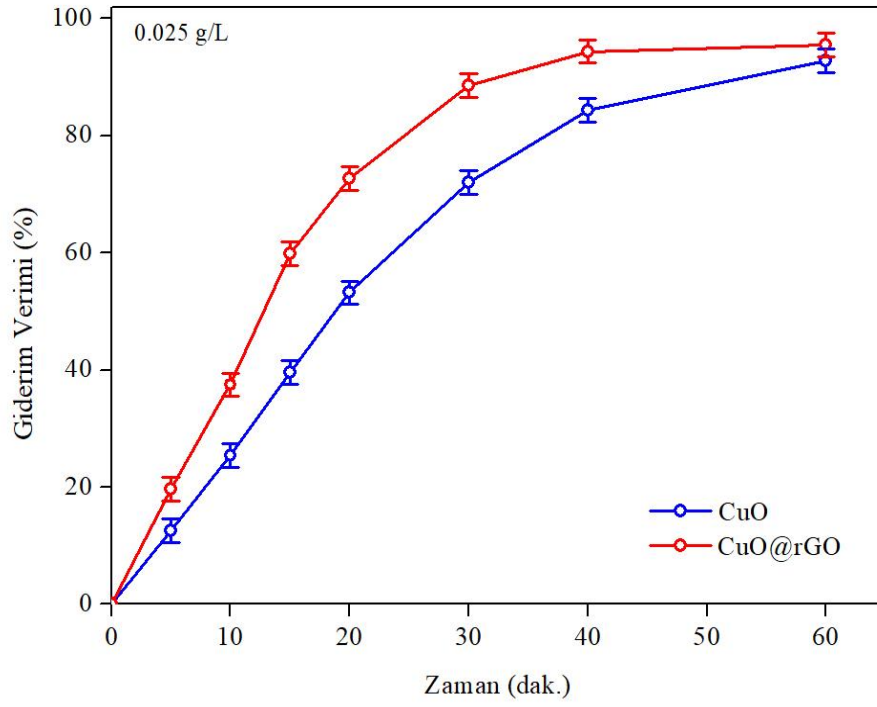
Tablo 4’ te verilen veriler incelendiğinde artan katalizör miktarına bağlı olarak reaksiyon hızında önemli bir artış meydana geldiği açık bir şekilde görülmektedir.

CuO ve cuo@rgo nanomalzemelerin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

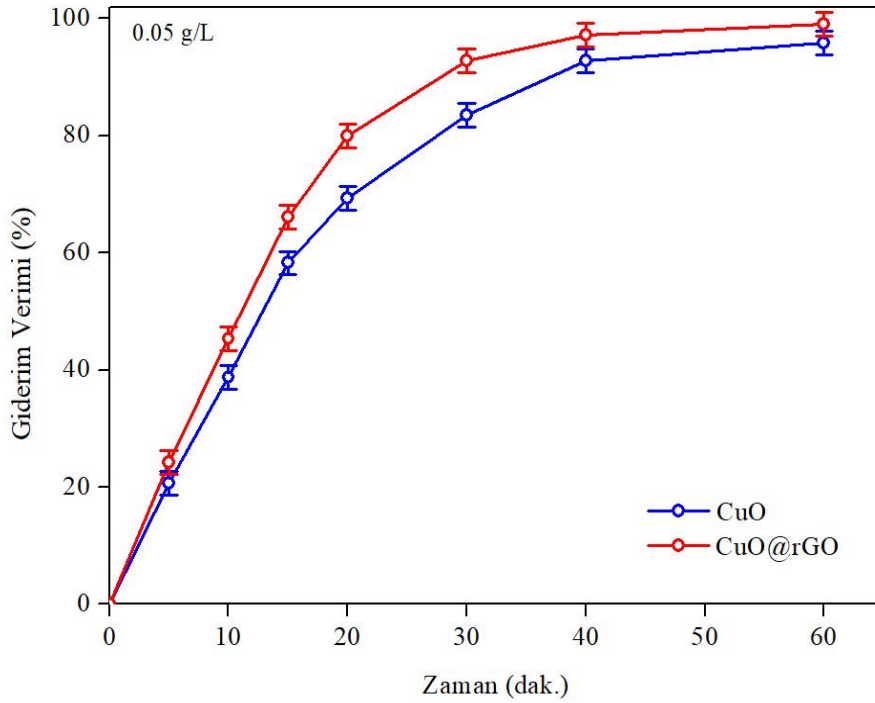
Bu çalışmanın amacı CuO nanopartiküller ve CuO@rGO nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması ve yapıya eklenen indirgenmiş grafen oksit bakır oksit fotokatalitik aktivitesine etkisinin ortaya konulması olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, yukarıda verilen çalışmalar, her iki katalizör için aynı deneysel şartlar altında ve aynı katalizör konsantrasyonları ile yapılan deneylerde gözlemlenen giderim verimleri her bir katalizör derişim için karşılaştırmalı olarak grafiklere geçirilmiştir. Elde edilen grafikler her bir katalizör konsantrasyonu için sırasıyla Şekil 35-38’de gösterilmiştir.



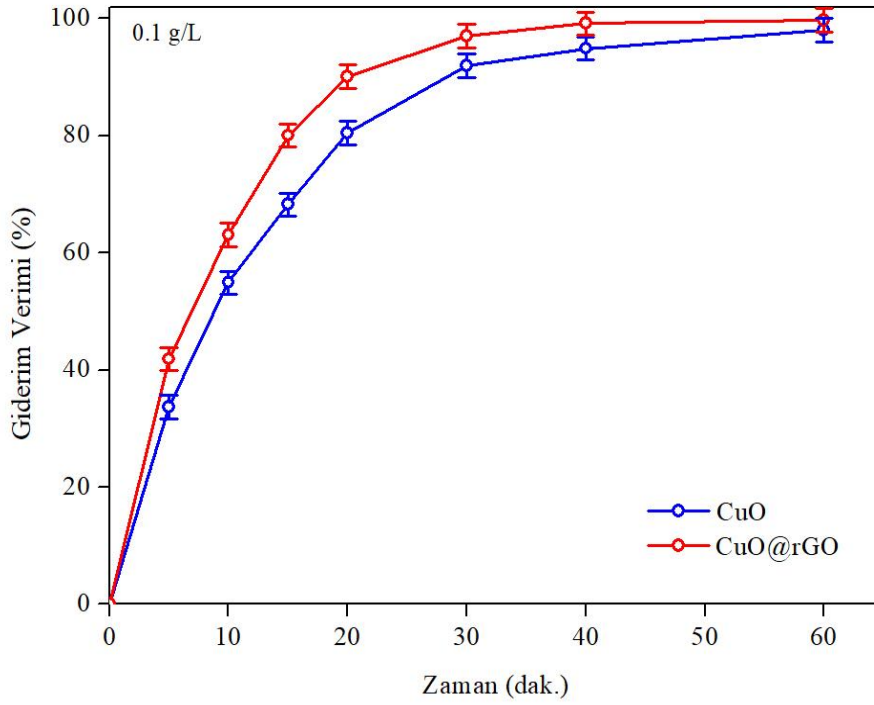
Şekil 35. CuO Nanopartiküller ve CuO@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,010 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.



Şekil 36. CuO Nanopartiküller ve CuO@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,025 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.



Şekil 37. CuO Nanopartiküller ve CuO@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,050 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

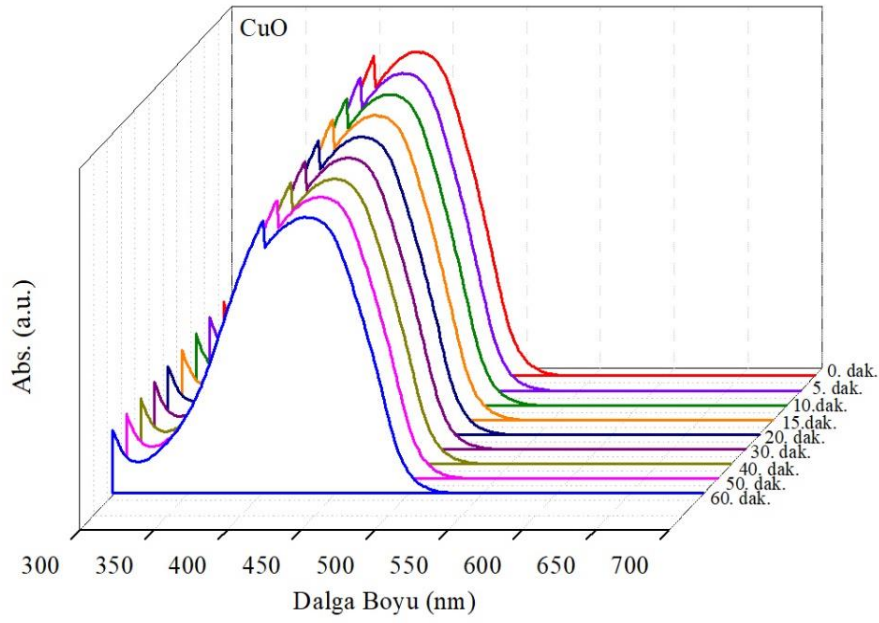


Şekil 38. CuO Nanopartiküller ve CuO@rGO Nanokompoziti ile yapılan deneyde 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu için fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

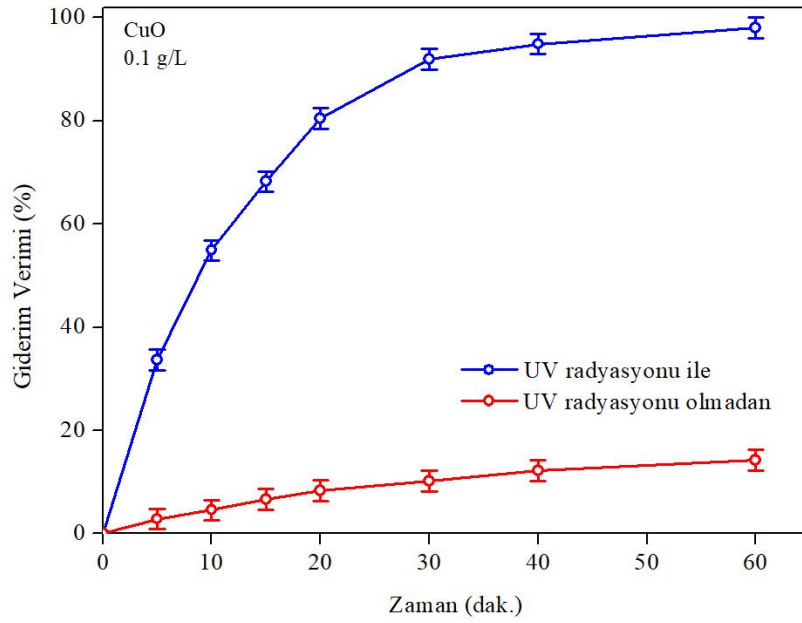
Üstte belirtilen grafik incelemeleri sonucunda, yapıya ilave edilen indirgenmiş grafen oksitin (rGO) bakır oksit (CuO) nanopartiküllerin fotokatalitik reaksiyonları büyük ölçüde geliştirdikleri açık ve net bir şekilde görülebilmektedir. Hemen hemen her katalizör miktarı oranında bakır oksit (CuO) saf haline göre %10-15'lere varan verim artışı gözlemlenmiştir.

Karanlık Ortam Denemeleri

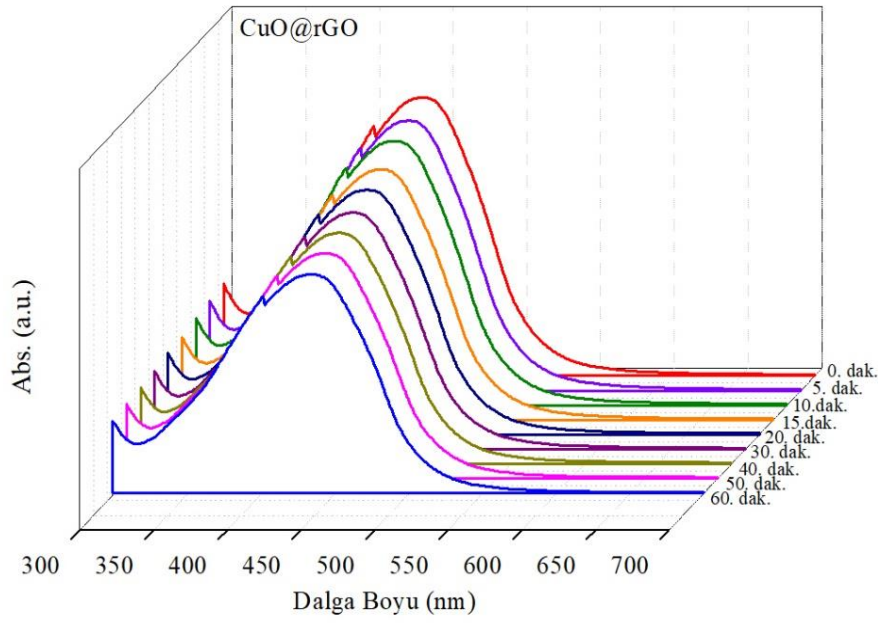
Bu çalışma kapsamında yapılan denemelerde gerçekleşen giderimin fotokatalitik etkilerle gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sonucu doğrulamak amacıyla aynı deneysel koşullar altında hem UV ışması altında hem de UV ışması olmadan deneyler tekrar edilmiş ve bu denemelerde giderim verimleri açısından herhangi bir fark olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bu denemeler en yüksek katalizör dozajı olan 0,1 g/L katalizör dozajı ile yapılmıştır. Bu deneylerde UV ışık etkisi olmadan yapılan deneyler için reaktör çevresi tamamen saydam olmayan bir malzeme ile kaplanmış ve çevresi ile olan ışık alışverişi tamamen engellenmiştir. Deneylerden elde edilen veriler, saf bakır oksit nanopartiküller için absorbens değişimlerini gösteren grafik Şekil 39'da ve giderim verimlerindeki değişim ise Şekil 40' ta sunulmuştur. Ayrıca CuO@rGO kompoziti ile karanlık ortamda yapılan denemelerden elde edilen veriler ise absorbens değişimlerini gösteren grafik Şekil 41'de ve giderim verimlerindeki değişim ise Şekil 42' de verilmiştir.



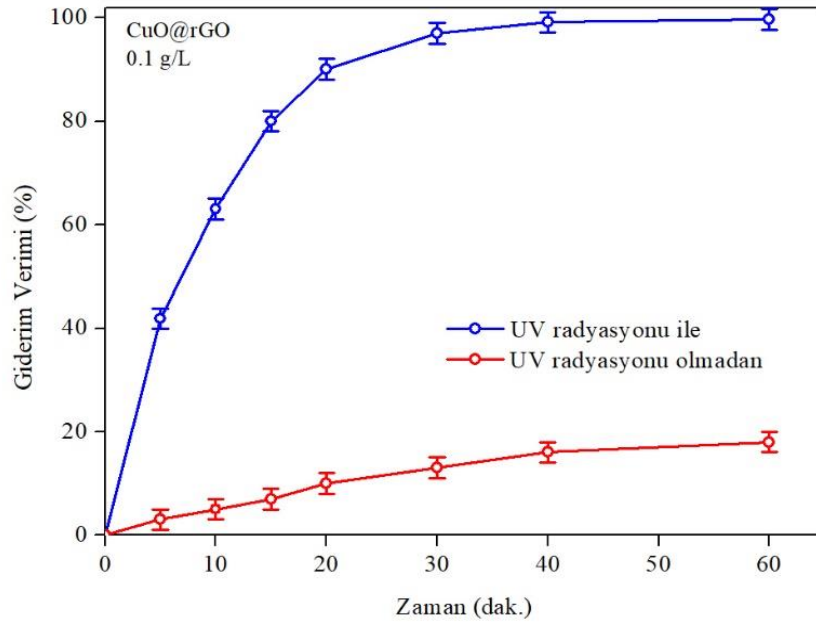
Şekil 39. CuO nanopartiküller ile karanlık ortamda yapılan deneyde zamana bağlı olarak ölçülen absorbans eğrilerindeki değişimler.



Şekil 40. CuO nanopartiküllerle karanlık ortamda yapılan deney ve aynı şartlarda UV ışıması ile yapılandırılmada gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.



Şekil 41. CuO@rGO nanopartiküller ile karanlık ortamda yapılan deneyde zamana bağlı olarak ölçülen absorbans eğrilerindeki değişimler.



Şekil 42. CuO@rGO nanopartiküllerle karanlık ortamda yapılan deney ve aynı şartlarda UV ışınması ile yapılan denemede gözlemlenen giderim verimlerinin karşılaştırılması.

Yukarıda verilen veriler incelendiğinde, her iki partiküllerle yapılan denemelerde uygulanan UV ışığın pozitif yöndeki etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Dahası karanlıkta yapılan denemelerde de bir giderim olduğu görülmektedir. Bu giderimin rGO katkılı kompozitle yapılan denemede bir miktar daha fazla olduğuda gözlemlenmektedir. Bu giderimin boyanın

partikül madde yüzeyinde absorblanmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



BEŞİNCİ BÖLÜM

Tartışma ve Sonuç

Çalışma kapsamında yapılan deneylerle önemli bir yarı iletken türü olan bakır oksit nanopartiküllerin hızlı ve etkili üretimi için bir sentez yönteminin geliştirilmesi ve bu yöntemle üretilen CuO nanopartiküllerin fotokataliz süreçlerinde fotokatalizör olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Dahası CuO nanopartiküllerin fotokatalitik etkinliklerini geliştirmek için indirgenmiş grafen oksit ile birleştirilerek CuO@rGO kompozitleri üretilmiş ve bu malzemenin katalizör olarak aktivitesi saf CuO'nun katalitik aktivitesi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre elde edilen sonuçlar özetlenerek aşağıda sunulmuştur.

- ❖ Mikrodalga destekli yakma yöntemiyle CuO nanopartiküller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu yöntem çevre dostu düşük maliyetli ve oldukça hızlı bir yöntem olarak, söz konusu malzemenin ticari ölçekte dahi üretilmesini mümkün kılmaktadır.
- ❖ Hummers yöntem ile hazırlanan indirgenmiş grafen oksit, üretilen CuO nanopartiküller ile başarılı bir şekilde bir araya getirilmiştir.
- ❖ Üretilen hem CuO nanopartiküllerin hemde CuO@rGO kompozit nanopartiküllerin tartrazinin fotokatalitik bozundurulması sürecinde oldukça etkili bir fotokatalitik aktivite sergiledikleri gözlemlenmiştir.
- ❖ Fotokatalizör konsantrasyonundaki artışın giderim veriminde ve reaksiyon hızında kayda değer bir artışa neden olduğu gözlemlenmiştir.
- ❖ CuO nanopartiküllere indirgenmiş grafen oksit takviyesinin malzemenin katalitik etkinliği üzerinde pozitif ve destekleyici bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.
- ❖ CuO ve CuO@rGO fotokatalizörleri ile yapılan denemelerde, yapılan kinetik analizleri ile gerçekleşen süreçlerin yalancı 1. derece kinetik model ile uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Bu çalışmada yapılan analizler kapsamında görülmüştür ki; CuO ve CuO@rGO atıksulardaki boyar madde kirleticilerinden gıda boyalarından tartrazinin giderimi konusunda düşük maliyetle yüksek verimlilik göstermiştir. Bu çalışma, atıksuların bu yöntemle tekrar kullanılabilirliğini muhtemel kılmayı amaçlayarak yapılmış ve bu olasılığı kuvvetlendirerek ortaya koymuştur. Atıksuyun boyar maddeden arındırılmasıyla, suyun kullanılacak alana bağlı olarak tekrar kullanılabilirliğini mümkün kılan ergonomik, hızlı, yüksek verimli ve düşük maliyetli yöntemler arasında yerini almıştır. Bu çalışmanın atıksulardaki diğer kirleticilerin de giderimi konusunda yeni çalışmalara örnek olması beklenmektedir.

KAYNAKÇA

- Adelodun, B., Ajibade, F. O., Ighalo, J. O., Odey, G., Ibrahim, R. G., Kareem, K. Y., ... & Choi, K. S. (2021). Assessment of socioeconomic inequality based on virus-contaminated water usage in developing countries: a review. *Environmental Research*, 192, 110309.
- Ahmadi, S., Osagie, C., Rahdar, S., Khan, N. A., Ahmed, S., & Hajini, H. (2020). Efficacy of persulfate-based advanced oxidation process (US/PS/Fe₃O₄) for ciprofloxacin removal from aqueous solutions. *Applied Water Science*, 10(8), 1-6.
- Ajala, O. J., Ighalo, J. O., Adeniyi, A. G., Ogunniyi, S., & Adeyanju, C. A. (2020). Contamination issues in sachet and bottled water in Nigeria: a mini-review. *Sustainable Water Resources Management*, 6(6), 112.
- Al Nafiey, A., Addad, A., Sieber, B., Chastanet, G., Barras, A., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2017). Reduced graphene oxide decorated with Co₃O₄ nanoparticles (rGO-Co₃O₄) nanocomposite: a reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr (VI) and dye removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 322, 375-384.
- Alexandre-Franco, M. F., & Fernández-González, C. (2020). Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12(1), 102.
- Al-Gaashani, R., Radiman, S., Tabet, N., & Razak Daud, A. (2011). Synthesis and optical properties of CuO nanostructures obtained via a novel thermal decomposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(35), 8761-8769. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.056>
- Alves, D. C., Silva, R., Voiry, D., Asefa, T., & Chhowalla, M. (2015). Copper nanoparticles stabilized by reduced graphene oxide for CO₂ reduction reaction. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 4, 1-7.
- Amar, I. A., Harara, H. M., Baqul, Q. A., Qadir, M. A., Altohami, F. A., Ahwidi, M. M., ... & Saleh, F. A. (2020). Photocatalytic degradation of malachite green dye under UV light irradiation using calcium-doped ceria nanoparticles. *Asian J Nanosci Mater*, 3(1), 1-14.
- Arulvasu, C., Jennifer, S. M., Prabhu, D., & Chandhirasekar, D. (2014). Toxicity effect of silver nanoparticles in brine shrimp *Artemia*. *The Scientific World Journal*, 2014.
- Atlı Şekeroğlu, Z., Güneş, B., Kontaş Yedier, S., Şekeroğlu, V., & Aydın, B. (2017). Tartrazinın insan lenfositlerinde proliferasyon ve genetik hasar üzerindeki etkileri. *Toksikoloji*

- Balaji S, Mandal BK, Vinod Kumar Reddy L, Sen D. Biogenic ceria nanoparticles (CeO₂ NPs) for effective photocatalytic and cytotoxic activity. *Bioengineering*. 2020;7(1):26.
- Baylan, N., İlalan, İ., & İnci, İ. (2020). Copper oxide nanoparticles as a novel adsorbent for separation of acrylic acid from aqueous solution: synthesis, characterization, and application. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 1-15.
- Bezerra, M. D. S., Malaquias, G. D. S., CASTRO E SOUSA, J. M. D., & Peron, A. P. (2016). Cytotoxic and genotoxic potential of powdered juices. *Food Science and Technology*, 36, 49-55.
- Boussouga, Y. A., Richards, B. S., & Schäfer, A. I. (2021). Renewable energy powered membrane technology: System resilience under solar irradiance fluctuations during the treatment of fluoride-rich natural waters by different nanofiltration/reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 617, 118452.
- Chavoshan, S., Khodadadi, M., & Nasseh, N. (2020). Photocatalytic degradation of penicillin G from simulated wastewater using the UV/ZnO process: isotherm and kinetic study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18, 107-117.
- Che, W., Ni, Y., Zhang, Y., & Ma, Y. (2015). Morphology-controllable synthesis of CuO nanostructures and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 77, 1-7. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.09.006>
- Chen, L., Shet, S., Tang, H., Wang, H., Deutsch, T., Yan, Y., . . . Al-Jassim, M. (2010). Electrochemical deposition of copper oxide nanowires for photoelectrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(33), 6962-6967. doi:10.1039/C0JM01228
- Chevali V, Kandare E. Rigid biofoam composites as eco-efficient construction materials. In: Biopolymers and biotech admixtures for ecoefficient construction materials. *Elsevier*; 2016. p. 275–304.
- Croteau, M. N., Misra, S. K., Luoma, S. N., & Valsami-Jones, E. (2014). Bioaccumulation and toxicity of CuO nanoparticles by a freshwater invertebrate after waterborne and dietborne exposures. *Environmental science & technology*, 48(18), 10929-10937.
- Darwish, A. A. A., Rashad, M., & AL-Aoh, H. A. (2019). Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Dyes and Pigments*, 160, 563-571.
- Demirkol, O., Zhang, X., & Ercal, N. (2012). Oxidative effects of Tartrazine (CAS No. 1934-21-0) and New Coccin (CAS No. 2611-82-7) azo dyes on CHO cells. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 7, 229-236.
- Dhand, V, Rhee, K.Y, Kim, H.J, & Jung, D.H, 2013. A comprehensive review of graphene

- nanocomposites: research status and trends. *J. Nanomater.*, 763953 <https://doi.org/10.1155/2013/763953> DO.
- Dikshit, A. K., & Choukiker, S. K. (2005). Global water scenario: The changing statistics. *Andrade, L., O'dwyer, J., O'neill, E., & Hynds, P.(2018). Surface water flooding, groundwater contamination, and enteric disease in developed countries: A scoping review of connections and consequences. Environmental Pollution*, 236, 540-549.
- Dutta, S., Das, K., Chakrabarti, K., Jana, D., De, S. K., & De, S. (2016). Highly efficient photocatalytic activity of CuO quantum dot decorated rGO nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(31), 315107.
- Eletta, A. A. O., Tijani, I. O., & Ighalo, J. O. (2020). Adsorption of Pb (II) and phenol from wastewater using silver nitrate modified activated carbon from groundnut (*Arachis hypogaea* L.) shells. *West Indian J Eng*, 43(1), 26-35.
- Eletta, O. A. A., Adeniyi, A. G., Magaji, M. M., & Ighalo, J. O. (2019). A mini-review on the application of alumina nano-particles for water treatment. In *FUOYE science conference, Oye-ekiti, Nigeria* (pp. 4-8).
- Elhkim, M. O., Héraud, F., Bemrah, N., Gauchard, F., Lorino, T., Lambré, C., ... & Poul, J. M. (2007). New considerations regarding the risk assessment on Tartrazine: an update toxicological assessment, intolerance reactions and maximum theoretical daily intake in France. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 47(3), 308-316.
- Epp J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In: *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. Elsevier*; 2016. p. 81–124.
- Esakkimuthu, T., Sivakumar, D., & Akila, S. (2014). Application of nanoparticles in wastewater treatment. *Pollut. Res*, 33(03), 567-571.
- Farghali, A. A., Bahgat, M., Allah, A. E., & Khedr, M. H. (2013). Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions using copper oxide nanostructures. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 2(2), 61-71.
- Geim, A.K., 2012. Graphene prehistory. *J. Phys. Scripta* 4. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014003>, 014003.
- Gomes, T., Pinheiro, J. P., Cancio, I., Pereira, C. G., Cardoso, C., & Bebianno, M. J. (2011). Effects of copper nanoparticles exposure in the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Environmental science & technology*, 45(21), 9356-9362.
- Goswami, A., Raul, P. K., & Purkait, M. K. (2012). Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chemical engineering research and design*, 90(9), 1387-1396.
- Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R.,

- Rajo, T., ... & Mahmoudi, M. (2012). Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 30(10), 499-511.
- Hamza, R. A., Iorhemen, O. T., & Tay, J. H. (2016). Advances in biological systems for the treatment of high-strength wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 10, 128-142.
- Hanna, S. K., Miller, R. J., Zhou, D., Keller, A. A., & Lenihan, H. S. (2013). Accumulation and toxicity of metal oxide nanoparticles in a soft-sediment estuarine amphipod. *Aquatic toxicology*, 142, 441-446.
- Hasan, H. A., & Muhammad, M. H. (2020). A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101035.
- Hevira, L., Ighalo, J. O., & Zein, R. (2020). Biosorption of indigo carmine from aqueous solution by *Terminalia catappa* shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104290.
- Hevira, L., Ighalo, J. O., Aziz, H., & Zein, R. (2021). *Terminalia catappa* shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 97, 188-199.
- Himri, I., Souana, F., Aziz, M., Hakkou, A., & Saalaoui, E. (2012). DNA damage induced by tartrazine in rat whole blood using comet assay (single cell gel electrophoresis). *Advances in Environmental Biology*, 2875-2882.
- Hungund, B. S., Dhulappanavar, G. R., & Ayachit, N. H. (2015). Comparative evaluation of antibacterial activity of silver nanoparticles biosynthesized using fruit juices. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 6(2), 1.
- Ighalo, J. O., & Adeniyi, A. G. (2020). A comprehensive review of water quality monitoring and assessment in Nigeria. *Chemosphere*, 260, 127569.
- Ighalo, J. O., Adeniyi, A. G., & Adelodun, A. A. (2021a). Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: performance evaluation via physical attributes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 117-137.
- Ighalo, J. O., Adeniyi, A. G., & Marques, G. (2021b). Artificial intelligence for surface water quality monitoring and assessment: A systematic literature analysis. *Modeling Earth Systems and Environment*, 7(2), 669-681.
- Ighalo, J. O., Adeniyi, A. G., & Marques, G. (2021c). Internet of things for water quality monitoring and assessment: a comprehensive review. *Artificial intelligence for sustainable development: theory, practice and future applications*, 245-259.
- Ighalo, J. O., Adeniyi, A. G., Adeniran, J. A., & Ogunniyi, S. (2021d). A systematic literature

- analysis of the nature and regional distribution of water pollution sources in Nigeria. *Journal of Cleaner Production*, 283, 124566.
- Ighalo, J. O., Ajala, O. J., Adeniyi, A. G., Babatunde, E. O., & Ajala, M. A. (2021e). Ecotoxicology of glyphosate and recent advances in its mitigation by adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 2655-2668.
- Ighalo, J. O., Sagboye, P. A., Umenweke, G., Ajala, O.J., Omoarukhe, F. O., Adeyanju, C. A., Ogunniyi, S., & Adeniyi, A.G., (2021f) CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Volume 15, 2021, 100443.
- Igwegbe, C. A., & Onukwuli, O. D. (2019). Removal of total dissolved solids (TDS) from aquaculture wastewater by coagulation-flocculation process using *Sesamum indicum* extract: effect of operating parameters and coagulation-flocculation kinetics. *The Pharmaceutical and Chemical Journal*, 6(4), 32-45.
- Kannaki, K., Ramesh, P. S., & Geetha, D. (2012). Hydrothermal synthesis of CuO nanostructure and their characterizations. *Int J Sci Eng Res*, 3(9), 1-4.
- Kano, S., Tada, T., & Majima, Y. (2015). Nanoparticle characterization based on STM and STS. *Chemical Society Reviews*, 44(4), 970-987.
- Kartika, A.Madurani., Suprpto, S., Nur, I.M., Setyadi, L.B., Wihda, I., & Fredy, K., (2020). Progress in Graphene Synthesis and its Application: History, *Challenge and the Future Outlook for Research and Industry*, 9. ECS J. Solid State Sci. Technol.
- Kashanian, S., & Zeidali, S. H. (2011). DNA binding studies of tartrazine food additive. *DNA and cell biology*, 30(7), 499-505.
- Keller, A. A., Adeleye, A. S., Conway, J. R., Garner, K. L., Zhao, L., Cherr, G. N., ... & Zuverza-Mena, N. (2017). Comparative environmental fate and toxicity of copper nanomaterials. *NanoImpact*, 7, 28-40.
- Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arab J Chem*. 2019;12(7):908–31.
- Kouvaris P, Delimitis A, Zaspalis V, Papadopoulos D, Tsipas SA, Michailidis N. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles produced using *Arbutus unedo* leaf extract. *Mater Lett*. 2012;76:18–20.
- Kumar A, Dixit CK. Methods for characterization of nanoparticles. In: *Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids*. Elsevier; 2017. p. 43–58.
- Kumar Reddy, D. H., & Lee, S. M. (2012). Water pollution and treatment technologies. *J Environ Anal Toxicol*, 2, e103.
- Kumar, V. (2020). Partial replacement of alum by using natural coagulant aid to remove

- turbidity from institutional wastewater. *International Journal of Integrated Engineering*, 12(4), 241-251.
- Lin, X. Z., Liu, P., Yu, J. M., & Yang, G. W. (2009). Synthesis of CuO Nanocrystals and Sequential Assembly of Nanostructures with Shape-Dependent Optical Absorption upon Laser Ablation in Liquid. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(40), 17543-17547. doi:10.1021/jp907237q
- Liu, J., Dhungana, B., & Cobb, G. P. (2018). Environmental behavior, potential phytotoxicity, and accumulation of copper oxide nanoparticles and arsenic in rice plants. *Environmental toxicology and chemistry*, 37(1), 11-20.
- Liu, J., Jin, J., Deng, Z., Huang, S.-Z., Hu, Z.-Y., Wang, L., . . . Su, B.-L. (2012). Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384(1), 1-9. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.044
- Lu, H., Zou, W., Chai, P., Wang, J., & Bazinet, L. (2016). Feasibility of antibiotic and sulfate ions separation from wastewater using electrodialysis with ultrafiltration membrane. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3097-3105.
- Mafukidze, N. Y., & Majozi, T. (2016). Synthesis and optimisation of an integrated water and membrane network framework with multiple electrodialysis regenerators. *Computers & Chemical Engineering*, 85, 151-161.
- Manor J, Feldblum ES, Zanni MT, Arkin IT. Environment polarity in proteins mapped noninvasively by FTIR spectroscopy. *J Phys Chem Lett*. 2012;3(7):939–44.
- Marta, S., Ilona, D., Anna, J., & Dariusz, S., (2014). Graphene: one material, many possibilities—application difficulties in biological systems. *J. Nanomater.* https://doi.org/10.1155/2014/890246.
- Martinson, C. A., & Reddy, K. J. (2009). Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 336(2), 406-411.
- Mehedi, N., Mokrane, N., Alami, O., Ainad-Tabet, S., Zaoui, C., Kheroua, O., & Saidi, D. (2013). A thirteen week ad libitum administration toxicity study of tartrazine in Swiss mice. *African journal of biotechnology*, 12(28).
- Mi, Y. F., Xu, G., Guo, Y. S., Wu, B., & An, Q. F. (2020). Development of antifouling nanofiltration membrane with zwitterionic functionalized monomer for efficient dye/salt selective separation. *Journal of Membrane Science*, 601, 117795.
- Michio, I., & Feiyu, K., (2014). Graphene derivatives: graphene, fluorographene, graphene oxide, graphene and graphdiyne. *J. Mater. Chem.* https://doi.org/10.1039/ c4ta01183j.
- Mohammad, B.T., Iqbal, T., Rafique, M., Rafique, M.S., Nawaz, T., & Sagir, M., (2020). Nanomaterials for photocatalysis. *Nanotechnol. Photocatalysis Environ. Appl.*, 65–76.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00005-x>.

- Mpountoukas, P., Pantazaki, A., Kostareli, E., Christodoulou, P., Kareli, D., Poliliou, S., ... & Lialiaris, T. (2010). Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. *Food and Chemical Toxicology*, 48(10), 2934-2944.
- Naderi M. Surface area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). *In: Progress in filtration and separation*. Elsevier; 2015. p. 585–608.
- Neil, N.H.A., (2018). Graphene: A Review of Applications in the Petroleum Industry. <https://doi.org/10.1016/j.petro.2018.04.016>.
- Owa, F. D. (2013). Water pollution: sources, effects, control and management. *Mediterranean journal of social sciences*, 4(8), 65.
- Potters, G., Pasternak, T. P., Guisez, Y., Palme, K. J., & Jansen, M. A. (2007). Stress-induced morphogenic responses: growing out of trouble?. *Trends in plant science*, 12(3), 98-105.
- Poul, M., Jarry, G., Elhkim, M. O., & Poul, J. M. (2009). Lack of genotoxic effect of food dyes amaranth, sunset yellow and tartrazine and their metabolites in the gut micronucleus assay in mice. *Food and chemical toxicology*, 47(2), 443-448.
- Qu, X., Brame, J., Li, Q., & Alvarez, P. J. (2013). Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Accounts of chemical research*, 46(3), 834-843.
- Rajput, V., Minkina, T., Ahmed, B., Sushkova, S., Singh, R., Soldatov, M., ... & Gorovtsov, A. (2020). Interaction of copper-based nanoparticles to soil, terrestrial, and aquatic systems: critical review of the state of the science and future perspectives. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 252*, 51-96.
- Renhao, D., Tao, Z., & Xinliang, F., (2018). Interface-Assisted Synthesis of 2D Materials: Trend and Challenges. *Chem. Rev.* 118 (13), 6189–6235. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00056>.
- Rodrigues MC, Rolim WR, Viana MM, Souza TR, Gonçalves F, Tanaka CJ, et al. Biogenic synthesis and antimicrobial activity of silica-coated silver nanoparticles for esthetic dental applications. *J Dent*. 2020;96: 103327.
- Rovina, K., Siddiquee, S., & Shaarani, S. M. (2017). A review of extraction and analytical methods for the determination of tartrazine (E 102) in foodstuffs. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 47(4), 309-324.
- Sagadevan, S., Zaman Chowdhury, Z., Johan, M. R. B., Aziz, F. A., Salleh, E. M., Hawa, A., & Rafique, R. F. (2018). A one-step facile route synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite for supercapacitor applications. *Journal of Experimental*

- Nanoscience*, 13(1), 284-296.
- Samarasekara, P., Kumara, N. T. R. N., & Yapa, N. U. S. (2006). Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(8), 2417-2420. doi:10.1088/0953-8984/18/8/007
- Santosh, K. Tiwari, Sumanta, S., Nannan, W., & Andrzej, H., (2020). Graphene research and their outputs: status and prospect. *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.* 5, 10–29. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- Shubham, D.S., & Shrikrishna, B.P., (2016). Graphene: A Review, 2nd3. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. e-ISSN: 2395 -0056.
- Simonin, M., Cantarel, A. A., Crouzet, A., Gervaix, J., Martins, J. M., & Richaume, A. (2018). Negative effects of copper oxide nanoparticles on carbon and nitrogen cycle microbial activities in contrasting agricultural soils and in presence of plants. *Frontiers in microbiology*, 9, 3102.
- Singh, M. R., & Gupta, A. (2016). Water pollution-sources, effects and control. *Centre for Biodiversity, Department of Botany, Nagaland University*.
- Soares, B. M., Araújo, T. M. T., Ramos, J. A. B., Pinto, L. C., Khayat, B. M., Bahia, M. D. O., ... & Khayat, A. S. (2015). Effects on DNA repair in human lymphocytes exposed to the food dye tartrazine yellow. *Anticancer research*, 35(3), 1465-1474.
- Somnath, B., & Kumar, R., (2015). A review on the properties and applications of graphene. *JJ. Mater. Sci. Mech. Eng.* <http://www.krishisanskriti.org/jmsme.html>.
- Tahir, M.B., Iqbal, T., Rafique, M., Rafique, M.S., Nawaz, T., & Sagir, M., (2020). Nanomaterials for photocatalysis. *Nanotechnol. Photocatal. Environ. Appl.*, 65–76. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00005-x>.
- Tornero, V., & Hanke, G. (2016). Chemical contaminants entering the marine environment from sea-based sources: A review with a focus on European seas. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1-2), 17-38.
- Trivedi, S., Lobo, K., & Ramakrishna Matte, H.S.S, (2019). Synthesis, Properties, and Applications of Graphene. *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*, pp. 25–90. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102577-2.00003-8>.
- Vladár AE, Hodoroaba V-D. Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. *In: Characterization of nanoparticles*. Elsevier; 2020. p. 7–27.
- Wang, N., Zhang, F., Mei, Q., Wu, R., & Wang, W., (2020). Photocatalytic TiO₂/rGO/CuO Composite for Wastewater Treatment of Cr(VI) Under Visible Light. *Water Air Soil Pollut.* 231 (5) <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04609-8>.
- Wong, S. W., Leung, P. T., Djurišić, A. B., & Leung, K. M. (2010). Toxicities of nano zinc

- oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396, 609-618.
- Xu, Y., Chen, D., & Jiao, X. (2005). Fabrication of CuO Pricky Microspheres with Tunable Size by a Simple Solution Route. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(28), 13561-13566. doi:10.1021/jp051577b
- Yang, C., Xiao, F., Wang, J., & Su, X. (2014). Synthesis and microwave modification of CuO nanoparticles: Crystallinity and morphological variations, catalysis, and gas sensing. *Journal of colloid and interface science*, 435, 34-42.
- Yang, Z., Xu, J., Zhang, W., Liu, A., & Tang, S. (2007). Controlled synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(4), 1390-1396. doi:https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.02.008
- Yin, Y., Tan, Z., Hu, L., Yu, S., Liu, J., & Jiang, G. (2017). Isotope tracers to study the environmental fate and bioaccumulation of metal-containing engineered nanoparticles: techniques and applications. *Chemical reviews*, 117(5), 4462-4487.
- Zaman, S., Zainelabdin, A., Amin, G., Nur, O., & Willander, M. (2012). Efficient catalytic effect of CuO nanostructures on the degradation of organic dyes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(11), 1320-1325. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.07.005
- Zhu, J., & Qian, X. (2010). From 2-D CuO nanosheets to 3-D hollow nanospheres: interface-assisted synthesis, surface photovoltage properties and photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(7), 1632-1639. doi:https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.05.015

ÖZ GEÇMİŞ

Esra ASLAN, .../.../... yılında doğdu. İlk, orta ve lise eğitimlerini Adana’da tamamladıktan sonra yılında Bayburt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. yılında Lisans derecesini aldı. yılında Bayburt Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.

