

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI ORGANİK BOYAR MADDELERİN KATALİTİK BOZUNMASI İÇİN
MANYETİK POLİMER FIRÇA/METAL NANOPARTİKÜL HİBRİT
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cenap YAVUZ
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Necdet KARAKOYUN

VAN – 2025

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI ORGANİK BOYAR MADDELERİN KATALİTİK BOZUNMASI İÇİN
MANYETİK POLİMER FIRÇA/METAL NANOPARTİKÜL HİBRİT
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cenap YAVUZ

Tez Savunma Sınavı Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Erol ASİLTÜRK (Başkan)

Dr. Öğr. Üyesi Necdet KARAKOYUN (Danışman)

Doç. Dr. Mustafa BİLİCİ (Üye)

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından
FYL-2025-11735. No'lu proje ile desteklenmiştir.

VAN – 2025

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Dr.Öğr.Üyesi Necdet KARAKOYUN danışmanlığında, Cenap YAVUZ tarafından sunulan “Bazı Organik Boyar Maddelerin Katalitik Bozunması İçin Manyetik Polimer Fırça/Metal Nanopartikül Hibrit Malzemelerin Hazırlanması ” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 25 /07/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Erol ASİLTÜRK

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mustafa BİLİCİ

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Necdet KARAKOYUN(Danışman) İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Cenap YAVUZ



ÖZET

BAZI ORGANİK BOYAR MADDELERİN KATALİTİK BOZUNMASI İÇİN MANYETİK POLİMER FIRÇA/METAL NANOPARTİKÜL HİBRİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

YAVUZ, Cenap

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Necdet KARAKOYUN

Temmuz 2025, 71 sayfa

Bu tez çalışmasında, manyetik olarak geri kazanılabilir bir Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanokatalizör, yüzey aşılama ve indirgeme yöntemleriyle başarıyla sentezlenmiştir. Poliakrilamid (PAAm) zincirleri Fe₃O₄ yüzeyine güçlü şekilde bağlanmış ve Pd⁰ nanoparçacıkları toksik indirgeme ajanları kullanılmadan homojen bir şekilde dağılmıştır. Geliştirilen bu nanokatalizör, 2-nitrofenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP), 2,4-dinitrofenol, 2-nitroanilin (2-NA), 4-nitroanilin (4-NA) ve 2,4-dinitroanilin gibi çeşitli nitro aromatik bileşiklerin indirgenmesinde yüksek katalitik performans göstermiştir. Reaksiyonlar yalancı birinci dereceden kinetiğe uygun şekilde ilerlemiştir. Ayrıca, metil oranj, metilen mavisi ve metil kırmızısı gibi boyar maddelerin bozunumunda da etkili olmuş; metil oranji yalnızca 45 saniyede %100 bozundurmıştır. VSM analizi süperparamanyetik özellikleri ortaya koyarken, XRD, SEM ve TEM karakterizasyonları yapının morfolojik ve kristal kararlılığını doğrulamıştır. XPS analizi ile Pd⁰ türlerinin varlığı teyit edilmiştir. Katalizör, 4-NP indirgenmesi sırasında beş ardışık çevrim boyunca %99'un üzerinde etkinliğini korumuş ve düşük seviyede Pd sızması (0.10–0.16%) göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, bu nanokatalizörün çevresel arıtım uygulamaları için umut vadeden, yeniden kullanılabilir bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar kelimeler: Boya giderimi, Nitro aromatik bileşikler, Pd nanoparçacıkları, Poliakrilamid, Süperparamanyetik katalizör



ABSTRACT

PREPARATION of MAGNETIC POLYMER BRUSH/METAL NANOPARTICLE HYBRID MATERIALS FOR THE CATALYTIC DEGRADATION of CERTAIN ORGANIC DYES

YAVUZ, Cenap

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Necdet KARAKOYUN

July 2025, 71 pages

In this thesis study, a magnetically recoverable Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanocatalyst was successfully synthesized by surface grafting and reduction methods. Polyacrylamide (PAAm) chains were strongly attached to the Fe₃O₄ surface, and Pd⁰ nanoparticles were homogeneously dispersed without using toxic reducing agents. This developed nanocatalyst showed high catalytic performance in the reduction of various nitro aromatic compounds such as 2-nitrophenol (2-NP), 4-nitrophenol (4-NP), 2,4-dinitrophenol, 2-nitroaniline (2-NA), 4-nitroaniline (4-NA), and 2,4-dinitroaniline¹. The reactions proceeded in accordance with pseudo-first-order kinetics. Furthermore, it was also effective in the degradation of dyes such as methyl orange, methylene blue, and methyl red; it degraded methyl orange 100% in just 45 seconds. VSM analysis revealed superparamagnetic properties, while XRD, SEM, and TEM characterizations confirmed the morphological and crystal stability of the structure. The presence of Pd⁰ species was confirmed by XPS analysis. The catalyst maintained over 99% effectiveness during five consecutive cycles during 4-NP reduction and showed a low level of Pd leaching (0.10–0.16%). The obtained results indicate that this nanocatalyst is a promising, reusable material for environmental remediation applications.

Keywords: Dye removal, Nitro aromatic compounds, Pd nanoparticles, Polyacrylamide, Superparamagnetic catalyst



TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐmasının her aşamasında bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen, yÖnlendirmeleriyle bana yol gÖsteren değerli danıŐmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Necdet Karakoyun'a en içten teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez sürecinde katkı sağlayan tüm hocalarıma, laboratuvar çalışmaları sırasında desteklerini esirgemeyen ekip arkadaşlarıma ve her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

2025

Cenap YAVUZ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	5
2.1 Organik Boyar Maddeler ve Çevresel Etkileri	5
2.2 Katalitik Giderim Yöntemleri ve Yeni Nesil Nanokatalizörler.....	7
2.2.1 Pd-Ni Esaslı Nanokatalizörler.....	7
2.2.2 TiO ₂ Destekli Paladyum Katalizörler.....	8
2.2.3 Diğer İnce Yapılı Katalizörler.....	9
2.3 Konvansiyonel Arıtım Yöntemlerinin Sınırlılıkları	11
2.4 Katalitik İndirgeme Yöntemi ve NaBH ₄ Kullanımı	13
2.4.1 Katalitik İndirgeme Yöntemi: Genel Bakış ve Amacı.....	13
2.4.2 NaBH ₄ Kullanımı ve Mekanizması.....	14
2.4.3 Katalitik İndirgeme Yönteminin Avantajları.....	15
2.4.4 Katalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler ve Katalizör Özellikleri.....	15
2.4.4.1 Katalizör Özellikleri	15
2.4.4.2 Katalizör Örnekleri.....	16
2.4.5 Zorluklar ve Gelecek Yönelimleri	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1 Materyal.....	27
3.1.1 Kimyasallar	27
3.1.2 Cihazlar	27
3.2 Yöntem	28
3.2.1 Fe ₃ O ₄ Parçacıklarının Sentezi	28
3.2.2 Manyetik Fırça (PAAm/@Fe ₃ O ₄) Sentezi	28
3.2.3 Pd ⁰ Yüklü Manyetik Fırça (Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄) Hazırlığı	29
3.2.4 Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ Yapısının Tanımlanması.....	29
3.2.5 Nitroaromatik Bileşiklerin Katalitik İndirgenmesi	29
3.2.6 Organik Boyar Maddelerin Katalitik İndirgenmesi	30
4. BULGULAR.....	33

4.1 Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'ün Sentezi	33
4.2 Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'ün Karakterizasyonu	34
4.3 Katalitik İndirgeme Aktivitesi.....	40
4.4 Nitroaromatik Bileşik Türünün Etkisi	41
4.5 Katalizör Miktarının Etkisi.....	45
4.6 NaBH ₄ Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	46
4.7 Organik Boyaların Katalitik İndirgenmesi	48
4.8 Diğer Raporlanmış Katalizörlerle Karşılaştırma.....	50
4.9 Önerilen Katalitik İndirgeme Mekanizması	52
4.10 Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliği.....	55
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZ GEÇMİŞ.....	71

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1 Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'ün 4-nitrofenol indirgenmesindeki katalitik aktivitesinin çeşitli raporlanmış katalizörlerle karşılaştırılması.	52



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Ultrasonik dalgalar eşliğinde Pd-Ni@Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının sentezlenme süreci (Ghanbari vd., 2017)	17
Şekil 2.2 Pd/Fe ₃ O ₄ /polipirol (PPy) içi boş kapsüllerin sentezine ait şematik gösterim (Yao vd., 2015)	17
Şekil 2.3 BB/CDs kompozitinin sentez prosedürüne ait şematik gösterim (Vilian vd., 2017)	18
Şekil 2.4 Sentezlenen Pd-GA/RGO katalizörünün şematik gösterimi (Vilian vd., 2017)	18
Şekil 2.5 Pd/PVP-PS'nin oluşumu için sentetik prosedür (Lakshminarayana vd., 2020)	18
Şekil 2.6 Pd@3D-TiO ₂ -NH ₂ katalizörünün sentezine ilişkin görsel anlatım (Yanping vd., 2024)	19
Şekil 2.7 Pd@CCM katalizörünün katalitik mekanizmalarının şematik diyagramı. (a) p-Nitrofenolün p-aminofenole indirgenmesi, (b) Aril boronik asit ile aril halojenler arasındaki Suzuki–Miyaura çapraz bağlama reaksiyonu (Gao vd., 2024)	19
Şekil 2.8 Pd/MoS ₂ nanoçiçeklerinin sentez sürecinin şematik gösterimi (Lv vd., 2023)	20
Şekil 2.9 Fe ₃ O ₄ -MWCNTs@PEI-Ag nanokompozitinin adım adım sentez süreci (Ansari vd., 2020)	20
Şekil 2.10 Sitrik asitten sarımsı karbon kuantum noktalarının sentezi (Naghash-Hamed vd., 2023)	21
Şekil 2.11 Polimer matris içinde Re nanoyapılarının (NS'ler) sentezine ait şematik gösterimler: (A) İndirgeme ajanı kullanılarak sentez, (B) İndirgeme ile eşzamanlı adsorpsiyon yöntemi, (C) Anyon değişim reçinelerinde bulunan amin yapıların yapısal gösterimi (Cyganowski vd., 2023)	21
Şekil 2.12 CuxO@CS-400'ün sentezine ait şematik gösterim (Amirjan vd., 2024)	22
Şekil 2.13 Geçiş metali fosfatının görünür durumu ve mikroyapısı ile oluşan türevin şematik açıklaması (Yang vd., 2020a)	22

Şekil 2.14 Manyetik çekirdek-kabuk yapıları nanokatalizörler üzerinde Pt-Pd nanoparçacıklarının hazırlanmasına yönelik şematik gösterimi (Zhang vd., 2019).....	23
Şekil 2.15 (A) PHG kompozit hidrojellerinin sentezine ait şematik gösterim, (B) p(AAm/SBMA/AA) yapısal formülü, (C) Hidrojelin iç yapısına ait mekanizma diyagramı (Lv ve Lv, 2024)	23
Şekil 2.16 (a) Modifiye Hummer yöntemiyle grafen oksit sentezinin şematik gösterimi, (b) İndirgenmiş grafen oksit/platin nanohibritinin sentezine ait şematik gösterim (Vijina vd., 2023)	24
Şekil 4.1 Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'ün hazırlanma sürecine ait şematik gösterim.....	33
Şekil 4.2 Farklı büyütme oranlarında (a, b) Fe ₃ O ₄ , (c, d) PAAm@Fe ₃ O ₄ ve (e, f) Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'ün SEM mikrofotografileri; (g) C, N, O, Pd ve Fe elementlerini ve bindirilmiş görüntüyü gösteren Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'ün SEM-EDS element haritalaması.....	35
Şekil 4.3 (a) Fe ₃ O ₄ , (b) PAAm@Fe ₃ O ₄ ve (c) Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ nanoparçacığına ait TEM görüntüleri	36
Şekil 4.4 (a) Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'ün XPS genel tarama spektrumu ile (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s ve (e) Pd 3d'ye ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ...	38
Şekil 4.5 (a) Fe ₃ O ₄ , (b) PAAm@Fe ₃ O ₄ ve (c) Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'e ait XRD desenleri	39
Şekil 4.6 Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'e ait VSM histerezis eğrileri	40
Şekil 4.7 Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ nanokatalizörü varlığında, NaBH ₄ ile gerçekleştirilen katalitik indirgeme sırasında gözlemlenen UV-Vis absorpsiyon spektral değişimleri: (a) 2-nitroanilin, (b) 4-nitroanilin, (c) 2,4-dinitroanilin (2,4-DNA), (d) 2-nitrofenol (2-NP), (e) 4-nitrofenol (4-NP) ve (f) 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP).Reaksiyon koşulları: Nitro bileşiği (15 mL, 0.2 mM), NaBH ₄ (15 mL, 30 mM) ve katalizör miktarı (2 mg).....	42
Şekil 4.8 (a) Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ nanokatalizörü kullanılarak çeşitli nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesine ait ln(C ₀ /C _t) – reaksiyon süresi grafikleri ve (b) bu reaksiyonlar için hesaplanan görünen hız sabiti (k _{app}) değerleri. Reaksiyon koşulları: Nitro bileşiği (15 mL, 0.2 mM), NaBH ₄ (15 mL, 30 mM) ve katalizör miktarı (2 mg)	43

- Şekil 4.9 (a) Pd/Fe₃O₄, Fe₃O₄ ve PAAm@Fe₃O₄ nanokatalizörleri kullanılarak 4-nitroanilin (4-NF)'in katalitik indirgenmesine ait profil grafikleri. Reaksiyon, aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir: 4-NF (15 mL, 0.2 mM) ve NaBH₄ (15 mL, 30 mM), oda sıcaklığında. (b) Pd@Fe₃O₄ katalizörünün beş ardışık döngü boyunca tekrar kullanılabilirliğine (reusability) ilişkin çalışma..... 44
- Şekil 4.10 Farklı miktarlarda Pd–PAAm@Fe₃O₄ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesi sırasında kaydedilen UV–Vis absorpsiyon spektrumları: (a) 3 mg, (b) 2 mg, (c) 1 mg ve (d) 0.5 mg katalizör miktarı. Reaksiyon koşulları: 4-NP (15 mL, 0.2 mM), NaBH₄ (15 mL, 30 mM) 45
- Şekil 4.11 (a) Farklı miktarlarda Pd–PAAm@Fe₃O₄ katalizörü (0.5 mg, 1 mg, 2 mg ve 3 mg) kullanılarak gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesine ait $\ln(C_0/C_t)$ – reaksiyon süresi grafikleri ve (b) her bir katalizör miktarı için hesaplanan görünen hız sabitleri (k_{app}). Reaksiyon koşulları: 4-NP (15 mL, 0.2 mM), NaBH₄ (15 mL, 30 mM) 46
- Şekil 4.12 Farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında PAAm@Fe₃O₄ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesine ait UV–Vis absorpsiyon spektrumları: (a) 10 mM, (b) 20 mM, (c) 30 mM ve (d) 40 mM NaBH₄. Reaksiyon koşulları: 4-NP (15 mL, 0.2 mM), katalizör miktarı (2 mg)..... 47
- Şekil 4.13 (a) Farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında (10, 20, 30 ve 40 mM) Pd–PAAm@Fe₃O₄ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesine ait $\ln(C_0/C_t)$ – reaksiyon süresi grafikleri ve (b) bu koşullara karşılık gelen görünen hız sabitleri (k_{app}). Reaksiyon koşulları: 4-NP (15 mL, 0.2 mM), katalizör miktarı (2 mg)..... 48
- Şekil 4.14 NaBH₄ varlığında Pd–PAAm@Fe₃O₄ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen farklı organik boyaların indirgenmesine ait zaman bağımlı UV–Vis absorpsiyon spektrumları: (a) Metil oranj (MO), (b) Metilen mavisi (MB) ve (c) Metil kırmızısı (MR). Reaksiyon koşulları: Boya (15 mL, 0.2 mM), NaBH₄ (15 mL, 30 mM) ve katalizör miktarı (2 mg)..... 49

Şekil 4.15 (a) Metil oranj (MO), metilen mavisi (MB) ve metil kırmızısı (MR) boyalarının, Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ katalizörü ve NaBH ₄ varlığında indirgenmesine ait ln(C ₀ /C _t) – reaksiyon süresi grafikleri ve (b) bu reaksiyonlara karşılık gelen görünen hız sabitleri (k _{app}). Reaksiyon koşulları: Boya (15 mL, 0.2 mM), NaBH ₄ (15 mL, 30 mM), katalizör miktarı (2 mg).....	50
Şekil 4.16 NaBH ₄ varlığında, Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ katalizörlüğünde nitrofenoller ve nitroanilinlerin indirgenme mekanizmalarının şematik gösterimi.....	53
Şekil 4.17 Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ katalizörü kullanılarak metil oranj, metilen mavisi ve metil kırmızısının bozunma ve indirgenme yollarına ilişkin önerilen mekanizma şeması.....	54
Şekil 4.18 (a) Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ katalizörünün beş katalitik döngü boyunca yeniden kullanılabilirlik performansı, dönüşüm verimliliği ve reaksiyon süresi ile birlikte; (b) Beşinci döngü sonrası Pd-PAAm@Fe ₃ O ₄ 'ün SEM görüntüsü, (c) XRD deseni ve (d) TEM mikrografisi.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla aşağıda sunulmuştur.

Sembol	Anlamı
C_0	Başlangıç konsantrasyonu
C_t	t anındaki konsantrasyon
$\ln(C_t/C_0)$	Konsantrasyon oranının doğal logaritması
k_{app}	Görünür hız sabiti (min^{-1})
t	Zaman (saniye)
Kısaltma	Açıklama
PAAm	Poliakrilamid
Pd	Paladyum
Fe₃O₄	Manyetit (Demir(II,III) oksit)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	X-ray Diffraction (X-ışını kırınımı)
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
VSM	Vibrating Sample Magnetometer (Titreşimli Numune Manyetometresi)
MO	Methyl Orange (Metil Oranj)

Kısaltma	Açıklama
MB	Methylene Blue (Metilen Mavisi)
MR	Methyl Red (Metil Kırmızısı)
4-NP	4-Nitrophenol
2-NP	2-Nitrophenol
4-NA	4-Nitroaniline
2-NA	2-Nitroaniline
2,4-DNP	2,4-Dinitrophenol
2,4-DNA	2,4-Dinitroaniline
LMB	Leucomethylene Blue
NaBH₄	Sodyum Borhidrür
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

1. GİRİŞ

Organik boyalar ve nitroaromatik bileşikler, birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmakta olup, sucul ortamlar için ciddi ekolojik tehditler oluşturmaktadır (Du vd., 2023; Lv vd., 2023; Kumar vd., 2025). Bu tür maddeler doğada nispeten nadir bulunur ve sucul türlerde fotosentezi engelleme yeteneğine sahiptir (Saharan vd., 2023). Ayrıca, nitroaromatik yapılar gıda, ilaç, kimyasal üretimi ve polimer endüstrileri dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde ara madde olarak işlev görür (Saran vd., 2018; Malik ve Nath, 2020). Kalıcı yapıları ve yüksek çözünürlükleri nedeniyle, bu bileşiklerin sudan ve topraktan uzaklaştırılması hâlâ önemli bir sorun teşkil etmektedir (Ai ve Jiang, 2013; Sun vd., 2018; Lakshminarayana vd., 2020). Yüksek maliyetleri ve tehlikeli özellikleri nedeniyle, sentetik boyalar; kâğıt üretimi (Baran, 2019), baskı teknolojileri (Lipczynska 1991), tekstil sektörü (Sajjadi vd., 2020) ve ilaç geliştirme ile ateş düşürücü formülasyonlarda kullanılan farmasötik alanlar (Li vd., 2016; Nasrollahzadeh vd., 2020) dahil olmak üzere çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, çevresel etkilerinin en aza indirilmesi büyük önem taşımaktadır (Yang vd., 2018; Du vd., 2021). Nitrofenoller ve azo bazlı boyaların neden olduğu kirliliği gidermek amacıyla; membran filtrasyonu, aerobik/anaerobik biyolojik arıtım yöntemleri, yüzey adsorpsiyonu (Dai vd., 2009), gelişmiş oksidatif sistemler (AOP'ler) (Veisi vd., 2018), biyobozunma stratejileri (Nidheesh vd., 2013), kimyasal koagülasyon süreçleri (Shi vd., 2007; He vd., 2018) ve ışıkla indüklenen katalitik reaksiyonlar (Hao vd., 2019; Jiang vd., 2022) gibi geniş bir yelpazede iyileştirme teknikleri uygulanmıştır (Zhiani vd., 2018; Shah vd., 2021; Yanping vd., 2024). Ancak, bu geleneksel yöntemler genellikle yüksek maliyetlidir, zaman zaman yetersiz kalmakta ve potansiyel olarak zararlı olabilmektedir (Ghorbani-Vaghei vd., 2021). Katalitik indirgeme, ortaya çıkan bir teknik olarak azo boyalar ve nitrofenollerin indirgenmesinde umut vaat etmektedir (Jagadeesh vd., 2015; de Jesús Ruíz-Baltazar vd., 2017). Bazı hiper termofilik bakteriler de bu organik bileşikleri indirgeme veya hidrojenleme yoluyla daha çevre dostu olan daha az toksik amino ürünlerine dönüşebilirler (Beswick vd., 2015; Datta vd., 2016). 4-nitrofenol gibi nitro bileşikler organik sentezde yaygın olarak kullanılmakla birlikte, bunların öncüleri (Yılmaz Baran vd., 2021) ve indirgenme ürünleri (Fountoulaki vd., 2014) olan 4-aminofenol gibi bileşikler, terapötik ajan (O'Connor ve Young, 1989), tarım kimyasalları

(Ishida ve Haruta, 2007) ve korozyona dayanıklı yüzey uygulamaları (Saravanakumar vd., 2022b) gibi alanlarda kritik roller oynamaktadır.

Asil metal nanoparçacıklar, kendilerine özgü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle önemli bilimsel ve teknolojik ilgi görmektedir (Baskakov vd., 2017; Chen vd., 2021). Bunlar arasında, Pd nanoparçacıkların katalitik yetenekleri, çeşitli sentetik uygulamalarda önemli araştırma çabalarının odağı olmuştur (Liu vd., 2016; Vilian vd., 2017; Li vd., 2019; Saravanakumar vd., 2022b; Güler ve Zengin, 2024). Ancak, Pd nanoparçacıklar yüksek yüzey enerjileri nedeniyle kümelenme eğilimi gösterir, bu da onların katalitik etkinliğinin azalmasına neden olur (Esumi vd., 2004; Yao vd., 2015; Liu vd., 2021). Ayrıca, Pd nanoparçacık katalizörlerin çok küçük boyutları, çözeltilerden ayrılmalarını zorlaştırır. Devam eden önemli bir engel, Pd nanoparçacık katalizörlerin katalitik performansını, dayanıklılığını ve geri dönüştürülebilirliğini artırmaktır (Ghanbari vd., 2017; Saravanakumar vd., 2017a; Gao vd., 2024).

Manyetik nanomalzemeler; manyetik sıvılar (Behrens ve Essig, 2012), veri depolama (Moshantaf vd., 2024), kataliz (Yılmaz vd., 2019) ve manyetik rezonans görüntüleme (Ahmed, 2020; Deebani vd., 2023; Metzger vd., 2024) gibi uygulamalardaki kritik rolleri nedeniyle önemli bilimsel ilgi görmüştür. Manyetik nanoparçacıklar bağlamında, Fe_3O_4 mükemmel süper paramanyetik davranışı ve biyoyumluluğu sayesinde sıklıkla manyetik ayırma ajanı olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2022; Manoj vd., 2024). Akrilamid bazlı polimer fırça kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıkları, nanoskopik asil metallerin hibrit olarak dâhil edilmesi için umut verici bir platform olarak hizmet edebilir. Bir katalizör olarak, bu tür asil metal/ Fe_3O_4 /polimer tipi kompozitler yalnızca asil metal türlerinin dikkat çekici katalitik aktivitesinden faydalanmakla kalmaz, aynı zamanda Fe_3O_4 'ün süper paramanyetik özelliklerini de taşır; bu sayede kataliz sonrasında ortamdaki hızlı ve kolay bir şekilde ayrılabilir (Güler ve Zengin, 2024).

Asil metal/ Fe_3O_4 /polimer kompozitleri iyi araştırılmış olsa da polimer bazlı nanoparçacıkların hassas tasarımı hâlâ önemli bir konudur (Yang vd., 2020b). Yüksek katalitik verim elde edebilmek için, yalnızca asil metal nanoparçacıkların polimer katmanları üzerindeki homojen dağılımını değil, aynı zamanda bu parçacıkların polimer katmanları içindeki boyut dağılımını da iyi kontrol edebilmek önemlidir (Wang vd., 2021). Geniş yüzey alanına sahip, yüzeyi kontrollü kimyaya sahip ve kolayca fonksiyonelleştirilebilen polimer fırça ile modifiye edilmiş manyetik nanoparçacıklar,

son on yılın en çok ilgi gören alanlarından biri olmuştur (Karakoyun vd., 2025). Fizikokimyasal özellikler iyi ayarlanabildiği ve stabilite önemli ölçüde artırılabilirdiği için, özellikle AAm (akrilamid) bazlı polimer fırça kaplı Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklar; heterojen kataliz, biyomedikal alanlar ve çevresel arıtım uygulamalarıyla sınırlı kalmayıp geniş kullanım potansiyeli taşımaktadır (Güler ve Zengin, 2024). Sentetik Pd/PAAm/ Fe_3O_4 nanoparçacıkları, asil metal nanoparçacıklarının kontrollü immobilizasyon süreci aracılığıyla yüzey fonksiyonelleştirmede kullanılmakta ve bu da sistemin katalitik aktivitesini ve dolayısıyla geri dönüştürülebilirliğini artırmaktadır (Jang vd., 2019).

Bu çalışmada, Pd-PAAm@ Fe_3O_4 nanoparçacık katalizörünün hazırlanması ve karakterizasyonu açıklanmaktadır. Fe_3O_4 'ün mükemmel manyetik performansı, poliakrilamid (PAAm) fırçalar üzerindeki yüksek fonksiyonel grup içeriği ve Pd nanoparçacıklarının yüksek katalitik aktivitesi sayesinde, elde edilen nanoparçacık iyi bir stabilite ve yüksek katalitik aktivite sergilemektedir. Homojen şekilde dağılmış Fe_3O_4 alt ağı, düzenlenmiş AAm fırça graflama yoğunluğu ve izole Pd nano küme yapısı, nano kümelerin bir araya gelip agregat oluşturmasını engelleyen ve aktif katalitik bölgelere seçici erişimi güvence altına alan ideal bir yol görevi görmektedir. Bu da reaksiyonun performansını önemli ölçüde artırmaktadır.

Katalizör kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiş olup, çeşitli çevresel kirleticilere karşı etkinliği gösterilmiştir. Bu çalışmada, sentezlenen komplekslerin; indirgeme ajanı olarak $NaBH_4$ kullanılarak, 2-nitrofenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), 4-nitroanilin (4-NA), 2-nitroanilin (2-NA) ve 2,4-dinitroanilin (2,4-DNA) gibi farklı nitro bileşiklerinin indirgenmesinde etkili bir katalizör olarak kullanımı rapor edilmiştir. Ayrıca, katalizör; farklı yapısal özelliklere sahip organik boyar maddeler olan metil kırmızısı (MR), metil oranj (MO) ve metilen mavisi (MB) indirgemesinde de yüksek aktivite göstermiştir. Elde edilen tüm sonuçlar, hazırlanan Pd-PAAm@ Fe_3O_4 katalizörünün $NaBH_4$ kullanılarak nitrofenoller ve organik boyaların heterojen indirgenmesi için üstün katalitik aktiviteye ve yüksek stabiliteye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Sanayi kaynaklı atıkların çevresel etkileri son yıllarda artan bir şekilde araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Özellikle boyar maddeler, fenolik türevler ve nitroaromatik bileşikler gibi organik kirleticiler, sucul ortamlar başta olmak üzere doğal ekosistemlerde kalıcı ve toksik etkiler oluşturmaktadır. Bu kirleticilerin insan sağlığı üzerindeki kanserojen, mutajen ve endokrin bozucu etkileri de birçok bilimsel çalışmada ortaya konmuştur. Konvansiyonel arıtım yöntemlerinin bu bileşiklere karşı yetersiz kalması, araştırmacıları daha yenilikçi, etkili ve sürdürülebilir çözümler aramaya yönlendirmiştir.

Bu bağlamda, heterojen katalitik sistemler kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme tepkimeleri hem etkinlik hem de çevre dostu olmaları açısından dikkat çekmektedir. Özellikle değerli metallerle fonksiyonlandırılmış manyetik nanoyapılar, kolay geri kazanım, yüksek yüzey alanı, kararlılık ve çoklu kullanım imkânları sayesinde önemli bir araştırma alanı oluşturmuştur. Bu çalışmada sentezlenen Pd-PAAm@Fe₃O₄ nano katalizörlerin etkinliğinin değerlendirilmesi için literatürdeki benzer çalışmaların kapsamlı bir biçimde incelenmesi ve bilimsel bağlamda tartışılması gereklidir.

Bu bölümde, çalışmanın dayandığı bilimsel altyapıyı oluşturmak amacıyla; organik kirleticilerin çevresel etkileri, indirgeme mekanizmaları, değerli metal nanoparçacıkların kullanım alanları, manyetik taşıyıcı sistemlerin özellikleri ve hibrit nano katalizörlerin performansı gibi başlıklar altında mevcut literatür bulgularına yer verilmiştir.

2.1 Organik Boyar Maddeler ve Çevresel Etkileri

Modern endüstriyel süreçler, özellikle tekstil, kâğıt, deri, gıda ve ilaç sektörlerinde geniş bir yelpazede sentetik organik boyar maddelerin kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu endüstrilerin atık suları, içerdiği yüksek konsantrasyondaki boyar maddeler nedeniyle, arıtılmadan çevreye deşarj edildiğinde ciddi çevresel kirliliğe ve halk sağlığı risklerine yol açmaktadır (Din vd., 2020a; Zhou vd., 2021; Lv ve Lv, 2024; Mohamed vd., 2024; Naas vd., 2025). Organik boyar maddeler, kimyasal yapıları itibarıyla genellikle yüksek toksisiteye, kalıcılığa ve biyolojik olarak parçalanamazlığa sahiptir. Bu durum, onların

sucul ortamlarda uzun süre kalmasına ve ekosistem üzerinde yıkıcı etkilere neden olmasına zemin hazırlamaktadır (Zhang vd., 2019; Naghash-Hamed vd., 2023; Naas vd., 2025).

Özellikle nitrophenol türevleri, örneğin 4-nitrofenol (4-NP) veya p-nitrofenol (p-NP),(Gu vd., 2014; Bae vd., 2016; Patel vd., 2022; Rodriguez vd., 2022) ve nitroanilin türevleri, yani 4-nitroanilin (4-NA), o-nitroanilin (o-NA), ve p-nitroanilin (p-NA), (Choi vd., 2013; Chen vd., 2014a; Cyganowski vd., 2023) tehlikeli kirleticiler arasında öncelikli yer almaktadır. Bu tür nitroaromatik bileşikler, çevreye deşarj edildiğinde sucul canlılar üzerinde toksik etkiler göstermekte ve sucul ekosistemlerde güneş ışığının suya nüfuzunu engelleyerek fotosentez oranlarını düşürmektedir. Ayrıca, nitro grubu içeren bileşikler, elektron çekici özellikleri nedeniyle su ortamında patlayıcı madde oluşumuna dahi yol açabilen potansiyel bir tehlike arz etmektedir (Naghash-Hamed vd., 2023).

Tiyazin boyaları grubundan metilen mavisi (MB)(Tan, 2024), yaygın olarak kullanılan bir diğer tehlikeli boyar maddedir. Metilen mavisi, yüksek su çözünürlüğüne sahip olup (Hernández-Gordillo vd., 2023), yüksek konsantrasyonlarda kümelenme eğilimi gösterebilir. Hem insan sağlığı hem de ekosistemler için zararlı olduğu belirtilmiştir (Ken Gillman, 2011; Rosenbaum ve Gillman, 2016). Benzer şekilde, metil kırmızısı (MR) gibi azo boyaları da toksik özellikleri ve genel olarak biyolojik bozunmaya karşı dirençli yapıları nedeniyle ciddi çevresel endişelere yol açmaktadır (Naas vd., 2025). Rodamin B (RhB) gibi diğer organik boyar maddeler de çevresel kirliliğe katkıda bulunmakta ve atık sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırılmaları gerekmektedir (Das vd., 2019).

Bu tür organik boyar maddelerin atık sulardaki varlığı, su kaynaklarının kirlenmesine, estetik bozulmaya ve sucul yaşamın zarar görmesine neden olmaktadır (Hernández-Gordillo vd., 2023; Lv ve Lv, 2024; Naas vd., 2025). Yüksek oranda stabil boya yapıları, arıtma süreçlerini zorlaştırmakta ve bu kirleticilerin tam olarak giderilememesine yol açmaktadır (Din vd., 2020a; Zhou vd., 2021). Bu nedenle, organik boyar maddelerin atık sulardan etkili, ekonomik ve çevre dostu yöntemlerle uzaklaştırılması veya zararsız ürünlere dönüştürülmesi, günümüz çevre mühendisliği ve kimya biliminin en öncelikli hedeflerinden birini oluşturmaktadır (Varma, 2014; Mohamed vd., 2024; Tan, 2024). Özellikle nitroaromatik bileşiklerin toksik ve tehlikeli niteliği (Bang ve Suslick, 2010; Naghash-Hamed vd., 2023), bunların daha az zararlı veya

zararsız amin türevlerine dönüştürülmesini zorunlu kılmaktadır (Ghanbari vd., 2017; Yang vd., 2019), zira aminler ilaç, boya, yüzey aktif maddeler ve polimer sentezinde önemli ara ürünlerdir (Ansari vd., 2020). Kataliz, zaman tasarrufu, yüksek verimlilik ve ekonomik oluşu gibi avantajlarıyla bu tür kirliliği gidermek için tercih edilen bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Naghash-Hamed vd., 2023).

2.2 Katalitik Giderim Yöntemleri ve Yeni Nesil Nanokatalizörler

Organik boyar maddelerin ve nitroaromatik bileşiklerin çevresel tehditleri, nano katalizörlerin geliştirilmesini teşvik etmiştir. Bu katalizörler, yüksek yüzey alanı, kolay geri kazanılabilirlik ve üstün katalitik aktivite gibi avantajlar sunmaktadır (Chen vd., 2015; Vilian vd., 2017; Naghash-Hamed vd., 2023; Lv ve Lv, 2024).

2.2.1 Pd-Ni Esaslı Nanokatalizörler

Pd-Ni@Fe₃O₄ çekirdek-kabuk (core-shell) nanoparçacıkları, Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermektedir (Yin ve Liebscher, 2007; Hosseini-Sarvari vd., 2016; Ghanbari vd., 2017). Bu nanoparçacıklar, Fe₃O₄ çekirdeği üzerine Pd ve Ni nanoparçacıklarının ultrasonik dalgalar eşliğinde mercaptosuccinic asit ile işlevselleştirilmesiyle sentezlenmiştir (Ghanbari vd., 2017). Ni gibi soylu olmayan bir metalin Pd'ye yakın mesafede bulunması, elektron transfer etkisiyle Pd metalinin elektronik yapısını etkileyerek daha yüksek katalitik aktiviteye sahip bimetalik Pd-Ni alaşımı oluşturur. Bu katalizörler, harici bir mıknatısla reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilir ve yüksek dönüşüm sayısı (TON) ve dönüşüm sıklığı (TOF) değerleri sergileme gibi önemli avantajlara sahiptir. Özellikle Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonunda ve 4-NP indirgenmesinde yüksek etkinlik göstermişlerdir. Pd kullanımını minimize ederek katalizör maliyetini düşürme potansiyeli taşımaktadırlar (Yin ve Liebscher, 2007; Hosseini-Sarvari vd., 2016; Ghanbari vd., 2017).

Pd/Fe₃O₄/PPy içi boş kapsüller, 4-nitrofenolün (4-NP) indirgenmesinde yüksek katalitik özellik sergiler (Yao vd., 2015). Bu kapsüller, polistiren (PS) nano küreler yüzeyinde Pd ve Fe₃O₄ nanoparçacıklarının polipirrol (PPy) kabuğuna gömülmesiyle iki adımda sentezlenir. Katalitik aktivite büyük ölçüde Pd nanoparçacıklarından

kaynaklanmaktadır. Katalizör, reaksiyon karışımından manyetik olarak ayrılabilir ve en az altı döngü boyunca yüksek katalitik aktivite göstermiştir (Yao vd., 2015; Ghanbari vd., 2017).

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs@PEI-Ag}$ nano katalizörü, nitroaromatik ve nitril bileşiklerinin indirgenmesinde etkilidir. Özellikle 4-nitroanilin'in indirgenmesi için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiş ve benzonitril gibi nitrillerin aminlere dönüştürülmesinde de yüksek verimlilik ve kemo seçicilik sağlanmıştır. Bu katalizör, altı ardışık döngü boyunca aktivitesinde önemli bir düşüş olmaksızın geri dönüştürülebilir ve yeniden kullanılabilir (Ansari vd., 2020).

Dendrimer-metal nanokompozitleri, gümüş, platin ve paladyum (Ag, Pt, Pd) nanoparçacıklarını içerir. Özellikle paladyum nanokompozitleri en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. 4-nitrofenolün indirgenmesinde, dendrimer konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hız sabitlerinin azaldığı bulunmuştur, bu durum adsorbe olan dendrimerlerin 4-NP'nin metal nanoparçacık yüzeyine difüzyonunu etkilediğini düşündürmektedir (Esumi vd., 2004).

2.2.2 TiO₂ Destekli Paladyum Katalizörler

Amin gruplarıyla (NH_2) işlevselleştirilmiş 3D hiyerarşik yapıya sahip TiO_2 destekli Pd katalizörleri ($\text{Pd@3D-TiO}_2\text{-NH}_2$), 4-nitrofenolün 4-aminofenole dönüştürülmesinde optimal katalitik hidrojenasyon etkinliği göstermiştir (Lu vd., 2012; Tian vd., 2021; Yanping vd., 2024). Bu katalizörün üstün performansı, 3D hiyerarşik yapısı (birbirine bağlı iğne pulcuklarından oluşan çiçek benzeri görünüm) ve amin gruplarının varlığına bağlanmaktadır. Amin modifikasyonu, Pd partikül boyutunun (2.7 nm) düzenlenmesine ve yüzeyde tekdüze dağılmasına (43.5%) yardımcı olur, bu da daha fazla aktif Pd(0) bölgesinin oluşmasını sağlar. $\text{Pd@3D-TiO}_2\text{-NH}_2$ katalizörü, 1.09 min^{-1} 'lik yüksek bir reaksiyon hız sabiti (k) ve 530 h^{-1} 'lik bir dönüşüm sıklığı (TOF) sergilemiştir. Bu değerler, diğer birçok soylu metal katalizörüne kıyasla daha yüksektir (Yanping vd., 2024). Amin gruplarının, Pd nanoparçacıklarının homojen dağılımını iyileştirmede ve agregasyonu önlemede kritik bir rol oynadığı vurgulanmıştır (Yanping vd., 2024).

2.2.3 Diğer İnce Yapılı Katalizörler

Pd/MoS₂ nanoflowers, yakın kızılötesi (NIR) lazer ışınımı altında 4-nitrofenolün (4-NP) foto termal katalitik indirgenmesinde yüksek aktivite ve kararlılık gösteren bir katalizördür. Bu nano katalizör, MoS₂ nanoparçacıkları üzerine Pd biriktirilmesiyle elde edilir ve geniş aralıklı foto-absorpsiyon (200-1100 nm) ile %43'lük yüksek bir foto termal dönüşüm verimliliğine sahiptir. NIR lazer altında, Pd/MoS₂, MoS₂'ye kıyasla 4-NP için 6 kat daha yüksek indirgeme hızı göstermiştir (Lv vd., 2023).

CuFe₂O₄@CQD nanokompozitleri, sitrik asitten sentezlenen ekonomik ve toksik olmayan manyetik nanokompozitlerdir. Bu nanokatalizörler, o-nitroanilin (o-NA) ve p-nitroanilin (p-NA) gibi nitroanilin grubunun indirgenmesinde oldukça etkilidir. CuFe₂O₄ nanoparçacıklarına karbon kuantum noktalarının (CQD'ler) eklenmesi, katalitik performansı önemli ölçüde artırmış; p-NA için 8 saniyede ve o-NA için 27 saniyede neredeyse tam indirgeme sağlamıştır. Katalizör, altı döngüye kadar tekrar kullanılabilir ve kolay geri kazanım, yüksek stabilite, kolay kullanım ve kısa reaksiyon süresi gibi avantajlar sunar (Naghash-Hamed vd., 2023).

Re tabanlı sub-nanoyapılar içeren heterojen katalizörler, 4-NP ve diğer nitroaromatik bileşiklerin katalitik indirgenmesinde etkilidir. Bu katalizörlerin aktivitesi, polimer matrislerine dahil edilen aminlerin yapısıyla ilişkilidir; karmaşık yapıdaki aminler içeren numuneler (CDI, HMI, HEP, BAPA) daha yüksek katalitik aktiviteler göstermiştir. Re atomlarının numune yüzeyinde yoğunlaşma eğilimi ve amin fonksiyonellikleriyle sinerjistik etkileşim, yüksek katalitik aktiviteye katkıda bulunur (Cyganowski vd., 2023).

Ni/Cu bimetalik fosfatlar (F-Ni/Cu-P-RT), nitroarenlerin indirgenmesinde rekor düzeyde yüksek katalitik hidrojenasyon aktivitesi sergiler. 4-nitrofenol indirgenmesinde ultra hız (20 saniye, hatta 5 saniye) reaksiyon hızları elde edilmiştir. Bu katalizörlerin üstün aktivitesi, reaksiyon sırasında aktif metallerin yerinde (in-situ) yeniden yapılanması ve Cu-Ni ikili metal entegrasyonu ile elektronik bant enerjisinin düzenlenmesiyle açıklanmaktadır. Elde edilen Cu ve Ni nanoparçacıkları, daha yüksek aktif ve kararlı bir katalizör (F-Ni/Cu-P-RT) sağlar. Katalizör, çeşitli nitrofenol türevlerinin indirgenmesinde de geniş bir substrat kapsamı ve yüksek verimlilik göstermiştir (Yang vd., 2020).

Porous Chitosan Quaternary Ammonium Salt (PHG) içeren metal nanoparçacıklar (Ni, Cu ve Pd-NPs) ile desteklenmiş hidrojel, 4-nitrofenol ve metilen mavisinin indirgenmesinde önemli katalitik etkinlik göstermiştir. PHG-Pd katalizörleri için 4-NP indirgenmesinde 0.307 min^{-1} 'lik bir K_{app} değeri elde edilmiştir. Bu hidrojel, ağır metal iyonlarını (Pd(II), Cu(II), Ni(II)) adsorbe etme kapasitesine sahip olup, ardından metal nanoparçacıklarına yerinde indirgenmeleriyle katalitik özellik kazanırlar (Lv ve Lv, 2024).

Polidopamin (PDA) katmanlarıyla işlevselleştirilmiş melamin süngerleri (Ag-PDA-MS) üzerine gümüş (Ag) nanoparçacıkları (NP'ler) kaplanarak metilen mavisinin katalitik indirgenmesinde kullanılmıştır. Ag-PDA-MS, metilen mavisinin hızlı ve yüksek verimli bir şekilde indirgenmesini sağlar; reaksiyon hız sabiti 3.25 min^{-1} 'dir. 3D gözenekli yapısı ve Ag nanoparçacıklarının yüksek yoğunluğu sayesinde, bu süngerler sürekli akışlı katalitik sistemlerde de yüksek akı ($1510 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$) ve %99.4'ün üzerinde indirgeme verimliliği ile üstün performans sergilemektedir (Tan, 2024).

Zencefil özü kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit (rGO) destekli Sn ve Ag nanoparçacıkları (Sn@rGO-NC ve Ag@rGO-NC), metilen mavisinin katalitik indirgenmesi için tasarlanmış düşük maliyetli ve yeşil bir yaklaşımdır. Ag@rGO-NC, Sn@rGO-NC'den daha güçlü katalitik aktivite göstermiştir (%97 indirgeme 10 dakikada, %80 indirgeme 20 dakikada). Bu nanokompozitler, organometalik boyaların giderilmesinde gelecek vaat eden kapasiteye sahiptir (Mohamed vd., 2024).

Karbonize selüloz mikroküreleri (CCM) üzerine sabitlenmiş Pd nanoparçacıkları (Pd@CCM), p-nitrofenolün p-aminofenole indirgenmesinde etkin bir katalizördür. Pd@CCM katalizörü, 50 mg'lık bir dozajla p-nitrofenolü 5 dakika içinde %100 oranında indirgeyebilir ve 38.4 h^{-1} 'lik bir TOF değeri göstermiştir. CCM desteğinin kendisinin ihmal edilebilir katalitik aktiviteye sahip olduğu, ancak gözenekli CCM yapısının Pd NP'lerinin yüksek katalitik aktiviteye sahip olmasını sağladığı belirtilmiştir (Van Nguyen vd., 2019).

2.3 Konvansiyonel Arıtım Yöntemlerinin Sınırlılıkları

Çevre kirliliği ve özellikle endüstriyel atık sularından kaynaklanan karmaşık organik kirleticilerin giderilmesi, ciddi çevresel ve sağlık tehditleri oluşturmaktadır. Bu tür bileşenler, başta boyalar ve diğer aromatik bileşikler olmak üzere, toksisiteleri, biyolojik olarak parçalanamaz yapıları ve sulu sistemlerdeki olumsuz etkileri nedeniyle büyük bir sorun teşkil etmektedir. Geleneksel arıtma yöntemleri, bu tür zorlu kirleticilerin giderilmesinde çeşitli sınırlılıklar ve dezavantajlar taşımaktadır (Vijina vd., 2023):

- I. **Düşük Etkinlik ve Uzun Reaksiyon Süreleri:** Geleneksel arıtma yöntemleri, karmaşık organik moleküllerin renk giderimi, indirgenmesi veya bozunumu için genellikle yetersiz kalmaktadır. Özellikle yüksek derecede kararlı boya yapıları, giderilmelerini zorlaştırmaktadır. Bu yöntemler sıklıkla daha uzun reaksiyon süreleri gerektirir. Örneğin, katalitik indirgeme yöntemlerinin "zaman kazandıran" ve "yüksek memnuniyet" sağlaması, geleneksel yöntemlerin bu konularda yetersiz kaldığına işaret eder (Vijina vd., 2023; Naghash-Hamed vd., 2023).
- II. **Potansiyel İkincil Kirlilik ve Yüksek Maliyet:** Geleneksel yaklaşımlar, genellikle potansiyel ikincil kirlilik yaratma riski taşır ve önemli ölçüde yüksek maliyetler gerektirebilir. Yeni geliştirilen nano katalizörlerin "ekonomik ve toksik olmayan" olarak tanımlanması, geleneksel yöntemlerin bu açılarından sorunlu olabileceğini ima etmektedir (Hernández-Gordillo vd., 2023).
- III. **Kemo seçicilik ve Özgüllük Eksikliği:** Bazı geleneksel indirgeme yöntemleri veya genel katalizörler, belirli reaksiyonlarda istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna yol açabilen kemo seçicilik eksikliği gösterebilir. Örneğin, nitril bileşiklerinin indirgenmesinde aminler yerine amidlerin oluşması, seçicilik sorununu ortaya koyar. Aynı zamanda, azotlu boyaların indirgeme süreçleri, ikame edicilere, ikame düzenine ve ortam koşullarına bağlıdır (Cheng ve Guo, 2007). Bu durum, tek bir "geleneksel" indirgeme

yönteminin evrensel olarak etkili olamayabileceğini gösterir. Bazı ileri katalizörler bile substrat çeşitliliği (genellik) açısından sınırlılıklar sergileyebilir; örneğin, Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonunda Pd@CCM'nin yalnızca belirli aril borik asit substratlarında etkili olması, sınırlı genellik ve özgülük sorununu vurgular. Metil kırmızısının fotokatalitik degradasyonunda Cu₂O/ZnO hetero yapısının etkinliğinin çözelti pH'ından önemli ölçüde etkilenmesi de yöntemlerin karmaşıklığına ve dış koşullara bağımlılığına örnek teşkil eder (Naas vd., 2025).

IV. **Katalizör Kararlılığı ve Geri Dönüştürülebilirlik Sorunları:** Katalitik arıtma bağlamında, geleneksel katalizörlerin veya destekleyici materyallerin bazı sınırlılıkları mevcuttur:

- **Agregasyon (Topaklanma):** Palladyum (Pd) gibi değerli metallerin tek başına katalizör olarak kullanılması, kolay topaklanma gibi dezavantajlara sahiptir (Feizi Mohazzab vd., 2019; Kumar vd., 2019). Bu, katalitik aktivitenin zamanla azalmasına ve yeniden kullanılabilirlik sorunlarına yol açabilir (Yao vd., 2015). Nano katalizörlerin aktivitesinin yeniden kullanım döngülerinde korunması, bu tür topaklanma sorunlarının üstesinden gelmenin önemini gösterir (Yao vd., 2015; Gao vd., 2024).
- **Kararlılık (Stabilite):** Renyum nano yapıları (ReNS'ler) gibi bazı katalitik malzemeler, sınırlı kararlılığa sahip olabilir ve atomik oksijene veya reaktif oksijen türlerine karşı hassas olabilir. Reaksiyon ortamında çözünmüş oksijen bile Re(0) nanoparçacıklarını oksitleyerek katalitik aktiviteyi azaltabilir. Uzun süreli depolama veya tekrar kullanım sonrası katalitik aktivite kaybı da bir sınırlılıktır; bu nedenle katalizörlerin iyi bir kararlılığa sahip olması araştırma konusu olmaktadır (Vilian vd., 2017; Cyganowski vd., 2023).
- **Geri Dönüştürülebilirlik ve Ayırma Zorluğu:** Homojen katalizörler, yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip olsalar da ayrılmaları zordur ve çevre dostu değildirler [Kaynaklar homojen katalizörlerin genel

dezavantajlarına doğrudan atıfta bulunmaz, ancak heterojen katalizörlerin kolay ayrılması ve geri dönüştürülebilirliği vurgulanır (Feizi Mohazzab vd., 2019; Kumar vd., 2019; Amirjan vd., 2024). Örneğin, titanyum laktatlarla homojen katalizörler için "katalizör geri kazanımı zorluğu" belirtilmiştir (Hernández-Gordillo vd., 2023)]. Bu, pratik uygulamalar için önemli bir engeldir.

- V. **Adsorpsiyon Temelli Yöntemlerin Sınırlılıkları:** Özellikle adsorpsiyon tekniği, kirleticileri parçalamadığı veya detoksifiye etmediği için yıkıcı olmayan bir doğaya sahiptir [kaynaklarda doğrudan bu ifade yer almaz ancak katalitik degradasyonun aksine adsorpsiyonun "yıkıcı olmaması" çıkarılabilir (Tan, 2024)]. Bu, adsorbe edilen kirleticilerin adsorban yüzeyinde kaldığı ve adsorbanın yeniden kullanılabilirliği için özel işlemlerle uzaklaştırılması gerektiği anlamına gelir. Katalitik bozunma yöntemlerinin "kirliliği gidermede üstün bir yol" olarak öne çıkması, adsorpsiyon gibi yıkıcı olmayan yaklaşımların bu bağlamda yetersizliğini ima eder (Naghash-Hamed vd., 2023).

2.4 Katalitik İndirgeme Yöntemi ve NaBH₄ Kullanımı

Konvansiyonel arıtma yöntemlerinin sınırlılıkları göz önüne alındığında, katalitik indirgeme yöntemleri, özellikle sodyum borhidrür (NaBH₄) kullanımıyla birlikte, endüstriyel atık sularındaki toksik organik kirleticilerin giderilmesinde umut vadeden bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır (Choi vd., 2011; Fountoulaki vd., 2014; Huang vd., 2014).

2.4.1 Katalitik İndirgeme Yöntemi: Genel Bakış ve Amacı

Katalitik indirgeme, özellikle 4-nitrofenol (4-NP) gibi tehlikeli nitroaromatik bileşikler, toksisitesi daha düşük veya değerli ara ürünler olan 4-aminofenole (4-AP) dönüştürmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Huang vd., 2009; Choi vd., 2011; Zhang vd., 2011; Zhang vd., 2018; Das ve Das, 2022; Gao vd., 2024; Yanping vd.,

2024). Bu reaksiyonlar, termodinamik olarak elverişli olsalar da reaktanlar ve ürünler arasındaki yüksek kinetik bariyer nedeniyle genellikle katalizör olmaksızın yavaş ilerler veya hiç gerçekleşmezler (Huang vd., 2010; Li ve Chen, 2013; Chen vd., 2014b; Lakshminarayana vd., 2020; Vijina vd., 2023). Katalitik indirgeme yöntemleri, bu kinetik engeli aşmak için elektron transfer yüzeyi sağlayarak reaksiyonu hızlandırır (Zhang vd., 2019; Din vd., 2020b).

2.4.2 NaBH₄ Kullanımı ve Mekanizması

NaBH₄, 4-NP gibi nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesinde yaygın olarak kullanılan güçlü ve suda çözünür bir indirgeme maddesidir (Rode vd., 1999; Vaidya vd., 2003). Katalitik indirgeme sürecinde:

- **Elektron Transferi:** BH₄⁻ iyonlarından (elektron donörü) gelen elektronlar, hem NaBH₄ hem de nitroaromatik bileşiğin (elektron alıcısı) katalizör yüzeyine adsorbe olmasıyla nitroaromatik bileşiğe aktarılır (Mogudi vd., 2016; Piotrowski vd., 2019; Din vd., 2020a). Metal nanoparçacıkları, bu elektron transferi için bir ortam görevi görür (Din vd., 2020b).
- **Hidrojen Türlerinin Rolü:** NaBH₄'ün su ile reaksiyonundan açığa çıkan hidrojen türleri, katalizör yüzeyinde metal-hidrür kompleksleri oluşturarak indirgeme sürecinde aktif rol oynar (Amirjan vd., 2024).
- **Ürün Oluşumu:** Nitro grubu, ardışık elektron transferleri ve hidrojenasyon yoluyla amino grubuna indirgenir (Choi vd., 2011).
- **Kinetik Modeller:** NaBH₄ konsantrasyonunun genellikle substrat konsantrasyonundan çok daha yüksek olması nedeniyle, bu reaksiyonlar genellikle sözde birinci dereceden kinetik gösterir (Ghanbari vd., 2017).
- **UV-Vis Spektroskopisi ile İzleme:** 4-NP indirgenmesi gibi model reaksiyonlarda, NaBH₄ eklenmesiyle 4-NP'nin karakteristik UV-Vis pikinde (örneğin 317 nm'den 400 nm'ye) bir kırmızıya kayma (red-shift) gözlenir, bu 4-nitrofenolat iyonlarının oluşumunu gösterir. Reaksiyon ilerledikçe bu pik azalır ve ürün olan 4-AP'ye ait yeni bir pik (yaklaşık 300 nm) ortaya çıkar (Lv ve Lv, 2024).

2.4.3 Katalitik İndirgeme Yönteminin Avantajları

NaBH_4 destekli katalitik indirgeme yöntemleri, geleneksel arıtma yöntemlerine kıyasla bir dizi önemli avantaja sahiptir:

- **Yüksek Verimlilik ve Hızlı Dönüşüm Oranları:** Kirleticilerin hızlı ve etkin bir şekilde giderilmesini sağlar (Din vd., 2020a).
- **Hafif Reaksiyon Koşulları:** Genellikle oda sıcaklığında veya hafif ısıtma altında gerçekleştirilebilir (Gao vd., 2024).
- **Çevre Dostu ve Ekonomik:** Sulu ortamda gerçekleştirilebilmesi, uçucu organik çözücü kullanımını azaltır ve genellikle daha ekonomik preparasyon yolları sunar (Choi vd., 2011).
- **Çamur Oluşumunun Azalması:** Bazı geleneksel yöntemlerin aksine, önemli miktarda ikincil çamur üretmez (Din vd., 2020a).

2.4.4 Katalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler ve Katalizör Özellikleri

- **Katalizör Miktarı:** Genel olarak, daha yüksek katalizör miktarı reaksiyon hızını artırır (Ansari vd., 2020).
- **NaBH_4 Konsantrasyonu:** Belirli bir konsantrasyona kadar artırıldığında reaksiyon hız sabitini (K_{app}) artırır, ancak bu değerden sonra sabittir (Tan, 2024).
- **pH:** Ortamın pH'ı, özellikle düşük pH değerlerinde hidrojen iyonu varlığı nedeniyle reaksiyon verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilir (Das ve Das, 2022).
- **Sıcaklık:** Daha yüksek sıcaklıklar, genellikle reaksiyon hızını hızlandırır (Yang vd., 2020b).

2.4.4.1 Katalizör Özellikleri

- **Partikül Boyutu ve Dağılımı:** Genellikle daha küçük ve homojen dağılmış nanoparçacıklar daha yüksek katalitik aktivite sağlar (Perez Cardenas vd., 2018; Gao vd., 2024). Agregasyon (topaklanma), katalitik aktiviteyi azaltır (Das ve Das, 2022).
- **Morfoloji ve Yapı:** Çekirdek-kabuk (core-shell) yapıları, hiyerarşik yapılar ve belirli şekiller katalitik verimliliği artırabilir (Gao vd., 2024).

◦ **Destek Malzemesi:** Destek malzemeleri, nanoparçacıkları stabilize ederek agregasyonu önler ve reaktanların katalizör yüzeyine yapışmasını teşvik eder (Din vd., 2020a).

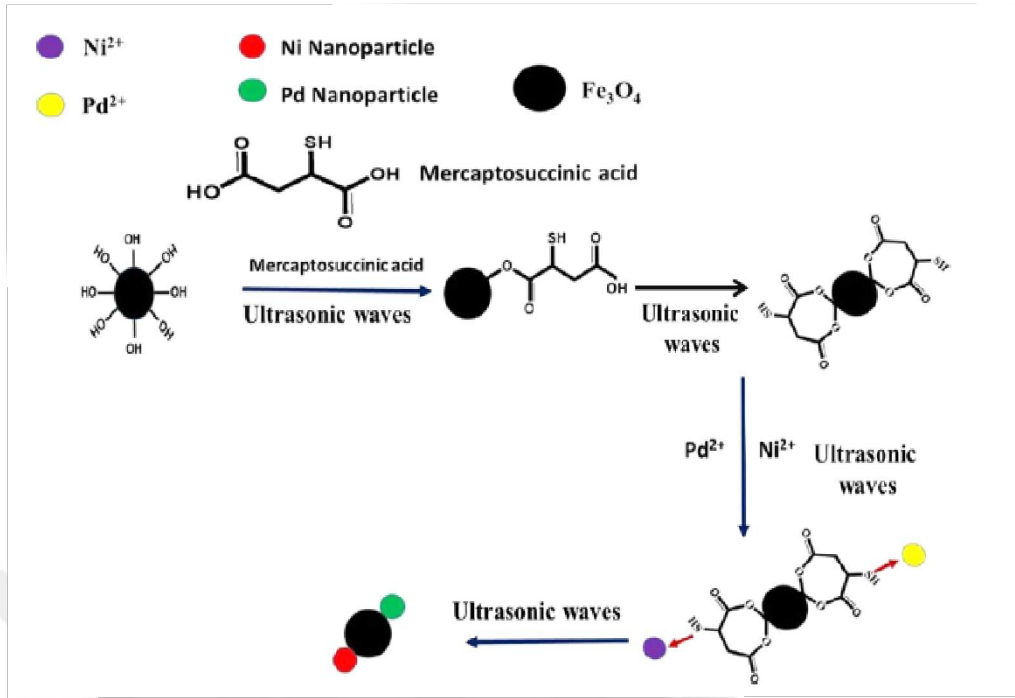
◦ **Elektronik Yapı ve Sinerjik Etkiler:** Değerli metallere (örn. Pd) birlikte değerli olmayan metallere kullanılması, Pd'nin elektronik yapısını etkileyerek elektron transferini ve dolayısıyla katalitik aktiviteyi artırabilir (Yang vd., 2020b). Bimetalik katalizörler genellikle tek metalik emsallerine göre daha yüksek aktivite gösterirler (Huang vd., 2010; Li ve Chen, 2013).

◦ **Tekrar Kullanılabilirlik (Reusability) ve Kararlılık:** Endüstriyel uygulamalar için kritik öneme sahip olan bu özellik, birçok yeni katalizörün tasarımında vurgulanır. Çoğu geliştirilen nanoparçacık bazlı katalizör, birçok döngü boyunca yüksek katalitik aktivite ve kararlılık sergiler (Tan, 2024).

2.4.4.2 Katalizör Örnekleri

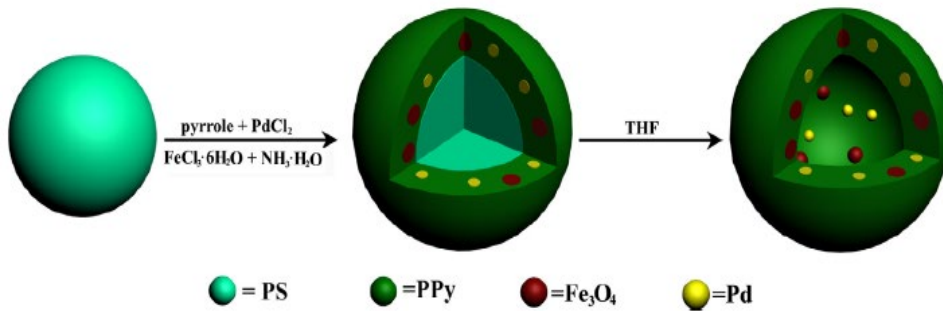
Kaynaklarda, NaBH_4 destekli indirgeme reaksiyonları için geliştirilmiş birçok nanoparçacık bazlı katalizörden bahsedilmektedir:

• **Pd-Ni@Fe₃O₄ nanoalaşımaları:** 4-NP indirgenmesi ve Suzuki-Miyaura reaksiyonları için kullanılır (Şekil 2.1) (Ghanbari vd., 2017).



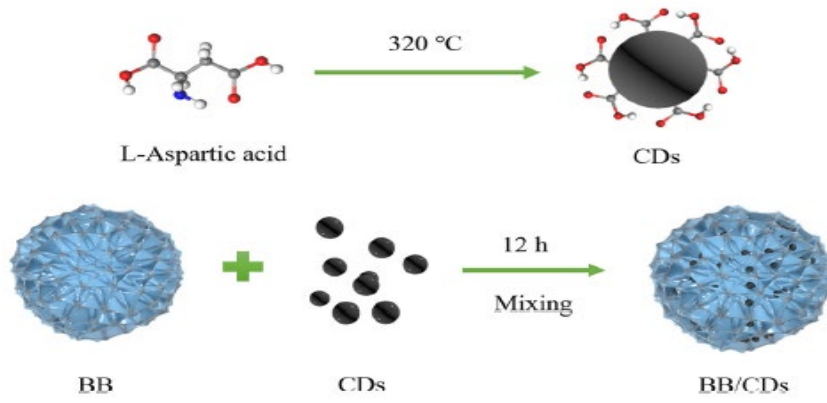
Şekil 2.1 Ultrasonik dalgalar eşliğinde Pd-Ni@ Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezlenme süreci (Ghanbari vd., 2017)

• **Polipirrol (PPy) kaplı Pd/ Fe_3O_4 boşluklu kapsüller:** 4-NP indirgenmesinde etkilidir (Şekil 2.2) (Yao vd., 2015).



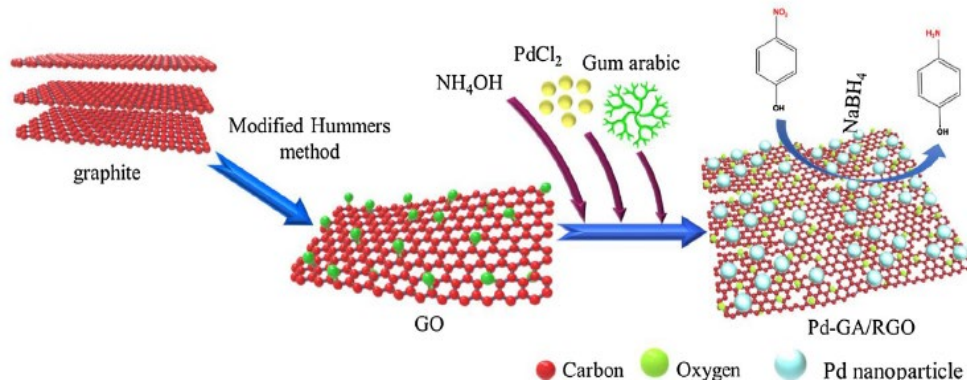
Şekil 2.2 Pd/ Fe_3O_4 /polipirrol (PPy) içi boş kapsüllerin sentezine ait şematik gösterim (Yao vd., 2015)

• **$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CDs}$ (BB/CDs):** Metal içermeyen bir yaklaşım olarak 4-NP indirgenmesi için kullanılır (Şekil 2.3).



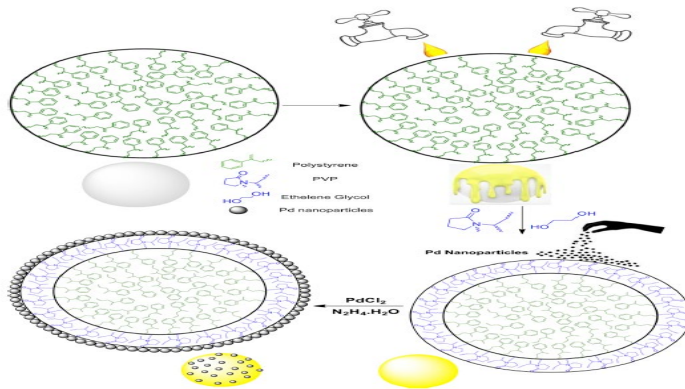
Şekil 2.3 BB/CDs kompozitinin sentez prosedürüne ait şematik gösterim (Vilian vd., 2017)

- **Pd-GA/RGO**: 4-NP indirgenmesinde üstün katalitik aktivite gösterir (Şekil 2.4).



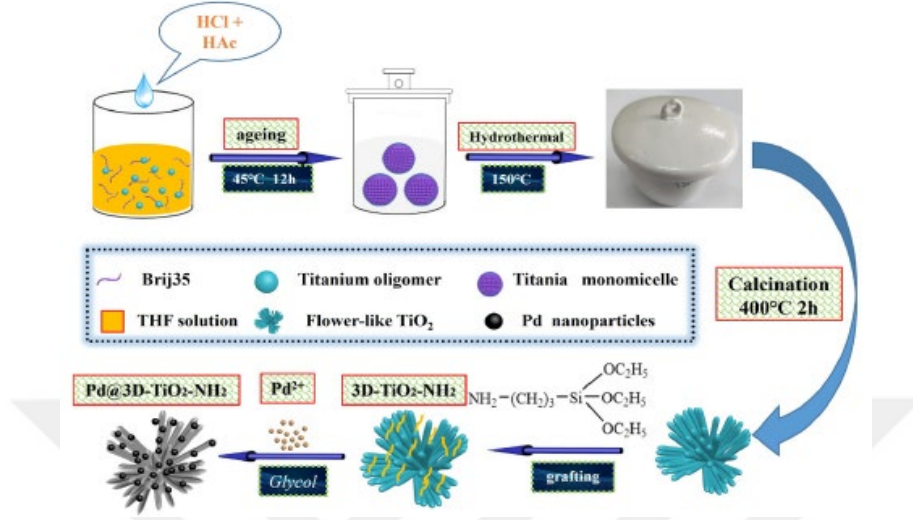
Şekil 2.4 Sentezlenen Pd-GA/RGO katalizörünün şematik gösterimi (Vilian vd., 2017)

- **Pd/PVP-PS**: Oda sıcaklığında 4-NP indirgenmesi için incelenmiştir (Şekil 2. 5).



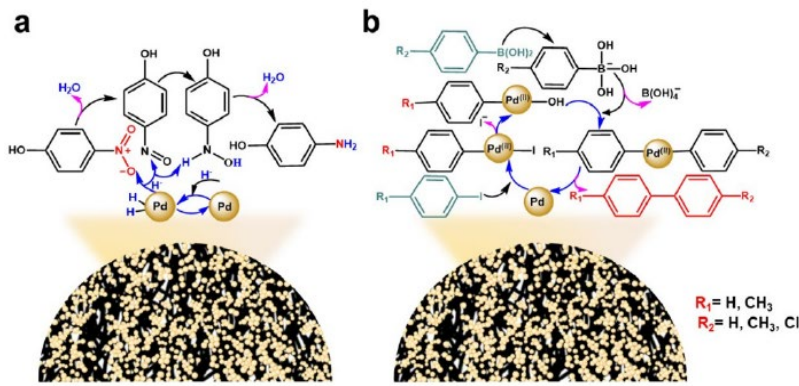
Şekil 2.5 Pd/PVP-PS'nin oluşumu için sentetik prosedür (Lakshminarayana vd., 2020)

- Amin grupları ile modifiye edilmiş 3D TiO₂ destekli Pd nanoparçacıkları (Pd@3D-TiO₂-NH₂): 4-NP'nin hidrogenasyonunda optimal verimlilik sağlar (Şekil 2.6).



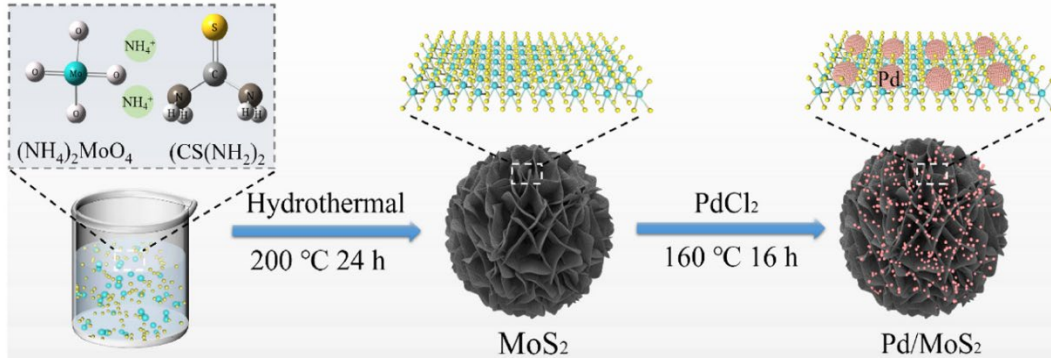
Şekil 2.6 Pd@3D-TiO₂-NH₂ katalizörünün sentezine ilişkin görsel anlatım (Yanping vd., 2024)

- Selüloz karbon bazlı mikrosfer palladium (Pd@CCM) katalizörleri: 4-NP indirgenmesi ve Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları için yüksek aktiviteye sahiptir (Şekil 2.7).



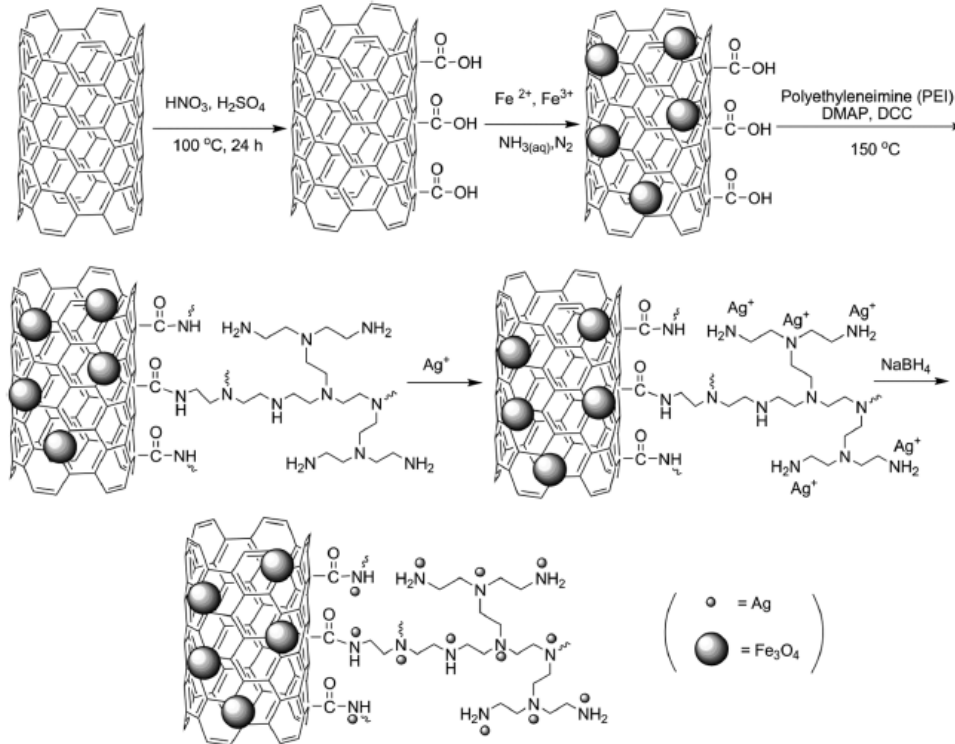
Şekil 2.7 Pd@CCM katalizörünün katalitik mekanizmalarının şematik diyagramı. (a) p-Nitrofenolün p-aminofenole indirgenmesi, (b) Aril boronik asit ile aril halojenler arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz bağlama reaksiyonu (Gao vd., 2024)

• **Pd/MoS₂ nanolazerleri:** 4-NP'nin fototermal katalitik indirgenmesinde yüksek aktivite ve kararlılık gösterir (Şekil 2.8).



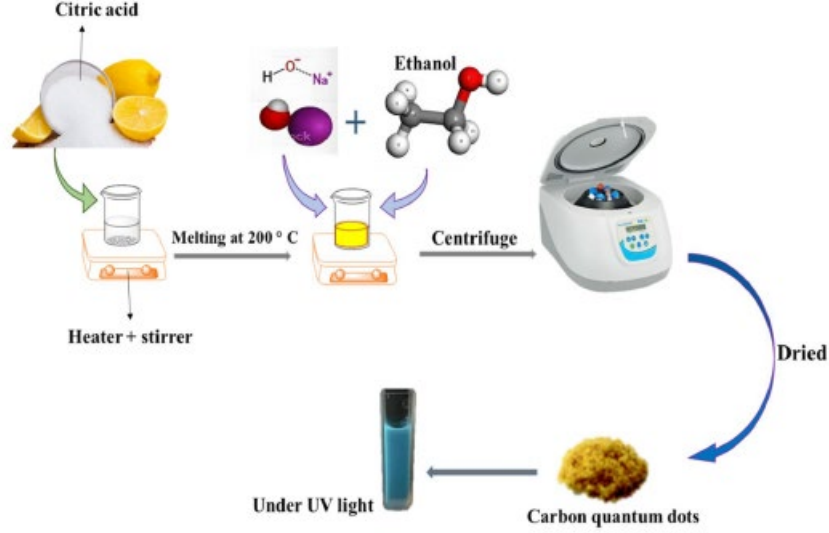
Şekil 2.8 Pd/MoS₂ nanoçiçeklerinin sentez sürecinin şematik gösterimi (Lv vd., 2023)

• **Fe₃O₄-MWCNTs@PEI-Ag nanokompozitleri:** Çeşitli nitroaromatik ve nitril bileşiklerinin indirgenmesinde kullanılır (Şekil 2.9).



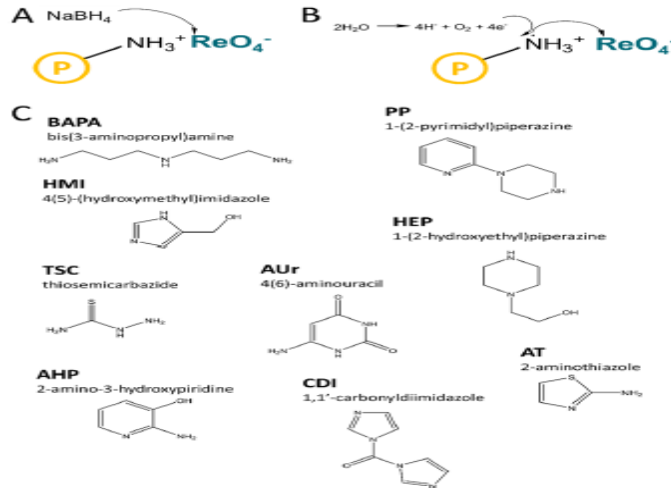
Şekil 2.9 Fe₃O₄-MWCNTs@PEI-Ag nanokompozitinin adım adım sentez süreci (Ansari vd., 2020)

- **CuFe₂O₄@CQD nanokompozitleri:** o-NA ve p-NA gibi nitroanililerin hızlı indirgenmesinde etkilidir (Şekil 2.10).



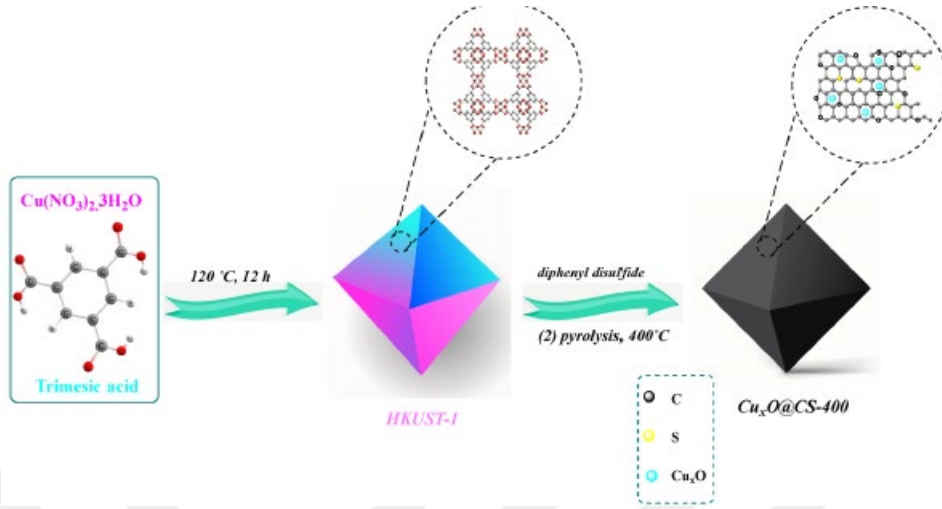
Şekil 2.10 Sitrik asitten sarımsı karbon kuantum noktalarının sentezi (Naghash-Hamed vd., 2023)

- **Re sub-nanoyapıları (örn. ReBAPA):** Nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesinde verimlilik gösterir (Şekil 2.11)



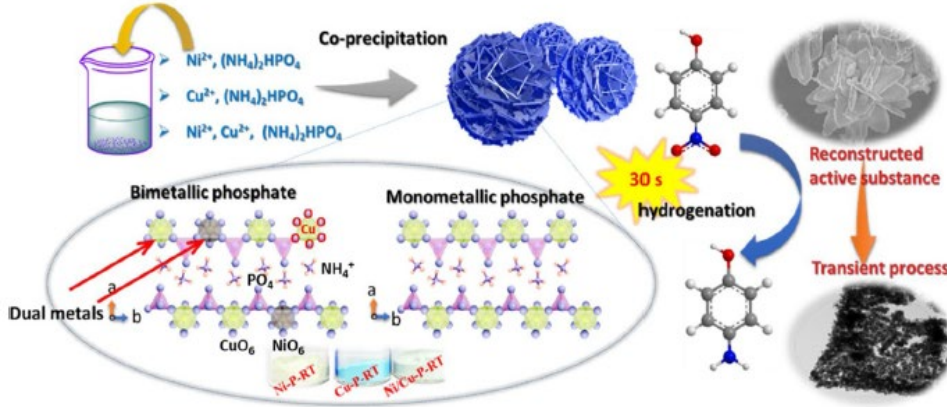
Şekil 2.11 Polimer matris içinde Re nanoyapılarının (NS'ler) sentezine ait şematik gösterimler: (A) İndirgeme ajanı kullanılarak sentez, (B) İndirgeme ile eşzamanlı adsorpsiyon yöntemi, (C) Anyon değişim reçinelerinde bulunan amin yapıların yapısal gösterimi (Cyganowski vd., 2023)

- **Cu_xO@CS-400**: Nitroarenlerin hidrogenasyonunda kullanılır (Şekil 2.12).



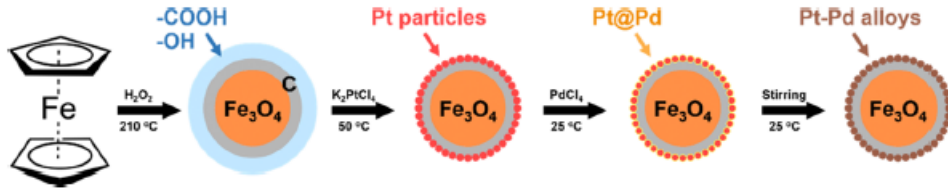
Şekil 2.12 CuxO@CS-400'ün sentezine ait şematik gösterim (Amirjan vd., 2024)

- **Ni/Cu bimetalik fosfat (F-Ni/Cu-P-RT)**: Nitrophenol indirgenmesinde ultra hızlı katalitik hidrogenasyon oranı sağlar (Şekil 2.13)



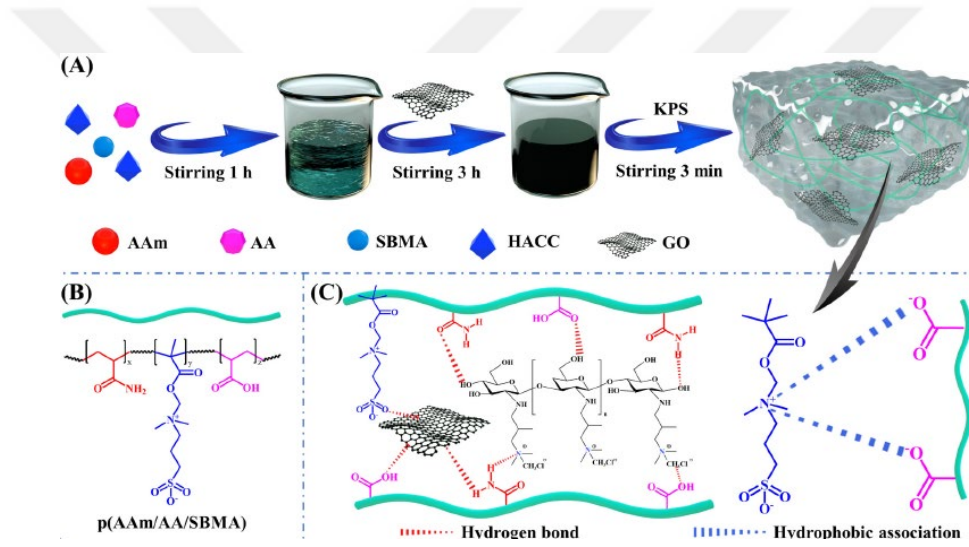
Şekil 2.13 Geçiş metali fosfatının görünür durumu ve mikroyapısı ile oluşan türevin şematik açıklaması (Yang vd., 2020a)

- **Gümüş (Ag) ve platin (Pt) nanoparçacıkları**: Farklı destek malzemeleri (örn. Fe₃O₄, karbon) üzerinde kullanılarak 4-NP ve diğer nitroaromatiklerin indirgenmesinde aktiflik gösterir (Şekil 2.14).



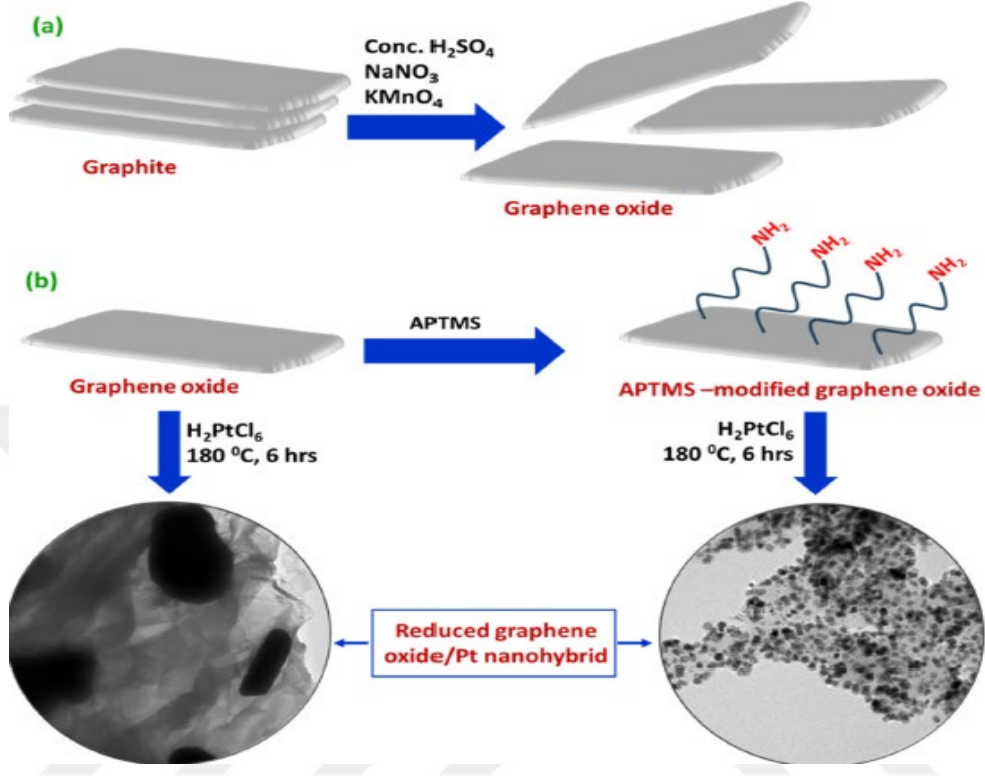
Şekil 2.14 Manyetik çekirdek-kabuk yapıları nanokatalizörler üzerinde Pt-Pd nanoparçacıklarının hazırlanmasına yönelik şematik gösterimi (Zhang vd., 2019)

• **Kitosan bazlı hidrojellerde (PHG) yerleşik metal nanoparçacıkları (PHG-Pd):** 4-NP ve metilen mavisi gibi boyaların indirgenmesinde dikkate değer katalitik verimlilik sergiler (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 (A) PHG kompozit hidrojellerinin sentezine ait şematik gösterim, (B) p(AAm/SBMA/AA) yapısal formülü, (C) Hidrojelin iç yapısına ait mekanizma diyagramı (Lv ve Lv, 2024)

• **RGO/PtNPs nanohibrit:** p-NP ve metilen mavisi gibi kirleticilerin nötr koşullarda indirgenmesinde etkilidir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 (a) Modifiye Hummer yöntemiyle grafen oksit sentezinin şematik gösterimi, (b) İndirgenmiş grafen oksit/platin nanohibritinin sentezine ait şematik gösterim (Vijina vd., 2023)

2.4.5 Zorluklar ve Gelecek Yönelimleri

Katalitik indirgeme yöntemleri birçok avantaj sunsa da bazı zorluklar devam etmektedir:

• **Başlangıç Süresi (İndüksiyon Periyodu):** Bazı reaksiyonlarda, katalizör yüzeyinin reaktan difüzyonu ve yeniden yapılanması için gereken "indüksiyon periyodu" (t_0) gözlemlenebilir (Din vd., 2020a; Yang vd., 2020; Das ve Das, 2022). Ancak optimize edilmiş katalizörlerle bu süre azaltılabilir.

• **Katalizör Agregasyonu:** Nanoparçacıkların agregasyonu, katalitik aktivite ve tekrar kullanılabilirliği olumsuz etkileyen önemli bir sorundur. Destek malzemeleri bu sorunu gidermek için hayati öneme sahiptir (Zhang vd., 2019; Das ve Das, 2022; Gao vd., 2024).

- **Seçicilik ve Genellik Sınırlılıkları:** Bazı katalizörler belirli reaksiyonlar veya substratlar için daha etkilidir ve genellikleri sınırlı olabilir (Gao vd., 2024).

- **İndirgeyici Ajanların Toksisitesi:** Gelecekte, NaBH_4 gibi indirgeyicilerin potansiyel toksisitesi nedeniyle daha "yeşil" ve doğal indirgeyicilerin kullanılması teşvik edilmelidir (Din vd., 2020a).





3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kimyasallar

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sodyum asetat (NaAc), etilen glikol (EG), 3-metakriloksipropil trimetoksisilan (γ -MPS), akrilamid (AAm), dimetilformamid (DMF) ve NaBH_4 Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Azobisizobütironitril (AIBN) ise Acros Organics firmasından satın alınmış ve metanol ile iki kez yeniden kristallendirilmiştir. K_2PdCl_4 , abcr Gute Chemie firmasından temin edilmiştir. 4-nitrofenol (4-NP), 2-nitrofenol (2-NP), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), 4-nitroanilin (4-NA), 2-nitroanilin (2-NA), 2,4-dinitroanilin (2,4-DNA), metilen mavisi (MB), metil oranj (MO) ve metil kırmızısı (MR) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve olduğu gibi kullanılmıştır.

3.1.2 Cihazlar

- **Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM):** FEI Tecnai G2 Spirit
- **X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS):** SPECS XPS Spektrometresi
- **Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM):** Cryogenic Limited PPMS sistemine entegre VSM cihazı
- **X-Işını Kırınımı (XRD):** Rigaku MiniFlex XRD cihazı
- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):** Zeiss marka SEM cihazı
- **UV-Vis Spektrofotometresi:** Shimadzu UV-2550 (absorpsiyon spektrumlarının izlenmesinde kullanılmıştır)

3.2 Yöntem

3.2.1 Fe₃O₄ Parçacıklarının Sentezi

Fe₃O₄ nanoparçacıklarının sentezi, ilgili literatürde belirtilen yöntem (Ni vd., 2022) doğrultusunda solvotermal teknik ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, 2 g FeCl₃·6H₂O ve 4.8 g sodyum asetat, 60 mL etilen glikol içinde çözülmüş ve karışım oda sıcaklığında 30 dakika boyunca şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra karışım, 100 mL hacminde Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava alınmış ve 200 °C'de 8 saat süreyle ısıtılma tabii tutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen koyu renkli ürün, fazla miktarda su ve etanol ile yıkanmış ve ardından 60 °C'de vakum altında kurutulmuştur.

3.2.2 Manyetik Fırça (PAAm/@Fe₃O₄) Sentezi

Yüzey başlatımlı polimerizasyon yöntemiyle manyetik fırça sentezinde, ilk olarak Fe₃O₄ parçacıkları MPS ile işleminden geçirilmiştir. Bu amaçla, 100 mg Fe₃O₄ parçacığı 50 mL etanol içinde oda sıcaklığında ultrasonik muamele ile 15 dakika boyunca disperse edilmiştir. Ardından, çözeltiye 250 µL MPS eklenmiş ve karışım azot atmosferi altında oda sıcaklığında 18 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyonun ardından parçacıklar basit bir mıknaş yardımıyla toplanmış, bol miktarda etanol ile yıkanmış ve vakumlu etüvde kurutulmuştur.

Polimer fırça kaplı manyetik parçacıkların sentezi için, 18 mmol AAm ve 18 mmol AIBN içeren bir karışım 20 mL DMF içinde çözülmüş ve 100 mg Fe₃O₄ parçacığı bu çözelti içerisinde süspanse edilmiştir. Karışım lastik septum ile kapatılarak bir buz banyosunda 30 dakika süreyle içinden azot geçirilmiştir. Polimerizasyon, 60 °C'de başlatılmış ve 8 saat boyunca devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonrası parçacıklar mıknaşla toplanmış; DMF, su ve etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulmuştur.

3.2.3 Pd⁰ Yüklü Manyetik Fırça (Pd-PAAm@Fe₃O₄) Hazırlığı

Bu işlem için, 50 mg PAAm@Fe₃O₄ oda sıcaklığında 10 mL saf su içinde 15 dakika boyunca ultrasonik işlemle disperse edilmiştir. Ardından, bu dispersiyona 12.8 mg K₂PdCl₄ eklenmiştir. Karışım, oda sıcaklığında 600 rpm hızında 1 saat boyunca mekanik olarak karıştırılmış ve Pd²⁺ iyonlarının Pd⁰a indirgenmesi amacıyla 4.0 mg/mL konsantrasyonundaki NaBH₄ çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. İşlem sonunda ürün mıknaş yardımıyla toplanmış, yeterli miktarda su ile yıkanmış ve vakum altında kurutulmuştur. Son olarak, elde edilen parçacıklar ileri kullanım için vakumlu desikatöre yerleştirilmiştir.

3.2.4 Pd-PAAm@Fe₃O₄ Yapısının Tanımlanması

Numunelerin yüzey morfolojisi ve parçacık çapı, FEI Tecnai G2 Spirit cihazı ile gerçekleştirilen geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Parçacıkların yüzey bileşimi ve elektronik durumlarını analiz etmek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri SPECS marka XPS spektrometresi ile yapılmıştır. Numunelerin manyetik özellikleri ise Cryogenic Limited fiziksel özellik ölçüm sistemi (PPMS) ile entegre edilmiş titreşimli numune manyetometresi (VSM) aracılığıyla değerlendirilmiştir. Nanoparçacıkların kristal yapısı, Rigaku MiniFlex X-ışını kırınım (XRD) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Yüzey ve yapısal analizler için, Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.2.5 Nitroaromatik Bileşiklerin Katalitik İndirgenmesi

Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığının, indirgeme ajanı olarak NaBH₄ kullanılarak nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesindeki katalitik performansı sistematik olarak araştırılmıştır. Deneyler, 15 mL 0.2 mM derişimindeki sulu 4-nitrofenol (4-NP) çözeltisi ile yeni hazırlanmış 15 mL 60 mM NaBH₄ çözeltisinin karıştırılmasıyla hazırlanmış bir reaksiyon karışımıyla, kuvars küvet içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ardından, 2 mg katalizör 50 mL'lik bir şişeye eklenerek toplam hacim 30 mL'ye tamamlanmıştır.

Reaksiyonun ilerleyişi, belirlenen zaman aralıklarıyla UV-Vis absorpsiyon spektroskopisiyle takip edilmiştir; ilk ölçüm reaksiyon başlangıcında alınmıştır.

Reaksiyonların ardından, katalizör miktatıs yardımıyla çözeltilen ayrılmiş, saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak geri kullanım çalışmaları için fırında kurutulmuştur. Ayrıca, indirgeme performansına farklı katalizör miktarlarının (0.5, 1, 2 ve 3 mg) ve farklı NaBH₄ derişimlerinin (15, 30, 60 ve 120 mM) etkisi incelenmiştir.

Benzer deneysel koşullar, 2-nitrofenol (2-NP), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), 2-nitroanilin (2-NA), 4-nitroanilin (4-NA) ve 2,4-dinitroanilin (2,4-DNA) gibi diğer nitroaromatik bileşiklerin indirgeme davranışlarını incelemek amacıyla da uygulanmıştır. Nitro bileşiklerin indirgeme verimliliği, her bir bileşiğin maksimum absorpsiyon dalga boyundaki UV-Vis ölçümleri esas alınarak Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Reduction efficiency (\%)} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} = \frac{(A_0 - A_t) \times 100}{A_0} \quad (3.1)$$

Burada C_0 ve C_t (mg/L), sırasıyla başlangıç konsantrasyonu ve zaman t 'deki konsantrasyonu ifade etmektedir. Benzer şekilde, A_0 ve A_t , sırasıyla başlangıçtaki absorbans değeri ve zaman t 'deki absorbans değerini göstermektedir.

3.2.6 Organik Boyar Maddelerin Katalitik İndirgenmesi

Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığının metilen mavisi (MB), metil oranj (MO) ve metil kırmızısı (MR) gibi toksik organik boyar maddelerin indirgenmesindeki katalitik performansı değerlendirilmiştir. Her bir deneyde, 0.2 mM derişiminde 15 mL boyar madde çözeltilisi (MB, MO ve MR için ayrı ayrı) hazırlanmış ve üzerine 2 mg katalizör eklenerek karıştırılmıştır. Ardından, boyar madde çözeltilisine yeni hazırlanmış 60 mM'lik NaBH₄ çözeltilisinden 15 mL ilave edilmiştir.

Çözeltinin renk değişimine bağlı olarak, reaksiyon ilerleyişi belirli zaman aralıklarında alınan örneklerle takip edilmiş ve tamamen renksiz hale gelinceye kadar sürdürülmüştür. Reaksiyon sonunda katalizör miktatıs yardımıyla çözeltilen ayrılmiş, safsızlıklardan arındırmak amacıyla iyice yıkanmış ve kurutularak yeniden kullanıma uygun hale getirilmiştir.

Bu çalışmada organik boyar maddeler redoks aracı olarak kullanılmıştır. Boyaların indirgenme verimliliği, her bir boyar maddenin maksimum absorpsiyon dalga boyundaki UV-Vis spektrofotometresi ölçümleriyle belirlenmiş ve Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

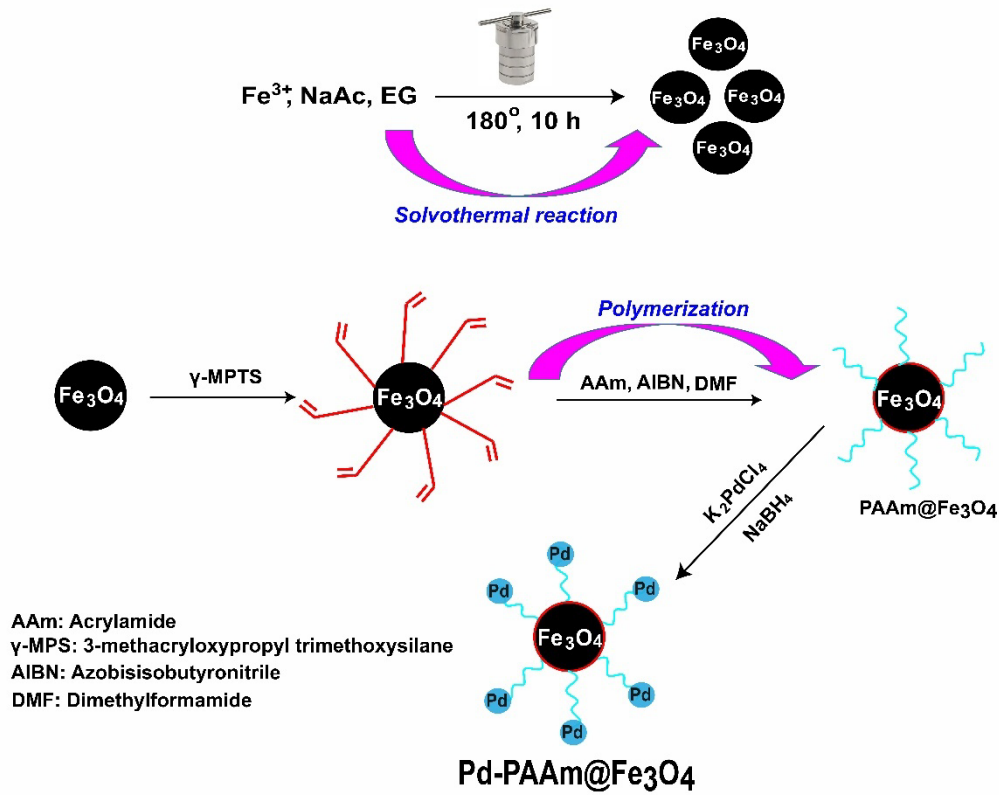




4. BULGULAR

4.1 Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün Sentezi

Bu çalışmada hazırlanan Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığı, üç aşamalı bir işlemle sentezlenmiştir (Şekil 4.1). İlk aşamada, Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıkları solvotermal bir yöntemle sentezlenmiştir (Ni vd., 2022; Güler ve Zengin, 2024). Bu sistemde Fe³⁺ iyonları demir kaynağı olarak, etilen glikol (EG) hem indirgeme ajanı hem de çözücü olarak, sodyum asetat (NaAc) ise stabilize edici madde olarak görev yapmıştır. Karışım 180 °C'de 10 saat süreyle bekletilerek, süper paramanyetik özellik gösteren yüksek kristallliğe sahip Fe₃O₄ nanoparçacıkları elde edilmiştir.



Şekil 4.1 Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün hazırlanma sürecine ait şematik gösterim

İkinci adımda, Fe₃O₄ yüzeyi, vinil fonksiyonel grubunun tanıtımına olanak sağlayan γ -metakriloksiyopropil trimetoksisilan (γ -MPS) ile modifiye edilerek Fe₃O₄-MPS'ye dönüştürülmüştür. Yüzey aktivasyonu sonucunda, Fe₃O₄ parçacıkları

polimerizasyon için uygun hale gelmiştir. Ardından, serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak dimetilformamid (DMF) ortamında AIBN (azobisisobütironitril) radikal başlatıcısı eklenmiş ve AAm monomeri polimerize edilmiştir. Böylece, dış yüzeyde çapraz bağlı poliakrilamid (PAAm) tabakası oluşmuş ve bu yapı PAAm@Fe₃O₄ olarak adlandırılmıştır. Bu tabaka, hidrofilik ve kararlı bir destek matrisi sağlamaktadır.

Son aşamada, potasyum tetrakloropalladat (K₂PdCl₄) kullanılarak Pd²⁺ iyonları PAAm@Fe₃O₄ yüzeyine adsorbe edilmiştir. Daha sonra bu iyonlar, sodyum borohidrür (NaBH₄) ile indirgenerek yüzeyde Pd⁰ nanoparçacıkları oluşturulmuştur. Polimerik PAAm kaplaması, Pd nanoparçacıklarının homojen şekilde dağılmasını sağlamış ve parçacıkların bir araya toplanmasını önleyerek yüksek yüzey alanı ve katalitik erişilebilirliğin korunmasına olanak tanımıştır.

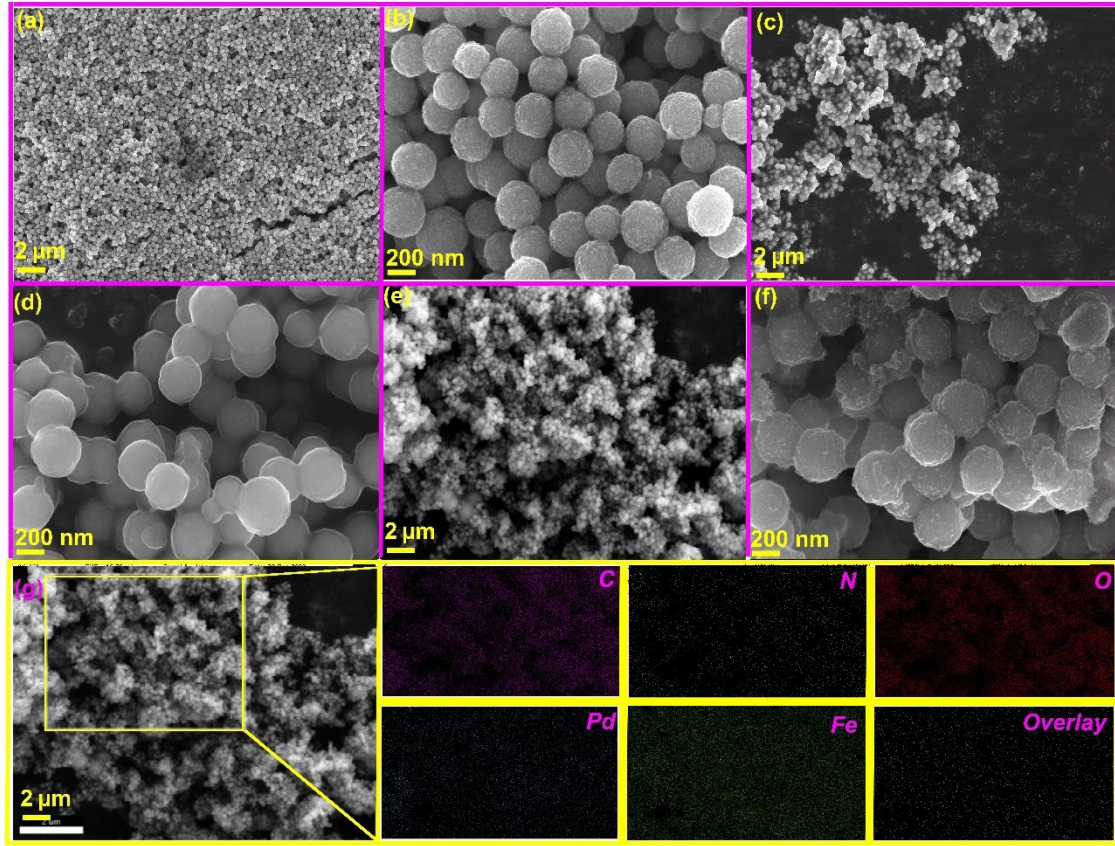
Elde edilen Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığı, sulu ortamda mükemmel dağılılabirlik sergilemiş ve harici bir manyetik alan yardımıyla etkin biçimde geri kazanılabirmiştir. Yeniden kullanılabilirliği ve çevre dostu yapısı sayesinde, sürdürülebilir katalitik uygulamalar için umut vadeden bir aday olarak değerlendirilmektedir. Bu çevreci performans, katalizörün bazı temel özelliklerine dayanmaktadır: Katalitik reaksiyonlar tehlikeli çözücülere veya ek enerji girişine ihtiyaç duymadan, hafif, sulu ve ortam koşullarında gerçekleşmektedir; katalizör manyetik olarak kolayca ayrılabilir ve minimum aktivite kaybıyla defalarca kullanılabilir; ayrıca PAAm polimer kabuğu, Pd nanoparçacıklarının bir araya toplanmasını engelleyerek metal sızmasını azaltmakta ve uzun vadeli kararlılığı artırmaktadır. Tüm bu özellikler, yeşil kimya ilkeleriyle uyumlu olup Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün çevre dostu ve etkili bir nanokatalizör olarak çevresel iyileştirme uygulamaları için büyük potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

4.2 Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün Karakterizasyonu

Hazırlanan nanomalzemelerin yüzey ve mikro yapısal özellikleri, SEM (Şekil 4.2) kullanılarak incelenmiştir. Fe₃O₄ nanoparçacıkları (Şekil 4.2 (a-b)), iyi tanımlanmış küresel bir şekle ve homojen boyut dağılımına sahiptir; bu da solvotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlendiklerini göstermektedir. PAAm@Fe₃O₄ (Şekil 4.2(c-d)) örneğinde ise, yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir artış ve hafif parçacık birikimi

gözlemlenmiştir. Bu durum, manyetik çekirdeğin üzerine kaplanan polimer kabuğun varlığına işaret etmektedir.

Pd-PAAm@Fe₃O₄ (Şekil 4.2(e-f)) örneğinde ise, parçacıkların genel şekli küresel olup yüzeyleri kompakt ve pürüzlüdür. Bu gözlem, Pd nanoparçacıklarının polimerle modifiye edilmiş Fe₃O₄ yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize edildiğini göstermektedir. Görüntü genelinde benzer boyutta ve yüzey dokusunda parçacıkların bulunması, homojen bir sentezin gerçekleştiğini desteklemektedir.



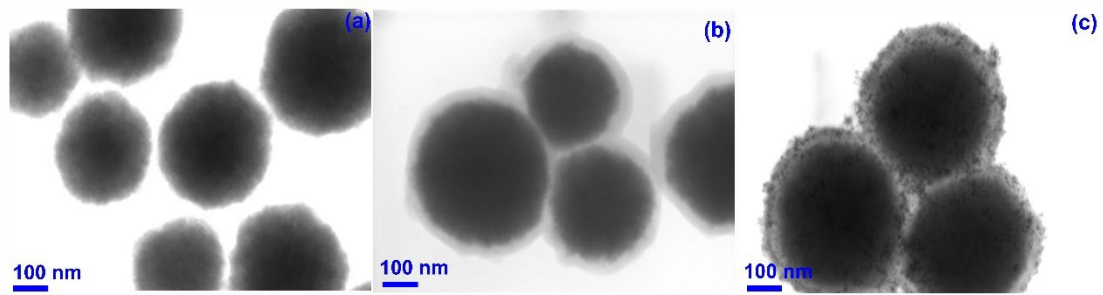
Şekil 4.2 Farklı büyütme oranlarında (a, b) Fe₃O₄, (c, d) PAAm@Fe₃O₄ ve (e, f) Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün SEM mikrofotografileri; (g) C, N, O, Pd ve Fe elementlerini ve bindirilmiş görüntüyü gösteren Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün SEM-EDS element haritalaması

Ayrıca, Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün element dağılımı EDS haritalama (Şekil 4.2g) yöntemiyle belirlenmiştir. Tek element haritaları, nanoparçacık bileşimiyle uyumlu olarak C, N, O, Fe ve Pd elementlerinin varlığını göstermektedir. Elde edilen bindirilmiş görüntü, bu elementlerin parçacıklar üzerinde düzgün bir şekilde dağıldığını ortaya

koymaktadır. Bu durum, Pd nanoparçacıklarının PAAm kaplı Fe_3O_4 yüzeyinde iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Özellikle, N sinyalinin varlığı, poliakrilamid tabakasının başarılı bir şekilde bağlandığını doğrulamaktadır.

Yapısal ve elementel analizlerin birleşimi, Pd-PAAm@ Fe_3O_4 nanokatalizörünün adım adım sentez sürecini açıkça doğrulamakta; belirgin yapısı, yüksek dağılım seviyesi ve oldukça homojen element dağılımı sayesinde katalitik aktiviteyi artırmak için gerekli olan özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan malzemelerin morfolojik özellikleri ve parçacık boyutu değişimleri, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile analiz edilmiştir. Şekil 4.3a'da görüldüğü üzere, Fe_3O_4 nanoparçacıkları yaklaşık 280 nm ortalama çapta ve küresel şekle sahiptir; bu da kullanılan yöntemin başarıyla uygulandığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.3 (a) Fe_3O_4 , (b) PAAm@ Fe_3O_4 ve (c) Pd-PAAm@ Fe_3O_4 nanoparçacığına ait TEM görüntüleri

PAAm kaplama işlemi, ters çekirdek-kabuk yapısına sahip benzer yapılarda olduğu gibi bir yüzey modifikasyonu örneğidir. Şekil 4.3b'de kaplama sonrası Fe_3O_4 çekirdeğini çevreleyen düzgün ve oldukça parlak PAAm kabuğu ile parçacıkların genel Bragg magnetograf profili görülmektedir. Polimer tabakanın kalınlığı yaklaşık 40 nm olarak belirlenmiştir. Bu da belirgin bir polimer yığılması ya da morfolojik bozulma olmaksızın başarılı bir polimer bağlanmasının gerçekleştiğini göstermektedir.

Pd nanoparçacıklarının yüzeye tutundurulmasının ardından, Şekil 4.3c'de polimer tabakası üzerinde dağılmış şekilde görülen küçük ve koyu kontrastlı noktaların oluşumu açıkça gözlemlenmiştir. Bu koyu noktalar Pd nanoparçacıklarına karşılık gelmekte olup, bu parçacıkların ortalama boyutu yaklaşık 7.35 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Pd-PAAm@ Fe_3O_4 kompozitinde yer alan Pd/ Fe_3O_4 parçacıklarının boyutu yaklaşık 320

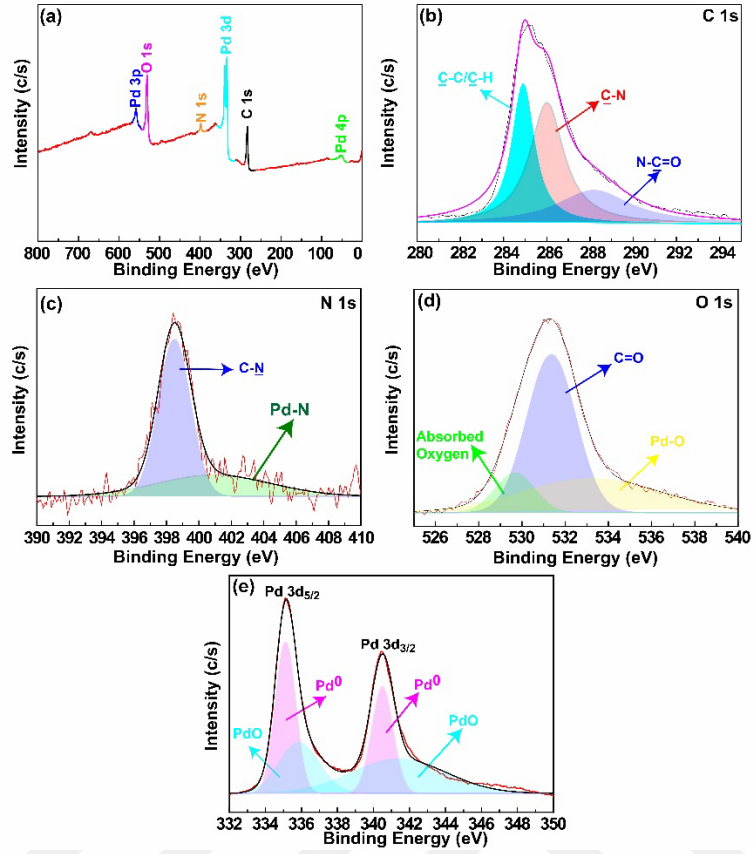
nm'ye yükselmiştir. Bu durum, Pd'nin çekirdek-kabuk yapısına başarıyla entegre edildiğini ve küresel morfolojinin bozulmadığını göstermektedir.

Bu sonuçlar, yüzeydeki değişimlere rağmen çekirdek yapının bütünlüğünün korunduğunu ve Fe₃O₄'ün önce PAAm ile (PAAm@Fe₃O₄), ardından Pd ile (Pd-PAAm@Fe₃O₄) fonksiyonelleştirilmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Elde edilen morfoloji ve parçacık boyutu dağılımı, sentez yöntemleriyle oldukça uyumlu olup, yüzey modifikasyon stratejisinin başarıyla uygulandığını doğrulamaktadır.

Katalizörün kimyasal bileşimi hakkında daha fazla bilgi edinmek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, C 1s, O 1s, N 1s ve Pd 3d'ye ait genel tarama ve temel seviye XPS spektrumları Şekil 4.4'te sunulmuştur. Genel tarama XPS spektrumunda (Şekil 3a) tespit edilen C, O, N ve Pd element sinyalleri, EDX analiziyle oldukça uyumludur. Ancak Fe elementi gözlemlenmemiştir; bu durum, polimer kaplamanın kalınlığının XPS analizinde X-ışınının nüfuz derinliğini (<10 nm) aşmasıyla açıklanabilir (Turan ve Şahin, 2016).

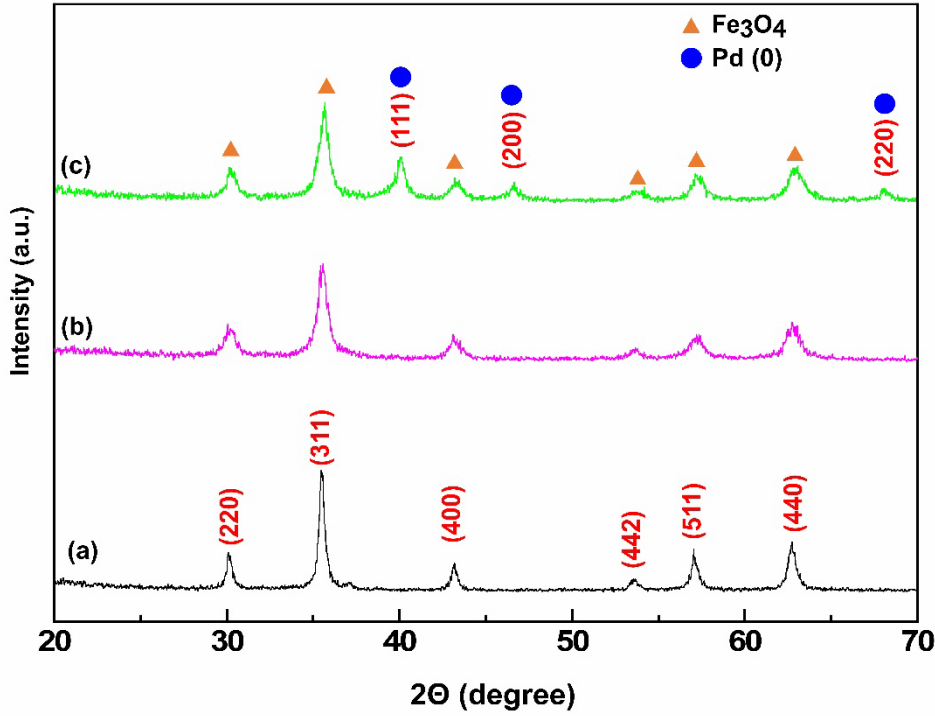
C 1s temel seviye spektrumu (Şekil 4.4b) üç pik ile uyumlu şekilde çözümlenmiştir: 285.0 eV (C-C/C-H), 286.1 eV (C-N) ve 288.3 eV (N-C=O). N 1s spektrumunda (Şekil 4.4c) ise 399.5 eV'de (C-N) ve 401.1 eV'de (Pd-N) olmak üzere iki karakteristik pik gözlenmiştir. O 1s temel seviye spektrumunda (Şekil 4.4d) 529.6, 531.3 ve 533.3 eV'de üç pik mevcuttur ve bunlar sırasıyla adsorplanmış oksijen, karbonil grupları ve Pd-O bağlarına karşılık gelmektedir (Qi vd., 2019).

Pd 3d spektrumu (Şekil 4.4e), Pd 3d_{5/2} için 335.1 eV (Pd⁰) ve 335.9 eV (PdO); Pd 3d_{3/2} için 340.5 eV (Pd⁰) ve 341.4 eV (PdO) olmak üzere iki çift pikle dekonvolüsyona tabi tutulmuştur. Bu bulgular, Pd'nin katalitik materyal içinde sıfır değerlikli tür (Pd⁰) olarak başarılı şekilde immobilize edildiğini göstermektedir (Chen vd., 2019).



Şekil 4.4 (a) Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün XPS genel tarama spektrumu ile (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s ve (e) Pd 3d'ye ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Örneklerin kristalografik özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle incelenmiştir. Şekil 4. 5a'da gösterildiği üzere, Fe₃O₄ parçacıklarının XRD deseninde 2θ değerlerinde 30.1°, 35.5°, 43.2°, 53.6°, 57.1° ve 62.8°'de olmak üzere altı belirgin kırınım tepesi gözlemlenmiştir. Bu tepeler sırasıyla JCPDS Kart No: 19-0629'a (Silva vd., 2013) göre (220), (311), (400), (442), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelmektedir.



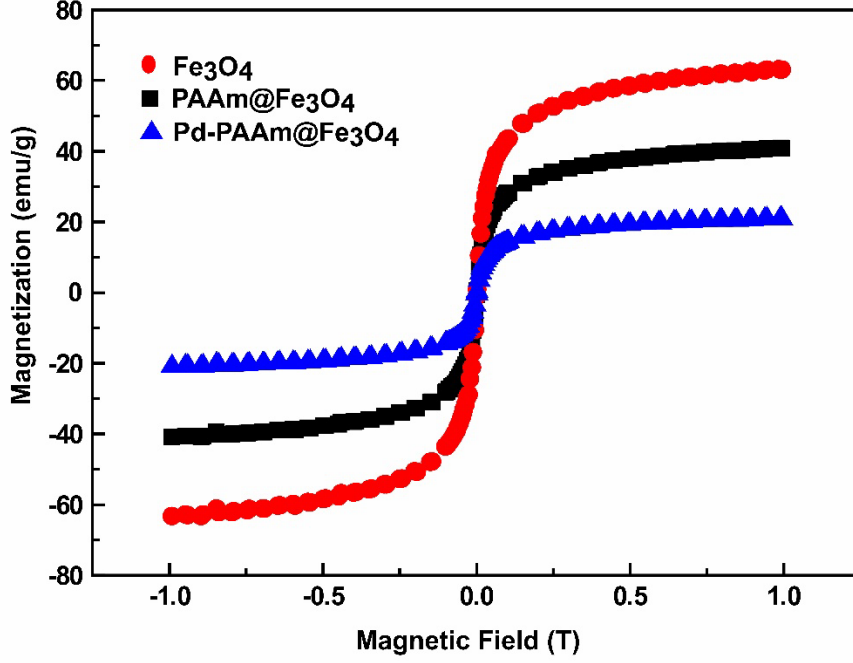
Şekil 4.5 (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ ve (c) $\text{Pd-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait XRD desenleri

Polimerizasyon işleminden sonra (Şekil 4.5b), XRD deseninde özgün örneğe kıyasla belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir ve kırınım tepeleri büyük ölçüde aynı kalmıştır. Bu durum, Fe_3O_4 'ün orijinal kristal yapısının polimer kaplama işlemi sırasında korunduğunu göstermektedir.

Ayrıca, Pd^0 birikiminden sonra (Şekil 4.5c), manyetik parçacıklara ait tepelerin yanı sıra 2θ değerlerinde 40.0° , 46.6° ve 68.1° 'de yeni X-ışını kırınım tepeleri gözlemlenmiştir. Bu tepeler sırasıyla 37.8° , 45.7° ve 68.3° 'deki (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, çöktürülen Pd^0 'ün yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda olduğunu göstermektedir (JCPDS No: 46-1043) (Chen vd., 2019).

Sentetik nanomalzemenin manyetik davranışı, ortam koşullarında titreşimli numune manyetometresi (VSM) kullanılarak analiz edilmiş olup, ilgili manyetizasyon profilleri Şekil 4.6'da sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar, incelenen tüm örneklerin oda sıcaklığında süper paramanyetik özellikler sergilediğini göstermiştir (Shokouhimehr, 2015). Katalizörün uygulanan manyetik alan altında bu şekilde ayrılabilir olması, onu

heterojen katalitik uygulamalarda tekrar kullanılabilirlik açısından son derece uygun hale getirmektedir (Tandon vd., 2021).



Şekil 4.6 Pd-PAAm@Fe₃O₄'e ait VSM histerezis eğrileri

Kaplanmamış Fe₃O₄ nanoparçacıkları yaklaşık 63.1 emu/g manyetik doygunluk (Ms) değerine sahipken, PAAm ile kaplama sonrası bu değer 40.8 emu/g'a ve Pd nanoparçacıkları yüklendikten sonra ise 20.8 emu/g'a düşmüştür. Bu kademeli azalma, her modifikasyon aşamasında manyetik olmayan bileşenlerin eklenmesiyle birlikte manyetik tepkiselliğin belirgin şekilde azaldığını göstermektedir. Bununla birlikte, Pd-PAAm@Fe₃O₄ nano katalizörü manyetik özelliklerini korumuş ve sulu çözeltide harici bir mıknatıs yardımıyla 100 saniye içinde etkin bir şekilde ayrılabilmiştir.

4.3 Katalitik İndirgeme Aktivitesi

Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığının katalitik performansı, çeşitli nitro bileşiklerin sulu ortamda indirgenmesi üzerindeki etkisiyle araştırılmıştır. Bu çalışmada indirgeme ajanı olarak sodyum borohidür (NaBH₄) kullanılmıştır. Reaksiyon karışımı; 0.2 mM nitro bileşiği içeren 15 mL çözelti, 30 mM NaBH₄ içeren 15 mL çözelti ve 2 mg katalizör içermektedir. Reaksiyonun ilerleyişi UV-Vis spektroskopisi ile izlenmiştir.

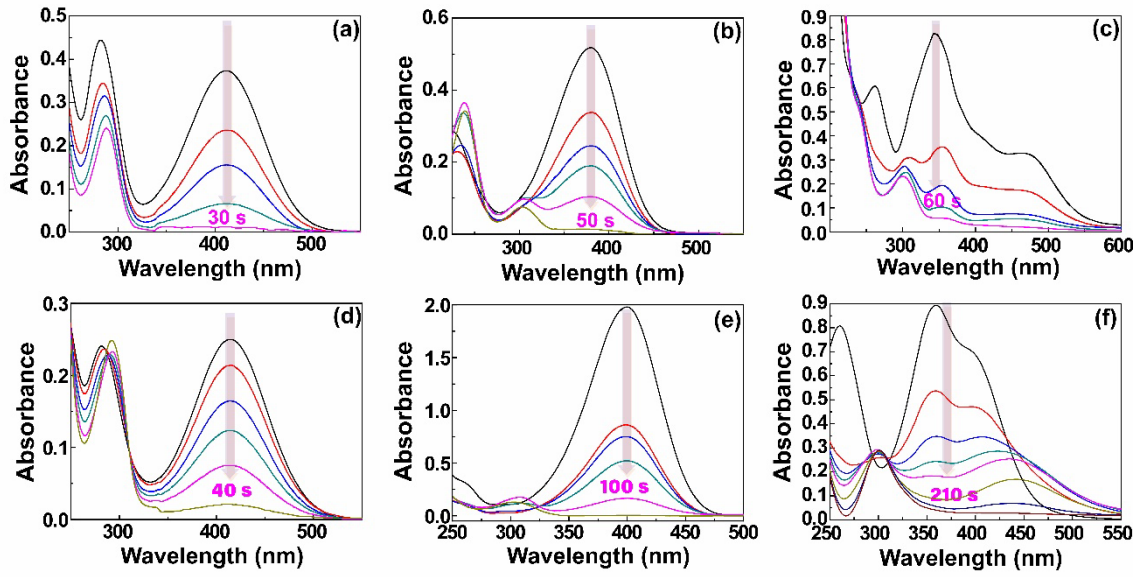
Katalizörün etkisi, aromatik nitro bileşiklerinin yalnızca NaBH_4 ile indirgenmesinin oldukça yavaş gerçekleşmesiyle açıkça ortaya konmuştur; bu durum kinetik faktörlerle ilişkilendirilmiştir. NaBH_4 ilavesinin ardından, nitro gruplarının amino gruplarına dönüşmesiyle nitro bileşiklerine ait karakteristik absorpsiyon pikleri kırmızıya kayma (red shift) göstermiştir. Bu dönüşüm, genellikle çözeltinin sarıdan renksiz hale ya da renksizden farklı bir tona geçmesiyle gözle de fark edilebilir şekilde gözlemlenmiştir.

4.4 Nitroaromatik Bileşik Türünün Etkisi

Hazırlanan Pd-PAAm@ Fe_3O_4 nanoparçacığının kimyasal indirgeme aktiviteleri, farklı nitroaromatik bileşiklerin katalitik indirgenmesiyle değerlendirilmiştir. Çalışmada incelenen bileşikler şunlardır:

- 2-nitroanilin (2-NA)
- 4-nitroanilin (4-NA)
- 1,4-dinitroanilin (1,4-DNA)
- 2-nitrofenol (2-NF)
- 4-nitrofenol (4-NF)
- 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF)

Tüm indirgeme reaksiyonları benzer deneysel koşullarda gerçekleştirilmiştir: 15 mL 0.2 mM nitroaromatik bileşik, 15 mL 30 mM sodyum borohidrür (NaBH_4) ve 2 mg katalizör içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu reaksiyonlarda NaBH_4 'ün derişimi, nitroaromatik bileşiklerin yaklaşık 150 katı fazlalıkta olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu yüksek derişim, havayla temas durumunda oluşan amin ürünlerinin oksitlenmesini önlemek için gereklidir. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki yüksek pH ve BH_4^- iyonlarının kimyasal olarak inert olması da yüksek indirgeme verimliliği açısından oldukça önemlidir.



Şekil 4.7 Pd–PAAm@Fe₃O₄ nanokatalizörü varlığında, NaBH₄ ile gerçekleştirilen katalitik indirgeme sırasında gözlemlenen UV–Vis absorpsiyon spektral değişimleri: (a) 2-nitroanilin, (b) 4-nitroanilin, (c) 2,4-dinitroanilin (2,4-DNA), (d) 2-nitrofenol (2-NP), (e) 4-nitrofenol (4-NP) ve (f) 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP). Reaksiyon koşulları: Nitro bileşiği (15 mL, 0.2 mM), NaBH₄ (15 mL, 30 mM) ve katalizör miktarı (2 mg)

Her bir bileşiğin indirgenmesi sırasında elde edilen UV–Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.7(a-f)’te sunulmuştur. Bütün bileşiklerde, yaklaşık 400 nm civarındaki karakteristik piklerde yavaş bir azalma gözlemlenmiş olup, bu durum amin grubunun yapıya başarıyla dahil edildiğini göstermektedir.

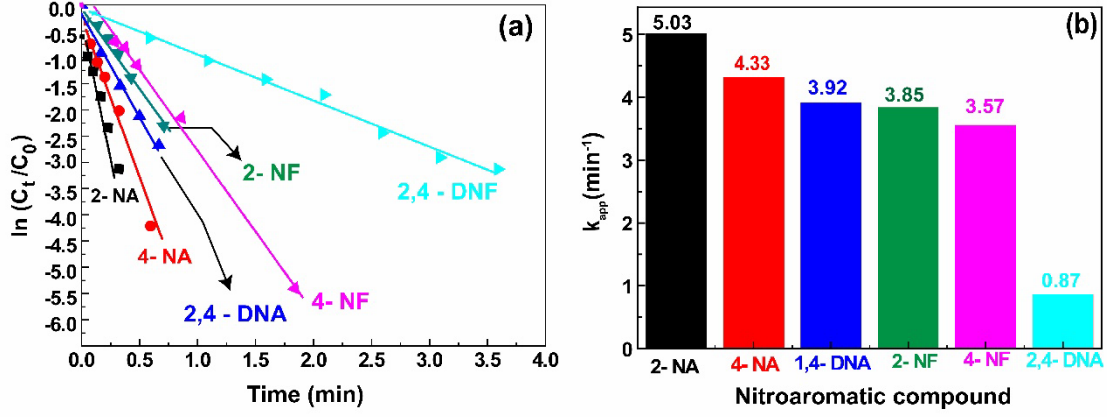
Kinetik çalışmalar, yalancı birinci dereceden (pseudo-first-order) kinetik modeline göre yürütülmüş olup, bu model aşağıdaki 4.1 numaralı eşitliği ile açıklanabilir:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{app} \cdot t \quad (4.1)$$

Burada C_0 ve C_t , sırasıyla nitro bileşiğin başlangıç ve zamana bağlı konsantrasyonlarını ifade eder; k_{app} görünen hız sabiti olup, t reaksiyon süresini temsil eder. $\ln(C_t/C_0) - t$ arasındaki doğrusal ilişkiler Şekil 4.8a’da sunulmuş, elde edilen k_{app} değerleri ise Şekil 4.8b’de derlenmiştir.

İndirgeme hız sabitlerine ait sıralama şu şekildedir: 2-NA (5.03 dk⁻¹) > 4-NA (4.33 dk⁻¹) > 1,4-DNA (3.92 dk⁻¹) > 2-NF (3.85 dk⁻¹) > 4-NF (3.57 dk⁻¹) > 2,4-DNA (0.87 dk⁻¹)

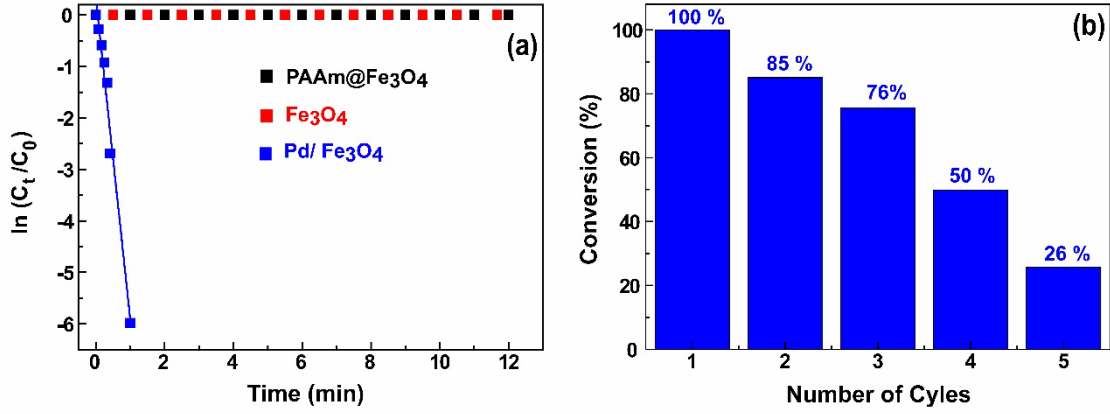
Bu farklılıklar, bileşiklerin elektronik yapılarıyla, özellikle nitro gruplarının konumu ve sayısı ile elektron yoğunluğu dağılımıyla ilişkilidir.



Şekil 4.8 (a) Pd–PAAm@Fe₃O₄ nanokatalizörü kullanılarak çeşitli nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesine ait $\ln(C_0/C_t)$ – reaksiyon süresi grafikleri ve (b) bu reaksiyonlar için hesaplanan görünen hız sabiti (k_{app}) değerleri. Reaksiyon koşulları: Nitro bileşiği (15 mL, 0.2 mM), NaBH₄ (15 mL, 30 mM) ve katalizör miktarı (2 mg)

Nanoparçacığın her bir bileşeninin genel katalitik performansa olan katkısı da incelenmiştir. Şekil 4.9a’da gösterildiği üzere, saf Fe₃O₄ ve PAAm@Fe₃O₄ neredeyse sifıra yakın katalitik aktivite göstermiştir; buna karşılık Pd/Fe₃O₄, yüksek indirgeme kabiliyeti sergilemiştir. Bu durum, Pd nanoparçacıklarının esas aktif merkezler olduğunu, Fe₃O₄ ve PAAm’ın ise daha çok destek materyal olarak görev yaptığını göstermektedir.

Bu bulgudan yola çıkarak, Pd'nin dağılımını ve kararlılığını artırmak amacıyla, Pd'nin PAAm kaplı manyetik bir alt tabaka üzerine tutundurulmasıyla Pd–PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığı tasarlanmıştır. Bu tasarımın amacı, Pd'nin aglomerasyonunu (birikmesini) engellemek, reaksiyon sırasında yapısal kararlılığı artırmak ve katalitik geri dönüşümü iyileştirmektir.



Şekil 4.9 (a) Pd/Fe₃O₄, Fe₃O₄ ve PAAm@Fe₃O₄ nanokatalizörleri kullanılarak 4-nitroanilin (4-NF)'in katalitik indirgenmesine ait profil grafikleri. Reaksiyon, aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir: 4-NF (15 mL, 0.2 mM) ve NaBH₄ (15 mL, 30 mM), oda sıcaklığında. (b) Pd@Fe₃O₄ katalizörünün beş ardışık döngü boyunca tekrar kullanılabilirliğine (reusability) ilişkin çalışma

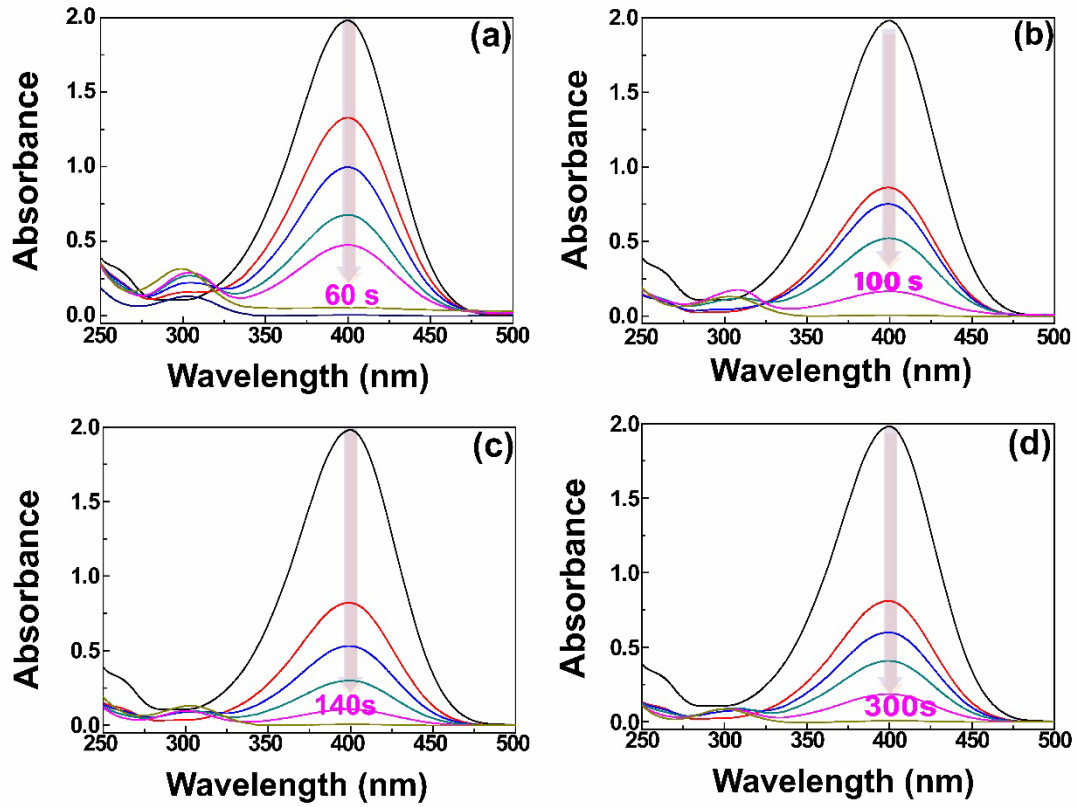
Uygulamadaki potansiyel performansın anlaşılması amacıyla, Pd/Fe₃O₄ katalizörüyle geri kazanım (reusability) deneyleri yapılmıştır (Şekil 4.9b). Başlangıçta katalizör, gliserol dönüşümünde tam verim göstermiştir; ancak ikinci ve üçüncü döngüden sonra bu verim sırasıyla %85 ve %76'ya düşmüştür. Takip eden döngülerde ciddi bir azalma gözlenmiş ve dördüncü döngüde verim %50, beşinci döngüde ise %26 olmuştur. Bu düşüşler, Pd'nin deaktivasyonu, aglomerasyonu veya geri kazanım sürecinde kısmen ortamdan çözünmesi (sızması) ile açıklanabilir.

Bu gözlemler, desteksiz Pd materyallerinin (örneğin Pd/Fe₃O₄) hızlı şekilde aktivite kaybına uğradığını göstermekte ve sistemin stabil kalabilmesi için destek malzemesine ihtiyaç duyulduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışmada, polimer kaplı manyetik bir destek, hem Pd'nin yüzeyde daha iyi dağılmasını sağlamak hem de aktif bölgeleri sızma ve çevresel etkilerden korumak amacıyla kullanılmıştır. Sonuç olarak, hazırlanan Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığı, yalnızca yüksek katalitik aktivite sergilemekle kalmamış, aynı zamanda kullanım süresince yapısal kararlılığı da önemli ölçüde artırmıştır.

4.5 Katalizör Miktarının Etkisi

4-nitrofenol (4-NP)'ün indirgenmesi üzerindeki Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığı miktarının etkisi, sabit reaksiyon koşulları altında incelenmiştir (15 mL 0.2 mM 4-NP ve 15 mL 30 mM NaBH₄). Katalizör miktarı sırasıyla 3 mg, 2 mg, 1 mg ve 0.5 mg olarak belirlenmiş ve bu dozlara ait sonuçlar Şekil 4.10(a-d)'de gösterilmiştir.

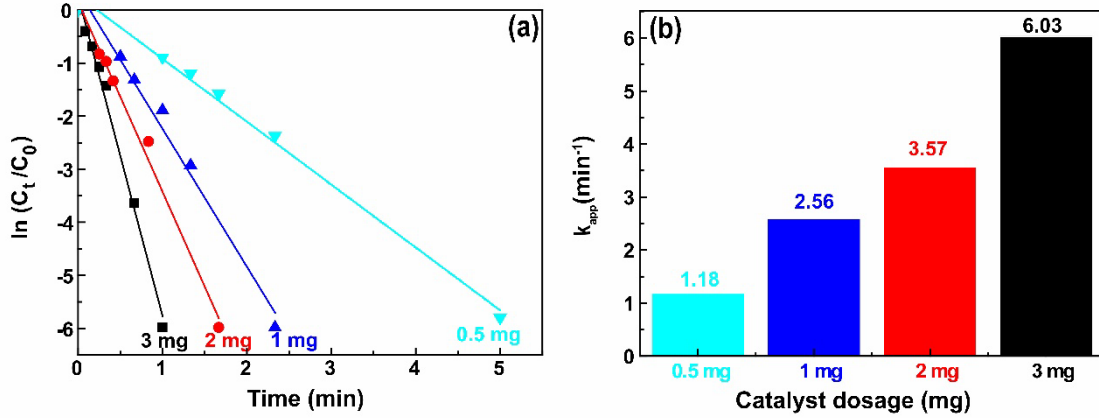
UV-Vis absorpsiyon spektrumları, katalizör miktarı arttıkça indirgeme hızının belirgin şekilde yükseldiğini göstermiştir. İndirgeme işlemi: 0.5 mg ile 300 saniyede, 1 mg ile 140 saniyede, 2 mg ile 100 saniyede, 3 mg ile ise 60 saniyede tamamlanmıştır.



Şekil 4.10 Farklı miktarlarda Pd-PAAm@Fe₃O₄ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesi sırasında kaydedilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları: (a) 3 mg, (b) 2 mg, (c) 1 mg ve (d) 0.5 mg katalizör miktarı. Reaksiyon koşulları: 4-NP (15 mL, 0.2 mM), NaBH₄ (15 mL, 30 mM)

Ayrıca, tüm katalizör miktarları için zaman – $\ln(C_i/C_0)$ grafikleri doğrusal olup, reaksiyonun yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir (Şekil 4.11a).

Elde edilen görünen hız sabiti (k_{app}) değerleri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.11b): 0.5 mg \rightarrow 1.18 dk⁻¹, 1 mg \rightarrow 2.56 dk⁻¹, 2 mg \rightarrow 3.57 dk⁻¹, 3 mg \rightarrow 6.03 dk⁻¹



Şekil 4.11 (a) Farklı miktarlarda Pd–PAAm@Fe₃O₄ katalizörü (0.5 mg, 1 mg, 2 mg ve 3 mg) kullanılarak gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesine ait $\ln(C_0/C_t)$ – reaksiyon süresi grafikleri ve (b) her bir katalizör miktarı için hesaplanan görünen hız sabitleri (k_{app}). Reaksiyon koşulları: 4-NP (15 mL, 0.2 mM), NaBH₄ (15 mL, 30 mM)

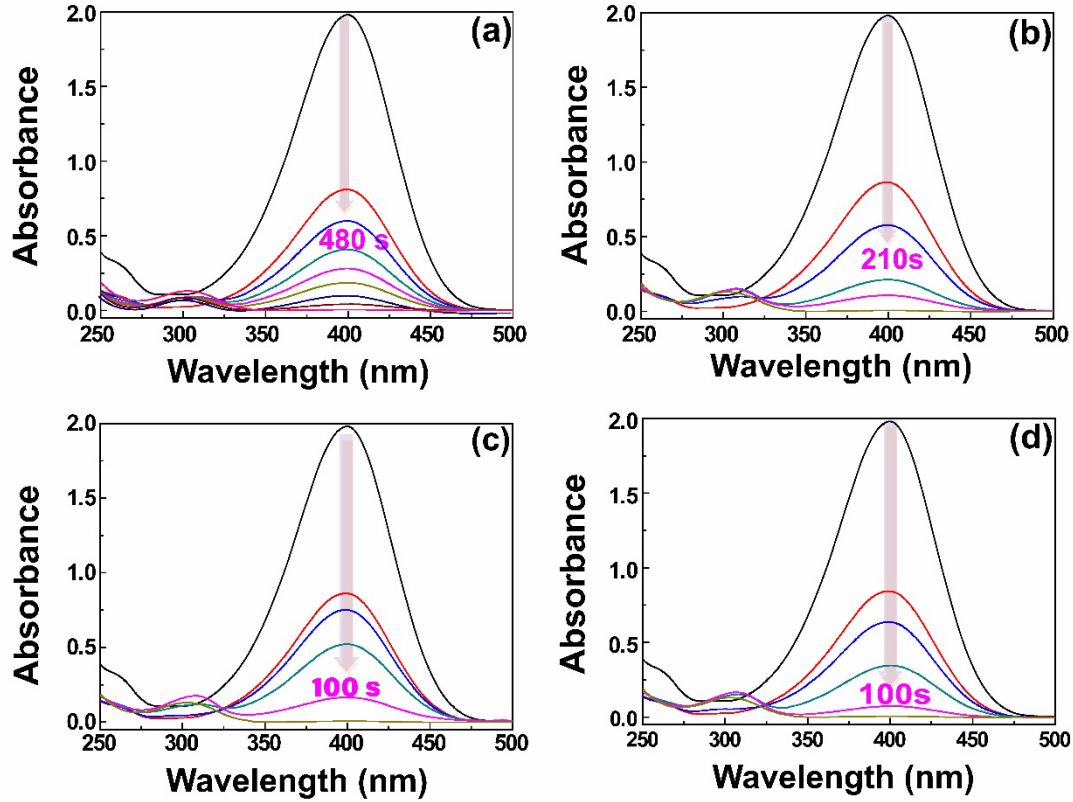
Bu sonuçlar, katalizör miktarındaki artışın, daha fazla aktif bölgeye erişim sağlayarak indirgeme hızını artırdığını açıkça göstermektedir. Reaktanların katalizör yüzeyiyle temas etme olasılığının artması, elektron transferi sürecini hızlandırmakta ve bu da özellikle 4-NP indirgemesi için kritik olan tepkimenin daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, yüksek Pd–PAAm@Fe₃O₄ yüklemesinde daha kısa sürede reaksiyon tamamlanmıştır.

4.6 NaBH₄ Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Pd–PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığı ile gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesinde, NaBH₄'ün başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Sabit 2 mg katalizör dozu ve 0.2 mM (15 mL) 4-NP çözeltisi kullanılarak, 10, 20, 30 ve 40 mM olmak üzere dört farklı NaBH₄ konsantrasyonu için UV–Vis absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir (Şekil 12). İndirgeme süreci, ~400 nm civarındaki karakteristik absorpsiyon pikinin azalmasıyla takip edilmiştir. 10 mM NaBH₄ ile 480 saniyede

indirgeme tamamlanamamıştır. 20 mM ile tam indirgeme 210 saniyede, 30 mM ve 40 mM ile ise yaklaşık 100 saniyede gerçekleşmiştir.

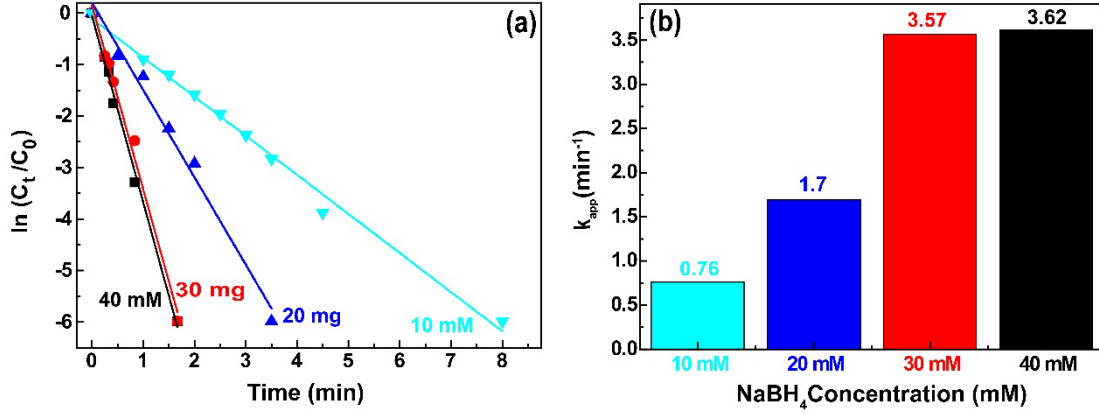
Bu veriler, NaBH_4 miktarı arttıkça indirgeme verimliliğinin de belirgin şekilde arttığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.12 Farklı NaBH_4 konsantrasyonlarında PAAm@ Fe_3O_4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları: (a) 10 mM, (b) 20 mM, (c) 30 mM ve (d) 40 mM NaBH_4 . Reaksiyon koşulları: 4-NP (15 mL, 0.2 mM), katalizör miktarı (2 mg)

Daha ayrıntılı kinetik değerlendirme için tüm NaBH_4 konsantrasyonlarına ait $\ln(C_t/C_0)$ – zaman grafikleri çizilmiş (Şekil 4.13a) ve görünen hız sabitleri (k_{app}) hesaplanmıştır (Şekil 4.13b): 10 mM \rightarrow 0.76 dk^{-1} , 20 mM \rightarrow 1.70 dk^{-1} , 30 mM \rightarrow 3.57 dk^{-1} , 40 mM \rightarrow 3.62 dk^{-1}

Bu sonuçlar, reaksiyon koşulları altında katalitik indirgeme sürecinin yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.13 (a) Farklı NaBH_4 konsantrasyonlarında (10, 20, 30 ve 40 mM) Pd–PAAm@ Fe_3O_4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesine ait $\ln(C_0/C_t)$ – reaksiyon süresi grafikleri ve (b) bu koşullara karşılık gelen görünen hız sabitleri (k_{app}). Reaksiyon koşulları: 4-NP (15 mL, 0.2 mM), katalizör miktarı (2 mg)

[NaBH_4] arttıkça k_{app} değerinin artması, sistemdeki indirgeme ajanı (BH_4^-) miktarının artmasıyla açıklanabilir. BH_4^- iyonlarının 4-NP ile doğrudan temas etmesi, hızlı elektron transferi sağlar. Ayrıca, yüksek NaBH_4 konsantrasyonları, sistemi daha indirgen bir ortam haline getirerek reaksiyon için daha büyük bir itici güç oluşturur ve reaktif ara ürünlerin miktarını artırır.

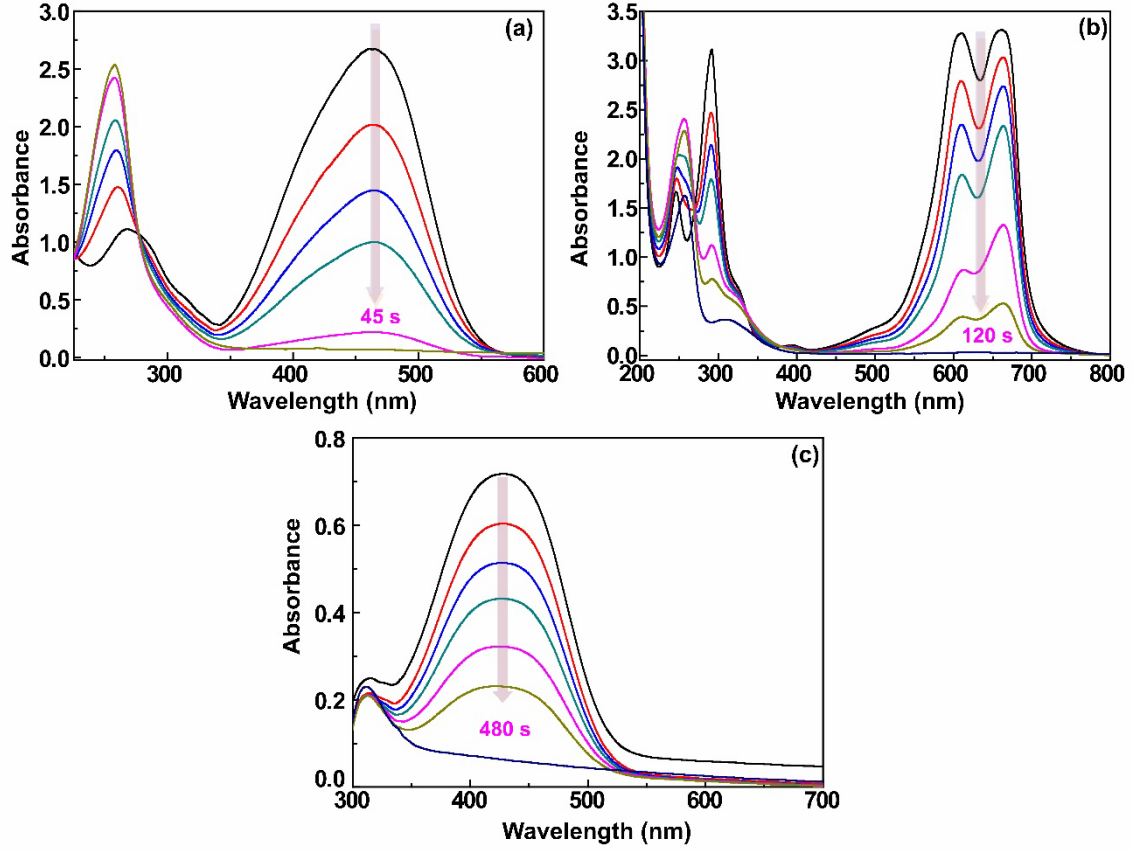
Ancak, 30 mM ile 40 mM arasındaki hız sabitleri arasında yalnızca marjinal bir fark olması, sistemin doygunluğa ulaşmış olabileceğini ve NaBH_4 konsantrasyonunun daha fazla artırılmasının reaksiyon hızında belirgin bir artış sağlamayacağını göstermektedir.

4.7 Organik Boyaların Katalitik İndirgenmesi

Bu çalışmada, hazırlanan Pd–PAAm@ Fe_3O_4 nanoparçacığının katalitik indirgeme aktivitesi, çevrede yaygın olarak bulunan organik kirleticiler olan çeşitli organik boyalar üzerinde test edilmiştir. Model bileşik olarak üç boya seçilmiştir: Metil oranj (MO), Metilen mavisi (MB), Metil kırmızısı (MR)

Tüm indirgeme reaksiyonları, sulu ortamda, oda sıcaklığında, indirgeme ajanı olarak sodyum borohidür (NaBH_4) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

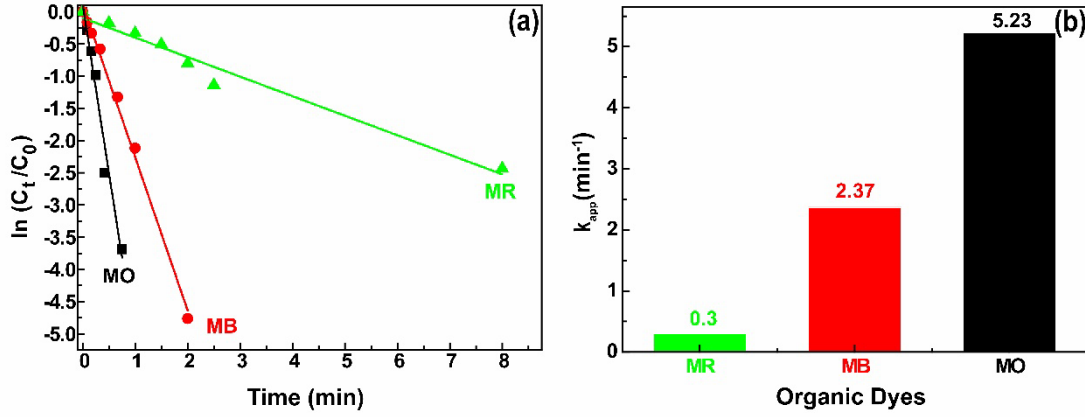
Kontrol deneyleri, yalnızca NaBH_4 veya yalnızca katalizör varlığında kayda değer bir absorbans azalması ya da renk değişimi gözlenmediğini göstermiştir. Bu bulgu, indirgeme reaksiyonunun etkili şekilde ilerleyebilmesi için hem indirgen ajan hem de katalizörün birlikte varlığının gerekli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14 NaBH_4 varlığında Pd-PAAm@ Fe_3O_4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen farklı organik boyaların indirgenmesine ait zaman bağımlı UV-Vis absorpsiyon spektrumları: (a) Metil oranj (MO), (b) Metilen mavisi (MB) ve (c) Metil kırmızısı (MR). Reaksiyon koşulları: Boya (15 mL, 0.2 mM), NaBH_4 (15 mL, 30 mM) ve katalizör miktarı (2 mg)

NaBH_4 / Pd-PAAm@ Fe_3O_4 sistemi altında, boyaların karakteristik UV-Vis absorbans bantlarında zamanla belirgin bir azalma gözlemlenmiştir; bu da boyaların başarıyla indirgendiklerini ortaya koymaktadır (Şekil 4.14): Metil oranj (MO) için yaklaşık 465 nm'deki maksimum absorbans bandı 45 saniye içinde tamamen kaybolmuştur (Şekil 4.14a). Metilen mavisi (MB)'nin 665 nm'deki karakteristik bandında 120 saniye içinde hızlı ve dramatik bir düşüş gözlemlenmiştir (Şekil 4.14b). Metil kırmızısı (MR)'nin 430 nm'deki bandı ise daha yavaş bir azalma göstermiştir ve bu

bandın kaybolması yaklaşık 480 saniyeyi bulmuştur (Şekil 4.14c). Kinetik analiz, daha önce tanımlanan yalancı birinci dereceden kinetik modele göre yapılmış olup, $\ln(C_t/C_0)$ – zaman grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.15a). Bu grafiklerden elde edilen görünür hız sabiti (k_{app}) değerleri Şekil 4.15b’de raporlanmıştır:



Şekil 4.15 (a) Metil oranj (MO), metilen mavisi (MB) ve metil kırmızısı (MR) boya larının, Pd–PAAm@Fe₃O₄ katalizörü ve NaBH₄ varlığında indirgenmesine ait $\ln(C_0/C_t)$ – reaksiyon süresi grafikleri ve (b) bu reaksiyonlara karşılık gelen görünür hız sabitleri (k_{app}). Reaksiyon koşulları: Boya (15 mL, 0.2 mM), NaBH₄ (15 mL, 30 mM), katalizör miktarı (2 mg)

MO \rightarrow 5.23 dk⁻¹, MB \rightarrow 2.37 dk⁻¹, MR \rightarrow 0.30 dk⁻¹ Bu sonuçlar, MO ve MB'nin hızlı kinetik ile etkili şekilde indirgenebildiğini, buna karşın MR'nin daha yavaş bir indirgeme kinetiği izlediğini göstermektedir. Bu fark, boya ların moleküler yapısı, boyutu ve elektron yoğunluğu dağılımı gibi özelliklerinden kaynaklanıyor olabilir.

Elde edilen veriler, Pd–PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığının sulu ortamda çeşitli organik boya ların hızlı ve verimli indirgenmesini sağlayabildiğini ortaya koymakta; bu da bu materyalin çevresel arıtım uygulamaları için etkili bir nanokatalizör adayı olduğunu göstermektedir.

4.8 Diğer Raporlanmış Katalizörlerle Karşılaştırma

Pd–PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığının katalitik aktivitesi, literatürde raporlanmış çeşitli Pd-tabanlı katalizörlerle karşılaştırılmıştır (Çizelge 4. 1). Tüm reaksiyonlar benzer deneysel koşullarda – çoğunlukla oda sıcaklığında – gerçekleştirilmiş olup, bu durum anlamlı ve doğrudan bir karşılaştırma yapılmasına olanak tanımaktadır. Tablodan da

görülebileceği üzere, Pd-PAAm@Fe₃O₄ katalizörü, 4-nitrofenolün tam indirgenmesini 1.66 dakika gibi kısa bir sürede tamamlamış ve bu, 3.57 dk⁻¹ düzeyindeki yüksek özgül görünür hız sabiti (k_{app}) ile açıklanmaktadır. Bu değer, literatürdeki birçok Pd-tabanlı sistemden belirgin şekilde yüksektir.

Örneğin:mPdNi@Fe₃O₄ manyetik katalizörü için k_{app} = 0.232 dk⁻¹, Pd/Fe₃O₄/PPy boş kapsül sistemi için k_{app} = 0.122 dk⁻¹. Ticari polimer destekli Pd/PVP-PS katalizörü için k_{app} = 0.0590 dk⁻¹ olup, bu reaksiyonun tamamlanması 60 dakika sürmektedir.

Bununla birlikte, Pd@3D-TiO₂-NH₂ ve Pd@CCM gibi bazı sistemlerde sırasıyla 1.09 ve 0.571 dk⁻¹ gibi nispeten iyi hız sabitleri elde edilmiş olsa da, bu değerler hala Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün sağladığı kinetik avantajların gerisindedir. Bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki, bu çalışmada geliştirilen katalizör; hem reaksiyon süresi hem de reaksiyon hızı bakımından mevcut sistemlerin çoğundan daha üstün bir performansa sahiptir. Ayrıca, Pd-PAAm@Fe₃O₄, toksik maddeler, yüksek sıcaklıklar veya UV ışığı gerektirmeksizin hafif koşullarda kolayca sentezlenip uygulanabilir. Manyetik özellikleri sayesinde, sulu fazdan manyetik ayırım yöntemiyle kolayca geri kazanılabilir; bu da onu hem geri dönüştürülebilir hem de endüstriyel uygulamalar için uygun bir materyal haline getirir. Sonuç olarak, bu çalışmada sentezlenen Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığı, nitrofenoller ve organik boyaların indirgenmesi için etkili, çevre dostu ve düşük maliyetli bir katalitik materyal olarak, çevresel arıtım uygulamaları açısından büyük bir potansiyele sahiptir.

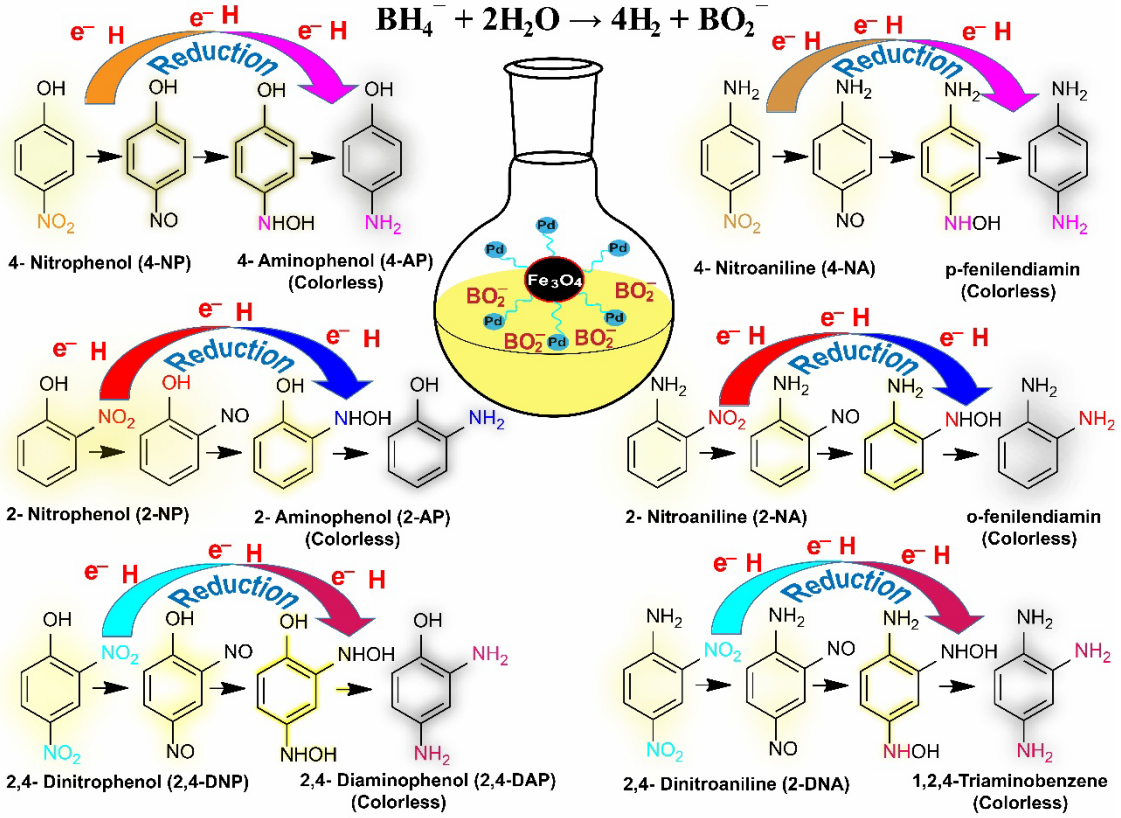
Çizelge 4. 1 Pd–PAAm@Fe₃O₄'ün 4-nitrofenol indirgenmesindeki katalitik aktivitesinin çeşitli raporlanmış katalizörlerle karşılaştırılması

Katalizör	Destek Materyali	Pd (%)	Reaksiyon Koşulları	Zaman (min)	kapp (min ⁻¹)	Ref.
Pd/MoS ₂	MoS ₂ nanoflowers	12	T=40 °C [NaBH ₄]=0.75 M [4-NP]=0.5 mM Solvent: H ₂ O	8	0.17	(H. Lv vd., 2023)
Pd/PVP-PS	PVP-PS (Polystyrene coated with PVP)	-	T=25 °C [NaBH ₄]=1000 mM [4-NP]=0.14 mM Solvent: H ₂ O	60	0.0590	(Lakshminarayana vd., 2020)
Pd-gum arabic/RGO	RGO	-	T = 25 °C [NaBH ₄] = 0.5 mM [4-NP] = 5.0 mM Solvent: H ₂ O	5	0.1199	(Jiang vd., 2022)
Pd@3D-TiO ₂ -NH ₂	Amine-functionalized 3D TiO ₂	0.83	T=25 °C [NaBH ₄]=10–15 mM [4-NP]=0.25 mM Solvent: H ₂ O	2	1.09	(Yanping vd., 2024)
BB/CDs-8 (Bi ₂ O ₃ /Bi ₂ S ₃ /CDs)	Bi ₂ O ₃ /Bi ₂ S ₃ with Carbon Dots	-	T=25 °C [NaBH ₄]=1000 mM [4-NP]=3.6 mM Solvent: H ₂ O	2	1.747	(Vilian vd., 2017)
Pd/Fe ₃ O ₄ /PPy hollow capsules	Polypyrrole-coated Fe ₃ O ₄	11.8	T=25 °C [NaBH ₄]=10 mM [4-NP]=0.18 mM Solvent: H ₂ O	18	0.122	(Yao vd., 2015)
PPI(G4)-Pd	Poly(propyleneimine) dendrimer (G4)	-	T=15 °C [NaBH ₄]=30 mM [4-NP]=0.2 mM Solvent: H ₂ O	12	0.4074	(Esumi vd., 2004).
PdNi@Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	-	T = 25 °C [NaBH ₄] = 15 mM [4-NP] = 0.20 mM Solvent: H ₂ O	~8.6	0.232	(Ghanbari vd., 2017)
Pd@CCM	Carbonized Cellulose Microsphere	3.0	T=25 °C [NaBH ₄]=0.5 M [4-NP]≈0.25–0.30 mM Solvent: H ₂ O	5	0.571	Gao vd., 2024
Pd–PAAm@Fe ₃ O ₄	PAAm@Fe ₃ O ₄	-	T = 25 °C [NaBH ₄] = 30.0 mM [4-NP] = 0.2 mM Solvent: H ₂ O	1.66	3.57	Bu Çalışma

4.9 Önerilen Katalitik İndirgeme Mekanizması

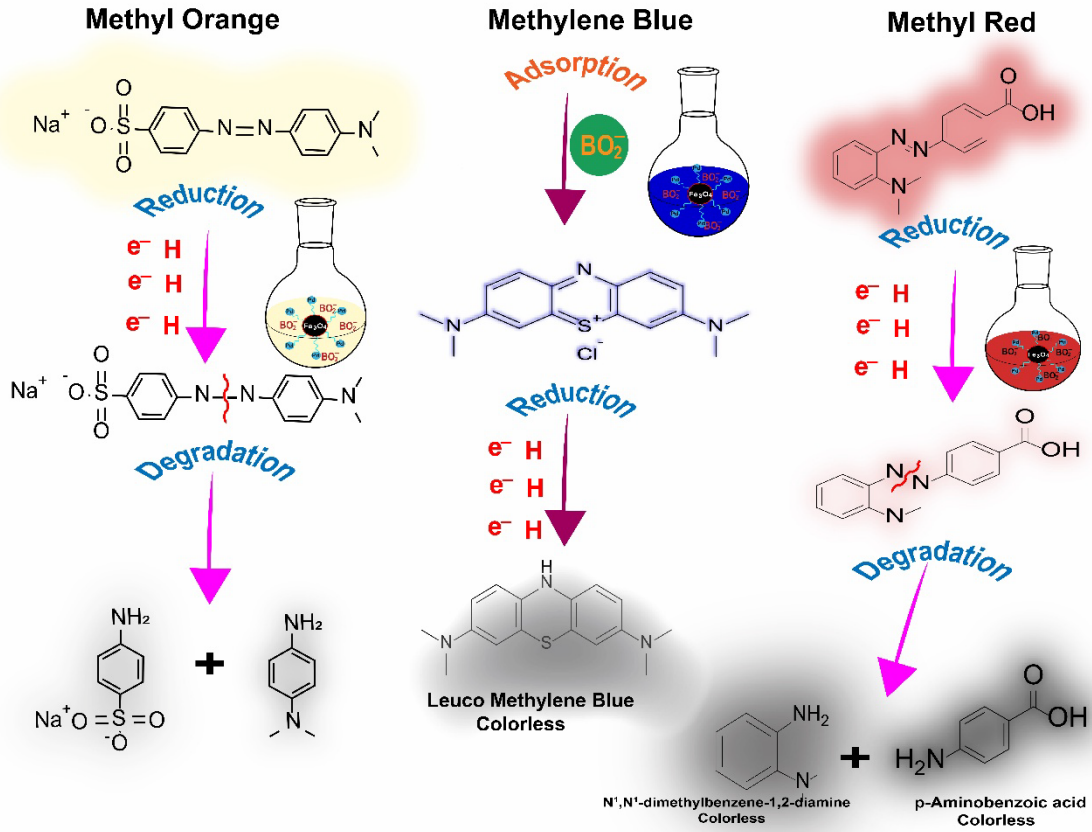
Hazırlanan Pd–PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığının gözlemlenen katalitik aktivitesine dayanarak, nitroaromatik bileşiklerin ve organik boyaların indirgenme mekanizmasına ilişkin olası süreç Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’te sunulmuştur. Bilindiği üzere, sodyum borohidrür (NaBH₄), uygun bir katalizör olmadan sulu ortamda nitro

bileşikleri veya boyaları indirgememektedir. Bu indirgeme, BH_4^- iyonları arasında elektron aracılığıyla gerçekleşen hidrojen atomu transferi ile mümkün olur.



Şekil 4.16 NaBH_4 varlığında, $\text{Pd-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ katalizörlüğünde nitrofenoller ve nitroanilinlerin indirgenme mekanizmalarının şematik gösterimi

$\text{Pd-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ sistemi özelinde, BH_4^- iyonundaki B-H bağları, su ile reaksiyona girerek H_2 gazı oluşturur. Bu gaz, Pd nanoparçacıklarının yüzeyinde *aktif hidrojen atomlarına (H) ayrışır. Elde edilen bu aktif hidrojen atomları, Pd yüzeyinde stabilize olur ve adım adım hidrojenasyon sürecine katılır. Pd yüzeyleri ayrıca, elektron ve hidrojen atomlarının doğrudan transferini sağlayan iletken bölgeler (elektron köprüleri) gibi davranır ve bu transfer adsorplanmış nitroaromatik bileşikler ya da boya molekülleri üzerinde gerçekleşir.



Şekil 4.17 Pd-PAAm@Fe₃O₄ katalizörü kullanılarak metil oranj, metilen mavisi ve metil kırmızısının bozunma ve indirgenme yollarına ilişkin önerilen mekanizma şeması

Örneğin: Nitrofenoller (4-NP, 2-NP gibi) — nitrobenzenin daha az toksik türevleridir ve indirgeme sırasında önce nitroso, ardından hidroksilamin türevlerine dönüşerek, sonunda renksiz aminofenol ürünlerine indirgenir (Şekil 4.16). Nitroanilinler (4-NA, 2-NA gibi) — diamin aromatik bileşiklere dönüşür.

2,4-dinitrofenol (2,4-DNP) ve 2,4-dinitroanilin (2,4-DNA) gibi daha karmaşık yapılar ise, her iki nitro grubunun da aminasyona uğrayarak tamamen alkilleşmiş son ürünlere dönüşmesiyle indirgenir.

Bu mekanizma, katalizör yüzeyinde çok sayıda elektron–hidrojen çifti aktarımı içeren ardışık (konsekütif) bir süreçtir. Şekil 4.17, organik boyaların (MO, MB, MR) indirgenmesini göstermektedir: MO (Metil oranj) için, azo bağı ($-N=N-$) kırılır ve iki amin içeren bozunma ürünü oluşur. MB (Metilen mavisi), renksiz lökometilen mavisi (LMB) formuna indirgenir. MR (Metil kırmızısı), p-aminobenzoik asit ve N,N'-dimetilbenzen-1,2-diamin bileşiklerine dönüşür.

Bu dönüşümler, Pd-PAAm@Fe₃O₄ katalizörünün azo ve katyonik boyaların tamamen renk giderimi ve detoksifikasyonu açısından oldukça etkili olduğunu kanıtlamaktadır.

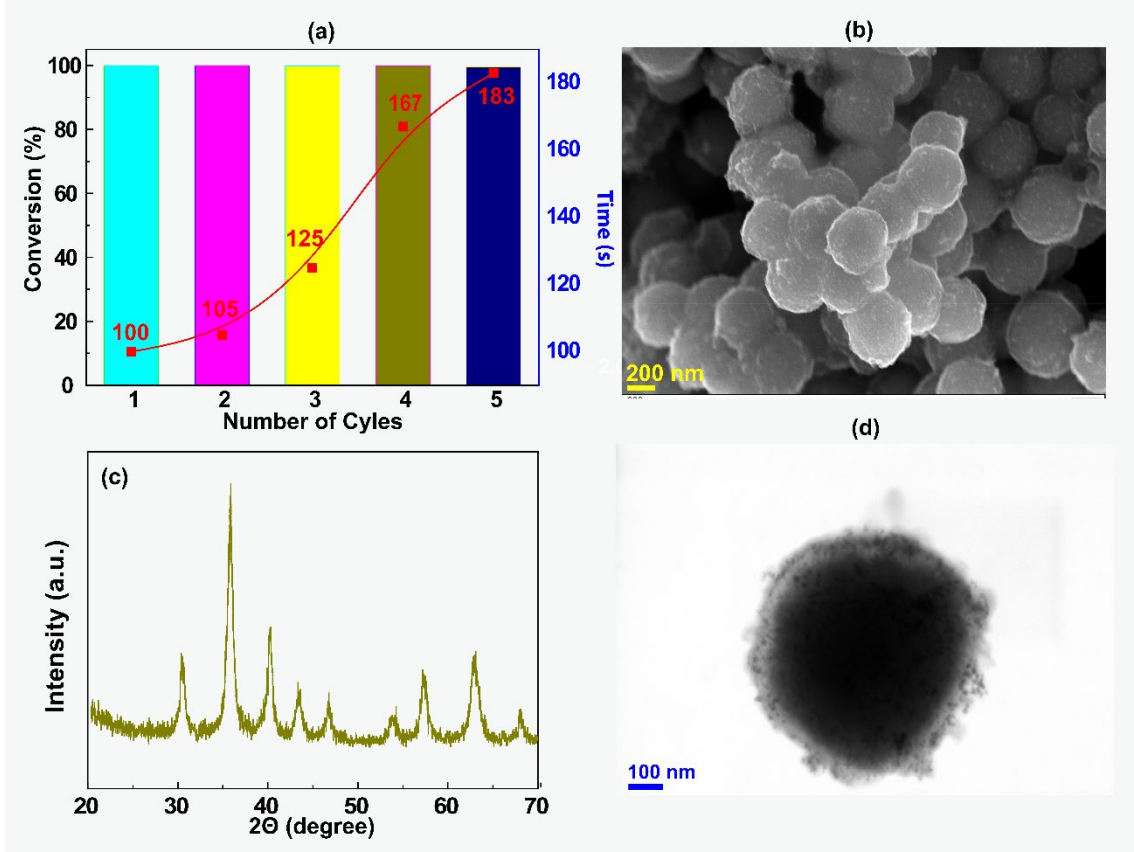
Bu katalitik aktivite, Langmuir-Hinshelwood mekanizması ile tam uyumludur. Bu modele göre, hem indirgen ajan (BH₄⁻) hem de kirlenici madde (nitro bileşik veya boya) katalizör yüzeyine adsorplanır (Mogudi vd., 2016). İndirgeme, yüzeyde gerçekleşen hidrojenasyon ve ardından ürünün yüzeyden desorpsiyonu (ayrılması) ile tamamlanır.

NaBH₄ tarafından sağlanan bazik ortam, özellikle 4-NP gibi substratların deprotonasyonunu kolaylaştırarak, indirgemeye daha yatkın hale gelmelerini sağlar. Pd-PAAm@Fe₃O₄'ün yüksek katalitik aktivitesi, sistemdeki bileşenler arasında oluşan sinerji etkisi ile ilişkilidir: PAAm polimeri, Pd nanoparçacıklarının homojen dağılmasını ve stabilitesini artıran destek katmanıdır. Fe₃O₄ manyetik çekirdeği, sistemin kolayca mıknatısla geri kazanılabilmesini sağlar.

Tüm bu özellikler sayesinde, Pd-PAAm@Fe₃O₄ çevresel kirlenicilerin indirgenerek ortadan kaldırılması için sürdürülebilir, çok amaçlı ve umut vadeden bir nanokatalizör olarak öne çıkmaktadır.

4.10 Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliği

Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığının 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesindeki yeniden kullanılabilirliği ve stabilitesi, beş döngü boyunca değerlendirilmiştir. Şekil 4.18a'da gösterildiği üzere, her döngüde %100'e yakın katalitik dönüşüm elde edilmiştir ve beşinci döngüde bile bu performans korunmuştur. Reaksiyon süresinde gözlenen küçük artış (100-183 saniye arası), katalizörün yüksek aktivitesini koruduğunu ve performansında kayda değer bir düşüş olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.18 (a) Pd–PAAm@Fe₃O₄ katalizörünün beş katalitik döngü boyunca yeniden kullanılabilirlik performansı, dönüşüm verimliliği ve reaksiyon süresi ile birlikte; (b) Beşinci döngü sonrası Pd–PAAm@Fe₃O₄'ün SEM görüntüsü, (c) XRD deseni ve (d) TEM mikrofrafisi

Her döngü sonrası nanoparçacık, manyetik ayırma yöntemiyle geri kazanılmış, ardından etanol ve ultra saf su ile birkaç kez yıkanmış, kurutulmuş ve tekrar kullanılmıştır. Bu geri kazanım testlerinden sonra bile katalitik aktivitenin korunması, Pd–PAAm@Fe₃O₄'ün mükemmel yeniden kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.

Ayrıca, indirgeme süreci sırasında metal sızıntısı olup olmadığını değerlendirmek amacıyla iyon sızma deneyleri yapılmıştır. Reaksiyon sonrası filtratlar, indüktif eşleşmeli plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ile analiz edilmiştir. Bu analizlerde palladyum miktarı %0.10–0.16 aralığında bulunmuştur. Bu düşük değerler, nanoparçacığın makro yapısının iyi korunduğunu ve çoklu döngülerde etkili şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Katalizörün birkaç kez kullanılmasından sonra orijinal yapısının korunup korunmadığını değerlendirmek için, beşinci döngü sonrası geri kazanılan nanoparçacık, XRD, SEM ve TEM karakterizasyonlarına tabi tutulmuştur: XRD deseninde (Şekil 4.

18c), taze katalizöre ait tüm karakteristik kırınım piklerinin korunduğu görülmüş ve kristal yapıda belirgin bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. SEM (Şekil 4.18b) ve TEM (Şekil 4.18d) görüntüleri de bu sonucu desteklemiş; parçacık şekli ve aglomerasyon açısından gözle görülür bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Tüm bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığının:

- Manyetik olarak kolayca geri kazanılabilir olması,
- Yapısal stabilitesinin yüksekliği,
- Uzun ömürlü katalitik aktivite göstermesi,

gibi özellikleriyle, sürdürülebilir heterojen katalitik uygulamalar için son derece umut verici bir aday olduğu açıkça ortaya konmuştur.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, çevreyle uyumlu, verimli ve manyetik olarak geri kazanılabilir bir Pd katalizörü olarak görev yapan, Pd nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş poliakrilamid (PAAm) kaplı manyetik nanoparçacıkların basit ve kontrollü bir şekilde sentezlenmesi sunulmuştur. Poliakrilamid (PAAm) fırça yapısı, düzenli bir morfolojiye sahiptir ve Pd⁰ nanoparçacıkları, yüzeye homojen biçimde dağılmıştır. Bu sayede, yüksek yüzey alanına ve yoğun aktif bölgelere sahip bir yapı oluşmuş, bu da etkili katalitik aktivite göstermiştir.

Pd-PAAm@Fe₃O₄ nanokatalizörü, 4-nitrofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 4-nitroanilin, 2-nitroanilin ve 2,4-dinitroanilin gibi farklı nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesinde mükemmel bir performans sergilemiştir. İndirgeme süreci yalancı birinci dereceden kinetik modele iyi uyum sağlamıştır ve belirli dozlarda hesaplanan k_{app} (görünen hız sabiti) değerleri, indirgeme verimliliği sıralamasının aşağıdaki gibi olduğunu ortaya koymuştur:



Katalizör aynı zamanda MO (metil oranj), MB (metilen mavisi) ve MR (metil kırmızısı) gibi organik boyaların indirgenmesinde de oldukça etkili olmuş, indirgenme verimliliği sırası şu şekilde gözlenmiştir:



MO tamamen 45 saniyede indirgenmiştir. Manyetik ayırma işlemleri sırasında yapılan VSM (Titreşimli Numune Manyetometresi) analizleri, nanoparçacığın oda sıcaklığında süper paramanyetik özellik gösterdiğini ve kolay manyetik ayrılabilirdiğini doğrulamıştır.

Ayrıca, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri, yüzeye başarılı şekilde immobilize edilmiş Pd⁰ metal türlerinin varlığını ortaya koyarak aktif katalitik bölgelerin mevcudiyetini göstermiştir.

Katalitik testlerden önce ve sonra yapılan XRD, SEM ve TEM yapısal karakterizasyonlar, Pd⁰ nanoparçacıklarının Fe₃O₄ desteği üzerinde homojen dağılım gösterdiğini, malzemenin belirgin kristalografisi ve morfolojiye sahip olduğunu doğrulamıştır. Kataliz sonrası analizler, bu yapısal özelliklerin korunduğunu ve nanoparçacığın tekrarlı reaksiyon döngülerinde kararlı kaldığını ortaya koymuştur.

4-nitrofenol indirgenmesi model reaksiyonu üzerinden yapılan yeniden kullanılabilirlik testleri, katalizörün beş ardışık döngü boyunca %99'un üzerinde dönüşüm verimliliğini koruduğunu göstermiştir. Reaksiyon süresinde gözlenen 100 saniyeden 183 saniyeye olan artış düşük kabul edilmiştir ve katalitik aktivitenin oldukça iyi korunduğunu düşündürmektedir.

Ayrıca reaksiyon sonrası filtratlar üzerinde yapılan ICP-AES analizleri, %0.10–0.16 aralığında Pd sızıntısı tespit etmiş olup, bu da nanoparçacığın yapısal dayanıklılığını desteklemektedir.

Tüm bu koşullar altında, Pd–PAAm@Fe₃O₄ nanoparçacığı, yüksek katalitik aktivitesi, manyetik olarak geri kazanılabilirliği ve döngüsel stabilitesi sayesinde, nitroaromatik bileşiklerin ve organik boyaların sürdürülebilir katalitik indirgenmesi için etkili ve cazip bir katalizör adayı olarak değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, A. A. A. (2020). Layered Double Hydroxides Applications in the High-Performance Magnetic Nanomaterials. *International Journal of Nanoscience*, 19(05), 1950039. doi:10.1142/s0219581x1950039x
- Ai, L., Jiang, J. (2013). Catalytic reduction of 4-nitrophenol by silver nanoparticles stabilized on environmentally benign macroscopic biopolymer hydrogel. *Bioresource Technology*, 132, 374-377. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.161
- Amirjan, M., Nemati, F., Elahimehr, Z., Rangraz, Y. (2024). Copper oxides supported sulfur-doped porous carbon material as a remarkable catalyst for reduction of aromatic nitro compounds. *Scientific Reports*, 14(1), 1-16. doi:10.1038/S41598-024-55216-0
- Ansari, S., Khorshidi, A., Shariati, S. (2020). Chemoselective reduction of nitro and nitrile compounds using an Fe₃O₄-MWCNTs@PEI-Ag nanocomposite as a reusable catalyst. *RSC Advances*, 10(6), 3554-3565. doi:10.1039/C9RA09561F
- Bae, S., Gim, S., Kim, H., Hanna, K. (2016). Effect of NaBH₄ on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 541-549. doi:10.1016/J.APCATB.2015.10.006
- Bang, J. H., Suslick, K. S. (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22(10), 1039-1059. doi:10.1002/ADMA.200904093
- Baran, T. (2019). Biosynthesis of Highly Retrievable Magnetic Palladium Nanoparticles Stabilized on Bio-composite for Production of Various Biaryl Compounds and Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Catalysis Letters*, 149(6), 1721-1729. doi:10.1007/s10562-019-02753-3
- Baskakov, A. O., Solov'eva, A. Y., Ioni, Y. V., Starchikov, S. S., Lyubutin, I. S., Khodos, I. I., ... Gubin, S. P. (2017). Magnetic and interface properties of the core-shell Fe₃O₄/Au nanocomposites. *Applied Surface Science*, 422, 638-644. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.029
- Behrens, S., Essig, S. (2012). A facile procedure for magnetic fluids using room temperature ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry*, 22(9), 3811-3816. doi:10.1039/C2JM14681A
- Beswick, O., Yuranov, I., Alexander, D. T. L., Kiwi-Minsker, L. (2015). Iron oxide nanoparticles supported on activated carbon fibers catalyze chemoselective reduction of nitroarenes under mild conditions. *Catalysis Today*, 249, 45-51. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.023
- Chen, D., He, Z., Pei, S., Huang, L., Shao, H., Jin, Y., Wang, J. (2019). Pd nanoparticles supported on N and P dual-doped graphene as an excellent composite catalyst for methanol electro-oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 781-788. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.246
- Chen, H., Zhou, L., Wen, M., Wu, Q., Wang, C. (2014a). A branched-dumbbell Pt/NiFe nanostructure and its high catalytic reduction activity for nitro-aromatic compounds. *Materials Research Bulletin*, 60, 322-327. doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2014.08.020
- Chen, Xi, Chen, X., Cai, Z., Oyama, M. (2014b). AuPd bimetallic nanoparticles decorated on graphene nanosheets: their green synthesis, growth mechanism and high

- catalytic ability in 4-nitrophenol reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(16), 5668-5674. doi:10.1039/C3TA15141G
- Chen, Xiaodong, Xie, Y., Shao, Y., Shen, K., Li, Y. (2021). Facile Synthesis of Boron and Nitrogen Dual-Doped Hollow Mesoporous Carbons for Efficient Reduction of 4-Nitrophenol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(36), 42598-42604. doi:10.1021/acscami.1c08187
- Chen, Y. Z., Zhou, Y. X., Wang, H., Lu, J., Uchida, T., Xu, Q., ... Jiang, H. L. (2015). Multifunctional PdAg@MIL-101 for One-Pot Cascade Reactions: Combination of Host-Guest Cooperation and Bimetallic Synergy in Catalysis. *ACS Catalysis*, 5(4), 2062-2069. doi:10.1021/CS501953D/SUPPL_FILE/CS501953D_SI_003.AVI
- Cheng, X. H., Guo, W. (2007). The oxidation kinetics of reduction intermediate product of methyl red with hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 72(3), 372-377. doi:10.1016/J.DYEPIG.2005.09.022
- Choi, K. H., Shokouhimehr, M., Sung, Y. E. (2013). Heterogeneous Suzuki Cross-Coupling Reaction Catalyzed by Magnetically Recyclable Nanocatalyst. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(5), 1477-1480. doi:10.5012/BKCS.2013.34.5.1477
- Choi, Y., Bae, H. S., Seo, E., Jang, S., Park, K. H., Kim, B. S. (2011). Hybrid gold nanoparticle-reduced graphene oxide nanosheets as active catalysts for highly efficient reduction of nitroarenes. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39), 15431-15436. doi:10.1039/C1JM12477C
- Cyganowski, P., Dzimitrowicz, A., Marzec, M. M., Arabasz, S., Sokołowski, K., Lesniewicz, A., ... Jermakowicz-Bartkowiak, D. (2023). Catalytic reductions of nitroaromatic compounds over heterogeneous catalysts with rhenium sub-nanostructures. *Scientific Reports*, 13(1), 1-13. doi:10.1038/S41598-023-39830
- Dai, R., Chen, J., Lin, J., Xiao, S., Chen, S., Deng, Y. (2009). Reduction of nitro phenols using nitroreductase from *E. coli* in the presence of NADH. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 141-143. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.122
- Das, R., Sypu, V. S., Paumo, H. K., Bhaumik, M., Maharaj, V., Maity, A. (2019). Silver decorated magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@PPy-MAA/Ag) as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 546-558. doi:10.1016/J.APCATB.2018.11.073
- Das, T. K., Das, N. C. (2022). Advances on catalytic reduction of 4-nitrophenol by nanostructured materials as benchmark reaction. *International Nano Letters 2022 12:3*, 12(3), 223-242. doi:10.1007/S40089-021-00362-W
- Datta, K. J., Rath, A. K., Gawande, M. B., Ranc, V., Zoppellaro, G., Varma, R. S., Zboril, R. (2016). Base-Free Transfer Hydrogenation of Nitroarenes Catalyzed by Micro-Mesoporous Iron Oxide. *ChemCatChem*, 8(14), 2351-2355. doi:https://doi.org/10.1002/cctc.201600296
- de Jesús Ruíz-Baltazar, Á., Reyes-López, S. Y., Pérez, R. (2017). Magnetic structures synthesized by controlled oxidative etching: Structural characterization and magnetic behavior. *Results in Physics*, 7, 1828-1832. doi:https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.05.001
- Deebani, W., Rooman, M., Vrinceanu, N., Shah, Z., Shutaywi, M., Jeli, R. A. A. (2023). Computational analysis and biomechanical study of Oldroyd-B fluid with homogeneous and heterogeneous reactions through a vertical non-uniform channel. *Open Physics*, 21(1). doi:doi:10.1515/phys-2022-0241

- Din, M. I., Khalid, R., Hussain, Z., Hussain, T., Mujahid, A., Najeeb, J., Izhar, F. (2020a). Nanocatalytic Assemblies for Catalytic Reduction of Nitrophenols: A Critical Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 50(4), 322-338. doi:10.1080/10408347.2019.1637241,
- Din, M. I., Khalid, R., Hussain, Z., Najeeb, J., Sahrif, A., Intisar, A., Ahmed, E. (2020b). Critical review on the chemical reduction of nitroaniline. *RSC Advances*, 10(32), 19041-19058. doi:10.1039/D0RA01745K
- Du, J.-T., Qiao, M., Pu, Y., Wang, J.-X., Chen, J.-F. (2021). Aqueous dispersions of monodisperse Pt, Pd, and Au nanoparticles stabilized by thermosensitive polymer for the efficient reduction of nitroarenes. *Applied Catalysis A: General*, 624, 118323. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118323
- Du, Y., Ai, H., Liu, Y., Liu, H. (2023). A novel covalent triazine-based frameworks as photocatalysts for the degradation of dyes under visible light irradiation. *Sustainable Energy & Fuels*, 7(7), 1747-1754. doi:10.1039/D2SE01605B
- Esumi, K., Isono, R., Yoshimura, T. (2004). Preparation of PAMAM- and PPI-Metal (Silver, Platinum, and Palladium) Nanocomposites and Their Catalytic Activities for Reduction of 4-Nitrophenol. *Langmuir*, 20(1), 237-243. doi:10.1021/la035440t
- Feizi Mohazzab, B., Jaleh, B., Issaabadi, Z., Nasrollahzadeh, M., Varma, R. S. (2019). Stainless steel mesh-GO/Pd NPs: catalytic applications of Suzuki-Miyaura and Stille coupling reactions in eco-friendly media. *Green Chemistry*, 21(12), 3319-3327. doi:10.1039/C9GC00889F
- Fountoulaki, S., Daikopoulou, V., Gkizis, P. L., Tamiolakis, I., Armatas, G. S., Lykakis, I. N. (2014). Mechanistic Studies of the Reduction of Nitroarenes by NaBH₄ or Hydrosilanes Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles. *ACS Catalysis*, 4(10), 3504-3511. doi:10.1021/cs500379u
- Gao, J., Wang, Y., Yu, Y., Zhu, M., Kong, W., Liu, G., Luo, X. (2024). Carbonized cellulose microspheres loaded with Pd NPs as catalyst in p-nitrophenol reduction and Suzuki-Miyaura coupling reaction. *International Journal of Biological Macromolecules*, 269, 131904. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131904
- Ghanbari, N., Hoseini, S. J., Bahrami, M. (2017). Ultrasonic assisted synthesis of palladium-nickel/iron oxide core-shell nanoalloys as effective catalyst for Suzuki-Miyaura and p-nitrophenol reduction reactions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 467-477. doi:https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.015
- Ghorbani-Vaghei, R., Veisi, H., Aliani, M. H., Mohammadi, P., Karmakar, B. (2021). Alginate modified magnetic nanoparticles to immobilization of gold nanoparticles as an efficient magnetic nanocatalyst for reduction of 4-nitrophenol in water. *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114868. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114868
- Gu, S., Wunder, S., Lu, Y., Ballauff, M., Fenger, R., Rademann, K., ... Zaccone, A. (2014). Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(32), 18618-18625. doi:10.1021/JP5060606/SUPPL_FILE/JP5060606_SI_001.PDF
- Güler, M., Zengin, A. (2024). Pd nanoparticles supported on Fe₃O₄ particles grafted with poly(acrylamide) gel brush for simultaneous electrochemical-sensing of dopamine and paracetamol. *Electroanalysis*, 36(9), e202300374. doi:https://doi.org/10.1002/elan.202300374
- Hao, S.-M., Yu, M.-Y., Zhang, Y.-J., Abdelkrim, Y., Qu, J. (2019). Hierarchical mesoporous cobalt silicate architectures as high-performance sulfate-radical-based

- advanced oxidization catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 545, 128-137. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.017>
- He, K., Chen, G., Zeng, G., Chen, A., Huang, Z., Shi, J., ... Hu, L. (2018). Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 228, 19-28. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.061>
- Hernández-Gordillo, A., Ojeda-Martínez, M., Velásquez-Ordóñez, C., Ojeda-Martínez, M. L. (2023). Photocatalytic reduction of methylene blue induced by a commercial titanium precursor in homogeneous phase. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 438, 114552. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2023.114552
- Hosseini-Sarvari, M., Khanivar, A., Moeini, F. (2016). Palladium immobilized on Fe₃O₄/ZnO nanoparticles: A novel magnetically recyclable catalyst for Suzuki-Miyaura and heck reactions under ligand-free conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(1), 45-53. doi:10.1007/S13738-015-0710-0/METRICS
- Huang, C., Ye, W., Liu, Q., Qiu, X. (2014). Dispersed Cu₂O Octahedrons on h-BN Nanosheets for p -Nitrophenol Reduction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(16), 14469-14476.
- Huang, J., Vongehr, S., Tang, S., Lu, H., Meng, X. (2010). Highly catalytic Pd-Ag bimetallic dendrites. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(35), 15005-15010.
- Huang, T., Meng, F., Qi, L. (2009). Facile synthesis and one-dimensional assembly of cyclodextrin-capped gold nanoparticles and their applications in catalysis and surface-enhanced raman scattering. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13636-13642.
- Ishida, T., Haruta, M. (2007). Gold Catalysts: Towards Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), 7154-7156. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.200701622>
- Jagadeesh, R. V, Banerjee, D., Arockiam, P. B., Junge, H., Junge, K., Pohl, M.-M., Beller, M. (2015). Highly selective transfer hydrogenation of functionalised nitroarenes using cobalt-based nanocatalysts. *Green Chemistry*, 17(2), 898-902. doi:10.1039/C4GC00731J
- Jang, S., Hira, S. A., Annas, D., Song, S., Yusuf, M., Park, J. C., Park, K. H. (2019). Recent Novel Hybrid Pd-Fe₃O₄ Nanoparticles as Catalysts for Various C-C Coupling Reactions. *Processes*, 7(7), 422. <https://www.mdpi.com/2227-9717/7/7/422>.
- Jiang, J., Ji, R., Gu, P.-Y., Wang, P., Zhou, S., Chen, Z., Xu, Q. (2022). Facile preparation of a multicomponent catalytic system Bi₂O₃/Bi₂S₃/CDs with an exceptional catalytic activity in the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *Colloid and Interface Science Communications*, 51, 100678.
- Karakoyun, N., Zengin, A., Karagöz, M. (2025). Magnetically Separable Pd(0)-Polymer Brush on rGO for Efficient Nitrophenols Reduction. *ChemistrySelect*, 10. doi:10.1002/slct.202501104
- Ken Gillman, P. (2011). Review: CNS toxicity involving methylene blue: The exemplar for understanding and predicting drug interactions that precipitate serotonin toxicity. *Journal of Psychopharmacology*, 25(3), 429-436.
- Kumar, L. M., Mishra, P., Bhat, B. R. (2019). Fe-PNP Pincer Complex Immobilized on Graphene Oxide as a Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling Reactions. *Catalysis Letters*, 149(4), 1118-1124. doi:10.1007/S10562-019-02652-7/METRICS

- Kumar, V., Kaushal, I., Sharma, A. K., Sharma, S., Kumar, A., Bhukal, S., ... Saharan, P. (2025). Biowaste-derived multifunctional CeO₂@carbon dot nanospheres for efficient sono-catalytic degradation of Rhodamine B dye and electrochemical sensing of 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 688, 162351.
- Lakshminarayana, B., Ashok Kumar, K. V., Selvaraj, M., Satyanarayana, G., Ch, S. (2020). PVP-PS supported ultra-small Pd nanoparticles for the room temperature reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103899. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103899>
- Li, Maolin, Chen, G. (2013). Revisiting catalytic model reaction p-nitrophenol/NaBH₄ using metallic nanoparticles coated on polymeric spheres. *Nanoscale*, 5(23), 11919-11927. doi:10.1039/C3NR03521B
- Li, Mingming, Xu, F., Li, H., Wang, Y. (2016). Nitrogen-doped porous carbon materials: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 6(11), 3670-3693. doi:10.1039/C6CY00544F
- Li, X., Dong, F., Zhang, L., Xu, Q., Zhu, X., Liang, S., ... Xie, H. (2019). Cellulosic protic ionic liquids hydrogel: A green and efficient catalyst carrier for Pd nanoparticles in reduction of 4-nitrophenol in water. *Chemical Engineering Journal*, 372, 516-525. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.123>
- Lipczynska-Kochany, E. (1991). Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction. *Chemosphere*, 22(5), 529-536. doi:[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(91\)90064-K](https://doi.org/10.1016/0045-6535(91)90064-K)
- Liu, D., Huang, Y., Hu, J., Wang, B., Lu, Y. (2022). Multiscale Catalysis Under Magnetic Fields: Methodologies, Advances, and Trends. *ChemCatChem*, 14(24), e202200889. doi:<https://doi.org/10.1002/cctc.202200889>
- Liu, F., Liu, X., Chen, F., Fu, Q. (2021). Tannic Acid: A green and efficient stabilizer of Au, Ag, Cu and Pd nanoparticles for the 4-Nitrophenol Reduction, Suzuki–Miyaura coupling reactions and click reactions in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 604, 281-291. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.015>
- Liu, L., Chen, R., Liu, W., Wu, J., Gao, D. (2016). Catalytic reduction of 4-nitrophenol over Ni-Pd nanodimers supported on nitrogen-doped reduced graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 96-104. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.019>
- Lu, X., Bian, X., Nie, G., Zhang, C., Wang, C., Wei, Y. (2012). Encapsulating conducting polypyrrole into electrospun TiO₂ nanofibers: a new kind of nanoreactor for in situ loading Pd nanocatalysts towards p-nitrophenol hydrogenation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(25), 12723-12730. doi:10.1039/C2JM16559G
- Lv, A., Lv, X. (2024). Porous chitosan quaternary ammonium salt hydrogel embedded with Cu, Ni and Pd nanoparticles for efficient coupled adsorption-catalytic reduction of methylene blue and 4-nitrophenol. *International Journal of Biological Macromolecules*, 282(Pt 2). doi:10.1016/j.ijbiomac.2024.136842
- Lv, H., Lin, M., Yu, C., Wang, H., Li, M., Zhang, L, Chen, Z. (2023). Pd decorated MoS₂ nanoflowers as photothermal catalyst for enhanced NIR-induced 4-nitrophenol reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110375. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110375>
- Malik, A., Nath, M. (2020). Synthesis of Ag/ZIF-7 by immobilization of Ag nanoparticles onto ZIF-7 microcrystals: A heterogeneous catalyst for the reduction of

- nitroaromatic compounds and organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104547. doi:10.1016/J.JECE.2020.104547
- Manoj, G. M., Shalini, M., Thenmozhi, K., Ponnusamy, V. K., Hari, S. (2024). Recent advancements in the surface modification and functionalization of magnetic nanomaterials. *Applied Surface Science Advances*, 21, 100608. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2024.100608
- Metzger, J. P., Chen, B., Penn, A., Guenther, C., Pruessmann, K. P., Müller, C. R. (2024). Magnetic resonance velocimetry of particle hydrodynamics in a three-dimensional draft tube spout-fluid bed. *Chemical Engineering Journal*, 485, 149678. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149678
- Mogudi, B. M., Ncube, P., Meijboom, R. (2016). Catalytic activity of mesoporous cobalt oxides with controlled porosity and crystallite sizes: Evaluation using the reduction of 4-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 74-82. doi:10.1016/J.APCATB.2016.05.051
- Mohamed, H. G., Nour, A., Abd-Elhamid, A. I., Gohr, M. S., El-Gendi, H., El-Sayed, R. H., ... Soliman, H. M. A. (2024). Enhancement of methylene blue catalytic reduction by novel green synthesized metal decorated reduced graphene oxide: Sn@rGO and Ag@rGO. *Journal of Alloys and Compounds*, 997, 174920. doi:10.1016/J.JALLCOM.2024.174920
- Moshantaf, A., Wesemann, M., Beinlich, S., Junkes, H., Schumann, J., Alkan, B., ... Trunschke, A. (2024). Advancing catalysis research through FAIR data principles implemented in a local data infrastructure – a case study of an automated test reactor. *Catalysis Science & Technology*, 14(21), 6186-6197. doi:10.1039/D4CY00693C
- Naas, A., Gueddim, A., Khader, B., Meglali, O., Bouraiou, A. (2025). Impact of the pH solution in Cu₂O layer for photocatalytic degradation of methyl red by ZnO/Cu₂O heterojunction elaborated by double electrodeposition technique. *Physica B: Condensed Matter*, 711, 417230. doi:10.1016/J.PHYSB.2025.417230
- Naghash-Hamed, S., Arsalani, N., Mousavi, S. B. (2023). The catalytic performance of CuFe₂O₄@CQD nanocomposite as a high-perform heterogeneous nanocatalyst in nitroaniline group reduction. *Scientific Reports*, 13(1), 1-17. doi:10.1038/S41598-023-28935
- Nasrollahzadeh, M., Baran, T., Baran, N. Y., Sajjadi, M., Tahsili, M. R., Shokouhimehr, M. (2020). Pd nanocatalyst stabilized on amine-modified zeolite: Antibacterial and catalytic activities for environmental pollution remediation in aqueous medium. *Separation and Purification Technology*, 239, 116542. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116542
- Ni, X., Zhang, J., Zhao, L., Wang, F., He, H., Dramou, P. (2022). Study of the solvothermal method time variation effects on magnetic iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) features. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 169, 110855. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110855
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., Ramesh, S. T. (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2099-2132. doi:10.1007/s11356-012-1385-z
- O'Connor, O. A., Young, L. Y. (1989). Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols under methanogenic conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8(10), 853-862. doi:10.1002/etc.5620081003

- Patel, P., Maliekal, P. J., Lingayat, S., Badani, P. M. (2022). Understanding the Kinetics and Reduction of Methylene Blue Using NaBH₄. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 16(5), 869-876. doi:10.1134/S1990793122050074/METRICS
- Perez Cardenas, M. T., Kong, C., He, J., Litvin, S., Meyerson, M. L., Nie, Z. (2018). Immobilized Seed-Mediated Growth of Two-Dimensional Array of Metallic Nanocrystals with Asymmetric Shapes. *ACS Nano*, 12(2), 1107-1119. doi:10.1021/ACSNANO.7B06104/SUPPL_FILE/NN7B06104_SI_001.PDF
- Piotrowski, P., Krogul-Sobczak, A., Kaim, A. (2019). Magnetic iron oxide nanoparticles functionalized with C60 phosphonic acid derivative for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103147. doi:10.1016/J.JECE.2019.103147
- Qi, T., Sun, J., Yang, X., Yan, F., Zuo, J. (2019). Effects of Chemical State of the Pd Species on H₂ Sensing Characteristics of PdOx/SnO₂ Based Chemiresistive Sensors. *Sensors*, 19(14), 3131. <https://www.mdpi.com/1424-8220/19/14/3131>.
- Rode, C. V., Vaidya, M. J., Chaudhari, R. V. (1999). Synthesis of p-aminophenol by catalytic hydrogenation of nitrobenzene. *Organic Process Research and Development*, 3(6), 465-470. doi:10.1021/OP990040R
- Rodriguez, Y., Mejía, M., Kumar, N., Bogireddy, R. (2022). Reduction of 4-nitrophenol using green-fabricated metal nanoparticles. *RSC Advances*, 12(29), 18661-18675. doi:10.1039/D2RA02663E
- Rosenbaum, H. K., Gillman, P. K. (2016). Patient Safety and Methylene Blue-Associated Severe Serotonin Toxicity. *A & A case reports*, 7(1), 1.
- Saharan, P., Kumar, V., Kaushal, I., Mittal, A., Shukla, S. K., Kumar, D., ... Om, H. (2023). A comprehensive review on the metal-based green valorized nanocomposite for the remediation of emerging colored organic waste. *Environmental Science and Pollution Research* 2023 30:16, 30(16), 45677-45700. doi:10.1007/S11356-023-25998-3
- Sajjadi, M., Baran, N. Y., Baran, T., Nasrollahzadeh, M., Tahsili, M. R., Shokouhimehr, M. (2020). Palladium nanoparticles stabilized on a novel Schiff base modified Unye bentonite: Highly stable, reusable and efficient nanocatalyst for treating wastewater contaminants and inactivating pathogenic microbes. *Separation and Purification Technology*, 237, 116383. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116383>
- Saran, S., Manjari, G., Devipriya, S. P. (2018). A Facile and Convenient Route for Synthesis of Silver Biopolymer Gel Bead Nanocomposites by Different Approach Towards Immobilization and Its Catalytic Applications. *Catalysis Letters*, 148(5), 1514-1524. doi:10.1007/S10562-018-2350-3/METRICS
- Saravanakumar, K., Karthik, R., Chen, S.-M., Vinoth Kumar, J., Prakash, K., Muthuraj, V. (2017a). Construction of novel Pd/CeO₂/g-C₃N₄ nanocomposites as efficient visible-light photocatalysts for hexavalent chromium detoxification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 514-526. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.003>
- Saravanakumar, Karunamoorthy, Priya, V. S., Balakumar, V., Prabavathi, S. L., Muthuraj, V. (2022b). Noble metal nanoparticles (M_x = Ag, Au, Pd) decorated graphitic carbon nitride nanosheets for ultrafast catalytic reduction of anthropogenic pollutant, 4-nitrophenol. *Environmental Research*, 212, 113185. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113185>
- Shah, S. A., Ahmad, Z., Khan, S. A., Al-Ghamdi, Y. O., Bakhsh, E. M., Khan, N., ... Khan, S. B. (2021). Biomass impregnated zero-valent Ag and Cu supported-

- catalyst: Evaluation in the reduction of nitrophenol and discoloration of dyes in aqueous medium. *Journal of Organometallic Chemistry*, 938, 121756. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121756>
- Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C., Tang, H. (2007). Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1), 567-574. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.076>
- Shokouhimehr, M. (2015). Magnetically Separable and Sustainable Nanostructured Catalysts for Heterogeneous Reduction of Nitroaromatics. *Catalysts*, 5(2), 534-560. <https://www.mdpi.com/2073-4344/5/2/534>.
- Silva, V. A. J., Andrade, P. L., Silva, M. P. C., Bustamante D, A., De Los Santos Valladares, L., Albino Aguiar, J. (2013). Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, 138-143. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.062>
- Sun, S., Zhang, X., Yang, Q., Liang, S., Zhang, X., Yang, Z. (2018). Cuprous oxide (Cu₂O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications. *Progress in Materials Science*, 96, 111-173. doi:10.1016/J.PMATSCI.2018.03.006
- Tan, J. (2024). Ag nanoparticles functionalized melamine sponges for enhanced catalytic reduction of methylene blue. *Chemical Engineering Science*, 291, 119963. doi:10.1016/J.CES.2024.119963
- Tandon, R., Tandon, N., Patil, S. M. (2021). Overview on magnetically recyclable ferrite nanoparticles: synthesis and their applications in coupling and multicomponent reactions. *RSC Advances*, 11(47), 29333-29353. doi:10.1039/D1RA03874E
- Tian, X., Zahid, M., Sun, W., Zhu, Y. (2021). Facile fabrication of TiO₂ with 3D hierarchical structure and its supported Pd catalysts for high catalytic hydrogenation performance of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *Applied Surface Science*, 566, 150615. doi:10.1016/J.APSUSC.2021.150615
- Turan, E., Şahin, F. (2016). Molecularly imprinted biocompatible magnetic nanoparticles for specific recognition of Ochratoxin A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 668-676. doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.087>
- Vaidya, M. J., Kulkarni, S. M., Chaudhari, R. V. (2003). Synthesis of p-aminophenol by catalytic hydrogenation of p-nitrophenol. *Organic Process Research and Development*, 7(2), 202-208. doi:10.1021/OP025589W
- Van Nguyen, C., Lee, S., Chung, Y. G., Chiang, W. H., Wu, K. C. W. (2019). Synergistic effect of metal-organic framework-derived boron and nitrogen heteroatom-doped three-dimensional porous carbons for precious-metal-free catalytic reduction of nitroarenes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 257, 117888. doi:10.1016/J.APCATB.2019.117888
- Varma, R. S. (2014). Journey on greener pathways: from the use of alternate energy inputs and benign reaction media to sustainable applications of nano-catalysts in synthesis and environmental remediation. *Green Chemistry*, 16(4), 2027-2041. doi:10.1039/C3GC42640H
- Veisi, H., Azizi, S., Mohammadi, P. (2018). Green synthesis of the silver nanoparticles mediated by *Thymbra spicata* extract and its application as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for catalytic reduction of a variety of dyes in water. *Journal*

- of *Cleaner Production*, 170, 1536-1543.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.265>
- Vilian, A. T. E., Choe, S. R., Giribabu, K., Jang, S. C., Roh, C., Huh, Y. S., Han, Y. K. (2017). Pd nanospheres decorated reduced graphene oxide with multi-functions: Highly efficient catalytic reduction and ultrasensitive sensing of hazardous 4-nitrophenol pollutant. *Journal of Hazardous Materials*, 333, 54-62. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2017.03.015
- Vijina, C., Majitha K, P., Damodaran, S. P. (2023). Platinum nanoparticle-decorated reduced graphene oxide nanosheets: A recyclable and highly efficient catalyst towards the reduction of para-nitrophenol and methylene blue. *Results in Engineering*, 20, 101444. doi:10.1016/J.RINENG.2023.101444
- Wang, Y., Gao, P., Wei, Y., Jin, Y., Sun, S., Wang, Z., Jiang, Y. (2021). Silver nanoparticles decorated magnetic polymer composites (Fe₃O₄@PS@Ag) as highly efficient reusable catalyst for the degradation of 4-nitrophenol and organic dyes. *J Environ Manage*, 278(Pt 1), 111473. doi:10.1016/j.jenvman.2020.111473
- Yang, F., Shao, B., Liu, X., Gao, S., Hu, X., Xu, M., ... Kong, Y. (2019). Nanosheet-like Ni-based metasilicate towards the regulated catalytic activity in styrene oxidation via introducing heteroatom metal. *Applied Surface Science*, 471, 822-834. doi:10.1016/J.APSUSC.2018.12.074
- Yang, F., Wang, J., Gao, S., Zhou, S., Kong, Y. (2020a). Record-high catalytic hydrogenated activity in nitroarenes reduction derived from in-situ nascent active metals enabled by constructing bimetallic phosphate. *Molecular Catalysis*, 486, 110873. doi:10.1016/J.MCAT.2020.110873
- Yang, J., Wang, W. D., Dong, Z. (2018). PdCo nanoparticles supported on carbon fibers derived from cotton: Maximum utilization of Pd atoms for efficient reduction of nitroarenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 524, 84-92. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.008>
- Yang, Y., Zhu, W., Shi, B., Lü, C. (2020b). Construction of a thermo-responsive polymer brush decorated Fe₃O₄@catechol-formaldehyde resin core-shell nanosphere stabilized carbon dots/PdNP nanohybrid and its application as an efficient catalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(7), 4017-4029. doi:10.1039/C9TA12614G
- Yanping, D., Tian, X., Zhao, H., Luo, J. (2024). Anchoring of Pd nanoparticles over amines grafted 3D TiO₂ catalyst for the improved selective hydrogenation of 4-nitrophenol. *Solid State Sciences*, 149, 107474. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107474>
- Yao, T., Zuo, Q., Wang, H., Wu, J., Xin, B., Cui, F., Cui, T. (2015). A simple way to prepare Pd/Fe₃O₄/polypyrrole hollow capsules and their applications in catalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 450, 366-373. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.012>
- Yılmaz Baran, N., Baran, T., Çalışkan, M. (2021). Production of Pd nanoparticles embedded on micro-sized chitosan/graphitic carbon nitride hybrid spheres for treatment of environmental pollutants in aqueous medium. *Ceramics International*, 47(19), 27736-27747. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.199>
- Yılmaz, Ş., Zengin, A., Akbulut, Y., Şahan, T. (2019). Magnetic nanoparticles coated with aminated polymer brush as a novel material for effective removal of Pb(II) ions from aqueous environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(20), 20454-20468. doi:10.1007/s11356-019-05360-2

- Yin, L., Liebscher, J. (2007). Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts. *Chemical Reviews*, 107(1), 133-173.
- Zhang, K., Suh, J. M., Choi, J. W., Jang, H. W., Shokouhimehr, M., Varma, R. S. (2019). Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted NaBH₄ Reduction of Nitroaromatics in Water. *ACS Omega*, 4(1), 483-495.
- Zhang, Y., Xia, Y., Yan, S., Han, J., Chen, Y., Zhai, W., Gao, Z. (2018). One-step green synthesis of composition-tunable Pt–Cu alloy nanowire networks with high catalytic activity for 4-nitrophenol reduction. *Dalton Transactions*, 47(48), 17461-17468. doi:10.1039/C8DT03810D
- Zhang, Z., Shao, C., Zou, P., Zhang, P., Zhang, M., Mu, J., ... Liu, Y. (2011). In situ assembly of well-dispersed gold nanoparticles on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Chemical Communications*, 47(13), 3906-3908. doi:10.1039/C0CC05693F
- Zhiani, R., Es-haghi, A., Saadati, S. M., Sadeghzadeh, S. M. (2018). A new class of organocobaloximes based FeNi₃/DFNS for reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline. *Journal of Organometallic Chemistry*, 877, 21-31. doi:https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.09.012
- Zhou, S., Gu, P., Wan, H., Zhu, Y., Li, N., Chen, D., ... Lu, J. (2021). Preparation of new triptycene- and pentaptycene-based crosslinked polymers and their adsorption behavior towards aqueous dyes and phenolic organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 278, 119495. doi:10.1016/J.SEPPUR.2021.119495

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cenap YAVUZ

Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Fakülte : Fen Fakültesi

Bölüm : Kimya

Mezuniyet Yılı : 2008





