

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL ASFALTENİNDEN TÜRETİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNE  
DESTEKLENMİŞ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE  
UYGULAMALARI

Hikmet Beyza ERDEM

AĞUSTOS 2020

## ÖZET

### PETROL ASFALTENİNDEN TÜRETİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNE DESTEKLENMİŞ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

ERDEM, Hikmet Beyza

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sevil Çetinkaya

Ağustos, 2020, 155 sayfa

Gümüş nanopartiküller (AgNP'ler), eşsiz özellikleri nedeniyle kataliz, elektronik, optik, çevresel ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak AgNP'lerin kullanım alanlarını sınırlayan bazı zorluklar vardır. Büyük yüzey alanına ve yüksek kararlılığa sahip küçük boyutlu AgNP'ler, yüksek yüzey enerjileri nedeniyle katalitik reaksiyonlarda geri dönüşümsüz olarak toplanma eğilimindedir. Bu durum katalitik aktivitede hızlı bir azalmaya neden olur. Bu sorunları önlemek için, bu tez çalışmasında AgNP'ler oldukça gözenekli bir yapıya sahip aktif karbon üzerine desteklendi.

Nitrofenoller çoğunlukla endüstriyel ve tarımsal atık sularda bulunan zararlı ve toksik kirleticilerdir. Bu nedenle, atık sulardan nitrofenollerin uzaklaştırılması çevresel açıdan önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, aktif karbon destekli AgNP'ler, sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ve amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) kullanılarak tek aşamalı bir kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlendi. Metal tuzu öncülü olarak  $\text{AgNO}_3$  kullanıldı. Asfaltin-bazlı aktif karbon (AAC), KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile hazırlandı. Sentezlenen AgNP-AAC'ler, BET yüzey alanı analizi, XRD, ICP-OES, SEM, EDAX, TEM, FTIR ve TGA gibi çeşitli analitik tekniklerle karakterize edildi. Destek malzemesi AAC'nin BET yüzey alanı  $2693 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlendi.  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak sentezlenen AgNP-AAC'lerin BET yüzey alanları

1704-2253 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenirken, NH<sub>4</sub>OH kullanılarak sentezlenen nanopartiküllerin BET yüzey alanları 1500-1723 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. Hazırlanan AgNP-AAC'ler, NaBH<sub>4</sub> varlığında 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol ve 2,4,6-trinitrofenolün indirgenmesinde heterojen katalizör olarak kullanıldı. Katalizör yüksek katalitik aktivite gösterdi ve nitrofenollerin aminofenollere dönüşümü kısa sürede tamamlandı. Katalitik reaksiyonların, pseudo-birinci dereceden hız kinetiğine uyduğu deneysel olarak kanıtlandı ve reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.

Bu çalışmada ayrıca iki ve üç metal içeren aktif karbon destekli nanokatalizörler sentezlendi. AgNO<sub>3</sub> ve Ni(acac)<sub>2</sub>'nin oleilaminli ortamda indirgenmesi ile AgNiNP-AAC elde edildi. Daha sonra çekirdek/kabuk yapısına sahip AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC, organik çözücü ortamında, tohum-aracılı büyüme yöntemi ile sentezlendi. AgNiNP-AAC, AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC'lerin BET yüzey alanları sırasıyla 211, 1562 ve 226 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. İki ve üç metal içeren destekli katalizörlerin katalitik aktivitesi 4-nitrofenolün NaBH<sub>4</sub> varlığında indirgenmesi model reaksiyonunda test edildi. Her üç katalizörün de yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, nitrofenol, gümüş nanopartikül, katalitik indirgeme, katalizör, kimyasal aktivasyon.

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF SILVER NANOPARTICLES SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON DERIVED FROM PETROLEUM ASPHALTENE**

**ERDEM, Hikmet BEYZA**

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

August 2020, 155 pages

Silver nanoparticles (AgNPs) are widely used in catalysis, electronic, optical, environmental and biomedical applications due to their unique properties. However, there are some difficulties limiting AgNPs area of utilization. Small sized AgNPs with large surface area and high stability tend to irreversibly aggregate in catalytic reactions due to their high surface energy. This process causes a rapid decrease in catalytic activity. To prevent these problems, AgNPs were supported on the surface of a highly porous activated carbon surface in this thesis.

Nitrophenols are harmful and toxic pollutants mostly found in industrial and agricultural wastewater. Therefore, the removal of nitrophenols from wastewater becomes environmentally important. In this study, activated carbon supported AgNPs were synthesized via a single-step chemical reduction method using sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) and ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).  $\text{AgNO}_3$  was used as the metal salt precursor. Asphaltene-derived activated carbon (AAC) was prepared by chemical activation method using KOH. Synthesized AgNP-AACs were characterized by various analytical techniques such as BET surface area analysis, XRD, ICP-OES, SEM, EDAX, TEM, FTIR and TGA. The BET surface area of the support material

AAC was determined as 2693 m<sup>2</sup>/g. While the BET surface areas of AgNP-AACs synthesized using NaBH<sub>4</sub> were determined as 1704-2253 m<sup>2</sup>/g, the BET surface areas of the nanoparticles synthesized using NH<sub>4</sub>OH were determined as 1500-1723 m<sup>2</sup>/g. Prepared AgNP-AACs were used as a heterogeneous catalyst in the reduction of 4-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol and 2,4,6-trinitrophenol in the presence of NaBH<sub>4</sub>. The catalyst showed high catalytic activity and the conversion of nitrophenols to aminophenols was completed in a short time. The catalytic reactions were experimentally proven to fit pseudo-first order kinetics, and reaction rate constants were calculated.

In this study, activated carbon supported nanocatalysts containing two and three metals were also synthesized. AgNiNP-AAC was synthesized by reduction of AgNO<sub>3</sub> and Ni(acac)<sub>2</sub> in oleylamine medium. Subsequently, core/shell structure AgNi/FeAgNiNP-AAC and AgNi/MnAgNiNP-AAC were synthesized via the seed-mediated growth method in organic solvent medium. BET surface areas of AgNiNP-AAC, AgNi/MnAgNiNP-AAC and AgNi/FeAgNiNP-AAC were determined as 211, 1562 and 226 m<sup>2</sup>/g, respectively. The catalytic activity of the supported catalysts containing two and three metals was tested in the model reaction of reduction of 4-nitrophenol in the presence of NaBH<sub>4</sub>. It was determined that all three catalysts have high catalytic activity.

**Keywords:** Activated carbon, nitrophenol, silver nanoparticle, catalytic reduction, catalyst, chemical activation.



**Kardeşim Berna AKSU'ya...**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında, yürüttüğüm bütün çalışmalarında derin bilgi, tecrübelerini benden hiç esirgemeyen ve bilimsel tüm imkanları sonuna kadar kullanmamı sağlayan, çok değerli danışman hocam **Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA**'ya tüm katkılarından dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında destek ve yardımları ile yanımda olan arkadaşlarım **Muhammed YAVAŞOĞLU** ve **Rabia YEŞİL**'e teşekkür ederim.

Bana her türlü sevgi ve desteklerini hiç eksik etmeyen her zaman bana güvenen ve yanımda olan canım aileme çok teşekkür ederim.

Bu çalışma 2019/109 numaralı tez projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. **Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi**'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Petrol .....	3
1.2. Asfaltın .....	5
1.3. Aktif Karbon .....	7
1.3.1. Karbonizasyon.....	11
1.3.2. Aktivasyon .....	12
1.3.2.1. Fiziksel Aktivasyon.....	12
1.3.2.2. Kimyasal Aktivasyon .....	13
1.4. Nanomalzemeler .....	16
1.4.1. Metal ve Manyetik Nanopartiküller .....	16
1.5. Gümüş Nanopartikül .....	20
1.6. Nitrofenoller.....	28
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>33</b>
2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	33
2.2. Analiz Yöntemleri.....	33
2.3. Sentezler.....	34
2.3.1. Türk Petrollerinden Asfaltın Eldesi.....	34
2.3.2. Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi.....	34
2.3.3. Aktif Karbon Destekli Ag Nanopartikül Sentezi .....	35
2.3.4. Aktif Karbon Destekli Ag-Ni Nanopartikül Sentezi.....	37

2.3.5. Aktif Karbon Destekli Ag-Ni-Mn Nanopartikül Sentezi.....	37
2.3.6. Aktif Karbon Destekli Ag-Ni-Fe Nanopartikül Sentezi.....	37
2.4. Katalitik Uygulamalar.....	37
2.4.1. 4-NP'nin Katalitik İndirgenmesi.....	38
2.4.1.1. Başlangıç 4-NP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi.....	39
2.4.1.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi.....	39
2.4.1.3. Katalizörün 4-NP'nin Katalitik İndirgenmesinde Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması.....	39
2.4.2. DNP'nin Katalitik İndirgenmesi.....	40
2.4.2.1. Başlangıç DNP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi.....	41
2.4.2.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi.....	41
2.4.3. TNP'nin Katalitik İndirgenmesi.....	41
2.4.3.1. Başlangıç TNP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi.....	42
2.4.3.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi.....	42
<b>3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>43</b>
3.1. Aktif Karbon Sentezi.....	43
3.2. Aktif Karbon Destekli Gümüş Nanopartikül Sentezi.....	48
3.2.1. NaBH <sub>4</sub> Varlığında Tek Basamaklı AgNP-AAC Sentezi ve Karakterizasyonu.....	49
3.2.2. NH <sub>4</sub> OH Varlığında Tek Basamaklı AgNP-AAC Sentezi ve Karakterizasyonu.....	62
3.3. İki ve Üç Metal İçeren Nanopartikül Sentez ve Karakterizasyonları.....	75
3.4. Nitrofenollerin Katalitik İndirgenmesi.....	85
3.4.1. 4-Nitrofenolün Katalitik İndirgenmesi.....	86
3.4.1.1. Başlangıç 4-NP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi.....	89
3.4.1.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi.....	94

3.4.1.3. AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması.....	97
3.4.2. 2,4-Dinitrofenolün Katalitik İndirgenmesi.....	98
3.4.2.1. Başlangıç DNP Derişiminin Katalitik indirgenmeye Etkisi.....	102
3.4.2.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi .....	105
3.4.3. 2,4,6-Trinitrofenolün Katalitik İndirgenmesi.....	107
3.4.3.1. Başlangıç TNP Derişiminin Katalitik indirgenmeye Etkisi .....	110
3.4.3.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi .....	114
3.5. Aktif Karbon Destekli Nanopartiküllerin Nitrofenollerin Katalitik İndirgenmesindeki Etkinliğinin Literatür Sonuçları ile Karşılaştırılması.....	118
<b>4. SONUÇLAR .....</b>	<b>119</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>121</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>138</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Ham petrolü oluşturan çeşitli hidrokarbon fraksiyonları.....	4
Şekil 1.2. Asfaltın agregasyon modeli.....	7
Şekil 1.3. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	10
Şekil 1.4. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimine ait akım şeması.....	14
Şekil 1.5. Gümüş nanopartikül uygulama alanları.....	21
Şekil 1.6. Gümüş nanopartikül sentez yöntemleri.....	23
Şekil 1.7. 4-Nitrofenolün katalitik indirgenmesi.....	31
Şekil 2.1. Sentezlenen aktif karbon destekli gümüş nanopartiküllere ait fotoğraflar.....	35
Şekil 2.2. Sentezlenen aktif karbon destekli gümüş nanopartikül fotoğrafları.....	36
Şekil 2.3. 4-NP'nin sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu.....	38
Şekil 2.4. DNP'nin sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu.....	40
Şekil 2.5. TNP'nin sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu.....	42
Şekil 3.1. Aktif karbona ait XRD difraktogramı.....	44
Şekil 3.2. Aktif karbona ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	45
Şekil 3.3. Aktif karbona ait gözenek boyut dağılım grafiği.....	46
Şekil 3.4. Aktif karbona ait SEM fotoğrafı.....	46
Şekil 3.5. Aktif karbona ait TGA eğrisi.....	47
Şekil 3.6. Aktif karbona ait FTIR spektrumu.....	48

Şekil 3.7. Gümüş nitrat tuzundan gümüş nanopartikül oluşum mekanizması.....	48
Şekil 3.8. XRD difraktogramları.....	50
Şekil 3.9. N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	54
Şekil 3.10. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT metodu).....	55
Şekil 3.11. SEM fotoğrafları.....	57
Şekil 3.12. EDAX spektrumları.....	58
Şekil 3.13. AgNP2-AAC'ye ait TEM fotoğrafları.....	59
Şekil 3.14. TGA eğrileri.....	60
Şekil 3.15. FTIR spektrumları.....	61
Şekil 3.16. AgNP2-AAC'nin oluşumuna ait UV-Vis spektrumu.....	62
Şekil 3.17. XRD difraktogramları.....	63
Şekil 3.18. N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	66
Şekil 3.19. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT metodu).....	67
Şekil 3.20. SEM fotoğrafları.....	68
Şekil 3.21. EDAX spektrumları.....	69
Şekil 3.22. AgNP6-AAC'ye ait TEM fotoğrafı ve SAED deseni.....	70
Şekil 3.23. TGA eğrileri.....	71
Şekil 3.24. FTIR spektrumları.....	73
Şekil 3.25. AAC ve AgNP6-AAC oluşumuna ait UV-Vis spektrumu.....	74
Şekil 3.26. XRD difraktogramları.....	76
Şekil 3.27. N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	78
Şekil 3.28. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT metodu).....	79

Şekil 3.29. AgNiNP-AAC'ye ait SEM fotoğrafı.....	80
Şekil 3.30. SEM fotoğrafları.....	81
Şekil 3.31. EDAX spektrumları.....	82
Şekil 3.32. TGA eğrileri.....	83
Şekil 3.33. FTIR spektrumları.....	84
Şekil 3.34. Nitrofenolün aminofenole indirgenmesinin katalitik mekanizması.....	85
Şekil 3.35 4-NP'nin 4-AP'ye indirgeme aşamasında çözelti rengindeki değişiklik.....	86
Şekil 3.36. 4-Nitrofenolün 4-nitrofenolat dönüşümüne ait UV-Vis spektrumu.....	87
Şekil 3.37. 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi.....	87
Şekil 3.38. Katalizör yokluğunda 4-NP'nin UV-Vis spektrumu.....	88
Şekil 3.39. Başlangıç derişiminin 4-NP indirgenmesine etkisi.....	89
Şekil 3.40. Başlangıç derişiminin 4-NP indirgenmesine etkisi.....	90
Şekil 3.41. Başlangıç derişiminin 4-NP indirgenmesine etkisi.....	91
Şekil 3.42. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.....	92
Şekil 3.43. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.....	92
Şekil 3.44. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.....	93
Şekil 3.45. AgNP2-AAC nanopartikül miktarının 4-NP indirgenmesine etkisi.....	95
Şekil 3.46. AgNP6-AAC nanopartikül miktarının 4-NP indirgenmesine etkisi.....	96

Şekil 3.47. AgNiNP-AAC nanopartikül miktarının 4-NP indirgenmesine etkisi.....	96
Şekil 3.48. AgNP2-AAC katalizörünün 4-NP'nin katalitik indirgenmesinde tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması.....	97
Şekil 3.49. AgNP6-AAC katalizörünün 4-NP'nin katalitik indirgenmesinde tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması.....	97
Şekil 3.50. DNP'nin DAP'ye indirgenme aşamasında çözelti rengindeki değişiklik.....	99
Şekil 3.51. 2,4-Dinitrofenolün 2,4-dinitrofenolata dönüşümüne ait UV-Vis spektrumu.....	100
Şekil 3.52. DNP'nin DAP'ye indirgenmesine ait zamana bağlı UV-Vis spektrumu.....	100
Şekil 3.53. Katalizör yokluğunda DNP'nin UV-Vis spektrumu.....	101
Şekil 3.54. Başlangıç derişiminin DNP'nin indirgenmesine etkisi.....	102
Şekil 3.55. Başlangıç derişiminin DNP'nin indirgenmesine etkisi.....	103
Şekil 3.56. DNP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.....	104
Şekil 3.57. DNP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.....	104
Şekil 3.58. AgNP2-AAC nanopartikül miktarının DNP indirgenmesine etkisi.....	106
Şekil 3.59. AgNP6-AAC nanopartikül miktarının DNP indirgenmesine etkisi.....	106
Şekil 3.60. TNP'nin TAP' ye indirgenme aşamasında çözelti rengindeki değişiklik.....	108

Şekil 3.61. 2,4,6-Trinitrofenolün 2,4,6-trinitrofenolata dönüşümüne ait UV-Vis spektrumu.....	108
Şekil 3.62. TNP'nin TAP'ye indirgenmesine ait zamana bağlı UV-Vis spektrumu.....	109
Şekil 3.63. Katalizör yokluğunda TNP'nin UV-Vis spektrumu.....	110
Şekil 3.64. Başlangıç derişiminin TNP'nin indirgenmesine etkisi.....	111
Şekil 3.65. Başlangıç derişiminin TNP'nin indirgenmesine etkisi.....	111
Şekil 3.66. TNP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiğı.....	112
Şekil 3.67. TNP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiğı.....	113
Şekil 3.68. AgNP2-AAC nanopartikül miktarının TNP indirgenmesine etkisi.....	115
Şekil 3.69. AgNP6-AAC nanopartikül miktarının TNP indirgenmesine etkisi.....	115
Şekil 3.70. Katalizörlerin 4-NP indirgenmesine etkisi.....	116
Şekil 3.71. Katalitik indirgenmelere ait pseudo-birinci derece kinetik grafiğı.....	117

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Gümüş nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan bazı kimyasal yöntemler.....	25
Çizelge 1.2. Literatürdeki nitrofenollerin katalitik indirgenmesinde kullanılan bazı katalizörler ve reaksiyon özellikleri.....	32
Çizelge 2.1. Senteze ait parametreler.....	36
Çizelge 3.1. XRD difraktogramlarında gözlenen ana pikler ve $2\theta$ değerleri.....	50
Çizelge 3.2. $\text{NaBH}_4$ ile sentezlenen örneklerin kristal boyutları.....	51
Çizelge 3.3. Aktif karbon ve $\text{NaBH}_4$ ile sentezlenen nanopartiküllerin azot adsorpsiyon sonuçları.....	52
Çizelge 3.4. ICP-OES analiz sonuçları.....	56
Çizelge 3.5. TGA eğrilerinden 200-700 °C arasında belirlenen kütle kayıpları.....	59
Çizelge 3.6. XRD difraktogramlarında gözlenen ana pikler ve $2\theta$ değerleri.....	64
Çizelge 3.7. $\text{NH}_4\text{OH}$ ile sentezlenen örneklerin kristal boyutları.....	64
Çizelge 3.8. Aktif karbon ve $\text{NH}_4\text{OH}$ ile sentezlenen nanopartiküllerin azot adsorpsiyon sonuçları.....	65
Çizelge 3.9. ICP-OES analiz sonuçları.....	70
Çizelge 3.10. TGA eğrilerinden 200-700 °C arasında belirlenen kütle kayıpları.....	72
Çizelge 3.11. Aktif karbon ve sentezlenen iki ve üç metal içeren nanopartiküllerin azot adsorpsiyon sonuçları.....	77
Çizelge 3.12. ICP-OES analiz sonuçları.....	82
Çizelge 3.13. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler ( $\text{AgNP2-AAC}$ katalizörü).....	93

Çizelge 3.14. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP6-AAC katalizörü).....	94
Çizelge 3.15. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNiNP-AAC katalizörü).....	94
Çizelge 3.16. DNP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP2-AAC katalizörü).....	105
Çizelge 3.17. DNP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP6-AAC katalizörü).....	105
Çizelge 3.18. TNP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP2-AAC katalizörü).....	113
Çizelge 3.19. TNP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP6-AAC katalizörü).....	114
Çizelge 3.20. Katalizörlere ait kinetik parametreler.....	117
Çizelge 3.21. Deneysel verilerin literatür sonuçları ile karşılaştırılması.....	118

## 1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artmakta olan nüfus ve ekonomik büyümeden dolayı enerji kaynaklarına ihtiyaç artmaktadır. Petrol, kömür ve doğal gaz gibi diğer enerji kaynaklarına oranla en çok tüketilen fosil yakıttır. Fosil yakıtlar, endüstride ve taşımacılıkta enerji tüketiminin yaklaşık olarak %75'ini karşılamaktadır. Türkiye'nin petrol ihtiyacının büyük bir kısmı Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden sağlanmaktadır.

Aktif karbon (AC) pek çok endüstriyel alanda kullanılan oldukça gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip karbon malzemedir. AC'ler hindistan cevizi kabuğu, yemeklik yağ, pirinç kepeği, odun, linyit, turbo, karbon bazlı atıklar, vb, pek çok başlangıç malzemelerinden fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Son zamanlarda, gelecek vadeden ve etkili adsorbanlara dönüştürmek için aktif karbonlar, nanopartiküller ile modifiye edilmektedir. Su ve atık su arıtma alanında yaygın olarak kullanılan aktif karbon yüksek spesifik yüzey alanı, mikro gözenekleri ve mükemmel adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle gümüş nanopartiküller (AgNPs) için ideal bir destekleyici malzemedir.

Su kaynakları ve atmosferdeki organik kirleticilerin artan emisyonu, ekosistem için ciddi bir sorun haline gelmiştir. Organik kirletici grubu arasında nitrofenoller eser seviyelerde bile biyo ve ekosistemler için tehlikelidir. Nitrofenoller, patlayıcı, ilaç, böcek ilacı, pigment, boya ve kauçuk kimyasallarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitrofenol kirleticilerin uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Kararlı yapısı nedeniyle indirgeyici madde varlığında uzaklaştırılması termodinamik olarak zordur. Ancak aktifleşmiş kompleksi azaltmak ve hidrolitik dehidrojenasyon işlemini kolaylaştırmak için uygun bir katalizör olmadan kendiliğinden ilerleyemez. Son derece yüksek yüzey/hacim oranı ve küçük boyut nedeniyle, nanopartiküller en çok tercih edilen katalizörlerdir. Nanopartiküller arasında gümüş fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok kimyasal reaksiyon için önemli bir katalizördür. Gümüş nanopartiküller (AgNP), antibakteriyel özellikleri, yüksek elektrik iletkenliği ve çeşitli uygulamalarda

kullanılabilecek benzersiz optik özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan nanomalzemelerdir. Adsorban olarak aktif karbon üzerine yüklenmiş nanopartiküller, yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve kısa difüzyon yolu nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Aktif karbon üzerine yüklenen nanopartiküller, reaktif merkezde ve adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olur. Metalik veya yarı metalik merkez, çeşitli fonksiyonel ve reaktif gruplar (atomlar) birikimi için uygulanabilir.

Yüksek yüzey alanına ve kararlılığa sahip küçük boyutlu AgNP'ler yüksek yüzey enerjileri nedeniyle katalitik reaksiyonlar sırasında geri dönüşümsüz olarak topaklanma eğilimindedirler. Bu da katalitik aktivitenin hızla azalmasına neden olur. Bu çalışmada aktif karbon destekli gümüş nanopartikül sentezlenerek belirtilen bu problemlere çözüm olacağı düşünülmüştür. Aktif karbon destekli AgNP'ler kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlendi. Çalışmada elde edilen katalitik aktiviteye sahip AC destekli AgNP'ler ile sulu çözeltilerdeki organik kirletici olan nitrofenollerin giderilmesi amaçlandı.

## 1.1. Petrol

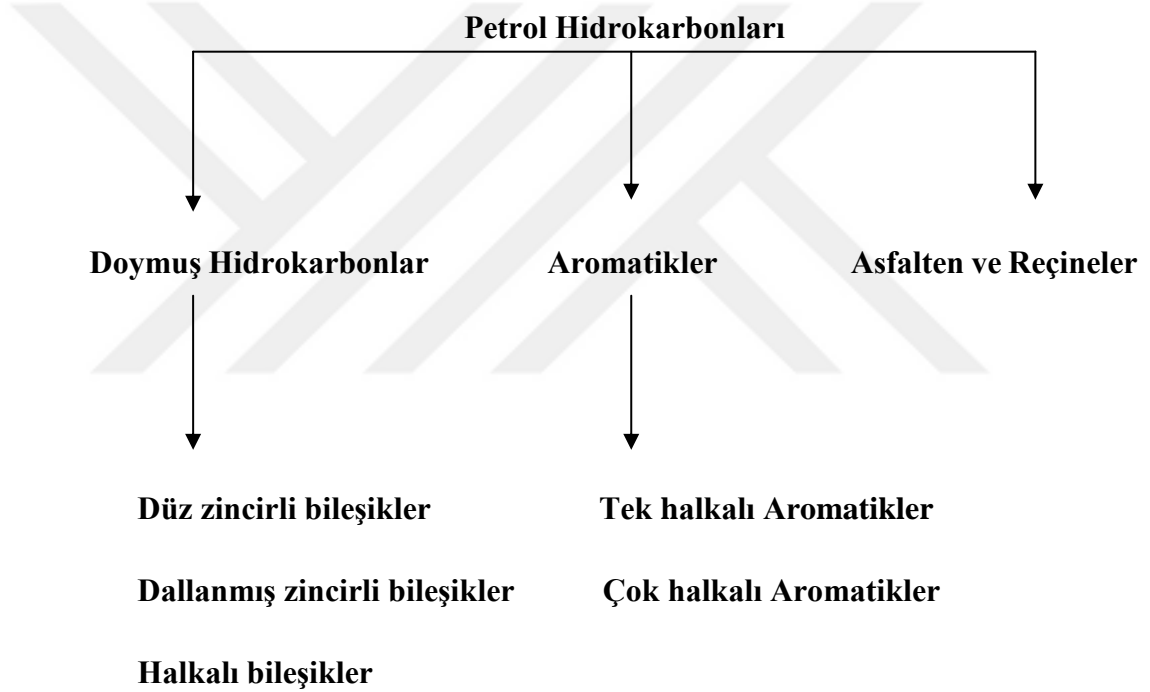
Dünya nüfusunun artması ve petrol bazlı ürünlerin yaygın kullanımı nedeniyle petrokimya endüstrilerinde önemli bir artış olmuştur [1]. Petrol kömür ve doğal gaz gibi diğer enerji kaynaklarına kıyasla en çok tüketilen fosil yakıttır [2]. Yaşamın her alanında büyük miktarlarda kullanılan petrol ve türevleri, enerji ve üretim için kullanılan ham malzemelerin temel kaynağıdır [3]. Petrol ürünlerinin yaygın olarak kullanılması, toprak ve yeraltı sularının kirlenmesinde büyük bir tehlike oluşturmaktadır [4]. Fosil yakıtların giderek azalması ve artan çevre kirliliği göz önüne alındığında, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları geliştirme zorunluluğu kaçınılmaz hale gelmiştir [5].

Petrol, olumsuz etkilere neden olan kalıcı organik kirleticiler içerir [6]. Özellikle ham petrolün endüstriyel süreç boyunca yanlış yakılmasından elde edilen pirojenik ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), toksik ve kanserojen olması nedeniyle çevre için en tehlikeli ve kalıcı organik kirleticiler olarak kabul edilmiştir. Çevredeki kalıcılıkları moleküler boyutlarıyla ilişkilidir. Örneğin, PAH'ların topraklardaki ve sedimanlardaki yarı ömürleri, fenantren (üç halka molekülü) için 16 ile 126 gün arasında değişirken, piren (beş halka) için 229 ile 1400 gün arasında değişebilir [1].

Ham petrol ürünlerinin, kazılan sahalardan rafinerilere ve fraksiyonlara ayrılmış ürünlerin de rafinerilerden dağıtım noktasına taşınması boru hatları, kamyonlar, demiryolları ve gemiler aracılığıyla yapılmaktadır. Bununla birlikte, boru hattı ham petrol ve petrol ürünlerinin en ekonomik ulaşım şekli olmaya devam etmektedir [3]. Petrol hidrokarbonları yeraltı depolama tankları ve boru hatlarının sızması, kazara dökülmeleri ve yasadışı boşaltma nedeniyle toprağa ve yeraltı suyuna salınırlar, bu durum ciddi çevre sorunları yaratır. Söz konusu sızıntıları mikroorganizmalar ile uzaklaştırmak, yüzey aktif yıkama ve kimyasal oksidasyon gibi petrol hidrokarbonla kirlenmiş toprağı iyileştirmek için çeşitli teknolojiler uygulanmaktadır. Ancak hidrokarbonların yüksek hidrofobikliği, düşük uçuculuğu, düşük çözünürlüğü ve yüksek adsorplama kapasitesi iyileştirmeyi zorlaştırır [4].

Ham petrol, hidrokarbon ve hidrokarbon olmayan bileşiklerin bir karışımıdır [1]. Aynı zamanda azot, kükürt, oksijen, demir, selenyum, vanadyum ve nikel gibi önemli elementler içerir [7]. Kükürt petrolde en çok bulunan heteroatomdur [8]. Petrol içindeki kükürt, sodyum ve vanadyum konsantrasyonları, diğer elementlerin yanı sıra hammaddenin kaynağına, işleme sırasında rafine etme yöntemlerine bağlıdır [9].

Petrol hidrokarbonları dört gruba ayrılır: alifatik, aromatik, asfalten (fenoller, yağ asitleri, ketonlar, esterler ve porfirinler) ve reçineler (piridinler, kinolinler, karbazoller, sülfoksitler ve amidler) [10] (Şekil 1.1).



**Şekil 1.1. Ham petrolü oluşturan çeşitli hidrokarbon fraksiyonları [10]**

Daha büyük zincir uzunluklarına sahip alifatik hidrokarbonların ( $C_{20}$ - $C_{40}$ ) sudaki molar çözünürlükleri azdır. Kimyasal yapısı nedeniyle kolayca uçucu hale gelmezler ve parçalanmaları zordur [10]. Aromatik hidrokarbonlar toplam petrol bileşiminin yaklaşık %30'unu (w/w) oluşturur [8]. Aromatik hidrokarbonların aksine, alifatik hidrokarbonlar, hem doymuş hem de doymamış doğrusal veya dallanmış zincir yapılar içeren, metan türevi organik bileşiklerdir.

Asfaltlenler ve reçineler daha polar bileşiklerden oluşan karmaşık yapılara sahiptir ve ham petrol bileşiminin yaklaşık %10'unu oluştururlar [10]. Doymuş hidrokarbonlar en büyük kimyasal bileşik grubudur. Lineer, dallanmış, naftenik ve parafinik hidrokarbonlar formunda bulunurlar [8].

Ham petrol, kökenlerine bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda farklı tipte aromatik bileşikler içerir. Hafif yağ destilatları, petrokimyasal ürünlerin üretimi için önemli hammaddeleri temsil eden monoaromatik bileşiklere sahiptir. Çok çekirdekli aromatik bileşikler genellikle polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) olarak tanımlanır ve genellikle ağır petrol fraksiyonlarında bulunurlar. Aromatik bileşikler, kalorifik değeri azaltabilir, rafinaj işlemleri sırasında katalizör zehirlenmesine ve dönüşüm aşamalarında kok birikmesine sebep olduğundan çevresel hasara neden olabilir. Ham petrol işlendikten sonra, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip ürün elde edilir [9]. Bu ürünler, benzin, gazyağı, dizel, yağlama yağı, parafin ve asfalt gibi organik bileşiklerdir [4]. Bileşenlerine göre petrol sınıflandırması petrol endüstrisi için büyük önem taşımaktadır. Çünkü kimyasal bileşim ve fiziksel özellikler, parçalanma derecesi, üretim ve arıtma sırasında ortaya çıkan problemler ile üretilebilecek destilatların verimi ile ilişkilidir. Petrol ve destilatların viskozite, stabilite, kaynama noktası aralığı, kırılma indisi, yoğunluk ve ortalama moleküler ağırlık dahil olmak üzere fiziksel özellikleri ve parametreleri aromatik içerikten etkilenir [8].

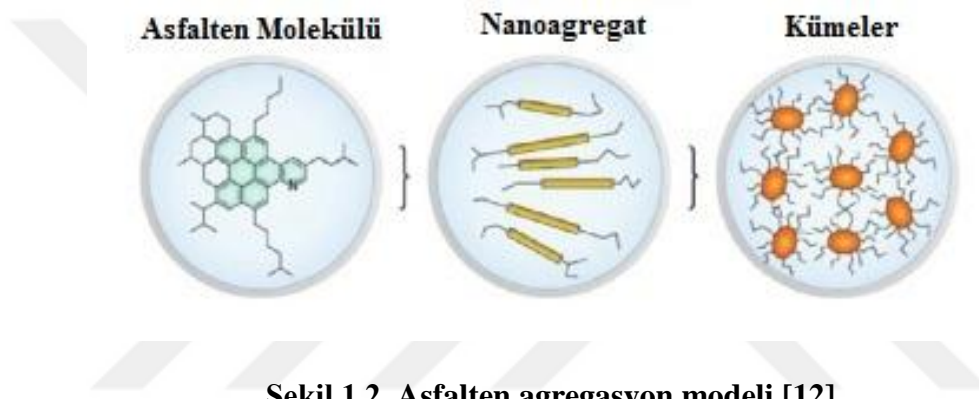
## **1.2. Asfaltlen**

Asfaltlenler ham petrolün en ağır ve en polar bileşenleridir. Asfaltlenler çekirdekte aromatik hidrokarbonları, oksijen, hidrojen, azot ve kükürt gibi heteroatomları ve fonksiyonel grupları içeren karmaşık moleküler yapılardır [11]. Düşük karbon sayısına sahip n-alkanlarda çözünmeyen (n-hekzan, n-heptan veya n-pentan), ancak hafif aromatik hidrokarbonlarda (toluen ve benzen) çözünen fraksiyonlardır. Ayrıca piridin, karbon disülfür, karbon tetraklorür gibi yüksek yüzey gerilimine sahip diğer çözücüler içinde de çözünebilirler. Asfaltlenlerin molekül ağırlığı, kaynağına ve cinsine bağlı olarak 500 g/mol ile 5.000 g/mol arasında değişmektedir. Asfaltlenlerin yoğunluğu yaklaşık 1200 kg/m<sup>3</sup>'tür ve belirli bir erime noktaları yoktur [12]. Asfaltlenlerin molekül ağırlığı ve yapısı, ham petrolün reolojik özelliklerini önemli ölçüde etkiler, asfaltlen içeriği arttığında ham petrolün viskozitesi artar [11].

Asfaltener, çeşitli karbon esaslı kaynaklardan, çözücü-çözündürme, filtrasyon ve adsorpsiyon ile elde edilebilir. Kompleks aromatik moleküler karışım olan asfaltener, ham petrol, petrol kalıntıları ve kömür işleme proseslerinde yaygın olarak bulunur [12]. Üretim sırasında, asfaltener boru hatları içinde çökerek tıkanmaya neden olabilir. Asfaltener ham petrolde termodinamik olarak kararlıdır. Ancak bileşim, sıcaklık ve basınç özelliklerinden herhangi birindeki değişikliklerden dolayı kararlılık bozulur ve asfaltener çökebilir. Asfaltener kaya yüzeylerine yapışır ve yüzey ıslanabilirliğini değiştirerek gözenekli ortamda petrol akışının engellenmesine neden olur. Akış yollarının yüzeylerinde asfaltener birikimi, kuyuya yakın bölgede oluşum hasarına ve akış hatlarında akış kısıtlamasına neden olarak kuyu üretiminin kısmen veya tamamen kaybına yol açar [13]. Rafineride katalizörleri zehirleyerek kok oluşumunda artışa neden olurlar. Petrol dökülmesi durumunda asfaltenerin ortamdaki uzaklaştırılması en zor olan kısımdır. Bu sorunlar nedeniyle, asfalteneri petrolün geri kalanından ayırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Genellikle kullanılan yöntem, asfalteneri adsorbe edebilen ve diğer petrol bileşenlerini çözelti halinde bırakabilen adsorbanların kullanılmasıdır. En çok kullanılan adsorbanlar, kil mineralleri, metal oksitler, silika, alümina ve aktif karbondur [14].

Asfaltener çökmesi, petrol endüstrisinde kritik akış güvencesi ile ilgili sorunlardan biri olarak kabul edilmektedir [11]. Asfaltenerin yüksek yüzey aktivitesi, farklı yüzeylerde adsorpsiyon ile bunların ortadan kaldırılmasını kolaylaştırır [15]. Petrol sahalarında asfaltener çökmesini kontrol etmek için çeşitli teknikler vardır. Rezervuarlardaki ham petrolün sıcaklığını, basıncını ve akış hızını düzenlemek, asfaltener çökmesini önlemek için en pratik yöntemlerden biridir. Asfaltener çökmesini önlemek için başka bir yaklaşım kimyasal işlemdir; bu yöntemde inhibitörler, organik çözücüler ve dağıtıcılar, asfaltener çökmesini önlemek için rezervuarlara enjekte edilir [11]. Asfaltener inhibitörleri olarak adlandırılan farklı yapıya ve fonksiyonel gruplara sahip kimyasal maddeler, asfaltener yüzeyinde adsorbe olur ve sonuç olarak asfaltener agregasyonunu geciktirir, böylece asfaltener çözeltilinde tutulmuş olur [16]. Asfaltenerin uzaklaştırılması petrolün kalitesini artırır ve işlemeyi kolaylaştırır [15].

Çok çeşitli moleküllerden oluşan bir çözünürlük sınıfı olarak tanımlandıkları için karakterize edilmesi zordur. Asfaltın çözünürlüğünü tanımlamak için, çoğu durumda asfaltın tek tip malzeme olarak kabul görse de, çoğu yaklaşım Satchard-Hildebrand çözünürlük teorisini benimsemiştir. Asfaltın yapısı Van der Waals, coulomb, hidrojen bağı ve  $\pi$ -  $\pi$  istifleme etkileşimleri ile oluşur [17]. Asfaltın, “misel” olarak da adlandırılan nanoagregatlara  $\pi$ -  $\pi$  istiflemesi yolu ile oluşur. Bu agregatlar daha sonra kümelenebilir, ancak belirli koşullar altında kümeler dengesizleşir ve çöker. Nanoagregatların boyutları yaklaşık 2-3 nm iken, kümeler mikron veya daha büyüktür [18] (Şekil 1.2).



Son zamanlarda, asfaltın benzersiz seçiciliği ve termal kararlılıkları nedeniyle ayırma tekniklerinde adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Adsorban olarak uygulanması, yan ürünün değerlendirilmesini ve maliyetlerin düşmesini sağlar [17].

### 1.3. Aktif Karbon

Aktif kömür olarak da bilinen aktif karbon, gözenekli yapıya sahip amorf karbonlu bileşiklerdir [19]. Grafit yapısı karbona büyük yüzey alanı sağlar, bu da karbonun çok çeşitli bileşiklerini sıvı veya gaz halinde adsorbe etmesini sağlar [20]. Amfoterik karakterde malzemelerdir; dolayısıyla, çözeltinin pH'ına bağlı olarak, yüzeyleri pozitif veya negatif yüklü olabilir [21]. Tipik bir aktif karbon C, H, N, S ve O element bileşiminden oluşur. Aktif karbonun oksijen içeriği ham madde ve aktivasyon işleminin koşullarına bağlıdır [22].

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanları ve yüksek mikro gözenek hacimlerinden dolayı çok kullanılan kimyasal adsorbanlardır [23]. Aktif karbonların termal ve kimyasal olarak kararlı olmalarından dolayı dayanıklılığı fazladır [10]. Yüksek sıcaklıklarda bile bozunmadıklarından dolayı aktif karbonlar yüksek sıcaklıklarda inert atmosferde uygulanabilir [23]. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, aktif karbon yüksek iletkenlik, iyi kullanılabilirlik, yüksek spesifik yüzey alanı, düşük maliyet, yüksek elektrokimyasal kararlılık ve korozyon direncine sahip malzemelerdir [24].

Aktif karbonlar çok sayıda uygulamada adsorban olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Bu adsorbanlar, tıbbi kullanım, su arıtma, evsel ve endüstriyel atık su arıtımı, tuzdan arındırma, gaz depolama, saflaştırma ve ayırma, kirletici ve koku giderimi, katalizör desteği ve tıbbi uygulamalarda kullanılır [25]. Son zamanlarda, mikrobiyal yakıt hücrelerinde etkin ve ucuz bir katot katalizörü olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, süper kapasitörlerin elektrotları olarak iyi elektrokimyasal performans sergilerler [26]. Atık sulardan boyaların ve ağır metallerin giderilmesi için aktif karbonlar, ekonomik ve etkili bir adsorban olarak kabul edilir [27]. Aktif karbon üzerindeki karboksil, hidroksil ve amin gibi fonksiyonel gruplar, ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkilidir [25]. En çok çalışılan ağır metal iyonları; civa Hg (II), krom Cr (III) ve Cr (IV), kadmiyum Cd (II), arsenik As (V) ve kurşun Pb (II), organik bileşik olarak benzen, fenol, toluen, formaldehit ve metil tert-bütül eter, aseton, etanol, pentan, tetrahidrofur, ksilen, klorlu hidrokarbonlar ve aromatiklerdir [28].

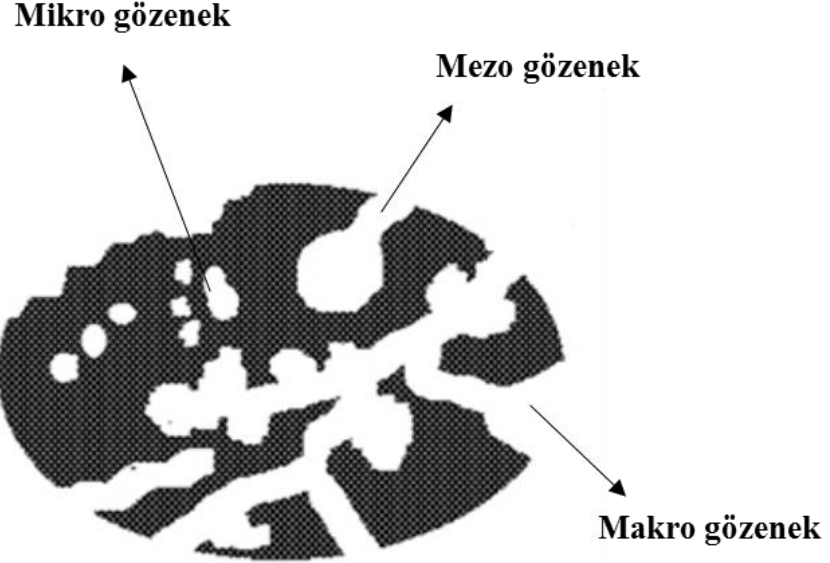
Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi öncelikle hazırlama yöntemlerine ve başlangıç malzemelerinin yapısal özelliklerine bağlıdır. Aktif karbonların sentezi için kullanılan ham madde, yüksek karbon içeriğine sahip organik bir malzeme olmalıdır [29]. Aktif karbon üretimindeki zorluk, düşük sıcaklıkta düşük maliyetli malzemelerden belirli bir gözenek boyutu dağılımına sahip karbonlar üretmektir [30]. Düşük maliyetli aktif karbonların üretilmesi için hammaddenin kolay temin edilebilir ve ucuz olması, çevre için tehlikeli olmaması gerekir [28]. Bununla birlikte, yüksek maliyeti çoğu durumda uygulanmasını engeller. Yüksek spesifik yüzey alanına ve gözenek hacimlerine sahip aktif karbon üretimi için en yaygın kullanılan öncüler, kömür, odun, hayvan kemikleri vb. karbon kaynaklı malzemelerdir [30].

Düşük maliyetli ve yenilenebilir bitkisel atıklar ayrıca aktif karbon sentezi için önemli bir hammadde kaynağı olarak kabul edilmektedir. Literatürde badem kabukları, Hindistan cevizi, fındık kabukları, şeftali, erik ve üzüm çekirdeği gibi tarımsal atıklardan, okaliptüs raft lignin, yumuşak ağaç kabuğu atıkları ve palmye yağı kabuklarından aktif karbonların hazırlanması ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [31].

Ticari aktif karbonlar, kok, zift, kömür bazlı yenilenemeyen ve nispeten maliyetleri yüksek olan ham maddelerden üretildikleri için pahalıdır. Bu malzemelerin kullanımındaki en büyük dezavantaj, hammaddenin azalması ve ticari olarak aktif karbonlara yoğun şekilde talep olması nedeniyle maliyetinin yüksek olmasıdır [25]. Genel olarak, karbon malzemelerin modifikasyonu ve fonksiyonlaştırılması için asitler, bazlar, çözücüler, benzeri sentetik kimyasallar ve gazlar kullanılır. Adsorpsiyon etkinliğini arttırmak amacıyla karbon malzemelerin modifikasyonunda doğal malzeme veya ekstraktların kullanılması, ekonomik ve yeşil bir yaklaşım geliştirmek için iyi bir seçenek olabilir [32].

Aktif karbonda üç tür gözenek bulunmaktadır [25,33] (Şekil 1.3).

- Mikro gözenek (< 2 nm)
- Mezo gözenek (2-50 nm)
- Makro gözenek (> 50 nm)



**Şekil 1.3. Aktif karbonun gözenek yapısı [33]**

Mikro gözenek, ultra-mikro gözenek ( $<0,7$  nm) ve süper mikro gözenek (0,7-2,0 nm) olmak üzere iki gruba ayrılır [25]. Yapısal heterojenlikleri, farklı boyut ve şekillerde (mikro gözeneklerin, mezo gözeneklerin ve makro gözeneklerin) olmasının bir sonucudur [30]. Aktif karbon türlerinin uygulama alanları farklıdır. Mikro gözenekli karbonlar gaz fazı uygulamasında, sıvı kirleticilerin molekül boyutunun daha büyük olması nedeniyle mezo gözenekli karbonlar sıvı-adsorpsiyonda kullanılır [25]. Mikro gözenekli aktif karbonun gaz fazı adsorpsiyonuna uygunluğu, bu gaz kirleticilerinin 0,4 ile 0,9 nm arasında değişen daha düşük molekül boyutundan kaynaklanmaktadır [25]. Gaz fazı uygulamaları için aktif karbon tüketimi, sıvı fazı uygulamalarından daha azdır. Bunun sebebi harcanan karbonun yeniden kullanılması ve sıvı fazı uygulamalarında kullanılan AC'lerden daha pahalı olmasıdır. Aktif karbonlar granül, toz ve pelet olmak üzere farklı formlarda sentezlenebilir. Granülle oluşturulmuş aktif karbonun tanecik boyutu 0,2-5 mm arasındadır ve büyük ölçekte kullanılır. Toz form, ortalama 0,15 mm-0,25 mm çaplı ve partikül boyutu 0,18 mm'den küçük olan toz haline getirilmiş aktif karbondur, filtrasyon deneyinde sıklıkla kullanılır. Peletler, erimiş bağlayıcı ve toz kombinasyonundan oluşan silindirik formdaki aktif karbonlardır. Bu nedenle, uygun boyutlandırma için aktif karbonun nihai uygulaması dikkate alınır [19]. Yüzey alanları  $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ 'den yüksek olan AC'ler literatürde süper aktif karbonlar (SAC'ler) olarak bildirilmiştir [34].

### 1.3.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon, yüksek karbon içeriğine sahip katı malzemelerin, genellikle inert atmosferde piroliz yoluyla organik malzemeden oluşturulduğu bir işlemdir. Karbonizasyon tüm piroliz reaksiyonlarda olduğu gibi, dehidrojenasyon, yoğunlaşma, hidrojen transferi ve izomerizasyon gibi birçok reaksiyonun eşzamanlı olarak gerçekleştiği karmaşık bir süreçtir.

Karbonizasyon organik malzemelerin termal bozunması ile karbonlu bir atığın (kok) üretim prosesidir. Bu proseste karbon içeren odun, şeker ve bitkisel malzemeler kullanılmaktadır [35]. Kömürün karbonizasyonu basit bir işlem olmasına rağmen, kömürün sadece küçük bir kısmı gaza dönüştürülür. Su, metanol ve karbondioksit gibi küçük moleküller organik sistemden ayrıldığında, oluşan serbest radikaller, kısa atom mesafelerinde atomların hareketi ile daha yüksek karbon içeriğine sahip kararlı faz oluşturmak için uzaklaşır. Bu işlem sonunda nanometre boyutlarında boşluklar ortaya çıkar, yani gözenekler oluşur. Piroliz sıcaklığı arttıkça, gözenek boyutu artar [36]. Ayrıca piroliz sıcaklığı, karbonizasyon derecesini ve kalıntı içeriğini kontrol eder. Örneğin sıcaklık 1200 K'da malzemenin karbon içeriği ağırlıkça %90 iken, 1600K'da ağırlıkça %99'dan fazla karbon bulunur.

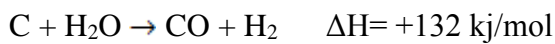
Karbonizasyon süreci dört ana aşamadan oluşur; 1) İlk aşama, 200 °C'den düşük sıcaklıkta, yapıdaki nemlerin uzaklaştırıldığı bir dehidrasyon işlemine karşılık gelir, 2) İkinci aşama, 170-270 °C sıcaklık aralığında, hafif katran ve organik asit oluşumuyla biyokütlenin ayrışmaya başladığı zamandır, 3) 270-350 °C'deki üçüncü aşama, biyokütlenin parçalandığı ve biyo-kütlenin oluşumunda önemli miktarda sıvı ve gazın açığa çıktığı aşamadır. 4) Son aşamada sıcaklık 350 °C'in üzerindedir ve kalan uçucular uzaklaşarak karbon içeriği artar [25].

### 1.3.2. Aktivasyon

Ağır metaller, boyalar, yzeye aktif maddeler, hidrojen ve karbondioksit gazları gibi adsorbatların hacimleri göz önüne alındığında, aktif karbonların gözenek boyutları önemlidir. Bu nedenle, adsorbanların gözenek boyutlarının adsorbat boyutlarına ayarlanması, adsorpsiyon verimi için ekstra avantaj sağlar. Uygun gözenek yapısı ve yzeye alanı aktivasyon süreci ile ayarlanır [37]. Aktivasyon işleminden önce malzemenin bir ön işlem sürecine tabi tutulması gerekmektedir. Literatürde, ön işlemlerin çeşitli aşamaları kapsadığı belirtilmiştir: (i) yıkama, (ii) fırında kurutma, (iii) ezme, (iv) öğütme ve (v) tercih edilen boyut fraksiyonuna eleme. Su ile yıkama kül bileşenini oluşturan organik bileşen, kum, toz ve kirleri uzaklaştırdığı için önemlidir [25]. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki çeşit aktivasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır [37]. Her iki aktivasyon yönteminde farklı özelliklerde aktif karbonlar elde edilir. Örneğin, Wang ve ark. mısır sapından fiziksel yöntemle elde edilen aktif karbonların mikro gözenekli ve kimyasal olarak elde edilen aktif karbonun mezo gözenekli yapıya sahip olduğunu bildirmiştir [38].

#### 1.3.2.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon piroliz ve aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. Piroliz sırasında, başlangıç malzemeleri, gözenekli yapılara sahip karbonlar üretmek için genellikle inert atmosfer altında yaklaşık 400-800 °C sıcaklıkta karbonize edilir. Bu malzemeler daha sonra yaklaşık 800-1100 °C sıcaklıkta karbondioksit, buhar veya sadece hava gibi oksitleyici gazlarla aktive edilerek gözenek yapısının gelişmesi sağlanır [39]. Sentezlenen aktif karbon, karbon içeriği bakımından zengindir. Fiziksel aktivasyon sırasında, CO<sub>2</sub> karbon matrisi ile reaksiyona girer ve denkleme gösterildiği gibi karbonmonoksit oluşturur. Bu nedenle, karbon matrisi içinde gözenekler oluşur [40].

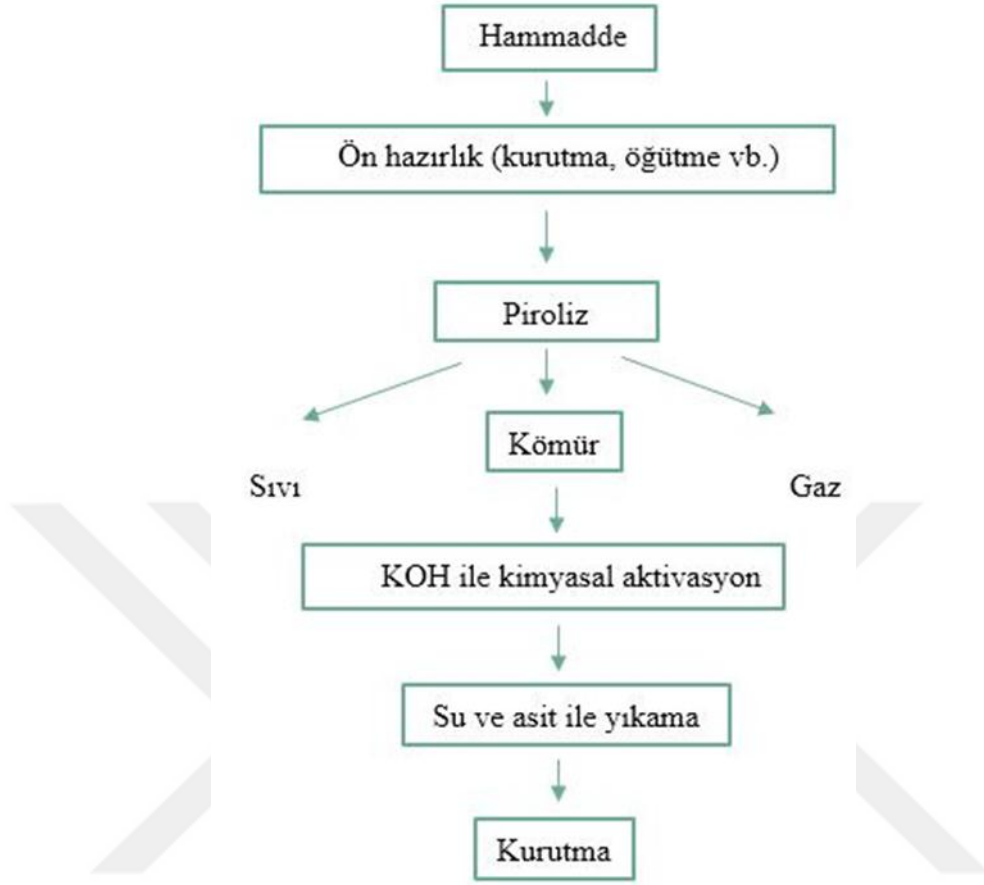


Araştırmacılar buhar aktivasyonu yerine CO<sub>2</sub> aktivasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. CO<sub>2</sub> temiz olması nedeniyle aktifleştirici ajan olarak tercih edilmektedir. Ayrıca, 800 °C sıcaklıkta düşük reaksiyon hızına sahip olduğu için, gazı laboratuvar skalasında kullanmak basittir. Fiziksel aktivasyon diğer aktivasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında ortamda ikincil atık problemine neden olan kimyasalların olmaması nedeniyle ucuzdur ve yeşil kimya açısından öneme sahiptir. Ancak iki basamaklı işlem nedeniyle uzun aktivasyon süresi, düşük karbon verimi ve yüksek güç tüketimi yöntemin dezavantajıdır [41].

### 1.3.2.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, inert atmosferde 400-600 °C sıcaklıkta ısıl işlemden önce emdirme aşamasını içeren tek aşamalı bir yöntemdir (AC19). Kimyasal aktivasyonda yaygın olarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, kuvvetli asitler (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), alkali (KOH, NaOH) veya tuzlar (ZnCl<sub>2</sub>) gibi çeşitli kimyasal ajanlar kullanılır [42]. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretiminde, emdirme oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresi aktif karbonların gözenek boyutlarını ve yüzey alanlarını etkileyen çeşitli parametrelerdir [43].

Aktif karbonun kimyasal aktivasyonla sentezi iki yöntem ile gerçekleştirilebilir [38]. İlk yöntem katı kimyasallar arasındaki fiziksel karıştırma, ikinci yöntem ise aktifleştirici kimyasal çözeltilisine karbon öncülünün eklendiği ıslak emdirmedir. Fiziksel karıştırmada, aktivasyon ajanı doğrudan ham öncüler veya kömür ile karıştırılır, daha sonra ısıl işlem (karbonizasyon/aktivasyon) gerçekleştirilir. Islak emdirme işleminde, su ve aktivasyon ajanına karbon öncülü eklenir. Karışım daha sonra kimyasal ajan tamamen çözüne kadar sürekli karıştırılır ve karışım, ısıl işlemden önce kurutulur [44] (şekil 1.4). Kimyasal aktivasyonun dezavantajı aktivasyon ajanını karbon yapısından çıkarmak için titiz bir yıkama işleminin yapılmasının gerekliliğidir. Aktivasyon ajanını karbon yapılardan tamamen ortadan kaldırmak için çok fazla yıkama işlemine ihtiyaç duyulduğundan yıkama aşamasının uzun sürdüğu bilinmektedir [25].



Şekil 1.4. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimine ait akım şeması [44]

Kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyon ile karşılaştırıldığında daha düşük aktivasyon sıcaklığı, daha kısa işlem süresi ve daha yüksek karbon verimi elde edildiğinden daha ekonomiktir [45]. Fiziksel aktivasyonda, özellikle taşıyıcı gazla birlikte su buharı kullanıldığından ve aktivasyon işlemi sırasında yüksek sıcaklık gerektiğinden teknolojik olarak zorluklar içermektedir [42].

Farklı kimyasal türler öncülerle farklı reaksiyonlar gösterir ve böylece adsorpsiyon davranışını etkiler. Arami-Niya ve ark., palmiye yağı kabuğunun  $H_3PO_4$  aktivasyonunun, benzer bir çalışma koşulunda  $ZnCl_2$  aktivasyonuna kıyasla daha yüksek BET yüzey alanı ve gözenek hacmi ürettiğini göstermiştir. Birçok araştırmacı, KOH kimyasal aktivasyonu ile, kok kömürü ve kömür gibi karbonlu malzemelerden üretilen aktif karbonun  $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 'nin üzerinde yüksek bir BET yüzey alanına sahip olduğunu bildirmiştir [46]. KOH aktivasyonu, mikro gözenekliliğinin artırılması gibi üstün avantajlara sahip olmanın yanı sıra, ortaya çıkan mezo gözenek karbonların mezo tel yapı düzeninde kalması gibi avantajlara sahip olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu aktivasyon iyi tanımlanmış metot olmasına rağmen aktive edici ajanın karbon ile reaksiyonu, mezo yapının bozulmasına, mezo gözenek hacminde bir azalmaya ve aktivasyon sırasında düşük azot emilimine yol açabilir. İyi yapılandırılmış gözeneklilik ile mezo yapısının bozulmasını önlemek için aktivasyon sıcaklığı ve KOH/karbon kütle oranının belirlenmesi önemlidir [47]. Fakat KOH ajanı,  $H_3PO_4$  ve  $ZnCl_2$  gibi diğer aktive edici ajanlara kıyasla daha düşük karbon verimi sağlamaktadır [48].

## **1.4. Nanomalzemeler**

Nanoteknoloji, çeşitli sentez yöntemlerinin kullanılarak 1-100 nm arasında değişen nano boyutlu partiküllerin hazırlanmasını içeren bilimdir [49]. Malzemelerin makro durumdan nano duruma fiziksel ya da kimyasal olarak parçalanmasını, atomik ve moleküler durumdan nano duruma malzemelerin dönüşmesini içerir [50]. Nanoyapılara örnek olarak karbon nanotüpler, nanoteller, fullerenler ve nanopartiküller verilebilir [51]. Nanopartiküller, 100 nm'den küçük parçacık boyutuna sahip malzemelerdir [52]. Teller, çubuklar, küpler, polihedronlar ve dallı nano yapılar gibi çeşitli şekillere, morfolojilere ve katalitik aktivitelere sahip nanopartiküller de (NP'ler) rapor edilmiştir [53]. Nanomalzemeler yüksek yüzey alanları, partikül boyutu, optik ve termal özellikleri, katalitik davranışları ve elektriksel iletkenlikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir [54]. Sensör teknolojileri, enerji, katalizör, biyoteknoloji, tıp, elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, kozmetik, optik cihazlar, bilgisayarlar, atık ve su arıtma gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [55-56].

### **1.4.1. Metal ve Manyetik Nanopartiküller**

Günümüzde araştırmacılar, kataliz için yararlı ve üstün özellikleri nedeniyle metal nanopartikül, nanoyapılar ve nanomalzeme sentezi ile ilgilenmektedir [57]. Düşük yoğunlukları, büyük spesifik yüzey alanları, çok sayıda katalitik aktif bölgeye sahip olmaları ve düşük maliyetli olmaları metal bazlı NP'leri güncel bir araştırma alanı haline getirmiştir [53]. Özellikle, geçiş metal nanopartiküller, büyüklüklerin neden olduğu kuantum etkileri (büyük yüzey/hacim oranı) nedeniyle, benzersiz fizikokimyasal özellikler gösterdikleri ve makroskopik metallere önemli ölçüde farklı oldukları için üretilir ve yaygın olarak kullanılır [58]. Birçok fiziksel özellik nanopartiküllerin büyüklüğü ile ilgilidir, örneğin yüzey plazmonu absorpsiyon dalga boyu ve kuvveti, erime noktası, çözünürlük ve nanopartiküllerin katalitik aktivitesi. Partikül boyutu, nanopartiküllerin en temel özelliklerinden biridir ve gelişmiş malzemelerin performansını yansıtır [59]. Metalik nanopartiküller eşsiz, termal, optik, manyetik, fizikokimyasal ve antimikrobiyal aktivite sergiler. Bu metal nanopartiküllere gümüş, altın, platin, demir, çinko ve kobalt nanopartiküller örnek olarak verilebilir [60].

Günümüzde metal nanopartiküllerin üretimi için en yaygın kullanılan yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemlerdir [61]. “Yukarıdan aşağıya” yaklaşımda büyük yapıların boyutu daha küçük nanometre boyutuna küçültülürken, “aşağıdan yukarıya” yaklaşımda, metalik nanopartiküllerin moleküler yapısı, atomların veya moleküllerin birleşmesi ya da kendi kendine bir araya gelmesiyle üretilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşım fiziksel yöntemleri kapsarken, aşağıdan yukarıya yaklaşım metalik nanopartikül sentezi için kimyasal ve biyolojik yöntemleri kapsamaktadır [62]. Her iki yöntem arasındaki temel fark nanopartikülün başlangıç malzemesidir. Kütle malzeme yukarıdan aşağıya yöntemlerde başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik işlemlerle partikül boyutu nanopartiküllere küçültülür. Aşağıdan yukarı yöntemlerde atomlar veya moleküller başlangıç malzemesidir.

Metal nanopartikülün sentez yöntemi önemlidir. Nanopartikül sentez işlemleri sırasında metal iyonlarının indirgeyici ajan ile etkileşiminin kinetiği, metal nanopartiküller ile stabilizatör ajanın adsorpsiyon işlemi ve çeşitli deneysel tekniklerin, nanopartiküllerin morfolojisi (yapı ve boyut), stabilitesi ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli etkisi vardır [63]. Sonokimyasal indirgeme, fotokatalitik indirgeme, radyolitik indirgeme, lazer ablasyon, mikrodalga, ultra ses, metal buharlaşma-yoğunlaşma gibi fiziksel yöntemler ve metal iyon öncülerinin alkol, sitrat, poliöl,  $N_2H_4$ ,  $Na_3(C_6H_5O_7)_5$  ve borhidrür gibi malzemelerle indirgenmesini içeren kimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır [64].

Kimyasal indirgeme yönteminde iyonik tuz, farklı indirgeyici maddeler kullanılarak yüzey aktif madde varlığında uygun bir ortamda indirgenir [49]. Bazen stabilizatör ajan indirgeyici ajan ile birlikte kullanılır. Metal nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan en basit yöntem kimyasal yöntemdir, ancak toksisite, zayıf indirgeme kabiliyeti, yüksek maliyetler ve safsızlıklar gibi indirgeyici ajanlarla ilişkili çeşitli sınırlamaları bulunmaktadır [65]. Bu yüzden nanopartiküllerin yeşil sentezi, fiziksel ve kimyasal yöntemlere bir alternatiftir. Bu yöntemin basitliği, düşük maliyeti, kısa üretim süresi, büyük ölçekli üretime yatkınlığı, yüksek verimlilik ve potansiyele sahip olması, ılımlı çalışma koşulları (basınç ve sıcaklık), toksik reaktiflerin ortadan kaldırılması, yöntemi oldukça avantajlı hale getirmektedir [66].

Nanopartiküllerin biyosentezi için çevre dostu bitki özlerinin kullanımı, düşük maliyeti, farmasötik, biyomedikal ve diğer uygulamalar için kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır [67].

Metal nanopartiküller daha düşük Fermi (elektrokimyasal) potansiyeline sahiptir, bu durum indirgeme potansiyelinin azalmasına yol açar ve elektron transfer reaksiyonlarını katalizlemede elverişli hale getirir [68]. Nanometre boyutuna sahip metal partiküllerinin boyutundaki aşamalı azalmaya Fermi potansiyelinde bir artış eşlik eder [69]. Bununla birlikte yüksek biyolojik aktivitelere sahiptirler ve çok sayıda fonksiyonel ligand içerirler [70].

Metal nanopartiküller boyutlarına, yapılarına, fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerine göre geliştirilmiş ve çeşitli alanlarda kullanılmıştır [71]. Metal nanopartiküller, elektronik cihazların üretimi, ultra hızlı veri iletişimi, optik veri depolama, fotokimyasal katalizörler, sensörler ve doğrusal olmayan optik malzemelerin potansiyel uygulamaları, biyotıp, kozmetik, gıda ambalajı ve biyonanoteknoloji gibi farklı uygulama alanlarına sahiptir [58-62]. Antikanser ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı tıpta yaygın olarak kullanılır [54]. Özellikle ağır metal iyonlarının tespiti için biyo ve ekosensörlerde geniş uygulama alanına sahiptirler [56]. Gıda ambalajlamada, “aktif ambalajlama” kavramı, gıdaların raf ömrünü uzatmak için kullanılır. Aktif ambalajlama, uzun süreli koruma için hedeflenmiş mikropların büyümesini önlemek için yenilebilir filmlere metal nanopartiküllerin (Ag, Zn, Mg, vb.) dahil edilmesini içerir [72].

Nanopartiküller arasında manyetik nanopartiküller (Cu, Ni, Fe ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), manyetik alan uygulamasıyla dikkat çekmektedir. Filtrasyon veya santrifüj olmaksızın reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilir. Ayrıca, yüzey modifikasyonları ile manyetik nanopartiküllerin (MNP'ler) aktivitesi ve seçiciliği değiştirilebilir. Çekirdek-kabuk nanoyapısına sahip manyetik katalizörler, çoğu katı katalizörün yeniden kullanılmasında ve geri kazanılmasında karşılaşılan zorluğun aksine, manyetik alan etkisi altında bir sonraki reaksiyonlarda kolayca geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir [73].

Ayrıca manyetik nanopartiküller arsenik ve diğer ağır metallerin sudan uzaklaştırılması, toksik bileşiklerin degradasyonu, organik boya veya klorlu hidrokarbon bileşiklerin bozunması gibi çevresel iyileştirmelerde potansiyel uygulamalara sahiptir [74].

Ultra ince soy metal NP'ler (Au, Pt ve Pd gibi) büyük yüzey alanları ve yüzeylerindeki yüksek aktif atom fraksiyonu nedeniyle birçok reaksiyonda mükemmel katalitik aktivite sergiler [75]. Geleneksel katalitik olmayan kimyasal işlemler yüksek kimyasal ve işlemsel maliyetler gerektirebilir ve kirlilik yaratabilir. Kirleticilerin endüstriyel atık sudan uzaklaştırılması için etkili, ekonomik ve kararlı katalizörlerin geliştirilmesi zorunludur [76]. Birçok araştırmacı aktif bir katalizör geliştirmek için, yüksek sıcaklıklarda kimyasal reaksiyona ve korozyona karşı olağanüstü direnç göstermeleri sebebiyle Au, Pd, Pt ve Ag gibi değerli metalleri kullanmıştır [77]. Bununla birlikte, metalik nanopartiküllerin bazı dezavantajları vardır [74]. Nanopartiküllerin boyutunu/şeklini kontrol etmek ve monodispersiteye ulaşmak araştırmacıların sık karşılaştığı ortak zorluklardır [61]. Metal nanopartiküller sadece çözeltilerde süspansiyon olarak kararlıdır ve zamanla geri dönüşümsüz bir şekilde birikme eğilimindedir. Bu nedenle, sodyum dodesil sülfat ve şeker topu gibi kararlılaştırıcı ajanlar nanopartiküllerin topaklanmasını önlemek için kullanılmaktadır [78].

Bimetalik NP'ler (AuAgNP, AuNiNP, PdAgNP, NiPtNP ve AgNiNP vb.) iki farklı metal elementten oluşan yeni bir nanopartikül türüdür. Nano boyutlu (1-100 nm) bimetalik nanopartiküller, monometalik muadillerine kıyasla büyük ölçüde geliştirilmiş aktivite ve seçiciliğe sahip etkin katalizör olabilir [77]. Monometalik NP'lerin katalitik özelliklerini artırmak için doğrudan yaklaşım, katalizörlerin yüzeyi üzerindeki aktif alanların yoğunluğunu zenginleştirmek için ikinci bir metal kullanmaktır [79]. Metal NP'lerin fizyokimyasal özellikleri, ikinci bir metalin sokulmasıyla önemli ölçüde artar [80]. Bimetalik nanopartiküller elektron transferine ve yükün yeniden dağıtılmasına neden olur, bu da d-band merkezinde ve metal atomlarının durum yoğunluğunda bir değişikliğe neden olur [81]. Bimetalik NP'lerin monometalik NP'lerden sentez kontrolü ve karakterizasyonunda daha büyük zorluklara sahip olmasına rağmen, bimetalik NP'lerin heterojen katalizde birçok

avantajı vardır [82]. İki metalden oluşan bimetalik nanopartiküller, ligand etkisi adı verilen yeni çift fonksiyonlu veya sinerjistik etkiler nedeniyle monometalik olanlardan çok daha yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler [83]. Kararlı olmaları, sağlamlılığı ve katalitik işlem sırasında agregasyon ve deaktivasyona daha az duyarlı olmaları elverişli hale getirir [79].

Fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri, NP'lerin boyutunu, şeklini ve bileşimini ayarlayarak değiştirilebilir. Bu şekilde optimum yapı bulunduktan sonra bimetalik NP'lerin maksimum atomik kullanımı elde edilebilir [81].

Yüksek performanslı katalizörler tasarlamak ve geliştirmek için, soy metal NP'ler çeşitli gözenekli destek malzemelerine yüklenir [75]. İnorganik desteklerin/matrislerin sertlikleri nedeniyle katalitik performansı düşürdüğü ve ayrıca yüzey ile fonksiyonel grup arasındaki mesafenin daha fazla olduğu açıktır. Aksine, polimerlerden türetilen organik matrisler inert, kararlı, esnek ve tekrar kullanılabilir oldukları için ilgi görmektedir [58]. Son zamanlarda, aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafen gibi karbon malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanları, mekanik dayanıklılık ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle sıklıkla destek malzemeleri olarak kullanılmaktadır [84].

### **1.5. Gümüş Nanopartikül**

Kuantum büyüklüğündeki gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel aktiflikleri, yüksek elektrik iletkenliği ve geniş aktif yüzeylerinden dolayı kataliz, elektronik, optik, çevresel ve biyomedikal uygulamaları büyük ilgi uyandırmıştır [85-86]. Şekil 1.5'de verildiği gibi tekstil endüstrileri, kozmetik, çeşitli ev eşyalarında kaplama, tarım, gıda endüstrileri, kirlilik kontrolü, kimya, fotokatalitik, biyomedikal ve sanayi gibi çeşitli alanlarda çok sayıda uygulamalarda kullanılmaktadır [87-88]. Tıbbi alanlarda, yara dezenfeksiyonunda, tıbbi cihazların veya protezlerin antibakteriyel kaplamalarında, antikanser, antioksidan, ve antifungal uygulamalarda kullanılır [54]. Gümüş nanopartiküllerin mikrobiyal biyomolekülleri spesifik olarak oksitleyen güçlü bir oksidan olması, su arıtma sistemlerinde en iyi dezenfektanlardan biri yapar [89].

TiO<sub>2</sub>, ZnO, MgO, kitosan ve bakır gibi birçok nanometre boyutlu antibakteriyel malzeme arasında gümüş nanopartikülün en etkili antibakteriyel ajan olduğu kanıtlanmıştır [90]. Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesi, kükürt ve fosfor

elementine karşı yüksek afinitesine dayanmaktadır [91]. Bakteriye karşı dirençli olması, düşük toksisite ve ısı direnci nedeniyle antibakteriyel olarak kullanılmaktadır. Metal nanopartiküllerin antimikrobiyal etkisi, mikrobiyal membranlarla etkileşim kurmasını sağlayan ve sadece metal iyonlarının çözeltiler yoluyla salınmasından kaynaklanmayan küçük boyutları ve büyük yüzey/hacim oranları ile ilişkilendirilmiştir [92].

Gümüş nanopartiküller, bakterilerin membran geçirgenliğini artırarak bakteriyel sitoplazmaya ve denatüre bakteri proteinlerine girebilir, böylece DNA replikasyonuna müdahale ederek bakteri ölümüne yol açar [93]. AgNP'lerin neden olduğu serbest radikal üretimi nedeniyle antibakteriyel aktivite gümüş iyonlarından daha yüksektir [94].



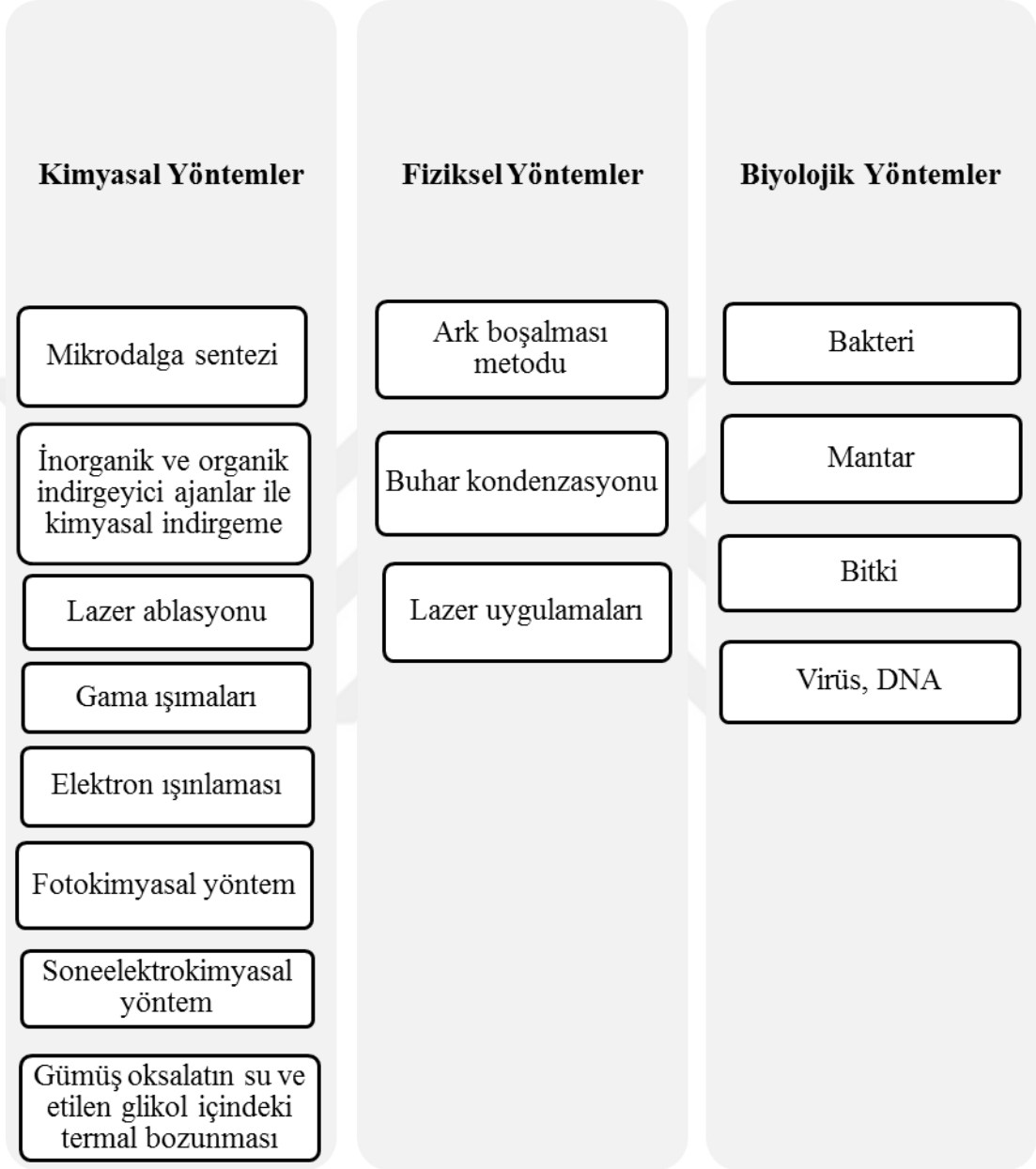
**Şekil 1.5. Gümüş nanopartikül uygulama alanları [88]**

Küçük partikül büyüklüğüne sahip Ag NP'lerin yüzey alanı daha büyüktür ve yüzeyde daha aktif atomlar bulunur, bu da katalitik özelliği artırır [95]. Gümüş nanopartiküller, çeşitli organik reaksiyonlarda katalizör olarak sıklıkla kullanılmaktadır [96]. Gümüş nanopartiküller adsorban olarak, aşağıda belirtilen birçok üstünlüğe sahiptir;

- Oldukça aktif bölgelerle ilişkili olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi
- Yüksek kimyasal aktivite ve yüzey alanı
- Kolay ve hızlı hazırlama yöntemleri
- Adsorpsiyon süresinin kısa olması [97]

Doğrusal olmayan optik, belirgin yüzey plazmon rezonans absorpsiyonu, yüzey aktif Raman saçılması (SERS) ve yüzey aktif floresans özelliklerinden dolayı gümüş nanopartiküller, optik dalga kılavuzları, optik anahtarlar ve moleküler tanımlama alanında da tercih edilmektedir [98]. Az miktarda gümüş, insan hücreleri için toksik değildir. İnsan vücudunda gümüş depolanmasını önlemek için, içme suyunda gümüşün maksimum kirletici seviyeleri (MCL) (100 ppb) ve çeşitli gümüş formlarına maruz kalma sınırı  $0,01 \text{ mg/m}^3$  olarak belirlenmiştir [99].

AgNP'ler yüksek yüzey alanına sahiptir, bu nedenle oldukça aktif türlerdir [100]. Genel olarak, gümüş nanopartiküllerin sentezi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.6). Fiziksel yöntemlerde, nanopartiküller atmosferik basınçta bir tüp fırın kullanılarak buharlaştırma kondenzasyonu ile hazırlanabilir. Fiziksel yöntemlerin avantajları, indirgeyici ajan olarak tehlikeli kimyasal içermemesi ve hızlı sentez yöntemi olmasıdır, yöntemin dezavantajları ise düşük verim, yüksek enerji tüketimi, çözücü kirletmesi ve düzgün nanopartikül dağılımı olmamasıdır [101].



Şekil 1.6. Gümüş nanopartikül sentez yöntemleri [101]

Kimyasal yöntemler, inorganik ve organik indirgeyici ajanlar ile kimyasal indirgeme, lazer ablasyonu, gama ışınlanması, elektron ışınlanması, fotokimyasal yöntem, mikrodalga işleme, gümüş oksalatın su ve etilen glikol içindeki termal bozunması ve sonoelektrokimyasal yöntemleri kapsar [100]. Bu yöntemlerle çeşitli şekillerde (küreler, çubuklar ve plakalar) ve parçacık boyutuna sahip (30-150 nm) nanoyapılar sentezlenir [102]. Gümüş nanopartiküllerin aktiviteleri büyük ölçüde boyutlarına, şekillerine ve morfolojisine bağlıdır [98]. Hazırlama yöntemi, reaktantlar (stabilizatör ve/veya sonlandırma ajanları), pH, sıcaklık, reaktantların karıştırma sırası, nükleofilik ve elektrophilik reaktiflerin varlığı ve indirgeyici ajanların ilave edilme hızı, nanomalzemelerin boyutu, morfolojisi, şekli, stabilitesi, rengi ve fizikokimyasal özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir [103]. Kimyasal indirgeme Ag NP'lerin hazırlanması için en sık uygulanan yöntemdir. Kimyasal indirgeme, gümüş nitrat dahil olmak üzere metal tuzlarının indirgenmesini içerir [102]. Hazırlık üç ana basamaktan oluşur: kimyasal reaksiyon, çekirdeklenme ve kristal büyümesi. Küçük boyutlu ve düşük dağılımlı nanopartiküller hazırlamak düzgün ve yüksek düzeyde süper doyumluk gerektirir [105]. Ag(I)'in metalik Ag(0) 'a indirgenmesinde, sitrik asit, H<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, BH<sub>3</sub>, etanol, etilen glikoller, Tollen reaktifi, askorbik asit ve alifatik aminler gibi çeşitli indirgeyici reaktifler kullanılır [94]. Çizelge 1.1'de literatürde gümüş nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan bazı kimyasal yöntemler verilmiştir.

**Çizelge 1.1. Gümüş nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan bazı kimyasal yöntemler**

Başlangıç maddesi	Kimyasal yöntem	Stabilizatör	Referans
AgNO <sub>3</sub>	Kimyasal indirgeme (trisodyum sitrat)	Silika SBA-15	[96]
AgNO <sub>3</sub>	Termal bozunma (etilen glikol)	PAA	[104]
AgNO <sub>3</sub>	Kimyasal indirgeme (NaBH <sub>4</sub> )	Amino selüloz	[86]
AgNO <sub>3</sub>	Lazer ablasyon	-	[92]
AgNO <sub>3</sub>	Kimyasal indirgeme (nişasta)	-	[105]
AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Elektron ışınlanması	-	[98]
AgNO <sub>3</sub>	Kimyasal indirgeme (anilin)	CTAB	[103]
Ag(COOR)	Termoliz		[91]
AgNO <sub>3</sub>	Kimyasal indirgeme (sodyum sitrat)	AC	[106]

Kimyasal sentez yönteminde iki problem vardır. İlk olarak, bu nanopartiküllerin yüksek yüzey enerjisi onları son derece aktif hale getirir ve genellikle sıvı dispersiyonlarda agregasyon ve aglomerasyona uğrarlar [86]. Bu nedenle Ag NP'ler genellikle sentez işlemi sırasında yüzey modifiye ediciler ile desteklenir. Ancak organik modifiye ediciler yüzeyin etrafını kaplayarak ve Ag NP'lerle etkileşime girerek katalitik aktivitelerinde belirgin bir azalmaya yol açabilir. Bu problemlerden kaçınmak için Ag NP'ler organik-inorganik desteklere yüklenir. Grafen oksit, aktif karbon, karbon nanofiber, N katkılı karbon, silika, metal oksit, zeolit, kil, stearik asit, oktadesil amin gibi uzun zincirli moleküller oluşan nanopartikülün yüzeyine adsorbe

olur ve agregasyonu önler [86, 94-95]. Bu yöntemin başlıca dezavantajlarından biri, beklenmedik iyonların varlığıdır. Üründeki toksik iyonlar çoğunlukla nitrat ve tiyosülfat gibi gümüş öncüle ait iyonlardır [100].

Kimyasal sentezin avantajları, üretim kolaylığı, düşük maliyet, yüksek verim ve metal nanopartiküllerin şeklinin ve boyutunun kontrol edilebilmesidir [101-103]. Çevre dostu çözücüler ve yenilenebilir, toksik olmayan başlangıç reaktifleri kullanarak yeni “yeşil kimya” sentetik işlemlerinin geliştirilmesi önemlidir [86]. Yeşil indirgeyici ajanlar terpenoidler, ketonlar, fenolik bileşikler, karboksilik asitler, aldehitler, alkaloidler, aminler, ko-enzimler ve nişasta gibi çeşitli ajanlardır [87]. Kimyasal yöntemlerde yüksek oranda seyreltilmiş ortam ve ekzotermik reaksiyon oluşması nedeniyle, büyük ölçekli üretimde güçlük çekilmektedir. Gümüş nanopartikül sentezi için en basit yöntemlerden biri, çözücüsüz ortamda gümüş alkilkarboksilatların kontrollü termolizidir. Kontrollü termolizin, çok düşük maliyetle endüstriyel büyük ölçekli sentezlere uygulanabilmesi yöntemin üstünlüğüdür [59].

Genellikle elde edilen nanopartiküller, yüzeylerindeki negatif yüklü adsorplanmış iyonlar nedeniyle negatif yüklüdür. Bununla birlikte, bu tür nanopartiküller, elektrostatik itmeden kaynaklanan, partikül yüzeyinde anyon adsorpsiyonu için uygun olmayan koşullar nedeniyle yüzey zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi bazı anyon tespiti için uygun değildir. Bu partiküller ile anyonların saptanabilmesi için uygulanan bir yaklaşım, anyon yükünün, gümüş yüzeyine uygulanmadan önce pozitif yüklü moleküller ile karıştırarak nötralize edilmesidir. Başka bir yaklaşım ise, substratın yüzeyini  $-N^+(CH_3)_3$  ve  $-NH_3^+/-NH_2$  gruplarıyla modifiye etmektir [107].

Nanosilika destek malzemeleri düşük üretim maliyeti, yüksek kararlılık ve geniş yüzey alanı gibi üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca birçok araştırmacı tarafından silika ile desteklenmiş gümüş nanopartiküllerin mükemmel antifungal ve antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu kanıtlamıştır [108]. Qian ve arkadaşları polivinil pirolidon (PVP) ve polivinil alkol (PVA) stabilizatörlerinin gümüş nanopartiküllerin büyüklüğü ve şekli üzerindeki etkisini araştırmışlardır. PVP kullanılarak elde edilen nanopartikül boyutunun daha küçük olduğunu kanıtlamışlardır [109].

Literatürdeki çalışmalarda AgNP'lerin topaklanmadan dolayı katalitik etkinliğin azalmaması için azot katkılı karbon üzerine desteklenmiştir [110]. AgNP'ler mükemmel elektron verici özelliklerinden dolayı karbon nanodotlar (C-dots) üzerine desteklenmiştir [111]. Bir başka çalışmada karbon ve azot kaynağı olarak oksalik asit ve melamin öncülleri kullanılarak Ag nanopartiküller desteklenmiştir [112]. Doğal ve sentetik zeolitler AgNP'ler için destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Zeolitlerin kanallarının küçülmüş boyutu nanopartiküllerin büyümesini sınırlar ve nanometrik boyutlarda kararlı kılar [113].

Son zamanlarda biyo-bazlı polimerlerin destek malzemesi olarak kullanıldığı bildirilmiştir. Ahmad ve arkadaşları tarafından selüloz asetat kolaylıkla işlenebilir ve kararlı olmasından dolayı, Ag nanopartiküller için destek malzemesi olarak kullanılmıştır [114]. Düşük maliyetli biyo-atık malzemeler ideal destek malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin şeftali çekirdeği kabukları gibi meyve çekirdeği kabukları en yaygın kullanılan tarımsal atıklardır. Şeftali çekirdeği kabukları gibi meyve çekirdeği kabukları, büyük miktarlarda elde edilen ve ham madde eksikliğinin üstesinden gelmeye yardımcı olabilecek bol miktarda tarımsal kalıntıdır [115].

Destekli Ag katalizörlerin desteksiz Ag katalizörlere göre katalitik aktiviteleri daha yüksektir. Bunun nedeni destek malzemesinin metal partikülleri dağıtması ve Ag ile destek arasındaki etkileşimlerin indüklenmesidir. Zhang ve arkadaşlarına göre Ag katalizörler için destekler iki ana kategoriye ayrılır: 1) inert destekler ( $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 2) aktif destekler ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{MnO}_x$  vb). Önceki çalışmalar silika üzerine dağılan Ag'nin karbon nanotüpler veya indirgenbilir oksitler üzerinde desteklenen Ag'den daha aktif ve kararlı olduğunu göstermiştir.  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  büyük yüzey alanları ve mezo gözenekli yapıları nedeniyle destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Oksit destekler katalizör ile yük transfer reaksiyonlarına katılır ve aktivitelerini daha da artırır. Alümina yüzeylerine yüklenen Ag nanopartiküller katalitik indirgenme koşullarında yüksek kararlılık ve dayanıklılık gösterir [116].

Aktif karbon, düşük maliyetli, asit ve baz ortamlarında stabil olması, belirli katalitik uygulamalar için gözenekliliği, spesifik yüzey alanı ve yüzey kimyasının ayarlanabilir olmasından dolayı oksit ve diğer desteklere göre tercih edilmektedir. Aktif karbon yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar hidrofobikliğı azaltır ve katalizör sentezi sırasında destek erişilebilirliğini artırır. Yüzey gruplarının konsantrasyonu ve yapısı, oksitleyici ajanlar ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{O}_3$ ) ile muamele edilerek ayarlanabilir [117]. Aktif karbonlar mikroorganizmaların büyümesi için uygun ortam sağladığından, bakterisidal özelliklerin gerekli olduğu uygulamalarda bir sorun haline gelebilir. Bu durumda, antimikrobiyal özelliklere sahip aktif karbonlar üretmek için mikrobisidal ajan olarak yaygın olarak kullanılan gümüş nanopartiküller ile modifiye edilebilir [106]. Cárdenas-Lizana ve arkadaşları çöktürme ile hazırlanan AC destekli gümüş nanopartiküller sentezlemiştir. Padmaja ve arkadaşları gümüş nanopartikül için destek malzemesi olarak palmye kabuğundan aktif karbon sentezlemişler ve katalitik indirgeme potansiyelini araştırmışlardır. Bambu bazlı aktif karbon üzerine desteklenmiş gümüş nanopartikül sentez çalışmaları literatürde bildirilmiştir [118].

## 1.6. Nitrofenoller

Nitrobenzen ve nitrofenoller gibi nitroaromatik toksik kirleticiler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Zehirli ve tehlikeli kimyasalları içeren endüstriyel atık sular, karmaşık kirleticilerin parçalanması ve giderilmesindeki zorluklar nedeniyle insan sağlığını ciddi şekilde etkiler [119]. Nitrofenollerin giderilmesi önemli bir organik dönüşüm reaksiyonudur. Nitrofenoller endüstriyel ve tarımsal atıklar yoluyla su kaynaklarında biriken başlıca su kirleticileridir. Nitrofenoller oldukça toksik ve kanserojendir, bu yüzden ABD çevre koruma ajansı tarafından öncelikli kirleticiler olarak bildirilmiştir [120]. Nitrofenol grupları içerisinde yer alan 4-nitrofenol (4-NP), 2,4-dinitrofenol (DNP) ve 2,4,6-trinitrofenol (TNP) (pikrik asit), plastikleştirici ve tarımsal kimyasalların imalatında, havai fişek imalatında, ilaç, patlayıcı ve boya üretiminde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca, 4-NP deri endüstrisinde mantar ilacı ve kimyasal laboratuvarlarda asidik pH göstergesi olarak da kullanılır. 4-NP'ler, ticari alanda metil paration ve paraokson gibi hidroksil türevleri olarak da yaygın bir şekilde kullanılır [121]. 2-Nitrofenol, kimyasal ara ürünler, fungusitler, farmasötikler, kauçuk kimyasalları ve ahşap üretiminde yaygın olarak kullanılan bir başka

nitroaromatik organik bileşiktir [119]. Nitrofenollere eser miktarda maruz kalınması halinde bile, kan bozukluklarına, göz ve cilt tahrişine, böbrek ve karaciğer hasarına, merkezi sinir sistemleri tahribatlarına, zehirlenmelere, bulantı, siyanoz (dudaklarda, kulaklarda ve tırnaklarda mavi renk), boğulma ve baş ağrısı gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olur [121].

4-NP'nin suda yüksek çözünürlüğünden dolayı ABD çevre koruma ajansı, içme suyunda maksimum 60 ppb (0,43  $\mu$ M) bulunması gerektiğini bildirmiştir. Su kaynağının kalitesini periyodik aralıklarla incelemek, 4-NP tüketimini ve olumsuz etkilerini önlemek için büyük bir zorunluluktur. Bu nedenle, 4-NP'nin tespiti ve ölçümü için hassas, uygun maliyetli, hızlı ve güvenilir analitik cihazlara ihtiyaç vardır. 4-NP'nin saptanması için, gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, floresans tespiti, UV-Vis spektrofotometrisi gibi çok sayıda teknik kullanılmaktadır [122]. 4-Nitrofenol toprakta 1-10 gün ve su ortamında 1-8 gün arasında yarılanma ömrü ile hızla biyolojik olarak parçalanır [123].

Nitrofenoller biyolojik ve kimyasal olarak kararlı bileşiklerdir ve bunları doğal mikrobiyal bozunma ile gidermek zordur [124]. Bu kirleticilerin endüstriyel atık sudan uzaklaştırılması için çevre dostu tekniklerin geliştirilmesi gerekmektedir. Nitrofenolün uzaklaştırılması için, birçok oksidasyon ve indirgeme işlemleri vardır. Bunlar katalitik su hava oksidasyonu (CWAO), foto-katalitik bozunma, elektrokimyasal yöntemler, hidrojenasyon, fenton reaksiyonu, elektrokimya, elektrokataliz, fotokataliz, ultraviyole ışınlama, sonoliz, mikrodalga, elektron ışını ışınlanması reaksiyonlarıdır [124-125]. İndirgeme reaksiyonları, nitrofenollerin endüstriyel sentezde önemli bir adım olan aminofenollere dönüştürülmesini sağlar. Nitrofenollerin aminofenollere indirgenmesi için, elektrolitik indirgeme, metal/asit indirgeme, homojen ve heterojen katalitik transfer hidrojenasyon (CTH), foto indirgeme, hidrazin ve hidrat indirgeyici ajanların kullanımı gibi birçok yöntem mevcuttur [124]. Ayrıca, fenolik atık suların giderilmesi için bariyer dielektrik deşarjı (DBD) ve darbeli flama deşarjı gibi elektrik deşarj plazmaları (EDP'ler) araştırılmıştır. EDP'ler, OH<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi aktif türlerin verimli üretimi nedeniyle, kalıcı organik kirleticilerin parçalanması için umut verici ileri oksidasyon işlemlerinden (AOP) biri olarak kabul edilir [126].

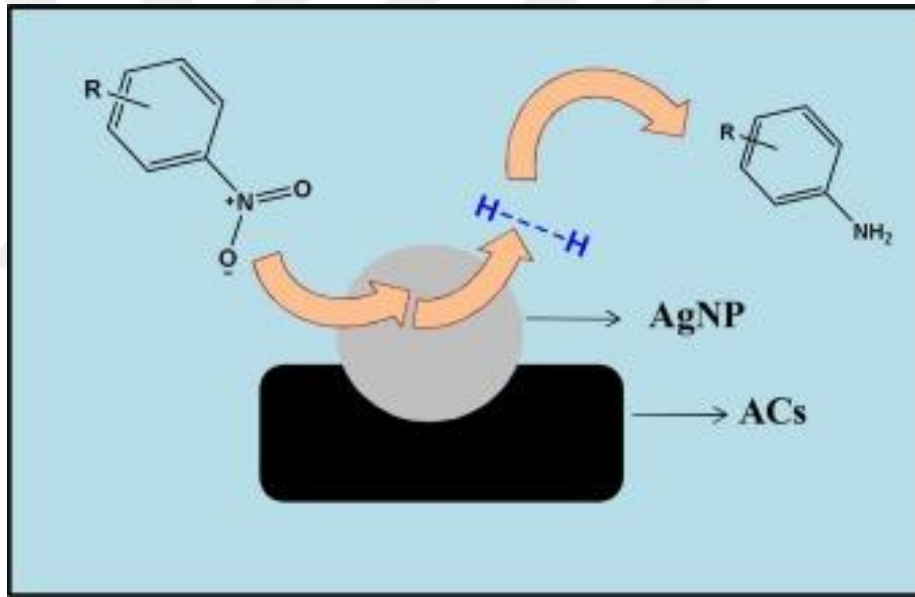
Nitro grubunun güçlü elektron afinitesi nedeniyle, nitrofenollerin oksitlenmesi zordur. Bununla birlikte, oksidatif NP'ler anaerobik indirgeyici koşullar altında aminofenollere (AP'ler) dönüştürülebilir. NP'lerin anaerobik indirgeyici ile dönüşüm süreci, NP'lerin anaerobik mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyonundan dolayı genellikle çok yavaştır. Gerekli indirgeyici koşulları oluşturmak için elektron vericisine (organik substrat) ihtiyaç duyulur [127].

Yüksek aktivite, yüksek verim ve daha yüksek Fermi potansiyeli, indirgeme potansiyeli değerlerinin düşmesine neden olan önemli özelliklerdir [128]. NaBH<sub>4</sub>'ün indirgeyici ajan olarak kullanımı, ılımlı ve çevre dostu davranışı nedeniyle avantajlıdır. Şekil 1.7.'de verildiği gibi indirgeyici ajan olarak NaBH<sub>4</sub> kullanıldığında indirgeme reaksiyonu, H<sub>2</sub> üreterek hidroliz yoluyla ilerler [129]. NaBH<sub>4</sub> kullanılan indirgeme reaksiyonlarının, uygun katalizörler varlığında hızlandığı bilinmektedir [124]. 4-NP'nin katalizörler varlığında 4-aminofenole (4-AP) dönüşmesi, düşük maliyeti, basit yaklaşımı, yan ürün olarak oldukça faydalı 4-AP oluşumu nedeniyle önemli bir yöntem olarak kabul edilmektedir [130]. Nitro grubunu indirgemek için NaBH<sub>4</sub> tek başına kullanıldığında, reaksiyon inerttir [131]. Son yıllarda, mükemmel katalitik aktiviteye sahip metal nanopartiküller, küçük boyutları nedeniyle indirgeme reaksiyonlarında kullanılmaktadır [132]. Au, Ag, Cu ve Pd metal nanopartiküller, nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesi için yaygın şekilde kullanılan katalizörlerdir [133]. Çizelge 1.2'de literatürde nitrofenollerin katalitik indirgenmesinde kullanılan bazı katalizörler listelenmiştir. Kullanılan katalizörler ile nitrofenoller kısa sürede indirgenmiştir. Katalizörlerin destek malzemesi üzerine sabitlenmesi tekrar kullanılabilirliği ve katalitik aktiviteyi artırmıştır.

Bir çalışmada kitosan bazlı polimerle destekli gümüş nanopartikül sentezlenip 4-nitrofenolü indirgeme etkinliği incelenmiştir. Sentezlenen katalizör varlığında 4-NP'nin indirgenmesi 5 dk'da tamamlanmıştır. Katalizörün 5 döngüden sonra bile tekrar kullanılabilir olduğu belirlenmiş, üstün katalitik aktivite ve yüksek kararlılık göstermiştir [134]. Ying Ma ve arkadaşları sulu nitrofenolün katalitik indirgenmesi için destekli Ag-Pt nanopartikülleri sentezlemiştir. Sentezlenen nanopartikül 4-NP'nin yaklaşık %95'ni indirgemıştır. Çalışmada nanopartikülün 4-NP'yi indirgemek için etkili bir katalizör olduğu gösterilmiştir [135].

Literatürdeki başka bir çalışmada aktif karbon destekli gümüş nanopartikül sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartikülün 4-NP, DNP ve TNP'nin indirgenmesindeki etkinlikleri incelendi. Çalışmada %97'lik katalitik indirgenme etkinliğine ulaşılmıştır. Katalizör 10.döngü sonunda bile nitrofenolleri indirgemmiştir. Bu da katalizörün yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir [117].

Bimetalik katalizörlerin uygulanması, literatürde hala sınırlıdır [136]. Nanopartiküllerin elektron transferi için katalitik etkinliği, büyüklüğüne bağlı redoks özellikleri ile açıklanır. Bununla birlikte, nanopartiküller için gerekli olan potansiyel, verici (daha negatif,  $BH_4^-$ ) ve alıcıların (daha pozitif, aromatik nitro bileşikleri) kritik potansiyel değerleri arasında olmalıdır [131].



Şekil 1.7. 4-Nitrofenolün katalitik indirgenmesi [117]

**Çizelge 1.2. Literatürde nitrofenollerin katalitik indirgenmesinde kullanılan bazı katalizörler ve reaksiyon özellikleri**

Nitrofenol	Katalizör	Nitrofenol giderimi (%)	Reaksiyon süresi (dakika)	Döngü sayısı	Referans
4-NP	Ag@MWCNTs-polimer	94	5	5	[134]
4-NP	Ag/HMMO	96	6	7	[137]
4-NP	Hg/PdNPs	100	1,5	5	[138]
4-NP	Co-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	97	7	5	[139]
4-NP	Cu@Ni-NWs/G	95	15	6	[140]
4-NP	PdPtNPs	97	7	6	[141]
4-NP	Ag@Pt/sepiolit	95	15	5	[135]
4-NP	AuNPs	97	9	6	[53]
4-NP	Au/TiO <sub>2</sub>	95	22	5	[142]

TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gibi katalizörler, EDP'ler (electric discharge plasma) tarafından sulu kirleticilerin bozunması enerji verimliliğini arttırmak için kullanılmıştır [133]. Özellikle, yaygın ve nispeten ucuz soy metal olarak, Ag nanopartiküller 4-NP'nin 4-AP'ye katalitik indirgenmesinde kullanılmaktadır [95]. Ayrıca, manyetik nanopartiküller yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları ve manyetik olarak geri kazanılabilirliğinden dolayı katalitik reaksiyonlarda oldukça verimlidir. Örnek olarak Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve AgPd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozit nanopartiküller verilebilir [68]. 4-NP'nin katalitik indirgenmesinden elde edilen 4-AP ürünü daha az toksiktir ve nitrofenollere göre su kaynaklarından ve tarımsal atık sulardan daha kolay uzaklaştırılır [120]. Ayrıca aminofenoller, analjezik, parasetamol ve antipiretik ilaçların üretiminde ara madde olarak kullanılan önemli endüstriyel bileşiklerdir. Ayrıca aminofenoller, boyalarda ve yakıtlarda korozyon önleyici, yağlayıcı madde, fotografik geliştirici ve boyama maddeleri olarak kullanılır [120-136].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

n-Heptan ( $\geq$  %99 HPLC saflıkta) Sigma Aldrich, potasyum hidroksit (KOH) ( $\geq$  %85) Merck, mangan(II) asetilasetonato ( $Mn(acac)_2$ ) Sigma Aldrich, oleilamin (OAm) Sigma Aldrich, gümüş nitrat ( $AgNO_3$ ) ( $\geq$  %99.5) Sigma Aldrich, sodyumborhidrür ( $NaBH_4$ ) ( $\geq$  %98) Merck, amonyum hidroksit ( $NH_4OH$ ) (30-33%  $NH_3$ ) Sigma Aldrich, nikel(II) asetilasetonato ( $Ni(acac)_2$ ) Sigma Aldrich, demir(III) asetilasetonato ( $Fe(acac)_3$ ) Sigma Aldrich, aseton (HPLC saflıkta) Sigma Aldrich, hidroklorik asit (HCl) (%36.38) Sigma Aldrich, 1-oktadesen ( $\geq$ %90) Sigma Aldrich, hekzan ( $\geq$ %95) Sigma Aldrich, 4-nitrofenol (4-NP) Merck, 2,4-dinitrofenol (DNP) ( $\geq$ %98) Sigma Aldrich, 2,4,6-trinitrofenol (TNP) Merck firmasından temin edildi. Türkiye Batı Raman sahası ham petrolü kullanıldı. Deneyde kullanılan deiyonize su, Nüve Marka ND 4 Model distile su cihazı ile hazırlanmıştır.

### 2.2. Analiz Yöntemleri

Hazırlanan örneklerin Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi (FTIR) analizleri Bruker marka Vertex 70V model cihazda  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  spektrum aralığında gerçekleştirildi. XRD difraktogramları Rigaku Ultima-IV X-ışını difraktometresi ile elde edildi. Sentezlenen aktif karbon ve aktif karbon destekli nanopartiküllerin BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanları ve çok noktalı mikro gözenek boyut analizi Quantachrome Corporation, Autosorb-6 cihazı ile belirlendi. Örneklerin yüzey morfolojileri 5 nm kalınlığında altın-paladyum ile kaplanarak, 1,2 nm çözünürlüklü QUANTA 400F model alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelendi. Etil alkol içinde süspansiyona alınan toz örnekler 60 dakika süreyle ultrasonik temizleyicide karıştırılarak ızgara üzerine 1 damla damlatılarak 1 gece süreyle kurumaya bırakıldı. Karışım ölçüm yapılacak plakalara konularak geçirimli elektron mikroskobuna (TEM) yerleştirildi. TEM analizleri lantan hekzaborür ( $LaB_6$ ) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI TEM Tecnai G2 Spirit Biotwin yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu

(RTEM) ile yapıldı. Sentezlenen örneklerin TGA analizi, Perkin Elmer Pyris-1 model termogravimetrik analiz cihazı ile N<sub>2</sub> gazı altında 10 °C/dk ısıtma hızında ve 25-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Nanopartikül içindeki metal miktarları Perkin Elmer DRC2 induktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresiyle (ICP-OES) belirlendi. Katalitik uygulamalar SHIMADZU UV-1800 marka UV/Vis spektrofotometre cihazı ile takip edildi.

## **2.3. Sentezler**

### **2.3.1. Türk Petrollerinden Asfalten Eldesi**

Asfalten ham petrolden standart yöntemlere göre ekstrakte edildi. Ham petrol 100 °C'ye kadar ısıtıldı. Sıvılaştıran petrol 1/40 (g/ml) oranında n-heptan ile karıştırılarak ultrasonik homojenizatörde 2 saat homojenize edildikten sonra çalkalayıcı inkübatörde 24 saat boyunca 300 rpm hızında 23-24 °C'de çalkalandı. Çöken siyah kısım süzüldü ve bir miktar n-heptan eklenerek yarım saat santrifüjlenip 1 gün boyunca karanlıkta bekletildi. Ayrılan asfalten süzülerek 3-4 kere 1/4 oranında n-heptan ile yıkandı ve vakum etüvde 25 °C'de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu [143]. Petrolün asfalten içeriği %21,72±0,89 olarak belirlendi.

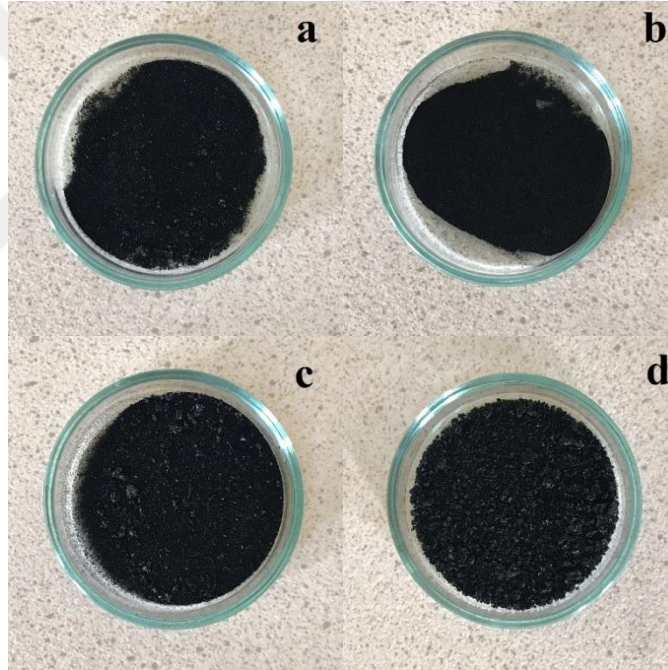
### **2.3.2. Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi**

Tek işlem basamağı kullanılarak aktif karbon sentezi gerçekleştirildi. 4 gram KOH bir beherde 10 ml deiyonize suda çözüldü ve 1 gram asfalten eklenerek 2 saat boyunca 60 °C'de manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında vakum etüvde 110 °C'de 24 saat boyunca nemi uzaklaştırıldı. Nemi uzaklaştırılmış örnek kroze alınıp, fırın içerisinde 10 °C/dakikalık ısıtma hızında, 84 ml/dk akış hızındaki N<sub>2</sub> ortamında kademeli olarak sıcaklık 450 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi. Daha sonra fırın sıcaklığı aktivasyonun yapılacağı 850 °C'ye çıkarıldı, örnek 2 saat bekletildi. Örnek ilk olarak deiyonize su, daha sonra 0,5 M HCl çözeltisi ve tekrar deiyonize su ile çözeltinin pH değeri yaklaşık 7 olana kadar yıkandı [144]. Son aşamada aktif karbon örneği vakum etüvde 105 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu. Sentezlenen aktif karbona AAC kodu verildi.

### 2.3.3. Aktif Karbon Destekli Ag Nanopartikül Sentezi

Aktif karbon destekli gümüş nanopartikül farklı iki yöntem kullanılarak sentezlendi.

**Birinci yöntem:** 0,5 g aktif karbon 20 ml 0,1 N AgNO<sub>3</sub> sulu çözeltisine ilave edilerek inkübatörde 400 rpm hızında 23-24 °C’de 30 dakika boyunca çalkalandı. % 0,1 (w/w AgNO<sub>3</sub>) oranında NaBH<sub>4</sub> karışıma ilave edildi. Karışım 4 saat boyunca karanlıkta bekletildikten sonra süzülerek deiyonize su ile AgNO<sub>3</sub>’ın fazlası uzaklaşana kadar yıkandı. Son aşamada örnek vakum etüvde 25 °C’de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu [117]. Hazırlanan toz formunda olan nanopartiküllerin fotoğrafları Şekil 2.1’de verildi. Başlangıç maddesi olarak kullanılan AgNO<sub>3</sub>’ın ve indirgeyici ajan olarak kullanılan NaBH<sub>4</sub> miktarının değişimi ile aktif karbon üzerine yüklenen nanopartikül miktarları değiştirildi. Sentez parametreleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

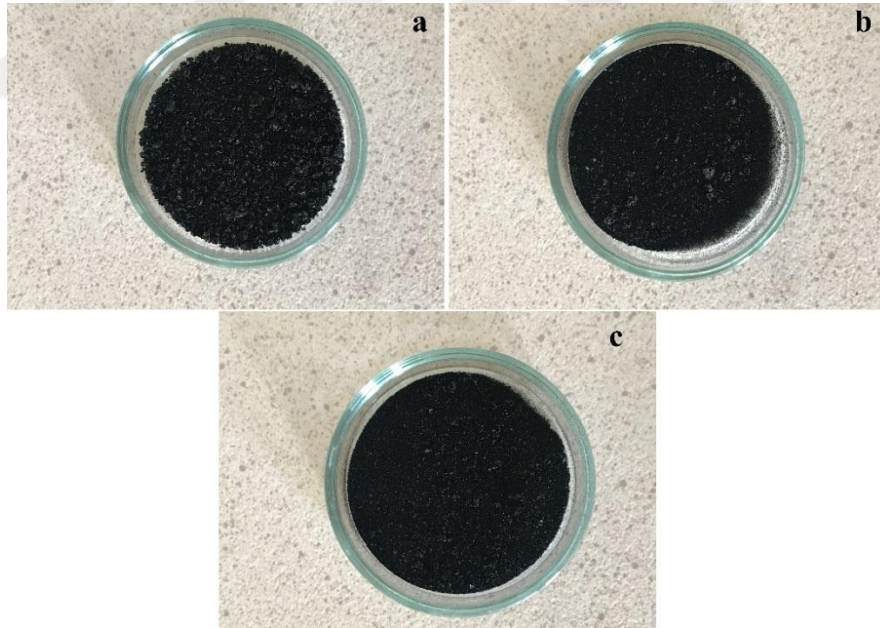


Şekil 2.1. Sentezlenen aktif karbon destekli gümüş nanopartiküllere ait fotoğraflar a) AgNP1-AAC, b) AgNP2-AAC, c) AgNP3-AAC, d) AgNP4-AA

**Çizelge 2.1. Senteze ait parametreler**

Örnek	V <sub>AgNO<sub>3</sub></sub> (ml)	m <sub>AgNO<sub>3</sub></sub> (g)	m <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (g) x 10 <sup>-4</sup>
AgNP1-AAC	20	0,34	3,4
AgNP2-AAC	40	0,68	6,8
AgNP3-AAC	80	1,36	13,6
AgNP4-AAC	40	0,68	680

**İkinci Yöntem:** Aktif karbon destekli gümüş nanopartikül sentezi için farklı derişimlerde AgNO<sub>3</sub> çözeltileri (0.01 M, 0.05 M ve 0.1 M) hazırlandı. 0.5 g aktif karbon amber erlene konuldu. Üzerine sırası ile 10 ml AgNO<sub>3</sub> ve 1 ml NH<sub>4</sub>OH çözeltisi ilave edilerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı (Tollens reaksiyonu). Bütün örnekler süzülüp deiyonize su ile yıkandı ve vakum etüvde 25 °C’de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu [145]. 0,01, 0,05 ve 0,1 M’lık AgNO<sub>3</sub> çözeltileri ile hazırlanan nanopartiküllere sırasıyla AgNP5-AAC, AgNP6-AAC ve AgNP7-AAC kodları verildi (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2. Sentezlenen aktif karbon destekli gümüş nanopartikül fotoğrafları**  
a) AgNP5-AAC, b) AgNP6-AAC, c) AgNP7-AAC

#### **2.3.4. Aktif Karbon Destekli Ag-Ni Nanopartikül Sentezi**

0,5 g AAC, 0,05 g (0,3 mmol) AgNO<sub>3</sub> ve 0,081 g (0,3 mmol) Ni(acac)<sub>2</sub> 20 ml oleilamin (OAm) ile karıştırıldı. Geri soğutucu ve azot atmosferi altında 20 dk içinde 80 °C'ye ısıtıldı. Sıcaklık 180 °C'ye yükseltildi ve bu sıcaklıkta 3 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 40 ml hacimce 1:1 oranında aseton-hekzan karışımı eklenerek 900 rpm hızında 15 dk santrifüjlendi, bu işlem 3 kez tekrarlandı. Oluşan ürün son olarak 25 °C'de vakum etüvde 24 saat boyunca kurutuldu. Sentezlenen nanopartiküle AgNiNP-AAC kodu verildi.

#### **2.3.5. Aktif Karbon Destekli Ag-Ni-Mn Nanopartikül Sentezi**

Sentezlenen AgNiNP-AAC 5 ml hekzan içinde süspanse edildi.

0,025 g (0,1 mmol) Mn(acac)<sub>2</sub> ve 10 ml 1-oktadesen karışımına süspanse edilmiş çözülden 3 ml damla damla ilave edildi. Karışım geri soğutucu ve azot atmosferi altında 100 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dk karıştırıldı. Ardından 200 °C'ye kadar 1 °C/dk ısıtma hızında ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletildi. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 20 ml hacimce 1:1 oranında aseton-hekzan karışımı eklenerek 900 rpm hızında 15 dk santrifüjlendi, bu işlem 3 kez tekrarlandı. Oluşan ürün son olarak 25 °C'de vakum etüvde 24 saat boyunca kurutuldu. Sentezlenen nanopartiküle AgNi/MnAgNiNP-AAC kodu verildi.

#### **2.3.6. Aktif Karbon Destekli Ag-Ni-Fe Nanopartikül Sentezi**

Sentezlenen AgNiNP-AAC 5 ml hekzan içinde süspanse edildi.

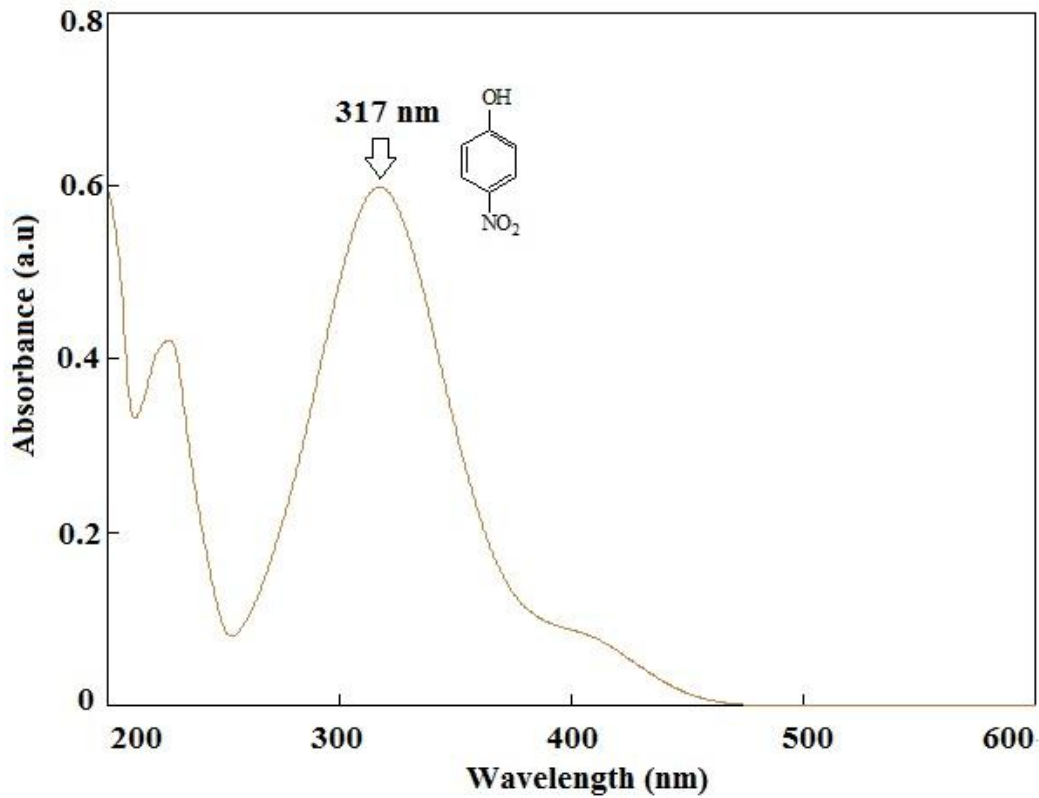
0,035 g (0,1 mmol) Fe(acac)<sub>3</sub> ve 10 ml 1-oktadesen karışımına 3 ml AgNiNP-AAC damla damla ilave edildi. Karışım geri soğutucu ve azot atmosferi altında 100 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dk karıştırıldı. Ardından 200 °C'ye kadar 1 °C/dk ısıtma hızında ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletildi. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 20 ml hacimce 1:1 oranında aseton-hekzan karışımı eklenerek 900 rpm hızında 15 dk santrifüjlendi, bu işlem 3 kez tekrarlandı. Oluşan ürün son olarak 25 °C'de vakum etüvde 24 saat boyunca kurutuldu. Sentezlenen nanopartiküle AgNi/FeAgNiNP-AAC kodu verildi.

## 2.4. Katalitik Uygulamalar

AgNP2-AAC, AgNP6-AAC, AgNiNP-AAC, AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC nanopartiküllerin 4-NP indirgenmesindeki katalitik etkinlikleri incelendi. AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC nanopartiküllerin DNP ve TNP indirgenmesindeki katalitik etkinlikleri incelendi.

### 2.4.1. 4-NP'nin Katalitik İndirgenmesi

Sentezlenen nanopartiküllerin NaBH<sub>4</sub> varlığında 4-NP'nin indirgenmesindeki katalitik etkinlikleri incelendi. 4-NP'nin başlangıç derişimi ve katalizör miktarındaki değişimin katalitik reaksiyonlara etkisi incelendi. 4-NP'nin sulu çözeltisinin 200-600 nm dalga boyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumu alındı ve maksimum absorbansı 317 nm'de gözlemlendi (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. 4-NP'nin sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu. [4-NP]= 0,1 mmol/L, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

#### 2.4.1.1. Başlangıç 4-NP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi

100 ml (0,1 mmol/L) 4-NP sulu çözeltilisine yeni hazırlanmış 10 ml (0,5 M) NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ve 40 mg katalizör eklenerek inkübatörde 400 rpm hızında reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon boyunca belirli zaman aralıklarında karışımdan 3 ml alınarak UV ölçümleri ile reaksiyon takipleri yapıldı. 4-NP sulu çözeltilisinin başlangıç derişimleri 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L olacak şekilde değiştirilerek UV analizleri tekrarlandı.

#### 2.4.1.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi

100 ml (0,1 mmol/L) 4-NP sulu çözeltilisine sırasıyla 10 ml 0,5 M NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ve 20 mg nanopartikül eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon boyunca belirli zaman aralıklarında karışımdan 3 ml alınarak UV analizleri yapıldı. Çözeltiden alınan örnekler filtreden geçirilerek analiz yapıldı. Katalizör miktarları 40, 80, 100 ve 140 mg olacak şekilde değiştirilerek UV analizleri tekrarlandı. Katalizörün % 4-NP giderim değerleri aşığıdaki formül ile hesaplandı.

$$E(\%) = \frac{(A_o - A_t)}{A_o} \times 100$$

A<sub>0</sub>: 4-Nitrofenolat iyonunun başlangıç absorbanısı

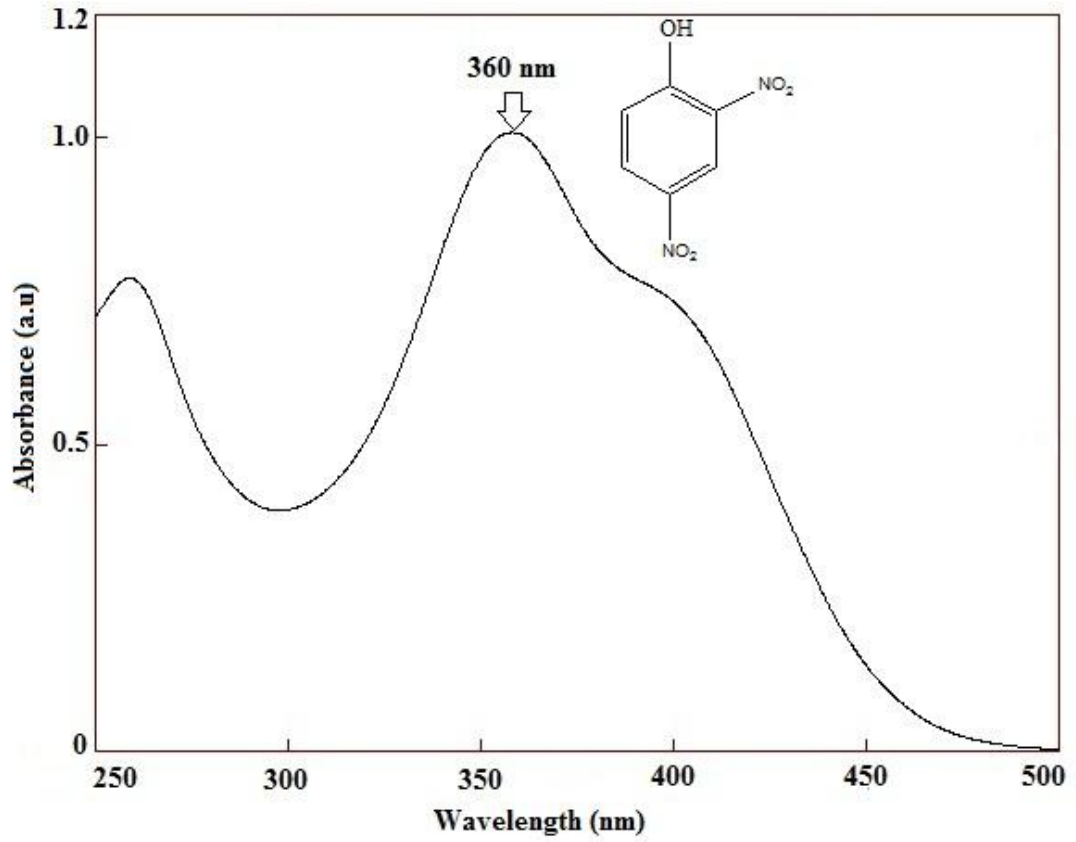
A<sub>t</sub>: 4-Nitrofenolat iyonunun t süredeki absorbanısı

#### 2.4.1.3. Katalizörün 4-NP'nin Katalitik İndirgenmesinde Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Katalizörün tekrar kullanılabilirliğini incelemek için katalitik indirgenme tamamlandıktan sonra çözelti süzülerek katalizörler ayrıldı. Saf su ile yıkanarak süzüldü ve vakum etüvde 105 °C'de kurutuldu. 100 ml 0,1 mmol/L 4-NP çözeltilisine 10 ml 0,5 M NaBH<sub>4</sub> ve 40 mg nanopartikül eklenerek gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlarda nanopartikülün tekrar kullanılabilirliği beş döngüde incelendi.

#### 2.4.2. DNP'nin Katalitik İndirgenmesi

Sentezlenen nanopartiküllerin  $\text{NaBH}_4$  varlığında DNP'nin katalitik indirgenmesindeki etkinlikleri incelendi. DNP'nin başlangıç derişimi ve katalizör miktarındaki değişimin katalitik reaksiyonlara etkisi araştırıldı. Sulu DNP çözeltilerinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu belirlemek için su referans alınarak 250-500 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları alındı ve maksimum absorbans 360 nm dalga boyunda gözlemlendi (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. DNP'nin sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu. [DNP]= 0,1 mmol/L, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

#### **2.4.2.1. Başlangıç DNP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi**

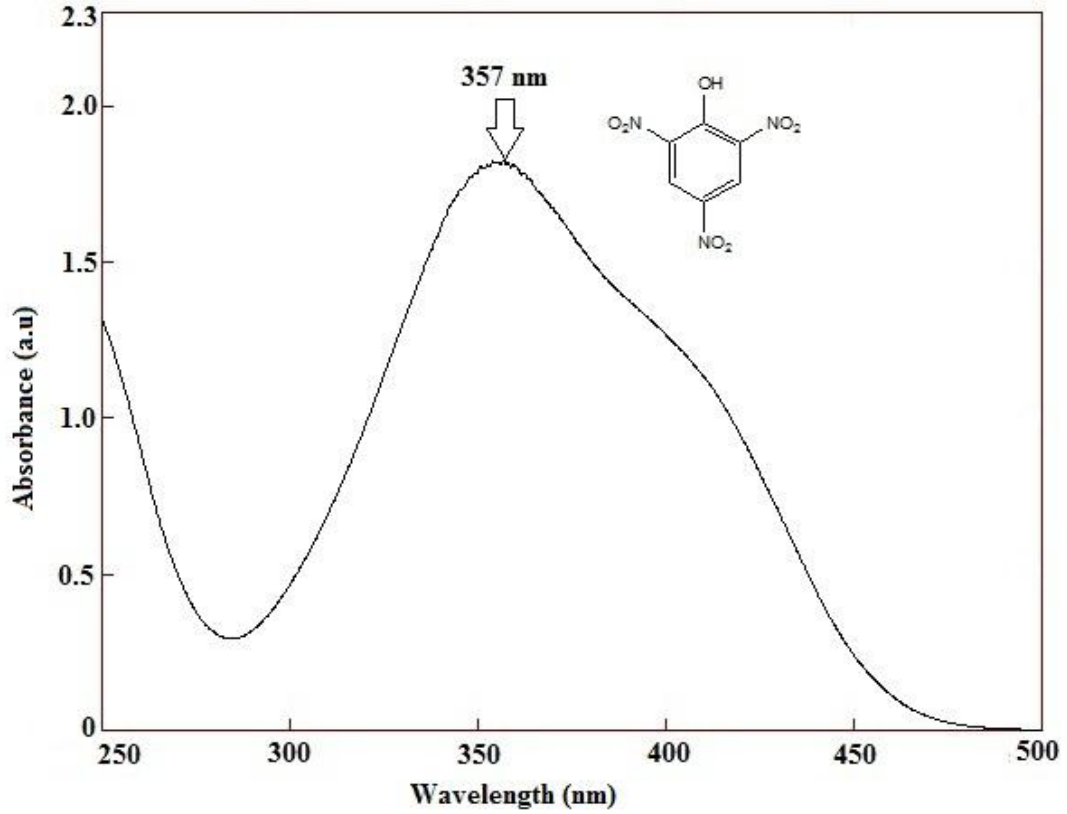
100 ml (0,1 mmol/L) DNP sulu çözeltilisine yeni hazırlanmış 10 ml (1,3 M) NaBH<sub>4</sub> çözeltilisi ve 40 mg katalizör eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon boyunca belirli zaman aralıklarında karışımdan 3 ml alınarak UV ölçümleri ile reaksiyon takipleri yapıldı. DNP sulu çözeltilisinin başlangıç derişimleri 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L olacak şekilde değiştirilerek UV analizleri tekrarlandı.

#### **2.4.2.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi**

Yeni hazırlanmış 10 ml (0,5 M) NaBH<sub>4</sub> çözeltilisi, 100 ml (0,1 mmol/L) DNP sulu çözeltilisi ve 20 mg nanopartikül eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon boyunca belirli zaman aralıklarında karışımdan 3 ml alınarak UV ölçümleri yapıldı. Katalizör miktarları 40, 80, 100 ve 140 mg olacak şekilde değiştirilerek UV analizleri tekrarlandı.

#### **2.4.3. TNP'nin Katalitik İndirgenmesi**

Sentezlenen nanopartiküllerin indirgeyici ajan NaBH<sub>4</sub> varlığında TNP'nin katalitik indirgenmesindeki etkinlikleri incelendi. TNP'nin başlangıç derişimi ve katalizör miktarındaki değişimin katalitik reaksiyonlara etkisi araştırıldı. Sulu TNP çözeltilerinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu belirlemek için su referans alınarak 250-500 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları alındı ve maksimum absorbans 357 nm dalga boyunda gözlemlendi (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. TNP'nin sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu. [TNP]= 0,1 mmol/L, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

#### 2.4.3.1. Başlangıç TNP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi

100 ml (0,1 mmol/L) TNP sulu çözeltisine yeni hazırlanmış 10 ml (1,64 M) NaBH<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek inkübatörde 400 rpm hızında karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon boyunca belirli zaman aralıklarında karışımdan 3 ml alınarak UV ölçümleri ile reaksiyon takipleri yapıldı. TNP sulu çözeltisinin başlangıç derişimleri 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L olacak şekilde değiştirilerek UV analizleri tekrarlandı.

#### 2.4.3.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi

Yeni hazırlanmış 10 ml (0,5 M) NaBH<sub>4</sub> çözeltisi, 100 ml (0,1 mmol/L) TNP sulu çözeltisi ve 20 mg nanopartikül eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon boyunca belirli zaman aralıklarında karışımdan 3 ml alınarak UV ölçümleri yapıldı. Çözeltiden alınan örnekler filtreden geçirilerek ölçümler gerçekleştirildi. Katalizör miktarları 40, 80, 100 ve 140 mg olacak şekilde değiştirilerek UV analizleri tekrarlandı.

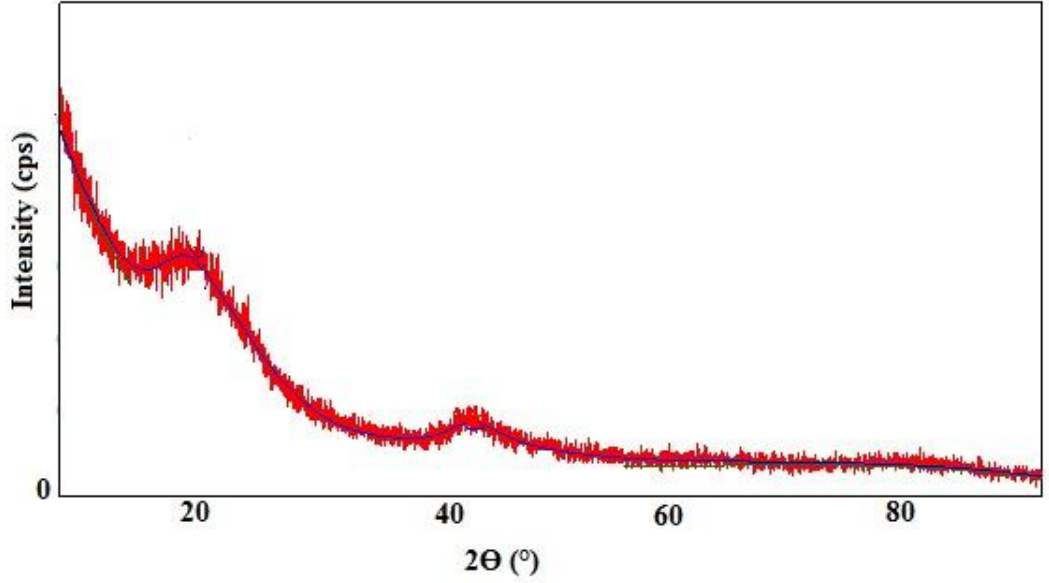
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Nitrofenoller kullanım alanlarının yaygın olmasından dolayı endüstriyel ve tarımsal atık sularda oldukça fazla bulunan tehlikeli ve toksik kirleticilerdir. Nitrofenollerin katalitik indirgenmesi için literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Ag nanopartiküller NP'lerin katalitik indirgenmesinde yaygın kullanılan katalizör olmasına rağmen, yüzey enerjileri nedeniyle katalitik reaksiyonlar sırasında geri dönüşümsüz olarak topaklanma eğilimindedir. Bu sorun katalitik aktivitede azalmaya neden olur. Ag nanopartiküllerin destek malzemesi üzerine sabitlenmesi çözeltide eşit olarak dağılmasına, topaklanmanın azalmasına ve NP'lerin adsorpsiyonu için daha aktif bölgeler oluşmasını sağlar, bu da daha iyi bir katalitik verim sağlar. Bu tez çalışmasında Ag nanopartiküller AAC üzerine desteklendi. Destekli AgNP'lerin katalizör olarak nitrofenollerin katalitik indirgenmesindeki etkinliği araştırıldı.

#### 3.1. Aktif Karbon Sentezi

Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak petrol asfaltinden inorganik aktivasyon ajanı KOH varlığında aktif karbon sentezlendi [144]. Sentezlenen aktif karbon XRD, BET, SEM, TGA ve FT-IR analizleri ile karakterize edildi.

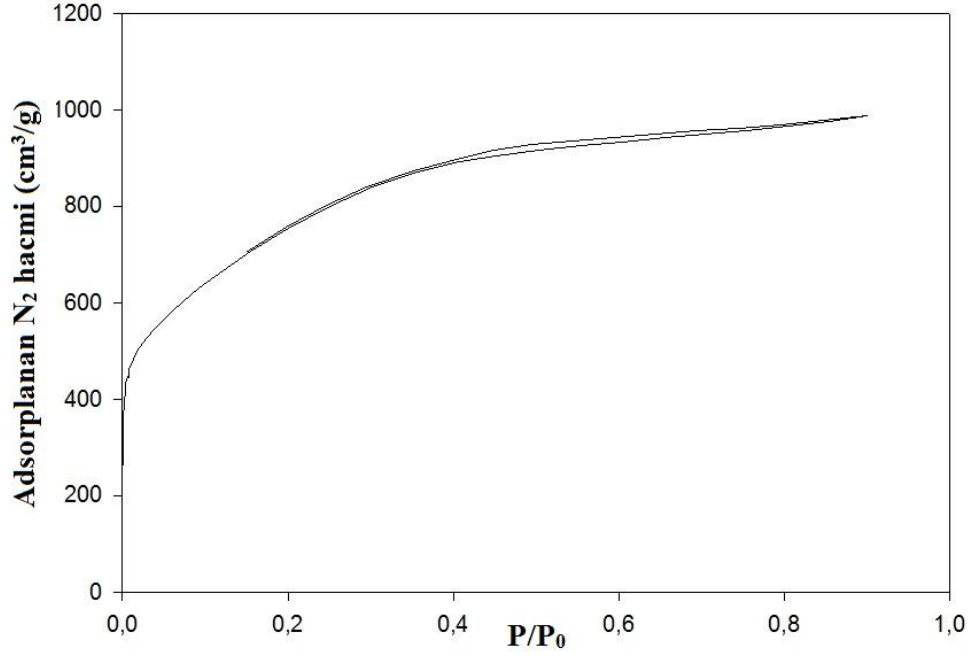
Aktif karbona ait XRD difraktogramı Şekil 3.1'de verilmektedir. XRD kırınım desenleri ile aktif karbonun kristalitesi incelendi. AAC örneğinin XRD difraktogramında  $2\theta = 20,99^\circ$  ve  $43,60^\circ$ 'e karşılık gelen iki geniş kırınım piki gözlemlendi. Gözlenen pikler (002) ve (100) düzlemlerine aittir. Geniş kırınım pikinin görülmesi ve keskin bir tepe noktasının olmaması aktif karbonun amorf yapıya sahip olduğunu gösterdi [146].



**Şekil 3.1. Aktif karbona ait XRD difraktogramı**

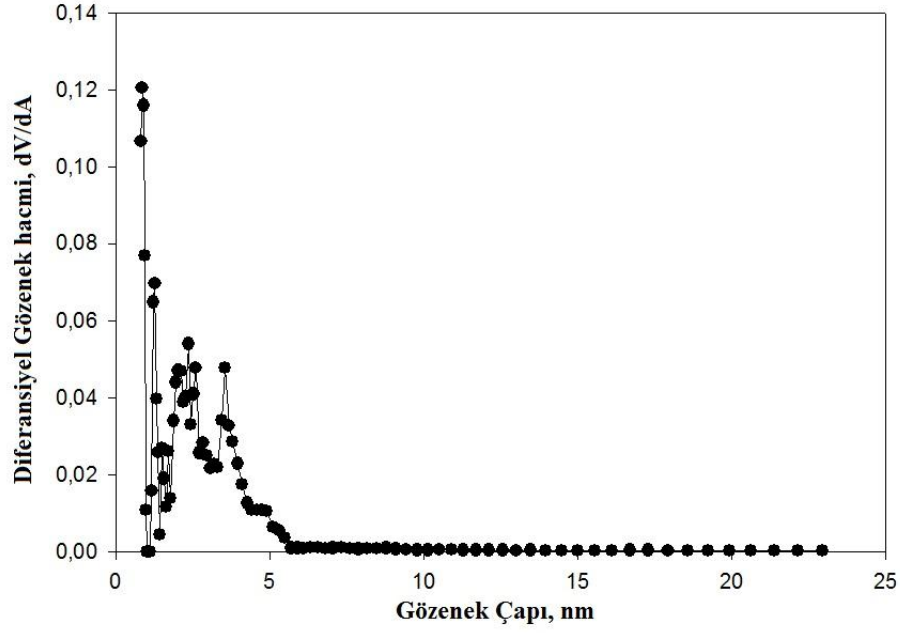
Asfaltenden sentezlenen aktif karbonun yüzey morfolojisi Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve mikro gözenek analizi ile belirlendi. Aktif karbonun BET yüzey alanı  $2693 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlendi. Aktivasyon ajanı (KOH) pirolitik proseslerin kimyasını değiştirerek katran oluşumunu en aza indirir ve gözenekli yapıyı oluşturur [147]

Şekil 3.2’de sentezlenen AAC örneğine ait  $\text{N}_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verildi. Gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izoterm şekilleri ile karşılaştırıldığında Tip I adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlendi. Yaklaşık  $0.1 P/P_0$  düşük bağıl denge basıncında artan ve basınç eksenine paralel olan izoterm tipidir. Mikro gözenekli yapıda olan katılar için beklenen izoterm tipi olduğu bilinmektedir, bundan dolayı AAC örneğinin mikro gözenekli yapıda olduğu kanıtlanmıştır. Adsorplanan azot hacminin yüksek olması ( $987 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) sentezlenen aktif karbonun yüzey alanının büyük olmasının bir kanıtıdır [148].



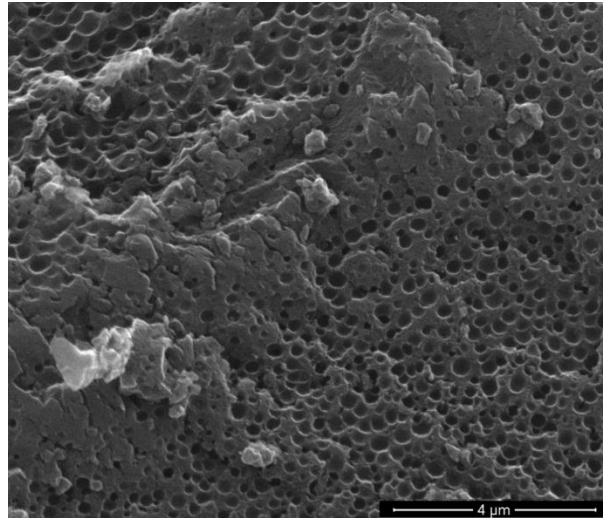
**Şekil 3.2. Aktif karbona ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi**

Şekil 3.3'de gözenek boyutu dağılım (PSD) grafiği yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) göre verilmiştir. Grafik incelendiğinde 0.9-5 nm aralığında maksimum tepeler oluşturan gözenek hacim dağılımlarına sahip olduğu görülmektedir. Aktif karbon örneğinin 1-5 nm arasında büyük boyutlu mikro gözenek (<2 nm) ve küçük boyutlu mezogözenek içerdiği belirlenmiştir. Grafiklerden örneğin toplam yüzey alanının mikro ve mezogözeneklerden oluştuğu belirlendi. DFT metoduyla belirlenen gözenek hacmi ve gözenek çapı 1.36 cm<sup>3</sup>/g ve 12.73 Å'dır.



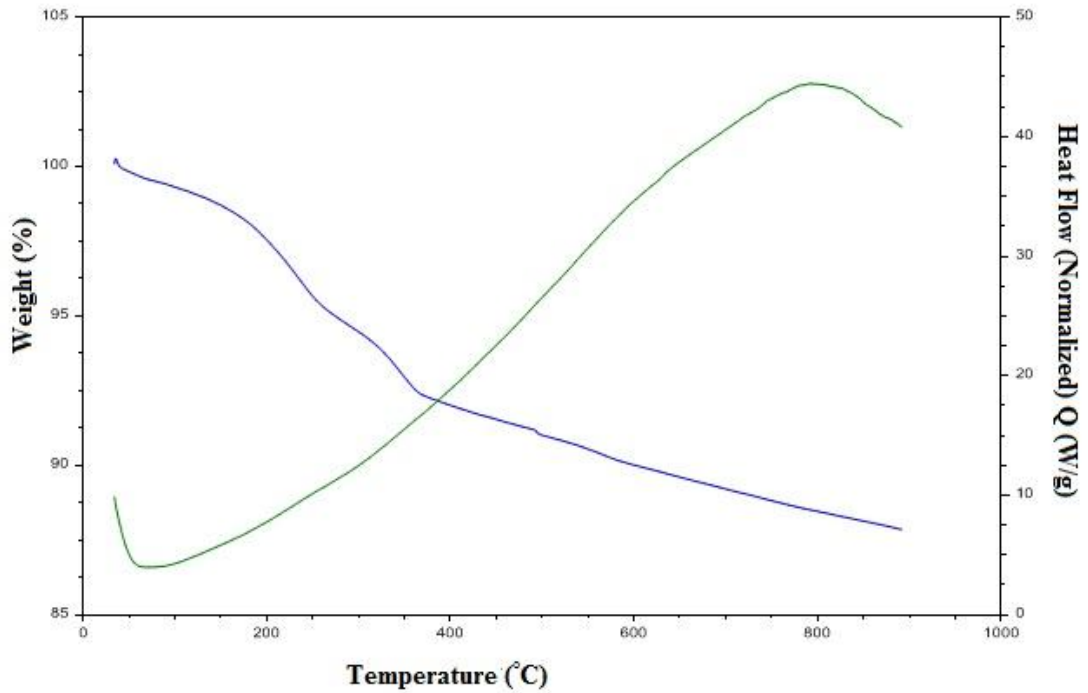
**Şekil 3.3. Aktif karbona ait gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT metodu)**

AAC örneğinin yüzey özellikleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelendi. SEM fotoğrafı Şekil 3.4’de verildi. SEM fotoğrafı incelendiğinde aktif karbon yüzeyinin oldukça gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. BET sonuçları ile SEM analiz sonuçları tutarlıdır. Gözenekli bir yapının oluşması daha yüksek yüzey alanının elde edilmesine sebep olur.



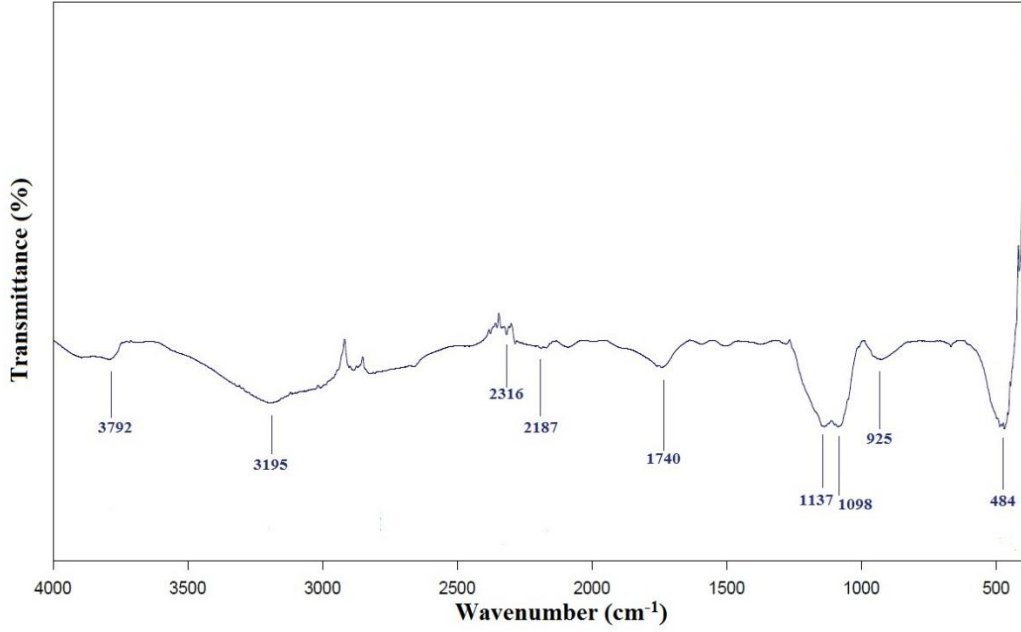
**Şekil 3.4. Aktif karbona ait SEM fotoğrafı**

Aktif karbona ait TGA termogramı Şekil 3.5’de verilmiştir. Malzemelerin termal davranışı kimyasal bileşimlerine ve kimyasal bağ yapılarına bağlıdır [148]. TGA eğrilerinden, kütle kaybının ilk aşamasının 25-200 °C’de gerçekleştiği belirlendi. Kütle kaybının ilk aşaması su kaybı ile ilişkilidir. Bu kayıp fiziksel olarak adsorplanmış suyun buharlaşmasına ve desorpsiyonuna bağlıdır [149]. 200-350 °C arasındaki kütle kaybı (%4,54) piroliz edilmiş örnekteki bozulmamış yapılardaki bağların kırılması ile ilişkilidir. 350 °C’den sonra önemli bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da AAC’nin kararlı olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 3.5. Aktif karbona ait TGA eğrisi

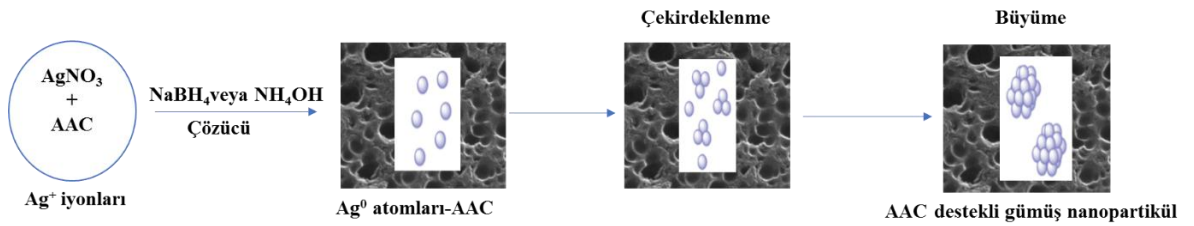
Aktif karbona ait 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki FTIR spektrumu Şekil 3.6’da verildi. 3792  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik alkol O-H gerilimine aittir [154]. 3195  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pik karboksilik asit O-H gerilme titreşimine aittir. 1740  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen zayıf şiddetli pik karboksilik gruplarının C=O gerilme titreşimlerine aittir. 1098  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik S=O gerilme titreşimlerine aittir. 484  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik düzlem içi ve dışı aromatik halka deformasyon titreşimleri ile ilişkilidir. Alifatik yapılara ait  $\text{CH}_2$  gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi asfaltin yapısının grafitik C yapısına geçişini doğrulamaktadır.



Şekil 3.6. Aktif Karbona ait FTIR spektrumu

### 3.2. Aktif Karbon Destekli Gümüş Nanopartikül Sentezi

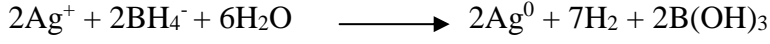
Petrol asfaltinden elde edilen aktif karbon destekli gümüş nanopartikül sentezi iki farklı yöntem ile gerçekleştirildi. İlk yöntemde başlangıç malzemesi  $\text{AgNO}_3$  ve indirgeyici ajan  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak,  $\text{Ag(I)}$  metalik  $\text{Ag(0)}$ 'a indirgendi. İkinci yöntemde ise  $\text{NH}_4\text{OH}$  ajanı kullanıldı. Şekil 3.7'de aktif karbon destekli gümüş nanopartikül oluşum reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 3.7. Gümüş nitrat tuzundan gümüş nanopartikül oluşum mekanizması [150]

### 3.2.1. NaBH<sub>4</sub> Varlığında Tek Basamaklı AgNP-AAC Sentezi ve Karakterizasyonu

NaBH<sub>4</sub> varlığında AgNP-AAC sentezinde Ag nanopartiküllerin aşağıda verilen reaksiyon sonucu oluştuğu düşünülmektedir [151].



Aktif karbon destekli gümüş nanopartiküllerin kristal yapıları X-ışınları kırınım (XRD) spektroskopisi ile incelendi. Sentezlenen nanopartiküllere ait XRD difraktogramları ve gözlenen ana pikler Şekil 3.8 ve Çizelge 3.1’de verildi. Amorf yapıdaki aktif karbonların (002) düzlemine ait karakteristik pikler 20,70-21,83 aralığında belirlendi. AgNP2-AAC örneğinde Ag nanopartiküllere ait karakteristik pikler  $2\theta = 38,03^\circ, 47,27^\circ, 64,39^\circ$  ve  $77,39^\circ$ ’de gözlemlendi. Gözlenen bu pikler (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen yüzey merkezli kübik (fcc) yapıyı gösterir [117]. Sentezlenen örneklerin kristal boyutları aşağıda verilen Debye-Scherrer eşitliğine göre en yüksek pike ait veriler kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 3.2’de verildi. XRD difraktogramlarında gümüş okside ait piklerin olmaması AAC destekli gümüşlerin metalik formda olduğunu göstermiştir [117]. Aynı zamanda AAC ile gümüş nanopartiküllere ait XRD difraktogramları karşılaştırıldığında yeni piklerin oluşumu ve bu piklerin Ag<sup>0</sup>’a ait olması yapıda gümüş nanopartiküllerin varlığını doğrular.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

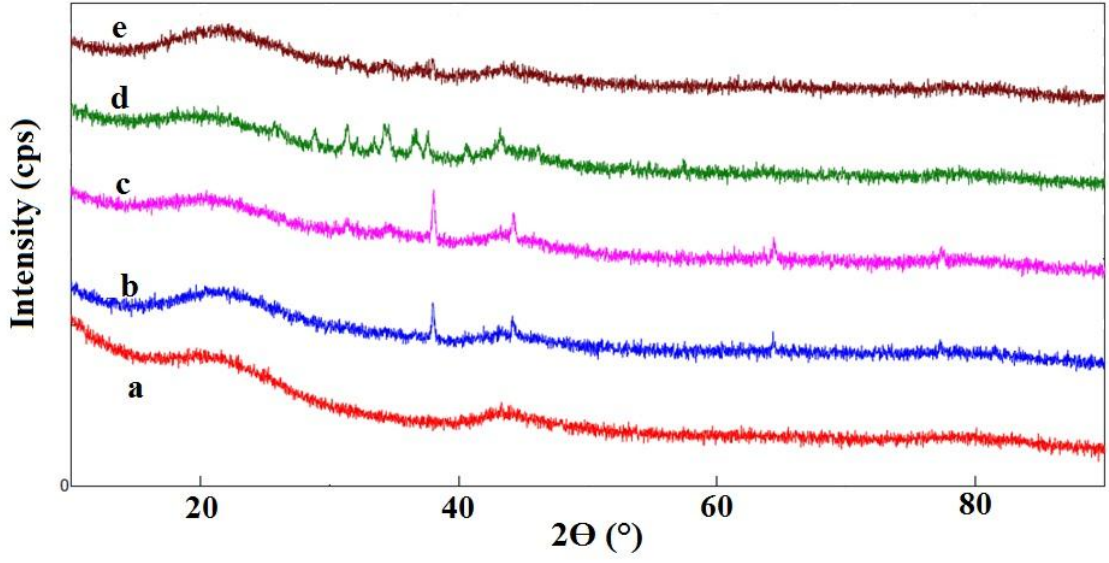
**D:** Ortalama kristal boyutu (nm),

**k:** Scherrer sabiti (0.89),

**$\beta$ :** Yarı yüksekliğin genişliği (radians),

**$\lambda$ :** CuK $\alpha$  ışımalarının dalga boyu (nm),

**Cos  $\theta$ :** Bragg’s açısı (radians).



Şekil 3.8. XRD difraktogramları a) AAC, b) AgNP1-AAC, c) AgNP2-AAC, d) AgNP3-AAC, e) AgNP4-AAC

Çizelge 3.1. XRD difraktogramlarında gözlenen ana pikler ve  $2\theta$  değerleri

Örnek	$2\theta$ (°)				
	AAC	20,99		43,60	
AgNP1-AAC	21,83	37,98	44,20	64,32	77,39
AgNP2-AAC	20,70	38,03	44,27	64,39	77,39
AgNP3-AAC	20,99	37,59	43,16	belirsiz	belirsiz
AgNP4-AAC	21,50	37,98	43,50	belirsiz	77,37

**Çizelge 3.2. NaBH<sub>4</sub> ile sentezlenen örneklerin kristal boyutları**

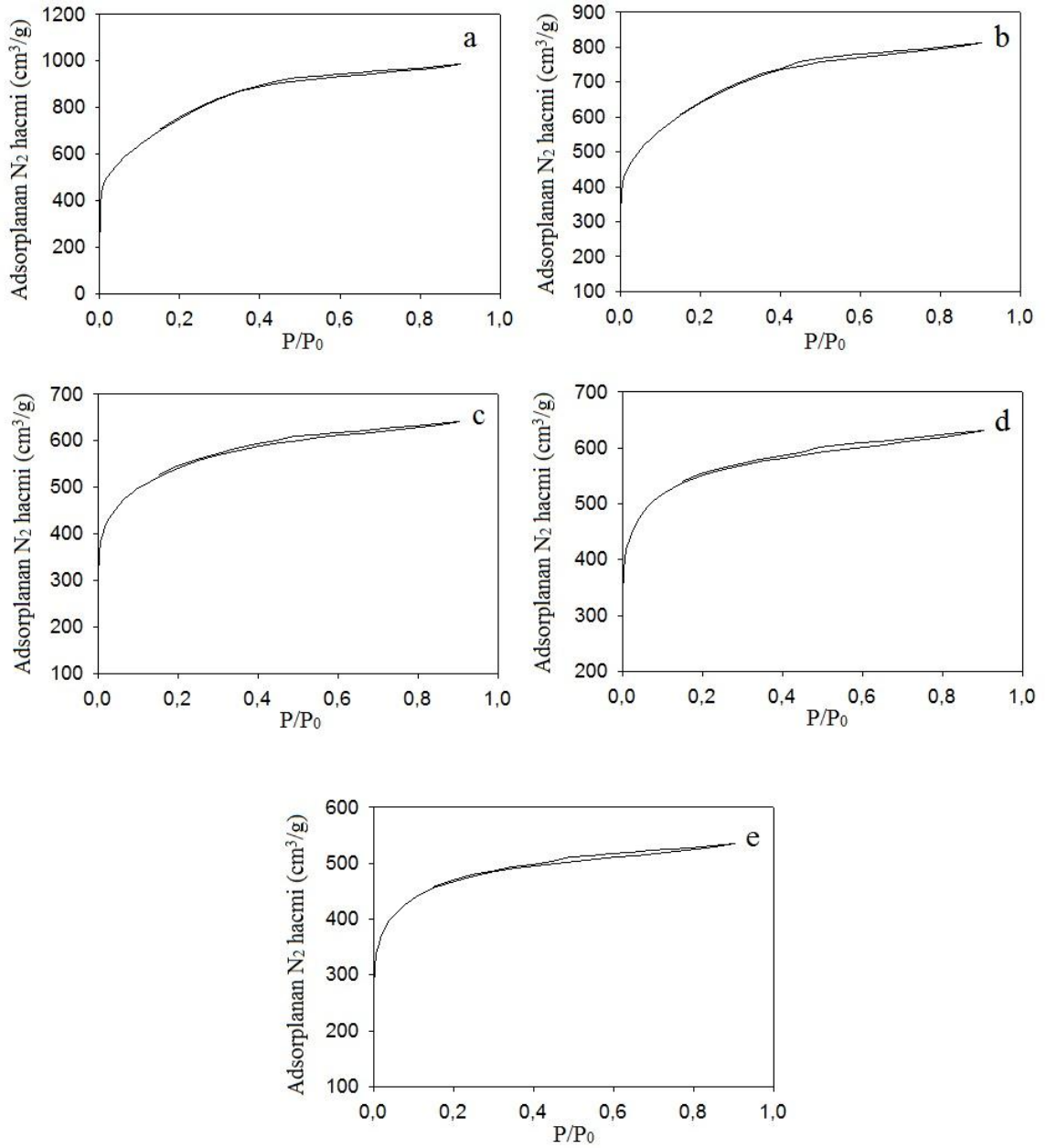
<b>Örnek</b>	<b>Boyut (nm)</b>
<b>AgNP1-AAC</b>	57
<b>AgNP2-AAC</b>	38
<b>AgNP3-AAC</b>	30
<b>AgNP4-AAC</b>	15

Birinci yöntem ile sentezlenen aktif karbon destekli Ag nanopartiküllerin yüzey morfolojileri Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve mikro gözenek analizi ile belirlendi. BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı Çizelge 3.3’de verildi. AAC ve AgNP2-AAC örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 2693 m<sup>2</sup>/g ve 1988 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. Aktif karbona ait değerlerle karşılaştırıldığında, aktif karbon destekli gümüş nanopartiküllerin BET yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çaplarının azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar aktif karbon gözeneklerinin gümüş nanopartiküller ile tıkanmasından kaynaklanmaktadır [152].

**Çizelge 3.3. Aktif karbon ve NaBH<sub>4</sub> ile sentezlenen nanopartiküllerin azot adsorpsiyon sonuçları**

<b>Örnek</b>	<b>BET</b> <b>A<sub>yüzey</sub></b> <b>yüzey</b> <b>alanı</b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-metot</b> <b>A<sub>dış</sub></b> <b>dış yüzey</b> <b>alanı</b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-metot</b> <b>A<sub>mikro</sub></b> <b>mikrogözenek</b> <b>yüzey alanı</b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>DFT</b> <b>V<sub>gözenek</sub></b> <b>gözenek</b> <b>hacmi</b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>DFT</b> <b>D<sub>gözenek</sub></b> <b>gözenek</b> <b>çapı (Å°)</b>	<b>t-metot</b> <b>V<sub>mikro</sub></b> <b>mikrogözenek</b> <b>hacmi</b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>HK-</b> <b>metot V<sub>top</sub></b> <b>(toplam</b> <b>gözenek</b> <b>hacmi)</b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>HK-</b> <b>metot</b> <b>D<sub>gözenek</sub></b> <b>gözenek</b> <b>çapı</b> <b>(Å°)</b>	<b>SF-metot</b> <b>D<sub>gözenek</sub></b> <b>gözenek</b> <b>çapı</b> <b>(Å°)</b>
<b>AAC</b>	2693	1164	1529	1,4737	8,6300	0,6615	1,0910	6,225	11,03
<b>AgNP1-AAC</b>	2253	455	1798	1,2118	9,0200	0,8710	0,9395	6,225	10,94
<b>AgNP2-AAC</b>	1988	260	1728	0,9528	9,4200	0,7605	0,8110	6,175	10,84
<b>AgNP3-AAC</b>	2056	220	1836	0,9377	9,4200	0,7731	0,8322	6,125	10,84
<b>AgNP4-AAC</b>	1704	181	1559	0,7954	9,4200	0,6610	0,7056	6,175	10,84

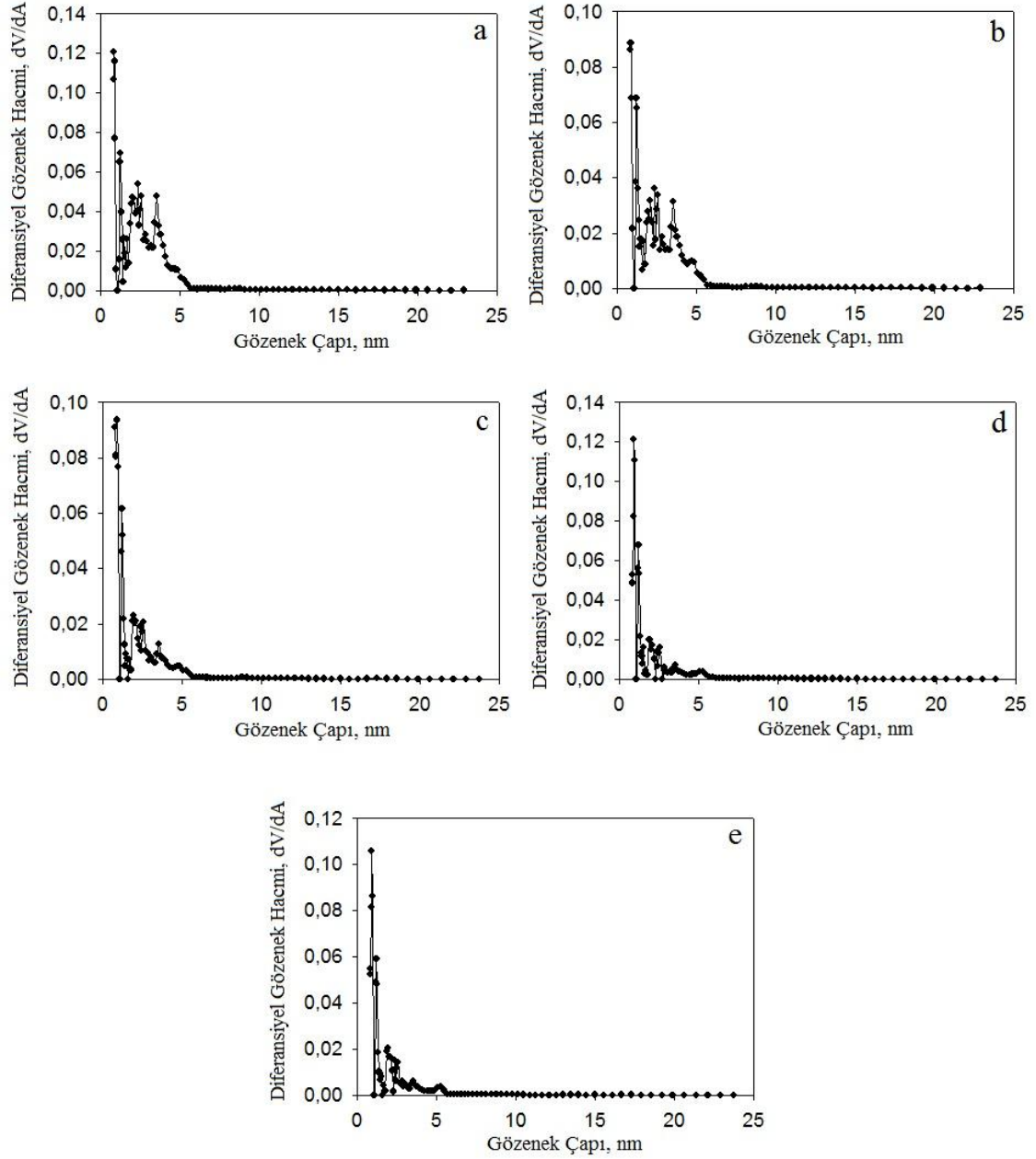
Şekil 3.9’da sentezlenen örneklere ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verildi. İzotermi gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izotermi şekilleri ile karşılaştırıldığında Tip I adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlendi. Bu izotermde katı yüzey ile adsorplanan moleküller arasındaki ilginin büyük olması sebebiyle, tek tabakalı adsorpsiyon çok düşük bağıl basınçlarda gerçekleşmektedir. Mikro gözenekli yapıda olan katılar için beklenen izoterm tipidir. Sentezlenen nanopartikül örneklerin izotermi benzerdir. 0,2-0,9 P/P<sub>0</sub> değerlerinde adsorplanan N<sub>2</sub> hacimlerinde giderek artan eğilim, destekli nanopartiküllerin mezo gözeneklere de sahip olduğunu göstermektedir [153]. Düşük yüzey alana sahip nanopartiküllerde azot adsorplama miktarları da düşüktür. Örneğin AgNP1-AAC örneğinde azot adsorplama miktarı 804 cm<sup>3</sup>/g iken, AgNP4-AAC örneğinde azot adsorplama miktarı maksimum 535 cm<sup>3</sup>/g olmuştur.



**Şekil 3.9.** N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) AAC, b) AgNP1-AAC, c) AgNP2-AAC, d) AgNP3-AAC, e) AgNP4-AAC

Şekil 3.10'da sentezlenen örneklere ait DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyutu dağılım grafiği verilmiştir. Örneklerin 1-5 nm arasında büyük boyutlu mikro gözenek (<2 nm) ve küçük boyutlu mezo gözenek içerdiği belirlenmiştir. ACC, AgNP1-AAC, AgNP2-AAC, AgNP3-AAC ve AgNP4-AAC örneklerinin mikro gözenek yüzey alanı sırasıyla 1529, 1798, 1728, 1836 ve 1559 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. Ag nanopartiküller AAC ile desteklendikten sonra yüzey alanlarının çoğunun mikro gözenekten oluştuğu belirlendi. AAC destekli gümüş nanopartiküllerin gözenek hacimleri aktif karbonun

gözenek hacimleri ile karşılaştırıldığında daha düşük değerlere sahip olduğu gözlemlendi. En yüksek gözenek hacmi, en yüksek yüzey alana sahip AgNP1-AAC örneğine aittir. DFT, HK- ve SF-metoduna göre sentezlenen nanopartiküllerin gözenek çaplarının sırasıyla 9,02-9,42, 6,125-6,225 ve 10,84-11,03 Å aralığında olduğu belirlendi.



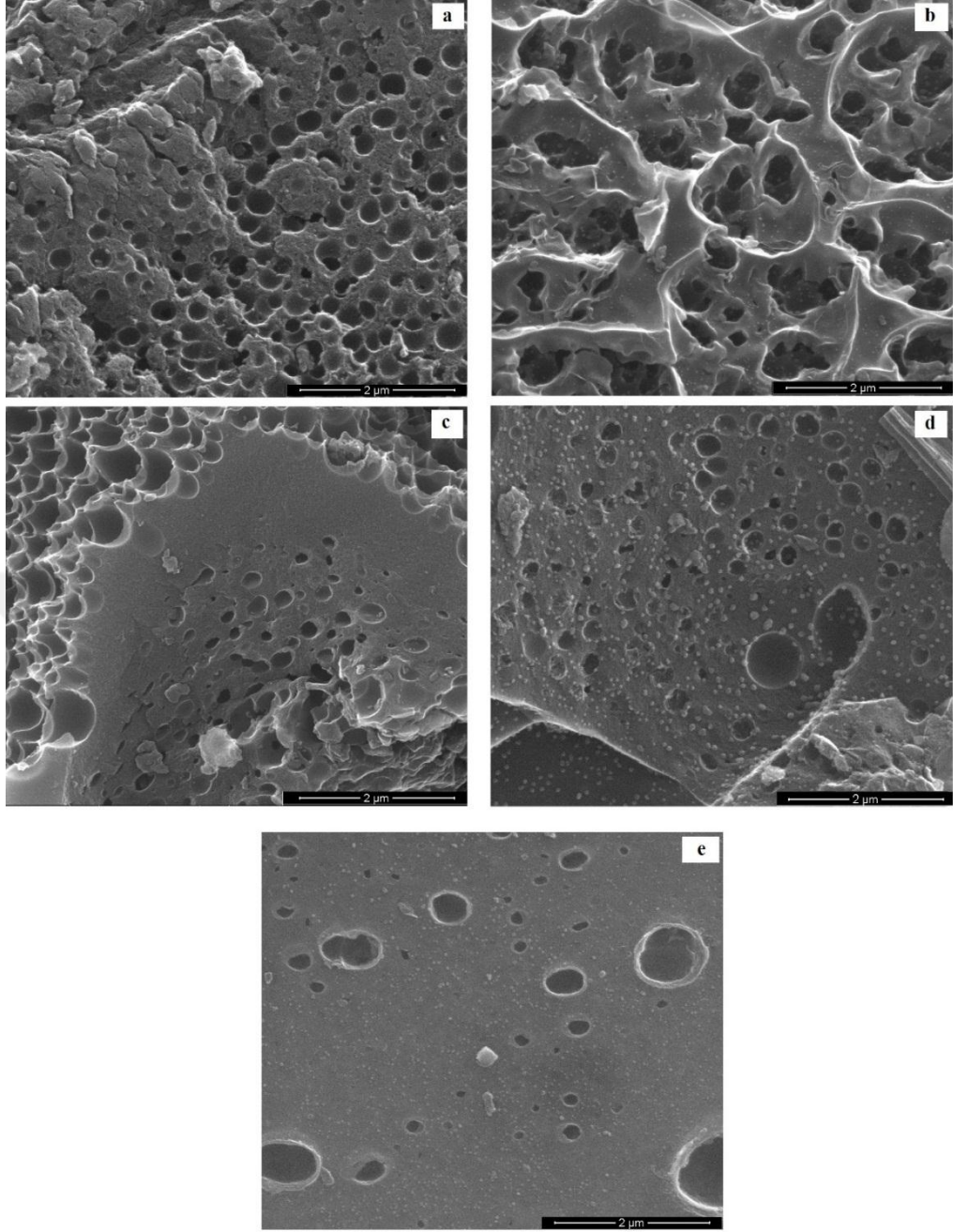
**Şekil 3.10. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT metodu) a) AAC, b) AgNP1-AAC, c) AgNP2-AAC, d) AgNP3-AAC, e) AgNP4-AAC**

Sentezlenen AAC destekli gümüş nanopartiküllerin gümüş miktarları ICP-OES analizleri ile belirlendi ve sonuçlar Çizelge 3.4’de listelendi. Aynı reaksiyon koşullarında farklı AgNO<sub>3</sub> miktarları kullanılarak sentezlenen seride en yüksek Ag miktarı %4,7±0,1 ile AgNP2-AAC örneğine aittir. Aşırı NaBH<sub>4</sub> kullanılarak gerçekleştirilen nanopartikül sentezinde en yüksek Ag miktarı saptanmıştır. Seri içinde en yüksek Ag miktarına sahip AgNP2-AAC katalitik uygulamalar için model katalizör olarak seçilmiştir.

**Çizelge 3.4. ICP-OES analiz sonuçları**

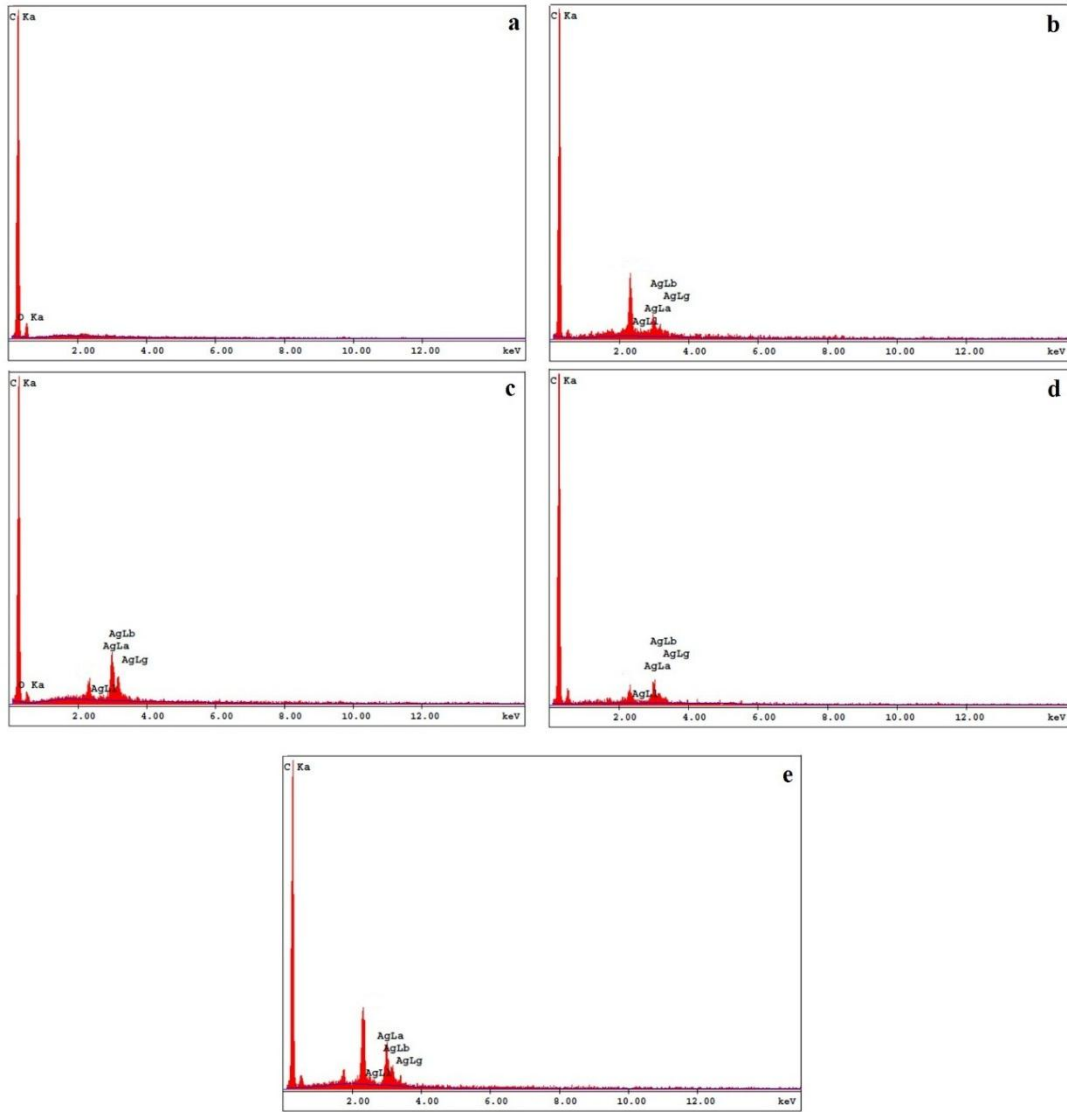
Örnek	Ag (%)
AgNP1-AAC	1,2±0,1
AgNP2-AAC	4,7±0,1
AgNP3-AAC	3,3±0,1
AgNP4-AAC	6,2±0,1

Sentezlenen aktif karbon ve destekli gümüş nanopartiküllerin SEM fotoğrafları Şekil 3.11’de verildi. Aktif karbonun gözenekli yapısı tüm örneklerde gözlemlendi. SEM fotoğrafları incelendiğinde Ag nanopartiküllerin aktif karbon yüzeyinde ve gözeneklerinde düzenli bir şekilde dağıldığı ve nanopartiküllerin küresel şekilde olduğu belirlendi. En düşük Ag miktarına sahip AgNP1-AAC örneğinde aktif karbona ait gözenekler diğer örneklere göre daha belirgindir. Ag miktarının artması ile gözenek hacimleri genel olarak azalmıştır.



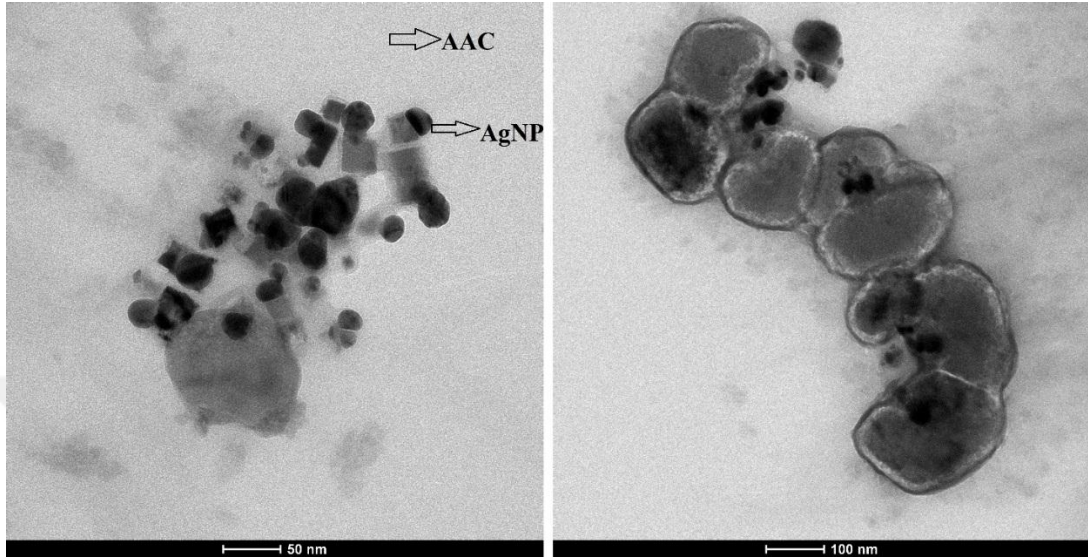
**Şekil 3.11. SEM fotoğrafları a) AAC, b) AgNP1-AAC, c) AgNP2-AAC, d) AgNP3-AAC, e) AgNP4-AAC (ölçüm skalası 2  $\mu\text{m}$ ).**

Ag nanopartiküllerin AAC yüzeyindeki dispersiyonu (dağılımı) EDAX ile belirlendi. AAC-AgNP'lere ait EDAX spektrumları Şekil 3.12'de verildi. Kimyasal bileşimindeki C (0,4 keV) elementi destek malzemesi aktif karbona aittir. Bunun dışında yapıda sadece Ag olması sentezlenen örneğin oldukça saf olduğunu göstermektedir. Enerji dağılım spektrumunda, 3keV'deki güçlü sinyal piki, yüzey plazmon rezonansından dolayı gümüş nanopartiküllerin varlığını gösterir [151].



Şekil 3.12. EDAX spektrumları a) ACC, b) AgNP1-AAC, c) AgNP2-AAC, d) AgNP3-AAC, e) AgNP4-AAC

Sadece katalitik çalışmada kullanılan aktif karbon destekli gümüş nanopartikülün yüzey morfolojisi RTEM ile incelendi ve fotoğrafları Şekil 3.13’de verildi. Şekilde AgNP’lerin AAC yüzeyinde topaklanma olmadan dağıldığı görülmektedir. Ag nanopartikül boyutlarının 8-50 nm aralığında olduğu belirlendi.

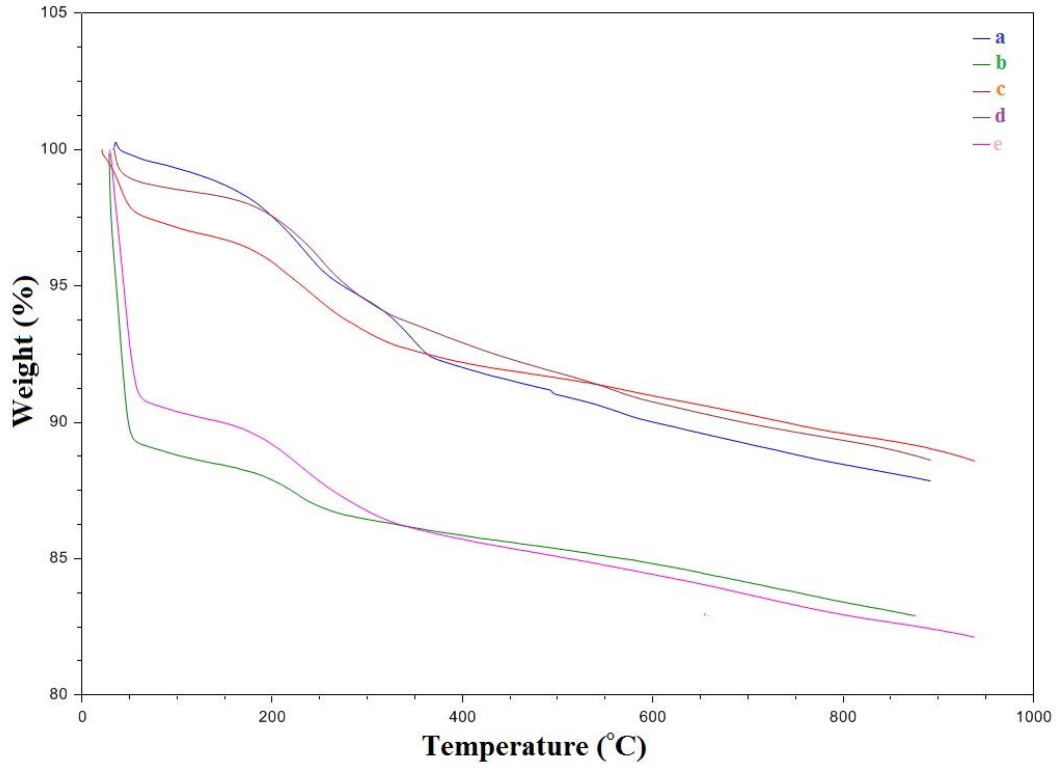


Şekil 3.13. AgNP2-AAC’ye ait TEM fotoğrafları

Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları Şekil 3.14’de verilmiştir. 25-200 °C aralığında belirlenen kütle kaybı nemin uzaklaşması ile ilişkilidir. AAC destekli Ag nanopartiküllerin aynı sıcaklıklarda benzer davranış sergilediği belirlendi. 200-700 °C aralığında kütle kaybında belirgin bir azalma gözlenmemesi, malzemelerin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. TGA eğrilerinden 200-700 °C sıcaklıkları arasında belirlenen kütle kayıpları Çizelge 3.5’de verildi.

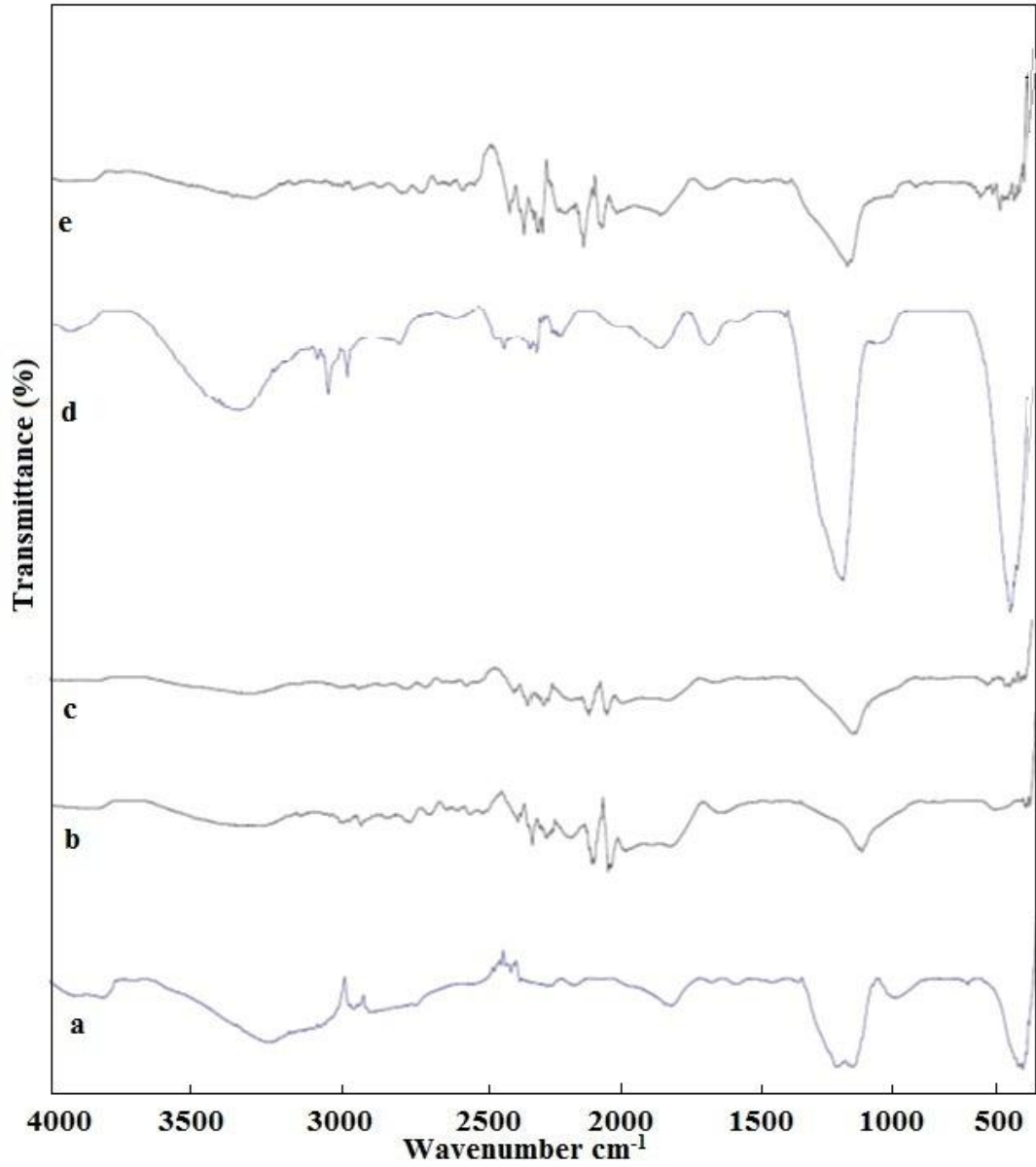
Çizelge 3.5. TGA eğrilerinden 200-700 °C arasında belirlenen kütle kayıpları

Örnek	Kütle kaybı (%)
AAC	8,75
AgNP1-AAC	3,75
AgNP2-AAC	6,00
AgNP3-AAC	8,00
AgNP4-AAC	5,50



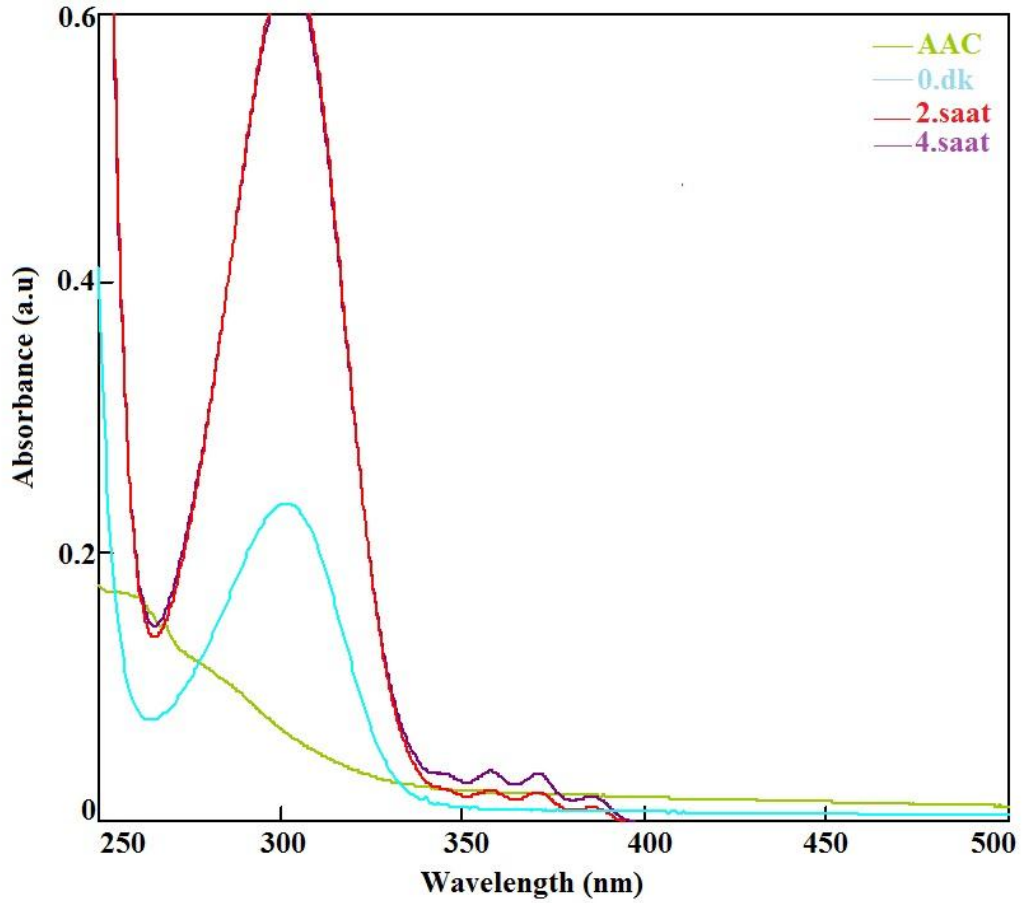
**Şekil 3.14. TGA eğrileri a) AAC, b) AgNP1-AAC, c) AgNP2-AAC, d) AgNP3-AAC, e) AgNP4-AAC**

AgNP-AAC'lerin ve aktif karbonun FTIR spektrumu Şekil 3.15'de verildi.  $3792\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $3839\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler alkol O-H gerilme titreşimlerine aittir [154].  $3200\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler karboksilik asit O-H gerilme titreşimlerine aittir.  $1725\text{ cm}^{-1}$  ve  $1740\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf şiddetli pikler karboksilik gruplarının C=O gerilme titreşimlerine aittir. Aromatik gruplara ait C=C gerilme titreşimleri  $1555\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.  $1062\text{ cm}^{-1}$  ve  $1069\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler ester, eter ve fenol gruplarındaki C-O gerilme titreşimlerine aittir.  $1098\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik S=O gerilme titreşimlerine aittir.  $484\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik düzlem içi ve dışı aromatik halka deformasyon titreşimleri ile ilişkilidir. Ayrıca  $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ 'de AgO'ye ait yeni piklerin olmaması sentezlenen nanopartiküllerin metalik formda olduğunu doğruladı [117].



**Şekil 3.15.** FTIR spektrumları a) AAC, b) AgNP1-AAC, c) AgNP2-AAC, d) AgNP3-AAC e) AgNP4-AAC

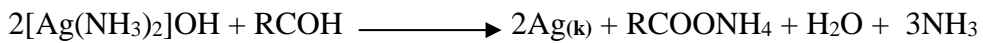
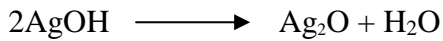
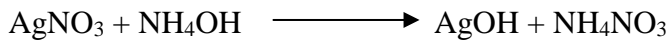
Şekil 3.16’da AgNP2-AAC’nin UV-Vis spektrumu verilmiştir. Absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi, çözeltideki nanopartiküllerin varlığını belirlemenin en basit yoludur. AgNP’lerin karakteristik yüzey plazmon rezonans (SPR) bandına ait 358, 370 ve 385 nm’de absorpsiyon pikleri gözlemlendi. 300 nm’deki absorpsiyon piki  $\text{Ag}^+$  iyonuna aittir. Literatürdeki önceki çalışmalara göre küresel AgNP’lerin tek bir SPR bandı gösterdiği, ancak üçgen, kübik ve çubuk şeklindeki AgNP’lerin iki veya daha fazla absorpsiyon tepe noktası verdiği bildirilmiştir [155-156].



Şekil 3.16. AgNP2-AAC'nin oluşumuna ait UV-Vis spektrumu

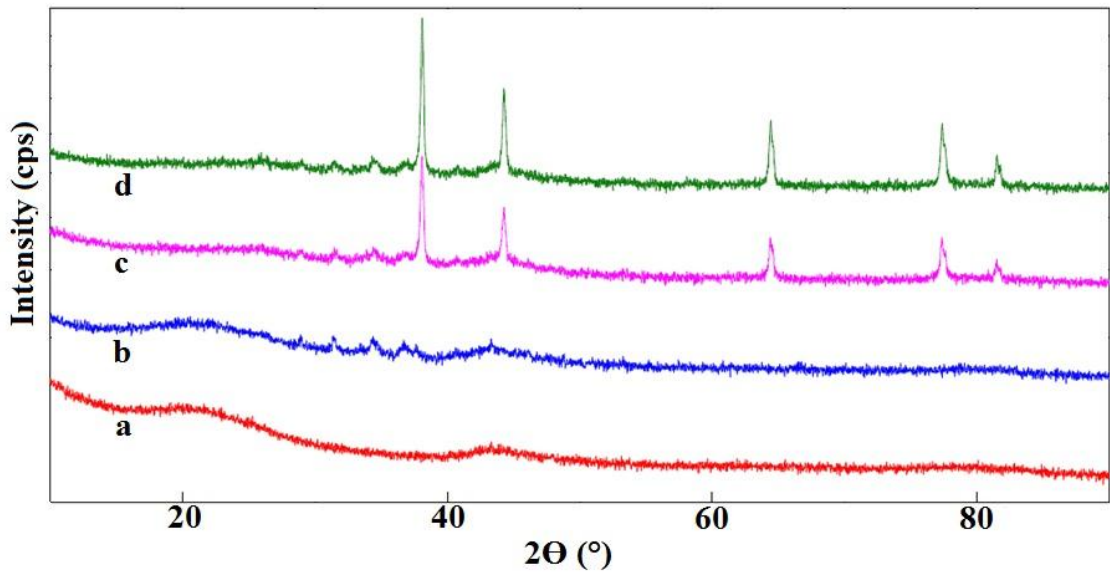
### 3.2.2. NH<sub>4</sub>OH Varlığında Tek Basamaklı AgNP-AAC Sentezi ve Karakterizasyonu

NH<sub>4</sub>OH varlığında AgNP-AAC sentezinde Ag nanopartikül oluşumuna ait reaksiyonun aşağıda verilen şekilde ilerlediği düşünülmektedir [157].



Aktif karbon destekli gümüş nanopartiküllerin kristal yapıları X-ışınları kırınım (XRD) spektroskopisi ile incelendi. Sentezlenen örneklere ait XRD difraktogramları ve belirgin pikler Şekil 3.17 ve Çizelge 3.6'da verildi. AgNP6-AAC örneğinde Ag

nanopartiküllere ait karakteristik pikler  $2\theta = 38,03^\circ$ ,  $47,27^\circ$ ,  $64,39^\circ$  ve  $77,39^\circ$ de gözlemlendi. Gözlenen bu pikler (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen yüzey merkezli kübik (fcc) yapıyı gösterir [117]. Sentezlenen örneklerin kristal boyutları Debye-Scherrer formülüne göre hesaplandı ve Çizelge 3.7’de verildi. Hesaplarda en yüksek şiddete sahip ve (111) yüzeyine karşılık gelen pik değerleri kullanıldı. XRD sonuçlarına göre gümüş okside ait piklerin olmaması AAC destekli gümüşlerin metalik formda olduğunu göstermiştir. XRD difraktogramlarında gümüşe ait pik şiddetlerinin yüklenen gümüş miktarı ile orantılı olarak arttığı belirlendi [143].



Şekil 3.17. XRD difraktogramları a) AAC, b) AgNP5-AAC, c) AgNP6-AAC, d) AgNP7-AAC

**Çizelge 3.6. XRD difraktogramlarında gözlenen ana pikler ve  $2\theta$  değerleri**

Örnek	$2\theta$ (°)				
	AAC	20,99		43,60	
AgNP5-AAC	21,50	37,62	43,29	Belirsiz	Belirsiz
AgNP6-AAC	Belirsiz	38,08	44,27	64,38	77,34
AgNP7-AAC	Belirsiz	38,10	44,27	64,41	77,36

**Çizelge 3.7.  $\text{NH}_4\text{OH}$  ile sentezlenen örneklerin kristal boyutları**

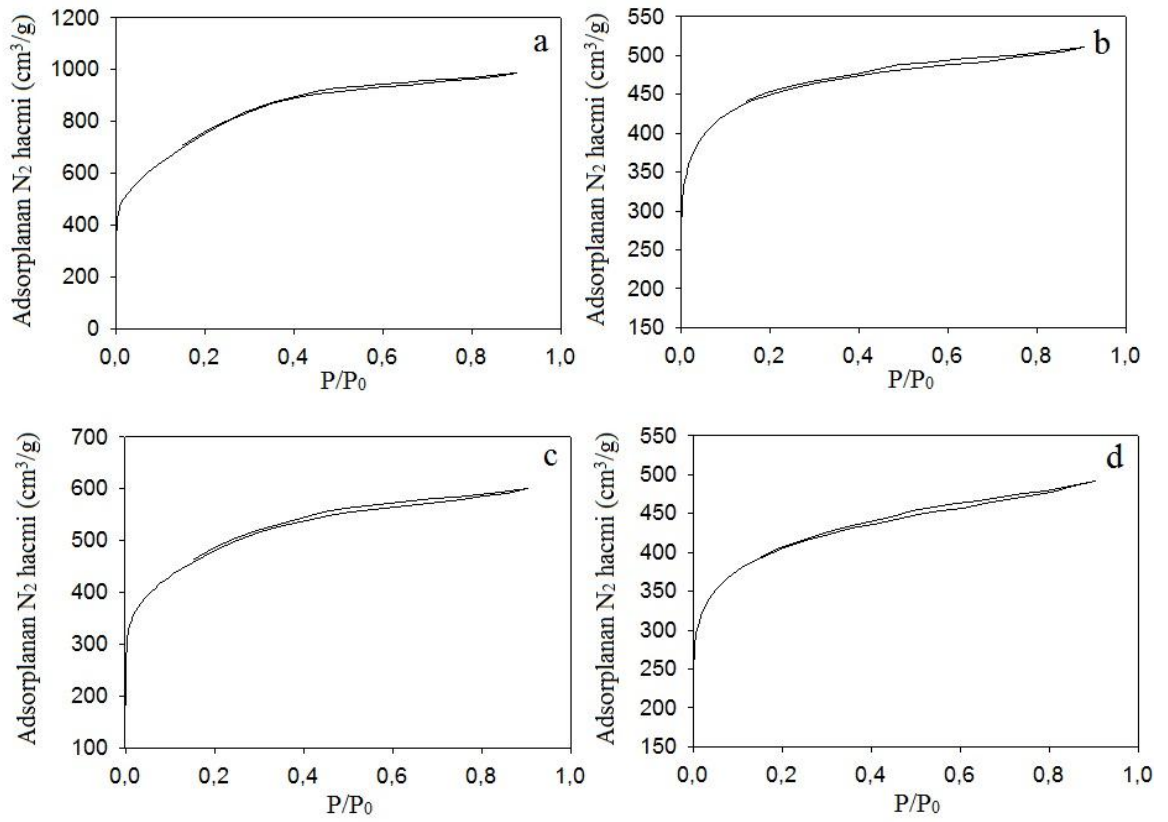
Örnek	Boyut (nm)
AgNP5-AAC	94
AgNP6-AAC	41
AgNP7-AAC	48

İkinci yöntem ile sentezlenen aktif karbon destekli Ag nanopartiküllerin yüzey morfolojileri Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve mikro gözenek analizi ile belirlendi. BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı Çizelge 3.8'de verildi. AAC ve AgNP6-AAC'nin BET yüzey alanları sırasıyla 2693 m<sup>2</sup>/g ve 1723 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. Aktif karbon destekli gümüş nanopartiküllerin BET yüzey alanı, aktif karbonun BET yüzey alanına göre azalmıştır. Bunun sebebi aktif karbonun gözeneklerine gümüş nanopartiküllerin birikerek toplam yüzey alanını azaltmasıdır. Sonuçlar, BET yüzey alanının sentezlerde kullanılan AgNO<sub>3</sub> miktarının artmasına bağlı olarak azaldığını göstermiştir.

**Çizelge 3.8. Aktif karbon ve NH<sub>4</sub>OH ile sentezlenen nanopartiküllerin azot adsorpsiyon sonuçları**

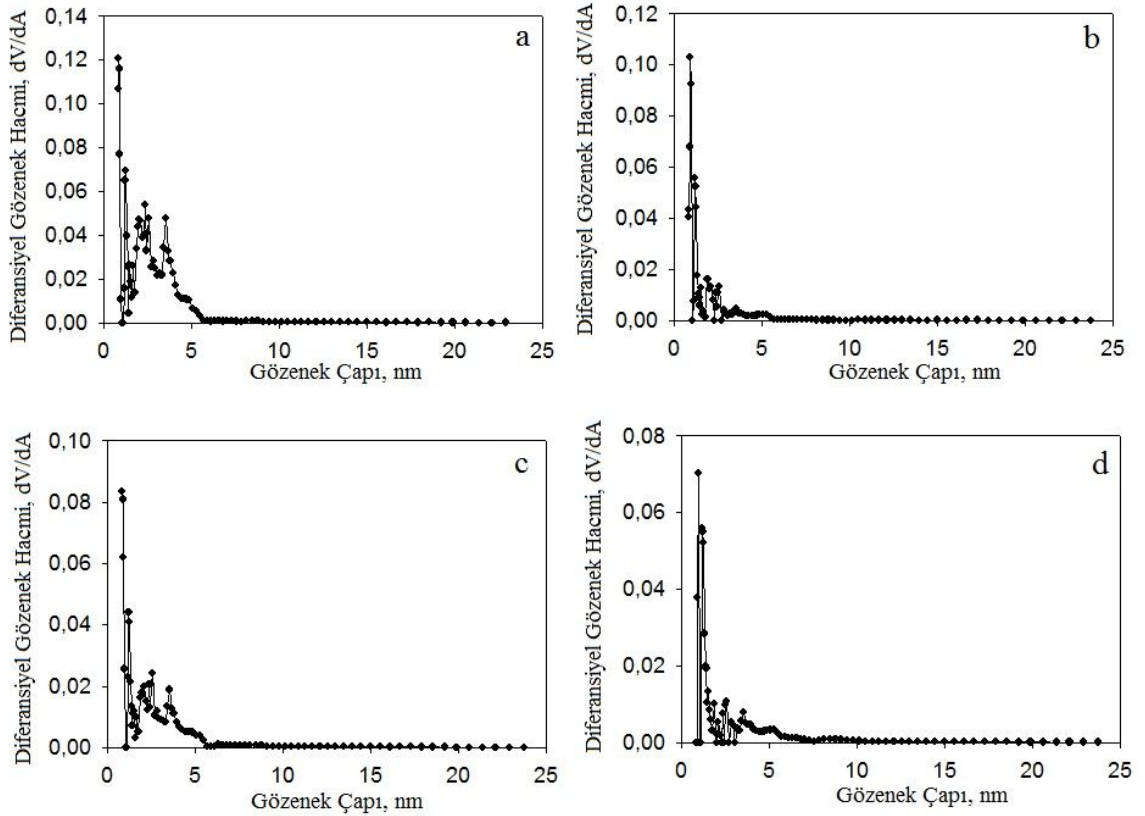
<b>Örnek</b>	<b>BET A<sub>yüze</sub>y yüze alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-metot A<sub>dış</sub> dış yüze alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-metot A<sub>mikro</sub> mikrogözenek yüze alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>DFT V<sub>gözenek</sub> gözenek hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>DFT D<sub>gözenek</sub> gözenek çapı (Å°)</b>	<b>t-metot V<sub>mikro</sub> mikrogözenek hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>HK- metot V<sub>top</sub> (toplam gözenek hacmi) (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>HK- metot D<sub>gözenek</sub> gözenek çapı (Å°)</b>	<b>SF-metot D<sub>gözenek</sub> gözenek çapı (Å°)</b>
<b>AAC</b>	2693	1164	1529	1,4737	8,6300	0,6615	1,0910	6,225	11,03
<b>AgNP5-AAC</b>	1684	163	1522	0,7591	9,4200	0,6392	0,6815	6,125	10,84
<b>AgNP6-AAC</b>	1723	294	1429	0,8937	8,6300	0,6634	0,7122	6,225	10,84
<b>AgNP7-AAC</b>	1500	232	1269	0,7341	9,8200	0,5411	0,6101	6,125	10,84

Şekil 3.18’de sentezlenen örneklere ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir. İzotermi IUPAC izotermi ile karşılaştırıldığında Tip I adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlendi. Bu izotermde N<sub>2</sub> adsorpsiyonunun 0,1 P/P<sub>0</sub> basıncına kadar hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum AAC destekli Ag nanopartiküllerin mikro gözenekli yapıda olduğunu desteklemektedir. 0,1-0,9 P/P<sub>0</sub> basınç değerlerinde N<sub>2</sub> adsorpsiyonu yavaş biçimde gerçekleşmektedir. Mikro gözenekli yapıda olan katılar için beklenen izoterm tipidir.



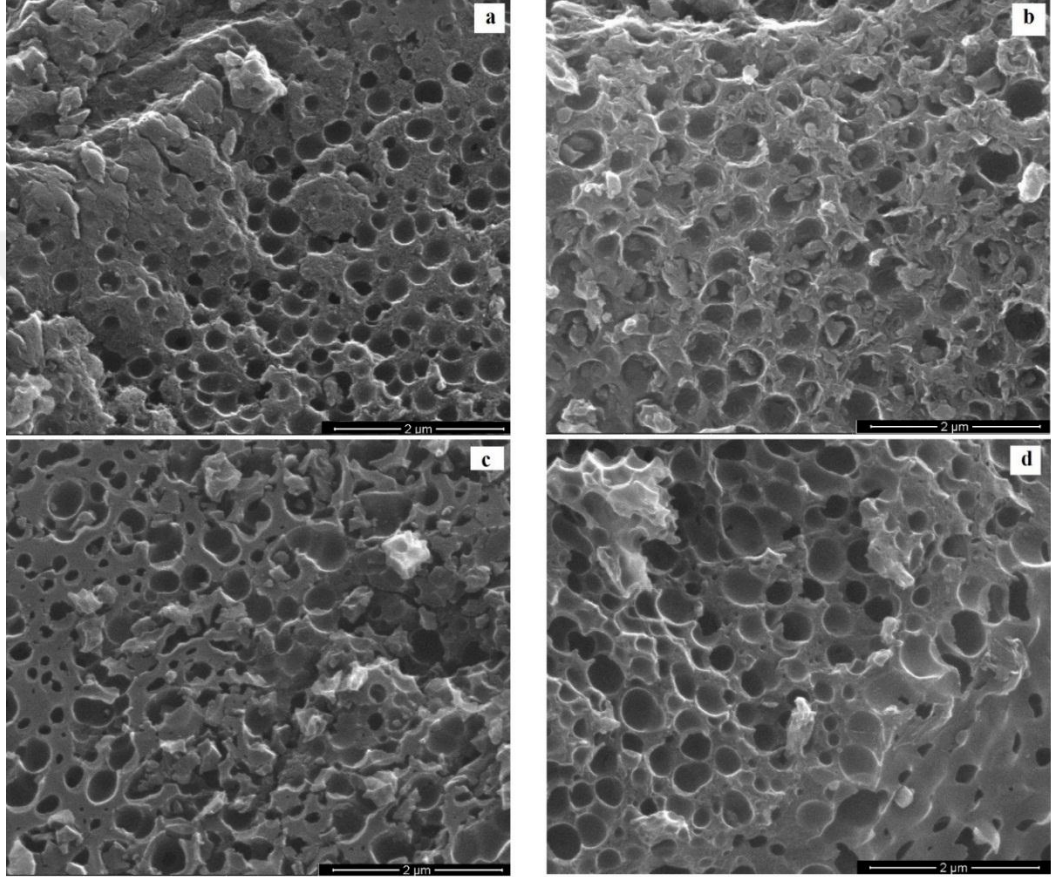
Şekil 3.18. N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) AAC, b) AgNP5-AAC, c) AgNP6-AAC, d) AgNP7-AAC

Şekil 3.19’da sentezlenen örneklere ait DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyutu dağılım grafiği verildi. Grafikler incelendiğinde 1-5 nm arasında büyük boyutlu mikro gözenek (<2 nm) ve küçük boyutlu mezo gözenek içerdiği belirlenmiştir. AAC, AgNP5-AAC, AgNP6-AAC ve AgNP7-AAC örneklerinin mikro gözenek yüzey alanı sırası ile 1529, 1522, 1429 ve 1269 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. Artan gümüş konsantrasyonu ile mikro gözenek yüzey alanı azaldı. Ag nanopartiküller AAC ile desteklendikten sonra yüzey alanlarının çoğunun mikro gözenekten oluştuğu belirlendi. AAC’ye göre AAC destekli gümüş nanopartiküllerin gözenek hacimleri de azaldı. Aktif karbonun gözenek hacmi 1,47 cm<sup>3</sup>/g iken, AAC destekli Ag nanopartiküllerin gözenek hacmi 0,74 cm<sup>3</sup>/g değerine kadar düşmüştür. HK-metoduna göre gözenek çaplarının 6,125 ile 6,225 Å arasında değiştiği belirlendi.



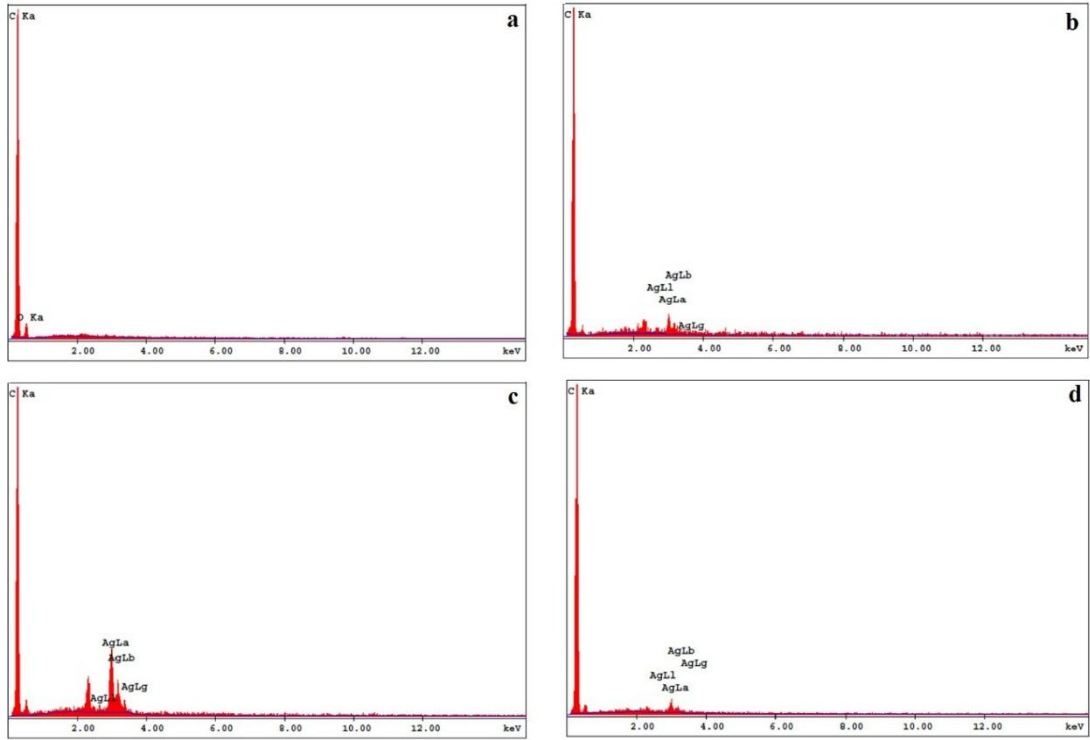
Şekil 3.19. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT metodu) a) AAC, b) AgNP5-AAC, c) AgNP6-AAC, d) AgNP7-AAC

Sentezlenen aktif karbon destekli gümüş nanopartiküllerin SEM fotoğrafları Şekil 3.20'de verildi. SEM fotoğrafları incelendiğinde Ag nanopartiküllerin karbon yüzeyinde ve gözeneklerinde biriktiği belirlendi. Sentezlenen destekli Ag nanopartiküllere ait fotoğraflarda, aktif karbona ait gözenekli yapılar belirgindir.



Şekil 3.20. SEM fotoğrafları a) AAC, b) AgNP5-AAC, c) AgNP6-AAC, d) AgNP7-AAC (ölçüm skalası 2 µm).

Ag nanopartiküllerin AAC yüzeyindeki dispersiyonu (dağılımı) EDAX analizleri ile belirlendi. AAC-AgNP'lere ait EDAX spektrumları Şekil 3.21'de verildi. Kimyasal bileşimindeki C (0,4 keV) elementi destek malzemesi aktif karbona aittir. Enerji dağılım spektrumunda, 3keV'deki sinyal piki, yüzey plazmon rezonansından dolayı gümüş nanopartiküllerin varlığını gösterir [151].



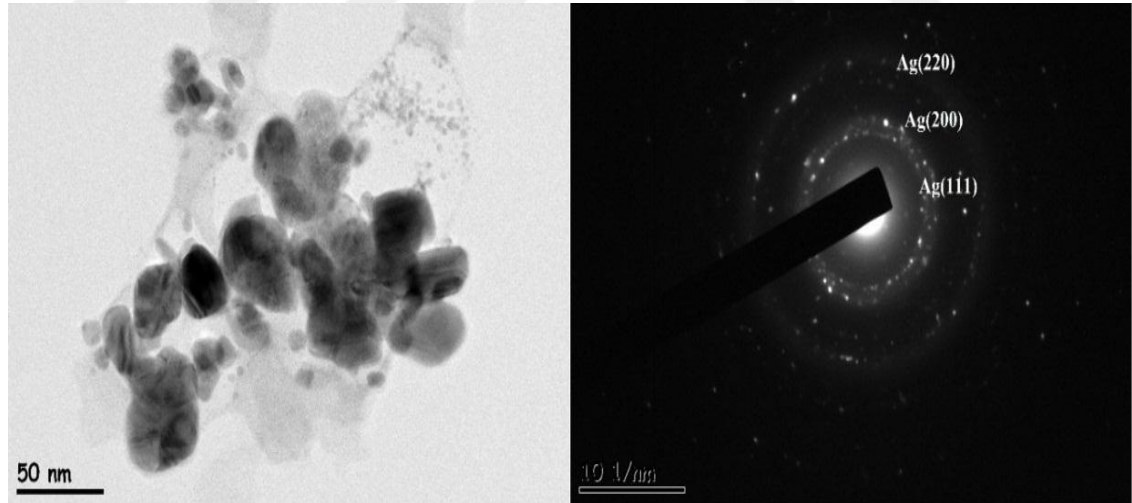
**Şekil 3.21. EDAX spektrumları a) ACC, b) AgNP5-AAC, c) AgNP6-AAC, d) AgNP7-AAC**

Örneklere ait ICP-OES analiz sonuçları Çizelge 3.9'da verildi. Sonuçlara göre artan  $\text{AgNO}_3$  konsantrasyonu ile AAC'ye yüklenen gümüş miktarı artmıştır.  $\%6 \pm 0,2$  Ag içeriğine sahip AgNP6-AAC örneği katalitik çalışmalarda katalizör olarak kullanılmak üzere seçildi.

**Çizelge 3.9. ICP-OES analiz sonuçları**

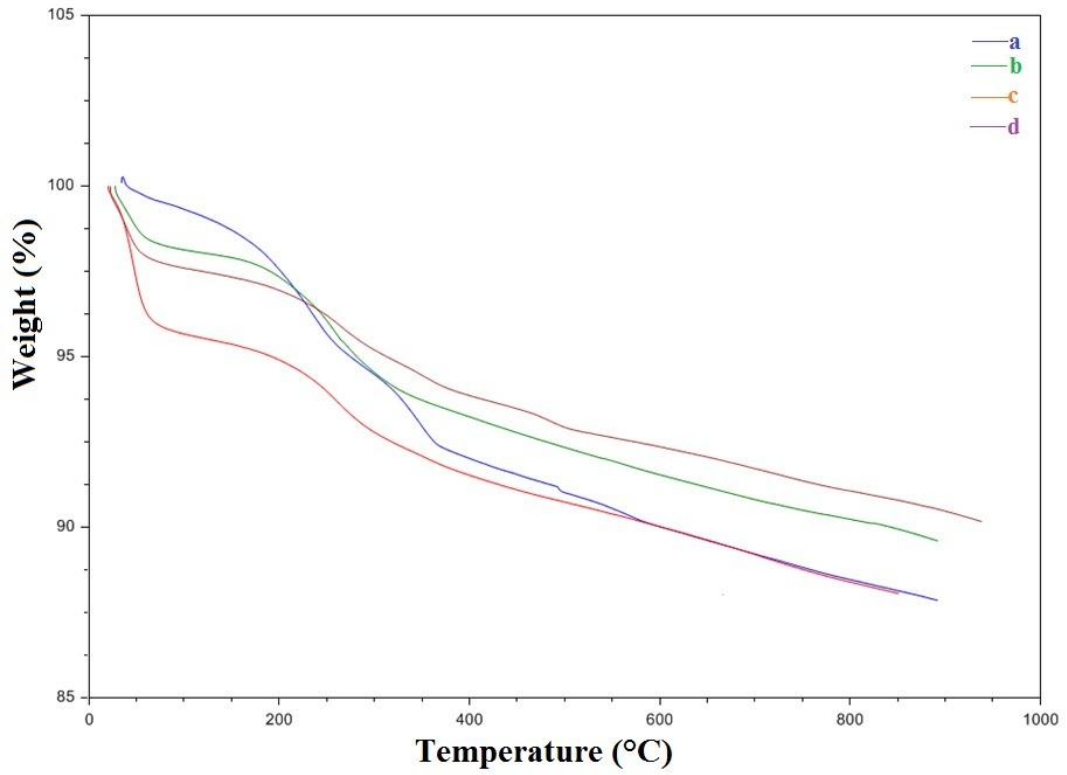
Örnek	Ag (%)
AgNP5-AAC	2,2±0,1
AgNP6-AAC	6,0±0,2
AgNP7-AAC	15,3±0,1

Sadece katalitik çalışmada kullanılan aktif karbon destekli gümüş nanopartikülün (AgNP6-AAC) yüzey morfolojisi RTEM ile incelenerek, RTEM fotoğrafı Şekil 3.22’de verildi. Örnekte AgNP’nin varlığı TEM görüntüsünde görünen koyu noktalarla kanıtlandı. Aktif karbon üzerine desteklenen AgNP boyutlarının 7-45 nm aralığında olduğu belirlendi. Seçilmiş alan elektron kırınım desenlerinden (SAED) Ag nanopartiküllerin varlığı görülmektedir. Bu da sentezlenen nanopartikülün kristal yapıda olduğunu göstermektedir [117].



**Şekil 3.22. AgNP6-AAC’ye ait TEM fotoğrafı ve SAED deseni (ölçüm skalası 50 nm)**

Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları Şekil 3.23’de verilmiştir. 25-200 °C aralığında belirlenen kütle kaybı nemin uzaklaşması ile ilişkilidir. AAC destekli Ag nanopartiküllerin aynı sıcaklıklarda benzer termal davranış sergilediği belirlendi. 200-700 °C aralığında kütle kaybında belirgin bir azalma gözlenmemesi, malzemelerin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. AAC’nin TGA eğrisi incelendiğinde, 900 °C sonunda kalan kütle miktarının az olması diğer örneklerde nanopartikül varlığını kanıtlar. En az kütle kaybı ICP-OES sonuçlarına göre en çok yüklenen gümüş nanopartikülde belirlendi. TGA eğrilerinden 200-700 °C sıcaklıkları arasında belirlenen kütle kayıpları Çizelge 3.10’da verildi.

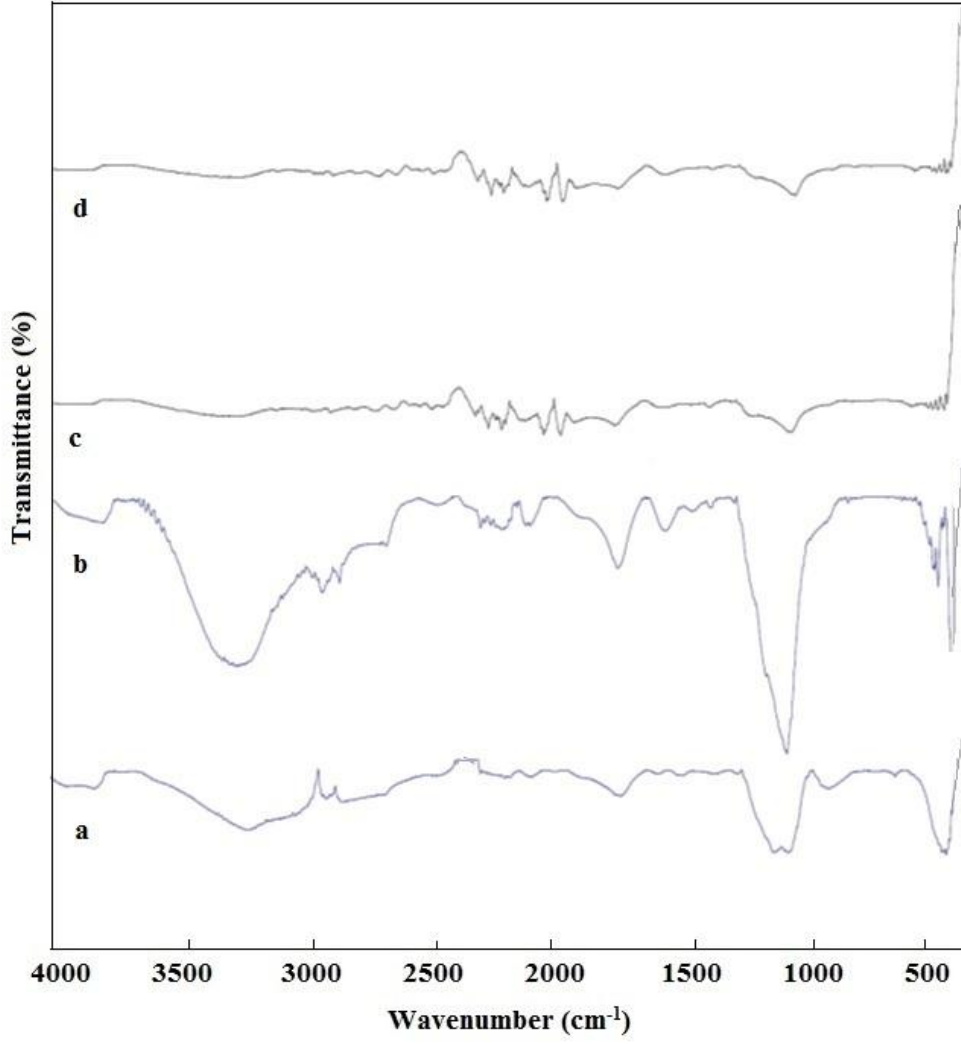


Şekil 3.23. TGA eğrileri a) AAC, b) AgNP5-AAC, c) AgNP6-AAC, d) AgNP7-AAC

**Çizelge 3.10. TGA eğrilerinden 200-700 °C arasında belirlenen kütle kayıpları**

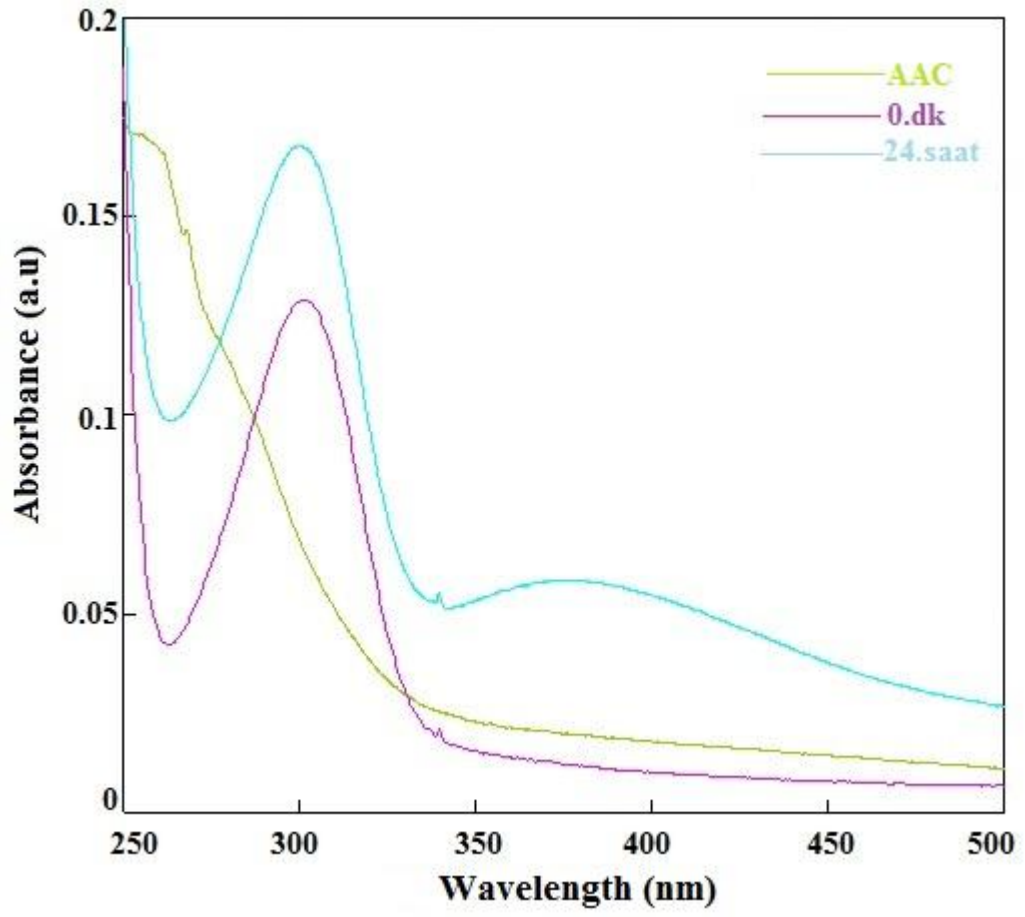
Örnek	Kütle kaybı (%)
ACC	8,75
AgNP5-AAC	7,00
AgNP6-AAC	5,50
AgNP7-AAC	4,50

AgNP-AAC'lerin ve aktif karbonun FTIR spektrumu Şekil 3.24'de verildi. 3788  $\text{cm}^{-1}$ , 3799  $\text{cm}^{-1}$  ve 3839  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler O-H gerilimine aittir [154]. 3200-3264  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler karboksilik asit O-H gerilme titreşimlerine aittir. 1739  $\text{cm}^{-1}$  ve 1740  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf şiddetli pikler karboksilik gruplarının C=O gerilme titreşimlerine aittir. Aromatik gruplara ait C=C gerilme titreşimleri 1549  $\text{cm}^{-1}$  ve 1555  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. 1062  $\text{cm}^{-1}$  ve 1066  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler ester, eter ve fenol gruplarındaki C-O gerilme titreşimlerine aittir. 1098  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik S=O gerilme titreşimlerine aittir. 484  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik düzlem içi ve dışı aromatik halka deformasyon titreşimleri ile ilişkilidir. Ayrıca 600-900  $\text{cm}^{-1}$  arasında Ag-O bağına ait yeni piklerin olmaması sentezlenen nanopartiküllerin metalik formda olduğunu doğruladı [117].



**Şekil 3.24.** FTIR spektrumları a) AAC, b) AgNP5-AAC, c) AgNP6-AAC, d) AgNP7-AAC

Şekil 3.25’de AAC ve AgNO<sub>3</sub> çözeltisine NH<sub>4</sub>OH ilavesinden sonra çekilen UV-Vis spektrumu verildi. Ag nanopartiküllerin oluşumu yüzey plazmon rezonansı nedeniyle UV-Vis görünür bölgesinde absorpsiyon piki verdiği için kolayca belirlendi. Ag nanopartiküllere ait absorpsiyon piki 400 nm’de gözlenmektedir. Ancak nanopartiküllerin farklı boyut ve şekillerde olmasından dolayı 378 nm’de geniş absorpsiyon piki gözlemlendi [158]. Kuantum boyutu etkisi nedeniyle nanopartiküllerin boyutu arttıkça daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon piki oluşturur [159].



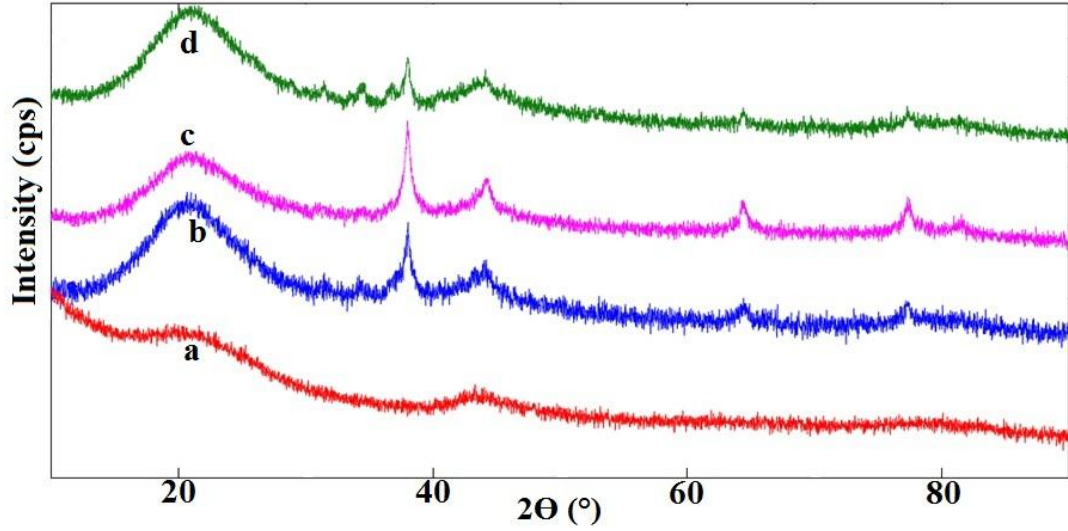
Şekil 3.25. AAC ve AgNP6-AAC oluşumuna ait UV-Vis spektrumu

### 3.3. İki ve Üç Metal İçeren Nanopartikül Sentez ve Karakterizasyonları

AgNO<sub>3</sub> ve Ni(acac)<sub>2</sub>'nin oleilaminli ortamda 180 °C'de indirgenmesi ile AgNiNP-AAC sentezlendi. Reaksiyonlarda oleilamin hem ortam çözücüsü hem de indirgeyici ajan olarak kullanıldı. Daha sonra sentezlenen AgNiNP-AAC tohum olarak kullanılarak 1-oktadesenli çözücülü ortamda tohum-başlatıcılı büyüme yöntemi ile üç metalli çekirdek-kabuk yapısına sahip AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC destekli katalizörler başarı ile sentezlendi.

Şekil 3.26'da AAC destekli AgNiNP'ye ait XRD difraktogramı verilmiştir. Ag'nin (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine ait karakteristik pikler  $2\theta = 38,5^\circ, 43,73^\circ, 64,47^\circ$  ve  $77,02^\circ$ 'de gözlemlendi. Ni'nin  $2\theta = 43,73^\circ$  ve  $77,02^\circ$ 'deki (111) ve (222) düzlemlerine ait karakteristik pikler, Ag'nin (200) ve (311) düzlemlerine ait  $2\theta = 43,73^\circ$  ve  $77,02^\circ$  pikleri ile üst üste çakışmıştır. XRD difraktogramına göre hem Ag'nin hem de Ni'nin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu belirlendi [160].

Şekil 3.26'da Mn ve Fe yüklenmesinden sonra elde edilen üç metalli nanopartiküllere ait XRD difraktogramları verilmiştir. AgNi/MnAgNiNP-AAC'ye ait karakteristik pikler  $2\theta = 38^\circ, 44,11^\circ, 64,21^\circ, 77,21^\circ$ 'de belirlenirken, AgNi/FeAgNiNP-ACC'ye ait karakteristik pikler  $2\theta = 37,99^\circ, 44,21^\circ, 64,33^\circ$  ve  $77,27^\circ$ 'de belirlendi. Mn ve Fe Ag atomundan daha küçük olduğu için AgNiNP-AAC yüzey merkezli kübik yapıda bir değişiklik olmamıştır. İki ve üç metal içeren nanopartiküllerde pik maksimum değerleri Ag'ye yakındır ve sentezlenen nanopartiküller yüzey merkezli kübik yapıdadırlar [161].



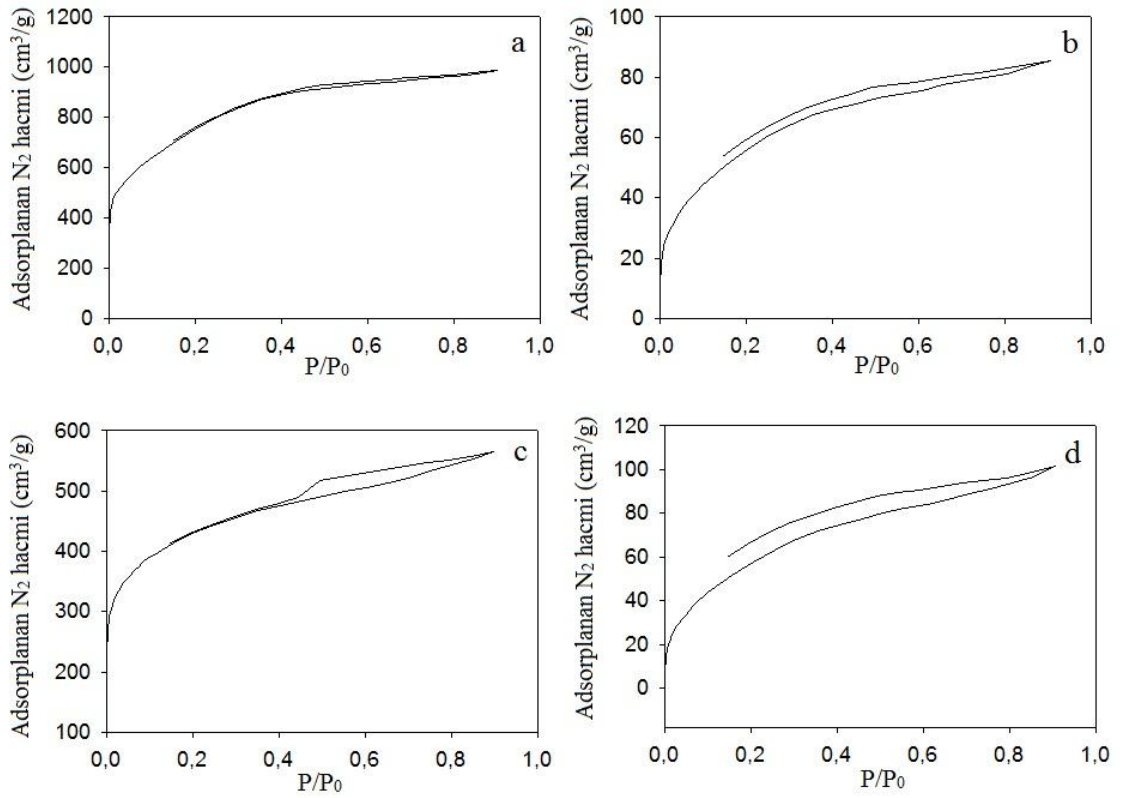
Şekil 3.26. XRD difraktogramları a) AAC, b) AgNiNP-AAC, c) AgNi/MnAgNiNP-AAC, d) AgNi/FeAgNiNP-AAC

Sentezlenen ikili ve üçlü metal nanopartiküllerin yüzey morfolojileri Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve mikro gözenek analizi ile belirlendi. BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı Çizelge 3.11’de verildi. AAC, AgNiNP-AAC, AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC örneklerinin BET yüzey alanları sırasıyla 2693, 211, 1562 ve 226 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. AAC’ye göre nanopartiküllerin BET yüzey alanlarınının, nanopartiküllerin aktif karbon gözenekleri tıkaamasından dolayı azaldığı görülmektedir.

Çizelge 3.11. Aktif karbon ve sentezlenen iki ve üç metal içeren nanopartiküllerin azot adsorpsiyon sonuçları

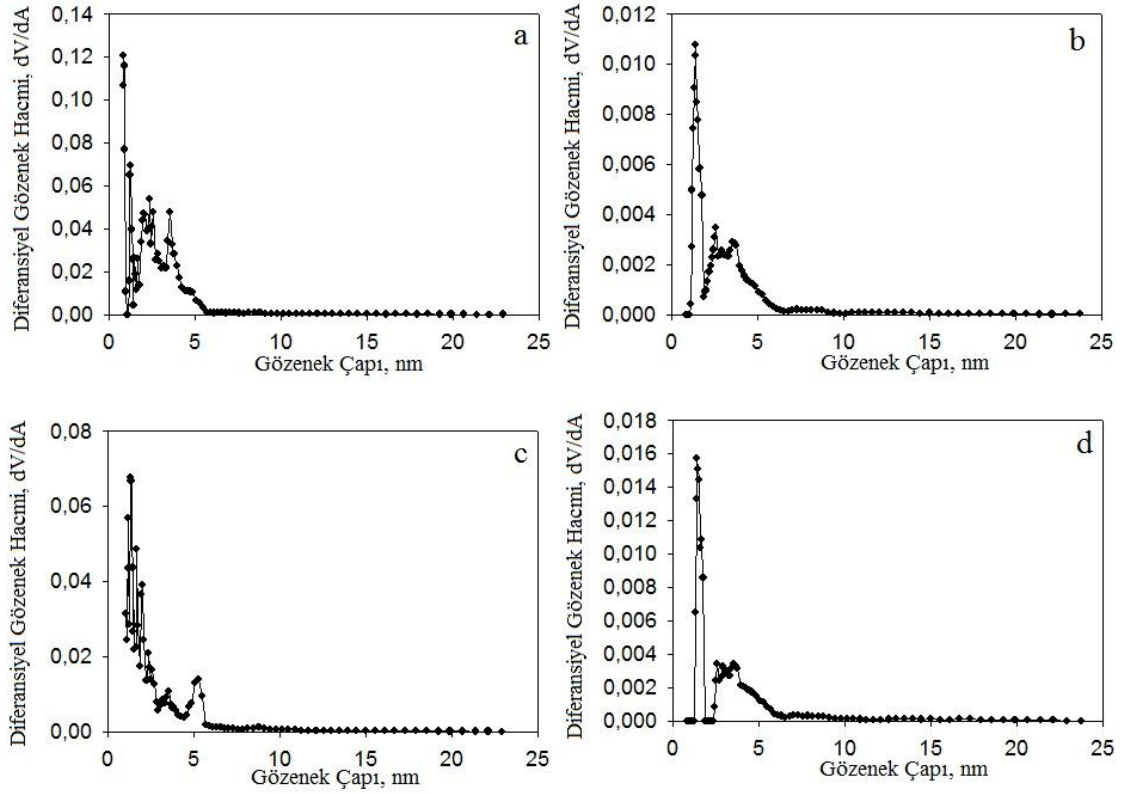
Örnek	BET A <sub>yüze</sub> yüze alanı (m <sup>2</sup> /g)	t-metot A <sub>dış</sub> dış yüze alanı (m <sup>2</sup> /g)	t-metot A <sub>mikro</sub> mikrogözenek yüze alanı (m <sup>2</sup> /g)	DFT V <sub>gözenek</sub> gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	DFT V <sub>gözenek</sub> gözenek çapı (Å°)	t-metot V <sub>mikro</sub> mikrogözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	HK-metot V <sub>top</sub> (toplam gözenek hacmi) (cm <sup>3</sup> /g)	HK-metot D <sub>gözenek</sub> gözenek çapı (Å°)	SF-metot D <sub>gözenek</sub> gözenek çapı (Å°)
AAC	2693	1164	1529	1,4737	8,630	0,6615	1,0910	6,225	11,03
AgNiNP-AAC	211	122	89	0,1274	13,790	0,0333	0,0786	6,325	13,79
AgNi/MnAgNiNP-AAC	1562	316	1246	0,8525	13,280	0,5548	0,6402	6,225	10,84
AgNi/FeAgNiNP-AAC	226	159	67	0,1502	14,320	0,0195	0,0794	8,325	15,09

Şekil 3.27’de sentezlenen örneklere ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir. Gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izotermi şekilleri ile karşılaştırıldığında Tip I adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin AAC’ye göre azot adsorplama kapasitesi büyük ölçüde azalmıştır. Örneğin AAC örneğinde azot adsorplama miktarı 987 cm<sup>3</sup>/g iken, AgNiNP-AAC örneğinde azot adsorplama miktarı maksimum 86 cm<sup>3</sup>/g olmuştur.



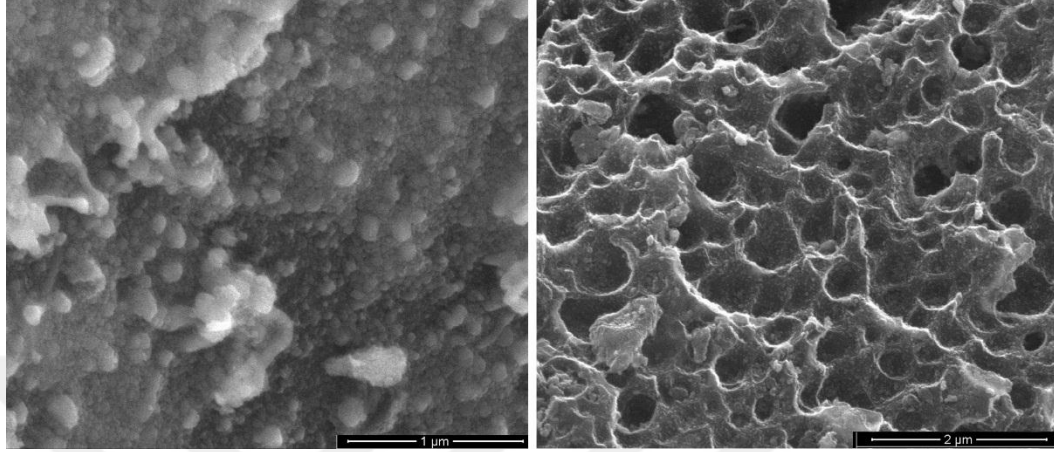
Şekil 3.27. N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) AAC, b) AgNiNP-AAC, c) AgNi/MnAgNiNP-AAC, d) AgNi/FeAgNiNP-AAC

Şekil 3.28’de sentezlenen örneklere ait DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyutu dağılım grafiği verildi. Grafikler incelendiğinde 0,9-2 nm ve 2-5 nm aralığında tepelerin oluştuğu görülmektedir. Örneklerin 1-5 nm arasında büyük boyutlu mikro gözenek (<2 nm) ve küçük boyutlu mezo gözenek içerdiği belirlendi. AAC, AgNiNP-AAC, AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC örneklerinin mikro gözenek yüzey alanı sırası ile 1529, 89, 1246 ve 67 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. AAC ile desteklendikten sonra yüzey alanlarının çoğunun mikro gözenekten oluştuğu belirlendi. AAC’ye göre AAC destekli metal nanopartiküllerin gözenek hacimleri azaldı. HK-metoduna göre gözenek çapları 6,225 ile 8,325 Å° arasında değişmektedir.



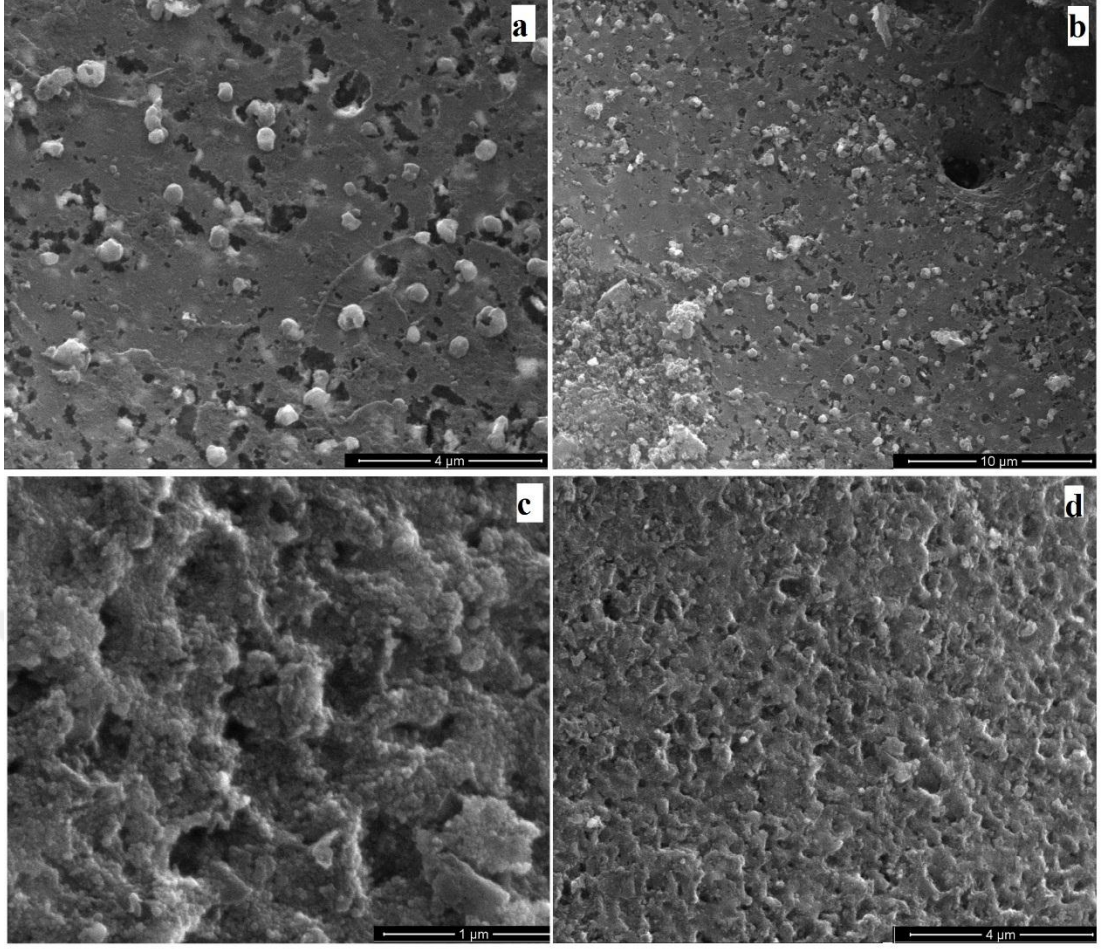
**Şekil 3.28. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT metodu) a) AAC, b) AgNiNP-AAC, c) AgNi/MnAgNiNP-AAC, d) AgNi/FeAgNiNP-AAC**

Şekil 3.29’da AAC destekli AgNiNP’ye ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Nanopartikül oluşumları SEM fotoğraflarından açıkça görülmektedir. Nanopartiküllerin AAC yüzeyinde ve gözeneklerinde düzgün olarak dağıldığı belirlenmiştir.



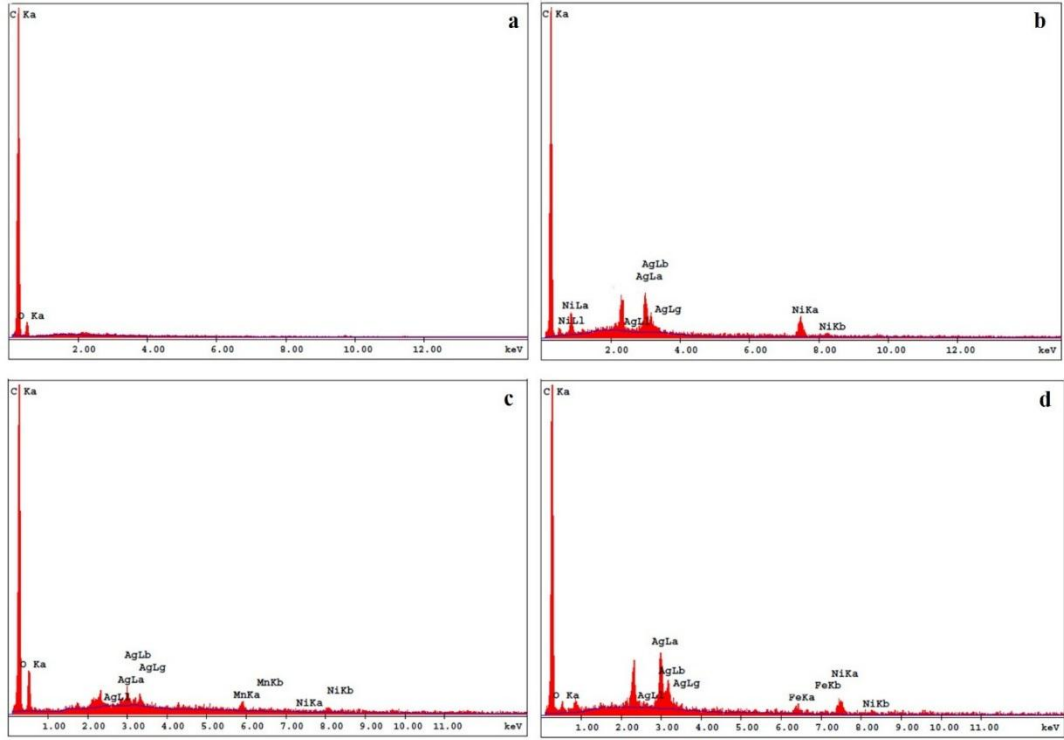
**Şekil 3.29. AgNiNP-AAC’ye ait SEM fotoğrafı**

Şekil 3.30’da çekirdek/kabuk yapısında AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC örneklerine ait SEM fotoğrafları verildi. SEM fotoğrafları nanopartiküllerin AAC yüzeyinde ve gözeneklerinde düzgün dağılımlı olarak oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca AgNi/MnAgNiNP-AAC örneğinde klasik aktif karbon gözenek yapısının kaybolduğu ve büyük gözeneklerin nanopartiküller ile büyük ölçüde kapatılmış olduğu gözlemlendi. İki ve üç metal içeren destekli nanopartiküller arasında oldukça yüksek yüzey alanına sahip olan bu NP, aynı zamanda en yüksek mikro gözenek alanına da sahiptir. Yüzey alanındaki belirgin farklılık, yüzey morfolojisinin değişimi ile de kanıtlanmıştır.



**Şekil 3.30. SEM fotoğrafları a-b) AgNi/MnAgNiNP-AAC c-d) AgNi/FeAgNiNP-AAC**

Şekil 3.31’de sentezlenen örneklere ait EDAX spektrumları verildi. EDAX analizleri ile yapılardaki Ag, Ni, Fe ve Mn elementlerinin varlığı kanıtlandı. Yüzey plazmon rezonansından dolayı Ag, Ni, Mn ve Fe elementlerine ait sırasıyla yaklaşık 3, 0,1-0,5, 6 ve 6,5 keV’de absorpsiyon pikleri gözlemlendi. Sentezlenen örneklere ait ICP-OES sonuçları Çizelge 3.12’de listelendi. AgNi/FeAgNiNP-AAC örneğinin ICP-OES analizleri sırasında gümüş çökmesinden dolayı miktarı belirlenemedi, ancak EDAX spektrumunda gümüş varlığı kanıtlandı.



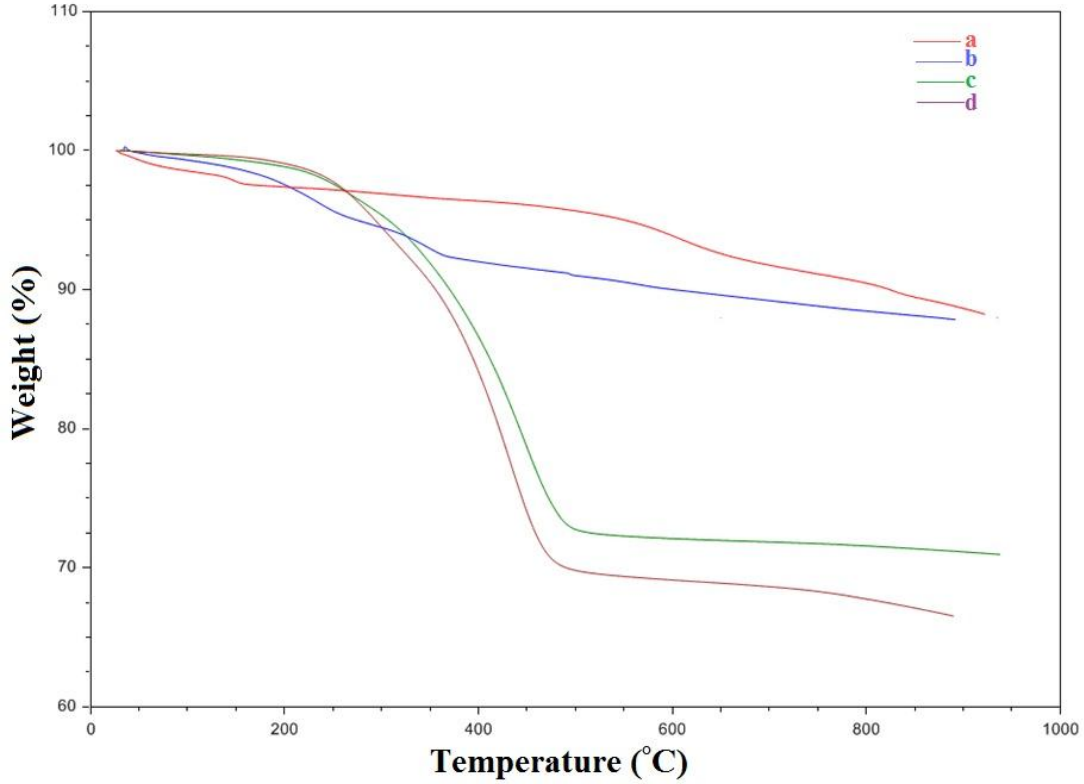
Şekil 3.31. EDAX spektrumları a) AAC, b) AgNiNP-AAC, c) AgNi/MnAgNiNP-AAC, d) AgNi/FeAgNiNP-AAC

Çizelge 3.12. ICP-OES analiz sonuçları

Örnek	Ag (%)	Ni (%)	Mn (%)	Fe (%)
AgNiNP-AAC	0,97±0,01	1,1±0,1	-	-
AgNi/MnAgNiNP-AAC	2,2±0,1	1,2±0,1	0,7±0,01	-
AgNi/FeAgNiNP-AAC	belirlenemedi	0,70±0,02	-	0,19±0,01

İki ve üç metal içeren aktif karbon destekli nanopartiküllere ait TGA eğrileri Şekil 3.32'de verilmiştir. İki ve üç metal içeren AgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC nanopartiküller benzer termal davranış sergilemekte, özellikle 200-500 °C sıcaklıkları arasında yapı bozunumu ile ilgili belirgin kütle kayıpları belirlenmektedir.

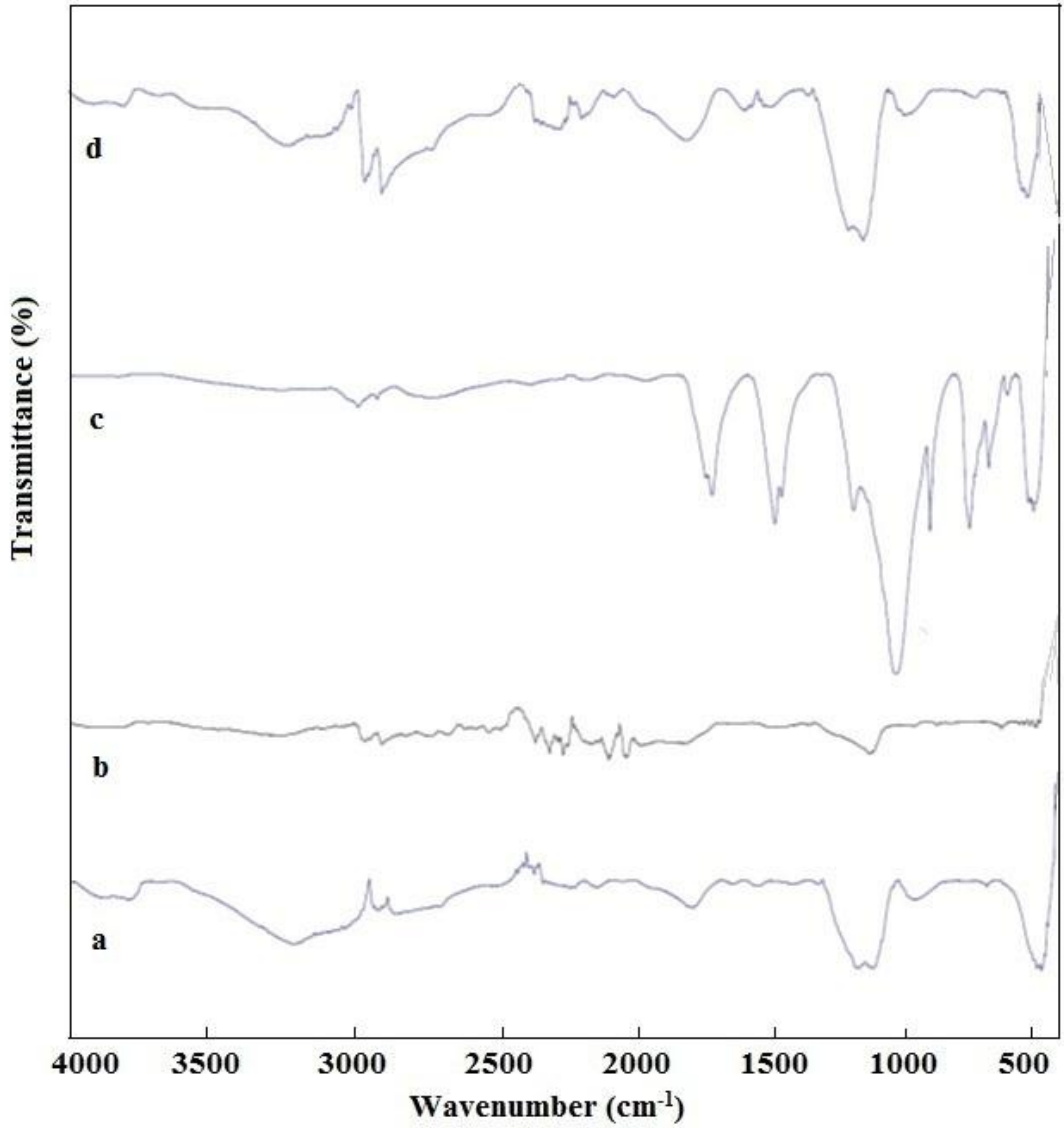
ACC, AgNiNP-AAC, AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC'lerin 200-500 °C sıcaklıkları aralığında belirlenen % kütle kayıpları sırası ile 6,25, 27,5, 1,25 ve 30'dur. Üç metal içeren AgNi/MnAgNiNP-AAC nanopartiküllerde Mn ilavesinin iki metal içeren AgNiNP-AAC'ye kararlılık kazandırdığı ve aynı sıcaklık aralıklarında oldukça kararlı bir termal davranış sergilediği belirlendi.



**Şekil 3.32. TGA eğrileri a) AAC, b) AgNiNP-AAC, c) AgNi/MnAgNiNP-AAC, d) AgNi/FeAgNiNP-AAC**

İki ve üç metal içeren aktif karbon destekli nanopartiküllerin FTIR spektrumu Şekil 3.33'de verildi. 3839  $\text{cm}^{-1}$  ve 3875  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler O-H gerilimine aittir [154]. 3186-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler karboksilik asit O-H gerilme titreşimlerine aittir.

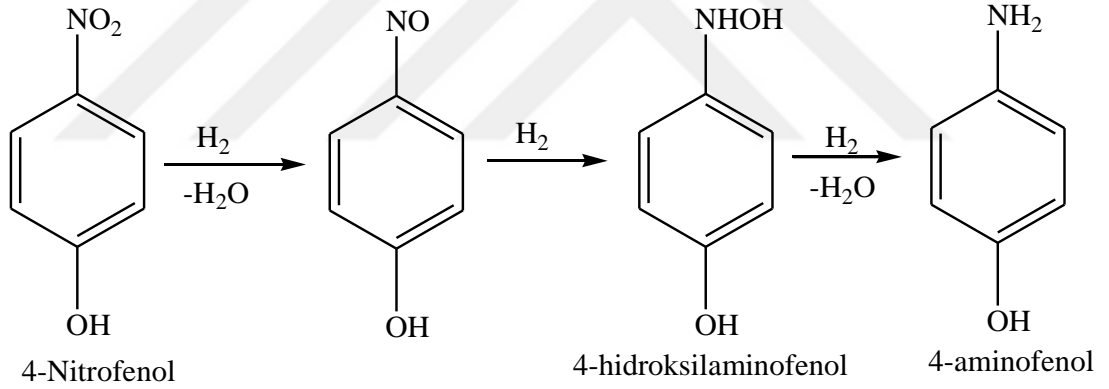
1728  $\text{cm}^{-1}$  ve 1740  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf şiddetli pikler karboksilik gruplarının C=O gerilme titreşimlerine aittir. 1098  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik S=O gerilme titreşimlerine aittir. 484  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik düzlem içi ve dışı aromatik halka deformasyon titreşimleri ile ilişkilidir. Yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücü kullanılarak sentezlenen nanopartiküllere ait FTIR spektrumunda farklı gerilme titreşimlerine ait piklerin gözlenmesi beklenen bir durumdur. AgNi/MnAgNiNP-AAC örneğine ait FTIR spektrumunda 1397, 1372 ve 955  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin de bu nedenle oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 3.33. FTIR spektrumu a) AAC, b) AgNiNP-AAC, c) AgNi/MnAgNiNP-AAC, d) AgNi/FeAgNiNP-AAC

### 3.4. Nitrofenollerin Katalitik İndirgenmesi

Nitrofenollerin katalitik indirgenmesi UV-Vis spektrofotometrik ölçümler ile kolayca izlenebilir. Hidrojen kaynağı olarak kullanılan  $\text{NaBH}_4$  ile katalizörlerin nitrofenollerin indirgeme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi. Nitrofenolden aminofenol oluşumunu gösteren mekanizma Şekil 3.34'de verilmektedir [162]. Nitrofenollerin indirgenme reaksiyonu nitrozo ve hidroksilamino (-NHOH) gruplarını içeren organik ara maddelerin oluşmasıyla ilerler. Nitrozofenol ve hidroksilamino fenole dönüşüm çok hızlı gerçekleşmektedir. Reaksiyonun en son aşaması olan aminofenole indirgenme yavaş olan basamaktır. Reaksiyon mekanizması ara maddelerin indirgenme işleminden sonra nanopartikül yüzeyinden desorpsiyonu ve daha sonra aminofenole indirgenmesinin sonraki aşamaları için yüzeye tekrar adsorpsiyonunu içermektedir.



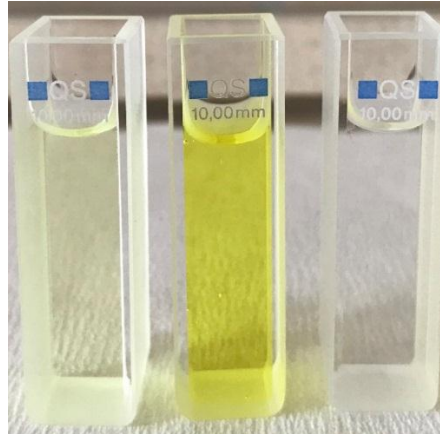
**Şekil 3.34. Nitrofenolün aminofenole indirgenmesinin katalitik mekanizması [162]**

Reaksiyon mekanizması Langmuir-Hinshelwood (LH) modeli ile açıklanabilir.  $\text{NaBH}_4$  kullanılan indirgeme reaksiyonunda  $\text{H}_2$  üretimi hidroliz yoluyla ilerler.  $\text{BH}_4^-$  ve nitrofenol sulu çözeltisi ilk önce nanopartikül yüzeyine dağılır ve nanopartiküller elektronları  $\text{BH}_4^-$ 'den nitrofenole taşımak için katalizör görevi görür.  $\text{NaBH}_4$ 'ten gelen  $\text{BH}_4^-$  iyonu, bir hidrürünü nanopartikül yüzeyine aktarır ve metal-hidrür bağları oluşur. Nitrofenollerin nitro grubu metal-hidrür kompleksinden aktif hidrojen türlerini ve elektronlarını alır. Daha sonra aminofenole indirgemek için hidrojenasyon reaksiyon aşamaları gerçekleşir.

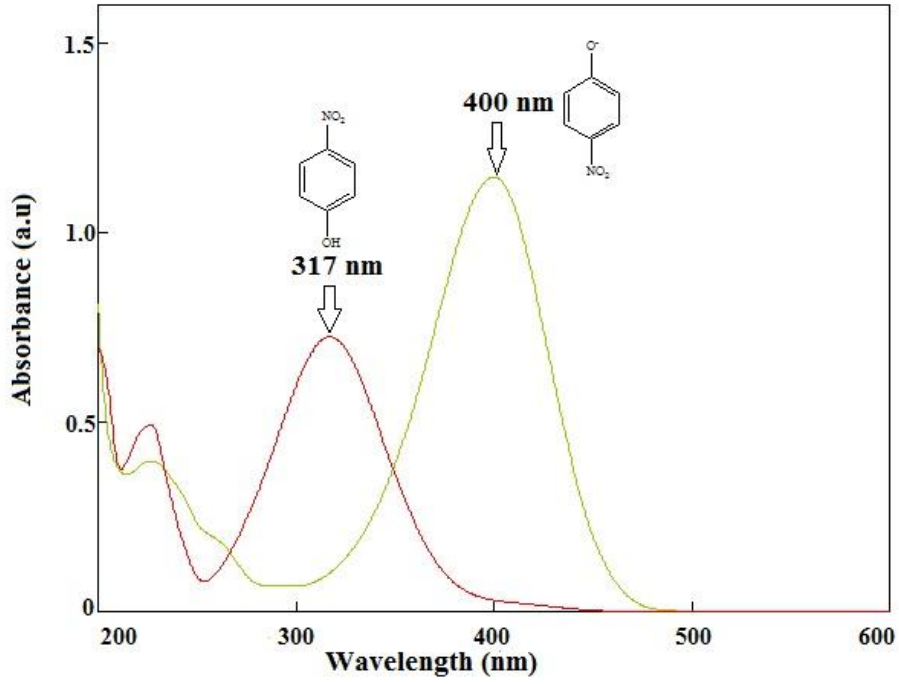
Reaksiyonlara genellikle indirgenme süresi eşlik eder. Katalizör olarak gümüş iyonları ve indirgeyici olarak borhidrür kullanıldığında indirgenme süresinin kısaldığı gözlenmiştir [117].

#### 3.4.1. 4-Nitrofenolün Katalitik İndirgenmesi

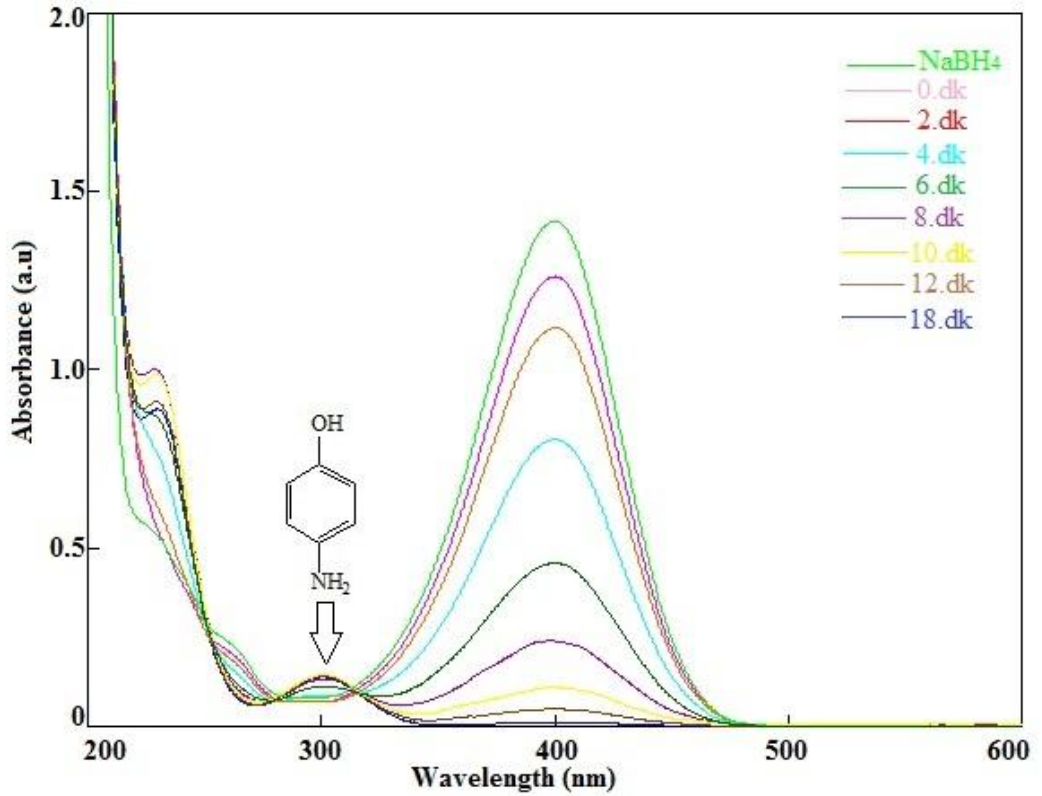
4-NP'nin 200-600 nm dalga boyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumu alındı (Şekil 2.2). Maksimum absorbans 317 nm'de belirlendi. AgNP2-AAC, AgNP6-AAC, AgNiNP-AAC, AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC nanopartiküllerin 4-NP'nin indirgenmesindeki katalitik aktivitesi NaBH<sub>4</sub> varlığında incelendi. NaBH<sub>4</sub> sulu çözeltisi 4-NP çözeltisine eklendiğinde, 317 nm'deki absorpsiyon piki 400 nm'ye kaydı ve çözeltinin rengi açık sarıdan koyu sarıya döndü (Şekil 3.35-36). Bu durum çözelti bazikliğinin artarak 4-nitrofenolat iyonlarının oluşumundan kaynaklanmaktadır [117]. Katalitik çalışmalarda 4-NP'nin indirgenmesini incelemek için 400 nm dalga boyunda absorbans ölçümleri alınmıştır. Reaksiyon çözeltisine katalizör ilave edildiğinde 400 nm'deki absorpsiyon pikinin şiddeti büyük ölçüde azalırken, 300 nm'de 4-aminofenole (4-AP) ait yeni bir absorpsiyon piki oluşumu gözlemlendi (Şekil 3.37).



Şekil 3.35. 4-NP'nin 4-AP'ye indirgeme aşamasında çözelti rengindeki değişiklik



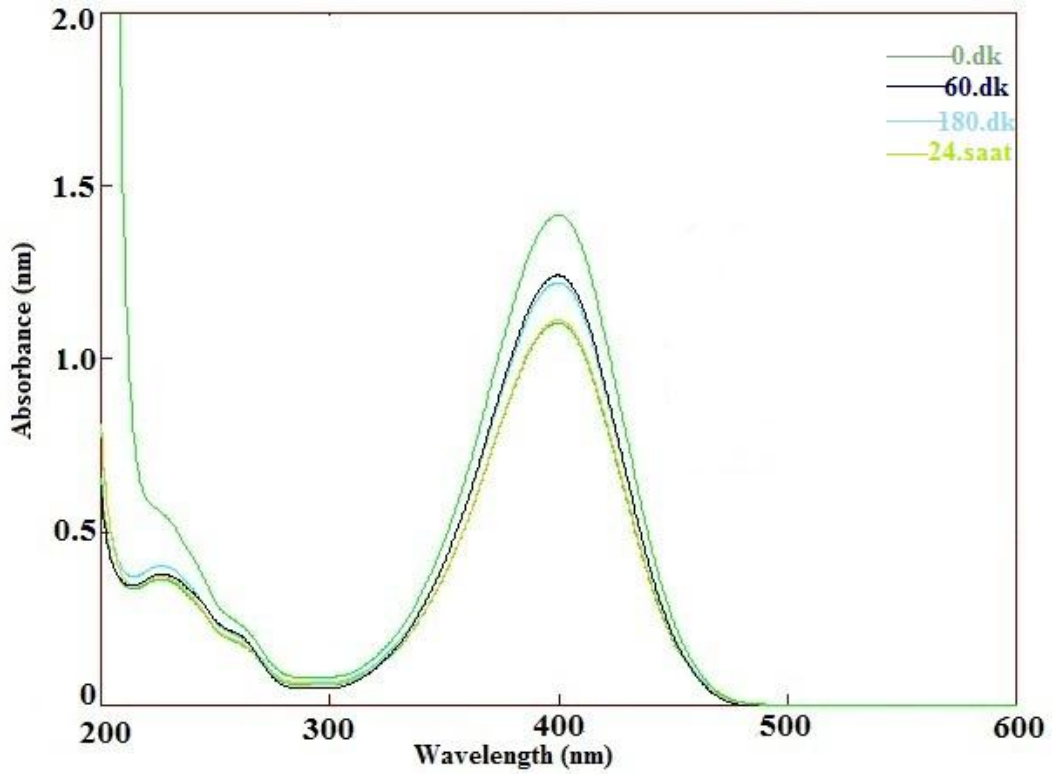
Şekil 3.36. 4-Nitrofenolün 4-nitrofenolata dönüşümüne ait UV-Vis spektrumu. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C



Şekil 3.37. 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, m<sub>AgNP2-AAC</sub>= 40 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

300 nm'deki izobestik nokta, 4-NP'nin yan reaksiyonlar olmadan 4-AP'ye dönüştüğünü gösterir [139].

Sadece  $\text{NaBH}_4$  varlığında Şekil 3.38'de gösterildiği gibi 4-nitrofenolatın 4-aminofenole dönüşümü oldukça yavaştır. 24 saat sonra bile aminofenol oluşumu gözlenmemiştir. Katalitik indirgenmenin kısa sürede tamamlanması için hem katalizöre hem de  $\text{NaBH}_4$ 'e ihtiyaç vardır [117].  $\text{NaBH}_4$  kuvvetli bir indirgeyici olduğu için reaksiyon termodinamik olarak uygun olsa da, verici (borhidrür) ve alıcı (4-nitrofenolat) iyonları arasındaki potansiyel farkın oluşturduğu kinetik bariyerden dolayı reaksiyonun kinetik olarak ilerlemesi mümkün değildir. Nanopartiküller, kinetik bariyerin üstesinden gelerek vericiden alıcı moleküllere elektron geçişini kolaylaştırarak reaksiyonu katalizler [138].

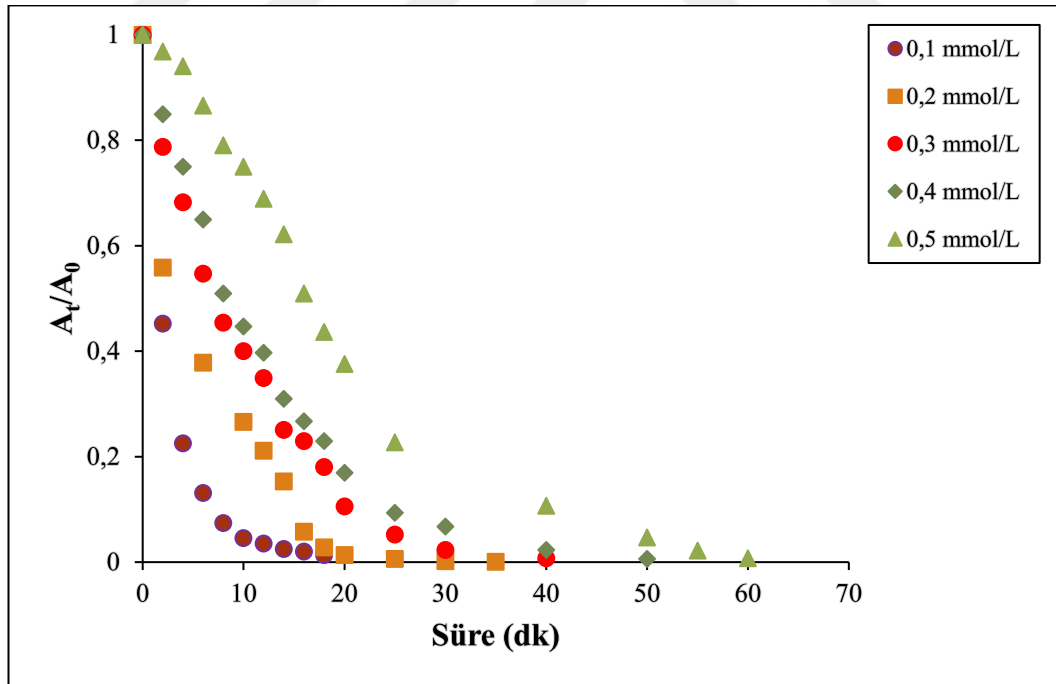


Şekil 3.38. Katalizör yokluğunda 4-NP'nin UV-Vis spektrumu. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [ $\text{NaBH}_4$ ]= 0,5 M, çözücü=  $\text{H}_2\text{O}$ , T= 25 °C

### 3.4.1.1. Başlangıç 4-NP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi

NaBH<sub>4</sub> ve nanopartikül miktarları sabit tutulup, farklı 4-NP başlangıç derişimlerinin katalitik indirgenmeye etkisi incelendi. NaBH<sub>4</sub> ve 40 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilen 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L'lik 4-NP çözeltilerine ait katalitik indirgenme sonuçları Şekil 3.39-41'de verilmiştir.

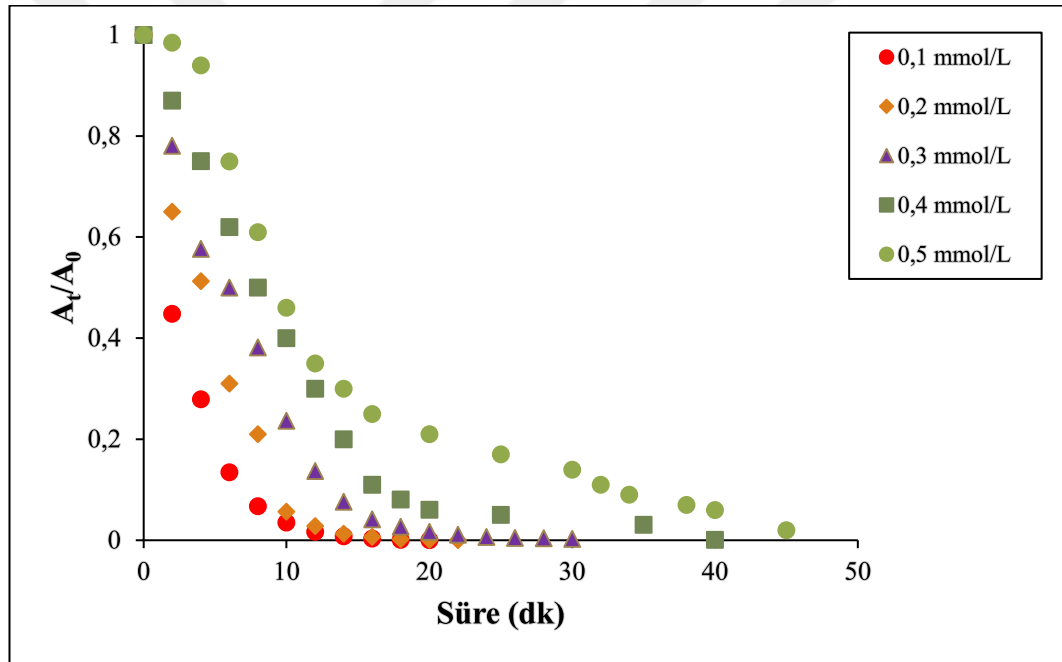
AgNP2-AAC katalizörü kullanılarak 0,1 mmol/L'lik çözeltide 18.dk'da %99 4-NP indirgenmesine ulaşılırken, aynı sürede 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L'de sırasıyla %97, %81, %77 ve %56 indirgenmeye ulaşılmıştır. 4-NP başlangıç derişimi artıkça indirgenmenin tamamlanma süresi artmaktadır. Bu durum, NP'nin yüzeyi 4-nitrofenol molekülleri ile doygun hale geldiğinden, NP yüzeyine elektron transferi oranında azalma meydana gelmesi ile açıklanabilir [162]. 0,1 mmol/L başlangıç derişimine sahip çözeltide indirgenme 18. dakikada tamamlanırken, 0,5 mmol/L'lik çözeltide indirgenme reaksiyonu 60. dakikada tamamlanmıştır.



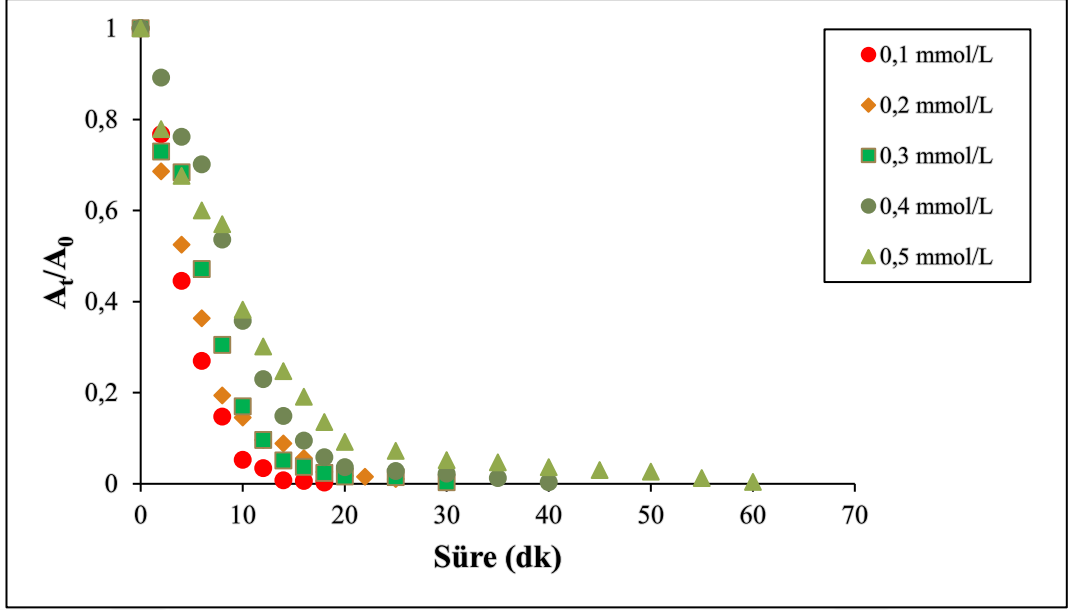
Şekil 3.39. Başlangıç derişiminin 4-NP indirgenmesine etkisi. [NaBH<sub>4</sub>]=0,5 M, m<sub>AgNP2-AAC</sub>= 40 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

Benzer eğilimler AgNP6-AAC ve AgNiNP-AAC katalizörleri kullanıldığında da gözlemlendi. AgNP6-AAC katalizörü kullanıldığında 0,1 mmol/L'lik çözeltide 20.dk'da %100 4-NP'ye dönüşüm sağlandı. Başlangıç derişiminin 0,1 mmol/L'den 0,5 mmol/L'ye artması ile aynı süredeki indirgenme oranında önemli azalma belirlendi.

İkili metal içeren destek katalizörü kullanıldığında özellikle yüksek başlangıç derişimli çözeltilerde indirgenme reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği belirlendi. Örneğin 0,5 mmol/L'lik 4-NP çözeltisi, AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC kullanıldığında 18. dakikada sırasıyla %56 ve %78 oranında indirgenirken, aynı sürede bimetallik katalizörle %86 indirgenmiştir.



Şekil 3.40. Başlangıç derişiminin 4-NP indirgenmesine etkisi.  $[NaBH_4]=0,5$  M,  $m_{AgNP6-AAC}= 40$  mg, çözücü=  $H_2O$ ,  $T= 25$  °C



**Şekil 3.41. Başlangıç derişiminin 4-NP indirgenmesine etkisi. [NaBH<sub>4</sub>]=0,5M, m<sub>AgNiNP-AAC</sub>= 40 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C**

Reaksiyonun kinetik hız sabitini belirlemek için farklı konsantrasyonlarda 4-NP'nin indirgenmesi pseudo-birinci derece kinetik modeline göre incelendi. Bu modele göre  $-\ln(A_t/A_0)$ 'a karşı zaman grafiği çizildi ve hız sabitleri belirlendi (Çizelge 3.13-15). Çizelgelerde hız sabitleri, R<sup>2</sup> değerleri ve aktivite faktörleri verildi.

Hesaplanan R<sup>2</sup> değerlerinden 4-NP katalitik indirgenmesinin pseudo-birinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlendi. Hız sabitleri artan 4-NP derişimi ile azalmaktadır.

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -k_1 t$$

k<sub>1</sub>: Birinci derece hız sabiti

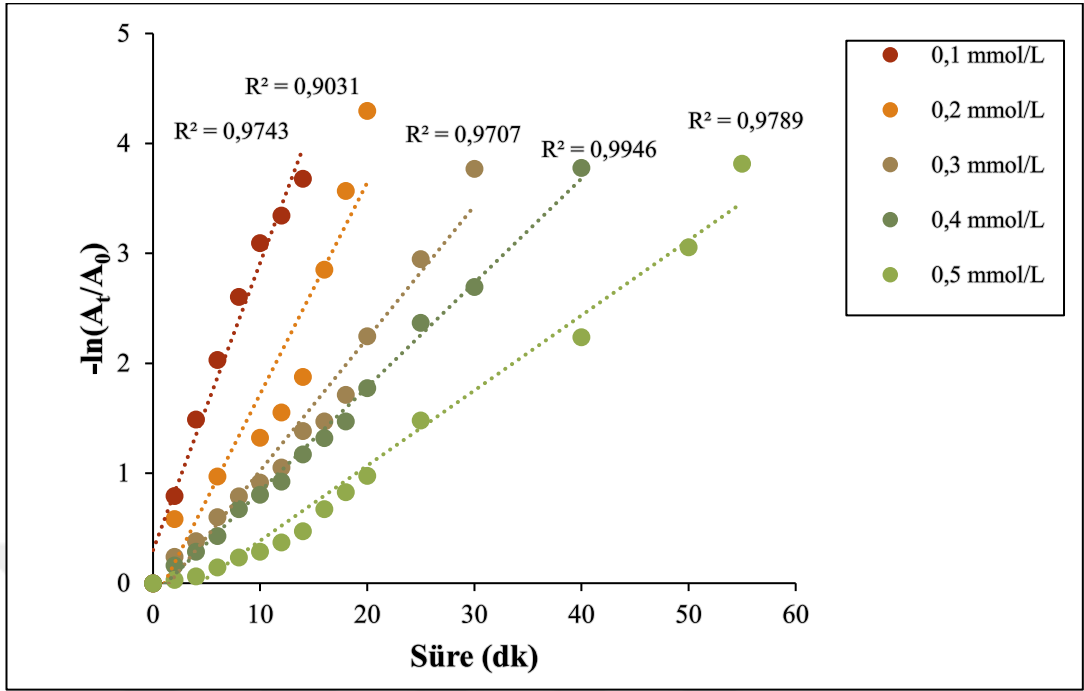
A<sub>0</sub>: 4-Nitrofenolat iyonunun başlangıç absorbansı

A<sub>t</sub>: 4-Nitrofenolat iyonunun t süredeki absorbansı

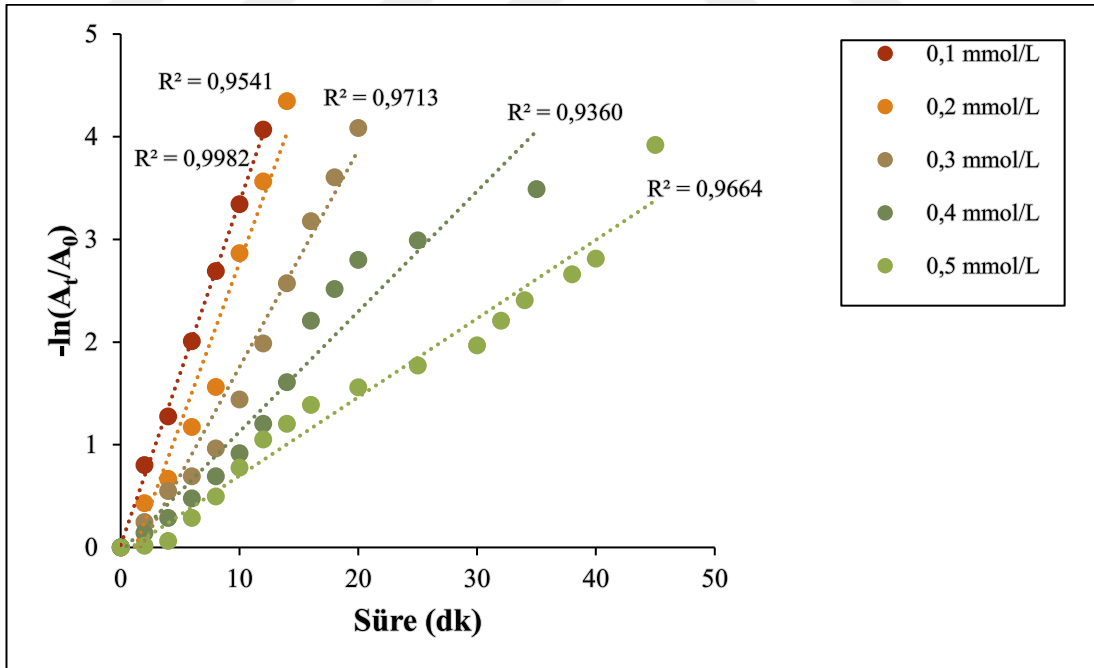
$$K = \frac{k_1}{m_{kat}}$$

m<sub>kat</sub>: Katalizör miktarı [mg<sup>-1</sup>]

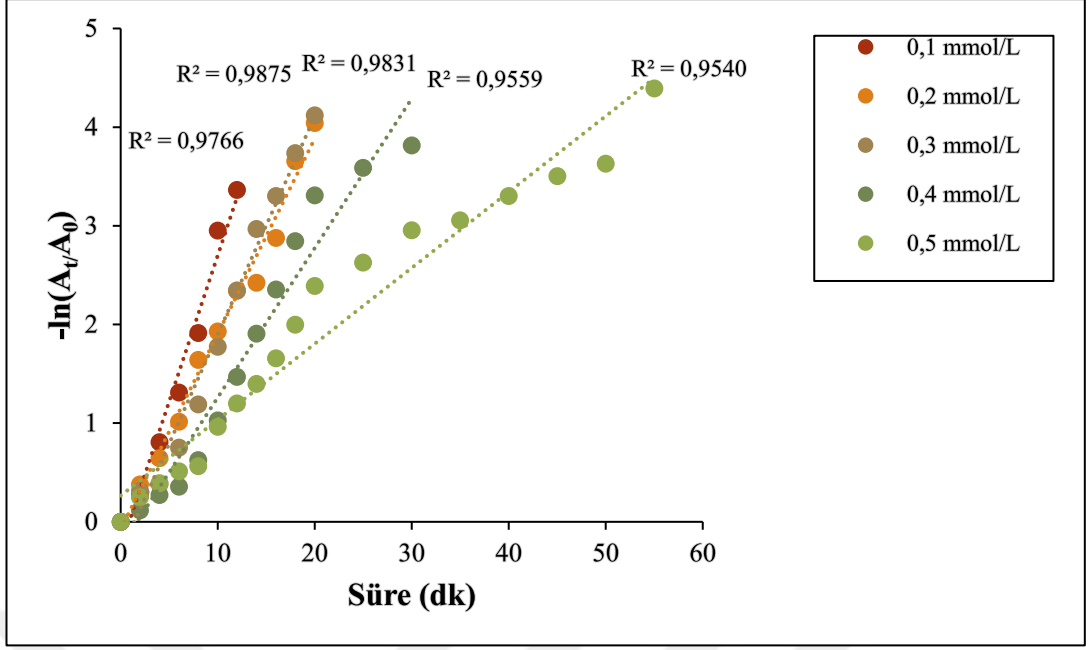
K: Aktivite faktörü [dk<sup>-1</sup>mg<sup>-1</sup>]



Şekil 3.42. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.  $[\text{NaBH}_4] = 0,5 \text{ M}$ ,  $m_{\text{AgNP2-AAC}} = 40 \text{ mg}$ , çözücü=  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Şekil 3.43. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.  $[\text{NaBH}_4] = 0,5 \text{ M}$ ,  $m_{\text{AgNP6-AAC}} = 40 \text{ mg}$ , çözücü=  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Şekil 3.44. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.  $[\text{NaBH}_4] = 0,5 \text{ M}$ ,  $m_{\text{AgNiNP-AAC}} = 40 \text{ mg}$ , çözücü =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Çizelge 3.13. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP2-AAC katalizörü)

4-NP derişimi (mmol/L)	$k \text{ (dk}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$K \text{ (dk}^{-1}\text{mg}^{-1}\text{)}$
0,1	0,2613	0,9743	0,0065
0,2	0,1923	0,9031	0,0048
0,3	0,1204	0,9707	0,0030
0,4	0,0948	0,9946	0,0024
0,5	0,0683	0,9789	0,0017

**Çizelge 3.14. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP6-AAC katalizörü)**

4-NP derişimi (mmol/L)	k (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (dk <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )
0,1	0,3340	0,9982	0,0084
0,2	0,3159	0,9541	0,0079
0,3	0,2114	0,9713	0,0053
0,4	0,1172	0,9360	0,0029
0,5	0,0766	0,9664	0,0019

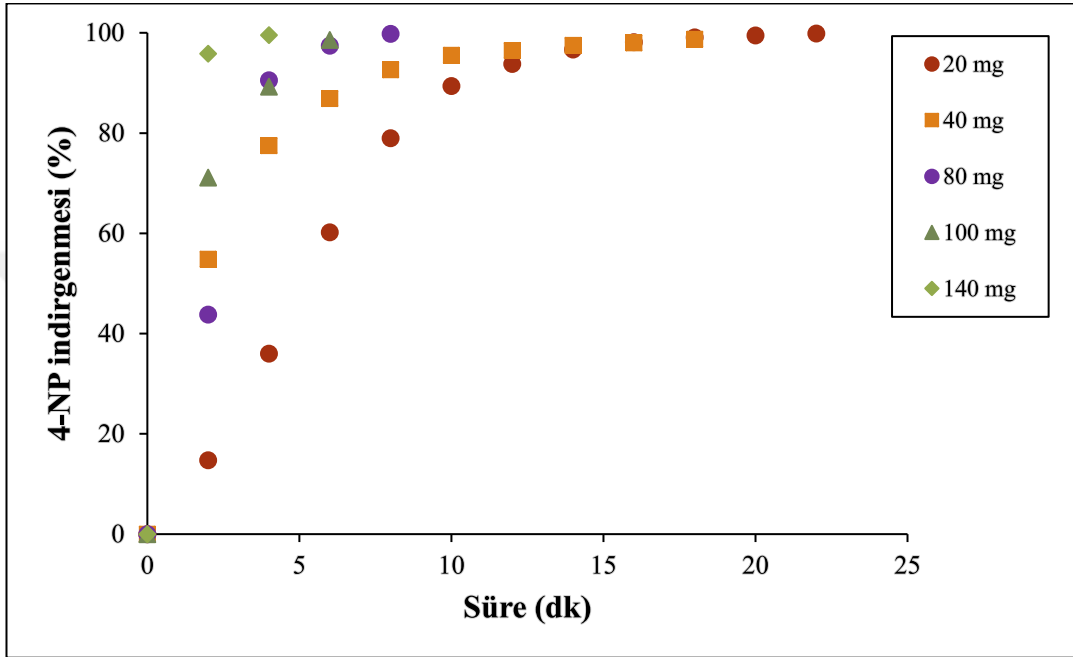
**Çizelge 3.15. 4-NP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNiNP-AAC katalizörü)**

4-NP derişimi (mmol/L)	k (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (dk <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )
0,1	0,2957	0,9766	0,0074
0,2	0,1979	0,9875	0,0050
0,3	0,2210	0,9831	0,0055
0,4	0,1514	0,9559	0,0038
0,5	0,0769	0,9540	0,0019

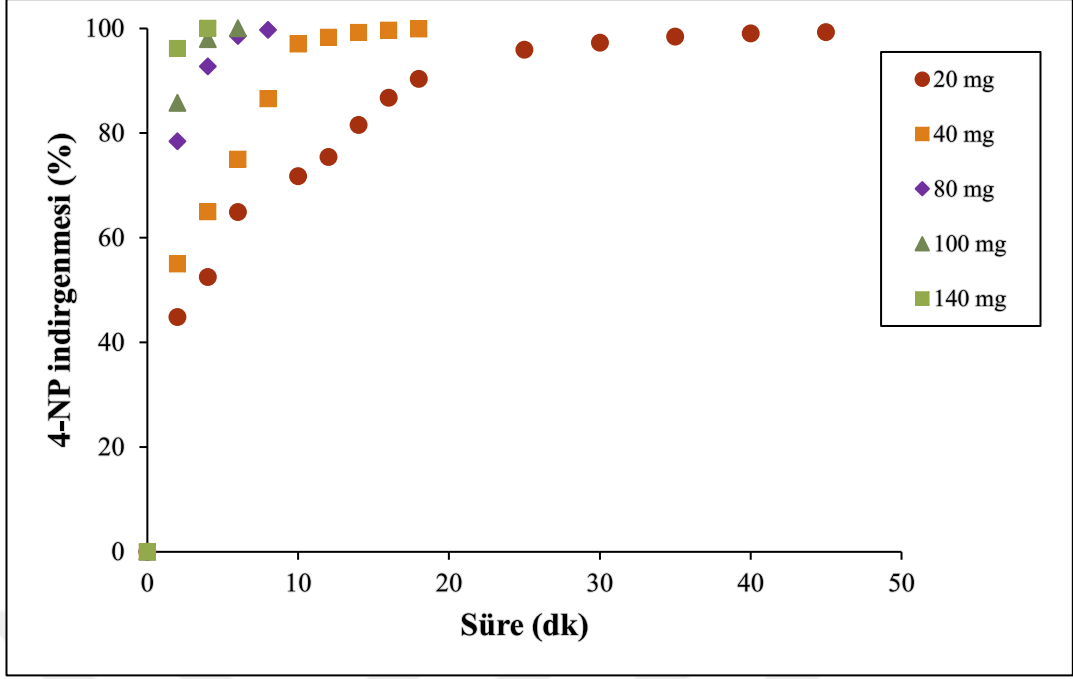
#### **3.4.1.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi**

Katalizör miktarının etkisi 10 ml 0,5 mol/L NaBH<sub>4</sub> sulu çözeltisi varlığında 100 ml 0,1 mmol/L 4-NP çözeltisine sırasıyla 20, 40, 80, 100 ve 140 mg AgNP2-AAC nanopartikülü eklenerek incelendi (Şekil 3.45). Kullanılan katalizör miktarı artıkça, indirgenme daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda en hızlı 4-NP indirgenmesi 140 mg katalizör kullanımı ile gerçekleşti. 20 mg katalizör kullanıldığında 22.dk'da % 99 etkinlik elde edilirken, 140 mg katalizör kullanıldığında 4.dk'da % 99 etkinlik elde edildi.

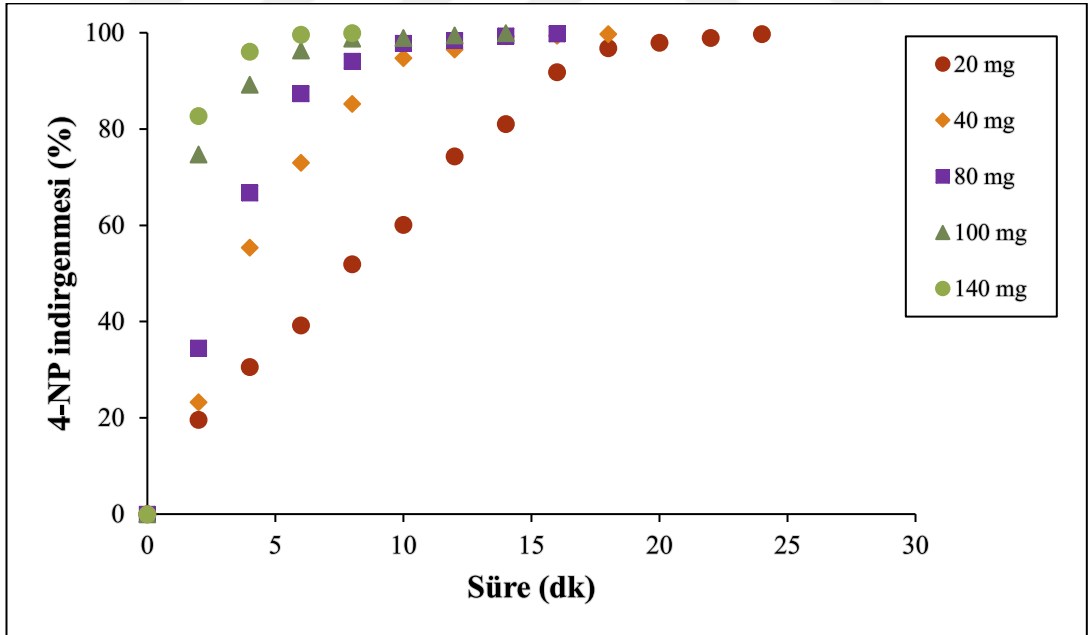
4-NP'nin indirgenmesinde AgNP2-AAC katalizörü yerine AgNP6-AAC veya AgNiNP-AAC katalizörü kullanıldığında en hızlı indirgenme 140 mg katalizör kullanıldığında gerçekleşti. AgNP6-AAC katalizörü 6.dk'da %100 indirgenme etkinliği gösterirken, AgNiNP-AAC kullanıldığında 8.dk'da %99 indirgenme gerçekleşmiştir.



Şekil 3.45. AgNP2-AAC nanopartikül miktarının 4-NP indirgenmesine etkisi. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C



Şekil 3.46. AgNP6-AAC nanopartikül miktarının 4-NP indirgenmesine etkisi. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

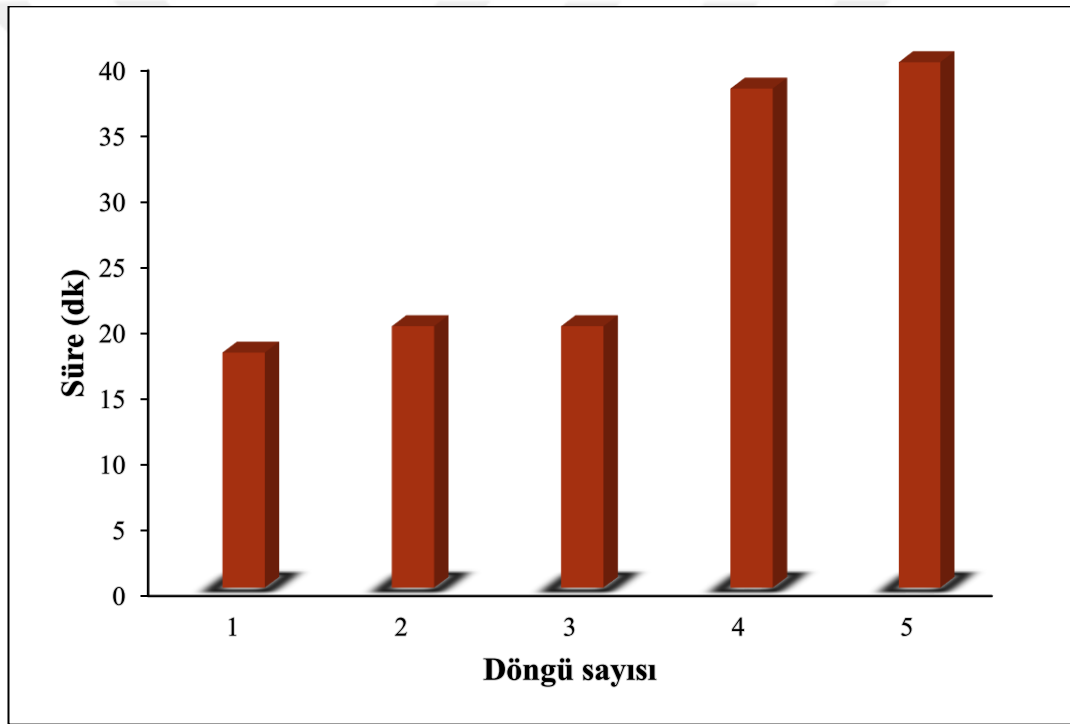


Şekil 3.47. AgNiNP-AAC nanopartikül miktarının 4-NP indirgenmesine etkisi. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

### 3.4.1.3. AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

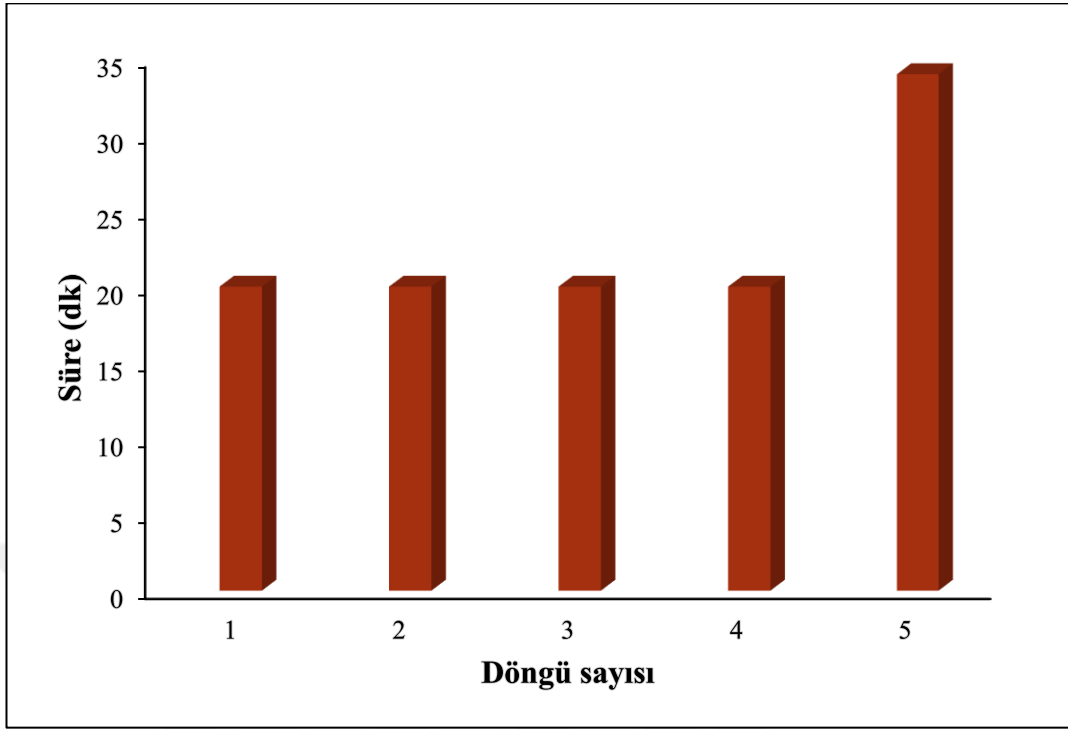
Katalizörün aktivitesini ve tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için 4-NP'nin katalitik indirgenmesi AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC katalizörleri kullanılarak 5 döngüde incelendi. Katalizörlerin 5 kullanım sonunda katalitik aktivitesini kaybetmediği görüldü.

AgNP2-AAC katalizörünün kullanıldığı reaksiyonda 1. döngüde 18. dk'da indirgenme tamamlanırken, 2 ve 3. döngüde indirgenme 20. dk'da tamamlandı. Döngü sayısının artması ile indirgenme reaksiyonunun tamamlanma süresi uzamıştır (Şekil 3.48).



Şekil 3.48. AgNP2-AAC katalizörünün 4-NP'nin katalitik indirgenmesinde tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, m<sub>katalizör</sub>= 40 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

AgNP6-AAC katalizörünün kullanıldığı katalitik indirgenme reaksiyonunda ilk 4 döngüde 20. dk'da indirgenme tamamlanırken, 5. döngüde indirgenme 34. dk'da tamamlandı. Katalizörün 4. kullanımından sonra katalitik reaksiyonun tamamlanma süresi artmıştır. Katalitik reaksiyonun tamamlanma süresinin artmasına rağmen, katalizörün etkinliğinde bir azalma belirlenememiştir (Şekil 3.49).

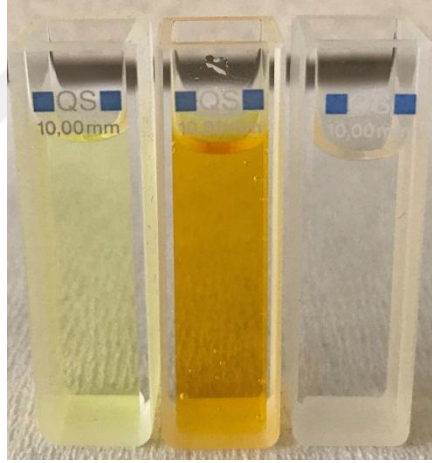
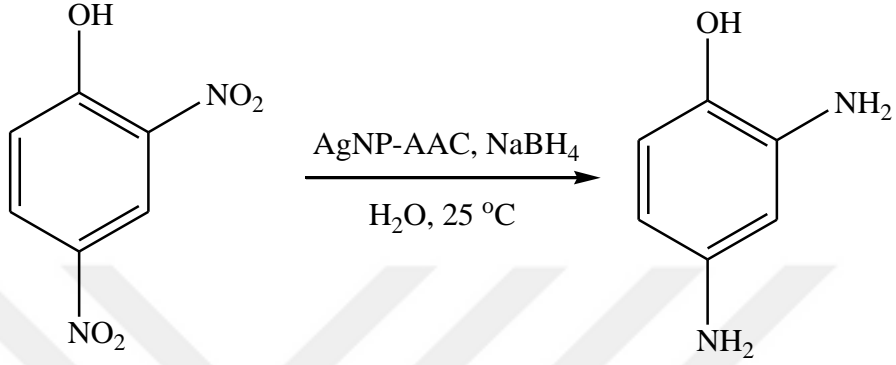
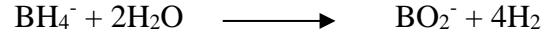


**Şekil 3.49.** AgNP6-AAC katalizörünün 4-NP'nin katalitik indirgenmesinde tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, m<sub>katalizör</sub>= 40 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

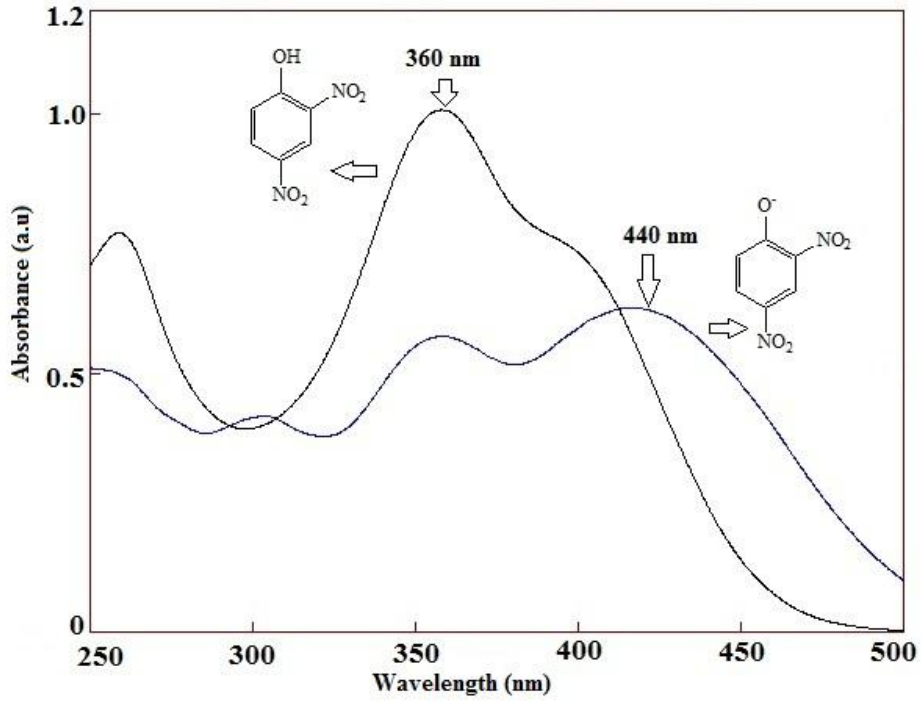
### 3.4.2. 2,4-Dinitrofenolün Katalitik İndirgenmesi

DNP'nin 250-500 nm dalga boyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumu alındı (Şekil 2.3). Maksimum absorbans 360 nm'de belirlendi. AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC nanopartiküllerin DNP'nin indirgenmesindeki katalitik aktivitesi NaBH<sub>4</sub> varlığında incelendi. NaBH<sub>4</sub> ilavesinden sonra 360 nm'deki absorpsiyon pikinin 440 nm'ye kaydığı (kırmızı kayma) ve çözeltinin renginin sarıdan turuncuya döndüğü belirlendi (Şekil 3.51). Katalitik çalışmalarda DNP'nin indirgenme reaksiyonunun incelenmesi için 440 nm'deki absorbans ölçümleri alındı. Reaksiyon çözeltisine katalizör ilavesinden sonra 440 nm'deki 2,4-dinitrofenolat ara maddesine ait absorpsiyon pikinin şiddeti yavaş yavaş azalırken, 300 nm'de 2,4-diaminofenole (DAP) ait yeni bir absorpsiyon pikinin oluştuğu ve çözeltinin tamamen renksiz hale geldiği belirlendi (Şekil 3.50-52). DNP'ler 4-NP göre daha fazla sterik dirence sahip olduğu için katalitik reaksiyonlarda NaBH<sub>4</sub> miktarı daha fazla kullanıldı.

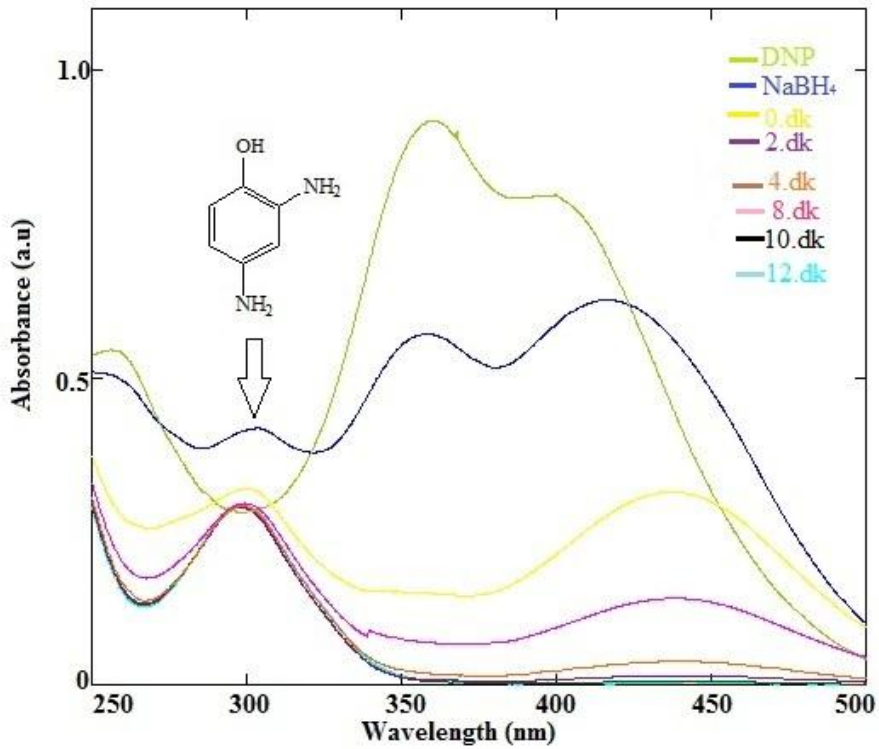
Gümüş nanopartikül ile DNP'nin katalitik indirgenmesi aşağıda verilen şekilde ilerlemektedir [163].



**Şekil 3.50. DNP'nin DAP'ye indirgenme aşamasında çözelti rengindeki değişiklik**

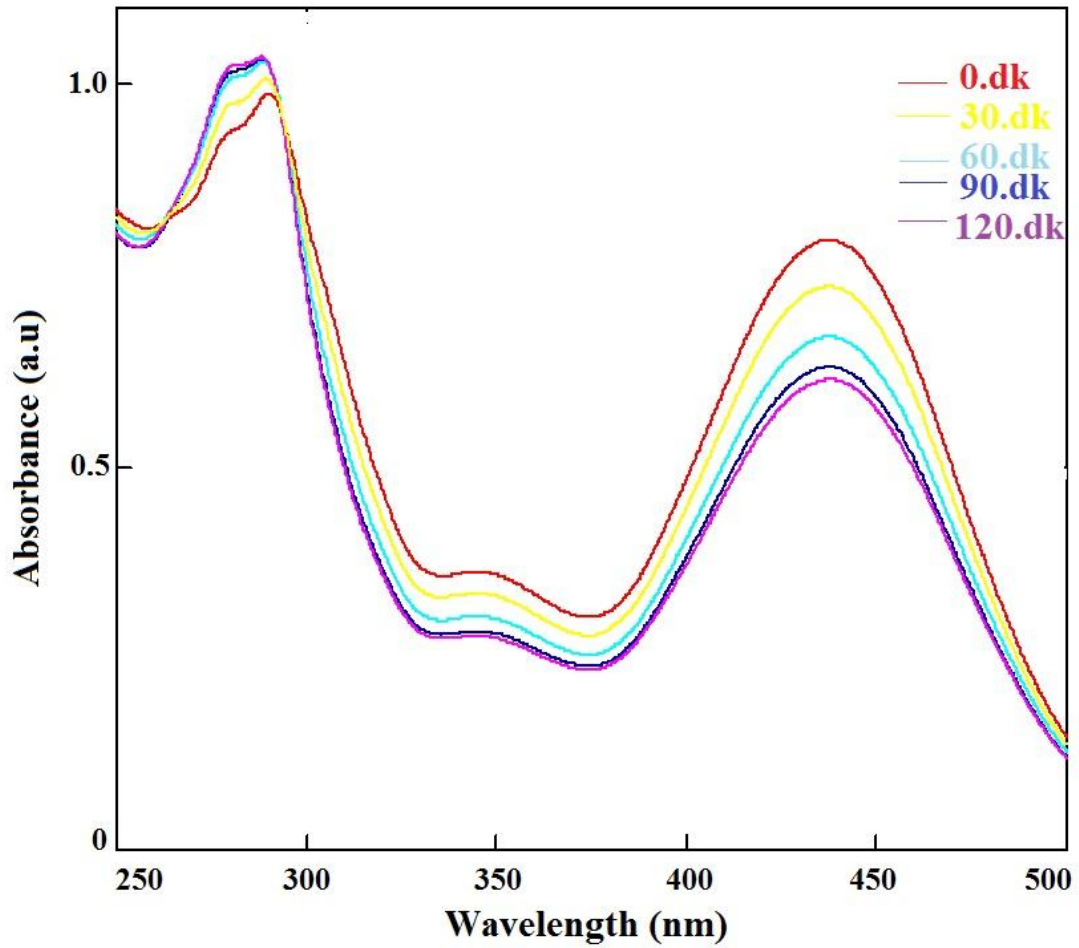


Şekil 3.51. 2,4-Dinitrofenolün 2,4-dinitrofenolata dönüşümüne ait UV-Vis spektrumu. [DNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,3 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C



Şekil 3.52. DNP'nin DAP'ye indirgenmesine ait zamana bağlı UV-Vis spektrumu. [DNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,3 M, m<sub>AgNP2-AAC</sub>= 40 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

DNP'nin DAP'ye  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi, borhidrür iyonları sulu ortamda kuvvetli bir indirgen olduğu için termodinamik olarak uygundur. Ancak kinetik olarak çok yavaştır (Şekil 3.53). Bunun nedeni kinetik bariyerin varlığı ve verici (borhidrür) ile alıcı (4-nitrofenolat) iyonları arasındaki potansiyel fark nedeniyle bu reaksiyonun gerçekleşme olasılığının azalmasıdır [151]. Katalitik indirgenmenin kısa sürede tamamlanması için hem katalizöre hem de  $\text{NaBH}_4$ 'e ihtiyaç vardır. Sadece  $\text{NaBH}_4$  kullanıldığında 120 dakikada bile dinitrofenolata ait adsorpsiyon pik şiddetinde belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Nanopartiküller borhidrürden 2,4-dinitrofenolat moleküllerine elektron geçişini kolaylaştırarak reaksiyonu katalizler [138].

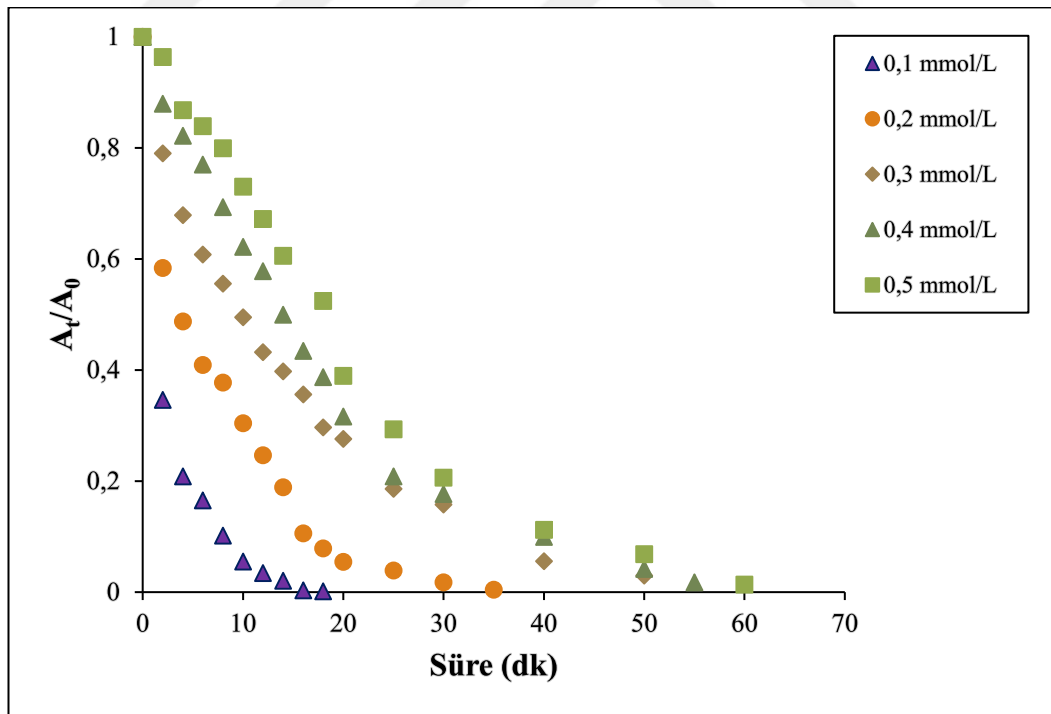


Şekil 3.53. Katalizör yokluğunda DNP'nin UV-Vis spektrumu. [DNP]= 0,1 mmol/L,  $[\text{NaBH}_4]= 1,3 \text{ M}$ , çözücü=  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$

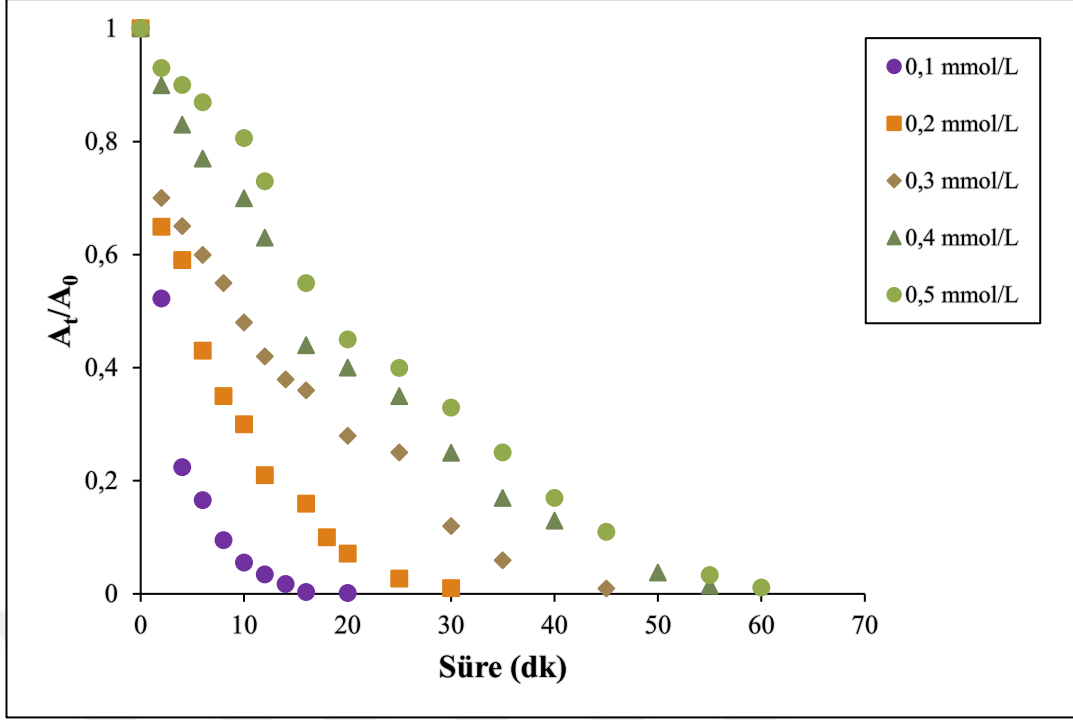
### 3.4.2.1. Başlangıç DNP Derişiminin Katalitik İndirgenmeye Etkisi

Başlangıç DNP derişiminin, DNP'nin katalitik indirgenme üzerindeki etkisi  $\text{NaBH}_4$  ve 40 mg katalizör kullanılarak farklı konsantrasyona (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L) sahip DNP çözeltileri ile incelendi. Katalitik indirgenme sonuçları Şekil 3.54-55'de verildi.

$\text{AgNP2-AAC}$  katalizörü kullanılarak 0,1 mmol/L'lik çözeltide %99 DNP indirgenme 18. dakikada tamamlanırken, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L'de aynı sürede sırası ile %92, %70, %61 ve %47 indirgenme tamamlanmıştır. DNP başlangıç derişimi artıkça indirgenmenin tamamlanma süresi artmaktadır. Aynı reaksiyon koşullarında  $\text{AgNP6-AAC}$  katalizörü kullanılarak katalitik indirgenme sonuçları incelendi. 0,1 mmol/L sulu DNP çözeltilisinde 20.dk'da DNP'nin %99'u indirgenirken, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L'de sırasıyla DNP'nin %92, 72, 60, 55'i indirgendi. Bu durum, nanopartikül yüzeyi DNP molekülleri ile doymuş hale geldiğinden, nanopartikül yüzeyine elektron transferi oranında azalma meydana gelmesi ile açıklanabilir.

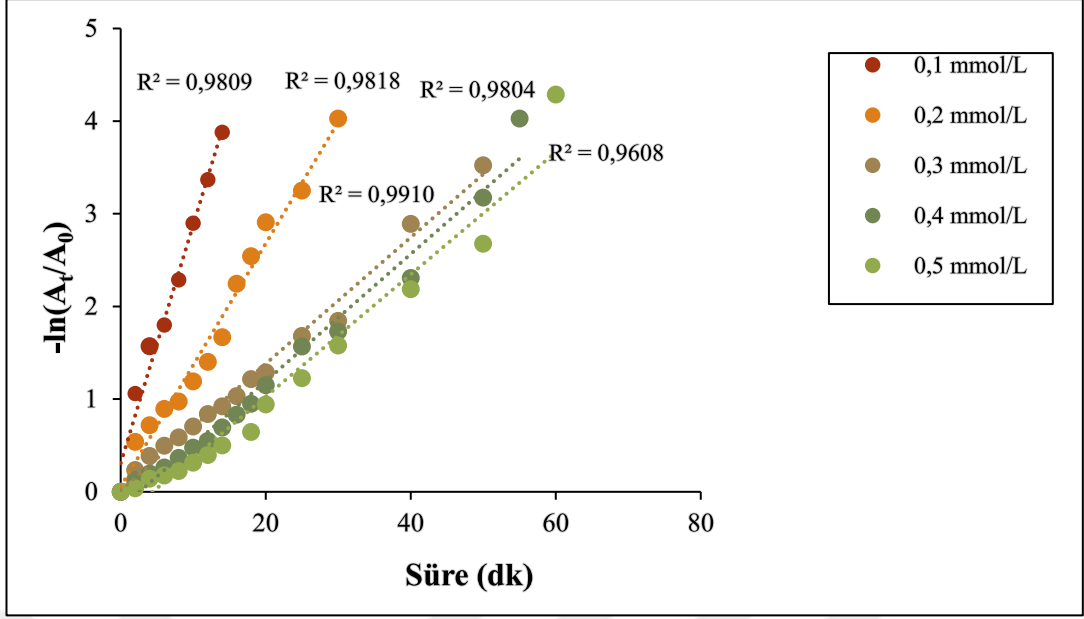


Şekil 3.54. Başlangıç derişiminin DNP'nin indirgenmesine etkisi.  $[\text{NaBH}_4]= 1,3 \text{ M}$ ,  $m_{\text{AgNP2-AAC}}= 40 \text{ mg}$ , çözücü=  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$

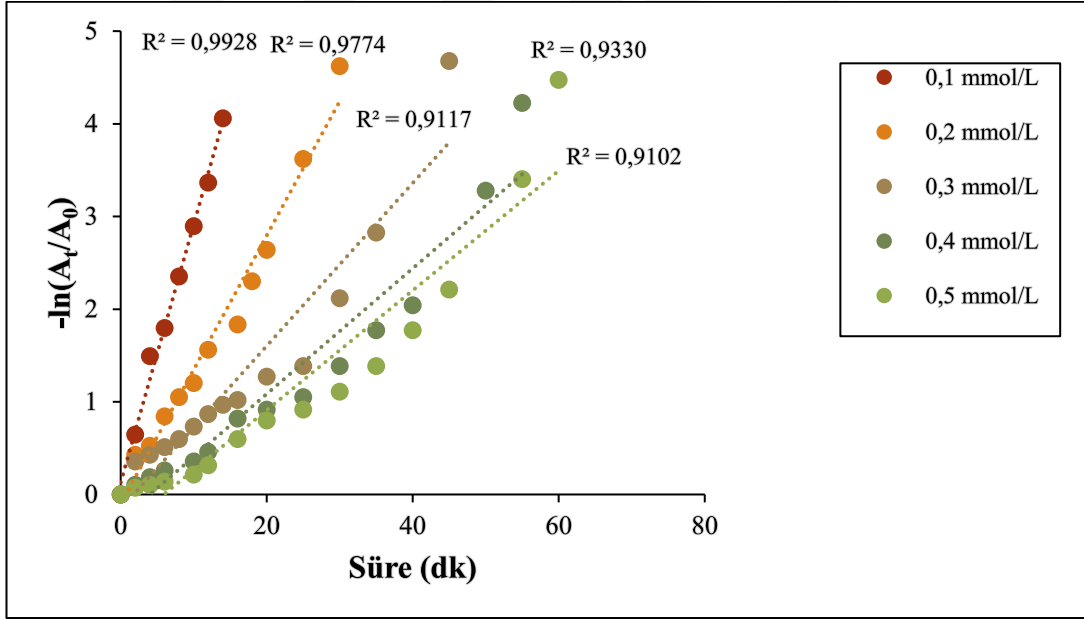


**Şekil 3.55. Başlangıç derişiminin DNP'nin indirgenmesine etkisi. [NaBH<sub>4</sub>]= 1,3 M, m<sub>AgNP6-AAC</sub>= 40 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C**

Reaksiyonun kinetik hız sabitlerini belirlemek için farklı konsantrasyonlarda DNP'nin indirgenmesi pseudo-birinci derece kinetik modeline göre incelendi. Bu modele göre  $-\ln(A_t/A_0)$ 'a karşı zaman grafiği çizildi ve hız sabitleri belirlendi. Çizelge 3.16 ve 3.17'de hız sabitleri,  $R^2$  değerleri ve aktivite faktörleri verilmiştir. Belirlenen  $R^2$  değerlerinden DNP katalitik indirgenmesinin pseudo-birinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlendi. DNP'nin başlangıç derişiminin artması ile hız sabitlerinin azaldığı belirlendi.



Şekil 3.56. DNP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.  $[\text{NaBH}_4] = 1,3 \text{ M}$ ,  $m_{\text{AgNP2-AAC}} = 40 \text{ mg}$ , çözücü =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Şekil 3.57. DNP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.  $[\text{NaBH}_4] = 1,3 \text{ M}$ ,  $m_{\text{AgNP6-AAC}} = 40 \text{ mg}$ , çözücü =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

**Çizelge 3.16. DNP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP2-AAC katalizörü)**

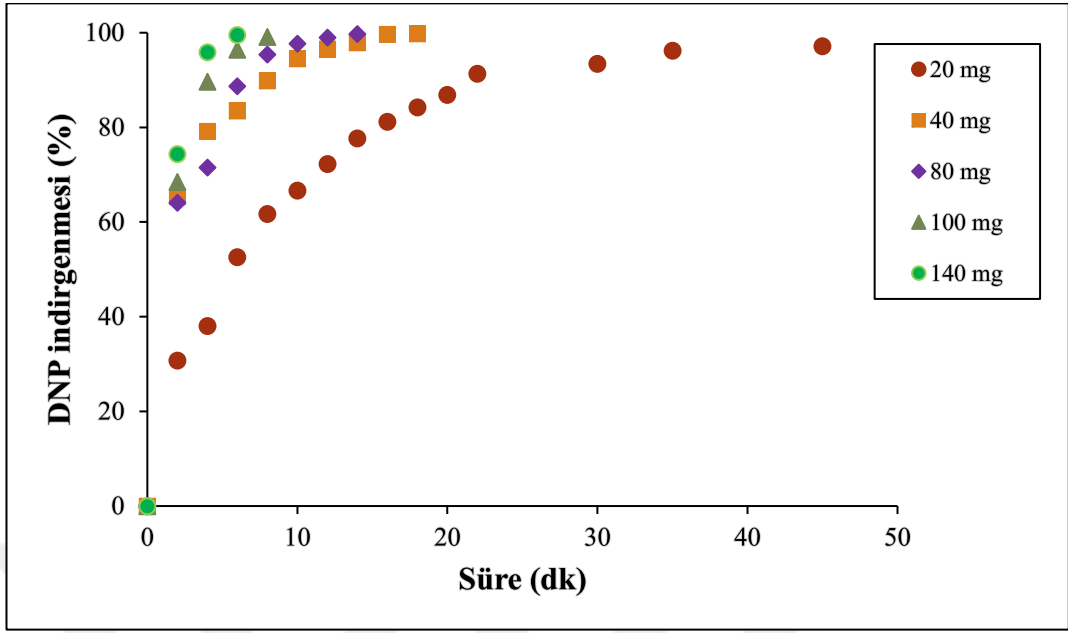
DNP derişimi (mmol/L)	k (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (dk <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )
0,1	0,2570	0,9809	0,0064
0,2	0,1312	0,9818	0,0033
0,3	0,0682	0,9910	0,0017
0,4	0,0686	0,9804	0,0017
0,5	0,0659	0,9608	0,0016

**Çizelge 3.17. DNP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP6-AAC katalizörü)**

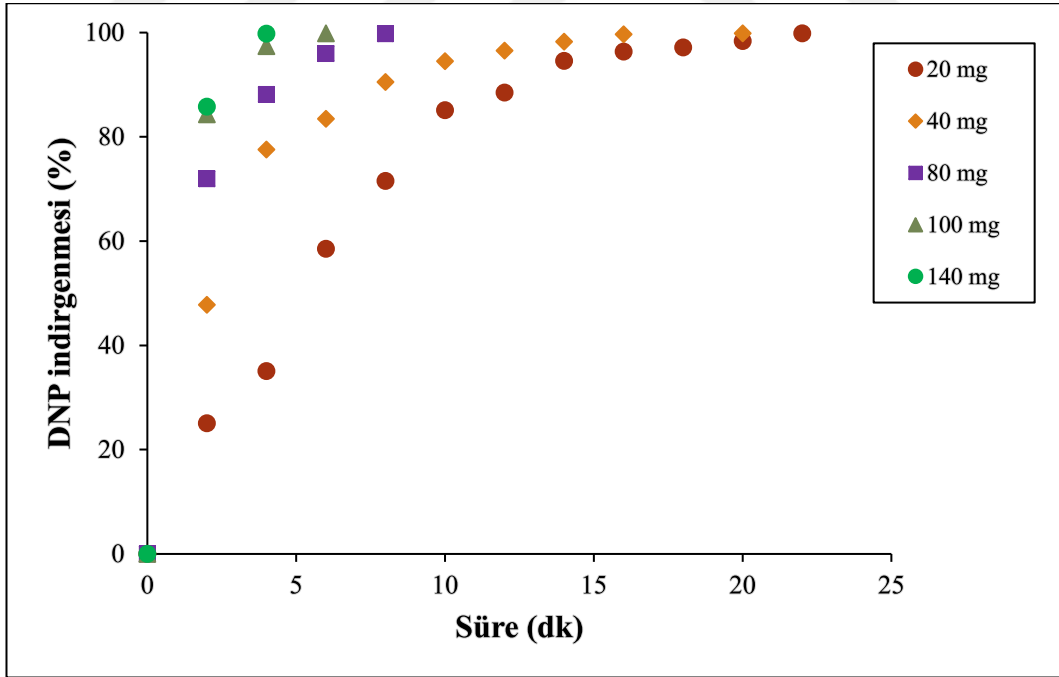
DNP derişimi (mmol/L)	k (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (dk <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )
0,1	0,2784	0,9928	0,0070
0,2	0,1448	0,9774	0,0036
0,3	0,0879	0,9117	0,0022
0,4	0,0678	0,9330	0,0017
0,5	0,0646	0,9102	0,0016

#### **3.4.2.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi**

Katalizör miktarının DNP'nin katalitik indirgenme reaksiyonuna etkisi NaBH<sub>4</sub> varlığında 0,1 mmol/L DNP çözeltisine sırasıyla 20, 40, 80, 100 ve 140 mg AgNP2-AAC nanopartikülü eklenerek incelendi (Şekil 3.58). Katalizör miktarı artıkça tamamen 2,4-diaminofenole dönüşüm süresi azalmıştır. Yapılan çalışmalarda en hızlı DNP indirgenmesinin 140 mg katalizör kullanımında gerçekleştiği belirlendi. 20 mg katalizör kullanıldığında 45.dk'da %97 etkinlik elde edilirken, 140 mg katalizör kullanıldığında 6.dk'da %99 indirgenme tamamlandı. 20 mg AgNP6-AAC katalizörü kullanıldığında 22.dk'da %98 etkinlik elde edilirken, 140 mg'da 4.dk'da %99 dönüşüm belirlendi (Şekil 3.59).



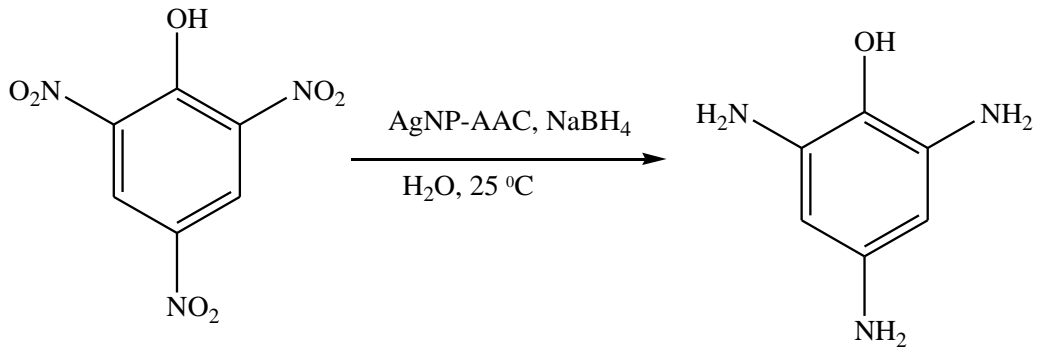
Şekil 3.58. AgNP2-AAC nanopartikül miktarının DNP indirgenmesine etkisi.  
 [DNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,3 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

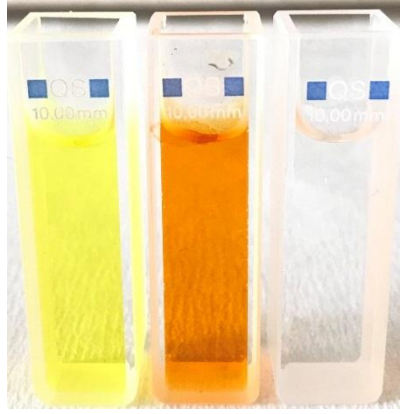


Şekil 3.59. AgNP6-AAC nanopartikül miktarının DNP indirgenmesine etkisi.  
 [DNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,3 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

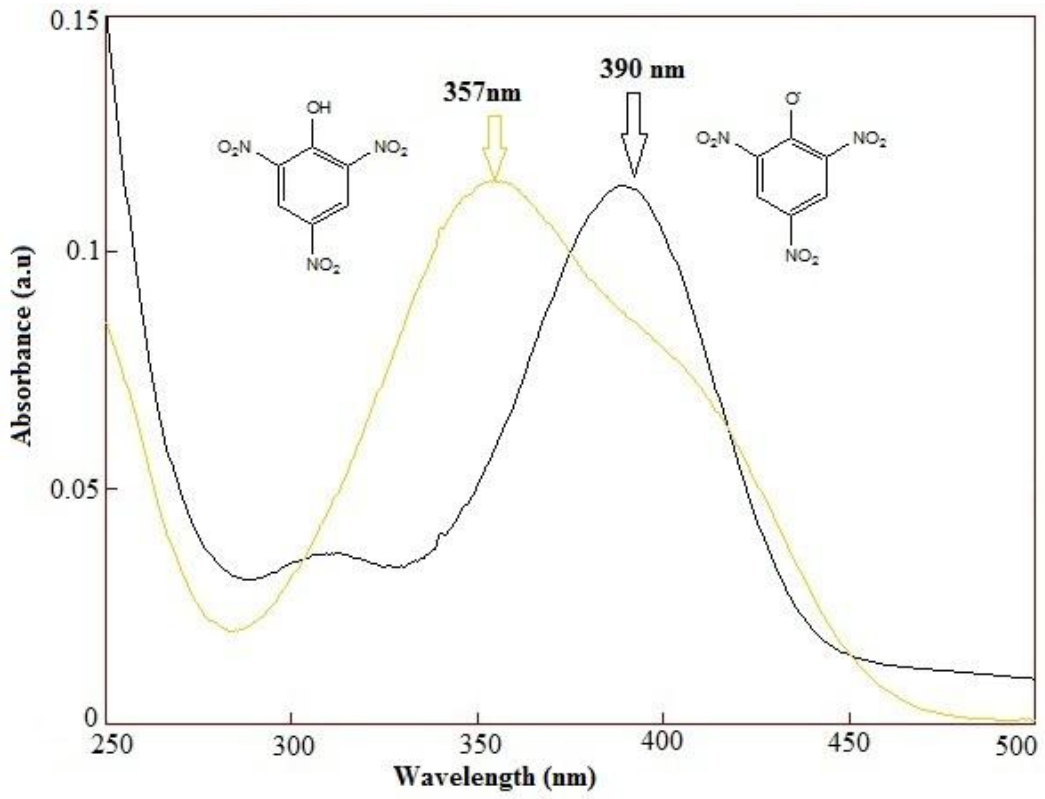
### 3.4.3. 2,4,6-Trinitrofenolün Katalitik İndirgenmesi

TNP'nin 250-500 nm dalga boyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumu alındı (Şekil 2.4). Maksimum absorbans 357 nm'de belirlendi. AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC nanopartiküllerin TNP (pikrik asit)'nin indirgenmesindeki katalitik aktivitesi NaBH<sub>4</sub> varlığında incelendi. NaBH<sub>4</sub> sulu çözeltisi TNP çözeltisine eklendiğinde, 357 nm'deki absorpsiyon piki 390 nm'ye kaydı (kırmızı kayma) ve çözeltinin rengi sarıdan koyu turuncuya döndü (Şekil 3.61). Bu durum çözelti bazikliğinin artarak 2,4,6-trinitrofenolat iyonlarının oluşumundan kaynaklanmaktadır [117]. Katalitik çalışmalarda TNP'nin indirgenmesini incelemek için 390 nm dalga boyundaki absorbans ölçümleri alındı. Reaksiyon çözeltisine katalizör ilave edildikten sonra, 390 nm'deki absorpsiyon pikinin şiddeti büyük ölçüde azalırken, 300 nm'de 2,4,6-triaminofenole (TAP) ait yeni bir absorpsiyon piki oluştu ve çözelti renksiz hale geldi (Şekil 3.60-62). Gümüş nanopartikül ile TNP'nin katalitik indirgenmesi aşağıda verilen şekilde ilerlemektedir.

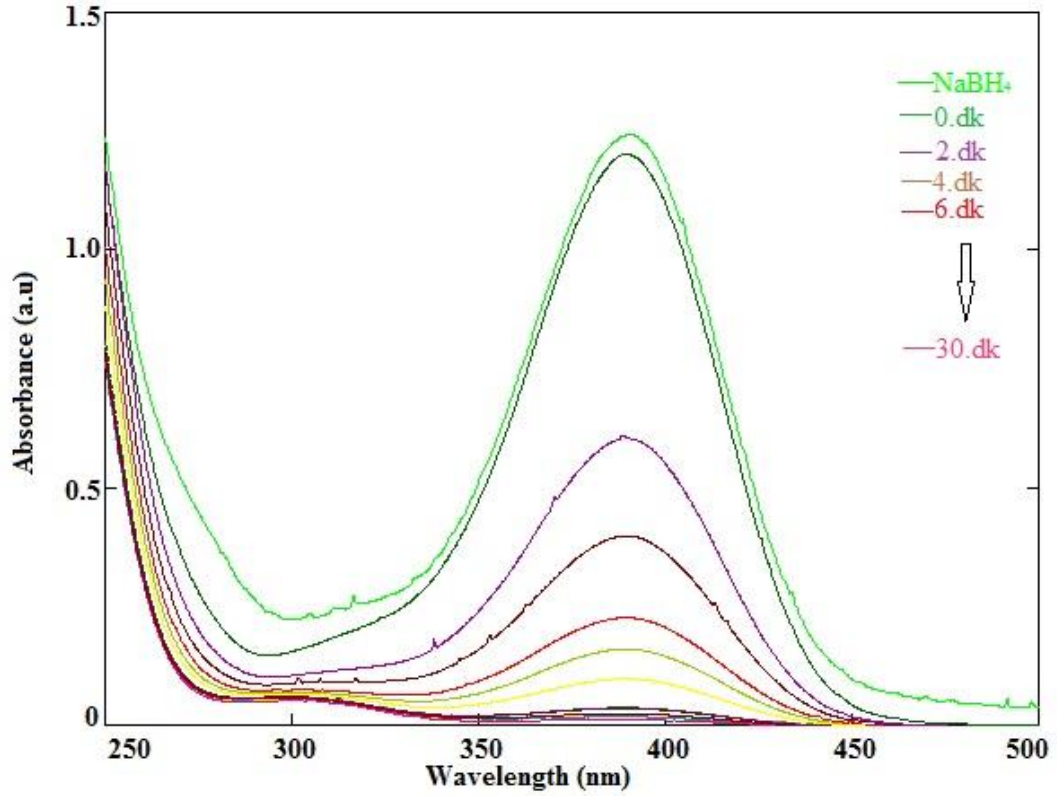




Şekil 3.60. TNP'nin TAP'ye indirgenme aşamasında çözelti rengindeki değişiklik

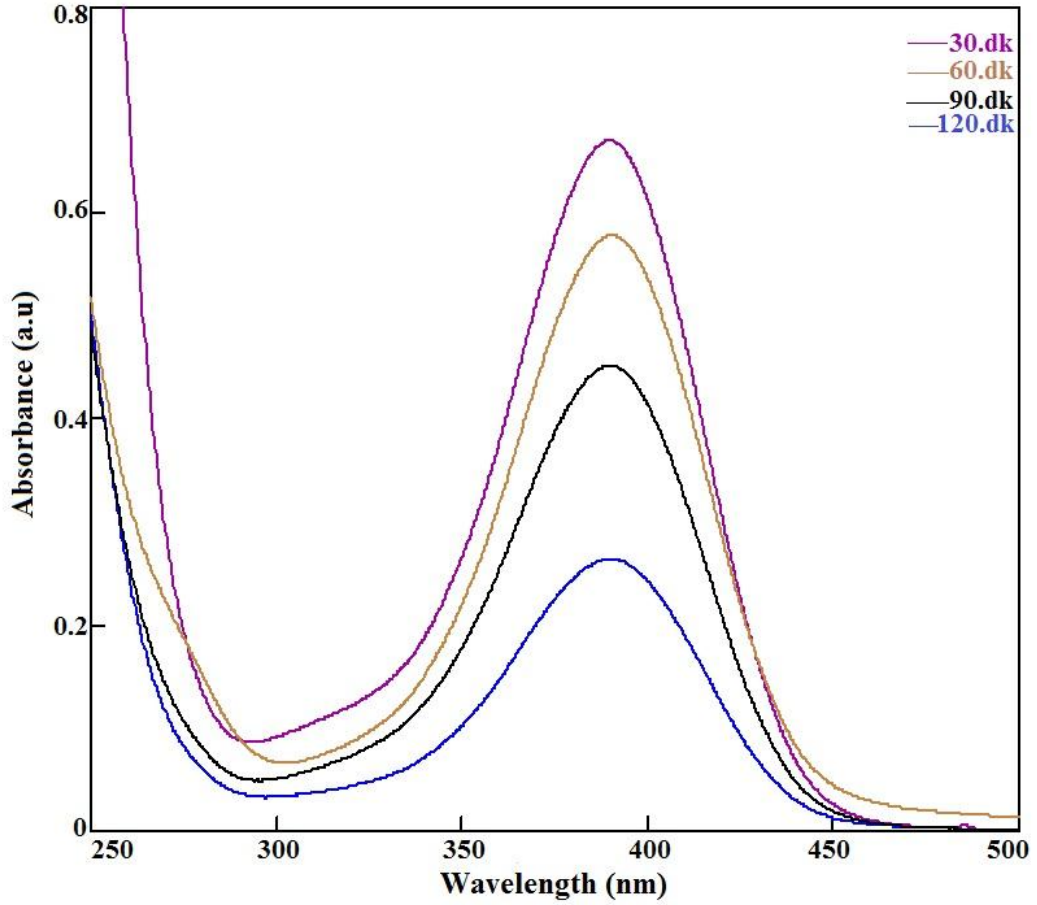


Şekil 3.61. 2,4,6-Trinitrofenolün 2,4,6-trinitrofenolata dönüşümüne ait UV-Vis spektrumu. [TNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,64 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C



**Şekil 3.62. TNP'nin TAP'ye indirgenmesine ait zamana bağlı UV-Vis spektrumu.**  
 [TNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,64 M, m<sub>AgNP2-AAC</sub>= 40 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

Tek başına NaBH<sub>4</sub> varlığında reaksiyon Şekil 3.63'de gösterildiği gibi ilerlemektedir. Sadece katalizör varlığındaki absorbans miktarındaki azalma TNP'nin katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Nanopartiküller borhidrürden 2,4,6-trinitrofenolat moleküllerine elektron geçişini kolaylaştırarak reaksiyonu katalizler [151].

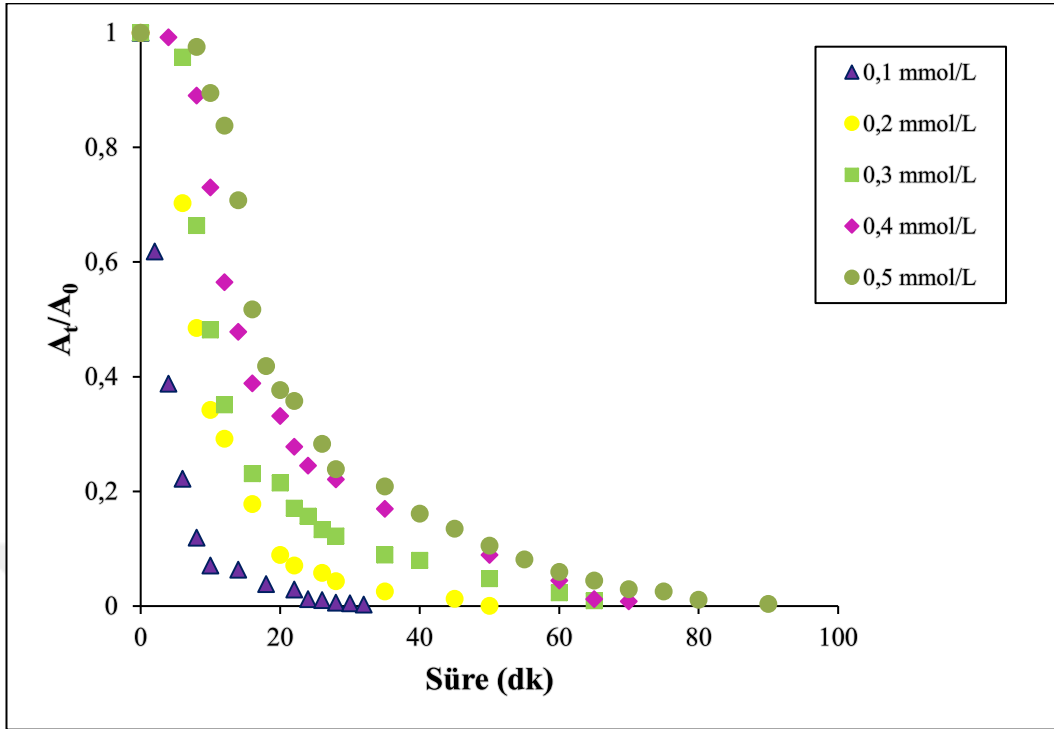


**Şekil 3.63. Katalizör yokluğunda TNP'nin UV-Vis spektrumu. [TNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,64 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C**

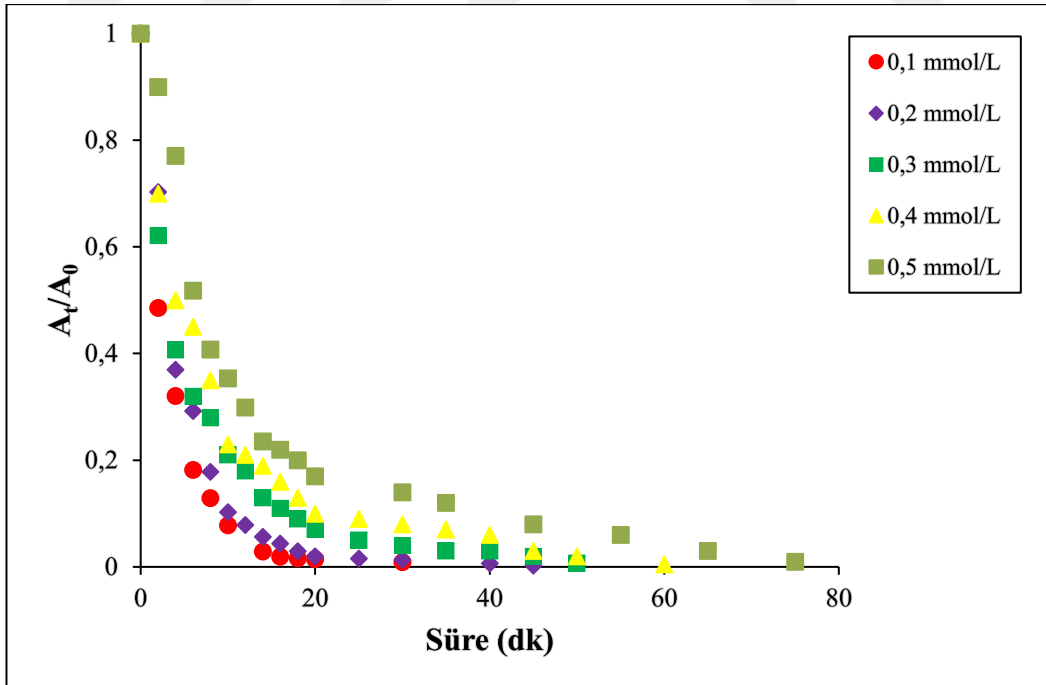
#### **3.4.3.1. Başlangıç TNP Derişiminin Katalitik indirgenmeye Etkisi**

NaBH<sub>4</sub> ve nanopartikül miktarları sabit tutulup, farklı TNP başlangıç derişimlerinin katalitik indirgenmeye etkisi incelendi. NaBH<sub>4</sub> ve 40 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilen 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L TNP çözeltisine ait katalitik indirgenme sonuçları Şekil 3.64-65'de verildi.

AgNP2-AAC katalizörü kullanılarak 0,1 mmol/L'lik çözeltide 28.dk'da %99 TNP indirgenmesine ulaşılırken, aynı sürede 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L'de sırasıyla %95, %87, %77 ve %76 indirgenmesi tamamlanmıştır. TNP'nin başlangıç derişimi artıka indirgenme reaksiyonun tamamlanma süresinde artış olmuştur. Aynı reaksiyon koşullarında AgNP6-AAC katalizörü kullanıldığında da 30.dk'da indirgenme %99'a ulaşırken, TNP'nin 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mmol/L başlangıç derişiminde indirgenme reaksiyonlarının %98, 95, 92 ve 86'ı tamamlanmıştır.

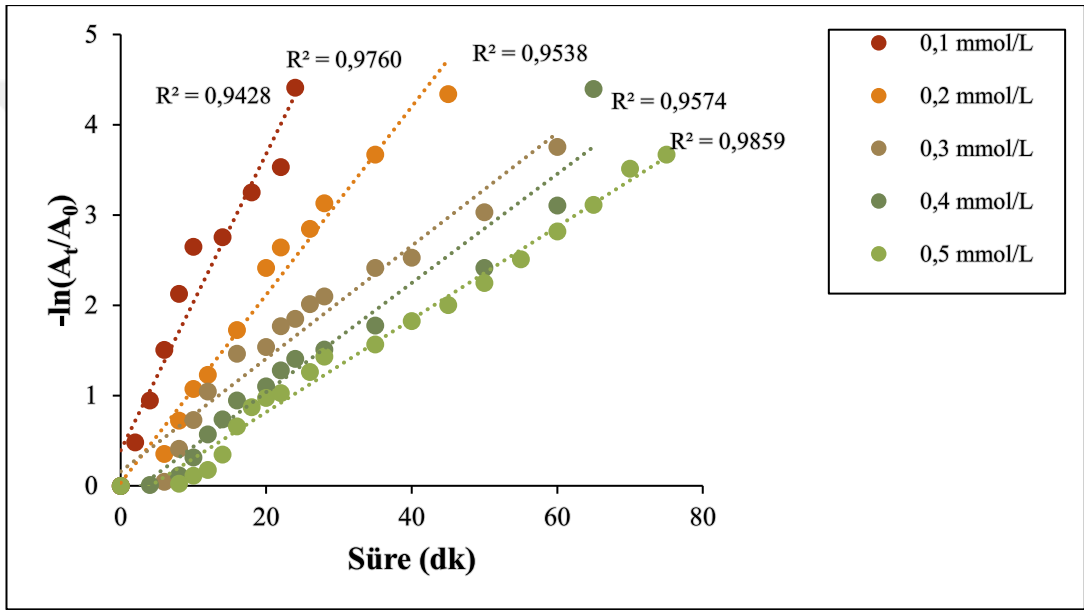


Şekil 3.64. Başlangıç derişiminin TNP'nin indirgenmesine etkisi.  $[\text{NaBH}_4]= 1,64$  M,  $m_{\text{AgNP2-AAC}}= 40$  mg, çözücü=  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T= 25$  °C

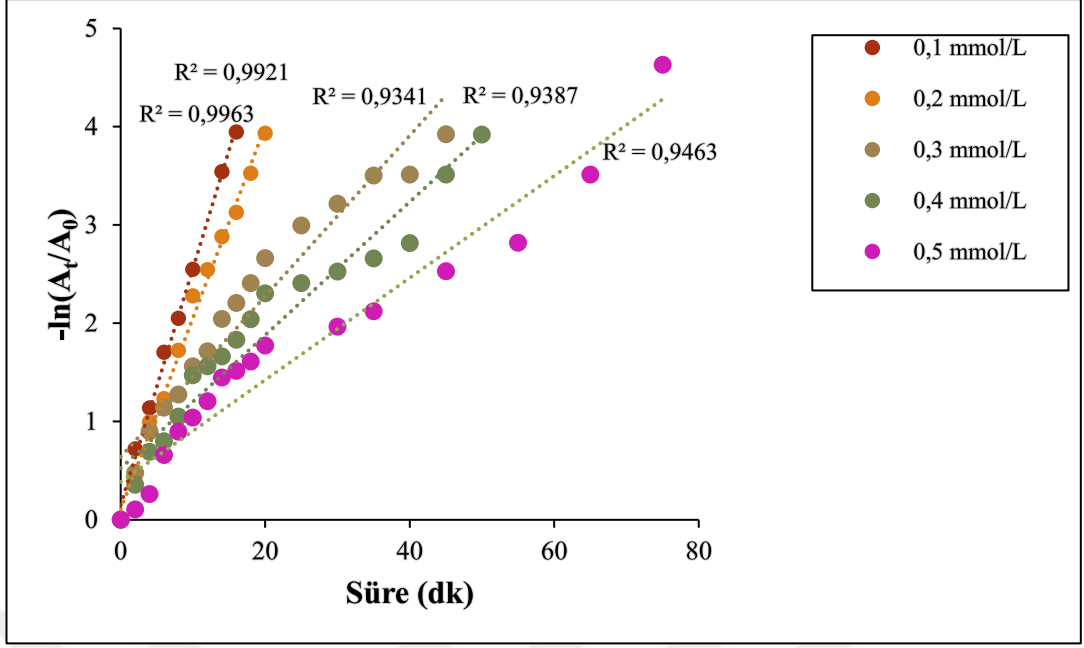


Şekil 3.65. Başlangıç derişiminin TNP'nin indirgenmesine etkisi.  $[\text{NaBH}_4]= 1,64$  M,  $m_{\text{AgNP6-AAC}}= 40$  mg, çözücü=  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T= 25$  °C

Katalitik reaksiyonları kontrol eden kinetik mekanizmayı belirlemek için TNP'nin indirgenme kinetiği TNP'nin farklı konsantrasyonlarında pseudo-birinci derece kinetik (pseudo first-order) modeline göre incelendi.  $-\ln(A_t/A_0)$ 'a karşı zaman grafiği çizildi ve birinci derece hız sabitleri belirlendi. Çizelge 3.18 ve 3.19'da hız sabitleri,  $R^2$  değerleri ve aktivite faktörleri verilmiştir. Hesaplanan  $R^2$  değerlerinden TNP katalitik indirgenmesinin pseudo-birinci derece modeline uygun olduğu belirlendi. TNP'nin başlangıç derişiminin artması ile hız sabitlerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 3.66. TNP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.  $[\text{NaBH}_4] = 1,64 \text{ M}$ ,  $m_{\text{AgNP2-AAC}} = 40 \text{ mg}$ , çözücü =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Şekil 3.67. TNP'nin katalitik indirgenmesine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.  $[\text{NaBH}_4] = 1,64 \text{ M}$ ,  $m_{\text{AgNP6-AAC}} = 40 \text{ mg}$ ,  $\text{çözücü} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Çizelge 3.18. TNP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP2-AAC katalizörü)

TNP derişimi (mmol/L)	$k$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$R^2$	$K$ ( $\text{dk}^{-1}\text{mg}^{-1}$ )
0,1	0,1642	0,9428	0,0041
0,2	0,1042	0,9760	0,0026
0,3	0,0625	0,9538	0,0016
0,4	0,0604	0,9574	0,0015
0,5	0,0513	0,9859	0,0013

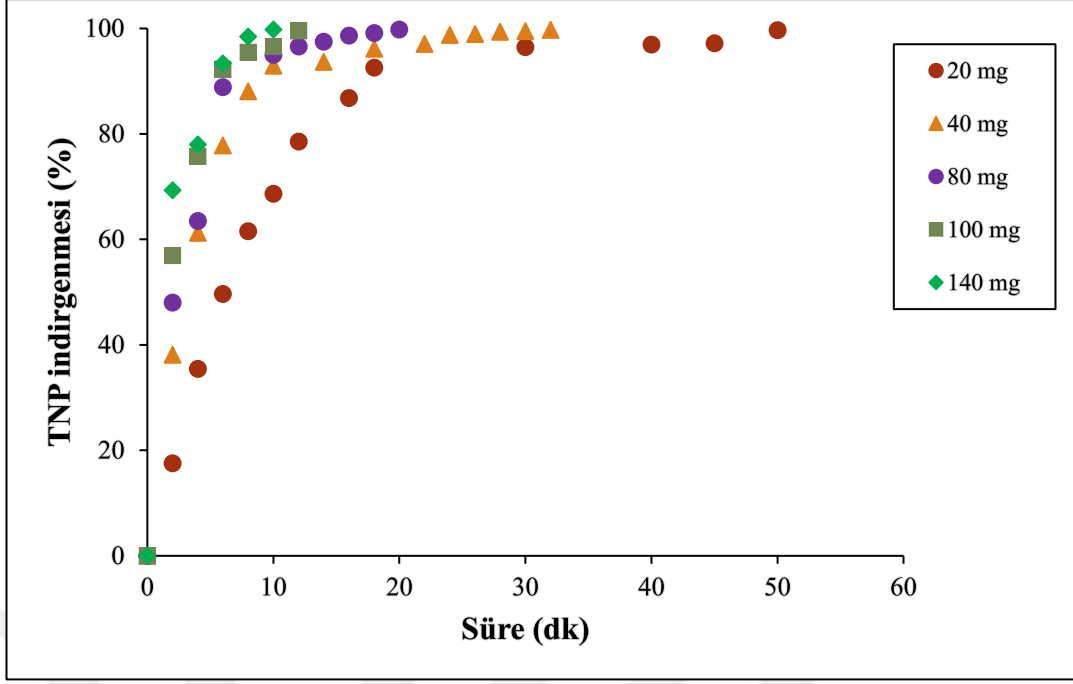
**Çizelge 3.19. TNP'nin katalitik indirgenmesine ait kinetik parametreler (AgNP6-AAC katalizörü)**

TNP derişimi (mmol/L)	k (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (dk <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )
0,1	0,2408	0,9963	0,0060
0,2	0,1949	0,9921	0,0049
0,3	0,0817	0,9341	0,0020
0,4	0,0678	0,9387	0,0017
0,5	0,0519	0,9463	0,0013

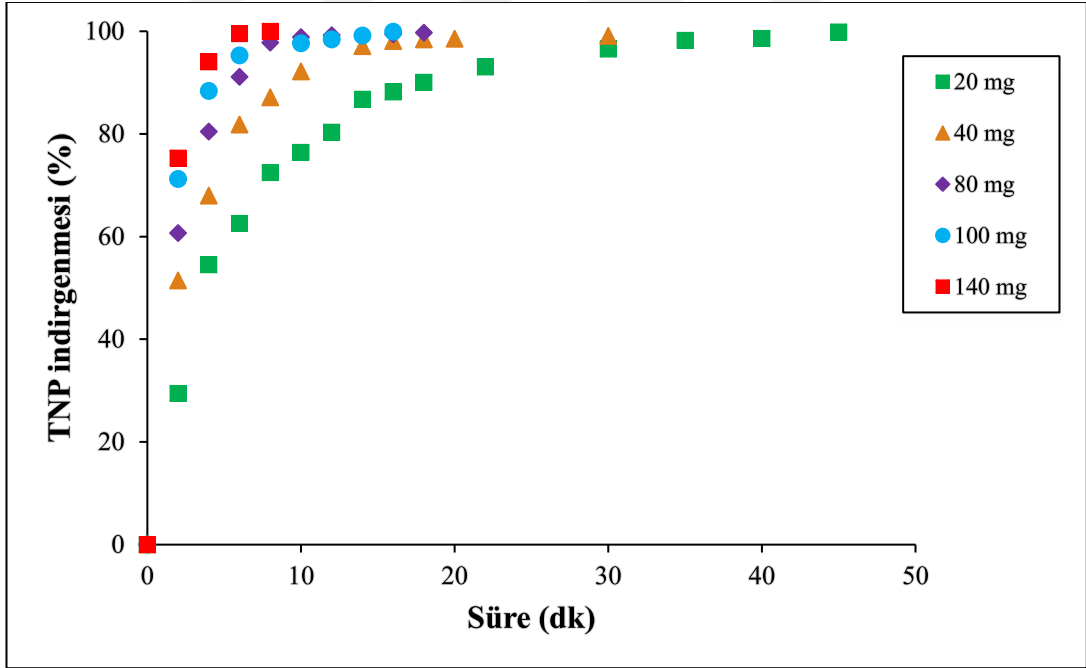
#### **3.4.3.2. Katalizör Miktarının Katalitik İndirgenmeye Etkisi**

Katalizör miktarının TNP'nin katalitik indirgenme üzerindeki etkisi NaBH<sub>4</sub> varlığında 0,1 mmol/L TNP çözeltisine sırasıyla 20, 40, 80, 100 ve 140 mg AgNP2-AAC nanopartikülü eklenerek incelendi (Şekil 3.68). Katalizör miktarı artıkça TNP'nin indirgenme tamamlama süresi azaldı. Yapılan çalışmalarda en hızlı TNP indirgenmesi 140 mg katalizör kullanıldığında gerçekleşti. 20 mg katalizör kullanıldığında 50.dk'da %99 indirgenme verimi elde edilirken, 140 mg katalizör kullanıldığında 10.dk'da %99 indirgenme tamamlandı.

AgNP6-AAC katalizörü 140 mg kullanıldığında %100 indirgenme 4.dk'da tamamlandı (Şekil 3.69).

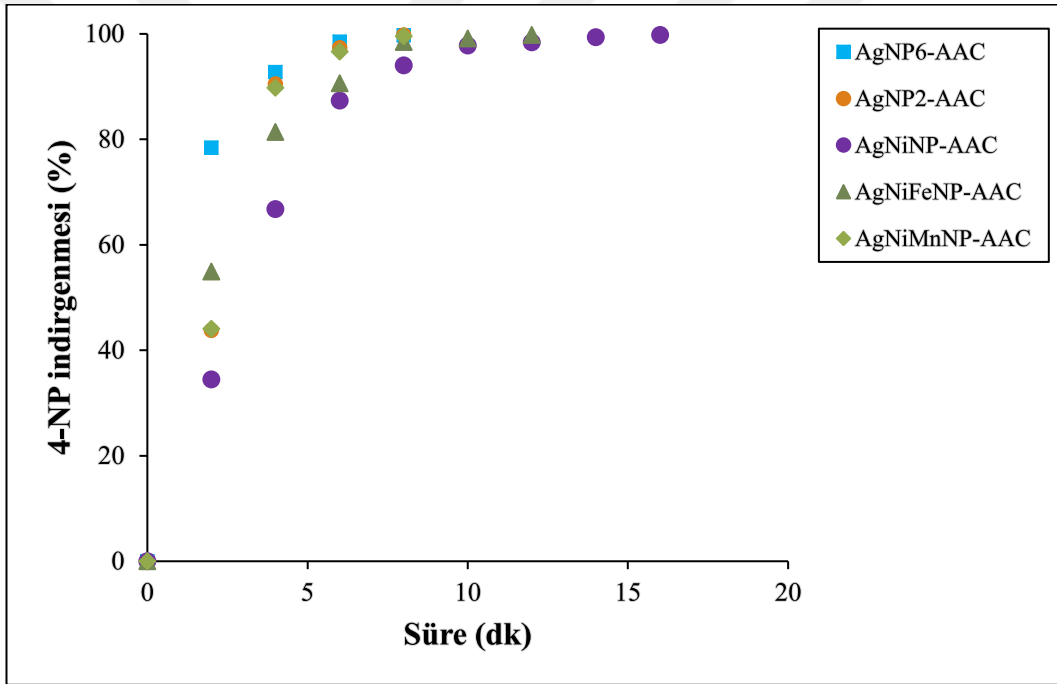


Şekil 3.68. AgNP2-AAC nanopartikül miktarının TNP indirgenmesine etkisi. [TNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,64 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C



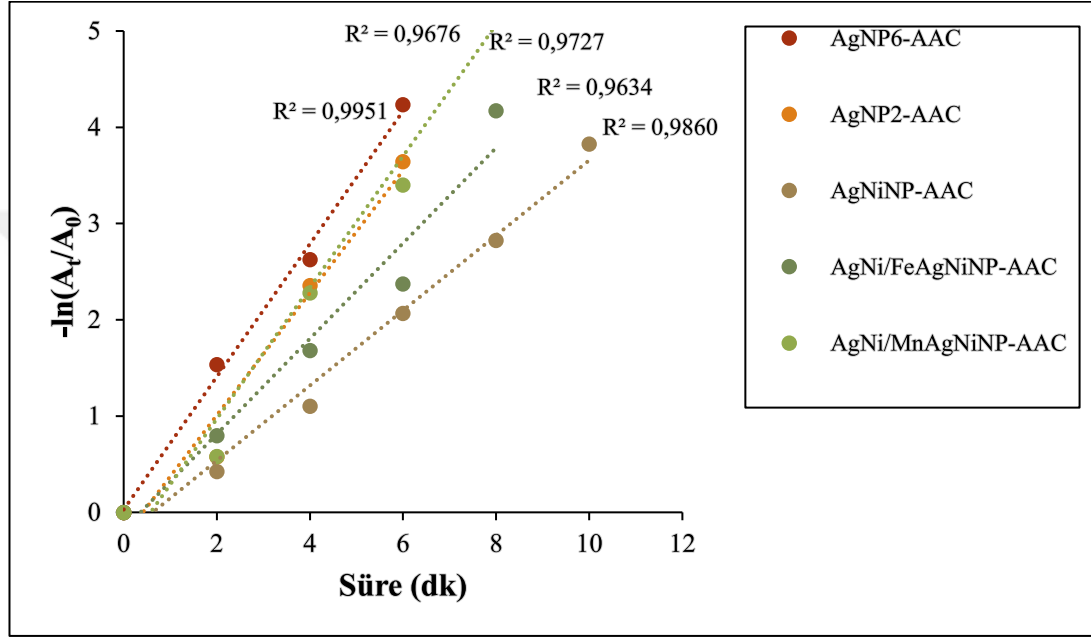
Şekil 3.69. AgNP6-AAC nanopartikül miktarının TNP indirgenmesine etkisi. [TNP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 1,64 M, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

AgNP2-AAC, AgNP6-AAC, AgNiNP-AAC, AgNi/FeAgNiNP-AAC ve AgNi/MnAgNiNP-AAC katalizörleri 80 mg kullanılarak 0,1 mmol/L 4-NP'nin katalitik indirgenmesindeki etkinlikleri incelendi (Şekil 3.70-71). AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC katalizörleri sırası ile 6. dk'da %97 ve %98 etkinlik gösterdi. AgNi/MnAgNiNP-AAC katalizörü 8.dk'da %99 etkinlik gösterirken, AgNi/FeAgNiNP-AAC ve AgNiNP-AAC katalizörleri sırasıyla 10. ve 14.dk'da %99 etkinlik göstermiştir. İki ve üç metal içeren katalizörlerin yüzey alanlarının daha az olması nedeniyle adsorpsiyon gümüş nanopartiküllere göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu da katalitik indirgenmenin tamamlanma süresinin uzamasına neden olur.



Şekil 3.70. Katalizörlerin 4-NP indirgenmesine etkisi. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, m<sub>katalizör</sub>= 80 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

Sentezlenen bir, iki ve üç metal içeren destekli katalizörler kullanılarak 4-NP'nin katalitik indirgenme kinetiği pseudo-birinci derece kinetik modeline göre incelendi.  $-\ln(A_t/A_0)$ 'a karşı zaman grafiği çizildi ve birinci derece hız sabitleri belirlendi. Çizelge 3.20'de hız sabitleri,  $R^2$  değerleri ve aktivite faktörleri verilmiştir. Belirlenen  $R^2$  değerlerinden katalizörlerin 4-NP'nin katalitik indirgenmesinin pseudo-birinci derece modeline uygun olduğu belirlendi. Aktivite faktörleri ve hız sabitlerinin azalan yüzey alanları ile doğru orantılı olarak azaldığı belirlendi.



Şekil 3.71. Katalitik indirgenmelere ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği. [4-NP]= 0,1 mmol/L, [NaBH<sub>4</sub>]= 0,5 M, m<sub>katalizör</sub>= 80 mg, çözücü= H<sub>2</sub>O, T= 25 °C

Çizelge 3.20. Katalizörlere ait kinetik parametreler

Katalizör	k (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (dk <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )
AgNP6-AAC	0,6899	0,9951	0,0086
AgNP2-AAC	0,6359	0,9676	0,0080
AgNiNP-AAC	0,3901	0,9860	0,0049
AgNi/MnAgNiNP-AAC	0,6826	0,9727	0,0085
AgNi/FeAgNiNP-AAC	0,4957	0,9634	0,0062

### 3.5. Aktif Karbon Destekli Nanopartiküllerin Nitrofenollerin Katalitik İndirgenmesindeki Etkinliğinin Literatür Sonuçları ile Karşılaştırılması

Sentezlenen nanopartiküllerin kısa sürede nitrofenollerin indirgenmesinde etkili bir katalizör olduğu deneysel çalışmalar ile gösterildi. İncelenen literatür sonuçlarında bazı katalitik çalışmaların hız sabitlerinin düşük olduğu yani daha uzun indirgenme süresinde gerçekleştiği görülmüştür (Çizelge 3.21). Tez çalışmasında sentezlenen destekli nanopartiküllerin sentez kolaylığı, yüksek aktiviteye sahip olmaları, yüksek yüzey alanı, kararlılık, katalitik indirgenme süresinin kısa olması ve katalitik reaksiyon sırasında agregasyona uğramaması nedeniyle nitrofenolleri indirmek için etkili bir katalizör olarak tercih edilir.

**Çizelge 3.21. Deneysel verilerin literatür sonuçları ile karşılaştırılması**

Nanokatalizör	Nitrofenol	Hız sabiti k (dk <sup>-1</sup> )	Aktivite katsayısı K (mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	İndirgeme tamamlanma süresi (dk <sup>-1</sup> )	Referans
AgNPs/D-PVA	4-NP	0,0720	-	30	[164]
AgNP-PSAC	4-NP	0,2344	0,2771	7	[117]
Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4-NP	0,1850	0,0000925	30	[68]
CuAuAgNP	4-NP	0,432	-	7	[165]
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PdAg@NC	4-NP	0,289	0,361	10	[166]
Ag nanodendrit	4-NP	0,34	0,20	650	[167]
AgNP6-AAC	4-NP	0,3340	0,0084	20	<b>Bu çalışma</b>
AgNiNP-AAC	4-NP	0,2957	0,0074	18	<b>Bu çalışma</b>
AgNP	DNP	0,00013	-	72	[162]
AgNP6-AAC	DNP	0,2784	0,0070	20	<b>Bu çalışma</b>
Ag/TNP	TNP	0,00004	0,000004	12	[151]
AgNP-AAC	TNP	0,2408	0,0060	30	<b>Bu çalışma</b>

#### 4. SONUÇLAR

1) Bu çalışmada Türkiye kaynaklı ham petrolden asfaltten elde edilerek, süper aktif karbon özelliğine sahip malzeme kimyasal aktivasyon yöntemi ile sentezlendi. Emdirme yöntemi ile KOH aktivasyon ajanı kullanılarak sentezlenen aktif karbonun BET yüzey alanı 2693 m<sup>2</sup>/g olarak bulundu. Sentezlenen aktif karbon gümüş nanopartikül için ideal bir destek malzemesi olarak kullanıldı.

2) Yüzey merkezli kübik yapıya, 15-57 nm kristal boyutuna ve 1704-2253 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına sahip AAC destekli gümüş nanopartiküller indirgeyici ajan NaBH<sub>4</sub> kullanılarak kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlendi.

3) Yüzey merkezli kübik yapıya, 41-94 nm kristal boyutuna ve 1500-1723 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına sahip AAC destekli gümüş nanopartiküller NH<sub>4</sub>OH kullanılarak kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlendi.

4) Sentezlenen gümüş nanopartiküllerin mikrogözenekli yapıda olduğu tespit edildi. Ayrıca aktif karbon yüzeyine gümüş nanopartikül yüklenmesi ile BET yüzey alanının aktif karbona göre azaldığı tespit edildi. SEM ve RTEM analizleri ile gözenekli malzemelerin yapısı ve gümüşlerin varlığı kanıtlandı.

5) Bu çalışmada ayrıca iki ve üç metal içeren aktif karbon destekli nanokatalizörler sentezlendi. AgNiNP-AAC, AgNi/MnAgNiNP-AAC ve AgNi/FeAgNiNP-AAC'nin BET yüzey alanları sırasıyla 211, 1562 ve 226 m<sup>2</sup>/g olarak bulundu.

6) Katalitik uygulamalar için seçilen nanopartiküllerin 4-NP, DNP ve TNP sulu çözeltilerinin indirgenme reaksiyonlarındaki etkinleri test edildi.

7) AgNP2-AAC, AgNP6-AAC ve AgNiNP-AAC nanopartikülleri ile 4-NP'nin katalitik indirgenmesi gerçekleştirildi. 4-NP'nin başlangıç derişimi ve katalizör miktarının 4-NP indirgenme etkisi incelendi. İndirgenme süresi 4-NP çözelti derişimi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Kullanılan katalizör miktarı artıkça indirgenmenin tamamlanma süresi azalmaktadır. 4-NP'nin katalitik indirgenme kinetiği 4-NP'nin farklı konsantrasyonlarda pseudo-birinci derece kinetik modeline göre incelendi.  $R^2$  değerlerinden (0,9360-0,9982) 4-NP katalitik indirgenmesinin pseudo-birinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlendi. Reaksiyon hız sabitlerinin artan 4-NP konsantrasyonu ile azaldığı belirlendi. Gümüş nanopartiküllerin en az 5 döngüde kararlı ve tekrar kullanılabilir olduğu belirlendi.

8) AgNP2-AAC ve AgNP6-AAC nanopartikülleri ile DNP ve TNP'nin katalitik indirgenmesi gerçekleştirildi. Başlangıç derişiminin ve katalizör miktarının katalitik indirgenmeye etkisi incelendi. Artan başlangıç derişimi konsantrasyonu ile indirgenmenin tamamlanma süresi artmıştır. Kullanılan katalizör miktarının artması ile indirgenmenin tamamlanması için gereken süre azalmıştır. Katalitik indirgenme kinetiği DNP ve TNP'nin farklı konsantrasyonlarında pseudo-birinci derece kinetik modeline göre incelendi. Kinetik parametrelerine ait  $R^2$  değerlerinden katalitik indirgenmenin pseudo-birinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlendi ( $R^2_{DNP}= 0,9608-0,9910$ ,  $R^2_{TNP}= 0,9428-0,9859$ ). Reaksiyon hız sabitlerinin artan DNP ve TNP konsantrasyonu ile arttığı belirlendi.

9) Sentezlenen aktif karbon destekli metal nanopartiküllerin nitrofenollerini indirgemek için etkin bir katalizör olduğu belirlendi.

## KAYNAKLAR

- [1] Baoune H., Aparicio J.D., Acuna A., El Hadj-khelil A.O., Sanchez L., Polti M.A., Alvarez A., Effectiveness of the *Zea mays*-*Streptomyces* association for the phytoremediation of petroleum hydrocarbons impacted soils, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 184, 109591, 2019.
- [2] Karthick A., Roy B., Chattopadhyay P., A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil, *J. Environ. Manage.*, 243, 187-205, 2019.
- [3] Yanto, D.H.Y., Tachibana, S., Biodegradation of petroleum hydrocarbons by a newly isolated *pestalotiopsis* sp. NG007. *Int. Biodeter. Biodegr* 85, 438-450, 2013.
- [4] Li Y.T., Li D., Lai L.J., Li Y.H., Remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by using activated persulfate with ultrasound and ultrasound/Fe, *Chemosphere*, 238, 2020.
- [5] Jednak T., Avdalović J., Miletić S., Beškoski L.S., Stanković D., Milić J., Ilić M., Beškoski V., Cvijović G.G., Vrvic M.M., Transformation and synthesis of humic substances during bioremediation of petroleum hydrocarbons, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 122, 47-52, 2017.
- [6] Wang Y., Lu T., Zhang H., Li Y., Song Y., Chen J., Fu X., Qi Z., Zhang Q., Factors affecting the transport of petroleum colloids in saturated porous media, *Colloids Surf., A*, 585, 124-134, 2020.
- [7] Imam A., Suman S.K., Ghosh D., Kanaujia P.K., Analytical approaches used in monitoring the bioremediation of hydrocarbons in petroleum-contaminated soil and sludge, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 118, 50-64, 2019.
- [8] Montes L.F., Oliveira E.C.S., Neto A.C., Menezes S.M.C., Castro E.R.V., Barbosa L.L., Low-field NMR: A new alternative to determine the aromatic content of petroleum distillates, *Fuel*, 239, 413-420, 2019.
- [9] Gazulla M.F., Andreu C., Rodrigo M., Orduña M., Ventura M.J., Montolió F.J., New methodology for the determination of sodium in light and heavy petroleum products, *J Petrol Scieng*, 179, 321-327, 2019.

- [10] Koshlaf E., Ball A.S., Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments, *AIMS Microbiology*, 3(1), 25-49, 2017.
- [11] Tazikeh S., Amin J.S., Zendejboudi S., Experimental study of asphaltene precipitation and metastable zone in the presence of polythiophene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *J. Mol. Liq.*, 301, 1-10, 2020.
- [12] Zuo P., Qu S., Shen W., Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications, *J. Eng. Chem.*, 34, 186-207, 2019.
- [13] Ghosh B., Sulemana N., Banat F., Mathew N., Ionic liquid in stabilizing asphaltenes during miscible CO<sub>2</sub> injection in high pressure oil reservoir, *J. Pet. Sci. Eng.*, 180, 1046-1057, 2019.
- [14] Andrade L.D.S.A., Castanheira B., Brochsztain S., Periodic mesoporous organosilicas containing naphthalenediimides within the pore walls for asphaltene adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, 294, 109909, 2020.
- [15] Mohammadi M., Sedighi M., Hemati M., Removal of petroleum asphaltenes by improved activity of NiO nanoparticles supported on green AlPO-5 zeolite: Process optimization and adsorption isotherm, *Petroleum*, 6, 182-188, 2020.
- [16] Madhi M., Kharrat R., Hamoule T., Screening of inhibitors for remediation of asphaltene deposits: Experimental and modeling study, *Petroleum*, 4, 168-177, 2018.
- [17] Gryl M.P., Momotko M., Makowiec S., Boczkaj G., Highly effective asphaltene-derived adsorbents for gas phase removal of volatile organic compounds, *Sep. Purif. Technol.*, 224, 315-321, 2019.
- [18] Zheng C., Brunner M., Li H., Zhang D., Atkin R., Dissolution and suspension of asphaltenes with ionic liquids, *Fuel*, 238, 129-138, 2019.
- [19] Ayinla R.T., Dennis J.O., Zaid H.M., Sanusi Y.K., Usman F., Adebayo L.L., A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage, *J Clean Prod.*, 229, 1427-1442, 2019.
- [20] Gu H., Bergman R., Anderson N., Rosenbaum S.A., Life cycle assessment of activated carbon from woody biomass, *Wood Fiber Sci.*, 50(3), 229-243, 2018.

- [21] Faria P.C.C., Òrfão J.J.M., Pereira M.F.R., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.*, 38, 2043-2052, 2004.
- [22] Bansal R.C., G.M., Activated carbon adsorption, International Standard Book Number-13: 978-1-4200-2881-2.
- [23] Ratan J.K., Kaur M., Adiraju B., Synthesis of activated carbon from agricultural waste using a simple method: Characterization, parametric and isotherms study, *Mater Today-Proc*, 5, 3334-3345, 2018.
- [24] Wei H., Wang X., Zhang D., Du W., Sun X., Jiang F., Shi T., Facile synthesis of lotus seedpod-based 3D hollow porous activated carbon/manganese dioxide composite for supercapacitor electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 853, 113561, 2019.
- [25] Rashidi N.A., Yusup S., A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes, *Chem. Eng. J.*, 314, 277-290, 2017.
- [26] Cai W., Li Z., Wei J., Liu Y., Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.*, 140, 23-32, 2018.
- [27] Montoya V.H., Castillo D.I.M., Petriciolet A.B., Moran M.A.M., Cruz M.A.P., Role of the pericarp of *Carya illinoensis* as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25 in aqueous solutions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 92, 143-151, 2011.
- [28] Garcia P.G., Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Adv Mater Res-Switz*, 82, 1393-1414, 2018.
- [29] Ogungbenro A.E., Quang D.V., Al-Ali K.A., Vega L.F., Abu-Zahra M.R.M., Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO<sub>2</sub> capture, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 4245-4252, 2018.
- [30] Sudaryanto Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S., High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresour. Technol.*, 97, 734-739, 2006.

- [31] Lua A., Yang T., Guo J., Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 72, 279-287, 2004.
- [32] Rashid J., Tehreem F., Rehman A., Kumar R., Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue, *Sci. Total Environ.*, 671, 369-376, 2019.
- [33] Tamai H., Kakii T., Hirota Y., Kumamoto T., Yasuda H., Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules, *Chem. Mater.*, 8, 454-462, 1996.
- [34] Spessato L., Cazetta A.L., Melo S., Pezoti O., Tami J., Ronix A., Fonseca J.M., Martins A.F., Silva T.L., Almeida V.C., Synthesis of superparamagnetic activated carbon for paracetamol removal from aqueous solution, *J. Mol. Liq.*, 300, 112282, 2020.
- [35] Lee H.M., Chung D.C., Jung S.C., An K.H., Park S.J., Kim B.J., A study on pore development mechanism of activated carbons from polymeric precursor: Effects of carbonization temperature and nano crystallite formation, *Chem. Eng. J.*, 377, 120836, 2019.
- [36] Zhang J., Zhang W., Zhang H., Pang J., Cao G., Han M., Yang Y., Facile preparation of water soluble phenol formaldehyde resin-derived activated carbon by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  activation for high performance supercapacitors, *Mater. Lett.*, 206, 67-70, 2017.
- [37] Üner O., Bayrak Y., The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 268, 225-234, 2018.
- [38] Zubrik A., Matik M., Hredzak S., Lovas M., Dankova Z., Kovacova M., Briancin J., Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis, *J Clean Prod.*, 143, 643-653, 2017.
- [39] Lua A.C., Lau F.Y., Guo J., Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 76, 96-102, 2006.

- [40] Khezami L., Dris A.O., Capart R., Activated carbon from thermocompressed wood and other lignocellulosic precursors, *BioResource*, 2(2), 193-209, 2007.
- [41] Shoaib M., Al-Swaidan H.M., Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation, *Biomass Bioenergy* 73, 124-134, 2015.
- [42] Gu Z., Wang X., Carbon materials from high ash bio-char: a nanostructure similar to activated graphene. *Am. Trans. Eng. Appl. Sci.*, 2, 15-34, 2013.
- [43] Köseoğlu E., Başar C.A., Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass, *Adv. Powder Technol.*, 26(3), 811-818, 2015.
- [44] Demirbaş A., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, *J. Hazard. Mater.*, 167, 1-9, 2009.
- [45] Yang K., Peng J., Srinivasakannan C., Zhang L., Xia H., Duan X., Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresour. Technol.*, 101, 6163-6169, 2010.
- [46] Kawano T., Kubota M., Onyango M.S., Watanabe F., Matsuda H., Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump, *Appl. Therm. Eng.*, 28, 865-871, 2008.
- [47] Yu J., Joo S., Sim T., Hong S., Kim O., Kang J., Post-KOH activation of nitrogen-containing porous carbon with ordering mesostructure synthesized through a self-assembly, *Chem. Phys. Lett.*, 739, 1-8, 2020.
- [48] Niya A.A., Daud W.M.A.W., Mjalli F.S., Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption, *Chem. Eng. Res. Des.*, 89, 657-664, 2011.
- [49] Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., Kalaskar M.G., Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications, *J. Drug. Deliv. Sci. Tec.*, 53, 1-11, 2019.
- [50] Odeniyi M.A., Okumah V.C., Adebeyo-Tayo B.C., Odeniyi Green synthesis and cream formulations of silver nanoparticles of *Nauclea latifolia* (African peach) fruit

extracts and evaluation of antimicrobial and antioxidant activities, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 100197, 2020.

[51] Bhatia S., *Natural Polymer Drug Delivery Systems Nanoparticles, Plants, and Algae*, Springer International Publishing Switzerland, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41129-3>.

[52] Pangi Z., Beletsi A., Evangelatos K., PEG-ylated nanoparticles for biological and pharmaceutical application, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 24, 403-419, 2003.

[53] Guo M., He J., Li Y., Ma S., Sun X., One-step synthesis of hollow porous gold nanoparticles with tunable particle size for the reduction of 4-nitrophenol, *J. Hazard. Mater.*, 310, 89-97, 2016.

[54] Aygün A., Gülbağça F., Nas M.S., Alma M.H., Çalimli M.H., Ustaoglu B., Altunoglu Y.Ç., Baloğlu M.C., Cellat K., Şen F., Biological synthesis of silver nanoparticles using *Rheum ribes* and evaluation of their anticarcinogenic and antimicrobial potential: A novel approach in phytonanotechnology, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 179, 113012, 2020.

[55] Vartooni A.R., Moradi-Saadatmand A., Green synthesis of magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HZSM-5 and its Ag nanocomposite using *Juglans regia* L. leaf extract and their evaluation as catalysts for reduction of organic pollutants, *IET Nanobiotechnol.*, 13, 407-413, 2019.

[56] Kirubaharan C.J., Kalpana D., Lee Y.S., Kim A.R., Yoo D.J., Nahm K.S., Kumar G.G., Biomediated silver nanoparticles for the highly selective copper (II) ion sensor applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 7441-7446, 2012.

[57] Narayanan R., El-Sayed M.A., Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution, *Nano Lett.*, 4 (7), 1343-1348, 2004.

[58] Murugan E., Jebaranjitham J.N., Synthesis and characterization of silver nanoparticles supported on surface-modified poly(N-vinylimidazole) as catalysts for the reduction of 4-nitrophenol, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 365, 128-135, 2012.

[59] Kashiwagi Y., Yamamoto M., Nakamoto., Facile size-regulated synthesis of silver nanoparticles by controlled thermolysis of silver alkylcarboxylates in the

presence of alkylamines with different chain lengths, *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 169-175, 2006.

[60] Tahir M.N., Natalio F., Cambaz M.A., Panthofer M., Branscheid R., Kolb U., Controlled synthesis of linear and branched Au@ ZnO hybrid nanocrystals and their photocatalytic properties, *Nanoscale.*, 5, 9944-9949, 2013.

[61] Ravichandran V., Vasanthi S., Shalini S., Ali Shah Syed A., Tripathy M., Paliwal N., Green synthesis, characterization, antibacterial, antioxidant and photocatalytic activity of *Parkia speciosa* leaves extract mediated silver nanoparticles, *Results Phys*, 15, 102565, 2019.

[62] Patil M.P., Kim G.D., Marine microorganisms for synthesis of metallic nanoparticles and their biomedical applications, *Colloids Surf., B*, 172, 487-495, 2018.

[63] Vijayakumar M., Priya K., Nancy F.T., Noorlidah A., Ahmed A.B., Biosynthesis, characterization and anti-bacterial effect of plant-mediated silver nanoparticles using *Artemisia nilagirica*, *Ind. Crops Prod*, 41, 235-240, 2013.

[64] Mei Y., Lu Y., Polzer F., Ballauff M., Catalytic activity of palladium nanoparticles encapsulated in spherical polyelectrolyte brushes and core-shell microgels, *Chem. Mater.*, 19, 1062-1069, 2007.

[65] Zhang Q.L., Yang Z.M., Ding B.J., Lan X.Z., Guo Y.J., Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, 20, 240-244, 2010.

[66] Kalimuthu K., Cha B.S., Kim S., Park K.S., Eco-friendly synthesis and biomedical applications of gold nanoparticles: A review, *Microelectron. J*, 152, 104296, 2020.

[67] Shojaee S., Shahri M.M., An efficient synthesis and cytotoxic activity of 2-(4-chlorophenyl)-1 H-benzo[d]imidazole obtained using a magnetically recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst-mediated white tea extract, *Appl. Organomet. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.3934>.

[68] Chiou J.R., Lai B.H., Hsu K.C., Chen D.H., One-pot green synthesis of silver/iron oxide composite nanoparticles for 4-nitrophenol reduction, *J. Hazard. Mater.*, 248-249, 394-400, 2013.

- [69] Mostafavi M., Marignier J.L., Amblard J., Belloni J., Nucleation dynamics of silver aggregates simulation of photographic development processes, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C. Radiat. Phys. Chem.*, 34, 605-617, 1989.
- [70] Rajathi F.A.A., Parthiban C., Kumar V.G., Anantharaman P., Biosynthesis of antibacterial gold nanoparticles using brown alga *Stoechospermum marginatum* (kützing), *Spectrochim. Acta-Part A Mol.Biomol. Spectrosc.*, 99, 166-173, 2012.
- [71] Kang H., Kim M., Park K.H., Effective immobilization of gold nanoparticles on core-shell thiol-functionalized GO coated TiO<sub>2</sub> and their catalytic application in the reduction of 4-nitrophenol, *Appl. Catal., A*, 502, 239-245, 2015.
- [72] Huang, J.Y., Li X., Zhou W., Safety assessment of nanocomposite for food packaging application, *Trends Food Sci. Technol.*, 45, 187-199, 2015.
- [73] Deng Y., Deng C., Zhang X., Zhao D., Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core and perpendicularly aligned mesoporous SiO<sub>2</sub> shell for removal of microcystins, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (1), 28-29, 2008.
- [74] Dutta U., Haque A., Ghosh D., Mukesh M., Vasundhara M., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Gayen A., Kundu A.K., Seikh A.M., Facile synthesis and tunable magnetization in carbon encapsulated Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M= Fe, Co and Cu; 0 ≤ x ≤ 0.5) ferromagnetic alloy nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 243, 122566, 2020.
- [75] Xu Y., Shi X., Hua R., Zhang R., Yao Y., Zhao B., Liu T., Zheng J., Remarkably catalytic activity in reduction of 4-nitrophenol and methylene blue by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COF supported noble metal nanoparticles, *Appl. Catal., B*, 260, 118142, 2020.
- [76] Park J., Saratale G.D., Cho S-K., Bae S., Synergistic effect of Cu loading on Fe sites of fly ash for enhanced catalytic reduction of nitrophenol, *Sci. Total Environ.*, 705, 134544, 2020.
- [77] Arora N., Mehta A., Mishra A., Basu S., 4-Nitrophenol reduction catalysed by Au-Ag bimetallic nanoparticles supported on LDH: homogeneous vs. heterogeneous catalysis, *Appl. Clay Sci.*, 151, 1-9, 2018.
- [78] Lehtinen K.E.J., Backman U., Jokiniemi J.K., Kulmala M., Three-body collisions as a particle formation mechanism in silver nanoparticle synthesis, *J. Colloid Interface Sci.*, 274, 526-530, 2004.

- [79] Saha R., Arunprasath D., Sekar G., Surface enriched palladium on palladium-copper bimetallic nanoparticles as catalyst for polycyclic triazoles synthesis, *J. Catal.*, 377, 673-683, 2019.
- [80] Noguez C., Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment, *J. Phys. Chem.*, 111, 3806-3819, 2007.
- [81] Duan M., Jiang L., Zeng G., Wang D., Tang W., Liang J., Wang H., He D., Liu Z., Tang L., Bimetallic nanoparticles/metal-organic frameworks: Synthesis, applications and challenges, *Appl. Mater. Today.*, 19, 100564, 2020.
- [82] Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J., Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chem. Rev.*, 104, 3893-3946, 2004.
- [83] Zhang H., Jin M., Liu H., Wang J., Kim M.J., Yang D., Xie Z., Liu J., Xia Y., Facile synthesis of Pd-Pt alloy nanocages and their enhanced performance for preferential oxidation of excess hydrogen, *ACS Nano*, 5, 8212-8222, 2011.
- [84] Peng Y., Leng W., Dong B., Ge R., Duan H., Gao Y., Bottom-up preparation of gold nanoparticle-mesoporous silica composite nanotubes as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol, *Chin. J. Catal.*, 36, 1117-1123, 2015.
- [85] Shahriary M., Veisi H., Hekmati M., Hemmati S., In situ green synthesis of Ag nanoparticles on herbal tea extract (*Stachys lavandulifolia*)-modified magnetic iron oxide nanoparticles as antibacterial agent and their 4-nitrophenol catalytic reduction activity, *Mater. Sci. Eng., C*, 90, 57-66, 2018.
- [86] Cheng F., Betts J.W., Kelly S.M., Schaller J., Heinze T., Synthesis and antibacterial effects of aqueous colloidal solutions of silver nanoparticles using aminocellulose as a combined reducing and capping reagent, *Green Chem.*, 15, 989-998, 2013.
- [87] Mohaghegh S., Osouli-Bostanabad K., Nazemiyeh H., Javadzadeh Y., Parvizpur A., Barzegar-Jalali M., Adibkia K., A comparative study of eco-friendly silver nanoparticles synthesis using *Prunus domestica* plum extract and sodium citrate reducing agents, *Adv. Powder Technol.*, 31, 1169-1180, 2020.
- [88] Haase A., Rott S., Manton A., Graf P., Plendl J., Thünemann A.F., Meier W.P., Taubert A., Luch A., Reiser G., Effects of silver nanoparticles on primary mixed neural

cell cultures: uptake, oxidative stress and acute calcium responses, *Toxicol. Sci.*, 126(2), 457-468, 2012.

[89] Taghizadeh S.M., Berenjian A., Taghizadeh S., Ghasemi Y., Taherpour A., Sarmah A.K., Ebrahimezhad A., One-pot green synthesis of multifunctional silver iron core-shell nanostructure with antimicrobial and catalytic properties, *Industrial Crops & Products*, 130, 230-236, 2019.

[90] Kong X., Zhu H., Chen C., Huang G., Chen Q., Insights into the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on catalysts, *Chem. Phys. Lett.*, 684, 145-152, 2017.

[91] Tuan T.Q., Hao P.V., Quynh L.M., Luong N.H., Hai N.H., Preparation and properties of silver nanoparticles by heat-combined electrochemical method, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, 31, 36-44, 2015.

[92] Menazea A.A., Femtosecond laser ablation-assisted synthesis of silver nanoparticles in organic and inorganic liquids medium and their antibacterial efficiency, *Radiat. Phys. Chem.*, 168, 108616, 2020.

[93] Lyu Y., Yu M., Liu Q., Zhang Q., Liu Z., Tian Y., Li D., Mu C., Synthesis of silver nanoparticles using oxidized amylose and combination with curcumin for enhanced antibacterial activity, *Carbohydr. Polym.*, 230, 115573, 2020.

[94] Chepuri R.K., Rao D.C., Trivedi D.C., Biphasic synthesis of fatty acids stabilized silver nanoparticles: role of experimental conditions on particle size, *Mater. Chem. Phys.*, 99, 354-360, 2006.

[95] Wang X., Tan F., Wang W., Qiao X., Qiu X., Chen J., Anchoring of silver nanoparticles on graphitic carbon nitride sheets for the synergistic catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Chemosphere*, 172, 147-154, 2017.

[96] Naik B., Hazra S., Prasad V.S., Ghosh N.N., Synthesis of Ag nanoparticles within the pores of SBA-15: An efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol, *Catal. Commun.*, 12, 1104-1108, 2011.

[97] Khajeh M., Dastafkan K., Removal of molybdenum using silver nanoparticles from water samples: Particle swarm optimization–artificial neural network, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 3014-3018, 2014.

- [98] Li Y., Kim Y.N., Lee E.J., Cai W.P., Cho S.O., Synthesis of silver nanoparticles by electron irradiation of silver acetate, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 251, 425-428, 2006.
- [99] Gong P., Li H., He X., Wang K., Hu J., Tan W., Zhang S., Yang X., Preparation and antibacterial activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag nanoparticles, *Nanotechnology*, 18, 285604, 2007.
- [100] Tuan T.Q., Son N.V., Dung H.T.K., Luong N.H., Thuy B.T., Anh N.T.V., Hoa N.D., Hai N.H., Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental applications, *J. Hazard. Mater.*, 192, 1321-1329, 2011.
- [101] Zhang X.F., Liu Z.G., Shen W., Gurunathan S., Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches, *Int. J. Mol. Sci.*, 17, 2-34, 2016.
- [102] Shui L., Zhang G., Hu B., Chen X., Jin M., Zhou G., Li N., Muhler M., Peng B., Photocatalytic one-step synthesis of Ag nanoparticles without reducing agent and their catalytic redox performance supported on carbon, *J. Energy Chem.*, 36, 37-46, 2019.
- [103] Khan Z., Al-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Al-Youbi A.O., Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method, *Colloids Surf., B*, 82, 513-517, 2011.
- [104] Kastner C., Thünemann A.F., Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles with adjustable activity, *Langmuir*, 32, 7383-7391, 2016.
- [105] Tai C.Y., Wang Y.H., Liu H.S., A Green process for preparing silver nanoparticles using spinning disk reactor, *AIChE Journal*, 54 (2), 445-452, 2008.
- [106] Gonçalves S.P.C., Strauss M., Delite F.S., Clemente Z., Castro V.L., Martinez D.S.T., Activated carbon from pyrolysed sugarcane bagasse: Silver nanoparticle modification and ecotoxicity assessment, *Sci. Total Environ.*, 565, 833-840, 2016.
- [107] Tan S., Erol M., Attygalle A., Du H., Sukhishvili S., Synthesis of positively charged silver nanoparticles via photoreduction of AgNO<sub>3</sub> in branched polyethyleneimine/HEPES solutions, *Langmuir*, 23 (19), 9836-9843, 2007.

- [108] Pawliszak P., Malina D., Kupiec A.S., *Rhodiola rosea* extract mediated green synthesis of silver nanoparticles supported by nanosilica carrier, *Mater. Chem. Phys.*, 234, 390-402, 2019.
- [109] Zielinska A., Skwarek E., Zaleska A., Gazda M., Hupka J., Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size, *Procedia Chemistry.*, 1, 1560-1566, 2009.
- [110] Panomsuwan G., Chantaramethakul J., Chokradjaroen C., Ishizaki T., In situ solution plasma synthesis of silver nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons with enhanced oxygen reduction activity, *Mater. Lett.*, 251, 135-139, 2019.
- [111] Xu H., Yan L., Yu Y., Xu Y., Facile synthesis of carbon-supported silver nanoparticles for optical limiting, *Appl. Surf. Sci.*, 457, 655-661, 2018.
- [112] Bhaduri B., Polubesova T., Facile synthesis of carbon-supported silver nanoparticles as an efficient reduction catalyst for aqueous 2-methyl-p-nitrophenol, *Mater. Lett.*, 267, 127546, 2020.
- [113] Flores-López N.S., Castro-Rosas J., Ramírez-Bon R., Mendoza-Córdova A., Larios-Rodríguez E., Flores-Acosta M., Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite, *J. Mol. Struct.*, 1028, 110-115, 2012.
- [114] Kamala T., Ahmada I., Khana S.B., Asiri A.M., Synthesis and catalytic properties of silver nanoparticles supported on porous cellulose acetate sheets and wet-spun fibers, *Carbohydr. Polym.*, 157, 294-302, 2017.
- [115] Khodadadi B., Bordbar M., Nasrollahzadeh M., *Achillea millefolium* L. extract mediated green synthesis of waste peach kernel shell supported silver nanoparticles: Application of the nanoparticles for catalytic reduction of a variety of dyes in water, *J. Colloid Interface Sci.*, 493, 85-93, 2017.
- [116] Feng J., Fan D., Wang Q., Ma L., Wei W., Xie J., Zhu J., Facile synthesis silver nanoparticles on different xerogel supports as highly efficient catalysts for the reduction of p nitrophenol, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 520, 743-756, 2017.

- [117] Sudhakar P., Soni H., Catalytic reduction of nitrophenols using silver nanoparticles-supported activated carbon derived from agro-waste, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 28-36, 2018.
- [118] Shimabukua Q.L., Ueda-Nakamurab T., Bergamascoc R., Fagundes-Klena M.R., Chick-Watson kinetics of virus inactivation with granular activated carbon modified with silver nanoparticles and/or copper oxide, *Process Saf. Environ. Prot.*, 117, 33-42, 2018.
- [119] Kianfar A.H., Arayesh M.A., Synthesis, characterization and investigation of photocatalytic and catalytic applications of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{CuO}$  nanoparticles for degradation of MB and reduction of nitrophenols, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 103640, 2020.
- [120] Kapoor S., Sheoran A., Riyaz M., Agarwal J., Goel N., Singhal S., Enhanced catalytic performance of  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles via introduction of graphene as support for reduction of nitrophenols and ring opening of epoxides with amines established by experimental and theoretical investigations, *J. Catal.*, 381, 329-346, 2020.
- [121] Balasubramaniana P., Balamurugana T.S.T., Chena S.M., Chena T.W., Simplistic synthesis of ultrafine  $\text{CoMnO}_3$  nanosheets: An excellent electrocatalyst for highly sensitive detection of toxic 4-nitrophenol in environmental water samples, *J. Hazard. Mater.*, 361, 123-133, 2019.
- [122] Borrás C., Laredo T., Mostany J., Scharifker B.R., Study of the oxidation of solutions of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped  $\text{PbO}_2$  electrodes by UV-Vis and FTIR in situ spectroscopy, *Electrochim. Acta.*, 49, 641-648, 2004.
- [123] Nistor C., Oubiña A., Marcob M.P., Barceló D., Emnéusa J., Competitive flow immunoassay with fluorescence detection for determination of 4-nitrophenol, *Analytica Chimica Acta*, 426, 185-195, 2001.
- [124] Goyal A., Bansal S., Singhal S., Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M= Ni, Cu, Zn) nano ferrites, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 39, 4895-4908, 2014.
- [125] Shaoqing Y., Jun H., Jianlong W., Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Radiat. Phys. Chem.*, 79, 1039-1046, 2010.

- [126] Shanga K., Lib W., Wang X., Lua N., Jianga N., Lia J., Wua Y., Degradation of p-nitrophenol by DBD plasma/Fe<sup>2+</sup>/persulfate oxidation process, *Sep. Purif. Technol.*, 218, 106-112, 2019.
- [127] Shen J., Xu X., Jiang X., Hua C., Zhang L., Sun X., Li J., Mu Y., Wang L., Coupling of a bioelectrochemical system for p-nitrophenol removal in an upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Water Res.*, 67, 11-18, 2014.
- [128] Mu S., Poly(aniline-co-diphenylamine and 5-aminosalicylic acid) used for the electrocatalytic reduction and determination of m-nitrophenol, *J. Electroanal. Chem.*, 743, 31-37, 2015.
- [129] Goyala A., Bansal S., Kumar V., Singh J., Singhal S., Mn substituted cobalt ferrites (CoMn<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,1.0)): As magnetically separable heterogeneous nanocatalyst for the reduction of nitrophenols, *Appl. Surf. Sci.*, 324, 877-889, 2015.
- [130] Sahu K., Satpati B., Singhal R., Mohapatra S., Enhanced catalytic activity of CuO/Cu<sub>2</sub>O hybrid nanowires for reduction of 4-nitrophenol in water, *J. Phys. Chem. Solids.*, 136, 109143, 2020.
- [131] Pradhan N., Pal A., Pal T., Catalytic reduction of aromatic nitro compounds by coinage metal nanoparticles, *Langmuir*, 17, 1800-1802, 2001.
- [132] Wang Y., Chena G.E., Wu H.L., Xu Z.L., Wan J.J., Liu L.J., Xu S.J., Kong Y.F., Wu Q., Min J., Mao H.F., Fabrication of GO-Ag/PVDF/F127 modified membrane IPA coagulation bath for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Sep. Purif. Technol.*, 235, 116143, 2020.
- [133] Dinari M., Dadkhah F., Swift reduction of 4-nitrophenol by easy recoverable magnetite Ag/layered double hydroxide/starch bionanocomposite, *Carbohydr. Polym.*, 228, 115392, 2020.
- [134] Alshehri S.M., Almuquati T., Almuqati N., Al-Faraj E., Alhokbany N., Ahamad T., Chitosan based polymer matrix with silver nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Carbohydr. Polym.*, 151, 135-143, 2016.
- [135] Ma Y., Wu X., Zhang G., Core-shell Ag@Pt nanoparticles supported on sepiolite nanofibers for the catalytic reduction of nitrophenols in water: Enhanced catalytic performance and DFT study, *Appl. Catal., B*, 205, 262-270, 2017.

- [136] Wi-Afedzi T., Kwon E., Tuan D.D., Lin K.Y.A., Ghanbari F., Copper hexacyanoferrate nanocrystal as a highly efficient non-noble metal catalyst for reduction of 4-nitrophenol in water, *Sci. Total Environ.*, 703, 134781, 2020.
- [137] Gao Y., Zhao S., Zhang G., Deng L., Li J., Sun R., Li L., Wong C.P., In situ assembly of dispersed Ag nanoparticles on hierarchically porous organosilica microspheres for controllable reduction of 4-nitrophenol, *J Mater Sci.*, 50, 3399-3408, 2015.
- [138] Harika V.K., Sadhanala H.K., Perelshtein I., Gedanken A., Sonication-assisted synthesis of bimetallic Hg/Pd alloy nanoparticles for catalytic reduction of nitrophenol and its derivatives, *ultrason. Sonochem.*, 60, 104804, 2020.
- [139] Baye A.F., Appiah-Ntiamoah R., Kim H., Synergism of transition metal (Co, Ni, Fe, Mn) nanoparticles and “active support” Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Sci. Total Environ.*, 712, 135492, 2020.
- [140] Xu Z., He X., Liang M., Sun L., Li D., Xie K., Liao L., Catalytic reduction of 4 nitrophenol over graphene supported Cu@Ni bimetallic nanowires, *Mater. Chem. Phys.*, 227, 64-71, 2019.
- [141] Wang Y., Li Q., Zhang P., O’Connor D., Varma R.S., Yu M., Hou D., One-pot green synthesis of bimetallic hollow palladium-platinum nanotubes for enhanced catalytic reduction of p-nitrophenol, *J. Colloid Interface Sci.*, 539, 161-167, 2019.
- [142] Wunder S., Polzer F., Lu Y., Mei Y., Ballauff M., Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes, *J. Phys. Chem.*, 114, 8814-8820, 2010.
- [143] Özker T., Çetinkaya S., Highly porous NiO/poly(DVB)HIPE nanocomposites for asphaltene removal: synthesis, kinetics, and thermodynamic studies, *J. Nanopart. Res*, 21:206, 1-17, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4647-6>.
- [144] Çetinkaya S., Kabataş M.B., Çevre uygulamaları için inorganik aktivasyon ajanları ile yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Proje no: 2018/045, 2019.
- [145] Arevalo-Fester J.E., Acevedo S., Efficiency study of silver nanoparticles (AgNPs) supported on granular activated carbon against escherichia coli, *J. Nanomed. Res.*, 1(2): 00009, 2014.

- [146] Lua A., Yang T., Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut Shell, *J. Colloid. Interf. Sci*, 274, 594-601, 2004.
- [147] Ogungbenro A.E., Quang D.V., Al-Ali K.A., Vega L.F., Abu-Zahra M.R.M., Synthesis and characterization of activated carbon from biomass date seeds for carbon dioxide adsorption, *J. Environ. Chem. Eng*, 8, 104257, 2020.
- [148] Doğan M., Sabaz P., Bicil Z., Kızılduman B.K., Turhan Y., Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage, *Journal Pre-proof*, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.05.011>.
- [149] Andia J.M., Larrea A., Salcedo J., Reyes J., Lopez L., Yokoyama L., Synthesis and characterization of chemically activated carbon from *Passiflora ligularis*, *Inga feuillei* and native plants of South America, *J. Environ. Chem. Eng*, 8, 103892, 2020.
- [150] Barrasa J.G., López-de-Luzuriaga J.M., Monge M., Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications, *Cent. Eur. J. Chem.*, 9(1), 7-19, 2011.
- [151] İsmail M., Khan M.I., Khan S.B., Akhtar K., Khan M.A., Asiri A.M., Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles, *J. Mol. Liq.*, 268, 87-101, 2018.
- [152] Rengga W.D.P., Chafidz A., Sudibandriyo M., Nasikin M., Abasaeed A.E., Silver nano-particles deposited on bamboo-based activated carbon for removal of formaldehyde, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 1657-1665, 2017.
- [153] Zhao Y., Wang Z., Zhao X., Li W., Liu S., Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation, *Appl. Surf. Sci.*, 266, 67-72, 2013.
- [154] Anandalakshmi K., Venugobal J., Ramasamy V., Characterization of silver nanoparticles by green synthesis method using *Petalium murex* leaf extract and their antibacterial activity, *Appl. Nanosci.*, 6, 399-408, 2016.
- [155] Chernyak V., Hamazin D., Kolomiets O., Prysiashna O., Goriachko A., Trohimchuk A., Legenchuk O., Lendiela V., Fedirchuk I., Synthesis of nanosilver in plasma-liquid microdischarge system, *Plasma Phys. Technol.*, 4 (2), 133-136, 2017.
- [156] Karadirek Ş., Okkay H., Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticle attached activated carbon for levofloxacin adsorption, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 105, 39-49, 2019.

- [157] Moudir N., Boukennous Y., Moulai-Mostefa N., Bozetine I., Maoudj M., Kamel N., Kamel Z., Moudir D., Preparation of silver powder used for solar cell paste by reduction process, *Energy Procedia*, 36, 1184-1191, 2013.
- [158] Ghaedi M., Sadeghian B., Pebdani A.A., Sahraei R., Daneshfar A., Duran C., Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon, *Chem. Eng. J*, 187, 133-141, 2012.
- [159] Al-Marhaby F.A., Seoudi R., Preparation and characterization of silver nanoparticles and their use in catalytic reduction of 4-nitrophenol, *World J. Nano Sci. Eng.*, 6, 29-37, 2016.
- [160] Chen D.H., Wang S.R., Protective agent-free synthesis of Ni–Ag core–shell nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 100, 468-471, 2006.
- [161] Wu D., Cheng D., Core/shell AgNi/PtAgNi nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts, *Electrochim. Acta.*, 180, 316-322, 2015.
- [162] Gu S., Wunder S., Lu Y., Ballauff M., Fenger R., Rademann K., Jaquet B., Zacccone A., Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles, *J. Phys. Chem.*, 118, 18618-18625, 2014.
- [163] Gerelbaatar K., Tsogoo A., Dashzeveg R., Tsedev N., Ganbold E.O., Reduction of 2,4-dinitrophenol to 2,4-diaminophenol Using AuNPs and AgNPs as catalyst, *Solid State Phenom.*, 271, 76-84, 2018.
- [164] Guo M., Zhang Y., Du F., Wu Y., Zhang Q., Jiang C., Silver nanoparticles/polydopamine coated polyvinyl alcohol sponge as an effective and recyclable catalyst for reduction of 4-nitrophenol, *Mater. Chem. Phys.*, 225, 42-49, 2019.
- [165] Haldar K.K., Tanwar S., Biswas R., Sen T., Lahtinen J., Noble copper-silver-gold trimetallic nanobowls: An efficient catalyst, *J. Colloid Interface Sci.*, 556, 140-146, 2019.
- [166] Ma Y., Hu K., Sun Y., Iqbal K., Bai Z., Wang C., Jia X., Ye W., N-doped carbon coated Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PdCu nanocomposite as a high-performance catalyst for 4-nitrophenol reduction, 696, 134013, 2019.
- [167] Zhang W., Tan F., Wang W., Qiu X., Qiao X., Chen J., Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of p-nitrophenol, *J. Hazard. Mater.*, 217-218, 36-42, 2018.

## ÖZGEÇMİŞ

**AD-SOYAD:** Hikmet Beyza ERDEM

**DOĞUM TARİHİ/YER:** 17.01.1994/KIRIKKALE

**YABANCI DİL:** İNGİLİZCE

**EĞİTİM DURUMU**

**LİSANS:** ANKARA ÜNİVERSİTESİ/KİMYA/2017

### GÖREV ALDIĞI PROJELER:

- Petrol asfaltinden türetilen aktif karbon üzerine desteklenmiş gümüş nanopartiküllerin sentezi ve uygulamaları, Kırıkkale Üniversitesi Araştırma Projesi, Proje No 2019/109, Yardımcı Araştırmacı (Bursiyer), 2019-2020

### SUNULMUŞ BİLDİRİLER:

- Erdem H.B., Çetinkaya S., "Activated carbon supported silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol", 3<sup>rd</sup> International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2020), Sözlü bildiri, Syf 432, Ankara, 2020.