



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TARIMSAL ATIKLARDAN KARBON TEMELLİ
NANOMALZEMELERİN EKONOMİK VE YEŞİL SENTEZİ**

Yüksek Lisans Tezi

Ömer ÇAVUŞ

Çorum - 2023

**TARIMSAL ATIKLARDAN KARBON TEMELLİ NANOMALZEMELERİN
EKONOMİK VE YEŞİL SENTEZİ**

Ömer ÇAVUŞ

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Erol ALVER

İkinci Danışman: Doç. Dr. Filiz BORAN

Çorum 2023

Ömer ÇAVUŞ tarafından hazırlanan “Tarımsal Atıklardan Karbon Temelli Nanomalzemelerin Ekonomik Ve Yeşil Sentezi” adlı tez çalışması 13/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nihan KAYA

.....

Doç. Dr. Erol ALVER

.....

Dr. Öğr. Üyesi Ayşenur KELEŞ DAYAUCU

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve sayılı kararı ile Ömer ÇAVUŞ'un Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ömer ÇAVUŞ



TARIMSAL ATIKLARDAN KARBON TEMELLİ NANOMALZEMELERİN EKONOMİK VE YEŞİL SENTEZİ

Ömer ÇAVUŞ

ORCID: 0000-0002-8086-8920

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2023

ÖZET

Günümüzde nanomateryallerin sentezinde yeşil kimya çevreci yaklaşımlardan dolayı ilgi görmektedir. Çalışmada, tarımsal atık olan pirinç kabuğu, ayçiçek sapı ve mısır koçanının yanısıra filtre kahve atığından biyo-grafen oksit (biyo-GO) üretilmesi ve bu biyo-GO'lardan biyo-grafen sentezlenmesi hedeflenmiştir. Grafen oksit ferrosen katalizörlüğünde tek bir adımda düşük sıcaklıkta basit ve hızlı bir yöntem ile sentezlenmiştir. Biyokütle atıkları, GO'ya dönüşüm için elektron transfer reaksiyonu veren ferrosen katalizörü ile kül fırınında belirlenen koşullarda yakılmıştır. Optimizasyon için yakma sıcaklığı, yakma süresi ve katalizör oranı çalışmaları yapılmış ve sentezlenen GO'lar X-ışını kırınımı (XRD) ve Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmalarında yakma sıcaklığı, yakma süresi ve katalizör/biyokütle oranı pirinç kabuğu için sırası ile 350 °C, 15 dak. ve 1/2 belirlenirken diğer örnekler için 400 °C, 15 dak. ve 1/5 olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen biyo-GO'lar taramalı elektron spektroskopisi-enerji dispersive spektroskopisi (SEM-EDS), elemental haritalama, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile de ayrıca incelenmiştir. Yapılan ICP-OES analizleri sonucunda biyo-GO'lerin saflıkları %95,55 - 98,99 aralığında bulunmuştur. Hazırlanan biyo-GO'lardan hidrazin ile kimyasal indirgeme yöntemi ile biyo-grafen (biyo-G) nanomalzemeleri sentezlenmiştir. Elde edilen biyo-G nanomalzemelerinin karakterizasyonu XRD, Raman, SEM-EDS, elemental haritalama, TEM, BET yüzey alanı, XPS ve ICP-OES ile yapılmıştır. ICP-OES analiz sonuçlarına göre biyo G lerin saflık oranları ise %99,49 - 99,64 aralığında belirlenmiştir. Analiz sonuçları, GO ve grafen katman yapısının ve altıgen çerçevenin

oluşumunu doğrulamıştır. Çalışmada kullanılan biyokütle atıklarının GO ve grafen sentezi için grafitin sürdürülebilir alternatifi olmaya uygun olduğu belirtilebilir.

Anahtar Kavramlar: Tarımsal atık, ferrosen, yeşil sentez, grafen oksit, grafen, nanomalzeme

Bilim Kodu: 91215, 91204



ECONOMIC AND GREEN SYNTHESIS OF CARBON-BASED NANOMATERIALS FROM AGRICULTURAL WASTES

Ömer ÇAVUŞ

ORCID: 0000-0002-8086-8920

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

SEPTEMBER 2023

ABSTRACT

Today, green chemistry in the synthesis of nanomaterials is attracting attention due to environmentalist approaches. The aim of this study was to prepare bio-graphene oxide (bio-GO) from agricultural waste such as rice husk, sunflower stalk and corn cob, and filter coffee waste, and to synthesise bio-graphene from these bio-GOs. Graphene oxide was synthesised in a single step, catalysed by ferrocene, at low temperature using a simple and fast method. Biomass waste is combusted under defined conditions in a muffle furnace with a ferrocene catalyst, which performs an electron transfer reaction for conversion to bio-GO. For optimisation, combustion temperature, combustion time and catalyst ratio studies were carried out, and the synthesised bio-GOs were characterised by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. In the optimisation studies, the combustion temperature, combustion time and catalyst/biomass ratio were 350 oC, 15 min and 1/2 for rice husk, respectively. For other samples, 400 oC, 15 min, and 1/5 was determined. As a result of ICP-OES analyses, the purity of Bio-GOs was found to be in the range of 95.55-98.99%. The bio-GOs obtained under optimum conditions were further characterized by energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS), elemental mapping, transmission electron microscopy (TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-OES). Bio-graphene (bio-G) nanomaterials were synthesised from the prepared bio-GOs by chemical reduction method with hydrazine. The obtained bio-G nanomaterials were characterised by XRD, Raman, SEM-EDS, elemental mapping, TEM, BET surface area and, ICP-OES. The purity of the bio-Gs was determined to be in the range of 99,49 - 99,64 % according to the ICP-OES analysis results. The analysis results confirmed the formation of bio-GO and

graphene layer structure and hexagonal framework. It can be concluded that the biomass waste used in the study is suitable as a sustainable alternative to graphite for the synthesis of bio-GO and graphene.

Key Terms: Agricultural waste, ferrocene, green synthesis, graphene oxide, graphene, nanomaterial

Science Code: 91215, 91204



TEŞEKKÜR

Tez alıőmamda bana yol gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, beni daima yreklendiren, ğrencisi olmaktan her daim gurur duyacağım tez danıőmanlarım; Sayın Doç. Dr. Erol ALVER ve Doç. Dr. Filiz BORAN'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgileriyle ışık tutan, yüreklendirici sözleriyle bana akademik yolda yürüme őevki kazandıran Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bölümündeki tüm hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen, haklarını asla ödeyemeyeceğim, bugünlere gelmemi sağlayan çok kıymetli babam İhsan ÇAVUŞ, sevgili annem Nurten ÇAVUŞ Ađabeyim Ahmet Tuncay ÇAVUŞ ve kardeőim Hamza ÇAVUŞ'a minnet ve hürmetlerimi sunarım.

Ömer ÇAVUŞ

Bu tez çalışmasına, MUH19004.22.001 (MİTEK) numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne ve TÜBİTAK 1002-B Acil Destek Modülü 123M017 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederiz.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XV
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİ

1.1. Nanomalzemeler.....	3
1.1.1. Geleneksel yöntemler.....	4
1.1.2. Yeşil yöntemler.....	6
1.1.3. Karbon temelli nanomalzemelerin yeşil sentezi.....	6
1.1.4. Karbon temelli yapılar ve özellikleri.....	7
1.2. Biyokütle.....	11
1.3. Katalizör.....	12
1.3.1. Metal esaslı katalizörler.....	12
1.4. Literatür Özeti.....	13

2. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Malzemeler.....	17
2.1.1. Biyo-GO üretiminde kullanılan tarımsal atıklar ve kimyasal maddeler.....	17
2.1.2. Biyo-GO'nun kimyasal indirgenmesinde kullanılan kimyasal maddeler.....	18
2.1.3. Çalışmada kullanılan aletler ve cihazlar.....	18
2.2. Yöntem.....	19

2.2.1.	Biyokütellerin hazırlanması.....	19
2.2.2.	Biyokütellerden biyo-GO sentezi.....	20
2.2.3.	Biyo-GO'ların kimyasal indirgenmesi.....	21
2.2.4.	Karakterizasyon	21

3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1.	Biyokütellerden GO Sentez Optimizasyonu.....	24
3.1.1.	Biyo-GO üretiminde sentez sıcaklığı etkisinin incelenmesi.....	24
3.1.2.	Katalizörün yakma işlemindeki etkisinin ve biyo-GO üretiminde sentez süresinin etkisinin incelenmesi.....	34
3.1.3.	Biyo-GO üretiminde katalizör oranının etkisi ve optimizasyon şartlarının belirlenmesi.....	39
3.2.	Biyo-GO'ların Kimyasal İndirgenmesi İle Biyo-Grafen Sentezi	47
3.2.1.	XRD analizi.....	47
3.2.2.	Raman analizi	48
3.2.3.	SEM-EDAX ve elemental haritalama analizleri.....	49
3.2.4.	TEM analizi.....	52
3.2.5.	BET yüzey alanı	53
3.2.6.	ICP-OES analizleri.....	53
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		56
KAYNAKÇA.....		59

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Biyoatıklardan elde edilen biyo-GO'ların üretiminde sıcaklığın etkisinin incelendiği aşama için kullanılan malzeme içerikleri ve sentez koşulları.....	21
Tablo 3.1. Biyoatıklardan elde edilen nihai ürünlerin % verimleri	25
Tablo 3.2. Katalizörsüz ve katalizörlü yakılan biyokütlelerin elemental analiz sonuçları	38
Tablo 3.3. Biyokütle atıklarından elde edilen biyo-GO'ların sentez optimizasyon şartları.....	42
Tablo 3.4. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların TEM mikrografiklerinden belirlenen partikül boyutları	44
Tablo 3.5. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların BET yüzey alanları	45
Tablo 3.6. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-GO'lerin ICP-OES'e element yüzdeleri.....	46
Tablo 3.7. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin elemental analiz sonuçları	50
Tablo 3.8. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin TEM mikrografiklerinden belirlenen partikül boyutları.....	53
Tablo 3.9. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin BET yüzey alanları.....	53
Tablo 3.10. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin ICP-OES'e göre element yüzdeleri	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez şemaları.....	3
Şekil 1.2. Alev Püskürtme Pirolizi ile nanoparçacık oluşumu.....	6
Şekil 1.3. Karbon nanofiberin SEM görüntüsü verilmiştir.	8
Şekil 1.4. Ultrasonikasyon altında C60'ın 2-merkaptolanol ile reaksiyonunda fullerenin sentezi.....	8
Şekil 1. 5. Grafen köpüklere ait SEM görüntüleri	10
Şekil 3.1. 300, 350 ve 400 °C'de ferrosen katalizörü ile yakılmış biyokütlelerden elde edilen nihai ürünlerin optik resimleri.....	24
Şekil 3.2. Mısır koçanı biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları	27
Şekil 3.3. Ayçiçeği sapı biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları	27
Şekil 3.4. Pirinç kabuğu biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları	28
Şekil 3.5. Filtre kahve atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları	28
Şekil 3.6. APM biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları.....	29
Şekil 3.7. Mısır koçanı biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları.....	30
Şekil 3.8. Ayçiçek sapı biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları.....	31
Şekil 3.9. Pirinç kabuğundan biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları.....	31
Şekil 3.10. Filtre kahve atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları	32
Şekil 3.11. APM biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları	32
Şekil 3.12. Biyokütle atıkları, biyo-GO, ferrosen ve ticari GO ürünlerinin XRD difraktogramları ve Raman spektrumları.....	33
Şekil 3.13. Biyokütle atıklarından farklı sentez sürelerinde elde edilen biyo-GO'ların ve katalizörsüz yakılan biyokütlelerin XRD difraktogramları.....	35

Şekil 3.14. Biyokütle atıklarından farklı sentez sürelerinde elde edilen biyo-GO'ların ve katalizörsüz yakılan biyokütlelerin Raman spektrumları.....	36
Şekil 3.15. Katalizörsüz ve katalizörlü yakılan biyokütlelerin SEM görüntüleri	37
Şekil 3.16. Biyokütle atıklarından farklı katalizör oranı kullanılarak hazırlanan biyo-GO'ların XRD difraktogramları	40
Şekil 3.17. Biyokütle atıklarından farklı katalizör oranı kullanılarak hazırlanan biyo-GO'ların Raman spektrumları	41
Şekil 3.18. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların Elementel haritalama görüntüleri.....	43
Şekil 3.19. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların TEM mikrografikleri.....	44
Şekil 3.20. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin XRD difraktogramları.....	47
Şekil 3.21. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin Raman spektrumları.....	49
Şekil 3.22. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin Elementel haritalama görüntüleri.....	51
Şekil 3.23. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin SEM görüntüleri	51
Şekil 3.24. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin TEM mikrografikleri [Ölçek çubuğu: 50-200 nm arası]	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

g	Gram
kV	Kilovolt
mL	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
N	Normalite
ppm	Milyonda bir tanecik
λ_{\max}	Maksimum dalga boyu
rpm	Dakikadaki devir
°C	Santigrat derece
%T	Yüzde geçirgenlik

Kisaltmalar

Açıklama

ppm	Milyonda bir tanecik
GO	Grafen Oksit
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
XRD	X-Işını Difraktometresi
RAMAN	Raman Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	Yüzey Alanı Ölçümü

GNS	Grafen Nano Tabakala
FSP	Alev püskürtmeli pirolizi
HPLC	Yüksek basınç sıvı kromatografisi
SPE	Katı faz ekstraksiyon
CNF	Karbon nanofiberler
NaBH ₄	Sodyum borhidrür
NaOH	Sodyum hidroksit
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu



GİRİŞ

Karbon bazlı nanomalzemelere olan ilgi, bilimsel ve teknolojik alanda nano ölçekli malzemelerin fark edilmesine yol açmıştır. Bu nanomalzemeler, elektriksel, mekanik, optik, yapısal ve termal çeşitlilikleri barındıran benzersiz fizikokimyasal özelliklerinden dolayı malzeme ve mühendislik alanlarında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Karbon, evrende allotrop olarak grafit ve elmas olarak da yer alan en bol materyallerden biridir. Karbon elementi sp, sp² veya sp³ hibridizasyon durumundan dolayı çok çeşitli nitelikleri ve allotropları olan bir elementtir. İmalat açısından incelendiğinde, karbon diğer tüm elementler arasında en yüksek oranda olanıdır ve üretimi yılda yaklaşık 9 gigaton (Gt) mertebesindedir. Karbon nanopartiküller, karbon nanodotlar, karbon nanofiberler, suda çözünür karbon nanoanyonlar, karbonnanosoller, karbonnanotüpler, fullerenler, karboksifullerenler, grafen, grafen oksit ve floresan karbon noktaları gibi farklı yapılar sentezlenmekte ve farklı hedefler için uygulama alanı bulmaktadır (Alam vd., 2017; Rauti vd., 2019). Karbon nanomalzemeler, nanomateryallerin gelişime en açık sınıflandırılmalarından biri şeklinde ifade edilmektedir ve potansiyel uygulamalarını enerji, çevre, doku mühendisliği, ilaç dağıtımı ve gen iletimi gibi çeşitli alanlarda sergilemektedir. Global nüfusun artışı, gıda arzında zirveyi görerek tarımsal atıkların birikimine sebep olmuştur. Tarımsal atıklar lignoselüloz bakımından zengin içeriğe sahiptir fakat lignoselülozların sert yapısı ve düşük besin değerine sahip olması tarım atıklarının uygulama alanını kısıtlamaktadır ve çoğu yakılarak ya da gömülerek yok edilmektedir. Her geçen gün geri dönüşü mümkün olmayan kaynakların hızla azalmasından dolayı yüklü miktarda lignoselüloz içeriğine sahip tarımsal atıklar, bilim insanlarının araştırma konusu haline gelmiştir ve yeni bir karbon kaynağı olarak endüstriyel mamüllerin imalatı için daha da rafine edilmesi sağlanmalıdır. Tarımsal atıklardan faydalanmanın en yaygın yöntemleri, katma değeri yüksek gözenekli karbon ve karbon kuantum noktaları da dahil olmak üzere karbon bazlı malzemeler hazırlamaktan geçer. Karbon bazlı malzemeler, enerji depolama, adsorpsiyon, katalizör desteği, kapasitör, optik cihazlar vb. alanlarda geniş kullanım alanına sahip hale gelmiştir. Karbon nanomalzemeler, farklı kullanımlar için çeşitli şekillerde sentezlenebilen ilgi çekici materyallerdir. Karbon nanomalzemeler adına yapılan araştırma makalelerinin sayısı, sentezleri ve buna ilişkin metodlarda dahil olmak üzere günden güne artış göstermektedir ve beraberinde bu nanomalzemelerin birçoğu ve bunların sentezleme prosedürleri çoğunlukla yenilenemeyen kaynaklarla ilişkilidir. Ne yazık ki bu kaynaklar tehlikeli atıklara da sebep olabilmektedir. Bu nedenle, nanoteknoloji ile harmanlanmış yeşil kimya, nanoteknolojinin geleceğine büyük bir ilham kaynağı olmaktadır. Tam da bu amaca hizmet eden, farklı doğal ürünler ve kaynakların içerikleri ile çevreye zarar vermeyen süreçlerin dizaynı üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalar genellikle 'Yeşil Nanoteknoloji' veya 'Yeşil Nano' olarak isimlendirilir (Nasrollahzadeh vd., 2019; Nath vd., 2013; Rauti vd., 2019).

Bu tez çalışması kapsamında, tarımsal atıklardan karbon bazlı nanomalzemeler olan Biyo-GO ve Biyo-G sentezlenmesi ve karakterize edilmesi üzerinde durulmuştur. Katı atıkların hem

sürdürülebilir hem de ekonomik açılardan etkin bir şekilde geri dönüştürülmesi için daha yeşil bir yaklaşımla düşük maliyetli, basit ve verimli bir yöntem geliştirilmiştir. Tez çalışmaları üç aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada; biyokütlelerin tarlalardan ve gıda firmasından toplanarak hazırlanması gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada; biyoatıkların ferrosen katalizörlüğünde yakılarak biyo tabanlı grafen oksit sentezlenmesi üzerine optimizasyon çalışması yapılarak sentez parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Üçüncü aşamada; optimize edilen koşullarda sentezlenen biyo-GO ürünleri hidrazin ile kimyasal indirgeme yapılarak biyo-G nanomalzemeleri sentezlenmiştir.

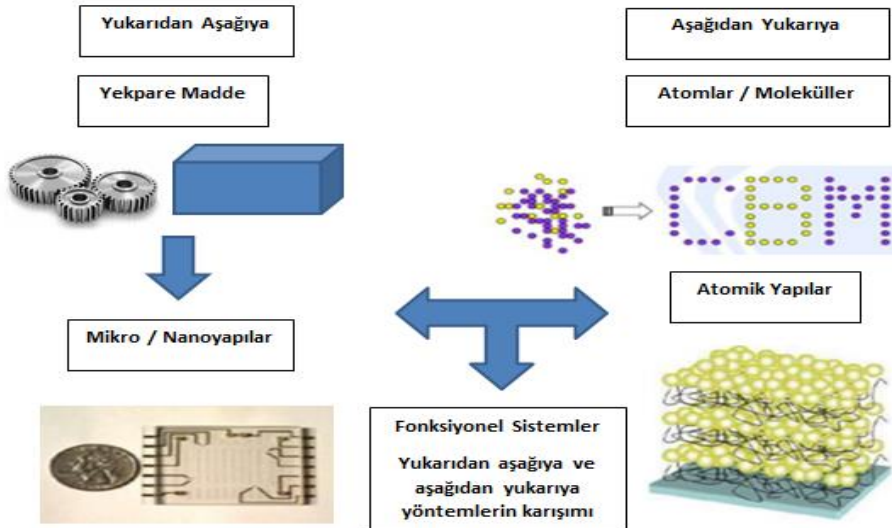


1. BÖLÜM

GENEL BİLGİ

1.1. Nanomalzemeler

Geçtiğimiz son on yılda, nanoteknolojiye büyük bir ilgi duyulmaktadır. Nano boyutlu teknolojinin gruplandırılması ise 1 ila 100 nanometre arasındaki malzemeleri ele alır (Nasrollahzadeh vd., 2019; Hulla vd., 2015). Bileşiğin boyutu onu bir nanomalzeme olarak gruplandırırsa da, yapısı ve geometrisi de özelliklerinin tanımlanmasında etkilidir. Nano boyutlu malzemelerin elektronik, tarım ve tıp alanı da dahil olmak üzere neredeyse her sektörde uygulamaları bulunmaktadır. Nanoteknoloji, nanopartiküllerin uygulaması amacıyla tasarlanmış materyallerde yenilik oluşturmasını sağlayarak termal, mekanik ve bariyer özelliklerinde de kayda değer ilerlemeler sunar. Küreler, çubuklar, kuantum noktaları ve parçacıklar gibi çeşitli nanoparçacık morfolojilerinin sentezlenebilmesi, uygulamalarda farklılığa müsaade eder ve bu farklılıklar teknolojik gelişim için birçok fayda doğurabilir (Huston vd., 2021; Nasrollahzadeh vd., 2019). Nano boyutlu malzemeler çeşitli yöntemlerle sentezlenir, fakat bunların sentezinde genellikle iki yaklaşım vardır: yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez Şekil 1.1 de gösterildiği gibi ilk yaklaşım daha büyük hacimli materyal kullanır ve bunları nano boyutlu parçacıklara ayırır. İkincisi ise bireysel atomları kullanır ve onlardan daha büyük nanomalzemeler meydana getirir. Nanomalzemelerin sentezlenme yöntemleri iki ana grupta incelenebilir: Geleneksel yöntemler ve yeşil yöntemler. (Kuru., 2021)



Şekil 1.1. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez şemaları(Kuru., 2021)

1.1.1. Geleneksel yöntemler

Geleneksel nanomalzeme sentez metodlarını uygulamanın pek çok yararı bulunmaktadır. Bu metodlar, geniş uygulamalara sahiptir ve bu yöntemler ile çeşitli nanopartiküller üretilmektedir. Bazı geleneksel yöntemler; geniş çaplı ölçeklenebilirlik nanopartikül morfolojisi üzerinde güçlü hakimiyet, yenilikçi pil iletimi, elektrik uygulamaları, amaca uygun hastalık tedavisi ve enerji depolama gibi çeşitli konularda avantaj sağlar (de Farias vd., 2022; Niculescu vd., 2021).

Fakat geleneksel yöntemleri uygulamanın avantajları olduğu gibi yarattığı olumsuz etkiler de bulunmaktadır. Bu yöntemler ile nanomalzemelerin sentezinde organik çözücülerin aşırı miktarda kullanımının gerçekleşmesi insan sağlığı ve çevre açısından tehdit oluşturmaktadır. Bunun yanısıra, yüksek basınç ve ısı koşullarının kullanılıyor olması da tehlikeli çalışma şartlarına neden olabilir. Bu potansiyel riskler ve oluşan problemler, geleneksel nanomateryal sentez yöntemlerinin tartışılmasına neden olmaktadır. Bu faktörler nedeniyle, geleneksel sentez yöntemlerinin kullanımı giderek azalmakta ve bu da yeşil sentez yöntemlerine ilginin artmasına neden olmaktadır (García-Quintero vd., 2021; de Farias vd., 2022).

Geleneksel sentez yöntemleri arasında sol-jel, kimyasal buhar birikimi, hidrotermal sentez, ultrason sentezi, alev püskürtme pirolizi, yaş kimyasal sentez, lazer ablasyonu gibi teknikler sayılabilir (Huston vd., 2021).

1.1.1.1. Sol-Jel Sentezi

Metal alkoksit ile inorganik tuzun başlangıç çözeltilerinde yoğunlaşma reaksiyonuna ve hidroilizine dayalı yöntemdir. Oldukça pahalı ve zahmet gerektiren bir yöntem olmasına karşın bu yöntemin nanoparçacık üretiminde avantajları oldukça fazladır. Kontrollü bir şekilde oluşturulmuş süreç akımı ile homojen üretim yapmayı mümkün kılmaktadır. Dezavantajları ise üretim yönteminin pahalılığı ve ürün veriminin düşük olmasıdır (Livage vd., 1998; Kamalasanan vd., 1996; Mann vd., 1997).

1.1.1.2. Kimyasal Buhar Birikimi

Nikel, demir veya çinko gibi bir alt tabakanın ısıtılarak üzerinde veya yanında meydana gelen kimyasal reaksiyonla buhardan katı malzemenin çökeltildiği yöntemdir. Substrat ve uçucu bileşik arasında gerçekleşen reaksiyon, N₂ gazı ve çoğunlukla katalizör yardımıyla yüksek sıcaklıkta vakum içerisinde reaksiyon gerçekleştirilir. Farklı morfolojilere, boyutlara ve geometrilere sahip mamullerin imalatı için sıcaklık, substratlar ve öncüller çeşitlendirilebilir.

Grafen, fulleren, karbon nanotüpler ve elmas benzeri karbon filmler, CVD sentezi metoduyla üretilen nanoyapılardan bazılarıdır (Carlsson vd., 2010; Jensen vd., 1989; Zhang vd., 2013).

1.1.1.3. Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentez, malzemelerin sulu çözeltiler kullanılarak yüksek sıcaklık ve basınçta büyütülmesini içeren ve nanomalzemelerin hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Hidrotermal sentezde nanomateryallerin oluşumu oda sıcaklığından çok yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilmektedir. Hazırlanacak malzemelerin morfolojisini kontrol etmek için reaksiyondaki ana bileşimin buhar basıncına bağlı olarak düşük basınç veya yüksek basınç koşulları kullanılabilir. Bu yaklaşımın kullanılmasıyla birçok nanomalzeme türü başarıyla sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez yönteminin diğerlerine göre önemli avantajları vardır. Hidrotermal sentez, yüksek sıcaklıklarda stabil olmayan nanomateryaller üretebilir. Yüksek buhar basıncına sahip nanomalzemeler hidrotermal yöntemle minimum malzeme kaybıyla üretilmektedir (Huston vd., 2021; Feng vd., 2001; Gan vd., 2020).

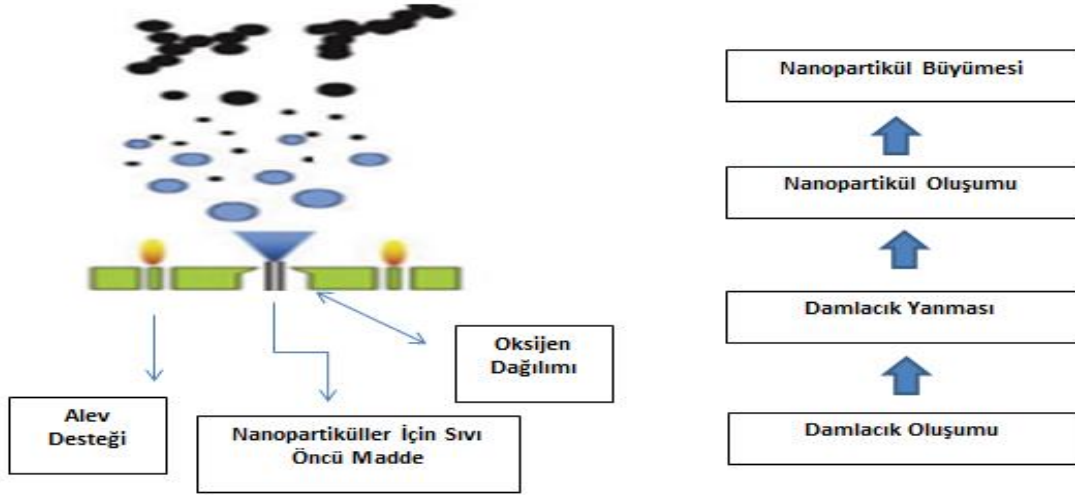
1.1.1.4. Ultrason Sentezi

Ultrason veya sonokimya, nanomalzemelerin oluşturulması için kullanılan ve tercih edilen bir laboratuvar yöntemidir. Bu yöntem, akustik dalgalara engel olarak kavitasyon olaylarına sebep olur ve bu da nano ölçekli malzemelerin büyümesiyle sonuçlanan kimyasal reaksiyonları başlatır. Kavitasyon, bir sıvıdaki mikro kabarcıkların ultrasonik enerjiyi hızla depoladığı, büyüdüğü ve ardından çökerek ultrasonik enerjiyi çevreye yeniden kazandırdığı yöntemdir. Kavitasyon olayı sınırlanır ve çok kısa bir süre için yoğun ısı (5000 K) ve basınç (1000 Bar) üretir. Kavitasyon ortamdaki bir öncü ile etkileşim yapıp kimyasal reaksiyon üretirken, kimyasal reaksiyon son nanomalzemeyi üretir. Üretilen nanomalzemenin boyutu ve morfolojisi, reaksiyonun gerçekleştiği sıvıyı ve ultrason dalgalarının frekansını değiştirerek kontrol sağlar (Bang vd., 2010; Duarte vd., 2010; Poinern vd., 2009).

1.1.1.5. Alev Püskürtme Pirolizi

Alev püskürtmeli piroliz (FSP), yüksek entalpiye sahip bir öncüyü (tipik olarak bir organik çözücü) bir alev yardımıyla oksijen ve hidrokarbonlarla birleştirerek nanomalzemelerin sentezlendiği bir yöntemdir. Alev sprej pirolizinde uygun öncü sprejlerin yakılması (FSP) süreci, mühendislik işlevlerine sahip nanoyapısal malzemelerin hızlı ve ölçeklenebilir sentezi için oldukça umut verici ve çok yönlü bir tekniktir. Bu teknik başlangıçta pigmentli titanya, füme silika, alümina ve hatta optik fiberler gibi basit ticari tozların üretiminde yaygın olarak uygulanan köklü buhar beslemeli alev aerosol reaktörlerinin temellerinden türetilmiştir

(Mueller vd., 2003; Teoh vd., 2010). Şekil 1.2. de Alev püskürtme pirolizi yöntemi ile nanoparçacık oluşumu şematik gösterimi gösterilmiştir.(Yıldırım vd., 2021)



Şekil 1.2. Alev Püskürtme Pirolizi ile nanoparçacık oluşumu (Yıldırım vd., 2021).

1.1.2. Yeşil yöntemler

Yeşil sentez, nanomalzemelerin üretiminde temiz, güvenli, uygun maliyetli ve çevre dostu bir süreç oluşturur. Bakteriler, mantarlar, gibi mikroorganizmalar alg türleri ve bazı bitkiler, nanomalzemelerin yeşil sentezi için substrat görevini üstlenir. Metal tuzu gibi farklı aktif moleküller, nanopartikülün genel morfolojisini ve boyutunu belirlemeye yardımcı olur. Bunun yanı sıra yeşil sentez, antimikrobiyal özelliklerden başlayarak doğal indirgeyici özelliklere ve dengeleyici özelliklere kadar değişim gösteren nanomateryal avantajları sağlamaktadır. Belirtilen bu özelliklerden dolayı yeşil sentez yöntemleri karbon nanoyapıların sentezinde de tercih edilen ve ilgi gören tekniklerdendir (Gour vd., 2019; Capolupo vd., 2016; Huston vd., 2021).

1.1.3. Karbon temelli nanomalzemelerin yeşil sentezi

Son zamanlarda, çevre dostu biyokütle öncülleri kullanılarak grafenin yeşil sentezi ile ilgili birçok çalışma bildirilmiştir. Bununla birlikte, çok adımlı süreç, öncü saflaştırma, nispeten zorlu çalışma koşulları, ölçeklenebilirlik ve maliyet ciddi problemler oluşturmaktadır. Bu nedenle, düşük maliyetli ve yenilenebilir doğal kaynaklardan uygun maliyetli bir yoldan GO ve grafen üretmek için kolay ve ölçeklenebilir bir teknoloji geliştirmek oldukça önemlidir (Chen vd., 2016). Literatürde, katalizör olarak ferrosenin kullanımıyla biyo kütleden rGO sentezi için yeni bir yöntem tanımlanmıştır. Basit olmasına rağmen, bu yaklaşım, iyi kalitede

ve daha da önemlisi, 300°C gibi oldukça düşük bir sıcaklıkta değerli nanoyapılı malzemeleri başarılı bir şekilde üretmek için kullanılabilir. İşlem sıcaklığı, bant aralığı ve oksijen miktarı karbon temelli nanomalzemelerin özelliklerini tanımlamada önemli bir rol oynar. Ucuz malzemelere ve kolay süreçlere dayanan ve girdi karbon kaynağı olarak atığı kullanan yeşil sentez yöntemleri, gelecekteki nano ölçekli elektroniklerin ve dünyadaki hatta uzaydaki uygulamalarda giyilebilir sistemlerin gelişimini desteklemek için indirgenmiş grafen oksitler dahil olmak üzere uygun fiyatlı nanomalzemelerin ticari ölçekte üretimi için son derece önemli olabilir (Tamilselvi vd., 2020; Verma vd., 2021).

1.1.4. Karbon temelli yapılar ve özellikleri

Doğada var olan tüm canlıların karbon kökenli bir yaşam sürmesi ve organik materyallerde yaygın olarak bulunması sebebiyle karbon oldukça önemli bir elementtir. Bu element doğada çeşitli birleşikler halinde karşımıza çıkarken bileşiklerdeki çeşitliliğin önemli sebeplerinden biri de karbon atomlarının diğer elementlerle olduğu gibi kendi içerisinde karbon atomlarıyla da birleşebilme yeteneğine sahip olmasıdır. Bu özelliği sayesinde karbon atomlarının farklı stillerde bir araya gelmesi ile grafenler, nanotüpler, fullerenler, nanoelmaslar ve grafenoksitler gibi çeşitli karbon bazlı nanoyapılar oluşması sağlanabilmektedir. Tüm bu karbon yapılar morfolojilerine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır (Novoselov vd., 2012; Mauter vd., 2008; Liu vd., 2020).

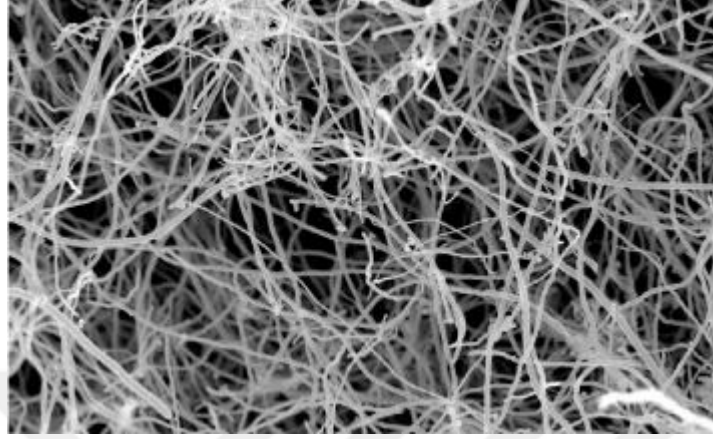
1.1.4.1. Nanoelmaslar

Elmas; kimyasal inertliği, sertliği, yüksek termal iletkenliği, biyoyumluluğu ve optik şeffaflığı nedeniyle muazzam bir malzemedir. Elmasın kimyasal inertliği ve sertliği, örneğin katı faz ekstraksiyon (SPE), yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC) ve kılcal ultra yüksek basınçlı sıvı kromatografisi için sabit bir faz olarak birçok seri uygulamada onu tercih edilen bir materyal haline getirir. Nanoelmaslar çapı 2-8 nm olan kesik oktahedral yapıya sahip karbon nanopartiküllerdir. Bunun yanısıra, bir nanoelmas, fonksiyonel bir polimer ile kaplanabilir veya güçlü reaktifler ile hidrojen/döteryum sonlu, halojenli, aminli, hidrosillenmiş ve karboksillenmiş yüzeylerle işlevsel hale getirilebilir. Fizikokimyasal özelliklere göre farklı fonksiyonel gruplar bağlanarak istenen amaç için çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Mochalin vd., 2012; Kulakova vd., 2004).

1.1.4.2. Karbon Nanofiberler

Kendine has bir yüzeye ve tekdüze gözenekli büyüklük ve dağılıma sahip karbon yapıları nanomalzelerdir. Karbon nanofiberler (CNF) 1877 m² g⁻¹'e kadar yüzey alanına sahip olabilmektedirler. Kimyasal buhar biriktirme ve elektrospinleme CNF'leri sentezlemenin

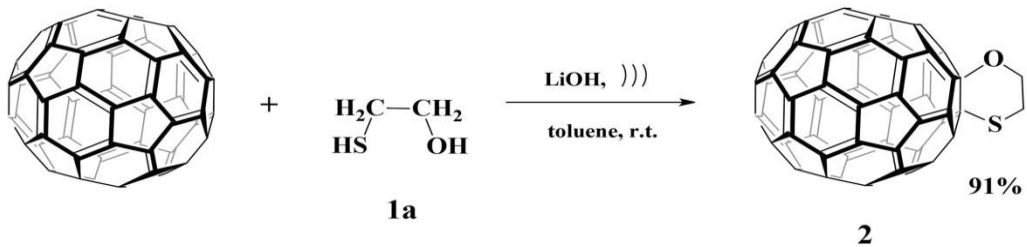
temel yollarıdır. Karbon nanofiberler fotokatalitik, nanokompozitler, enerji cihazları, filtreleme, sensörler ve doku mühendisliği gibi birçok alanda umut verici malzemelerdir(Hammel vd., 2004; De Jong vd., 2000; Endo 1992). Şekil 1.3. de karbon nanofiberin SEM görüntüsü verilmiştir (Guandogno vd.,2013).



Şekil 1.3. Karbon nanofiberin SEM görüntüsü verilmiştir (Guandogno vd.,2013)

1.1.4.3. Fullerenler

Fullerenler, 1985 yılında spektrometrik yöntemler yoluyla keşfedilen beşgen ve altıgen halkaları barındıran kapalı kafes şeklinde karbon molekülleridir. $C_{20} + m$ formülasyonuna sahiptir ve buradaki m bir tam sayıdır. En çok çalışılan C_{60} ve C_{70} 'den C_{240} , C_{540} ve C_{720} gibi daha yüksek fullerenlere kadar çok çeşitli izomerler ve homolog diziler halindedirler. Fullerenler birçok kritik alanda kullanılmaktadır. Tıp alanında ışıkla aktifleşen antimikrobiyal ajanlar olarak kullanılmakla birlikte yüksek performanslı MRI kontrast maddelerinin tasarımında ve fotovoltajik uygulamalarda C_{60} film yapımında, karbon nanotüp kumaş ve elyafların yapımında kullanılabilir (Dresselhaus vd., 1993; Eletskiı vd., 1993). Şekil 1.4. de Ultrasonikasyon altında C_{60} 'ın 2-merkaptoetanol ile reaksiyonunda fullerenin sentezi gösterilmiştir(Kinzyabaeva vd., 2020).



Şekil 1.4. Ultrasonikasyon altında C_{60} 'ın 2-merkaptoetanol ile reaksiyonunda fullerenin sentezi (Kinzyabaeva vd., 2020).

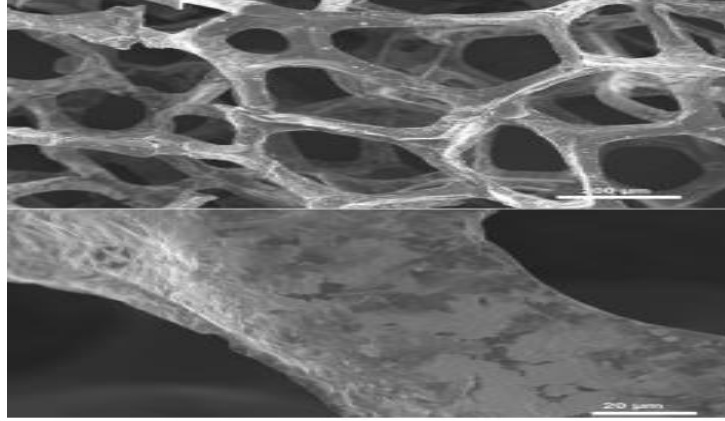
1.1.4.4. Grafen Oksit

Grafen oksit (GO), grafenin oksitlenmiş şeklidir. Ucuz ve kolaylıkla bulunabilen grafitin oksidasyonu ile oluşan tek atom katmanlı bir malzemedir. Grafen oksidin suda ve diğer çözücülerde dağılabilmesi nedeniyle işlenmesi kolaydır. Kafesindeki oksijen nedeniyle grafen oksit iletken değildir. Ancak kimyasal yöntemlerle grafene indirgenebilir. Grafen oksitin (GO) elde edilme yöntemlerinde en çok kullanılan yöntemlerden biri oksidasyon yöntemidir. Oksidasyon yöntemi, düşük maliyetli ve büyük miktarlarda grafen elde etmenin en etkili yollarından biridir. Grafite oksidasyon işlemi ile fonksiyonel gruplar kazandırılmakta ve böylece hidrofilik özellikli grafen oksit (GO) sentezlenmektedir. Elde edilen GO'nun indirgeyiciler ile reaksiyonu sonucunda hidrofobik özellikli indirgenmiş grafen oksit elde edilmektedir. İndirgeme işlemi hidrazin, dimetil hidrazin, hidrokinnon, sodyum borhidrür (NaBH_4), askorbik asit, amino asit, sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit sodyum bisülfid (NaHSO_3) gibi indirgeyiciler kullanılmaktadır. İstenen özellikte indirgenmiş grafen oksitin elde edilebilmesi için kullanılan GO'nun özellikleri çok önemlidir (Park vd., 2009; Chen vd., 2013; Chen vd., 2011).

Grafen oksitin ilk uygulama alanlarından birisi grafen oksit tabanlı biyosensörlerdir. Grafen oksidin modifikasyonu, biyomoleküllerin yüzeyleriyle etkileşimini kolaylaştırır ve nihai biyokonjugat, biyosensörlerin ana algılama kısmı olarak kullanılabilir. Dönüştürücü olarak grafen nanomalzemeleri, çeşitli algılama uygulamalarında sinyal yanıtını artırır. Geniş yüzey alanları ve birçok biyomolekül ile mükemmel biyouyumlulukları, stabil bir biyosensörün önkoşulunu sağlar (Marcano vd., 2010; Chung vd., 2013; Lee vd., 2016). Atık sularındaki Pb, Ca, Cu, Zn, Cr, Hg, Ni, Li, Fe, As ve Cd gibi ağır metaller ekosistemde toksisiteye neden olur. Grafen oksit ve kompozitleri geniş yüzey alanları ve yüksek katalitik verimlilikleri nedeniyle kirlenmiş sulardan organik kirleticilerin yanı sıra inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında da etkilidir. Ayrıca, GO gaz halindeki kirleticileri elektrokimyasal, termal veya fotokatalitik indirgenme ile de giderebilir. (Egrafen oksitin metal alaşımları ve seramikler gibi yüksek sıcaklık ile oluşturulan materyaller üzerindeki etkilerini incelemiştir. Metal alaşımları ve seramiklere hacimce %1 grafen oksit katılmasının bu malzemeleri önemli ölçüde iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Yüksek sıcaklık ile oluşturulan seramiklere, grafen oksit/indirgenmiş grafen oksit kaplamaların eklenmesi ile daha iyi korozyon direnci sağladığını belirtmişlerdir. Çimento benzeri malzemelere grafen oksit eklenmesi, bu tür yapı materyallerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olduğu bilinmektedir. Yaptıkları çalışmada çimentoya küçük miktarlarda grafen oksit (ağırlıkça %0.05) eklenmesi ile eğilme dayanımının %40-60 sıkıştırma dayanımının ise %15-33 oranında arttığını belirtmişlerdir.) (Zhao vd., 2020; Ahmed vd., 2013).

1.1.4.5. Grafen

Grafen, elmas veya grafit gibi karbonun bir allotropudur. Birbirine komşu olan ve birbirinden farklı olan karbon atomları ile bağıntılı ve üç bağı olan sp^2 hibritleşmesiyle karbon yapılarından karbon katmanları ile meydana gelen bir nanokompozittir. Altıgen bir kafes şeklinde düzenlenmiş, tek atom kalınlığında bir karbon atomu tabakasıdır. Grafitin yapı taşıdır. Grafen, bir atom kalınlığında bilinen en ince malzemedir ve aynı zamanda inanılmaz derecede güçlüdür. Çelikten yaklaşık 200 kat daha güçlüdür. Üstelik grafen çok iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir ve ilginç ışık emme yeteneklerine sahiptir. Neredeyse her sektöre sınırsız entegrasyon potansiyeli ile gerçekten dünyayı değiştirebilecek bir malzemedir. Görüntüsü birçok altıgen yapının bir araya gelmesiyle oluşan bir levha şeklindedir ve adeta bir bal peteğini akıllara getirmektedir (Soldano vd., 2010; Abergel vd., 2010). Şekil 1.5. de grafen köpüklere ait SEM görüntüleri verilmiştir (Kasap vd., 2018).



Şekil 1.5. Grafen köpüklere ait SEM görüntüleri (Kasap vd., 2018).

Su filtrasyonu sisteminde, ilaç içeriklerinde, enerji depolama sistemleri içerisinde, tıbbi sensörlerin içeriğinde, nano elektromekanik sistemlere destek olma, biyomedikal ürünlerin kullanımına fayda sağlama gibi birçok alanda göstermiş olduğu verimlilik ve kullanım alanlarının geniş bir yelpazeye sahip olması nedeniyle ilerleyen dönemlerde daha çok alanda kullanılması kaçınılmaz gerçekler arasında yer alır. Endüstride önemi yadsınamaz bir parametre olan gider maliyetlerinin düşmesi ile kullanılacak diğer alanlar ise şu şekilde sıralanabilir (Falkovsky vd., 2008; Brownson vd., 2011).

- ✓ Yağlama tekniğinde
- ✓ Yağ ve su ayırma işlemlerinde
- ✓ Gaz-petrol endüstrisinde
- ✓ Korozyon önleyici kaplama üretiminde
- ✓ Petrol sızıntısının temizlenme sürecinde
- ✓ Tuz gideriminin sağlanmasında

1.2. Biyokütle

Biyokütle, yenilenebilir, sürdürülebilir, temiz ve tekrarlanabilir temellere dayanan kendine özgü kimyasal enerji içeriğine sahip, fosil olmayan organik kökenli kaynaklardır. Biyokütle terimi ormancılığı, özel olarak yetiştirilen tarımsal ürünleri, ağaçları, bitkileri, organik atıkları, agro-endüstriyi ve evsel atıkları kapsar. Biyokütle aynı zamanda canlı organizmalardan elde edilen atık maddeler olarak da adlandırılmaktadır. Biyokütle malzemeleri arasında yaprak, sap, gövde, kabuk, talaş, bitkilerden elde edilen kabuklar, hayvan ve insan gübreleri, hayvanların kemikleri, pulları ve kabukları bulunur (Demirbas vd., 2004; Adeleke vd., 2021; Adeleke vd., 2019 ; Balat vd., 2005).

Biyokütle atıkları, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltacak, yenilenebilir alternatif bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Biyokütle fosil yakıtların yerine kullanılacak kadar bol, doğal olarak oluşan ve yenilenebilir tek karbon kaynağıdır. Dünya çapında hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ekonomiler için modern toplumun enerji ihtiyaçlarına katkıda bulunma potansiyeli en yüksek yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Fosil yakıtların sera gazları üretmesi nedeniyle çevreye birçok zararlı etkisi vardır. Ozon tabakasının incelmeye başlamasına ve bunun sonucunda ortaya çıkan küresel ısınmaya katkıda bulunur. Ozon tabakası, güneşin ultraviyole ışınlarının dünya yüzeyine ulaşmasını engelleyen bir kalkan görevi görür. Fosil yakıt kullanımının iklim üzerindeki olumsuz etkisi, güneş, rüzgar ve biyoyakıtlar gibi daha çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeye neden olmuştur. Boşluklu yapıdaki biyokütlenin sıkıştırıldığında fosil yakıtlara göre daha düşük karbon içeriği nedeniyle daha temiz bir enerji kaynağı olduğu değerlendirilmektedir. Biyokütleden elde edilen enerji, sera gazı emisyonunun azaltılması ve iklim değişikliğiyle ilgili sorunların hafifletilmesi konusunda Kyoto Protokolü'nün hedeflerine önemli ölçüde katkı sunma potansiyeline sahiptir. Biyokütle, çevremizi, ekonomimizi ve enerji güvenliğini önemli ölçüde iyileştirebilecek temiz, yenilenebilir bir enerji kaynağı sağlama potansiyeline sahiptir. Biyokütle enerjisi, fosil yakıtlara göre çok daha az hava emisyon'u üretir, çöplüklere gönderilen atık miktarını ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabilir. Biyokütleyle dayalı endüstriler kırsal alanlarda iş yaratılmasına, girişim gelişimine ve gelir elde edilmesine katkı sunar (Ayhan vd., 2010; Yadav vd., 2015; Bridgwater vd., 2006). Biyokütleden elde edilebilecek çeşitli enerji ürünleri arasında katı yakıt, biyoetanol, biyogaz ve biyodizel sayılabilir. Biyokütleler aynı zamanda biyokimyasalların, biyopolimerlerin ve biyokatalizörlerin üretimi için de güvenilir bir hammadde kaynağı olarak görülmektedir. Literatürde tarımsal bazlı biyokütlelerin grafit üretimi için ekonomik açıdan uygun bir kaynak olduğu belirtilmiştir. Ayrıca biyokütlelerin diğer malzemelere eklenmesi ile güçlendirici etki sağlayacağı bildirilmiştir. Biyokütle, kömür, petrol ve doğalgazdan sonra dünyanın dördüncü büyük enerji kaynağıdır. Gelişmekte olan ülkelerde yaklaşık 2,4 milyar insan birincil enerji kaynağı olarak biyokütleyi kullanmaktadır (Adeleke vd., 2021; Liu vd., 2021; Ikubanni vd., 2021; Saha vd., 2021).

Biyokütle; selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif maddeler, lipitler, proteinler, basit şekerler, nişastalar, suda çözünebilen maddeler, hidrokarbonlar, kül ve diğer bileşiklerden oluşur. Biyokütlenin kimyasal bileşimleri ve yapısı, köken ve iklim koşullarından büyük ölçüde etkilenir. Bitkilerin yaşı, konumu ve bu bileşimler biyokütlenin değerini belirlemektedir. Biyokütle çeşitli mekanik, biyolojik ve termokimyasal işlemler yoluyla elektrik/ısı enerjisi, ulaşım/ısınma için yakıt ve kimya endüstrisi için hammadde olmak üzere üç ana ürüne dönüştürülebilir. Çevrenin sürdürülebilirliği yönündeki çaba, birçok araştırmacıyı biyokimya endüstrisi için hammadde üretmenin alternatif yollarını araştırmaya yöneltmiştir. Biyokütleden elde edilebilecek diğer malzemeler arasında tekstil, elektronik ve sağlık endüstrilerinde uygulanabilen biyoplastikler ve biyo-kompozitler sayılabilir. Örneğin selülozdan elde edilebilen polihidroksialkanoatların üretimi (PHA), petrolden türetilen polipropilen ve polistirenin iyi bir alternatifi olarak değerlendirilebilir. Bunların yanı sıra biyoküteller İnşaat sektöründe, geleneksel tıpta ve mikroeletromekanik sistemlerde kullanılmasının yanı sıra metal matrisli kompozitlerde takviye elemanı olarak da kullanılabilmektedir (Saxena vd., 2009; Vo vd., 2016; Khatami 2021).

1.3. Katalizör

Bir kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını artıran aynı zamanda tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik olmayan maddelere katalizör denir (Lee vd., 2017). Katalizörler metal esaslı, katalizörler katkılı (Promotörlü) katalizörler zeolit içerikli katalizörler olmak üzere 3 ana grupta incelenebilir.

1.3.1. Metal esaslı katalizörler

Metal esaslı katalizörler yaygın olarak kullanılan bir katalitik sistemdir ve organik bileşiklerin sentezine önemli katkıları vardır. Yüksek katalitik aktivite gösterebilen basit metal tuzları, metal oksitler veya metal kompleksleri olabilirler. Organik bileşiklerin dönüşümü için akademik laboratuvarlardan endüstriyel araştırma laboratuvarlarına kadar homojen, heterojen veya katı destek koşulları altında katalizör olarak çeşitli uygulamalara sahiptirler (Gélin vd., 2002). Metal esaslı katalizör çeşitlerine aşağıdakiler örnek verilebilir.

- ✓ Demir Bazlı Katalizörler
- ✓ Kobalt Bazlı Katalizörler
- ✓ Nikel Bazlı Katalizörler
- ✓ Molibden Bazlı Katalizörler
- ✓ İç Geçiş Metal Bazlı Katalizörler

1.3.1.1. Demir Bazlı Katalizörler

Karbon kaynağının çok bileşenli, karmaşık doğası nedeniyle, reformasyon mekanizmasının karmaşık olması ve aynı anda veya ardışık olarak gerçekleşebilen çok sayıda kimyasal reaksiyon içermesi muhtemeldir. Karbon kaynağının ısıtılması, su, metanol, formik ve asetik asit gibi oldukça uçucu maddelerin buharlaşmasına, ayrıca katı malzemenin gözenekliliğini artıracak olan karbon bileşiklerinin kısmi ayrışmasına ve buharlaşmasına yol açacaktır. Başlangıç karbon kaynağının sıcaklığına ve kimyasına bağlı olarak CO, CO₂, alkoller, aldehytler ve asitler gibi daha küçük uçucu molekül türlerinin yanı sıra susuz şekerler gibi daha ağır yapıların yoğunlaşabilen ve yoğunlaşamayan moleküllerin herhangi bir kombinasyonunu içerebilir (Singh vd., 2021; Du vd., 2020). WGS (su-gaz kayması) tepkimesi ve CO₂ indirgemesi gibi bir çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Demir metali aynı zamanda, katalitik CVD metoduyla karbon nanotüp veya karbon nanofiberlerin büyümesi için en çok kullanılan katalizörlerdendir. Yaygın olarak kullanılan demir bazlı katalizörlere örnek olarak ferrosen verilebilir. 1951 yılında keşfedilen ferrosen, kimyasal ve termodinamik kararlılığı, redoks özellikleri ve kolay türetilmesi gibi benzersiz özelliklerinden dolayı kimya alanında geniş çapta uygulama alanı bulmuştur. Ferrosen (Fc), iki siklopentadienil grubu arasına sıkıştırılmış uyarılmış bir demir iyonu ile benzersiz bir yapıya sahiptir. Dolayısıyla stabil kimyasal özellikler ve iyi elektrokatalitik özellikler sergiler. Sonuç olarak ferrosen, son birkaç yılda elektroanaliz, süperkapasitörler ve elektrokimyasal sensörler gibi enerji depolama teknolojileri alanında önemli ölçüde ilgi görmüştür. Raporlara göre ferrosen, glikoz, askorbik asit ve DNA gibi bazı biyolojik küçük moleküllerin oksidasyonu veya indirgenmesi için güçlü bir kapasiteye sahiptir. Isıtılma işleminde 249 °C'nin üzerinde, ferrosen kaynama noktasına ulaşır. Bu da gözenekli karbon malzemeye etkili bir şekilde ulaşmasına, onunla etkileşime girmesine ve uçucu katı karbonlarla ikincil reaksiyonları katalize etmesine neden olur. Ferrosen elektron enjeksiyonu ile karbon moleküllerinin geniş bir yelpazede dönüşümüne neden olabilir. Ferrosenin kendisi, ferrosenyum iyonları üretmek için tersinir bir tek elektronlu oksidasyon reaksiyonuna girebilir. Bazı durumlarda, ferrosenyum iyonlarının karbon isinin oksidasyonunu teşvik etmek için hafif bir lewis asit katalizörü olarak hareket ettiği literatürde öne sürülmüştür. Bu reaksiyonların kombinasyonu, grafen benzeri yapılarının oluşumuna neden olur (Chu vd., 2023; Toma vd., 2015).

1.4. Literatür Özeti

Yeşil kimya kavramının ortaya çıkması, endüstriyel gelişimin zararlı tesirlerinin ortaya çıktığı 1980'li yıllara dayanır. Yeşil kimya temelinde kimyasalların imalatı ve üzerine çalışma yapılması süreci boyunca tehlikeli maddelerin oluşumunu ve kullanımını azaltmak veya tamamen yok edilmesini sağlamak için kimyasal uzmanlık ve bilginin doğru kullanım sağlanmalıdır. Örnek teşkil etmesi adına geleneksel olarak, kimya endüstrisi kalıntıları deşarj edilmeden önce zehirlilik oranını azaltmak adına ön işleme maruz bırakılır. Fakat bu tür ön

işlemler son derece pahalıdır. Endüstriyel atıklar deşarj edilirken yeşil kimya felsefesini savunabilmek adına, daha çevre dostu proses dizaynı ve imalat esnasında kalıntı birikimine set koyan metodlar gibi çok boyutlu parametrelerin kullanılması ve aynı zamanda tüm bu periyotta yer alan maliyet ve enerjinin de dikkate alınması son derece önemlidir (Clark vd., 1999).

Heidari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada atık lastik tozlarından ferrosen katalizörü eşliğinde 800-900 °C'de kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle karbon nano küreler (CNS) sentezlemişlerdir. Sentezlenen CNS'ler SEM, TEM, XRD, FTIR, BET ve Raman spektroskopisi analizleri, ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen ürünlerin küresel ve ortalama 50 nm boyutta olduğunu belirtmişlerdir. BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmini sırasıyla 65-124 m²/g ve 0,73-0,79 cm³/g aralığında bulmuşlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda sistemin çevresel yeterliliğini arttırmak için, hammadde dönüşümü ve CNS sentezi işlemleri için gereken sıcaklık ve sürenin azaltılması gerektiğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak atık lastik tozlarından CNS'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ancak sistemin çevresel verimliliğini arttırmak için enerji tüketiminin azaltılması gerektiği sonucuna varmışlardır (Heidari 2020).

Zhu ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada grafit oksitten (GO) glikoz, fruktoz ve sükroz gibi indirgeyici şekerler kullanarak yeşil ve kolay bir yaklaşım ile grafen nano tabakalar (GNS) sentezlemişlerdir. Elde edilen GNS'ler atomik kuvvet mikroskobu, UV-görünür absorpsiyon spektroskopisi, transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi vb. ile karakterize edilmiştir. Kullanılan yöntemin avantajı olarak hem indirgeyici maddelerin hem de oksitlenmiş ürünlerin çevre dostu olması olduğunu belirtmişlerdir. Önerilen yöntemin GNS'nin büyük ölçekli üretimine alternatif olabileceğini değerlendirmişlerdir (Zhu vd., 2010).

Upadhyay ve arkadaşları üzüm ekstraktlarını kullanarak grafen oksitten yeşil sentez yaklaşımı ile indirgenmiş grafen oksit (RGO) sentezlemişlerdir. İndirgeme süresinin RGO'nun fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri üzerindeki etkisi de araştırmışlardır. Sentezlenen RGO ların organik boyaların uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceğini ve önerilen sentez yönteminin çevre dostu, uygun maliyetli ve RGO'nun büyük ölçekli üretimi için umut verici olduğunu belirtmişlerdir (Upadhyay vd., 2015).

Asnevi ve arkadaşları pirinç kabuklarından katalizör olarak ferrosen kullanarak mikrodalga fırında karbon nanomalzemeler sentezlemişlerdir. Sentezlenen karbon nanomateryallerin TGA ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen karbon nanotüplerin CNT, yüksek yüzey alanı ve spesifik kapasitans gibi özel özellikleri nedeniyle elektrokimyasal elektrotlar gibi uygulamalar için umut verici olduğunu ve ayrıca yüksek değerli karbon nanoyapıları elde etmek için atık biyokütle olan pirinç kabuğunun kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Asnawi vd., 2018).

Tavakoli ve arkadaşları grafen nano tabakaları indirgeyici ajan olarak nar suyu kullanarak başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Çalışmada ilk olarak grafitten hummers yöntemi ile GO sentezlemişler ve sentezlenen GO'lar nar suyu ile indirgenerek grafen nano tabakalar elde edilmiştir. Sentezlenen nano grafenler Fourier dönüştürülmüş kızılötesi (FT- IR), X-ışını toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektrometre (EDS), yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek saflıkta nano grafenler elde edilmiştir (Tavakoli vd., 2015).

Kadambinee ve arkadaşları 80 °C de ferrosen ve HNO₃ kullanarak büyük ölçekte yüksek kaliteli rGO'lar üretmek için basit ve kolay bir yaklaşım önermişlerdir. Sentezlenen rGO'lar TEM, HRTEM, XRD, Uv-Vis, XPS, TGA, BET ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bu yaklaşımın, çeşitli uygulamalar için gelecekte endüstriyel grafen bazlı cihazlara üretiminde yüksek kaliteli rGO levhalarının ölçeklenebilir üretimini kolaylaştıracağını umduklarını açıklamışlardır (Kadambinee vd., 2018).

Gurunathan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sulu çözeltide indirgeyici ve stabilize edici bir ajan olarak Bacillus marisflavi biyokütlesini kullanarak çözünür grafen sentezi için çevre dostu bir yaklaşımı önermişlerdir. Sentezlenen bakteriyel olarak indirgenmiş grafen oksidin (B-rGO) XRD, SEM, AFM ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, grafen oksitin (GO) ve bakteriyel olarak indirgenmiş grafen oksidin (B-rGO), insan meme kanseri hücrelerinde hücre canlılığının, reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunun ve membran bütünlüğünün inhibisyonu üzerindeki sitotoksik etkilerini araştırmışlardır. Sonuç olarak indirgeyici ve stabilize edici bir ajan olarak bakteriyel biyokütleyi kullanarak grafen başarılı bir şekilde sentezlediklerini ve sentezlenen B-rGO'nun çeşitli biyolojik ve biyomedikal uygulamalar için büyük bir potansiyel taşıdığını belirtmişlerdir (Gurunathan vd., 2012).

Lyubutin ve arkadaşları Hummer yöntemi ile grafitten GO sentezledikten sonra Go süspansiyonunu demir çözeltisi ile birleştirip ısı işlem uygulayarak grafen sentezlemişlerdir. Sentezlenen grafen TEM, XRD, Mössbauer ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen grafenlerin süper kapasitörler, lityum iyon piller için gelişmiş anot malzemeleri, manyetik olarak hedeflenen ilaç dağıtımı, fototermik tedavi ve manyetik rezonans görüntüleme gibi elektronikte potansiyel uygulamalara sahip olabileceğini bildirmişlerdir (Lyubutin vd., 2018).

Kartick ve arkadaşları toksik olmayan ve çevre dostu bir indirgeyici ajan olan Hindistan cevizi suyu kullanarak GO'yu indirgeyip grafen sentezlemişlerdir. X-ışını kırınımı, FTIR, UV-Görünür ve Raman spektroskopisi ile grafen oluşumunu doğrulamışlardır. Ayrıca elde edilen ürünün morfolojik özelliklerini incelemek için SEM, TEM ve AFM analizleri yapmışlardır. Yeşil sentez yöntemleri ile elde edilen grafenlerin biyolojik olarak hassas alanlarda uygulama bulabileceğini bildirmişleridir (Kartick vd., 2013).

Shen ve arkadaşları yeni bir katalizör olarak demir oksit nanoçubuklar grafen tabakalarının büyük ölçekli sentezine yönelik kolay ve ekonomik bir yöntem önermişlerdir. Yüksek maliyetli metallerin ve ultra yüksek vakum sisteminin kullanılmasının aksine katalizör öncüleri olarak demir oksit kristalleri kullanılarak tek katmanlı ve birkaç katmanlı grafen tabakaları, bir soğutma-çökeltme işlemine gerek kalmadan atmosferik basınç altında metanın termokatalitik ayrışmasıyla sentezlendiğini bildirmişlerdir (Shen vd., 2013).



2. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu proje çalışması kapsamında, Çorum ilimiz için hayati öneme sahip pirinç, ayçiçek ve mısır gibi tarımsal ürünlerin atıkları ile filtre kahve atığı kullanılarak ferrosen katalizörlüğünde biyo tabanlı grafen oksit (biyo-GO) sentezlenmesi üzerine optimizasyon çalışması yapılarak sentez parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Optimize edilen koşullarda sentezlenen biyo-GO ürünleri hidrazin ile kimyasal indirgeme yapılarak biyo-grafen (biyo-GO) nanomalzemeleri sentezlenmiştir.

2.1. Malzemeler

Bu bölümde, yapılan proje çalışması boyunca kullanılan alet, cihaz, tarımsal atık ve kimyasal madde gibi materyaller 4 başlık altında tanıtılmıştır.

2.1.1. Biyo-GO üretiminde kullanılan tarımsal atıklar ve kimyasal maddeler

2.1.1.1. Pirinç Kabuğu

Çalışmamızda biyokütle kaynakları olarak kullanılacak olan pirinç kabuğu, Çorum Osmancık Merkez'den "KANITEMİZ Gıda Tar. Hay. İnş. Nak. San. Ve Tic. Ltd. Şti." firmasından temin edilmiştir.

2.1.1.2. Ayçiçeği Sapları

Ay çiçeği sapları Çorum Merkez ilçesi Ankara yolu üzeri 8.km civarındaki tarladan toplanarak temin edilmiştir.

2.1.1.3. Mısır Koçanları

Mısır koçanları, Kırıkkale ili Bahşılı ilçesinde bulunan tarladan toplanmıştır.

2.1.1.4. Kahve Atıkları

Kahve atıkları Starbucks firmasına ait atık filtre kahve ürünlerinden alınmıştır. Temin edilen kahve atıkları oda sıcaklığında kuruyana kadar bekletilmiştir. Tüm atıklar ücretsiz olarak temin edilmiştir.

2.1.1.5. Ferrosen

Di(siklopentadienil) demir ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, %98) Sigma firmasından temin edilmiştir.

2.1.2. Biyo-GO'nun kimyasal indirgenmesinde kullanılan kimyasal maddeler

Biyo-GO'in kimyasal indirgenmesi ile biyo-grafen üretilmesi amacıyla Sigma-Aldrich firmasından temin edilen aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır:

- Hidrazin monohidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, %78-82)
- Amonyak (NH_3 , %26)
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, %96)

2.1.3. Çalışmada kullanılan aletler ve cihazlar

2.1.3.1. Blender

Çalışmanın ön hazırlık kısmında tarımsal atıkların küçük parçalara ayrılması için Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan WARING marka ticari blender kullanılmıştır.

2.1.3.2. Etüv

Çalışmanın ön hazırlık kısmında küçük parçalara ayrılan tarımsal atıkların yıkandıktan sonra düşük sıcaklıklarda kurutulması amacıyla Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan ECOCEL marka fırın kullanılmıştır.

2.1.3.3. Bıçaklı Öğütücü

Kurutma işlemi uygulanan ayçiçeği sapları Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTÜAM) polimer laboratuvarında bulunan Retsch marka SM100neu model bıçaklı öğütücüde öğütülmüştür.

2.1.3.4. Hassas Terazî

Örneklerin hazırlaması için Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan OHAUS PIONEER marka Hassas Terazî kullanılmıştır.

2.1.3.5. Kül Fırını

Biyokütlelerden Biyo-GO sentezi aşamasında tarımsal atıkların ferrosen katalizörü ile yakılması için HÜBTÜAM'da bulunan PROTHERM marka PLF 110/6 model kül fırını kullanılmıştır.

2.1.3.6. Ultrasonik Banyo

Biyo-GO/Su karışımı içerisinde biyo-GO örneklerinin dağıtılması işlemi Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Elma marka Elmasonic P Ultrasonic Cleaner Ultrasonik Banyo'da gerçekleştirilmiştir.

2.1.3.7. Manyetik Karıştırıcı

Biyo-GO/Su karışımı içerisinde dağıtılan biyo-GO örneklerinin Biyo-G ürününe indirgenmesi aşamasında Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Heidolph marka MR Hei-Tec manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

Bu projede; öncelikle tarımsal atıklardan biyo-GO sentezi üzerine sentez parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla; biyo-GO sentezi deneysel optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonucu en iyi özelliklere sahip biyo-GO örnekleri kimyasal olarak indirgenerek biyo-grafen sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar değerlendirilerek ticari bir GO ve grafen ile kıyaslanmıştır.

Tez çalışması kapsamında izlenen yöntem 4 ana başlık altında aşağıda anlatılmıştır.

2.2.1. Biyokütlelerin hazırlanması

Tarlardan toplanan ayçiçeği sapları oda koşullarında açık havada birkaç gün kurutulmuştur. Ardından kesilerek boyutları küçültülmüş ve 40 °C'de etüvde tekrar kurutma işlemi uygulanmıştır. HÜBTÜAM'da polimer laboratuvarında bulunan bıçaklı öğütücüde (Retsch, SM100neu) öğütülerek tekrar 40 °C'de etüvde arada harmanlanarak 5 gün süre ile kurutulmuştur. Kurutulan örnekler deneylerde kullanılmak üzere oda sıcaklığında kilitli paketlerde muhafaza edilmiştir.

Pirinç kabuğu, içerdiği kirliliklerden arındırılmak için 1 µm elekten elenmiştir. Bol saf su ile basınçlı su altında elek kullanılarak tozlardan arındırıldıktan sonra 60 °C'de kurutulmuştur.

Kirliliklerden arındırılan pirinç kabukları deneylerde kullanılmak üzere oda sıcaklığında kilitli paketlerde muhafaza edilmiştir.

2.2.2. Biyokütlelerden biyo-GO sentezi

Ayçiçek sapı, pirinç kabuğu, mısır koçanı ve filtre kahve atıkları toplanarak saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 105 °C'de kurutulmuştur. Ardından filtre kahve haricindeki tüm biyokütleler WARING ticari blender ile öğütülerek boyutları küçültülmüş ve ferrosen katalizörü ile agat havanda homojen olana dek karıştırılmıştır. Hazırlanan atık-ferrosen karışımı alümina kayıklara alınarak belirli sıcaklıklarda (300, 350 ve 400°C), belirli sürelerde (10, 15, 20 ve 25 dak) ve belirli katalizör oranlarında (1:10, 1:5, 1:2) olmak üzere üç ayrı koşullarda kül fırınında yakılarak optimizasyon koşulları belirlenmiştir. Örnek adlandırmaları, XY-sıcaklık_süre_katalizör oranı şeklinde yapılan kodlamalarda X kullanılan atığın ilk harfini, Y ferrosen katalizörünün ilk harfini, sıcaklık reaksiyonun gerçekleştirildiği yakma sıcaklığını, süre reaksiyonun gerçekleştirildiği yakma süresini ve katalizör oranı kullanılan katalizör: biyoatık oranını belirtecek şekilde yapılmıştır. A400-15, K400-15, M400-15 ve P350-15 örnekleri katalizörsüz olarak yakılan örneklerdir. Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi örneklerin kodlanması kullanılan atığın ilk harfi, kullanılan katalizörün ilk harfi, optimum yakma sıcaklığı, optimum yakma süresi, ve optimum katalizör/atık oranı olarak sırası ile yazılmıştır. Örneğin, PF-350_15_1/2 kodlamasında P; pirinç kabuğunu, F; ferrosen katalizörünü, 350; yakma sıcaklığını, 15; yakma süresini ve 1/2; kütlece (w/w) katalizör: biyoatık oranını göstermektedir. Tablo 2.1.'de biyo-GO üretiminde sentez sıcaklığının etkisinin araştırılması için örnek adlandırmalarıyla beraber kullanılan malzeme içerikleri ve sentez koşulları verilmiştir.

Tablo 2.1. Biyoatıklardan elde edilen biyo-GO'ların üretiminde sıcaklığın etkisinin incelendiği aşama için kullanılan malzeme içerikleri ve sentez koşulları

ÖRNEKLER	Ayçiçeği sapı (g)	Mısır koçanı (g)	Pirinç kabuğu (g)	Filtre kahve atığı (g)	Ferrosen (g)	Yakma sıcaklığı
AF300-15	0,500	-	-	-	0,100	300
AF350-15	0,500	-	-	-	0,100	350
AF400-15	0,500	-	-	-	0,100	400
MF300-15	-	0,500	-	-	0,100	300
MF350-15	-	0,500	-	-	0,100	350
MF400-15	-	0,500	-	-	0,100	400
PF300-15	-	-	0,500	-	0,100	300
PF350-15	-	-	0,500	-	0,100	350
PF400-15	-	-	0,500	-	0,100	400
APMF-350	0,500	0,500	0,500	-	0,300	350
APMF-400	0,500	0,500	0,500	-	0,300	400
KF300-15	-	-	-	0,500	0,100	300
KF350-15	-	-	-	0,500	0,100	350
KF400-15	-	-	-	0,500	0,100	400

P: Pirinç kabuğu, M: mısır koçanı, K: filtre kahve atığı, A: ayçiçeği sapı, F: Ferrosen katalizörü

2.2.3. Biyo-GO'ların kimyasal indirgenmesi

Sentezlenen biyo-GO'ler hidrazin kullanılarak indirgeme işlemi yapılmıştır. Bu amaçla, biyografen oksit ürünleri sonikasyonda 250 mL su içinde 1 saat süreyle sonikasyonla dağıtılmıştır. Karışım 100 °C'de 24 saat boyunca karıştırılırken belirli miktarlarda hidrazin ve NH₃ ilave edilmiştir. Daha sonra karışım süzülerek ultra safsu ve etanol ile yıkanmıştır. Ardından, 60°C'de etüvde kurutulmuştur.

2.2.4. Karakterizasyon

Sentezlenen karbon temelli nanomalzemelerin yapısal ve morfolojik özellikleri açısından karakterize edilmeleri için hizmet alımı yoluyla çeşitli test ve analizler yapılmıştır.

2.2.4.1. XRD Analizi

Örneklerin kristal yapıları hakkında bilgi elde etmek için XRD analizleri, Rigaku DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresi (35 kW, 15 mA, CuK α , 1,541871 Å) kullanılarak 2°/dk. tarama hızında Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'da hizmet alımı yoluyla yapılmıştır.

2.2.4.2. Raman Analizi

Sentezlenen karbon temelli nanomalzemelerin grafene dönüşüp dönüşmediğinin belirlenmesi ve kalite ölçümü için raman analizi, Raman spektroskopisi ile oda sıcaklığında (WITec Alpha300 M+, 533 nm laser, Laser power 3.2 mW, 100x (NA: 0.9) objective, Acquisition time 2 seconds) Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (ERNAM)'nden hizmet alımı yoluyla yapılmıştır.

2.2.4.3. SEM-EDAX Ve Elemental Haritalama Analizleri

Bu analizler sentezlenen karbon temelli nanomalzemelerin yüzey morfolojisi ve içerebileceği safsızlıkların belirlenmesi için ve element bileşimlerinin aydınlatılması için kullanılmıştır. Bu amaçla, LEO 1430 VP model W (Tungsten) filament ile çalışan üzerinde ikincil elektron (secondary electron), geri yansıyan elektron (backscattered electron) ve RÖNTEC QX2 marka ve model XFlash tipi X ışınları (EDX – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) detektörü bulun SEM cihazı kullanılarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'nden hizmet alımı yapılmıştır.

2.2.4.4. TEM Analizi

Sentezlenen ürünlerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için TEM analizi, Lantan hekzaborür (LaB₆) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G2 Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) cihazı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında (ODTÜ MERLAB) hizmet alımı yoluyla yapılmıştır.

2.2.4.5. BET Yüzey Alanı Analizi

Sentezlenen örneklerin sahip oldukları yüzey alanlarının belirlenmesi için BET yüzey alanı analizi Micromeritics marka Gemini VII 2390t model cihaz ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'nde hizmet alımı yoluyla yapılmıştır.

2.2.4.6. ICP-OES Analizi

Sentezlenen karbon temelli nanomalzemelerin saflıklarının belirlenmesi için *ICP-OES* analizi Thermo Scientific marka ICAP 6500 model cihaz ile Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTÜAM)'da hizmet alımı yoluyla yapılmıştır.



3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Biyokütlelerden GO Sentez Optimizasyonu

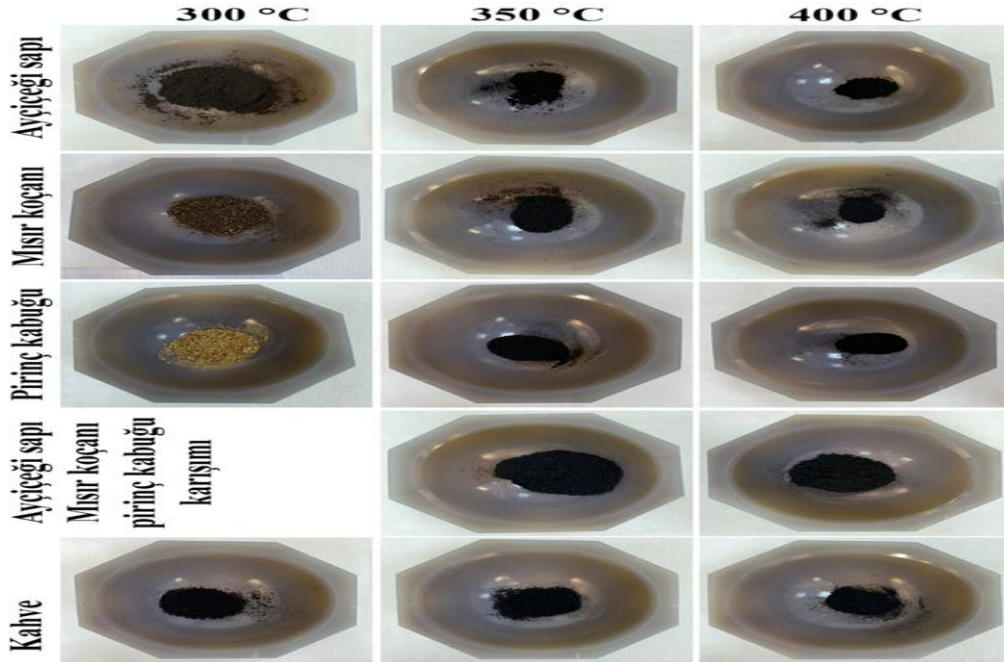
Biyokütlelerden GO sentez optimizasyonunun yapılması amacıyla çalışılması belirlenen optimizasyon koşulları;

- ✓ biyo-GO üretiminde sentez sıcaklığı (300, 350 ve 400 °C)
- ✓ biyo-GO üretiminde sentez süresi (10, 15, 20 ve 25 dk)
- ✓ biyo-GO üretiminde katalizör oranı (1/10, 1/5 ve ½ kütlece)

olarak belirlenmiştir.

3.1.1. Biyo-GO üretiminde sentez sıcaklığı etkisinin incelenmesi

Ayçiçek sapı, mısır koçanı, pirinç kabuğu ile bunların üçlü karışımı ve filtre kahve biyokütle atıkları 300, 350 ve 400 °C'de ferrosen katalizörü ile yakılması sonucu elde edilen nihai ürünlerin optik resimleri Şekil 3.1'de verilmiştir. 300°C'de yakılan örneklerin sarımsı renge sahip olması içerisinde hala katalizörün kaldığına ve katalizör-biyotik arasındaki reaksiyonun tamamlanmadığına işaret etmektedir. Bu nedenle üçlü karışımın sadece 350 ve 400 °C'de yakılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir. 350 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda nihai ürün görüntüsünde tam değişimler olduğu net bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 3.1. 300, 350 ve 400 °C'de ferrosen katalizörü ile yakılmış biyokütlelerden elde edilen nihai ürünlerin optik resimleri

3.1.1.1. Verim Hesaplamaları

Yüzde verimi (%) hesabı, alınan ham maddenin ilk ağırlığına ve katalizör ile yakma işlemi sonrası nihai ürünün ağırlığına göre gravimetrik olarak hesaplanmış ve Tablo 3.1.'de verilmiştir. 300 °C'de yakılan pirinç kabuğunun verimi %92'lerde en yüksek değere sahip olduğu görülmekte ve yakma işleminin yetersiz kaldığı Şekil 3.1.'deki ürün görüntüsü ile birbirini desteklemektedir. Yakma sıcaklığı yükseldikçe verimin düştüğü ve ürün renginin değişerek sarımsı-kahverengimsi renkten siyaha doğru döndüğü (Şekil 3.1.) görülmektedir. Bu nedenle 400 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmasının uygun olmadığına karar verilmiştir.

Tablo 3.1. Biyoatıklardan elde edilen nihai ürünlerin % verimleri

ÖRNEKLER	Verim (%)
AF300-15	43,24
AF350-15	37,12
AF400-15	31,23
MF300-15	73,94
MF350-15	36,55
MF400-15	22,56
PF300-15	92,20
PF350-15	51,07
PF400-15	39,72
APMF350-15	40,21
APMF400-15	25,45
KF300-15	74,86
KF350-15	48,96
KF400-15	34,30

3.1.1.2. XRD Analizi

Numunelerin kristal yapıları hakkında bilgi elde etmek için biyo-atıklardan indirgenmiş grafenin XRD desenleri araştırıldı. Mısır koçanı, ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu ile bunların üçlü karışımının ve filtre kahve atığından elde edilen kısmen indirgenmiş GO ürünlerinin XRD difraktogramları Şekil 3.2.-3.6.'da verilmiştir. Şekil 3.2.'de verilen, mısır koçanı biyo-atığının ham halinde ve 300°C'de ferrosenle reaksiyonu sonucu 16,7° deki $2\theta=15-18^\circ$ arasındaki

zayıf geniş piki amorf selülozik fiberlere atfedilmektedir (Marin-Batista vd., 2021). Aynı pik Şekil 3.4'de pirinç kabuğu biyo-atığından elde edilen P-300 örneğinde $2\theta=15,9^\circ$ de gözlenmiştir. Bu pikler, 350 ve 400°C'de hazırlanan M-350, M400, P-350 ve P-400 örneklerinde kaybolmuştur. Bu da selülozik yapının zarar görerek karbonumsu yapıların oluşmasına işaret etmektedir. Ham mısır koçanında $2\theta=22^\circ$ de gözlenen keskin pik M-300 örneğinde $21,8^\circ$ de gözlenmektedir ve selülozik fiberlerin kristalin malzemelerine karşılık gelmektedir (Marin-Batista vd., 2021). Ancak, bu pikin M-350 örneğinde sadece şiddetinin düştüğü ve M-400 örneğinde ise şiddetinin düşerek $23,9^\circ$ ye kaydığı görülmektedir. Aynı pik, ayçiçeği sapı ve pirinç kabuğunda $22,5^\circ$ ye kaydığı gözlenmiştir (Şekil 3.3.-3.4.). 22 civarında (002) yansıması için geniş bir tepe noktası veren kırınım desenleri, grafen tabakalarının tutarlı ve paralel istiflenmesinin küçük alanlarını önerir (Li vd., 2016). Şekil 3.4.'den P-300 örneğinde gözlenen $2\theta= 16$ ve 34° deki zayıf geniş iki pik selülozun difraksiyon piklerine atfedilmektedir (Purwaningsih vd., 2019). Bu pikler, P-350 ve P-400 örneklerinde kaybolduğu açıkça görülmektedir. Biyo-atıklar üzerinde gerçekleştirilen ferrosenle yakma gibi işlemler selüloz kayıplarını etkileyerek selüloz yoğunluğunun azalmasına neden olabilmektedir.

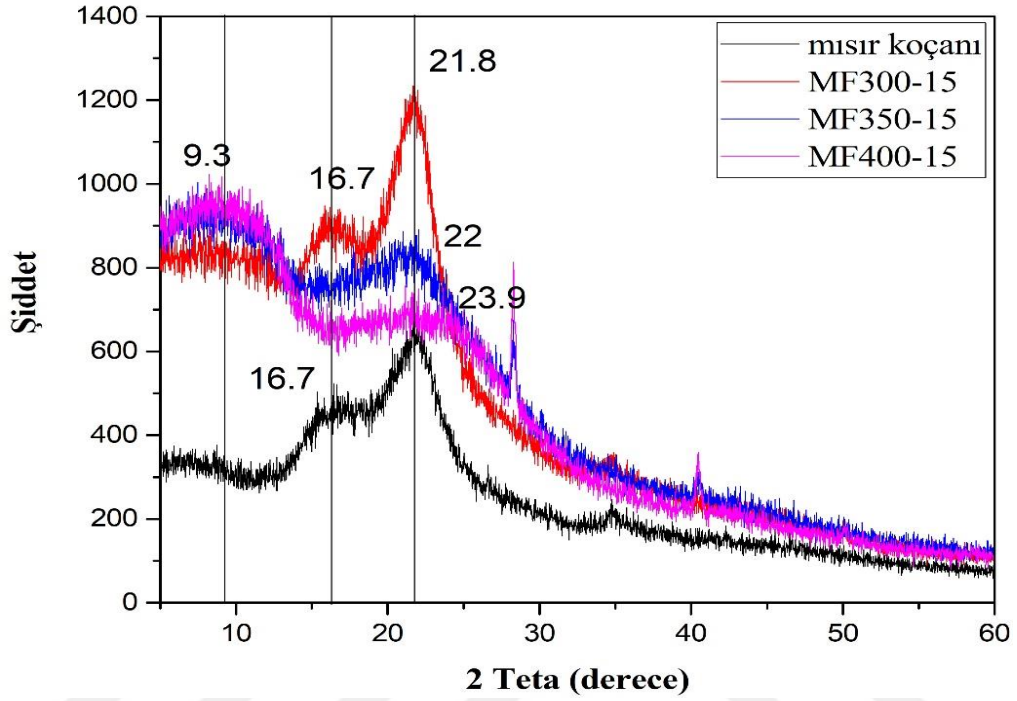
Özellikle atık filtre kahveden ileri dönüştürülmüş grafene kristal yapıdaki değişikliklerin son ürünün elektronik özelliklerinde önemli bir rol oynadığı literatürde yapılan benzer çalışmalarda bildirilmiştir. Atık filtre kahvedeki nispeten yüksek karbon içeriği, K-300 örneğinde $2\theta = 19,7^\circ$ kırınım açısında belirgin bir (002) tepe noktasının oluşmasına neden olur. Bu, K-400 örneğinde hafifçe $2\theta = 20,5^\circ$ ye kaymaktadır ve bu kayma turbostratik bir yapıyla sonuçlanan buruşuk bir düzlemi gösterir. Ayrıca, K-400'de $2\theta = 20,5^\circ$ de daha az belirgin (002) bir tepe noktasının varlığı yani pikin şiddetinin daha düşük olması, z yönünde daha küçük bir kristal boyutunu göstermektedir (Dericiler vd., 2022).

Ayrıca, M-350 ve M-400 örneklerinde $2\theta= 9,3^\circ$ de zayıf yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir. Aynı pik 350 ve 400°C'lerde hazırlanan, filtre kahve biyo-atığında $11,6^\circ$ de, pirinç sapı ve ayçiçeği sapı biyo-atıklarında 10° de belirlediği gözlenmiştir. Bu pikler, (001) grafen oksit kafes düzlemine karşılık gelmektedir. Tüm biyo-atıklardan 350 ve 400 °C'lerde elde edilen indirgenmiş grafen oksitin, X ışını kırınım açıları, bir (002) grafitik kafeslerinin, (001) grafen oksit kafes düzleminin ve düzensiz karbonların bir arada var olduğunu doğrulamaktadır (Xu vd., 2017).

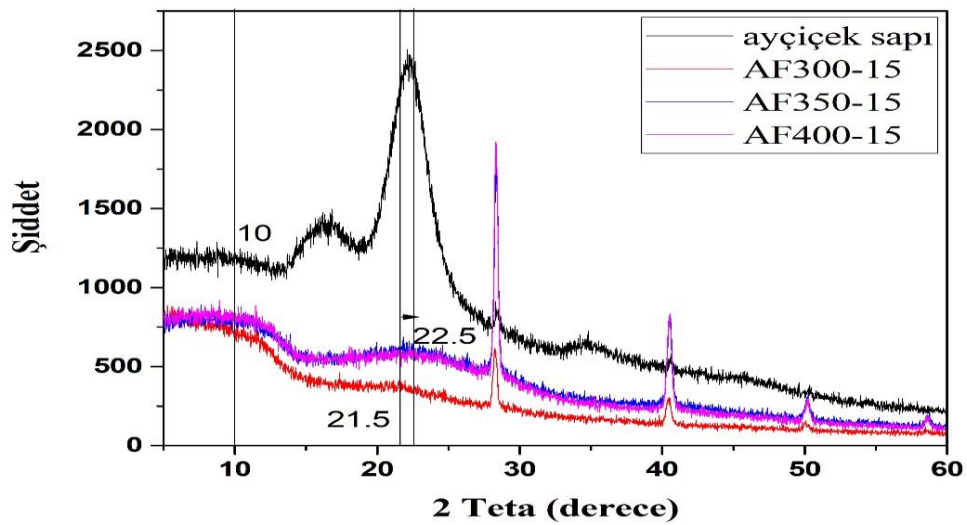
Şekil 3.6. da verilen, ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu ve mısır koçanı karışımları ile hazırlanan örneklerin 350 ve 400°C'de hazırlanan indirgenmiş grafen oksitlerin XRD difraktogramları görülmektedir. Burada da, biyoatıklardan ayrı ayrı hazırlanan örneklerin difraktogramları ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. (001) düzlemine atfedilen $2\theta=10,3^\circ$ de GO'e ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca, 350°de beliren $21,2^\circ$ deki pikin 400°de $22,7^\circ$ ye kaydığı belirlenmiştir.

Ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu ve mısır koçanı ile bunların üçlü karışımlarında $2\theta=25-30^\circ$ arasında gözlenen belirgin kırınım piki SiO₂'nin (011) düzlem yansımasına karşılık

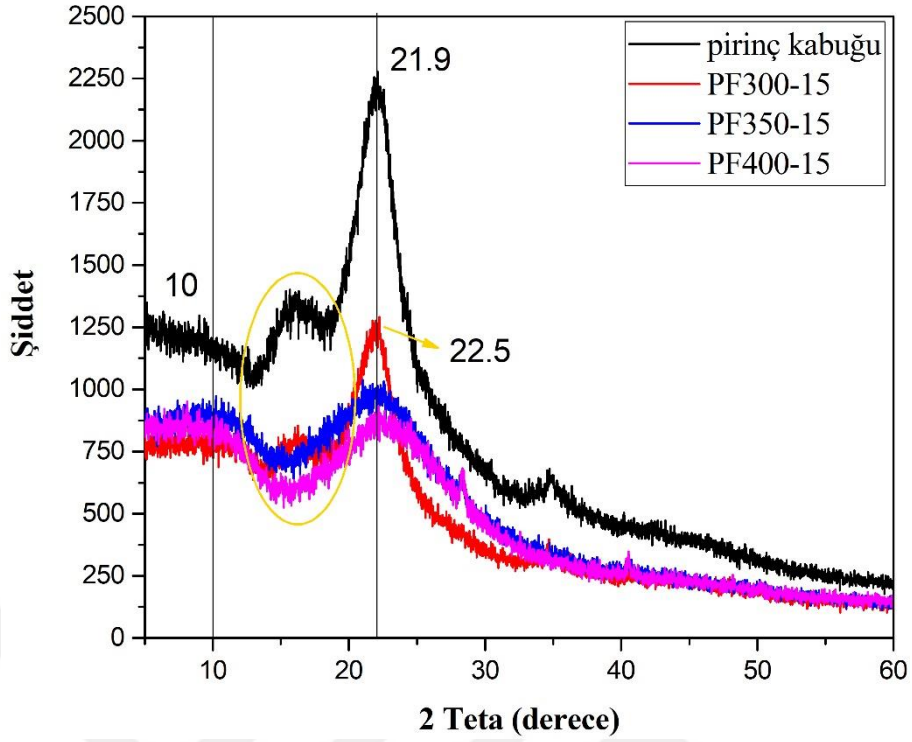
gelmektedir. Bu durum bu biyo-atıkların kül içeriğinde kristal SiO₂'nin varlığını ortaya koymaktadır (Xiao et al., 2017). Özellikle ayçiçek sapı kül içeriğinde sıcaklığın artmasıyla bu pikin şiddetinin diğer biyo-atık türlerine göre daha fazla arttığı belirlenmiştir.



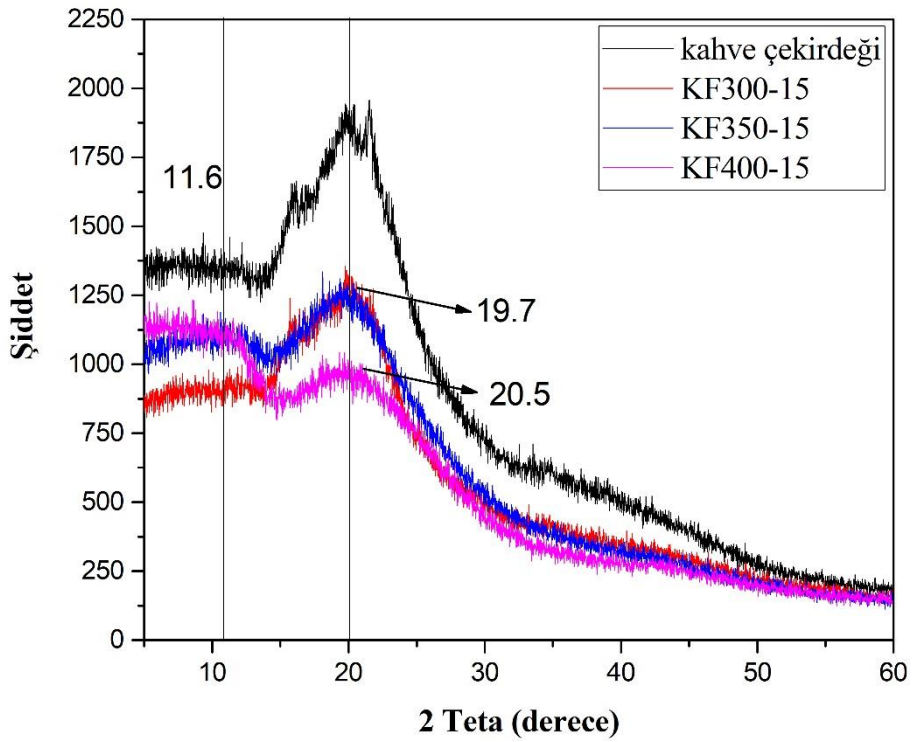
Şekil 3.2. Mısır koçanı biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları



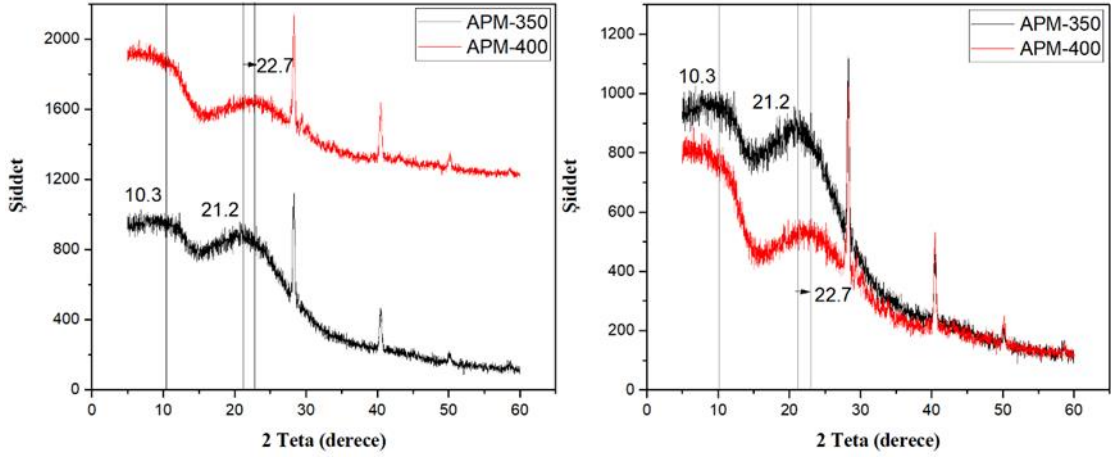
Şekil 3.3. Ayçiçeği sapı biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları



Şekil 3.4. Pirinç kabuğu biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları



Şekil 3.5. Filtre kahve atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları



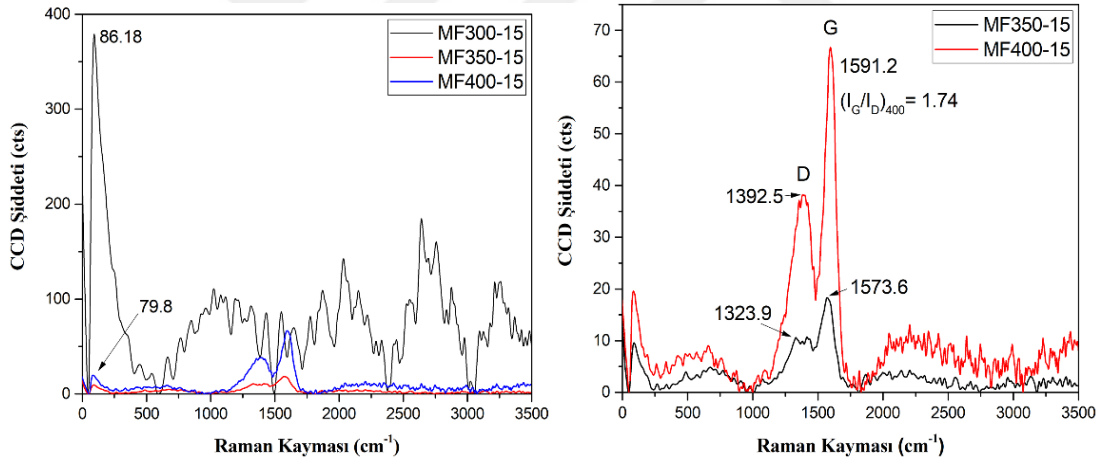
Şekil 3.6. APM biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin XRD difraktogramları

3.1.1.3. Raman Analizleri

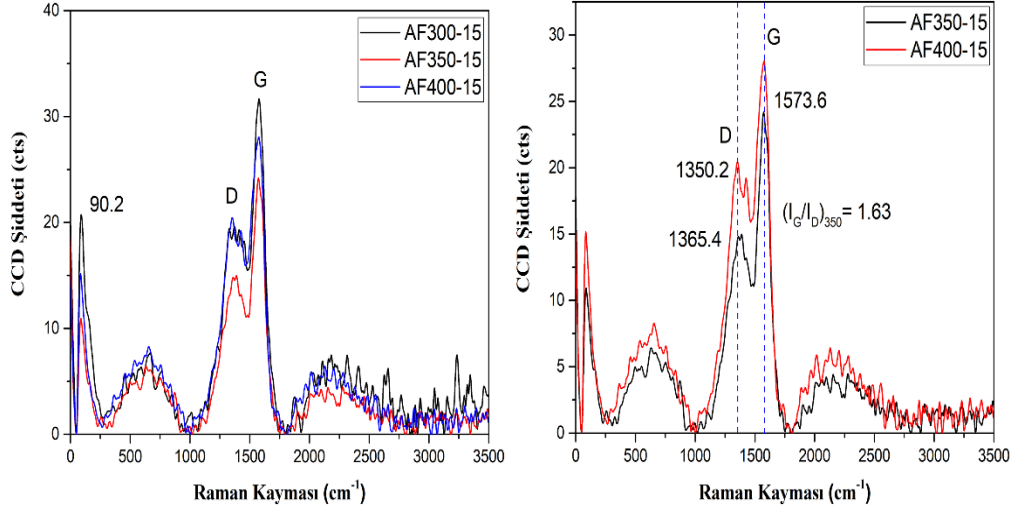
Şekil 3.7.-3.11, çeşitli biyokütle atıklarından elde edilen biyo-grafen oksitlerin ilgili G ile D bantlarının ve IG/ID değerlerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Grafen oluşumunun önde gelen göstergelerinden biri, Raman spektroskopisinde görülen karakteristik tepe noktalarıdır. Grafenin Raman spektrumları, belirli yapısal titreşimlere karşılık gelen farklı tepe noktaları oluşturur. Grafen benzeri malzemelerin Raman spektrumları, düzenli olarak iki özellikli bant, D-bandı ve G-bandı ile karakterize edilir. D tepe noktası genellikle $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ civarında yer alır ve düzlemsel yapıdaki nokta kusurlarından dolayı ortaya çıkar. Bu bant, düzensiz veya kusurlu karbonların sp^3 karbon atomlarına karşılık gelir. G bandı, iki boyutlu altıgen kafes içerisinde sp^2 hibridize C atomlarının düzlem içi gerilme titreşimine karşılık gelir ve $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ civarında görünür. G ve D piklerinin şiddetlerinin oranı (IG/ID), grafenin yapısal düzeni ve kalitesi hakkında bilgi verir. Literatürde, özellikle elektrokimyasal uygulamalar alanında, önemli yapısal kusurlara sahip karbonize biyokütle türevi malzemeler genellikle turbostratik karbon veya sert karbon olarak adlandırılmaktadır. Bu sert karbon yapı genellikle grafitteki düz tabakaların aksine kavisli grafen tabakaları içerir. Ancak bu kavisli ve kusurlu yapı, D pikinde bir artışa neden olarak kusurlarda bir artışa sebep olur (Dericiler vd., 2022; Li vd., 2016; Purkait vd., 2017; Sun vd., 2019; Xiao vd., 2017).

Çalışmamızda, D ve G bantları her grup örnek içerisinde sıcaklığın artmasıyla değişmekte ve kaymalar gözlenmektedir. G bandının kayması, oksijenin eksik indirgenmesi ve oksitlenmiş grafit benzeri yapının oluşması nedeniyle olabilir (Amir Faiz vd., 2020). G pik şiddetinin ise tüm biyokütle atıklarından elde edilen ürünlerde daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, altıgen sp^2 bağ yapısında göreceli bir sırayı doğrulamaktadır. Öte yandan, XRD difraktogramları, Şekil 3.2.-3.6.'da görüldüğü gibi atanan piklerle kısmen turbostratik yapıların oluşumunu göstererek Raman analizlerini desteklemektedir. Çalışmamızda tüm örnekler kendi içlerinde değerlendirildiğinde sadece grafen benzeri yapılara ait olan D ve G

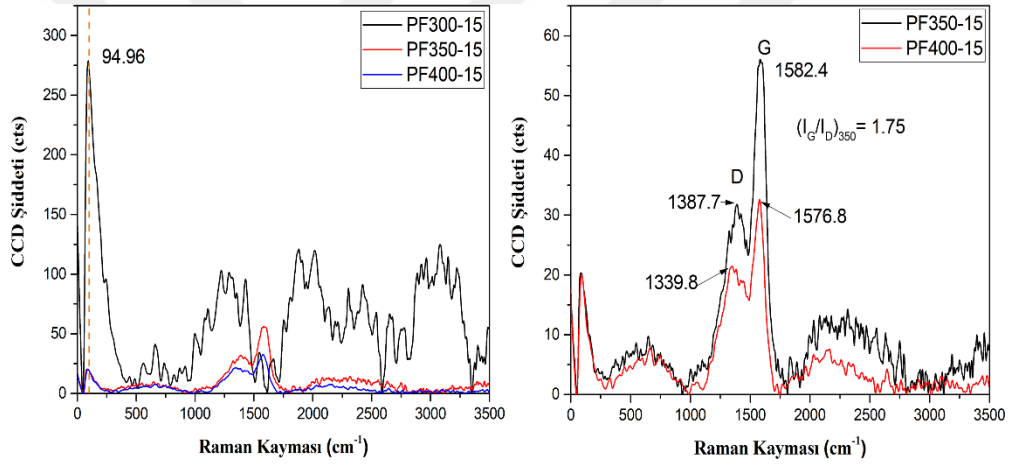
bantlarının belirlediği örnekler için bu bantların şiddet oranları ile değerlendirilmiştir. Bu bantlar ham mısır koçanı ile mısır koçanı ve pirinç kabuğundan 300°C'de elde edilen örneklerde gözlenmezken, ayçiçeği, üçlü karışım ve filtre kahve atığında bu sıcaklıkta elde edilen örneklerde ikili veya üçlü pikler şeklinde görülmektedir. Bu nedenle, D ve G bantlarının net olarak tekli şekilde belirginleştiği örnekler için IG/ID oranları belirlenmiştir. Çeşitli biyokütle atıklarından elde edilen ürünlerden M400, A-350, P350, K350, K-400, APM-350 ve APM-400 sırasıyla 1,74, 1,63, 1,75, 1,43, 1,62, 1,63 ve 1,29 IG/ID oranları ile grafen benzeri yapıların oluşumuna yol açtığı görülmüştür. Bu oranların bazı ürünlerde daha düşük olduğu belirlenmiştir. IG/ID oranındaki düşüş, düzlem içi gerilen C sp² atomlarındaki azalmadan ve kimyasal indirgeme nedeniyle kusurlu boşluk bölgelerindeki artıştan kaynaklanmaktadır (Dericiler vd., 2022). Ayrıca, çeşitli biyokütle atıklarından elde edilen 1,29 ila 1,75 kadar yüksek olan büyük G - D pik şiddet oranı (IG/ID), üretilen indirgenmiş grafen oksitlerde kapsamlı grafitleşme olduğunun kanıtını sunmaktadır (Xu et al., 2017). Bununla beraber, hiçbir örneğin raman spektrumlarında Ferrosene ait, 314 cm⁻¹'de karakteristik A_{1g} halka metal gerilmesi ve 396 cm⁻¹'de E_{1g} simetri halkası eğilimi pikleri görülmemektedir (Ashwin Karthick vd., 2018).



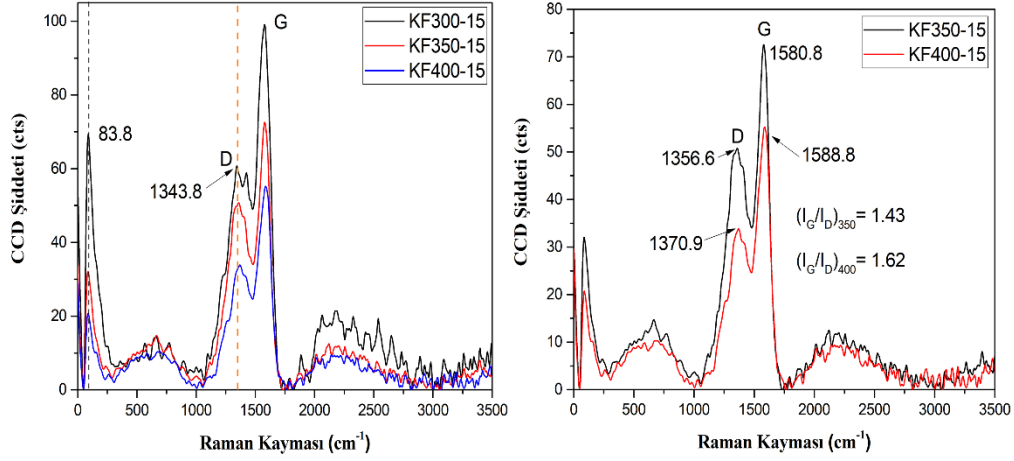
Şekil 3.7. Mısır koçanı biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları



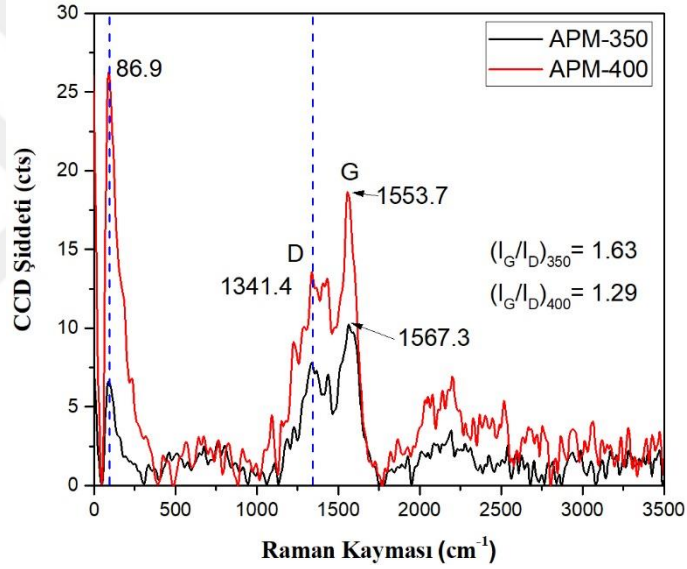
Şekil 3. 8. Ayçiçek sapı biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları



Şekil 3. 9. Pirinç kabuğundan biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları



Şekil 3.10. Filtre kahve atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları

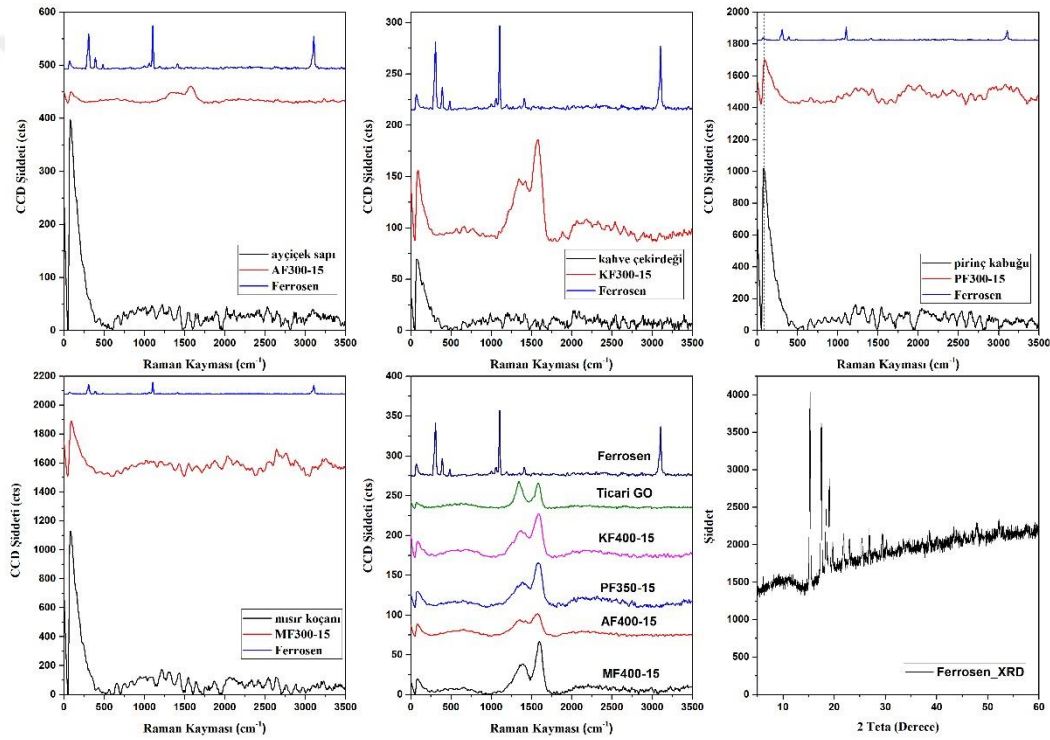


Şekil 3.11. APM biyokütle atığından elde edilen biyo-grafen oksitlerin Raman spektrumları

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, 350 ve 400°C'de ferrosen katalizörü varlığında yakılan biyoatıklarda hem grafen oksite hem de indirgenmiş grafen oksite ait pikler gözlenmiştir. Bu durum, ferrosenin kaynama noktasını aşması ile gözenekli karbon malzemeye etkili bir şekilde ulaşmasına ve onunla etkileşime girmesine ve uçucu ve katı karbonlarla ikincil reaksiyonları katalize etmesi ile açıklanabilir. Bu noktada, ferrosen, bir elektron enjeksiyonu ile artık karbon moleküllerine geniş bir dönüşüm aralığını indükleyebilmektedir. Ferrosenin kendisi, hem boşluk katalizinde hem de elektron katalizinde yer alabilen ferrosenyum iyonları üretmek için tersine çevrilebilir tek elektronlu oksidasyon reaksiyonuna girebilir ve bazı durumlarda, ferrosenyum iyonlarının karbon kurumunun oksidasyonunu teşvik etmek için hafif bir lewis asit katalizörü olarak hareket ettiği öne sürülmüştür. Bu reaksiyonların bir

kombinasyonu, rGO için beklendiği gibi sp² hibridizasyonunun grafen benzeri yapılarının oluşumuna yol açmıştır (Tamilselvi vd., 2020).

Şekil 3.12.'de ham atıkların ve ferrosenin analiz sonuçları verilmiştir. Örneklerin XRD ve raman spektrumları kıyaslandığında atıklardan GO'ların oluşumunun başladığı açıkça görülmektedir. Ayrıca, yapılarda ferrosen kaynaklı anorganik kalıntıların kalmadığı aşağıda verilen XRD ve raman sonuçları ile kanıtlanmıştır. 400°C'de ferrosen ile işlenen atıklardan elde edilen GO örneklerinin raman sonuçları, ticari GO'nun raman sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Literatürde farklı atıklarla ferrosen kullanılarak elde edilen GO ürünlerinin analiz sonuçları incelendiğinde ise katalizör kalıntılarının bulunmadığı da görülmüştür (Baweja ve Jeet, 2019; Hashmi vd., 2020; Somanathan vd., 2015; Tamilselvi vd., 2020).



Şekil 3.12. Biyokütle atıkları, biyo-GO, ferrosen ve ticari GO ürünlerinin XRD difraktogramları ve Raman spektrumları

APM ile kodlanan ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu ve mısır koçanı biyoatıkların karıştırılarak üçlü karışımın yakılması ile hazırlanan GO ürünlerinin atıklarının raman sonuçlarında görülen D bandındaki çoklu piklerden dolayı biyoatık olarak üçlü karışımın kullanılmamasına karar verilmiştir. Yapılan XRD ve Raman analiz sonuçları beraber değerlendirildiğinde filtre kahve atığı, ayçiçek sapı ve mısır koçanı biyoatıkları için 400°C ve pirinç kabuğu için ise 350°C yakma sıcaklığında en iyi kalitedeki GO ürününe dönüştüğüne karar verilmiştir. Bir sonraki sentez süresinin etkisinin incelenmesi parametresinde bu sıcaklıklar sabit alınarak devam edilmiştir.

3.1.2. Katalizörün yakma işlemindeki etkisinin ve biyo-GO üretiminde sentez süresinin etkisinin incelenmesi

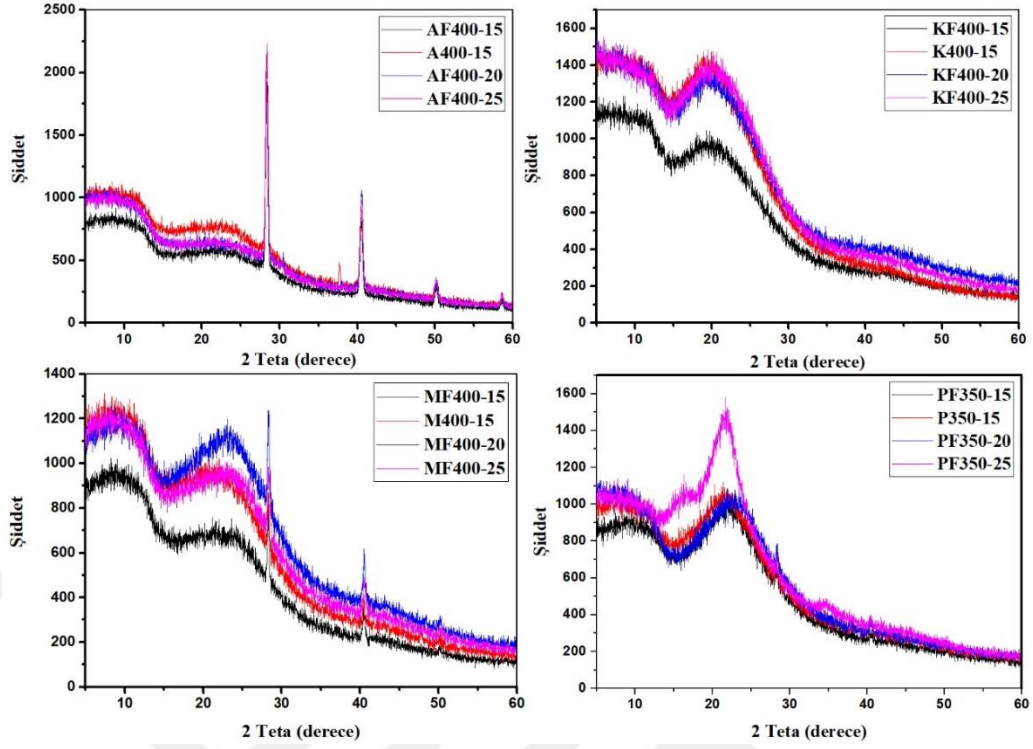
Ferrosen katalizörü kullanılmadan 0,5 g biyokütle atıkları belirlenen sıcaklıkta kül fırınında 15 dak süre ile yakılarak katalizörsüz yakılan biyokütle atıklarının XRD, Raman ve SEM-EDAX analizleri ile incelendi. Belirlenen sıcaklıklarda 0,5 g biyoküteller 1/5 (katalizör:atık) oranında ferrosen katalizörü varlığında kül fırınında 10, 15, 20 ve 25 dak süre ile yakılarak biyo-GO ürünleri XRD ve Raman analizleri ile incelendi.

3.1.2.1. XRD Analizi

Biyokütle atıklarından elde edilen biyo-GO'ların ve katalizörsüz yakılan biyokütellerin XRD difraktogramları Şekil 3.13.'de verilmiştir. Tüm örneklerde 10 dak süre ile yakılan örneklerin renk dönüşümü (kahverengi-sarı karışımından siyahımsı renge dönüşüm) olmadığından dolayı yakma işleminin yetersiz kaldığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bu örnekler XRD analizi ile değerlendirilmemiştir. Kırmızı eğriler, kullanılan atığın katalizörsüz yakılması sonucu elde edilen atıkların verilerine aittir. Yakma işlemi ile selülozik yapının zarar görebilerek karbonumsu yapıların oluştuğu dikkat çekmektedir. Biyo-GO'ların XRD difraktogramlarında belirgin (002) düzlemi yansıması için geniş bir tepe noktası veren kırınım desenleri, grafen tabakalarının tutarlı ve paralel istiflenmesinin küçük alanlarını önermektedir (Li vd., 2016). Tüm biyo-GO örneklerinde, ferrosenle yakma gibi işlemlerin selüloz kayıplarını etkileyerek selüloz yoğunluğunun azalmasına neden olmasından dolayı selülozun difraksiyonuna ait piklerin olmadığı açıkça görülmektedir (Purwaningsih vd., 2019).

Ayrıca, tüm örneklerde (001) düzlemine ait pikin varlığı grafen oksit kafes düzlemine karşılık gelmektedir. 15, 20 ve 25 dakikada hazırlanan tüm biyo atıklardan elde edilen indirgenmiş grafen oksit, X ışını kırınım açıları, bir (002) grafitik kafeslerinin, (001) grafen oksit kafes düzleminin ve düzensiz karbonların bir arada var olduğunu göstermektedir (Xu vd., 2017).

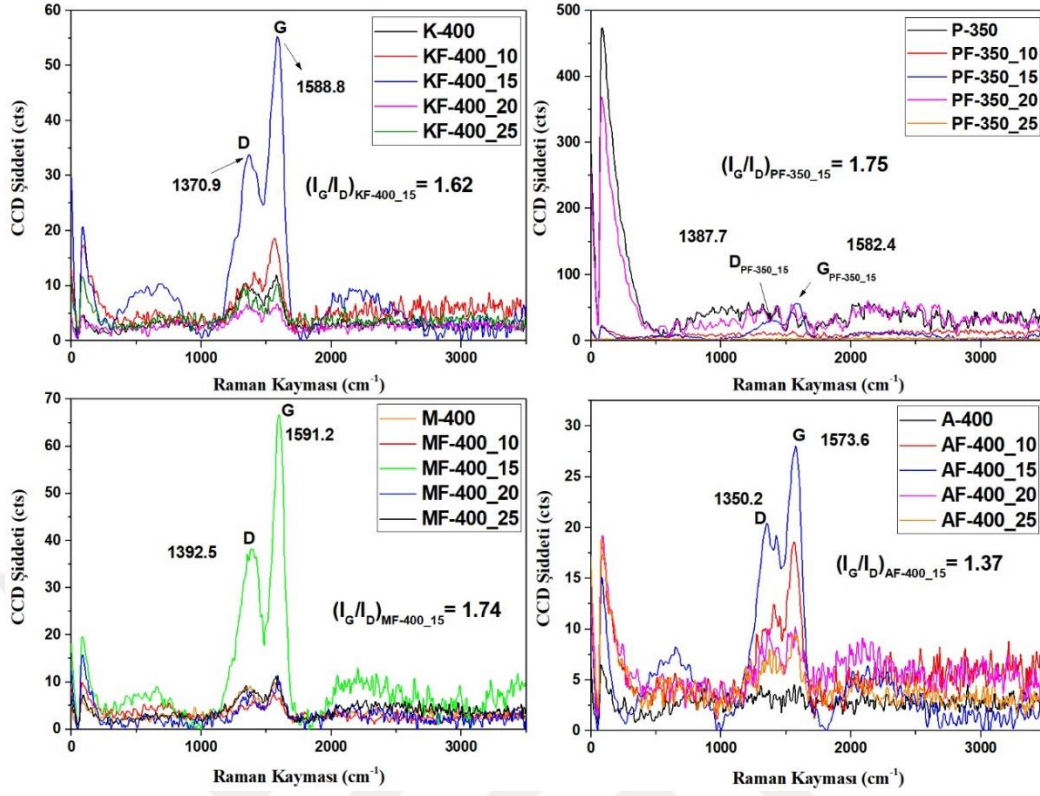
Ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu ve mısır koçanı örneklerinden 15, 20 ve 25 dak yakma süresi sonucu elde edilen biyo-GO'larda SiO₂'ye ait (011) düzlem yansımasına karşılık gelen 2θ=25-30° arasında belirgin kırınım piki gözlemlenmiştir. Bu durum bu biyo-atıkların kül içeriğinde kristal SiO₂'nin varlığını ortaya koymaktadır (Xiao et al., 2017). Özellikle ayçiçek sapı kül içeriğinde bu pikin şiddetinin diğer biyo-atık türlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3.13. Biyokütle atıklarından farklı sentez sürelerinde elde edilen biyo-GO'ların ve katalizörsüz yakılan biyokütlelerin XRD difraktogramları

3.1.2.2. Raman Analizi

Biyokütle atıklarından elde edilen biyo-GO'ların ve katalizörsüz yakılan biyokütlelerin Raman spektrumları Şekil 3.14.'de verilmiştir. Biyokütlelerin katalizörsüz yakma işlemi biyoatıklarda hem grafen oksite hem de indirgenmiş grafen oksite ait pikler gözlenmemiştir. Sabit sıcaklıklarda belirlenen sürelerde gerçekleştirilen biyokütle ve ferrosen arasındaki reaksiyonlar sonucu hem grafen oksite hem de indirgenmiş grafen oksite ait pikler 15 dak süresinin altında ve üstündeki sürelerde belirginliğini kaybetmiştir. Bu sonuçlara göre tüm biyokütlelerin ferrosen katalizörü varlığında 15 dak süre ile yakılmasına karar verilmiştir.

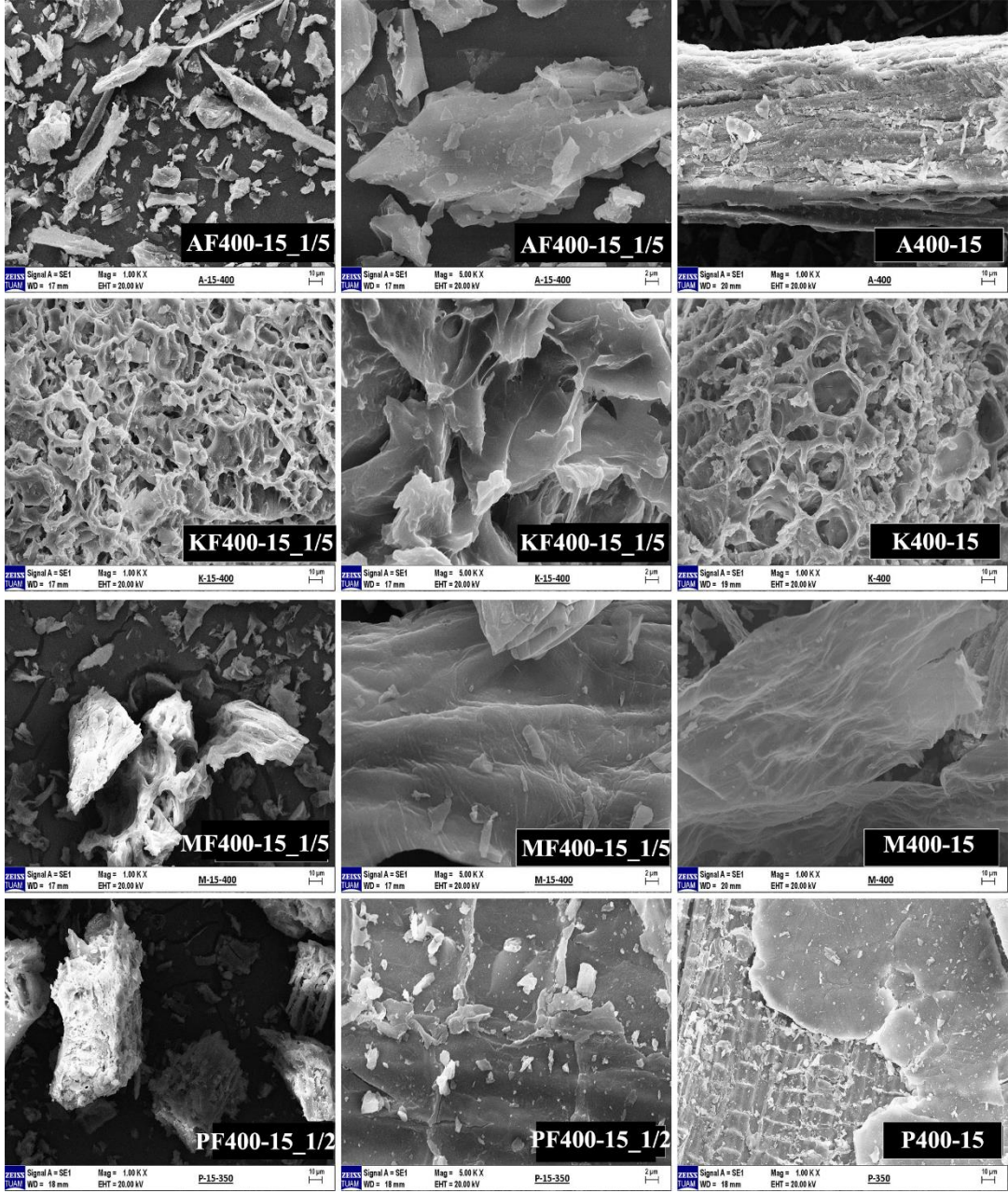


Şekil 3.14. Biyokütle atıklarından farklı sentez sürelerinde elde edilen biyo-GO'ların ve katalizörsüz yakılan biyokütlelerin Raman spektrumları

Yapılan XRD ve Raman analiz sonuçları beraber değerlendirildiğinde tüm biyoatıklar için 15 dak sentez süresinin en iyi kalitedeki GO ürünü elde edilmesini sağladığına karar verilmiştir. Belirlenen bu sürede ferrosen varlığında hazırlanan örnekler ile ferrosen olmadan yakılan örneklerin SEM-EDAX analizleri yapılarak katalizör oranı etkisinin incelenmesi parametresinde belirlenen sıcaklıklar ve belirlenen süre sabit alınarak devam edilmiştir.

3.1.2.3. SEM-EDAX Analizi

Biyokütle atıklarından farklı sentez sürelerinde elde edilen biyo-GO'ların ve katalizörsüz yakılan biyokütlelerin tipik yüzey morfolojisi Şekil 3.15.'de SEM analiz görüntüleri ile gösterilmiştir. 1kx byütmede 10 µm ölçek çubuğuna sahip SEM görüntüleri incelendiğinde, katalizörle yakılan örneklerin yüzey morfolojisi katalizörsüz yakılan örneklere kıyasla ayçiçeği sapı, mısır koçanı ve pirinç kabuğundan elde edilen örneklerin daha pürüzsüz yüzeylere ve tabakalı yapıya sahip oldukları görülmüştür. Filtre kahve atığının katalizörle yakıldığında daha büyük gözeneklere sahip bir yapı sergilediği ve gözenek duvarlarının birçok yerde kırılmış olduğu gözenekli yapının bozulmaya başladığı belirlenmiştir.



Şekil 3.15. Katalizörsüz ve katalizörlü yakılan biyokütellerin SEM görüntüleri

Katalizörsüz ve katalizörlü yakılan biyokütellerin elemental analiz sonuçları Tablo 3.2.'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre pirinç kabuğundan sentezlenen biyo-GO'ların karbon oranı yüzdesi artarken diğer atıklarda bu oranın yaklaşık benzer olduğu görülmüştür. Bununla beraber, tüm atıkların biyo-GO'ya dönüşümü sonrası safsızlıklarının azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 3.2. Katalizörsüz ve katalizörlü yakılan biyokütlelerin elemental analiz sonuçları

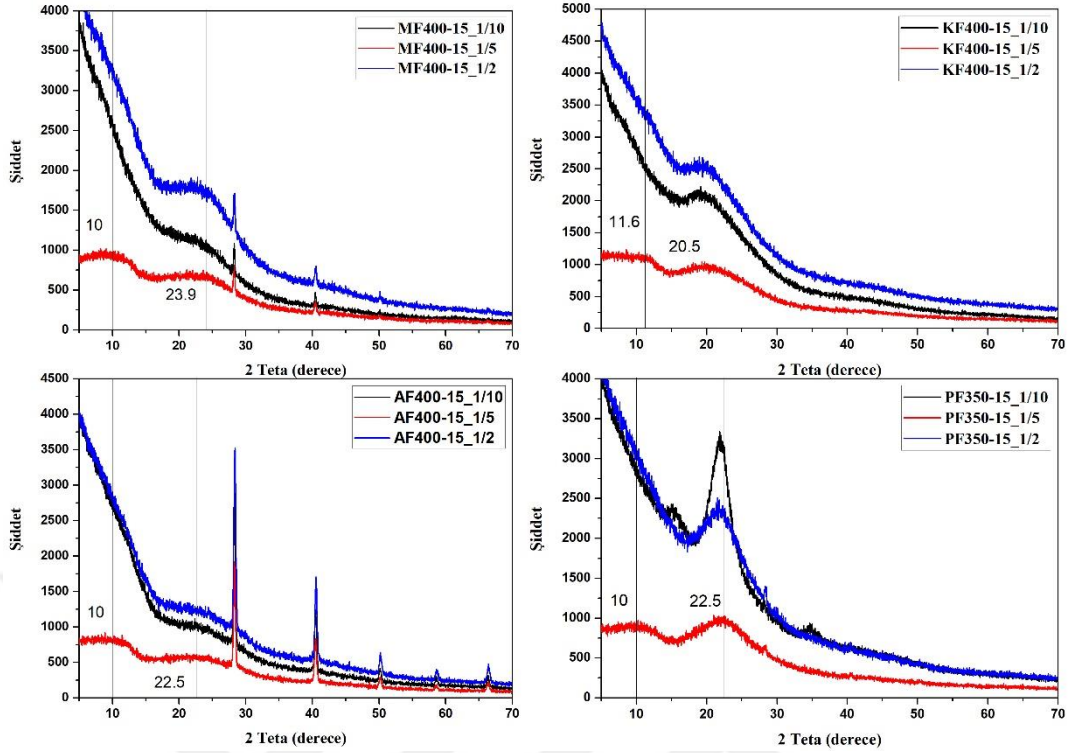
A400-15		AF400-15_1/5	
Element	Atom. C [at.-%]	Element	Atom. C [at.-%]
-----	-----	-----	-----
Karbon	53.00	Karbon	57.00
Oksijen	43.24	Oksijen	40.62
Magnezyum	0.05	Magnezyum	0.12
Klorin	0.92	Klorin	0.33
Potasyum	2.51	Potasyum	1.49
Kalsiyum	0.28	Kalsiyum	0.44
-----	Total: 100.0	-----	Total: 100.0
%		%	
K400-15		KF400-15_1/5	
Element	Atom. C [at.-%]	Element	Atom. C [at.-%]
-----	-----	-----	-----
Karbon	55.35	Karbon	55.90
Oksijen	44.30	Oksijen	43.19
Magnezyum	0.04	Potasyum	0.81
Potasyum	0.18	Demir	0.11
Kalsiyum	0.14	-----	Total: 100.0
-----	Total: 100.0	%	
%			
M400-15		MF400-15_1/5	
Element	Atom. C [at.-%]	Element	Atom. C [at.-%]
-----	-----	-----	-----
Karbon	55.66	Karbon	55.91
Oksijen	43.45	Oksijen	43.34
Silika	0.17	Silika	0.36
Klorin	0.02	Potasyum	0.40
Potasyum	0.65	-----	Total: 100.0
Kalsiyum	0.06	%	
-----	Total: 100.0		
%			
P350-15		PF350-15_1/2	
Element	Atom. C [at.-%]	Element	Atom. C [at.-%]
-----	-----	-----	-----
Karbon	6.58	Karbon	50.00
Oksijen	75.80	Oksijen	48.58
Silika	16.46	Silika	0.71
Potasyum	0.60	Potasyum	0.39
Kalsiyum	0.56	Kalsiyum	0.32
-----	Total: 100.0	-----	Total: 100.0
%		%	

3.1.3. Biyo-GO üretiminde katalizör oranının etkisi ve optimizasyon şartlarının belirlenmesi

Her atık için belirlenen sıcaklık ve süre ile ferrosen katalizör oranının etkisi “katalizör: biyoatık” oranı kütlece (w/w) 1:10, 1:5, 1:2 alınarak 0,5 g biyokütlelerin kül fırınında 15 dak süre ile yakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen örnekler, XRD ve Raman analizleri ile incelenmiştir.

3.1.3.1. XRD Analizi

Biyokütle atıklarından farklı katalizör oranı kullanılarak hazırlanan biyo-GO'ların XRD difraktogramları Şekil 3.16'da verilmiştir. Tüm örneklerde 1/10 ve 1/2 (katalizör: biyoatık) oranlarında grafen oksit kafes düzlemine karşılık gelen (001) düzlemine ait pikin varlığı gözlenmemiştir. Pirinç kabuğundan 1/10 düşük (katalizör: biyoatık) oranında sentezlenen biyo-GO örneğinde selülozik yapının varlığı dikkat çekmektedir. Bu oran artırılınca yakma işlemi ile selülozik yapının zarar görerek karbonumsu yapıların oluştuğu gözlenmiştir. 1/5 (katalizör: biyoatık) oranlarında sentezlenen tüm Biyo-GO'ların XRD difraktogramlarında beliren (002) düzlemi yansıması için geniş bir tepe noktası veren kırınım desenleri, grafen tabakalarının varlığına işaret etmektedir (Li vd., 2016). 1/5 (katalizör: biyoatık) oranlarında sentezlenen tüm Biyo-GO'ların X ışını kırınım açıları, bir (002) grafitik kafeslerinin, (001) grafen oksit kafes düzleminin ve düzensiz karbonların bir arada var olduğunu göstermektedir (Xu vd., 2017). Ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu ve mısır koçanı örneklerinden tüm katalizör oranlarında elde edilen biyo-GO'larda SiO₂'ye ait (011) düzlem yansımasına karşılık gelen $2\theta=25-30^\circ$ arasında kırınım piki belirginleşmiştir. Bu durum bu biyo-atıkların özellikle ayçiçeğinin kül içeriğinde kristal SiO₂'nin varlığına işaret etmektedir (Xiao et al., 2017).

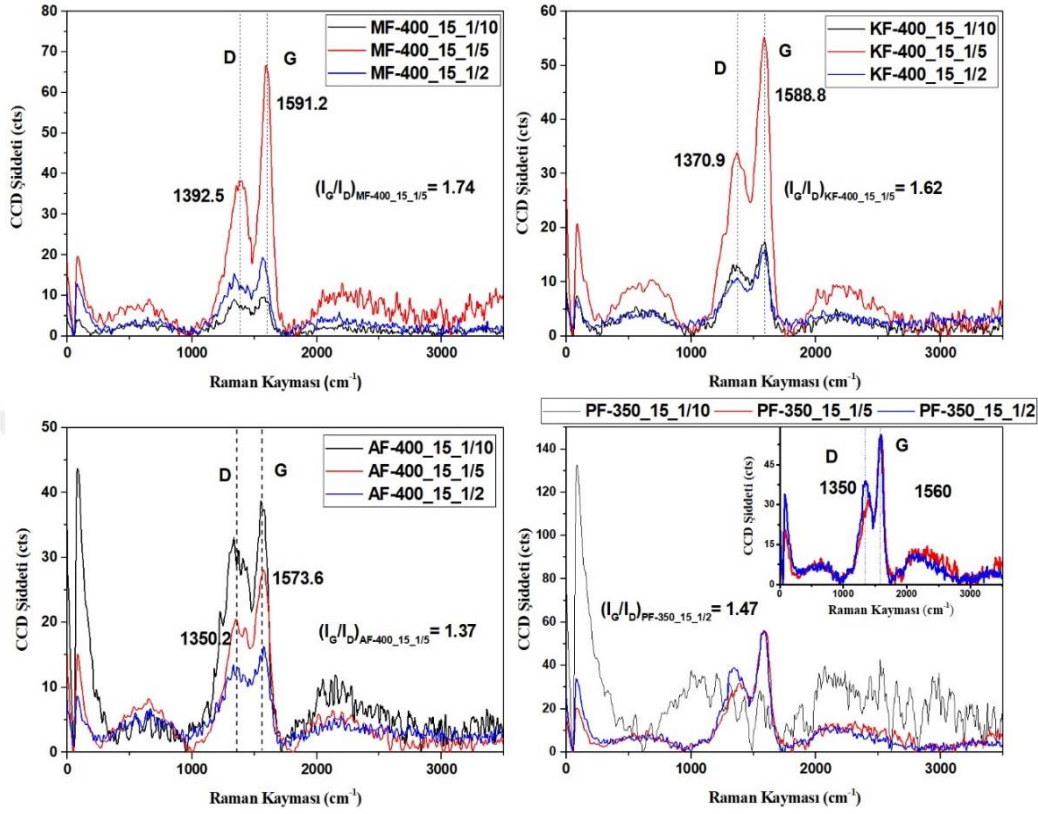


Şekil 3.16. Biyokütle atıklarından farklı katalizör oranı kullanılarak hazırlanan biyo-GO'ların XRD difraktogramları

3.1.3.2. Raman Analizi

Biyokütle atıklarından elde edilen biyo-GO'ların Raman spektrumları Şekil 3.17.'de verilmiştir. Şekilde sp² karbonun grafitik altıgen-sıkıştırma modunda gerilmesinden kaynaklanan G bantlarının varlığı mısır, filter kahve atığı ve ayçiçeği sapından elde edilen biyo-GO'larda 1/5 (katalizör: biyoatık) oranında, pirinç kabuğu atığından elde edilen biyo-GO'de 1/2 (katalizör: biyoatık) oranında belirgin olduğu açıkça görülmektedir. 1/10 gibi düşük (katalizör: biyoatık) oranlarında pirinç kabuğunda G bandı belirsiz iken diğer atıklarda çok düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, 1/2 gibi yüksek (katalizör: biyoatık) oranlarında pirinç kabuğu haricindeki atıkların G bantlarının çok düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür. Tüm örneklerde, D bandı için de benzer durumun gözlenirken ayrıca gürültülerin olduğu belirlenmiştir. Grafen tabakalarının sp³ karbonlarının gerilmesinden kaynaklanan karakteristik D-bandı, atomik düzenlemedeki düzensizliğin, yani safsızlıkların ve kenarların varlığından dolayı ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, daha düşük kusur/bozukluklara daha küçük ID/IG tepe yoğunluk oranları atanır. Hesaplanan ID/IG değeri, malzemenin nanokristalin grafit yapısını gösteren 2'den küçüktür ve bildirilen birçok değerle tutarlıdır. ID/IG değerindeki hafif artış, yüksek düzeyde düzensiz bir yapının oluştuğuna işaret etmektedir. Genel olarak, ID/IG oranındaki artış, kullanılan tarımsal atıkların değişmesi üzerine sp² alanlarının ortalama boyutunun azalmasına ve kusur yoğunluğunun artmasına bağlı olduğu bildirilmiştir. Bu, oksidasyon işlemi sırasında

boşlukların oluştuğunu ve karbon kafesinde beş ve yedi üyeli karbon halkaları gibi kusurlar meydana geldiğini açıkça gösterdiği rapor edilmiştir (Tohamy vd., 2020).



Şekil 3.17. Biyokütle atıklarından farklı katalizör oranı kullanılarak hazırlanan biyo-GO'ların Raman spektrumları

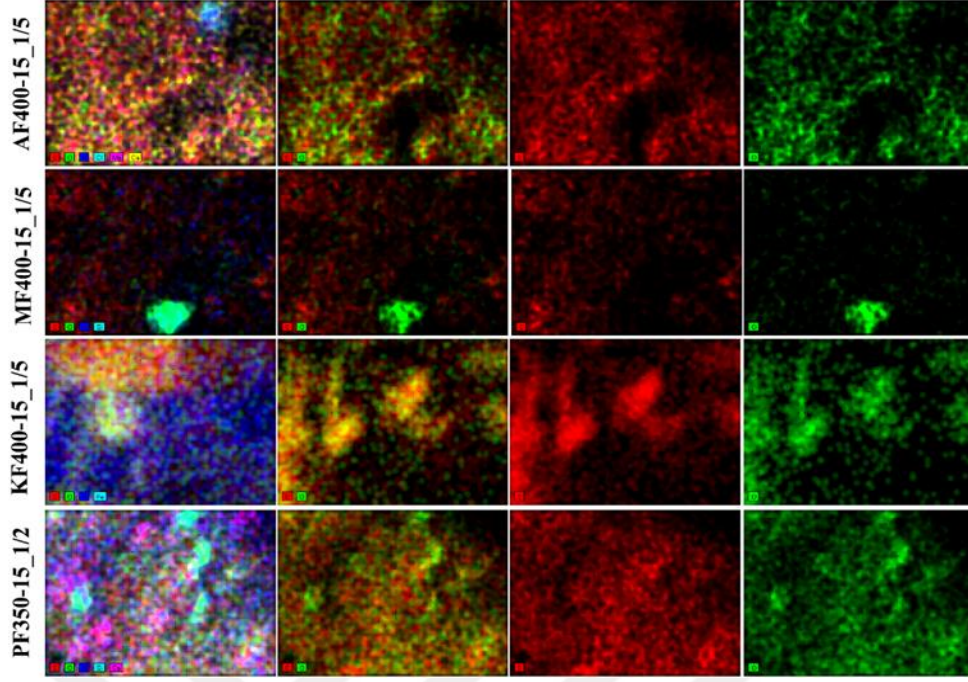
İncelenen tüm parametreler sonrası tüm biyokütle atıkları için biyo-GO üretimi optimizasyon şartları belirlenerek Tablo 3.3.'de verilmiştir. En iyi kalitedeki ürünlere daha ileri karakterizasyon analizleri yapılarak ürün kaliteleri belirlenmiştir. 4 adet biyo-GO ürünü elemental haritalama, SEM-EDAX, XPS, TEM, BET yüzey alanı, ICP-OES analizleri ile ayrıca incelenerek ürün kalitesi değerlendirilmiştir.

Tablo 3.3. Biyokütle atıklarından elde edilen biyo-GO'ların sentez optimizasyon şartları

Örnekler	Sıcaklık (°C)	Süre (Dak)	Katalizör oranı (g/g) (Kütle _{Atık} /Kütle _{Katalizör})
PF-350_15_1/2	350	15	1/2
MF-400_15_1/5	400	15	1/5
KF-400_15_1/5	400	15	1/5
AF-400_15_1/5	400	15	1/5

3.1.3.3. SEM-EDAX Ve Elemental Haritalama Analizleri

Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların elemental analiz sonuçları Tablo 3.2.'de verilmiştir. Optimize edilen koşullar altında yakılan tüm biyokütlelerin karbon içeriğinin, ağırlıkça yaklaşık olarak %50 ve üzerinde elde edildiği açıkça görülmüştür. Hazırlanan biyo-GO'larda C ve O elementlerinin miktarları diğer elementlerden daha yüksektir. Bu sonuçlar, elde edilen biyo-GO'ların bazı amorf karbon ve metal safsızlıklarını içerdiğini ortaya koymaktadır (Tohamy vd., 2020). Sonuçlar, Şekil 3.18.'de verilen elemental haritalama ile de daha ayrıntılı görülmektedir. Kırmızı renk karbon elementini ve yeşil renk oksijen elementinin içeriğini göstermektedir. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'lerin SEM element haritalamasının, SEM görüntüleri ile iyi uyum sağlayan element dağılımlarında C ve O'nin varlığını doğruladığı görülmüştür.



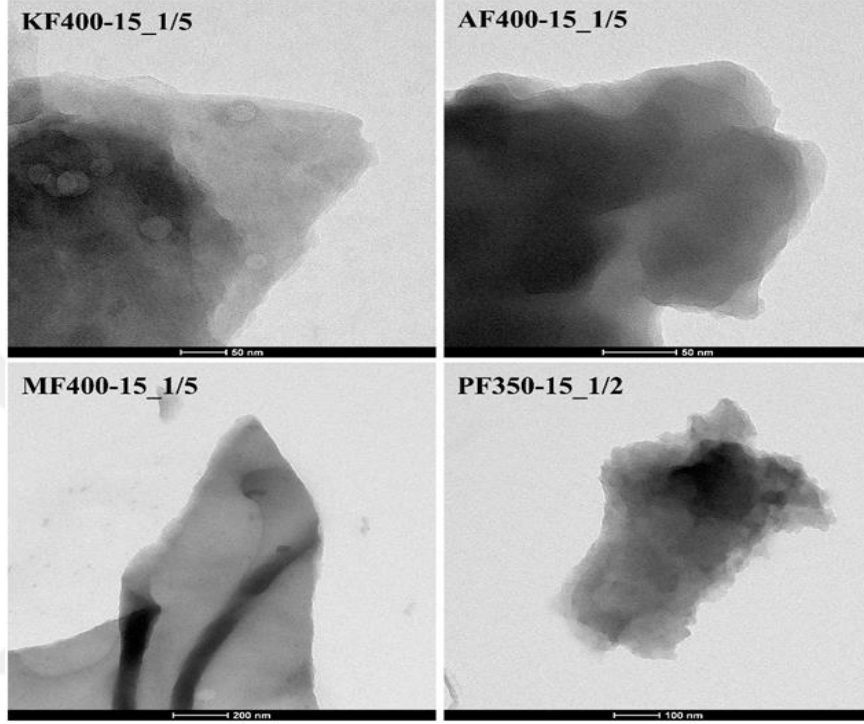
Şekil 3.18. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların Elementel haritalama görüntüleri

Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen biyokütle atıklarından elde edilen biyo-GO'ların tipik yüzey morfolojisi Şekil 3.15.'te SEM analiz görüntüleri ile verilmiştir. Pirinç kabuğu ve ayçiçeği biyokütlelerinden elde edilen biyo-GO yapılarında GO oluşumunu gösteren neredeyse tabaka benzeri bir morfolojiye sahip olduğu ve özellikle mısır koçanından elde edilen ürünün çarşafımsı ve dalgalı bir tabaka benzeri morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Filtre kahve atığından elde edilen biyo-GO yapısının gözenekli bir morfolojisi olduğu dikkat çekmiştir. Sentez sırasında karbon nanoyapılarının ferrosen ile yakılması durumunda, oldukça gözenekli, birbirine bağlı karbon tabakalarının oluştuğu gözlemlenmiştir. OJHA vd. (2017) yaptığı şeker, pirinç kabuğu ve jüt gibi çeşitli doğal kaynaklardan grafen benzeri karbon malzemelerin sentezlendiği çalışmada da oldukça gözenekli grafen benzeri karbon nanoyapılarını sentezlendiği bildirilmiştir (OJHA vd., 2017). Bu çalışmada elde edilen sonuçların literatürde verilen sonuçlara benzer nitelikte olduğu ayrıca görülmüştür.

3.1.3.4. TEM Analizi

Tüm tarımsal atıklardan hazırlanan Biyo-GO malzemelerin yapısını doğrulamak için SEM analizinin yanı sıra TEM analizi ile karakterizasyonu yapılmış ve TEM mikrografikleri Şekil 3.19.'de verilmiştir. Üretilen biyo-GO'ların çeşitli morfolojilerinin olduğu açıkça görülmektedir. Tüm örneklerin, GO oluşumunu gösteren neredeyse tabaka benzeri bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Özellikle mısır koçanı atığından hazırlanan biyo-GO örneğinde, GO oluşumunu destekleyen çarşafımsı ve dalgalı bir tabaka benzeri morfolojiye

sahip olduğu açıkça görülmüştür. TEM görüntüleri, tarımsal atıklardan üretilen biyo-GO'ların birkaç katmanlı ince tabakalardan oluştuğunu göstermiştir. Sayfaların kenarlarındaki renk gradyanı, biyo-GO'ların bir araya gelen birkaç katmandan oluştuğunun bir başka kanıtıdır (Tohamy vd., 2020).



Şekil 3. 19. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların TEM mikrografikleri

Biyo-GO nanoyapılarının ortalama parçacık boyutu ImageJ 1.53e image resim analiz programı ile TEM mikrografiklerinden belirlenmiş ve Tablo 3.4.'de verilmiştir. Tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların ortalama parçacık boyutları 234 nm ile 949 nm arasında bulunmuştur.

Tablo 3. 4. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo GO'ların TEM mikrografiklerinden belirlenen partikül boyutları

Örnekler	KF400-15_1/5	AF400-15_1/5	PF350-15_1/2	MF400-15_1/5
Partikül boyutu (nm)	483	234	298	949

3.1.3.5. BET Yüzey Alanı

Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların BET yüzey alanları Tablo 3.5.'de verilmiştir. Filtre kahve atığı, ayçiçek sapı, pirinç kabuğu ve mısır koçanından elde edilen Biyo-GO'ların BET yüzey alanları sırasıyla 1,1923, 4,0229, 5,2545 ve 2,5559 m² g⁻¹ olarak bulunmuştur. En yüksek yüzey alanına pirinç kabuğundan elde edilen biyo-GO örneğinde ulaşılmıştır. Bu çalışmada elde edilen BET yüzey alanları, literatürde bildirilmiş biyokütlelerden elde edilen GO nanomalzemeleriyle kıyaslandığında çok düşük olduğu görülmüştür. Biyo-GO'ların BET yüzey alanının düşük çıkmasındaki olası bir neden, yüksek sıcaklığa aşırı maruz kalma sonucu biyokütlelerin gözenek duvarlarının hasar görmesi ve çökmesi olabilir. Bu nedenle, gözeneklerin tıkanması muhtemeldir, bu da adsorpsiyon için aktif alan miktarının en aza indirilmesine neden olmaktadır (Chen vd., 2016).

Tablo 3. 5. Optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların BET yüzey alanları

Örnekler	KF400-15_1/5	AF400-15_1/5	PF350-15_1/2	MF400-15_1/5
BET yüzey alanı (m ² /g)	1,1923	4,0229	5,2545	2,5559

3.1.3.6. ICP-OES

Ferrosen katalizörlüğünde yakma işlemi ile tarımsal atıklardan elde edilen GO lerin saflığını belirlemek için ICP-OES ile sentezlenen GO ların içinde bulunması muhtemel 16 elementin nicel tayini yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.6.' de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda tüm örneklerde potasyum (K) oranı daha yüksek bulunmuştur. GO örneklerinin gümüş (Ag), baryum (Ba), kadmiyum (Cd), Kobalt (Co), Lityum (Li), Nikel (Ni) ve Kurşun (Pb) içermediği tespit edilmiştir. Ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu, filtre kahve atığı ve mısır koçanından elde edilen GO örneklerinde K oranı sırası ile % 3,621; %0,649; % 0,350; % 1,659 olarak bulunurken demir oranları ise sırası ile % 0,034; % 0,061; % 0,100; % 0,059 olarak belirlenmiştir. Örneklerin diğer elementlere göre daha yüksek oranda K içermeleri yetiştirilmeleri sırasında kullanılan K içerikli gübrelere atfedilebilir. Demir içerikleri ise sentezleme aşamasında katalizör olarak ferrosenin kullanılması ile açıklanabilir. Yapılan ICP-OES analizleri sonucunda tarımsal atıklardan elde edilen GO lerin potasyumun yanı sıra diğer elementlere göre daha yüksek oranlarda kalsiyum ve magnezyum içerdikleri belirlenmiştir. Ayçiçeği sapından elde edilen GO haricindeki örneklerde kalsiyum oranı ticari örnektene yakın değerlerde bulunmuştur. Yüksek karbon içeriğinin yanı sıra kalsiyum potasyum

magnezyum ve silis gibi elementlerin bu atıkların yapısında bulunduğu literatürde belirtilmektedir. (Abdelsalam vd., 2023; Almeida vd., 2019; Abadi vd., 2015).

Ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu, filtre kahve atığı ve mısır koçanı örneklerinde ICP-OES ile nicel tayini yapılan 16 elementlere göre, sentezlenen GO'ların saflık yüzdeleri sırası ile % 95,554; % 98,996; % 99,298; % 98,085 olarak belirlenmiştir. ICP-OES sonuçlarına göre ticari GO nun saflık oranı ise % 99,774 olarak belirlenmiştir. Pirinç kabuğu, filtre kahve atığı ve mısır koçanının saflık oranlarının ticari olarak satılan GO e yakın olduğu belirlenirken ayçiçek sapı kullanılarak elde edilen GO in saflık oranı ise yüksek K içeriğinden dolayı daha düşük bulunmuştur.

Tablo 3. 6. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-GO'lerin ICP-OES'e element yüzdeleri

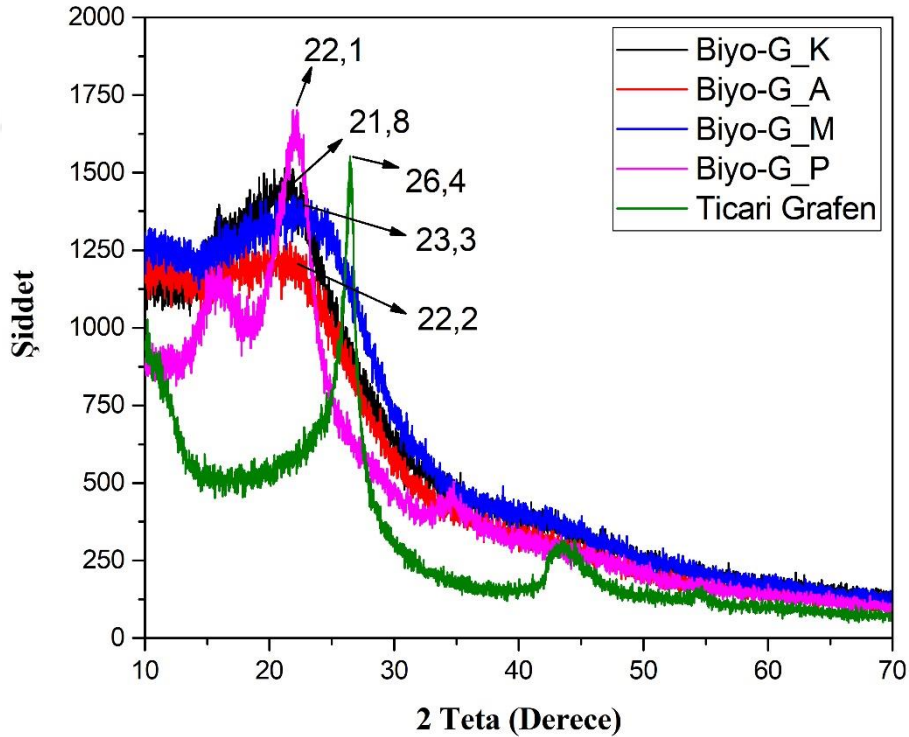
% Element	AF400- 15_1/5	PF350- 15_1/2	KF400- 15_1/5	MF400- 15_1/5	Ticari GO
Ag	*	*	*	*	*
Al	0,008	0,003	0,003	0,002	0,009
B	0,003	0,002	0,001	0,001	*
Ba	*	*	0,001	*	0,001
Ca	0,633	0,173	0,143	0,080	0,116
Cd	*	*	0,000	*	*
Co	*	*	*	*	*
Cr	*	*	*	0,001	*
Cu	0,001	*	0,003	0,001	*
Fe	0,034	0,061	0,100	0,059	0,079
K	3,621	0,649	0,350	1,659	0,003
Li	*	*	*	*	*
Mg	0,097	0,067	0,077	0,089	0,038
Mn	0,002	0,010	0,005	0,003	*
Na	0,037	0,036	0,018	0,012	*
Ni	*	*	*	*	*
Pb	*	*	*	*	0,001
Zn	0,008	0,001	0,001	0,006	0,008
% Saflık	95,554	98,996	99,298	98,085	99,774

3.2. Biyo-GO'ların Kimyasal İndirgenmesi İle Biyo-Grafen Sentezi

Optimizasyonu tamamlanan biyo-GO'ler hidrazin kullanılarak indirgeme işlemi yapılmıştır. 4 adet biyo-Grafen ürünü XRD, Raman, XPS, SEM-EDAX, elemental haritalama, TEM, BET yüzey alanı ve ICP-OES analizleri ile incelendi.

3.2.1. XRD analizi

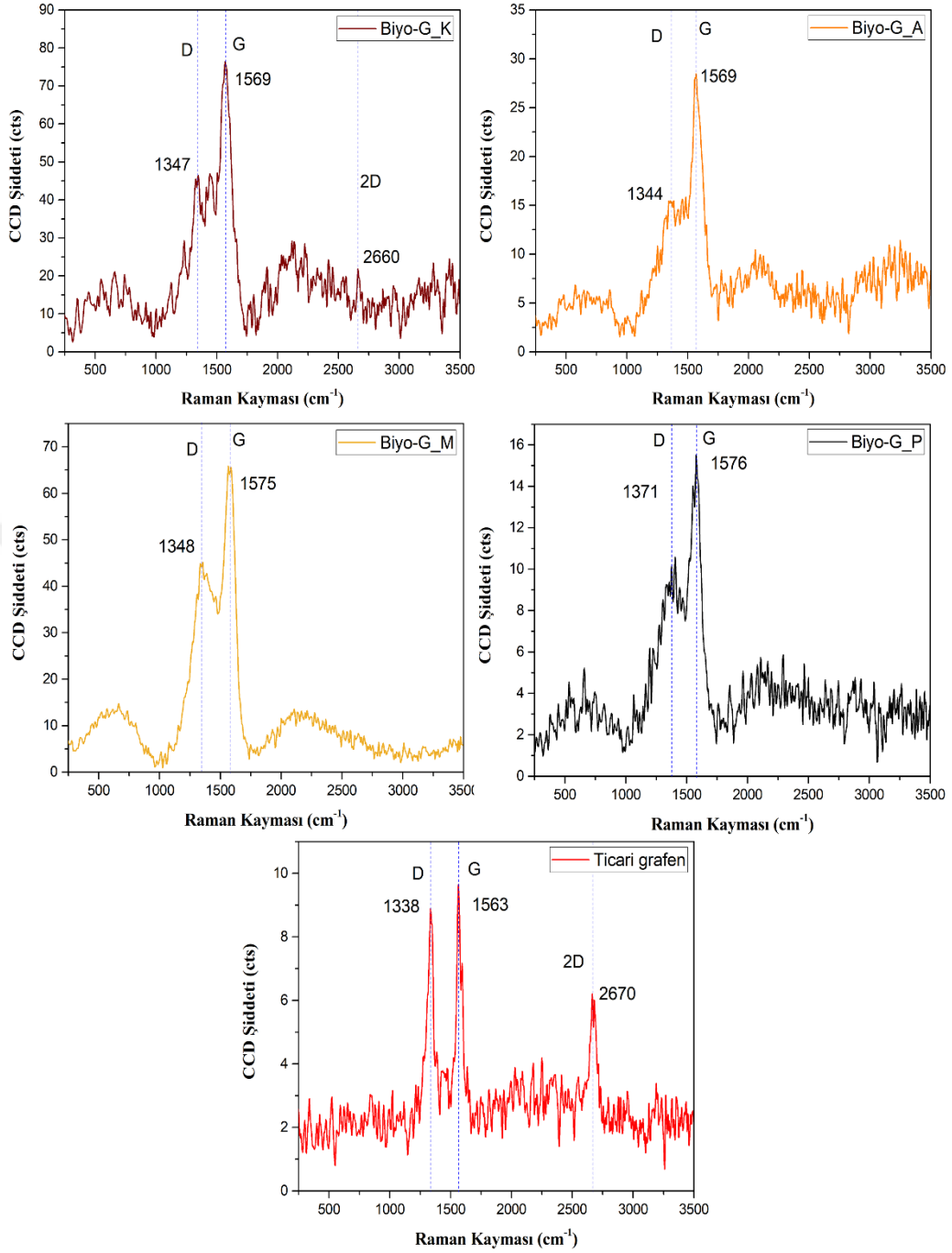
Şekil 3.20. tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin XRD difraktogramlarını göstermektedir. Filtre kahve atığı, ayçiçeği sapı ve mısır koçanından elde edilen Biyo-G'lerin gözlenen X-ışını kırınım zirvelerinin geniş ve yoğun olduğu bulunmuştur. Bu da nano boyutlu malzemelerin oluşumunun göstergesidir (Tamilselvi vd., 2020). Pirinç kabuğu atığından elde edilen Biyo-G'lerin ve ticari grafenin gözlenen X-ışını kırınım zirvelerinin diğer biyo-G'lere oranla daha dar olduğu görülmüştür. Ticari grafende 26,4'de gözlenen, biyo-G'lerde 21,8 ila 23,3 arasında gözlenen XRD kırınım zirvesi, rGO'nun (002) kristal düzlemine indekslenir (Tamilselvi vd., 2020).



Şekil 3.20. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin XRD difraktogramları

3.2.2. Raman analizi

Grafen oluşumunun önde gelen göstergelerinden biri Raman spektroskopisinde görülen karakteristik tepe noktalarıdır. Grafenin Raman spektrumu, belirli yapısal titreşimlere karşılık gelen farklı tepe noktaları oluşturur. D zirvesi genellikle $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ civarında bulunur ve düzlemsel yapıdaki nokta kusurlarından dolayı ortaya çıkar. G bandı sp^2 melezleşmiş C atomlarının düzlem içi gerilme titreşimine karşılık gelir ve $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ civarında görünür. Bu çalışmada elde edilen biyo-grafen örneklerinde ve ticari grafen de literature yakın değerlerde D ve G bantları belirlenmiştir. G ve D zirvelerinin yoğunluk oranı (IG/ID), grafenin yapısal düzeni ve kalitesi hakkında fikir verir (Dericiler vd., 2022). Şekil 3.21. de biyo-grafen örneklerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Kimyasal indirgeme sonucu bunların ilgili IG/ID bant oranları Biyo-G_K, Biyo-G_A, Biyo-G_M ve Biyo-G_P örnekleri için sırasıyla 1,5, 1,8, 1,4 ve 1,2 olarak belirlenirken ticari grafenin IG/ID bant oranının 1,08 olduğu belirlenmiştir. Kimyasal indirgeme işlemi sonucu hazırlanan biyo-grafen örneklerinin literatürle karşılaştırılabilir düzeyde IG/ID oranı 1,08 olan grafen benzeri yapıların oluşumuna yol açtığı görülebilir. Literatürde özellikle elektrokimyasal uygulamalar alanında önemli yapısal kusurlara sahip olan karbonize biyokütle türevi malzemeler genel olarak turbostratik karbon veya sert karbon olarak adlandırılmaktadır. Bu sert karbon yapısı genellikle grafitteki düz katmanların aksine kavisli grafen katmanları içerir. Ancak bu kavisli ve kusurlu yapı, kusurların arttığını gösteren D zirvesinde bir artışa neden olur. Çalışmamızda G tepe yoğunluğunun daha yüksek olması, altıgen sp^2 bağ yapısı üzerinde göreceli bir düzeni doğrulamaktadır (Dericiler vd., 2022).



Şekil 3.21. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin Raman spektrumları

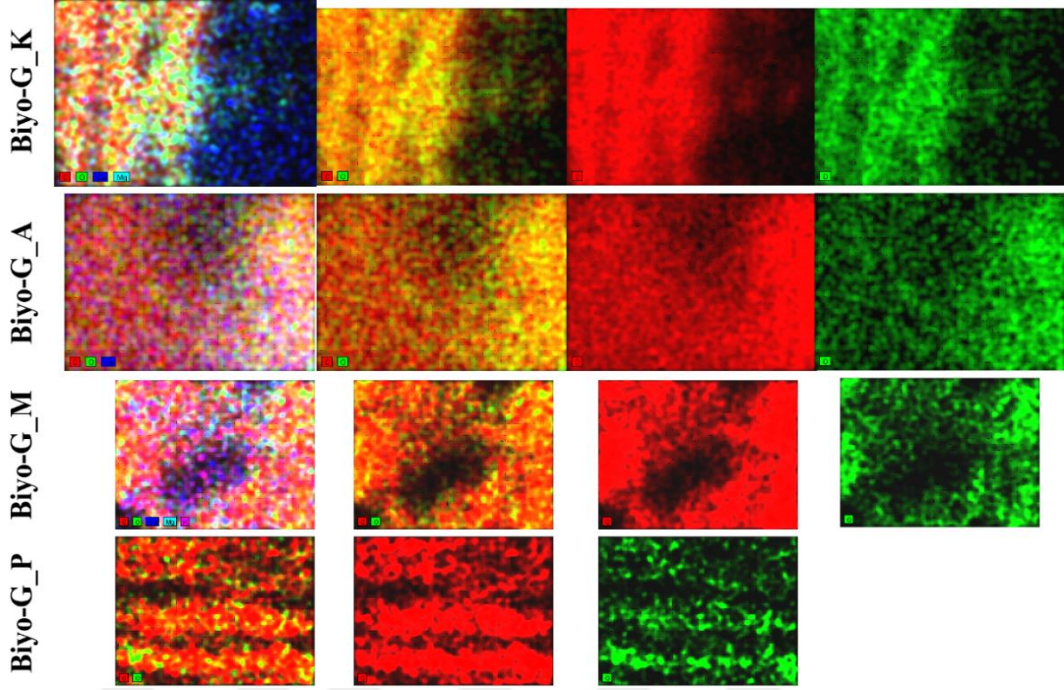
3.2.3. SEM-EDAX ve elemental haritalama analizleri

Tablo 3.7.'de görüldüğü gibi elementel analiz sonuçlarına göre biyo-GO'ların indirgeme işleminden sonra tüm biyo-grafen örneklerinde safsızlıkların azaldığı ve C içeriğinin arttığı görülmüştür. Ayçiçeği sapı ve filtre kahve atığı biyokütleri kullanıldığında yapılan kimyasal indirgeme sonucu karbon içeriğinin, ağırlıkça yaklaşık olarak %70'in üzerinde elde edildiği açıkça görülmüştür ve sonuçlar aktif malzemelerin etkili karbonizasyonunu doğrulamıştır.

Sonuçlar, Şekil 3.22.'de verilen elemental haritalama ile de daha ayrıntılı görülmektedir. Kırmızı renk karbon elementini ve yeşil renk oksijen elementinin içeriğini göstermektedir. SEM-EDAX elemental haritalama analizi, hem numunelerde hem de SEM görüntüleri (Şekil 3.23.) ile iyi uyum sağlayan element dağılımlarında C ve O'nun varlığını doğrulamıştır. Ayrıca, özellikle C ve O elementlerinin hazırlanan malzemelerin tamamında iyi bir şekilde dağıldığını ortaya koymaktadır.

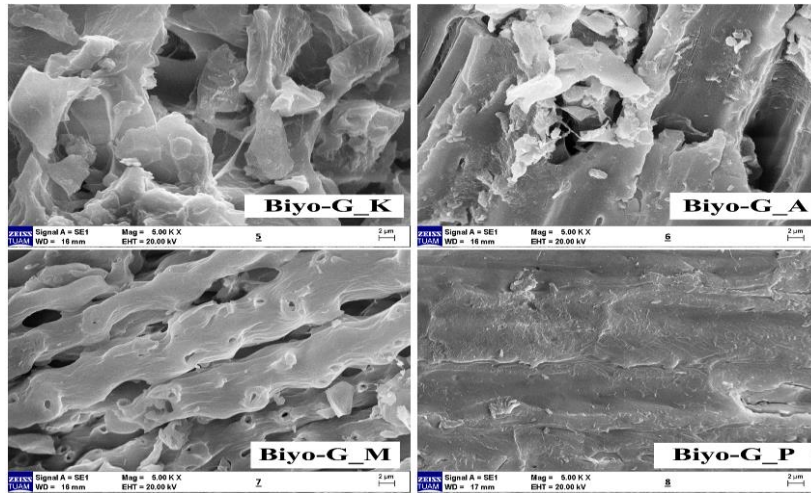
Tablo 3.7. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin elemental analiz sonuçları

Biyo-G_K		Biyo-G_A	
Element	Atom. C [at.-%]	Element	Atom. C [at.-%]
Karbon	70.43	Karbon	71.24
Oksijen	29.38	Oksijen	28.65
Magnezyum	0.07	Kalsiyum	0.11
Kalsiyum	0.12		
----- Total: 100.0		----- Total: 100.0	
%		%	
Biyo-G_M		Biyo-G_P	
Element	Atom. C [at.-%]	Element	Atom. C [at.-%]
Karbon	66.81	Karbon	56.31
Oksijen	32.93	Oksijen	43.69
Magnezyum	0.09		
Potasyum	0.09		
Kalsiyum	0.08		
----- Total: 100.0		----- Total: 100.0	
%		%	



Şekil 3.22. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin Elementel haritalama görüntüleri

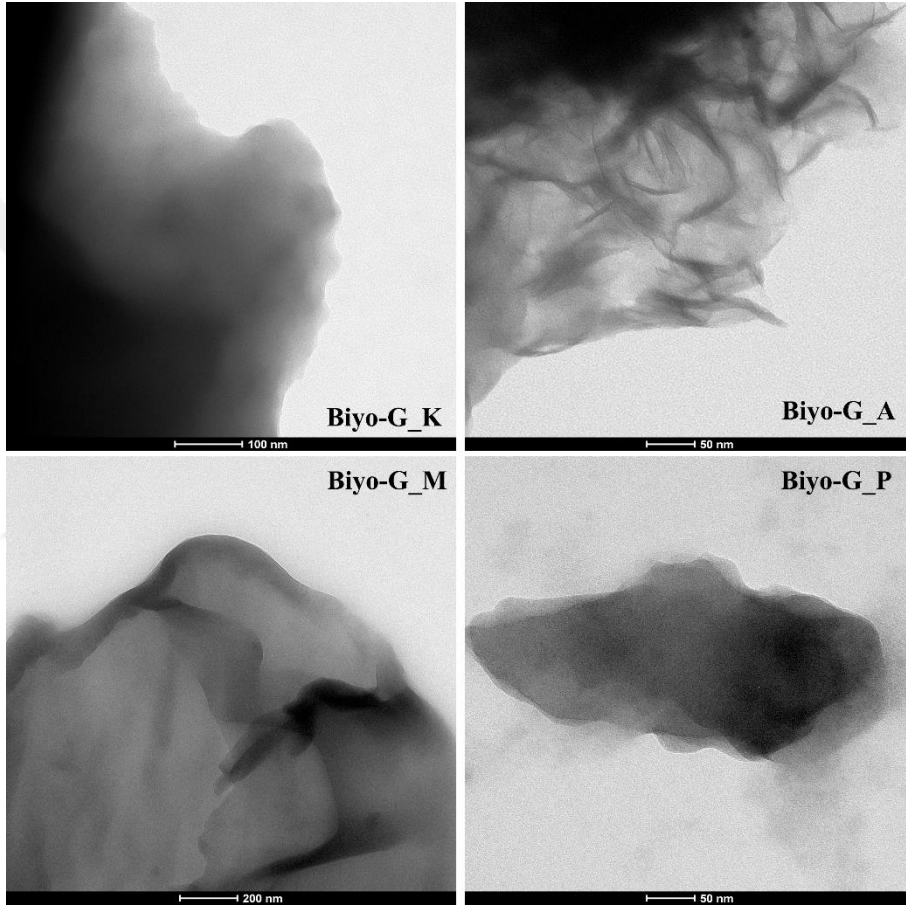
Şekil 3.23.'de SEM görüntülerinden görülebileceği gibi, görüntüler biyokütlelerin optimum şartlarda ferrosen ile yakma işleminden sonra yapılan indirgeme işlemi ile yapılarında net bir grafit pul oluşumunun meydana geldiği sonucu göstermiştir. Özellikle Filtre kahve atığından elde edilen biyo-GO'nun kimyasal indirgenmesiyle hazırlanan biyo-G'nin Şekil 3.15.'de verilen gözenekli yapısının kırılarak çok yakın istiflenmiş grafit tabakalarından oluştuğu görülebilir. GO'nun yüzey morfolojisinin indirgeme işlemi sırasında dönüştürüldüğü literatürde ayrıca bildirilmiş ve sonuçlarımızı destekler niteliktedir (Dericiler vd., 2022)



Şekil 3. 23. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin SEM görüntüleri

3.2.4. TEM analizi

Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen malzemelerin morfolojisini daha da doğrulamak için TEM analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 3.24.' da görülebileceği gibi, tüm biyo_grafen örneklerinde şeffaf birkaç katmanlı grafen benzeri nano tabakalar açıkça gözlemlenmiştir. Bununla beraber, Biyo-G_K ve Biyo-G_P örneklerinin TEM mikrografikleri, grafen tabakalarının az tabaka kalınlığını gösteren düz bir morfoloji gösterirken Biyo-G_M ve Biyo-G_A örneklerinin çarşafımsı dalgalı yapısını koruduğu görülmüştür.



Şekil 3.24. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin TEM mikrografikleri [Ölçek çubuğu: 50-200 nm arası]

Biyo-grafen nanoyapılarının ortalama parçacık boyutu ImageJ 1.53e image resim analiz programı ile TEM mikrografiklerinden belirlenmiş ve Tablo 3.8. de verilmiştir. Tarımsal atıklardan elde edilen biyo-grafenlerin ortalama parçacık boyutları 342 nm ile 478 nm arasında bulunmuştur.

Tablo 3.8. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin TEM mikrografiklerinden belirlenen partikül boyutları.

Örnekler	Biyo-G_K	Biyo-G_A	Biyo-G_M	Biyo-G_P
Ortalama parçacık boyutu (nm)	478	342	417	478

3.2.5. BET yüzey alanı

Tarımsal atıklardan elde edilen biyo-GO'ların kimyasal indirgenmesi ile hazırlanan Biyo-grafen malzemelerin BET yüzey alanları Tablo 3.9.'de verilmiştir. Filtre kahve atığı, ayçiçek sapı, mısır koçanı ve pirinç kabuğundan elde edilen Biyo-Grafenlerin BET yüzey alanları sırasıyla 2,5977, 4,1575, 2,6468 ve 3,6304 m² g⁻¹ olarak bulunmuştur. Başlangıç maddesi olan biyo-GO'lar ise sırasıyla 1,1923, 4,0229, 2,5559 ve 5,2545 m² g⁻¹ olarak bulunmuştu. Genel olarak bu değerleri karşılaştırdığımızda hidrazin ile kimyasal indirgeme işleminin filtre kahve atığı, ayçiçeği sapı ve mısır koçanından hazırlanan biyo-GO örneklerinin BET yüzey alanlarını bir miktar artırırken, pirinç kabuğundan hazırlanan biyo-GO'nun BET yüzey alanını düşürdüğü gözlenmiştir. En yüksek yüzey alanına ayçiçeği sapından elde edilen biyo-GO'nun kimyasal indirgenmesi ile ulaşılmıştır. Biyo-Grafenlerin BET yüzey alanının düşük çıkmasındaki olası bir neden, biyokütlerin 350-400 °C sıcaklıklara maruz bırakılarak hazırlanan düşük BET yüzey alanına sahip biyo-GO'ların grafen sentezinde kullanılıyor olmasıdır. Bu çalışmada elde edilen biyo-grafenlerin BET yüzey alanları, literatürde bildirilmiş biyokütlerden elde edilen Grafen nanomalzemeleriyle kıyaslandığında düşük olduğu görülmüştür. Literatürde Chen ve arkadaşları, hidrotermal ve grafitizasyon tekniklerinin birlikte kullanıldığı yöntemle buğday samanından KOH aktivasyon ajanı kullanarak grafitizasyon fırınında termal işlemle yüksek kaliteli grafen tabakaları sentezlediklerini bildirmişlerdir. Buğday samanından elde ettikleri grafen türevi malzemenin BET yüzey alanı 35,5 m² g⁻¹ olduğunu rapor etmişlerdir (Chen vd., 2016). KOH aktivasyonuna rağmen literatürde de biyoatıklardan sentezlenen grafen örneklerinde bildiğimiz kadarıyla çok yüksek yüzey alanlarına rastlanılmamıştır.

Tablo 3.9. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin BET yüzey alanları.

Örnekler	Biyo-G_K	Biyo-G_A	Biyo-G_M	Biyo-G_P
BET yüzey alanı (m ² /g)	2,5977	4,1575	2,6468	3,6304

3.2.6. ICP-OES analizleri

Tarımsal atıklardan elde edilen Grafen oksitler kullanılarak grafen sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen grafenlerin yüzde saflıklarını belirlemek için ICP-OES ile 16 elementin nicel tayini yapılmıştır. Elementlerin yüzde içerikleri Tablo 3.10.'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar ticari olarak üretilen grafen ile karşılaştırılmıştır. Yapılan ICP-OES analizleri sonucunda tarımsal atıklardan elde edilen grafen örneklerinin gümüş (Ag), kadmiyum (Cd), Kobalt (Co), Lityum (Li), Nikel (Ni) ve Kurşun (Pb) içermediği tespit edilmiştir. Örneklerdeki K içerikleri Tabloxx de verilen grafen oksitdeki % K içeriklerine göre önemli miktarda azalma göstermiştir. Bu azalmalar sentezlenen GO lardan grafen eldesi sırasında uygulanan saflaştırma işlemleri ile açıklanabilir. Ayçiçeği sapı, pirinç kabuğu ve filtre kahve atığından elde edilen grafen örneklerinde kalsiyum yüzdesi GO deki oranlara göre azalma gösterirken mısır koçanından elde edilen grafende kalsiyum oranı GO ya göre daha yüksek bulunmuştur. Filtre kahve atığı (%0,099) ve ayçiçeği sapı atığından (%0,120) elde edilen grafen örneklerindeki kalsiyum yüzdesi ticari grafende (%0,108) tespit edilen orana oldukça yakın belirlenmiştir.

Pirinç kabuğu, filtre kahve atığı, ayçiçeği sapı ve mısır koçanı örneklerinde ICP-OES ile yapılan elementlerin tayini sonucunda biyo-grafenlerin saflık yüzdeleri sırası ile % 99,494; % 99,648; % 99,648; % 98,603 olarak belirlenmiştir. ICP-OES sonuçlarına göre ticari GO nun saflık oranı ise % 99,750 olarak belirlenmiştir. ICP_OES analizleri sonucunda çalışılan tarımsal atıklardan sentezlenen grafenlerin saflık oranlarının ticari grafen için tespit edilen orana oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bölüm 3.1.3.6 de belirtilen GO ların saflık oranına göre (Tablo 3.6.) sentezlenen grafenlerin saflık oranları daha yüksek bulunmuştur. Bu durum grafen oksitten grafen sentezi aşamasında örneklerin yapısında safsızlık meydana getiren bazı elementlerin uzaklaştırılması ile açıklanabilir.

Tablo 3.10. Tarımsal atıklardan elde edilen Biyo-grafen'lerin ICP-OES'e göre element yüzdeleri

% Element	Biyo-G_K	Biyo-G_A	Biyo-G_M	Biyo-G_P	Ticari Grafen
Ag	*	*	*	*	*
Al	0,014	0,005	0,010	0,007	0,008
B	0,002	0,002	0,002	0,002	*
Ba	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Ca	0,099	0,120	0,751	0,194	0,108
Cd	*	*	*	*	*
Co	*	*	*	*	*
Cr	*	*	0,012	*	*
Cu	0,001	*	0,001	0,002	*
Fe	0,042	0,040	0,095	0,112	0,085
K	0,074	0,047	0,106	0,006	0,002
Li	*	*	*	*	*
Mg	0,082	0,106	0,072	0,089	0,033
Mn	0,003	0,003	0,118	0,089	0,001
Na	0,027	0,018	0,227	0,002	*
Ni	*	*	*	*	*
Pb	*	*	*	*	0,001
Zn	0,007	0,008	0,002	0,002	0,009
% Saflık	99,494	99,648	99,648	98,603	99,750

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tarımsal atık kaynaklı biyokütleler, katma değerli karbonlu malzemelerin sentezi için bol, doğal ve uygun fiyatlı bir karbon kaynağı sunmaktadır. Bu tarımsal atıkların nano ölçekli ürünlere dönüştürülmesi, grafen tipi nanomalzemelerin ticari üretimi için çevre dostu, uygun fiyatlı, basit ve ölçeklenebilir yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesine dayanmaktadır. Bu amaçla çalışmamızda, grafen oksiti tek bir adımda sentezlemek için ferrosenin katalizör olarak kullanıldığı düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen basit ve hızlı bir yöntem önerilmektedir. Hummers yöntemiyle karşılaştırıldığında, yöntemimiz sentez sırasında toksik gaz emisyonunu önlediği için daha çevre dostu ve oldukça verimli bir yöntemdir. Bu çevre dostu, zaman ve maliyet etkin yöntem, aynı zamanda grafen oksitin endüstriyel ölçekte üretimi için uygun ve biyolojik olarak uyumludur.

Ticari olarak satışı yapılan grafen oksit ve grafen nanomalzemeleri çok sayıda bulunmaktadır. Ancak tarımsal atıklardan büyük ölçekli ve uygun fiyatlı sentezlenen "Biyografen oksit" ve "Biyografen"e rastlanılmamaktadır. Bundan dolayı çalışmamızda Çorum ilimiz için hayati öneme sahip pirinç, ayçiçek ve mısır gibi tarımsal ürünlerin atıkları ile günümüzde yaygın bir içecek atığı olan filtre kahve atığı kullanılarak ferrosen katalizörlüğünde biyo tabanlı grafen oksit sentezlenmesi üzerinde çalışılmıştır. Öncelikle biyo-GO sentez optimizasyon koşulları incelenmiştir. Bu amaçla, biyokütlelerden GO sentez optimizasyonunun yapılması amacıyla çalışılması belirlenen optimizasyon koşulları; biyo-GO üretiminde sentez sıcaklığı (300, 350 ve 400 °C), biyo-GO üretiminde sentez süresi (10, 15, 20 ve 25 dk), biyo-GO üretiminde katalizör oranı (1/10, 1/5 ve 1/2 kütlece) olarak belirlenmiştir. XRD ve Raman analiz sonuçları değerlendirilerek incelenen tüm parametreler sonrası, biyokütle atıklarından biyo-GO üretimi optimizasyon şartları pirinç kabuğu için 350°C-15 dak-1/2 (katalizör:atık) oranı olarak belirlenirken, ayçiçek sapı, mısır koçanı ve filtre kahve atığı için 400°C-15 dak-1/5 (katalizör:atık) oranı olarak belirlenmiştir. XRD ve Raman analiz sonuçlarına göre belirlenen en iyi kalitedeki ürünlere daha ileri karakterizasyon analizleri yapılarak ürün kaliteleri belirlenmiştir. 4 adet biyo-GO ürünü elemental haritalama, SEM-EDAX ve Elementel haritalama, XPS, TEM, BET yüzey alanı, ICP-OES analizleri ile ayrıca incelenerek ürün kalitesi değerlendirilmiştir. ICP-OES analiz tekniği ile biyo-GO örneklerinin saflık yüzdeleri %95'in üzerinde bulunmuştur.

Optimize edilen koşullarda sentezlenen biyo-GO ürünleri hidrazin ile kimyasal indirgeme yapılarak biyografen nanomalzemeleri sentezlenmiştir. Elde edilen nanomalzemelerin kalitesi, üretilen nanomalzemelere XRD, Raman, SEM-EDAX ve Elementel haritalama, TEM, XPS, BET yüzey alanı ve ICP-OES analiz teknikleri ile karakterizasyon çalışması yapılarak belirlenmiş ve ticari ürünlerle karşılaştırılması yapılmıştır. ICP-OES analiz tekniği ile biyografen örneklerinin saflık yüzdeleri %99'un üzerinde bulunmuştur.

SEM ve TEM analizleri biyo-GO ve biyo-grafenin yapısal oluşumunu doğrulamıştır. XRD, Raman spektroskopisi ve XPS analizleri ile ayrıca tarımsal atıktan grafen oksit ve grafene yapısal dönüşüm karakterize edilmiştir.

Malzemelerin gözenekli yapıya sahip olması onların, çeşitli şarj-deşarj döngüleri sırasında elektrolitin daha iyi taşınmasını sağlayarak süper kapasitörün elektrokimyasal performansını artırabileceği literatürde bildirilmiştir (Sundriyal ve Bhattacharya, 2017). Bu çalışmada da filtre kahve atığından elde edilen gözenekli yapıya sahip Biyo-GO malzemesinin süper kapasitörlerde kullanım potansiyeline sahip olabileceği ve bu alanda yer alabileceği ön görülmektedir.

Bu çalışmada gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucu tarımsal atıklardan GO ve grafen sentezi için geliştirilen yöntem ile atık su arıtımı, biyomedikal, kataliz, algılama, süper kapasitörler, yakıt hücreleri, lityum/sodyum iyon piller ve lityum oksijen piller gibi umut verici uygulamalarda kullanılmak üzere çeşitli biyokütlelerden biyo-GO ve biyo-grafen nanomalzemelerinin sentezlenmesi oldukça mümkündür.

Sonuç olarak, tarımsal atıklar ve kullanılmış filtre kahve gibi atıklarının değerlendirilmesi ile çevre kirliliğini azaltarak geri dönüşüm/ileri dönüşüm süreçlerinin tasarlanması, biyo bazlı sürdürülebilir kaynakların çeşitli alanlarda kullanılabilmesine yeni bir bakış açısı getiriyor. Bu sürdürülebilir ve uygulanabilir yaklaşım, GO ve grafen üretimi için yeni kaynaklar sağlıyor ve döngüsel ekonomiye katkıda bulunuyor. Ek olarak, biyo-GO ve biyo-grafen, atık su arıtımı ve yeşil nanokompozit gibi çevreyle ilgili uygulamalarda kullanılan benzer malzemelerin yerini alma potansiyeline sahip olabileceğine de dikkat çekmek gerekiyor.

Proje konusu ile ilgili olarak ileri de yapılması planlanabilecek çalışmalara katkıda bulunmak amacıyla aşağıdaki öneriler sunulabilir.

- ✓ Ticari grafitin başlangıç malzemesi olarak kullanımı ile bu çalışmada önerilen düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen basit ve hızlı yöntem kullanılarak tek adımda grafen oksit sentezlenebilir ve elde edilen ürünün özellikleri Hummers yöntemiyle elde edilen ürününki ile karşılaştırılabilir.
- ✓ Üretilen ürünlerin saflıkları ayrıca XRF analizi ile de değerlendirilebilir.
- ✓ Şeker kamışı, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, zeytin çekirdeği, türk kahvesi vb birçok selüloz içerikli tarımsal atıklar ve gıda atıkları biyo-GO üretimi için değerlendirilebilir.
- ✓ Biyo-GO üretimi için ferrosen katalizörünün farklı demir içeriğine sahip bileşikler ile birlikte kullanımı değerlendirilebilir.
- ✓ Biyo-GO sentez aşamasında biyo atıkların ferrosen katalizörü ile birlikte yakılması amacıyla kullanılan kül fırını yerine yakma işlemi için sanayide yaygın olarak kullanılan piroliz reaktörünün kullanımı araştırılabilir.

- ✓ Biyo-GO ürünlerinin kimyasal indirgenmesi aşamasında hidrazin kullanımı yerine indirgeyici ajan olarak kaefin vb. biyolojik ajanların kullanılabilirliği incelenebilir.



KAYNAKÇA

Abadi, M. S., Delbari, A., Fakoor, Z., & Baedi, J. (2015). Effects of annealing temperature on infrared spectra of SiO₂ extracted from rice husk. *J Ceram Sci Technol*, 6(1), 41-46. DOI: 10.4416/JCST2014-00028

Abdelsalam, E. M., Samer, M., Seifelnasr, A., Moselhy, M. A., Ibrahim, H. H., Faried, M., & Attia, Y. A. (2023). Effects of Al₂O₃, SiO₂ nanoparticles, and g-c₃n₄ nanosheets on biocement production from agricultural wastes. *Scientific Reports*, 13(1), 2720. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29180-0>

Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K., & Chakraborty, T. (2010). Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics*, 59(4), 261-482.

Adeleke, A. A., Ikubanni, P. P., Orhadahwe, T. A., Christopher, C. T., Akano, J. M., Agboola, O. O., ... & Ibikunle, R. A. (2021). Sustainability of multifaceted usage of biomass: A review. *Heliyon*, 7(9).doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08025

Adeleke, A. A., Odusote, J. K., Ikubanni, P. P., Orhadahwe, T. A., Lasode, O. A., Ammasi, A., & Kumar, K. (2021). Ash analyses of bio-coal briquettes produced using blended binder. *Scientific Reports*, 11(1), 547.doi.org/10.1038/s41598-020-79510-9

Adeleke, A. A., Odusote, J. K., Lasode, O. A., Ikubanni, P. P., Malathi, M., & Paswan, D. (2019). Densification of coal fines and mildly torrefied biomass into composite fuel using different organic binders. *Heliyon*, 5(7).doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02160

Ahmed, F., & Rodrigues, D. F. (2013). Investigation of acute effects of graphene oxide on wastewater microbial community: a case study. *Journal of hazardous materials*, 256, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.064>

Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1), 1-18.

Almeida, S. R., Elicker, C., Vieira, B. M., Cabral, T. H., Silva, A. F., Sanches Filho, P. J., ... & Cava, S. (2019). Black SiO₂ nanoparticles obtained by pyrolysis of rice husk. *Dyes and Pigments*, 164, 272-278. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.01.030>

Ashwin Karthick, N., Thangappan, R., Arivanandhan, M., Gnanamani, A., Jayavel, R. 2018. "A Facile Synthesis of Ferrocene Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite for Electrochemical Sensing of Lead", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(3), 1021-1028. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0744-0>

Asnawi, M., Azhari, S., Hamidon, M. N., Ismail, I., & Helina, I. (2018). Synthesis of carbon nanomaterials from rice husk via microwave oven. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1-5. <https://doi.org/10.1155/2018/2898326>

Ayhan, D. (2010). Enerji, çevre ve sürdürülebilir kalkınma bağlamında küresel iklim değişikliği sorunsalı ve Kyoto protokolü: Türkiye analizi (Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi (Turkey)).

Balat, M., & Ayar, G. (2005). Biomass energy in the world, use of biomass and potential trends. *Energy sources*, 27(10), 931-940. doi.org/10.1080/00908310490449045

Bang, J. H., & Suslick, K. S. (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials*, 22(10), 1039-1059.

Baweja, H., Jeet, K. 2019. "Economical and green synthesis of graphene and carbon quantum dots from agricultural waste", *Materials Research Express*, 6(8), 0850g8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab28e5>

Bridgwater, T. (2006). Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1755-1768. doi.org/10.1002/jsfa.2605

Brownson, D. A., Kampouris, D. K., & Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, 196(11), 4873-4885. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.022>

Capolupo, L., & Faraco, V. (2016). Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development. *Applied microbiology and biotechnology*, 100, 9451-9467.

Carlsson, J. O., & Martin, P. M. (2010). Chemical vapor deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings* (pp. 314-363). William Andrew Publishing.

Chen, D., Li, L., & Guo, L. (2011). An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. *Nanotechnology*, 22(32), 325601. DOI 10.1088/0957-4484/22/32/325601

Chen, F., Yang, J., Bai, T., Long, B., Zhou, X. 2016. "Facile synthesis of few-layer graphene from biomass waste and its application in lithium ion batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 768, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.02.035>

Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>

Chu, M., Wang, Y., Xin, J., Zhang, L., Liu, Y., Yang, G., ... & Wang, X. (2023). In situ growth of CoFe-Prussian blue analog nanospheres on ferrocene-functionalized ultrathin layered Ti₃C₂T_x MXene frameworks for efficient detection of xanthine. *Chemical Engineering Journal*, 143866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143866>

Chung, C., Kim, Y. K., Shin, D., Ryoo, S. R., Hong, B. H., & Min, D. H. (2013). Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2211-2224. <https://doi.org/10.1021/ar300159f>

Clark, J. H. (1999). Green chemistry: challenges and opportunities. *Green Chemistry*, 1(1), 1-8. DOI: 10.1039/A807961G

de Farias, M. B., Prediger, P., & Vieira, M. G. A. (2022). Conventional and green-synthesized nanomaterials applied for the adsorption and/or degradation of phenol: A recent overview. *Journal of Cleaner Production*, 132980.

De Jong, K. P., & Geus, J. W. (2000). Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*, 42(4), 481-510. <https://doi.org/10.1081/CR-100101954>

Demirbas, A. (2004). The importance of biomass. *Energy sources*, 26(4), 361-366. doi.org/10.1080/0090831049077406

Dericiler, K., Kocanali, A., Buldu-Akturk, M., Erdem, E., Saner Okan, B. 2022. "Upcycling process of transforming waste coffee into spherical graphene by flash pyrolysis for sustainable supercapacitor manufacturing with virgin graphene electrodes and its comparative life cycle assessment", *Biomass Conversion and Biorefinery*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02447-8>

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1993). Fullerenes. *Journal of materials research*, 8(8), 2054-2097.

Du, H., Deng, F., Kommalapati, R. R., & Amarasekara, A. S. (2020). Iron based catalysts in biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110292. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110292>

Duarte, A., Cunico, W., Pereira, C. M., Flores, A. F., Freitag, R. A., & Siqueira, G. M. (2010). Ultrasound promoted synthesis of thioesters from 2-mercaptobenzoxa (thia) zoles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(2), 281-283. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.08.004>

Eletskiĭ, A. V., & Smirnov, B. M. (1993). Fullerenes. *Physics-Uspekhi*, 36(3), 202. DOI 10.1070/PU1993v036n03ABEH002129

Endo, M., & Kroto, H. W. (1992). Formation of carbon nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(17), 6941-6944. <https://doi.org/10.1021/j100196a017>

Falkovsky, L. A. (2008, October). Optical properties of graphene. In *Journal of Physics: conference series* (Vol. 129, No. 1, p. 012004). IOP Publishing.

Feng, S., & Xu, R. (2001). New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of chemical research*, 34(3), 239-247. <https://doi.org/10.1021/ar0000105>

Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X., & Li, M. (2020). Hydrothermal synthesis of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1-3. <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>

García-Quintero, A., & Palencia, M. (2021). A critical analysis of environmental sustainability metrics applied to green synthesis of nanomaterials and the assessment of environmental risks associated with the nanotechnology. *Science of The Total Environment*, 793, 148524.

Gélin, P., & Primet, M. (2002). Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), 1-37.

Gour, A., & Jain, N. K. (2019). Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 47(1), 844-851.

Guadagno, L., Raimondo, M., Vittoria, V., Vertuccio, L., Lafdi, K., De Vivo, B., ... & Tucci, V. (2013). The role of carbon nanofiber defects on the electrical and mechanical properties of CNF-based resins. *Nanotechnology*, 24(30), 305704.

Gurunathan, S., Han, J. W., Eppakayala, V., & Kim, J. H. (2012). Green synthesis of graphene and its cytotoxic effects in human breast cancer cells. *International journal of nanomedicine*, 1015-1027. <https://doi.org/10.2147/IJN.S42047>

Hammel, E., Tang, X., Trampert, M., Schmitt, T., Mauthner, K., Eder, A., & Pötschke, P. (2004). Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon*, 42(5-6), 1153-1158.

Hashmi, A., Singh, A. K., Jain, B., Singh, A. 2020. "Muffle atmosphere promoted fabrication of graphene oxide nanoparticle by agricultural waste", *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(8), 627-636. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1728744>

Heidari, A., & Younesi, H. (2020). Synthesis, characterization and life cycle assessment of carbon nanospheres from waste tires pyrolysis over ferrocene catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103669. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103669>

Hulla, J. E., Sahu, S. C., & Hayes, A. W. (2015). Nanotechnology: History and future. *Human & experimental toxicology*, 34(12), 1318-1321. <https://doi.org/10.1177/0960327115603588>

Huston, M., DeBella, M., DiBella, M., & Gupta, A. (2021). Green synthesis of nanomaterials. *Nanomaterials*, 11(8), 2130. <https://doi.org/10.3390/nano11082130>

Ikubanni, P. P., Adeleke, A. A., Agboola, O. O., Adesina, O. S., Nnodim, C. T., Balogun, A. O., ... & Olawale, A. O. (2021). Characterization of some commercially available Nigerian coals as carbonaceous material for direct reduced iron production. *Materials Today: Proceedings*, 44, 2849-2854. doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1167

Jensen, K. F. (1989). Chemical vapor deposition. DOI: 10.1021/ba-1989-0221.ch005

Kamalasanan, M. N., & Chandra, S. (1996). Sol-gel synthesis of ZnO thin films. *Thin solid films*, 288(1-2), 112-115. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08864-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08864-5)

Kasap, S. (2018). γ -Fe₂O₃ nanoparçacık katkılı üç boyutlu grafen köpüklerin üretimi ve karakterizasyonu. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20(60), 743-754.

Kartick, B., & Srivastava, S. K. (2013). Green synthesis of graphene. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 13(6), 4320-4324. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7461>

Khatami, K., Perez-Zabaleta, M., Owusu-Agyeman, I., & Cetecioglu, Z. (2021). Waste to bioplastics: How close are we to sustainable polyhydroxyalkanoates production?. *Waste Management*, 119, 374-388. doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.008

Kulakova, I. I. (2004). Surface chemistry of nanodiamonds. *Physics of the solid state*, 46, 636-643.

Kuru, m; (2021) Nanoüretim yöntemleri
file:///C:/Users/Pasa%20Center/Downloads/7.%20hafta%20(3).pdf (16.08.2023)

Kinzyabaeva, Z. S., & Sabirov, D. S. (2020). Sonochemical synthesis of novel C₆₀ fullerene 1, 4-oxathiane derivative through the intermediate fullerene radical anion. *Ultrasonics Sonochemistry*, 67, 105169.

Lee, J., Kim, J., Kim, S., & Min, D. H. (2016). Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application. *Advanced drug delivery reviews*, 105, 275-287. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.001>

Lee, J., Kim, K. H., & Kwon, E. E. (2017). Biochar as a catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>

Li, Y., Wang, F., Liang, J., Hu, X., & Yu, K. 2016. "Preparation of disordered carbon from rice husks for lithium-ion batteries", *New Journal of Chemistry*, 40(1), 325-329. <https://doi.org/10.1039/c5nj01970b>

Liu, H., Kumar, V., Jia, L., Sarsaiya, S., Kumar, D., Juneja, A., ... & Awasthi, M. K. (2021). Biopolymer poly-hydroxyalkanoates (PHA) production from apple industrial waste residues: A review. *Chemosphere*, 284, 131427. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131427

Liu, J., Li, R., & Yang, B. (2020). Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications. *ACS Central Science*, 6(12), 2179-2195. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01306>

Livage, J., Beteille, F., Roux, C., Chatry, M., & Davidson, P. (1998). Sol-gel synthesis of oxide materials. *Acta materialia*, 46(3), 743-750.

Lyubutin, I. S., Baskakov, A. O., Starchikov, S. S., Shih, K. Y., Lin, C. R., Tseng, Y. T., ... & Avilov, A. S. (2018). Synthesis and characterization of graphene modified by iron oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 219, 411-420. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.042>

Mann, S., Burkett, S. L., Davis, S. A., Fowler, C. E., Mendelson, N. H., Sims, S. D., ... & Whilton, N. T. (1997). Sol-gel synthesis of organized matter. *Chemistry of materials*, 9(11), 2300-2310. <https://doi.org/10.1021/cm970274u>

Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.

Marin-Batista, J. D., Mohedano, A. F., & de la Rubia, A. 2021. "Pretreatment of Lignocellulosic Biomass with 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate for Its Eventual Valorization by Anaerobic Digestion", *Resources*, 10(12), 118. <https://doi.org/10.3390/resources10120118>

Mauter, M. S., & Elimelech, M. (2008). Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental science & technology*, 42(16), 5843-5859. <https://doi.org/10.1021/es8006904>

Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D., & Gogotsi, Y. (2012). The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology*, 7(1), 11-23.

Mueller, R., Mädler, L., & Pratsinis, S. E. (2003). Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 58(10), 1969-1976.

Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., & Issaabadi, Z. (2019). An introduction to nanotechnology. In *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 1-27). Elsevier.

Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Green nanotechnology. In *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 145-198). Elsevier.

Nath, D., & Banerjee, P. (2013). Green nanotechnology—a new hope for medical biology. *Environmental toxicology and pharmacology*, 36(3), 997-1014.

Niculescu, A. G., Chircov, C., Bîrcă, A. C., & Grumezescu, A. M. (2021). Nanomaterials synthesis through microfluidic methods: an updated overview. *Nanomaterials*, 11(4), 864. <https://doi.org/10.3390/nano11040864>

Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *nature*, 490(7419), 192-200.

Ojha, K., Kumar, B. and Ganguli, A.K. 2017. "Biomass derived graphene-like activated and non-activated porous carbon for advanced supercapacitors", *J Chem Sci*, 129, 397-404. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1248-8>

Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4(4), 217-224.

Poinern, G. E., Brundavanam, R. K., Mondinos, N., & Jiang, Z. T. (2009). Synthesis and characterisation of nanohydroxyapatite using an ultrasound assisted method. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(4), 469-474. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.01.007>

Purkait, T., Singh, G., Singh, M., Kumar, D., & Dey, R. S. 2017. "Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor", *Scientific Reports*, 7(1), 1-14. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15463-w>

Purwaningsih, H., Ervianto, Y., Pratiwi, V. M., Susanti, D., & Purniawan, A. 2019. Effect of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide as Template of Mesoporous Silica MCM-41 from Rice Husk by Sol-Gel Method", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 515(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/515/1/012051>

Rauti, R., Musto, M., Bosi, S., Prato, M., & Ballerini, L. (2019). Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells: How far have we come?. *Carbon*, 143, 430-446.

Kadambinee, S, Mahakul, P. C., Das, B., Subramanyam, B. V. R. S., Mukherjee, J., Saha, S., ... & Mahanandia, P. (2018). Large scale synthesis of reduced graphene oxide using ferrocene and HNO₃. *Materials Letters*, 211, 335-338. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.031>

Saha, J. K., & Dutta, A. 2021. "A Review of Graphene: Material Synthesis from Biomass Sources. In *Waste and Biomass Valorization*", Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01577->

Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(1), 167-178. doi.org/10.1016/j.rser.2007.07.011

Shen, Y., & Lua, A. C. (2013). A facile method for the large-scale continuous synthesis of graphene sheets using a novel catalyst. *Scientific reports*, 3(1), 3037.

Singh, B., Gawande, M. B., Kute, A. D., Varma, R. S., Fornasiero, P., McNeice, P., ... & Zbořil, R. (2021). Single-atom (iron-based) catalysts: synthesis and applications. *Chemical Reviews*, 121(21), 13620-13697. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00158>

Soldano, C., Mahmood, A., & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127-2150.

Somanathan, T., Prasad, K., Ostrikov, K., Saravanan, A., Krishna, V. 2015. "Graphene Oxide Synthesis from Agro Waste", *Nanomaterials*, 5(2), 826–834. <https://doi.org/10.3390/nano5020826>

Sun, P., Zhang, K., Gong, J., Khan, A., Zhang, Y., Islama, M. S., & Zhang, Y. 2019. "Sunflower stalk-derived biochar enhanced thermal activation of persulfate for high efficient oxidation of p-nitrophenol", *Environmental Science and Pollution Research*, 26(26), 27482–27493. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05881-w>

Sundriyal P., Bhattacharya S. 2017. "Polyaniline silver nanoparticle coffee waste extracted porous graphene oxide nanocomposite structures as novel electrode material for rechargeable batteries", *Mater. Res. Express* 4, 035501. doi.org/10.1088/2053-1591/aa5ece

Tamilselvi, R., Ramesh, M., Lekshmi, G. S., Bazaka, O., Levchenko, I., Bazaka, K., Mandhakini, M. 2020. "Graphene oxide-Based supercapacitors from agricultural wastes: A step to mass production of highly efficient electrodes for electrical transportation systems", *Renewable Energy*, 151, 731–739. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.072>

Tavakoli, F., Salavati-Niasari, M., & Mohandes, F. (2015). Green synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Materials Research Bulletin*, 63, 51-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.045>

Teoh, W. Y., Amal, R., & Mädler, L. (2010). Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication. *Nanoscale*, 2(8), 1324-1347.

Tohamy H.-A. S., Anis B., Youssef M. A., Abdallah A.E.M., El-Sakhawya M., Kamela S. 2020. "Preparation of eco-friendly graphene oxide from agricultural wastes for water treatment", *Desalination and Water Treatment*, 191 250–262, doi: 10.5004/dwt.2020.25652

Toma, Š., & Šebesta, R. (2015). Applications of ferrocenium salts in organic synthesis. *Synthesis*, 1683-1695.

Upadhyay, R. K., Soin, N., Bhattacharya, G., Saha, S., Barman, A., & Roy, S. S. (2015). Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. *Materials Letters*, 160, 355-358. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.144>

Verma, S. K., Das, A. K., Gantait, S., Panwar, Y., Kumar, V., & Brestic, M. (2021). Green synthesis of carbon-based nanomaterials and their applications in various sectors: a topical review. *Carbon Letters*, 1-29.

Vo, L. T., & Navard, P. (2016). Treatments of plant biomass for cementitious building materials—A review. *Construction and Building Materials*, 121, 161-176. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.125>

Xiao, Y., Zheng, M., Chen, X., Feng, H., Dong, H., Hu, H., Liang, Y., Jiang, S. P., Liu, Y. 2017. "Hierarchical Porous Carbons Derived from Rice Husk for Supercapacitors with High Activity and High Capacitance Retention Capability", *Chemistry Select*, 2(22), 6438–6445. <https://doi.org/10.1002/slct.201701275>

Xu, H., Xie, L., Hakkarainen, M. 2017. "Coffee-Ground-Derived Quantum Dots for Aqueous Processable Nanoporous Graphene Membranes", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(6), 5360–5367. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00663>

Yadav, T. C., Pal, R. R., Shastri, S., Jadeja, N. B., & Kapley, A. (2015). Comparative metagenomics demonstrating different degradative capacity of activated biomass treating hydrocarbon contaminated wastewater. *Bioresource Technology*, 188, 24-32.

YILDIRIM, S. (2021). Alev Püskürtme Piroliz Yöntemi Kullanarak IGZO Nanopartiküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10(4), 1282-1289

Zhang, Y. I., Zhang, L., & Zhou, C. (2013). Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2329-2339. <https://doi.org/10.1021/ar300203n>

Zhao, L., Guo, X., Song, L., Song, Y., Dai, G., & Liu, J. (2020). An intensive review on the role of graphene oxide in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 241, 117939.

Zhu, C., Guo, S., Fang, Y., & Dong, S. (2010). Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS nano*, 4(4), 2429-2437. DOI: 10.1021/nn1002387

