



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



4-NİTROFENOLÜN İNDİRGENMESİ İÇİN
Co₃O₄ DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ

Merve YELBOĞA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoteknoloji Anabilim Dalı

Mart-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Merve YELBOĞA tarafından hazırlanan “4-Nitrofenolün İndirgenmesi İçin Co₃O₄ Destekli Katalizörlerin Geliştirilmesi” adlı tez çalışması 04/03/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Buket ÇARBAŞ

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Merve AKBAYRAK

.....

Üye

Doç. Dr. Fatih ERCİ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
FBE Müdürü

Bu tez çalışması NEÜ BAP tarafından 23AB15001 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve proje yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Merve YELBOĞA

Tarih 04.03.2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-NİTROFENOLÜN İNDİRGENMESİ İÇİN Co_3O_4 DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Merve YELBOĞA

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Merve AKBAYRAK

2025, 63 Sayfa

Jüri

Dr. Öğretim Üyesi Merve AKBAYRAK
Prof. Dr. Buket ÇARBAŞ
Doç. Dr. Fatih ERCİ

Nitrofenoller, özellikle 4-nitrofenol (4-NP), etkin artım stratejileri gerektiren toksik çevresel kirleticilerdir. Bu çalışma, kobalt (II, III) oksit (Co_3O_4) üzerinde desteklenmiş platin (Pt), rodyum (Rh), rutenyum (Ru) ve paladyum (Pd) metal nanoparçacıklarının (M/ Co_3O_4 M: Pt, Rh, Ru, Pd) basit bir oda sıcaklığında hazırlama yöntemi ile sentezlerini, karakterizasyonlarını ve katalitik aktivitelerini rapor etmektedir. Pt/ Co_3O_4 katalizörü, en düşük metal miktarıyla en yüksek katalitik aktiviteyi göstererek 4-NP'yi 60 saniye içinde tamamen indirgemiş ve 0.106 s^{-1} hız sabitiyle en iyi performansı sergilemiştir. Diğer katalizörler ise sırasıyla Pd/ Co_3O_4 (0.076 s^{-1} , 50 saniye), Rh/ Co_3O_4 (0.047 s^{-1} , 50 saniye) ve Ru/ Co_3O_4 (0.060 s^{-1} , 60 saniye) ile daha düşük reaktivite göstermiştir. Katalizörler, ICP, HR-TEM, FE-SEM-EDX, XPS ve XRD teknikleriyle detaylı şekilde karakterize edilmiştir. TEM ve FE-SEM-EDX gibi karakterizasyon teknikleri, Pt NP'lerin ortalama $3,8 \pm 0,8 \text{ nm}$ boyutunda olduğunu ve düzenli dağıldığını doğrulamıştır. Ayrıca, XPS analizleri Pt ve Co_3O_4 arasındaki metal-destek etkileşimini kanıtlamıştır. Pt/ Co_3O_4 katalizörü, sekiz döngü boyunca yüksek katalitik aktivitesini koruyarak mükemmel yeniden kullanılabilirlik sergilemiştir. Düşük Pt yüklemesi, çevre dostu sentez yöntemi, hızlı reaksiyon kinetiği ve olağanüstü katalitik verimliliği ile Pt/ Co_3O_4 , kirlenmiş atık sulardaki nitrofenollerin ve potansiyel olarak diğer çevresel kirleticilerin indirgenmesi için umut vadeden bir katalizör olarak öne çıkmaktadır.

Anahtar Kelimeler: 4-aminofenol, kobalt oksit, nano katalizörler, 4-nitrofenol indirgenmesi, paladyum, platin, rodyum, rutenyum

ABSTRACT

MS THESIS

DEVELOPMENT OF Co_3O_4 -SUPPORTED CATALYSTS FOR THE REDUCTION OF 4-NITROPHENOL

Merve YELBOĞA

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN BIOTECHNOLOGY

Advisor: Asst. Prof. Dr. Merve AKBAYRAK

2025, 63 Pages

Jury

Asst. Prof. Dr. Merve AKBAYRAK

Prof. Dr. Buket ÇARBAŞ

Doç. Dr. Fatih ERCİ

Nitrophenols, especially 4-nitrophenol (4-NP), are toxic environmental pollutants that require effective remediation strategies. This study reports the synthesis, characterization, and catalytic activities of platinum (Pt), rhodium (Rh), ruthenium (Ru), and palladium (Pd) metal nanoparticles ($\text{M}/\text{Co}_3\text{O}_4$, where M: Pt, Rh, Ru, Pd) supported on cobalt (II, III) oxide (Co_3O_4) using a simple room-temperature preparation method. The $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst exhibited the highest catalytic activity with the lowest metal loading, achieving complete reduction of 4-NP within 60 seconds and demonstrating the best performance with a rate constant of 0.106 s^{-1} . Other catalysts showed comparatively lower reactivity, with $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (0.076 s^{-1} , 50 seconds), $\text{Rh}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (0.047 s^{-1} , 50 seconds), and $\text{Ru}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (0.060 s^{-1} , 60 seconds). The catalysts were extensively characterized using ICP, HR-TEM, FE-SEM-EDX, XPS, and XRD techniques. TEM and FE-SEM-EDX analyses confirmed that the Pt NPs had an average particle size of $3.8 \pm 0.8 \text{ nm}$ and were uniformly dispersed. Additionally, XPS results verified the strong metal-support interaction between Pt and Co_3O_4 . The $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst exhibited excellent reusability, maintaining high catalytic activity over eight consecutive cycles. With a low Pt loading (0.25 wt. %), an environmentally friendly synthesis approach, rapid reaction kinetics, and outstanding catalytic efficiency, $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ emerges as a promising catalyst for the reduction of nitrophenols in contaminated wastewater and potentially other environmental pollutants.

Keywords: 4-aminophenol, cobalt oxide, nanocatalysts, 4-nitrophenol reduction, palladium, platinum, rhodium, ruthenium

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında bana yardımcı olan değerli tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Merve AKBAYRAK'a, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Merve YELBOĞA
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nitrofenollerin Endüstriyel Önemi ve Çevresel Etkileri	1
1.2. Nitrofenollerin Arıtımı ve Dönüşüm Yöntemleri	2
1.3. Metal Nanokatalizörlerin Özellikleri.....	4
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Metal Nanoparçacıklarının Seçilme Nedeni	8
2.2. Co ₃ O ₄ Destekli Metal Katalizörlerin Önemi.....	9
2.3. Literatürde Co ₃ O ₄	11
2.4. Çalışmanın Amacı	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1. Materyal	13
3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. Metalik nanoparçacıkların hazırlanması	13
3.2.2. Metalik nanoparçacıkların karakterizasyonu:	14
3.2.3. Metalik nanoparçacıkların 4-NP indirgenme tepkimesinde denenmesi	14
3.2.4. Katalizörlerin etkinliklerinin belirlenmesi:.....	15
3.2.5. Katalizörlerin hız sabitlerinin belirlenmesi:	15
3.2.6. 4-NP indirgenme tepkimesinde koşulların optimize edilmesi	16
3.2.6.1. NaBH ₄ konsantrasyonundaki değişimin 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenme hızına etkisinin çalışılması.....	16
3.2.6.2. Kullanılan katalizör miktarının 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenme hızına etkisinin çalışılması:.....	16
3.2.7. Metalik nanoparçacıkların 4-NP indirgenme tepkimesinde tekrar kullanılabilirliğinin çalışılması:	16
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	17
4.1. Metal nanoparçacıkların karakterizasyonu	17
4.2. Metalik nanoparçacıkların 4-NP indirgenme tepkimesinde denenmesi	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
5.1 Sonuçlar	52
5.2 Öneriler	53



ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER DİZİNİ

ŞEKİLLER

Şekil 1. Pd / Co ₃ O ₄ 'ün HRTEM görüntüsü ve buna karşılık gelen EDX spektrumu.....	18
Şekil 2. Rh/Co ₃ O ₄ 'ün HRTEM görüntüsü ve buna karşılık gelen EDX spektrumu	19
Şekil 3. Ru /Co ₃ O ₄ 'ün TEM görüntüsü ve TEM-EDX spektrumu	20
Şekil 4. a), b) Pt/Co ₃ O ₄ katalizörüne ait TEM görüntüleri ve c) bu görüntüden elde edilen parçacık boyutu dağılımı grafiği.....	21
Şekil 5. a) Rh/Co ₃ O ₄ ve b) Pd/Co ₃ O ₄ 'ün dekonvolüsyon XPS spektrumları	22
Şekil 6. (a) Ru3p, (b) Co2p, (c) O1s için bağlanma enerji bölgelerini gösteren Ru/Co ₃ O ₄ XPS spektrumları ve (d) Ru/ Co ₃ O ₄ XPS genel tarama spektrumu.....	23
Şekil 7. Pt/Co ₃ O ₄ katalizörünün X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi, (a) Pt, Co ve O varlığını doğrulayan genel tarama, (b) Pt 4f spektrumu, (c) Co ²⁺ ve Co ³⁺ 'yı gösteren Co 2p spektrumu ve (d) O 1s spektrumu kafes oksijen ve oksijen boşluklarını gösterir.	25
Şekil 8. Pt/Co ₃ O ₄ 'ü katalizörüne ait XRD paterni	27
Şekil 9. Pd/Co ₃ O ₄ katalizörüne ve çıplak Co ₃ O ₄ 'e ait XRD paternleri.....	27
Şekil 10. Ru/Co ₃ O ₄ katalizörüne ve çıplak Co ₃ O ₄ 'e ait XRD paternleri	28
Şekil 11. Rh/Co ₃ O ₄ katalizörüne ve çıplak Co ₃ O ₄ 'e ait XRD paternleri	28
Şekil 12. a) Pt/Co ₃ O ₄ 'ün FESEM görüntüsü, b) EDX haritalaması ve (c-f) Pt/Co ₃ O ₄ 'ün elementel EDX haritalaması ve EDX spektrumu	30
Şekil 13. Rh/Co ₃ O ₄ tarafından katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-Vis spektrumları	35
Şekil 14. Pd/Co ₃ O ₄ tarafından katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-Vis spektrumları	36
Şekil 15. Ru/Co ₃ O ₄ tarafından katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-Vis spektrumları	36
Şekil 16. Pt/Co ₃ O ₄ tarafından katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-Vis spektrumları	37
Şekil 17. Çıplak Co ₃ O ₄ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen 4-NP indirgeme reaksiyonuna ait UV-VIS specturumu	39
Şekil 18. (a) 4,2 µg Pt ile katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-VIS spektrumu ve (b) 4-NP indirgenmesi için tamamlanma süresine karşı ln (C _t /C ₀) grafiği.....	39
Şekil 19. Değişen NaBH ₄ konsantrasyonları ile 40 µL katalizör karışımı (4,2 ng Pt) ve 6 ml 0,08 mM 4-NP kullanılarak 4-NP'nin indirgenmesinin UV-VIS spektrumları: (a) 0,05 M, (b) 0,125 M ve (c) 0,325 M.	45
Şekil 20. Farklı örneklere a) 10, b) 20, c) 30, d) 40 ve e) 50 µL katalizör çözeltisi eklenerek 6 ml 0,08 mM 4-NP ve 500 µL 0,125 M NaBH ₄ içeren reaksiyon karışımlarının UV-VIS spektrumları ve f) ln (görünür hız) vs. ln([Pt]) grafiği %7,0 hata ile (ln(kapp)= ln(k)+n ln([Pt]); n= reaksiyon sırası; y= 15.27+ 0.98x).....	47
Şekil 21. Katalitik indirgeme işlemi sırasında ln(kapp) ve ln[4-NP] arasındaki ilişki. ...	48
Şekil 22. (a) 4-nitrofenolün indirgenmesinde Pt/Co ₃ O ₄ katalizörünün geri dönüştürülebilirliği ve (b) her bir çalışma için karşılık gelen TOF değeri.	50

ÇİZELGELER

Çizelge 1. Sentezlenmiş nanoparçacıklarının 4-NP'yi indirgeme süreleri ve reaksiyon hızları.....	37
Çizelge 2. 4-NP indirgenmesi için kullanılan yakın zamanda bildirilen soy metal bazlı katalizör.	40
Çizelge 3. 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi için yapılan optimizasyon çalışmalarının sonuçları.....	44
Çizelge 4. Değişen 4-NP Konsantrasyonlarında Pt Katalizörün Katalitik Performansı .	49



SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

4-NP: 4-Nitrofenol

4-AP: 4-Aminofenol

NaBH₄: Sodyum Borohidrür

Pt: Platin

Rh: Rodyum

Pd: Paladyum

Ru: Rutenyum

Co₃O₄: Kobalt(II,III) oksit

MNP: Metal Nanoparçacıklar

TOF: Devir Sıklığı

k_{app}: Görünür Hız Sabiti

ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi

XRD: X-Işını Difraksiyonu

FESEM: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu

HR-TEM: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu

UV-VIS: Ultraviyole - Görünür Bölge Spektroskopisi

EPA: Çevre Koruma Ajansı (ABD)

NP: Nanoparçacık

ppm: Milyonda bir oran (parts per million)

RT: Oda Sıcaklığı (Room Temperature)

1. GİRİŞ

1.1. Nitrofenollerin Endüstriyel Önemi ve Çevresel Etkileri

Nitrofenoller, patlayıcılar, ilaçlar, pestisitler, pigmentler, boyalar, ahşap koruyucular ve lastik ile ilgili kimyasalların üretiminde ham madde veya ara ürün olarak kullanılan önemli endüstriyel organik bileşiklerdir (Podeh ve Bhattacharya, 1995; Uberoi ve Bhattacharya, 1997; Ma ve ark., 2000; Karim ve Gupta, 2001). Pestisitler tarımsal alanlarda, bahçelerde ve kamuya açık diğer alanlarda istenmeyen organizmaları öldürmek için kullanılan kimyasallardır ve bu zararlı kimyasalların çevrede yaygın olarak bulunması günümüzde tartışılan bir konudur (Bao ve diğ., 2015). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) yaklaşık 1.000,000 insanın pestisitten kaynaklı zehirlendiği ve her yıl ölüm oranının pestisite maruziyet sebebiyle %0.4-1.9 arasında kaydedildiği bildirilmiştir (Eddleston, 2020). Ayrıca, nitrofenoller birçok organofosfatın (örneğin, paration) mikrobiyal hidrolizi, nitrofenol içeren pestisitlerin fotokimyasal parçalanması veya benzen ile azot monoksit arasındaki fotokimyasal reaksiyonlar yoluyla atmosfere salınabilmektedir (Podeh ve Bhattacharya, 1995; Uberoi ve Bhattacharya, 1997; Karim ve Gupta, 2001). Pestisitler toksik etkilerinden dolayı ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Bu durumda gıdalarda, sularda pestisit miktarını kontrol etmek ve pestisit kullanımını azaltmaya yönelik çalışmalar insan sağlığını korumada büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, 4-nitrofenolün kullanımının kontrol edilebilir limitler dahilinde olması ve maruz kalınan çevrelerde elimine edilmesi önemlidir.

4-Nitrofenol (4-NP), pestisit, petrol, boya ve kimya endüstrilerinden kaynaklanan atık sularda yaygın olarak bulunmaktadır (Zhang ve ark., 2019; Falahati, 2018) ve suda yüksek çözünürlüğü, ortamda kararlılığı ve kanserojenliği nedeniyle ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından "öncelikli kirletici" olarak sınıflandırılmıştır (Hasan ve ark., 2016). 4-NP, merkezi sinir sistemi, karaciğer ve böbrek gibi organlara zarar verdiği için insan sağlığı üzerinde ciddi olumsuz etkilere sahiptir. Nitrofenoller arasında 2-nitrofenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP) ve 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), EPA tarafından "öncelikli toksik bileşikler" olarak sınıflandırılmıştır. Doğal sularda bu bileşiklerin konsantrasyonunun 10 µg/L 'nin altında tutulması önerilmektedir (Podeh ve Bhattacharya, 1995; Uberoi ve Bhattacharya, 1997; Karim ve Gupta, 2001; Karim ve Gupta, 2003). Bu bileşikler, kanserojen ve mutajenik özellikleri nedeniyle ciddi sağlık sorunlarına yol

açmakta ve besin zinciri yoluyla biyolojik olarak taşınabilmektedir (Karim ve Gupta, 2001; Karim ve Gupta, 2003). Nitrofenoller ayrıca mikroorganizmalar için de toksisite yaratmaktadır. Nitrofenollerin metan Arkea üzerindeki toksik etkisi çeşitli araştırmalarla incelenmiştir. Tseng ve Yang (1994), yaptıkları kesikli toksisite çalışmasında 4-NP'nin, 3-NP'den; 3-NP'nin ise 2-NP'den daha toksik olduğunu belirlemiştir. Propiyonat ve asetat içeren serum şişelerinde yapılan başka bir çalışmada ise 2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP'nin biyolojik ayrışmayı engellediği gözlenmiştir (Poddeh ve ark., 1995; Uberoi ve Bhattacharya, 1997). 4-NP, diğer nitrofenollere kıyasla daha yaygın kullanım alanına sahiptir ve dünya genelinde yıllık üretimi 20 milyon kilogramdır. Bu nedenle, çevreden uzaklaştırılması önemli bir görevdir. Bununla birlikte, 4-NP'nin indirgeme ürünü olan 4-aminofenol (4-AP), ilaç sanayisinde parasetamol, B1 vitamini ve analjezik üretiminde (Deshpande ve ark., 2010); boya sanayisinde direkt boyalar, kükürt boyaları, dispers boyalar ve asit boyalarında (Qin, 2019); kauçuk sanayisinde antioksidan olarak (Li ve ark., 2014); ve fotoğraf geliştiricileri için ışığa duyarlı malzeme olarak (Guo ve ark., 2016) yaygın olarak kullanılan hayati bir kimyasal ara maddedir (Jian, 2017).

1.2. Nitrofenollerin Arıtımı ve Dönüşüm Yöntemleri

4-nitrofenol (4-NP), zararlı tehlikeleri olan en yaygın su kirleticisidir ve büyük bir çevre sorunudur (Kazeminava vd., 2018). 4-NP'yi atık sulardan arındırmak için fotokatalitik bozunma (Kumari vd., 2023) elektrokoagülasyon (Zhang vd., 2023), elektro-Fenton yöntemi (Zhang vd., 2007), mikrodalga destekli katalitik oksidasyon (Bo vd., 2008) ve adsorpsiyon (Khatamian vd., 2012) gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon yöntemi düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir bir yöntem olmakla birlikte, performansı adsorbanın kalitesi tarafından belirlenir (Zhang vd., 2021).

Nitrofenol içeren atık suların arıtılmasında aerobik veya anaerobik biyolojik arıtma süreçleri kullanılmaktadır (Karim ve Gupta, 2003). Nitroaromatik bileşikler, aerobik ve anaerobik koşullarda nitroredüktazlar (Kulkarni ve Chaudhari, 2007), monooksijenazlar (Zhu vd., 2022) ve dioksijenazlar (Symons ve Bruce, 2006) dahil olmak üzere belirli enzimlerin kullanıldığı metabolik süreçlerle belirli bakteriler tarafından parçalanır (She vd., 2012). Aerobik bir ortamda bakteriler dört ana yaklaşım geliştirmiştir: deoksijenasyon (dioksijenazlar nitroaromatik bileşenlerin aromatik halkasına iki -OH grubu ekler ve nitro grubunu aynı anda nitrit olarak serbest bırakır), monooksijenasyon,

nitro grubunun indirgeyici eşdeğer olarak NADH kullanılarak hidroksilamine (amonyak üretmek için hidrolize olur) kısmi indirgenmesi; ve nitrit salınımını takiben kompleks yeniden atomize olarak bir hidrit-Meisenheimer kompleksi oluşturur (Singh vd, 2015). Ancak aerobik koşullar altında, karmaşık azo ve azoksi bileşiklerinin oluşumu sırasında kararsız nitrozo ve hidroksiamino ara ürünler oluşmakta ve daha toksik bir ürün meydana gelmektedir.

Nitrofenoller yağmur suyu, yeraltı suyu ve endüstriyel atık sularında bulunmuştur (Arora vd, 2014). Çok sayıda bakterinin nitrofenolleri parçalayabildiği ve bu bakterilerden bazılarının nitrofenolleri enerji kaynağı olarak kullanabildiği bildirilmiştir. 4NP'nin mikrobiyal bozunması için iki temel mekanizma önerilmiştir: hidrokinon yolu (HQ yolu) ve nitrokatekol yolu (NC yolu). Birçok Gram-negatif bakteri iyi karakterize edilmiş HQ yollarına sahiptir. NC yolunu sergileyen birkaç Gram-pozitif ve bazı Gram-negatif bakteri rapor edilmiştir (Chauhan vd, 2010).

Nitroaromatik bileşiklerin anaerobik sistemlerdeki reaksiyonları neredeyse sadece nitro grubunun indirgenmesini içerir. Anaerobik koşullar altında nitroredüktaz, nitro gruplarının hidroksiamino ara ürünleri yoluyla amino gruplarına tamamen indirgenmesini katalize etmektedir, tip I (oksijene duyarsız) ve tip II (oksijene duyarlı) olmak üzere iki tür nitroredüktaz vardır (Ye vd, 2004). Anaerobik koşullarda ise nitrofenoller hızla uygun aromatik aminlere indirgenmekte ve bu aminler, nitrofenollere kıyasla 500 kat daha az toksik olmaktadır (Karim ve Gupta, 2003). Bu durum, anaerobik koşulların nitrofenol içeren atık suların toksisitesini azaltmada etkili olduğunu göstermektedir.

Biyolojik arıtma tekniklerinden membran biyoreaktörler, mikrobiyal yakıt hücreleri, aktif çamur prosesleri, sıralı kesikli reaktörler, biyofilm prosesleri, anaerobik reaktörler ve inşa edilmiş sulak alanlar gibi çeşitli biyolojik arıtma teknolojileri nitroaromatik bileşikler içeren atık suların işlenmesi için çevre dostu yöntemler sağlamaktadır (Gupta ve Ronen, 2024). Arıtma prosedürleri, enerji kullanımını, prosesin oluşturulmasında ve sürekliliğin sağlanmasında maliyet ve çevresel etkileri en aza indirecek ve aynı zamanda yüksek düzeyde nitroaromatik bileşenlerin bozunmasını sağlayacak şekilde tasarlanabilir. Atık su arıtma teknolojisinin seçiminde ekonomi, ölçek ekonomisi, yönetmelikler, atık su kalitesi hedefleri, işletme (bakım, kontrol ve güvenlik) ve sağlamlık gibi faktörler göz önünde bulundurulmalıdır (Wang vd, 2005). Ayrıca biyolojik arıtma teknikleri etkili tam ölçekli mineralizasyon teknolojilerinin

bulunmaması, performans optimizasyonunun sağlanamaması ve biyotransformasyon mekanizmalarına ilişkin belirsizliklerin bulunması gibi dezavantajlara sahiptir.

Nitro grupları, antibiyotikler ve ilaçlar da dahil olmak üzere biyolojik olarak aktif birçok molekülün temel bileşenleridir (Mori vd, 2023). Bu nedenle nitrofenoller kullanım sırasında çevreye salınarak ciddi çevre kirliliğine yol açmakta, nehirleri ve atık suları kirleterek insanları ve diğer canlı organizmaları tehdit etmektedir (Kovacic vd, 2014). 4-nitrofenolün neden olduğu çevresel sorunları çözmek için, elektrokoagülasyon (Modirshahla vd., 2018), elektro-Fenton Yöntemleri (Tang, 2007), biyo-bozunma (Tomei ve Annesini, 2005), katalitik hidrojenasyon (Chang ve Chan, 2009) ve fotokatalitik bozunma (Ohtani vd., 2002) gibi 4-NP'nin 4-aminofenole dönüşümünde kullanılan çok sayıda yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, indirgeyici ve soy metal bazlı nanokatalizörler olarak NaBH_4 varlığında sulu çözeltide katalitik hidrojenasyon en verimli ve ekonomik tekniktir (Shen vd, 2016). Gazi ve arkadaşları 4-nitrofenolün (4-NP) indirgenmesini metal içermeyen (çevre dostu) fotokatalitik yöntem kullanarak gerçekleştirdiler (Zhang vd, 2012). Yapılan bu çalışmada reaksiyon ortamında katalizörün yeniden kullanılmasında sınırlılıkla karşılaştılar; katalizör miktarının reaksiyonu etkilediği ve katalizörün yavaş yavaş etkinliğini kaybetmesinden kaynaklı olumsuzluklar kaydedilmiştir. Zhang vd, 4-nitrofenolün elektro-Fenton (E-Fenton) yöntemi ile bozunmasını incelemişlerdir (Zhang vd, 2007). 4NP'nin bozunması ve homojen mineralizasyonu Fenton'un kesikli mod koşulları altındaki süreci pH, sıcaklık ve kimyasal konsantrasyonu gibi koşullara bağlıdır.

1.3. Metal Nanokatalizörlerin Özellikleri

4-NP indirgenmesinden 4-AP elde etmek için kullanılan yaygın ve etkili yöntemlerden biri, katalizör olarak metal nanoparçacıkların (MNP'ler) ve NaBH_4 'ün sulu bir çözelti içinde indirgeyici olarak kullanılmasıdır. (Iqbal vd., 2017; Fu v.d., 2018; Gu vd., 2019; Lv vd., 2019; Zhang vd, 2019). MNP'ler özellikle metal nanoparçacıklar, dökme malzemelere kıyasla benzersiz özellikleri nedeniyle son zamanlarda yakıt hücreleri, sensörler, kataliz vb. alanlarda büyük ilgi görmüştür (Chatterjee ve Bhattacharya, 2018). Bilim adamları bu nedenle son birkaç on yılda katalitik ve elektrokatalitik uygulamalar için MNP'leri içeren katalizörler üretmekle oldukça ilgilenmiştir (Kumar vd, 2015). Heterojen katalitik reaksiyonlarda MNP'lerin katalitik

etkinliği partikül Őekline, boyutuna, morfolojisine vb. özelliklerine bağlıdır. Heterojen bir katalitik ortamda metal ve metalik oksit NP'lerin etkinliğini araştırmak için evrensel bir model reaksiyonu gereklidir. Son zamanlarda, sulu ortamda NaBH₄ tarafından 4-NP'nin 4-AP'ye hidrojenasyon reaksiyonu, çeşitli metal ve metal oksit nanokatalizörlerinin etkinliğini incelemek için model bir reaksiyon olarak kullanılmıştır (Aditya vd, 2015). Ni, Ag, Pt, Au, Ru ve Pd gibi çeşitli metallerin NP'leri bu reaksiyon için katalizör olarak kullanılabilir. Raney Ni, nitro grubunun katalitik hidrojenasyonu için başarıyla kullanılmasına rağmen, kullanımının en büyük dezavantajlarından biri, hem nitro grubunun hem de 4-NP'nin aromatik halkasının hidrojenasyonunu katalize etmesidir. J. Chen ve arkadaşları yeşil protokol altında nikotinamid adenin dinükleotid varlığında nitroredüktaz tarafından katalize edilen 4-NP'nin hidrojenasyonunu bildirmişlerdir (Meng, 2007). Ayrıca, J. Chen ve ark. yaptıkları çalışma sonucunda indirgenen ürünler olarak 4-AP ve 4-hidroksilaminofenolün bulunduğunu bildirmişlerdir. 4-NP'nin seçici olarak atık sularda kısa sürede indirgenmesi ve elde edilen 4-AP'nin sudan ayrıştırılarak işlevselleştirilmesi günümüzde hala önemli bir çalışma konusudur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Metal nanokatalizörlerin katalitik performansı, son derece yüksek yüzey enerjileri nedeniyle büyük ölçüde nanopartiküllerin morfolojilerine bağlıdır (Zhou vd, 2018). Nano boyutlu katalizörlerin daha açık aktif yüzeylere sahip olduğu ve böylece reaktan ile katalizörler arasında etkin temas sağladığı belirtilmiştir (Narayan vd, 2019). Böylece reaksiyonların gerçekleşmesi için daha geniş bir alana sahip katalitik bölge daha hızlı bir reaksiyon hızı sağlar ve dolayısıyla reaksiyon daha yüksek verimlilikte gerçekleşir. Fakat, bu tür nanokatalizörlerin katalitik performansında azalmaya neden olan aşırı yüksek yüzey enerjisini en aza indirmek için kendi kendine toplanma olasılığı vardır (Ugale vd, 2022). Diğer bir avantaj ise katalizörlerin reaksiyon karışımında özünmemesidir, bu da nanokatalizörlerin ayrıştırılması ve yeniden kullanımını sağlamaktadır (Majedi ve Lee, 2016). 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesine yönelik polimer matrisi, dendrimerler, metal organik çerçeveler ve misel kapsüllenmiş metal nanopartiküller, mükemmel katalitik etkinlik göstermiştir (Bingwa ve Meijboom, 2014). Metal nanopartiküller (MNP'ler), özellikle de soy metal nanopartiküller, dökme malzemelere kıyasla benzersiz özellikleri nedeniyle son yıllarda yakıt hücreleri, sensörler, katalizörle ve daha fazlası gibi alanlarda büyük ilgi görmüştür. 4-NP'den 4-AP elde etmek için yaygın olarak kullanılan ve etkili

yöntemlerden biri, sulu bir çözeltide indirgeyici ajan olarak NaBH_4 ile birlikte MNP'lerin katalizör olarak kullanılmasıdır (Ahmad vd, 2023; Akbayrak ve Önal, 2021; Akbayrak ve Önal, 2022; Meemken ve Baiker, 2017; Kamal vd, 2021; Shanmugam vd, 2019; Khan vd, 2020).

Ni, Ag, Pt, Au, Ru ve Pd dahil olmak üzere çeşitli metal nanopartiküller bu reaksiyon için katalizör olarak kullanılmıştır. Örneğin, mikrodalga destekli yöntemlerle sentezlenen Pt/SnO₂ katalizörü mezogözenekli yapı sergilemiştir. Bu katalizör, $0,59 \times 10^{-2}$ s⁻¹ hız sabiti ile %5 mol optimize platin yüklemesine ulaşmış ve kontrollü koşullar altında 4-NP indirgenmesi için etkinliklerini göstermiştir (Ahmad vd, 2023). Bununla birlikte, mikrodalga destekli hidrotermal sentez ve ardından çoklu ısıtma (230°C ve 400°C) ve kurutma adımları, enerji yoğun süreçleri ve uzun hazırlık süresini içerir, bu da ölçeklenebilirliğini ve çevresel sürdürülebilirliğini sınırlandırabilir. Başka bir çalışmada, platinle süslenmiş mangan dioksit (Pt/MnO₂) nanorodları, 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi için yüksek katalitik aktivite göstermiştir (Maric vd, 2024). Çalışmalar, Pt'nin MnO₂'nin redoks özelliklerini geliştirdiğini ve aynı zamanda MnO₂'nin monoklinik Mn₅O₈'e dönüşümünü kolaylaştırdığını ortaya koymaktadır. Pt/MnO₂ nanoyapıları, tek başına ihmal edilebilir katalitik performans gösteren katkısız MnO₂'ye kıyasla yüksek stabilite, yüksek geri dönüştürülebilirlik ve üstün aktivite sergilemektedir. Bununla birlikte, Pt/MnO₂ sentezi yüksek sıcaklıkları ve toksik malzemelerin kullanımını içerir. Pt/MnO₂'ye benzer şekilde, aerjel teknolojisi ve kimyasal biriktirme kombinasyonu kullanılarak sentezlenen Pt/Fe₃O₄-CeO₂ nanokompozitlerinin sentezi, 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesinde dikkate değer katalitik performans sergilemesine rağmen, birçok yüksek sıcaklıkta kalsinasyon adımından ve toksik çözücülerden oluşur. Sıralı mezogözenekli yapıların entegrasyonu, Pt/CeO₂ ve Pt/SiO₂-CeO₂ gibi diğer malzemelere kıyasla katalitik aktiviteyi önemli ölçüde geliştirmiştir; Pt/Fe₃O₄-CeO₂ katalizörü, diğer iki malzeme için sırasıyla 8 ve 12 dakika olan reaksiyonu 6 dakikada tamamlamıştır. Bu performans artışı, Pt partiküllerini stabilize etmeye yardımcı olan ve reaktanların difüzyonunu artıran mezogözenekli yapı tarafından kolaylaştırılan Pt nanopartiküllerinin mükemmel dağılımına bağlanmaktadır. He ve arkadaşlarının, oda sıcaklığında, doğal yumurta kabuğu zarı gibi sızdıran biyo-iskeleler üzerinde hareketsiz gümüş nanopartikülleri sentezledikleri çalışmada bir polifenol olan prosiyanidinler indirgeyici ve stabilizatör olarak kullanılmıştır (He vd., 2014). C. Na ve diğ. karbon nanotüpleri mikrometre boyutundaki kolloidal parçacıklara entegre ederek çok işlevli ve yeniden kullanılabilir karbon nanotüp kuyrukları hazırlamıştır. Bu karbon nanotüp at kuyruğu, 4-nitrofenolün

hidrojenasyonu için katalizör görevi görmüştür (Na vd., 2014). Ramaraj grubu ise oda sıcaklığında altın nanopartikülleri sentezleyerek ve orijinal kloroglüsinoil karboksilik asit-formaldehit jeli üzerinde destekleyerek 4-nitrofenolün sodyum sitrat ve NaBH_4 ile indirgenmesini incelemişlerdir (Sundarapandi vd, 2019). Maric ve arkadaşları Pt(II) metali kullanılarak sentezledikleri $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorodlar üzerinde platin nanopartiküllerinin (PtNP'ler) 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesinde dikkate değer katalitik aktivite sergilediğini göstermiştir (Maric ve diğ., 2024). Luo vd., 4-NP'nin katalitik indirgenmesi için sünger yataklı bir reaksiyon sistemi kurarak Pd katalizörlerinin adsorpsiyonunu arttırdığını gözlemlemişlerdir (Luo vd., 2024).

Metalik nanopartiküller özellikle katalitik davranışı iyileştirmek için ayarlanabilen ek serbestlik dereceleri, bileşen ve yapıları nedeniyle yararlıdır (Akbayrak ve Özkar, 2021). Metalik katalizörler sıklıkla her iki bileşen malzemeden daha yüksek katalitik aktivite gösterir. Örneğin, Au üzerinde epitaksiyel olarak büyütülmüş iki Pd katmanının CO'yu her iki saf metalden daha güçlü bağlayacağı tahmin edilmiştir. (Roudgar ve Gross, 2003) Ni / Au bimetalik sisteminde, daha yüksek verimliliğe sahip bir buhar reform katalizörü tasarlamak için benzer etkilerden yararlanılmıştır (Besenbacher vd., 1998). Geometri ve elektronik yapı arasındaki etkileşimin, bu malzemelerin katalitik özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemek için metalik sistemler hem teorik hem de deneysel olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. (Zellner vd, 2008)

Metal nanopartiküller (desteklenen veya desteklenmeyen) katalitik indirgeme aktivitesi sergilemektedirler ve çeşitli morfolojileri geliştirilmiştir. Örneğin, Pt / Au @ RGO'lar, (Lv vd, 2015) Pt@Ag nanopartikülleri (Pt@Ag NP'LER), (Lv vd, 2019) multimetal katalizörler (Bir karbon kumaş parçası üzerindeki eş-WP katalizörleri) (Zhang vd., 2019) ve PdCu sırasıyla $3,8 \times 10^{-3}$, $5,9 \times 10^{-3}$, $1,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, ve $4,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ k_{app} değerlerini göstermişlerdir.

Fakat bu katalizörlerin de hazırlanışı tekrar edilmesi zor basamakları içerebilmektedir ayrıca Pt'nin oldukça pahalı oluşu ve dayanıklılığının düşük olmasından dolayı platine alternatif metaller kullanılması veya nitrofenol indirgeme reaksiyonları için tekrar tekrar dayanıklılığa sahip, soy metal miktarı düşük hem etkili hem ucuz yeni katalizörlerin geliştirilmesi gereksinimleri literatürde ön plana çıkmaktadır. Bu bilgiler ışığında Pt, Rh, Ru ve Pd metal nanoparçacıklarının çok az miktarlarda kullanılarak oda sıcaklığında geniş yüzey alanlı Co_3O_4 destek malzeme üzerine basitçe tutturulmasıyla sentezlenmiş ve elde edilen katalizörler nitrofenolün aminofenole indirgenmesi reaksiyonunda spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

2.1. Metal Nanoparçacıklarının Seçilme Nedeni

4-Nitrofenolün toksisitesini azaltmak ve çevreye olan zararını minimize etmek amacıyla gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonları, hem verimli hem de ekonomik katalizörlerin kullanımını gerektirir. Bu tez çalışmasında, metal nanoparçacıkları (Pt, Rh, Ru ve Pd) kullanılmıştır ve bu metallerin seçimi birkaç önemli bilimsel ve teknik nedene dayanmaktadır:

➤ Yüksek Katalitik Aktivite

Pt, Rh, Ru ve Pd, yüzey elektron yoğunluğu ve kimyasal bağ yapma kabiliyetleri sayesinde 4-NP'nin indirgenmesinde yüksek katalitik aktivite gösterir (Lin vd, 2025). Bu metaller, NaBH₄ gibi indirgeme ajanlarının hızlı aktivasyonunu sağlayarak reaksiyon süresini önemli ölçüde kısaltır (Bae vd, 2016). Ayrıca, bu metaller nitro gruplarının amin gruplarına dönüşümünde yüksek verimlilik sergilemektedir (Shen vd, 2021).

➤ Kimyasal Kararlılık ve Dayanıklılık

Metaller, kimyasal reaksiyon koşullarında yüksek kararlılık gösterir ve oksidasyona veya korozyona karşı dayanıklıdır (Tajuddin vd, 2023). Bu özellik, reaksiyonun uzun süre stabil bir şekilde devam etmesini sağlar ve tekrar kullanılabilirlik açısından avantaj sunar. Özellikle Pt ve Pd, oksidatif ortamların ve sert reaksiyon koşullarının üstesinden gelmek için tercih edilir (Khan vd, 2024).

➤ Yüzey Alanının ve Boyutun Etkisi

Nanoparçacık boyutunda kullanılan bu metaller, yüzey alanlarının büyük olması nedeniyle yüksek katalitik etkinlik sağlar (Carabineiro, 2024). Daha geniş bir aktif yüzey alanı, reaksiyona katılan moleküllerin katalizör ile daha fazla etkileşime girmesine olanak tanır, bu da reaksiyon hızını artırır (Khan vd, 2019). Ru ve Rh gibi metaller, küçük boyutlarıyla bu alanda öne çıkmaktadır.

➤ **Reaksiyon Seçiciliği**

Pt, Rh, Ru ve Pd gibi metaller, nitro gruplarını amin gruplarına dönüştürme reaksiyonlarında yüksek seçicilik gösterir (Yu vd, 2024). Bu metallerin seçilmesi, reaksiyonun yan ürün oluşumu olmadan sadece 4-aminofenol (4-AP) gibi hedef ürünlerin elde edilmesini sağlar. Özellikle Pd ve Rh, yüksek seçicilik özellikleriyle bilinmektedir.

➤ **Ekonomik ve Çevresel Avantajlar**

Metallerin nanometre boyutunda kullanılması, kullanılan metal miktarını azaltarak maliyeti düşürür (Harrell vd, 2013). Ayrıca bu metaller, tekrar kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir olduklarından çevresel etkileri minimize eder (Szczyglewska, 2023). Bu durum, hem sürdürülebilir kimya hem de endüstriyel uygulamalar açısından önemlidir.

➤ **Evrensel Kullanılabilirlik ve Literatür Desteği**

Literatürde Pt, Rh, Ru ve Pd gibi metallerin nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesinde sıkça kullanıldığı ve başarılı sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir. Özellikle Pt ve Pd, bu reaksiyonlar için yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir (Shen vd., 2016; Tang vd., 2007).

Bu metallerin katalitik performanslarını daha da artırmak ve ekonomik verimliliği iyileştirmek için uygun bir destek malzemesi kullanımı büyük önem taşımaktadır. Destek malzemesi, metal nanoparçacıklarının yüzeye homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak hem aktif yüzey alanını artırır hem de katalizörün kararlılığını güçlendirir. Bu nedenle, Co_3O_4 (kobalt oksit), üstün özellikleri nedeniyle bu çalışmada destek malzemesi olarak tercih edilmiştir.

2.2. Co_3O_4 Destekli Metal Katalizörlerin Önemi

Katalitik indirgeme reaksiyonlarında kullanılan soy metal nanoparçacıklarının performansı, yalnızca metalin kendisine değil, aynı zamanda kullanılan destek malzemesine de bağlıdır (Han vd, 2019). Destek malzemesi, metal nanoparçacıklarının fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek katalitik etkinliği artırır (Zhou vd, 2018). Co_3O_4 (kobalt oksit)'in, sahip olduğu özelliklerine baktığımızda :

➤ **Yüksek Yüzey Alanı ve Nanoyapı Uyumluluğu**

Co_3O_4 , yüksek yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip olmasıyla bilinir. Bu özellik, metal nanoparçacıklarının yüzeye homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak katalitik aktivitenin artmasına olanak tanır (Chen vd, 2022). Ayrıca, Co_3O_4 'ün nanoyapılarla uyumlu olması, metal destek etkileşimini optimize eder ve reaksiyon sırasında aktif bölgelerin daha fazla kullanılmasını sağlar (Shultz vd, 2019).

➤ **Mükemmel Elektronik ve Kimyasal Özellikler**

Co_3O_4 , yarı iletken özelliklere sahip bir spinel yapıli oksittir (Iravani vd, 2020). Bu yapısı, elektron transferini kolaylaştırarak indirgeme reaksiyonlarının kinetiğini hızlandırır (Raveau ve Seikh, 2015). Ayrıca, Co_3O_4 yüzeyindeki Co^{2+} ve Co^{3+} iyonları, soy metallerle sinerjik bir etkileşim oluşturur ve bu etkileşim katalitik etkinliği önemli ölçüde artırır (Omran vd, 2020).

➤ **Kararlılık ve Dayanıklılık**

Kobalt oksit, kimyasal kararlılığı ve termal dayanıklılığı ile bilinmektedir (Hafeez vd, 2019). Çeşitli reaksiyon koşullarında stabil kalabilmesi, hem reaksiyon sürecinin verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlar hem de katalizörün uzun ömürlü olmasına katkıda bulunur. Bu, Co_3O_4 'ün tercih edilmesini sağlayan temel nedenlerden biridir.

➤ **Metal-Su Etkileşimlerini Kolaylaştırma**

Co_3O_4 'ün hidrofilik yüzeyi, indirgeme reaksiyonlarında metal nanoparçacıklarının su molekülleriyle olan etkileşimlerini kolaylaştırır (Ren vd, 2018). Bu durum, özellikle sulu ortamda gerçekleştirilen 4-nitrofenol indirgeme reaksiyonları için önemlidir. Su molekülleriyle artan etkileşim, reaksiyon hızını ve verimini artırır.

➤ **Çevre Dostu ve Ekonomik Olması**

Co_3O_4 , kolayca bulunabilen, ekonomik ve çevre dostu bir malzeme olmasıyla dikkat çeker. Yüksek maliyetli destek malzemelerine kıyasla, Co_3O_4 düşük maliyeti ve yüksek performansı bir arada sunar (Bhavyasree ve Xavier, 2022) Bu durum, katalizör üretiminin ekonomik sürdürülebilirliğini artırır.

2.3. Literatürde Co₃O₄

Literatürde, Co₃O₄'ün soy metal bazlı katalizörlerde destek malzemesi olarak etkinliği birçok çalışmayla kanıtlanmıştır. Özellikle, 4-NP gibi toksik nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesinde Co₃O₄'ün soy metallerle kombinasyonu yüksek katalitik etkinlik ve seçicilik sunmaktadır. Bu durum, Co₃O₄'ün seçilmesinin bilimsel temellerini güçlendirmektedir.

Literatürde, 4-Nitrofenolün 4-aminofenole dönüşümü için çok sayıda yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlar arasında, indirgeyici ve metal bazlı nanokatalizörler kullanılarak fazla miktarda NaBH₄ varlığında sulu çözeltilerde 4-NP'nin katalitik hidrojenasyonu en verimli ve ekonomik teknik olarak görülmektedir. Nitroaromatiklerin katalitik hidrojenasyonu üzerine literatürde birçok çalışma rapor edilmesine rağmen, kullanılan katalizör pratik kullanım gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Bu doğrultuda aminleri sentezlemek için aktif, seçici, düşük maliyetli ve çevre dostu katalizörlerin dizayn edilmesi önemli bir çalışma konusudur (Yu vd, 2024). Metal nanoparçacıklarının, yüksek fiyatları ve doğada az bulunmaları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda kullanımı yaygın değildir. Doğada çok bulunan maliyeti düşük, sinerjik etkiye yatkınlığı olan ve aktifliği umut vaat eden metalleri destek malzemesi olarak kullanarak soy metal nanoparçacıklarını bu metallerin üzerine tutturup metalin yüzeyinin, bileşim oranının ve yapısının değiştirilmesi yukarıda bahsedilen sorunların üstesinden gelmek için kullanılabilir önemli bir stratejidir. Bu yöntemle elde edilen metal bazlı nanomalzemeler endüstride kullanıma uygun, düşük fiyatlı, umut vaat edici katalizörler olarak görülmektedir.

2.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi için Co_3O_4 destekli katalizörlerin geliştirilmesi ile atık sularda birikip besin zincirinde biyolojik olarak taşınarak önemli sağlık problemlerine sebep olan 4-NP bileşiği oldukça düşük miktarlarda değerli metaller kullanılarak hazırlanan, uzun süreli kullanılabilen, dayanıklı ve etkinliği yüksek katalizörler aracılığıyla ilaç endüstrisi, boya endüstrisi ve kauçuk endüstrisi gibi farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılan toksisitesi daha düşük 4-AP'ye indirgenmesi araştırılmıştır. Hem toksik bir bileşiğin endüstride çokça kullanılan gerekli bir bileşiğe dönüştürülmesi hem de elde edilen katalizörlerin yeniden kullanılma potansiyeli incelenmiştir. Düşük miktarda soymetal kullanımı ile çevresel toksisitede azalmanın sağlanması araştırmanın amaçları arasındadır. Bu çalışmanın başlıca yeniliği, benzer çalışmalarda yaygın olarak kullanılan kalsinasyon, hidrotermal işlem veya toksik çözücüler gibi enerji yoğun işlemlere olan ihtiyacı ortadan kaldıran kolay bir oda sıcaklığında emdirme yöntemi kullanılarak ultra düşük metal içeriğine sahip katalizörlerin sentezlenmesinde yatmaktadır.

Bu bilgiler ışığında Pt, Rh, Ru ve Pd metal nanoparçacıklarının çok az miktarlarda kullanılarak oda sıcaklığında geniş yüzey alanlı Co_3O_4 destek malzeme üzerine basitçe tutturulmasıyla sentezlenmiş ve elde edilen katalizörler nitrofenolün aminofenole indirgenmesi reaksiyonunda ilk kez spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

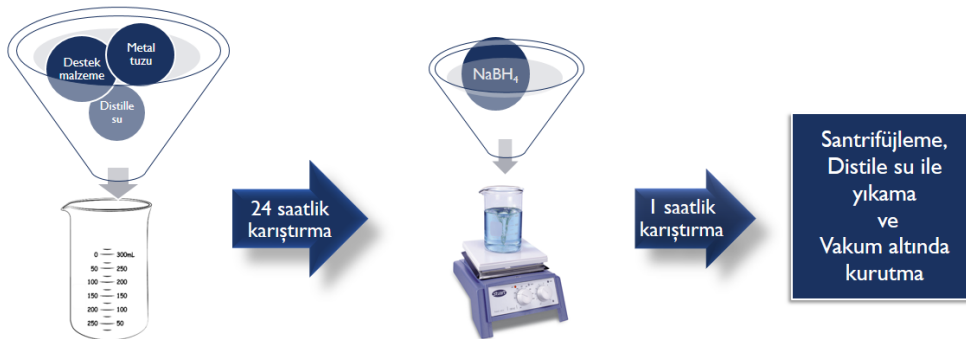
3.1. Materyal

4-Nitrofenol ($O_2NC_6H_4OH$, %99,9), Kobalt(II,III) oksit (Co_3O_4 , %97), $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (%99,9), $Pd(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$, ve $RhCl_3 \cdot xH_2O$ metal tuzları ve sodyum borohidrit ($NaBH_4$, %98) Sigma- Aldrich'den satın alınmıştır ve daha fazla saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Metalik nanoparçacıkların hazırlanması

İstenilen miktarda destekleyici Co_3O_4 tozları ve istenilen miktarda metal tuzları denklem 1 kullanılarak belirlenmiş ve 100 mL damıtılmış suda karıştırılmıştır. Karışımlar oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu bulamaçlara damla damla 1: 5 mol metal: mol $NaBH_4$ çözeltileri oranında 10 mL $NaBH_4$ çözeltisi ilave edilerek ve karışımlar 60 dakika karıştırılmıştır. Bu süreden sonra, destekleyici Co_3O_4 üzerindeki Pt, Rh, Ru ve Pd nanoparçacıkları elde edilerek çözeltilerden 10 dakika boyunca 8000 rpm'de santrifüjleme yoluyla ayrılmıştır. Çözeltiden gelen kalıntıları gidermek için elde edilen katalizörler 50 mL su ile yıkanarak ve 12 saat boyunca $60^\circ C$ 'de vakum altında kurutulmuştur. Katalizörlerin hazırlanışını ifade eden şematik gösterim Şekil 1'de verilmiştir.



Şema 1. Metalik nanoparçacıkları içeren katalizörlerin hazırlanma şeması

Metal tuzlarının miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Yüzde yükleme} = \frac{\frac{\text{metal tuzunun ağırlığı}}{\text{metal tuzunun moleküler ağırlığı}} \times \text{metalın molekül ağırlığı}}{\text{metal tuzunun ağırlığı} + \text{destek malzemenin ağırlığı}} \times 100 \quad \text{Denklem 1}$$

3.2.2. Metalik nanoparçacıkların karakterizasyonu:

Co₃O₄ destek malzemesi üzerine tutturulmuş Pt, Rh, Ru ve Pd nanoparçacıkları aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

- i) Katalizörlerinin metal miktarları ICP-OES yöntemi ile belirlenmiştir.
- ii) Metalik nanomalzemeler hazırlandıktan sonra destek malzemesi olarak kullanılan Co₃O₄'ün kristal yapısında metalden kaynaklanan herhangi bir değişimin olup olmadığını belirlemek için XRD yöntemi kullanılmıştır.
- iii) Destek üzerinde tutturulan metal nanoparçacıklarının boyutlarını ve dağılımlarını görüntülemek için HR-TEM yöntemi kullanılmıştır.
- iv) Katalizörlerinin yüzey morfolojileri ve metal dağılımları FESEM ile karakterize edilmiştir.
- v) Katalizörlerin yüzey kimyasını ve oksidasyon durumları XPS ile analiz edilmiştir.

3.2.3. Metalik nanoparçacıkların 4-NP indirgenme tepkimesinde denenmesi

İndirgeyici olarak sodyum borohidrit kullanılarak 4-nitrofenolün katalitik hidrojenasyonu, katalizör olarak sentezlenmiş Pt/Co₃O₄, Rh/Co₃O₄, Ru/Co₃O₄ ve Pd/Co₃O₄ NP'leri kullanılarak standart bir kuvars küvette gerçekleştirilmiştir. 4-NP'nin katalitik indirgenmesi için, her kinetik çalışma setinden hemen önce 0.125 M sulu NaBH₄ çözeltisi hazırlanmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda 6 ml 0.08 mM 4-NP çözeltisi içine 0.5 mL taze hazırlanmış 0.125 M sulu NaBH₄ çözeltisi eklenmiştir. Karışım, hemen soluk sarıdan parlak sarıya dönmüştür. Bu reaksiyon karışımına Pt/Co₃O₄, Rh/Co₃O₄, Ru/Co₃O₄ ve Pd/Co₃O₄ NP'leri ayrı ayrı eklenerek renk değişimleri zamana bağlı olarak UV-VIS spektrometresi ile takip edilmiştir. Bileşiklerin konsantrasyonu UV-VIS spektrofotometresi ile izlenmiştir. Absorpsiyon spektrumları 298 K sıcaklıkta kaydedilmiştir. İçine katalizör ilave edilen koyu sarı çözelti renksiz hale

gelene kadar reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Arka plan düzeltmesi 4-NP ve NaBH₄ çözeltisi için referans olarak önce distillenmiş su ile katalizör eklenmesinden sonra ise katalizör ve NaBH₄ karışımından elde edilmiş çözelti ile yapılmıştır. İndirgeme reaksiyonunun hız sabitleri, zamanın bir fonksiyonu olarak 4-nitrofenolat iyonunun (400 nm'de) absorbansındaki azalmanın ölçülmesiyle belirlenmiştir.

3.2.4. Katalizörlerin etkinliklerinin belirlenmesi:

Katalizörlerin katalitik verimini göstermek için devir sıklığı (TOF) hesaplanmıştır.

$$\text{TOF} = \frac{m_i Xx}{100 Wt}$$

Denklem 2

burada m_i başlangıçtaki nitrofenolün mol sayısıdır, 'X' 4-NP'nin dönüşümüdür, 'x' 4-NP'nin mol sayısıdır, W reaksiyonda kullanılan metalin mol sayısıdır ve t reaksiyon süresidir.

3.2.5. Katalizörlerin hız sabitlerinin belirlenmesi:

Kinetik parametreler, sözde birinci dereceden kinetik denklemler kullanılarak analiz edilmiştir. 4-NP konsantrasyonunu belirlemek için 400 nm dalga boyundaki absorbans (sulu ortamda λ_{max} 4-nitrofenolat iyonu) kullanılmıştır. 400 nm'de 4-nitrofenolat absorbansının doğal logaritması zamana karşı çizilerek eğrinin en dik kısmı bir çizgiye oturtulmuştur, bu çizginin negatif eğimi görünür hız sabiti (k_{app}) olarak alınmıştır.

3.2.6. 4-NP indirgenme tepkimesinde koşulların optimize edilmesi

3.2.6.1. NaBH₄ konsantrasyonundaki değişimin 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenme hızına etkisinin çalışılması

İndirgeme reaksiyonu önce NaBH₄ yokluğunda daha sonra ise çözeltiliye eklenen NaBH₄'ün konsantrasyonu değiştirilerek çalışılmıştır. En düşük miktarda NaBH₄ kullanılarak en yüksek hız alınması amacıyla farklı konsantrasyonlarda NaBH₄ çözeltisi hazırlanıp ve diğer tüm parametreler sabit tutulmuşken 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenme tepkimesine 0.5 mL eklenerek tepkime hızları ölçülmüştür.

3.2.6.2. Kullanılan katalizör miktarının 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenme hızına etkisinin çalışılması:

4-NP ve NaBH₄'ün konsantrasyonları sabit tutulurken, hazırlanan katalizörler farklı miktarlarda reaksiyona eklenerek katalizör miktarının değişmesinin tepkime hızını ne oranda etkilediği bulunmuştur.

3.2.7. Metalik nanoparçacıkların 4-NP indirgenme tepkimesinde tekrar kullanılabilirliğinin çalışılması:

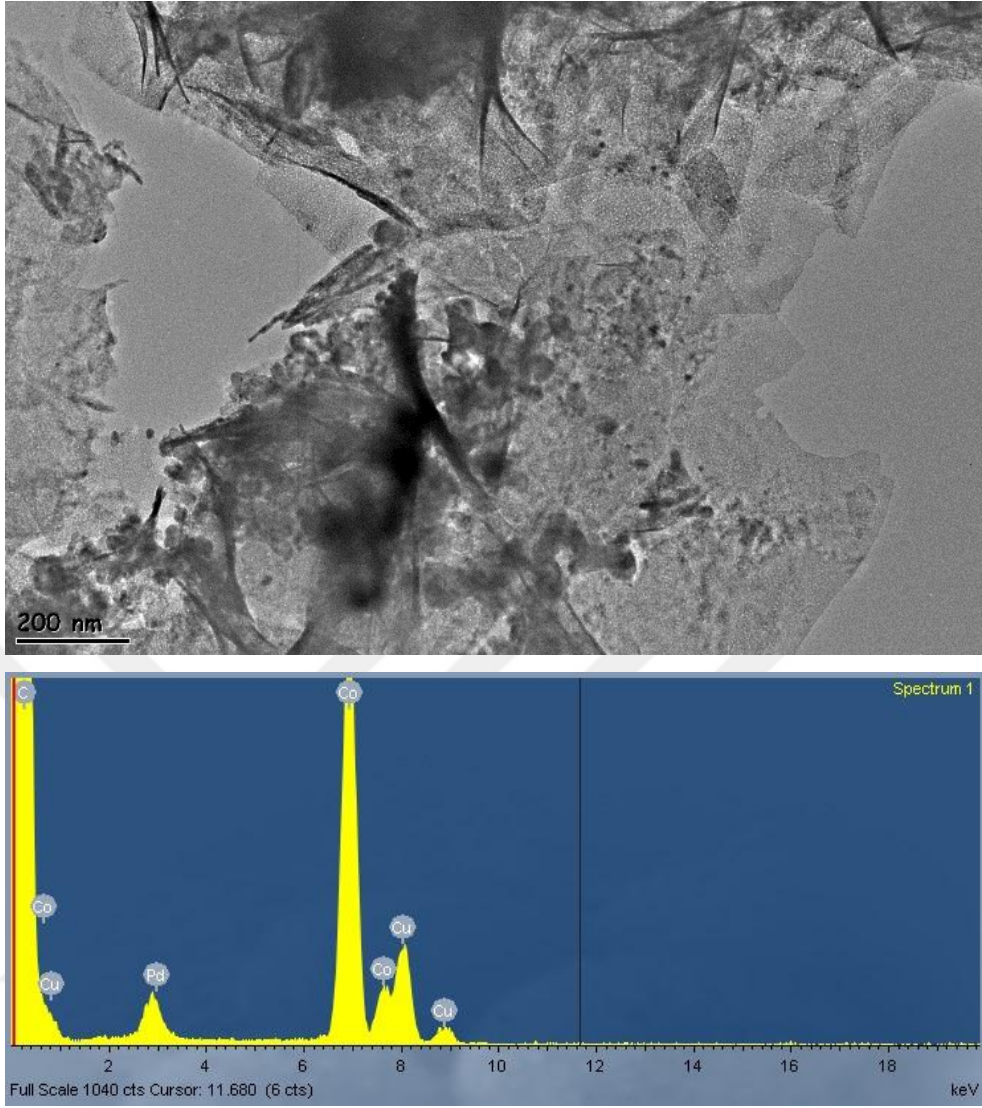
Stabiliteyi kontrol etmek için katalizörün ilk kullanımından sonra reaksiyon sistemine tekrar başlangıç konsantrasyonuna karşılık gelen 4-NP ve NaBH₄ çözeltisi konularak tekrarlanabilirlik testleri çalışılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

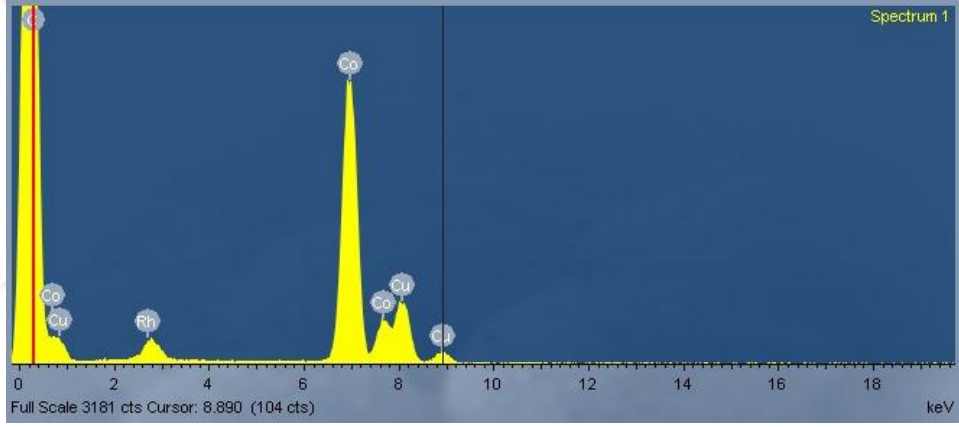
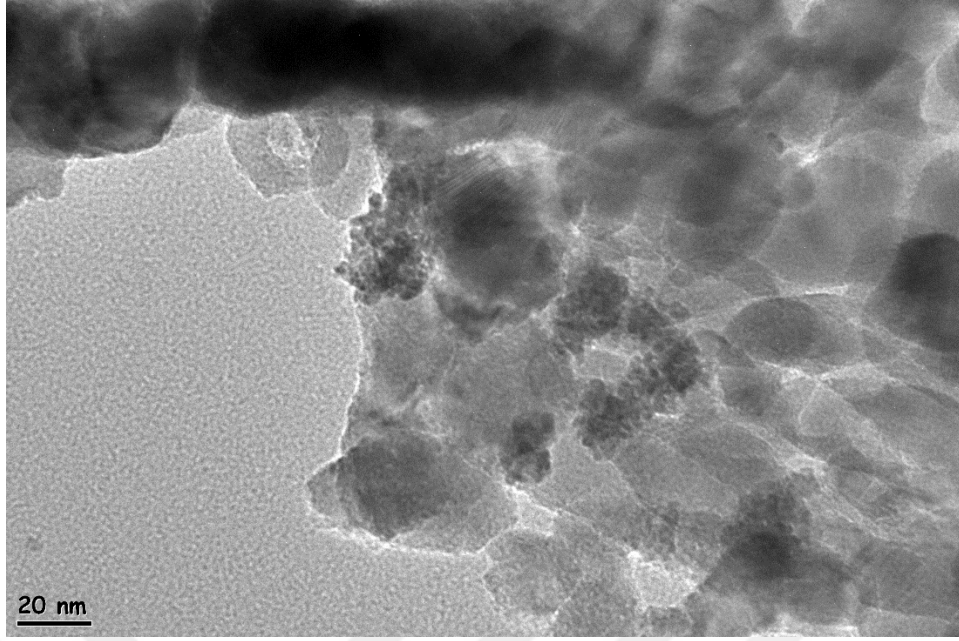
4.1. Metal nanoparçacıkların karakterizasyonu

Co_3O_4 tozu üzerinde desteklenen metal nanoparçacıkları, indirgeyici ajan olarak NaBH_4 kullanılarak destek yüzeyindeki metal iyonlarının indirgenmesi yoluyla başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörlerin metal içeriği ICP analizi ile belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörler ICP-OES, TEM, TEM-EDX, FE-SEM, XPS ve XRD teknikleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir.

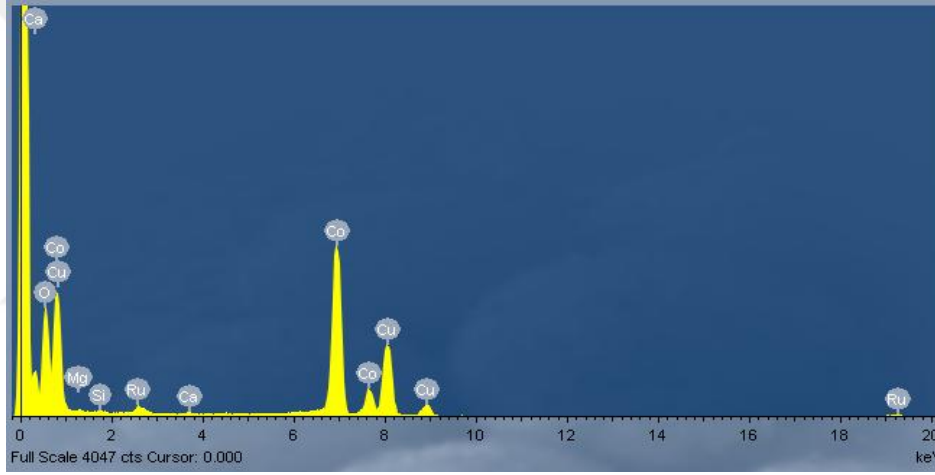
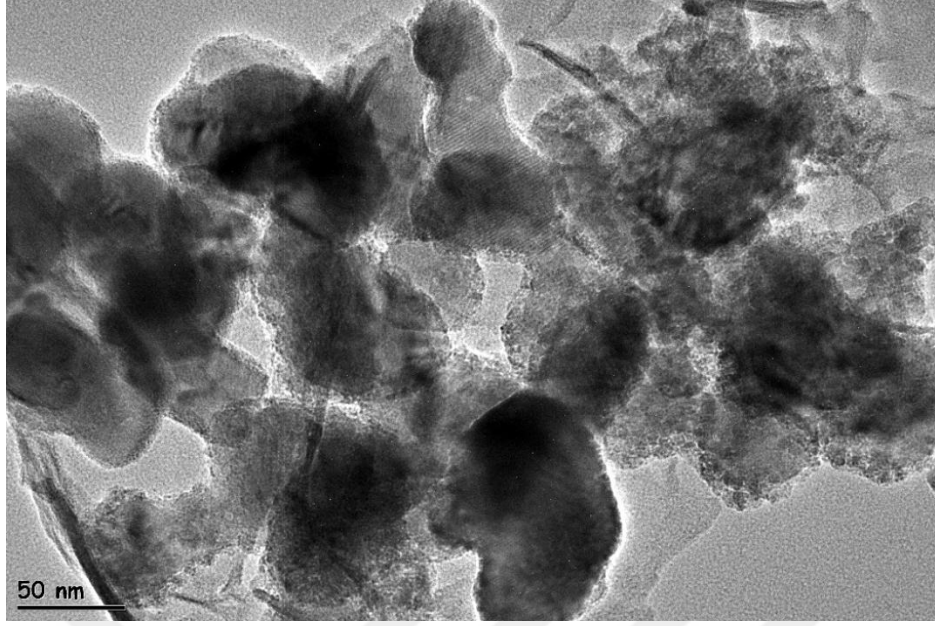
Hazırlanan Pt, Rh, Ru ve Pd nanoparçacıklarının morfolojisi ve boyut dağılımı, Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile detaylı olarak incelenmiştir (Şekil 1,2,3 ve 4). TEM analizleri, nanoparçacıkların homojen bir şekilde Co_3O_4 destek malzemesi üzerine dağıldığını göstermiştir. Pt/ Co_3O_4 katalizörünün HRTEM görüntüleri, ortalama parçacık boyutunun 3.75 nm olduğunu ortaya koymuştur. Bu görüntüler, nanoparçacıkların iyi kristal yapıya sahip olduğunu ve Co_3O_4 desteği üzerinde düzgün bir şekilde yerleştiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, Ru/ Co_3O_4 , Pd/ Co_3O_4 ve Rh/ Co_3O_4 katalizörlerinin TEM görüntüleri, metal nanoparçacıklarının destek malzemesi üzerinde düzgün bir dağılım sergilediğini ve istenilen boyutlarda sentezlendiğini göstermiştir. TEM görüntüleri, katalizörlerin yüksek aktivite göstermesi için gerekli olan uygun boyut ve dağılımda olduğunu doğrulamaktadır.



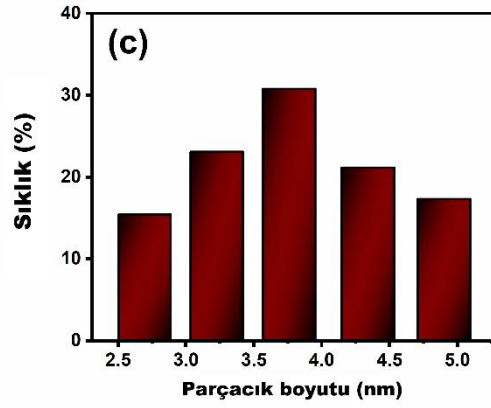
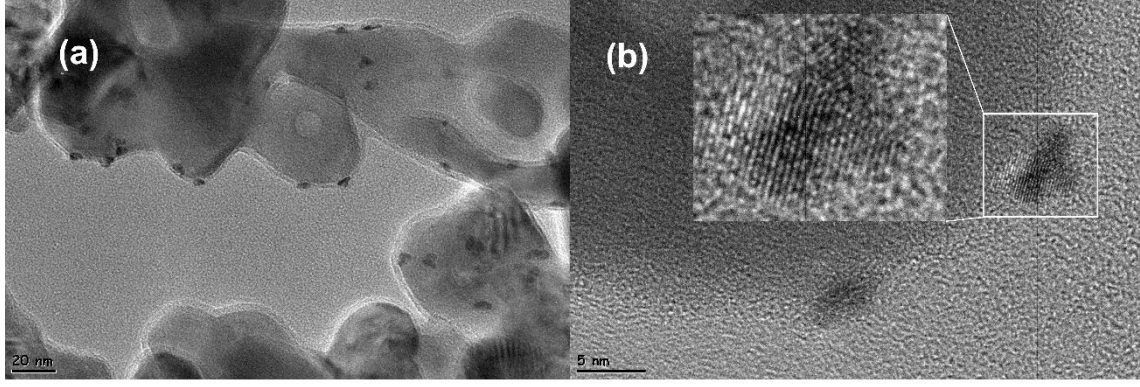
Şekil 1. Pd / Co₃O₄'ün HRTEM görüntüsü ve buna karşılık gelen EDX spektrumu



Şekil 2. Rh/Cu₃O₄'ün HRTEM görüntüsü ve buna karşılık gelen EDX spektrumu

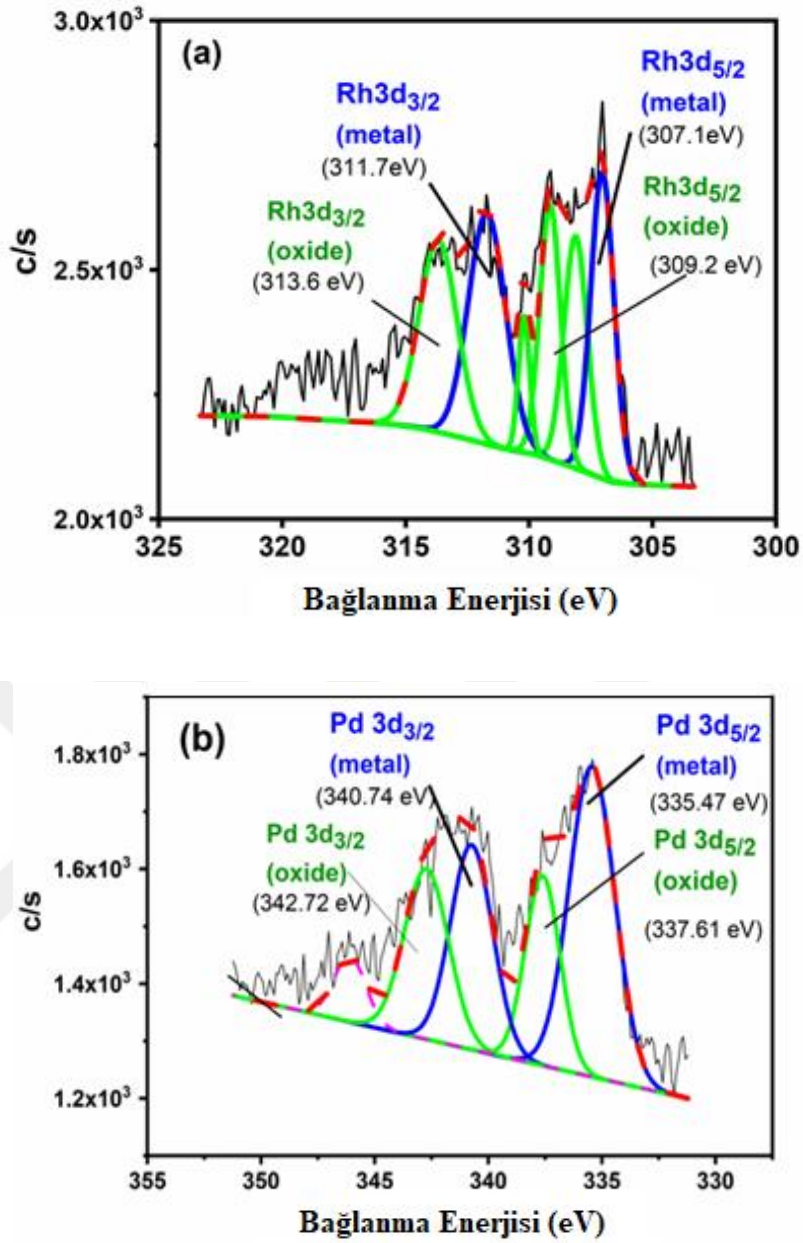


Şekil 3. Ru /Co₃O₄'ün TEM görüntüsü ve TEM-EDX spektrumu



Şekil 4. a), b) Pt/Co₃O₄ katalizörüne ait TEM görüntüleri ve c) bu görüntüden elde edilen parçacık boyutu dağılımı grafiği

Şekil 4'te verilen TEM görüntüsü, Co₃O₄ destek malzemeleri üzerindeki Pt nanopartiküllerini belirgin bir şekilde ortaya koymakta ve düzgün dağılımlarını göstermektedir. Pt NP'leri daha iyi tanımlamak için, 5 nm ölçeğinde ek bir yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) görüntüsünü içermektedir. Bu HR-TEM görüntüsü, Pt'nin düzlemine karşılık gelen 0,22 nm'lik düzlemler arası aralığa sahip Pt NP'lerin iyi tanımlanmış kafes saçaklarını belirgin bir şekilde vurgulayarak kristal yapılarını ve Co₃O₄ yüzeyinde başarılı bir şekilde biriktirildiklerini doğrulamaktadır. TEM histogramı, Pt nanopartiküllerinin Co₃O₄ destek malzemesi üzerinde ortalama $3,82 \pm 0,79$ nm partikül boyutu sergilediğini göstermektedir.

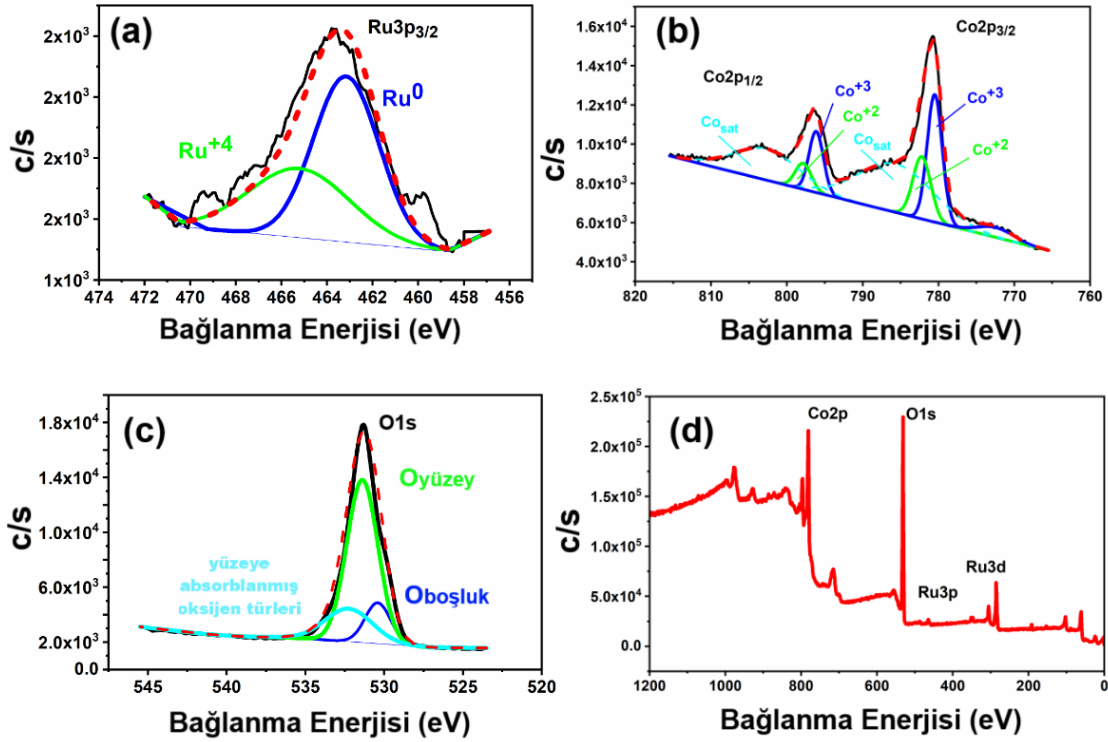


Şekil 5. a) Rh/Co₃O₄ ve b) Pd/Co₃O₄'ün dekonvolüsyon XPS spektrumları

XPS spektrumunun 0 - 1200 eV aralığında tam tarama araştırması, Şekil 5a ve Şekil 5 b'de gösterildiği gibi, yüzeydeki Rh ve Pd nanopartiküllerinin varlığını da kanıtlamaktadır. Pik ayrıştırma ve taklit (PDI) analizi için, C1s piki 284.8 eV'de referans olarak kullanılmıştır. Rh3d ve Pd3d'nin bağlanma enerjileri, teorik ve deneysel C1s piki değerlerinin farkı çıkarılarak kalibre edilmiştir. Rh 3d bantlarının XPS spektrumu Rh/Co₃O₄'de Şekil 5a'da ve Pd 3d bantlarının XPS spektrumu Pd/Co₃O₄'de Şekil 5b'de gösterilmiştir. Şekil 5a'da belirtilen Rh 3d_{5/2} piki 307.1 eV ve Rh 3d_{3/2} piki 311.7 eV,

metalik rodyum olarak nitelendirilmiştir. Diğer zirveler 309.2 eV ve 313.6 eV'de rodyum oksit türlerini göstermektedir.

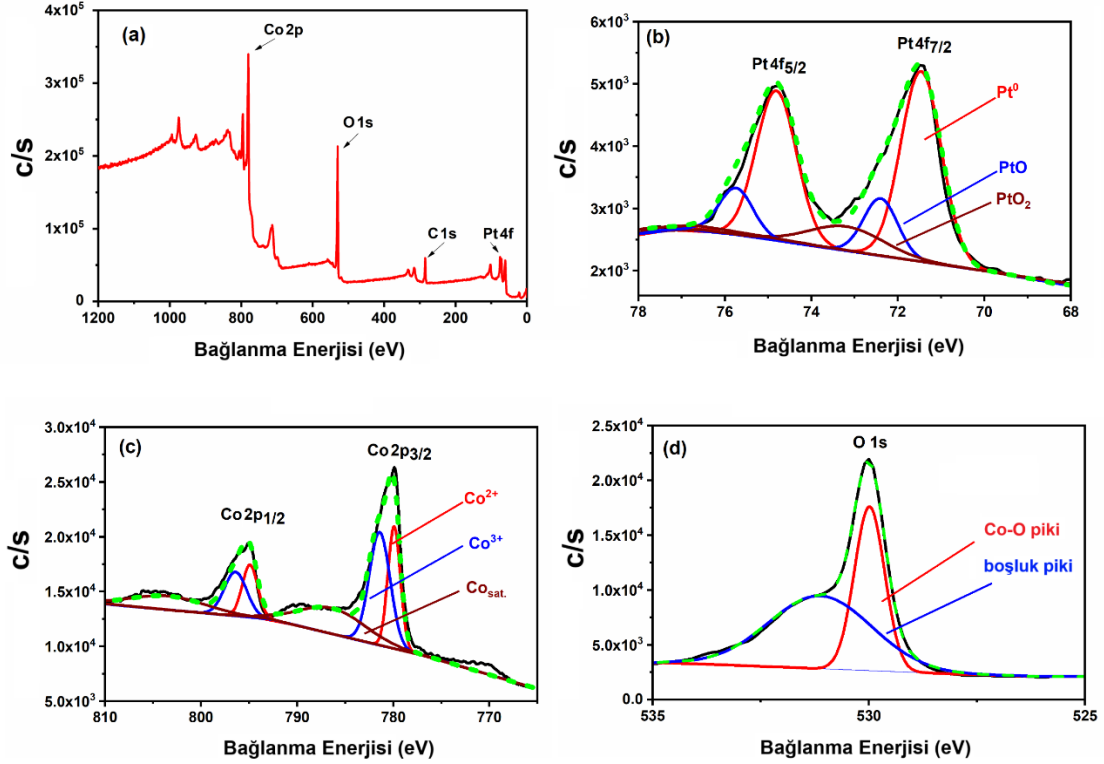
Şekil 5b'de belirtilen Pd 3d_{5/2} piki 335.47 eV ve Pd 3d_{3/2} piki 340.74 eV, metalik rodyum olarak nitelendirilmiştir. Diğer zirveler 337.61 eV ve 342.72 eV'de rodyum oksit türlerini göstermektedir.



Şekil 6. (a) Ru3p, (b) Co2p, (c) O1s için bağlanma enerji bölgelerini gösteren Ru/Co₃O₄ XPS spektrumları ve (d) Ru/ Co₃O₄ XPS genel tarama spektrumu.

XPS, katalizörlerin yüzey kimyasını ve oksidasyon durumlarını anlamak için çok önemli bir tekniktir. Bu çalışmada, Ru/Co₃O₄ katalizörünün yapısal ve kimyasal özelliklerini ortaya çıkarmak için Ru 3p (Şekil 6a), Co 2p (Şekil 6b) ve O 1s (Şekil 6c) bölgelerine odaklanan ayrıntılı XPS analizleri yapılmıştır (Şekil 6d). C 1s piki yaklaşık 284 eV'de Ru 3d piki ile örtüşmekte ve Ru'nun oksidasyon durumlarını doğrudan analiz etmeyi zorlaştırmaktadır. Bunu ele almak için, Ru 3p piklerinin dekonvolüsyonu gerçekleştirilmiş ve literatüre benzer şekilde Ru'nun oksidasyon durumları hakkında daha net bir fikir sağlanmıştır. Ru 3p_{3/2} bantları için XPS spektrumu (Şekil 6a) temel özellikleri ortaya koymaktadır: 463,3 eV civarındaki 3p_{3/2} piki metalik rutenyuma (Ru⁰) karşılık gelmektedir ve ek olarak, 467,2 eV'deki pik oksitlenmiş rutenyum türlerinin (Ru⁺⁴) varlığına işaret etmektedir. Co₃O₄'ün XPS spektrumu, karışık değerlikli Co⁺² ve Co⁺³

türlerinin bir arada bulunduğunu gösteren karakteristik Co 2p piklerini ortaya koymaktadır. Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2} pikleri arasındaki enerji ayrımı (ΔE), Co₃O₄ için tipik olan spin-yörünge bölünmesi ile tutarlı olarak 15,64 eV olarak belirlenmiştir. Çözülmüş pikler, Co⁺³ için 780,50 eV ve 796,14 eV ve Co⁺² için 782,21 eV ve 797,85 eV merkezli bağlanma enerjileri göstermektedir. Çözülmüş pikler ve uydu özellikleri, yapıdaki kobaltın karışık değerlikli doğasını daha da doğrulamaktadır. Ru/Co₃O₄ katalizörünün O 1s XPS spektrumu 529,4 eV, 531,4 eV ve 533,6 eV merkezli üç farklı pik göstermektedir. 529,4 eV'deki pik, Co₃O₄ spinel yapısı içindeki kafes oksijenine (O⁻²) atfedilir. 531,4 eV'deki pik, katalizörün aktif bölgeleriyle ilişkili olan hidroksil grupları veya oksijen boşlukları gibi yüzeye adsorbe edilmiş oksijen türlerine karşılık gelir. 532,2 eV'deki pik, muhtemelen adsorbe edilmiş moleküler oksijen veya ortam atmosferi veya katalizörün hazırlanma koşulları ile etkileşim nedeniyle zayıf bağlı oksijen içeren türleri temsil eder. Bu oksijen türleri, Ru/Co₃O₄ katalizörünün çeşitli redoks reaksiyonlarındaki verimliliğine katkıda bulunan kararlı kafes oksijeni ile katalitik olarak aktif yüzey türleri arasındaki etkileşimi toplu olarak göstermektedir. XPS sonuçları, Ru/Co₃O₄ katalizörünün, katalitik aktivitesine katkıda bulunan metalik ve oksitlenmiş rutenyum türleri ile karmaşık bir yapı sergilediğini göstermektedir. Ek olarak, Co₃O₄'ün kararlı spinel çerçevesi, katalitik olarak aktif yüzey oksijen türleri ile birleştiğinde, katalizörün redoks verimliliğini arttırmada sinerjik bir rol oynamaktadır.

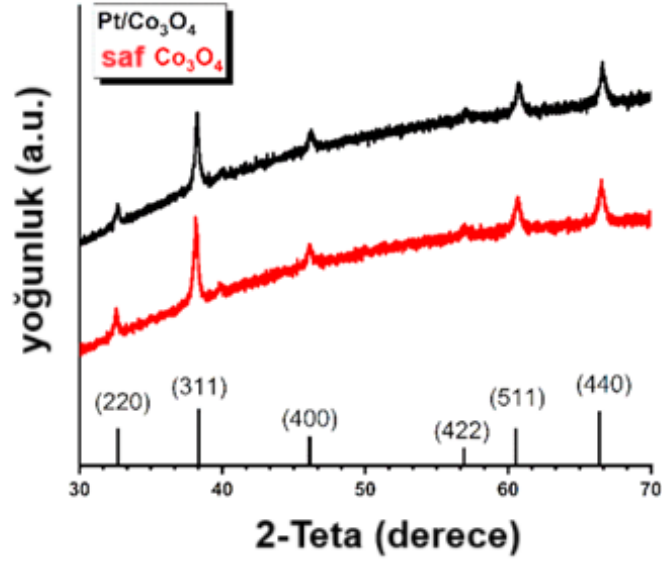


Şekil 7. Pt/Co₃O₄ katalizörünün X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi, (a) Pt, Co ve O varlığını doğrulayan genel tarama, (b) Pt 4f spektrumu, (c) Co²⁺ ve Co³⁺'yü gösteren Co 2p spektrumu ve (d) O 1s spektrumu kafes oksijen ve oksijen boşluklarını gösterir.

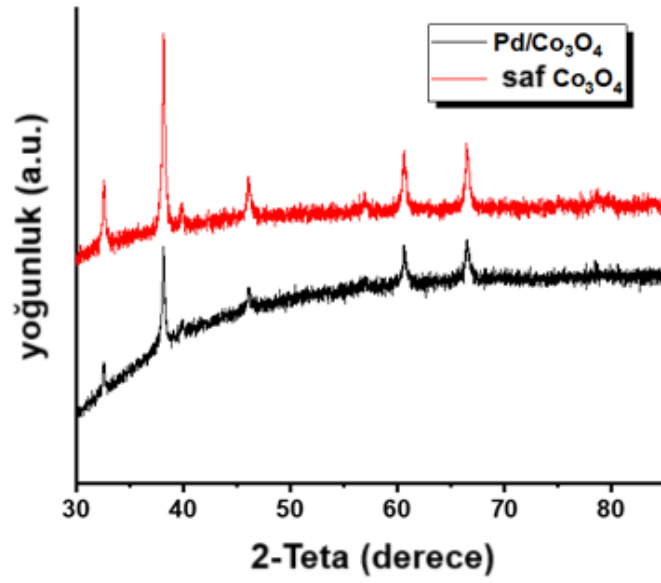
Şekil 7a'da gösterildiği gibi 0-1200 eV aralığındaki tam taramalı XPS spektrumu, Pt/ Co₃O₄ katalizörünün yüzeyinde Pt nanopartiküllerinin varlığını doğrulamaktadır. Pik dekonvolüsyonu ve simülasyon analizi için 284,8 eV'deki C 1s piki referans olarak kullanılmıştır. Pt 4f'nin bağlanma enerjileri, teorik ve deneysel C 1s pik değerleri arasındaki fark çıkarılarak kalibre edilmiştir. Pt 4f7/2 spektrumunda (Şekil 7 b), Pt esas olarak metalik halde (71,4 eV'deki pik) bulunur ve daha küçük oranlarda Pt²⁺ (72,4 eV) ve Pt⁴⁺ (73,2 eV) içerir. Co 2p için, Şekil 7c'deki XPS verileri, sırasıyla 779,9 eV ve 781,4 eV bağlanma enerjileri ile Co²⁺ ve Co³⁺ karışımını göstermektedir. Bu değerler Co²⁺ ve Co³⁺ için beklenen referans bağlanma enerjileri ile uyumludur ve Co₃O₄'ün spinel yapısını doğrulamaktadır. Uydu pikleri Co₃O₄'ün elektronik karmaşıklığını daha da desteklemektedir.

O 1s spektrumunda (Şekil 7 d) gözlemlendiği gibi oksijen boşlukları katalitik süreçte önemli bir rol oynamaktadır. O1s spektrumu iki ana pik ortaya koymaktadır: 529,1 eV'de kafes oksijeni ve 530,3 eV'de oksijen boşlukları (Biesinger vd, 2011). Oksijen boşlukları hem reaktan adsorpsiyonu hem de elektron transferi için kritik aktif bölgeler olarak işlev görmektedir. Bunların varlığı, katalizör yüzeyinde 4-NP'nin adsorpsiyonunu ve aktivasyonunu kolaylaştırarak katalitik performansı artırır.

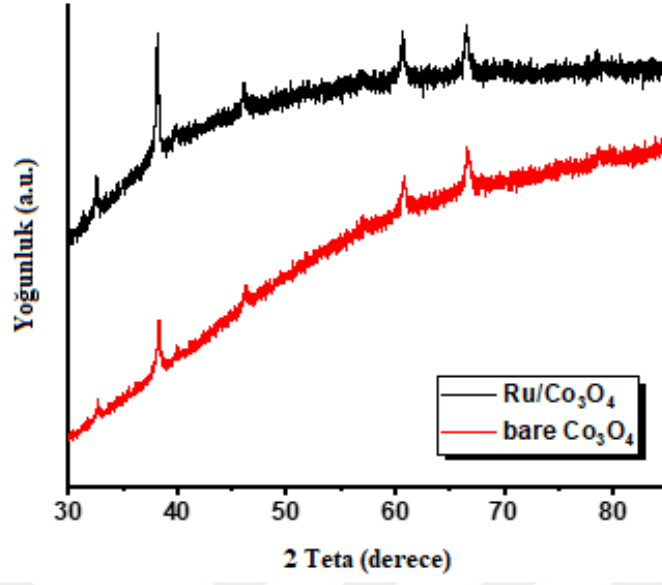
Pt/Co₃O₄ katalizörlerinin XPS analizi, metal-destek etkileşimleri (MSI) ve bunların özellikle 4-NP'nin indirgenmesindeki katalitik etkileri hakkında kritik bilgiler sağlamaktadır. MSI'yi araştırmak için, bozulmamış Co₃O₄ ve Pt/ Co₃O₄'ün Co 2p spektrumları karşılaştırılmıştır. Pt/ Co₃O₄ örneğindeki Co 2p bağlanma enerjilerinin, bozulmamış Co₃O₄'e göre hafifçe (0,3 eV) daha düşük bağlanma enerjisine kaydığı bulunmuştur. Bu gözlem, Co 2p'deki düşük bağlanma enerjisi Co atomları üzerindeki elektron yoğunluğunda bir artışa işaret ettiğinden, Pt'den Co₃O₄'e elektron transferini göstermektedir (Lykhach vd, 2018). Pt ve Co₃O₄ substratı arasındaki MSI, Pt'den Co₃O₄'e elektron transferine neden olur (Lykhach vd, 2018). Elektronik yoğunluğun bu şekilde yeniden dağıtılması, indirgeme sürecindeki temel reaktanlar olan hem 4-NP hem de BH₄⁻ iyonlarının adsorpsiyonunu ve aktivasyonunu önemli ölçüde etkiler. İlk olarak, elektron eksikliği olan Pt yüzeyi, reaktif hidrojen türlerinin (örneğin, hidrürler veya aktif H atomları) üretilmesinde kritik bir adım olan BH₄⁻ iyonlarının adsorpsiyonunu ve ayrışmasını kolaylaştırır. Negatif yüklü BH₄⁻ ile pozitif yüklü Pt yüzeyi arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim, B-H bağlarını zayıflatarak reaktif hidrojen türlerinin oluşumunu teşvik eder. Bu türler, 4-NP'nin nitro grubunu karşılık gelen amine (4-AP) indirgemek için gereklidir. İkinci olarak, Pt yüzeyi, elektronegatif nitro grubu ile daha güçlü etkileşimler yoluyla 4-NP'nin adsorpsiyonunu optimize eder. Bu, 4-NP'nin aktivasyonunu artırarak indirgeme işlemi için enerji bariyerini düşürür. Her ikisi de Pt bölgelerinde meydana gelen BH₄⁻ ayrışması ve 4-NP aktivasyonu arasındaki sinerji, verimli bir katalitik yol sağlar. Son olarak, Co₃O₄'teki oksijen boşluklarının varlığı, destek ve Pt arasındaki elektron transferini teşvik ederek katalitik süreci daha da geliştirir. Bu oksijen boşlukları, Pt üzerindeki elektron eksikliğini telafi ederken aynı zamanda reaktanların adsorpsiyonunu kolaylaştıran elektron rezervuarları olarak işlev görür. Bu birleşik etki, hem 4-NP hem de BH₄⁻'ün katalizör yüzeyine adsorbe olduğu ve yüzey aracılı etkileşimler yoluyla reaksiyona girdiği Langmuir-Hinshelwood mekanizmasıyla uyumludur.



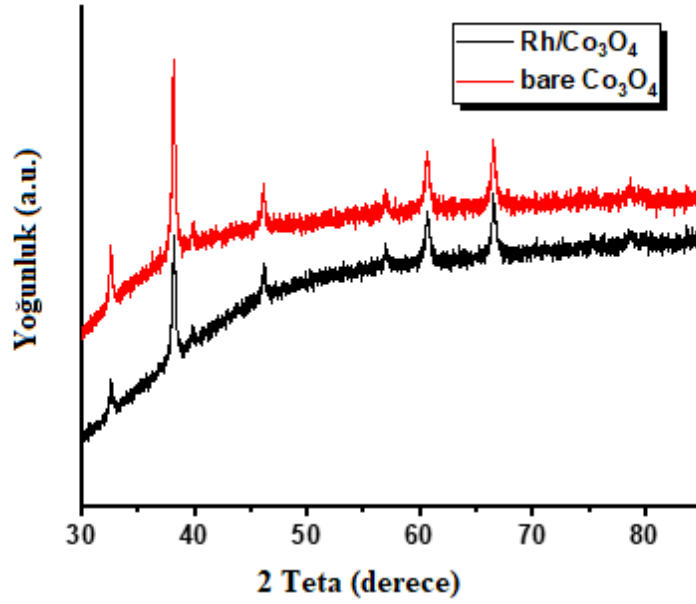
Şekil 8. Pt/Co₃O₄ 'ü katalizörüne ait XRD paterni



Şekil 9. Pd/Co₃O₄ katalizörüne ve çıplak Co₃O₄'e ait XRD paternleri



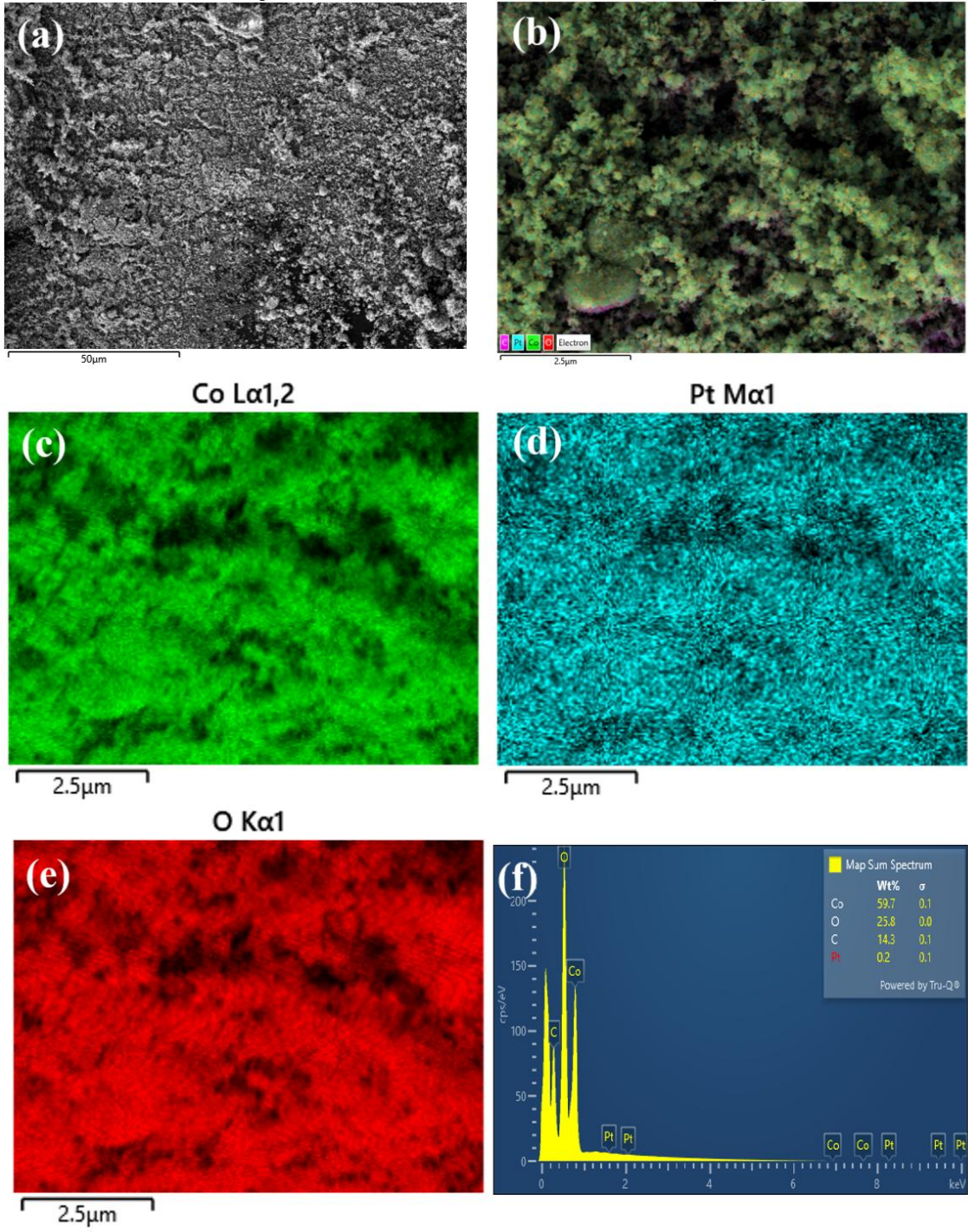
Şekil 10. Ru/Co₃O₄ katalizörüne ve çıplak Co₃O₄'e ait XRD paternleri



Şekil 11. Rh/Co₃O₄ katalizörüne ve çıplak Co₃O₄'e ait XRD paternleri

Pt/Co₃O₄, Pd/Co₃O₄, Ru/Co₃O₄ ve Rh/Co₃O₄ katalizörlerinin XRD paternleri incelenmiştir. Bu analizler, nanoparçacıkların Co₃O₄ desteği üzerindeki yapısal düzenini ve kristal yapısında herhangi bir bozunma olup olmadığını belirlemiştir. Her dört katalizörde de destek malzemesinin kristal yapısının korunduğu gözlemlenmiştir.

Pt/Co₃O₄ ve çıplak Co₃O₄'ün XRD desenlerinde $2\theta = 32.53^\circ, 38.13^\circ, 39.90^\circ, 46.11^\circ, 56.97^\circ, 60.71^\circ, 66.2^\circ, 78.58^\circ$ ve 79.71° 'de sırasıyla (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533) ve (622) kristal düzlemlerine karşılık gelen pikler ortaya çıkmıştır. Bu düzlemler, Pt/Co₃O₄ ve çıplak Co₃O₄'ün kristal yapısını gösteren standart kübik Co₃O₄'ün JCPDS kartı (JCPDS NO. 42-1467) ile iyi bir şekilde eşleşmektedir. Pt/Co₃O₄'ün XRD desenlerinde Pt'ye karşılık gelen belirgin pikler gözlenmemiştir. Bu durum, ultra düşük Pt içeriğine ve Pt nanopartiküllerinin yüksek dağılımına bağlanmaktadır, bu da Pt'nin XRD'nin algılama sınırının altında kalmasına neden olmaktadır. Bu davranış, düşük soy metal yüklemeli katalizörler için önceki raporlarla tutarlıdır. Bununla birlikte, Pt'nin varlığı ICP-OES ölçümü ile incelenebilmiş ve katalizördeki Pt içeriği %0,25 olarak belirlenmiştir. Pt/Co₃O₄'ün hazırlanmasından önce ve sonra alınan XRD desenleri katalizörün saflığı hakkında fikir vermiş, safsızlıkların olmadığını ve emprenye işlemlerinden sonra kristal yapının korunduğunu göstermiştir.



Şekil 12. a) Pt/Co₃O₄'ün FESEM görüntüsü, b) EDX haritalaması ve (c-f) Pt/Co₃O₄'ün elementel EDX haritalaması ve EDX spektrumu

Ayrıca, partiküllerin varlığını doğrulayan ve homojen dağılımlarını teyit eden tamamlayıcı FE-SEM analizi yapılmıştır (Şekil 12 a). Şekil 12 b-f'deki Pt/Co₃O₄'ün FE-SEM-EDX haritalaması, Co₃O₄ yüzeyinde dağılmış Pt nanopartiküllerinin karmaşık yapısını ortaya koymaktadır. Şekil 12'de yer alan Pt/Co₃O₄ katalizörüne ait FESEM görüntüsü, katalizörün yüzey morfolojisini ve parçacık dağılımını detaylı bir şekilde analiz etmemizi sağlamaktadır. Görüntüdeki 2.5 mikrometrelik ölçek, nanometre boyutundaki bu parçacıkların geniş bir alana yayılımını gözlemlememizi sağlamaktadır. Turkuaz parlak noktalar genellikle Pt nanoparçacıklarını, daha koyu arka plan ise Co₃O₄ desteğini işaret eder. FESEM görüntüsünden elde edilen morfolojik yapının analizi, Pt parçacıklarının Co₃O₄ desteği üzerine başarılı bir şekilde dağılmış olduğunu ve bu yapının katalizörün aktif yüzey alanını artırarak daha etkili bir katalitik performans sunduğunu göstermektedir.

Sentezlenmiş dört katalizörün ICP- OES sonuçlarına göre Rh/Co₃O₄, Pd/Co₃O₄ ve Ru/Co₃O₄'ün yaklaşık kütlece %2.0 metal içeriğine ve Pt/Co₃O₄'ün kütlece % 0.25 metal içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

4.2. Metalik nanoparçacıkların 4-NP indirgenme tepkimesinde denenmesi

Bu tez çalışmasında, 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi için Co₃O₄ destekli metal nanoparçacıkları çevre dostu bir yöntemle ve yüksek verimle sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörlerin 4-NP indirgeme reaksiyonundaki etkinlikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, Pt/Co₃O₄ katalizörünün 60 saniye gibi kısa bir sürede reaksiyonu tamamlayarak 0.106 s⁻¹'lik en yüksek görünen hız sabitine (*k_{app}*) ulaştığı belirlenmiştir. Bu, Pt/Co₃O₄'ün 4-NP indirgeme reaksiyonunda projedeki en etkin katalizör olduğunu göstermektedir. Diğer katalizörlerin performansları ise sırasıyla Pd/ Co₃O₄ (0.076 s⁻¹, 50 saniye), Rh/ Co₃O₄ (0.047 s⁻¹, 50 saniye) ve Ru/Co₃O₄ (0.060 s⁻¹, 60 saniye) olarak tespit edilmiştir. Pt/ Co₃O₄ 'ün üstün katalitik performansı göz önüne alındığında, bu katalizörün 4-NP reaksiyonundaki detaylı çalışmaları yapılmıştır. Eklenen NaBH₄ ve katalizör miktarları optimize edilerek, en kısa sürede, en yüksek hızla ve en yüksek dönüşüm verimliliği ile 4-NP'nin 4-aminofenol (4-AP)'ye indirgenmesi sağlanmıştır.

Çevrim sürelerinin aynı olmasına rağmen *kapp* değerlerinin farklı olmasının temel nedeni, reaksiyon kinetiğindeki görünür hız sabiti ile reaksiyon süresi arasındaki doğrudan bir ilişki olmamasıdır. Hız sabiti, sadece reaksiyonun tamamlanma süresine bağlı değildir; aynı zamanda reaksiyon mekanizması, aktivasyon enerjisi, katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin verimliliği ve reaktanların adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi gibi faktörlerden etkilenir.

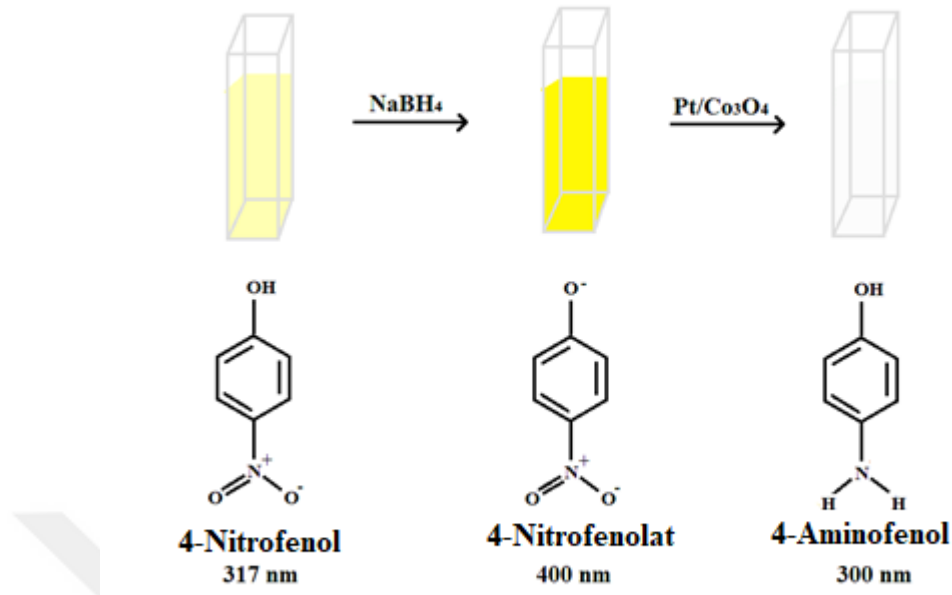
Özellikle 4-NP indirgeme reaksiyonunda, görünür hız sabiti şu faktörlere bağlı olarak değişebilir:

- Katalizör Yüzeyindeki Aktif Merkez Yoğunluğu: Çevrim süreleri eşit olsa bile, bir katalizör yüzeyinde daha fazla aktif merkez varsa, aynı sürede daha fazla substrat işlenebilir. Pt/Co₃O₄'ün hız sabitinin daha yüksek olması, Pt'nin yüzeyinde daha fazla aktif merkez bulunması ve reaktanların bu merkezlerde daha verimli bir şekilde indirgenmesi ile açıklanabilir.
- Reaktanların Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Dengesi: Reaksiyon süresi sadece substratın tamamen dönüşmesine dayalı bir gözlemdir. Ancak, hız sabiti, bu süreçte reaktantların katalizör yüzeyine bağlanma (adsorpsiyon) ve reaksiyon sonrasında ürünlerin serbest bırakılma (desorpsiyon) hızını da kapsar. Pt, substratlarla optimal bir bağ kurarak reaksiyonu hızlandırırken, Pd ve Rh gibi metaller bazen çok güçlü bağlar oluşturarak ürünün yüzeyden ayrılmasını zorlaştırabilir, bu da hız sabitini düşürebilir.
- Elektron Transferi Hızı: İndirgeme reaksiyonları, elektron transferi gerektiren süreçlerdir ve katalizörün elektriksel iletkenliği bu süreci belirler. Pt, yüksek iletkenliğe sahip olduğu için elektron transferini hızlandırarak reaksiyon hızını artırır. Pd, Rh ve Ru ise daha düşük iletkenliğe sahip olduğundan, aynı sürede gerçekleşen reaksiyonda etkinlikleri azalır ve hız sabiti düşük olur.
- Reaksiyon Mekanizması ve Ara Ürünler: Her katalizör, 4-NP'yi indirgerken farklı ara ürünler oluşturabilir veya mekanizma açısından farklı yollar izleyebilir. Aynı sürede reaksiyon tamamlanıyor gibi görünse bile, bu süreçte kullanılan enerji ve elektron transfer verimliliği hız sabitini etkileyebilir.

Sonuç olarak, çevrim süresinin eşit olması, reaksiyonun tamamlanması için gereken gözlemsel süredir ancak hız sabiti, reaksiyonun ne kadar verimli ilerlediğini ve katalizör yüzeyinde gerçekleşen olayları tanımlar. Pt'nin daha yüksek hız sabiti göstermesinin ana sebebi, yüksek aktif merkez yoğunluğu, daha iyi elektron transferi, optimum reaktan adsorpsiyon dengesi ve güçlü metal-destek etkileşimi gibi kinetik faktörlerden kaynaklanmaktadır.

Pt/Co₃O₄'ün katalitik performansı NaBH₄ varlığında 4-NP indirgenmesinde çalışılmış ve reaksiyon süreci UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi ile izlenmiştir. Yeni hazırlanmış NaBH₄ çözeltisinin eklenmesiyle, UV-VIS spektrumunda 317 nm'deki maksimum absorpsiyon piki, 4-NP'nin deprotonasyonu ile 4-Nitrofenolat iyonlarının oluşması nedeniyle 400 nm'ye batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) uğrar ve bu arada karışımın rengi açık sarıdan koyu sarıya değişir. Buna göre, UV-VIS spektrumlarında 400 nm'deki absorbans, 4-NP'nin katalitik dönüşümünü hesaplamak için kullanılmıştır (Şema 2).

Her kinetik çalışmadan önce, taze 0.125 M sulu NaBH₄ çözeltisi hazırlanmıştır. Bir beherde 6 mL 0.00008 M 4-NP çözeltisi ve 0.5 mL 0.125 M NaBH₄ karışımı hazırlanmış ve reaksiyon karışımına katalizör eklenmiştir. Karışımın renk değişimleri, UV-VIS spektroskopisi kullanılarak standart bir kuvars küvetinde (yol uzunluğu = 1 cm) zaman içinde izlenmiştir. Bileşik konsantrasyonları, UV-VIS spektroskopisinden elde edilen absorbans değerleri ile takip edilmiştir. Absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. İndirgeme reaksiyonu, katalizörün eklenmesiyle sarı çözeltinin renksiz hale gelmesine kadar devam etmiştir. (Şema 2)



Şema 2. NaBH_4 ve $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ eklenmesi ile 4-Nitrofenolün 4-Aminofenole katalitik indirgenmesinin şematik gösterimi

Reaksiyonun 400 nm'deki absorbans değerindeki hafif düşüşten de anlaşılacağı üzere Co_3O_4 varlığında önemli ölçüde ilerlememiştir, bu da Co_3O_4 'ün 4-NP indirgenmesini katalize etme eğiliminin sınırlı olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, 6 ml 4-NP ve 500 μL 0.125 M NaBH_4 içeren reaksiyon karışımına $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ eklendiğinde, UV-VIS spektrumlarında 400 nm'deki absorbans hızla azalmış ve 4-AP'den kaynaklanan 300 nm'deki absorpsiyon pikinin yoğunluğu artmıştır, bu da $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 'ün 4-NP'nin indirgenmesini katalize ettiğini göstermektedir.

4NP indirgenmesi yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Bu, NaBH_4 'ün çok yüksek konsantrasyonlarda kullanılmasıyla sağlanır ve bu sayede NaBH_4 'ün konsantrasyonu reaksiyon boyunca neredeyse sabit kalır. Böylece, reaksiyonun kinetiği yalnızca 4-NP konsantrasyonuna bağlı olarak yalancı birinci dereceden olarak ele alınabilir.

Bu koşullar altında, 4-NP konsantrasyonu (C) zamanla (t) eksponansiyel olarak azalarak aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

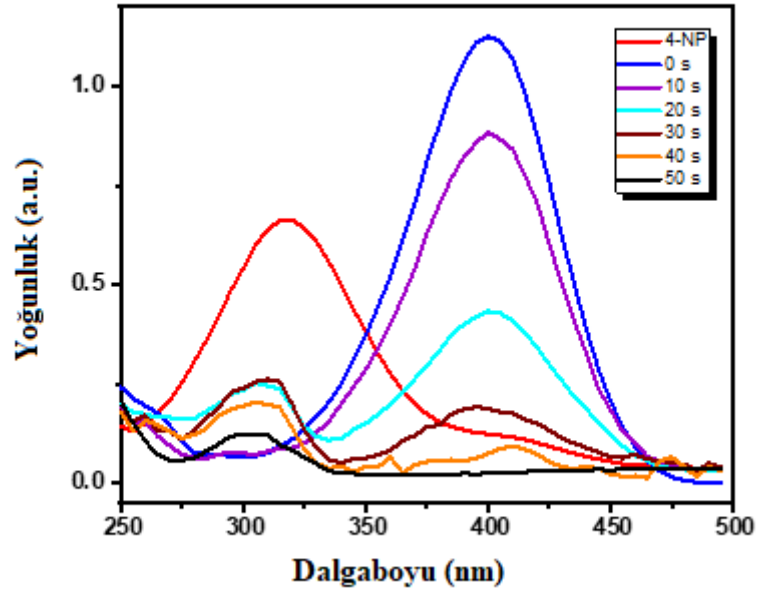
Burada, C_0 başlangıç konsantrasyonu ve k ise görünen hız sabitidir. Doğal logaritma alınarak bu denklem yeniden düzenlenir:

$$\ln(C) = \ln(C_0) - kt$$

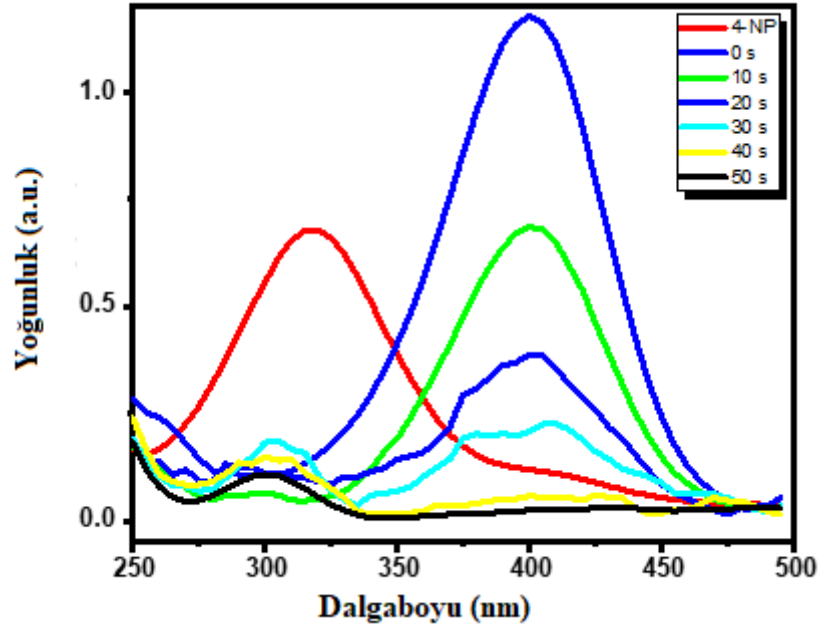
Bu denklem yeniden düzenlendiğinde:

$$-\ln(C/C_0) = kt$$

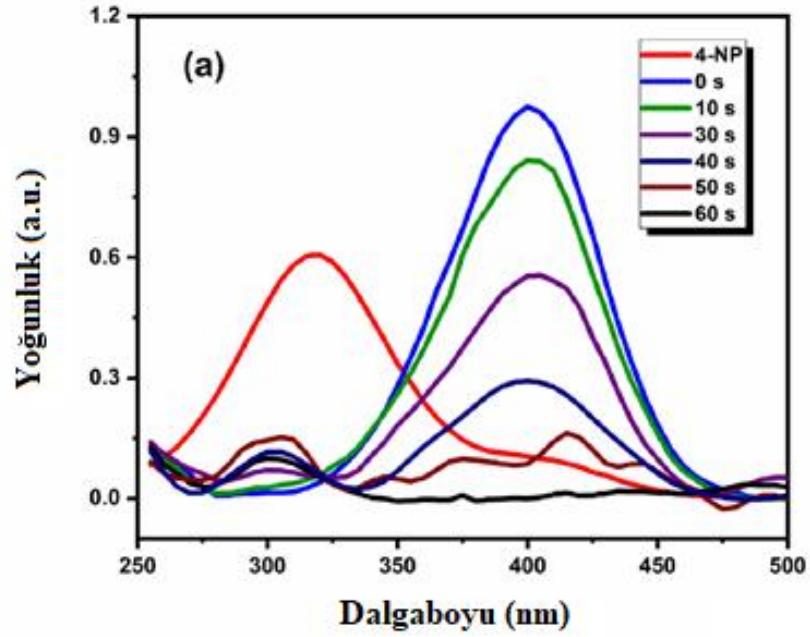
elde edilir. $-\ln(C/C_0)$ değerinin zaman (t) ile grafiği çizildiğinde, eğri doğrusal olur ve bu doğrunun eğimi, belirli deney koşulları altında görünen hız sabiti (k) olarak belirlenir. Bu yöntemle, 4-NP indirgenmesinin yalancı birinci dereceden kinetiklere uyduğu sonucuna varılmıştır.



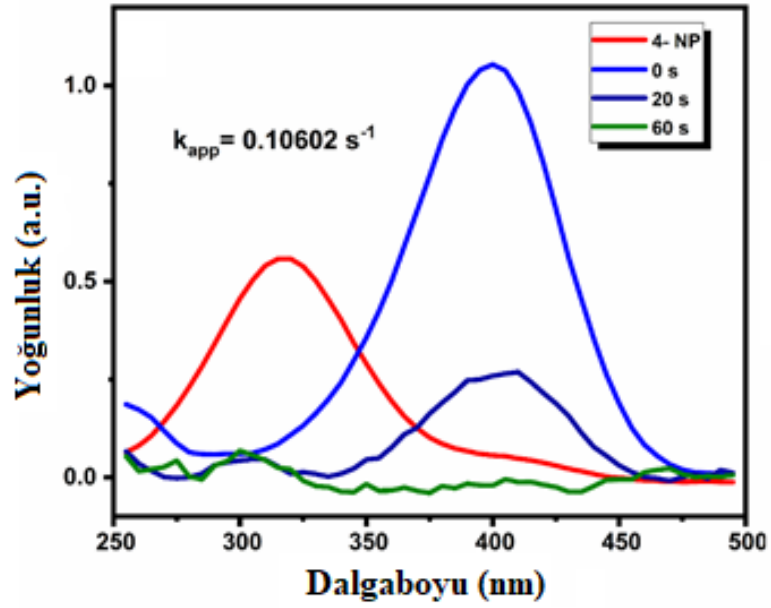
Şekil 13. Rh/Co₃O₄ tarafından katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-Vis spektrumları



Şekil 14. Pd/Co₃O₄ tarafından katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-Vis spektrumları



Şekil 15. Ru/Co₃O₄ tarafından katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-Vis spektrumları



Şekil 16. Pt/Co₃O₄ tarafından katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-Vis spektrumları

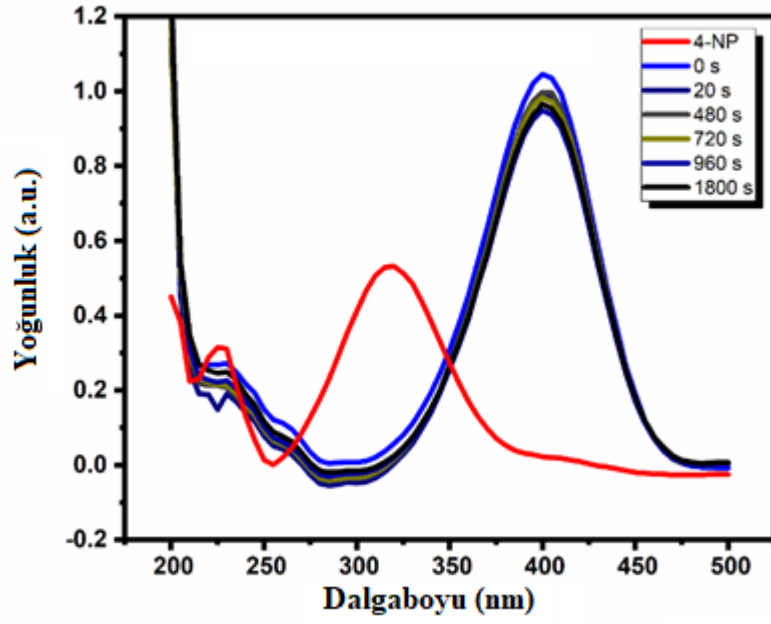
Çizelge 1. Sentezlenmiş nanoparçacıklarının 4-NP'yi indirgeme süreleri ve reaksiyon hızları

Katalizörler	Çevrim süresi (s)	Görünür hız sabiti (s ⁻¹)
Pt/Co ₃ O ₄	60	0.106
Pd/Co ₃ O ₄	50	0.076
Rh/Co ₃ O ₄	50	0.047
Ru/Co ₃ O ₄	60	0.060

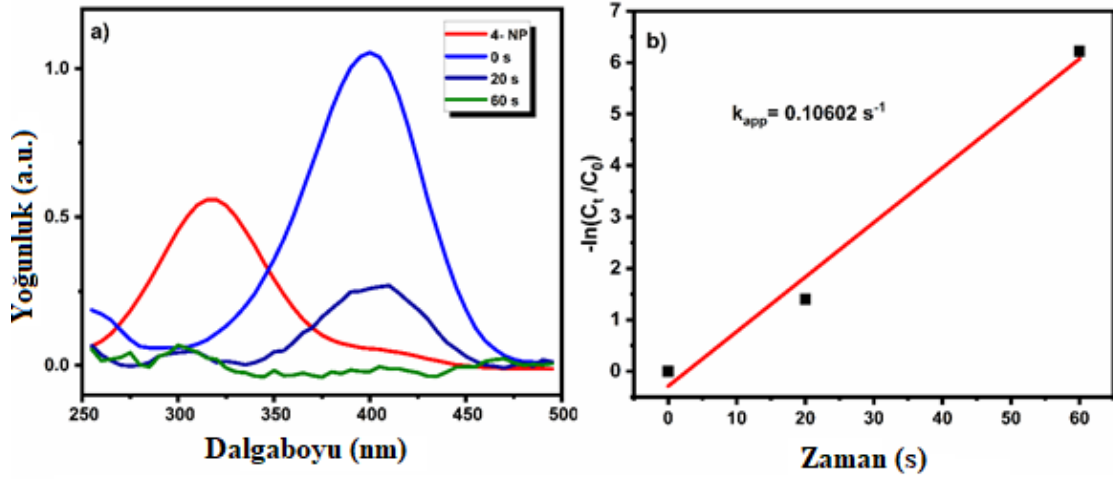
Çizelge 1, sentezlenmiş nanoparçacıkların 4-NP indirgeme reaksiyonundaki etkinliklerini göstermektedir. Pt/Co₃O₄ katalizörü, 60 saniye gibi kısa bir sürede reaksiyonu tamamlayarak 0.106 s⁻¹'lik en yüksek görünen hız sabitini göstermiştir (Şekil 16). Bu, Pt/Co₃O₄'ün 4-NP indirgeme reaksiyonunda oldukça etkin bir katalizör olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer yandan, Şekil 4 ve 5'te belirtildiği gibi Pd/Co₃O₄ ve Rh/Co₃O₄ katalizörleri 50'şer saniyede tamamladıkları reaksiyonlarla daha düşük hız sabitleri sergilemişlerdir (sırasıyla 0.076 s⁻¹ ve 0.047 s⁻¹). Ru/Co₃O₄'ün ise, 60 saniyelik çevrim süresi ve 0.060 s⁻¹'lik hız sabitine sahip olduğu Şekil 6'dan anlaşılmaktadır. Bu veriler, katalizörlerin etkinlik sırasını belirlemekle kalmayıp, aynı zamanda Pt/Co₃O₄'ün projedeki diğer %0.25'lik katalizöre göre üstün katalitik performansını da vurgulamaktadır.

Pt bazlı katalizörlerin 4-NP indirgeme reaksiyonundaki üstün performansı, temel olarak elektronik yapısı, yüzey kimyası, metal-destek etkileşimi ve katalitik aktiviteyi belirleyen faktörlerle açıklanabilir. Platin, yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde elektron transferini hızlandırarak indirgeme reaksiyonunu daha verimli hale getirir. NaBH_4 gibi indirgen maddelerin ayrışmasıyla oluşan hidrit iyonlarının (H^-) 4-NP'ye transferi, reaksiyon hızını belirleyen en kritik adımdır ve Pt'nin yüksek elektron yoğunluğu bu süreci kolaylaştırarak reaksiyon kinetiğini iyileştirir. Aynı zamanda, Pt yüzeyi, reaktanlarla güçlü ancak aşırı sıkı olmayan bağlar kurarak hem substratların katalizör yüzeyine kolayca adsorbe olmasını hem de reaksiyon ürünlerinin hızla serbest bırakılmasını sağlar. Bu denge, katalitik döngünün sürekliliğini sağlayarak hız sabitinin yüksek olmasına katkıda bulunur. Ayrıca, Pt nanoparçacıkları genellikle daha küçük ve homojen dağılıma sahip olup, aktif yüzey alanını artırarak daha fazla reaktanın katalizörle etkileşime girmesine olanak tanır. Metal-destek etkileşimi de katalizör verimliliğini önemli ölçüde etkileyen bir faktördür ve Pt, Co_3O_4 gibi metal oksit destek malzemesi ile güçlü bir sinerji oluşturur. Bu etkileşim, oksijen boşluklarının oluşumunu teşvik ederek indirgeme reaksiyonu sırasında elektron transferini hızlandırır ve aktif merkezlerin stabilitesini artırır. Platin ile karşılaştırıldığında, Pd, Rh ve Ru gibi diğer metaller daha düşük hız sabitleri sergiler; bunun başlıca sebepleri, elektron transfer kapasitesinin Pt kadar yüksek olmaması, metal-destek etkileşimlerinin daha zayıf olması ve yüzey adsorpsiyonunun ya çok güçlü ya da çok zayıf olmasıdır. Pd ve Rh gibi metaller, reaktanlarla aşırı güçlü bağlar kurarak reaksiyon ürünlerinin yüzeyden ayrılmasını zorlaştırabilir, bu da katalizörün etkinliğini düşürebilir. Ru ise genellikle daha düşük elektron yoğunluğuna sahip olduğu için indirgeme sürecini yavaşlatır. Sonuç olarak, Pt/ Co_3O_4 katalizörü, optimum yüzey bağlanma enerjisi, yüksek elektron transfer kapasitesi, güçlü metal-destek etkileşimi ve geniş aktif yüzey alanı gibi faktörlerin birleşimi sayesinde 4-NP indirgeme reaksiyonunda en yüksek hız sabitine sahip katalizör olarak öne çıkmaktadır.

Reaksiyon, Şekil 17'de 400 nm'deki absorptans değerindeki hafif düşüşten de anlaşılacağı üzere sadece Co_3O_4 varlığında önemli ölçüde ilerlememiştir, bu da Co_3O_4 'ün 4-NP indirgenmesini katalize etme eğiliminin sınırlı olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, 6 ml 4-NP ve 500 μL 0.125 M NaBH_4 içeren reaksiyon karışımına Pt/ Co_3O_4 eklendiğinde, UV-VIS spektrumlarında 400 nm'deki absorptans hızla azalmış ve 4-AP'den kaynaklanan 300 nm'deki absorpsiyon pikinin yoğunluğu artmıştır, bu da Pt/ Co_3O_4 'ün 4-NP'nin indirgenmesini katalize ettiğini göstermektedir (Şekil 18 a).



Şekil 17. Çıplak Co_3O_4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen 4-NP indirgeme reaksiyonuna ait UV-VIS specturumu



Şekil 18. (a) $4,2 \mu\text{g}$ Pt ile katalize edilen 4-NP indirgenmesinin UV-VIS spektrumu ve (b) 4-NP indirgenmesi için tamamlanma süresine karşı $\ln(C_t/C_0)$ grafiği

Şekil 18 a'da gösterildiği gibi, 4-NP'nin 4-AP'ye tam dönüşümü 60 saniye içinde gözlemlenebilmiştir. $\ln(C/C_0)$ ile reaksiyon süresi arasındaki doğrusal ilişkiye dayanarak (Şekil 18b), Co_3O_4 katalizli 4-NP indirgeme reaksiyonu için görünür hız sabiti (k_{app}) $0,10602 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Dakikada metal molü başına indirgenen 4-NP molü

olarak tanımlanabilen devir frekansı (TOF), katalizör aktivitesi değerlendirmesi için de kullanılmıştır. Pt/Co₃O₄'ün TOF değeri 1338 h⁻¹ olarak belirlenmiştir, bu da yakın zamanda bildirilen katalizörlere kıyasla 4-NP indirgenmesine yönelik mükemmel bir aktivite olduğunu göstermektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. 4-NP indirgenmesi için kullanılan yakın zamanda bildirilen soy metal bazlı katalizör.

	Katalizör	boyut (nm)	Katalizör miktarı	NaBH ₄ (mmol)	4-NP (mmol) x10 ⁻³	TOF (h ⁻¹)	Süre (s)	kapp (s ⁻¹) (x10 ⁻³)	Yeniden kullanım	Ref.
1	Pt/Co ₃ O ₄	3.82± 0.79	0.0042	0.0625	0.48	1338	60	106.0	8	Bu çalışma
	Pt/Co ₃ O ₄	3.82± 0.79	0.0042	0.3750	2.24	3748	100	106.5	-	Bu çalışma
2	CeO ₂ /Pd (%10.23 wt)	4.63± 0.81	0.256	0.1	18.7	-	700	5.52	3	(Wang vd, 2022)
3	Pt/SnO ₂ 5- mol%	2-4	0.06	0.0159	0.3	-	600	5.9	10	(Duras ovic, 2023)
4	Pt ₁ Ce ₇ ZSM-5	14 - 27	50	1.5	720	-	2100	1.28	-	(El- Bahy vd, 2022)
5	Pt/SnO ₂ SP- 1 (1 mol %Pt)	1.0- 1.3	0.015	4	10	-	240	15.3	-	(Maric vd, 2023)
6	Ru@CS- CR@Mn	15.6 ± 0.7	0.46	0.15	0.15	925	60	78	10	(Liew vd, 2019)
7	GG-s-PtNP	6	50 µL	0.1	1x 10 ⁻⁴	-	360	8.3	-	(Pande y vd, 2014)
8	DMSTNs- SH-Pd	~9	0.126 × 10 ⁻³	250	0.3	-	280	13	10	(Wang vd, 2022)
9	3D mesoporou s AK-Pt	4.1	2	0.04	1x10 ⁻⁷	-	900	4.85	6	(Subha n vd, 2022)
10	Pt/SWCNT	1.2 ± 0.2	1	50	0.5	-	480	5.98	7	(Xian vd, 2023)

11	almond skin extract -Pt NP	6-8	0.2	0.01	0.36	-	1200 (~80 % conversion)	18.6	-	(Sadala ge vd, 2022)
12	MWCNT Pd/Cu-v	0.85	2.0	3.0	0.15	-	180	0.245	5	(Xi vd, 2022)
13	PtNP/Pt_T OCN_3_A Q_5	6.22 ±1.57	0.17	3.125	0.5	-	600	5.32	-	(Pawce nis vd, 2022)
14	PtCuCo trimetallic alloy NPs	32.2 ± 5.1	0.125	1.2	3.6	-	360	-	-	(He vd, 2018)
15	Pt/SWCNT	2.1± 0.2	1	50	0.5	-	420 (~83 %)	5.6	6	(Li vd, 2023)
16	Pt/mesoCe O ₂ CO ₁₀	3.52	0.002	0.25	0.3	-	240	11.30	5	(Wang vd, 2016)
17	PdO-Co ₃ O ₄ -MOF	290	0.135	2.0	0.5	-	220	21.8	5	(Dou vd, 2020)
18	Pt NPs @C-PZS	2	0.0025	15	0.34	131.56	960	4.64	6	(Fu vd, 2018)
19	Pt@Co-Al LDH	3.1	0.06	0.02	0.1	-	180	16.1	5	(Lv vd, 2019)
20	Pd ₁ /Au ₂₀ @ZrO ₂	17± 5.1	-	0.0037	0.3	15.1	960	2	4	(Acosta vd, 2019)

Bir Pt/ Co₃O₄ katalizörü kullanılarak 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi için iki temel reaksiyon mekanizması dikkate alınmıştır: Langmuir-Hinshelwood ve Eley-Rideal modelleri (Nakajima vd, 2023). Her bir mekanizma, katalitik reaksiyonun yüzey kinetiği hakkında fikir vermektedir .

1. Langmuir-Hinshelwood Mekanizması: Bu model, hem 4-NP hem de BH₄⁻'ün katalizör yüzeyine adsorbe olduğunu ve reaksiyonun adsorbe olan türler arasında gerçekleştiğini öne sürer. Reaksiyon hızı her iki reaktantın yüzey kaplamasına bağlıdır. Bir reaktantın yüksek konsantrasyonlarında, adsorpsiyon bölgeleri için rekabet oluşur ve adsorpsiyon bölgeleri doymuş hale geldikçe reaksiyon hızında bir azalmaya yol açar (Thawarkar vd, 2018).

2. Eley-Rideal Mekanizma: Bunun aksine, Eley-Rideal mekanizma sadece BH_4^- 'nin katalizör yüzeyine adsorbe olmasını içerirken, 4-NP çözelti fazında kalır. Adsorbe edilen BH_4^- 'den salınan hidrit iyonları, 4-NP'nin yüzeye adsorbe edilmesine gerek kalmadan doğrudan 4-NP ile reaksiyona girer. Bu durumda, adsorpsiyon bölgeleri için rekabet oluşmadığından, reaksiyon hızı artan 4-NP konsantrasyonu ile birlikte artacaktır (Zhao vd, 2019).

4-NP'nin Pt/ Co_3O_4 ile indirgenmesini hangi mekanizmanın yönettiğini belirlemek için, $NaBH_4$ ve katalizör miktarı sabit tutularak görünür hız sabitinin (k_{app}) 4-NP konsantrasyonuna nasıl bağlı olduğu analiz edilmiştir. Düşük 4-NP konsantrasyonlarında, reaksiyon 4-NP'ye göre sıfır mertebesinde davranış göstermiştir, bu da katalizör yüzeyinin doymun olmadığını düşündürmektedir. Bununla birlikte, 4-NP konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı düşmüştür, bu da 4-NP ve BH_4^- arasındaki adsorpsiyon bölgeleri için rekabetin bir göstergesidir ve Langmuir-Hinshelwood modeline işaret etmektedir. $NaBH_4$ konsantrasyonunun etkisini inceleyen diğer deneyler, reaksiyon hızında bir başlangıç artışı ve ardından yüzey doymunluğu ile tutarlı bir plato göstermiştir. Bu sonuçlar, 4-NP'nin Pt/ Co_3O_4 kullanılarak indirgenmesinin, hem 4-NP hem de BH_4^- 'nin katalizör üzerinde adsorpsiyon için rekabet ettiği ve yüzey etkileşimlerinin reaksiyon kinetiğini kontrol ettiği Langmuir-Hinshelwood mekanizmasını izlediğini göstermektedir.

4-NP'nin Pt/ Co_3O_4 katalizörü tarafından indirgenmesi için makul mekanizma Langmuir-Hinshelwood modeline dayalı olarak tanımlanabilir. Başlangıçta $NaBH_4$, Pt/ Co_3O_4 katalizörünün yüzeyine adsorbe olan BH_4^- iyonlarını üretmek için sulu fazda ayrışır. Eş zamanlı olarak, $NaBH_4$ ilavesinden hemen sonra oluşan 4-nitrofenolat, katalizörün aktif bölgelerine bağlanır. İndirgeme işlemi, hem 4-nitrofenolat hem de BH_4^- iyonları katalizör yüzeyine adsorbe edildiğinde başlar ve etkileşimlerini kolaylaştırır. BH_4^- 'ten 4-nitrofenolata sıralı hidrit iyonu (H^+) transferi gerçekleşir ve Pt aktif bölgeleri etkin elektron transferine olanak sağlar. Bu kademeli indirgeme, 4-nitrofenolatu bir ara tür olan 4-hidroksilaminofenolata dönüştürür. Son olarak, bu ara tür de 4-AP'ye indirgenir. Ortaya çıkan 4-AP katalizör yüzeyinden desorbe olur ve sonraki döngüler için aktif bölgeleri yeniden oluşturur.

İndirgeyici ajan olarak $NaBH_4$ kullanılarak 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi, çeşitli katalizörlerin katalitik sürecini içermektedir. Katalitik mekanizma tipik olarak hem BH_4^- iyonlarının hem de 4-NP moleküllerinin katalitik merkezlere adsorpsiyonunu içerir, bu da BH_4^- 'den 4-NP'ye elektron transferine yol açar ve 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesiyle

sonuçlanır. Katalizör olmadan 4-NP'nin NaBH_4 ile hidrojenlenmesi, 4-NP ve BH_4^- arasındaki potansiyel farkından dolayı bu indirgeme işlemi çok önemlidir. Katalizörün rolü, reaktanların adsorpsiyonunu kolaylaştırdığı, elektron transfer süreçlerini geliştirdiği, reaksiyon ara maddelerini stabilize ettiği ve böylece nihai ürünün oluşmasını kolaylaştırdığı için çok önemlidir. NaBH_4 , hidrojen gazı ve borat türleri oluşturmak üzere ayrışarak indirgeme için gerekli H^- ve H^+ sağlar. Katalizör ve NaBH_4 arasındaki bu sinerjik etkileşim, 4-NP'nin 4-AP'ye verimli bir şekilde indirgenmesini sağlar. İndirgeme mekanizmasının bu şekilde anlaşılması, maksimum reaksiyon verimliliği ve hızı elde etmek için hem NaBH_4 konsantrasyonunu hem de katalizör miktarını optimize etmenin önemli olduğunu göstermektedir.

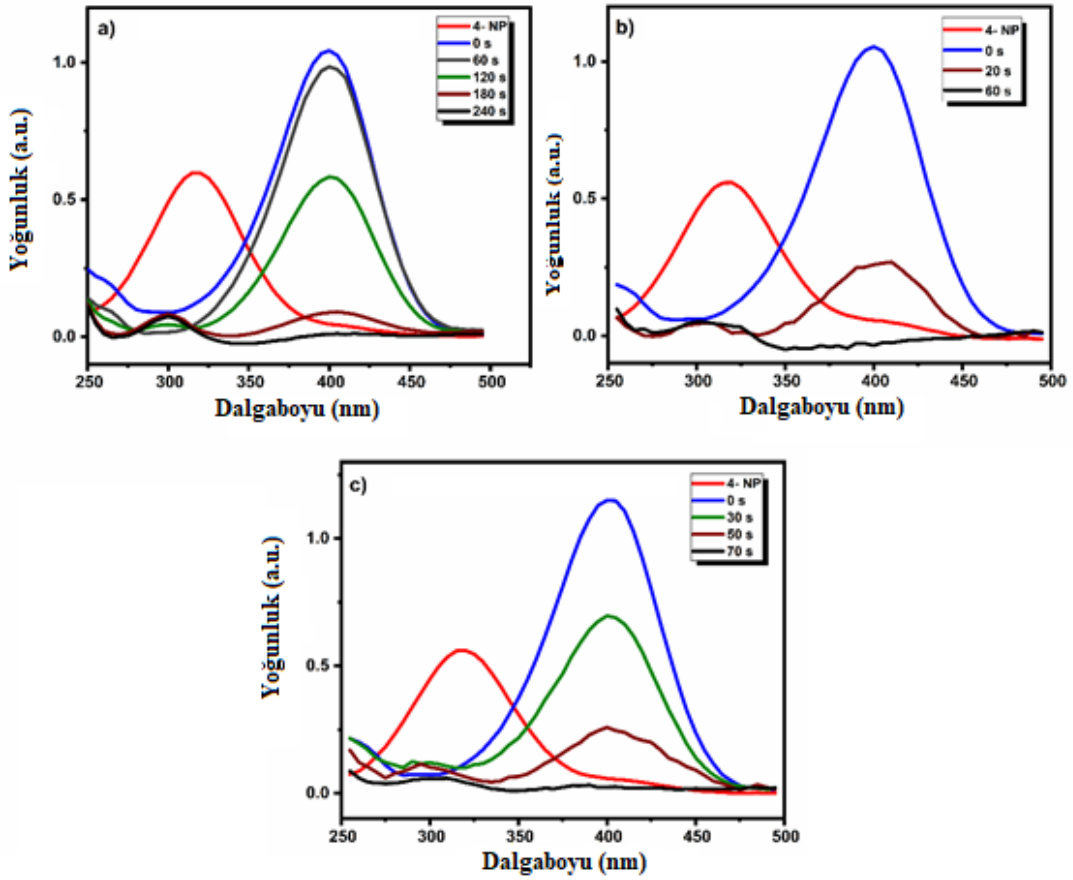
Optimum katalizör miktarını ve NaBH_4 konsantrasyonunu belirlemek için, 4-NP çözeltisinin konsantrasyonu 0,08 mM ve NaBH_4 çözeltilerinin konsantrasyonu 0,05 M, 0,125 M ve 0,325 M olarak tutulurken katalizör miktarları değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Başlangıçta, 6 ml 0,08 mM 4-NP ve 500 μL 0,05 M NaBH_4 çözeltileri karıştırılmış ve farklı karışımlara 10, 20, 30, 40 ve 50 μL katalizör eklenmiştir. 4-NP'nin tamamen indirgenmesi için gereken süreler 10 μL için 420 s, 20 μL için 360 s, 30 μL için 300 s ve 40 ve 50 μL için 240 s olarak kaydedilmiştir. Bu reaksiyonlar için k_{app} hesaplanmış ve en yüksek k_{app} değeri 40 μL katalizör için $\sim 0,02 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, 40 μL Pt/ Co_3O_4 çözeltisi ile katalizlenen reaksiyon için TOF değeri 335 h^{-1} olarak elde edilmiştir. Daha sonra NaBH_4 konsantrasyonu 0,125 M'a yükseltilmiş ve deneyler tekrarlanmıştır. 6 ml 0,08 mM 4-NP ve 500 μL 0,125 M NaBH_4 çözeltileri kullanılarak katalizör miktarları değiştirilmiş (10, 20, 30, 40 ve 50 μL) ve indirgeme reaksiyon süreleri ve TOF değerleri ölçülmüştür. Tam indirgeme süreleri 10, 20, 30, 40 ve 50 μL için sırasıyla 150 s, 120 s, 80 s, 60 s ve 60 s olarak bulunmuştur. En yüksek hız sabiti, 0,05 M NaBH_4 kullanılan önceki setle tutarlı olarak yine 40 μL katalizör ile gözlenmiştir. NaBH_4 konsantrasyonu 2,5 kat artırıldığında, görünür hız sabiti yaklaşık beş kat artarak $0,106 \text{ s}^{-1}$ e ve TOF değeri dört kat artarak 1338 h^{-1} e yükselmiştir. Daha yüksek NaBH_4 konsantrasyonlarının etkisini daha fazla araştırmak için, konsantrasyon 2,5 kat daha artırılarak 0,325 M'a çıkarılmıştır. 40 μL katalizör eklenmesiyle, tam indirgeme için gereken süre 10 saniye artarak 70 saniyeye çıkmıştır. Görünür hız sabiti hafifçe azalarak $0,101 \text{ s}^{-1}$ e düşmüş ve TOF değeri 1147 h^{-1} e gerilemiştir. NaBH_4 konsantrasyonunun artırılması, reaksiyon verimliliğini artırmış ve 4-NP'nin indirgenmesi için reaksiyon süresini 0,125 M'lık optimum konsantrasyona kadar azaltmıştır. Bu iyileşme, öncelikle indirgeme işlemi için daha fazla hidrit iyonu (H^-) sağlayan ve böylece reaksiyon hızını

artıran bir indirgeyici ajan olarak NaBH_4 'ün artan kullanılabilirliğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, daha yüksek bir NaBH_4 konsantrasyonu kimyasal potansiyeli yükselterek reaksiyon için daha büyük bir itici güç sağlar ve aktivasyon enerjisi bariyerinin daha etkili bir şekilde aşılmasına yardımcı olur. Ek olarak, artan NaBH_4 konsantrasyonu katalizör yüzeyinde indirgeyici madde ile 4-NP arasındaki etkileşimi geliştirerek daha sık ve verimli indirgeme olaylarına yol açar. Bununla birlikte, optimum 0,125 M konsantrasyonun ötesinde, reaksiyon hızı iyileşmeye devam etmemiş ve hatta yavaşça azalmıştır. Bu durum, katalizör yüzeyinin NaBH_4 molekülleri ile doymuş hale gelmesine bağlanabilir, bu da 4-NP adsorpsiyonu ve reaksiyonu için aktif bölgelerin kullanılabilirliğini sınırlar. Ek olarak, çok yüksek NaBH_4 konsantrasyonlarında kütle aktarım sınırlamaları ortaya çıkabilir ve reaktanların ve ürünlerin katalizör yüzeyine ve yüzeyinden difüzyonunu yavaşlatabilir. Ayrıca fazla NaBH_4 , NaBH_4 moleküllerinin katalizör üzerinde 4-NP için kullanılacak aktif bölgeleri işgal ettiği rekabetçi adsorpsiyona da yol açabilir. Bu nedenle, 0,125 M NaBH_4 konsantrasyonunun, önemli doymuşluk veya kütle transferi sınırlamalarına neden olmadan reaksiyon hızını artırmak için bu faktörleri dengeleyerek optimal olduğu bulunmuştur.

Bu deneylerin sonuçlarına dayanarak, 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesini minimum sürede maksimum verimle tamamlamak için 0,125 M NaBH_4 çözeltisi ve 10,5 mg $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün 250 μL damıtılmış suda dağıtılmasıyla hazırlanan katalizör çözeltisinden 40 μL kullanılacağı sonucuna varılmıştır. (Çizelge 3, Şekil 19)

Çizelge 3. 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi için yapılan optimizasyon çalışmalarının sonuçları

Katalizör miktarı (μL)	0.05 M NaBH_4		0.125 M NaBH_4		0.325 M NaBH_4	
	Zaman (s)	TOF (h^{-1})	Zaman (s)	TOF (h^{-1})	Zaman (s)	TOF (h^{-1})
10.0	420	764	150	2142	180	1784
20.0	360	446	120	1338	150	1070
30.0	300	357	80	1338	110	973
40.0	240	334	60	1338	70	1147
50.0	240	268	60	1070	70	917



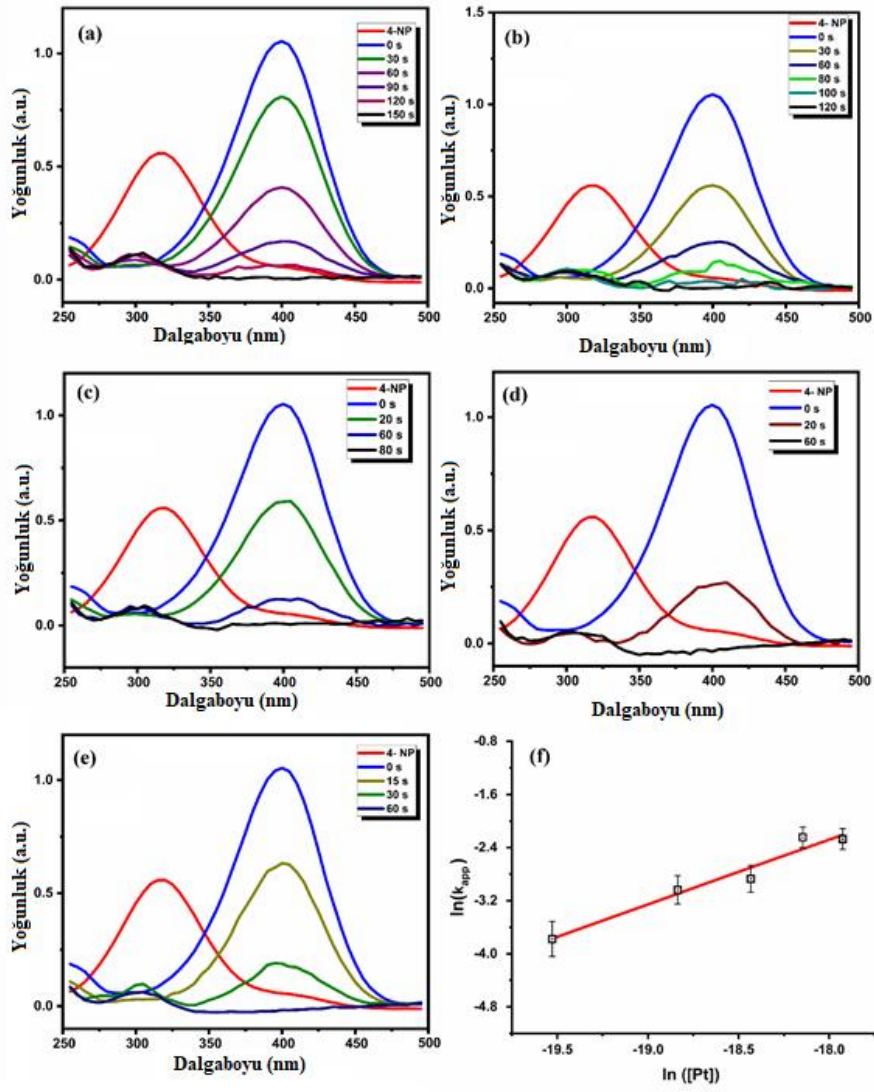
Şekil 19. Değişen NaBH₄ konsantrasyonları ile 40 µL katalizör karışımı (4,2 ng Pt) ve 6 ml 0,08 mM 4-NP kullanılarak 4-NP'nin indirgenmesinin UV-VIS spektrumları: (a) 0,05 M, (b) 0,125 M ve (c) 0,325 M.

UV-VIS spektroskopisi kullanılarak 6 ml 0,08 mM 4-NP ve 500 µL 0,125 M NaBH₄ içeren reaksiyon karışımlarıyla yapılan deneylerde, farklı hacimlerde katalizör çözeltisi eklenmiştir: 10 µL, 20 µL, 30 µL, 40 µL ve 50 µL. Şekil 20'de gösterildiği gibi, 10 µL katalizör çözeltisi içeren numune için tam dönüşüm 0,023 s⁻¹ k_{app} ile 150 saniyede elde edilmiştir. 20 µL katalizör eklendiğinde, reaksiyon 0,048 s⁻¹ k_{app} ile 120 saniyede tamamlanmıştır. 30 µL katalizör eklendiğinde tam dönüşüm 80 saniyede gerçekleşmiş ve k_{app} 0,057 s⁻¹ olmuştur. Hem 40 µL hem de 50 µL katalizör için reaksiyon, sırasıyla 0,106 s⁻¹ ve 0,103 s⁻¹ k_{app} değerleri ile 60 saniyede tam dönüşüme ulaşmıştır. Bu sonuçlar, katalizör miktarının artırılmasının genellikle tam dönüşüm için gereken süreyi azalttığını ve görünür hız sabitini artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, 40 µL ve 50 µL katalizör için k_{app} değerleri çok benzer bulunmuştur ve reaksiyonlar aynı sürede tamamlanmıştır. Bu, katalizör konsantrasyonundaki daha fazla artışın önemli hız

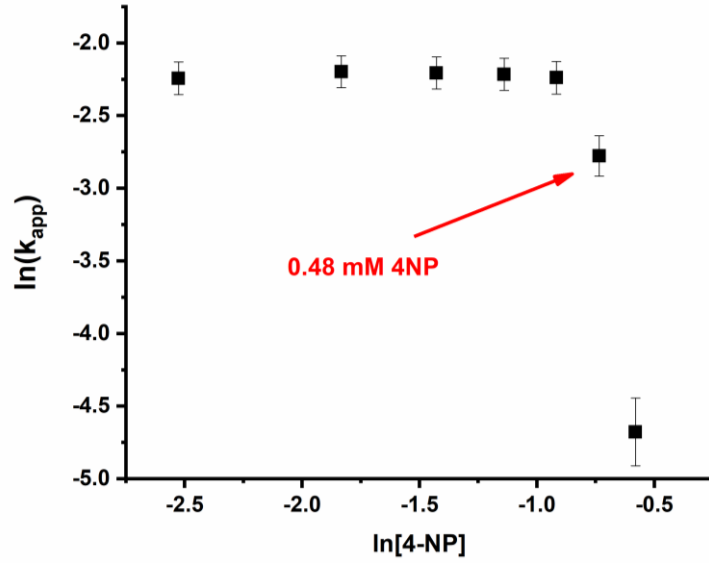
artışlarına yol açmadığı bir doygunluk etkisine işaret etmektedir. Hızın bir optimuma ulaşmasının diğer olası nedenleri arasında substrat konsantrasyonundaki sınırlamalar veya reaksiyon sisteminin doğal kinetik limitleri yer alabilir.

Şekil 20'de gösterildiği gibi k_{app} ve platin katalizör konsantrasyonu ($[Pt]$) arasındaki ilişki ayrıca analiz edilmiştir. $\ln(k_{app})$ ile $\ln([Pt])$ grafiği, $\ln(k_{app}) = 15.27 + 0.98\ln([Pt])$ denklemiyle tanımlanan doğrusal bir ilişki göstermiştir. Bu doğrusal ilişki, reaksiyon sırası (n) yaklaşık 1,0 olarak bulunduğundan, reaksiyonun platin konsantrasyonuna göre birinci dereceden olduğunu gösterir.

Bu bulgular, reaksiyon hızının düşük konsantrasyonlarda katalizör konsantrasyonu ile doğru orantılı olmasına rağmen, reaksiyon sistemindeki sınırlamalar nedeniyle katalizör konsantrasyonundaki daha fazla artışın önemli hız artışlarına yol açmadığı bir noktaya ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 20. Farklı örneklere a) 10, b) 20, c) 30, d) 40 ve e) 50 μL katalizör çözeltisi eklenerek 6 ml 0,08 mM 4-NP ve 500 μL 0,125 M NaBH_4 içeren reaksiyon karışımlarının UV-VIS spektrumları ve f) $\ln(k_{\text{app}})$ vs. $\ln([\text{Pt}])$ grafiği %7,0 hata ile ($\ln(k_{\text{app}}) = \ln(k) + n \ln([\text{Pt}])$); n= reaksiyon sırası; $y = 15.27 + 0.98x$)



Şekil 21. Katalitik indirgeme işlemi sırasında $\ln(k_{app})$ ve $\ln[4-NP]$ arasındaki ilişki.

Reaksiyon hızının doğal logaritması ($\ln(\text{hız})$) ile 4-NP konsantrasyonunun doğal logaritması ($\ln[4-NP]$) arasındaki ilişki, 4-NP'ye göre reaksiyon sırası hakkında bilgi sağlar. (Şekil 21) $\ln[4-NP]$ 'ye karşı $\ln(\text{hız})$ grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrusal uyumun eğimi, hız yasası ifadesinde 4-NP için reaksiyon sırasını ("n" olarak gösterilir) verir:

$$\ln(\text{hız}) = \ln(k) + n \cdot \ln[4-NP]$$

Burada 'n', 4-NP konsantrasyonundaki değişikliklerin reaksiyon hızını nasıl etkilediğini gösterir. Başlangıçtaki 4-NP konsantrasyonunun beş katına kadar gözlemlenen 0'a yakın bir 'n' değeri, sıfır mertebesinde davranışa işaret eder, yani reaksiyon hızı bu aralıktaki 4-NP konsantrasyonundan bağımsızdır. Başlangıçtaki 0,08 mM 4-nitrofenol konsantrasyonundan başlayarak, konsantrasyon başlangıç değerinin beş katına kadar arttıkça reaksiyon hızı tutarlı bir davranış göstermiştir. Bu durum grafikte 0,08 mM ve 0,40 mM 4-NP konsantrasyonu arasında nispeten sabit bir $\ln(\text{hız})$ ile yansıtılmıştır. Bu kayda değer dönüşüm, reaksiyonda kullanılan katalizörün olağanüstü verimliliğini vurgulamaktadır. Substrat konsantrasyonundaki önemli bir artışa rağmen, katalizör performansını koruyarak tutarlı bir reaksiyon hızı sağlamıştır. Bununla birlikte, bu konsantrasyonun ötesinde, grafik, 4-NP konsantrasyonu artmaya devam ettikçe azalan $\ln(\text{hız})$ değerleriyle kanıtlandığı üzere, reaksiyon hızında kayda değer bir düşüşe işaret etmektedir. Bu eğilim, reaksiyonda, substrat konsantrasyonundaki daha fazla artışın artık reaksiyon hızında orantılı artışlar sağlamadığı bir doygunluk noktasının meydana

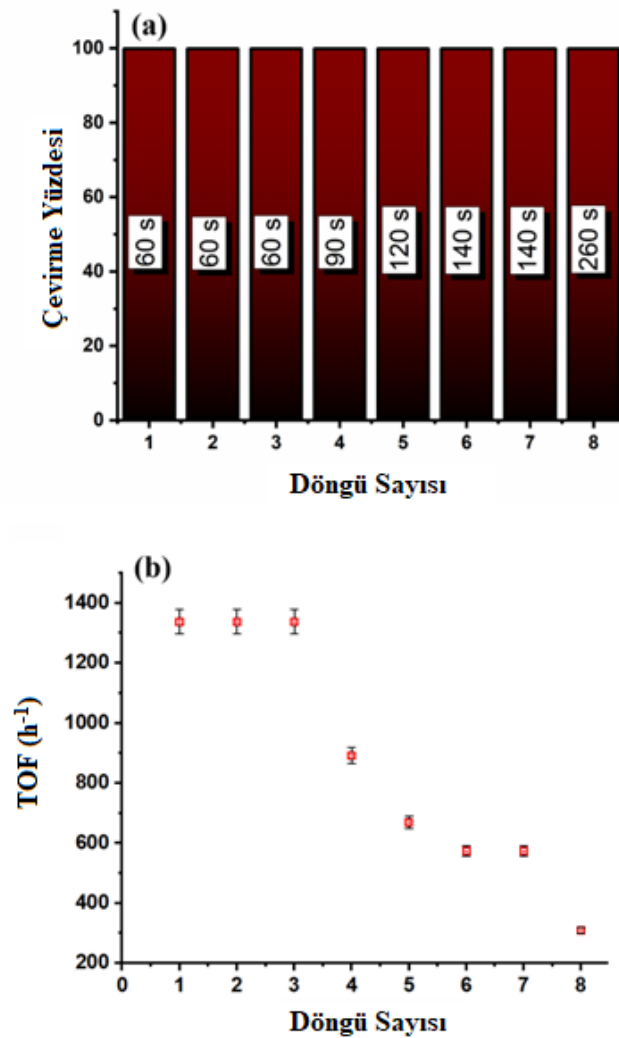
geldiğini göstermektedir. Bunun yerine, hız düşmeye başlar. Bu düşüş, daha yüksek konsantrasyonlarda potansiyel substrat doygunluğu veya inhibisyon etkilerine işaret etmektedir. Bununla birlikte, katalizörün başlangıç konsantrasyonunun beş katına kadar bu kadar yüksek bir verimlilik seviyesini koruyabilmesi, bu reaksiyon sistemi için üstün performansının ve uygunluğunun altını çizmektedir.

Çizelge 4. Değişen 4-NP Konsantrasyonlarında Pt Katalizörün Katalitik Performansı

[4-NP] (mM)	Pt miktarı (mg)	Çevirme süresi (s)	TOF (h⁻¹)
0.08	0.0042	60	1338
0.16	0.0042	70	2293
0.24	0.0042	80	3010
0.32	0.0042	90	3567
0.40	0.0042	100	3748
0.48	0.0042	120	3387

Çizelge 4'teki veriler, 0,0042 mg sabit Pt miktarında çeşitli 4-NP konsantrasyonları için dönüşüm süresini ve TOF'u göstermektedir. 4-NP konsantrasyonu 0,08 mM'den 0,48 mM'ye yükseldikçe, dönüşüm süresi kademeli olarak artmaktadır. Bu beklenen bir durumdur, miktarı sabit kaldığında, tamamen dönüştürülmek için tipik olarak daha fazla zaman gerektirir. TOF, katalitik aktiviteyi veya katalizör üzerindeki tek bir aktif bölge tarafından birim zamanda kaç substrat molekülünün dönüştürüldüğünü temsil eder. TOF, 0,40 mM'a kadar artan 4-NP konsantrasyonu ile artar ve en yüksek TOF 0,40 mM'da (3748 h⁻¹) gözlemlenir. Bu da katalizörün bu aralıktaki daha yüksek substrat konsantrasyonlarında daha verimli çalıştığını göstermektedir. Bununla birlikte, 0,48 mM'de, 4-NP konsantrasyonundaki daha fazla artışa rağmen TOF düşmeye başlar (3387 h⁻¹). TOF'deki bu düşüş, katalizörün optimum çalışma kapasitesine yaklaşıyor olabileceğini veya bir tür kinetik sınırlama (substrat doygunluğu gibi) yaşadığını göstermektedir.

4-NP'nin ekolojik sistemler için ciddi bir tehdit oluşturduğu ve 10 µg/L kadar düşük konsantrasyonların kanser riskini önemli ölçüde artırabileceği göz önüne alındığında, katalizörümüzün 4-NP'yi 0,4 mM'ye kadar (yaklaşık 56 ppm'ye eşdeğer) konsantrasyonlarda verimli bir şekilde dönüştürme yeteneği özellikle dikkate değerdir (Kupeta vd, 2018; Fatima vd, 2019). Pt/Co₃O₄, toksik sınırı çok aşan bu yüksek konsantrasyonlarda bile tutarlı bir reaksiyon hızını korumuştur. Bu da katalizörün kirlenmiş ortamlarda 4-NP'nin etkili bir şekilde detoksifikasyonu için potansiyelini vurgulamaktadır. Katalizör, 4-NP'yi toksik eşiğinin çok ötesine dönüştürerek sadece hızlı reaksiyon süreleri sağlamakla kalmaz, aynı zamanda bu tehlikeli bileşiğin zararlı seviyelerini azaltarak çevre güvenliğini artırmada önemli bir rol oynar.



Şekil 22. (a) 4-nitrofenolün indirgenmesinde Pt/Co₃O₄ katalizörünün geri dönüştürülebilirliği ve (b) her bir çalışma için karşılık gelen TOF değeri.

Bir katalizörü değerlendirmek için kritik parametrelerden biri de geri dönüştürülebilirliğidir. Verilen grafikler (Şekil 22a ve b) 4-NP indirgeme reaksiyonunda katalizörün geri dönüştürülebilirliğini göstermekte ve sekiz katalitik döngü boyunca 4-NP ve TOF dönüşümündeki eğilimleri sunmaktadır. İndirgeme reaksiyonu, 40 µL katalizör karışımı, 500 µL 0,125 M NaBH₄ ve 6 mL 0,08 mM 4-NP içeren bir başlangıç çözeltisi kullanılarak çalışılmıştır. Sonraki her döngü için, tutarlı koşullar sağlamak amacıyla taze 4-NP çözeltisi ve NaBH₄ eklenmiştir. Şekil 22a ve b'de gösterildiği gibi, sekiz döngü boyunca 4-NP'nin 4-AP'ye tam dönüşümü vardır ve TOF ilk üç döngü boyunca olağanüstü yüksek ve sabit kalır, 60 saniye içinde tam dönüşüme ulaşarak mükemmel başlangıç katalitik aktivitesini gösterir. Ancak, dördüncü döngüden itibaren TOF'da gözle görülür bir düşüş başlar ve tam dönüşüm için 90 saniye gerekir. Üçüncü döngüden sonra katalitik aktivitedeki düşüş, Pt/Co₃O₄ katalizörünün aktif bölgelerinin erişilebilirliğini azaltan amino fenol ve borat türlerinin konsantrasyonunu artırarak platin yüzeyinin pasifleşmesine bağlanabilir. Sekizinci döngüde, TOF önemli ölçüde düşerek orijinal değerinin yaklaşık %20-30'una ulaşır ve reaksiyon süresi 260 saniyeye çıkar. Katalitik verimlilikteki bu düşüşe rağmen, katalizörün birbirini takip eden kullanımlarda ilave 4-NP'yi dönüştürme konusundaki kümülatif kabiliyeti döngüler boyunca sürekli olarak artmaktadır. Bu artış eğilimi, katalitik verimlilikteki azalmaya rağmen işlevselliğini korumaya devam ettiği için katalizörün dayanıklılığının altını çizmektedir. Bu sonuçlar, özellikle ultra düşük Pt içeriği göz önüne alındığında, katalizörün pratik uygulamalar için güçlü potansiyelini göstermektedir ve Çizelge 2'de verilen literatürde bildirilen birçok katalizörden daha iyi performans göstermektedir.(Wang vd, 2022),(Durasovic vd, 2023), (El-Bahy vd, 2022), (Pandey vd, 2014),(Subhan vd, 2022), (Xian vd, 2023), (Sadalage vd, 2022), (Pawcenis vd, 2022), (He vd, 2018), (Li vd 2023), (Fu vd, 2018), (Acosta vd, 2019)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, 4-NP'nin 4-AP'ye indirgenmesi için Co_3O_4 destekli metal nanoparçacıkları çevre dostu bir yöntemle ve yüksek verimle sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörlerin 4-NP indirgeme reaksiyonundaki etkinlikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, Pt/ Co_3O_4 katalizörünün 60 saniye gibi kısa bir sürede reaksiyonu tamamlayarak 0.106 s^{-1} 'lik en yüksek görünen hız sabitine ulaştığı belirlenmiştir. Bu, Pt/ Co_3O_4 'ün 4-NP indirgeme reaksiyonunda projedeki en etkin katalizör olduğunu göstermektedir. Diğer katalizörlerin performansları ise sırasıyla Pd/ Co_3O_4 (0.076 s^{-1} , 50 saniye), Rh/ Co_3O_4 (0.047 s^{-1} , 50 saniye) ve Ru/ Co_3O_4 (0.060 s^{-1} , 60 saniye) olarak tespit edilmiştir. Pt/ Co_3O_4 'ün üstün katalitik performansı göz önüne alındığında, bu katalizörün 4-NP reaksiyonundaki detaylı çalışmaları yapılmıştır. Eklenen NaBH_4 ve katalizör miktarları optimize edilerek, en kısa sürede, en yüksek hızla ve en yüksek dönüşüm verimliliği ile 4-NP'nin 4-aminofenol (4-AP)'ye indirgenmesi sağlanmıştır.

Pt/ Co_3O_4 katalizörü, $0,1065 \text{ s}^{-1}$ 'lik yüksek görünür hız sabiti ve 3748 h^{-1} 'lik TOF ile 100 saniye içinde 4-NP'nin 4-AP'ye tam dönüşümünü sağlamıştır. Ayrıntılı karakterizasyon, Co_3O_4 desteği üzerinde ortalama boyutu 3,82 nm olan Pt nanopartiküllerinin düzgün dağılımını doğrulamıştır. XRD desenleri Co_3O_4 'ün kristal yapısının korunduğunu göstermiş ve TEM analizi Pt'nin Co_3O_4 üzerine başarılı bir şekilde tutturulduğunu doğrulamıştır. Katalizör sekiz ardışık döngü boyunca yüksek aktivitesini koruyarak mükemmel yeniden kullanılabilirlik ve kararlılık göstermiştir. Sentez yöntemi çevreye zarar vermeyen, oda sıcaklığında gerçekleştirilen ve düşük miktarda Pt (ağırlıkça %0,25) içeren bir yöntem olup, soy metal katalizörlerle ilişkili yüksek maliyet ve kıtlık sorunlarını ele almaktadır. Yakın zamanda bildirilen katalizörlerle karşılaştırmalı analiz, reaksiyon süresi, TOF ve operasyonel stabilite açısından Pt/ Co_3O_4 'ün üstün performansını vurgulamaktadır. Bu sonuçlar, Pt/ Co_3O_4 'ün nitrofenollerin ve diğer tehlikeli kirleticilerin katalitik indirgenmesinde pratik uygulamalar için oldukça umut verici bir aday olduğunu göstermektedir. Daha ileri araştırmalar, bu katalizörün diğer indirgeme reaksiyonlarına genişletilmesini ve endüstriyel uygulamalar için sentez sürecini ölçeklendirme potansiyelini keşfedebilir.

5.2 Öneriler

Bu tez kapsamında geliştirilen düşük maliyetli ve etkin katalizörlerin 4-NP indirgenmesinde elde ettiği başarılı sonuçlar doğrultusunda, benzer yöntemler kullanılarak diğer çevresel kirleticiler için de etkili katalizörlerin geliştirilmesi önerilmektedir. Farklı metal kombinasyonları ve destek malzemeleri kullanılarak katalizörlerin etkinliği ve yeniden kullanılabilirliği daha da artırılabilir. Proje çıktıları, ışığında endüstri ile iş birliği yapılarak katalizörler atık su arıtım tesislerinde değerlendirilebilir. Elde edilen bulguların uluslararası alanda yayımlanarak akademik işbirlikleriyle desteklenmesi, katalizör geliştirme çalışmalarına önemli katkılar sunacaktır.



6. KAYNAKLAR

- Acosta, B., Evangelista, V., Miridonov, S., Fuentes, S., Simakov, A., 2019, The decoration of gold core in Au@ZrO₂ nanoreactors with trace amounts of Pd for the effective reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol", *Catal. Lett.*, 149(6), 1621–1632.
- Aditya, T., Pal, A. and Pal, T., 2015. Nitroarene reduction a trusted model reaction to test nanoparticle catalyst, *Chem. Commun.*, 51,9410–9431.
- Ahmad, M., Dou, L., Li, Y., Zhang, H., Wei, Z., 2019, Cu_{3-x}Ni_xAl Layered Double Hydroxide-Reduced Graphene Oxide Nanosheet Array for the Reduction of 4-Nitrophenol, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, 2383–2396.
- Ahmad, S., Khan, S. B. and Asiri, A. M., 2023, Catalytic Efficiency of Copper Nanoparticles Modified Silica-Alginate Hydrogel Nanocomposite towards Reduction of Water Pollutants and H₂ Generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (16), 6399–6417.
- Akbayrak, M. and Önal, A. M., 2021, Metal Oxides Supported Cobalt Nanoparticles: Active Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta*, 393, 139053.
- Akbayrak, M. and Önal, A. M., 2022, The Utilization of Iridium Nanoparticles Impregnated on Metal Oxides (Ceria, Titania, and Zirconia) with a Simple and Ecologically Safe Synthesis Approach in Oxygen Evolution Reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 169 (7), 076511.
- Akbayrak, S. and Özkar, S., 2021, Magnetically Isolable Pt⁰/Co₃O₄ Nanocatalysts: Outstanding Catalytic Activity and High Reusability in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (29), 34341–34348.
- Arora, P.K., Srivastava, A. and Singh, V.P., 2014, Bacterial Degradation of Nitrophenols and Their Derivatives. *J. Hazard. Mater.*, 266, 42–59.
- Bae, S., Gim, S., Kim, H., Hanna, K., 2016, Effect of NaBH₄ on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p -nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 541-549.
- Besenbacher, F., Chorkendorff, I., Clausen, B. S., Hammer, B., Molenbroek, A. M., Nørskov, J. K., Stensgaard, I., 1998, Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming, *Science*, 279, 1913–1915.
- Bhattacharya, S. K. and Chatterjee, S., 2018, Size-Dependent Catalytic Activity and Fate of Palladium Nanoparticles in Suzuki–Miyaura Coupling Reactions, *ACS Omega*, 3, 12905–12913.

- Bhavyasree, P. G. and Xavier, T. S., 2022, Green synthesised copper and copper oxide based nanomaterials using plant extracts and their application in antimicrobial activity: Review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100249.
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., Smart, R. St. C., 2011, Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257 (7), 2717–2730.
- Bingwa, N. And Meijboom, R., 2014, Kinetic Evaluation of Dendrimer-Encapsulated Palladium Nanoparticles in the 4-Nitrophenol Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C.*, 118, 19849–19858.
- Bo, L., Zhang, Y., Quan, X. and Zhao, B., 2008, Microwave assisted catalytic oxidation of p-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1201-1206.
- Carabineiro, S. A. C., 2024, Advances in Supported Nanoparticle Catalysts. *Processes*, 12(2), 365.
- Chang, Y.C. and Chen, D.H., 2009, Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst, *J. Hazard. Mater.*, 165, 664–669.
- Chauhan, A., Pandey, G., Sharma, N. K., Paul, D., Pandey, J., Jain, R.K., 2010, P-Nitrophenol Degradation via 4-Nitrocatechol in *Burkholderia* Sp. SJ98 and Cloning of Some of the Lower Pathway Genes. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3435–3441.
- Chen, J. G., Menning, C. A. and Zellner, M. B. 2008, Monolayer Bimetallic Surfaces: Experimental and Theoretical Studies of Trends in Electronic and Chemical Properties, *Surf. Sci. Rep.*, 63, 201–254.
- Chen, J., Dai, R. J., Meng, W., Tong, B., Xiao, S. Y., 2007, Reduction of 4-nitrophenol catalyzed by nitroreductase, *Chin. Chem. Lett.*, 18, 10–12.
- Chen, X., Yu, S., Liu, W., Zhang, S., Liu, S., Feng, Y., Zhang, X., 2022, Recent Advance on Cobalt-Based Oxide Catalyst for the Catalytic Removal of Volatile Organic Compounds: A Review. *Resources Chemicals and Materials*, 1 (1), 27–46.
- Das, S. and Jana, S., 2015, A facile approach to fabricate halloysite/metal nanocomposites with preformed and in situ synthesized metal nanoparticles: A comparative study of their enhanced catalytic activity, *Dalton Trans.*, 44(19), 8906–8916.
- Deshpande, A., Figueras, F., Kantam, M. L., Ratnam, K. J., Reddy, R. S., Sekhar, N. S., 2010, Environmentally Friendly Hydrogenation of Nitrobenzene to p-Aminophenol Using Heterogeneous Catalysts, *J. Catal.*, 275, 250–256.

- Dou, S., Zhou, S., Huang, H., Yan, P., Shoko, E., Isimjan, T. T., Yang, X., 2020, Metal-organic framework (MOF)-derived electron-transfer enhanced homogeneous PdO-rich Co₃O₄ as a highly efficient bifunctional catalyst for sodium borohydride hydrolysis and 4-nitrophenol reduction, *Chem. Eur. J.*, 26(70), 16923–16931.
- Durasovic, I., Stefanic, G., Drazic, G., Peter, R., Klencsar, Z., Marcus, M., Jurkin, T., Ivanda, M., Stichleutner, S., Gotic, M., 2023, Microwave-assisted synthesis of Pt/SnO₂ for the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *Nanomaterials*, 13(17), 2481.
- El-Bahy, Z. M., Alotaibi, M. T. And El-Bahy, S. M., 2022, CO oxidation and 4-nitrophenol reduction over ceria-promoted platinum nanoparticles impregnated with ZSM-5 zeolite", *J. Rare Earths*, 40(8), 1247–1254.
- Fatima, R., Afridi, M. N., Kumar, V., Lee, J., Ali, I., Kim, K.H., Kim, J.O., 2019, Photocatalytic Degradation Performance of Various Types of Modified TiO₂ against Nitrophenols in Aqueous Systems, *J. Clean. Prod.*, 231, 899–912.
- Fu, H., Gu, Y., Jiao, Y., Zhou, X., Wu, A., Buhe, B., 2018, Strongly Coupled Ag/TiO₂ Heterojunctions for Effective and Stable Photothermal Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, *Nano Res.*, 11, 126–141.
- Fu, J., Wang, S., Wang, X., Yan, Y., Wang, K., Gao, M., Xu, Q., 2018, Facile preparation of highly dispersed Pt nanoparticles supported on heteroatom-containing porous carbon nanospheres and their catalytic properties for the reduction of 4-nitrophenol, *J. Porous Mater.*, 25(4), 1081–1089.
- Guo, M., He, J., Li, Y., Ma, S., Sun, X., 2016, One-Step Synthesis of Hollow Porous Gold Nanoparticles with Tunable Particle Size for the Reduction of 4-Nitrophenol, *J. Hazard. Mater.*, 310, 89–97.
- Gupta, S. and Ronen, Z., 2024, Biological Treatment of Nitroaromatics in Wastewater. *Water*, 16(6), 901.
- Hammer, B., Morikawa, Y. and Nørskov, J. K. CO., 1996, Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 2141–2144.
- Hammer, B. and Nørskov, J. K., 1995, Why Gold Is the Noblest of All the Metals, *Nature*, 376, 238–240.
- Han, Y., Xu, H., Su, Y., Xu, Z., Wang, K., Wang, W., 2019, Noble metal (Pt, Au@Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO₂ conversion catalysts. *Journal of Catalysis*, 370, 70-78.
- Harrell, S. M., McBride, J. R. and Rosenthal, S. J., 2013, Synthesis of Ultrasmall and Magic-Sized CdSe Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 25(8), 1199-1210.
- He, W., Cai, J., Zhang, H., Zhang, L., Zhang, X., Li, J., Yin, J.J., 2018, Formation of PtCuCo trimetallic nanostructures with enhanced catalytic and enzyme-like activities for biodetection, *ACS Appl. Nano Mater.*, 1(1), 222–231.

- Hu, X. D., Shan, B. Q., Tao, R., Yang, T. Q., Zhang, K., 2021, Interfacial Hydroxyl Promotes the Reduction of 4-Nitrophenol by Ag-based Catalysts Confined in Dendritic Mesoporous Silica Nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(4), 2446-2453.
- Iqbal, A., Iqbal, K., Kirillov, A. M., Liu, W., Tang, Y. A., 2017, New Ce-Doped MgAl-LDH@Au Nanocatalyst for Highly Efficient Reductive Degradation of Organic Contaminants, *J. Mater. Chem. A.*, 5, 6716–6724.
- Iravani, S. and Varma, R. S., 2020, Sustainable Synthesis of Cobalt and Cobalt Oxide Nanoparticles and Their Catalytic and Biomedical Applications, *Green Chem.*, 22, 2643–2661.
- Jian, P., Kong, L., Liu, J., Yan, X., Wang, L., 2017, Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene Foam as Metal-Free Catalyst for the Hydrogenation Reduction of p-Nitrophenol, *J. Colloid Interface Sci.*, 497, 102–107.
- Kamal, T., Asiri, A. M., Ali, N., 2021, Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol and Methylene Blue Pollutants in Water by Copper and Nickel Nanoparticles Decorated Polymer Sponges. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 261, 120019.
- Karim, K. and Gupta, S. K., 2001, Biotransformation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Bioresearch Tech.*, 80, 179-186.
- Karim, K. and Gupta, S. K., 2003, Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions, *Wat. Res.*, 37, 2953-2959.
- Kastner, C. and Thünemann, A. F., 2016, Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles with adjustable activity, *Langmuir*, 32(29), 7383–7391.
- Kazeminava, F., Arsalani, N. and Akbari, A., 2018, POSS nanocrosslinked poly (ethylene glycol) hydrogel as hybrid material support for silver nanocatalyst. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(6), e4359.
- Khan, H. A., Abou-Daher, M., De Freitas, A.L. S., Subburaj, J., Tall, O. E., Farooq, A., 2024, Performance studies of Pt, Pd and PtPd supported on SBA-15 for wet CO and hydrocarbon oxidation. *Catalysis Today*, 426, 114370.
- Khan, I., Saeed, K. and Khan, I., 2019, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931.
- Khan, M., Al-hamoud, K., Liaqat, Z., Shaik, M. R., Adil, S. F., Kuniyil, M., Alkathlan, H. Z., Al-Warthan, A., Siddiqui, M. R. H., Mondeshki, M., Tremel, W., Khan, M., Tahir, M. N., 2020, Synthesis of Au, Ag, and Au–Ag Bimetallic Nanoparticles Using *Pulicaria Undulata* Extract and Their Catalytic Activity for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Nanomaterials*, 10 (9), 1885.

- Khatamian, M. and Alaji, Z., 2012, Efficient adsorption-photodegradation of 4-nitrophenol in aqueous solution by using ZnO/HZSM-5 nanocomposites. *Desalination*, 286, 248-253.
- Kovacic, P. and Somanathan, R., 2014, Nitroaromatic Compounds: Environmental Toxicity, Carcinogenicity, Mutagenicity, Therapy and Mechanism. *J. Appl. Toxicol.*, 34, 810–824.
- Kulkarni, M. and Chaudhari, A., 2007, Microbial Remediation of Nitro-Aromatic Compounds: An Overview. *J. Environ. Manag.*, 85, 496–512.
- Kumari, H., Sonia, Suman, Ranga, R., Chahal, S., Devi, S., Sharma, S., Kumar, S., Kumar, P., Kumar, S., Kumar, A., Parmar, R., 2023, A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 234(6), 349.
- Kupeta, A. J. K., Naidoo, E. B., Ofomaja, A. E., 2018, Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass, *J. Clean. Prod.*, 179, 191–209.
- Kytsya, A., Berezovets, V., Verbovytsky, Yu., Bazylyak, L., Kordan, V., Zavaliy, I., Yartys, V. A., 2022, Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄, *J. Alloys Compd.*, 908, 164484.
- Lee, J., Park, J. C. and Song, H. A., 2008, Nanoreactor Framework of a Au@SiO₂ Yolk/Shell Structure for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol, *Adv. Mater.*, 20, 1523–1528.
- Li, H., Liao, J. and Zeng, T., 2014, Application of Co/Ti Film Catalysts with Different Nanostructures in the Reduction of p-Nitrophenol to p-Aminophenol, *Catal. Sci. Technol.*, 4, 681–687.
- Li, W., Xi, B., Ma, J., Tian, X., Gao, X., Yang, Y., Xian, L., 2023, Preparation of supported ultrafine platinum nanocatalysts by ethylene glycol assisted photochemical method and application of catalytic 4-NP, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures*, 31(6), 573–582.
- Liang, M., Su, R., Qi, W., Yu, Y., Wang, L., He, Z., 2014, Synthesis of well-dispersed Ag nanoparticles on eggshell membrane for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *J. Mater. Sci.*, 49, 1639–1647.
- Liew, K. H., Lee, T. K., Yarmo, M. A., Loh, K. S., Peixoto, A. F., Freire, C., Yusop, R. M., 2019, Ruthenium supported on ionically cross-linked chitosan-carrageenan hybrid MnFe₂O₄ catalysts for 4-nitrophenol reduction, *Catalysts*, 9(3), 254.
- Lin, H., Liu, Y., Deng, J., Jing, L., Wang, Z., Wei, L., Wei, Z., Hou, Z., Tao, J., Dai, H., 2025, Bimetallic nanoparticles: Advances in fundamental investigations and catalytic applications. *Environmental Science: Advances*, 4(1), 33-56.

- Lu, P., Teranishi, T., Asakura, K., Miyake, M., Toshima, N., 1999, Polymer-Protected Ni/Pd Bimetallic Nano-Clusters: Preparation, Characterization and Catalysis for Hydrogenation of Nitrobenzene, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 9673–9682.
- Lv, J. J., Wang, A. J., Ma, X., Xiang, R. Y., Chen, J. R., Feng, J. J., 2015, One-Pot Synthesis of Porous Pt-Au Nanodendrites Supported on Reduced Graphene Oxide Nanosheets Toward Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, *J. Mater. Chem. A.*, 3, 290–296.
- Lv, Z.S., Zhu, X. Y., Meng, H. B., Feng, J. J., Wang, A. J., 2019, One Pot Synthesis of Highly Branched Pt@Ag Core-shell Nanoparticles as a Recyclable Catalyst with Dramatically Boosting the Catalytic Performance for 4-Nitrophenol Reduction, *J. Colloid Interface Sci.*, 538, 349–356.
- Lykhach, Y., Faisal, F., Skála, T., Neitzel, A., Tsud, N., Vorokhta, M., Dvořák, F., Beranová, K., Kosto, Y., Prince, K. C., Matolín, V., Libuda, J., 2018, Interplay between the Metal-Support Interaction and Stability in Pt/Co₃O₄(111) Model Catalysts. *Journal of Material Chemistry A*, 6 (45), 23078–23086.
- Majedi, S. M. and Lee, H. K., 2016, Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 75, 183-196.
- Maric, I., Drazic, G., Radin, E., Peter, R., Skrabic, M., Jurkin, T., Pustak, A., Baran, N., Mikac, L., Ivanda, M., Petravic, M., Stefanic, G., Gotic, M., 2023, Impact of platinum loading and dispersion on the catalytic activity of Pt/SnO₂ and Pt/ α -Fe₂O₃, *Appl. Surf. Sci.*, 607, 155073.
- Marić, I., Šoltić, M., Dražić, G., van Spronsen, M. A., Štefanić, G., Ivanda, M., Held, G., Jurkin, T., Bohinc, K., Gotić, M., 2024, Synthesis of Pt Decorated Manganese Oxide (MnO₂/Mn₅O₈) Nanorods and Their Catalytic Activity for the Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *Applied Surface Science*, 649, 159091.
- Meemken, F. and Baiker, A., 2017, Recent Progress in Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of C=O and C=C Bonds on Supported Noble Metal Catalysts. *Chemical Reviews*, 117 (17), 11522–11569.
- Mori, A., Hirata, Y., Kishida, M., Mori, Y., Kondo, A., Noda, S., Tanaka, T. P., 2023, Nitrobenzoate Production from Glucose by Utilizing p-Aminobenzoate N-Oxygenase: AurF. *Enzym. Microb. Technol.*, 171, 110321.
- Na, C., An, D., Ma, H., Zheng, W., Wang, H., 2014, Multifunctional and Recollectable Carbon Nanotube Ponytails for Water Purification, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 9426–9434.
- Nakajima, E. A., Oliveira, L. G., Gasparri, L. J., Souza, G. E. de Q., Ignacio, A. A., Alves, H. J., Borba, C. E., 2023, Kinetics of Dry Reforming of Methane Catalyzed by Ni/Si-MCM-41. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (83), 32331–32341.

- Narayan, N., Meiyazhagan, A. and Vajtai, R., 2019, Metal Nanoparticles as Green Catalysts. *Materials*, 12(21), 3602.
- Newns, D. M., 1969, Self-Consistent Model of Hydrogen Chemisorption, *Phys. Rev.*, 178, 1123–1135.
- Omran, B.A., Nassar, H.N., Younis, S.A., El-Salamony, R.A., Fathallah, N.A., Hamdy, A., El-Shatoury, E.H., El-Gendy, N.S., 2020, Novel Mycosynthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles Using *Aspergillus Brasiliensis* ATCC 16404—Optimization, Characterization and Antimicrobial Activity. *J. Appl. Microbiol.*, 128, 438–457.
- Pandey, S. and Mishra, S. B., 2014, Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum, *Carbohydr. Polym.*, 113, 525–531.
- Pawcenis, D., Twardowska, E., Leśniak, M., Jędrzejczyk, R. J., Sitarz, M., Profic-Paczkowska, J., 2022, TEMPO-oxidized cellulose for in situ synthesis of Pt nanoparticles. Study of catalytic and antimicrobial properties, *Int. J. Biol. Macromol.*, 213, 738–750.
- Podeh, M.R.H., Bhattacharya, S.K. and Qu, M., 1995, Effect of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems, *Wat. Res.*, 29(2),391-399.
- Pozun, Z.D., Rodenbusch S.E., Keller, E., Tran, K., Tang, W., Stevenson, K.J., Henkelman, G., 2013, A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (15), 7598-7604
- Qin, L., Huang, D., Xu, P., Zeng, G., Lai, C., Fu, Y., Yi, H., Li, B., Zhang, C., Cheng, M., Zhou, C., Wen, X., 2019, In-situ Deposition of Gold Nanoparticles onto Polydopamine-Decorated g-C₃N₄ for Highly Efficient Reduction of Nitroaromatics in Environmental Water Purification, *J. Colloid Interface Sci.*, 534, 357–369.
- Raveau, B. and Seikh, M. M., 2015, Charge Ordering in Cobalt Oxides: Impact on Structure, Magnetic and Transport Properties. *Z. Fur. Anorg. Und. Allg. Chem.*, 641, 1385–1394.
- Ren, Q.M., Mo, S.P., Peng, R.S., Feng, Z.T., Zhang, M.Y., Chen, L.M., Fu, M.L., Wu, J.L., Ye, D.Q., 2018, Controllable synthesis of 3D hierarchical Co₃O₄ nanocatalysts with various morphologies for the catalytic oxidation of toluene, *Journal of Materials Chemistry A* 6 498–509.
- Roudgar, A. and Gross, A., 2003, Local Reactivity of Metal Overlayers: Density Functional Theory Calculations of Pd on Au., *Phys. Rev. B.*, 67, 033409.
- Sadalage, P. S., Dar, M. A., Bhor, R. D., Bhalerao, B. M., Kamble, P. N., Paiva-Santos, A. C., Nimbalkar, M. S., Sonawane, K. D., Pai, K., Patil, P. S., Pawar, K. D., 2022, Optimization of biogenic synthesis of biocompatible platinum nanoparticles with catalytic, enzyme mimetic and antioxidant activities", *Food Biosci.*, 50, 102024.

- Shanmugam, P., Murthy, A. P., Theerthagiri, J., Wei, W., Madhavan, J., Kim, H.S., Maiyalagan, T., Xie, J., 2019, Robust Bifunctional Catalytic Activities of N-Doped Carbon Aerogel-Nickel Composites for Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogenation of Nitrocompounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (26), 13334–13344.
- She, Z., Xie, T., Zhu, Y., Li, L., Tang, G., Huang, J., 2012, Study on the Aerobic Biodegradability and Degradation Kinetics of 3-NP; 2,4-DNP and 2,6-DNP. *J. Hazard. Mater.*, 241–242, 478–485.
- Shen, W., Qu, Y., Pei, X., Zhang, X., Ma, Q., Zhang, Z., Li, S., Zhou, J., 2016, Green synthesis of gold nanoparticles by a newly isolated strain *Trichosporonmontevideense* for catalytic hydrogenation of nitroaromatics”, *Biotechnol. Lett.*, 38, 1503–1508.
- Shen, Z., Hong, L., Zheng, B., Wang, G., Zhang, B., Wang, Z., Zhan, F., Shen, S., Yun, R., 2021, Highly Efficient and Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds into Amines by Nitrogen-Doped Porous Carbon-Supported Co/Ni Bimetallic Nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 60(21), 16834-16839.
- Shultz, L. R., McCullough, B., Newsome, W. J., Ali, H., Shaw, T. E., Davis, K. O., Uribe-Romo, F. J., Baudelet, M., Jurca, T. A., 2019, Combined Mechanochemical and Calcination Route to Mixed Cobalt Oxides for the Selective Catalytic Reduction of Nitrophenols. *Molecules*, 25 (1), 89.
- Singh, D., Mishra, K. and Ramanathan, G., 2015, Bioremediation of Nitroaromatic Compounds. In *Wastewater Treatment Engineering*; InTech: London, UK.
- Subhan, F., Aslam, S., Yan, Z., Yaseen, M., Naeem, M., Khan, A., 2022, Confinement of Au, Pd and Pt nanoparticle with reduced sizes: Significant improvement of dispersion degree and catalytic activity”, *Microporous Mesoporous Mater.*, 337, 111927.
- Sundarapandi, M., Ramaraj, R., Shanmugam, S., 2019, Synthesis and Catalytic Activities of Metal Shells (Monolayer, Bilayer, and Alloy Layer)-Coated Gold Octahedra toward Catalytic Reduction of Nitroaromatics”, *J. Phys. Chem. C.*, 123, 21066–21075.
- Symons, Z.C., Bruce, N.C., 2006, Bacterial Pathways for Degradation of Nitroaromatics. *Nat. Prod. Rep.*, 23, 845–850.
- Szczyglewska, P., Feliczak-Guzik, A., and Nowak, I., 2023, Nanotechnology–General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles. *Molecules*, 28(13), 4932.
- Tajuddin, A. A. H., Wakisaka, M., Ohto, T., Yu, Y., Fukushima, H., Tanimoto, H., Li, X., Misu, Y., Jeong, S., Fujita, J.-I., Tada, H., Fujita, T., Takeguchi, M., Takano, K., Matsuoka, K., Sato, Y., & Ito, Y., 2023, Corrosion-Resistant and High-Entropic Non-Noble-Metal Electrodes for Oxygen Evolution in Acidic Media, *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 35(3), e2207466.

- Thawarkar, R., Thombare, S., Munde, Khupse, D., 2018, Kinetic Investigation for the Catalytic Reduction of Nitrophenol Using Ionic Liquid Stabilized Gold Nanoparticles, *RSC Advances*, 8 (67), 38384–38390.
- Tomei, M.C. and Annesini, M.C., 2005, 4-Nitrophenol biodegradation in a sequencingbatch reactor operating with aerobic-anoxic cycles, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5059–5065.
- Tseng, S.K. and Yang, C.J., 1994, The reaction characteristics of wastewater containing nitrophenol treated using an anaerobic biological fluidized bed, *Wat. Sci. and Tech.*, 30, 233-240.
- Uberoi, V. and Bhattacharya, S.K., 1997, Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems, *Wat. Env. Res.*, 69, 146- 56.
- Ugale, A. D., Ghodke, N. P., Kang, G. S., Nam, K. B., Bhoraskar, S. V., Mathe, V. L., Yoo, J. B., 2022, Cost-Effective Synthesis of Carbon Loaded Co_3O_4 for Controlled Hydrogen Generation via NaBH_4 Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (1), 16–29.
- Wang, J., Somasundaran, P., and Nagaraj, D. R., 2005, Adsorption mechanism of guar gum at solid–liquid interfaces. *Minerals Engineering*, 18(1), 77-81.
- Wang, Q., Zhang, Y., Zhou, Y., Zhang, Z., Xu, Y., Zhang, C., Zhang, H., Sheng, X., 2016, Preparation of platinum nanoparticles immobilized on ordered mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ composites and their enhanced catalytic activity, *RSC Adv.*, 6(71), 67173–67183.
- Wang, W., Dai, G., Yang, H., Liu, X., Chen, X., Meng, Z., He, Q., 2022, Highly efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol and organic dyes by ultrafine palladium nanoparticles anchored on CeO_2 nanorods, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29, 8242–8252.
- Wang, Y., Tao, J., Wang, Y., Huang, L., Ding, X., 2022, Remarkable reduction ability towards p-nitrophenol by a synergistic effect against the aggregation and leaching of palladium nanoparticles in dendritic supported catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, 574, 151702.
- Wei, Z., Li, Y., Dou, L., Ahmad, M., Zhang, H., 2019, $\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ -Layered Double Hydroxide-Reduced Graphene Oxide Nanosheet Array for the Reduction of 4-Nitrophenol, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, 2383– 2396.
- Xian, L., Cao, N. J., Su, B. Q., Ma, J., Li, W., Xi, B., 2022, Visible light photochemical synthesis of ultrasmall palladium/copper bimetallic particles at room temperature and its catalytic application in degradation of p-NP, *J. Indian Chem. Soc.*, 99(12), 100787.

- Xian, L., Xi, B., Ma, J., Gao, X., Yang, Y., Li, W., 2023, Photochemical freeze synthesis of ultrafine platinum nanocatalysts, *Catal. Lett.*, 153(2), 338–347.
- Ye, J., Singh, A. and Ward, O.P., 2004, Biodegradation of Nitroaromatics and Other Nitrogen-Containing Xenobiotics, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 20, 117–135.
- Yu, M., Ouyang, D., Wang, L., Liu, Y.-N., 2024, Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds to Phenylhydroxylamine and Its Derivatives. *Molecules*, 29(18), 4353.
- Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., Tang, F., 2007, Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2), 227-232.
- Zhang, J., Zhao, X., Wang, W., Mao, Y., Sun, J., Song, Z., Zhou, P., 2023, Characterization and mechanism of p-nitrophenol removal based on modified nanoscale zero-valent iron electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 678, 132520.
- Zhang, W., Huang, P., Chai, S., Zhang, L., Zuo, Q., Sarkar, B., Zhao, L., Xiang, X., Niroshika Palansooriya, K., Vithanage, M., Gu, X., Sik Ok, Y., 2021, Effect of microplastics on the removal of Cr(VI) from an aqueous medium using activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 129261.
- Zhang, W., Tan, F., Wang, W., Qiu, X., Qiao, X., & Chen, J. 2012. Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of p-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 36-42.
- Zhao, P., Feng, X., Huang, D., Yang, G., Astruc, D., 2015, Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles, *Coord. Chem. Rev.*, 287, 114–136.
- Zhao, Y., Li, R., Jiang, P., Zhang, K., Dong, Y., Xie, W., 2019, Mechanistic Study of Catalytic Hydride Reduction of $-\text{NO}_2$ to $-\text{NH}_2$ Using Isotopic Solvent and Reducer: The Real Hydrogen Source, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(25), 15582-15588.
- Zhou, Y., Jin, C., Li, Y., Shen, W., 2018, Dynamic behavior of metal nanoparticles for catalysis, *Nano Today*, 20, 101-120.
- Zhu, C., Huang, H. and Chen, Y., 2022, Recent Advances in Biological Removal of Nitroaromatics from Wastewater. *Environ. Pollut.*, 307, 119570.