



**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN**  
**ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**GRAFEN TÜREVLERİ İÇEREN  
BAKTERİYEL SELÜLOZ NANOFİBER  
KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI,  
SENSÖR VE METAL GİDERİM  
UYGULAMALARI**

**Manel AZLOUK**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Temmuz - 2022**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Manel AZLOUK tarafından hazırlanan ‘‘Grafen türevleri içeren bakteriyel selüloz nanofiber kompozitlerin hazırlanması ve su arıtımındaki performanslarının değerlendirilmesi’’ adlı tez çalışması 29/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri yeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

.....

#### Danışman

Prof. Dr. Haluk BINGÖL

.....

#### ye

Prof. Dr. Ali TOR

.....

#### ye

Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK

.....

#### ye

Doç. Dr. Erhan ZOR

.....

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

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI  
FBE Müdürü

Bu tez çalışmasının bir kısmı TÜBİTAK tarafından 119M043 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez 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.

Manel AZLOUK

Tarih: 29/06/2022

# ÖZET

## DOKTORA TEZİ

### GRAFEN TÜREVLERİ İÇEREN BAKTERİYEL SELÜLOZ NANOFİBER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, SENSÖR VE METAL GİDERİM UYGULAMALARI

Manel AZLOUK

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

2022, 136 Sayfa

#### Jüri

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

Doç. Dr. Erhan ZOR

Bu tezde, grafen oksit ve fonksiyonlandırılmış grafen oksit bir biyopolimerik matris (bakteriyel selüloz) içine dahil edilerek çeşitli grafen oksit bazlı kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Sentezlenen nanomalzemeler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile karakterize edilmiştir.

Hazırlanan kompozit nanomalzemeler için gaz algılama ve krom iyonu adsorpsiyonunda iki olası uygulama araştırılmıştır. İlk olarak, geniş yüzey alanı, elektriksel özellikleri ve mekanik kararlılıkları ile bilinen grafen türevlerinin uzaydaki dağılımını optimize etmek üzere bakteriyel selüloz matrisle kompozit edilmiş grafen membranın CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etanol ve aseton ortamlarındaki gaz sensör performansları araştırılmıştır. Malzemelerin elektrik özellikleri ve dinamik gaz sensör ölçümleri sonucunda %20 grafen oksit katkılı kompozitin optimum hassasiyet, cevap ve toparlanma süreleri sunduğu tespit edilmiştir. Gaz sensör performanslarında grafen iskelet yüzeyindeki fonksiyonel gruplar etkili olup, özellikle polar ve hidrojen bağ imkânı sunan gazlara karşı kompozitlerin daha duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Böylece etanol ve aseton gazlarının malzeme yüzeyinde farklı bölgelerde adsorbe olduğu ortaya konmuştur.

Daha sonra, altı değerlikli kromun giderilmesinde fonksiyonlandırılmış grafen oksit bazlı malzemeler kullanılmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonunun optimal koşulları araştırmak için farklı deneysel şartlar sürekli ve kesikli yöntemler altında yapılmıştır. Daha sonra, kompozit malzemenin giderim yeteneklerini daha fazla araştırmak için tek kullanımlık şırıngalar kullanılarak bir kullanım noktası sistemi tasarlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** bakteriyel selüloz, gaz sensör, giderim, grafen oksit, krom, nanokompozit, su arıtımı, yüzey fonksiyonları.

## ABSTRACT

### Ph.D THESIS

## PREPARATION OF BACTERIAL CELLULOSE NANOFIBER COMPOSITES CONTAINING GRAPHEN DERIVATIVES FOR SENSING AND METAL REMOVAL APPLICATIONS

Manel AZLOUK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF PHILOSOPHY  
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr Haluk BİNGÖL

2022, 136 Pages

### Jury

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

Doç. Dr. Erhan ZOR

In this thesis, various graphene oxide based composite materials were prepared by incorporating bare graphene oxide and functionalized graphene oxide into a bio polymeric matrix (bacterial cellulose). The synthesized materials were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Two possible applications for the prepared nanomaterials in gas sensing and chromium filtration were explored.

Firstly, in the present study, graphene composite derivatives known for their large surface area, electrical properties and mechanical stability, were combined in a bacterial cellulose matrix composite to optimize their distribution in space and to investigate their gas sensor performance in CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ethanol and acetone environments. Thanks to the electrical properties and dynamic gas sensor measurements, it was determined that the composite with 20% graphene oxide offers optimum sensitivity, response and recovery times. Gas sensor performances are largely affected by the functional groups on the graphene surface. Composites are mostly sensitive to polar gases offering the possibility to make hydrogen bonds. It was shown that ethanol and acetone gases are adsorbed in different regions on the composite surface.

Afterwards, the functionalized graphene oxide based materials were used in the removal of hexavalent chromium Cr(VI). Batch experiments as well as experiments in a continuous system were conducted to investigate the optimal conditions for the adsorption of Cr(VI). A point of use system was then designed using disposable syringes in order to further explore the removal abilities of the composite material.

**Keywords:** bacterial cellulose, chromium, gas sensor, graphene oxide, nanocomposite, water purification, surface functions.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Haluk BİNGÖL danışmanlığında tamamlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, bu tez çalışmasının seçiminde, ve bana yön veren danışmanım Sayın Prof. Dr. Haluk BİNGÖL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına katkıda bulunan Prof. Dr. Ali TOR'a, deneyimleriyle bana yön veren Doç. Dr. Erhan ZOR'a, gaz sensör uygulamalarındaki işbirliği nedeniyle Doç.Dr. Yasin Ramazan EKER'e ve giderim çalışmalarındaki işbirliği nedeniyle Arş .Gör. Dr. Ömer KAZAK'a teşekkür ederim.

GNM araştırma grubu üyelerine bu çalışmanın her adımında yardımları için çok teşekkür ederim.

Sabır ve moral desteği ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Manel AZLOUK  
KONYA-2022

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Doğal Polimerler.....	1
1.2. Selüloz .....	2
1.2.1 Nanoselüloz .....	4
1.2.2. Bakteriyel Selüloz.....	6
1.3. Karbon Temelli Nanomalzemeler.....	10
1.3.1. Grafen ve Türevleri.....	11
1.3.2. Grafen Temelli Kompozit Malzemeler.....	13
1.3.3. Grafen/Polimer Kompozit Malzemeler .....	15
1.4. Grafen/Bakteriyel Selüloz (BS) Kompozitleri ve Uygulamaları.....	17
1.4.1. Gaz Sensör Uygulamaları .....	18
1.4.2. Giderim (Filtrasyon) Uygulamaları .....	20
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>25</b>
2.1. Gaz Sensör performansları.....	25
2.2. Filtrasyon performansları.....	28
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Ekipmanlar .....	36
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	36
3.3. Grafen Katkılı BS Nanofiber Kompozitlerin Hazırlanması .....	37
3.3.1. Grafen Oksit (GO) ve Amin Fonksiyonlandırılmış Grafen Oksit (GO-NH <sub>2</sub> ) Sentezi.....	37
3.3.2. Bakteriyel Selüloz (BS) Nanofiberin Hazırlanması.....	39
3.3.3. GO@BS ve iGO@BS Kompozitlerin Hazırlanması .....	40
3.4. Gaz Sensör Performanslarının Belirlenmesi.....	42
3.4.1. Sensör hassasiyeti .....	43
3.4.2. Dinamik Sensör Ölçümü.....	43
3.5. Filtrasyon Performanslarının Belirlenmesi.....	45
3.5.1. Adsorpsiyon Çalışmaları (Kesikli Sistem) .....	45
3.5.2. Şırınga Filtrasyon Sistemi (Sürekli Sistem).....	46
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>49</b>

4.1. Malzemelerin Karakterizasyonu .....	49
4.1.1. GO karakterizasyonu .....	49
4.1.2. GO-NH <sub>2</sub> Kompozitlerin Karakterizasyonu .....	52
4.1.3. Bakteriyel Selüloz (BS) Karakterizasyonu .....	54
4.1.4. Fitrasyon Yöntemiyle Elde Edilen GO@BS ve iGO@BS Kompozitlerin Karakterizasyonu .....	57
4.1.5. Liyofilizasyon Yöntemiyle Elde Edilen GO-NH <sub>2</sub> @BS Kompozitlerin Karakterizasyonu .....	62
4.2. Kompozit Malzemelerle Gerçekleştirilen Uygulamalar .....	64
4.2.1. Gaz Sensör Uygulamaları .....	65
4.2.2. Giderim Uygulaması .....	82
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>96</b>
5.1. Sonuçlar .....	96
5.2. Öneriler .....	101
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>102</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Selülozun Kimyasal Yapısı (George and Sabapathi, 2015) .....	2
Şekil 1.2. Nanoliflerin Uygulamaları .....	4
Şekil 1.3. Selüloz nanolifleri .....	5
Şekil 1.4. a) Selüloz nanofiberlerin içine gömülü ve üreten bakteriler (“Invention controls weavers of nanoscale biomaterials   VTx   Virginia Tech,” 2008) b) Grubumuz tarafından hazırlanan BS fotoğrafı ve c) SEM görüntüsü.....	7
Şekil 1.5. BS'in çeşitli özellikleri .....	8
Şekil 1.6. Karbon bazlı BS kompozitleri .....	9
Şekil 1.7. BS kompozit malzemelerin bazı uygulamaları (Jiang, 2018) .....	9
Şekil 1.8. Grafenin genel yapısı (Clemons et al., 2010).....	11
Şekil 1.9. Son örnekler (üstte; Lerf–Klinowski ve Dékány modelleri) ve daha önceki örnekler (altta; Nakajima–Matsuo, Hofmann, Ruess ve Scholz–Boehm modelleri) dahil olmak üzere önerilen GO yapısal modellerinin özeti.....	12
Şekil 1.10. Grafen kompozit malzemelerin hazırlanması ve bazı uygulanma alanları (Li et al., 2020) .....	14
Şekil 1.11. Grafen/Bakteriyel Selüloz (BS) Kompozitin Örneği (Luo et al., 2018b) ....	17
Şekil 1.12. Örnek gaz molekülleri ve hacimleri .....	19
Şekil 1.13. Co katkısının ve SnO <sub>2</sub> sensör yapısının gaz adsorpsiyon kabiliyetine etkisi (Basyooni et al., 2020) .....	20
Şekil 1.14. Grafen içerikli membranların ayırma mekanizmasını gösteren şematik diyagram (Hegab and Zou, 2015) .....	23
Şekil 2.1. Nanolifler kullanılarak sensör üretimi (Latif and Dickert, 2015) .....	27
Şekil 2.2. GO tabakaları ve iyon etkileşimlerinin şematik gösterimi (Homaeigohar and Elbahri, 2017) .....	28
Şekil 2.3. a) Basit kimyasal moleküllerle (Hu and Mi, 2013b), b) nanopartiküllerle (W. Wang et al., 2014) ve c) PVA polimer fiberlerle (Cheng et al., 2017) elde edilen grafen içerikli filtrasyon çalışmaları. ....	29
Şekil 2.4. Polimerik nanofiber yapılarının elde edilmesine ait örnek şemalar .....	30
Şekil 2.5. a) Selüloz nanofiber oluşturan Acetobacter hücrelerinin şematik görünümü (de Oliveira Barud et al., 2016), b) Elde edilen BS'nin SEM görüntüsü (Zor et al., 2018) .....	32
Şekil 2.6. GO@BS membran eldesi, SEM görüntüsü ve farklı oranlardaki GO içeren fotoğrafları (Fang et al., 2016a) .....	33
Şekil 2.7. Farklı amino-silan bileşiklerinin kullanılmasıyla elde edilen GO türevlerinin kromat anyonu adsorpsiyonuna ait şematik gösterimi (a) ve pH-adsorpsiyon grafiği (b) .....	34
Şekil 3.1. Grafen oksitin (GO) sentezinin şematik gösterimi .....	37
Şekil 3.2. GO'ya ait fotoğraflar .....	38
Şekil 3.3. GO-NH <sub>2</sub> sentezinin şematik gösterimi .....	38
Şekil 3.4. Bakteriyel Selüloz (BS) nanofiber yapılarının eldesi .....	39
Şekil 3.5. Grafen oksit bakteriyel selüloz (GO@BS) ve indirgenmiş grafen oksit bakteriyel selüloz (iGO@BS) kompozit malzemelerin hazırlanmasının şematik gösterimi .....	40
Şekil 3.6. GO@BS kompozit malzemelerin hazırlanmasının ait örnek sentez fotoğrafları .....	41
Şekil 3.7. Grafen oksit bakteriyel selüloz (GO-NH <sub>2</sub> @BS) kompozit malzemelerin hazırlanmasının ait örnek sentez fotoğrafları.....	42
Şekil 3.8. Temel Gaz Sensör Devresi .....	42

<b>Şekil 3.9.</b> Hazırlanan numunenin ölçüm düzeneğine yerleştirilmesi .....	43
<b>Şekil 3.10.</b> Sisteme aktarılmış numunenin dinamik ölçümlerde vermiş olduğu sinyal devresi .....	44
<b>Şekil 3.11.</b> Şiringa filtrasyon sistemi a) kullanılabilir plastik kartuş b) filtrenin içerisinde yerleştirilen kompozit c) tüm filtrasyon sistemi d) kontrollü pompa sistemi .....	47
<b>Şekil 4.1.</b> GO'ya ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu e) Çözümleme yapılmış C1s XPS spektrumu.....	51
<b>Şekil 4.2.</b> GO'e ait a) SEM b) AFM görüntüsü.....	52
<b>Şekil 4.3.</b> GO-NH <sub>2</sub> 'ye ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu e) Çözümleme yapılmış Si2p ve N1s XPS spektrumu.....	54
<b>Şekil 4.4.</b> GO-NH <sub>2</sub> tabakalarına ait SEM (40K ve 60K büyütme).....	54
<b>Şekil 4.5.</b> BS'a ait a) FT-IR spektrumu b) TGA eğrisi c) Raman spektrumu d) Tam aralık XPS spektrumu .....	56
<b>Şekil 4.6.</b> BS'a ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri .....	56
<b>Şekil 4.7.</b> GO@BS'a ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) ve TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu .....	59
<b>Şekil 4.8.</b> GO@BS'a ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	59
<b>Şekil 4.9.</b> iGO@BS'a ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu .....	61
<b>Şekil 4.10.</b> iGO@BS'a ait SEM görüntüsü .....	62
<b>Şekil 4.11.</b> Liyofilizasyon yöntemi ile elde edilen GO@BS'ye ait SEM görüntüleri....	62
<b>Şekil 4.12.</b> GO-NH <sub>2</sub> @BS'a ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu.....	64
<b>Şekil 4.13.</b> GO-NH <sub>2</sub> @BS'nin SEM görüntüleri .....	64
<b>Şekil 4.14.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde GO@BS kompozitlerinin I-V ve R-t eğrileri .....	67
<b>Şekil 4.15.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde GO@BS malzemeler arasındaki iletkenlik farkları.....	68
<b>Şekil 4.16.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %2 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri .....	70
<b>Şekil 4.17.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %5 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri .....	71
<b>Şekil 4.18.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %10 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri .....	72
<b>Şekil 4.19.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %20 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri .....	73
<b>Şekil 4.20.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %30 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri .....	74
<b>Şekil 4.21.</b> GO@BS kompozit malzemelerin CO <sub>2</sub> (a-e), O <sub>2</sub> (b-f), aseton (c-g) ve etanol (d-h) ortamlarında cevap ve toparlanma süreleri .....	75
<b>Şekil 4.22.</b> GO@BS kompozitlerin ortamdaki farklı hedef gaz derişimlerine göre hassasiyetleri .....	77
<b>Şekil 4.23.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %20 iGO@BS kompozitinin I-V ve R-T eğrileri .....	79
<b>Şekil 4.24.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %20 iGO@BS kompozit malzemenin dinamik sensör ölçümleri .....	80
<b>Şekil 4.25.</b> Farklı aseton ve etanol derişimlerinde %20 iGO@BS kompozit malzemenin sensör hassasiyetleri.....	81

<b>Şekil 4.26.</b> %20 iGO@BS malzemesinin aseton ve etanol ortamlarında cevap ve toparlanma süreleri.....	81
<b>Şekil 4.27.</b> GO-NH <sub>2</sub> @BS ile Cr(VI) giderimi üzerine çözelti pH'ının etkisi (C <sub>0</sub> : 24.20 mg/L, adsorbent miktarı: 1g/L, temas süresi: 180 dk, karıştırma hızı: 120 rpm, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25±1°C) .....	83
<b>Şekil 4.28.</b> GO-NH <sub>2</sub> @BS ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi (Co: 15 ve 35 mg/L, pH: 1.0±0.1, adsorbent miktarı: 1g/ L, karıştırma hızı: 120 rpm, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25±1°C). .....	84
<b>Şekil 4.29.</b> GO-NH <sub>2</sub> @BS ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine t <sup>1/2</sup> etkisi (Co: 15 ve 35 mg/L, pH: 1.0±0.1, adsorbent miktarı: 1g/ L, karıştırma hızı: 120 rpm, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25±1°C). .....	86
<b>Şekil 4.30.</b> İzoterm modellerinin lineer grafikleri (a) denge konsantrasyonunun (C <sub>e</sub> ) bir fonksiyonu olarak qe'nin (mg/g) değişimi (b) Langmuir izoterm modeli , (c) Freundlich izoterm modeli ve D-R izoterm modeli (d) (çözeltinin pH'ı: 1±0.1, adsorban miktarı: 1g/L, temas süresi: 180dk, iyonik güç: 0.01M, çalkalama hızı: 120 rpm, sıcaklık: 25±1°C). .....	87
<b>Şekil 4.31.</b> Laboratuvarda yapılan sürekli akış sistemi .....	89
<b>Şekil 4.32.</b> GO-NH <sub>2</sub> @BS ile gerçekleştirilen sürekli akış sisteminde farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasındaki değişimler .....	90
<b>Şekil 4.33.</b> Sürekli akış sisteminde akış hızı ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi....	92
<b>Şekil 4.34.</b> Sürekli akış sisteminde farklı rejenerasyon sonrası Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında GO-NH <sub>2</sub> @BS kompozit membranın performansları...	93
<b>Şekil 4.35.</b> Cr(VI) konsantrasyonunun 10 mg/L olduğu sentetik ve gerçek numunelerdeki giderim performansları.....	95

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Nanoselüloz türlerine ait genel bilgiler (Tozluoğlu et al., 2015). ....	30
<b>Çizelge 3.1.</b> Kullanılan Atık Suyun Metal İyonu İçeriği.....	48
<b>Çizelge 4.1.</b> N <sub>2</sub> ve hedef gaz atmosferinde GO@BS kompozitlerin iletkenlikleri (Siemens).....	68
<b>Çizelge 4.2.</b> GO-NH <sub>2</sub> @BS ile metal iyonlarının giderim yüzdeleri (adsorbent miktarı: 1 g/L, her metal iyonunun konsantrasyonu: 10 mg/L, temas süresi: 60 dk, karıştırma hızı: 120 rpm, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25±1°C).....	82
<b>Çizelge 4.3.</b> Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerinin parametreleri .....	88
<b>Çizelge 4.4.</b> Gerçek numunenin metal iyonları içeriği .....	94

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

g	Gram
K	Kelvin
kJ	Kilojul
L	Litre
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mol	Mol
nm	Nanometre
ppm	Milyon'da parçacık
R <sup>2</sup>	Belirlilik katsayısı
rpm	Dakikadaki devir sayısı
sccm	Dakika başına akan standart santimetre küp
W	Watt
X	Elektronegativite

### Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
APTES	Aminopropiltrioksolan
BS	Bakteriyel selüloz
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
Cr(III)	Üç değerlikli krom
Cr(IV)	Altı değerlikli krom
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Dikromat
Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	Trikromat
Cr <sub>4</sub> O <sub>13</sub> <sup>2-</sup>	Tetra kromat
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Kromat
DL	Alt saptama sınırı
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GO	Grafen oksit
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Kromik asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosforik asit
HCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	Hidrojen dikromat
HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Hidrojen kromat
ICP-MS	İndüksiyonla birleşmiş plazma kütle spektrometrisi
iGO	İndirgenmiş grafen oksit
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Potasyum persülfat
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Potasyum fosfat
KMnO <sub>4</sub>	Potasyum permanganat

$N_2H_4.H_2O$	Hidrazin hidrat
$NaNO_3$	Sodyum nitrat
$NaOH$	Sodyum hidroksit
$R_L$	Yüklenme direnci
$SD$	Standart sapma
$SEM$	Taramalı elektron mikroskobu
$TEM$	Geçirimli elektron mikroskobu
$TGA$	Termal gravimetrik analiz
$UV-Vis$	Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
$V_C$	Sensör devresi
$V_H$	Isıtıcı
$V_{RL}$	Potansiyel farkı
$XPS$	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

## 1. GİRİŞ

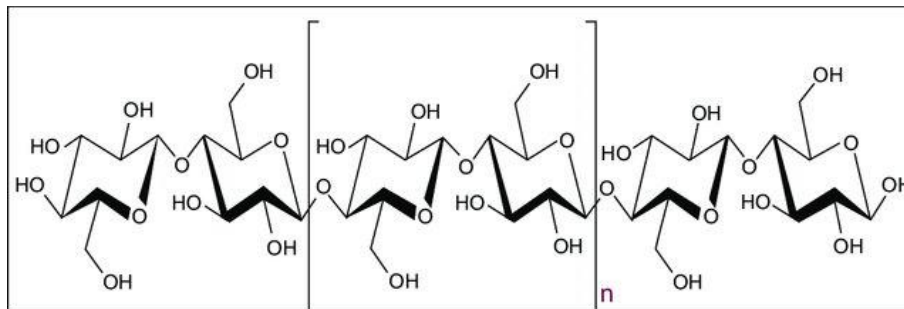
### 1.1. Doğal Polimerler

Bir polimer yapısı, tekrarlayan yapısal birimlerden oluşan ve makromoleküller olarak da adlandırılan büyük molekülleri içermektedir. Tekrarlayan alt birimler tipik olarak kovalent kimyasal bağlarla birbirlerine bağlıdırlar (Gajre and Kulkarni, 2012). Sentetik ve doğal polimerler mevcut olmakla birlikte, çevre ve hammadde sorunlarından dolayı ticari uygulamalar için doğal polimerlerin kullanımı gün geçtikçe ilgi çekici bir nitelik kazanmaktadır (Satturwar et al., 2003).

Sentetik polimerlerin kullanımı, birçok insanın yaşam kalitesini iyileştiren çeşitli ürünler üreterek toplum için çok faydalı olmuştur (Klemm et al., 2005a). Bununla birlikte, sentetik polimerler genel olarak petrol ürünlerinden üretilir ve bu nedenle doğal olarak yenilenemezler genellikle doğal bir şekilde kolayca parçalanamazlar. Çevrede ve çöplüklerde birikirler ve yüzyıllarca varlığını sürdürebilirler (H. Wang et al., 2012). Bir gün sentetik polimerlerin yerini almak için petrol bazlı kaynaklar yerine doğal kaynaklardan elde edilen polimerler araştırılmaktadır. Doğal polimerler, sentetik polimerlere göre çekiciliğini artıran birkaç faydalı özelliğe veya niteliğe sahiptir. Bunlar, biyolojik olarak bozunabilirlik, biyoyumluluk, toksik olmama, nispeten ucuzluk, doğal bolluk ve yenilenebilirlik olarak ifade edilebilir (Ohno and Fukaya, 2008). Bilim insanları, tekstil ve ürün ambalajlarında biyo-bazlı kompozitleri kullanmada bir dereceye kadar başarılı olmuş olsa da, bu kompozitlerin genel etkisi petrol bazlı plastiklere kıyasla günlük hayatımızda hala sınırlıdır. Son on yılda, doğal polimerleri diğer polimerler (doğal ve sentetik) ve dolgu maddeleri (doğal ve sentetik) ile karıştırarak gelişmiş polimerik malzemelerin (karışımlar, kompozitler ve nanokompozitler) üretimine yönelik birçok çalışma yapılmıştır (Thomas et al., 2013). Hayvanlardan ve bitkilerden çok sayıda doğal polimer kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Bunlara selüloz, kitin, nişasta, soya proteini, kazein, hemiselüloz, alginatlar, polilaktik asit, polihidroksialkanoatlar gibi yapılar örnek verilebilir (Visakh et al., 2013).

## 1.2. Selüloz

Doğal polimerlerden bir tanesi olan selüloz yapısını içeren odun veya bitki bazlı selüloz lifleri yüzyıllardır kağıt ve tekstil gibi malzemelerde kullanılmaktadır (Rosenau et al., 2018). Selüloz,  $(C_6H_{10}O_5)_n$  kimyasal formülüne sahip yeryüzündeki en yaygın organik bileşiktir (Şekil 1.1). Selüloz, 100 ile 10.000'den fazla birbirine bağlı *D*-glukoz biriminin doğrusal zincir olarak bağlandığı bir polisakkarittir (Crawford, 1981; Updegraff, 1969).



Şekil 1.1. Selülozun Kimyasal Yapısı (George and Sabapathi, 2015)

1838'de Fransız Kimyager Anselme Payen tarafından keşfedilen selüloz, 1870 yılında Hyatt Manufacturing Company tarafından ilk başarılı termoplastik polimer olan selüloit üretiminde kullanılmıştır. Profesör Hermann Staudinger 1920'de selülozun yapısını belirlemiş, ilk olarak 1992'de Kobayashi ve Shoda tarafından kimyasal olarak sentezlenmiştir (Klemm et al., 2005b). Tüm yeşil bitkilerde,  $\beta$ -(1-4)-bağlı-*D*-glukoz tekrarlayan birimlerin polimer zincirleri, mikrofibriller adı verilen nanoboyutlu iplik benzeri aglomeralar halinde bir araya gelerek hidrojen bağı ve Van der Waals etkileşimleriyle etkileşime girerek fiber hücre duvarlarının yapısal iskeletini oluşturur (Cosgrove, 2014). Bir bitkinin yaklaşık %33'ü selülozdur (pamuğun selüloz içeriği %90 ve ahşabınki %40-50'dir). Selülozun tadı yoktur, kokusuzdur, 20–30° temas açısı ile hidrofilitiktir (Bishop, 2011). Suda ve çoğu organik çözücüde çözünmez, kiraldır ve biyolojik olarak parçalanabilir niteliktedir. Yüksek sıcaklıkta konsantre asitlerle muamele edilerek kimyasal olarak glüköz birimlerine parçalanabilir. Selüloz, kuprietilendiamin (CED), admiyümetilendiamin (Cadoxen), N-metilmorfolin-N-oksit ve LiCl/DMF içinde çözünür (Stenius, 2000).

Selülozun polimer zinciri, glüközün ewator konformasyonunun yardımıyla, uzatılmış ve oldukça sert çubuk benzeri bir yapıya sahiptir. Bir zincirden glüköz

üzerindeki çoklu hidroksil grupları, aynı veya komşu zincirdeki oksijen atomları ile hidrojen bağları oluşturarak zincirleri yan yana sıkıca bir arada tutar ve yüksek çekme mukavemetli mikrofibriller oluşturur. Selülozun, nişastadan farkı düz zincirli bir polimer olmasıdır ve selülozun çok daha kristalli yapıya sahip olmasıdır. Diğer taraftan, nişasta suda 60-70 °C'nin üzerinde ısıtıldığında (pişirme sırasında olduğu gibi) az miktardaki kristalli yapısı da amorf bir yapı geçişine uğrar. Selülozun ise suda şekilsiz hale gelmesi için 320 °C sıcaklık ve 25 MPa basınç gerektirmektedir (Imai et al., 2004; Thomas et al., 2013). Bu durum selülozun daha kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu yüzden, doğadan elde edilen selülozun çoğu kağıt endüstrisinde kağıt ve karton ürünlerinin üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Yeryüzünde en bol bulunan biyopolimer olan selüloz, çok bileşenli kompozit malzemeleri güçlendirmek için kullanılabilinecek olağanüstü mekanik ve reolojik özelliklere de sahiptir (Wang et al., 2006). Bu durum, selülozun enerji ve kimyasallar için en çekici biyo-kaynaklardan birisi olmasını sağlamaktadır (Holtzaple, 1993; Imai et al., 2004; Jarvis, 2003; Klemm et al., 1998). Bundan dolayı, moleküler düzeyde selüloz zincirlerinin çeşitli türevleri, gıda paketlenme, emülgatörler ve biyomedikal uygulamalarda bağlayıcı olarak da kullanılmıştır (Heise et al., 2021).

Selüloz ile çalışırken yaşanan zorluk ise makul derecede yumuşak koşullar altında yaygın organik çözücüler veya çözücü sistemlerinde iyi çözünmemesidir (Mitmoen, 2021; Wang et al., 2006). Odunsu bitkilerde (yumuşak ve sert ağaçlar, buğday, saman, bambu vb.) bulunan selüloz, lignin, hemiselüloz ve az miktarda ekstraktif madde ile birlikte bulunur (Kennedy and Hasamudin, 1995). Bu durumda saf selüloz, kağıt hamuru şeklinde farklı işlemler (sülfite, sülfate, organosel yöntemi vb) yoluyla elde edilebilir. Selüloz içeriği büyük ölçüde kaynağına ve izolasyon prosedürüne bağlıdır. Selüloz, diğer canlı organizmalar tarafından da sentezlenebilir. Örneğin, tunikat sert selüloz salgılayan bir deniz hayvanıdır (Matthysse et al., 2004). Diğer selüloz üreten organizmalar, farklı bakteri türleri, algler ve bazı mantar türleridir (Jonas and Farah, 1998). Farklı kaynaklardan elde edilebilen selüloz, morfolojik yapı farklılığından dolayı temin edildiği kaynağına göre farklı şekilde de adlandırılabilir.

### 1.2.1 Nanoselüloz

Nanolifler genellikle 1 ila 100 nm arasında değişen çaplara sahip liflere verilen adlandırmadır. İstisnai özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüşlerdir (Li and Xia, 2004). Mikro ve makro ölçekli lifli yapılarla karşılaştırıldığında, nanolifler küçük çapları, yönetilebilir gözenek boyutları ve yüksek yüzey-hacim oranı ile hafiftir. Bu farklı özellikleri nedeniyle, nanolifler, Şekil 1.2'de görülebileceği gibi filtrasyon, sensörler, koruyucu giysiler, tıp mühendisliği ve enerji depolama, tarım ve otomotiv endüstrisi gibi çok farklı uygulamalarda kullanım için mükemmel bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Kalluri et al., 2013). Artan sayıda patentler ve makaleler gerçek yaşam uygulamaları için önemi sürekli olarak da artmaktadır (Bhattarai et al., 2015).



Şekil 1.2. Nanoliflerin Uygulamaları

Nanolifler, başlangıç materyali olarak farklı polimerlerden üretilmektedir. Sentetik polimer nanofiberler genellikle naylon, akrilik, polikarbonat, polisülfonlar ve floropolimerlerden oluşur. Sentetik polimerik nanoliflerin üretim süreçleri ve muazzam tüketim sonrası atık üretimi sırasında çevre üzerindeki etkisini en aza indirmek için geleneksel yöntemler uygulanmış olsa da, sera gazı etkilerini azaltmak mümkün olmamıştır (Abdul Khalil et al., 2016). Sürdürülebilir kalkınma yolunda, akademik ve endüstriyel ilgi, yenilenemeyen sentetik nanoliflerin yerini almak için biyopolimerlere

dayalı yenilenebilir, biyolojik olarak bozunabilir, yeşil nanoliflere doğru kaymıştır. Ek olarak, artan çevresel kaygılar, nanomalzemelerin üretiminde biyo-yenilenebilir polimerlerin kullanımını da ön plana çıkarmaktadır (Shak et al., 2018). Bu nedenle akademik araştırmalardaki ilgi, sentetik polimerlere alternatif olarak toksik atık oluşturmayan, doğal, çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilen ucuz polimerik malzemelere de yönelmiştir (Chen and Peng, 2017; Hassan et al., 2017).

Biyopolimerler, düşük maliyetleri ve çevre üzerindeki azaltılmış etkileri nedeniyle nanolif üretimi için de tercih edilmektedir. Biyopolimer nanolifler, diğer biyopolimerler arasında polikaprolaktum, kitosan, polilaktik asit ve polilaktik/glikolik asit kopolimeri gibi malzemelerden yapılabilmektedir. Nanoliflerin hazırlanması için en uygun biyopolimerlerden biri Şekil 1.3'te gösterilen selülozdur. Lif yapısındaki selüloz türü, bazı bitki, mantar, bakteri ve deniz canlıları tarafından doğal olarak üretilmektedir (Balea Martin et al., 2016).



Şekil 1.3. Selüloz nanolifleri

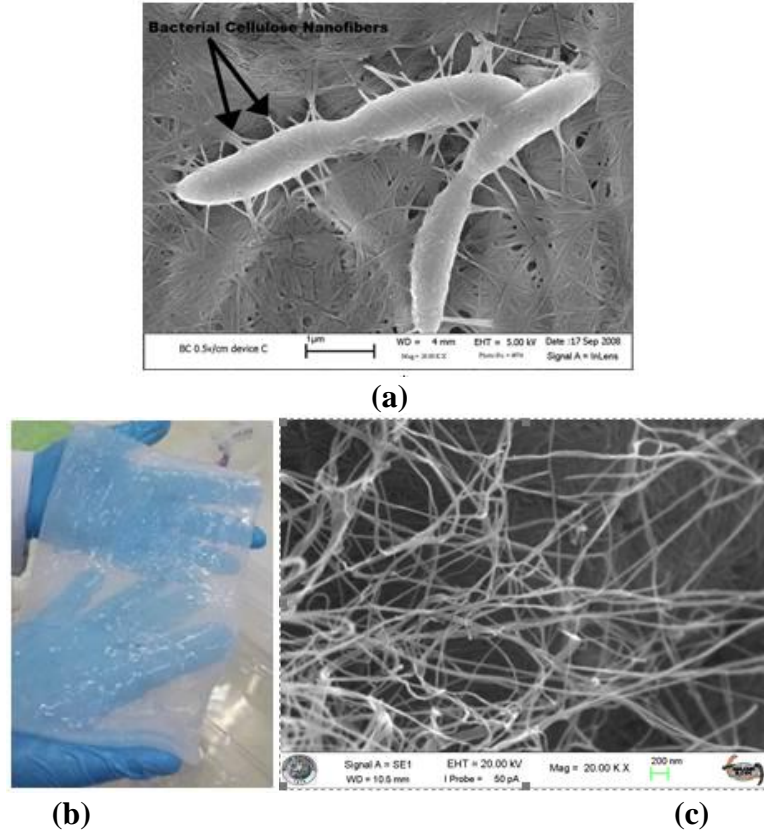
Selüloz liflerin uygun kimyasal, mekanik ve/veya enzimatik yöntemlerle muamele edilmesinin ardından, liflerin boyutu (çap ve/veya uzunluk) nano ölçeğe kadar küçültülebilmektedir. Selüloz lif yapılarının nano boyutlarla olduğu bu yapılar nanoselüloz olarak adlandırılmaktadır (Mondal, 2017). Nanoselüloz yapıları elde edilme yöntemlerine dayalı olarak yapısal değişkenlik gösterebilen üç ana tipte sınıflandırılabilir: I) selüloz nanolifleri II) selüloz nanokristalleri ve III) bakteriyel selüloz (veya bakteriyel nanoselüloz). Bu tiplerin farklı hazırlama yöntemleri, boyutları ve uygulamaları da bulunmaktadır (Tozluoğlu et al., 2015).

Bu selüloz türleri farklı malzemelerle kompozit haline getirilerek hibrit özelliklere sahip farklı malzemeler elde edilebilmektedir. Selüloz bazlı nanokompozitler ise araştırma ve geliştirmelerinde büyük ilgi gören yeni ve doğal bir ileri malzeme türü olarak ortaya çıkmıştır. Selüloz bazlı nanokompozitler, çeşitli polimer matrislerine nano ölçekli selüloz dolgu maddelerinin katılanmasıyla oluşturulur. Bu katkılama mekanik, fiziksel gibi özelliklerin değişimi ile sonuçlanabilmektedir. Selülozun sahip olduğu özelliklerin yanı sıra kompozit eldesindeki bu değişimlerden dolayı selüloz bazlı nanokompozitler son yıllarda birçok uygulama alanı bulabilmiştir. Bunlar arasında kompozit malzemeler (Dong et al., 2012; Spagnol et al., 2012), doku mühendisliği uygulanan kırık yapı iskeleleri (Andersson et al., 2010; Svensson et al., 2005), yara örtüleri (Ciechańska, 2004; Czaja et al., 2006, 2007; Legeza et al., 2004), suni deri (Czaja et al., 2007), diş implantı, vasküler grafos, kateter kaplama sargısı (Thomas et al., 2013), diyaliz zarı (Sokolnicki et al., 2006), kardiyovasküler stentler için kaplamalar, kranyal stentler, doku kılavuzlu rejenerasyon membranlar (Thomas et al., 2013), kontrollü ilaç salım taşıyıcıları (Thomas et al., 2013), vasküler protez cihazları (Charpentier et al., 2006) ve yapay kan damarları (Bäckdahl et al., 2006; Klemm et al., 2001; Wan et al., 2006), optoelektronik malzemeler (Ifuku et al., 2007; Iwamoto et al., 2005; Yano et al., 2005), optik kaplama (Legnani et al., 2008; Podsiadlo et al., 2007), ambalaj malzemeleri (Svagan et al., 2008) ve elektrik malzemeleri (Agarwal et al., 2006; Van Den Berg et al., 2007) gibi bir çok örnek yer almaktadır.

### **1.2.2. Bakteriyel Selüloz**

Doğada bulunan selüloz, büyük ölçüde hemiselüloz ve lignin ile bir arada bulunur. Bu iki kirleticinin ortadan kaldırılması çok zordur ve genellikle kimyasal, mekanik, enerji ve zaman açısından maliyetleri artırmaktadır (Dufresne, 2017). Diğer taraftan, kimyasal olarak saf olan ve bitkilerde bulunan selülozun moleküler yapısıyla aynı olan hücre dışı bir polimer olarak bakteriler tarafından da üretilebilmektedir. Bakteriyel selüloz (BS) olarak adlandırılan bu selüloz yapısının özellikleri kültür koşullarından derinden etkilenebilmektedir (Hu et al., 2014). Geleneksel olarak BS, “nata de coco” (Iguchi et al., 2000) adlı bir Filipin tatlısı için hammadde olarak kullanılır ve ayrıca “kombucha çayı” olarak bilinen bir içeceğin hazırlanmasında kullanılan matta da bulunur (Holtzaple, 1993). Doğru koşullar altında farklı bakteriler, BS olarak bilinen bu tür selülozu sentezleyebilir. *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* ve *Sarcina* dahil olmak

üzere farklı cins bakteriler tarafından üretilebilir. Bu nedenle, belirli bir uygulama için uygun özellik setini elde etmek için kültür ortamını optimize etmek çok önemlidir (Santos et al., 2013). Bakteriyel selüloz üretiminde en çok kullanılan bakteri türü, bakteriyel selülozun SEM görüntüleriyle birlikte Şekil 1.4a'da görüldüğü gibi *Acetobacter xylinum*'dur (Kirdponpattara et al., 2015).



**Şekil 1.4.** a) Selüloz nanofiberlerin içine gömülü ve üreten bakteriler (“Invention controls weavers of nanoscale biomaterials | VTx | Virginia Tech,” 2008) b) Grubumuz tarafından hazırlanan BS fotoğrafı ve c) SEM görüntüsü

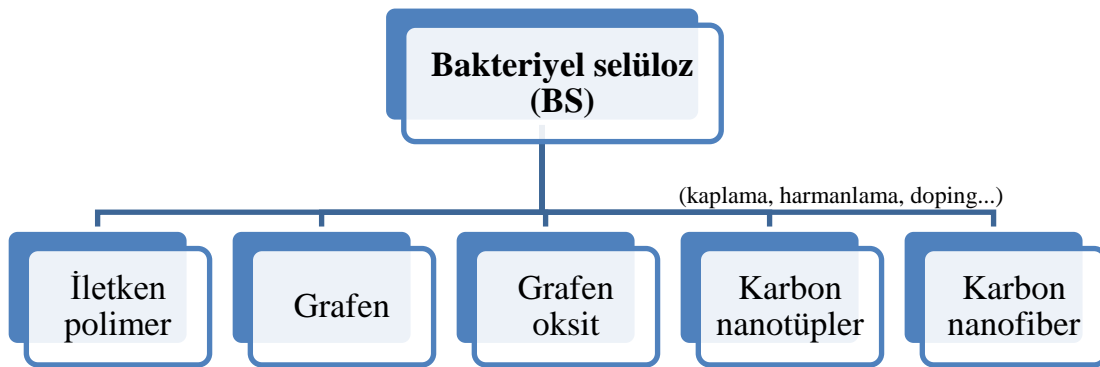
BS bitkilerde üretilen selülozdan farklıdır. BS, normalde bitki selülozunda bulunan lignin, hemiselüloz veya diğer ekstraktifleri içermeyen saf selülozdur (Şekil 1.4b). Ayrıca BS, çapı yaklaşık 100 nm olan nanolifler şeklinde üretilir (Sreeramulu et al., 2000; Torres et al., 2009). Bu lifler, dikkate değer nitelikte mekanik özellikler sergileyebilen kararlı bir ağ yapısı içermektedir (Şekil 1.4c). BS, yalın veya kompozit materyal haline getirilerek kağıt, tekstil, gıda, kozmetik ve tıp gibi alanlarda endüstriyel boyutta kullanılmıştır (Ring et al., 1987; Torres et al., 2010). Genel olarak, BS hidrofilitiktir ve yüksek moleküler ağırlığına sahiptir. Ayrıca bitki selülozuna kıyasla daha

yüksek su tutma kapasitesi ve daha yüksek çekme mukavemeti sergiler (Azeredo, 2018). Şekil 1.5'de gösterilen üstün ve çeşitli özellikleri sayesinde BS, geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu uygulamalar gıda endüstrisini (gıda katkı maddeleri, düşük kolesterol diyeti gibi), kozmetikleri (yüz maskeleri, kontakt lensler gibi), ilaç dağıtımını (enzimler ve hücre immobilizasyonu gibi) (Ullah et al., 2016), biyotıp (Picheth et al., 2017) ve enerji uygulamalarını kapsayabilmektedir (X. Wang et al., 2017).



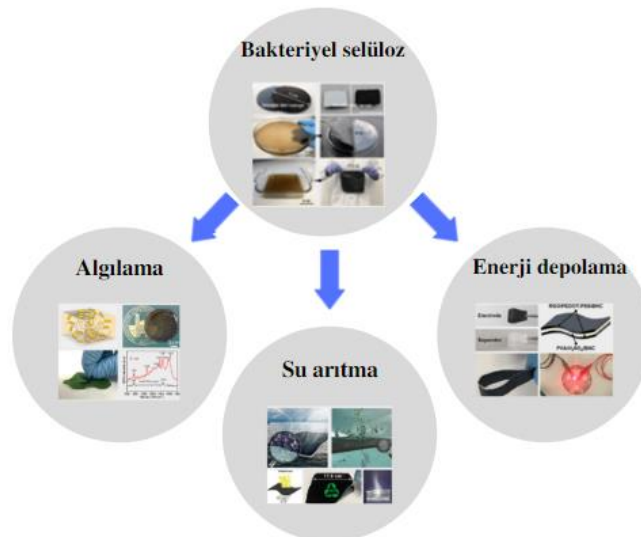
Şekil 1.5. BS'in çeşitli özellikleri

Son yıllarda, çok işlevli olanaklarını daha fazla araştırmak ve hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini geliştirmek amacıyla yeni kompozit BS'ların geliştirilmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır. BS/polimer kompozit, BS/nanopartikül kompozit ve BS/inorganik kompozit kapsayan bir çeşitlilikle, esas olarak iki veya daha fazla bileşenden oluşabilmektedir. Bu kompozitlerdeki temel hedef, BS'un sınırlamalarının üstesinden gelmek ve çeşitli uygulamalarda performansını artırmaktır. Gümüş (Ag), altın (Au), paladyum (Pd), demir oksit (FeO), platin (Pt) ve çeşitli kuantum noktaları gibi farklı nanoparçacıkların yanı sıra grafen gibi karbon bazlı nanomalzemeler, BS kompozitlerine katma değerlerini keşfetmek için katkılanarak kompozit mazlemeler elde edilmiştir (Jiang, 2018).



Şekil 1.6. Karbon bazlı BS kompozitleri

Şekil 1.6’da da gösterilen karbon bazlı nanomalzemelerle katkılı BS kompozitler, umut verici mekanik performans (Shao et al., 2016), antibakteriyel performans (Shao et al., 2015a) ve süper kapasitörler (Y. Liu et al., 2015) gibi farklı uygulamalara neden olmuştur. Çok çeşitli olarak verilen bu uygulamalardan bazılarına ait örnek görseller Şekil 1.7’de verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi, BS’nin esnek ve dayanıklılık gibi özelliklerinin yanı sıra katkılama ile sağlanabilen fonksiyonel elektriksel özelliklerindeki değişimler enerji depolama ve sensör alanında ön plana çıkarken, ağ yapısındaki gözeneklerin kontrolü sayesinde su ıslahı gibi alanlarda da uygulama bulmuştur.



Şekil 1.7. BS kompozit malzemelerin bazı uygulamaları (Jiang, 2018)

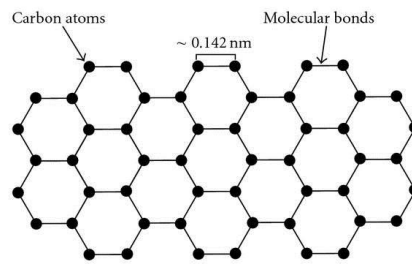
### 1.3. Karbon Temelli Nanomalzemeler

Karbon, dünyamızda benzersiz ve vazgeçilmez bir unsurdur; evrendeki en yaygın altıncı element ve güneş sistemindeki en yaygın dördüncü element ve yer kabuğundaki en yaygın 17. Elementtir (Jiang, 2018; Zhang and Yin, 2012). İnsan vücudunda oksijenden sonra en yaygın ikinci elementtir ve bir insan vücut ağırlığının yaklaşık yüzde 18'ini oluşturur (Pace, 2001). Karbonun olağanüstü tanımlarından biri, ortam koşullarına ve geniş kinetik kararlılık alanlarına yakın bir yerde oluşturulabilen geniş bir yarı kararlı faz yelpazesine sahip olmasıdır. Her ne kadar elementel karbon, bu gezegenin toplam kütesinin ancak %0,2'si ile yer kabuğunda seyrek olsa da (Allègre et al., 1995; Marty et al., 2013; Zhang and Yin, 2012), diğer hafif elementlerle ve kendisi ile bağ oluşturabildiği için işlevi inanılmaz derecede önemlidir. Karbonun bu işlevselliği, kimya ve biyolojinin genişlemesinin yolunu açmış ve sonunda yaşam harikalarının meydana gelmesini sağlamıştır (Pace, 2001).

Nanobilimde karbonun amorf karbon, elmas, karbon nanotüpler, C<sub>60</sub> bucky topları ailesi ve grafen gibi farklı düşük boyutlu karbon allotroplarından oluştuğu tespit edilmiştir (Nasir et al., 2018). Güncel olarak karbon nanoteknolojisi, özel niteliklere sahip yeni malzemelerin doğrudan uygulama bulması nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Üstün özellik, yüksek yüzey alanı ve esneklik gibi birçok faktör, karbon nano yapıları çok çeşitli uygulamalar için uygun hale getirmektedir (Bonaccorso et al., 2015; Y. Chen et al., 2016; Gadipelli and Guo, 2015; Li et al., 2019; Stankovich et al., 2007a; Sun et al., 2016; Zhu et al., 2011). Bu nedenle, birçok yeni ileri teknolojide oynadıkları kilit rolü, çeşitli bilimsel geçmişlere sahip araştırmacıların bu materyallere çok merak duymasına neden olmuştur. Bu noktada, temel kimyasal niteliklerinin yanı sıra katalitik uygulamalar için fonksiyonel nanoparçacık dizilerinin büyümesi (Georgakilas et al., 2016; Peng et al., 2013; Rodríguez-Reinoso, 1998), ilaç dağıtımı için kimyasallara seçici olarak ayrılması (Georgakilas et al., 2016; Gurunathan et al., 2015; J. Liu et al., 2013; Novoselov et al., 2012; Sharma et al., 2016; Usman et al., 2017), prototipinde faz değişim malzemelerinin termal iletkenliğinin artırılması (Baetens et al., 2010; Kalnæs and Jelle, 2015; Khadiran et al., 2015; Nasir et al., 2018; Pielichowska and Pielichowski, 2014; Zhang et al., 2007) ve düşük dielektrik malzemeler olarak mezogözenekli monolitik yapıların oluşturulması (Deng et al., 2016; Novoselov et al., 2012; Wu et al., 2011) gibi birçok yeni ilgi alanına sahip olmuştur.

### 1.3.1. Grafen ve Türevleri

1950'lerde Wallace (Wallace, 1947) grafen kavramını önerip, teorik olarak grafenin elektronik yapısını araştırmıştır. 2004 yılında fizikçi Novoselov ve ark., Manchester Üniversitesi'nde grafeni grafitten başarıyla izole etmeyi başarmışlar (Novoselov et al., 2004), bu çalışma ile de 2010 yılında Nobel Ödülüne layık görülmüşlerdir. Grafen, tekrar eden bir petek yapısında organize edilmiş birim altıgen hücrelerden oluşur. Şekil 1.8'de görüldüğü gibi, bir grafenin birim hücresinde, karbon atomlarının alt birimleri sigma ( $\sigma$ ) bağlarıyla birleşir (uzunluk 0.142 nm) (Avouris and Dimitrakopoulos, 2012) ve kafesteki her bir karbon atomundan gelen  $\pi$ -orbitalleri nano boyuttaki sistemlerin gelişmiş kararlılığını sağlayacak şekilde delokalize elektron ağına katılır (Zhu et al., 2010). Dolayısıyla, grafenin asıl tanımı tek bir karbon tabakası olarak 2 boyutlu olarak ele alınır (Boehm, 2010). Ancak, karbon katmanlarının sayısı ondan az ise yine de grafen olarak kabul edilmekte, ancak katman sayısı on veya daha fazlası ise grafit nano tabaka veya pul pul dökülmüş grafit nano tabaka olarak da ifade edilmektedir (Chung, 2015). Karbon atomu katmanlarından dolayı oluşan bu eşsiz yapısı çeşitli uygulamalar için olağanüstü bir performans sağlayabilmesini de getirmektedir (Li et al., 2017). Yapısından kaynaklı olarak geniş özgül yüzey alanı, mükemmel elektriksel performansı, çok küçük özdirenci ve yüksek termal iletkenliği gibi özellikleri ön plana çıkmaktadır.

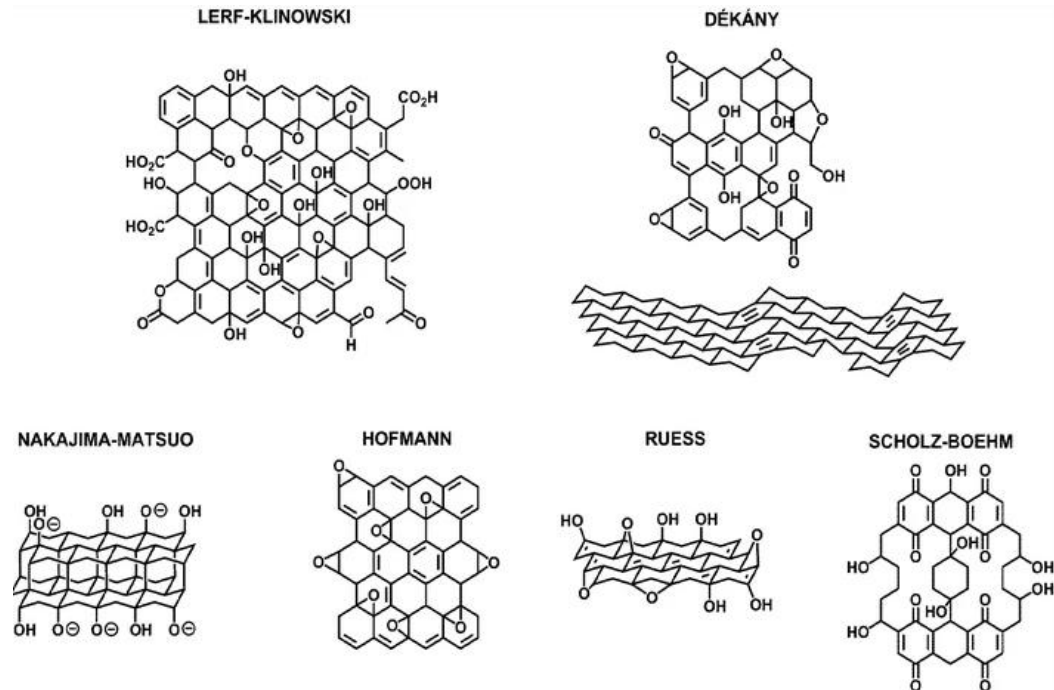


Şekil 1.8. Grafenin genel yapısı (Clemons et al., 2010)

Grafen ve türevlerinin sentezi için kullanılan birincil sentetik yöntemler arasında kimyasal gaz biriktirme (CVD), epitaksiyel büyüme, mekanik pul pul dökülme ve oksidasyon-indirgeme en yaygın yöntemler olmakla birlikte, bunların arasından kimyasal bir süreç içeren oksidasyon-indirgeme yöntemi en geniş uygulama yelpazesine sahiptir (Gu et al., 2017; Luxmi et al., 2010; Rourke et al., 2011; Tu et al., 2018; Yan et al., 2013).

Ancak, grafen için birçok hazırlama yönteminin nispeten karmaşık ve pahalı olmasının yanı sıra kalıplama işleminin zorluğu da uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır. Pratik uygulamalarda ise grafen ve türevleri kompozit malzemeler hazırlamak için kullanılmakta, genellikle inorganik ve polimerlerle malzemelerle birleştirilmektedir. Hazırlanan kompozit malzemeler, hibrit davranış, düşük maliyet ve yapısal güçlendirme gibi özellikleriyle, enerji depolama, optik, iletken, ısı iletimi ve biyomalzemeler dahil olmak üzere birçok alanda kullanım için büyük uygulama beklentilerine sahip olabilmektedir (Dubey et al., 2018; Johar et al., 2015; Papageorgiou et al., 2017; Toda et al., 2015; Zhu et al., 2018). Mukavemeti, elektriksel ve termal iletkenlikleri dahil olmak üzere diğer avantajları nedeniyle grafen ve kompozitleri, araştırmacıların yanı sıra ticari işletmelerin de ilgisini çekmiştir (Fan et al., 2017; Kim et al., 2014; Xia et al., 2017).

Çeşitli fonksiyonel grupları nedeniyle nanokompozitlerin hazırlanması ve uygulamasında geniş bir yer bulan grafen türevi ise grafen oksittir (GO). Lerf–Klinowski modeline göre, karbon düzlemi, hidroksil ve epoksi (1,2-eter) fonksiyonel gruplarıyla güçlendirilir ve hidrojen bağıyla GO'nin hidrofilik polimerlerle kimyasal olarak etkileşime girmesini sağlar (Lerf et al., 1998). Bu modele ek olarak GO'nin yapısı için diğer birkaç model Şekil 1.9'da verilmiştir.



**Şekil 1.9.** Son örnekler (üstte; Lerf–Klinowski ve Dékány modelleri) ve daha önceki örnekler (altta; Nakajima–Matsuo, Hofmann, Ruess ve Scholz–Boehm modelleri) dahil olmak üzere önerilen GO yapısal modellerinin özeti

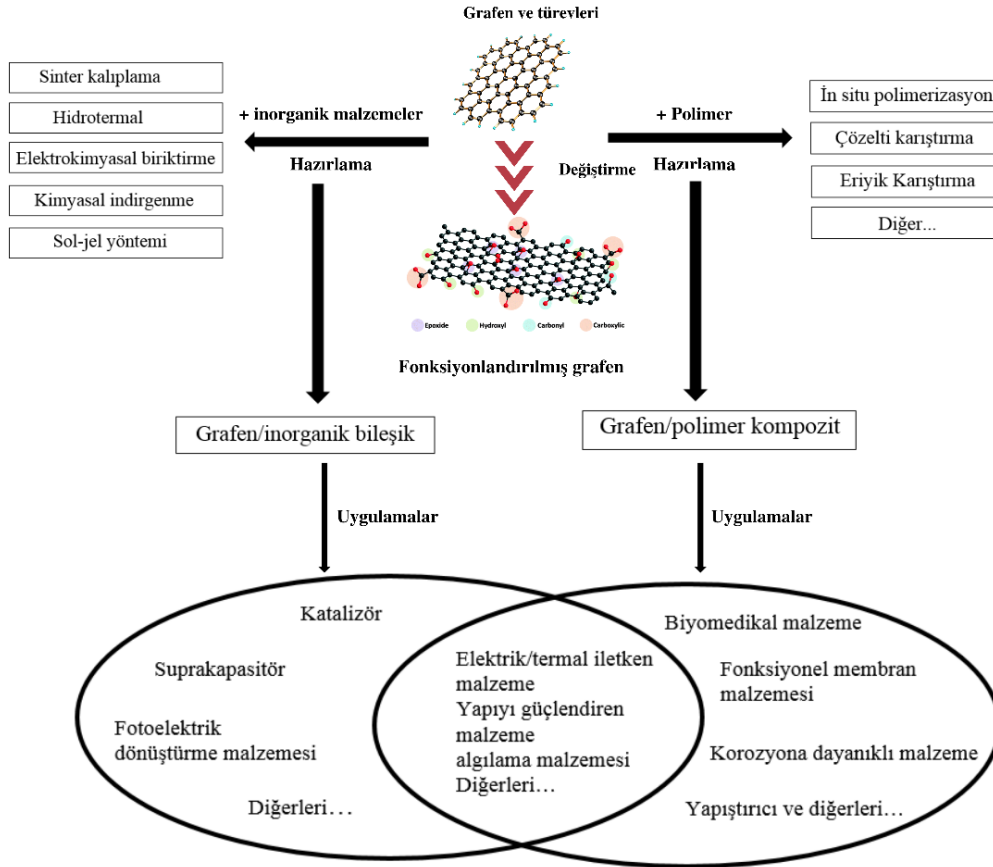
Grafenin aromatik boya veya ilaç halkaları ile  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, grafenin bu tür kimyasallar için bir adsorban olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Depan et al., 2011; Dreyer et al., 2010a; Kim et al., 2010). GO ise, yapısının doğası gereği polardır ve yüzeyindeki birçok epoksi ve hidroksil grubu ile kenarlarında bulunan karboksil (-COOH) grubu nedeniyle negatif yük taşır ve bunun sonucunda polar polimerlerle daha iyi etkileşir (Rouf and Kokini, 2016). Dolayısıyla, GO'nin adsorpsiyon yeteneklerinin arkasında yatan bu nedenden dolayı ağır metallerle hidrojen bağı veya iyonik etkileşimlere girme yeteneğine de sahiptir.

### 1.3.2. Grafen Temelli Kompozit Malzemeler

Grafenin omurgası, kararlı halde bulunan çok sayıda halkalı aromatik hidrokarbon zincirinden oluştuğundan sadece kenarları ve yapıdaki kusurları en yüksek reaksiyon aktivitesine sahiptir (Li et al., 2020). Kompozit malzemelerin hazırlanmasında ise, grafenin fonksiyonlandırılması gereklidir. Çünkü, grafenin düzgün yapısı diğer malzemelerle zayıf etkileşime sahiptir ve bu da zayıf bir etkiyle dağılımına neden olur. Grafen oksit (GO) gibi türevlerinin yüzeyleri, diğer fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebilen ve kimyasal bağlar oluşturabilen büyük miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplar içerir (Sarkar et al., 2011; Yu et al., 2008). Dolayısıyla, grafen türevlerinin fonksiyonlandırılması temel olarak iki kategoriye ayrılabilir: kovalent olmayan ve kovalent fonksiyonlandırma (Li and Chopra, 2015; Sturala et al., 2018). Kovalent olmayan bağların kullanıldığı yüzey fonksiyonel modifikasyonu, öncelikle, kimyasal maddeler ile grafen yüzeyi arasında moleküller arası kuvvetler yoluyla bağların oluşumunu içerir (Mann and Dichtel, 2013; Tu et al., 2010). Bu fonksiyonlandırma grafen türevlerinin yığın yapısını veya istenilen özellikleri bozmadan korumasını sağlayabilmektedir. Aynı zamanda, grafenin dağılılırlığını geliştirmek için kovalent olmayan bağlar kullanılarak yüzey fonksiyonel modifikasyonu da sağlanabilir, ancak ortaya çıkan grafen içerikli kompozit nispeten kararsızdır ve moleküller arası kuvvetleri zayıftır. Kovalent bağlarla fonksiyonel modifikasyonu, grafen veya GO yüzeyi üzerinde reaktif çift bağlar veya başka bir oksijen içeren grup ile bir kovalent bağ oluşturabilen bir fonksiyonel grup ekleyerek elde edilebilmektedir (Jia et al., 2011; Sun et al., 2019). Kovalent olmayan bağ fonksiyonlandırması ile karşılaştırıldığında, kovalent bağ

fonksiyonlandırması çok daha karardır ancak grafenin temel yapısını bozduğu için beklenen performansı etkileyebilecek sonuçlara da yol açabilmektedir. Grafenin karakteristik temel özelliklerindeki bu değişim, uygulama alanındaki beklenen niteliklere göre kabul edilebilir sınırlar içerisinde de tutulabilmektedir.

Şekil 1.10 grafen kompozit malzemelerin genel hazırlama yöntemlerini ve bazı uygulama alanlarını göstermektedir. İnorganik malzemeler veya polimerler ile birleştirildikten sonra, grafen içeren kompozitler genellikle iki kategoriye ayrılır: grafen/inorganik ve grafen/polimer kompozit malzemeler (Kumar et al., 2019; Muschi and Serre, 2019). Bu kompozit malzemeler, diğerlerinin yanı sıra fotoelektrik dönüştürme malzemeleri, katalizörler, yapı güçlendirici malzemeler, yapıştırıcılar, fonksiyonel film malzemeleri ve biyomedikal malzemelerde de yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.10. Grafen kompozit malzemelerin hazırlanması ve bazı uygulanma alanları (Li et al., 2020)

### 1.3.3. Grafen/Polimer Kompozit Malzemeler

Grafen ve türevleri, çok işlevli kompozit malzemeleri imal etmek için polimerlere yaygın olarak katkılanmaktadır. Son birkaç yılda, grafen ve türevleri, epoksi (Rafiq et al., 2010), polistiren (PS) (Pang et al., 2011), polipropilen (PP) (Song et al., 2011), polietilen tereftalat (Zhang et al., 2010), polianilin (PANI) (Yan et al., 2010), naylon (Rafiq et al., 2010) ve polimetilmetakrilat (PMMA) (H. Bin Zhang et al., 2012) gibi polimerlerle çeşitli akıllı malzeme uygulamaları için kompozit malzeme elde etmekte kullanılmışlardır.

Grafen/polimer kompozitlerin mekanik özellikleri (çekme mukavemeti ve elastik modülü, kırılma tokluğu), elektriksel ve termal iletkenlik, termal kararlılık ve boyutsal kararlılık, dielektrik özellik, gaz geçirgenliği, mikrodalga absorpsiyonu ve tribolojik performans gibi çeşitli özellikleri az miktarda grafen veya türevlerinde önemli ölçüde geliştirilebilmektedir (Tang et al., 2017). Grafenin dağılması/eksfoliyasyonu, hizalanması, arayüzey grafen/matris etkileşimi gibi çeşitli faktörler mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde çok önemli roller oynamaktadır (Bortz et al., 2011; Xu et al., 2009). Bundan dolayı sadece malzeme içeriği değil üretim teknikleri de önemli bir unsur olarak karşımıza çıkmaktadır. Diğer bir ifadeyle, üretim teknikleri, katkılamanın yanı sıra elektriksel ve termal özellikleri etkilemek için de önemlidir (Fang et al., 2009; Yuanqing Li et al., 2013). Bazı fiziksel özelliklere dayanarak, grafen/polimer kompozitler, akıllı malzemeler (Huang et al., 2013; Yang et al., 2013; Yavari et al., 2010; X. Zhang et al., 2012), alev geciktiriciler (Bao et al., 2012; Guo et al., 2011; Higginbotham et al., 2009; Liu et al., 2014), sensörler (Cai et al., 2014; Chiacchiarelli et al., 2013; Hewitt et al., 2013; Mahmood et al., 2013; Sadasivuni et al., 2014), esnek iletkenler (Chen et al., 2013; Cong et al., 2013; Deng et al., 2014; Hou et al., 2013; Kim et al., 2009; Sadasivuni et al., 2014), güneş pilleri (Beliatis et al., 2014; Chao et al., 2013; Choe et al., 2010; Hsu et al., 2012; Kim et al., 2011; Li et al., 2010; Y. Li et al., 2011; Mohd Yusoff et al., 2014; Park et al., 2013; Stratakis et al., 2014; Yang et al., 2012), mikrodalga absorpsiyonu (Kandanur et al., 2012; Singh et al., 2012), süper kapasitörler (Cao et al., 2014; Texter, 2014), biyomedikal cihazlar (Guo et al., 2012; Hess et al., 2014; Lu et al., 2008; Luo et al., 2013; Mejías Carpio et al., 2012; Unnikrishnan et al., 2013; Wan et al., 2011; Wang et al., 2010) vb. dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılabilen yapısal, fonksiyonel ve biyouyumlu kompozitler olarak gelecek de de umut verici bir nitelik taşımaktadır.

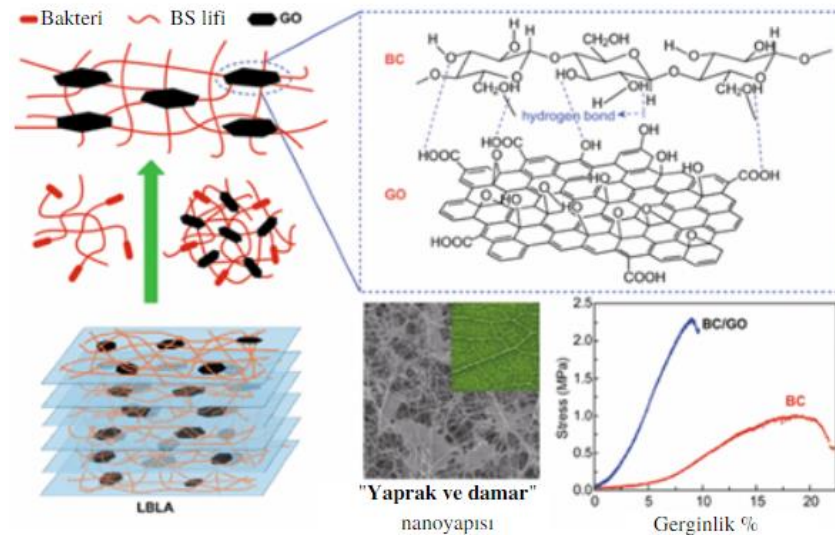
Daha çevre dostu malzemelere olan ilginin son zamanlarda artması, sentetik polimerlere alternatif olarak biyopolimerlerin ve bunların gelişmiş fonksiyonel özelliklere sahip nanokompozitlerinin değerlendirilmesini de genişletmiştir (Schnepp, 2013). Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlere biyopolimer denir (Hassan et al., 2019). Biyopolimerler, ticari termoplastik polimerlere kıyasla geleneksel olarak daha yüksek maliyetlere ve daha düşük özellik profillerine sahip olduklarından, farklı uygulamalarda kullanım için özelliklerinin geliştirmeleri gerekmektedir (C. Cheng et al., 2012). Polimer-nanokompozit üretimi için, polimer ve dolgu maddesi arasındaki polaritenin eşleştirilmesi, dolgu maddesi ile matris arasındaki optimal arayüzey etkileşimleri büyük önem taşımaktadır. Ek olarak, iyi geometrik ve en boy oranı, çok sayıda fonksiyonel grup, sonuçta ortaya çıkan özellik iyileştirmesini güçlü bir şekilde etkileyen özelliklerden bazılarıdır. Bu nedenle, yüksek yüzey alanı, yüksek en boy oranı ve yüksek grafen mukavemeti, nanokompozitlerde diğer tüm dolgu maddelerinden daha iyi performans göstermesini sağlamaktadır (Terzopoulou et al., 2015). Biyopolimerlerin fonksiyonel grupları ile daha yüksek uyumluluk göstermesi nedeniyle, grafenin oksitlenmiş formu olan GO, indirgenmiş grafen oksit (iGO), grafen nanolevha gibi diğer grafen türevlerine kıyasla biyopolimer grafen nanokompozit malzemeler daha fazla uygulama alanı bulmuştur (Rouf and Kokini, 2016).

Biyopolimer ve grafen türevlerinden hazırlanan nanokompozitlerin dikkate değer uygulamalarından bir tanesi, ağır metal iyonları (Algothmi et al., 2013; Debnath et al., 2014; L. Li et al., 2014; H. Yang et al., 2014; Y. Zhang et al., 2014) ve farklı endüstriyel boya türleri (J. S. Cheng et al., 2012; L. Li et al., 2014; Y. Li et al., 2014; Yanhui Li et al., 2013; Ma et al., 2014; Shi et al., 2014) için biyoadsorbanlar olarak kullanılmalarıdır. Bu nanokompozitler ayrıca biyomedikal alanda, ilacın uzaklaştırılması (Wu et al., 2013), ilaç kapsüllemesi (Pourjavadi et al., 2015; J. Wang et al., 2014), ilaç dağıtımı (Lee et al., 2016), yapı iskelesi malzemeleri (M. Li et al., 2012; Nandgaonkar et al., 2014; Petersen et al., 1999; Xiong et al., 2015), ameliyat sonrası antikanser implantları (Chen et al., 2014), yara iyileştirme özelliklerine sahip lifler (Lu et al., 2012), hemoglobinin immobilizasyonu (Y. Cheng et al., 2013; Xu et al., 2010), miyoglobinin immobilizasyonu (Ma et al., 2013), bilirubin adsorblaması (Wei et al., 2015) vb. için de kullanılmıştır. Güneş pilleri (Valentini et al., 2014) ve elektrokimyasal sensör çalışmalarında da (Han et al., 2010; J. Li et al., 2012; Liu et al., 2012; Q. Wang et al., 2012; Yin et al., 2010) kullanılmıştır. Halihazırda mevcut uygulamalara ek olarak, çeşitli alanlarda farklı

biyopolimer grafen nanokompozitler gıda/ilaç kalite kontrolü ve akıllı biyolojik olarak parçalanabilen ambalajlarla depolanması alanlarında da kullanılma potansiyeli de taşımaktadır (Qian et al., 2015; Rouf and Kokini, 2016).

#### 1.4. Grafen/Bakteriyel Selüloz (BS) Kompozitleri ve Uygulamaları

Bölüm 1.2.2’de detaylı bilgileri verilen ve doğal bir polimer olan BS, kontrolsüz hidroliz hızı ve düşük biyolojik aktiviteye sahiptir. BS tabanlı nanokompozitler, saf BS'nin potansiyel özelliklerini geliştirmek veya değiştirmek için de üretilmiştir. BS nanokompozitleri, yüksek mukavemetli kağıt ve polimerik filmlerin, yüksek mukavemetli membranların geliştirilmesinde ve polimer nanokompozitler için bir takviye maddesi olarak kullanılmıştır (Torres et al., 2019). Ek olarak, toksik olmaması ve biyoyumluluğu nedeniyle, BS bazlı malzemeler, diğerlerinin yanı sıra biyolojik implantlar, mikrocerrahi için yapay kan damarları, doku mühendisliği için iskeleler ve yara pansuman yamaları gibi biyomedikal uygulamalar için de kullanılmıştır (Torres et al., 2012).



Şekil 1.11. Grafen/Bakteriyel Selüloz (BS) Kompozitinin Örneği (Luo et al., 2018b)

Bakteriyel selüloz ve grafen arasındaki uyumluluk, olağanüstü özelliklere sahip nanokompozitlerin keşfedilmesine yol açmıştır (Şekil 1.11). Örneğin, süperkapasitör elektrotunun (Y. Liu et al., 2015; Luo et al., 2018c; Ouyang et al., 2013) elektrokimyasal

performansını artırmak ve elektrotun yapısal ve mekanik davranışını uyarlamak için moleküler olarak tasarlanmış, benzersiz üç boyutlu (3D) mimari süper kapasitör elektrotları geliştirilmiştir. Bunların yanı sıra farklı alanlardaki uygulamaları sürekli artan grafen/BS kompozitlerin gaz sensör uygulamaları ilk defa grubumuz tarafından bu tez kapsamındaki çalışmalarla yapılmış olup, diğer uygulamaları olan filtrasyon yöntemine ait genel bilgiler de aşağıda verilmiştir.


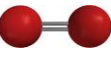
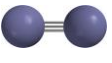

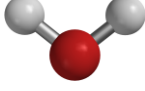
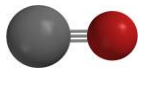
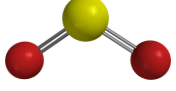
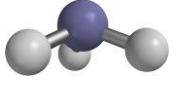
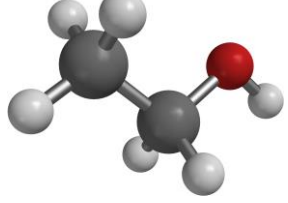
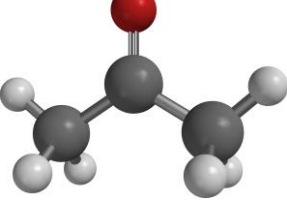
#### 1.4.1. Gas Sensör Uygulamaları

Çok çeşitli malzemelerin uygulama alanı bulabildiği düşük sıcaklıkta hassasiyet gösteren gaz sensörleri özellikle toksik ortamlarda hayati önem taşıyabilmektedir. Gaz sensörleri canlıların yaşamsal faaliyetlerini sürdürdükleri atmosferde tehlikeli oranda gaz birikimi olmadan tespit edilip önlemlerin alınmasına imkân sunmaktadır. Bu sensörlerin çalışma prensipleri genel olarak iki temel sürece dayanmaktadır; (i) hedeflenen gazın sensör yüzeyine adsorbe edilmesi, (ii) adsorbe edilen gaz miktarına göre malzemenin fiziksel özelliklerinin değişmesi. Bu süreçler boyunca sensörde kullanılan aktif malzemenin bütünlüğünü koruması, mekanik etkileşimlerin yapıyı bozmaması gibi nitelikler öncelikli beklentileri oluşturmaktadır.

Gaz moleküllerinin yapıları ile aktif malzemenin özellikleri adsorbe edilen moleküllerin miktarını ve adsorpsiyon hızını etkileyerek sensör performanslarını (duyarlılık, adsorpsiyon/desorpsiyon süreleri, hassasiyet vb.) belirlemektedir. Gazlar 2-3 atomluk moleküller ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ...(He et al., 2012; Punetha et al., 2020; Su and Shieh, 2014; Zaki et al., 2019) olabilecekleri gibi daha kalabalık yapılar da (aseton, etanol, formaldehit, kloroform, dimetil metil fosfonat...(Basu and Bhattacharyya, 2012; Choi et al., 2020; Lipatov et al., 2013; Yang et al., 2019) olabilir. Gazları oluşturan atomların elektronegatiflikleri, bağ sayıları ve orbitalleri doğrudan molekülün polaritesini, uzaydaki yapısını ve hacmini etkilemektedir (Şekil 1.12). Buna göre gazın sensör yüzeyindeki difüzyon kabiliyeti, aktif malzeme ile olan polar/polar veya apolar/apolar etkileşimleri ve sensörün elektriksel özellikleri performansları belirlemektedir (Şekil 1.13). Atmosfer ortamında hedef gaza duyarlı malzeme yüzeyinde oksijen molekülleri adsorbe olabilmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen sistemden elektron çekerek malzemenin dirençli olmasına neden olabilmektedir. Oksitleyici gazların tayini esnasında ilave elektronlar malzemedan çekilir ve böylece

malzeme iletkenliği daha da düşer, ancak indirgeyici gazlar malzemeye elektron sağlar ve böylece malzeme iletkenliğinde artış gözlenir.

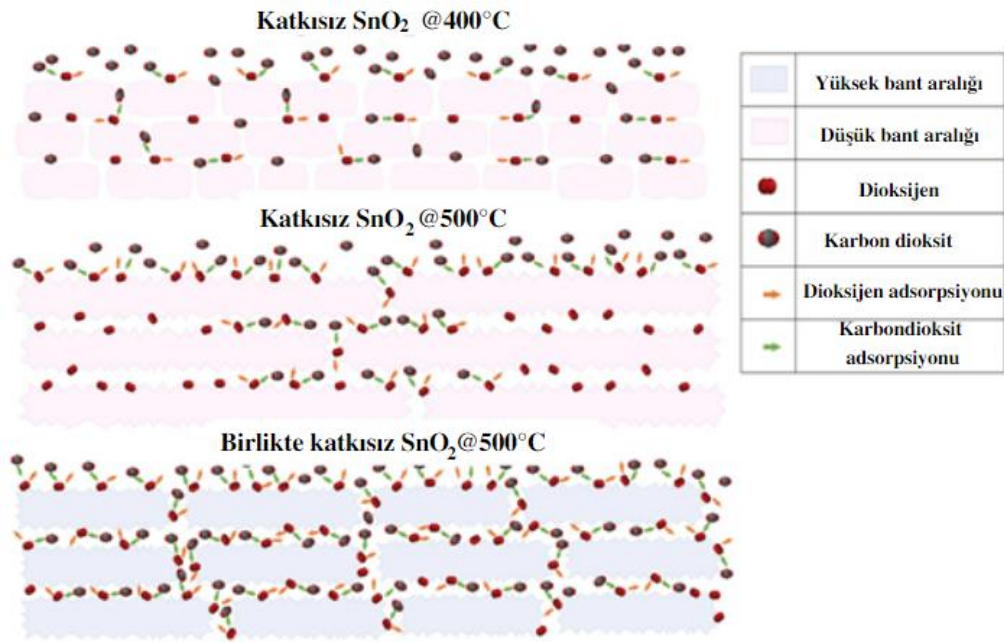
Bu kapsamda, elektrik özellikleri düşük sıcaklıklarda değişkenlik gösterebilen ve aynı zamanda yüzey özelliklerinden dolayı gaz adsorbe edebilen kimyasal ve mekanik olarak kararlılık sergileyen malzemeler özellikle nanomalzemeler araştırma konusu olmaktadır. Geniş yüzey alanı, elektriksel özellikleri ve mekanik dayanıklılıklarından dolayı nano dünyanın parlayan yıldızı olan grafen temelli malzemelerle elde edilen grafen temelli nanofiber kompozit malzemeler son yıllarda bu alanda da kullanılmaya başlanmıştır (Pandey, 2016; J. Zhang et al., 2018). Nanofiber kompozitlerin elektriksel özelliklerini etkileyen grafen türevleriyle (grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, fonksiyonlandırılmış grafen oksit vb.) kompozit malzemelerin hazırlanma aşamasında farklı üretim teknikleri kullanılmakla birlikte, genellikle elektroöğirme, piroliz ve CVD gibi altyapı gerektiren işlemler bir ya da birden fazla basamakta kullanılmaktadır (Wang et al., 2016).

Apolar				
	Dihidrojen Hacim $\approx 10 \text{ \AA}^3$	Dioksijen Hacim $\approx 23 \text{ \AA}^3$	Diazot Hacim $\approx 24 \text{ \AA}^3$	Karbon Dioksit Hacim $\approx 38 \text{ \AA}^3$
Polar				
	Su Hacim $\approx 19 \text{ \AA}^3$	Karbon Monoksit Hacim $\approx 34 \text{ \AA}^3$	Kükürt Dioksit Hacim $\approx 40 \text{ \AA}^3$	Amonyak Hacim $\approx 23 \text{ \AA}^3$
Organik				
	Etanol Hacim $\approx 59 \text{ \AA}^3$		Aseton Hacim $\approx 73 \text{ \AA}^3$	

Boşluk Doldurma (CPK) modelinde kantitatif yapı-aktivite ilişkisi (QSAR) hesaplamalarına göre hacimler belirlenmiştir.

**Şekil 1.12.** Örnek gaz molekülleri ve hacimleri

Boşluk doldurma (CPK) modelinde kantitatif yapı-aktivite ilişkisi (QSAR) hesaplamalarına göre hacimler belirlenmiştir



**Şekil 1.13.** Co katkısının ve SnO<sub>2</sub> sensör yapısının gaz adsorpsiyon kabiliyetine etkisi (Basyooni et al., 2020)

Son yıllarda bu yöntemlere alternatif olarak nispeten doğa dostu, düşük maliyetli ve kolay işlemlerle bakterilerden elde edilen nanofiberler kullanılarak grafen kompozit malzemeler de elde edilmeye başlanmıştır. Doğal fiber yapılarının sayesinde mekanik etkenlere karşı kararlılığı oldukça yüksek olan (Shao et al., 2016) bu kompozit yapılar gaz sensörleri uygulamaları için ideal matris özelliklerini taşımaktadır. Grafen türevlerinin kimyasal yöntemle sentezi ve BS nanofiberlerin üretimi üzerine olan bu tez çalışmamızda, GO ve iGO takviyeli BS kompozit malzemelerin elde edilmesi ve literatürde ilk defa gaz sensörlerdeki performanslarının belirlenmesi sağlanmıştır.

#### 1.4.2. Giderim (Filtrasyon) Uygulamaları

Temiz su, zararlı veya toksik kimyasallardan arındırılmış su olarak tanımlanabilir. Toksik kimyasallar ve patojenler içermeyen su, insan sağlığı ve çeşitli endüstriyel süreçler için çok önemlidir. Kıt bir kaynak ve gelişmekte olan ülkelerde bir sorun olarak su, insan yaşamı ve ekosistem için en temel unsurdur (Savage and Diallo, 2005). 2015 yılında, günde 3900 çocuğun temiz su eksikliğinden öldüğü ve 672 milyon kişinin temiz içme suyuna erişemeyeceği tahmin edilmektedir (Bartram et al., 2005; Burks, 2016).

Dünya nüfus artışı (Burks, 2016), küresel ısınma (Harris, 1996) ve endüstriyel büyüme (Burks, 2016; Kraemer et al., 2001) nedeniyle kirlenmiş su miktarı büyük ölçüde artmaktadır. Atık sudaki kirleticiler arasında ağır metaller, organik ve inorganik bileşikler bulunabilir (Fatta-Kassinou et al., 2011; X. Li et al., 2011; O'Connor, 1996). Çevreye salındıklarında (yani su sistemleri), insanlara ve çevreye zararlı etkiler üretebilirler. Bu nedenle temiz ve güvenli içme suyuna erişim büyük ilgi görmektedir. Yeni ve daha verimli su temizleme süreçlerini iyileştirme ve geliştirme gerekliliği büyük ölçüde yoğunlaşmıştır.

Ağır metal(ler), yüksek yoğunluğa sahip metalik bir kimyasal element olarak tanımlanabilir. Bu metal(ler) nispeten düşük konsantrasyonlarda zehirlidir. Ağır metaller yer kabuğunun (earth crust) doğal bileşenleridir; konsantrasyon farklılıkları nedeniyle bozunamaz veya yok edilemezler. Metallerin ortamdaki dağılımını yöneten ve dolayısıyla çevresel faktörleri etkileyen metallerin farklı özellikleridir (Khlifi and Hamza-Chaffai, 2010). Ağır metallerle kirlenme zinciri endüstri, atmosfer, toprak, su, yiyecekler ve insanlar olacak şekilde bir döngüsel sıra izlemektedir (Morais et al., 2012).

İz elementler olarak bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidir. Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlarda zehirlenmeye yol açabilirler. İçme suyu kontaminasyonundan (örneğin kurşun borular), yüksek ortam hava konsantrasyonlarından (emiyon kaynaklarının yakınında) veya gıda zinciri yoluyla alımdan ağır metal zehirlenmesine neden olabilir. Kimyasal reaksiyonlarda, pozitif yük taşıyan metaller elektron vericisi olarak hareket edebilir. Ayrıca tuz bileşiklerinin oluşumuna neden olurlar. Ağır metaller tehlikelidir çünkü biyolojik olarak birikme eğilimi gösterirler, yani yumuşak dokularda zamanla konsantrasyonlarını arttırırlar. Bu nedenle ağır metaller, parçalanmalarından (metabolize olmalarından) veya atılmalarından daha hızlı alınır ve depolanır (Roberts, 1999). Ağır metaller, endüstriyel ve tüketici atıkları yoluyla ve/veya hatta asit yağmuru toprağı parçalayarak ve ağır metalleri akarsulara, göllere, nehirlere ve yeraltı sularına salarak bir su kaynağına girebilir.

Akademik araştırmalarda ağır metallerinin uzaklaştırılması için farklı yöntemlere odaklanmıştır. Ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan birçok yöntem, kimyasal çökeltme (Ku and Jung, 2001), iyon değişimi (Kang et al., 2004), adsorpsiyon (Fu and Wang, 2011), membran filtrasyonu (Landaburu-Aguirre et al., 2009), elektrokimyasal arıtma teknolojileri (Wang et al., 2007) gibi farklı uygulamalar

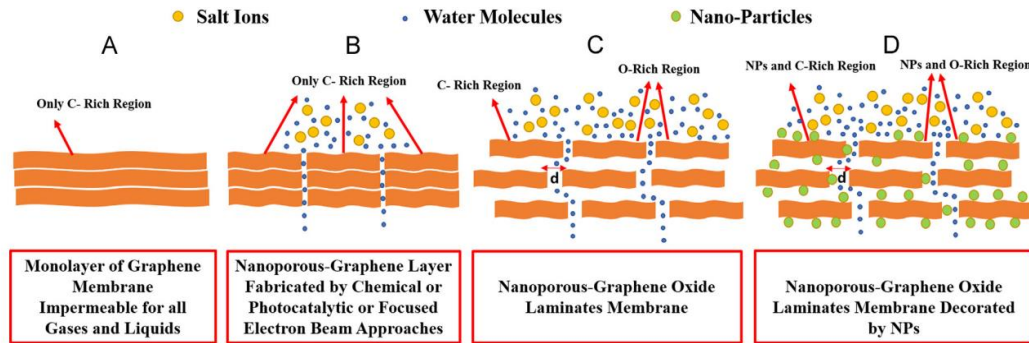
bulunmaktadır. Bu uygulamalarda kullanılan malzemelerin ekonomik, geri dönüştürülebilir, çevre dostu olmasının yanı sıra geniş yüzey alanına sahip olması öncelik unsur olmasından dolayı çok çeşitli nanomalzeme bu çalışmalarda kendine yer bulmuştur (Dong et al., 2014; Mauter and Elimelech, 2008; Sohail et al., 2019).

Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte artan su ihtiyacına bağlı olarak sınırlı miktarda bulunan kaynakların tüketimi hızlanmış ve bu kaynakları kısmen de olsa geri kazanmak için bilinen arıtma yöntemleri yetersiz kalmaya başlamıştır. Bu noktada gün geçtikçe yenilenen ve ileri arıtım sistemleri olarak ele alınan giderim (filtrasyon) tekniklerinin kullanımı önem kazanmıştır. Filtrasyon malzemeleri, yapıları (gözenekli ve gözeneksiz), morfolojik özellikleri (katı ve sıvı), uygulama sahaları (gaz-sıvı, sıvı-sıvı ayırma, vb.), transport mekanizmaları (adsorpsiyon ve difüzyon) ve destek maddesinin türü (doğal ve sentetik) gibi farklı özelliklerine göre sınıflandırılabilir (Basile et al., 2015; Le and Nunes, 2016). Diğer filtrasyon yapılarından farklı olarak, polimer kompozitlerin eldesi, modifikasyonu ve uygulaması ile ilgili önemli gelişmeler bulunmaktadır (Susanto and Ulbricht, 2009). Polimer kompozitler kolay elde edilebilmesi, hazırlama maliyetinin düşük olması, gerçek hayata uygulanabilir olması gibi avantajlara sahipken, kuvvetli asit/baz, organik çözücüler, yüksek sıcaklık ve basınca karşı dayanıksız olma gibi sınırlamalara ve dezavantajlara sahiptirler (Geise et al., 2011). Bütün bu sınırlamaların ve dezavantajların üstesinden gelmek amacıyla, yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip, yeni membran malzemeleri ve yapıları geliştirmek için son yıllarda karbon atomlarından oluşan karbon nanotüpler, tek tabakalı grafen ve grafen türevlerinden bir tanesi olan grafen oksit (GO) kullanılmaya başlanmıştır (Salim and Ho, 2015). Giderim uygulamaları noktasında düşünüldüğünde iki boyutlu (2-D) GO yapısının, yüksek mekanik kuvvete, yüksek kimyasal inertliğe, pürüzsüz bir yüzeye ve fonksiyonlandırılabilir niteliğe sahip olması bir avantaj olarak görülmektedir (Garaj et al., 2010; Koenig et al., 2012).

GO'nun sahip olduğu bu özelliklerden yararlanılarak son yıllardaki çeşitli GO malzemeler elde edilmiş ve saflaştırma, tuz giderimi, gaz ayırma vb. birçok giderim (filtrasyon) alanlarında başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Feng et al., 2016; Goh and Ismail, 2015; Hu and Mi, 2013a; Hung et al., 2014a). Grafen ve GO'nun modifiye edilerek hazırlanmasıyla elde edilen malzemelerle ilgili çalışmalar literatüre yeni dahil olmaktadır. GO'nun genel uygulamaları ile ilgili yayınların oldukça fazla olmasına rağmen, GO filtrasyon uygulamaları (membranlar, kolon dolgu malzemesi vb.) ile ilgili

çalışmaların 2013'den sonra başladığı ve son yıllarda daha da önem kazandığı görülmektedir.

Çevre uygulamalarında giderim amacıyla, GO gibi grafen türevlerinin yalın halde kullanıldığı membranların uygulama alanları ve genel performansları Şekil 1.14'de özetlenmiştir (Hegab and Zou, 2015). Buradan görüldüğü gibi, sadece grafen tabakalarını içeren membranlar sadece gaz ve sıvıları ayırabilecek kadar sıkı bir istiflenmeye sahip iken (Şekil 1.14.a), nano-gözenekli grafen tabakaları su molekülleri ile kirletici maddeleri birbirinden ayırabilecek potansiyele sahip olabilmektedir (Şekil 1.14.b). Ancak, bu noktada su akısının oldukça düşük olmasından dolayı grafen yerine GO vb. gibi fonksiyonel grup içeren grafen türevlerinin kullanılmasıyla tabakalar arası boşlukların sağlanmakta ve su akısında kayda değer bir artış elde edilebilmektedir (Şekil 1.14.c). Özellikle, buradaki tabakalar arası boşlukların kontrollü olarak elde edilmesinde destek malzemesi olarak nanopartiküllerle fonksiyonlandırılmış grafen türevleri kullanılarak (Şekil 1.14.d) farklı membran performansları da elde edilebilmiştir (Hegab and Zou, 2015).



Şekil 1.14. Grafen içerikli membranların ayırma mekanizmasını gösteren şematik diyagram (Hegab and Zou, 2015)

### ***Tez Çalışmasının Amacı:***

Bu araştırma nihai amacı, gaz algılama ve su ıslahı gibi ortaya çıkan çeşitli uygulamalar için inanılmaz özelliklere sahip grafen türevleri ile bakteri nanoselüloz (BS) bazlı fonksiyonel yeni kompozitler tasarlamaktır. Bu amaca yönelik olarak, aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir:

- Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (iGO) içeren BS kompozit esaslı düşük sıcaklıklı gaz sensör üretimi

- BS ve grafen esaslı kompozit membranların hazırlanması ve çözeltilerdeki metal iyonlarını giderim performanslarının değerlendirilmesi.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Gaz Sensör performansları

Atmosfer doğal ve yapay kaynaklardan gelen sayısız kimyasal içermektedir, bunların zararları gazların hem özelliklerine hem de oranlarına doğrudan bağlıdır. Özellikle son yüzyılda sanayinin hızla büyümesiyle proses girdisi veya ürünü olabilecek toksik ve yanıcı gazların salınım riskleri artmaktadır. Böylece solunum yetersizliği ve yangın gibi kazalara neden olup insan canının tehlikeye atılması söz konusudur (Lee, 2009). Buna rağmen, ülke gelişimi için ihtiyaç olan gelişmiş sanayileri, sanayi çalışanlarının ve sanayi bölgelerinin çevresindeki yerleşim bölgelerini ortadan kaldırmak gibi bir durum söz konusu olamamaktadır. Sonuç olarak tehlike potansiyeli yüksek olan mekanlar ve yerleşim bölgelerinde risk yönetimi şarttır. Başlangıçta ise ortamda bulunan istenmeyen gaz türlerinin tespiti ve miktarlarının gaz sensörleri ile tayin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla üretilen kondüktometrik gaz sensörleri basit yapı ve çalışma prensibine sahiptir, sensörün elektrik iletkenliği (veya direnci) yüzeyine adsorbe etmiş olduğu kimyasala göre değişmektedir (Kohl et al., 2001). Böylece aktif bölgesinden doğru akım geçirip sensörün tepkisini takip ederek ortamdaki gazlar ve miktarları tespit edilebilmektedir. Konvansiyonel gaz sensörleri yarı iletken metal oksit temelli olmaları sebebiyle çalışabilmeleri için 200 ile 500 oC arasında sıcaklıklarda bulunmaları gerekmektedir (Alizadeh and Soltani, 2016; Fu, 2009; Kim and Lee, 2014; Kohl et al., 2001; Luan et al., 2018; Sysoev et al., 2006; B. Zhang et al., 2018), üstelik rijit ve kırılğan olmalarından kullanım şartları kısıtlıdır. Örneğin, mekanik gerginliklere maruz kalabilecekleri ortamlarda kullanılamamaktadırlar (Chatterjee et al., 1999; Korotcenkov et al., 2001).

2010 yılından itibaren izolasyonunun mümkün olduğu anlaşılan grafen malzemelerinin kimyasal yöntemlerde üretimi ile ara malzeme olarak grafen oksit (GO) ve nihayetinde indirgenmiş grafen oksit (iGO) elde edilmektedir. Literatürde iGO malzemeleri ortam sıcaklığında farklı gazların tayininde hassas sonuçlar veren gaz sensör malzemesi olarak kullanılmıştır (Q. Cheng et al., 2013; Zhang et al., 2005). Mesela dimetil metilfosfonat gazı iGO esaslı kimyasal direnci gösteren sensör ile tespit edilmiştir (Alizadeh and Soltani, 2016). Benzer şekilde grafen köpük malzemesi sayesinde izopropanol, etanol ve metanol içeren ortamda %18 sinyal değişimi ile izopropanol

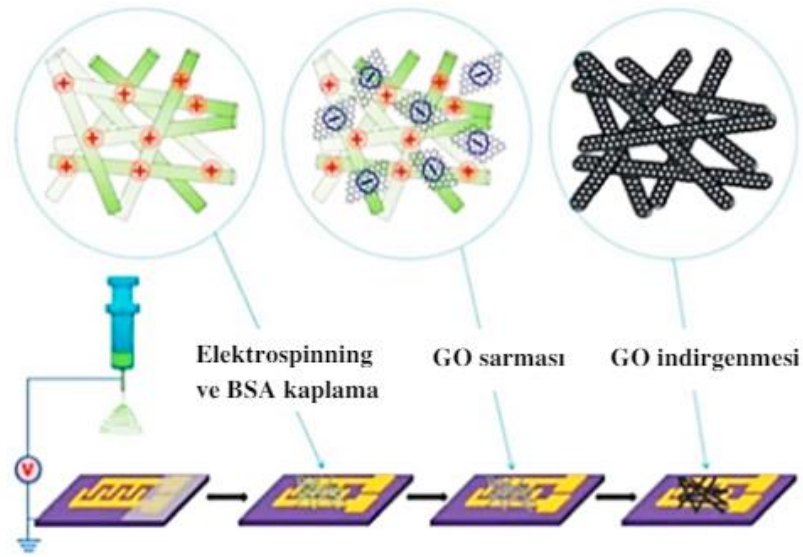
seçiciliği gözlemlenmiştir (Aslam et al., 2019). Ayrıca rijit MEMS kapasitif sensörleri ile toprak nem oranı %1 ile %55 arasında değişirken iGO ile hazırlanan sensörün sinyali kırmızı toprakta %340'a kadar değişirken, kara toprakta %370'e kadar değişebilmektedir. Üstelik iki dakika gibi kısa bir sürede ölçümler tamamlanmaktadır (Palaparthi et al., 2018).

Ölçüm performansları GO yüzeyindeki fonksiyonel grupların gaz moleküllerinin adsorpsiyonuyla, malzemenin elektrik ve optik özelliklerinin değişmesi sayesinde belirlenmektedir. Bu noktada, GO malzemesinin metal veya metal oksit nanopartikül ile dekore edildiği takdirde, sensörün hem seçiciliği hem de hassasiyeti artmaktadır (Toda et al., 2015). Ancak, üretilen grafen temelli bu malzemeler toz halindedir ve dolayısıyla sensör malzemesi olarak kullanılabilmesi destek malzemesi veya alttaş gerektirmektedir. Son yıllarda rijit alttaşlardan daha çok, özellikle uygulamada sensörlerin cilt veya kıyafet gibi yumuşak yüzeyler üzerinde kullanılabilmesi için esnek matrisler tercih edilmektedir (Vedala et al., 2011; Yi et al., 2011). Yumuşak matris olarak gözenekli poliüretan içine gömülmüş iGO/Ag kompozit malzemesi ile %60 deformasyona maruz kaldığında bile 50 ppm NO<sub>2</sub> ölçümü esnasında %15 sinyal değişimi veren sensör üretilmiştir (Yi et al., 2011). Üç boyutlu matrisin yanı sıra, tek ve iki boyutlu matrisler üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tek boyutlu matrislerde elektroçerme yöntemi kullanılarak iGO naylon-6 fiberler ile karıştırılarak elde edilen sensör 1 ppm NO<sub>2</sub> içeren ortamda %13,6'ya kadar sinyal değişimi gözlemlenmiştir (Park et al., 2018).

İki boyutlu malzemelerin üretimi konusunda seçeneklerden birincisi membran şeklinde dökülen malzemeler (Lee et al., 2019; Miyamoto et al., 2017), ikincisi ise nanoliflerin kumaş veya örgü gibi sınırlı bir yüzeyde biriktirilmesidir (Şekil 2.1). Proton iletken GO esaslı malzemenin 2-hidroksietil selüloz membranı içinde karıştırılmasıyla su içindeki CO<sub>2</sub> gazının tamamını tayin etme durumu bulunmaktadır. Üstelik bu malzeme nemli ve soğuk ortamda (4 °C) iki haftaya kadar kararlı kalmaktadır (Miyamoto et al., 2017). Nanofiberlerin biriktirilmesiyle elde edilen iki boyutlu malzemeler aslında iki kaynak türünden oluşabilmektedir, biri yapay yöntemlerle üretilen fiberler (GO/Ag-polietilen tereftalat) (E. Singh et al., 2017), diğeri ise doğal kaynaklardan elde edilen lifler (GO-nanoselüloz) (Zhang et al., 2017). Fiber kullanılarak üretilen bu malzemelerin temas yüzey alanı daha yüksek olduğundan hem hızlı (Lee et al., 2019) hem de hassas (Zhang et al., 2017) ölçüm imkânı sunmaktadır. Bununla birlikte doğal kaynaklardan elde edilen malzemelerin cazibesi hem çevre dostu hem de düşük üretim maliyeti imkanlarından

dolayı daha fazladır. Son olarak sensörlerin performanslarının optimizasyonu için dikkat edilmesi önemli husus aktif olan malzemelerin matris içinde ve gaz tayini eden bölgede olabildiğince homojen olmasıdır.

Literatürde GO veya iGO esaslı kompozit malzemeler kullanılarak üretilen sensörler çeşitli ortamlarda hassas spesifik gaz tayini etmektedir. Grafen esaslı malzemelerin fonksiyonlandırılması veya doplanması, sensör performanslarına katkıda bulunmaktadır.

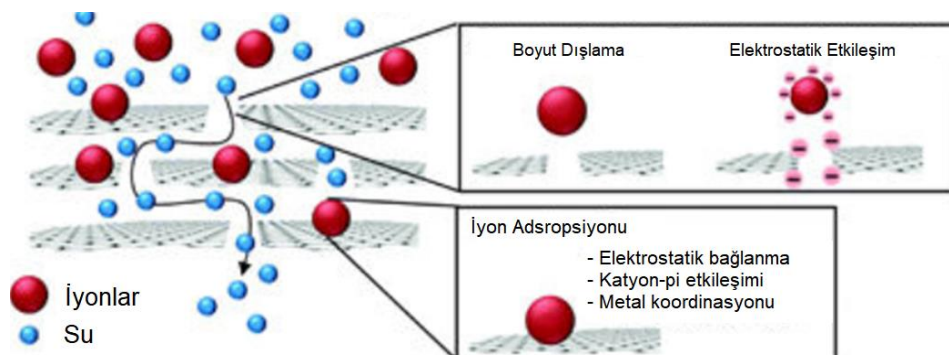


**Şekil 2.1.** Nanolifler kullanılarak sensör üretimi (Latif and Dickert, 2015)

Bu çalışmalardaki elektrotlarda geniş yüzey alanı elde edebilmek için kimyasal ve termal uygulama gibi ilave deneyler gerekmektedir (Latif and Dickert, 2015; Y. Yang et al., 2014). Diğer taraftan, BS'un doğal olarak sahip olduğu nanofiber yapısından dolayı, herhangi bir ek deneysel süreç gerektirmeksizin geniş yüzey alanına sahip fonksiyonel 3 boyutlu (3D) nanokompozitler oluşturma potansiyeli taşımaktadır. Son derece etkileyici bu 3D özelliğinin sayesinde fizik, tıp ve kimya alanında çok farklı uygulamalarda ilgi odağı olmaktadır (Greca et al., 2018; Ul-Islam et al., 2015). Bu çalışmada, ilk olarak GO ve iGO malzemeleri sentezlenmiş, ardından BS nanofiberler üretilerek her iki malzeme tek bir kompozitte birleştirilmiştir. Farklı gazların tespitinde (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etanol ve aseton ortamlarındaki) sensör performansları test edilmiştir.

## 2.2. Filtrasyon performansları

Farklı mikrometre kalınlığında yalın GO içerikli membranlar (GO kağıt membran) GO tabakalarının çeşitli yöntemler kullanılarak birbiri üzerine istiflenmesiyle elde edilebilmektedir. Membranı oluşturan GO tabakaları arasındaki hidrojen bağları membranların kararlı olmasını sağlayarak GO tabakalarını bir arada tutar (Dikin et al., 2007; Homaeigohar and Elbahri, 2017). Ayrıca iki komşu GO tabakası arasında oluşan nano kanallar vasıtasıyla suyun geçmesi sağlanırken, istenmeyen türlerin (iyonların) geçmesi de engellenmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. GO tabakaları ve iyon etkileşimlerinin şematik gösterimi (Homaeigohar and Elbahri, 2017)

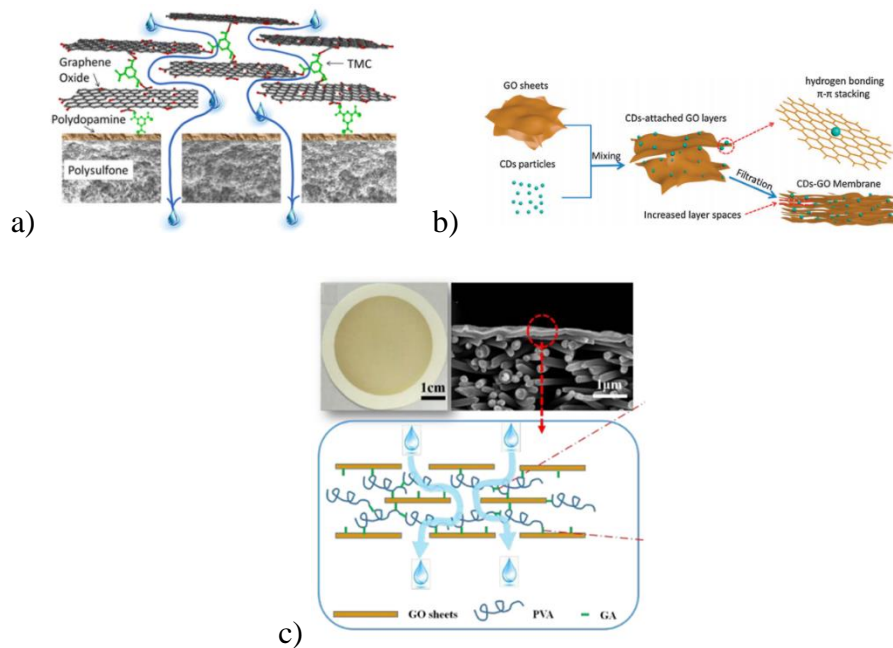
GO içerikli filtrasyon sistemlerinin performansı kullanılan polimer matris kadar GO boyutlarına ve kimyasal yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Bu amaçla literatürde çeşitli yaklaşımlarda bulunulmuştur. Bu yaklaşımlar;

- GO tabakasının büyüklüğünün (Shen et al., 2016), GO kalınlığının (Coleman and Tang, 2015), GO içerisine tek duvarlı karbon nanotüp ve nano çubuk vb. yapıların eklenmesi (Gao et al., 2015; W. Wang et al., 2014; Zhao et al., 2016),
- GO'ın indirgenmesi (H. Liu et al., 2015), diamin monomerleri (Hung et al., 2014b), farklı zincir uzunluğuna sahip dikarboksilik asitler (Jia and Wang, 2015), TMC molekülü (Hu and Mi, 2013b), kısa zincirli polimer (W. Li et al., 2014) gibi kimyasal grupların filtre yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplardan (-OH, epoksi, COOH) yararlanılarak yapıya katılması şeklindedir.

Bu noktada gerçekleştirilen uygulamalarda hedef moleküllerin veya iyonların özellikleri, boyutu, yükü ve grafen oksit tabakalarıyla olan etkileşimleri grafen oksit filtrasyon ayırma performansını ayrıca etkilemektedir (An et al., 2016; Goh and Ismail, 2015). Dolayısıyla, karbon nano yapıların kullanıldığı polimer kompozit malzemelerde

kullanılacak olan grafen türevine göre filtrasyon performansı değişebilmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada hedeflediğimiz kromat iyonuyla etkileşebilecek olan karboksilik, alkol ve epoksi gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip grafen oksit (GO)'in yanı sıra amin türevi olarak azot atomu bulunduran APTES'in GO'ya bağlanmasıyla elde edilecek GO-NH<sub>2</sub> yapısı da kullanılmıştır.

Diamin, dikarboksilik asit gibi basit organik moleküllerle fonksiyonlandırılmış grafen türevlerinin yanı sıra nanopartiküllerle de fonksiyonlandırılmış grafen türevlerinden elde edilen filtrasyon uygulamaları da Şekil 2.3a ve Şekil 2.3b'de sunulmuştur. Akı, seçicilik ve mekanik dayanıklılık gibi özelliklerin gözünde bulundurulduğu, grafen türevlerini içeren bu çalışmalardan diğer bir tanesi de polimer fiberlerin kullanıldığı çalışmalardır (Şekil 2.3c). Bu tür yaklaşım ile elde edilen polimer fiber/grafen kompozitler homojen ve kararlı bir karakter sergilerken, aynı zamanda son derece yüksek su akışı ve rejeksiyon özelliği sergilemiştir (Cheng et al., 2017).



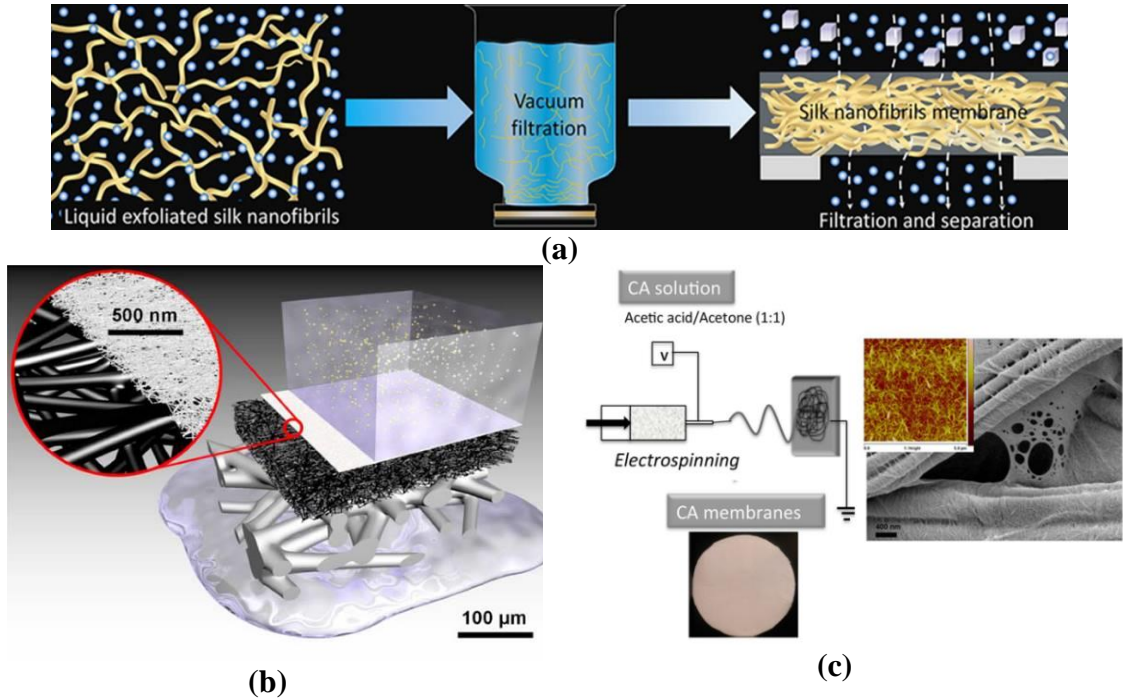
**Şekil 2.3.** a) Basit kimyasal moleküllerle (Hu and Mi, 2013b), b) nanopartiküllerle (W. Wang et al., 2014) ve c) PVA polimer fiberlerle (Cheng et al., 2017) elde edilen grafen içerikli filtrasyon çalışmaları.

Polimerik nanofiber esaslı malzemeler genel olarak Şekil 2.4'de sırasıyla görüldüğü gibi, nanofiberlerin vakum ile sıkıştırılması (Ling et al., 2016), bir destek malzemesi üzerine sprej yoluyla biriktirilmesi (Z. Wang et al., 2017) veya elektrospining yöntemiyle biriktirilmesi (Goetz et al., 2016) gibi farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir. Nanoselüloz yapılar, mikrofibrillenmiş selüloz, nanokristal selüloz ve

bakteriyel nanofiber selüloz olmak üzere üç farklı çeşitte üretilmektedir. Bu ürünlere ait genel bilgiler Çizelge 2.1’de verilmiştir (Tozluoğlu et al., 2015).

Çizelge 2.1. Nanoselüloz türlerine ait genel bilgiler (Tozluoğlu et al., 2015).

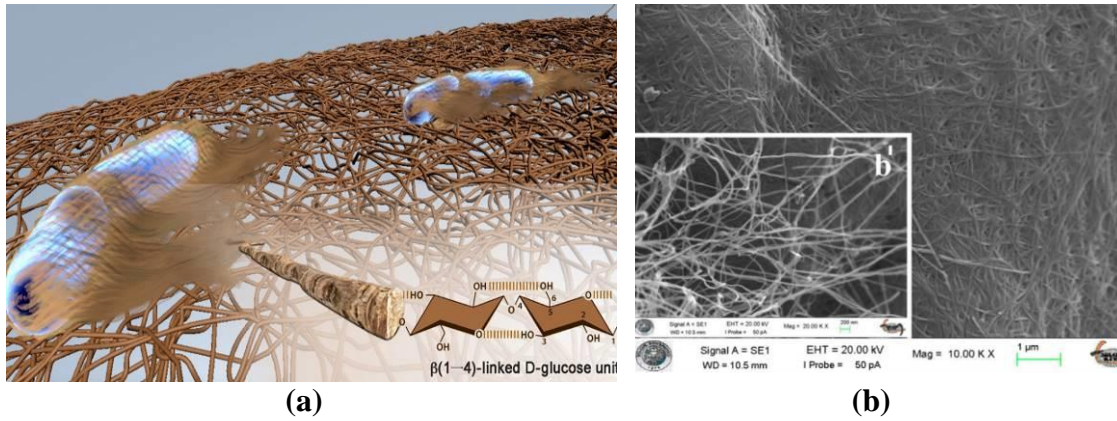
Nanoselüloz çeşidi	Literatürdeki diğer isimleri	Elde edildikleri hammadde-kaynak	Elde edilme yöntemi
<b>Mikrofibrillenmiş selüloz</b>	Selüloz nanofibrilleri, nanofibrillenmiş selüloz, nanofibriler selüloz ve mikrofibriller	Odun, şeker pancarı, patates, kenevir ve keten	Hammadde hamurunun kimyasal veya enzimatik işlem öncesi ve sonrasında mekanik olarak parçalanması ile elde edilmektedir.
<b>Nanokristal selüloz</b>	Selüloz nanokristalleri, selüloz nanokristalitleri (whisker) ve selüloz mikrokristalleri	Odun, pamuk, kenevir, keten, buğday sapı, hasır ve bakteri veya yosun bazlı selüloz	Selülozun asit hidrolizi ile elde edilmektedir.
<b>Bakteriyel selüloz</b>	Mikrobiyal selüloz ve biyoselüloz	Düşük moleküllü şeker ve alkoller, endüstriyel atıklar	Bakteriler tarafından sentez ile elde edilmektedir.



Şekil 2.4. Polimerik nanofiber yapılarının elde edilmesine ait örnek şemalar

Endüstride kullanılan selüloz son yıllara kadar lignin ve hemiselülozun oldukça zor ve pahalı yöntemler ile odun ve pamuk gibi hammaddelerden ayrılması ile hazırlanmıştır. Ancak, günümüzde, selülozun çeşitli mikroorganizmalar sayesinde biyosentez yolu ile elde edildiği çalışmalar önem kazanmıştır (Akoğlu et al., 2010). Bu şekilde elde edilen selüloz bakteriyel selüloz (BS) olarak adlandırılmaktadır. BS oluşturabilen bakteriler arasında en fazla bilinen tür *Acetobacter Xylinum*'dir (Kirdponpattara et al., 2015). Selüloz nanofiber oluşturan *Acetobacter* hücrelerinin şematik görünümü (de Oliveira Barud et al., 2016) ve bu şekilde ekibimiz tarafından elde edilen BS'nin SEM görüntüsüne ait bir örnek (Zor et al., 2018) sırasıyla Şekil 2.5a ve 2.5b'de gösterilmiştir. BS kimyasal açıdan bitkisel selüloz ile aynı özelliğe sahip olması yanında, bitkisel selüloz fiberden 100 kat daha ince bir yapıdadır. Bu özelliğiyle BS oldukça fazla poroz bir bio-mayertal haline gelmektedir (Araújo et al., 2018). BS'nin tek bir şeridi genel olarak ortalama 1.6x5.8 nm boyutlarındaki yaklaşık olarak 46 mikro iplikçikten oluşmaktadır. Uzunluğu 1–9 µm arasında değişen BS'nin ultra ince şeritleri hidrojen bağları ile bir araya gelerek sağlam bir ağ yapısı oluşturur (Akoğlu et al., 2010).

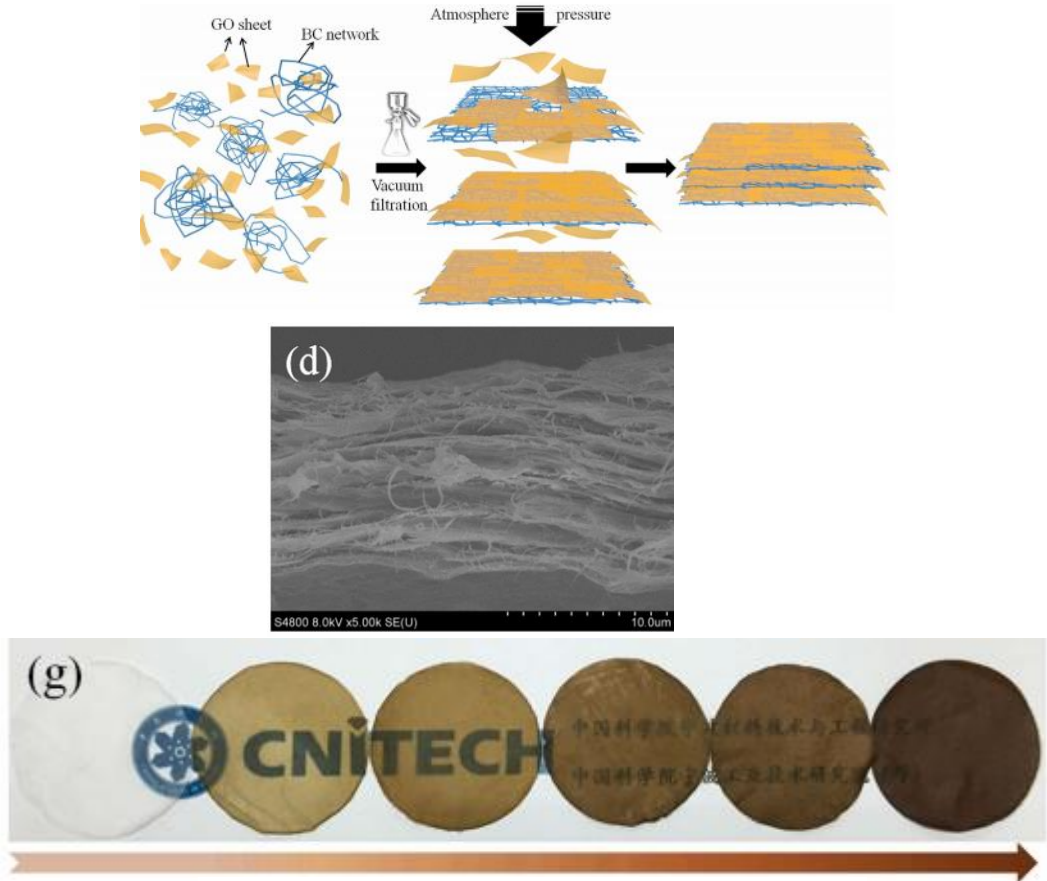
BS, genel olarak suda çözünmeyen, esnek, gerilme direnci yüksek, elastik bir ağ yapısındadır. Elde edilen BS ilk aşamada yüksek düzeyde su içerdiğinden dolayı jelatinimsi bir görünüme sahiptir. BS üretimi pahalı besi ortamlarının kullanılmasına gerek duyulmadan melas veya peynir altı suyu gibi ucuz endüstriyel atıklardan da elde edilebilmektedir (Bae and Shoda, 2005; Battad-Bernardo et al., 2004). Başka bir ifadeyle, BS doğadaki kaynakların ve hammaddelerin kullanımına ihtiyaç duyulmadan, çevre kirliliği oluşturmadan, çeşitli atıkların yeniden kullanılması suretiyle elde edilebilen, doğada kolaylıkla bozunabilen, toksik olmayan ve anti-alerjik doğal bir polimerik malzemedir (Araújo et al., 2018). Bu durum bu çalışmadaki membran elde edilme yönteminin literatürde diğer yöntemlere göre nispeten daha çevreci nitelik kazanmasını da sağlamaktadır. Özellikle, polimer içerikli membranın elde edilmesinde DMF, DMSO gibi çözücülerin kullanılmaması yöntemin en önemli avantajını oluşturmaktadır. Bu özelliğinden dolayı, BS, kozmetik, tekstil, kağıt, tıbbi malzeme, optik nanokompozit malzeme üretiminde ve ilaç salınımı çalışmalarında da son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Rajwade et al., 2015; Wei et al., 2011).



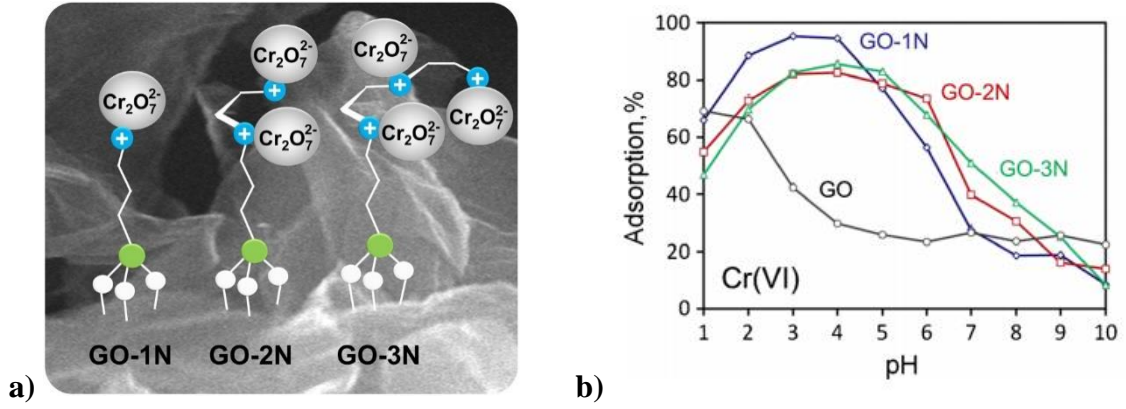
**Şekil 2.5.** a) Selüloz nanofiber oluşturan *Acetobacter* hücrelerinin şematik görünümü (de Oliveira Barud et al., 2016), b) Elde edilen BS'nin SEM görüntüsü (Zor et al., 2018)

Yukarıda bahsedilen önemli avantajları yanında, bazı uygulamalar için BS'nin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin, BS insan vücudundaki yaraların iyileştirilmesinde mükemmel bir kapatıcı malzeme olmasına rağmen, antibakteriyel özelliğe sahip değildir. Diğer bir önemli unsur olarak, belirli bir mekanik dayanıklılığa sahip olmasına rağmen fazla poroz yapısı BS'nin basınca karşı dayanıklılığını etkilemektedir. Bu tür dezavantajları ortadan kaldırmak ve BS'nin uygulama alanlarını genişletmek amacıyla BS-kompozit malzeme ile ilgili çalışmalar son yıllarda daha da önemli hale gelmiştir. Shah vd.'nin yapmış olduğu derleme çalışmasında (Shah et al., 2013) BS temelli kompozit malzemeler ve bunların uygulama alanları detaylı bir şekilde ele alınmıştır. BS temelli kompozit malzemeler genel olarak “BS-polimer” ve “BS-partikül” kompozitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Biyomedikal ve elektronik uygulamalarda kullanılan “BS-polimer” esaslı BS kompozit malzemeler hazırlanmasında kitosan, jelatin, polianilin, polipirol, polietilen glikol gibi diğer polimerler kullanılmıştır. Bu noktada, BS-polimer kompozit malzemeler hava kirleticilerinin giderimi için bir filtre malzemesi veya sudaki metaller için adsorban olarak güncel bir şekilde kullanılmaktadır (Ion et al., 2015; Jin et al., 2017; X. Liu et al., 2017). Diğer taraftan, biyomedikal, biyosensör ve endüstriyel uygulamalar için geliştirilen “BS-partikül” esaslı kompozit malzemelerde ise grafen oksit, kil, gümüş nanopartikül, karbon nanotüp ve silika gibi nano malzemelerin kullanılması da oldukça güncel bir nitelik taşımaktadır (Ge et al., 2017; Morales-Narváez et al., 2015a). Tez çalışmamızın da içerdiği BS-grafen kompozit malzemelerin filtrasyon amaçlı su artımında kullanımları ile ilgili çalışmalar son derece sınırlıdır. BS esaslı kompozit çalışmalarında genellikle kompozit malzemenin basınca karşı dayanıklılığının az olması ve seçiciliğinin düşük olmasıdır. Bundan dolayı, grafen

türevi katkılı BS kompozit malzemelerin mekanik dayanımlarının önemli ölçüde arttığı görülmüş olup (Luo et al., 2014), gerekli seçicilik için de fonksiyonlandırılmış grafen türevlerinin kullanılması düşünülmüştür. Tez çalışmamızın temel dayanaklarından bir tanesini oluşturan bu noktada, suni ve gerçek numunelerden kromat iyonlarının uzaklaştırılması için GO ve GO-NH<sub>2</sub> katkılanmış BS kompozitler elde edilmiştir. Bu noktada literatür araştırmasında, grafen türevleri ile katkılanmış BS'in membran uygulamasına yönelik sadece bir adet makale bulunmuştur. 2016 yılında Fang vd. tarafından Scientific Reports dergisinde yayınlanan bu çalışmada (Şekil 2.6), GO@BS kompozitler elde edilmiş, performans ve sadece boya tutma özelliği araştırılmıştır (Fang et al., 2016a). Bu çalışmadan farklı olarak kromat iyonları için seçici olabilecek olan GO-NH<sub>2</sub>@BS (Şekil 2.7) malzemesini içeren kompozitlerin de elde edilmiş olmasıdır.

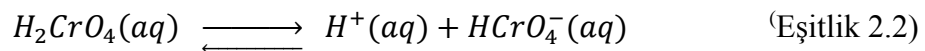
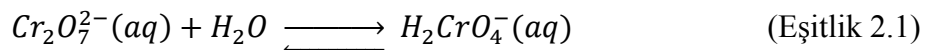


Şekil 2.6. GO@BS membran eldesi, SEM görüntüsü ve farklı oranlardaki GO içeren fotoğrafları (Fang et al., 2016a)



Şekil 2.7. Farklı amino-silan bileşiklerinin kullanılmasıyla elde edilen GO türevlerinin kromat anyonu adsorpsiyonuna ait şematik gösterimi (a) ve pH-adsorpsiyon grafiği (b)

Bu noktada tez kapsamında yapılacak çalışmada, Cr(VI) içeren sentetik çözeltiler ve gerçek endüstrisi atıksuyu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Cr(VI), deri endüstrisi ülkemizde en yaygın endüstrilerden birisi olup, derinin işlenmesi sonucu büyük miktarda atık su açığa çıkmaktadır. Deri endüstrisi atıksularında, katı maddeler (kıl, yün, deri parçaları), çözülmüş proteinler, bazı kimyasal maddeler (kireç, sodyum sülfat, sodyum hidroksit, fenollü maddeleri) ve deri üretiminde direkt olarak kullanılmasa da deriye kararlılık kazandırmak için tabaklama işleminde kullanılan Cr(III)'ün ısı, ışık ve nem gibi çeşitli çevre koşullarının etkisiyle yükseltgenmesiyle meydana gelen Cr(VI) iyonları bulunmaktadır (Küçükpelvan et al., 2017). Cr(VI)'nin DNA'ya zarar verdiği, kansere ve alerjik hastalıklara sebep olduğu, deri, sindirim sistemi ve akciğerleri tahriş ettiği, enzimlerle etkileşerek proteinlerin yapısını bozduğu ve dokularda birikerek zararlı etkilere yol açtığı bilinmektedir (Barceloux and Barceloux, 1999). Cr(VI) iyonları, ortamın pH'sına ve çözeltideki krom miktarına bağlı olarak, sulu çözeltilerde kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), hidrojen kromat ( $\text{HCrO}_4^-$ ), dihidrojen kromat (kromik asit,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), hidrojen dikromat ( $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ), trikromat ( $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ) ve tetra kromat ( $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ) şeklinde bulunmaktadır (Sperling, 2005). Asidik ortamda bunlardan sadece  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  baskın türlerdir. Eşitlik 2.1 ile gösterilen  $\text{HCrO}_4^-$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  türleri pH 1-6 arasında, Eşitlik 2.2 ile gösterilen  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ise pH<1 olan ortamda bulunmaktadır.



Deri atık sularından kromun uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, iyon değişimi, ultrafiltrasyon, yüzdürme, indirgeme, ters osmoz, diyaliz, elektrodializ, adsorpsiyon gibi birçok yöntem uygulanmaktadır (Mohan and Pittman, 2006). Kimyasal çöktürme gibi klasik metotlar, verimlerinin düşük olması, deri atık suyunun arıtımında istenilen limit değerleri sağlayamaması ve çöktürme sonucu ortamda fazla miktarda atık çamurun oluşması gibi dezavantajlara sahiptir (Guo et al., 2006). Diğer taraftan, filtrasyon prosesinin kullanımı ile klasik arıtma sistemlerindeki birçok problem giderilmiştir. Kimyasal çöktürme işlemindeki kimyasal madde kullanımından kaynaklanan çamur ve biyolojik arıtmada mikroorganizma inhibisyonu problemi ortadan kaldırılmaktadır (Fababuj-Roger et al., 2007). Deri atık sularının arıtımında membran prosesleri, derilerin işlenmesinde kullanılan krom gibi kimyasal maddelerin geri kazanımında ve atık suların arıtımında da kullanılmaktadır (Dzyazko et al., 2008; Ovlad et al., 2009).

Sonuç olarak, son yıllarda polimer kompozit membranlar için nispeten daha ekonomik, daha çevreci ve biyobozunabilir özellikteki BS'nin yanısıra karbon esaslı nanomalzeme olan grafen türevleriyle elde edilen GO@BS ve GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit membranların gerçek atık sularındaki kromat iyonunun giderimindeki performansı incelenmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Ekipmanlar

Tez çalışması süresince tüm kimyasallar maddeler yurt dışı menşeli firmalardan (Sigma-Aldrich, Fluka, Merck) belirli sertifikasyona sahip nitelikte temin edilmiştir.  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $P_2O_5$  ve  $BaCl_2$  maya özütü,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $MgSO_4$ , 3- aminopropiltrioksilan (APTES) ve NaOH yüksek saflıkta tedarik edilmiştir. Tüm kimyasallar herhangi ek bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Sıcaklığa ve ışığa duyarlı kimyasallar karanlıkta  $+4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de buzdolabı içerisinde saklanmıştır.  $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$  dirence sahip saf su Direct-Q3 (Millipore) cihazıyla elde edilmiştir. Süzme işlemlerinde elde edilen malzemeye göre  $0,22$  ve/veya  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  gözeneğe sahip PTFE membranlar (Millipore) kullanılmıştır. Gaz sensör ölçümlerinde ise yüksek saflıkta aseton ve etanol (Aldrich) sıvılarının buhar basıncından faydalanırken,  $CO_2$ ,  $O_2$  ve  $N_2$  gazları  $50$  litrelik yüksek saflığa sahip tüplerden (Linde, Türkiye) sağlanmıştır.

Yüksek saflıktaki asit ve yükseltgeyici kimyasallardan dolayı sentez süresince koruyucu ekipmanlar (gözlük, eldiven, önlük) kullanılmıştır. Kullanılan tüm katı malzemeler, özellikle potasyum permanganat, sülfürik asit üzerine dikkatlice ve soğutma yapılarak yavaşça eklenmiştir. Aksi halde yükseltgenme işleminden dolayı anlık olarak yüksek miktarda ısı açığa (ekzotermik reaksiyon) çıkması tehlike oluşturabilmektedir.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen nanomalzemelerin sentezi için laboratuvarımızda bulunan cihazlar kullanılırken, karakterizasyonları için Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAM)'nde bulunan cihazlar kullanılmıştır. Laboratuvarımızda çözeltilerin hazırlanması ve nanomalzemelerin çözücü içerisinde homojen dağıtılmasında Bandelin marka ultrasonik banyo ile Bandelin marka homojenizatör, ayırma işlemlerinde HETTICH marka santrifüj cihazı, UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri Shimadzu UV-1800 çift ışınli spektrofotometre kullanılmıştır. BİTAM birimindeki yapısal karakterizasyonlarda FT-IR analizleri için Thermo Nicolet iS-20 (USA), Raman analizleri için Renishaw-inVia Raman spektrometresi (İngiltere) ve termal analizler için Setaram Labsys Evo (Fransa) kullanılmıştır. Morfolojik karakterizasyonlarda ise atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

olarak Park System XE7 (Güney Kore) ve elektron mikroskobu olarak ZEISS GeminiSEM 500, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) için Thermo Scientific K-Alpha X-ışını fotoelektron spektroskopisi (R&D Center, Boğaziçi Üniv.) kullanılmıştır.

Elektrik ve gaz sensör performansları laboratuvar ortamında tasarlanan ölçüm düzeneği sayesinde gerçekleştirilmiştir. Ölçüm esnasında aseton, etanol, oksijen ve karbondioksit gazları ölçüm haznesine mikroşırınga ile enjekte edilmiştir. Sensör kalibrasyonu ve sensör direncinin stabilizasyonu için azot gazı kullanılmıştır. Gümüş pasta ile numune yüzeyinde oluşturulan ölçüm noktalarından sensör çıkış sinyali (potansiyel/direnç/akım) Keithley 2450 Sourcemeter aleti (20mV ve 10nA hassasiyetli) ve KickStart Keithley yazılımı ile takip edilmiştir. Devrenin elektrik özelliklerinin gelişimi 4 nokta Jandel universal probe, ortamın sıcaklığı ise 235 Lake Shore kontrol cihazı ile takip edilmiştir.

### 3.3. Grafen Katkılı BS Nanofiber Kompozitlerin Hazırlanması

Çalışmamızda sensör ve filtrasyon uygulamaları için grafen türevi katkılı kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Bu kompozit malzemelerde başlangıç malzemesi olan grafen türevleri ve bakteriyel selüloz aynı olsa da farklı uygulama alanı için gözlenen performans farklılıklarından dolayı kompozit malzemeler iki farklı yöntemle elde edilmiştir. Başlangıç malzemelerinin ve kompozit yapıların eldesi aşağıda farklı başlıklar altında sunulmuştur.

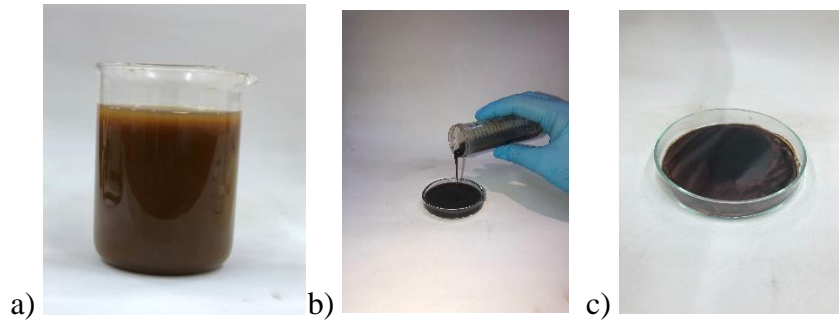
#### 3.3.1. Grafen Oksit (GO) ve Amin Fonksiyonlandırılmış Grafen Oksit (GO-NH<sub>2</sub>) Sentezi

Tez çalışmasında başlangıç materyali olan kullanılan grafen oksit (GO) sentezinde yüksek kalitede ürün sağlayan kimyasal yöntem yürütülmüştür. Şekil 3.1’de genel bir reaksiyon şeması olarak verilen bu aşamada GO sentezi için geleneksel Hummers yönteminin yerine geliştirilmiş hali olan Tour metodu kullanılmıştır (Marcano et al., 2010).



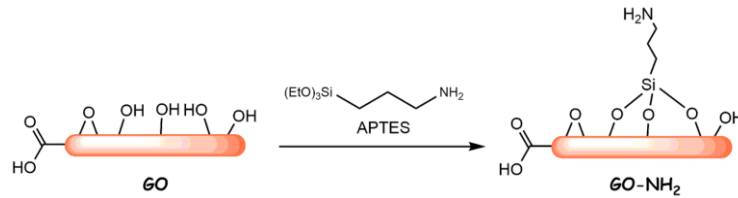
Şekil 3.1. Grafen oksit (GO) sentezinin şematik gösterimi

Yüksek saflıkta ithal grafit tozundan dolayı ön oksitlemeye ihtiyaç duyulmadan gerçekleştirilebilen bu sentez aşamasında başlangıç malzemesi 1 g grafit tozu üzerine 3:1 oranındaki derişik  $H_2SO_4$  ve  $H_2PO_4$  asit karışımı ilave edildikten sonra sıcaklık kontrolü sağlanarak üzerine 9,0 g  $KMnO_4$  yavaş yavaş ilave edilmiştir. Daha sonra  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat karıştırıldıktan sonra aşırı miktarda soğuk su içerisine aktarılarak yükseltgenme reaksiyonu  $H_2O_2$  ilavesi ile sonlandırılmıştır. Parlak sarı renginde elde edilen süspansiyon sülfat testi ile takip edilerek birkaç kez santrifüj işlemine (9000 rpm, 40 dakika) tabi tutularak yıkanmıştır. Bu sentezde bazı aşamaları gösteren fotoğraflar Şekil 3.2'de verilmiştir. Topaklanmayı (agregasyon) engellemek için elde edilen yoğun kıvamlı GO süspansiyonu  $+4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karanlık ortamda saklanmış ve her kullanımdan önce homojen dağıtılması için ultrasonikasyona tabi tutulmuştur.



Şekil 3.2. GO'ya ait fotoğraflar

APTES (3-aminopropiltrioksisilan) ile fonksiyonlandırılmış GO'nun hazırlanışına ait yöntem de şematik olarak Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. GO-NH<sub>2</sub> sentezinin şematik gösterimi

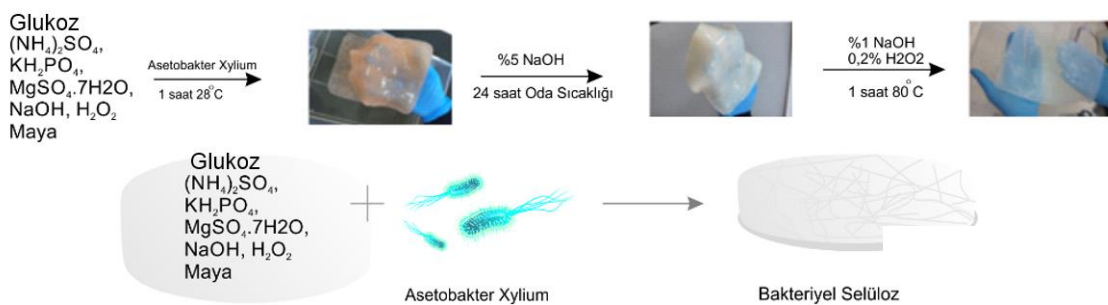
Yukarıda elde edilen GO tabakaları silan eşleşmesi yöntemi kullanılarak APTES türevleri ile fonksiyonlandırılmıştır. Bunun için, 0.25 g GO (yani 13.26 mL GO çözeltisinden) ve 60 mL etanol bir cam kırıcıda karıştırılmıştır. Ardından 60 dakika boyunca 300 W gücünde sonikatör (60 dk) yardımıyla dağıtılarak tabakalara ayrılması

sağlanmıştır. 0.25 g (=0.264 mL) APTES' ve 20 mL etanol ile karıştırılıp GO karışımına eklenmiştir. Karışım 6 saat süresince geri soğutucu altında 78°C'de kaynatılmıştır. Ardından, 9000 rpm hızda 10 dk santrifüjle elde edilen çökelti asetonla yıkanmıştır (2 kez). Elde edilen siyah renkteki GO-NH<sub>2</sub> karışımı buzdolabında saklanmıştır (M. Zhang et al., 2014).

Elde edilen GO ve GO-NH<sub>2</sub>'nin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları FT-IR, Raman, TGA, AFM ve SEM ile gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Bölüm 4'de (Bulgular Bölümü) verilmiştir.

### 3.3.2. Bakteriye Selüloz (BS) Nanofiberin Hazırlanması

Bakteriyel selüloz (BS) nanofiberler, Şekil 3.4'de gösterildiği gibi çevre dostu bir yöntem olarak in-sitü işleme üretilmiştir (Morales-Narváez et al., 2015b; Zor et al., 2018). Doğal ortamlardan (üzüm sirkesi üretimi vb) temin edilen *acetobacter xylinum* bakterisi glikoz, maya özütü, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O içeren kültür içerisinde iki hafta boyunca 28 °C'de inkübe edilmiştir. Elde edilen selüloz yapıları, bakterilerin uzaklaştırılması için 24 saat süreyle %5'lik NaOH çözeltisiyle muamele edilmiş ve yıkanmıştır. Ayrıca, fiberleri daha saf elde edebilmek için yüksek sıcaklıkta (80 °C) %1'lik NaOH ve %0,2'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi ile ikinci bir saflaştırma yapılmış ve ardından bol miktarda ultra saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen bakteriye selüloz nanofiberler de kapalı bir kap içerisinde saf suda +4 °C'de saklanmıştır.



Şekil 3.4. Bakteriye Selüloz (BS) nanofiber yapılarının eldesi

Elde edilen nanofiberler FT-IR, TGA ve SEM teknikleriyle karakterize edilmiş olup sonuçlar bulgular kısmında yani Bölüm 4'de verilmiştir.

### 3.3.3. GO@BS ve iGO@BS Kompozitlerin Hazırlanması

Grafen türevleri ve bakteriyel selüloz aynı olsa da farklı uygulama alanı için gözlenen performans farklılıklarından dolayı kompozit malzemeler iki farklı yöntemle elde edilmiştir.

#### 3.3.1.1. Süzmeyle Hazırlama Yöntemi

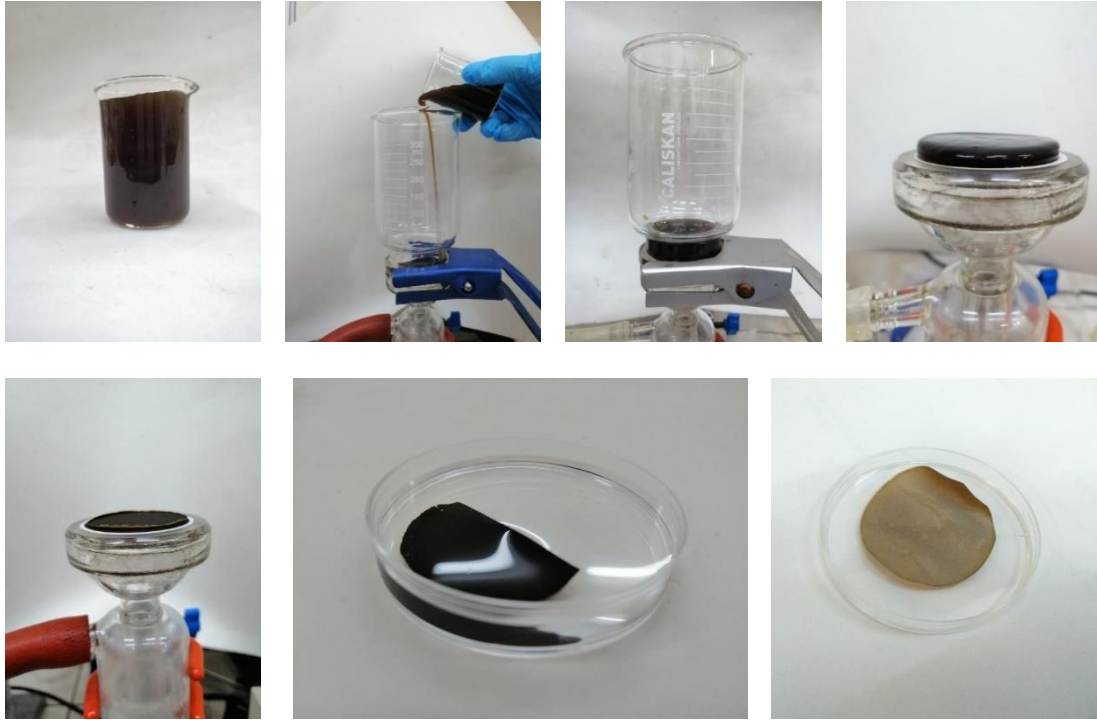
GO ve BS kompozit malzemenin elde edilmesinde literatürde verilen yöntem kullanılmıştır (Fang et al., 2016b; Shao et al., 2015b).



**Şekil 3.5.** Grafen oksit bakteriyel selüloz (GO@BS) ve indirgenmiş grafen oksit bakteriyel selüloz (iGO@BS) kompozit malzemelerin hazırlanmasının şematik gösterimi

Şekil 3.5’de verilmiş olan bu yöntemde, kurutulmuş ve küçük parçalara ayrılmış 25 mg BS, homojen bir dağılım sağlanıncaya kadar 50 mL saf su içerisinde mekanik ve ultrasonik olarak homojenize edilmiş ve optimizasyon çalışmaları için ilk aşamada sentezlenmiş olan GO çözeltisinden GO oranı %2 ile %30 aralığında değişecek şekilde bakteriyel selüloza ilave edilmiştir. Mekanik ve ultrasonik olarak homojen karışım elde edildikten sonra karışım 0,22  $\mu\text{M}$ ’lik selüloz membran ile vakum altında filtre edilmiştir. Kahverengi yoğun kıvamlı karışım selüloz membran üzerinde 40 °C’de bir gün kurumaya bırakıldıktan sonra ayrılarak GO@BS elde edilmiştir. Elde edilen yarı-şeffaf ve esnek olan kurutulmuş GO@BS uygulamalardaki performanslarının belirlenmesi için kullanılmak üzere vakum altında saklanmıştır. Farklı oranlardaki kompozit malzemeler için gerçekleştirilen sentez işlemlerine ait örnek fotolar Şekil 3.6’da verilmiştir. Farklı oranlardaki kompozitler için GO tabakasını indirgeyerek indirgenmiş grafen oksit (iGO) içeren iGO@BS kompozit malzemeler elde etmek için, literatüre göre GO@BS ve

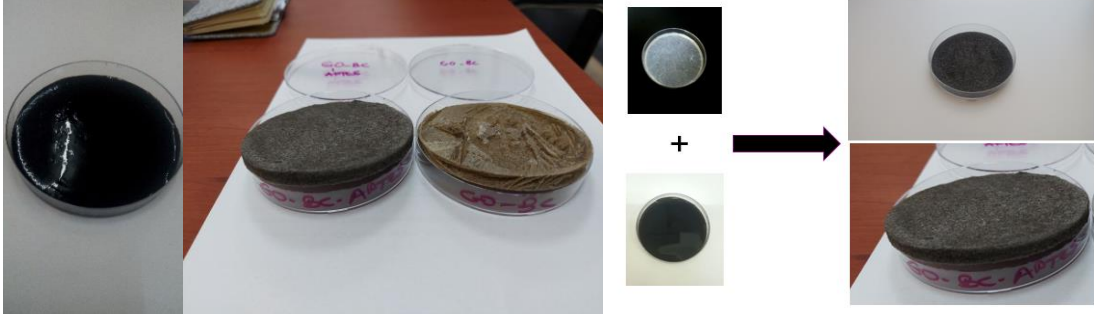
iGO@BS kompozit malzemesi ılımlı bir indirgeyici olan %5'lik askorbik asit çözeltisinde 48 saat süresince yavaşça karıştırılarak bekletilmiştir (Abdolhosseinzadeh et al., 2015; Baptista-Pires et al., 2016). Böylelikle elde edilen iGO@BS kompozit malzemesi de kurutularak ileride kullanılmak üzere vakum altında saklanmıştır. Elde edilen GO@BS kompozit malzemelerden gas sensör performansları için optimum şartları sağlayan seçilerek farklı tekniklerle karakterize edilmiştir.



Şekil 3.6. GO@BS kompozit malzemelerin hazırlanmasının ait örnek sentez fotoğrafları

### 3.3.1.2. Liyofilizasyon Hazırlama Yöntemi

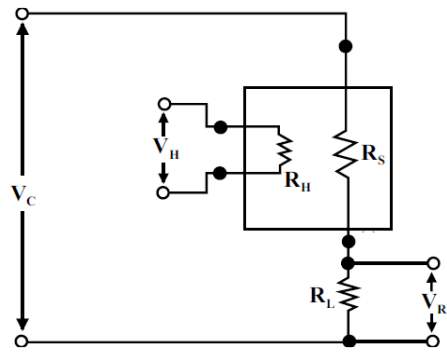
Hem gözeneklilik hem de 3 boyutlu yapının elde edilmesinde kullanılan liyofilizasyon yöntemi kullanılarak da kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Çalışmamızda 38 mL BS dispersiyonu (6.58 mg/L; 0.25 g) 10 mL GO-NH<sub>2</sub> dispersiyonu (0.25 g) ile karıştırılıp karıştırıcıyla homojen hale getirildikten sonra bir petri kabına aktarılmıştır. Karışım 48 saat boyunca -20 °C ortamında donduruluktan sonra liyofilizatör kullanılarak kurutulmuştur. Elde edilen kompozit malzemeler (Şekil 3.7) süzme yönteminde kullanılmak üzere oda sıcaklığında karanlık ortamda saklanmıştır.



Şekil 3.7. Grafen oksit bakteriyel selüloz (GO-NH<sub>2</sub>@BS) kompozit malzemelerin hazırlanmasının ait örnek sentez fotoğrafları

### 3.4. Gaz Sensör Performanslarının Belirlenmesi

Çalışmamızda ticari gaz sensörlerinin yapısı göz önünde bulundurularak uygun nitelikte ölçüm düzeneği oluşturulmuştur. Bu amaçla kullanılacak olan piyasada bulunan gaz sensörleri ölçüm esnasında sıcaklığı sabitlemek amacıyla ısıtıcı eleman bulunmaktadır. Bu nedenle ticari ürünler ortak güç kaynağından temin edilen iki potansiyel girişine sahiptir ısıtıcı ( $V_H$ ) ve sensör devresi ( $V_C$ ) (Şekil 3.8). Devrede hassas bölgeye seri olarak yüklenme direnci ( $R_L$ ) bağlıdır, bu şekilde çalışma esnasında bu yüklenme direnci etrafındaki potansiyel farkının ( $V_{RL}$ ) devrede uygulanan  $V_C$  değerine göre nasıl değiştiği takip edilmektedir. Elde edilen sonuçlarla sensör direnci Eşitlik 3.1’de verilen denklem kullanarak hesaplanmıştır (Basyooni et al., 2017).



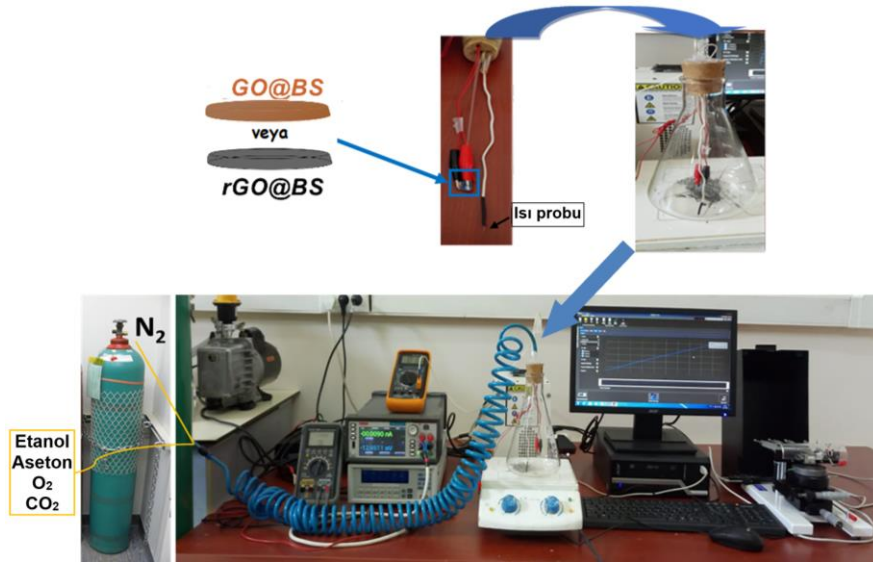
Şekil 3.8. Temel Gaz Sensör Devresi

$$R_s = \frac{V_c - V_{RL}}{V_{RL}} R_L$$

(Eşitlik 3.1)

Devreye entegre edilen numune sızdırmazlığı sağlanan kap içine yerleştirilip gaz girişiyle birlikte elektrik özellikler ölçülmüştür. Gümüş pasta ile üzerine kontakt alınan numune polimer esaslı mantar kapaktan geçirilmiş ve devreyi tamamlayan kablolarla

timsah ağız ile bağlanmıştır. Isı probunun entegre edildiği mantar kapakta gaz giriş ve çıkışına imkân sağlayan bağlantılar bulunmaktadır. Bu düzenek 1 L hacme sahip olan erlene bağlanıp, daha sonra sızdırmazlık sağlanmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Hazırlanan numunenin ölçüm düzeneğine yerleştirilmesi

### 3.4.1. Sensör hassasiyeti

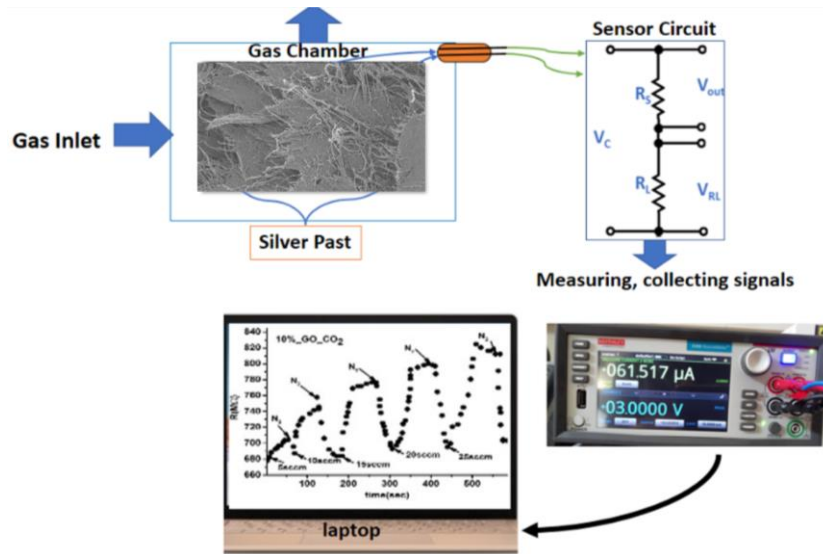
Ölçüm esnasında tayin edilmesi düşünülen aseton, etanol, oksijen ve karbondioksit gazları ölçüm haznesine mikroşırınga ile enjekte edilmektedir. Azot gazı ile sensör kalibrasyonu yapıp, daha sonra sensör direncinin stabilizasyonunu sağlamak amacıyla test edilen gazlarla beraber sisteme dahil edilmektedir. Hedef gazlar ile buluşan numunenin akım-potansiyel eğrileriyle partiküller arası ve partikül-elektrot iletkenliği hakkında bilgi elde edilmektedir. Sensörün hassasiyeti, azot ile ölçülen direnç ( $R_{N_2}$ ) ve çalışılan gazlarla ölçülen direnç ( $R_{gas}$ ) arasındaki farkının oranını gösteren Eşitlik 3.2 denklemine göre hesaplanmıştır (Ahlens et al., 2005).

$$S(\%) = \left| \frac{R_{gas} - R_{N_2}}{R_{N_2}} \right| \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

### 3.4.2. Dinamik Sensör Ölçümü

Uygulama esnasında sensörün hedeflenen gaza karşı sinyal verme süresi ve yeniden etkin duruma ulaşma süreleri kritik parametrelerdir. Hedef gaz ile temasa geçen numune direnci belirli bir süre içinde değişmektedir, doyumluğa ulaştıktan sonra kararlı değerler

vermektedir. Bu aşamada gaz beslenmesi kesilip, ölçüm haznesi azot gazı ile beslenmektedir. Ölçüm esnasında elde edilen en yüksek direnç değerinin %90'ına ulaşması durumunda tayin süresinin tamamlandığı kabul edilecektir. Ayrıca geri dönüşüm süresi, hedef gazın kesilip azot gazının beslenmesi başladıktan sonra ulaşılan direncin %90 kaybolması için gereken süre kabul edilmektedir (Şekil 3.10). Bu deneysel süreç, optimum kompozit oranının belirlenmesinden sonra her bir gaz için farklı derişimlerde ve farklı sıcaklıklarda tekrarlanmıştır.



Şekil 3.10. Sisteme aktarılmış numunenin dinamik ölçümlerde vermiş olduğu sinyal devresi

Sensörlerin hassasiyetleri dinamik sensör ölçümlerinden elde edilen eğriden aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (Ahlers et al., 2005; Currie, 1995).

$$\text{Tayin Sınırı} = 3 \text{ rms} / \text{eğim} \quad (\text{Eşitlik 3.3})$$

Gürültü değerinin ortalama karekökü ise aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{rms}_{noise} = \sqrt{(V_{X^2}/N)} \quad (\text{Eşitlik 3.4})$$

N elde edilen değerlendirilmesi ile uyarlanan eğrideki nokta sayısı iken,  $V_{X^2}$  değeri aşağıdaki eşitlik ile tanımlanabilir:

$$V_{X^2} = \sum_i (y_i - y)^2 \quad (\text{Eşitlik 3.5})$$

$y_i$  ölçüm sayısı iken,  $y$  uyarlanmış eğriden elde edilen değerlerdir.

### 3.5. Filtrasyon Performanslarının Belirlenmesi

Elde edilen GO@BS ve GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemelerin sulu ortamda bulunan bazı kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon ve uygulama alanı olarak filtrasyon performansları da çalışılmıştır. Sırasıyla kesikli ve kesiksiz sistemlerin kullanıldığı bu çalışmalarda uygulanan deneysel süreçler aşağıdaki başlıklar altında verilmiştir.

#### 3.5.1. Adsorpsiyon Çalışmaları (Kesikli Sistem)

Sulu ortamdaki bazı kirleticilerin elde edilen kompozit yapıların tutunmasını belirlemek için kesikli sistem yürütülmüştür. Bu noktada, temas süresi, pH, ve başlangıç metal konsantrasyonunun uzaklaştırma verimliliği üzerindeki etkisi kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri kullanılarak incelenmiştir. Her bir parametrenin etkisi, diğer parametrelerin sabit tutulduğu şartlarda giderim yüzdelilerindeki değişim gözlemlenerek incelenmiştir. Herhangi bir parametrenin optimum değerindeki giderim yüzdesi Eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Giderim \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.6})$$

Burada; C<sub>0</sub> ve C<sub>e</sub> sırasıyla başlangıç ve denge konsantrasyonlarıdır (mg/L).

Adsorpsiyon deneylerinin yürütülmesinde 1000 mg/L stok Cr(VI) çözeltisi hazırlanıp daha sonra diğer konsantrasyonlara ulaşana kadar seyreltilmiştir. Numunelerin pH'ı, 1.0 M HNO<sub>3</sub> ve 1.0 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Belirli konsantrasyondaki 20 mL Cr(VI) çözeltisi 200 rpm'de oda sıcaklığında çalkalayıcıya yerleştirildikten sonra numunelere 20 mg kompozit ilave edilmiştir. Önceden belirlenmiş bir zaman aralığında (2 saat) çalkalandıktan sonra, numuneler 0.45 µm şırınga filtreleri kullanılarak süzümüştür. Nihai krom (VI) konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 350 nm'de ölçümüştür. Her deney için 3 çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm cam kaplar öncesinde saf su ile yıkanıp etüvde kurutulmuştur.

### 3.5.1.1. Seçicilik

10 mg kompozit 100 mL çok bileşenli çözelti ile karıştırılarak seçicilik çalışmaları yapılmıştır. Başlangıç ağır metal konsantrasyonları sırasıyla 10 mg/L Ni(II), Cu(II), Co(II), Pb(II), Zn(II), ve Cr(VI) olarak alınmıştır. Başlangıç çözeltileri pH 1.0'de test edilmiştir. Karışımlar, denge sağlanana kadar 200 rpm'de 60 dakika çalkalanmış, daha sonra katıları ayırmak için çözelti numuneleri süzülmüştür ve ICP spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir.

### 3.5.1.2. Süre çalışmaları

Süre çalışmaları için 10 mg kompozit numuneleri Cr(VI) iyonları içeren sabit hacimli (20 mL) çözeltilerde bekletilmiştir. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1, 3, 5, 10, 15, 20, 40 ve 60 dakikalık karıştırma süreleri için 200 rpm karıştırma hızlarında çalkalanmışlardır. Her saat başı 15 mL numune süzülüp UV-Vis kullanılarak değişimler takip edilmiştir. pH değerleri düzenli olarak kontrol edilip, başlangıç değerine ayarlanmıştır. Sonuçların tekrarlanabilirliğini incelemek için de deneyler üç kez tekrarlanıp alınan tüm veriler için ortalama değer kullanılmıştır.

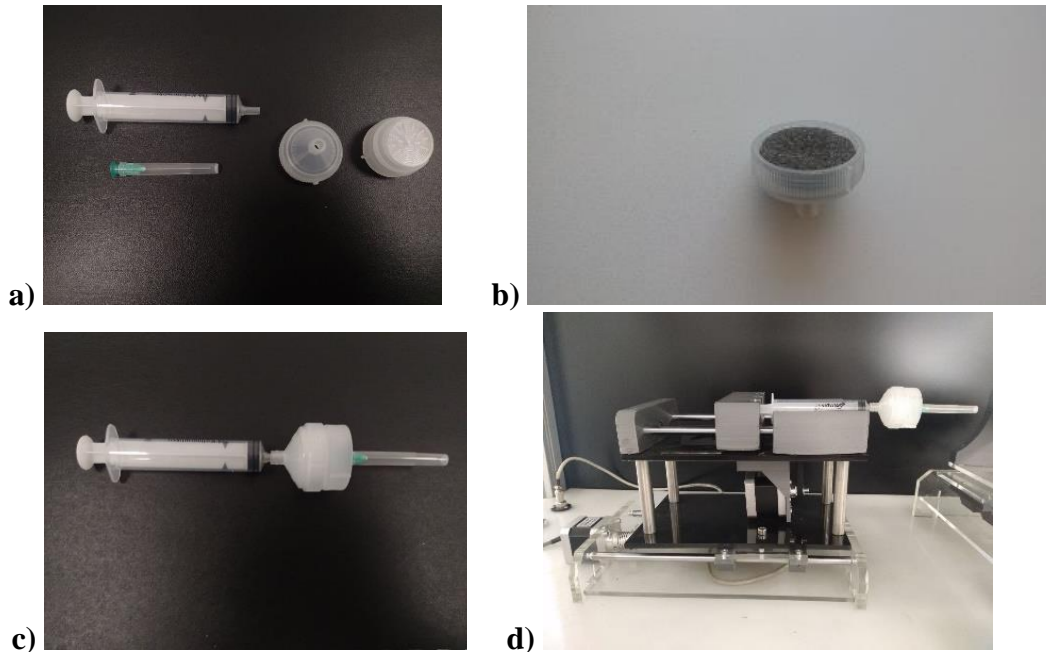
### 3.5.1.3. pH Etkisi

Başlangıç çözeltisinin üç farklı pH değeri 1.0, 3.0 ve  $6.0 \pm 0.1$  test edilmiştir. Çözeltinin pH'ı, sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve hidroklorik asit (HCl) çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır. 100 mL Cr(VI) çözeltisi 60 dakika boyunca 10 mg kompozit ile temas ettirilerek her saat başı alınan numuneler UV-Vis kullanılarak analiz edilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan deneydeki çalkalama hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur.

## 3.5.2. Şırınga Filtrasyon Sistemi (Sürekli Sistem)

Bölüm 3.5.1.'de kesikli yöntemle elde edilen adsorpsiyon performanslarının uygulamaya dönüştürmek noktasında yapılan şırınga filtrasyon sistemimizin kurulumunda yeniden kullanılabilir plastik kartuşlardan faydalanılmıştır (Şekil 3.11a). Yerleştirilen

kompozitler (Şekil 3.11b), şırınga parçalarının vidalanmasında uygulanan fiziksel basınçla kartuşların içinde sabitlenmektedir. Sızdırmazlık sağlayan kartuşun çapına tam olarak yerleşen filtrelerin boyutları çözelti hacmine uygun nitelikte seçilmiştir. Bu noktada, numuneyi aktarmak ve ardından kompozit içinden geçmesini sağlamak için standart bir şırınga (maksimum hacim 10 mL) kullanılmıştır. Şekil 3.11c'de görülebileceği gibi, filtre ve şırınga seri olarak bağlanmıştır. Akış hızını kontrol etmek için elektrospin elde etmekte kullanılan dijital kontrollü pompa cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.11d). Filtre edilen çözeltinin renginin olmadığı yalın gözle de anlaşılabilceği gibi tüm filtrasyon işleminin takibi UV-Vis spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Tüm ölçümler üç tekrar ile gerçekleştirilmiştir. Gerçek numune denemelerinde de aynı kurulumun yapıldığı çalışmada optimizasyon için yapılan deneysel süreçler aşağıda başlıklar altında verilmiştir.



Şekil 3.11. Şırınga filtrasyon sistemi a) kullanılabilir plastik kartuş b) filtrenin içerisinde yerleştirilen kompozit c) tüm filtrasyon sistemi d) kontrollü pompa sistemi

### 3.5.2.1. Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun krom uzaklaştırılması üzerindeki etkisi, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 50.0 mg/L aralığındaki krom çözelti konsantrasyonları kullanılarak belirlenmiştir. Şırıngaya yerleştirilen kompozit malzemenin Cr(VI) iyonunu tutumu sabit kalıncaya kadar, her dakika başı numune almak üzere filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel süreç boyunca pH  $1.0 \pm 0.1$ 'de sabit tutulmuştur.

### 3.5.2.2. Akış hızının etkisi

Sabit bir akış hızı sağlamak için mekanik pompa kullanılmıştır. Akış hızının alıkonma süreci üzerindeki etkisini incelemek için numuneler kompozitten üç farklı akış hızında (1, 3, 5 mL dk<sup>-1</sup>) filtre edilmiştir. Her dakika başı numune alınarak yapılan bu deneysel süreçler, yüksek konsantrasyona sahip iki farklı Cr(VI) çözeltisi için de (20 ve 50 mg/L) gerçekleştirilmiştir.

### 3.5.2.3. Yeniden Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)

Kompozitlerin yeniden kullanılabilirliğini kontrol etmek için rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler belirlenen optimum koşullarda yapılmış ve daha sonra kullanılan kompozit rejenerasyon için ayrılmıştır. Rejenerasyon işlemi kullanılan adsorbanın 50 mL 0.5 M NaOH ile muamele edilip su ile yıkanması ve tekrar sisteme yerleştirilmesiyle yapılmıştır.

### 3.5.2.4. Gerçek numune uygulaması

Literatürde ilk defa bakteriyel selüloz kompozit malzemeler için kullanılan filtrasyon sisteminin gerçek numuneye uygulanmasında endüstriyel kullanımdan temin edilen ve Cr(VI) iyonu içeren atık (Çizelge 3.1) kullanılmıştır. Normalde bir çok metal karışımı içeren gerçek numune Konya yakınlarındaki bir sanayi bölgesinden cam şişelerde toplanmıştır. Filtrasyon deneyleri ve analizleri optimizasyon koşullarda gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Kullanılan Atık Suyun Metal İyonu İçeriği

Atık çözeltide metal iyonu içeriği	Metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)
Cr(VI)	125
Fe(II)	2.15
Co(II)	0.02
Zn(II)	0.42
As(V)	0.04
Hg(II)	1.23

## 4. BULGULAR

### 4.1. Malzemelerin Karakterizasyonu

Elde edilen GO ve kompozit malzemelerin (Bölüm 3) karakterizasyonu farklı yöntemlerle gerçekleştirilmiş olup malzeme türü ele alınarak aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

#### 4.1.1. GO karakterizasyonu

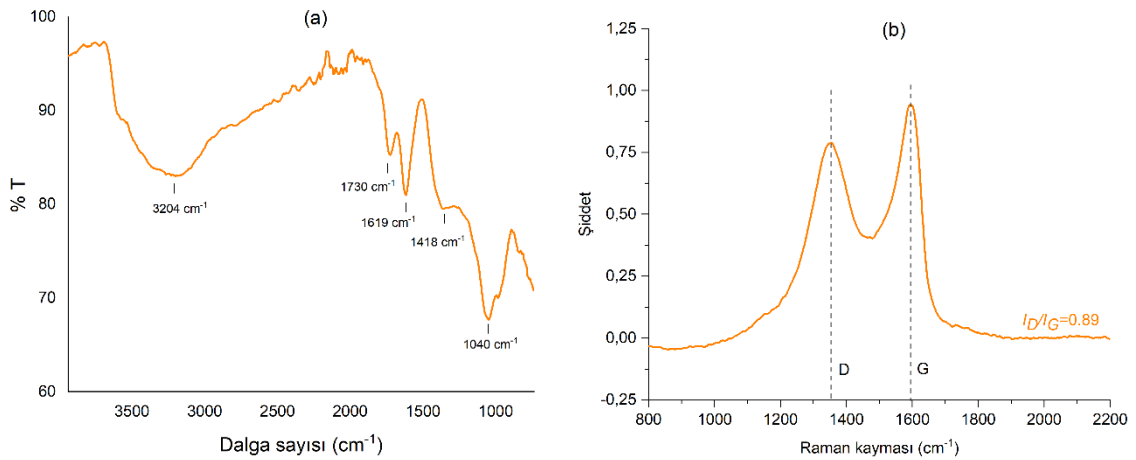
Elde edilen GO'nun yapısal karakterizasyonu Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirilirken, morfolojik karakterizasyonu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

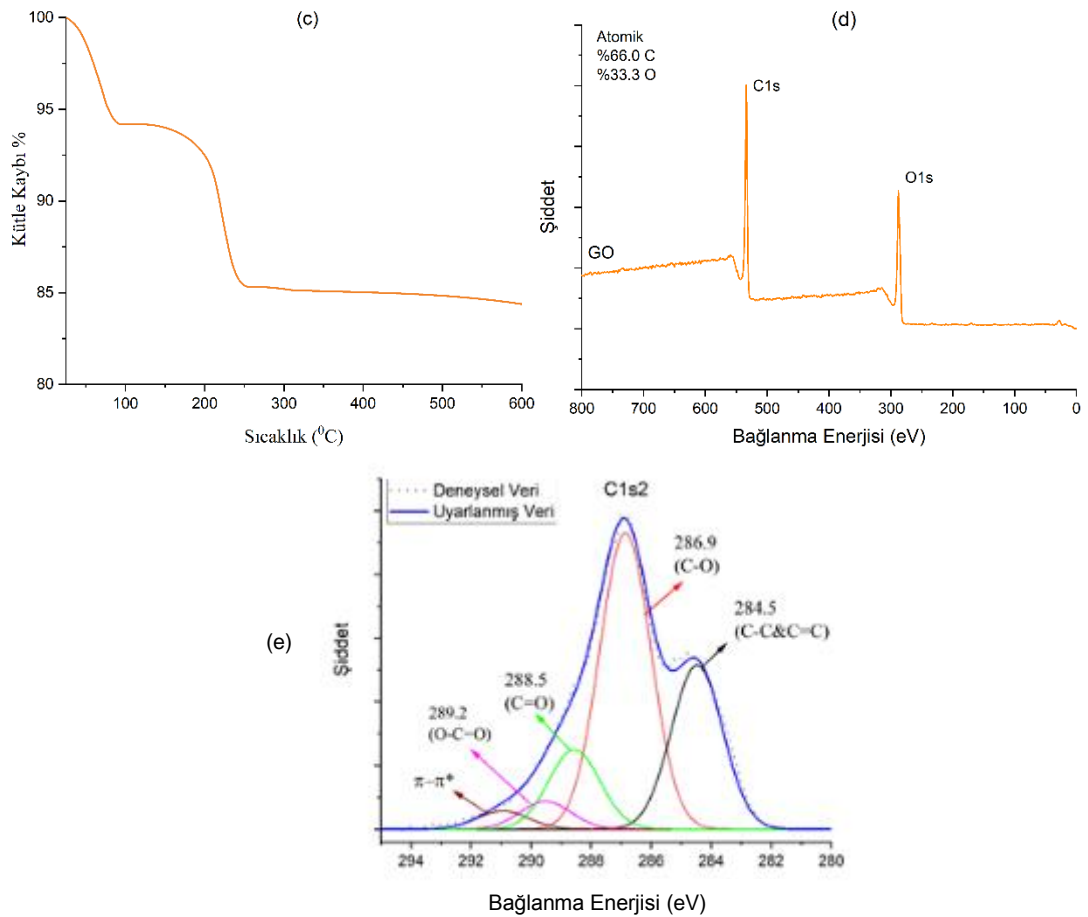
Sentezi detaylı olarak açıklanan Tour metoduna göre sentezlenen, yüzey ve kenarlarında oksijen içeren gruplar (karboksil, hidroksil, epoksi grupları) bulunduran GO'ya ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1a'da verilmiştir. GO'ya ait genel karakteristik pikler elde edildiği spektrumda  $3204\text{ cm}^{-1}$  civarı elde edilen geniş ve kuvvetli bant  $\text{-OH}$  gruplarının varlığını gösterirken,  $1730\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen kuvvetli pik karbonil  $\text{C=O}$  grubunun varlığını işaret etmektedir. Bu iki önemli titreşim bantlarından ayrıca  $1619\text{ cm}^{-1}$ 'deki kuvvetli pik aromatik karbon  $\text{C=C}$  gruplarına ait gerilme pikini gösterirken, yapıdaki diğer oksijen içerikli gruplara (karboksi, epoksi ve alkoksi) ait pikler  $1418\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$  aralığında elde edilmiştir (Gong et al., 2015; Kumar et al., 2012). Raman spektroskopisi, karbon malzemelerdeki kusurların ve kenar gruplarının yapısal değişikliklerini karakterize etmek için etkili bir yöntemdir.

Raman spektrumundaki D ve G pikinin yoğunluk oranı, genellikle karbon malzemelerin  $\text{sp}^2$  hibrit alanı boyutunu değerlendirmek için kullanılır (Chen et al., 2020).  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  karbon atomu oranı, yapıdaki düzensizliğin derecesini dolaylı olarak yansıtabilmektedir (Ferrari and Robertson, 2000). Şekil 4.1b'de verilen GO'ya ait Raman spektrumunda  $1349$  ve  $1596\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde karakteristik pikler elde edilmiştir. Sırasıyla yüzeydeki  $\text{sp}^3$  ve  $\text{sp}^2$  bağlanmalarına atfedilen bu piklere (sırasıyla D ve G pikleri) ait şiddetlerin oranı ( $I_D/I_G$  oranı) literatürle uyumlu bir şekilde  $0,89$  olarak belirlenmiştir (Azlouk et al., 2020; Gao et al., 2011). Yapısal karakterizasyon için gerçekleştirilen GO yapısına ait termal davranışına ait TGA eğrisi ise Şekil 4.1c'de

sunulmuştur. Termal kararsızlığa sahip olan GO için 105 °C'ye kadar gözlenen %5,9 'luk kütleli kayıp, tabakaların üzerinde adsorplanan su moleküllerinin varlığını göstermektedir. Yapısal bir niteliğe sahip olmayan bu küçük kaybın ardından elde edilen %9,6 'lık kütleli kayıp ise GO için karakteristik termal davranış niteliği taşımaktadır (Eigler et al., 2012; Zor et al., 2014). 120-255 °C aralığında görülen bu kayıp GO tabakalarında bulunan oksijen içerikli fonksiyonel grupların (–OH, –O– ve –COOH gibi) bozunmasından kaynaklanmaktadır (Feng et al., 2013; Kumar et al., 2012). Son olarak, 500 °C'den başlayan ve plato şeklinde oluşan son derece az kütleli kayıp ise tabakaların iskelet yapısında bulunan diğer oksijen içeren grupların pirolizi ve halka karbonuna dönüşümünden kaynaklandığı bilinmektedir (Mao et al., 2012). Sonuç olarak, GO için elde edilen bu yapısal karakterizasyonlar literatürle uyumlu olup, söz konusu karbon temelli malzemenin başarılı bir şekilde elde edildiği gösterilmektedir.

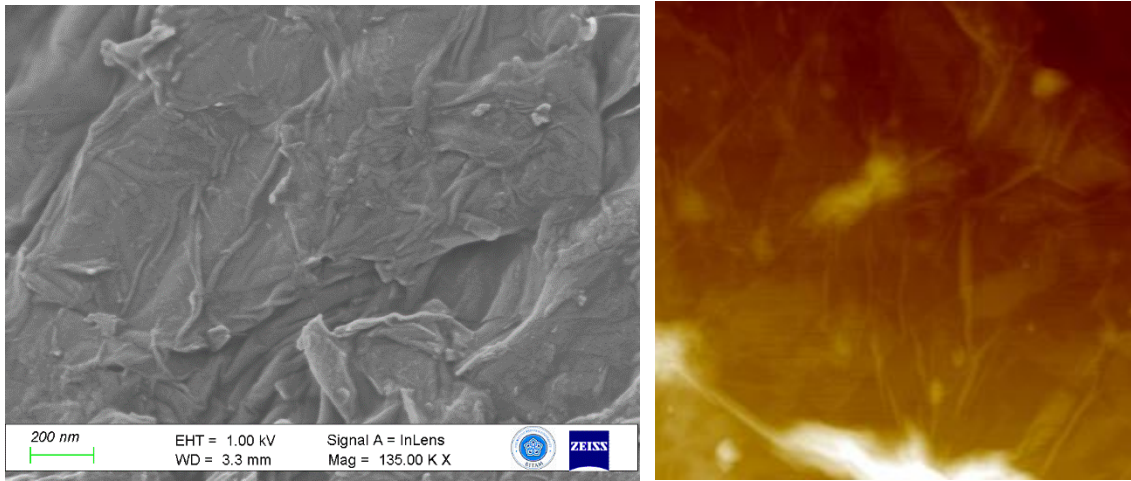
Temel yapıdaki karbon ve oksijen atomlarının varlığı (Şekil 4.1d) XPS analizi ile de teyit edilmiştir. Şekil 4.1d'de verilen tam aralık XPS analizinden de görüleceği gibi, karbon ve oksijen atomlarına ait piklerin (sırasıyla 288.08 ve 534.08 eV merkezli) elde edilmesinin yanı sıra bu atomlar arasındaki oranın (C:O=1.85) yaklaşık 2 civarında bulunması ideal bir GO yapısının elde edildiğini göstermektedir (Dreyer et al., 2010b). Bununla birlikte, çözümleme (dekonvolüsyon) yapılmış C1s XPS analizinde (Şekil 4.1e) gözlenen sonuçlardaki 284.5, 286.9, 288.5 ve 289.2 eV'daki alanlar sırasıyla C-C/C=C, C-O, C=O ve O=C-O karakteristik bağlarının varlığını doğrulamaktadır (Johra et al., 2014). Ayrıca, C-O ve C=O bağlarına ait alanların yüksek şiddetle elde edilmesi yüzey ve kenar fonksiyonel grupların yüksek oranda olduğunu, dolayısıyla başarılı bir oksitlemenin gerçekleştirildiğini göstermektedir.





**Şekil 4.1.** GO'ya ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu e) Çözümleme yapılmış C1s XPS spektrumu

Elde edilen bu karbon temelli malzemenin nano boyutlarda olduğu doğrulama amacıyla da morfolojik karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri elde edilmiştir. Sırasıyla Şekil 4.2a ve Şekil 4.2b'de verilen bu sonuçlardan SEM görüntüsü, grafen yapılarının beklenildiği gibi nano boyuttaki tabakalardan oluştuğu ve altlık üzerinde çarşaf şeklinde yayıldığını göstermektedir (Ma et al., 2012). AFM görüntüsüyle de doğrulanan bu durum elde edilen malzemenin (GO) başarılı bir şekilde nanoboyutlarda tabakalar halinde elde edildiğini ortaya koymuştur. Bu malzeme sonraki basamaklarda kullanılmak üzere süspansiyon halinde +4 °C'de saklanmış olup, kullanılmadan önce her defasında homojenizatörde 5 dakika dağıtılmıştır. Elde edilen GO yapılarında oluşabilecek farklılıklardan sakınmak için çalışmalar süresince aynı süspansiyon veya aynı niteliğe sahip (saflık vb.) sentez malzemeleri kullanılmıştır.



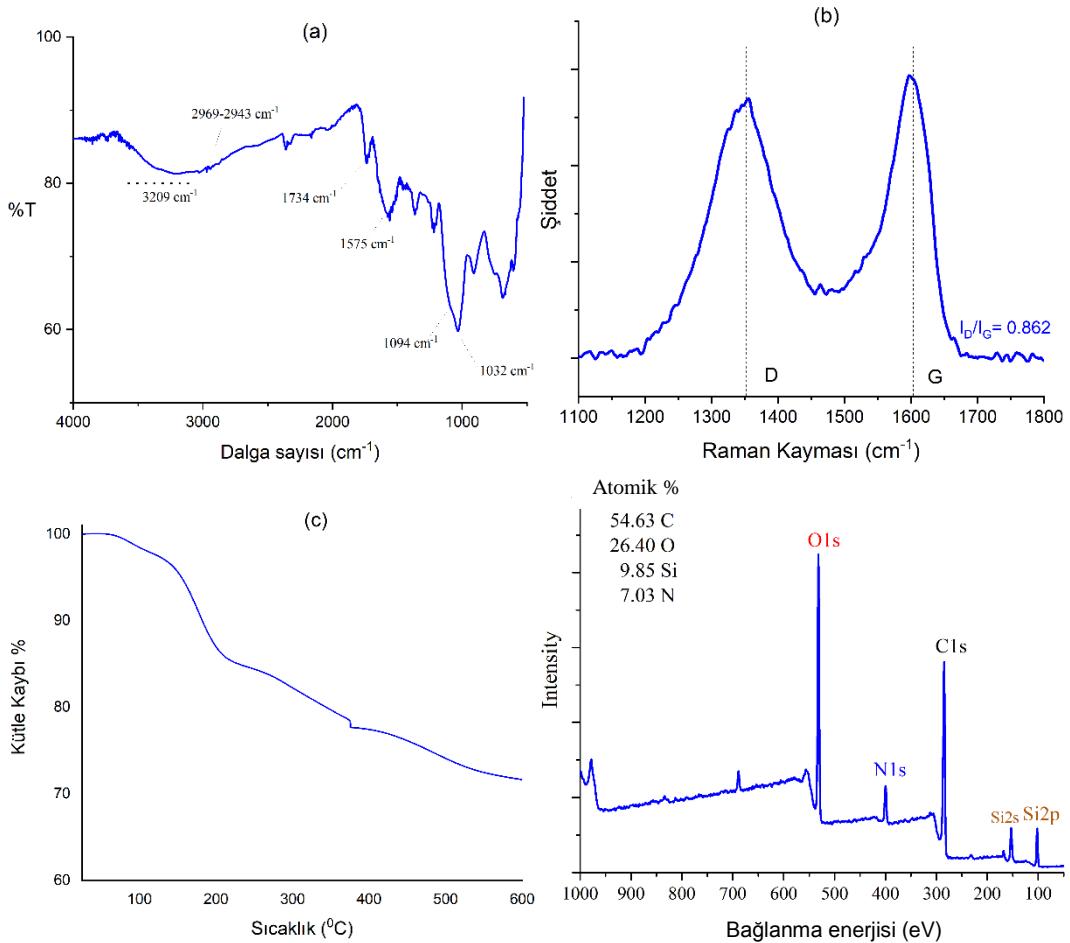
Şekil 4.2. GO'ye ait a) SEM b) AFM görüntüsü

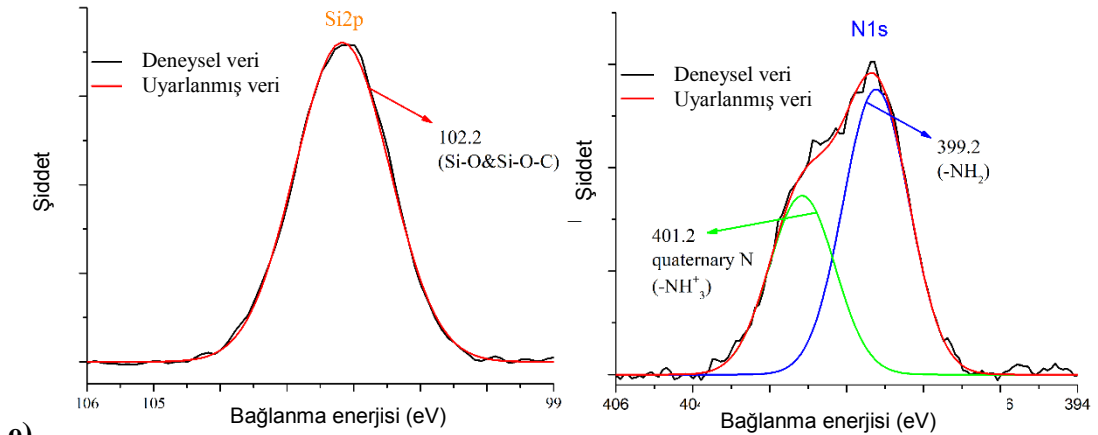
#### 4.1.2. GO-NH<sub>2</sub> Kompozitlerin Karakterizasyonu

GO-NH<sub>2</sub>'nin FT-IR spektrumu ise Şekil 4.3a'da gösterilmiştir. C=O ve C=C bağlarının piklerinin sırasıyla 1727 ve 1585 cm<sup>-1</sup>'de gözükmesi, bu piklerin varlığını göstermektedir. Bununla birlikte, oksijen içeren grupların pikleri, silan bileşiklerinin yerini alması nedeniyle nispeten zayıflamıştır. Organosilan bileşiklerindeki Si-O-Si ve Si-O-C bağlarının gerilmesi ve bükülmesi, 1105 ve 1030 cm<sup>-1</sup>'de pikler oluşturur. APTES'in alkil zincirindeki metilen gruplarının (-CH<sub>2</sub>-) gerilme titreşimleri 2975 ile 2896 cm<sup>-1</sup> (Azloul et al., 2020; Lin et al., 2011) arasında pikler üretirken, -NH<sub>2</sub>'nin eğilme titreşimleri 1644 cm<sup>-1</sup>'de görünen piki oluşturur (S. Chen et al., 2016a; Gholipour-Mahmoudalilou et al., 2018). APTES'deki alkoksi grupları ile GO'daki hidroksil grubu arasındaki hidrolizasyon reaksiyonları bu nedenle tahmin edildiği gibi gerçekleşmiştir. Beklendiği gibi (S. Chen et al., 2016b; Zor et al., 2017), GO-NH<sub>2</sub>'nin Raman spektrumu (Şekil 4.3b), sırasıyla 1359 ve 1600 cm<sup>-1</sup>'de görünen D bandı ve G bandı ile GO (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 0.898) ile aynı desenleri sunar. GO ve GO-NH<sub>2</sub> karşılaştırıldığında oranın arttığı da görülmüştür.

GO-NH<sub>2</sub>'lerin TGA sonuçları Şekil 4.3c'de gösterilmektedir. GO-NH<sub>2</sub>'nin ağırlık kaybı 125-229 °C aralıkta ve 244-560 °C aralıkta sırasıyla %13 ve %15 olarak hesaplanmıştır. GO ile karşılaştırıldığında, GO-NH<sub>2</sub>'nin kütle kaybının daha az olması GO'ya göre daha iyi termal stabiliteyi göstermektedir. Bunun nedeni, GO-NH<sub>2</sub> sentezi esnasında yüzeydeki oksijen gruplarının çoğunun uzaklaştırılmış olmasıdır. GO-NH<sub>2</sub>'nin Si-O-Si/Si-O-C bağları içermesi, ayrışma sıcaklığının arttığı, yani termal stabilitesini artırdığı düşünülmektedir. FT-IR ve TGA sonuçları, oksijen içeren fonksiyonel GO

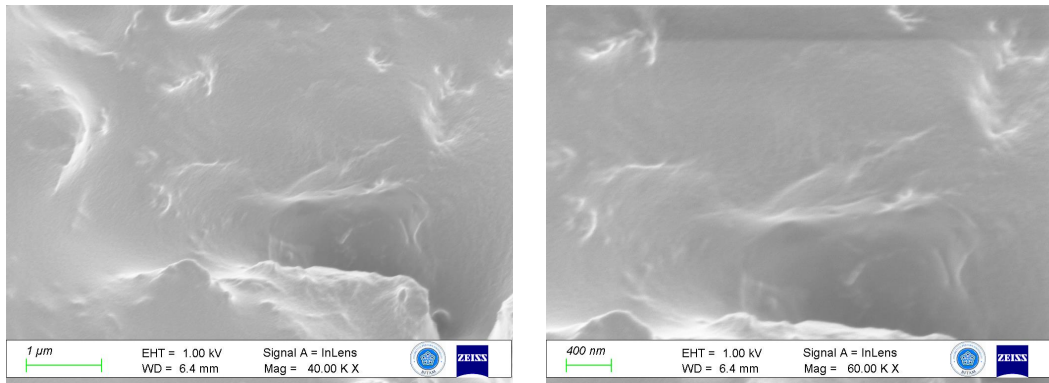
gruplarının, diğer fonksiyonel gruplara başarıyla dönüştürüldüğünü göstermektedir. Şekil 4.3d’de verilen tam aralık XPS spektrumuna bakıldığında ise, GO’ya ait spektrumdan farklı olarak silisyum ve azot atomlarına ait karakteristik piklerin sırasıyla 102.1 ve 399.9 eV merkezli gözlenmesi GO iskeletine bağlanan organosilan bileşiğinin varlığını doğrulamaktadır (Lin et al., 2011). 285.0 ve 531.8 eV civarı gözlenen karbon ve oksijen atomlarına ait piklerin yanı sıra bunlara ait atomik yüzde oranının 2 civarı olması GO’ya ait ana iskeletin korunduğunu göstermektedir. Silan eşleşmesi yöntemi ile GO iskeletine dahil olan silisyum ve azot atomlarına ait çözülme (dekonvolüsyon) yapılmış Si2p ve N1s detaylı analizleri Şekil 4.3e’de verilmiştir. Si2p analizinde 102.2 eV’da gözlenen tek alan literatürle uyumlu bir şekilde GO-NH<sub>2</sub>’nin içerdiği Si-O&Si-O-C bağlarının olmasının yanı sıra SiO<sub>3</sub>C formunun da varlığını göstermektedir (Roualdes et al., 2001; Xu et al., 2017; Yao et al., 2013). N1s analizinde ise 399.2 eV’da gözlenen alan yüzeydeki serbest -NH<sub>2</sub> bağlarının varlığını gösterirken, 401.2 eV’da gözlenen alan ise benzer çalışmalarda olduğu gibi bu serbest -NH<sub>2</sub>’nin GO yapısındaki diğer fonksiyonel gruplardan kazandığı proton ile oluşturduğu kuarterner azot atomu (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) varlığını ortaya koymaktadır (Arjumand, 2016; Z. Liu et al., 2013).





e) **Şekil 4.3.** GO-NH<sub>2</sub>'ye ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu e) Çözümleme yapılmış Si2p ve N1s XPS spektrumu

GO-NH<sub>2</sub> morfolojisinin tahmin edilmesi amacıyla altlık üzerine dökülen malzemeler SEM tekniği ile incelenmiştir. Farklı büyütmelerde verilen SEM görüntüleri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. GO-NH<sub>2</sub>'nin yumuşak doğası, tabaka benzeri çarşafın varlığından kolayca anlaşılır. Ayrıca kırışıklıklar ve örtüşmeler gösterir. Burada, GO-NH<sub>2</sub> elde etmek için uygulanan fonksiyonlandırma işlemlerinden sonra GO'nun tabaka benzeri yönünün deforme olmadığı belirtilmelidir.

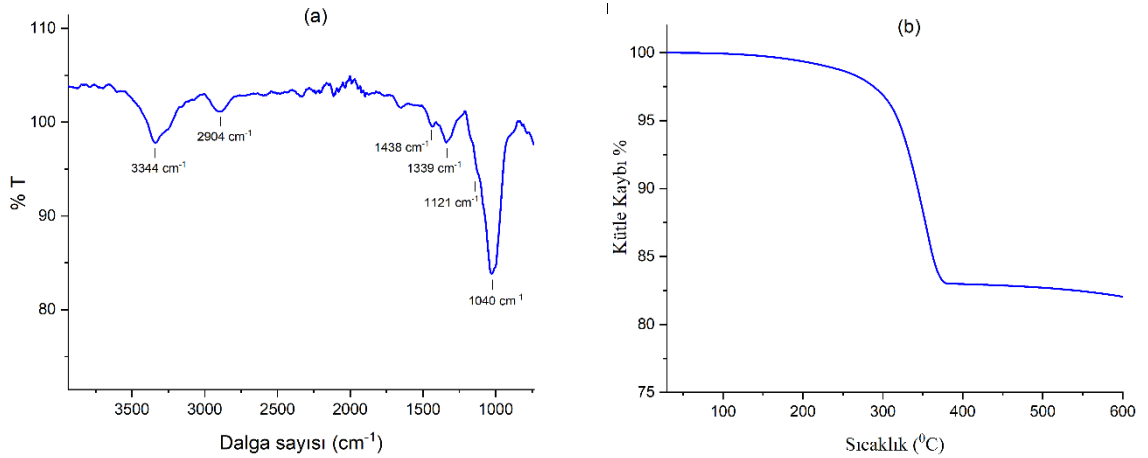


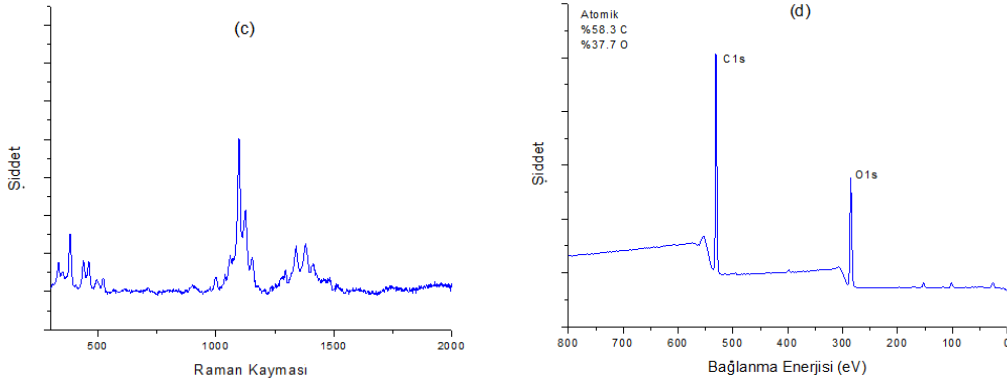
**Şekil 4.4.** GO-NH<sub>2</sub> tabakalarına ait SEM (40K ve 60K büyütme)

#### 4.1.3. Bakteriyel Selüloz (BS) Karakterizasyonu

Bakteriyel selülozun (BS) karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), termal gravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Yapısal karakterizasyon için  $4400\text{ cm}^{-1}$  ile  $800\text{ cm}^{-1}$  aralığında elde FT-IR spektrumu Şekil 4.5a'da verilmiştir. Karakteristik piklerin elde edildiği bu spektrumda,  $3344\text{ cm}^{-1}$  civarı gözlenen kuvvetli ve geniş bant selüloz yapısındaki O–H bağlarının (hidroksil grupları) gerilme titreşimlerini,  $2904\text{ cm}^{-1}$  civarı bantlar ise halkadaki C–H bağlarının gerilme titreşimlerini göstermektedir (Katepetch et al., 2013; Oliveira et al., 2015).  $1339$ ,  $1121$  ve  $1040\text{ cm}^{-1}$  civarı gözlenen şiddetli bantlar selüloz yapısındaki C–O–C bağlarına (selülozik eter grupları) ait asimetric ve simetric gerilme hareketlerinin varlığına işaret etmektedir (O. Singh et al., 2017). Ayrıca,  $1438\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant ise yapıdaki C–H bağlarına ait karakteristik eğilme titreşimini göstermektedir (Peres et al., 2016). Yapısal karakterizasyon için  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında elde edilen TGA analizine ait sıcaklık-kütle değişimi de Şekil 4.5b'de verilmiştir.  $25$ - $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında adsorbe edilmiş suyun uzaklaşmasıyla ihmal edilebilecek ölçüde dehidrasyon kaynaklı kütle kaybı gösteren BS yapısı, sonrasında  $378\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar karakteristik pirolitik bozunmasını göstermiştir (Nata et al., 2011).  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  ve  $\text{CH}_4$  gibi ürünlerin oluşabildiği bu bozunma sonrası gözlenen %17,2'lik kütle kaybı da literatürle uyumlu bir nitelik sergilemektedir (Oliveira et al., 2015). Raman spektrumu da Şekil 4.5c'de verilmiştir. BS spektrumu, beklendiği gibi  $1092\text{ cm}^{-1}$ 'de tek bir pik sunmaktadır (Hsieh et al., 2008).

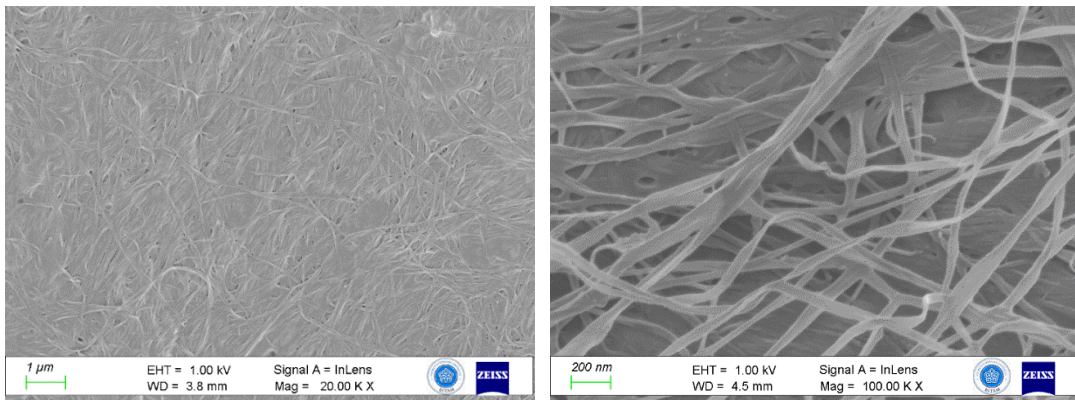




Şekil 4.5. BS'a ait a) FT-IR spektrumu b) TGA eğrisi c) Raman spektrumu d) Tam aralık XPS spektrumu

285,0 eV'de ortalanmış çözümlenmiş (deconvoluted) pik noktası, C-C ve C=C bağlarına atanmıştır (L. P. Liu et al., 2017). BS'nin yüzey tabakasının element bileşimleri Şekil 4.5.d 'te gösterilmektedir ve ana elementler olarak O ve C'nin varlığını doğrulamaktadır. O1s (530.7 eV) ve C1s (285.0 eV) piklerinin varlığı BS başarılı elde edildiğini göstermektedir (Frone et al., 2018). Ayrıca, selüloz yüksek oksijen içeriğine sahiptir (%37,69). C1s spektrumu, C–O için yoğun, C=O için oldukça güçlü ve selülozun kimyasal bileşimiyle tamamen uyumlu olan C–C/C=C için neredeyse ihmal edilebilir bir pik noktalarına sahiptir (Kuzmenko et al., 2017).

BS'un morfolojik karakterizasyonu da Şekil 4.6'de verilen SEM görüntüleriyle değerlendirilmiştir. Farklı büyütme değerlerinde (x20K ve x100K) elde edilen SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi, yaklaşık 50 nm civarındaki yarıçaplara sahip belirli bir dokuma ağına sahip olmayan (rastgele düzenlenmiş) nanofiberler gözlenmiştir. Literatürle uyumlu sonuçların elde edildiği SEM görüntüleri bakteriyel olarak elde edilen selüloz nanofiberlerin genel karakteristik özellikleri olup (Leitão et al., 2013; Zor et al., 2018) elde edilen fiberlerin nano boyutta olduğunu sergilemektedir.



Şekil 4.6. BS'a ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Sonuç olarak hem yapısal hem de morfolojik olarak karakterizasyonu yapılan BS'un nanoboyutta selülozik yapılardan oluştuğu gözlenmiş olup başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel süreçlerin değişmemesi için çok sayıda tekrar deneyleri ile elde edilen BS'lar bir araya getirilerek, sulu ortamda +4 °C'de saklanmış ve her deney öncesi sonikasyona tabi tutularak kullanılmıştır.

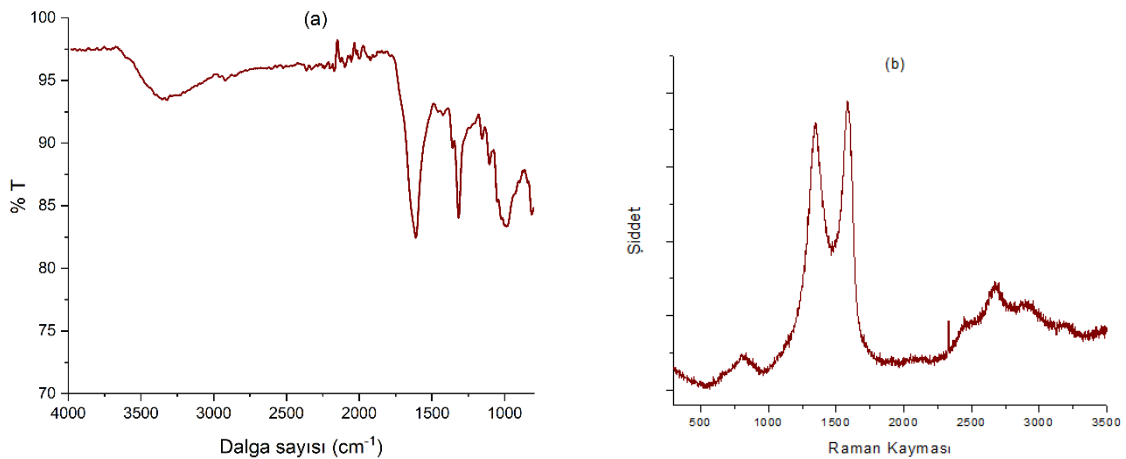
#### **4.1.4. Fitrasyon Yöntemiyle Elde Edilen GO@BS ve iGO@BS Kompozitlerin Karakterizasyonu**

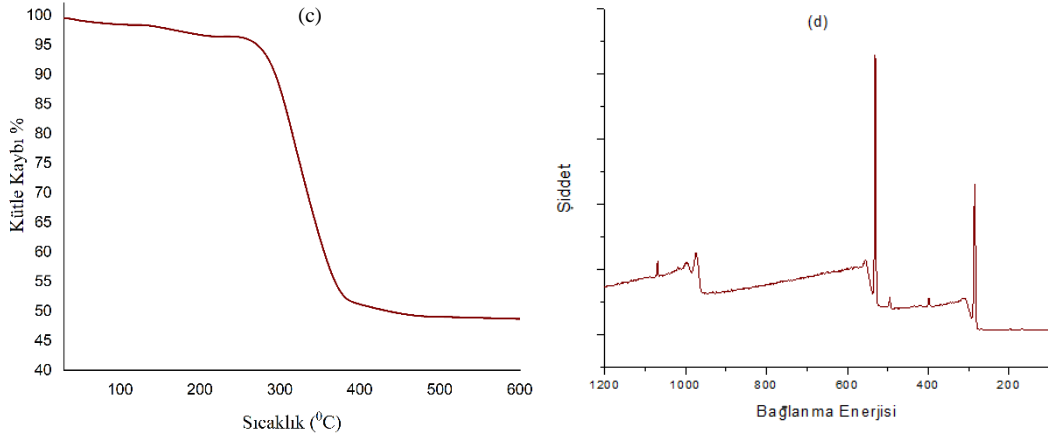
Elde edilen ve karakterizasyonu yukarıda verilen GO ve BS nanomalzemeler kullanılarak GO@BS ve iGO@BS kompozit nanomalzemeler fitrasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Bunların karakterizasyonu da Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), termal gravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmış ve aşağıda verilmiştir.

GO@BS yapısal karakterizasyon için elde edilen FT-IR spektrumunda (Şekil 4.7a) hem GO hem de BS yapısına ilişkin karakteristik pikler gözlenmiştir. Her iki malzeme için karakteristik pik niteliği taşıyan hidroksil gruplarına ait O-H bağlarının (GO tabakalarındaki ve selüloz yapısındaki) gerilme titreşimlerinin bir araya gelmesiyle 3563-3013  $\text{cm}^{-1}$  aralığında geniş bir absorpsiyon bandı gözlenirken, 2918  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H bağlarının gerilme titreşimleri gözlenmiştir. 1715  $\text{cm}^{-1}$  civarı gözlenen geniş pik GO tabakalarında bulunan karbonil (C=O) grubunun ve 1610  $\text{cm}^{-1}$  civarı gözlenen pik ise aromatik karbon (C=C) gruplarının varlığını ortaya koymaktadır (Ates et al., 2017). Diğer taraftan, 1312  $\text{cm}^{-1}$  ve 1010  $\text{cm}^{-1}$  civarı gözlenen şiddetli absorpsiyon bantları ise yukarıda görülebileceği gibi BS bünyesinde selüloz yapısına ait karakteristik pikleri temsil etmektedir. Dolayısıyla, söz konusu pikler ele alındığında elde edilen spektrum kompozit malzeme içindeki nano yapılara karakteristik pikleri göstermekle birlikte benzer literatürlerle uyum içerisindedir (Chen et al., 2018; Mensah et al., 2019). GO@BS'nun Raman spektrumuna gelince (Şekil 4.7b), eğri, hem D bandı (1349  $\text{cm}^{-1}$ , GO tabakalarının düzensiz yapısına bağlı olarak) hem de G bandı (1587  $\text{cm}^{-1}$ , E2g titreşim modunun birinci dereceden saçılmasına bağlı olarak) gösteren GO spektrumuna oldukça benzer (Luong et al., 2011; Yang et al., 2009) olduğu görülmüştür. Bunun, GO'nun eğrilerinin, BS'ninkilere kıyasla onları örtmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte,  $I_D/I_G$ , kompozitte BS'nin varlığından dolayı GO (0,871) ve BS-GO (0,913) arasında bir fark

gösterir.  $I_D/I_G$ 'nin geliştirilmiş değeri, GO yüzeyindeki bazı oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaşmasına atfedilmiştir (Luo et al., 2018a). Çok miktarda polar oksijenli grup, selüloz liflerinin yüzeyini hidrofilik GO tabakaları için çekici hale getirir. Fonksiyonlandırmanın ardından, GO@BS kompoziti, tutulan yüksek oksijen içeriği (34.49%) ve oksijenli grafit tabakaların varlığını ortaya çıkaran C–C/C=C bağlarına karşılık gelen önemli bir pik artışı ile karakterize edilebilir (Kuzmenko et al., 2017).

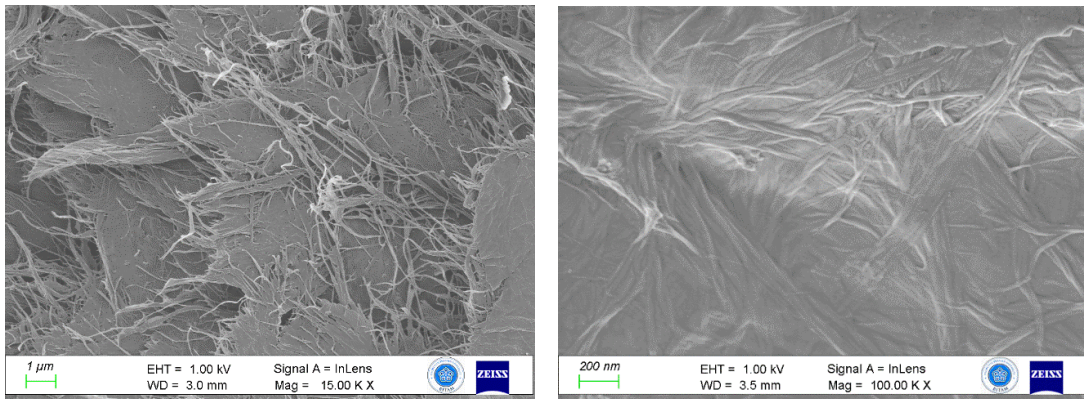
Yapısal karakterizasyon için ele alınan GO@BS'ya ait TGA analizinde elde edilen sıcaklık-kütle değişim eğrisinde de, her iki nano yapı için karakteristik termal davranışlar gözlenmiş olup Şekil 4.7c'de verilmiştir. 25-108 °C arasında hidrofilik yüzeylerde hidrojen bağlarıyla adsorbe olan suyun uzaklaşmasına ait az miktarda kütle kaybı (%2,4) gözlenmesinin ardından orta noktası noktası 189 °C ve 326 °C olan iki farklı pirolize ait kütle kaybı elde edilmiştir. Daha önce yalın malzemelerde gözlenen değişimler ele alındığında sırasıyla GO ve BS nano yapıların termal bozunmasını göstermektedir. Bu değişimlerde sırasıyla %3,2 ve %47,2'lik kütle kaybı elde edilmiş olup, 500 °C piroliz işlemleri esnasında kütle kaybı %52,8 olmuştur. Elde edilen bu değişimler literatürle uyumlu olup her iki nanomalzemenin de varlığını doğrulamaktadır (Shao et al., 2016). GO@BS nanokompozitlerinin yüzeysel özelliklerini daha fazla anlamak için XPS analizi de yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.7d 'de sunulmuştur. Hem BS hem de GO@BS, hemen hemen aynı geniş tarama spektrumunu gösterir. Ayrıca, BS ve GO@BS'nin C 1s spektrumlarının aynı olmuş gibi, her ikisi de C–C veya C–H (284.6 eV), C–O (286.5 eV), O–C–O (287.5 eV) ve O–C=O (288.5 eV)'nin dört pikini gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, dikkatli bir karşılaştırma, C–C veya C–H'nin alt tepe yoğunluğunda (sub-peak intensity) bir fark ortaya koymaktadır. Beklendiği gibi, GO'nun dahil edilmesi, GO@BS'nin C–C veya C–H pik şiddetini arttırmıştır.





**Şekil 4.7.** GO@BS'a ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) ve TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu

Yukarıda yapılan yapısal karakterizasyonların ardından GO@BS'a ait morfolojik yüzey karakterizasyonu için gerçekleştirilen farklı büyütmelerdeki (x15K ve x100K) SEM analizine ait görüntüler ise Şekil 4.8'da verilmiştir. Yukarıda verilen yalnız BS görüntüsünden (Şekil 4.6) farklı olarak, GO tabakalarının rastgele oluşan selüloz fiber iskelet içerisine yerleştiği görülmüştür (Şekil 4.8). GO tabakaları ile BS nanofiberleri arasındaki güçlü etkileşimlerle ortaya çıkan bu interkalasyon dağılımı daha yüksek büyütmeyle verilen Şekil 4.8'de daha net bir şekilde gözlemlenebilmiştir. Bu durumun, GO yüzeyindeki oksijen içeren gruplarla BS arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle ortaya çıkan adhezyon kuvvetlerinden kaynaklandığı ilgili literatürlerde de vurgulanmıştır (Fang et al., 2016b). Sonuç olarak hem yapısal hem de yüzey morfolojisiyle karakterize edilen GO@BS nanokompozit malzemenin başarılı bir şekilde elde edildiği gözlenmiştir. Elde edilen kompozit malzemeler gaz sensör çalışmalarında ve aşağıda karakterize edilen iGO@BS nanokompozit eldesinde kullanılmak üzere karanlık ortamda oda sıcaklığında saklanmıştır.

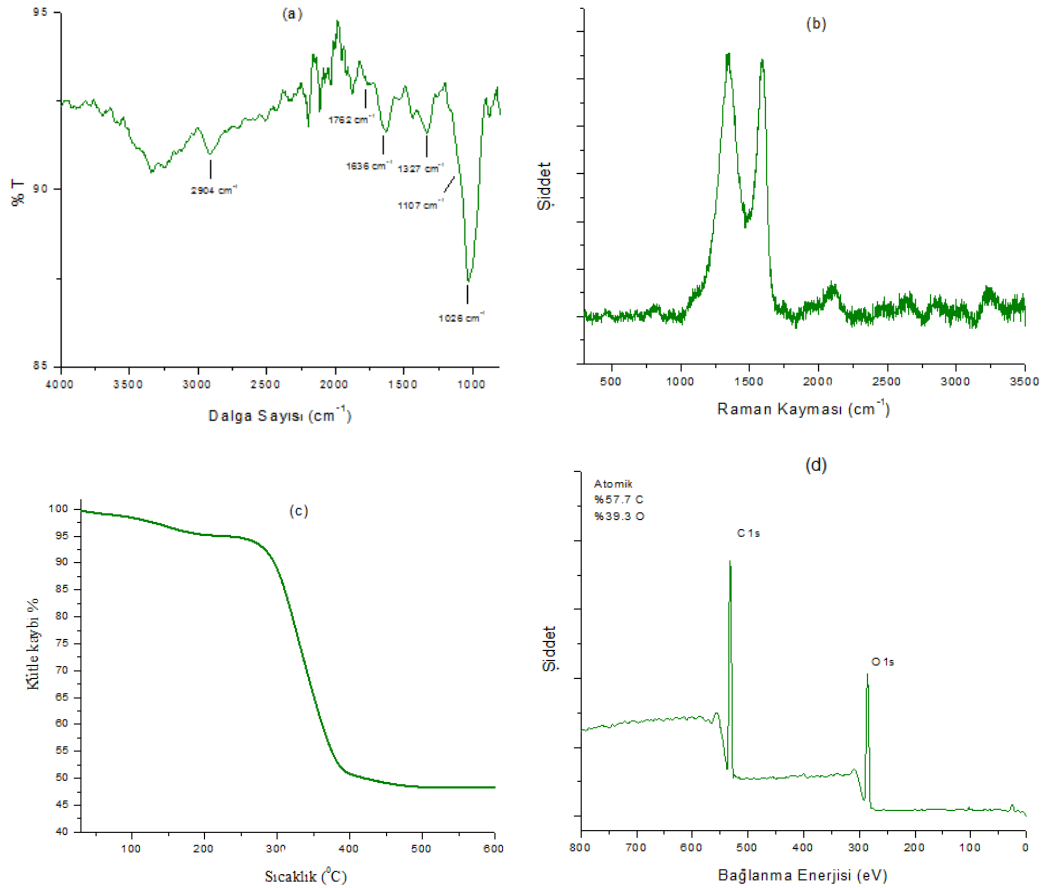


**Şekil 4.8.** GO@BS'a ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Elde edilen diğ er bir kompozit malzeme olan iGO@BS'in yapısal ve yüzey morfolojisine ilişkin karakterizasyon sonuçları sırasıyla Ş ekil 4.9 ve Ş ekil 4.10'de verilmiştir. GO@BS'deki GO yapılarının ılımlı ortamda indirgenmesiyle elde edilen iGO@BS'ye ait FT-IR spektrumu Ş ekil 4.9a'da sunulmuştur. İ ndirgenme sonrasında hem hidroksil gruplarına ait bantlarda ( $3519-3035\text{ cm}^{-1}$  arasında) sönümlenmenin gözlenmesi hem de GO tabakalarındaki karbonil grubuna ait gerilme pikinin çok zayıf görülmesi ( $1762\text{ cm}^{-1}$  civarı) indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.  $1636\text{ cm}^{-1}$  civarı gözlenen kuvvetli titreşim bantları da indirgenme sonu elde edilen aromatik karbon (C=C) bağlarını göstermektedir. Bununla birlikte, BS yapısına ilişkin karakteristik pikler ( $1327, 1107$  ve  $1026\text{ cm}^{-1}$  civarı gözlenen) varlığını sürdürmesinin yanı sıra  $2904\text{ cm}^{-1}$  civarı gözlenen C-H gerilme titreşimlerinin nispeten daha ş iddetli bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ş ekil 4.9b, iGO@BS kompozit Raman spektrumunu göstermektedir. İ ndirgeme işlemi sırasında, buna göre  $I_D/I_G$  oranını artması yeni bir  $sp^2$  hibrit bölgesi oluşacaktır.  $I_D/I_G$  oranı ise 0.848 olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar GO yapısının indirgenmesi gerçekleşmiş olsa da bu değ erin daha düşük değ er olarak çıkması ortamdaki BC varlığına atfedilmiştir (Kang et al., 2009; Stankovich et al., 2007b).

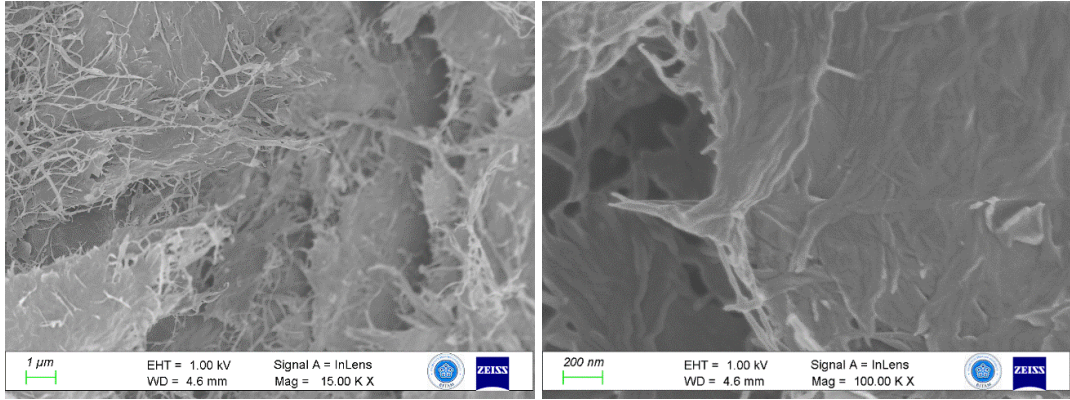
Diğ er taraftan, iGO@BS için elde edilen TGA eğ risi ise Ş ekil 4.9c'de verilmiştir. Yapının hidrofilik özelliğ inin azalmasından dolayı daha düşük miktarda tutulan su moleküllerinin uzaklaşmasına ait değ işim miktarı %1,4 olarak gözlenmiştir. GO@BS nanokompozit ile benzer karakteristik özellikleri gösteren sıcaklık-kütle değ işiminde ilk piroliz basamağ ındaki ( $105-216\text{ }^\circ\text{C}$  arası) kütle kaybının nispeten daha az olması (%2,8) ortamdaki iGO tabakalarının GO'ya göre daha az miktarda oksijen gruplarını içerdiğ ini doğrular niteliktedir. Orta noktası  $328\text{ }^\circ\text{C}$  olan ve yaklaşık %46,3 kütle kaybıyla sonuçlanan piroliz basamağı ise kompozit malzeme içerisinde selüloz yapılarının varlığını da doğrulayan niteliktedir. Ş ekil 4.9d'deki iGO@BS için XPS tam aralık tarama pik noktalarından hesaplanan atom yüzdelerinde, O1s sinyali için %22,4'ten %15,1'e düş üş e, C1'ler için %76,3'ten %82,8'e yükseldiğ i görülmüştür (GO@BS'e göre). Bu durum, C-O, O-C-O veya O=C-O bağlarına göre C-C bağlarında bulunan karbon miktarının arttığını ve daha fazla karbonun indirgenmiş formlarının varlığını doğrulamaktadır. Literatür göz önünde bulundurularak elde edilen veriler doğrultusunda, karbonillerin/karboksillerin/alkollerin uzaklaşması ve alifatik/siklik CH bileşiklerinin miktarlarının arttığını, yani GO@BS'nin iGO@BS'ya indirgendini göstermektedir

(Pottathara et al., 2019). Sonuç olarak, elde edilen bu veriler literatürle (Ccorahua et al., 2017) uyumlu bir şekilde indirgenmenin gerçekleştiğini, iGO tabakalarının selüloz içerisinde bulunduğu iGO@BS yapısının başarılı bir şekilde elde edildiğini yapısal olarak ortaya koymuştur.



**Şekil 4.9.** iGO@BS'a ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu

iGO@BS'a ait morfolojik yüzey karakterizasyonu için gerçekleştirilen farklı büyütmelelerdeki SEM analizine ait görüntüler ise sırasıyla Şekil 4.10'da verilmiştir. Yukarıda verilen GO@BS'a ait SEM analizine benzer nitelikte olan görüntülerde iGO tabakalarının da selüloz fiber iskelet içerisindeki pozisyonlarını koruduğu her iki büyütme oranında da görülmüştür. Her ne kadar tabaka ve fiberler arasındaki etkileşim daha az olsa da, BS yapısındaki nanofiberlerin oluşturduğu yoğun ağ yapısının grafen tabanlı tabakaları örtmesi/sarmasından dolayı kompozit yapıda dağılımın korunduğu ilgili literatürlerde de ifade edilmiştir (Shao et al., 2016).

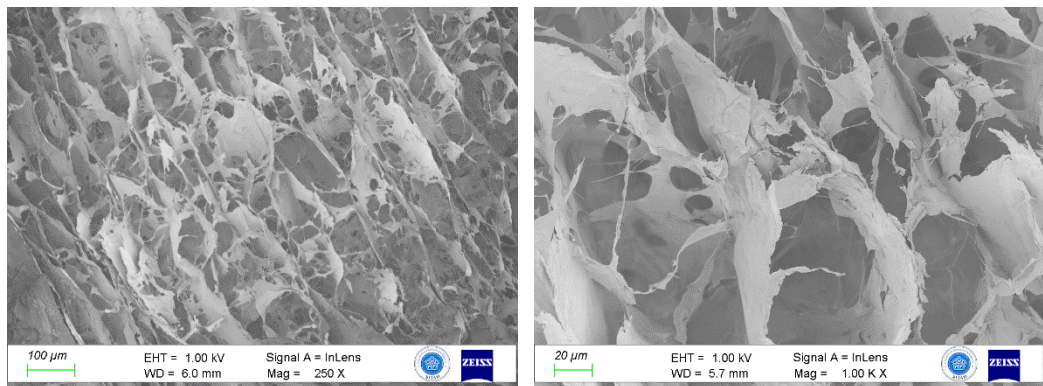


Şekil 4.10. iGO@BS'a ait SEM görüntüsü

Sonuç olarak, gerçekleştirilen deneysel süreçler sonucu elde edilen GO, BS, GO@BS ve iGO@BS nanomalzemelerin hem yapısal hem de morfolojik yüzey karakterizasyonları başarı bir şekilde tamamlandığını göstermiştir.

#### 4.1.5. Liyofilizasyon Yöntemiyle Elde Edilen GO-NH<sub>2</sub>@BS Kompozitlerin Karakterizasyonu

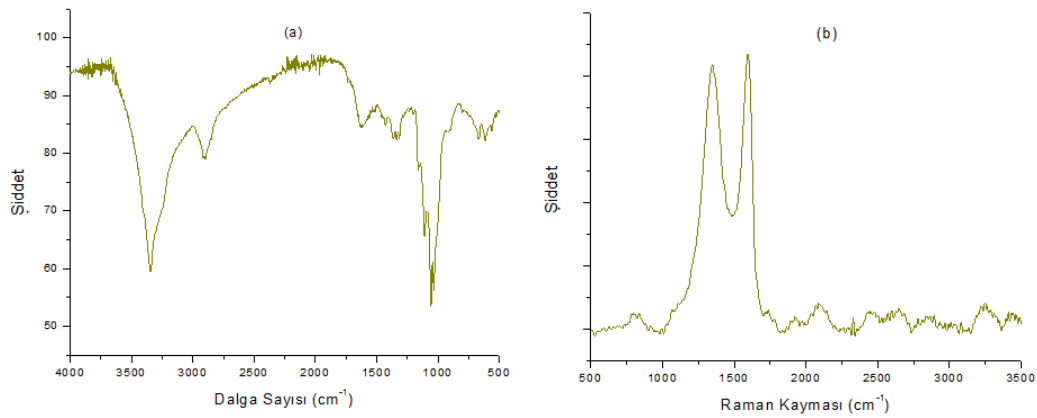
Liyofilizasyon yöntemiyle elde edilen GO@BS ve GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit yapılarının karakterizasyonu da detaylı olarak incelenmiştir. Ancak, GO@BS yapısının yapısal yani içerik karakterizasyonu yukarıda ele alındığı için tekrarlanmamış, liyofilizasyon yöntemi ile elde edilmesinden dolayı sadece görülen morfolojik farklılık SEM analizi ile gerçekleştirilmiştir. Bu noktada, elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Buradan görülebileceği gibi, filtrasyon yöntemindeki SEM görüntülerine göre (Şekil 4.8) liyofilizasyon yöntemi kullanıldığında GO tabakaları arasında nispeten daha fazla ağ yapılarının bulunduğu, diğer bir ifadeyle 3 boyutlu ağ yapısının korunduğu görülmüştür.

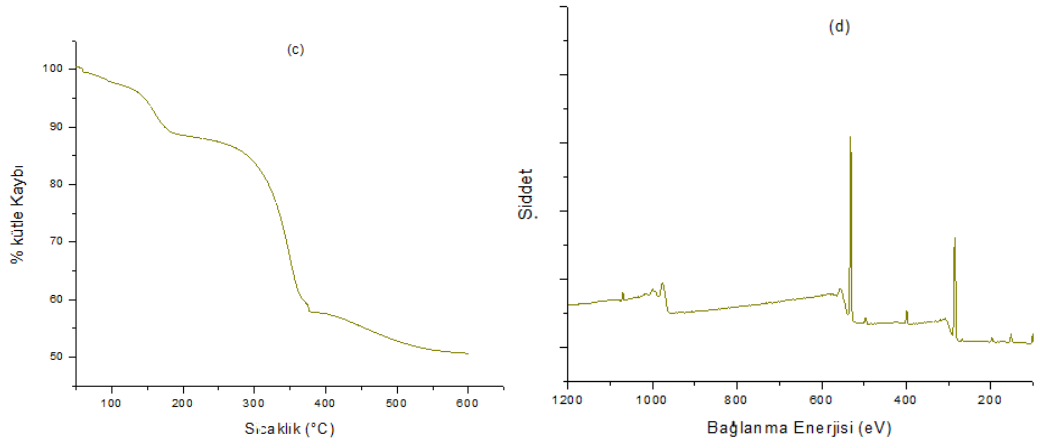


Şekil 4.11. Liyofilizasyon yöntemi ile elde edilen GO@BS'ye ait SEM görüntüleri

Liyofilizasyon yöntemi ile elde edilen diğer bir kompozit malzeme olan GO-NH<sub>2</sub>@BS'nin yapısal karakterizasyonu için öncelikle elde edilen FTIR spektrumu Şekil 4.12'te verilmiştir. 3344 cm<sup>-1</sup>'deki pik BS'nin –OH gruplarından kaynaklanırken, 2850-2914 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler sırasıyla alkil zincirlerinde CH<sub>2</sub>'nin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir (Babac et al., 2009). 1631 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise APTES grubundaki amin yapılarının varlığına atfedilebilir (Jin et al., 2016). GO-NH<sub>2</sub>'de bulunan ve farklı karbon gruplarının yanı sıra Si–O–Si ve Si–O–C gruplarına karşılık gelen çeşitli pikler de kompozitin spektrumunda 1014 ile 1426 cm<sup>-1</sup> aralığında tespit edilmiştir. Bu durum GO-NH<sub>2</sub>'nin, BS matrisine başarıyla entegre edildiğini de göstermektedir. Raman spektrumunda ise, GO@BS'ye benzer şekilde 1348 cm<sup>-1</sup>'de D-bandı ve 1593 cm<sup>-1</sup>'de G-bandı olmak üzere iki bant gözlenmiştir. Yapıdaki farklılıklarını göstermek için, karbon malzemelerde bulunan yapısal kusurların sayısının bir göstergesi olan (Vinayan et al., 2012) D bandının G bandına yoğunluk oranı 0,96 olarak hesaplanmıştır. Orandaki hafif artışın, GO yüzeyindeki bazı oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Fan et al., 2010; Luo et al., 2019).

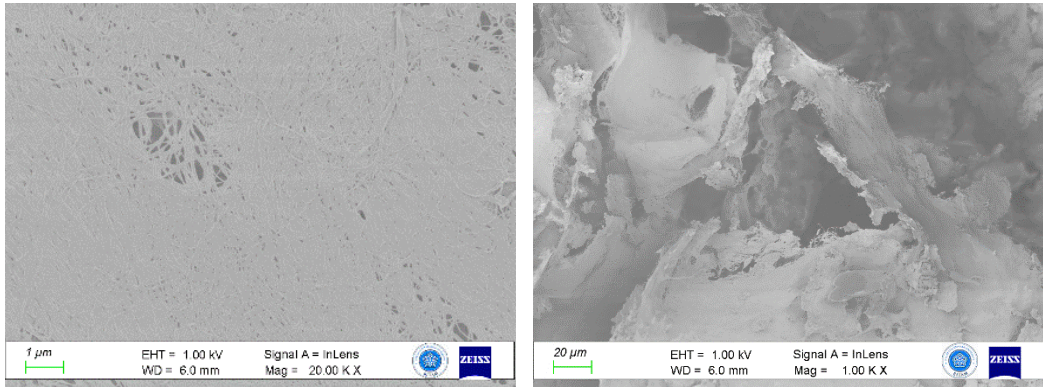
Şekil 4.12c'de GO-NH<sub>2</sub>@BC'nin TGA eğrisini göstermektedir. Adsorplanan su nedeniyle 110°C'ye kadar (yaklaşık %2,5) bir kütle kaybı tespit edilmiştir. 112- 195 °C'de %9.1'lik bir kütle kaybı kaydedilmiştir. Böyle bir termal stabilite, GO-NH<sub>2</sub>'de olduğu gibi kompozit içinde oksijen içeren fonksiyonel grupların olmaması ile açıklanabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda (242-553 °C) %41.7 ağırlık kaybı kaydedilmiştir. Bu büyük ağırlık kaybı, BS matrisinin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.12d'deki GO-NH<sub>2</sub>@BS'nin XPS eğrisi, GO-NH<sub>2</sub> ve BS eğrilerinde ayrı ayrı not edilen tüm karakteristik pikleri gösterir ve bu, BS matrisi içinde GO-NH<sub>2</sub>'nin entegrasyonunu doğrulamaktadır.





Şekil 4.12. GO-NH<sub>2</sub>@BS'a ait a) FT-IR spektrumu b) Raman spektrumu c) TGA eğrisi d) Tam aralık XPS spektrumu

Şekil 4.13'de gösterildiği gibi GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemelerin yüzey ve kesit morfolojilerini gözlemek SEM tekniği kullanılmıştır. GO-NH<sub>2</sub>@BS filminin yüzeyi üniform ve pürüzsüz olarak gözlenmiş olmakla birlikte, karakteristik olarak BS yapısından kaynaklanan fiber yapıların yanı sıra GO-NH<sub>2</sub> tabakalarının varlığı da gözlenmiştir. Bu sonuçlar, her iki malzemenin nanoboyutta birbiri içinde homojen dağıldığını göstermiştir.



Şekil 4.13. GO-NH<sub>2</sub>@BS'nin SEM görüntüleri

## 4.2. Kompozit Malzemelerle Gerçekleştirilen Uygulamalar

Çalışma süresince elde edilen nanokompozit malzemelerle gaz sensör ve giderim uygulamaları olmak üzere 2 farklı uygulamada başarılı sonuçlar elde edilmiştir. GO@BS ve iGO@BS kullanılarak gerçekleştirilen gaz sensör uygulamaları ile GO@BS ve GO-NH<sub>2</sub>@BS kullanılarak gerçekleştirilen giderim uygulamalarına ait sonuçlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

#### 4.2.1. Gaz Sensör Uygulamaları

GO@BS ve iGO@BS kullanılarak gerçekleştirilen deneysel süreçlerdeki gaz sensör performanslarına yönelik sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

İlk aşamada %2, %5 ve %10 GO içeren GO@BS kompozit malzemeleri test edilmiştir. Gaz performanslarının GO oranı ile lineer artış göstermesi sonucu ilaveten %20 ve %30 katkılı kompozitler hazırlanıp performansları test edilmiştir. İlk olarak GO@BS kompozitlerin N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, aseton ve etanol gazlarına olan hassasiyetleri akım-potansiyel (I-V) eğrileri ve direnç-zaman (R-t) özellikleri takip edilmiştir. CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, aseton ve etanol hedef gazlar olurken, N<sub>2</sub> sensör yüzeyine adsorplanan bu gazların desorpsiyonu için kullanılmıştır. Dolayısıyla, GO@BS sensör potansiyelini N<sub>2</sub> atmosferindeki elektrik özellikleri ile hedef gaz atmosferindeki elektrik özellikleri arasındaki iletkenlik farkı belirlenmiştir.

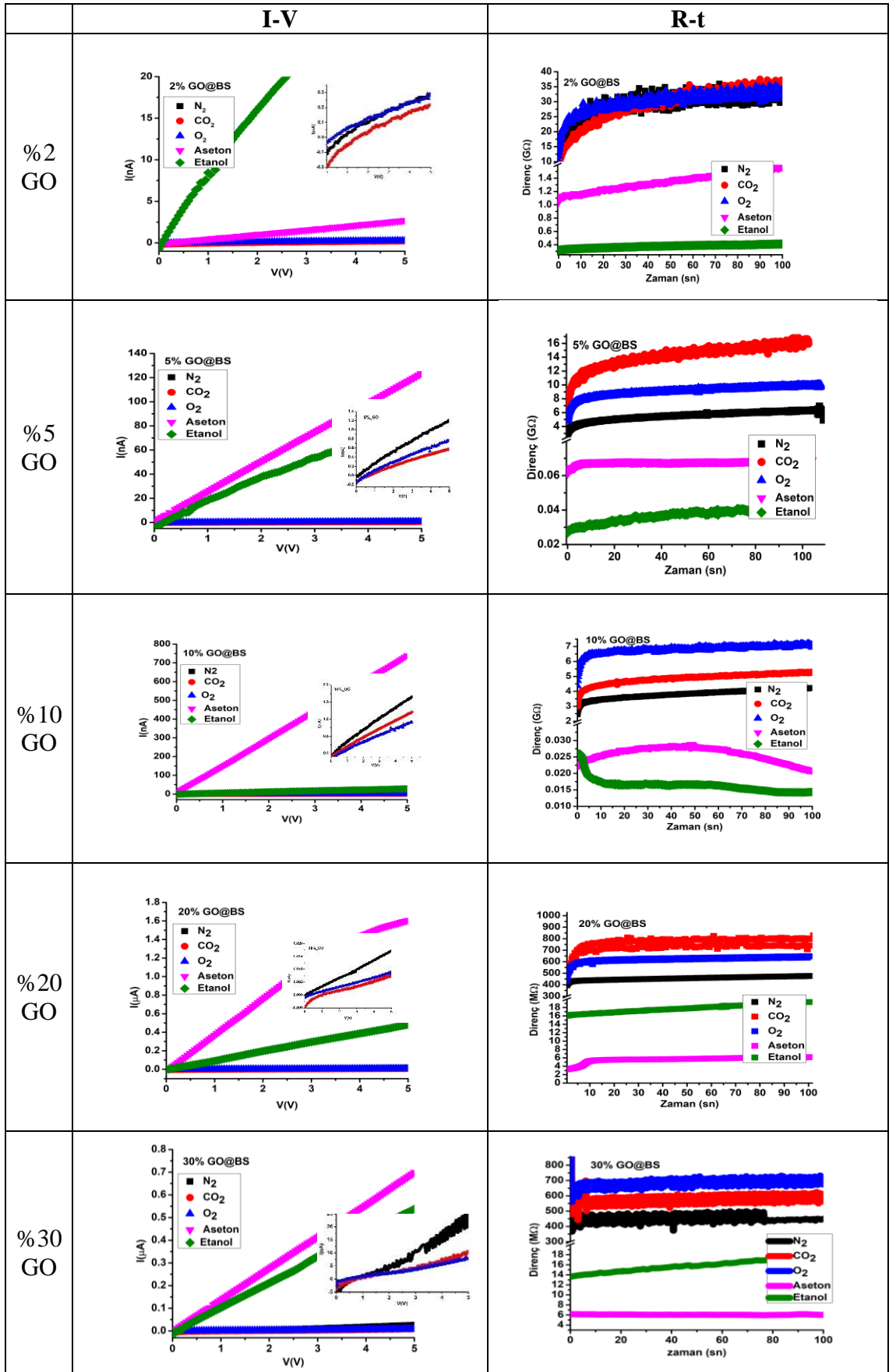
##### 4.2.1.1. GO@BS numunelerin elektrik özellikleri ve gaz sensör hassasiyeti

Hazırlanan GO@BS kompozit malzemelerin akım değerleri farklı gaz atmosferinde 5 V'a kadar potansiyel artırımını ile takip edilmiştir (Şekil 4.14). Bütün numunelerin ohmik davranış göstermesi potansiyel artışıyla akımın doğrusal gelişmesinden anlaşılmaktadır. Ancak belirgin akım değerleri, yani malzemede serbest elektron dolaşımını sadece etanol ve aseton atmosferinde gözlemlenmektedir. Bu noktada, %2 GO@BS numunesi hariç, en hızlı akım artışı aseton gazı ile elde edilmiştir. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> atmosferlerindeki akım artışı çok daha düşük olmasına rağmen ölçüm skalası büyütülerek değerlendirilebilmiştir. Bahsi geçen atmosferlerde GO@BS kompozitleri benzer Schottky temas davranışı göstermektedir. Fakat O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> atmosferlerinde ölçülen akımlar birbirlerine çok yakın olup, N<sub>2</sub> atmosferindeki değerlerden daha düşük olmaktadır. I-V eğrilerinin incelenmesi sonucu GO@BS kompozitlerinin aseton ve etanol polar organik gazlarının tayininde daha etkin olduğu görülmüştür.

Kompozit malzemelerin farklı atmosferlerde dirençlerinin zaman içerisindeki gelişimi (R-t) 5 V sabit bias potansiyeli uygulanarak takip edilmiştir (Şekil 4.14). Genel olarak GO@BS numunelerinin dirençleri zaman içerisinde sabit değerlere ulaşmaktadır. I-V ölçüm sonuçlarına uygun olarak N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> atmosferlerindeki dirençler aseton ve etanol atmosferlerinde ölçülen değerlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve

CO<sub>2</sub> atmosferlerinde sırasıyla %2, %5 ve %10 GO içeren kompozitlerin dirençleri yaklaşık 35 GΩ'dan 3 GΩ değerine kadar düşmektedir. Fakat %20 ve %30 GO içeren kompozitler 400 ile 700 MΩ arasında stabil değerlere sahiptir, yani GO@BS kompozitinin perkolasyonu %20 GO katkısı ile tamamlandığı tespit edilmiştir. Başka bir ifadeyle, %20 ve %30 katkılı kompozitlerde GO malzemesi oluşturduğu iletim ağı sayesinde kompozit direncini belirlediği gözlenmiştir.

GO@BS kompozitlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesiyle, planlanan %2, %5 ve %10 katkılarının optimum sonuçlar elde etme yönünde yetersiz olduğu anlaşılmıştır. %20 ile %30 GO içeren kompozitlerinin sabit dirence sahip olması nedeniyle elektriksel açıdan çalışılması gerekliliğini göstermiştir. Ayrıca %20 katkılı numune ile etanolun akım artışında daha etkili olması, daha yüksek katkılarda ise asetonun akım artışında daha etkili olması, GO katkısının sadece elektrik özelliklerde kalmayıp kompozit yüzeyine gaz adsorpsiyonu için önemli rol oynadığı düşünülmektedir.

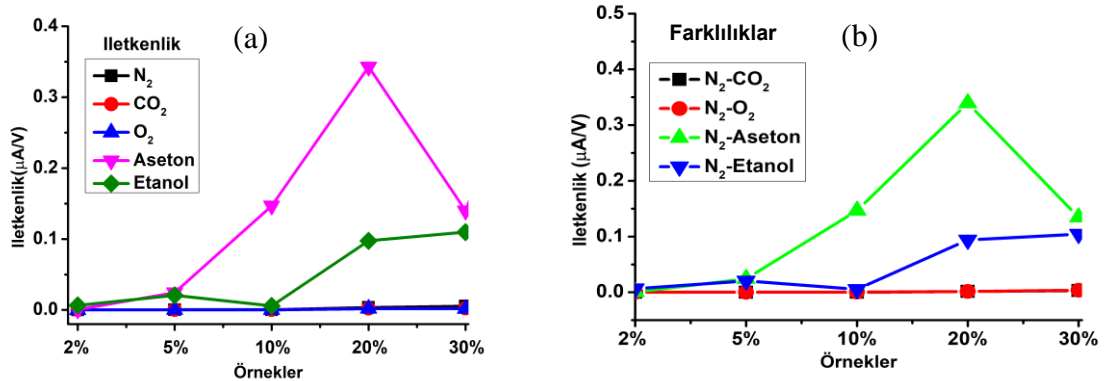


Şekil 4.14. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde GO@BS kompozitlerinin I-V ve R-t eğrileri

Kompozitlerin farklı gaz ortamındaki iletkenlik değerleri ve bunların azot gazı ortamı ile hedef gaz ortamı arasındaki değişimi sensör hassasiyetini belirlemektedir (Çizelge 4.1). O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> oksitleyici gaz olması sebebiyle iletkenliğin düşmesine, etanol ve aseton indirgeyici gaz olması sebebiyle iletkenliğin artmasına sebep olmaktadır. GO@BS yapılarında GO oranının %20'ye kadar artmasıyla aseton ve etanol ortamlarında iletkenlik değerleri arttığı görülmüştür. %30 GO@BS malzemesi için etanol ortamında iletkenlik artışı yavaşlarken, aseton ortamında bu değer düşmektedir (Şekil 4.15). Bununla birlikte CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve özellikle N<sub>2</sub> atmosferlerinde iletkenlik değerleri düşük değerlerde kalmıştır. Böylece en büyük fark aseton ortamında %20 katkılı kompozit ile gözlemlenmiştir (Şekil 4.14). GO ve BS malzemelerinin sabit tutulup sadece kompozit yapıdaki oranlarının değişmesi iletkenlik değerlerinin malzeme özelliklerinden daha çok kompozit bütünlüğünün değişmesinden kaynaklandığı göstermektedir. Deneysel süreçte %20 GO@BS numunesinde BS matrisin sağlamış olduğu esneklik korunurken, %30 GO@BS numunesi daha rijit ve kırılğan olduğu da gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1. N<sub>2</sub> ve hedef gaz atmosferinde GO@BS kompozitlerin iletkenlikleri (Siemens)

Numune	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	Aseton	N <sub>2</sub> -Aseton	Etanol	N <sub>2</sub> -Etanol
2% GO	7.32E <sup>-11</sup>	7.57E <sup>-11</sup>	-0.25E <sup>-11</sup>	5.95E <sup>-11</sup>	1.37E <sup>-11</sup>	55.3E <sup>-11</sup>	-48.0E <sup>-11</sup>	658E <sup>-11</sup>	-651E <sup>-11</sup>
5% GO	2.44E <sup>-10</sup>	1.40E <sup>-10</sup>	1.04E <sup>-10</sup>	1.74E <sup>-10</sup>	0.70E <sup>-10</sup>	245E <sup>-10</sup>	-242E <sup>-10</sup>	207E <sup>-10</sup>	-204E <sup>-10</sup>
10% GO	3.39E <sup>-10</sup>	2.59E <sup>-10</sup>	0.80E <sup>-10</sup>	2.10E <sup>-10</sup>	1.29E <sup>-10</sup>	1470E <sup>-10</sup>	-1470E <sup>-10</sup>	56.7E <sup>-10</sup>	-53.4E <sup>-10</sup>
20% GO	3.42E <sup>-09</sup>	2.01E <sup>-09</sup>	1.40E <sup>-09</sup>	1.85E <sup>-09</sup>	1.57E <sup>-09</sup>	343E <sup>-09</sup>	-339E <sup>-09</sup>	97.4E <sup>-09</sup>	-94.0E <sup>-09</sup>
30% GO	5.38E <sup>-09</sup>	2.32E <sup>-09</sup>	3.07E <sup>-09</sup>	1.69E <sup>-09</sup>	3.69E <sup>-09</sup>	140E <sup>-09</sup>	-135E <sup>-09</sup>	110E <sup>-09</sup>	-104E <sup>-09</sup>



Şekil 4.15. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde GO@BS malzemeler arasındaki iletkenlik farkları

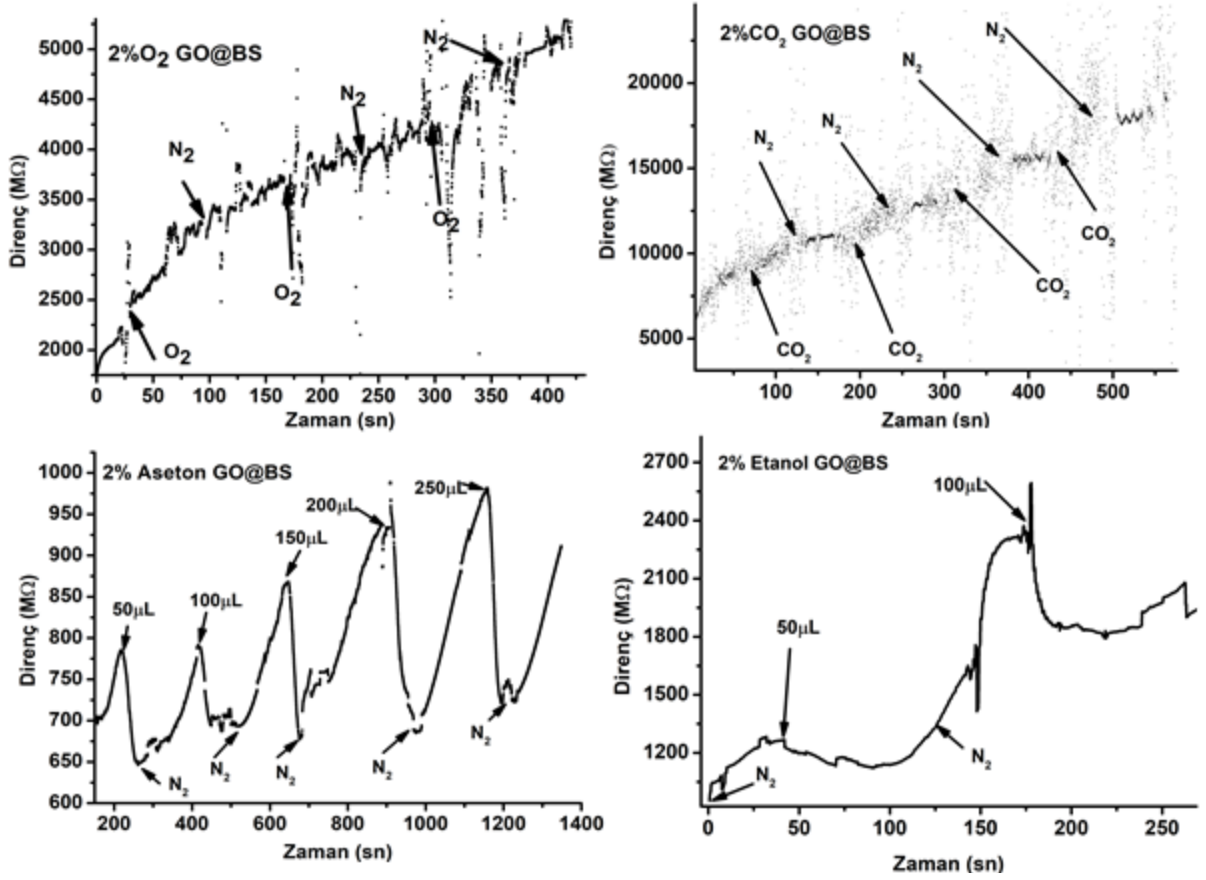
Çalışmanın bu aşamasında hazırlanan GO@BS malzemelerinin buldukları atmosfer ortamına göre elektrik özelliklerinin değiştiği de gözlemlenmiştir. Özellikle, aseton atmosferinde %20 GO@BS malzemesinin vermiş olduğu iletkenlik değeri, desorpsiyon için kullanılan azot süpürme gazı ortamındaki iletkenlik değeri ile olan fark en yüksektir. Bu nedenle, bu sonuçlara göre %20 GO@BS numunesinin aseton atmosferinde en hassas sensör performanslarını gösterdiği gözlenmiştir.

#### 4.2.1.2. Dinamik Sensör Ölçümleri

GO@BS kompozitleri gaz sensörü olarak kullanılabilmesi iki temel bilgiye dayanmaktadır. Birincisi malzeme iletkenliğinin ortama göre farklı değerler alması, ikincisi ise bu değerlerin ortamdaki gaz miktarına göre orantılı şekilde gelişme göstermesi. Böylece bahsi geçen malzemenin sensör uygulamalarında kalibrasyon parametreleri belirlenebilmektedir. Ayrıca malzemenin hedef gaza karşı sinyal verme süresi ve yeniden aktif duruma ulaşma süresi sensör performansını belirleyen diğer kritik parametrelerdir. Başlangıçta azot atmosferinde numune bekletilmiş, daha sonra hedef gaz ortama verilmektedir. Hedef gaz ile temasa geçen numune direnci belirli bir süre içinde değişmektedir, kararlı değere ulaştıktan sonra gaz beslenmesi kesilip, ölçüm haznesi azot gazı ile beslenerek yeniden bir kararlı değere ulaşması beklenilir. İdeal durumlarda hedef gazın sisteme salınmadan önceki dirence ulaşması beklenilir. Ölçüm esnasında elde edilen en yüksek direnç değerinin %90'ına ulaşması durumunda tayin süresinin tamamlandığı kabul edilmiştir. Ayrıca geri dönüşüm süresi, hedef gazın kesilip azot gazının beslenmesi başladıktan sonra ulaşılan direncin %90 kaybolması için gereken süre kabul edilmiştir. Farklı gaz derişimlerinde, hazırlanan her kompozitin (%2, %5, %10, %20 ve %30 GO@BS) direnci ve değişme süresi incelenmiştir. CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gaz miktarları tüpe bağlanan gaz akış ölçer ile sağlanmıştır. Aseton ve etanol gazları ise sıvının buhar basıncından faydalanmak üzere mikropipet ile ölçüm haznesine enjekte edilmiştir.

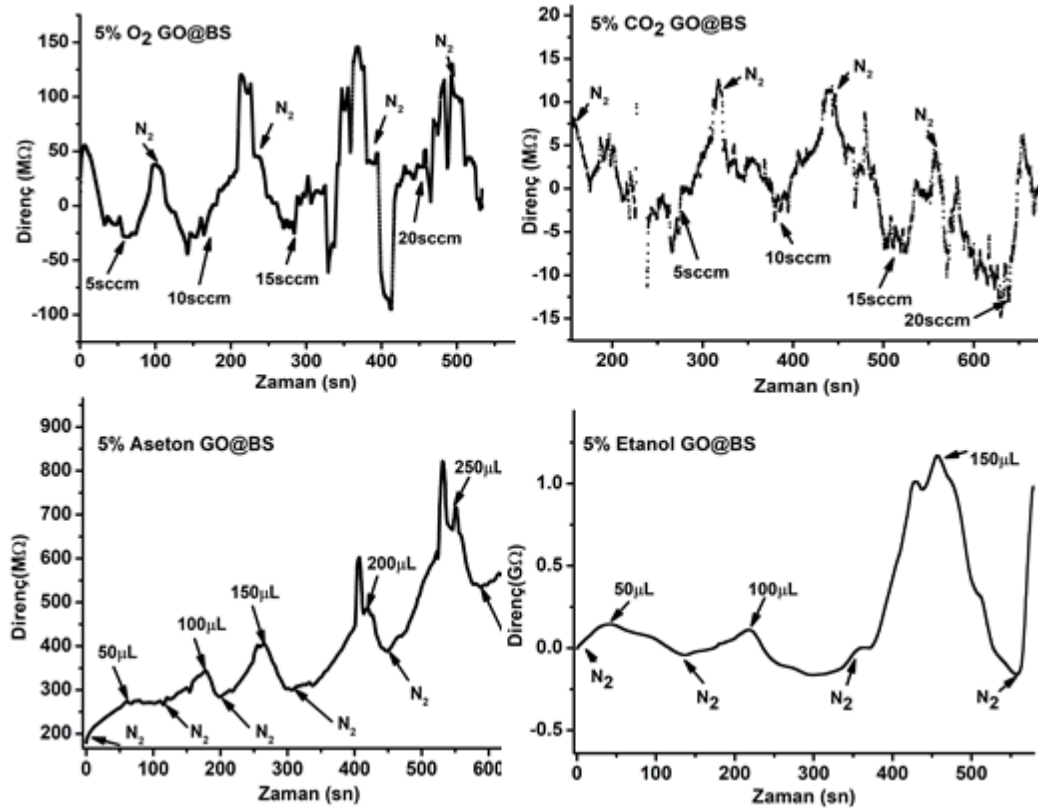
Dinamik gaz sensör ölçümleri her kompozit ve her gaz için incelenmiştir. %2 GO@BS malzemesinin CO<sub>2</sub> veya O<sub>2</sub> atmosferinde direnci artmakta, N<sub>2</sub> atmosferinde ise bu artış yavaşlamakta veya durmaktadır. Ölçüm haznesine sırasıyla aseton ve N<sub>2</sub> salınması ile direnç zaman zaman doğrusal olarak azalmaktadır ve yükselmektedir. Son olarak etanol ve N<sub>2</sub> atmosferlerinin sırasıyla varlığında malzeme direnci kayda değer bir

değişim göstermemektedir. Özet olarak %2 katkılı kompozit çok keskin olmamakla beraber sadece aseton gazına, özellikle yüksek oranlarda duyarlı olmaktadır (Şekil 4.16).



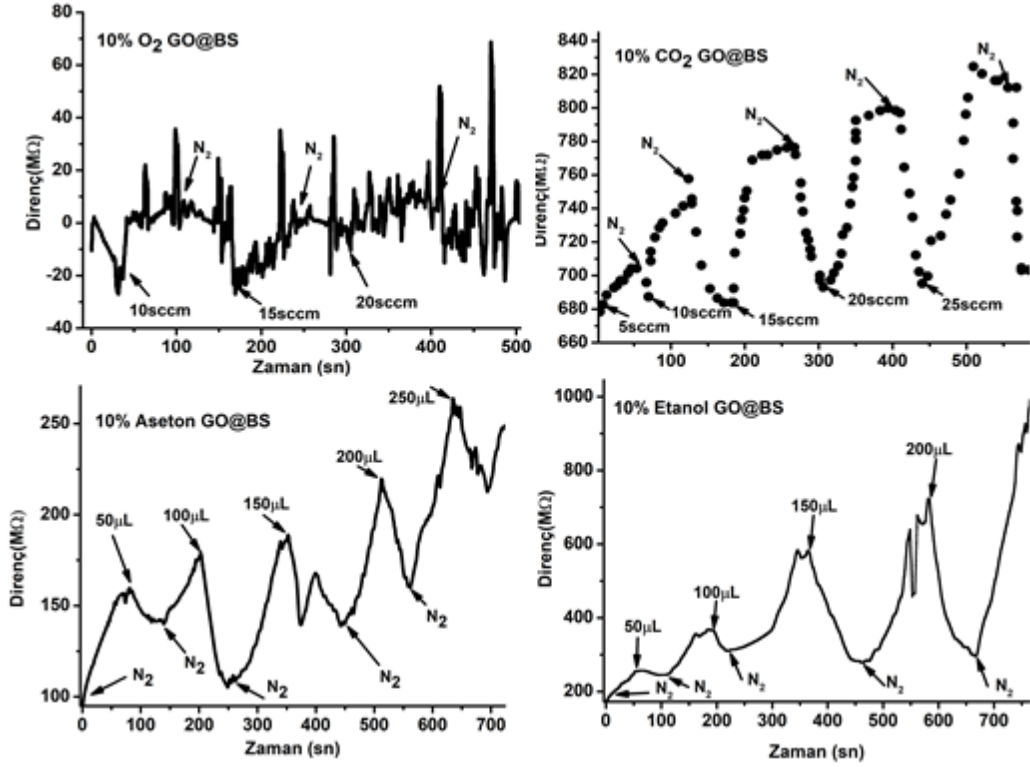
Şekil 4.16. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %2 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri

%5 GO@BS malzemesinin direnci CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarından etkilenir gibi olup doğrusal olmayan artış gösterip, N<sub>2</sub> atmosferinde benzer şekilde azalış göstermektedir. Aseton ve etanol ortamlarında, özellikle yüksek derişimlerde direnç doğrusal eğilim ile azalmaktadır. %5 katkılı malzemenin, yükseltgeyici CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> varlığında veya düşük derişimli indirgeyici ortamlarda gaz sensörü olarak kullanılabilme potansiyelinin düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.17).



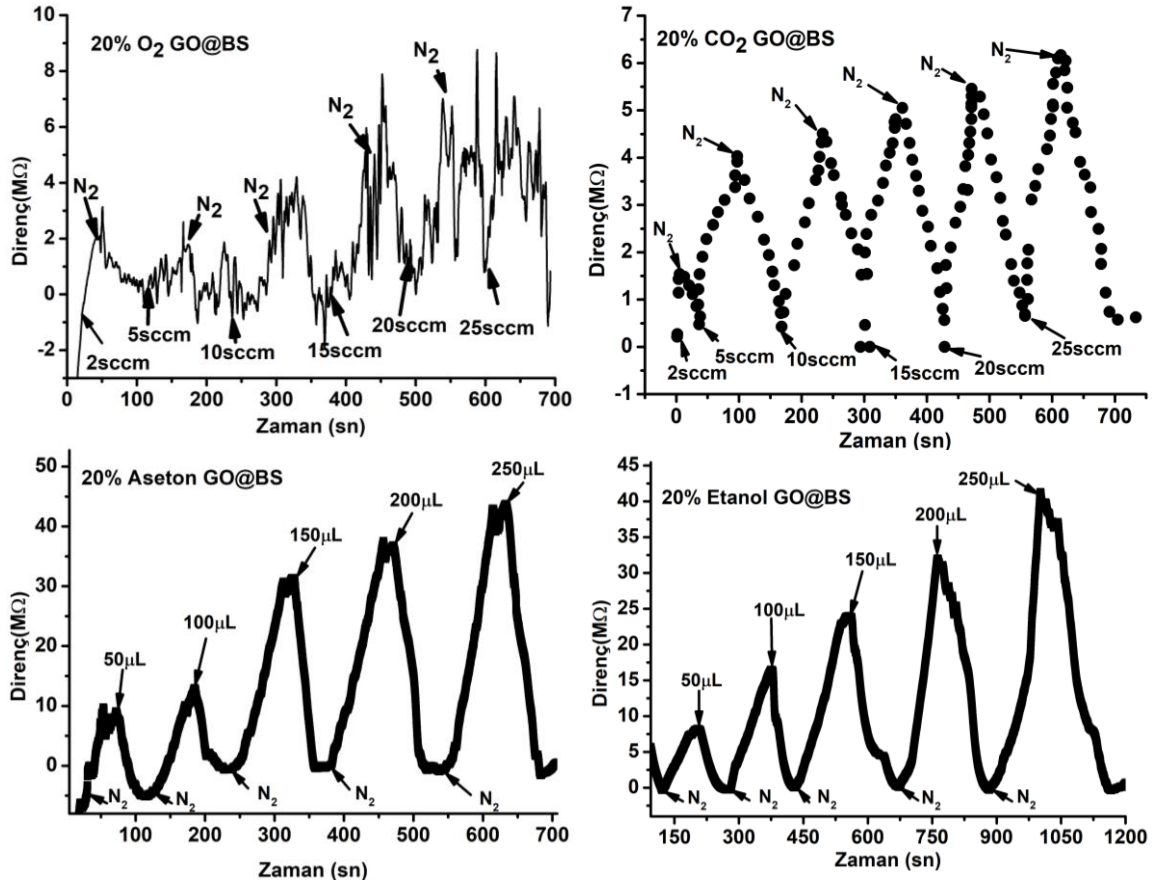
Şekil 4.17. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %5 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri

%10 GO@BS malzemesi O<sub>2</sub> ortamında düzensiz direnç gelişimi göstermekte, ancak sırasıyla salınan CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ortamlarında direnç değerleri doğrusal ve kısa sürede gelişmektedir. Etanol ve aseton ile yapılan ölçümlerde direnç değerleri düşük derişimlerde doğrusal ama yavaş, 50 μL üzerinde yapılan ölçümlerde daha hızlı gelişmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %10 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri

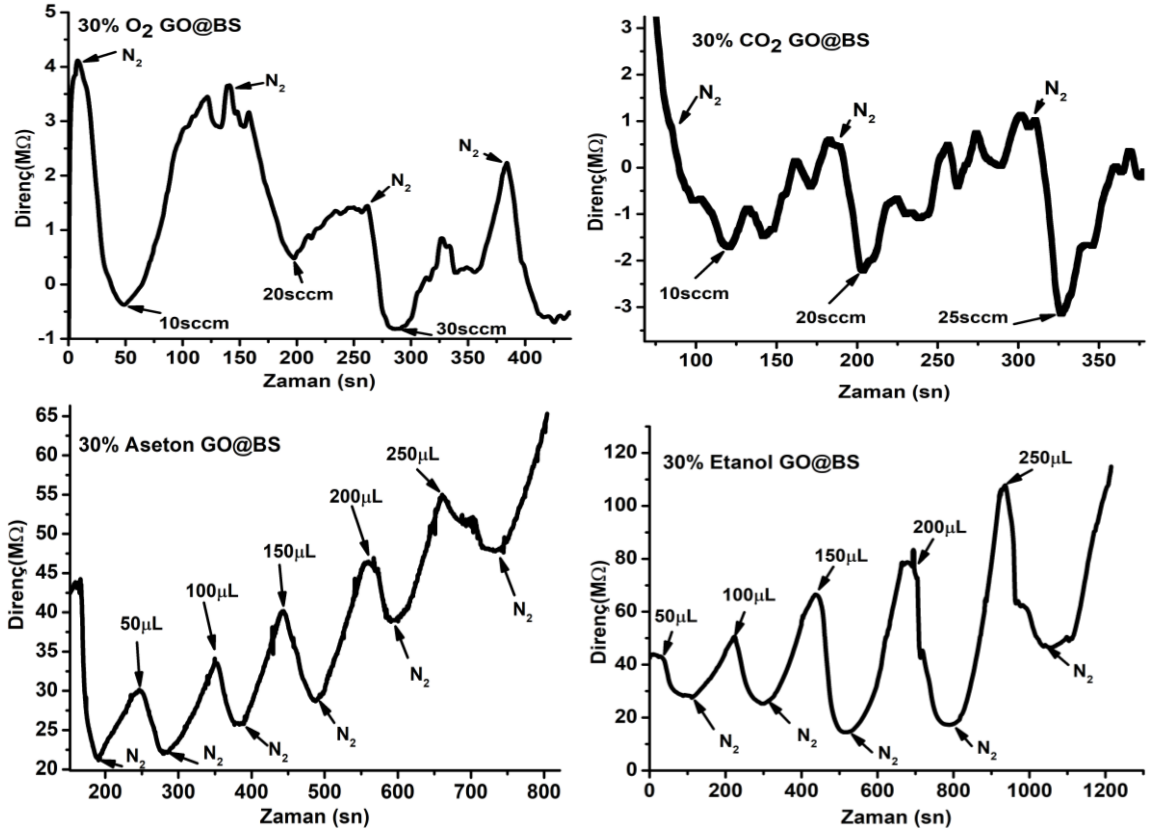
%20 GO@BS malzemesi O<sub>2</sub> atmosferinde yapılan ölçümler haricinde, CO<sub>2</sub>, aseton ve etanol ortamlarında bir gaz sensöründen beklenen direnç gelişimi göstermiştir. Şekil 4.19'den görülebileceği gibi, yükseltgeyici CO<sub>2</sub> ortamında malzeme direnci artıp, N<sub>2</sub> ile süpürülme esnasında azalmaktadır. İndirgeyici aseton ve etanol ortamlarında ise tam tersi, direnç azalır, N<sub>2</sub> ile süpürülme esnasında artmaktadır. Aseton ve etanol ölçümlerinde, ortama gazın salınması sonucu malzeme direnci hızlıca 0 Ω'a yakın değerlere ulaşmaktadır. Ortama verilen gaz oranı arttıkça, azot süpürme sonucu ulaşılan dirençle orantılı olarak artmıştır. Bu durum her ölçümde ortaya verilen gazın tamamının adsorbe ve desorbe olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde direnç gelişiminin tersi CO<sub>2</sub> gaz ölçümlerinde de izlenmiştir. Ancak etanol ve aseton ortamlarında ulaşılan direnç değerleri birbirleriyle kıyaslanabilir iken, CO<sub>2</sub> ile ulaşılan değerler daha düşüktür.



Şekil 4.19. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %20 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri

%30 GO@BS malzemesi ile O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> oksitleyici ortamlarda yeniden düzensiz direnç artışı gözlenmektedir, ancak her iki ölçümde de N<sub>2</sub> süpürmesi sonucu direnç doğrusal düşmektedir. İndirgeyici aseton ve etanol atmosferleri kullanılarak yapılan ölçümlerde hedef gazlar direnç düşüşüne, N<sub>2</sub> ise direnç artışına sebep olmaktadır (Şekil 4.20). Bu noktada sensörün performans kaybı %30 GO@BS malzemesinin daha rijit olarak yapısal değişikliğinden, grafen tabakaları arasındaki ayrılmaların azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

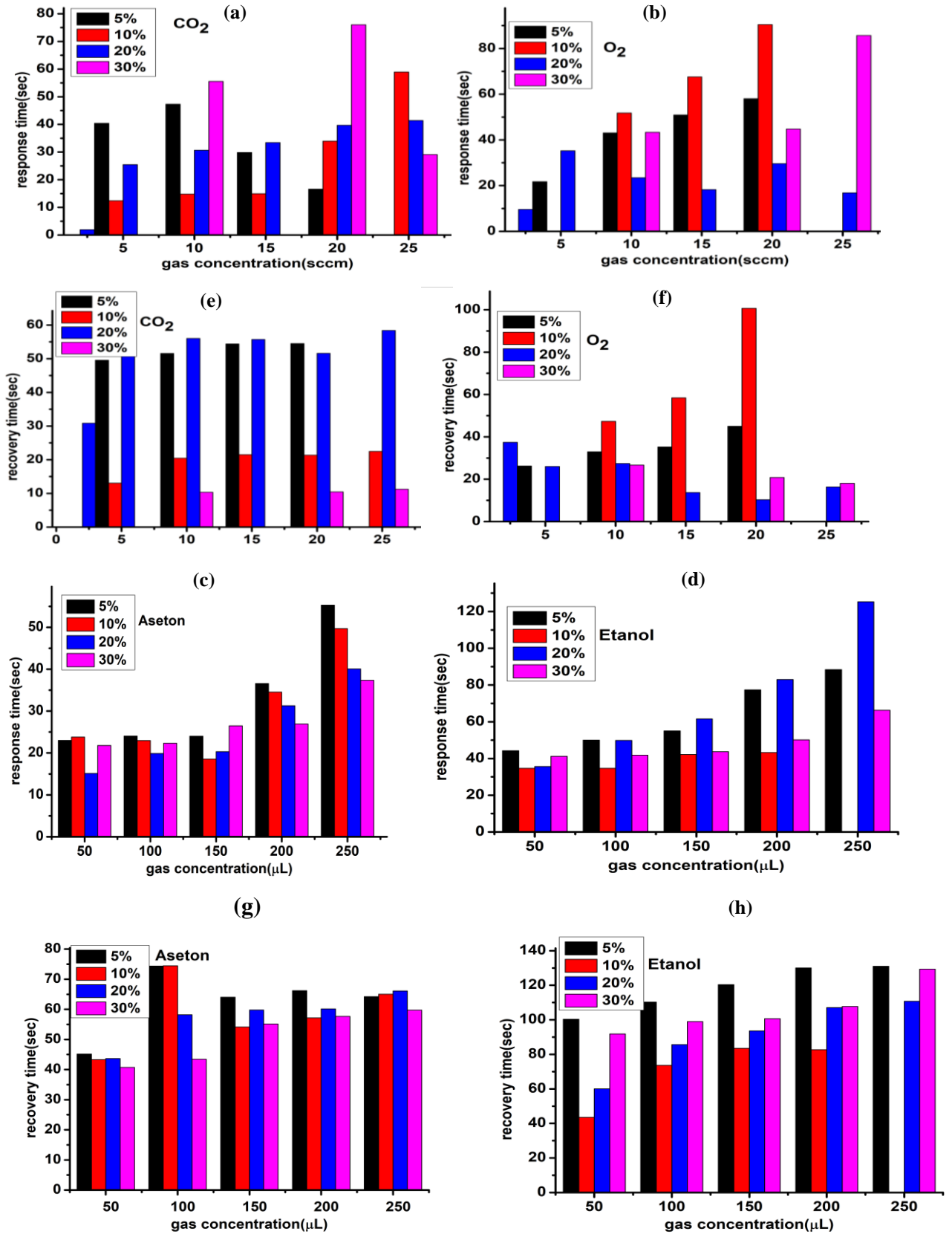
Hedef gaza hassasiyetin yanı sıra, gaz tayin sürelerinin ve daha sonra azot ortamında gerçekleşen toparlanma süreleri gaz sensör performansının değerlendirmesinde önemli bir unsur olarak değerlendirilir. Bunun sonucu olarak, dinamik gaz sensör ölçümleri ile GO@BS malzemelerinin GO katkıları arttıkça özellikle indirgeyici gaz ortamlarında daha duyarlı ve hassas oldukları tespit edilmiştir. Ancak %30 GO@BS malzemesi yükseltgeyici CO<sub>2</sub> atmosferinde %20 GO katkılı kompozit gibi beklenen doğrusal cevabı göstermemektedir. Bundan dolayı %20 GO@BS malzemesinin performansları diğer oranlardaki kompozitlerden daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.20. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %30 GO@BS kompozitin dinamik sensör ölçümleri

#### 4.2.1.3. Cevap ve toparlama süreleri

Gaz tayini esnasında, atmosfer ortamında bulunan malzeme yüzeyindeki oksijen molekülleri hedef gaz etkisiyle uzaklaşır ve gelen gazın indirgeyici veya oksitleyici özelliklerine göre malzeme direnci değişir. Bu değişimin süresi ve ardından süpürücü azot gazının sensöre verilip ilk hale geri dönüşüne sırasıyla cevap ve toparlanma süreleri olarak ifade edilmektedir. Sensör malzemesi ve gaz molekülleri arasındaki etkileşimler bu süreler ile doğrudan ilişkilidir. İdeal şartlarda hedef gazın ortama salındığı anda direncin aniden değişip kararlı değere ulaşması, süpürücü gazın verildiği andan itibaren başlangıç direncine aniden ulaşması beklenilir. Sensörlerinin cevap süreleri ( $t_{res}$ ) tayin esnasında toplam direnç değişiminin %90 değerine ulaşıldığı zaman olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde toparlanma süreleri ( $t_{rec}$ ) ölçüm ortamında azot salınmasıyla toplam direnç değişiminin %90 değerine ulaşıldığı zaman olarak belirlenmiştir. GO@BS kompozitlerinin cevap ve toparlanma süreleri dört gaz için incelenmiştir (Şekil 4.21). Ölçümler genel olarak değerlendirildiğinde, cevap süreleri ortamdaki gaz derişiminin artmasıyla birlikte arttığı, toparlanma süreleri ise en düşük derişimlerde kısa zamanda ve derişimler arttığında ise ortalama değerlerde sabitlendiği görülmüştür.



Şekil 4.21. GO@BS kompozit malzemelerin CO<sub>2</sub> (a-e), O<sub>2</sub> (b-f), aseton (c-g) ve etanol (d-h) ortamlarında cevap ve toparlanma süreleri

Oksitleyici gazlar ayrıca incelendiğinde, O<sub>2</sub> ortamında %5 ve %10 katkılı kompozitlerin yavaş cevap verdiği ve toparlandığı gözlemlenirken, %20 ve %30 katkılı kompozitler gaz derişimiyle değişkenlik göstermektedir. CO<sub>2</sub> ortamında ise %5 ve %30 katkılı malzemelerin cevap süreleri yavaş olup gaz derişimiyle değişkenlik göstermektedir. CO<sub>2</sub> ortamında ise toparlanma süreleri neredeyse her malzeme için farklı değerlerde sabit kalmaktadır, en hızlı toparlanma %10 ve %30 malzemeleri ile gözlemlenmiştir. İndirgeyici aseton ve etanol ortamlarında her kompozit sabit gaz derişiminde değerlendirildiğinde, cevap ve toparlanma sürelerinin kıyaslanabilir olduğu gözlemlenmiştir. Ancak derişim artınca cevap süreleri artıp, toparlanma süreleri çok fazla değişmemektedir. Genel itibariyle, cevap süreleri toparlanma sürelerine göre daha kısa olduğu da belirlenmiştir.

GO@BS malzemeleri O<sub>2</sub> gazı için anlamlı olmayan sonuçlar vermiş olup, cevap sürelerinin toparlanma sürelerine göre biraz daha uzun olduğu görülmüştür. Bu durum sensör ve gaz arasında etkileşimin zayıf olduğu ve daha önce de belirttiğimiz gibi O<sub>2</sub> tayini için kompozitlerin uygun olmadığını göstermektedir. CO<sub>2</sub> ortamında ise cevap ve toparlanma süreleri gaz derişimine göre daha tutarlı, toparlanma süreleri nispeten biraz daha uzundur. Bu durum, kompozit malzemelerle CO<sub>2</sub> arasındaki etkileşimlerin O<sub>2</sub> ile olan etkileşimlerden daha iyi olduğunu atfedilmiştir. Etanol ve aseton ortamlarında ise cevap süreleri toparlanma sürelerine göre çok daha kısa olup, kompozitler ile bu iki gazın arasındaki etkileşimlerin çok daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Son olarak etanol ortamına kıyasla, gözlemlenen cevap ve toparlanma sürelerinin aseton ile daha kısa olması sensör yüzeyinde difüzyonunun daha hızlı olduğunu da göstermektedir.

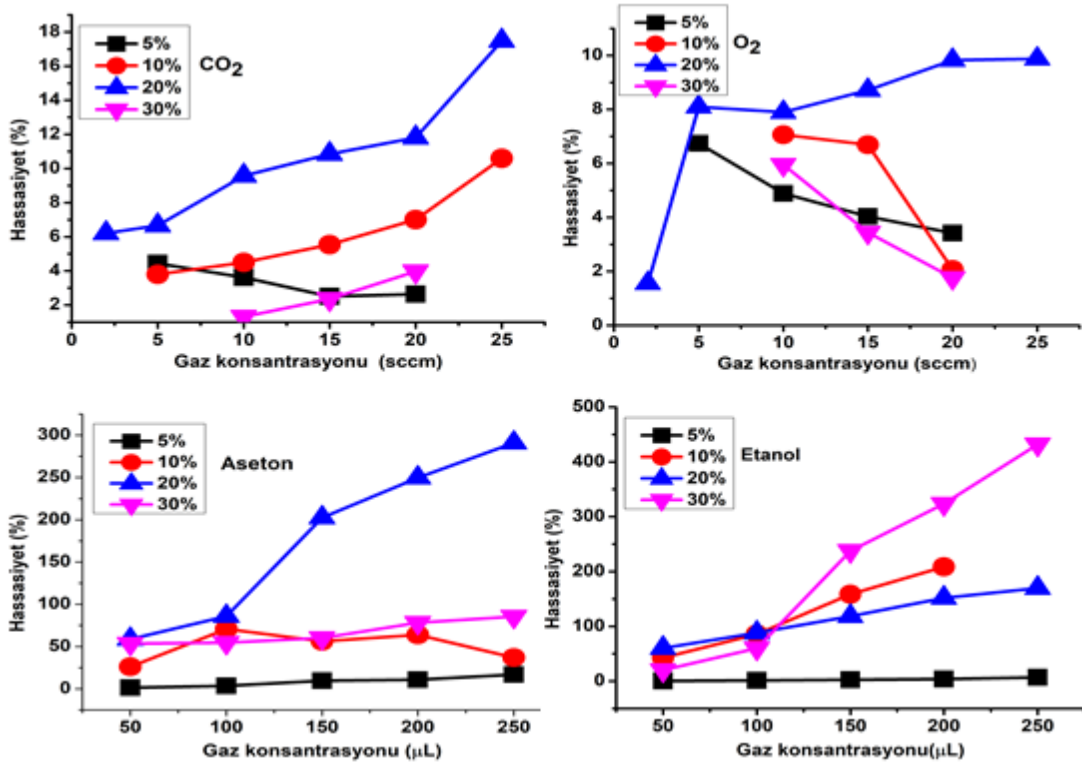
#### 4.2.1.4. GO@BS esaslı sensörlerin hedef gazlara hassasiyet değerleri

GO@BS kompozit malzemelerin dinamik sensör ölçümleri sonucunda ortamdaki farklı hedef gaz oranlarında ölçülen direnç ( $R_{target\ gas}$ ) ve azot ile ölçülen direnç ( $R_{N_2}$ ) kullanılarak sensör hassasiyeti S(%) hesaplanmaktadır. Hesap dirençler arasındaki farkın azot ile ölçülen direncin oranına göre gerçekleştirilmektedir (Ahlers et al., 2005; Currie, 1995).

$$S(\%) = \frac{R_{hedef\ gas} - R_{N_2}}{R_{N_2}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

Sensör hassasiyeti kompozit malzemedeki katkı ve ortamda bulunan gazın oranına göre değiştii görülmüştür (Şekil 4.22). Buna göre, sensöre uygun gaz oranının ortamda

artmasıyla malzeme yüzeyine daha çok molekül adsorbe edilmektedir, böylece direnç farkıyla birlikte hassasiyet değerleri artmaktadır. Bu değerler indirgeyici gaz ortamında %400'ün üstündeyken oksitleyici gaz ortamında %20'nin altındadır. Özellikle O<sub>2</sub> atmosferinde sadece %20 katkılı malzeme ile ortamdaki gaz oranı arttıkça hassasiyette iyileşme hatta doyum noktasına ulaşım gözlemlenmiştir. Diğer oksitleyici gaz olan CO<sub>2</sub> ortamında ise %5 katkılı kompozit haricinde, GO@BS sensör hassasiyetleri ortamdaki gaz oranı ile artmaktadır. CO<sub>2</sub> moleküllerinin malzeme yüzeyine adsorplanması ile GO katkı oranı ilişkilendirilmiştir. Ancak rijit olan %30 katkılı kompozit hassasiyetinin, esnek olan %20 kompozit değerlerine göre daha düşük olması katkı oranının yanı sıra kompozit yapısının daha etkili olabileceğini de göstermiştir. Benzer durum aseton atmosferinde gözlenenmiş olup %20 katkılı GO@BS kompozit 250 µL injekte edilen ortamda %300'e yakın hassasiyet göstermiştir. Etanol ortamında ise %20 katkılı GO@BS kompozit 250 µL injeksiyon sonunda yine %100 değerinin üzerinde bulunmasına rağmen %30 katkılı malzeme hassasiyeti %400'ü aşmaktadır. Bu nedenle, etanol moleküllerinin adsorpsiyonunda GO katkısının daha baskın olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.22. GO@BS kompozitlerin ortamdaki farklı hedef gaz derişimlerine göre hassasiyetleri

GO@BS malzemeleri hedef gaz atmosferlerinde sinyal verip O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve aseton ortamlarında en yüksek performansı %20 GO@BS gösterirken, etanol ortamında %30 GO@BS vermektedir. En yüksek performansların belirlendiği ölçümlerin standart sapma (SD) değerleri kullanılarak hedef gazlara karşı tayin sınırı (DL) aşağıdaki formül ile belirlenmiştir (Shaban et al., 2019).

$$DL = \frac{3 \times SD}{\text{eğim}} \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

Bu denklem göz önüne alınarak yapılan hesaplamalardan;

$$DL_{CO_2, \%20} = 0.595 \text{ sccm} / DL_{O_2, \%20} = 0.971 \text{ sccm}$$

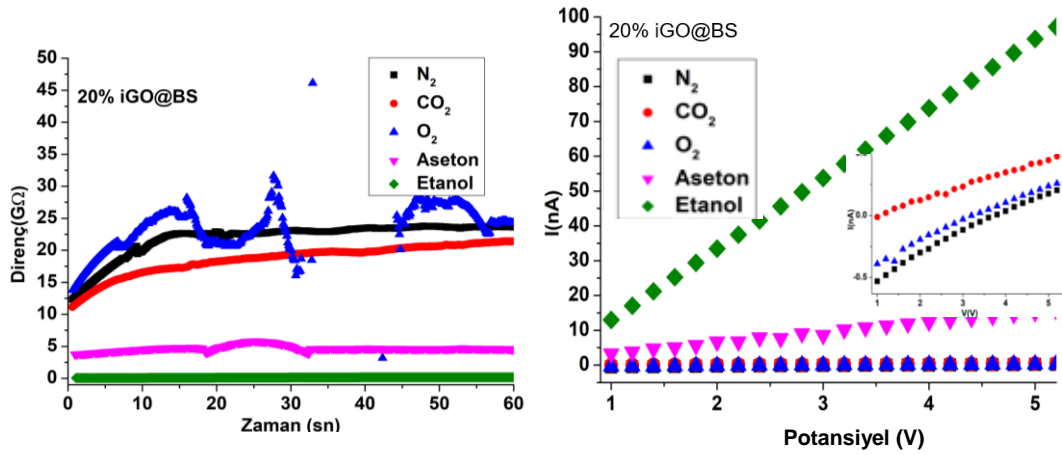
$$DL_{aseton, \%20} = 1.888 \text{ } \mu\text{L} / DL_{etanol, \%30} = 1.091 \text{ } \mu\text{L}$$

şeklinde hesaplanmıştır. Sonuç olarak, GO@BS kompozitlerinin gaz sensör performanları indirgeyici/yükseltgeyici ve polar/apolar olan farklı ortamlarda ölçülerek, genel olarak en etkin malzemenin %20 GO@BS olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.2.1.5. %20 iGO@BS esaslı sensörlerin hedef gazlara hassasiyet değerleri

Ölçüm performansların gaz adsorpsiyonuna, yani malzemenin yüzey durumuna bağlı olduğu bilinmektedir. Farklı oranlarda GO@BS kompozit hazırlanmasıyla malzeme topografyasının yanı sıra, oksijen zengini GO katkısı sayesinde kompozit yüzey fonksiyonları önemli ölçüde artmaktadır. Bu fonksiyonlar indirgenme ortamı kullanılarak grafen yapısını çok fazla etkilemeden malzeme yüzeyinden uzaklaştırılıp iGO üretilmektedir. Böylece, %20 iGO@BS malzemesi hazırlanıp gaz sensör ölçümleri yapılarak GO tabasındaki yüzey fonksiyon gruplarının hedef gazlara yönelik sensör performanslarına olan etkisi de belirlenmiştir. %20 iGO@BS malzemesinin de aynı oranda hazırlanan GO@BS kompozit gibi esnek yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kompozit malzemenin gaz sensör uygulanmalarında değerlendirilmek üzere farklı gaz atmosferlerindeki akım-potansiyel ve zaman-direnç özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.23). Aseton ve etanol atmosferlerinde 0-5 V arasında uygulanan voltaj sonucu akımın doğrusal gelişmesi kompozitin omik davranış sergilediği anlaşılmıştır. Diğer atmosferlere kıyasla, kompozit malzeme etanol ortamında en yüksek iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> atmosferlerinde ise Schottky davranışı sergilemekle birlikte elde edilen iletkenlik değerleri düşük olduğu gözlemlenmiştir. Azot ortamında ise kompozit en düşük iletkenliği göstermektedir.

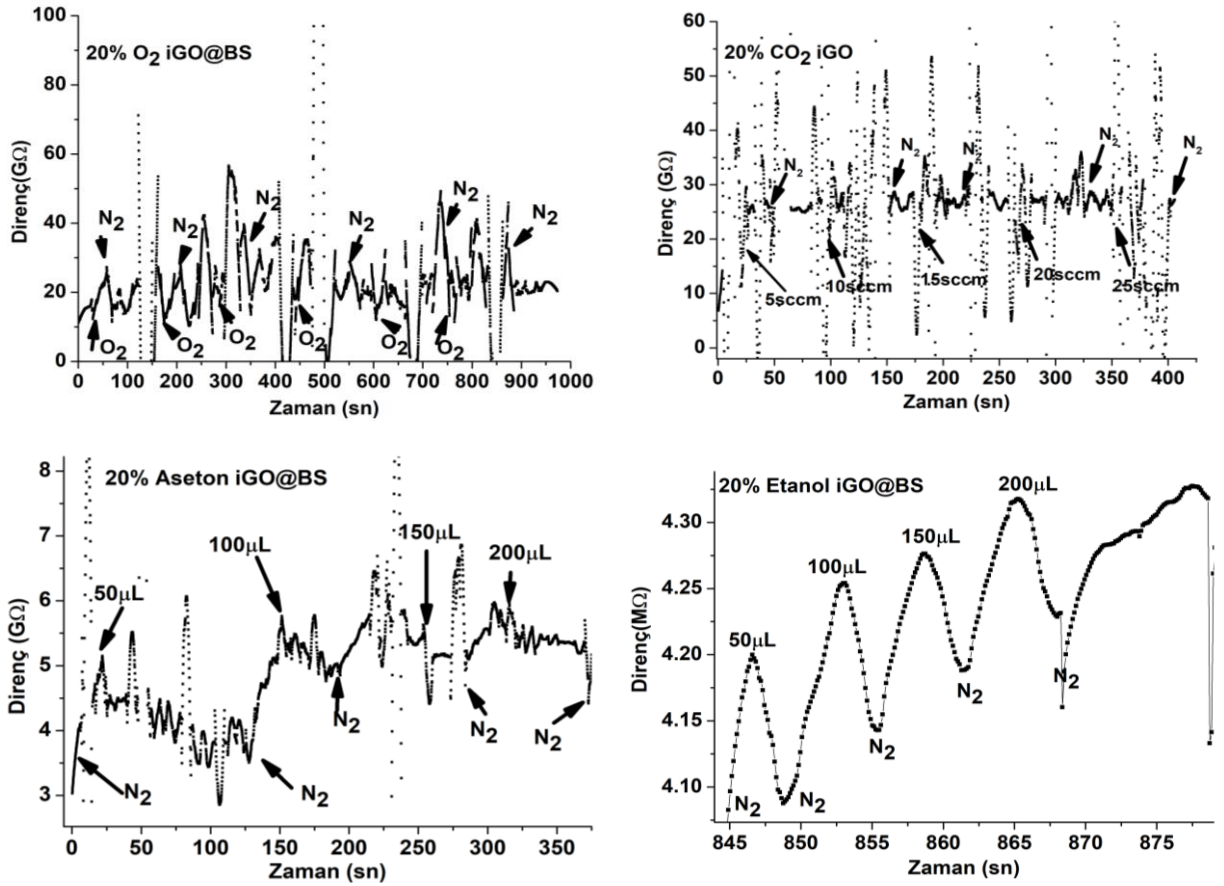
Aseton ve etanol atmosferinde ve 5V gerilme uygulandığında, %20 iGO@BS kompozit malzemesinin direnci nispeten düşük ve kararlıdır. Diğer atmosferlerde ise ilk 15 saniye direnç artmıştır. Ardından direnç değerleri N<sub>2</sub> ortamında sabitlenmekte, CO<sub>2</sub> ortamında artış hızı yavaşlamaktadır. O<sub>2</sub> ortamında ise kararsız davranışlar göstermiştir. iGO indirgeyerek hazırlanan kompozitin elektrik özelliklerinin değerlendirilmesi sonucu, %20 iGO@BS'nin en iyi sensör performanslarını etanol ve aseton ortamında vermesi beklenilmektedir. Benzer sonuca %20 GO@BS malzemesinin elektrik özelliklerinin incelenmesiyle de ulaşılmıştır. Ancak her iki malzemenin elektrik değerleri kıyaslandığında, atmosfer gözetmeksizin %20 iGO@BS kompozit ile gözlenen akım değerlerinin 10 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı, farklı gaz ortamlarda ve sabit gerilim altında direnç daha düşük olmakta, ancak zamanla dalgalanmalar görülmüştür. Yüzey fonksiyonlarının önemli miktarını kaybeden iGO'nun daha iletken olması kompozitin elektrik özelliklerinin iyileştirmekte önemli rol oynadığı görülmüş, ancak kompozitin farklı ortamlarda kararlılığını engellediği tespit edilmiştir. Bu durum %20 iGO@BS sensör performanslarına yansıdığı da görülmüştür.



Şekil 4.23. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %20 iGO@BS kompozitinin I-V ve R-T eğrileri

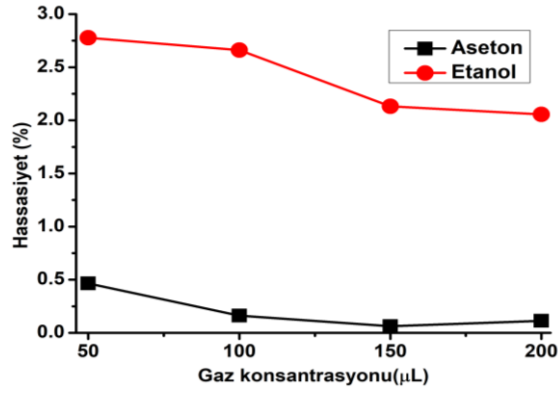
Dinamik sensör ölçümlerinde, GO katkılı kompozitte olduğu gibi iGO esaslı malzeme direnci oksitleyici gaz ortamında artmakta ve akabinde azot atmosferinde düşmektedir. İndirgeyici gaz ortamında ise tam tersi davranışta bulunmaktadır (Şekil 4.24). Fakat sadece etanol ile birlikte, hedef gazdan azota veya azottan hedef gaza geçişte %20 iGO@BS malzeme direnci ortalama 0.1 MΩ fark ile lineer gelişmektedir. Direnç farkının düşük olması ve diğer gazlar ile alınan ölçümlerde sürekli dalgalanmaları gözlenmiştir. iGO esaslı malzemenin sensör performansının düşük olduğu, ancak etanol

ve sınırlı bir ölçüde aseton tayini için düşünülebileceği görülmüştür. Yukarıda, %20 GO@BS kompozitte ise direnç dalgalanmaları sadece O<sub>2</sub> atmosferindeki ölçümlerde görülmüş, diğer gaz ortamlarında malzeme direnci en az 2 MΩ aralığında geliştiği tespit edilmiştir. Burada elde edilen verilerle kıyaslandığı zaman, GO tabasındaki oksijen fonksiyonlarının sensör performanslarına etkinliği bir kez ortaya konmuş olmaktadır.



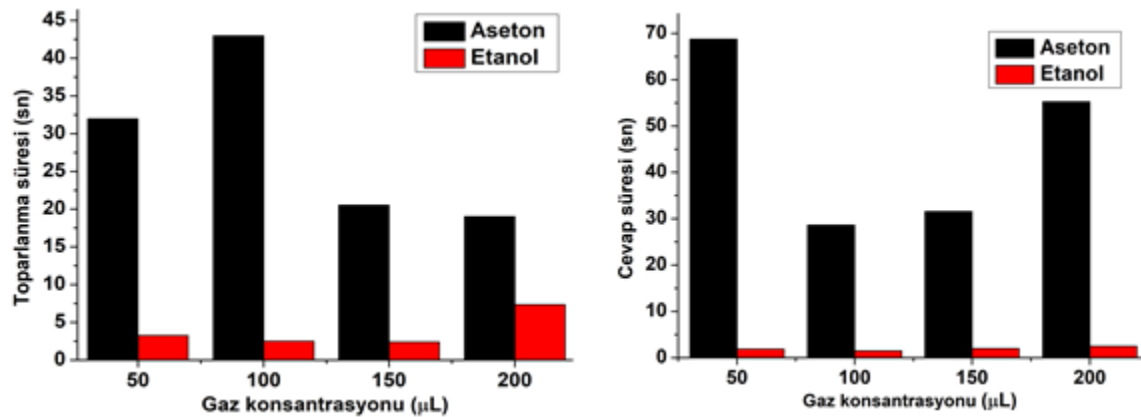
Şekil 4.24. N<sub>2</sub> ve hedef gazlar atmosferinde %20 iGO@BS kompozit malzemenin dinamik sensör ölçümleri

%20 iGO@BS gaz sensör ölçümleri ile belirlenen hassasiyet değerleri sadece sonuçları kullanılabilir olan etanol ve aseton tayinleri ile hesaplanmıştır (Şekil 4.25). Her iki gaz içinde malzemenin sensör hassasiyeti %3 'ün altında ve derişim arttıkça bu değer düşmektedir. Etanol için elde edilen dinamik sensör ölçümleri göre  $R_{gaz} - R_{N_2}$  farkı azalırken,  $R_{N_2}$  değeri de artmıştır (Şekil 4.24). Bu durum, adsorpsiyon sonrası etanol moleküllerinin %20 iGO@BS kompozitinden desorpsiyonun zorlaşmasına atfedilmiştir. Aseton gaz ölçümlerinde elde edilen sonuçların kararsız olması ise, kompozit ile etkileşimlerinin çok daha zayıf olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25. Farklı aseton ve etanol derişimlerinde %20 iGO@BS kompozit malzemenin sensör hassasiyetleri

%20 iGO@BS kompozitinin aseton ve etanol gaz tayini esnasındaki cevap ve toparlanma süreleri sensör malzemesi ile gaz molekülleri arasındaki etkileşim gücünden kaynaklandığı ortaya konmuştur. Aseton ortamında cevap ve toparlanma süreleri uzun olup ortamdaki gaz derişimiyle doğrusal ilişki göstermemektedir (Şekil 4.26). Genel itibariyle cevap süreleri toparlanma sürelerinden daha uzun olduğu görülmüştür. Bu durum asetonun %20 iGO@BS malzemesi ile zayıf etkileşimde bulunduğunu göstermektedir. Etanol ortamında ise cevap süresi çok kısa, toparlanma süresi ise nispeten daha uzundur. Buna göre %20 iGO@BS malzeme yüzeyinde etanol adsorpsiyonuna yönelik aktif bölgelerin bulunduğu ve bunların zayıf hidrojen bağlarla gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca hem cevap hem toparlama süreleri ortamdaki gaz derişimi artınca da artmaktadır. Böylece, ortama 200 µL etanol enjeksiyonunun sensörün tespit edilebileceği en yüksek gaz miktarını sağladığı düşünülmektedir. Özellikle desorpsiyonu tetikleyen azot gazının malzeme yüzeyinde daha uzun süre bulunması gerektiği de görülmüştür.



Şekil 4.26. %20 iGO@BS malzemesinin aseton ve etanol ortamlarında cevap ve toparlanma süreleri

#### 4.2.2. Giderim Uygulaması

Yukarıdaki başlık altında verilen gaz sensör uygulamasının yanı sıra elde edilen kompozit malzemelerle ağır metal giderimleri üzerine çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. GO@BS ve GO-NH<sub>2</sub>@BS kullanılarak gerçekleştirilen giderim uygulamalarında ilk olarak sentetik olarak hazırlanan ve farklı ağır metal iyonlarını içeren çözelti GO@BS ile muamele edilmiş ve malzemenin giderim verimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, GO@BS'nin kullanılması durumunda ele alınan metal iyonları için kayda değer bir giderimin gerçekleşmediğini göstermiştir. Buna karşılık, GO'nun yüzey gruplarının APTES ile fonksiyonlandırılmasıyla elde edilen GO-NH<sub>2</sub> nanomalzemesi ile elde edilen GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemenin kullanılması ile aynı metal iyonları karışımı içinde Cr(VI) iyonuna karşı seçici bir adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir.

Çözelti pH değerinin 1.0 olması durumunda GO-NH<sub>2</sub>@BS ile gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerine ait sonuçlar Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Krom hariç, tüm metaller ihmal edilebilecek ölçüde de olsa, Zn(II) > Ni(II) > Co(II) > Cu(II) > Pb(II) verimlilik sırasına göre uzaklaştırıldığı da gözlenmiştir.

**Çizelge 4.2.** GO-NH<sub>2</sub>@BS ile metal iyonlarının giderim yüzdeleri (adsorbent miktarı: 1g/L, her metal iyonunun konsantrasyonu: 10 mg/L, temas süresi: 60 dk, karıştırma hızı: 120 rpm, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25±1°C)

<b>Metal iyonu</b>	<b>Giderim, %</b>
<b>Ni(II)</b>	1.12
<b>Cu(II)</b>	0.52
<b>Co(II)</b>	1.06
<b>Pb(II)</b>	Giderim yok
<b>Zn(II)</b>	5.15
<b>Cr(VI)</b>	82.73

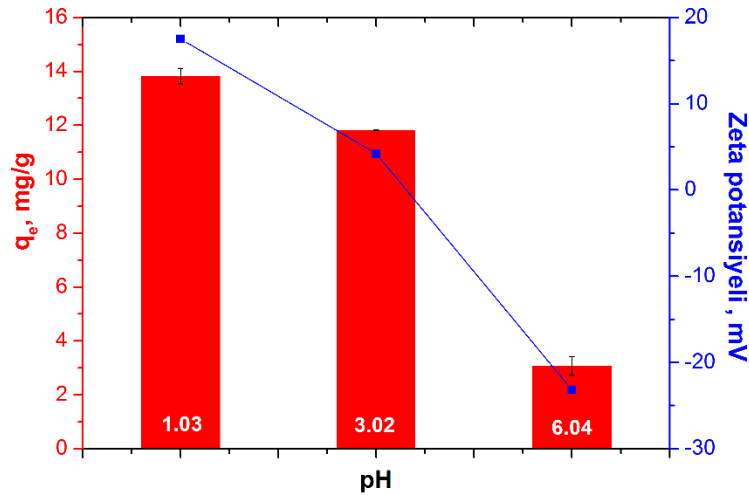
Elde edilen GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemenin Cr(VI) iyonuna karşı seçici davranmasından olduğundan dolayı, giderim denemeleri Cr(VI) ele alınarak hem kesikli hem de sürekli sistemde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulularak tartışılmıştır.

#### 4.2.2.1. Kesikli Sistemde Giderim Denemeleri

GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemesi ile Cr(VI) iyonunun giderimine ilişkin kesikli sistem çalışmalarında çözelti pH değerlerinin ve temas süresinin etkisi incelenmiş ve elde edilen optimum koşullarda yapılan denemelerle adsorpsiyon izoterm analizleri de gerçekleştirilmiştir.

##### 4.2.2.1.1. Çözeltinin pH'ının etkisi

Çözelti pH değerinin 1.0-6.0 aralığında olduğu şartlarda GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemesi ile Cr(VI) iyonunun giderimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.27'de verilmiştir.



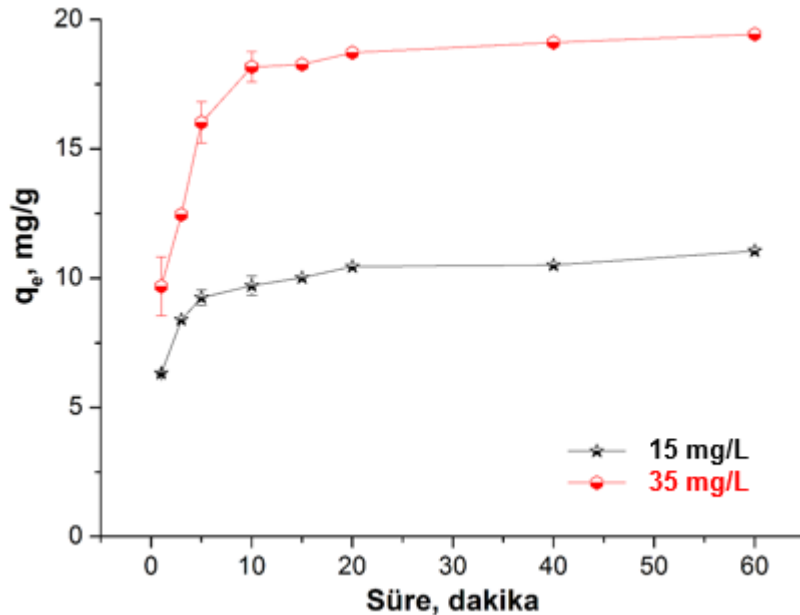
Şekil 4.27. GO-NH<sub>2</sub>@BS ile Cr(VI) giderimi üzerine çözelti pH'ının etkisi (C<sub>0</sub>: 24.20 mg/L, adsorbent miktarı: 1g/L, temas süresi: 180 dk, karıştırma hızı: 120 rpm, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25±1°C)

Şekil 4.27'deki sonuçlar, en yüksek Cr(VI) gideriminin pH 1.0'da elde edildiğini göstermiştir. Bu durum, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzeme yüzeyinin yükü ve çözeltide bulunan Cr(VI) türleri dikkate alınarak açıklanabilir. Çözelti pH değerinin 1.0, 3.0 ve 6.0 olması durumunda malzemenin yüzey yükünü ifade eden zeta potansiyeli değerleri sırasıyla 17.5, 4.2 ve -23.2 mV olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, Visual MINTEQ yazılımı (versiyon 3.1), çalışılan deneysel koşullar altında çözeltideki Cr(VI) iyonunun baskın türünün HCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, HCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> molekülleri ile protonlanmış amin yapılarından dolayı pozitif yüklü olan GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemenin yüzeyi arasındaki muhtemel güçlü elektrostatik çekim kuvveti, pH 1.0'da en

yüksek giderim verimliliğine ulaşılmasını sağlamıştır. Çözelti pH'ının 1.0'dan 6.0'a çıkarılması daha az Cr(VI) giderimiyle sonuçlanmıştır. Bunun nedeninin,  $\text{HCrO}_4^{2-}$  türü ile söz konusu şartlarda oluşan negatif yüklü malzeme yüzeyi arasındaki itme kuvvetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bieber et al., 2020). Diğer bir ifadeyle, yapıdaki fonksiyonel GO tabakalarının varlığından dolayı membrandaki  $-\text{NH}_4^+$  ile çözeltideki  $\text{HCrO}_4^{2-}$  arasındaki olası hidrojen bağı oluşumu yukarıda bahsedilen elektrostatik çekim temel nedeni olarak literatürde de benzer çalışmalarda ifade edilmiştir (Bieber et al., 2020; Jamroz et al., 2019). Elde edilen bu sonuçlar dikkate alınarak, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemesi ile sonraki aşamalarda gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyon denemeleri pH 1.0±0.1'de gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.2.1.2. Temas süresinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşmak için gerekli süreyi belirlemek için kinetik çalışmalar da yapılmıştır. Temas süresinin kompozit malzemenin performansı üzerindeki etkisini incelemek için iki farklı Cr(VI) konsantrasyonu (14.5 ve 35.2 mg/L) ele alınmıştır. Zamanın bir fonksiyonu olarak Cr(VI) adsorpsiyonu tespit edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.28'de sunulmuştur.

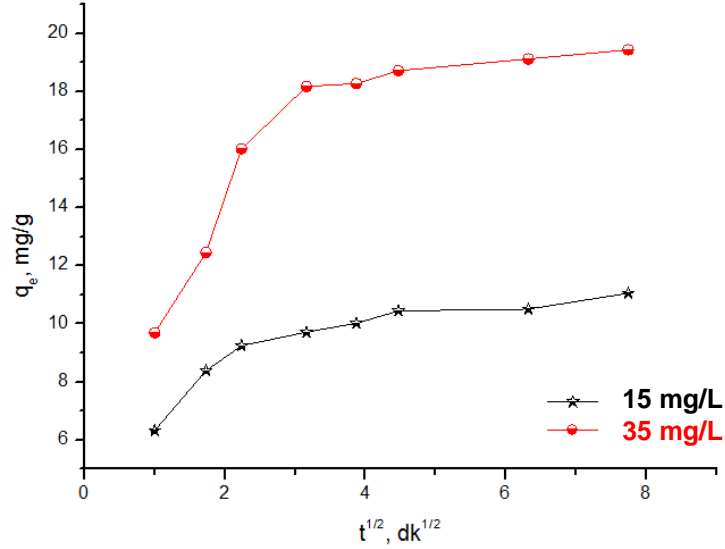


Şekil 4.28. GO-NH<sub>2</sub>@BS ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi (Co: 15 ve 35 mg/L, pH: 1.0±0.1, adsorbent miktarı: 1g/ L, karıştırma hızı: 120 rpm, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25±1°C).

Şekil 4.28'deki Cr(VI) gideriminin zamana bağımlılığı incelendiğinde, ilk 5 dakika içinde hızlı bir adsorpsiyon gerçekleştiği, 20 dakika sonra adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı görülmektedir. İki farklı konsantrasyon için ilk 5 dakikada meydana gelen hızlı giderim GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemesi yüzeyinde çok sayıda aktif adsorpsiyon noktasının bulunmasına bağlanabilmektedir (Kazak et al., 2015). İlk aşamadan sonra, 5 ila 20 dakika arasında adsorpsiyonda gözlenen yavaşlama ve ardından dengeye ulaşılması, adsorpsiyonun sürecinde partikül içi difüzyonun rol oynadığını da gösterebilmektedir. Amin fonksiyonlandırılmış GO ile Cr(VI)'nın uzaklaştırılması üzerinde yapılan benzer çalışmaya dayanarak (Kumar et al., 2013), çalışmamızdaki Cr(VI)'nın GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemesi tarafından uzaklaştırılması yüzey veya parçacık içi difüzyonu göstermektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon kinetiğini netleştirmek için Eşitlik 4.3 'de gösterildiği gibi partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır (Weber and Morris, 1963).

$$q_t = k_{intra} \times t^{1/2} + C \quad (\text{Eşitlik 4.3})$$

Burada,  $q_t$ ,  $t$  (dk) zamanında kompozit malzemenin birim kütlesi tarafından uzaklaştırılan Cr(VI) miktarını (mg/g),  $k_{intra}$  difüzyon hızı sabitini ve  $C$  parçacık içi difüzyon modelinin sınır tabakası sabitini göstermektedir. Bu modelde,  $q_t$ 'ye karşı  $t^{1/2}$ 'nin lineer grafiği orijinden geçtiğinde, adsorpsiyon hızının yalnızca partikül içi difüzyon ile kontrol edildiği ifade edilmektedir. Bunun dışında, film difüzyonu da adsorpsiyon hızı kontrol sürecinde yer alabilmektedir (Sargın et al., 2016). Şekil 4.29'da görüldüğü gibi, hazırlanan kompozit malzeme tarafından Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için  $q_t$ 'ye karşı  $t^{1/2}$ 'nin üç farklı faza sahip olan grafiği orjinden geçmemektedir. İlk faz Cr(VI)'nın malzemenin yüzeyine doğru olan difüzyonu, ikinci faz partikül içi difüzyonu gösterirken, son faz denge fazı anlamına gelmektedir (Kazak et al., 2017a, 2017b). Bu tez çalışmasındaki sonuçlar dikkate alındığında, Cr(VI)'nın GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzeme tarafından adsorpsiyonunun, film difüzyonu ile birlikte partikül içi difüzyon tarafından yönetildiğini göstermektedir.



Şekil 4.29. GO-NH<sub>2</sub>@BS ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine t<sup>1/2</sup> etkisi (Co: 15 ve 35 mg/L, pH: 1.0±0.1, adsorbent miktarı: 1g/ L, karıştırma hızı: 120 rpm, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25±1°C).

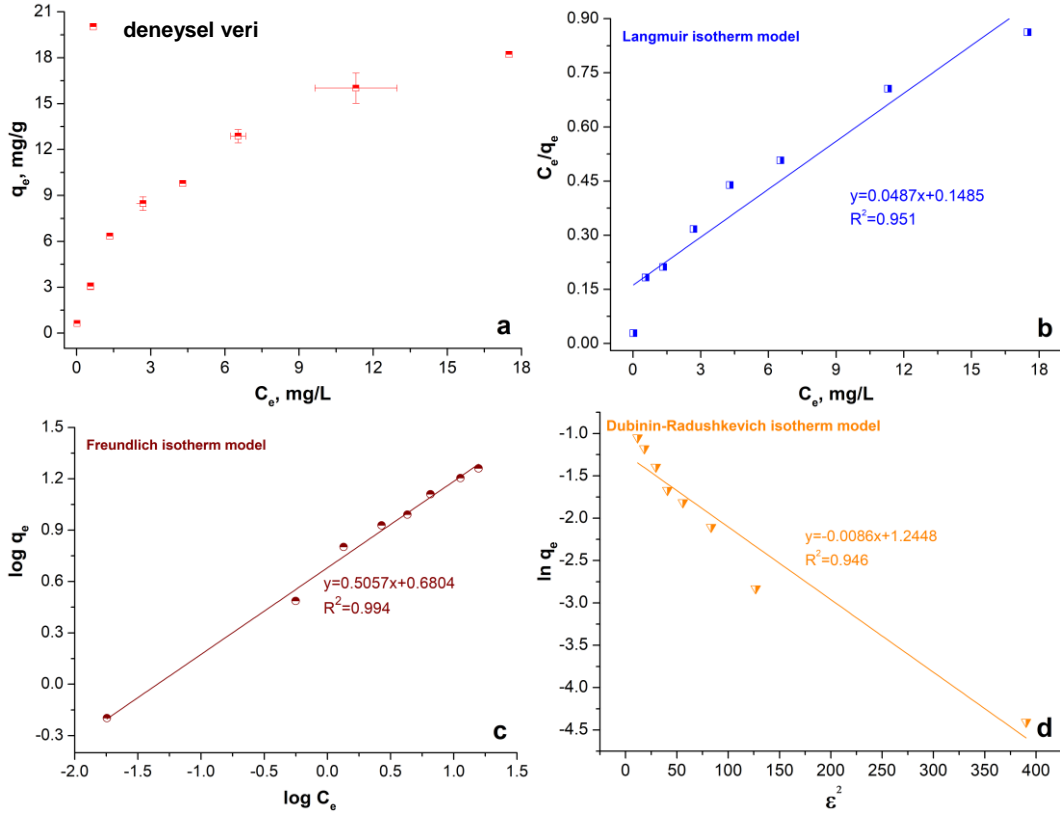
#### 4.2.2.1.3. İzoterm analizleri

Deneysel adsorpsiyon verileri, aşağıdaki denklemleri kullanarak farklı izoterm modelleri üzerinde denenmiştir (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916)

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eşitlik 4.4})$$

$$q_e = Q_0 \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (\text{Eşitlik 4.5})$$

Burada q<sub>e</sub>, dengeye ulaşıldığında kompozit malzemenin birim miktarı tarafından adsorbe edilen Cr(VI) miktarını (mg/g), C<sub>e</sub>, Cr(VI)'nın denge anındaki konsantrasyonunu (mg/L), k ve n sırasıyla Freundlich adsorpsiyon kapasitesini [(mg/g).(mg/L)<sup>-1/n</sup>] ve ampirik bir parametreyi göstermektedir. Q<sub>0</sub> ve b, malzemenin Langmuir adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve Langmuir izoterminin sabitini (L/mg) ifade etmektedir.



**Şekil 4.30.** İzoterm modellerinin lineer grafikleri (a) denge konsantrasyonunun ( $C_e$ ) bir fonksiyonu olarak  $q_e$ 'nin (mg/g) değişimi (b) Langmuir izoterm modeli , (c) Freundlich izoterm modeli ve D-R izoterm modeli (d) (çözeltinin pH'ı:  $1\pm 0.1$ , adsorban miktarı: 1 g/L, temas süresi: 180dk, iyonik güç: 0.01M, çalkalama hızı: 120 rpm, sıcaklık:  $25\pm 1^\circ\text{C}$ ).

Şekil 4.30'da görüldüğü gibi, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin belirleme katsayısı ( $R^2$ ) değerleri sırasıyla 0.994 ve 0.951'dir. Bu durum, Cr(VI)'nın GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzeme tarafından adsorpsiyonuna ait verilerin Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğunu göstermektedir. Bu bulgu literatürde açıklandığı gibi Ki-kare ( $\chi^2$ ) testi ile de doğrulanmıştır (Ho, 2004). Daha küçük  $\chi^2$  değeri, deneysel verilerden ve ilgili izoterm modelinden türetilen  $q$  değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu anlamına gelir. Bu çalışmada, Freundlich izoterm modelinin  $\chi^2$  değeri (0.483), Langmuir modelinden (2.860) daha küçüktür. Freundlich izoterm modelinin deneysel verilere daha iyi uyduğunu doğrulayan bu sonuç, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemenin yüzeyinde heterojen adsorpsiyon bölgelerini göstermektedir (Iruretagoyena et al., 2014; Lv and Li, 2020). Bu sonuç, adsorpsiyondan sorumlu bölgelerin GO-NH<sub>2</sub> olduğunu ve yalın fiberin etkisinin olmamasını da desteklemektedir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, adsorban boyutunun mikro gözenek boyutuyla karşılaştırılabilir olduğunu ve belirli bir adsorbat-adsorban kombinasyonu için adsorpsiyon denge ilişkisinin, adsorpsiyon potansiyeli ( $\epsilon$ ) kullanılarak

sıcaklıktan bağımsız olarak ifade edilebileceğini kabul etmektedir (Eşitlik 4.6) (Chen, 2015).

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{ce}\right) \quad (\text{Eşitlik 4.6})$$

D-R izotermi, karakteristik eğri için Gauss tipi bir dağılım olduğunu ifade eder ve bu model Eşitlik 4.7 ile açıklanabilir.

$$\ln q_e = \ln q_s - B \varepsilon^2 \quad (\text{Eşitlik 4.7})$$

Burada  $q_s$ , D-R sabiti ( $\text{mol g}^{-1}$ ) ve B ise yığın çözültiden katı yüzeye transfer anında sorbat molekülü başına ortalama sorpsiyon serbest enerjisini E ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ifade etmektedir ve (Eşitlik 4.8) kullanılarak hesaplanabilir (Mane et al., 2007).

$$E = \frac{1}{2B^{1/2}} \quad (\text{Eşitlik 4.8})$$

$q_s$  ve B değerleri, D-R izoterminin doğrusallaştırılması yoluyla belirlenebilir. Eşitlik 4.7'yi kullanarak  $\ln(q_e)$  ile  $\varepsilon^2$  arasında çizilen grafik doğrusal bir grafikte eğim B'yi ve kesim noktası ise  $\ln(q_s)$  değerini vermektedir (Piccin et al., 2011).

Enerji parametresi modellerinde R-D, sorpsiyon enerji değerini, ortalama serbest enerjiyi (E) ve sorpsiyon ısısını göstermek için kullanılmaktadır. Hesaplanan E değeri adsorpsiyon türünü belirleyebilen bir parametredir (Itodo AU and Itodo HU, 2010). Aslında, E fiziksel sorpsiyonun kimyasal sorpsiyona, iyon değişimine vb. baskın olup olmadığının bir göstergesidir. Çezilge 4.3'te görüldüğü gibi, gerçekleştirilen deneyler için 7.624 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. E ( $\text{kJ/mol}$  olarak) 20 kJ/mol'den düşük olduğunun belirlenmesi, Atkins'e göre fiziksel sorpsiyonun özelliklerini göstermektedir (Atkins, 1999). Buna göre, fiziksel sorpsiyon, adsorban ve adsorbe edilen madde arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan spesifik olmayan bir adsorpsiyondur (Atkins, 1999). Diğer taraftan, kimyasal sorpsiyon spesifik bir adsorpsiyon olmak üzere maddenin tek tabakalı tutulması ile sınırlıdır. Burada, adsorban ve adsorben edilen madde arasında bir kovalent bağ oluşur ve sonuçta elde edilen entalpisi 200 kJ/Mol civarındadır (Atkins, 1999). Bu nedenle bu çalışmada, Cr(VI)'nın GO-NH<sub>2</sub>@BS üzerinde adsorpsiyonu kimyasal sorpsiyonda olduğu gibi tek tabaka tutulmasıyla sınırlı olmadığı ifade edilebilir.

**Çizelge 4.3.** Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerinin parametreleri

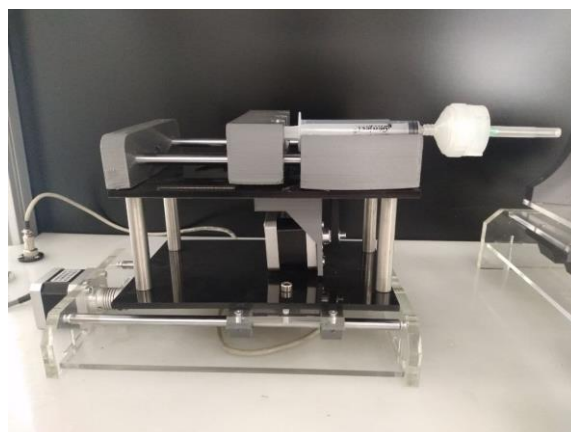
Langmuir izoterm modeli	$Q_0$ , mg/g	b, L/mg	$R^2$
	20.533	0.328	0.951
	k, (mg/g).(mg/L) <sup>-1/n</sup>	n	$R^2$

<b>Freundlich izoterm modeli</b>	4.791	1.977	0.994	
<b>D-R izoterm modeli</b>	$X_m$ , mol/g	K, mol <sup>2</sup> /kj <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	E, kj/mol
	3.534	0.0086	0.946	7.624

#### 4.2.2.2. Sürekli Sistemde Giderim Denemeleri (Filtrasyon Denemeleri)

Kesikli yöntem ile adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesinin ardından, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemenin Cr(VI)'ya karşı gözlenen yüksek adsorpsiyon kapasitesinin uygulama alanı olarak basit ve ekonomik şırınga sistemi kullanılarak sürekli sistemde giderim çalışması da gerçekleştirilmiştir.

Su arıtma tesisatlarının zorluklarının üstesinden gelmek için, piyasada bulunan şırıngalara oldukça seçici bir kompozit malzeme eklenmesine dayalı bir sistem tasarlanmıştır. Bu sistem, gerçek numunelerde tespit edilen seviyelerindeki Cr(VI)'nın sudan verimli bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Cr(VI)'ya karşı iyi bir adsorpsiyon performansı sağladığından dolayı, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemesinin, filtrasyon performansı, laboratuvarında yapılan sürekli bir akış sistemi sağlayan şırınga yapısı (Şekil 4.31) yardımıyla araştırılmıştır. Çapı 5 cm olan GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzeme (etkili filtrasyon alanı = 12.57 cm<sup>2</sup>, ağırlık = 35.1 mg) yeniden kullanılabilir bir şırınga filtre tutucusuna yerleştirilerek bir peristaltik pompa yardımıyla farklı derişimlerdeki Cr(VI) çözeltisi malzeme içinden farklı akış hızlarında geçirilmiştir.



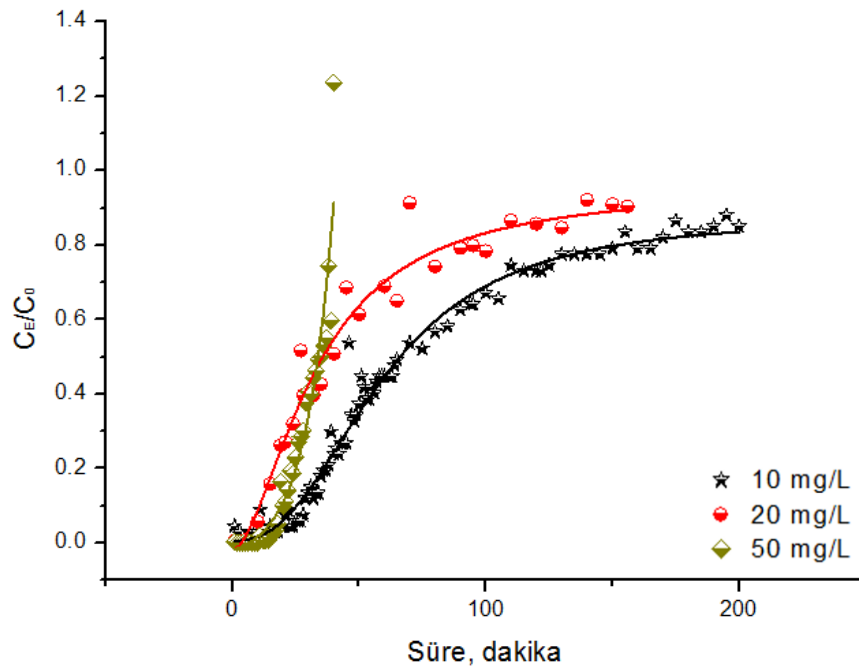
Şekil 4.31. Laboratuvarında yapılan sürekli akış sistemi

Sürekli akış için düzenlenen şırınga sistemi kullanılarak başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun ve akış hızının giderime olan etkileri incelenmiş ve malzemenin

rejenerasyonu çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, gerçek numune uygulaması da gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

#### 4.2.2.2.1. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi

Öncelikli olarak, Cr(VI)'nın başlangıç konsantrasyonunun GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemenin performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şırınga sisteminde Cr(VI) çözeltisinin kompozit malzeme içinden geçmesiyle birlikte, Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleşmiş ve adsorpsiyonda rol oynayan aktif bölgelerin sayısı ve dolayısıyla kırılma noktasına (breakthrough) ulaşma zamanının kısaldığı görülmüştür. Kırılma noktası, C/C<sub>0</sub>'nun 0,05'e eşit olduğu nokta olarak tanımlanmış olup, karşılık gelen giderim verimliliği de %95 olarak değerlendirilmiştir. C/C<sub>0</sub>=0.80 ise doygunluk noktası olarak tanımlanmaktadır (Zhao et al., 2019).



**Şekil 4.32.** GO-NH<sub>2</sub>@BS ile gerçekleştirilen sürekli akış sisteminde farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasındaki değişimler

10 mg/L Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu için elde edilen değişimlerde görüldüğü gibi (Şekil 4.32), kompozit malzeme, ilk dakikada Cr(VI)'nin %95.52'sini gidermiştir. Ardından, kompozit malzemenin 95. dakikada doygunluğa hale geldiği %35.82 değerine ulaşmıştır. Doygunluk noktası 510 mL'ye karşılık gelen 170 dakika

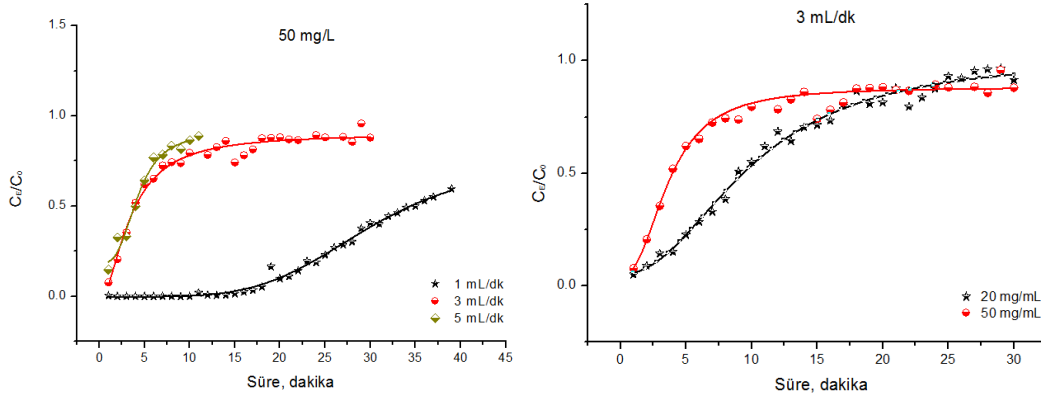
civarında belirlenmiştir. Bu noktadan sonra, alıkonma 200. dakikada %14.93'e ulaşana kadar daha kararlı bir oranda azalmıştır.

20 mg/L'lik bir Cr(VI) konsantrasyon için, ilk dakikada kromun %99,48'i giderilmiştir. Ancak elde edilen değişim yaklaşık 60 dakikada, %31.04'lük bir tutma oranıyla dengeye ulaşmıştır. Doymunluk noktasına 100 dakikada (doymunluk hacmi 300 mL) ulaşılırken, 156 dakika %9.63'lük bir tutma oranıyla deneyi sonlandırmak için yeterli olarak değerlendirilmiştir.

50 mg/L Cr(VI) eğrisi ise nispeten benzer karakteristik değişim göstermemiştir. %100'lük yüksek bir tutma oranıyla başlamış, ancak uzun bir süre neredeyse değişmeksizin hareket ederek sabit bir tutma oranına ulaşmamıştır. Yaklaşık 20 dakikada hızla yükselmiş, %74.40 tutma oranı ile 38 dakikada hızlı bir şekilde doymunluğa ulaştığı görülmüştür (doymunluk hacmi 114). Aslında, aşırı yüksek Cr(VI) konsantrasyonu kompoziti hızlı bir şekilde doyurduğu ve beklenen eğrilerden sapmaya neden olduğu değerlendirilmiştir. Gerçek numune uygulamalarında krom konsantrasyonlarının 100-260 µg/L arasında olduğu bildirilmekte olduğu için (Kazakis et al., 2017; Naz et al., 2016; Tiwari and De Maio, 2017) daha yüksek konsantrasyonlar değerlendirilmemiştir.

Kırılma noktası ( $C/C_0=0.05$ ) ve doymunluk noktası ( $C/C_0=0.95$ ) dikkate alınarak eğrilere genel bir bakış, konsantrasyon yükseldikçe karakteristik noktaların yanı sıra eğrilerin de daha düşük sürelerle (sola kaydığını) göstermektedir. Bu durum, numunenin konsantrasyonunun artmasıyla aktif adsorpsiyon bölgelerinin doyması ve dolayısıyla doymunluğun daha hızlı elde edilmesiyle açıklanmaktadır. İşlemlerin aynı akı değerinde sürdürülmesinden dolayı aynı miktarda çözeltinin kompozit ile maruz tutulmasına rağmen, artan konsantrasyonla daha kısa zamana sahip olduğu ifade edilebilir. Doymunluk noktasına gelince, aynı şekilde konsantrasyonlar yükseldikçe kompozitin doyma ulaşması için geçen süre de kısalmaktadır. Bu noktada, Cr(VI) iyonu başlangıç konsantrasyonunun artmasından dolayı kompozitin aktif yüzeylerini hızlıca kaplanması ve daha kısa doymunluk süresine neden olduğu görülmüştür. Bu durum literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisindedir (Li et al., 2018; Pan et al., 2022).

#### 4.2.2.2.2. Akış hızının etkisi



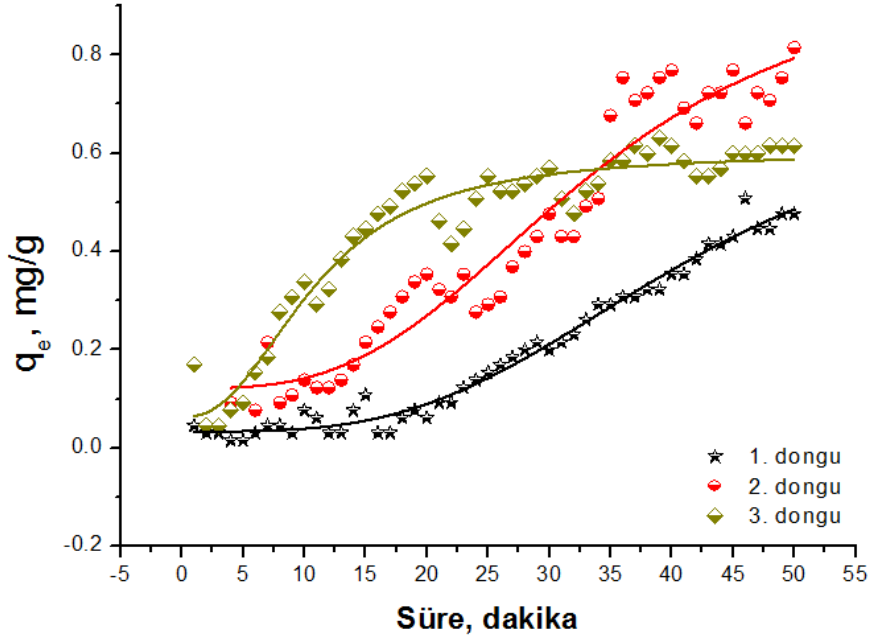
Şekil 4.33. Sürekli akış sisteminde akış hızı ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi

İki farklı konsantrasyondaki (20 mg/L ve 50 mg/L) çözeltiler, kompozit içeren şırıngadan üç farklı akış hızında (1 mL/dk, 3 mL/dk ve 5 mL/dk) geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.33'te sunulmuştur. Aynı konsantrasyon için (örneğin 20 mg/L), çözeltilerin malzemeden geçiş hızı arttıkça, adsorpsiyon bölgeleri ile Cr(VI) iyonunun temasta olduğu sürenin azaldığı, buna bağlı olarak da daha kısa sürede kırılma noktasına ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu durum, 50 mg/L konsantrasyona ait olan grafikte de akış hızı arttıkça, eğrinin sağdan sola doğru kayması anlamına gelmektedir. 50 mg/L'lik aynı konsantrasyon için 1 mL/dk akış hızında 40 dakikalık filtrasyondan sonra bile doyumluk sağlanamazken, 5 mL/dk akış hızında elde edilmesi 10 dakika sürmüştür. Denemelerin daha sonraki aşamalarında 3 mL/dk'lık akış hızı kullanılmıştır.

#### 4.2.2.2.3. Rejenerasyon

Kompozitin rejenerasyonu, prosesleri daha ekonomik hale getirmesi ve çevresel etkiyi azaltması nedeniyle dikkate alınması gereken faktörlerden biridir. Ayrıca, kompozitin yeniden kullanımına ve rejenerasyonuna yol açan mekanizmaları anlamak için de değerlendirilebilmektedir. GO-NH<sub>2</sub>@BS ile gerçekleştirilen sürekli akış sisteminde Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında, adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünün ve kompozitin yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için kompozit malzemelerin rejenerasyonu 0.1 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her çalışmadan sonra 10 mL NaOH solüsyonu, kompozit malzemeyi içeren şırıngadan süzülmüştür. Daha sonra, kompozit 20 mL deiyonize suyla yıkanmıştır. Ardından deney süreçler yeniden

gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon verimlerini gözlemek için rejenerasyon işlemi her kompozit için 3 kez tekrarlanmıştır.



Şekil 4.34. Sürekli akış sisteminde farklı rejenerasyon sonrası Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit membranının performansları

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, adsorpsiyon kapasitesindeki azalmadan dolayı, her bir rejenerasyon sonrası kırılma noktasına ulaşılma süresinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, Argun'un (2008) adsorbant kapasitesinin her tekrarlanan rejenerasyon döngüsü ile azaldığını bulduğu için elde ettiği sonuçlarla uyumludur (Argun and Dursun, 2008). Adsorpsiyon kapasitesindeki bu azalma iki nedenden dolayı ortaya çıkabilmektedir: birincisi, bazı metal iyonları kompozitle temas ettikten sonra kuvvetli bir şekilde tutunarak sabitlenir ve söz konusu aktif bölgeler gelen iyonlar tarafından erişilemez hale gelerek iyon değişim bölgeleri zamanla azalır. İkinci olası mekanizmada ise, rejenerasyon aşaması sırasında güçlü bir şekilde tutulan katyonik türler uzaklaştırıldığında, aktif amin bölgelerinin de yapıdan uzaklaşması nedeniyle olabilir. Bu durum, kompozit iskelet yapısının bozunmasına ve adsorpsiyon/iyon değişim bölgelerinin kaybolmasına neden olmaktadır. Ancak, daha önce elde edilen verilerden fiziksel sorpsiyonun oluşmasının görülmesinden dolayı, Cr(VI)'nın GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemede tutunma mekanizmasının ilk maddeye ilişkin olduğunu ifade edilebilir.

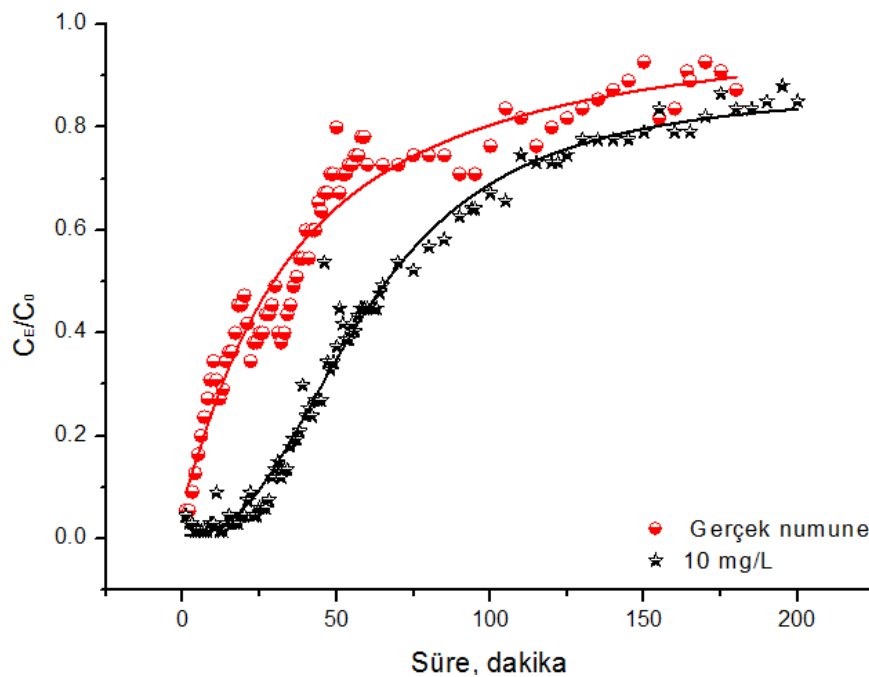
#### 4.2.2.2.4. Gerçek Numune Uygulaması

Sürekli akış sisteminde GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemenin Cr(VI) iyonunu giderme performansı gerçek numune uygulaması ile de test edilmiştir. Konya'daki endüstriyel bir kurumdan temin edilen gerçek numunede Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılması gerçekleştirilmiş ve sentetik Cr(VI) çözelti için elde edilen performansla kıyaslanmıştır. Temin edilen gerçek numunenin ağır metal içeriği ICP-MS kullanılarak belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.4'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.4.** Gerçek numunenin metal iyonları içeriği  
(16 kez seyreltilmiş)

Metal iyonu	Konsantrasyonu
Cr (VI), mg/L	125
Fe <sup>2+</sup> ,mg/L	2.15
Co <sup>2+</sup> , mg/L	0.02
Zn <sup>2+</sup> , mg/L	0.42
As (V), mg/L	0.04
Hg <sup>2+</sup> , mg/L	1.23

Gerçek numunede Cr(VI) konsantrasyonunu 10 mg/L'ye ayarlamak için gerekli seyreltme yapılmış ve sürekli akış sisteminde kompozit malzemeyi içeren şırıngadan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.35'de verilmiştir.



**Şekil 4.35.** Cr(VI) konsantrasyonunun 10 mg/L olduğu sentetik ve gerçek numunelerdeki giderim performansları

Şekil 4.35'de görüldüğü gibi, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzeme ilk dakikadan itibaren içinden geçen Cr(VI) iyonunu büyük orandan tutmuş olup, %94.54'lük bir uzaklaştırma oranı sağlamıştır. Kırılma noktasında ise 10 mg/L sentetik numunesi için 20 dakika civarında gözlenirken, gerçek numunenin ilk dakikasında gözlenmiştir. Doygunluk noktası da sola kayma göstermiştir: 10 mg/L sentetik numune için 170. dakikada gözlenirken, gerçek numune için 120'de gözlenmiştir. Bu durum, kompozit malzemenin aktif bölgelerini (pozitif yüklü bölgeler) işgal edebilecek diğer metallerin varlığı ile açıklanabilmektedir (Memon et al., 2006; Sengupta et al., 1988). Gerçek numune uygulaması için elde edilen bu veriler, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemeyle atık ortamında bulunan diğer metal iyonlarından önemli bir engelleme olmaksızın Cr(VI) iyonlarının başarılı bir şekilde uzaklaştırabildiğini göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, farklı grafen bazlı biyopolimer kompozitler farklı yaklaşımlarla hazırlanmış, elde edilen bu kompozit malzemelerin gaz sensör ve Cr(IV) giderimine yönelik uygulamaları araştırılmıştır.

Kompozit malzemelerin hazırlanması için, öncelikle grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (iGO) ve amin fonksiyonlandırılmış grafen oksit (GO-NH<sub>2</sub>) gibi karbon temelli nanomalzemeler literatüre dayalı olarak kimyasal yöntemlerle sentezlenmiştir. Diğer taraftan, biyopolimer olarak son yıllarda ilgi çekici bir polimer olan bakteriyel selüloz (BS) nanofiberler de literatüre göre laboratuvar ortamında elde edilmiştir. Bu nanomalzemelerin farklı yöntemlerle katkılanması sonucu grafen bazlı biyopolimer kompozitler elde edilmiş ve detaylı olarak karakterize edilmiştir. Çalışmamızda özgün olarak, hazırlanan GO@BS ve iGO@BS gaz sensör performansları ve ağır metal giderim yetenekleri incelenmiştir. Hazırlık aşaması sırasında, iGO@BS'yi elde etmek için, iGO'yu BS matrisine homojen bir şekilde dahil etmenin mümkün olmaması nedeniyle iGO'yu bir BS matrisinde karıştırmak yerine GO@BS'yi indirgenmenin gerekli olduğu bulunmuştur. Bu zorluk, zaten homojen olan GO@BS kompozitin askorbik asit ile indirgenmesiyle aşılmıştır. Ayrıca taze hazırlanmış GO kullanımının kompozitin homojenliği üzerinde daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Tüm çalışmada kullanmak için GO stoğunun hazırlanması kompozit hazırlanmasına ilişkin deneysel süreçlerde tekrarlanabilirlik problemleri oluşturduğu için, kullanılacak GO süspansiyonu belirli periyotlarda (2-3 ay) taze olarak hazırlanmıştır. GO@BS ve iGO@BS kompozit malzemelerin çeşitli gaz türlerine yönelik algılama performansları uygun nitelik sunmakla birlikte, ağır metallerin adsorpsiyonuna yönelik performansları oldukça zayıftır. Diğer taraftan, metal iyonlarını tutmasına yönelik olarak GO'nun yüzey gruplarının fonksiyonlandırılmış bir versiyonu olan GO-NH<sub>2</sub> elde edilmiş ve BS biyopolimeri matriksine katkılanmıştır. GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemesi ile gerçekleştirilen denemelerde ise, bu kompozit malzemenin yüksek oranda Cr(VI) adsorpsiyonu sağladığı görülmüştür. Bundan dolayı, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemesi kullanılarak sulu ortamdaki Cr(VI)'nın adsorpsiyonu ve giderimine yönelik çalışmalar planlanmıştır. Ancak, gaz sensör uygulamaları için filtrasyon yöntemiyle elde edilen kompozit yapılarda (GO@BS ve iGO@BS) giderim uygulamaları için gerekli su akısının

çok düşük olması ve yüksek basınç gerektirmesi nedeniyle, giderim de bunların kullanılması mümkün olmadığı görülmüştür. Bundan dolayı, GO@BS ve GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemeleri liyofilizasyonun tekniğinin kullanıldığı farklı bir hazırlama yöntemiyle de elde edilmiştir. Taze hazırlanmış kompozit karışımın hızlıca dondurulması ve ardından kurutulmasıyla su akısını sağlayabilen gözenek yapılarının olduğu bu malzemelerden yüksek adsorpsiyon gösteren GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozitle, laboratuvar ortamında kurulmuş basit ve ekonomik bir yöntemle (şiringa sistemi) Cr(VI)'nın giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

#### *Gaz Sensör Performansları Değerlendirildiğinde:*

Kokusuz, renksiz ve zararlı olabilen gazlara karşı birçok kritik uygulamalarda gaz sensörlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Aygıtların çalışma prensibinde, aktif malzeme yüzeyine gaz adsorpsiyonu sonucunda malzemeye ait elektriksel özelliklerin adsorbe edilen molekül oranına bağlı olarak değişmesidir. Gaz adsorpsiyonu sonucu sinyalin elde edilmesi durumda süpürücü gaz sayesinde desorpsiyon gerçekleştirilebilir ve sensör toparlanıp yeniden kullanılabilir. Adsorpsiyon mekanizmaları sensör malzemesinin yüzey durumuna ve gaz molekülünün özelliklerine bağlıdır. Malzeme yüzeyinin gözenekli ve farklı elektronegatiflik değerlerine sahip atomlardan oluşması hedef gaz molekülünün difüzyonunu ve malzemeye adsorpsiyonunu etkilemektedir. Gazın uzaydaki hacmi ve geometrisi, yapısında barındırdığı atom türlerinden kaynaklanan polaritesi aktif malzemeye olan afinitesini belirlenmektedir. Böylece adsorpsiyon sırasında polar gaz polar yüzeyle, apolar gaz ise apolar yüzeyle etkileşim halindedir. Mevcut çalışmada farklı oranlarda ve farklı yüzey fonksiyonlarına sahip grafen türevleri (GO ve iGO) içeren bakteriyel selüloz (BS) matrisli kompozitlerin gaz sensör performansları incelenmiştir. Sensör performansları farklı özelliklere sahip gaz molekülleri ile test edilmiştir; (i) apolar, oksitleyici ve küçük O<sub>2</sub> molekülü, (ii) iki polar bağın simetrik yapısından kaynaklı apolar, oksitleyici ve lineer CO<sub>2</sub> molekülü (iii) polar, indirgeyici, hidrojen kaynağı sayesinde hidrojen bağ oluşturma potansiyeline sahip CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH molekülü ve (iv) polar indirgeyici, yabancı yapının içerdiği hidrojen ile hidrojen bağ oluşturabilme potansiyeline sahip (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O molekülü seçilmiştir. Sonuç olarak, sensör performanslarının hangi mekanizmalardan kaynaklanabileceği ve hangi kompozitin optimum katkı miktarına sahip olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır.

GO@BS kompozitleri fiber yapıları BS ve katmanlardan oluşan GO malzemelerinin birleşmesinden meydana gelmektedir. Fiber yapıları BS malzemesinin geniş ve esnek temas alanı sunması sayesinde bünyesinde gaz moleküllerinin difüzyonunu kolaylaştırmakta, aynı zamanda GO tabaklarının agregasyonunu engellemektedir. Her iki grafen temelli malzemenin de karbon esaslı iskelete bağlı az yada çok -OH, -C=O ve -COOH gibi fonksiyonlar bulunmaktadır. Böylece polar davranış sergileyen bütün kompozitlerle ile aseton ve etanol gazları tayin edilebilmiştir. Polar-polar etkileşimlerinin nispeten kuvvetli olması hem yüksek sensör hassasiyetleri, hem de ölçüm esnasında cevap sürelerinin hızlı olmasıyla birlikte sonrasındaki toparlanma sürelerinin daha uzun olmasıyla anlaşılmaktadır. Ancak artan farklı derişimlerde adsorpsiyon/desorpsiyonun döngüsünün ardından ilk direnç değerlerinden uzaklaşılması bir miktar gazın azot süpürmesiyle desorbe olmayacağı da görülmüştür. Etanol ve aseton gaz sensör performansları kıyaslandığında farklı oranlarda ve farklı nitelikte hassasiyet gözlenmiştir. Bu durum, etanol adsorpsiyonu esnasında oluşan hidrojen bağındaki hidrojen atomunu kendisi de taşıırken, asetonunda ise hidrojen atomu sadece malzeme yüzeyinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Diğer taraftan, malzemenin GO ve iGO olması gaz türüne göre farklı tepkilere neden olduğu tespit edilmiştir. Apolar olan O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları ile elde edilen gaz sensör performanslarının çok düşük olması kompozit ile etkileşimin zayıf olduğunu göstermektedir. Ancak %10 ve üzeri GO katkı içeren kompozit CO<sub>2</sub>'ye karşı tepki gösterirken, %30 GO katkı içeren kompozit O<sub>2</sub>'ye karşı ancak tepki göstermektedir. Simetrik yapıdaki O<sub>2</sub>'nin apolar bir yapı olmasından dolayı kompozit yüzeyine ancak zayıf Van der Waals etkileşimleriyle ile bağlanabildiği söylenebilir. Sadece %30 GO@BS kompozitin O<sub>2</sub>'ye cevap vermesi aralarındaki zayıf etkileşimi doğrular niteliktedir. CO<sub>2</sub> molekülü ise merkezde elektronegativitesi daha düşük C ( $X_C = 2.55$ ) ve her iki ucunda elektronegativitesi daha büyük iki O ( $X_O = 3.44$ ) atomunun oluşturduğu iki simetrik polar bağdan ibarettir. CO<sub>2</sub> molekülündeki oksijenlerin nispeten daha kuvvetli bazik karakter taşıması, kompozit ile etkileşimini artırmakta ve daha düşük oranda GO içeren kompozitlerin elektrik özelliklerini etkilediği görülmüştür. Apolar gazlardan elde edilen sonuçlar, kompozit malzemelerinin elektrik özelliklerini, dolayısıyla gaz sensör performanslarını GO malzemesinin ağırlıkça üstlendiğini ortaya koymaktadır. Bu değerlendirmeyi doğrulamak için, yapısında barındırdığı oksijen fonksiyonları GO malzemesinin direncini artırmasından dolayı ılımlı indirgenme prosesi uygulanarak indirgenmiş grafen oksitli (iGO) içeren kompozit malzemesi de hazırlanmış ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Çalışmada kullanılan dört gazın performansları kıyaslandığında, başta

etanol olmak üzere en iyi sonuç sergileyen kompozitin %20 GO@BS olması sebebiyle, sadece %20 iGO içeren kompoziti hazırlanıp gaz sensör performansları incelenmiştir.

Deneysel sonuçlarda ve yukarıda ifade edildiği gibi yüksek hassasiyetle en iyi sensör performansını %20 GO@BS kompozit malzemenin apolar olan oksijen ve karbon dioksitin moleküllerinden daha çok, polar olan etanol ve aseton gazlarına karşı verdiği tespit edilmiştir. GO tabakalarının indirgenme sonucu iGO yapısına dönüşmesiyle kompozit malzemenin direncinin düşmesi ve grafen iskeleti yüzeyinde etanolla hidrojen bağı kuracak atomların (epoksi, hidroksil grupları vb.) uzaklaşmasından dolayı, %20 iGO@BS içeren kompozit malzemenin etanol gazını düşük hassasiyetle tayin edebildiği görülmüştür. Bu sonuç, etanol ve aseton gazları için elde edilen sensör performanslarında GO tabakalarının aktif rol oynadığını göstermektedir. Etanol ortamında direnç değişimi %20 GO@BS kompoziti için 40 MΩ kadar gözlemlenirken, %20 iGO@BS kompoziti için 0.10 MΩ ile sınırlandırıldığı görülmüştür. Bu durum, gaz sensörlerdeki aktif merkezlerin GO ve iGO olduğunu doğrularken, moleküllerin etkileşme noktalarının iskelet yapılarındaki fonksiyonel gruplar olduğunu ortaya koymaktadır. Bundan dolayı sensör cevap süresi ve toparlanma süresi diğer kompozit ve gazlara göre çok daha düşüktür. Sonuç olarak, sadece etanol ortamında anlamlı ve zayıf performans gösteren iGO@BS içeren kompozitin hassasiyeti %3 değerini aşmamaktadır. Ayrıca, %20 iGO@BS içeren kompozit malzemenin etanol ve aseton için GO içeren kompozite göre farklı davranışlar sergilemesi ele alındığında ise, bu gazların GO ve iGO iskeletlerinde farklı bölgelerle (yüzey veya uç fonksiyonel gruplar) etkileşme içerisinde olduğuna da işaret etmektedir. Bu noktada, etanol molekülleri sadece iGO tabakalarında artakalan uç karboksil gruplarıyla hidrojen bağı kurabilirken, GO tabakalarında ise yüzeyindeki epoksi ve hidroksil gruplarıyla da etkileşim göstermesine atfedilmiştir. Buna ilaveten, kompozitteki GO katkı oranının %20'den %30'a yükselmesiyle malzeme esnekliğini kaybedip nispeten kırılğan davranış sergilediği görülmüştür. Kompozitteki GO katkı miktarının kompozit yapısıyla birlikte yüzey kimyasını da etkilediği de anlaşılmıştır.

#### *Giderim Çalışmaları Değerlendirildiğinde:*

Adsorpsiyon, çevresel sorunlar arttıkça son derece gelişen bir süreçtir. Adsorpsiyon, deniz suyu veya endüstriyel atık su olsun, içme suyunun arıtılması veya kanalizasyon arıtmasının sonunda bir cilalama aşaması olarak olsun, atık sulardan birçok kirleticiyi uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Bu kirleticiler, bu çalışmanın odak noktası

olan Cr(VI) içerir. Cr(VI), zehirliliğine ek olarak sudaki bolluğu nedeniyle insanlar, deniz yaşamı ve içinde bulunduğu su kütlesi için toksik ve tehlikelidir. Geçen on yıllar boyunca, çevresel numunelerden toksik altı değerlikli kromun (Cr(VI)) sekestrasyonu için çeşitli adsorban materyallerin hazırlanması ve uygulanması, dünya çapındaki araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir.

Grafen temelli kompozitler GO kullanılarak hazırlanıp adsorban olarak kullanılmıştır. İlk olarak, GO@BS çeşitli ağır metallere karşı test edilmiştir, ancak anlamlı bir adsorpsiyon performansı kaydedilmemiştir. GO-NH<sub>2</sub>@BS test edildiğinde ise Cr(VI)'yı etkili bir şekilde çözeltiden uzaklaştırdığı görülmüştür. Optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemek için öncelikle kesikli sistemde çeşitli deneyler yapılmıştır. Optimal adsorpsiyonun pH 1.0'da gerçekleştiği bulunmuştur. Bunun yanı sıra adsorpsiyon dengesine ilişkin çalışmalar da yapılmıştır. Deneysel sonuçlar, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Redushkevich'in modelleri ile değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon enerjisinin (E) değerleri (D-R modelinden) mevcut adsorpsiyon tipinin göstergesi olup deneysel hesaplarımızda 7.624 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu sonuç, GO-NH<sub>2</sub>@BS üzerinde Cr(VI)'nın adsorpsiyonunun bir fiziksel sorpsiyon olduğunu göstermektedir. Kesikli testlerden elde edilen verileri doğrusallaştırmak için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Elde edilen veriler söz konusu adsorpsiyon sürecinin beklenildiği gibi Freundlich modeliyle uyumlu olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasının, GO tabakasının yüzeyinde ve kenarlarında pozitif yüklü amin gruplarının ve negatif yüklü Cr(VI)'nın etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, GO iskeleti sadece büyük bir temas alanı sağlarken, yüzeylerinde bulunan amin gruplarının ise asıl tutunmanın olduğu aktif merkezleri oluşturduğu ifade edilebilir. BS matriksi ise GO tabakalarını topaklanmasını engellemeyi yanı sıra kompozit malzemede fiberler arasından çözeltilinin akısının sağlanabileceği gözenekleri de oluşturmaktadır.

Ekonomik ve basit uygulama sağlamak için, laboratuvar ortamında tek kullanımlık şırınga ve filtrelerle sürekli bir filtrasyon sistemi tasarlanmıştır. Sürekli sistemde, kırılma eğrisi üzerindeki etkisini gözlemlemek için başlangıç konsantrasyonu değiştirilmiştir. Akış hızı da incelenip optimum akış hızı 3 mL/dk olarak bulunmuştur. Aynı kompozit NaOH ve deiyonize su ile durulandıktan sonra 3 kez kullanılarak rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Kompozit, üçüncü döngüden sonra hala kabul edilebilir performans göstermiştir. Sonunda endüstriden alınan gerçek bir numune sürekli sistemde test edilmiştir. Aktif bölgeler için Cr(VI) ile rekabet eden diğer ağır metallerin

varlığına rağmen sentetik numunelerle elde edilen sonuçlara yakın eğrinin elde edilmesi, GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzeme içerisindeki amin gruplarının gerçek numune içerisindeki Cr(VI) için nispeten seçici davrandığını göstermiştir. Bu sonuç, elde edilen GO-NH<sub>2</sub>@BS kompozit malzemenin Cr(VI)'nın giderimi için endüstriyel bir uygulama bulabileceğini ortaya koymuştur.

## 5.2. Öneriler

Bakteriyel selüloz, bakteriler tarafından uyumlu bir 3D selüloz nanolif ağı olarak sentezlenen bir biyopolimerdir. Bu ağ, dikkate değer mekanik özelliklere sahiptir ve çeşitli farklı uygulamalar için nanokompozitlerin hazırlanmasında matris olarak kullanılmıştır. Saf tek grafen tabakalar, GO ve iGO dahil olmak üzere grafen nanomalzemeler, elektrik iletkenliği, absorpsiyon ve adsorpsiyon yetenekleri gibi yeni özelliklere sahip polimerik malzemeler sağlamak için kullanılmıştır. Hem bakteriyel selülozun hem de grafenin kendine özgü özelliklerinden yararlanmak için, başta grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit olmak üzere grafen nanomalzemeleri başarılı bir şekilde dahil etmek için birçok işleme tekniği geliştirilmeli. Filmler, membranlar, hidrojeller ve aerogeller, çeşitli işleme yolları kullanılarak üretilir.

Biyopolimer/grafen bazlı kompozitleri medikal, enerji, adsorban, elektronik ve inşaat gibi geniş uygulamalarda kullanmanın farklı avantajlarına rağmen, uygulamaları çoğunlukla laboratuvar ölçeğiyle sınırlıdır. Bu sorunun üstesinden gelmek ve büyük ölçekli hazırlık için kolay, hızlı, yeşil ve ucuz yöntemler bulmak için çeşitli modifikasyon, boyut ve tekdüzelik kontrolü ve yaşam döngüsü değerlendirmesini anlamaya yönelik araştırmalar yapılmalıdır. Gelecekte, yüksek performans ve sürdürülebilirliğe sahip mühendislik ürünü biyopolimer/grafen bazlı kompozitlerin geliştirilmesine yönelik artan ilginin endüstriyel uygulamalarını geliştirmesi bekleniyor. Biyopolimer/grafen bazlı kompozitler geliştirmek için öncül olarak biyokütle atıklarını kullanmak, bunların maliyet etkinliğini ve çevre dostu olmalarını artırabilir. Bu çalışmanın, bu alandaki araştırmacılara çeşitli uygulamalar için yeşil ve sürdürülebilir biyopolimer/grafen bazlı kompozitler geliştirmeleri için bir fikir ve ilham vermesi beklenmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., Kim, H.S., 2015. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Sci. Rep.* 5.
- Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Saurabh, C.K., Hossain, M.S., Adnan, A.S., Dungani, R., Paridah, M.T., Mohamed, Z.I.S., Fazita, M.R.N., Syakir, M.I., Haafiz, M.K.M., 2016. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*
- Agarwal, M., Lvov, Y., Varshney, K., 2006. Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating. *Nanotechnology* 17, 5319–5325.
- Ahlers, S., Müller, G., Doll, T., 2005. A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials. *Sensors Actuators, B Chem.* 107, 587–599.
- Akoğlu, A., Gül Karahan, A., Lütfü Çakmakçı, M., Çakır, İ., Üniversitesi, A., Fakültesi, M., Mühendisliği Bölümü, G., Mühendislik Mimarlık Fakültesi, A., 2010. Bakteriyel Selülozun Özellikleri ve Gıda Sanayisinde Kullanımı. *Gıda* 35, 127–134.
- Algothmi, W.M., Bandaru, N.M., Yu, Y., Shapter, J.G., Ellis, A. V., 2013. Alginate–graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material. *J. Colloid Interface Sci.* 397, 32–38.
- Alizadeh, T., Soltani, L.H., 2016. Reduced graphene oxide-based gas sensor array for pattern recognition of DMMP vapor. *Sensors Actuators, B Chem.* 234, 361–370.
- Allègre, C.J., Poirier, J.P., Humler, E., Hofmann, A.W., 1995. The chemical composition of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 134, 515–526.
- An, D., Yang, L., Wang, T.J., Liu, B., 2016. Separation performance of graphene oxide membrane in aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Andersson, J., Stenhamre, H., Bäckdahl, H., Gatenholm, P., 2010. Behavior of human chondrocytes in engineered porous bacterial cellulose scaffolds. *J. Biomed. Mater. Res. A* 94, 1124–1132.
- Araújo, I.M.S., Silva, R.R., Pacheco, G., Lustri, W.R., Tercjak, A., Gutierrez, J., Júnior, J.R.S., Azevedo, F.H.C., Figüêredo, G.S., Vega, M.L., Ribeiro, S.J.L., Barud, H.S., 2018. Hydrothermal synthesis of bacterial cellulose–copper oxide nanocomposites and evaluation of their antimicrobial activity. *Carbohydr. Polym.* 179, 341–349.
- Argun, M.E., Dursun, S., 2008. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. *Bioresour. Technol.* 99, 2516–2527.
- Arjumand, R., 2016. Proline-Based Chiral Stationary Phases: Insights Into The

- Mechanism Of Chiral Selectivity. Queen's University (UK).
- Aslam, S., Bokhari, T.H., Anwar, T., Khan, U., Nairan, A., Khan, K., 2019. Graphene oxide coated graphene foam based chemical sensor. *Mater. Lett.* 235, 66–70.
- Ates, S., Zor, E., Akin, I., Bingol, H., Alpaydin, S., Akgemci, E.G., 2017. Discriminative sensing of DOPA enantiomers by cyclodextrin anchored graphene nanohybrids. *Anal. Chim. Acta* 970, 30–37.
- Atkins, P., 1999. *Physical chemistry*, 6th editio. ed. Oxford University Press, Oxford.
- Avouris, P., Dimitrakopoulos, C., 2012. Graphene: synthesis and applications. *Mater. Today* 15, 86–97.
- Azeredo, H.M.C., 2018. Bacterial cellulose for food applications. *Int. J. Adv. Med. Biotechnol.* 1, 3–6.
- Azlouk, M., Durmaz, M., Zor, E., Bingol, H., 2020. Graphene-based recyclable and bifunctional heterogeneous chiral catalyst for direct asymmetric aldol reaction. *Mater. Chem. Phys.* 239.
- Babac, C., Kutsal, T., Piskin, E., 2009. Production and Characterization of Biodegradable Bacterial Cellulose Membranes. *Int. J. Nat. Eng. Sci.* 3, 19–22.
- Bäckdahl, H., Helenius, G., Bodin, A., Nannmark, U., Johansson, B.R., Risberg, B., Gatenholm, P., 2006. Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells. *Biomaterials* 27, 2141–2149.
- Bae, S.O., Shoda, M., 2005. Production of bacterial cellulose by *Acetobacter xylinum* BPR2001 using molasses medium in a jar fermentor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67, 45–51.
- Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A., 2010. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review. *Energy Build.* 42, 1361–1368.
- Balea Martin, A., Negro Alvarez, C., Merayo Cuevas, N., Campano Tiedra, C., Blanco Suárez, A., 2016. Celulosa nanofibrilada y su papel en la industria papelera. *Ind. Quim.* 3, 58–63.
- Bao, C., Song, L., Wilkie, C.A., Yuan, B., Guo, Y., Hu, Y., Gong, X., 2012. Graphite oxide, graphene, and metal-loaded graphene for fire safety applications of polystyrene. *J. Mater. Chem.* 22, 16399–16406.
- Baptista-Pires, L., Mayorga-Martínez, C.C., Medina-Sánchez, M., Montón, H., Merkoçi, A., 2016. Water activated graphene oxide transfer using wax printed membranes for fast patterning of a touch sensitive device. *ACS Nano*.
- Barceloux, D.G., Barceloux, D., 1999. Chromium. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 37, 173–

194.

- Bartram, J., Lewis, K., Lenton, R., Wright, A., 2005. Focusing on improved water and sanitation for health. *Lancet* (London, England) 365, 810–812.
- Basile, A., Cassano, A., Rastogi, N.K., 2015. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications, *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*.
- Basu, S., Bhattacharyya, P., 2012. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem*.
- Basyooni, M.A., Eker, Y.R., Yilmaz, M., 2020. Structural, optical, electrical and room temperature gas sensing characterizations of spin coated multilayer cobalt-doped tin oxide thin films. *Superlattices Microstruct.* 140, 106465.
- Basyooni, M.A., Shaban, M., El Sayed, A.M., 2017. Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films. *Sci. Rep.* 7.
- Battad-Bernardo, E., McCrindle, S.L., Couperwhite, I., Neilan, B.A., 2004. Insertion of an *E. coli lacZ* gene in *Acetobacter xylinus* for the production of cellulose in whey. *FEMS Microbiol. Lett.* 231, 253–260.
- Beliatis, Michail J, Gandhi, Keyur K, Rozanski, Lynn J, Rhodes, Rhys, McCafferty, Liam, Alenezi, Mohammad R, Alshammari, Abdullah S, Mills, Christopher A, G Imalka Jayawardena, K.D., Henley, Simon J, Ravi Silva, S.P., Beliatis, M J, Gandhi, K K, Rozanski, L J, Rhodes, R, McCafferty, L, Alenezi, M R, Alshammari, A S, Mills, C A, G I Jayawardena, K.D., Henley, S J, P Silva, S.R., 2014. Hybrid Graphene-Metal Oxide Solution Processed Electron Transport Layers for Large Area High-Performance Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* 26, 2078–2083.
- Bhattacharai, P., Thapa, K.B., Basnet, R.B., Sharma, S., 2015. Electrospinning: How to Produce Nanofibers Using Most Inexpensive Technique? An Insight into the Real Challenges of Electrospinning Such Nanofibers and Its Application Areas. *Int. J. Biomed. Adv. Res.*
- Bieber, V.S., Ozcelik, E., Cox, H.J., Ottley, C.J., Ratan, J.K., Karaman, M., Tabakci, M., Beaumont, S.K., Badyal, J.P.S., 2020. Capture and Release Recyclable Dimethylaminomethyl-Calixarene Functional Cloths for Point-of-Use Removal of Highly Toxic Chromium Water Pollutants. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 52136–52145.
- Bishop, C., 2011. Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils. *Vac. Depos. onto Webs, Film. Foils*.

- Boehm, H.P., 2010. Graphene—How a Laboratory Curiosity Suddenly Became Extremely Interesting. *Angew. Chemie Int. Ed.* 49, 9332–9335.
- Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A.C., Ruoff, R.S., Pellegrini, V., 2015. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science* (80-. ). 347.
- Bortz, D.R., Heras, E.G., Martin-Gullon, I., 2011. Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites. *Macromolecules* 45, 238–245.
- Burks, T., 2016. Application of Nanomaterials for the Removal of Hexavalent Chromium and their Biological Implications. KTH Royal Institute Of Technology.
- Cai, W., Huang, Y., Wang, D., Liu, C., Zhang, Y., 2014. Piezoresistive behavior of graphene nanoplatelets/carbon black/silicone rubber nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* 131.
- Cao, X., Yin, Z., Zhang, H., 2014. Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* 7, 1850–1865.
- Ccorahua, R., Troncoso, O.P., Rodriguez, S., Lopez, D., Torres, F.G., 2017. Hydrazine treatment improves conductivity of bacterial cellulose/graphene nanocomposites obtained by a novel processing method. *Carbohydr. Polym.* 171, 68–76.
- Chao, Y.H., Wu, J.S., Wu, C.E., Jheng, J.F., Wang, C.L., Hsu, C.S., 2013. Solution-Processed (Graphene Oxide)–(d0 Transition Metal Oxide) Composite Anodic Buffer Layers toward High-Performance and Durable Inverted Polymer Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 3, 1279–1285.
- Charpentier, P.A., Maguire, A., Wan, W. kei, 2006. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose-based vascular prosthetic device. *Appl. Surf. Sci.* 252, 6360–6367.
- Chatterjee, A.P., Mitra, P., Mukhopadhyay, A.K., 1999. Chemically deposited zinc oxide thin film gas sensor. *J. Mater. Sci.* 34, 4225–4231.
- Chen, J., Li, H., Zhang, L., Du, C., Fang, T., Hu, J., 2020. Direct Reduction of Graphene Oxide/Nanofibrillated Cellulose Composite Film and its Electrical Conductivity Research. *Sci. Reports* 2020 101 10, 1–10.
- Chen, L., Peng, X., 2017. Silver nanoparticle decorated cellulose nanofibrous membrane with good antibacterial ability and high water permeability. *Appl. Mater. Today* 9, 130–135.
- Chen, M., Tao, T., Zhang, L., Gao, W., Li, C., 2013. Highly conductive and stretchable

- polymer composites based on graphene/MWCNT network. *Chem. Commun.* 49, 1612–1614.
- Chen, S., Du, X., Jia, L., Chang, H., Ikoma, T., Hanagata, N., 2016a. Synthesis and osteocompatibility of novel reduced graphene oxide–aminosilica hybrid nanosheets. *Mater. Sci. Eng. C* 61, 251–256.
- Chen, S., Du, X., Jia, L., Chang, H., Ikoma, T., Hanagata, N., 2016b. Synthesis and osteocompatibility of novel reduced graphene oxide-aminosilica hybrid nanosheets. *Mater. Sci. Eng. C* 61, 251–256.
- Chen, X., 2015. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data 14–22.
- Chen, Y., Fu, K., Zhu, S., Luo, W., Wang, Y., Li, Y., Hitz, E., Yao, Y., Dai, J., Wan, J., Danner, V.A., Li, T., Hu, L., 2016. Reduced graphene oxide films with ultrahigh conductivity as Li-ion battery current collectors. *Nano Lett.* 16, 3616–3623.
- Chen, Y., Pötschke, P., Pionteck, J., Voit, B., Qi, H., 2018. Smart cellulose/graphene composites fabricated by: In situ chemical reduction of graphene oxide for multiple sensing applications. *J. Mater. Chem. A*.
- Chen, Y., Qi, Y., Yan, X., Ma, H., Chen, J., Liu, B., Xue, Q., 2014. Green fabrication of porous chitosan/graphene oxide composite xerogels for drug delivery. *J. Appl. Polym. Sci.* 131.
- Cheng, C., Nie, S., Li, S., Peng, H., Yang, H., Ma, L., Sun, S., Zhao, C., 2012. Biopolymer functionalized reduced graphene oxide with enhanced biocompatibility via mussel inspired coatings/anchors. *J. Mater. Chem. B* 1, 265–275.
- Cheng, C., Shen, L., Yu, X., Yang, Y., Li, X., Wang, X., 2017. Robust construction of a graphene oxide barrier layer on a nanofibrous substrate assisted by the flexible poly(vinylalcohol) for efficient pervaporation desalination. *J. Mater. Chem. A* 5, 3558–3568.
- Cheng, J.S., Du, J., Zhu, W., 2012. Facile synthesis of three-dimensional chitosan–graphene mesostructures for reactive black 5 removal. *Carbohydr. Polym.* 88, 61–67.
- Cheng, Q., Wu, M., Li, M., Jiang, L., Tang, Z., 2013. Ultratough artificial nacre based on conjugated cross-linked graphene oxide. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52, 3750–3755.
- Cheng, Y., Feng, B., Yang, X., Yang, P., Ding, Y., Chen, Y., Fei, J., 2013. Electrochemical biosensing platform based on carboxymethyl cellulose functionalized reduced graphene oxide and hemoglobin hybrid nanocomposite film. *Sensors Actuators B Chem.* 182, 288–293.

- Chiacchiarelli, L.M., Rallini, M., Monti, M., Puglia, D., Kenny, J.M., Torre, L., 2013. The role of irreversible and reversible phenomena in the piezoresistive behavior of graphene epoxy nanocomposites applied to structural health monitoring. *Compos. Sci. Technol.* 80, 73–79.
- Choe, M., Lee, B.H., Jo, G., Park, J., Park, W., Lee, S., Hong, W.K., Seong, M.J., Kahng, Y.H., Lee, K., Lee, T., 2010. Efficient bulk-heterojunction photovoltaic cells with transparent multi-layer graphene electrodes. *Org. Electron.* 11, 1864–1869.
- Choi, J.H., Lee, J., Byeon, M., Hong, T.E., Park, H., Lee, C.Y., 2020. Graphene-Based Gas Sensors with High Sensitivity and Minimal Sensor-to-Sensor Variation. *ACS Appl. Nano Mater.* 3, 2257–2265.
- Chung, D.D.L., 2015. A review of exfoliated graphite. *J. Mater. Sci.* 2015 511 51, 554–568.
- Ciechańska, D., 2004. Multifunctional Bacterial Cellulose/Chitosan Composite Materials for Medical Applications. *Fibres Text. East. Eur.* 69--72.
- Clemons, C.B., Roberts, M.W., Wilber, J.P., Young, G.W., Buldum, A., Quinn, D.D., 2010. Continuum plate theory and atomistic modeling to find the flexural rigidity of a graphene sheet interacting with a substrate. *J. Nanotechnol.*
- Coleman, M., Tang, X. (Shirley), 2015. Diffusive transport of two charge equivalent and structurally similar ruthenium complex ions through graphene oxide membranes. *Nano Res.* 8, 1128–1138.
- Cong, H.P., Wang, P., Yu, S.H., 2013. Stretchable and self-healing graphene oxide-polymer composite hydrogels: A dual-network design. *Chem. Mater.* 25, 3357–3362.
- Cosgrove, D.J., 2014. Re-constructing our models of cellulose and primary cell wall assembly. *Curr. Opin. Plant Biol.* 22, 122–131.
- Crawford, R.L., 1981. Lignin biodegradation and transformation [WWW Document]. URL <https://www.osti.gov/biblio/5347733-lignin-biodegradation-transformation> (erişim 12.29.21).
- Currie, L.A., 1995. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Pure Appl. Chem.* 67, 1699–1723.
- Czaja, W., Krystynowicz, A., Bielecki, S., Brown, R.M., 2006. Microbial cellulose--the natural power to heal wounds. *Biomaterials* 27, 145–151.
- Czaja, W.K., Young, D.J., Kawecki, M., Brown, R.M., 2007. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules* 8, 1–12.

- de Oliveira Barud, H.G., da Silva, R.R., da Silva Barud, H., Tercjak, A., Gutierrez, J., Lustri, W.R., de Oliveira, O.B., Ribeiro, S.J.L., 2016. A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. *Carbohydr. Polym.* 153, 406–420.
- Debnath, S., Maity, A., Pillay, K., 2014. Magnetic chitosan–GO nanocomposite: Synthesis, characterization and batch adsorber design for Cr(VI) removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 963–973.
- Deng, H., Lin, L., Ji, M., Zhang, S., Yang, M., Fu, Q., 2014. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Prog. Polym. Sci.* 39, 627–655.
- Deng, J., Li, M., Wang, Y., 2016. Biomass-derived carbon: synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green Chem.* 18, 4824–4854.
- Depan, D., Girase, B., Shah, J.S., Misra, R.D.K., 2011. Structure–process–property relationship of the polar graphene oxide-mediated cellular response and stimulated growth of osteoblasts on hybrid chitosan network structure nanocomposite scaffolds. *Acta Biomater.* 7, 3432–3445.
- Dikin, D.A., Stankovich, S., Zimney, E.J., Piner, R.D., Dommett, G.H.B., Evmenenko, G., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2007. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 448, 457–460.
- Dong, F., Koodali, R.T., Wang, H., Ho, W.K., 2014. Nanomaterials for environmental applications. *J. Nanomater.* 2014.
- Dong, H., Strawhecker, K.E., Snyder, J.F., Orlicki, J.A., Reiner, R.S., Rudie, A.W., 2012. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. *Carbohydr. Polym.* 87, 2488–2495.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010b. Graphite oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 228–240.
- Dubey, N., Ellepola, K., Decroix, F.E.D., Morin, J.L.P., Castro Neto, A.H., Seneviratne, C.J., Rosa, V., 2018. Graphene onto medical grade titanium: an atom-thick multimodal coating that promotes osteoblast maturation and inhibits biofilm formation from distinct species.
- Dufresne, A., 2017. *Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials*, 2. Edition.
- Dzyazko, Y.S., Vasilyuk, S.L., Rozhdestvenskaya, L.M., Belyakov, V.N., Stefanyak, N.

- V., Kabay, N., Yüksel, M., Arar, Ö., Yüksel, Ü., 2008. Electro-deionization of Cr (VI)-containing solution. Part II: chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane. *Chem. Eng. Commun.* 196, 22–38.
- Eigler, S., Dotzer, C., Hirsch, A., Enzelberger, M., Müller, P., 2012. Formation and decomposition of CO<sub>2</sub> intercalated graphene oxide. *Chem. Mater.* 24, 1276–1282.
- Fababuj-Roger, M., Mendoza-Roca, J.A., Galiana-Aleixandre, M. V., Bes-Piá, A., Cuartas-Urbe, B., Iborra-Clar, A., 2007. Reuse of tannery wastewaters by combination of ultrafiltration and reverse osmosis after a conventional physical-chemical treatment. *Desalination* 204, 219–226.
- Fan, Z., Pereira, L.F.C., Hirvonen, P., Ervasti, M.M., Elder, K.R., Donadio, D., AlaNissila, T., Harju, A., 2017. Thermal conductivity decomposition in two-dimensional materials: Application to graphene. *Phys. Rev. B* 95, 144309.
- Fan, Z., Wang, K., Wei, T., Yan, J., Song, L., Shao, B., 2010. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon* N. Y. 48, 1686–1689.
- Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., Nutt, S., 2009. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. *J. Mater. Chem.* 19, 7098–7105.
- Fang, Q., Zhou, X., Deng, W., Zheng, Z., Liu, Z., 2016a. Freestanding bacterial cellulose-graphene oxide composite membranes with high mechanical strength for selective ion permeation. *Sci. Rep.* 6.
- Fang, Q., Zhou, X., Deng, W., Zheng, Z., Liu, Z., 2016b. Freestanding bacterial cellulose-graphene oxide composite membranes with high mechanical strength for selective ion permeation. *Sci. Rep.* 6.
- Fatta-Kassinos, D., Kalavrouziotis, I.K., Koukoulakis, P.H., Vasquez, M.I., 2011. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Sci. Total Environ.* 409, 3555–3563.
- Feng, B., Xu, K., Huang, A., 2016. Covalent synthesis of three-dimensional graphene oxide framework (GOF) membrane for seawater desalination. *Desalination* 394, 123–130.
- Feng, H., Cheng, R., Zhao, X., Duan, X., Li, J., 2013. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nat. Commun.* 4.
- Ferrari, A., Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61, 14095.

- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 385–470.
- Frone, A.N., Panaitescu, D.M., Chiulan, I., Nicolae, C.A., Casarica, A., Gabor, A.R., Trusca, R., Damian, C.M., Purcar, V., Alexandrescu, E., Stanescu, P.O., 2018. Surface Treatment of Bacterial Cellulose in Mild, Eco-Friendly Conditions. *Coatings* 2018, 8, 221.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407–418.
- Fu, T., 2009. Chemical Research on gas-sensing properties of lead sulfide-based sensor for detection of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> at room temperature. *Sensors and Actuators B* 140, 116–121.
- Gadipelli, S., Guo, Z.X., 2015. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. *Prog. Mater. Sci.* 69, 1–60.
- Gajre, V., Kulkarni, 2012. Natural Polymers-A comprehensive Review. *Artic. Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.*
- Gao, E., Wang, W., Shang, M., Xu, J., 2011. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 2887–2893.
- Gao, S.J., Qin, H., Liu, P., Jin, J., 2015. SWCNT-intercalated GO ultrathin films for ultrafast separation of molecules. *J. Mater. Chem. A* 3, 6649–6654.
- Garaj, S., Hubbard, W., Reina, A., Kong, J., Branton, D., Golovchenko, J.A., 2010. Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane. *Nature* 467, 190–193.
- Ge, S., Zhang, L., Zhang, Y., Lan, F., Yan, M., Yu, J., 2017. Nanomaterials-modified cellulose paper as a platform for biosensing applications. *Nanoscale* 9, 4366–4382.
- Geise, G.M., Park, H.B., Sagle, A.C., Freeman, B.D., McGrath, J.E., 2011. Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination. *J. Memb. Sci.* 369, 130–138.
- Georgakilas, V., Tiwari, J.N., Kemp, K.C., Perman, J.A., Bourlinos, A.B., Kim, K.S., Zboril, R., 2016. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* 116, 5464–5519.
- George, J., Sabapathi, S.N., 2015. Cellulose nanocrystals: Synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 8, 45–54.
- Gholipour-Mahmoudalilou, M., Roghani-Mamaqani, H., Azimi, R., Abdollahi, A., 2018. Preparation of hyperbranched poly (amidoamine)-grafted graphene nanolayers as a

- composite and curing agent for epoxy resin. *Appl. Surf. Sci.* 428, 1061–1069.
- Goetz, L.A., Jalvo, B., Rosal, R., Mathew, A.P., 2016. Superhydrophilic anti-fouling electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals for water filtration. *J. Memb. Sci.* 510, 238–248.
- Goh, P.S., Ismail, A.F., 2015. Graphene-based nanomaterial: The state-of-the-art material for cutting edge desalination technology. *Desalination*.
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q., Pan, C., 2015. Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25, 379–385.
- Greca, L.G., Lehtonen, J., Tardy, B.L., Guo, J., Rojas, O.J., 2018. Biofabrication of multifunctional nanocellulosic 3D structures: A facile and customizable route. *Mater. Horizons* 5, 408–415.
- Gu, S., Zhou, X., Lin, T., Happy, H., Lasri, T., 2017. Broadband non-contact characterization of epitaxial graphene by near-field microwave microscopy. *Nanotechnology* 28, 335702.
- Guo, Y., Bao, C., Song, L., Yuan, B., Hu, Y., 2011. In Situ Polymerization of Graphene, Graphite Oxide, and Functionalized Graphite Oxide into Epoxy Resin and Comparison Study of On-the-Flame Behavior. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 7772–7783.
- Guo, Y., Han, Y., Shuang, S., Dong, C., 2012. Rational synthesis of graphene–metal coordination polymer composite nanosheet as enhanced materials for electrochemical biosensing. *J. Mater. Chem.* 22, 13166–13173.
- Guo, Z.-R., Zhang, G., Fang, J., Dou, X., 2006. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *J. Clean. Prod.* 14, 75–79.
- Gurunathan, S., Han, J.W., Kim, E.S., Park, J.H., Kim, J.H., 2015. Reduction of graphene oxide by resveratrol: a novel and simple biological method for the synthesis of an effective anticancer nanotherapeutic molecule. *Int. J. Nanomedicine* 10, 2951–2969.
- Han, D., Han, T., Shan, C., Ivaska, A., Niu, L., 2010. Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid with Chitosan-Graphene Modified Electrode. *Electroanalysis* 22, 2001–2008.
- Harris, J., 1996. *Consumption and the Environment Overview Essay*.
- Hassan, E., Hassan, M., Abou-zeid, R., Berglund, L., Oksman, K., 2017. Use of bacterial cellulose and crosslinked cellulose nanofibers membranes for removal of oil from oil-in-water emulsions. *Polymers (Basel)*. 9, 388.

- Hassan, M.E., Bai, J., Dou, D.Q., 2019. Biopolymers; Definition, Classification and Applications. *Egypt. J. Chem.* 62, 1725–1737.
- He, Q., Zeng, Z., Yin, Z., Li, H., Wu, S., Huang, X., Zhang, H., 2012. Fabrication of flexible MoS<sub>2</sub> thin-film transistor arrays for practical gas-sensing applications. *Small* 8, 2994–2999.
- Hegab, H.M., Zou, L., 2015. Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification. *J. Memb. Sci.* 484, 95–106.
- Heise, K., Kontturi, E., Allahverdiyeva, Y., Tammelin, T., Linder, M.B., Nonappa, Ikkala, O., 2021. Nanocellulose: Recent Fundamental Advances and Emerging Biological and Biomimicking Applications. *Adv. Mater.* 33.
- Hess, L.H., Lyuleeva, A., Blaschke, B.M., Sachsenhauser, M., Seifert, M., Garrido, J.A., Deubel, F., 2014. Graphene transistors with multifunctional polymer brushes for biosensing applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9705–9710.
- Hewitt, C.A., Kaiser, A.B., Craps, M., Czerw, R., Roth, S., Carroll, D.L., 2013. Temperature dependent thermoelectric properties of freestanding few layer graphene/polyvinylidene fluoride composite thin films. *Synth. Met.* 165, 56–59.
- Higginbotham, A.L., Lomeda, J.R., Morgan, A.B., Tour, J.M., 2009. Graphite oxide flame-retardant polymer nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1, 2256–2261.
- Ho, Y.-S., 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* N. Y.
- Holtzapple, M.T., 1993. Cellulose, in: Macrae, R., Robinson, R.K., Sadler, M.J. (Eds.), *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*. Academic Press, London, pp. 2731–2738.
- Homaeigohar, S., Elbahri, M., 2017. Graphene membranes for water desalination. *NPG Asia Mater.* 9, e427.
- Hou, C., Huang, T., Wang, H., Yu, H., Zhang, Q., Li, Y., 2013. A strong and stretchable self-healing film with self-activated pressure sensitivity for potential artificial skin applications. *Sci. Reports* 2013 31 3, 1–6.
- Hsieh, Y.-C., Yano, H., Nogi, M., Eichhorn, S.J., 2008. An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. *Cellul.* 2008 154 15, 507–513.
- Hsu, C.L., Lin, C. Te, Huang, J.H., Chu, C.W., Wei, K.H., Li, L.J., 2012. Layer-by-layer graphene/TCNQ stacked films as conducting anodes for organic solar cells. *ACS Nano* 6, 5031–5039.

- Hu, M., Mi, B., 2013a. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3715–3723.
- Hu, W., Chen, S., Yang, J., Li, Z., Wang, H., 2014. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. *Carbohydr. Polym.*
- Huang, S.Y., Wu, G.P., Chen, C.M., Yang, Y., Zhang, S.C., Lu, C.X., 2013. Electrophoretic deposition and thermal annealing of a graphene oxide thin film on carbon fiber surfaces. *Carbon N. Y.* 52, 613–616.
- Hung, W.S., An, Q.F., De Guzman, M., Lin, H.Y., Huang, S.H., Liu, W.R., Hu, C.C., Lee, K.R., Lai, J.Y., 2014a. Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide. *Carbon N. Y.* 68, 670–677.
- Hung, W.S., Tsou, C.H., De Guzman, M., An, Q.F., Liu, Y.L., Zhang, Y.M., Hu, C.C., Lee, K.R., Lai, J.Y., 2014b. Cross-linking with diamine monomers to prepare composite graphene oxide-framework membranes with varying d-spacing. *Chem. Mater.* 26, 2983–2990.
- Ifuku, S., Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., Yano, H., 2007. Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules* 8, 1973–1978.
- Iguchi, M., Yamanaka, S., Budhiono, A., 2000. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts. *J. Mater. Sci.* 2000 352 35, 261–270.
- Imai, M., Ikari, K., Suzuki, I., 2004. High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasonication pretreatment. *Biochem. Eng. J.* 17, 79–83.
- Invention controls weavers of nanoscale biomaterials | VTx | Virginia Tech, 2008. URL <https://vtx.vt.edu/articles/2008/11/2008-693.html> (erişim 3.15.22).
- Ion, V.A., Pârvulescu, O.C., Dobre, T., 2015. Volatile organic compounds adsorption onto neat and hybrid bacterial cellulose. *Appl. Surf. Sci.* 335, 137–146.
- Iruretagoyena, D., Shaffer, M.S.P., Chadwick, D., 2014. Adsorption of carbon dioxide on graphene oxide supported layered double oxides. *Adsorption* 20, 321–330.
- Itodo AU, Itodo HU, 2010. Sorption Energies Estimations Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms. *Life Sci. J.* 7, 1097–8135.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H., Nogi, M., 2005. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Appl. Phys. A Mater. Sci.*

- Process. 81, 1109–1112.
- Jamroz, E., Kocot, K., Zawisza, B., Talik, E., Gagor, A., Sitko, R., 2019. A green analytical method for ultratrace determination of hexavalent chromium ions based on micro-solid phase extraction using amino-silanized cellulose membranes. *Microchem. J.* 149, 104060.
- Jarvis, M., 2003. Cellulose stacks up. *Nat.* 2003 4266967 426, 611–612.
- Jia, X., Campos-Delgado, J., Terrones, M., Meunier, V., Dresselhaus, M.S., 2011. Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. *Nanoscale* 3, 86–95.
- Jia, Z., Wang, Y., 2015. Covalently crosslinked graphene oxide membranes by esterification reactions for ions separation. *J. Mater. Chem. A* 3, 4405–4412.
- Jiang, Q., 2018. Multifunctional Nanocomposites based on Bacterial Cellulose.
- Jin, S.A., Poudyal, S., Marinero, E.E., Kuhn, R.J., Stanciu, L.A., 2016. Impedimetric Dengue Biosensor based on Functionalized Graphene Oxide Wrapped Silica Particles. *Electrochim. Acta* 194, 422–430.
- Jin, X., Xiang, Z., Liu, Q., Chen, Y., Lu, F., 2017. Polyethyleneimine-bacterial cellulose bioadsorbent for effective removal of copper and lead ions from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 244, 844–849.
- Johar, M.A., Afzal, R.A., Alazba, A.A., Manzoor, U., 2015. Photocatalysis and Bandgap Engineering Using ZnO Nanocomposites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015.
- Johra, F.T., Lee, J.-W., Jung, W.-G., 2014. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2883–2887.
- Jonas, R., Farah, L.F., 1998. Production and application of microbial cellulose. *Polym. Degrad. Stab.* 59, 101–106.
- Kalluri, S., Seng, K.H., Guo, Z., Liu, H.K., Dou, S.X., 2013. Electrospun lithium metal oxide cathode materials for lithium-ion batteries. *RSC Adv.* 3, 25576–25601.
- Kalnæs, S.E., Jelle, B.P., 2015. Phase change materials and products for building applications: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Energy Build.* 94, 150–176.
- Kandanur, S.S., Rafiee, M.A., Yavari, F., Schrameyer, M., Yu, Z.Z., Blanchet, T.A., Koratkar, N., 2012. Suppression of wear in graphene polymer composites. *Carbon N. Y.* 50, 3178–3183.
- Kang, H., Kulkarni, A., Stankovich, S., Ruoff, R.S., Baik, S., 2009. Restoring electrical conductivity of dielectrophoretically assembled graphite oxide sheets by thermal and

- chemical reduction techniques. *Carbon* N. Y. 47, 1520–1525.
- Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W., 2004. Competitive adsorption characteristics of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$  by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, 141–147.
- Katepetch, C., Rujiravanit, R., Tamura, H., 2013. Formation of nanocrystalline ZnO particles into bacterial cellulose pellicle by ultrasonic-assisted in situ synthesis. *Cellulose* 20, 1275–1292.
- Kazak, O., Eker, Y.R., Bingol, H., Tor, A., 2017a. Novel preparation of activated carbon by cold oxygen plasma treatment combined with pyrolysis. *Chem. Eng. J.* 325, 564–575.
- Kazak, O., Ramazan Eker, Y., Bingol, H., Tor, A., 2017b. Preparation of activated carbon from molasses-to-ethanol process waste vinasse and its performance as adsorbent material. *Bioresour. Technol.* 241, 1077–1083.
- Kazak, O., Tor, A., Akin, I., Arslan, G., 2015. Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for  $\text{Co(II)}$  removal from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1654–1661.
- Kazakis, N., Kantiranis, N., Kalaitzidou, K., Kaprara, M., Mitrakas, M., Frei, R., Vargemezis, G., Tsourlos, P., Zouboulis, A., Filippidis, A., 2017. Origin of hexavalent chromium in groundwater: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece. *Sci. Total Environ.* 593–594.
- Kennedy, J.F., Hasamudin, W.H.W., 1995. *Cellulose: structure, accessibility and reactivity*, edited by H. A. Krassig. Gordon & Breach, Pennsylvania, 1993.
- Khadiran, T., Hussein, M.Z., Zainal, Z., Rusli, R., 2015. Activated carbon derived from peat soil as a framework for the preparation of shape-stabilized phase change material. *Energy* 82, 468–478.
- Khelifi, R., Hamza-Chaffai, A., 2010. Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure: a review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 248, 71–88.
- Kim, H., Abdala, A.A., MacOsco, C.W., 2010. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* 43, 6515–6530.
- Kim, H.J., Lee, J.H., 2014. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors Actuators, B Chem.* 192, 607–627.
- Kim, J., Tung, V.C., Huang, J., 2011. Water Processable Graphene Oxide: Single Walled Carbon Nanotube Composite as Anode Modifier for Polymer Solar Cells. *Adv.*

- Energy Mater. 1, 1052–1057.
- Kim, Keun Soo, Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, Kwang S., Ahn, J.H., Kim, P., Choi, J.Y., Hong, B.H., 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 457, 706–710.
- Kim, Y., An, T.K., Kim, J., Hwang, J., Park, S., Nam, S., Cha, H., Park, W.J., Baik, J.M., Park, C.E., 2014. A composite of a graphene oxide derivative as a novel sensing layer in an organic field-effect transistor. *J. Mater. Chem. C* 2, 4539–4544.
- Kirdponpattara, S., Khamkeaw, A., Sanchavanakit, N., Pavasant, P., Phisalaphong, M., 2015. Structural modification and characterization of bacterial cellulose-alginate composite scaffolds for tissue engineering. *Carbohydr. Polym.* 132, 146–155.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A., 2005a. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44, 3358–3393.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., 1998. *Comprehensive Cellulose Chemistry*.
- Klemm, D., Schumann, D., Udhardt, U., Marsch, S., 2001. Bacterial synthesized cellulose — artificial blood vessels for microsurgery. *Prog. Polym. Sci.* 26, 1561–1603.
- Koenig, S.P., Wang, L., Pellegrino, J., Bunch, J.S., 2012. Selective molecular sieving through porous graphene. *Nat. Nanotechnol.* 7, 728–732.
- Kohl, D., Kelleter, J., Petig, H., 2001. Detection of Fires by Gas Sensors. *Sensors Updat.* 9, 161–223.
- Korotcenkov, G., Brinzari, V., Schwank, J., DiBattista, M., Vasiliev, A., 2001. Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. *Sensors Actuators, B Chem.* 77, 244–252.
- Kraemer, R.A., Choudhury, K., Kampa, E., 2001. Protecting Water Resources: Pollution Prevention, in: *International Conference on Freshwater*. Berlin.
- Ku, Y., Jung, I.L., 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* 35, 135–142.
- Küçükpelvan, H., Yarımtepe, C.C., Öz, N.A., 2017. Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları. *J. Grad. Sch. Nat. Appl. Sci.* 3131, 59–96.
- Kumar, A., Sharma, K., Dixit, A.R., 2019. A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications. *J. Mater. Sci.* 54, 5992–6026.
- Kumar, A.S.K., Kakan, S.S., Rajesh, N., 2013. A novel amine impregnated graphene oxide adsorbent for the removal of hexavalent chromium. *Chem. Eng. J.* 230, 328–

337.

- Kumar, N.A., Choi, H.J., Shin, Y.R., Chang, D.W., Dai, L., Baek, J.B., 2012. Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors. *ACS Nano*.
- Kuzmenko, V., Wang, N., Haque, M., Naboka, O., Flygare, M., Svensson, K., Gatenholm, P., Liu, J., Enoksson, P., 2017. Cellulose-derived carbon nanofibers/graphene composite electrodes for powerful compact supercapacitors. *RSC Adv.* 7, 45968–45977.
- Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E., Keiski, R.L., 2009. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. *Desalination* 240, 262–269.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295.
- Latif, U., Dickert, F.L., 2015. Graphene hybrid materials in gas sensing applications. *Sensors (Switzerland)* 15, 30504–30524.
- Le, N.L., Nunes, S.P., 2016. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *Sustain. Mater. Technol.*
- Lee, H.Y., Heish, Y.C., Lee, C.T., 2019. High sensitivity detection of nitrogen oxide gas at room temperature using zinc oxide-reduced graphene oxide sensing membrane. *J. Alloys Compd.* 773, 950–954.
- Lee, J., Lee, K., Park, S.S., 2016. Environmentally friendly preparation of nanoparticle-decorated carbon nanotube or graphene hybrid structures and their potential applications. *J. Mater. Sci.* 51, 2761–2770.
- Lee, J.H., 2009. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. *Sensors Actuators, B Chem.* 140, 319–336.
- Legeza, V.I., Galenko-Yaroshevskii, V.P., Zinov'ev, E. V., Paramonov, B.A., Kreichman, G.S., Turkovskii, I.I., Gumenyuk, E.S., Karnovich, A.G., Khripunov, A.K., 2004. Effects of new wound dressings on healing of thermal burns of the skin in acute radiation disease. *Bull. Exp. Biol. Med.* 2004 1383 138, 311–315.
- Legnani, C., Vilani, C., Calil, V.L., Barud, H.S., Quirino, W.G., Achete, C.A., Ribeiro, S.J.L., Cremona, M., 2008. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. *Thin Solid Films* 517, 1016–1020.
- Leitão, A.F., Silva, J.P., Dourado, F., Gama, M., 2013. Production and characterization of a new bacterial cellulose/poly(Vinyl Alcohol) nanocomposite. *Materials (Basel)*.

- 6, 1956–1966.
- Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J., 1998. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B* 102, 4477–4482.
- Li, D., Xia, Y., 2004. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Adv. Mater.*
- Li, F., Long, L., Weng, Y., 2020. A Review on the Contemporary Development of Composite Materials Comprising Graphene/Graphene Derivatives. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2020.
- Li, J., Zhao, Y., Wang, N., Ding, Y., Guan, L., 2012. Enhanced performance of a MnO<sub>2</sub>-graphene sheet cathode for lithium ion batteries using sodium alginate as a binder. *J. Mater. Chem.* 22, 13002–13004.
- Li, L., Luo, C., Li, X., Duan, H., Wang, X., 2014. Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment. *Int. J. Biol. Macromol.* 66, 172–178.
- Li, M., Wang, Y., Liu, Q., Li, Q., Cheng, Y., Zheng, Y., Xi, T., Wei, S., 2012. In situ synthesis and biocompatibility of nano hydroxyapatite on pristine and chitosan functionalized graphene oxide. *J. Mater. Chem. B* 1, 475–484.
- Li, S.S., Tu, K.H., Lin, C.C., Chen, C.W., Chhowalla, M., 2010. Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *ACS Nano* 4, 3169–3174.
- Li, W., Chen, R., Qi, W., Cai, L., Sun, Y., Sun, M., Li, C., Yang, X., Xiang, L., Xie, D., Ren, T., 2019. Reduced Graphene Oxide/Mesoporous ZnO NSs Hybrid Fibers for Flexible, Stretchable, Twisted, and Wearable NO<sub>2</sub> E-Textile Gas Sensor. *ACS Sensors* 4, 2809–2818.
- Li, W., Zhang, Y., Xu, Z., Yang, A., Meng, Q., Zhang, G., 2014. Self-assembled graphene oxide microcapsules with adjustable permeability and yolk-shell superstructures derived from atomized droplets. *Chem. Commun.* 50, 15867–15869.
- Li, X., Zeng, G.M., Huang, J.H., Zhang, D.M., Shi, L.J., He, S.B., Ruan, M., 2011. Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with MEUF using SDS and mixed surfactants. *Desalination* 276, 136–141.
- Li, Xinming, Tao, L., Chen, Z., Fang, H., Li, Xuesong, Wang, X., Xu, J. Bin, Zhu, H., 2017. Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics. *Appl. Phys. Rev.* 4, 021306.
- Li, Y., Chopra, N., 2015. Progress in Large-Scale Production of Graphene. Part 1: Chemical Methods. *JOM* 67, 34–43.

- Li, Yanhui, Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., 2013. Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. *Carbohydr. Polym.* 95, 501–507.
- Li, Y., Hu, Y., Zhao, Y., Shi, G., Deng, L., Hou, Y., Qu, L., 2011. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics. *Adv. Mater.* 23, 776–780.
- Li, Y., Sun, J., Du, Q., Zhang, L., Yang, X., Wu, S., Xia, Y., Wang, Z., Xia, L., Cao, A., 2014. Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning. *Carbohydr. Polym.* 102, 755–761.
- Li, Yuanqing, Umer, R., Samad, Y.A., Zheng, L., Liao, K., 2013. The effect of the ultrasonication pre-treatment of graphene oxide (GO) on the mechanical properties of GO/polyvinyl alcohol composites. *Carbon N. Y.* 55, 321–327.
- Li, Y., Zhu, Y., Zhu, Z., Zhang, X., Wang, D., Xie, L., 2018. Fixed-bed column adsorption of arsenic(V) by porous composite of magnetite/hematite/carbon with eucalyptus wood microstructure. *J. Environ. Eng. Landsc. Manag.* 26, 38–56.
- Lin, Y., Jin, J., Song, M., 2011. Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide. *J. Mater. Chem.* 21, 3455–3461.
- Ling, S., Jin, K., Kaplan, D.L., Buehler, M.J., 2016. Ultrathin free-standing bombyx mori silk nanofibril membranes. *Nano Lett.* 16, 3795–3800.
- Lipatov, A., Varezchnikov, A., Wilson, P., Sysoev, V., Kolmakov, A., Sinitskii, A., 2013. Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide. *Nanoscale* 5, 5426–5434.
- Liu, B., Lian, H.T., Yin, J.F., Sun, X.Y., 2012. Dopamine molecularly imprinted electrochemical sensor based on graphene–chitosan composite. *Electrochim. Acta* 75, 108–114.
- Liu, H., Wang, H., Zhang, X., 2015. Facile fabrication of freestanding ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification. *Adv. Mater.* 27, 249–254.
- Liu, J., Cui, L., Losic, D., 2013. Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta Biomater.* 9, 9243–9257.
- Liu, L.P., Yang, X.N., Ye, L., Xue, D.D., Liu, M., Jia, S.R., Hou, Y., Chu, L.Q., Zhong, C., 2017. Preparation and characterization of a photocatalytic antibacterial material: Graphene oxide/TiO<sub>2</sub>/bacterial cellulose nanocomposite. *Carbohydr. Polym.* 174, 1078–1086.
- Liu, S., Yan, H., Fang, Z., Wang, H., 2014. Effect of graphene nanosheets on morphology,

- thermal stability and flame retardancy of epoxy resin. *Compos. Sci. Technol.* 90, 40–47.
- Liu, X., Souzandeh, H., Zheng, Y., Xie, Y., Zhong, W.H., Wang, C., 2017. Soy protein isolate/bacterial cellulose composite membranes for high efficiency particulate air filtration. *Compos. Sci. Technol.* 138, 124–133.
- Liu, Y., Zhou, J., Tang, J., Tang, W., 2015. Three-Dimensional, Chemically Bonded Polypyrrole/Bacterial Cellulose/Graphene Composites for High-Performance Supercapacitors. *Chem. Mater.*
- Liu, Z., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Yuan, W., 2013. Eco-friendly one-pot synthesis of highly dispersible functionalized graphene nanosheets with free amino groups. *Nanotechnology* 24.
- Lu, B., Li, T., Zhao, H., Li, X., Gao, C., Zhang, S., Xie, E., 2012. Graphene-based composite materials beneficial to wound healing. *Nanoscale* 4, 2978–2982.
- Lu, J., Do, I., Drzal, L.T., Worden, R.M., Lee, I., 2008. Nanometal-decorated exfoliated graphite nanoplatelet based glucose biosensors with high sensitivity and fast response. *ACS Nano* 2, 1825–1832.
- Luan, Y., Zhang, S., Nguyen, T.H., Yang, W., Noh, J.S., 2018. Polyurethane sponges decorated with reduced graphene oxide and silver nanowires for highly stretchable gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 265, 609–616.
- Luo, H., Ao, H., Peng, M., Yao, F., Yang, Z., Wan, Y., 2019. Effect of highly dispersed graphene and graphene oxide in 3D nanofibrous bacterial cellulose scaffold on cell responses: A comparative study. *Mater. Chem. Phys.* 235, 121774.
- Luo, H., Dong, J., Yao, F., Yang, Z., Li, W., Wang, J., Xu, X., 2018a. Layer-by-Layer Assembled Bacterial Cellulose / Graphene Oxide Hydrogels with Extremely Enhanced Mechanical Properties. *Nano-Micro Lett.* 10, 1–10.
- Luo, H., Dong, J., Yao, F., Yang, Z., Li, W., Wang, J., Xu, X., Hu, J., Wan, Y., 2018b. Layer-by-Layer Assembled Bacterial Cellulose/Graphene Oxide Hydrogels with Extremely Enhanced Mechanical Properties. *Nano-Micro Lett.* 2018 103 10, 1–10.
- Luo, H., Dong, J., Zhang, Y., Li, G., Guo, R., Zuo, G., Ye, M., Wang, Z., Yang, Z., Wan, Y., 2018c. Constructing 3D bacterial cellulose/graphene/polyaniline nanocomposites by novel layer-by-layer in situ culture toward mechanically robust and highly flexible freestanding electrodes for supercapacitors. *Chem. Eng. J.* 334, 1148–1158.
- Luo, H., Xiong, G., Yang, Z., Raman, S.R., Si, H., Wan, Y., 2014. A novel three-

- dimensional graphene/bacterial cellulose nanocomposite prepared by in situ biosynthesis. *RSC Adv.* 4, 14369–14372.
- Luo, X., Weaver, C.L., Tan, S., Cui, X.T., 2013. Pure Graphene Oxide Doped Conducting Polymer Nanocomposite for Bio-interfacing. *J. Mater. Chem. B. Mater. Biol. Med.* 1, 1340.
- Luong, N.D., Pahimanolis, N., Hippel, U., Korhonen, J.T., Ruokolainen, J., Johansson, L.-S., Nam, J.-D., Seppälä, J., 2011. Graphene/cellulose nanocomposite paper with high electrical and mechanical performances. *J. Mater. Chem.* 21, 13991–13998.
- Luxmi, Srivastava, N., Feenstra, R.M., Fisher, P.J., 2010. Formation of epitaxial graphene on SiC(0001) using vacuum or argon environments. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 28, C5C1.
- Lv, X., Li, S., 2020. Graphene Oxide-Crospolyvinylpyrrolidone Hybrid Microspheres for the Efficient Adsorption of 2,4,6-Trichlorophenol. *ACS Omega* 5, 18862–18871.
- Ma, Q., Sun, H., Hou, S., 2013. Application of graphene oxide sheets incorporated in the porous calcium alginate films on the glassy carbon electrode for biosensor construction based on myoglobin. *J. Appl. Electrochem.* 43, 975–984.
- Ma, T., Chang, P.R., Zheng, P., Zhao, F., Ma, X., 2014. Fabrication of ultra-light graphene-based gels and their adsorption of methylene blue. *Chem. Eng. J.* 240, 595–600.
- Ma, X., Zachariah, M.R., Zangmeister, C.D., 2012. Crumpled nanopaper from graphene oxide. *Nano Lett.* 12, 486–489.
- Mahmood, N., Zhang, C., Yin, H., Hou, Y., 2013. Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells. *J. Mater. Chem. A* 2, 15–32.
- Mane, V.S., Deo Mall, I., Chandra Srivastava, V., 2007. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *J. Environ. Manage.* 84, 390–400.
- Mann, J.A., Dichtel, W.R., 2013. Noncovalent Functionalization of Graphene by Molecular and Polymeric Adsorbates. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 2649–2657.
- Mao, S., Pu, H., Chen, J., 2012. Graphene oxide and its reduction: Modeling and experimental progress. *RSC Adv.*
- Marcano, D.C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano.*

- Marty, B., Alexander, C.M.O.D., Raymond, S.N., 2013. Primordial Origins of Earth's Carbon. *Rev. Mineral. Geochemistry* 75, 149–181.
- Matthysse, A.G., Deschet, K., Williams, M., Marry, M., White, A.R., Smith, W.C., 2004. A functional cellulose synthase from ascidian epidermis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101, 986–991.
- Mauter, M.S., Elimelech, M., 2008. Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5843–5859.
- Mejías Carpio, I.E., Santos, C.M., Wei, X., Rodrigues, D.F., 2012. Toxicity of a polymer-graphene oxide composite against bacterial planktonic cells, biofilms, and mammalian cells. *Nanoscale* 4, 4746–4756.
- Memon, S., Tabakci, M., Roundhill, D.M., Yilmaz, M., 2006. Synthesis and evaluation of the Cr(VI) extraction ability of amino/nitrile calix[4]arenes immobilized onto a polymeric backbone. *React. Funct. Polym.* 66, 1342–1349.
- Mensah, A., Lv, P., Narh, C., Huang, J., Wang, D., Wei, Q., 2019. Sequestration of Pb(II) ions from aqueous systems with novel green bacterial cellulose graphene oxide composite. *Materials (Basel)*. 12.
- Mitmoen, M., 2021. Synthesis of Composites from Cellulose, Chitosan, and Ciprofloxacin HCl Encapsulated in Sporopollenin Capsules. Master's Theses, 2009.
- Miyamoto, A., Kuwaki, Y., Sano, T., Hatakeyama, K., Quitain, A., Sasaki, M., Kida, T., 2017. Solid Electrolyte Gas Sensor Based on a Proton-Conducting Graphene Oxide Membrane. *ACS Omega* 2, 2994–3001.
- Mohan, D., Pittman, C.U., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater.* 137, 762–811.
- Mohd Yusoff, A.R. Bin, Kim, H.P., Jang, J., 2014. High performance organic photovoltaics with zinc oxide and graphene oxide buffer layers. *Nanoscale* 6, 1537–1544.
- Mondal, S., 2017. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. *Carbohydr. Polym.*
- Morais, S., e Costa, F.G., Lourdes Pereir, M. de, 2012. Heavy Metals and Human Health. *Environ. Heal. - Emerg. Issues Pract.*
- Morales-Narváez, E., Golmohammadi, H., Naghdi, T., Yousefi, H., Kostiv, U., Horák, D., Pourreza, N., Merkoçi, A., 2015a. Nanopaper as an Optical Sensing Platform. *ACS Nano* 9, 7296–7305.

- Morales-Narváez, E., Golmohammadi, H., Naghdi, T., Yousefi, H., Kostiv, U., Horák, D., Pourreza, N., Merkoçi, A., 2015b. Nanopaper as an Optical Sensing Platform. *ACS Nano* 9, 7296–7305.
- Muschi, M., Serre, C., 2019. Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites. *Coord. Chem. Rev.* 387, 262–272.
- Nandgaonkar, A.G., Wang, Q., Fu, K., Krause, W.E., Wei, Q., Gorga, R., A. Lucia, L., 2014. A one-pot biosynthesis of reduced graphene oxide (RGO)/bacterial cellulose (BC) nanocomposites. *Green Chem.* 16, 3195–3201.
- Nasir, S., Hussein, M.Z., Zainal, Z., Yusof, N.A., 2018. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications. *Mater. (Basel, Switzerland)* 11.
- Nata, I.F., Sureshkumar, M., Lee, C.K., 2011. One-pot preparation of amine-rich magnetite/bacterial cellulose nanocomposite and its application for arsenate removal. *RSC Adv.* 1, 625–631.
- Naz, A., Mishra, B.K., Gupta, S.K., 2016. Human health risk assessment of chromium in drinking water: A case study of sukinda chromite mine, Odisha, India. *Expo. Heal.* 8, 253–264.
- Novoselov, K.S., Fal'Ko, V.I., Colombo, L., Gellert, P.R., Schwab, M.G., Kim, K., 2012. A roadmap for graphene. *Nat.* 2012 4907419 490, 192–200.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A.A., 2004. Electric field in atomically thin carbon films. *Science (80-. )*. 306, 666–669.
- O'Connor, G.A., 1996. Organic compounds in sludge-amended soils and their potential for uptake by crop plants. *Sci. Total Environ.* 185, 71–81.
- Ohno, H., Fukaya, Y., 2008. Task Specific Ionic Liquids for Cellulose Technology.
- Oliveira, R.L., Vieira, J.G., Barud, H.S., Assunção, R.M.N., Filho, G.R., Ribeiro, S.J.L., Messadeqq, Y., 2015. Synthesis and characterization of methylcellulose produced from bacterial cellulose under heterogeneous condition. *J. Braz. Chem. Soc.* 26, 1861–1870.
- Ouyang, W., Sun, J., Memon, J., Wang, C., Geng, J., Huang, Y., 2013. Scalable preparation of three-dimensional porous structures of reduced graphene oxide/cellulose composites and their application in supercapacitors. *Carbon N. Y.* 62, 501–509.
- Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W., Baroutian, S., 2009. Removal of hexavalent

- chromium-contaminated water and wastewater: A review. *Water. Air. Soil Pollut.* 200, 59–77.
- Pace, N.R., 2001. The universal nature of biochemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 98, 805–808.
- Palaparthi, V.S., Kalita, H., Surya, S.G., Baghini, M.S., Aslam, M., 2018. Graphene oxide based soil moisture microsensors for in situ agriculture applications. *Sensors Actuators, B Chem.* 273, 1660–1669.
- Pan, R., Bu, J., Ren, G., Zhang, Z., Li, K., Ding, A., 2022. Mechanism of Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Fe-Modified Biochar and Its Application. *Appl. Sci.* 2022, Vol. 12, Page 1238 12, 1238.
- Pandey, S., 2016. Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. *J. Sci. Adv. Mater. Devices.*
- Pang, H., Chen, C., Zhang, Y.C., Ren, P.G., Yan, D.X., Li, Z.M., 2011. The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Carbon N. Y.* 49, 1980–1988.
- Papageorgiou, D.G., Kinloch, I.A., Young, R.J., 2017. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* 90, 75–127.
- Park, H., Chang, S., Smith, M., Gradečak, S., Kong, J., 2013. Interface engineering of graphene for universal applications as both anode and cathode in organic photovoltaics. *Sci. Reports* 2013 31 3, 1–8.
- Park, H.J., Kim, W.J., Lee, H.K., Lee, D.S., Shin, J.H., Jun, Y., Yun, Y.J., 2018. Highly flexible, mechanically stable, and sensitive NO<sub>2</sub> gas sensors based on reduced graphene oxide nanofibrous mesh fabric for flexible electronics. *Sensors Actuators, B Chem.* 257, 846–852.
- Peng, W., Liu, S., Sun, H., Yao, Y., Zhi, L., Wang, S., 2013. Synthesis of porous reduced graphene oxide as metal-free carbon for adsorption and catalytic oxidation of organics in water. *J. Mater. Chem. A* 1, 5854–5859.
- Peres, M.F.S., Nigoghossian, K., Primo, F.L., Saska, S., Capote, T.S.O., Caminaga, R.M.S., Messaddeq, Y., Ribeiro, S.J.L., Tedesco, A.C., 2016. Bacterial cellulose membranes as a potential drug delivery system for photodynamic therapy of skin cancer. *J. Braz. Chem. Soc.*
- Petersen, K., Væggemose Nielsen, P., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M.B., Nilsson,

- N.H., Mortensen, G., 1999. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends Food Sci. Technol.* 10, 52–68.
- Piccin, J.S., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2011. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red N° 40 binding by chitosan. *Brazilian J. Chem. Eng.* 28, 295–304.
- Picheth, G.F., Pirich, C.L., Sierakowski, M.R., Woehl, M.A., Sakakibara, C.N., de Souza, C.F., Martin, A.A., da Silva, R., de Freitas, R.A., 2017. Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. *Int. J. Biol. Macromol.*
- Pielichowska, K., Pielichowski, K., 2014. Phase change materials for thermal energy storage. *Prog. Mater. Sci.* 65, 67–123.
- Podsiadlo, P., Sui, L., Elkasabi, Y., Burgardt, P., Lee, J., Miryala, A., Kusumaatmaja, W., Carman, M.R., Shtein, M., Kieffer, J., Lahann, J., Kotov, N.A., 2007. Layer-by-layer assembled films of cellulose nanowires with antireflective properties. *Langmuir* 23, 7901–7906.
- Pottathara, Y.B., Thomas, S., Kalarikkal, N., Griesser, T., Grohens, Y., Bobnar, V., Finšgar, M., Kokol, V., Kargl, R., 2019. UV-Induced reduction of graphene oxide in cellulose nanofibril composites. *New J. Chem.* 43, 681–688.
- Pourjavadi, A., Shakerpoor, A., Tehrani, Z.M., Bumajdad, A., 2015. Magnetic graphene oxide mesoporous silica hybrid nanoparticles with dendritic pH sensitive moieties coated by PEGylated alginate-co-poly (acrylic acid) for targeted and controlled drug delivery purposes. *J. Polym. Res.* 22, 1–13.
- Punetha, D., Kar, M., Pandey, S.K., 2020. A new type low-cost, flexible and wearable tertiary nanocomposite sensor for room temperature hydrogen gas sensing. *Sci. Rep.* 10, 1–11.
- Qian, C., Sun, J., Yang, J., Gao, Y., 2015. Flexible organic field-effect transistors on biodegradable cellulose paper with efficient reusable ion gel dielectrics. *RSC Adv.* 5, 14567–14574.
- Rafiq, R., Cai, D., Jin, J., Song, M., 2010. Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized graphene. *Carbon N. Y.* 48, 4309–4314.
- Rajwade, J.M., Paknikar, K.M., Kumbhar, J. V., 2015. Applications of bacterial cellulose and its composites in biomedicine. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 99, 2491–2511.
- Ring, D.F., Nashed, W., Dow, T., Jonas, A.J. et al., 1987. EP0114481A1 - Liquid loaded pad for medical applications - Google Patents. EP0114481A1.
- Roberts, J., 1999. Metal toxicity in children, in: *Training Manual on Pediatric Environmental Health: Putting It into Practice.*

- Rodríguez-Reinoso, F., 1998. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon N. Y.* 36, 159–175.
- Rosenau, T., Potthast, A., Hell, J., 2018. *Cellulose Science and Technology*.
- Roualdes, S., Berjoan, R., Durand, J., 2001. <sup>29</sup>Si MNR and Si2p XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Sep. Purif. Technol.* 25, 391–397.
- Rouf, T.B., Kokini, J.L., 2016. Biodegradable biopolymer–graphene nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 2016 5122 51, 9915–9945.
- Rourke, J.P., Pandey, P.A., Moore, J.J., Bates, M., Kinloch, I.A., Young, R.J., Wilson, N.R., 2011. The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets. *Angew. Chemie Int. Ed.* 50, 3173–3177.
- Sadasivuni, K.K., Ponnamma, D., Thomas, S., Grohens, Y., 2014. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Prog. Polym. Sci.* 39, 749–780.
- Salim, W., Ho, W.W., 2015. Recent developments on nanostructured polymer-based membranes. *Curr. Opin. Chem. Eng.*
- Santos, S.M., Carbajo, J.M., Villar, J.C., 2013. The effect of carbon and nitrogen sources on bacterial cellulose production and properties from *gluconacetobacter sucrofermentans* CECT 7291 focused on its use in degraded paper restoration. *BioResources*.
- Sargin, İ., Arslan, G., Kaya, M., 2016. Microfungal spores (*Ustilago maydis* and *U. digitariae*) immobilised chitosan microcapsules for heavy metal removal. *Carbohydr. Polym.* 138, 201–209.
- Sarkar, S., Bekyarova, E., Niyogi, S., Haddon, R.C., 2011. Diels-Alder chemistry of graphite and graphene: Graphene as diene and dienophile. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 3324–3327.
- Satturwar, P.M., Fulzele, S. V., Dorle, A.K., 2003. Biodegradation and in vivo biocompatibility of rosin: a natural film-forming polymer. *AAPS PharmSciTech* 4, 434.
- Savage, N., Diallo, M.S., 2005. Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. *J. Nanoparticle Res.* 2005 74 7, 331–342.
- Schnepf, Z., 2013. Biopolymers as a Flexible Resource for Nanochemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* 52, 1096–1108.
- Sengupta, A.K., Roy, T., Jessen, D., 1988. Modified anion-exchange resins for improved chromate selectivity and increased efficiency of regeneration. *React. Polym. Ion*

- Exch. Sorbents 9, 293–299.
- Shaban, M., Abdelkarem, K., El Sayed, A.M., 2019. Structural, optical and gas sensing properties of Cu<sub>2</sub>O/CuO mixed phase: effect of the number of coated layers and (Cr + S) co-Doping. *Phase Transitions*.
- Shah, N., Ul-Islam, M., Khattak, W.A., Park, J.K., 2013. Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material. *Carbohydr. Polym.* 98, 1585–1598.
- Shak, K.P.Y., Pang, Y.L., Mah, S.K., 2018. Nanocellulose: Recent advances and its prospects in environmental remediation. *Beilstein J. Nanotechnol.*
- Shao, W., Liu, H., Liu, X., Wang, S., Zhang, R., 2015a. Anti-bacterial performances and biocompatibility of bacterial cellulose/graphene oxide composites. *RSC Adv.*
- Shao, W., Liu, H., Liu, X., Wang, S., Zhang, R., 2015b. Anti-bacterial performances and biocompatibility of bacterial cellulose/graphene oxide composites. *RSC Adv.* 5, 4795–4803.
- Shao, W., Wang, S., Liu, H., Wu, J., Zhang, R., Min, H., Huang, M., 2016. Preparation of bacterial cellulose/graphene nanosheets composite films with enhanced mechanical performances. *Carbohydr. Polym.*
- Sharma, D., Kanchi, S., Sabela, M.I., Bisetty, K., 2016. Insight into the biosensing of graphene oxide: Present and future prospects. *Arab. J. Chem.* 9, 238–261.
- Shen, J., Zhang, M., Liu, G., Guan, K., Jin, W., 2016. Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *AIChE J.* 62, 2843–2852.
- Shi, H., Li, W., Zhong, L., Xu, C., 2014. Methylene blue adsorption from aqueous solution by magnetic cellulose/graphene oxide composite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 1108–1118.
- Singh, E., Meyyappan, M., Nalwa, H.S., 2017. Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 34544–34586.
- Singh, O., S. Panesar, P., K. Chopra, H., 2017. Isolation and Characterization of Cellulose Producing Bacterial Isolate from Rotten Grapes. *Biosci. Biotechnol. Res. Asia* 14, 373–380.
- Singh, V.K., Shukla, A., Patra, M.K., Saini, L., Jani, R.K., Vadera, S.R., Kumar, N., 2012. Microwave absorbing properties of a thermally reduced graphene oxide/nitrile butadiene rubber composite. *Carbon N. Y.* 50, 2202–2208.
- Sohail, M.I., Waris, A.A., Ayub, M.A., Usman, M., Zia ur Rehman, M., Sabir, M., Faiz, T., 2019. Environmental application of nanomaterials: A promise to sustainable future. *Compr. Anal. Chem.* 87, 1–54.

- Sokolnicki, A.M., Fisher, R.J., Harrah, T.P., Kaplan, D.L., 2006. Permeability of bacterial cellulose membranes. *J. Memb. Sci.* 272, 15–27.
- Song, P., Cao, Z., Cai, Y., Zhao, L., Fang, Z., Fu, S., 2011. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer (Guildf)*. 52, 4001–4010.
- Spagnol, C., Rodrigues, F.H.A., Neto, A.G.V.C., Pereira, A.G.B., Fajardo, A.R., Radovanovic, E., Rubira, A.F., Muniz, E.C., 2012. Nanocomposites based on poly(acrylamide-co-acrylate) and cellulose nanowhiskers. *Eur. Polym. J.* 48, 454–463.
- Sperling, M., 2005. Chromium, in: *Encyclopedia of Analytical Science*. Elsevier, pp. 113–126
- Sreeramulu, G., Zhu, Y., Knol, W., 2000. Kombucha fermentation and its antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.* 48, 2589–2594.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.B.T., Ruoff, R.S., 2007a. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* 45, 1558–1565.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.B.T., Ruoff, R.S., 2007b. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.*
- Stenius, P., 2000. *Forest Products Chemistry. Papermaking Science and Technology*.
- Stratakis, E., Savva, K., Konios, D., Petridis, C., Kymakis, E., 2014. Improving the efficiency of organic photovoltaics by tuning the work function of graphene oxide hole transporting layers. *Nanoscale* 6, 6925–6931.
- Sturala, J., Luxa, J., Pumera, M., Sofer, Z., 2018. *Chemistry of Graphene Derivatives: Synthesis, Applications, and Perspectives*. *Chem. – A Eur. J.* 24, 5992–6006.
- Su, P.G., Shieh, H.C., 2014. Flexible NO<sub>2</sub> sensors fabricated by layer-by-layer covalent anchoring and in situ reduction of graphene oxide. *Sensors Actuators, B Chem.* 190, 865–872.
- Sun, M.J., Cao, X., Cao, Z., 2016. Si(C~C)<sub>4</sub>-Based Single-Crystalline Semiconductor: Diamond-like Superlight and Superflexible Wide-Bandgap Material for the UV Photoconductive Device. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 16551–16554.
- Sun, T., Zou, H., Zhou, Y., Li, R., Liang, M., Chen, Y., 2019. Achieving high-performance epoxy nanocomposites with trifunctional poly(oxypropylene)amines functionalized graphene oxide: 31, 557–569.

- Susanto, H., Ulbricht, M., 2009. Polymeric Membranes for Molecular Separations, in: Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 19–43.
- Svagan, A.J., Samir, M.A.S.A., Berglund, L.A., 2008. Biomimetic Foams of High Mechanical Performance Based on Nanostructured Cell Walls Reinforced by Native Cellulose Nanofibrils. *Adv. Mater.* 20, 1263–1269.
- Svensson, A., Nicklasson, E., Harrah, T., Panilaitis, B., Kaplan, D.L., Brittberg, M., Gatenholm, P., 2005. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage. *Biomaterials* 26, 419–431.
- Sysoev, V. V., Button, B.K., Wepsiec, K., Dmitriev, S., Kolmakov, A., 2006. Toward the nanoscopic “electronic nose”: Hydrogen vs carbon monoxide discrimination with an array of individual metal oxide nano- and mesowire sensors. *Nano Lett.* 6, 1584–1588.
- Tang, L.-C., Zhao, L., Guan, L.-Z., 2017. 7 Graphene/Polymer Composite Materials: Processing, Properties and Applications. *Adv. Compos. Mater. Prop. Appl.* 349–419.
- Terzopoulou, Z., Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N., 2015. Recent Advances in Nanocomposite Materials of Graphene Derivatives with Polysaccharides. *Mater.* 2015, Vol. 8, Pages 652–683 8, 652–683.
- Texter, J., 2014. Graphene dispersions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19, 163–174.
- Thomas, S., Visakh, P.M., Mathew, A.P., 2013. *Advances in Natural Polymers*. Springer, Berlin.
- Tiwari, A.K., De Maio, M., 2017. Assessment of risk to human health due to intake of chromium in the groundwater of the Aosta Valley region, Italy. 23, 1153–1163.
- Toda, K., Furue, R., Hayami, S., 2015. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Anal. Chim. Acta* 878, 43–53.
- Torres, F.G., Arroyo, J.J., Troncoso, O.P., 2019. Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material. *Mater. Sci. Eng. C* 98, 1277–1293.
- Torres, F.G., Commeaux, S., Troncoso, O.P., 2012. Biocompatibility of Bacterial Cellulose Based Biomaterials. *J. Funct. Biomater.* 2012, Vol. 3, Pages 864–878 3, 864–878.
- Torres, F.G., Grande, C.J., Troncoso, O.P., Gomez, C.M., Lopez, D., 2010. Bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications, in: Kumar, S.A., Thiagarajan, S., Wang, F. (Eds.), *Biocompatible Nanomaterials: Synthesis, Characterization and*

- Application in Analytical Chemistry. Nova Science Publishers.
- Torres, F.G., Troncoso, O.P., Lopez, D., Grande, C., Gomez, C.M., 2009. Reversible stress softening and stress recovery of cellulose networks. *Soft Matter* 5, 4185–4190.
- Tozluoğlu, A., Çöpür, Y., Özyürek, Ö., Çıtlak, S., 2015. Nanoselüloz üretim teknolojisi. *Turkish J. For. | Türkiye Orman. Derg.* 16, 203–219.
- Tu, R., Liang, Y., Zhang, C., Li, J., Zhang, S., Yang, M., Li, Q., Goto, T., Zhang, L., Shi, J., Li, H., Ohmori, H., Kosinova, M., Basu, B., 2018. Fast synthesis of high-quality large-area graphene by laser CVD. *Appl. Surf. Sci.* 445, 204–210.
- Tu, W., Lei, J., Zhang, S., Ju, H., 2010. Characterization, Direct Electrochemistry, and Amperometric Biosensing of Graphene by Noncovalent Functionalization with Picket-Fence Porphyrin. *Chem. – A Eur. J.* 16, 10771–10777.
- Ul-Islam, M., Khan, S., Ullah, M.W., Park, J.K., 2015. Bacterial cellulose composites: Synthetic strategies and multiple applications in bio-medical and electro-conductive fields. *Biotechnol. J.* 10, 1847–1861.
- Ullah, H., Santos, H.A., Khan, T., 2016. Applications of bacterial cellulose in food, cosmetics and drug delivery. *Cellulose*.
- Unnikrishnan, B., Palanisamy, S., Chen, S.M., 2013. A simple electrochemical approach to fabricate a glucose biosensor based on graphene–glucose oxidase biocomposite. *Biosens. Bioelectron.* 39, 70–75.
- Updegraff, D.M., 1969. Semimicro determination of cellulose in biological materials. *Anal. Biochem.* 32, 420–424.
- Usman, M.S., Hussein, M.Z., Fakurazi, S., Ahmad Saad, F.F., 2017. Gadolinium-based layered double hydroxide and graphene oxide nano-carriers for magnetic resonance imaging and drug delivery. *Chem. Cent. J.* 11, 1–10.
- Valentini, L., Bittolo Bon, S., Fortunati, E., Kenny, J.M., 2014. Preparation of transparent and conductive cellulose nanocrystals/graphene nanoplatelets films. *J. Mater. Sci.* 49, 1009–1013.
- Van Den Berg, O., Schroeter, M., Capadona, J.R., Weder, C., 2007. Nanocomposites based on cellulose whiskers and (semi)conducting conjugated polymers. *J. Mater. Chem.* 17, 2746–2753.
- Vedala, H., Sorescu, D.C., Kotchey, G.P., Star, A., 2011. Chemical sensitivity of graphene edges decorated with metal nanoparticles. *Nano Lett.* 11, 2342–2347.
- Vinayan, B.P., Nagar, R., Raman, V., Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K.S., Ramaprabhu, S., 2012. Synthesis of graphene-multiwalled carbon nanotubes hybrid

- nanostructure by strengthened electrostatic interaction and its lithium ion battery application. *J. Mater. Chem.* 22, 9949–9956.
- Visakh, P.M., Mathew, A.P., Thomas, S., 2013. Natural Polymers: Their Blends, Composites and Nanocomposites: State of Art, New Challenges and Opportunities, in: *Advances in Natural Polymers*. p. 426.
- Wallace, P.R., 1947. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* 71, 622.
- Wan, C., Frydrych, M., Chen, B., 2011. Strong and bioactive gelatin–graphene oxide nanocomposites. *Soft Matter* 7, 6159–6166.
- Wan, W.K., Hutter, J.L., Milion, L., Guhadós, G., 2006. Bacterial cellulose and its nanocomposites for biomedical applications. *ACS Symp. Ser.* 938, 221–241.
- Wang, H., Gurau, G., Rogers, R.D., 2012. Ionic liquid processing of cellulose. *Chem. Soc. Rev.* 41, 1519–1537.
- Wang, J., Liu, C., Shuai, Y., Cui, X., Nie, L., 2014. Controlled release of anticancer drug using graphene oxide as a drug-binding effector in konjac glucomannan/sodium alginate hydrogels. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 113, 223–229.
- Wang, L.K., Hung, Y.-T., Shammás, N.K., 2007. Advanced Physicochemical Treatment Technologies, in: *Handbook of Environmental Engineering*. Humana Press, New Jersey.
- Wang, Q., Wang, Y., Liu, S., Wang, L., Gao, Feng, Gao, Fei, Sun, W., 2012. Voltammetric detection of bisphenol a by a chitosan–graphene composite modified carbon ionic liquid electrode. *Thin Solid Films* 520, 4459–4464.
- Wang, Q.Z., Chen, X.G., Liu, N., Wang, S.X., Liu, C.S., Meng, X.H., Liu, C.G., 2006. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. *Carbohydr. Polym.* 65, 194–201.
- Wang, T., Huang, D., Yang, Z., Xu, S., He, G., Li, X., Hu, N., Yin, G., He, D., Zhang, L., 2016. A Review on Graphene-Based Gas/Vapor Sensors with Unique Properties and Potential Applications. *Nano-Micro Lett.*
- Wang, W., Eftekhari, E., Zhu, G., Zhang, X., Yan, Z., Li, Q., 2014. Graphene oxide membranes with tunable permeability due to embedded carbon dots. *Chem. Commun.* 50, 13089–13092.
- Wang, X., Yao, C., Wang, F., Li, Z., 2017. Cellulose-Based Nanomaterials for Energy Applications. *Small*.
- Wang, Y., Shao, Y., Matson, D.W., Li, J., Lin, Y., 2010. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS Nano* 4, 1790–1798.

- Wang, Z., Ma, H., Chu, B., Hsiao, B.S., 2017. Fabrication of cellulose nanofiber-based ultrafiltration membranes by spray coating approach. *J. Appl. Polym. Sci.* 134.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60.
- Wei, B., Yang, G., Hong, F., 2011. Preparation and evaluation of a kind of bacterial cellulose dry films with antibacterial properties. *Carbohydr. Polym.* 84, 533–538.
- Wei, H., Han, L., Tang, Y., Ren, J., Zhao, Z., Jia, L., 2015. Highly flexible heparin-modified chitosan/graphene oxide hybrid hydrogel as a super bilirubin adsorbent with excellent hemocompatibility. *J. Mater. Chem. B* 3, 1646–1654.
- Wu, S., Zhao, X., Li, Y., Zhao, C., Du, Q., Sun, J., Wang, Y., Peng, X., Xia, Y., Wang, Z., Xia, L., 2013. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chem. Eng. J.* 230, 389–395.
- Wu, Y., Lin, Y.M., Bol, A.A., Jenkins, K.A., Xia, F., Farmer, D.B., Zhu, Y., Avouris, P., 2011. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nat.* 2011 4727341 472, 74–78.
- Xia, X., Hao, J., Wang, Y., Zhong, Z., Weng, G.J., 2017. Theory of electrical conductivity and dielectric permittivity of highly aligned graphene-based nanocomposites. *J. Phys. Condens. Matter* 29, 205702.
- Xiong, G., Luo, H., Zuo, G., Ren, K., Wan, Y., 2015. Novel porous graphene oxide and hydroxyapatite nanosheets-reinforced sodium alginate hybrid nanocomposites for medical applications. *Mater. Charact.* 107, 419–425.
- Xu, H., Dai, H., Chen, G., 2010. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin protein entrapped in graphene and chitosan composite film. *Talanta* 81, 334–338.
- Xu, P., Yan, X., Cong, P., Zhu, X., Li, D., 2017. Silane coupling agent grafted graphene oxide and its modification on polybenzoxazine resin. *Compos. Interfaces* 24, 635–648.
- Xu, Y., Hong, W., Bai, H., Li, C., Shi, G., 2009. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure. *Carbon N. Y.* 47, 3538–3543.
- Yan, J., Wei, T., Shao, B., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M., Wei, F., 2010. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. *Carbon N. Y.* 48, 487–493.
- Yan, K., Fu, L., Peng, H., Liu, Z., 2013. Designed CVD Growth of Graphene via Process

- Engineering. *Acc. Chem. Res.* 46, 2263–2274.
- Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R.D., Stankovich, S., Jung, I., Field, D.A., Ventrice, C.A., Ruoff, R.S., 2009. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon N. Y.* 47, 145–152.
- Yang, H., Li, H., Zhai, J., Sun, L., Zhao, Y., Yu, H., 2014. Magnetic prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil. *Chem. Eng. J.* 246, 10–19.
- Yang, M., Wang, Y., Dong, L., Xu, Z., Liu, Y., Hu, N., Kong, E.S.W., Zhao, J., Peng, C., 2019. Gas Sensors Based on Chemically Reduced Holey Graphene Oxide Thin Films. *Nanoscale Res. Lett.* 14, 218.
- Yang, Q.D., Ng, T.W., Lo, M.F., Wong, N.B., Lee, C.S., 2012. Enhanced storage/operation stability of small molecule organic photovoltaics using graphene oxide interfacial layer. *Org. Electron.* 13, 3220–3225.
- Yang, X., Wang, Z., Xu, M., Zhao, R., Liu, X., 2013. Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastic composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet. *Mater. Des.* 44, 74–80.
- Yang, Y., Li, S., Yang, W., Yuan, W., Xu, J., Jiang, Y., 2014. In situ polymerization deposition of porous conducting polymer on reduced graphene oxide for gas sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 13807–13814.
- Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M., Handa, K., 2005. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. *Adv. Mater.* 17, 153–155.
- Yao, H., Jin, L., Sue, H.J., Sumi, Y., Nishimura, R., 2013. Facile decoration of Au nanoparticles on reduced graphene oxide surfaces via a one-step chemical functionalization approach. *J. Mater. Chem. A* 1, 10783–10789.
- Yavari, F., Rafiee, M.A., Rafiee, J., Yu, Z.Z., Koratkar, N., 2010. Dramatic increase in fatigue life in hierarchical graphene composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 2738–2743.
- Yi, J., Lee, J.M., Park, W. II, 2011. Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 155, 264–269.
- Yin, H., Ma, Q., Zhou, Y., Ai, S., Zhu, L., 2010. Electrochemical behavior and voltammetric determination of 4-aminophenol based on graphene–chitosan

- composite film modified glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta* 55, 7102–7108.
- Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y.P., Pei, S.S., 2008. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl. Phys. Lett.* 93, 113103.
- Zaki, S.E., Basyooni, M.A., Shaban, M., Rabia, M., Eker, Y.R., Attia, G.F., Yilmaz, M., Ahmed, A.M., 2019. Role of oxygen vacancies in vanadium oxide and oxygen functional groups in graphene oxide for room temperature CO<sub>2</sub> gas sensors. *Sensors Actuators, A Phys.* 294, 17–24.
- Zhang, B., Cheng, M., Liu, G., Gao, Y., Zhao, L., Li, S., Wang, Y., Liu, F., Liang, X., Zhang, T., Lu, G., 2018. Room-temperature synthesis of CuO/reduced graphene oxide nanohybrids for high-performance NO<sub>2</sub> gas sensor. *Sensors Actuators B. Chem.* 263, 387–399.
- Zhang, H. Bin, Zheng, W.G., Yan, Q., Jiang, Z.G., Yu, Z.Z., 2012. The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites. *Carbon N. Y.* 50, 5117–5125.
- Zhang, H. Bin, Zheng, W.G., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J.W., Lu, Z.H., Ji, G.Y., Yu, Z.Z., 2010. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer (Guildf).* 51, 1191–1196.
- Zhang, J., Jiang, G., Goledzinowski, M., Comeau, F.J.E., Li, K., Cumberland, T., Lenos, J., Xu, P., Li, M., Yu, A., Chen, Z., 2017. Green Solid Electrolyte with Cofunctionalized Nanocellulose/Graphene Oxide Interpenetrating Network for Electrochemical Gas Sensors. *Small Methods* 1, 1700237.
- Zhang, J., Lu, H., Yan, C., Yang, Z., Zhu, G., Gao, J., Yin, F., Wang, C., 2018. Fabrication of conductive graphene oxide-WO<sub>3</sub> composite nanofibers by electrospinning and their enhanced acetone gas sensing properties. *Sensors Actuators, B Chem.* 264, 128–138.
- Zhang, M., Yan, H., Yang, X., Liu, C., 2014. Effect of functionalized graphene oxide with a hyperbranched cyclotriphosphazene polymer on mechanical and thermal properties of cyanate ester composites. *RSC Adv.* 4, 45930–45938.
- Zhang, X., Fan, X., Yan, C., Li, H., Zhu, Y., Li, X., Yu, L., 2012. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 1543–1552.
- Zhang, Y., Liu, Y., Wang, X., Sun, Z., Ma, J., Wu, T., Xing, F., Gao, J., 2014. Porous graphene oxide/carboxymethyl cellulose monoliths, with high metal ion adsorption. *Carbohydr. Polym.* 101, 392–400.

- Zhang, Y., Tan, Y.W., Stormer, H.L., Kim, P., 2005. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* 438, 201–204.
- Zhang, Y., Yin, Q.Z., 2012. Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109, 19579–19583.
- Zhang, Y., Zhou, G., Lin, K., Zhang, Q., Di, H., 2007. Application of latent heat thermal energy storage in buildings: State-of-the-art and outlook. *Build. Environ.* 42, 2197–2209.
- Zhao, R., Tian, Y., Li, S., Ma, T., Lei, H., Zhu, G., 2019. An electrospun fiber based metal–organic framework composite membrane for fast, continuous, and simultaneous removal of insoluble and soluble contaminants from water. *J. Mater. Chem. A* 7, 22559–22570.
- Zhao, X., Su, Y., Liu, Y., Li, Y., Jiang, Z., 2016. Free-Standing Graphene Oxide-Palygorskite Nanohybrid Membrane for Oil/Water Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 8247–8256.
- Zhu, Y., Ji, H., Cheng, H.M., Ruoff, R.S., 2018. Mass production and industrial applications of graphene materials. *Natl. Sci. Rev.* 5, 90–101.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* 22, 3906–3924.
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., Ruoff, R.S., 2011. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science* (80-. ). 332, 1537–1541.
- Zor, E., Alpaydin, S., Arici, A., Saglam, M.E., Bingol, H., 2018. Photoluminescent nanopaper-based microcuvette for iodide detection in seawater. *Sensors Actuators, B Chem.*
- Zor, E., Eksin, E., Findik, M., Bingol, H., Erdem, A., 2017. Carboxylated-Graphene Decorated Pencil Graphite Electrode as a Platform for Voltammetric Detection of DNA. *J. Electrochem. Soc.*
- Zor, E., Esad Saglam, M., Alpaydin, S., Bingol, H., 2014. A reduced graphene oxide/ $\alpha$ -cyclodextrin hybrid for the detection of methionine: Electrochemical, fluorometric and computational studies. *Anal. Methods* 6, 6522–6530.