



Reduction of Graphene Oxide using purple cabbage extract and investigation of photocatalytic activity by oxidation

Nurşah Küttük¹ , Filiz Boran² , Sevil Çetinkaya Gürer^{1*}

¹Sivas Cumhuriyet University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, 58140, Sivas, Türkiye

²Hitit University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, 19030, Çorum, Türkiye

Highlights:

- Graphene oxide can be reduced with purple cabbage extract by green synthesis method
- RGO is an important photocatalyst for the photocatalytic removal of dyes from wastewater
- RGO can be used efficiently in the photocatalytic removal of methylene blue dye from wastewater

Keywords:

- Reduced graphene oxide
- Purple cabbage
- Green synthesis
- Methylene blue
- Photocatalytic degradation

Article Info:

Research Article

Received: 27.01.2022

Accepted: 06.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1062651

Correspondence:

Author: Sevil Çetinkaya

Gürer

e-mail:

cetinkaya.sevil@gmail.com

phone: +90 505 567 1933

Graphical/Tabular Abstract

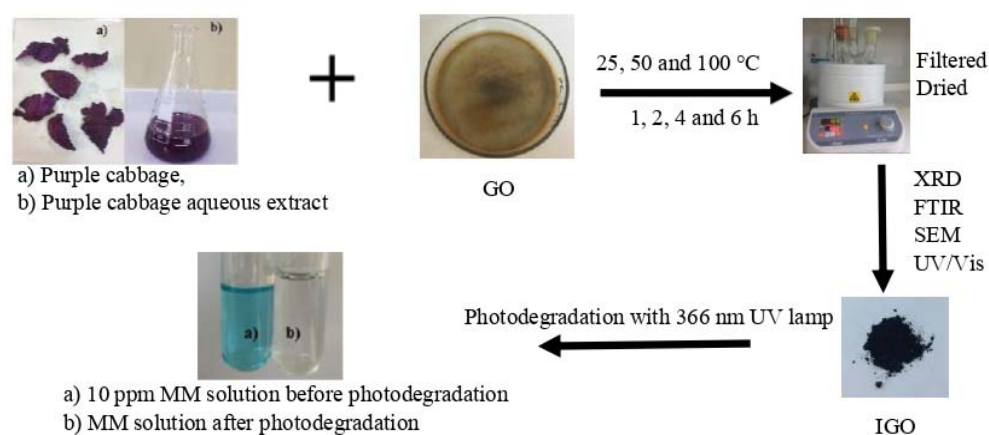


Figure A Use of methylene blue in photocatalytic removal and synthesis of RGO

Purpose:

In this study, graphene oxide was reduced with purple cabbage extract by green synthesis method, which is an inexpensive and efficient method. The use of the obtained RGO as a photocatalyst was investigated. The general flow chart of the study is given in Figure A.

Theory and Methods:

Graphene oxide synthesized by Hummer's method was reduced with purple cabbage extract. To optimize the synthesis conditions, the reaction temperature was investigated at 25, 50 and 100 °C and the effect of reaction time for 1, 2, 4 and 6 hours. The obtained RGO was used in photocatalytic degradation experiments of methylene blue, an organic and cationic dye, from aqueous solution under UV lamp. The effect of hydrogen peroxide (H₂O₂) on the degradation of MB was investigated.

Results:

According to the characterization results, it is founded that reaction temperature of 100 °C and a reaction time of 6 hours were suitable experimental conditions for the reduction of GO. Photodegradation of MB dye with the obtained RGO resulted in 0.25 mg/mL photocatalyst at 5 and 10 ppm dye concentrations and 85% dye removal at the end of 120 min.

Conclusion:

As a result, GO was efficiently reduced by the green synthesis method. Reduction by green synthesis is environmentally friendly and easy compared to the chemical method. It was concluded that RGO was successfully used as photocatalyst.



Mor lahanaya özütü kullanarak Grafen Oksitini indirgenmesi ve oksidasyon ile fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Nurşah Kütük¹, Filiz Boran², Sevil Çetinkaya Güner^{1*}

¹Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

²Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 19030, Çorum, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Grafen oksit mor lahanaya özütü kullanarak yeşil sentez yöntemiyle indirgenebilir
- IGO atık suların boyaların giderimi için önemli bir fotokatalizördür
- IGO metilen mavisi boyasının fotokatalitik bozunumu için verimli şekilde kullanılabilir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 27.01.2022

Kabul: 06.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1062651

Anahtar Kelimeler:

İndirgenmiş grafen oksit,
mor lahanaya,
yeşil sentez,
metilen mavisi,
fotokatalitik bozunum

ÖZ

Grafen ve türevleri pek çok eşsiz sayılabilecek özelliğe sahip, fotokatalitik bozunum ve adsorpsiyon uygulamalarında potansiyeli olan önemli bir malzemelerdir. Grafen oksit (GO) indirgenerek oksijen içeren fonksiyonel grupların giderilmesi son yıllarda sıkça kullanılan ilgi çekici bir yöntemdir. Bu çalışmanın amacı, kolay ve etkili bir yöntem olan, yeşil sentez yöntemi ile mor lahanaya sulu özütü kullanarak GO indirgenmesi ve fotokatalitik giderim uygulamalarında kullanımının incelenmesidir. Sentezleme koşullarını optimize etmek için reaksiyon sıcaklığı 25, 50 ve 100°C'de ve reaksiyon süresinin etkisi ise 1, 2, 4 ve 6 h için incelendi. XRD, FTIR, UV/vis ve SEM sonuçlarına göre 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 6 h reaksiyon süresi GO'nun indirgenmesi için uygun deneysel şartlar olarak bulundu. Elde edilen indirgenmiş grafen oksit (IGO) organik ve katyonik bir boya olan metilen mavisinin (MM) sulu çözeltisinde UV lamba altında ve H₂O₂ varlığında fotokatalitik bozunum deneylerinde kullanıldı. Sonuçlar 120 min sonunda IGO'nun sulu çözeltiden MM'yi %85 oranında giderdiğini gösterdi. Sentezlenen IGO kullanarak MM'nin fotokatalitik bozunum tepkime kinetiğinin sözde ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlendi.

Reduction of Graphene Oxide using purple cabbage extract and investigation of photocatalytic activity by oxidation

HIGHLIGHTS

- Graphene oxide can be reduced with purple cabbage extract by green synthesis method
- IGO is an important photocatalyst for removal of dyes from wastewater
- IGO can be used efficiently in the photocatalytic degradation of methylene blue dye

Article Info

Research Article

Received: 27.01.2022

Accepted: 06.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1062651

Keywords:

Reduced graphene oxide,
purple cabbage,
green synthesis,
methylene blue,
photocatalytic degradation

ABSTRACT

Graphene and its derivatives are an important material with many unique properties and potential in photocatalytic degradation and adsorption applications. Removal of oxygen-containing functional groups by reduction of graphene oxide (GO) is an interesting method that has been used frequently in recent years. The aim of this study is to examine graphene oxide reduction by using green synthesis and purple cabbage aqueous extract, which is an easy and effective method, and its use in photocatalytic removal applications. To optimize the synthesis conditions, the reaction temperature was first studied at 25, 50, and 100°C, and then the reaction time was studied for 1, 2, 4, and 6 hours. According to XRD, FTIR, UV/vis and SEM results, suitable experimental conditions for GO reduction are obtained at reaction temperature of 100°C and reaction time of 6 h. The obtained reduced graphene oxide (IGO) was used in photocatalytic degradation experiments in the aqueous solution of methylene blue (MM), an organic and cationic dye, under UV lamp and in the presence of H₂O₂. The results showed that after 120 min, IGO removed 85% of MM from the aqueous solution. It was determined that the MM photocatalytic degradation reaction kinetics of IGO matched the pseudo second-order reaction kinetics.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : nkutuk@cumhuriyet.edu.tr, filizbektas@hitit.edu.tr, *cetinkaya.sevil@gmail.com / Tel: +90 505 567 1933

1. Giriş (Introduction)

Grafen iki boyutlu ve altıgen yapıda, sp^2 hibrit bağlarından oluşan karbon atomu tabakası olarak bilinen umut verici bir malzeme olup [1-3] 2004 yılındaki keşfi nedeniyle nano malzeme alanında teknolojik bir devrim başlatmıştır [4]. Dünyadaki en ince ve en güçlü malzeme olarak kabul edilen grafen, iletken, esnek ve yüksek çekme mukavemetine sahiptir ve [5, 6] diğer karbon allotroplarının yapıtaşları olarak bilinir. Küresel yapılara sarılabilen fulleren (sıfır boyutlu), karbon nanotüp (bir boyutlu) veya istiflenmiş tabakaları (grafit, üç boyutlu) bu allotroplardır [7]. Özellikle grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (IGO) ve karbon nano tüpler gibi grafen ailesindeki farklı malzemeler, fizik, kimya ve biyoloji gibi çeşitli alanlarda pek çok bilimsel çalışmanın kaynağı olmuştur [8, 9]. Grafenin uygulama alanları arasında yüksek kaliteli kompozit malzemeler, elektromekanik sistemler, süper kapasitör, hidrojen depolama, bataryalar, biyo sensör, gaz ve ultra hassas sensörler ve güneş pilleri yer alır [2, 10, 11]. İndirgenmiş grafen oksit eşsiz termal, mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olmasının yanı sıra yüksek biyouyumluluk, ayarlanabilir fizikokimyasal özellikler gibi biyomedikal özelliklere de sahiptir [12, 13]. Bundan dolayı IGO'nun biyogörüntüleme, ilaç salımı, hücre hedefleme, biyosensör gibi pek çok kullanım alanı mevcuttur [13]. Grafeni sentezlemek için mekanik ya da ultrasonik eksofoliyasyon, mikrodalga ışınlama, kimyasal buhar biriktirme, termal genişleme gibi geleneksel yöntemler ya da grafen oksitin kimyasal indirgenmesi gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır [3, 5]. Geleneksel yöntemlerin çoğunda ürün verimi düşük ve ticari açıdan uygun değildir [5]. Grafen oksitin uygun bir indirgeme ajanı ile indirgenmesi ile fiziksel yapısının yeniden oluşumu mümkündür [14]. Optik özellikleri ise indirgeme süresine bağlı olarak ayarlanabilir [15]. Grafen oksitin oksijenli bileşiklerinden ayrılması yani indirgenmesi için kimyasal, termal, fototermal ve fotokatalitik indirgeme yöntemleri kullanılır [4]. Kimyasal yöntem ile indirgeme basit ve hızlı sonuç veren bir yöntem olmasına rağmen kullanılan indirgeyici kimyasalların ($NaBH_4$ ve hidrazin gibi) toksik ve insan sağlığına zararlı olması, sentezlenen IGO'nun topaklanmaya meyilli olması gibi çeşitli dezavantajları vardır [16]. Yeşil sentez, bakteriler, bitki özütleri, vitamin ya da şeker gibi doğal indirgeyici ajanlar kullanılarak bu sorunları ortadan kaldıran çevre dostu ve kolay bir yöntemdir [4, 17]. Yeşil sentezi etkileyen parametreler ise indirgeme reaksiyonu sıcaklığı ve süresi, özütün miktarı, türü ve bileşimi gibi değişkenlerdir [4]. Sujatmiko ve ekibinin çalışmasında *Pometia pinnata* yapraklarının özütü ile $100^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında sentezlenen IGO kullanılarak IGO/ SnO_2 kompoziti elde edilmiştir. Daha sonra ise fotokatalitik giderim çalışmalarında kullanılmıştır [18]. Farklı bir çalışmada ise üzüm çekirdeği özütü kullanılarak oda sıcaklığında 10 h reaksiyon sonucu elde edilen IGO'nun *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkisi araştırılmıştır [17]. Gül suyunun indirgeyici ve stabilize edici özüt olarak kullanıldığı bir çalışmada $95^\circ C$ 'de 5 h reaksiyon süresinden sonra siyah renkli IGO sentezlenmiştir. Elde edilen IGO'nun suda dağılımı ve kararlılığı 1 ay süreyle incelenmiştir. Süspansiyon kararlılığının oldukça iyi olduğu ve herhangi bir çökeltme olmadığı gözlenmiştir [10]. Bugüne kadar GO'yu indirgemek için mor lahana özütünün kullanıldığı herhangi bir çalışma rapor edilmemiştir.

Bitkilerin çeşitli kısımlarında bulunan fitokimyasallar reaktif oksijen gruplarının varlığında kinon formuna dönüşürler. Grafen oksitin yüzeyinde bulunan oksijen içeren fonksiyonlu grupları indirgemek için kullanılabilirler [19]. Bitki özütlerini indirgeyici ajan olarak kullanmak ucuz, çevre dostu, kolay uygulanabilir ve biyouyumluluğu olan bileşenler ile çalışmak anlamına gelir. Polifenol, karetonoid, indirgen şeker, polisakkarit, tanin ve terpenoid bu fitokimyasallardan bazılarıdır. Özütlerde bulunan uzun zincirli moleküllerin IGO'nun topaklanmasını engellediği bildirilmiştir [4, 20]. Polifenoller pek çok

meyve, sebze ve tahıllarda ikincil metabolit olarak bulunan doğal organik bileşiklerdir. Üzüm, elma, çilek, kiraz gibi çeşitli meyvelerin 100 gramında 200-300 mg aralığında polifenol olduğu bildirilmiştir [21]. Mor lahana, özütünde mor rengini vermesini sağlayan antosiyanin içeren doğal pigmentli bir sebzedir. Antosiyanin meyve ve sebzelerde pek çok renkten sorumlu, polifenol bileşeni olan ikincil bir metabolittir [22]. Bu çalışmada GO'yu indirgemek için mor lahana sulu özütü kullanılmıştır.

Atık sularda varlığını sürdüren pek çok organik bileşik çevreye ciddi zararlar vermektedir. Boyalar tekstil ve boya sanayisi nedeniyle atık ürün olarak doğaya salınan organik kirleticilerdir. Hidrolize uğradıklarında ve diğer kirleticilerle tepkimeye girdiklerinde kanserojen ve toksik ürünler üretebilirler [23]. Metilen mavisi tekstil sanayinde kullanılan, koyu mavi renkli ve katyonik tiiazin bir boyadır. Genellikle pamuk, ipek, ahşap ve kâğıdı renklendirmek için kullanılan sentetik hoş kokulu bir bileşiktir ve bazı hastalıkları incelemek için biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır. Kararlı yapısı nedeniyle doğada kolay kolay bozunmadığı için ekosistem dengesine olumsuz etkileri olabilir. Temas edilmesi ve yutulması sonucunda insan sağlığına oldukça zararlı etkileri vardır. Metilen mavisi ile kirlenmiş suları kullanan kişilerde bulantı, kusma, ishal ve göz yanıkları gibi etkiler gözlenmiştir. Ekosistemi korumak ve sağlığa zararlarını ortadan kaldırmak için boyaların atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir [23, 24]. Bu boyaların sulu ortamdan çıkarılması için filtrasyon, adsorpsiyon, flokülasyon, renk giderme gibi çeşitli yöntemler vardır [25]. Fakat bu geleneksel yöntemlerin birçoğu boyaların atık sulardan giderimini sağlasa da, yeni bir kirlenmiş malzemenin ortaya çıkmasına sebep olur. Son yıllarda ilgi çeken oksidasyon ile fotokatalitik giderim tekniği atık sulardan boyaların giderimi için önemli bir alternatif haline gelmiştir [23]. CuO destekli ZnO katalizörün kullandığı bir çalışmada anyonik ve katyonik boyaların giderimi için başarılı fotokatalitik aktivite sonuçları ortaya çıkmıştır [24]. Bir diğer çalışmada TiO_2 katalizörünün oksidasyon ile MM boyasının fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda düşük boya konsantrasyonunda tekniğin başarılı olduğu sonucuna varılmıştır [23]. Burada kullanılan fotokatalizörlerin çoğu kimyasal yöntem ile hazırlanmış malzemelerdir. Araştırmalar IGO'nun görünür ışığa duyarlı olduğunu ve elektron yüklerinin transferini sağladığını bildirmiştir. Fakat bu konudaki çalışmalar verimliliği ve yeniden kullanılabilirliği artırdığı düşünülen metal veya metal oksitler ile kompozit oluşturmaya yönelmiştir. Metal oksit ilavesinin IGO'nun fotokatalitik aktivite verimini artıracığı iddia edilmiştir [18]. Bugüne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde IGO'nun mor lahana özütü ile hazırlanacağı ve boya gideriminde herhangi bir metal oksit ilavesi olmadan fotokatalizör olarak kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Yapılan bu çalışmada ilk önce GO'yu indirgemek için, mor lahana özütü kullanılarak indirgeme sürecini etkileyen, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi için uygun deneysel şartlar belirlendi. Hazırlanan IGO'nun yapısal özellikleri FTIR, XRD, UV/vis ve SEM teknikleriyle incelendi. İnsan sağlığına ve çevreye zarar vermeyen bir yöntem olan yeşil sentez yöntemi ile hazırlanan IGO'nun boya atık sularında bulunan MM'nin giderimi için fotokatalizör özelliği incelendi.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Fotokatalitik aktivite deneylerinde model boya bileşiği olarak seçilen metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) Isolab firmasından, oksidasyon için kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30) Tekkim firmasından satın alındı. Folin-Ciocalteu reaktifi Carlo-Erba, sodyum karbonat

(Na₂CO₃, %99) ve gallik asit (C₇H₆O₅) ise Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Yeşil sentez için kullanılan mor lahana yerel market ve pazarlardan temin edildi.

2.2. Mor Lahana Özütünün Hazırlanması (Preparation of Purple Cabbage Extract)

Mor lahana yaprakları ilk olarak distile su ile yıkandı. Küçük parçalara ayrılmış yaklaşık 50 gram mor lahana 70°C sıcaklıkta 500 mL distile suda 30 min bekletilip demlendikten sonra süzgeç yardımıyla süzülerek mor renkli sulu özüt elde edildi. Mor lahana özütü hazırlandığı gibi taze olarak kullanıldı.

2.3. Folin-Ciocalteu yöntemi (Method of Folin-Ciocalteu)

Mor lahana özütündeki polifenol miktarı Folin-Ciocalteu yöntemine göre belirlendi. Yöntemde belli miktarlarda mor lahana özütü, aşırı doymuş sodyum karbonat çözeltisi, Folin reaktifi ve distile su ile mavi renkli kompleks bir çözelti elde edildi. Bu çözelti karanlık ortamda 1 h bekletildi. Daha sonra 720 nm'de UV/vis spektrofotometresinde absorbans değeri belirlendi. Özütteki polifenol miktarının tayini için, polifenolün eşdeğeri olan gallik asit kullanılarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu.

2.4. Grafen Oksitin İndirgenmesi (Reduction of Graphene Oxide)

İndirgenmiş grafen oksitin hazırlanmasında Hummers yöntemine göre sentezlenen GO kullanıldı [26]. Belli miktardaki GO (50 mg), mor lahana sulu çözeltisi (100 mL) içinde homojen hale gelene kadar sonikatore maruz bırakıldı. Hazırlanan süspansiyon üç boyunlu balon içine eklenerek, geri soğutuculu sepelli manyetik karıştırıcıya alındı. Farklı reaksiyon sıcaklığı (25, 50 ve 100°C) ve reaksiyon sürelerinde (1, 2, 4 ve 6 h) deneysel çalışmalar yürütülerek, IGO hazırlanmasında en uygun deney şartları, 100°C ve 6 h olarak sırasıyla, reaksiyon sıcaklığı ve süresi belirlendi. Belirlenen şartlarda hazırlanan süspansiyon santrifüjlenerek elde edilen siyah çökelti 60°C'de 24 h etüvde kurutulduktan sonra IGO elde edildi.

2.5. Fotokatalitik Bozunum (Photocatalytic Degradation)

Başlangıçta MM boyası distile su ile 500 ppm stok derişiminde hazırlandı. Bu çözeltiden seyreltme yoluyla elde edilen MM

çözeltisinden alınan 40 mL boya çözeltisine 1 mL H₂O₂ (v/v, %30) eklendi. Hazırlanan bu çözelti üzerine 10 mg fotokatalizör (IGO) konularak 20 min boyunca karanlık ortamda adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini sağlamak için karıştırıldı. Daha sonra bu karışım üzerine yerleştirilen UV lamba (366 nm, Merck) ışığı açılarak fotokatalitik bozunum çalışması başlatıldı. Ortamda sadece UV lamba ışığının hazırlanan süspansiyona etki etmesi için karıştırıcı kapalı ortamda tutularak çalışıldı. Belirli zaman aralıklarında boya çözeltisinden 1 mL örnek alınarak (3 mL distile su ile seyreltilerek) 2600 UV/vis spektrofotometresinde MM'nin maksimum dalga boyu 664 nm'de absorbans değeri okundu. Sulu çözeltiden boyanın giderim yüzdesi Eş. 1'e göre hesaplandı.

$$\%Giderim = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

C₀, boyanın başlangıç derişimi, C_t t anındaki derişimdir. Tablo 1'de MM'nin fizikokimyasal özellikleri, Şekil 1'de kimyasal yapısı verilmiştir.

2.6. Karakterizasyon (Characterization)

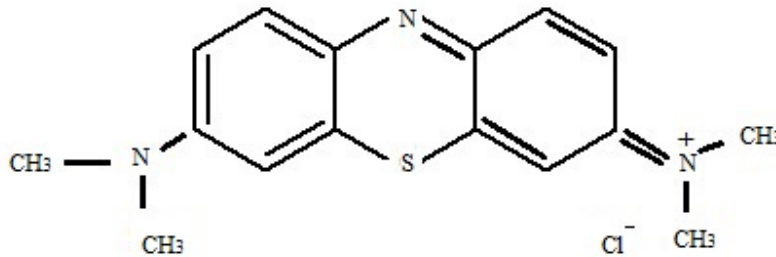
Sentezlenen IGO'ların yapısal analizleri Bruker marka (Tensor II) Fourier İnfrared Spektrofotometresi (ATR-FTIR) ile yapıldı. Rigaku Miniflex 600 X model X-ışını Difraksiyonu (XRD) Cu-Kα radyasyonu kullanılarak 40kV ve 15mA şartları ile 2°/min tarama hızında, 0,02 adım artışı ile 2θ = 5 – 80° aralığında X ışını kırınım desenleri elde edildi. Morfolojik görüntüler Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Tescan Mira 3 XMU cihazı ile 10 kV voltaj kullanılarak elde edildi. Fotokatalitik deneyler için kullanılan spektrofotometre Shimadzu 2600 marka olup IGO'nun karakterizasyonu için de kullanıldı. Ultraviyole/görünür bölge (UV/vis) spektrofotometresi ile 200-800 nm tarama aralığında IGO spektrumlarının maksimum absorbans dalga boyu (λ_{max}) belirlenerek kalitatif analiz, fotokatalitik giderim çalışmalarında ise 400-800 nm aralığında λ_{max}'daki absorbans değeri takibi ile boya giderim miktarı hesaplanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results And Discussions)

Mor lahana özütünün indirgeyici özelliğinin belirlenmesi için özütteki polifenol miktarı Folin-Ciocalteu yöntemiyle belirlenmiştir. Toplam

Tablo 1. Metilen mavisi boyasının fizikokimyasal özellikleri (Physicochemical properties of methylene blue dye)

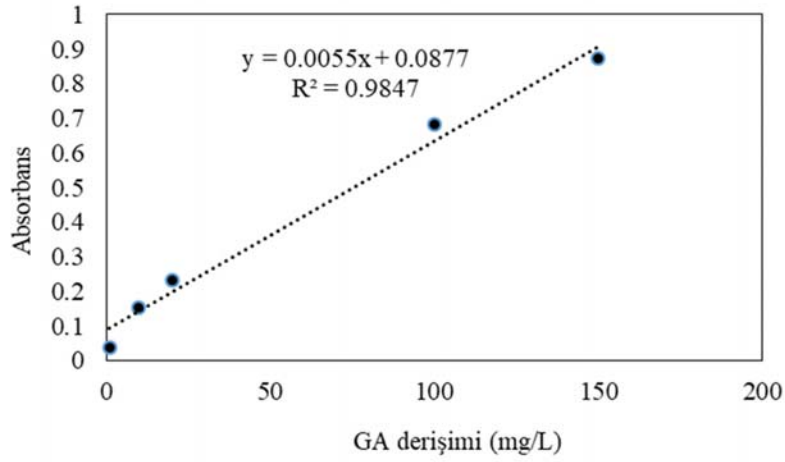
Boyar madde	Metilen Mavisi
Kimyasal formülü	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Molekül ağırlığı (g/mol)	319,85
İyonik yapısı	Katyonik
λ _{max} değeri (nm)	664
Çözünürlük	Yüksek
Renk	Koyu mavi
IUPAC isimlendirmesi	[7-(dimethylamino)phenothiazin-3-ylidene]-dimethylazanium;chloride



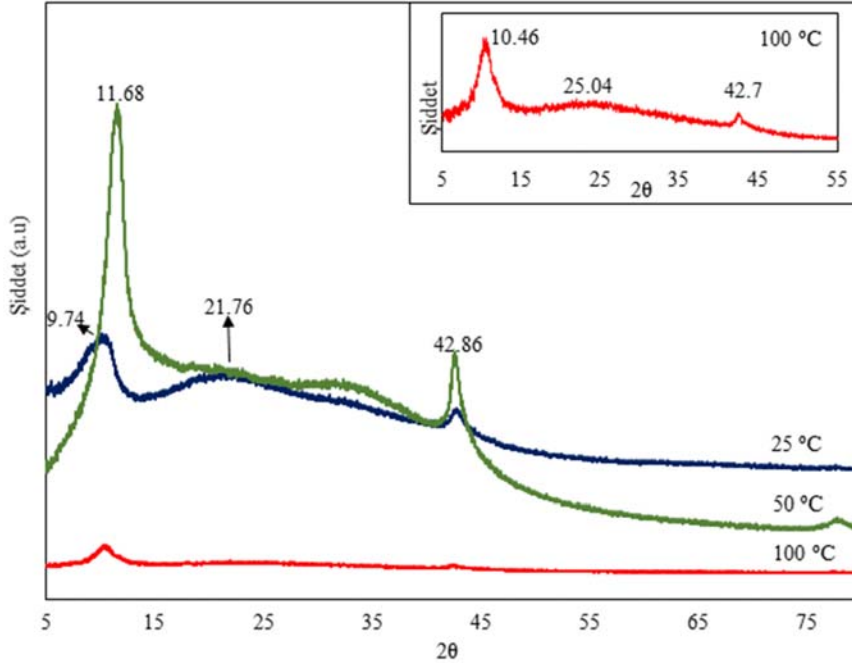
Şekil 1. Metilen mavisinin molekül formülü (Molecular formula of methylene blue)

fenolik içerik tayininde kullanılan ve bir antioksidanın indirgeme kapasitesini ölçen elektron transferine dayalı bir yöntemdir. Bitki kaynaklı gıda ve biyolojik numunelerin toplam fenol/polifenol içeriğinin belirlenmesinde yaygın olarak uygulanmaktadır. Sodyum karbonat kullanımıyla pH 10 da gerçekleşen bu yöntemde, molibdofosfotungstat heteropolianyonu reaktifinde bulunan Mo(VI) m fenolik maddelerin varlığında Mo(V)'e indirgenmesiyle mavi renkli kompleksin absorbsans değerinin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır [27]. Bu çalışmada mor lahana özütünün gallik asit (GA)'e eşdeğer polifenol miktarını bulmak için 1, 10, 20, 100 ve 150 mg/L derişiminde hazırlanan GA çözeltilerinin absorbsans değeri UV/vis spektrofotometresinde 720 nm'de okunarak Şekil 2'deki kalibrasyon grafiği elde edildi. Grafikten elde edilen denklem kullanılarak ($y=0.0055x + 0.0877$) mor lahana özütünün 1 mL sinde 0.078 mg GA eşdeğeri polifenol olduğu hesaplandı. Grafen oksitinin mor lahana özütü ile indirgenmesini analiz etmek için IGO yapısının anlaşılması gerekir. Deneysel şartların IGO hazırlanması üzerine

etkisi ilk olarak XRD ve ATR-FTIR teknikleriyle incelendi. Şekil 3'de indirgeme sıcaklığı 25, 50 ve 100°C için, indirgeme süresi 1 h sabit tutularak, sentezlenen IGO'ların XRD spektrumları gösterildi. Grafen oksite ait karakteristik XRD spektrum pikinin $2\theta=10-13^\circ$ aralığında ortaya çıktığı rapor edilmiştir [26, 28]. Şekil 3'de özellikle 25 ve 50°C indirgeme sıcaklığında sırasıyla $2\theta = 9,74^\circ$ ve $11,68^\circ$ 'de GO'ya ait pikler ortaya çıktığı gözlemlendi. Ek olarak $2\theta = 21,76^\circ$ 'da IGO'ya ait geniş pik de yer almaktadır. Sıcaklığın 100°C olduğunda ise IGO oluşumu da $2\theta=25,04^\circ$ 'de ortaya çıkan karakteristik pik ile açıklanabilir. Bu pik GO'nun kristal yapısından gelen oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrılması nedeniyle oluşmaktadır [29]. Ayrıca 25 ve 50°C indirgenme sıcaklığında $42,86^\circ$ 'da ve 100°C'de $42,7^\circ$ 'de ortaya çıkan pik ise düzensiz IGO'nun turbostratik bandına karşılık gelmektedir [28]. Keskin ve şiddetli pikler yüksek saflık ve kristallik varlığını ifade eder [30]. Ek olarak GO'dan IGO'ya dönüşümde sıcaklığın artışıyla ürünün kristalden amorf yapıya kaydığı söylenebilir.



Şekil 2. GA kalibrasyon grafiği (GA calibration chart)



Şekil 3. 25, 50 ve 100°C reaksiyon sıcaklığında sentezlenen IGO örneklerine ait XRD spektrumları (XRD spectra of IGO samples synthesized at 25, 50 and 100°C reaction temperatures)

Literatür taraması yapılarak GO yüzeyine yerleşen pek çok fonksiyonel grup ve IR spektrumlarında yer alan karakteristik pikler Tablo 2’de verilmiştir. Grafen oksit yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların IGO yüzeyinde de bulunduğu tespit edilmiştir. Şekil 4’de FTIR spektrumları incelendiğinde IGO örneklerinin her birinde ortaya çıkan pikler 1028-1051 cm^{-1} ’de C-O gerilme titreşimi, 1583 cm^{-1} ’de C=C gerilme titreşimi ve 3140 cm^{-1} ’de O-H bozunum titreşimine işaret eder [6, 31, 32]. Ek olarak 1583 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pik aromatik C=C bağ yapısını ve fenol halkasını ifade eder. Bu yapının indirgeme sıcaklığının artışıyla belirgin hale geldiği gözlenerek, bu durumda sp^2 kafes yapısının bozulmadığı ve değişmeyen grafitik yapıya atfedilebileceği söylenebilir [15, 33]. Bu sonuçlar IGO yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grubun varlığına işaret eder.

Tablo 2. Literatürde GO yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ve karşılık gelen IR spektrumları
(Functional groups and corresponding IR spectra found on the GO surface in the literature) [33, 34]

Pik pozisyonu (cm^{-1})	Fonksiyonel grup
3000-3600	O-H gerilmesi (hidroksil bağı)
1710-1720	C=O gerilmesi (karbonil bağı)
1600-1680	C=C titreşimi (aromatik bağı)
1046	C-O gerilmesi (epoksi bağı)

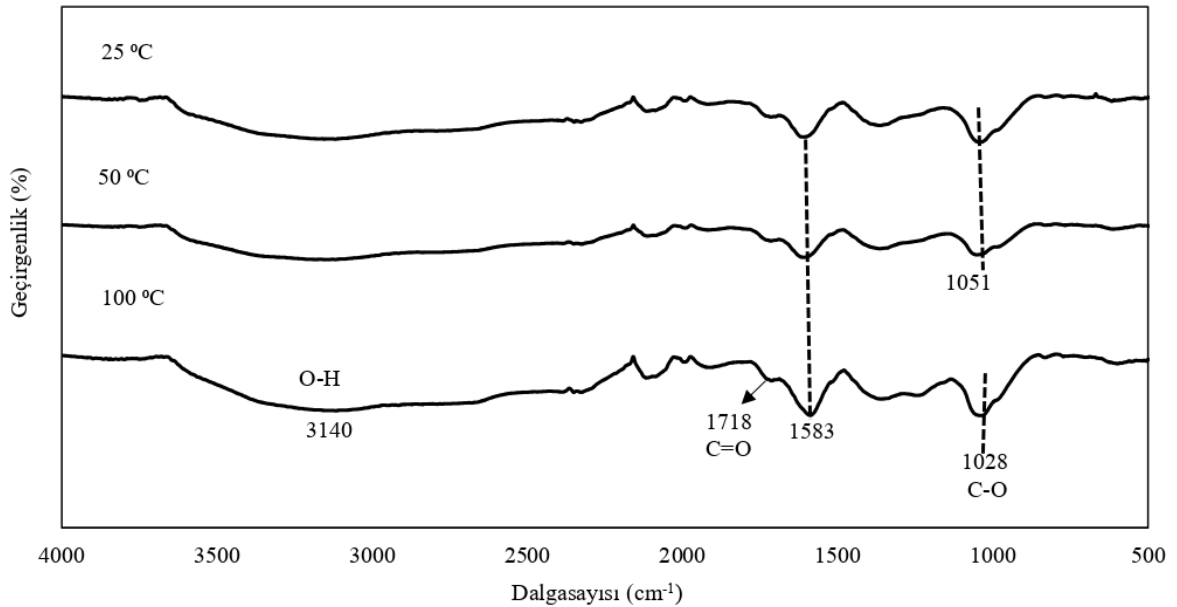
Mor lahana özütü kullanarak GO’nun indirgenmesinde reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenerek yapılan FTIR analiz sonuçlarından, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla oksijen içeren fonksiyonel grupların GO yapısından giderildiği görülmekte olup XRD spektrum sonuçları da bunu desteklemektedir. Şekil 3’e göre elde edilen IGO’ların hem GO yapısını devam ettirdiği hem de IGO yapısına dönüştüğü görülmektedir. Bu sonuçlara göre 100°C indirgeme sıcaklığı sabit tutularak indirgeme süresinin etkisi incelenmiştir. Şekil 5’de reaksiyon süresinin incelendiği XRD spektrumları verilmiştir. Reaksiyon süresi 6 h iken hazırlanan IGO örneğinde GO’ya ait olduğu tahmin edilen pikin $2\theta = 11,18^\circ$ ’de ortaya çıktığı gözlemlendi. IGO’ya ait $2\theta = 25,04^\circ$ ’deki karakteristik pikin reaksiyon süresi arttıkça belirginleştiği, 1, 2 ve 4 h reaksiyon sürelerinde bu pikin çok küçük olmasına rağmen 6 h reaksiyon süresinde daha belirgin ve geniş olduğu gözlemlendi. Bunun sebebinin yüksek derecede pul dökülme

nedeniyle oldukça ince IGO katmanlarının varlığının olduğu düşünülebilir [15]. $2\theta = 25,04^\circ$ ’de ortaya çıkan pik grafen tabakalarının oluşumunu gösterir [5]. IGO örneklerinin tabakaları arasındaki mesafe Bragg Yasasına (Eş. 2) göre belirlenmiştir.

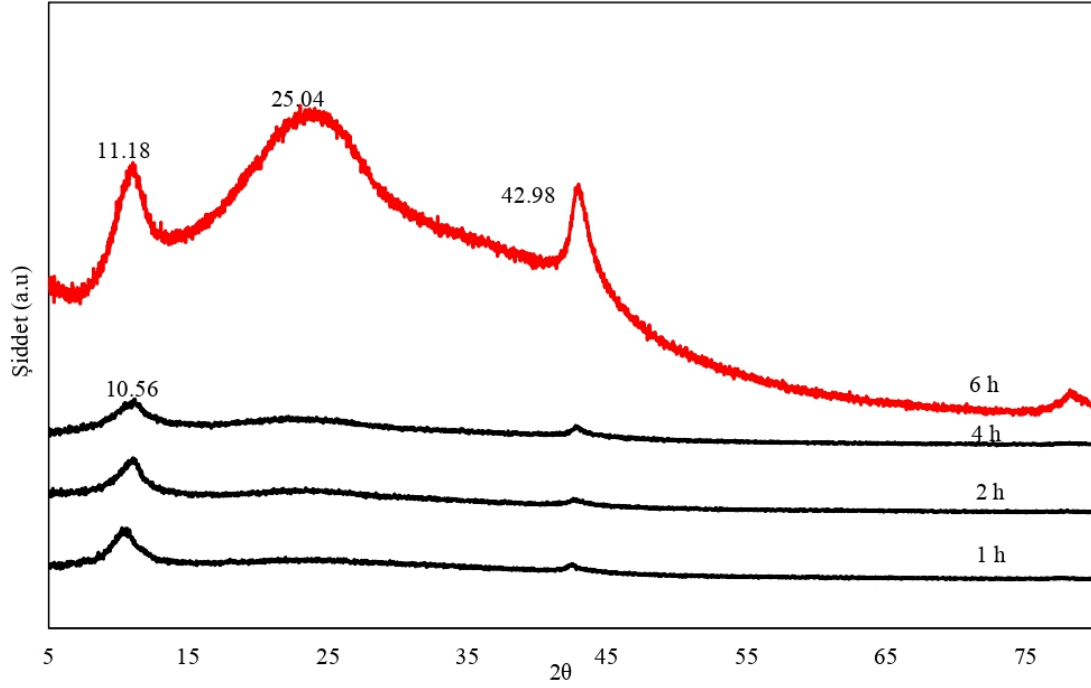
$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Burada n kırınım derecesi, λ 0,154056 nm dalga boyu değeri, d tabakalar arası mesafe ve θ derece cinsinden difraksiyon açısıdır. Bragg yasasına göre (Eş. 2) 6 h reaksiyon süresinde hazırlanan IGO için tabakalar arası mesafe 0,35 nm ($2\theta = 25,04^\circ$) olarak hesaplandı. Bu mesafenin 0,73 nm değerinden (GO’nun tabakalar arası mesafesi) 0,35 nm’ye daralması oksijen içeren fonksiyonel grupların giderildiğini ve grafen ağının kurulmaya başladığını gösterir [26, 34, 35].

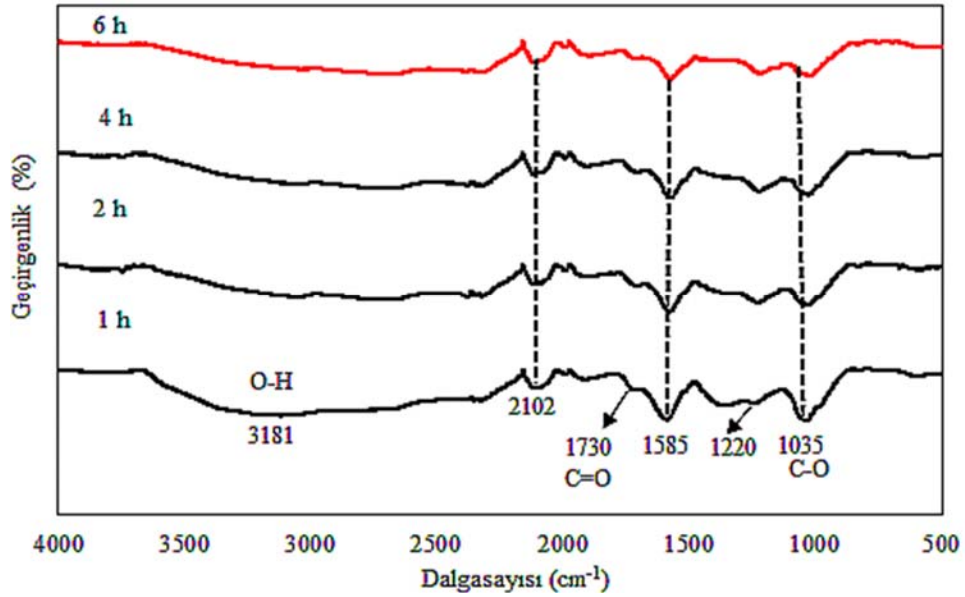
Şekil 6 100°C ‘de 1, 2, 4 ve 6 h reaksiyon süresinde elde edilen IGO’ların FTIR spektrumunu göstermektedir. Şekil 6’den reaksiyon süresi 6 h iken GO yapısına hidrofilik özelliği kazandıran, 3181 cm^{-1} ’de ortaya çıkan OH gerilmesinin büyük ölçüde kaybolduğu görülmektedir [36]. 1730, 1220 ve 1035 cm^{-1} ’de görülen pikler sırasıyla C=O gerilmesi, C-OH gerilmesi ve C-O gerilme titreşimine ithaf edilir [37]. 1585 cm^{-1} ’de görülen pik ise grafen zincirinin iskelet yapısına işaret eder ve sp^2 kafes yapısının değişmediği düşünülmektedir [33, 37]. Bu sonuçlara dayanarak reaksiyon süresindeki artış ile birlikte GO yüzeyinde konumlanmış oksijen içeren fonksiyonel grupların karakteristik pik şiddetlerindeki (3181, 1730 ve 1035 cm^{-1}) azalmanın indirgenmenin gerçekleştiğinin bir göstergesi olduğu ve FTIR sonuçlarının XRD sonuçlarını desteklediği söylenebilir. Reaksiyon sıcaklığının 100°C ve reaksiyon süresinin 6 h olduğu deneysel şartlar, GO’nun indirgenmesindeki uygun koşullar olduğuna karar verilmiş ve seçilen bu IGO örneği SEM (Şekil 7a) ve UV/vis (Şekil 7b) teknikleri ile incelenmiştir. Şekil 7a’da görülen tabakalı ve toplu yapı indirgeme sürecinde Van der Waals kuvvetlerinin yeniden kurulmasından kaynaklanıyor olabilir [34] ve bu görüntüde IGO’nun birkaç tabakalı yapısı dikkat çekmektedir [5, 38]. Grafen oksitin yeşil sentezle indirgenmesi işleminden sonra, oksijen içeren fonksiyonel grupların önemli ölçüde giderilmesiyle GO yapısındaki hidrofilik karakterde azalma oluşmuştur. Bu durumda



Şekil 4. 25, 50 ve 100°C reaksiyon sıcaklığında sentezlenen IGO örneklerinin FTIR spektrumu
(FTIR spectrum of IGO samples synthesized at 25, 50 and 100°C reaction temperature)



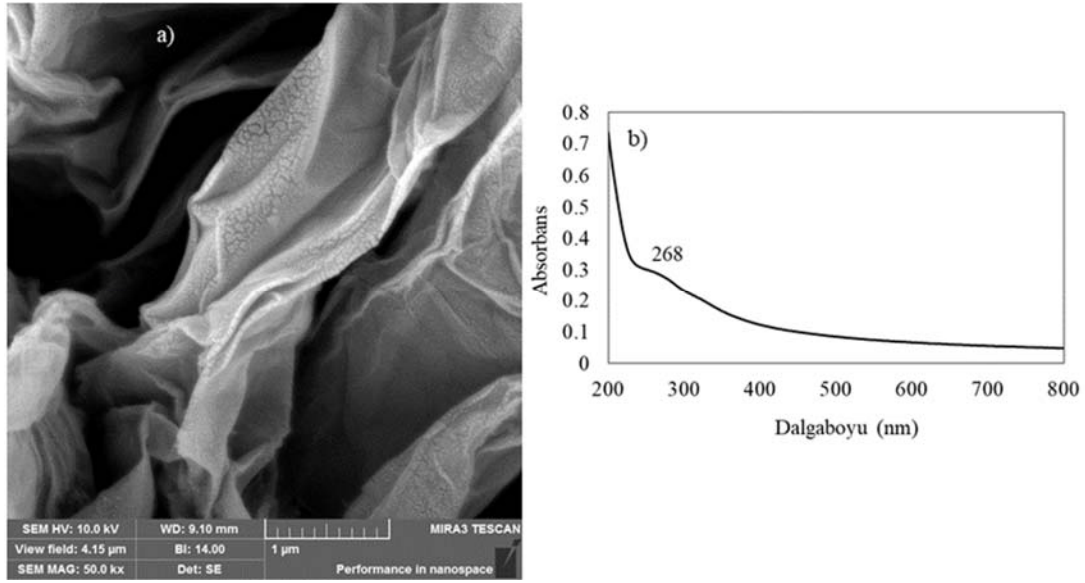
Şekil 5. 100°C reaksiyon sıcaklığında 1, 2, 4 ve 6 h reaksiyon süresinde elde edilen IGO'ların XRD spektrumu (XRD spectrum of IGOs obtained at reaction temperature of 100°C and reaction time of 1, 2, 4 and 6 hours)



Şekil 6. 100°C 'de 1, 2, 4 ve 6 h reaksiyon süresinde elde edilen IGO'ların FTIR spektrumu (FTIR spectrum of IGOs obtained at reaction time of 1, 2, 4 and 6 hours at 100°C)

indirgemeyle birlikte grafitik yapının restore edildiği söylenebilir [5]. IGO'nun UV/vis spektrumunu ölçmek için IGO etil alkol içinde 1 h ultrasonik banyoya bırakılmıştır. Şekil 7b'de 268 nm'de ortaya çıkan IGO'nun karakteristik absorpsiyon piki π - π^* orbital geçişini ifade eder [36]. Bu pik grafen levhalar arasındaki elektronik konjugasyonun (indirgemenin sonra elektron konsantrasyonu artması nedeniyle) yeniden restore edildiğini gösterir [39]. Mor lahanada özütünde flavonoid ve fenolik asitleri bulunduran antioksidan oranı yüksek, mor renkli bir çözüldür [40]. Polifenol, benzen halkalarına hidroksil

gruplarının bağlanmasıyla oluşan aromatik bir bileşiktir [41]. Yapılan bu çalışmada, mor lahananın bu özelliklere sahip olmasından dolayı, GO'nun indirgenmesi hızlı, kolay ve çevre dostu bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Tablo 3'de literatürde yeşil sentezle elde edilen IGO'lar, deneysel koşulları ve kullanılan indirgeyici özüt bilgileri verilmiştir. Tablodan farklı bitki özütleri kullanılarak yapılan çalışmalarda GO'nun indirgeme sıcaklığının genellikle 95°C olarak tutulduğu gözlenmiştir. Çalışmanın devamında sentezlenen IGO'nun fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir.



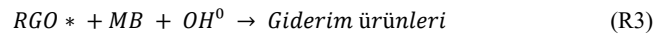
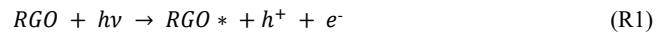
Şekil 7. Mor lahanaya özütü ile hazırlanan IGO'ya ait a) SEM görüntüsü, b) UV-vis spektrumu
(a) SEM image of IGO, b) UV-vis spectrum of IGO)

Tablo 3. Literatürlerde yeşil sentezlenen IGO'lar için kullanılan özütler ve deney şartları
(Extracts and experimental conditions used for green synthesized IGOs in the literatures)

İndirgeyici özüt	Kullanılan kısım	Reaksiyon sıcaklığı ve süresi	Referans
Ginkgo biloba	Yapraklar	30°C, 12 ve 24 h	[42]
Maş fasulyesi	Sebzeleri	Oda sıcaklığında, 24 h	[16]
Çözülebilir nişasta	Toz hali	95°C, 10 h	[43]
Üzüm	Meyvesi	95°C, 1, 3, 6 h	[44]
Kasımpatı	Çiçeği	95 C, 24 h	[34]
Kurt üzümü	Meyvesi	95°C, 24 h	[32]
Ökalyptüs	Yaprakları	80°C, 8 h	[45]
Corchorus olitorius	Yaprakları	80°C, 45 min	[46]
Hint Bektaşı üzümü	Meyvesi	120°C, 6 sh	[11]
Kombucha çayı	Çayı	Oda sıcaklığında, 1 h	[26]
Mor lahanaya	Sebzeleri	100°C, 6 h	Bu çalışma

3.1. Fotokatalitik Aktivite (Photocatalytic Activity)

Sulu çözeltilerden boyanın uzaklaştırılmasında sentezlenen IGO'nun etkisini ölçmek için selülozik maddelerin boyanmasında çok kullanılan bir boyarmadde olan MM model boya bileşiği olarak seçilmiştir [47]. İndirgenmiş grafen oksit UV (366 nm) lamba altında sulu çözeltilerden MM boyasının fotokatalitik bozunum çalışması 120 min boyunca farklı zaman aralıklarında incelenmiştir. Boyanın hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltilerinin maksimum absorbans dalga boyu (λ_{max}) olan 664 nm'de okunan absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 8). Bu grafikten elde edilen denklem ile giderim çalışmaları sırasında alınan örneklerin MM derişimleri hesaplanmıştır. Metilen mavisinin fotokatalitik bozunum reaksiyonlarında elektron hızlandırıcı olarak H_2O_2 'nin etkisi araştırılmıştır. Boya çözeltilisine oksidan olarak H_2O_2 eklendiğinde ve UV lamba ışığına maruz bırakıldığında oksitleme ve ayrıştırma özelliğine sahip hidroksil radikallerini oluşturduğu rapor edilmiştir. Hidroksil iyonu oldukça reaktif olmakla birlikte yüksek oksidasyon kapasitesine sahiptir ve atık suda bulunan organik boya gibi kirleticilerle reaksiyona girer. Meydana gelen bu reaksiyonların bozunum sistemini hızlandırdığı düşünülmektedir [18, 48, 49]. Hidrojen peroksit ile boya arasındaki önerilen tepkime mekanizması aşağıda reaksiyon R1-R3 ile verilmiştir [23, 50, 51].

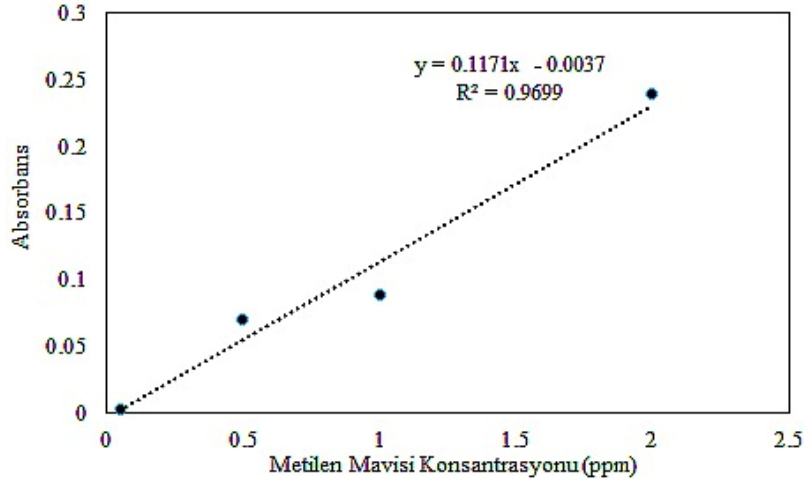


Fotokatalitik bozunum çalışmalarında uygun tepkime kinetiğini bulabilmek amacıyla MM bozunumu için 1. dereceden (Eş. 3) ve 2. dereceden (Eş. 4) reaksiyon kinetiğine göre konsantrasyon-zaman grafikleri çizildi.

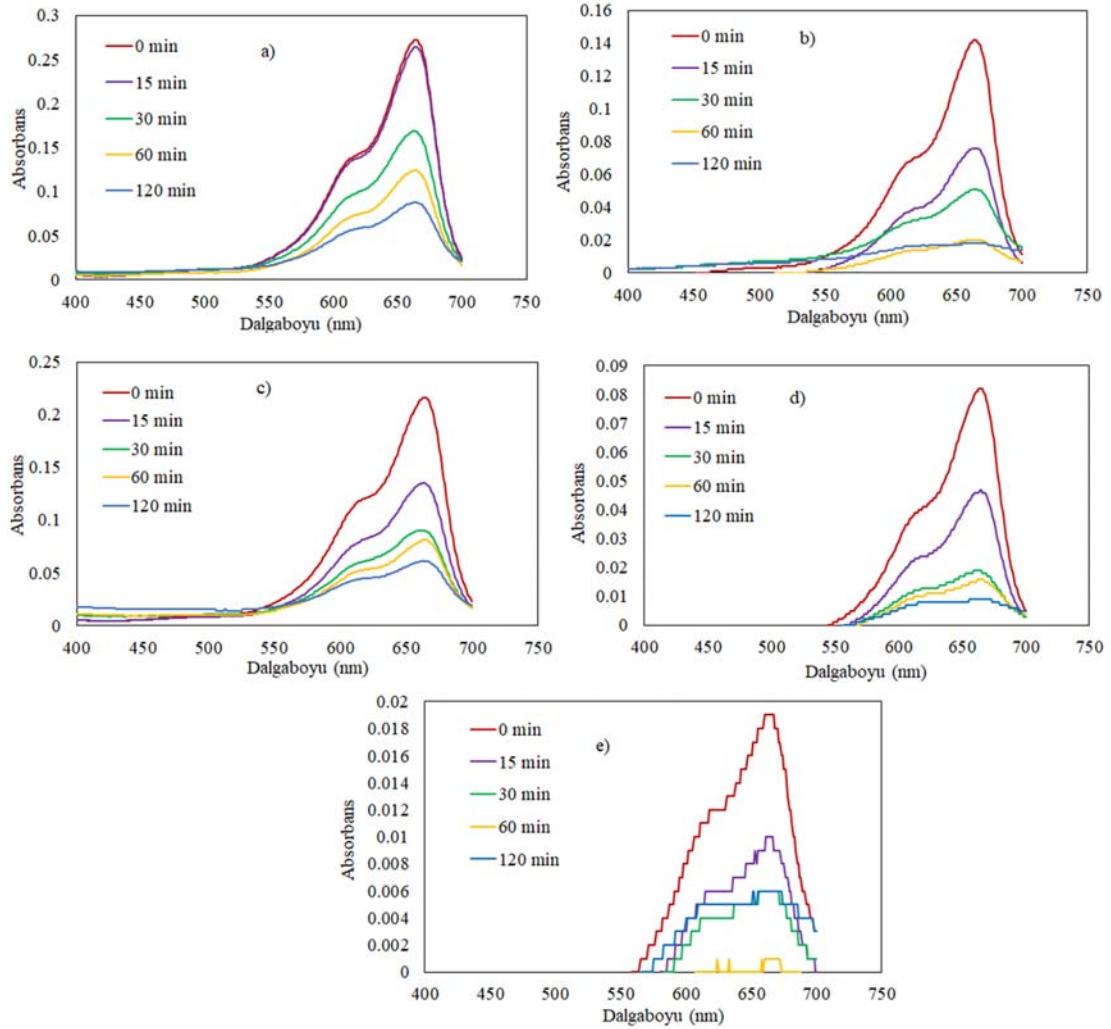
$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_1 \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_t} = k_2 \cdot t \quad (4)$$

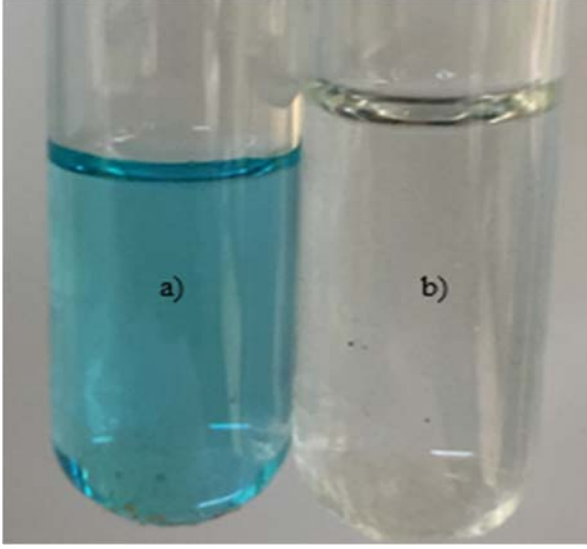
Burada C_0 boyanın başlangıçtaki ($t=0$) konsantrasyonu, C_t ise t anındaki konsantrasyon değeri, k_1 1. dereceden tepkime hız sabiti, k_2 2. dereceden tepkime hız sabiti ve t min cinsinden zamanı ifade eder. Şekil 8'de MM'nin 0,05-2 ppm aralığında hazırlanan sulu çözeltilerinin konsantrasyon değerleri ve 664 nm'de UV/vis spektrofotometresinde okunan absorbans değerlerinden elde edilen kalibrasyon grafiği bulunmaktadır. Bu grafikten elde edilen ($y = 0,1171x - 0,0037$) denklem ile metilen mavisinin fotokatalitik bozunumu için derişim hesaplanması yapıldı.



Şekil 8. Metilen mavisi kalibrasyon grafiği (Methylene blue calibration graph)

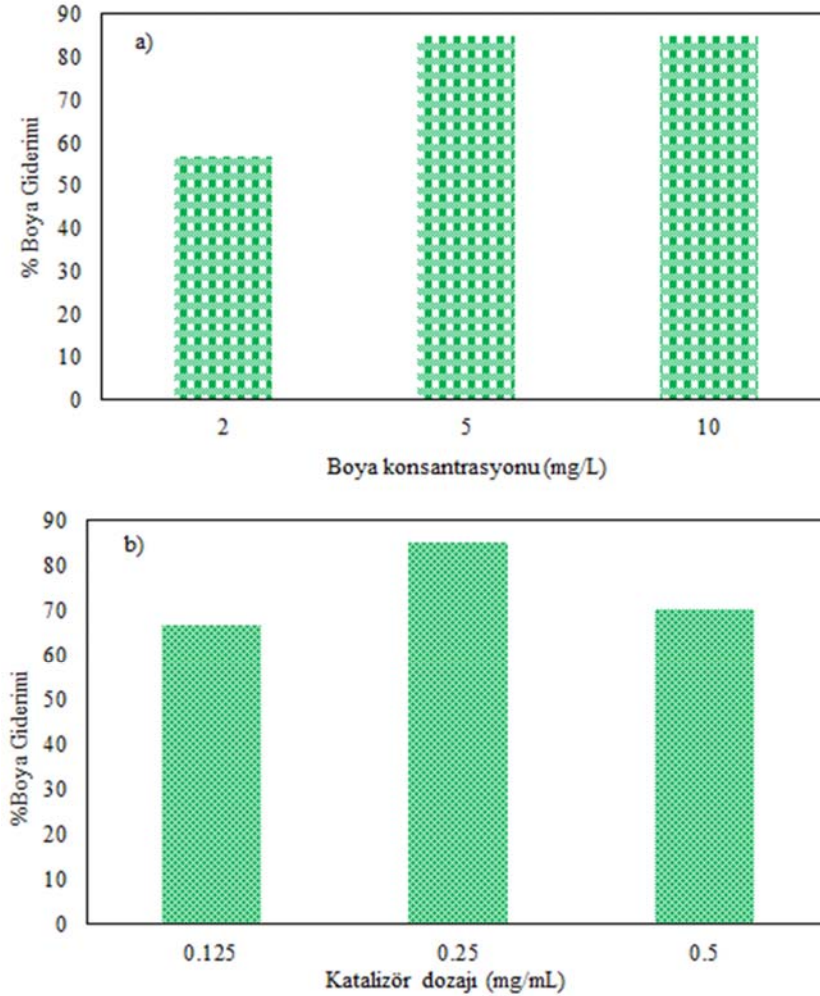


Şekil 9. MM giderimi için 120 min fotokatalitik bozunum süresince, H₂O₂ varlığında absorpsiyon spektrumları sırasıyla katalizör oranı ve MM derişimi a) 0,125 mg/mL, 10 ppm, b) 0,25 mg/mL, 10 ppm, c) 0,5 mg/mL, 10 ppm, d) 0,25 mg/mL, 5 ppm, e) 0,25 mg/mL, 2 ppm (For MM removal, during 120 min photocatalytic degradation, the absorption spectra in the presence of H₂O₂ are respectively catalyst ratio and MM concentration a) 0.125 mg/mL, 10 ppm, b) 0.25 mg/mL, 10 ppm, c) 0.5 mg/mL, 10 ppm, d) 0.25 mg/mL, 5 ppm, e) 0.25 mg/mL, 2 ppm)



Şekil 10. a) 10 ppm MM çözelti rengi, b) 10 ppm MM boyasının 0,25 mg/mL IGO ile fotokatalitik bozunma sonrasında (120 min) çözelti rengi
(a) 10 ppm MM solution color, b) 10 ppm MM dye solution color after 120 min photocatalytic degradation with 0.25 mg/mL IGO)

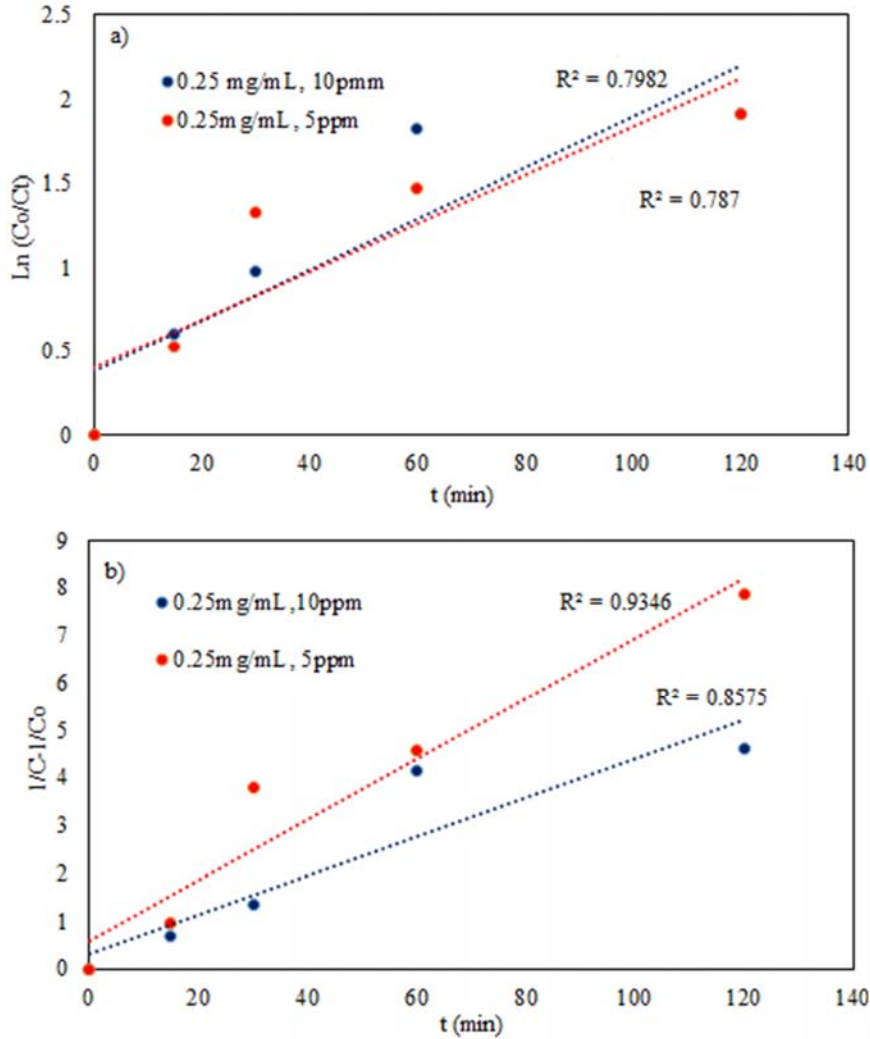
Şekil 9'de MM'nin bozunma reaksiyonu 120 min boyunca takip edilmiş ve farklı zamanlarda alınan örneklerin absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Zamanla MM'nin maksimum dalga boyu olan 664 nm'de görülen spektrum piklerindeki düşüş MM konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir. İlk olarak 0,125 mg/mL katalizör dozajında %66, 0,25 mg/mL'de %85 ve 0,5 mg/mL'de %70 boya giderim sonucu elde edilmiştir. Şekil 9a'da en düşük katalizör miktarı (0,125 mg/mL) boya çözeltisinde kullanılmıştır. Şekil 9b'de katalizör miktarı 0,25 mg/mL'de iken ilk 15 min içinde absorpsiyon pikinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Fotokatalizör dozajı arttıkça (Şekil 9b, Şekil 9c) absorpsiyon pikinde (664 nm) düşüş olduğu görülmektedir. Bu sonuç IGO miktarının artmasıyla boya bozunum hızının arttığını göstermektedir. Fakat IGO miktarı 0,5 mg/mL'de iken giderim düşmüştür. Bu durumun artan IGO partiküllerinin UV ışımaya karşı bariyer görevi yaparak ışınları engellemesi ya da IGO'nun topaklanmasından dolayı yüzey alanının azalarak giderimin düşmesine neden olduğu söylenebilir [23]. Başlangıç boya konsantrasyonundaki düşüş ise fotokatalizörün (Şekil 9d, Şekil 9e), MM bozunum kapasitesini azaltmış olabilir. Şekil 9e'de boya konsantrasyonu 2 ppm'de iken bozunum zamanla artmıştır ve spektrum sonuçlarının gürültülü olduğu görülmektedir. Şekil 10'da deneysel çalışmanın sonucunda 10 ppm MM ve 120 min boyunca IGO fotokatalizör ve H₂O₂ varlığında UV ışımaya maruz kalan MM çözeltisinin renk değişimi verilmiştir. Şekilden boyanın mavi renginin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Şekil 11'de MM'nin zamana



Şekil 11. a) Başlangıç boya konsantrasyonunun giderime etkisi b) Katalizör dozajının boya giderimine etkisi
(a)The effect of dye concentration on removal, b) The effect of catalyst dosage on dye removal)

karşı % boya giderimi grafikleri verilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu fotokatalitik bozunumu etkileyen önemli bir parametredir. Şekil 11a'da başlangıç boya konsantrasyonu 2 ppm'de iken %56 boya giderimine ulaşılırken konsantrasyon arttıkça, 5 ppm'de %85,22 ve 10 ppm de %85,14'e ulaşmıştır. Bunun sebebi boya konsantrasyonu arttıkça IGO yüzeyindeki boya adsorpsiyon kapasitesinin artması olabilir [52]. Fotokatalizör miktarı arttıkça giderimin önce arttığı sonra azaldığı görülmektedir. IGO'nun fotokatalitik bozunumda etkisini anlayabilmek için boya çözeltisine H₂O₂ eklenmiş fakat IGO eklenmeden de fotoliz süreci 150 min boyunca incelenmiş ve %7 boya giderimine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu sonuç IGO'nun fotokatalitik bozunum deneylerindeki etkinliğini göstermektedir. Şekil 12a ve Şekil 12b'de 1. ve 2. dereceden tepkime kinetikleri zamana karşı incelenmiştir. En yüksek boya giderimini

veren deney koşulları kullanılarak (5 ve 10 ppm MM derişimi ve 0,25 mg/mL katalizör dozajı) tepkime kinetikleri incelenmiştir. Şekil 12a'da $\ln(C_0/C_t) - t$ grafiğinden yararlanarak elde edilen eğimden hız sabiti k_1 değerleri hesaplanmıştır. Her iki deneysel koşulda da regresyon değerinin ($R^2 < 0.9$) düşük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle 2. dereceden tepkime kinetiği Şekil 12b'de $(1/C - 1/C_0) - t$ grafiğinden yararlanarak k_2 değerleri hesaplanmıştır. Regresyon değerlerinin her iki deneysel koşulda da arttığı görülmektedir. Boya derişimi 5 ppm ve katalizör dozajı 0,25 mg/mL ile çalışılan örnekte R^2 değerinin 0,9346 olduğu görülmektedir. Bu verilere göre yeşil sentezle elde edilen IGO'nun fotokatalitik bozunum tepkime kinetiğinin 2. dereceden tepkime kinetiği ile uyumlu olduğu söylenebilir. Tablo 4'de tüm deney koşulları için hesaplanan hız sabiti (k_1 ve k_2), R^2 ve % giderim sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlardan



Şekil 12. 5 ve 10 ppm MM derişimi ve 0,25 mg/mL katalizör dozajı ile boya gideriminde a) 1. Dereceden, b) 2. Dereceden tepkime kinetiği (Dye removal with 5 and 10 ppm MM concentration and 0,25 mg/mL catalyst dosage a) 1. order, b) 2. order reaction kinetics)

Tablo 4. Fotokatalitik giderim çalışması tamamlandığında (120 min sonunda) elde edilen sonuçlar ile hesaplanan kinetik veriler (Kinetic data calculated from the results obtained when the photocatalytic removal study was completed at the end of 120 min.)

Katalizör oranı (mg/mL)	MM derişimi (ppm)	1. Dereceden tepkime		2. Dereceden tepkime		% Giderim
		k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_2 (L/mg.min)	R^2	
0,125	10	0,0096	0,91	0,0075	0,97	66,79
0,25	10	0,0153	0,79	0,04	0,85	85,14
0,5	10	0,0088	0,77	0,0098	0,89	70,6
0,25	5	0,0144	0,78	0,063	0,93	85,22
0,25	2	0,0066	0,29	0,067	0,18	57,67

Tablo 5. Literatürde MM için çeşitli katalizörlerin giderimi ve ışınlanma süreleri (Removal and irradiation times of various catalysts for MM in the literature)

Katalizör	% Giderim	Işınlanma süresi (min)	Katalizör/Boyar madde oranı	Kaynak
ZnO	55	60	1 g/L	[53]
Gd/Mn ₂ SnO ₄	74	195	0,25 mg/mL	[54]
CoFe ₂ O ₄ /rGO	89	180	0,5 g/L	[55]
TiO ₂ /RGO	82	240	0,5 mg/mL	[56]
ZnO/SiO ₂ -Ag	81	60	1 g/L	[53]
CuO/Bi ₂ O ₃	88	120	0,2 g/L	[57]
IGO	85	120	0,25 mg/mL	Bu çalışma

yeşil sentezle elde edilen IGO'nun boya gideriminde fotokatalizör olarak uygulanabileceği görülmektedir. Tablo 5'de literatürde MM'nin fotokatalitik giderim çalışmalarında kullanılan fotokatalizör ve ışınlanma süreleri verilmiştir. Yapılan bu çalışmada 120 min sonunda %85 boya giderim değerine ulaşılmıştır. Bu sonuç diğer çalışmaların aksine IGO'ya herhangi bir metal ve metal oksit ilavesi olmadan elde edilmiştir. Bu çalışmanın sonuç olarak kullanılan mor lahanaya özütü ile sentezlenen IGO fotokatalizörün daha az enerji ve malzeme harcayarak üretimine işaret ederken, boya giderim veriminin yüksek olduğunu göstermektedir.

4. Sonuçlar (Conclusion)

Yeşil sentezle IGO eldesi son yıllarda oldukça ilgi çekici hale gelmiş ve pek çok çalışmanın temelini oluşturmuştur. Sunulan bu çalışmada, yeşil sentez yöntemi ile mor lahanaya özütü kullanılarak GO'nun kısmen indirgenmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, mor lahanaya özütü kullanılarak indirgeme koşullarını optimize etmek için indirgeme sıcaklığının ve süresinin etkisi incelenmiştir. Mor lahanaya özütünün GO'yu indirgemek için uygun bir indirgeyici ajan olduğu yapılan karakterizasyonlarla desteklenmiştir. Bu sonuçlara göre, XRD difraktogramlarında ortaya çıkan $2\theta = 25,04^\circ$ 'deki yeni pik 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 6 h reaksiyon süresinin GO'da bulunan fonksiyonel grupların giderilmesi için uygun deneysel koşulları sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar, FTIR analizi, SEM görüntüleri (birkaç tabakalı yapı) ve 268 nm'de ortaya çıkan UV absorpsiyon pik değeri (268 nm) ile GO'nun IGO'ya indirgenmesini doğrulamaktadır.

Sentezlenen IGO'nun, 366 nm UV lamba altında oksidasyon sistemi ile katyonik ve organik bir boya olan MM'nin sulu çözelti ortamından gideriminde etkinliği incelenmiştir. En yüksek boya giderimine, 120 min UV ışınımı sonucunda 5 ve 10 ppm başlangıç MM boya derişimi ve 0,25 mg/mL katalizör miktarı ile yaklaşık %85 oranında ulaşılmıştır.

Yeşil sentezle, herhangi bir zararlı kimyasal indirgeme ajanı kullanılmadan, sentezlenen düşük maliyetli IGO'nun özellikle tekstil sanayisinin kirlettiği göl ve denizler için atık sudan organik boyaların gideriminde fotokatalizör olarak katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri (CÜBAP) tarafından M-702 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

1. Akiba, S., Kosaka, M., Ohashi, K., Hasegawa, K., Sugime, H., Noda, S., Direct formation of continuous multilayer graphene films with controllable thickness on dielectric substrates, *Thin Solid Films*, 675 (1), 136-142, 2019.

- Papageorgiou, D.G., Kinloch, I.A., Young, R.J., Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress in Materials Science*, 90, 75-127, 2017.
- Hou, D., Li, K., Ma, R., Liu, Q., Influence of order degree of coaly graphite on its structure change during preparation of graphene oxide, *The Chinese Ceramic Society*, 6 (3), 628-641, 2020.
- Ousaleh, H.A., Charti, I., Sair, S., Mansouri, S., Abboud, Y., El Bouari, A., Green and low-cost approach for graphene oxide reduction using natural plant extracts, *Materials Today: Proceedings*, 30 (4), 803-808, 2019.
- Romero, A., Lavin-Lopez, M.P., Sanchez-Silva, L., Valverde, J.L., Paton-Carrero, A., Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 203, 284-92, 2018.
- Andrijanto, E., Shoelarta, S., Subiyanto, G., Rifki, S., Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent, *AIP Conference Proceedings* 1725 (1), 020003, 2016.
- Liu, J., Cui, L., Losic, D., Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications, *Acta Biomaterialia*, 9 (12), 9243-9257, 2013.
- Yang, Z., Hao, X., Chen, S., Ma, Z., Wang, W., Wang, C., Yue, L., Sun, H., Shao, Q., Murugadoss, V., Guo, Z., Long-term antibacterial stable reduced graphene oxide nanocomposites loaded with cuprous oxide nanoparticles, *Journal of Colloid And Interface Science*, 533, 13-23, 2019.
- Song, S., Shen, H., Wang, Y., Chu, X., Xie, J., Zhou, N., Shen J., Biomedical application of graphene: From drug delivery, tumor therapy, to theranostics, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 185, 110596, 2020.
- Haghighi, B., Tabrizi, M.A., Green-synthesis of reduced graphene oxide nanosheets using rose water and a survey on their characteristics and applications, *RSC Advances*, 32, 2013.
- Mascarenhas, F.C., Sykam, N., Selvakumar, M., Mahesha, M.G., Green reduction of graphene oxide using Indian gooseberry (amla) extract for gas sensing applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2), 103712, 2020.
- Shalaby, A., Nihtianova, D., Markov, P., Staneva, A.D., Iordanova, R.S., Dimitriev, Y.B., Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy, *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (1), 291-295, 2015.
- Liu, J., Dong, J., Zhang, T., Peng, Q., Graphene-based nanomaterials and their potentials in advanced drug delivery and cancer therapy, *Journal of Controlled Release*, 286, 64-73, 2018.
- Narayanan, D.P., Gopalakrishnan, A., Yaakob, Z., Sugunan, S., Narayanan, B.N., A facile synthesis of clay-graphene oxide nanocomposite catalysts for solvent free multicomponent Biginelli reaction, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (1), 318-334, 2020.
- Sreeja, V.G., Vinitha, G., Reshmi, R., Anila, E.I., Jayaraj, M.K., Effect of reduction time on third order optical nonlinearity of reduced graphene oxide, *Optical Materials*, 66, 460-468, 2017.
- Jana, M., Saha, S., Khanra, P., Murmu, N.C., Srivastava, S.K., Kuila, T., Lee, J., H., Bio-reduction of graphene oxide using drained water from soaked mung beans (*Phaseolus aureus* L.) and its application as energy storage electrode material, *Materials Science and Engineering B*, 186 (1), 33-40, 2014.
- Yaragalla, S., Rajendran, R., Jose, J., Almaadeed, M.A., Kalarikkal, N., Thomas, S., Preparation and characterization of green graphene using grape seed extract for bioapplications, *Materials Science and Engineering C*, 65, 345-53, 2016.

18. Sujatmiko, F., Sahroni, I., Fadillah, G., Fatimah, I., Visible light-responsive photocatalyst of SnO₂/rGO prepared using *Pometia pinnata* leaf extract, *Open Chemistry*, 19 (1), 174–83, 2021.
19. Thakur, S., Karak, N., Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts, *Carbon*, 50 (14), 5331-5339, 2012.
20. Vizuete, K.S., Kumar, B., Vaca, A. V., Debut, A., Cumbal, L., Mortiño (*Vaccinium floribundum* Kunth) berry assisted green synthesis and photocatalytic performance of Silver–Graphene nanocomposite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 273-279, 2016.
21. Pandey, K.B., Rizvi, S.I., Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease, 2 (5), 270-278, 2009.
22. Lekeufack, D.D., Brioude, A., One pot biosynthesis of gold NPs using red cabbage extracts, 5, *Dalton Transactions*, 41, 1461-1464, 2012.
23. Abdellah, M.H., Nosier, S.A., El-shazly, A.H., Mubarak, A.A., Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging, *Alexandria Engineering Journal*, 57 (4), 3727-3735, 2018.
24. Acedo-Mendoza., Infantes-Molina, A., Vargas-Hernandez, D., Chavez-Sanchez, C., A., Rodríguez-Castellon, E., Tanori-Cordova, J., C., Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119, 105257, 2020.
25. Kharisma, D., Abidin Z, Kusmana, C., Adsorption of Methylene Blue onto a Low-Cost And Environmental Friendly Goethite, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 399, 012013, 2019.
26. Kütük, N., Boran, F., Çetinkaya Güler, S., Green Reduction of Graphene Oxide By Using Kombucha Tea, *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering*, 20, 24-29, 2019.
27. Özyurt, D., Florometrik Bir Antioksidanın Tayin Yöntemi Geliştirilmesi ve Uygulamaları, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2014.
28. Suresh, D., Kumar, M.A.P., Nagabhushana, H., Sharma, S.C., Cinnamon supported facile green reduction of graphene oxide , its dye elimination and antioxidant activities, *Materials Letters*, 151, 93-95, 2015.
29. Sadhukhan, S., Kumar, T., Roy, I., Rana, D., Bhattacharyya, A., Saha, R., Chattopadhyay, S., Khatua, S., Acharya, K., Chattopadhyay, D., Green synthesis of cadmium oxide decorated reduced graphene oxide nanocomposites and its electrical and antibacterial properties, *Materials Science & Engineering C*, 99, 696-709, 2019.
30. Ranjith, R., Renganathan, V., Chen, S., Selvan, N.S., Rajam, P.S., Green synthesis of reduced graphene oxide supported TiO₂/Co₃O₄ nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet, *Ceramics International*, 45 (10), 12926-12933, 2019.
31. Hosseinzadeh, A., Bidmeshkipour, S., Abdi, Y., Arzi, E., Mohajezadeh, S., Graphene based strain sensors: A comparative study on graphene and its derivatives, *Applied Surface Science*, 448, 71-77, 2018.
32. Hou, D., Liu, Q., Cheng, H., Zhang, H., Wang, S., Green reduction of graphene oxide via *Lycium barbarum* extract, *Journal of Solid State Chemistry*, 246, 351-356, 2017.
33. Cherian, R.S., Sandeman, S., Ray, S., Savina, I.N., Ashtami, J., Mohanan, P. V., Green synthesis of Pluronic stabilized reduced graphene oxide: Chemical and biological characterization, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 179, 94-106, 2019.
34. Hou, D., Liu, Q., Cheng, H., Li, K., Wang, D., Zhang, H., Chrysanthemum extract assisted green reduction of graphene oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 183, 76-82, 2016.
35. Jaafar, E., Kashif, M., Sahari, S.K., Ngaimi, Z., Effects of reduction temperatures on morphological, optical, and electrical properties of reduced graphene oxide (rGO) thin films, *Materials Today: Proceedings*, 16, 1702-1707, 2019.
36. Rokmana, A., W., Asriani, A., Suhendar, H., Triyana, K., Kusumaatmaja, A., Santoso, I., The Optical Properties of Thin Film Reduced Graphene oxide/Poly (3,4 Ethylenedioxythiophene): Poly(Styrene Sulfonate)(PEDOT : PSS) Fabricated by Spin Coating, *The International Conference on Theoretical and Applied Physics*, 1-6, 2018.
37. Kartick, B., Srivastava, S.K., Srivastava, I., Green synthesis of graphene, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13 (6), 4320–4324, 2013.
38. Okutan M., Electrochemical determination of ascorbic acid with thermally reduced graphene oxide, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1589-1602, 2020.
39. Emiru, T.F., Ayele, D.W., Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production, *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4 (1), 74-79, 2017.
40. Jaiswal, A.K., Gupta, S., Abu-ghannam, N., Kinetic evaluation of colour , texture , polyphenols and antioxidant capacity of Irish York cabbage after blanching treatment, *Food Chemistry*, 131 (1), 63-72, 2012.
41. Bowtell, J., Kelly, V., Fruit-Derived Polyphenol Supplementation for Athlete Recovery and Performance, *Sports Medicine*, 49, 3-23, 2019.
42. Gurunathan, S., Han, J.W., Park, J.H., Eppakayala, V., Kim, J.H., Ginkgo biloba: A natural reducing agent for the synthesis of cytochrome c, *International Journal of Nanomedicine*, 9(1), 363-377, 2014.
43. Liu, K., Wang, Y., Li, H., Duan, Y., A facile one-pot synthesis of starch functionalized graphene as nano-carrier for pH sensitive and starch-mediated drug delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 128, 86-93, 2015.
44. Upadhyay, Kant, R., Soim, N., Bhattacharya, G., Saha, S., Barman, A., Sinha, S., Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application, *Materials Letters*, 160, 355-358, 2015.
45. Li, C., Zhuang, Z., Jin, X., Chen, Z., Applied Surface Science A facile and green preparation of reduced graphene oxide using *Eucalyptus* leaf extract, *Applied Surface Science*, 422, 469–74, 2017.
46. Sodeinde, K.O., Olusanya, S.O., Friday, V., Lawal, O.S., Photocatalytic degradation of Janus Green Blue dye in wastewater by green synthesised reduced graphene oxide-silver nanocomposite, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-17, 2022.
47. Cerit A., Using polyaniline/walnut shell waste composites for removal of methylene blue from wastewater, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 1801-1816, 2021.
48. Eren, S., C.I. Reactive Black Boyarmaddesinin Fotokolitik Renk Giderimi, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 23 (1), 139-152, 2018.
49. Saha, D., Desipio, M.M., Hoinkis, T.J., Smeltz, E.J., Thorpe, R., Hensley, D.K., Fischer-Drowos, S., G. Chen, J., Influence of hydrogen peroxide in enhancing photocatalytic activity of carbon nitride under visible light : An insight into reaction intermediates, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (4), 4927-4936, 2018.
50. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2), 145-157, 2001.
51. Tseng, D.H., Juang, L.C., Huang, H.H., Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in TiO₂ aqueous suspension, *International Journal of Photoenergy*, 2012 (2), 328526, 2012.
52. İzgi, M.S., Zörer, C., Baytar, O., Horoz, S., Şahin, Ö., Photocatalytic Applications of Effective Activated Carbon Supported Cds Photocatalysts, *BEU Journal of Science*, 9 (2), 662–670, 2020.
53. Govindhan, P., Pragathiswaran, C., Silver Nanoparticle Decorated on ZnO@SiO₂ Nanocomposite and Application for Photocatalytic Dye Degradation of Methylene Blue, *National Academy Science Letters*, 42 (4), 323–326, 2019.
54. Muneer, I., Farrukh, M.A., Structural, optical, photoluminescence, photocatalytic and antifungal features of Gd/Mn₂SnO₄ nanocomposite annealed at different temperatures, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021.
55. Mahdikah, V., Saadatkia, S., Sheibani, S., Ataie, A., Outstanding photocatalytic activity of CoFe₂O₄ /rGO nanocomposite in degradation of organic dyes, *Optical Materials*, 108, 110193, 2020.
56. Atout, H., Álvarez, M.G., Chebli, D., Bouguetoucha, A., Tichit, D., Llorca, J., Medina, F., Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue: Preparation of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites by direct sol-gel and hydrothermal methods. *Materials Research Bulletin* 95, 578-587, 2017.
57. Poorsajadi, F., Sayadi, M.H., Hajiani, M., Synthesis of CuO / Bi₂O₃ nanocomposite for efficient and recycling photodegradation of methylene blue dye, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-14, 2020.

