



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GÖZENEKLİ CAM ÜZERİNE İMMOBİLİZE
EDİLMİŞ NADİR TOPRAK İYONU KATKILI
TiO₂ İLE SULARDAN BOYAR MADDE
GİDERİMİ

Feride DALKILIÇ

YÜKSEK LİSANS

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

HAZİRAN-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Feride DALKILIÇ tarafından hazırlanan “Gözenekli Cam Üzerine İmmobilize Edilmiş Nadir Toprak İyonu Katkılı TiO₂ İle Sulardan Boyar Madde Giderimi” adlı tez çalışması 30/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof.Dr. Şükrü DURSUN

.....

Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

.....

Üye

Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 211001026 no.lu 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.

FERİDE DALKILIÇ

02.06.2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖZENEKLI CAM ÜZERİNE İMMOBİLİZE EDİLMİŞ NADİR TOPRAK İYONU KATKILI TiO₂ İLE SULARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ

Feride DALKILIÇ

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2022, 76 Sayfa

Jüri

**Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR
Prof.Dr. Şükrü DURSUN
Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK**

İleri oksidasyon prosesleri içerisinde heterojen fotokatalitik süreçler, zararlı ara ürünler üretmeden, ortam sıcaklığında ve basıncında farklı türlerdeki kirleticilerin etkin bir şekilde giderimini sağlayabilmektedir. TiO₂, fotokataliz çalışmalarında en çok kullanılan yarı iletkenidir. Diğer yarı iletken maddelere göre birçok avantaja sahip olan TiO₂ fotokatalizörünün en büyük dezavantajı ise arıtım sonrasında toz dispersiyonlarının sudan ayrılmasının oldukça güç ve maliyetli olmasıdır. Çevreye salınımı ise, insan sağlığı ve ekolojinin bozulmasına yol açar. Bu nedenle TiO₂ fotokatalizörünün bir destek tabakası üzerine sabitlenerek kullanılması ve gün ışığında da aktif hale getirebilmek için çeşitli yöntemlerle metalik/metalik olmayan elementler ile katkılandırılarak arıtımın sağlanması son yıllarda büyük ilgi gören konulardan birisidir. Bu çalışmada gözenekli cam destek malzemesinin üzerine Nd katkılı TiO₂ kaplanarak sudan kolay ayrılabilen ve görünür ışık altında aktif olabilen bir fotokatalizör üretilmiştir. Üretilen bu materyal ile su ortamından farklı ortam şartlarında adsorpsiyon-fotokataliz yöntemi ile reaktif kırmızı-195 boyar maddesinin giderimi Taguchi deney tasarımı kullanılarak incelenmiş, sonuçlar ANOVA ile değerlendirilmiştir. En yüksek boyar madde giderimi başlangıç 3.5 pH değeri, 10 mg/L boyar madde konsantrasyonu, 0.2 g/L fotokatalizör miktarı için, 30 dk 9 W ve 18 W görünür ışık ışınımı altında %83 olarak elde edilmiştir. Ortam şartlarının boyarmadde giderimine etkisi başlangıç pH, reaksiyon süresi, fotokatalizör dozu, başlangıç boya konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu için sırasıyla %53.76, %14.27, %11.80, %11.73 ve %1.18 olarak elde edilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre P değerleri ışık yoğunluğu haricinde tüm diğer değişkenler için istatistikî olarak anlamlı bulunmuştur. Oluşturulan model için R²değeri %92.73, düzenlenmiş R²değeri %88.19 olarak elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Boyar madde, adsorpsiyon, fotokataliz, gözenekli cam, nadir toprak elementi, neodimyum, TiO₂.

ABSTRACT

MS THESIS

DYE REMOVAL FROM WATERS BY RARE EARTH ION DOPED TiO₂ IMMOBILIZED ON POROUS GLASS

Feride DALKILIÇ

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering

Advisor: Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2022, 76 Pages

Jury

Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Prof.Dr. Şükrü DURSUN

Asst.Prof.Dr. Zehra GÖK

In advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalytic processes can effectively remove different types of pollutants at ambient temperature and pressure, without producing harmful intermediates. TiO₂ is the most widely used semiconductor in photocatalysis studies. The disadvantage of the TiO₂ photocatalyst, which has many advantages over other semiconductor materials, is that it is very difficult and costly to separate the powder dispersions from the water after treatment. Its release into the environment leads to deterioration of human health and ecology. For this reason, the use of TiO₂ photocatalyst by fixing it on a support layer and making it active in daylight by doping with metallic/non-metallic elements by various methods is one of the subjects that have attracted great interest in recent years. In this study, a photocatalyst that can be easily separated from water and activated under visible light was produced by coating Nd-doped TiO₂ on a porous glass support material. With this material, the removal of reactive red-195 dyestuff by the adsorption-photocatalysis process in different ambient conditions from the aquatic environment was investigated using the Taguchi experimental design, and the results were evaluated with ANOVA. The highest dye removal was obtained as 83% for the initial pH value of 3.5, dyestuff concentration of 10 mg/L, amount of photocatalyst 0.2 g/L, under 9 W and 18 W visible light irradiation for 30 minutes. The effect of ambient conditions on dyestuff removal was obtained as 53.76%, 14.27%, 11.80%, 11.73% and 1.18% for initial pH, reaction time, photocatalyst dose, initial dye concentration and light intensity, respectively. According to the ANOVA results, P values were statistically significant for all other variables except light intensity. The R² value for the created model was 92.73% and the adjusted R² value was 88.19%.

Keywords: Adsorption, dyestuff, neodymium, photocatalysis, porous glass, rare earth element, TiO₂,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilgisini ve desteğini daima hissettiğim, bu süreçte sabırla ve titizlikle bana değerli vaktini hiç sakınmadan ayıran, tez çalışmalarım sırasında bilgi birikimiyle beni aydınlatan, bana yön veren, çalışmamın sonuçlanmasında büyük emeği olan, öğrencisi olmaktan mutluluk duyduğum sevgili danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a ve katkılarından dolayı Arş. Gör. Dr. Mehmet TÜRKYILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden dolayı Konya Teknik Üniversitesi BAP'a (Proje no: 211001026) teşekkürlerimi sunarım.

Evlatları olmaktan gurur duyduğum, her konuda yanımda olan, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen ve bugünlere gelmemde büyük emeği olan annem Aysel BAYAZIT'a, babam Ramazan BAYAZIT'a ve kardeşim Feyza Nur BAYAZIT'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmam boyunca hep yanımda olan, zorlandığım anlarda beni teşvik eden, her konuda bana olan güveni ve desteği için sevgili eşim Emre DALKILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Feride DALKILIÇ
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Fotokataliz	4
2.2. TiO ₂ Fotokatalizörü	6
2.3. Fotokatalizörü Destek Tabakasına Sabitleme Yöntemleri	10
2.3.1. Sol-jel yöntemiyle kaplama.....	10
2.3.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)	12
2.3.3. Hidrotermal yöntem	12
2.3.4. Püskürtme yöntemiyle kaplama	12
2.3.5. Atomik katman biriktirme	13
2.3.6. Granüler malzeme üzerine biriktirme.....	13
2.4. Fotokatalizörün Farklı Materyallerle Katkılandırılması	14
2.4.1. Nadir toprak iyonla katkılı TiO ₂ üzerine yapılan literatür çalışmalar	21
2.5. Fotoreaktör Üzerine Yapılan Literatür Araştırmaları.....	27
2.6. Taguchi Tasarımı.....	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Kullanılan Malzemeler	40
3.2. Fotokatalizör Üretimi	40
3.3. Sentezlenen Fotokatalizörün Karakterizasyonu	43
3.4. Kullanılan Sentetik Boya – Reaktif Kırmızı 195	43
3.5. Kullanılan Düzenek	44
3.6. Fotokataliz Deneyleri	45
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	48
4.1. Fotokatalizörün Karakterizasyonu	48
4.1.1. SEM-EDX analizleri	48
4.1.2. XRD analizleri.....	54
4.1.3. FT-IR analizleri	55
5. FOTOKATALİZ DENEY SONUÇLARI	56

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
7. KAYNAKLAR.....	68



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

eV	Elektron Volt
e^-	Negatif Elektron
e_{cb}^-	İletim Bandındaki Elektron
h^+	Pozitif Denklik
h_{vb}^+	Değerlik Bandındaki Boşluk
Nm	Nanometre
λ	Dalga Boyu

Kısaltmalar

BET	Yüzey Alanı Ölçümleri
CB	İletkenlik Bandı
CVD	Kimyasal Buhar Birikimi
DRS	Dağınık Yansıma Spektroskopisi
EPD	Elektroforetik Çökeltme
EPR	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EDX	Elektron Dağıtıcı X-Ray Spektroskopisi Analizi
FESEM	Alan Emisyonu Taramalı Elektron Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
İOPs	İleri Oksidasyon Prosesleri
PE-ALD	Plazma İle Güçlendirilmiş Atomik Katman Birikimi
PL	Fotoluminesans Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
Th-ALD	Termal Atomik Katman Birikimi
UV-VİS.	Ultraviyole Görünür
VB	Değerlik Bandı
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri	5
Şekil 2.2. Daldırma yöntemi ile film oluşturma aşamaları	11
Şekil 2.3. Döndürme yöntemi ile film oluşturma aşamaları	12
Şekil 2.4. TiO ₂ 'nin fotokatalitik etkinliğini arttırmak için kullanılan katkı maddeleri.....	15
Şekil 2.5. Çok kademeli dönebilen çelik destek foto-reaktörün şematik diyagramı.....	28
Şekil 2.6. Tekstil boyası gideriminde kullanılan sonofotokatalizörün şematik diyagramı	28
Şekil 2.7. Fotokatalitik membran reaktörünün şematik diyagramı	29
Şekil 2.8. Kesikli reaktör sistemin şematik diyagramı.....	30
Şekil 2.9. Silindirik çok sütunlu fotokatalitik reaktör sistemin şematik diyagramı	31
Şekil 2.10. CR fotodegradasyonu için hazırlanan katalizörlerin şematik gösterimleri.....	33
Şekil 2.11. Akışkan yataklı reaktörün şematik gösterimi	35
Şekil 2.12. Fabrikasyon fotoreaktörün şematik gösterimi	37
Şekil 3.1 Hazırlanan HF ve NaOH çözeltileri.....	40
Şekil 3.2. Cam boncukların HF asit ile karıştırılması	41
Şekil 3.3. 0,45 nm boyutundaki membran filtreler	41
Şekil 3.4. Cam boncukların %2'lik NaOH ile bekletilmesi.....	42
Şekil 3.5. 3 saatlik bekleme sonunda su içinde batan cam boncuklar	42
Şekil 3.6. Cam boncuk üzerine sabitlenmiş Nd katkılı TiO ₂	43
Şekil 3.7. Reaktif kırmızının kimyasal bileşimi	44
Şekil 3.8. Fotokataliz düzeneği ve kontrol paneli	44
Şekil 3.9. Farklı konsantrasyonlardaki boya numuneleri	45
Şekil 3.10. pH ayarlaması	45
Şekil 3.11. Beherlerin beher tutuculara yerleştirilmesi	46
Şekil 3.12. Katalizör tartımları.....	46
Şekil 4.1. CB-2 malzemesine ait SEM görüntüleri	48
Şekil 4.2. GCB malzemesine ait SEM görüntüleri	48
Şekil 4.3. Nd-TiO ₂ /GCB malzemesine ait SEM görüntüleri	49
Şekil 4.4 CB-2 malzemesine ait SEM-EDX analiz sonuçları	50
Şekil 4.5 GCB malzemesine ait SEM-EDX analiz sonuçları	51
Şekil 4.6. Nd-TiO ₂ /GCB malzemesine ait SEM-EDX analiz sonuçları	52
Şekil 5.1. pH 'ın başlangıç konsantrasyonu ve kataliz sonrası verim ile karşılaştırmalı grafiği	58
Şekil 5.2. Farklı katalizör miktarlarının giderim verimi üzerine etkisi.....	59
Şekil 5.3. Görünür ışık yoğunluğunun giderim verimi üzerine etkileri	60
Şekil 5.4. Sürenin giderim verimi üzerine etkisi.....	61
Şekil 5.5. Sabit şartlarda farklı boya konsantrasyonlarının giderim verimleri	62
Şekil 5.6. S/N oranları için ana faktör grafiği	63

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan prosesler ve dezavantajları	2
Tablo 2.1. Fotokataliz deneylerinde uygulanan taguchi ortogonal dizisi	39
Tablo 3.1. Kullanılan cam boncukların özellikleri	40
Tablo 5.1. Nd katkıli TiO ₂ kullanılarak fotokataliz prosesiyle RK-195 giderimi deney sonuçları	56
Tablo 5.2 S/N oranları için ana faktör grafiği	63
Tablo 5.3. Görünür ışık altında Nd-TiO ₂ /GCB fotokatalizörü ile boyarmadde giderimi için ANOVA analiz sonuçları	64
Tablo 5.4. Görünür ışık altında Nd-TiO ₂ /GCB fotokatalizörü ile boyarmadde giderimi için model özeti	64



1. GİRİŞ

Sanayi devrimi ve ikinci dünya savaşından sonra insanların refah seviyelerini arttırmak istemesinin önlenemez ilerleyişi birçok çevre felaketini de beraberinde getirmiştir (Birben, 2019; Örün, 2018). İlaç, kağıt, tekstil ve otomotiv sektörü gibi endüstriyel tesislerde çeşitli proseslerden açığa çıkan organik kirleticilerin yeterli arıtıma tabi tutulmadan çevreye deşarjı sonucunda insan sağlığı ve ekosistem olumsuz yönde etkilenmektedir (Samanta, Mukherjee, Ghorai, Bose, & Chattopadhyay, 2020). Özellikle tekstil endüstrisinin geleneksel arıtma prosesleri sonucunda deşarj edilen atıksular su kaynaklarımızı ciddi ölçüde kirletmekte ve gerek içilebilir su kaynaklarının kirletilmesine gerekse deşarj edildiği su ekosistemindeki canlıların ölümlerine sebep olabilmektedir (Örün, 2018).

Tekstil endüstrisinde yaklaşık olarak 1 kg kumaşın işlenmesi için 200 L su kullanılmaktadır. Buradan çıkan atıksuların; yüksek toksisite, değişken pH, düşük biyobozunabilirlik, yüksek organik madde içeriği ve kompleks yapıli bileşenlere sahip olması nedeniyle arıtımı oldukça zordur ve doğaya doğrudan deşarjı oldukça tehlikelidir (Holkar, Jadhav, Pinjari, Mahamuni, & Pandit, 2016; Kos, Sojka-Ledakowicz, Michalska, & Perkowski, 2016). Yılda 100 ton boya atığı üreten tekstil endüstrisi diğer endüstri tesislerinden çıkan toplam boya atığının %54'ünü oluşturmaktadır (Katheresan, Kansedo, & Lau, 2018). Boyar maddeler, tekstil atıksularında en toksik kirleticilerdir (Mitrović, Tomić, Djukić-Vuković, Dohčević-Mitrović, & Lazović, 2020). Kullanım alanlarına göre boyalar; asit boyalar, katyonik boyalar, dispers boyalar, direkt boyalar, reaktif boyalar, solvent boyalar, kükürt boyaları ve tekne boyaları şeklinde sınıflandırılır. 100,000'den fazla çeşidi bulunan ticari boyaların %15-20'lik bir kısmı endüstriyel deşarjlar sonrasında çevreye verilmektedir (Gupta, 2009).

Boya içerikli atıksuların insan sağlığı üzerine etkilerinin son 30 yıl içinde ortaya çıkmasıyla arıtımı kaçınılmaz hale gelmiştir. İzin verilen uluslararası atık boya deşarj standardı 1 ppm'nin altında olmalıdır (Katheresan et al., 2018). Yeterli arıtımı sağlanamadan deşarjı yapılan boyar maddeler sucul hayata hem estetik hem de ekolojik açıdan zarar vermektedir. Suyun bulanıklığını arttırarak ışık geçirgenliğini azaltan tekstil boyaları fotosentezi engellemekte, oksijen miktarını ve gaz çözünürlüğünü azaltmaktadır (Cebeci & Selçuk, 2020; Gupta, 2009).

Boyar maddelerin giderilmesi için uzun yıllar fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım prosesleri kullanılmıştır (Al-Kdasi, Idris, Saed, & Guan, 2004; Bhatia, Sharma, Singh, & Kanwar, 2017; Katheresan et al., 2018; Örün, 2018). Fiziksel arıtım sürecinde en önemli dezavantaj arıtım sırasında katı faza çekilen kirliliğin, ikincil bir arıtım ihtiyacının doğmasıdır

(Gözmen, Turabik, & Hesenov, 2009). %87'lik bir kısmı biyolojik olarak parçalanabilen organik boyar maddeler, karmaşık yapıları nedeniyle arıtmaları için çeşitli kimyasalların kullanımını gerektirir. Bunun sonucunda oluşan çamur miktarı biyolojik arıtım için önemli bir dezavantajdır (Al-Kdasi et al., 2004). Biyolojik arıtım ucuz ve kolay olmasına rağmen yüksek organik kirlilik içeren atıksuların arıtımında tek başına yeterli olmayıp ikinci bir tekniğin kullanılmasını zorunlu hale getirmektedir (Katheresan et al., 2018; Zangeneh, Zinatizadeh, Habibi, Akia, & Isa, 2015). Kimyasal arıtım; hem kullanılan kimyasalların yüksek maliyeti hem de oluşan fazla çamurun bertarafı açısından tercih edilmemektedir (Zangeneh et al., 2015). Ayrıca arıtım için gereken özel ekipmanlar elektrik enerjisi tüketimini de arttırmaktadır (Katheresan et al., 2018).

Tekstil atıksularından boya giderimi için genellikle kullanılan yöntemler ve dezavantajları Tablo 1.1.'de verilmiştir (Bhatia et al., 2017; Birben, 2019; Khaki, Shafeeyan, Raman, & Daud, 2017; S.-Y. Lee & Park, 2013).

Tablo 1.1. Boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan prosesler ve dezavantajları

Kullanılan Proses	Dezavantaj
Adsorpsiyon	Adsorban maliyeti
İyon değişimi	Katkı madde varlığında yetersiz kalır Her boya türü için etkin değildir
Işınlama	Enerji tüketimi fazla Yüksek maliyet Yüksek çözünmüş oksijen gereksinimi
Oksidasyon	Yan ürün oluşumu
Elektrokimyasal arıtım	Yüksek elektrik tüketimi Tehlikeli madde üretimi
Fenton reaksiyonu	Yalnızca düşük pH'da çalışır (pH<4) Uzun süre gerektirir
Ozonlama	Yan ürün oluşumu Yüksek maliyet
Koagülasyon- flokülasyon	İkincil kirlilik oluşumu Oluşan fazla çamurun bertaraf sorunu pH modifikasyonları için kullanılan kimyasal maliyeti
Membran arıtımı	Hızlı tıkanma problemi İlk yatırım maliyeti fazla Yüksek basınç gereksinimi ve enerji tüketimi

Tekstil atıksularının en toksik kirleticisi olan boyarmaddelerin arıtımı için kullanılan geleneksel yöntemler sonucu oluşan yan ürünler, fazla çamur miktarı, oluşan çamurun depolanması, maliyetin yüksek olması gibi nedenlerden dolayı yetersiz kalarak ileri arıtım prosesleri geliştirilmeye başlanmıştır (Ram, Pareek, & Singh, 2012). İleri oksidasyon

prosesleri içerisinde heterojen fotokatalitik süreçler, zararlı ara ürünler üretmeden, ortam sıcaklığında ve basıncında farklı türlerdeki kirleticilerin etkin bir şekilde giderimini sağlayabilmektedir. TiO_2 , fotokataliz çalışmalarında en çok kullanılan yarı iletkenidir. Diğer yarı iletken maddelere göre birçok avantaja sahip olan TiO_2 fotokatalizörünün en büyük dezavantajı ise arıtım sonrasında toz dispersiyonlarının sudan ayrılmasının oldukça güç ve maliyetli olmasıdır. Çevreye salınımı ise, insan sağlığı ve ekolojinin bozulmasına yol açar. Bu nedenle TiO_2 fotokatalizörünün bir destek tabakası üzerine sabitlenerek kullanılması ve gün ışığında da aktif hale getirebilmek için çeşitli yöntemlerle metalik/metalik olmayan elementler ile katkılandırılarak arıtımın sağlanması son yıllarda büyük ilgi gören konulardan birisidir. Bu tez çalışmasında gözenekli cam boncuk destek malzemelerinin üzerine bir nadir toprak iyonu olan neodimyum katkılı TiO_2 kaplanarak sudan kolay ayrılabilen ve görünür ışık altında aktif olabilen bir fotokatalizörün yeşil bir yöntemle üretilmesi ve elde edilen bu materyal ile su ortamından farklı ortam şartlarında Taguchi deney tasarımı uygulanarak fotokataliz yöntemi ile boyar madde gideriminin incelenmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Fotokataliz

Katalizörler kimyasal yapıları değişime uğramadan buldukları ortamda reaksiyonu hızlandırıp prosten ayrılan maddelerdir. Kataliz ise kimyasal tepkime üzerinde katalizörlerin yapmış olduğu değişikliklerdir (Örün, 2018). Son yıllarda özellikle su kirliliği ve baca gazı arıtma proseslerinde organik kirleticilerin parçalanması için fotokatalitik çalışmalar son derece önem kazanmıştır (Abbad et al., 2020). Fotokataliz; düşük sıcaklık ve basınç koşulları gereksinimi, kimyasal ihtiyacının olmaması, atık bertaraf sorununun olmaması, ışık kaynağı için güneş ışığı ya da UV ışığa yakın enerjide ışığın kullanılması, organik bileşiklerin tam mineralizasyonu gibi avantajlara sahip olması nedeniyle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır (Wong, Tan, & Mohamed, 2011).

Fotokataliz; güneşten veya UV ışınlarından almış olduğu enerji ile katalizörü aktif hale getirerek sudaki organik maddelerin parçalanmasını sağlar (Mustafa, Başkurt, İyilikçi, Gülek, & Çelik, 2014). Fotokatalizörün uyarılmasıyla hidroksil radikalleri oluşur ve oluşan radikaller kirleticileri yeni bir atık oluşturmadan parçalayarak zararsız hale getirir (Najafabadi & Rashidi, 2019).

İyi bir fotokatalizörde aranan özellikler:

1. Kimyasallardan etkilenmemeli,
2. Işık ile uyarıldığında aktif hale gelmeli,
3. Sentezi kolay olmalı,
4. Toksik olmamalı,
5. Geniş yüzey alanına sahip olmalı ve
6. Maliyeti düşük olmalıdır (Mahmiani, 2016).

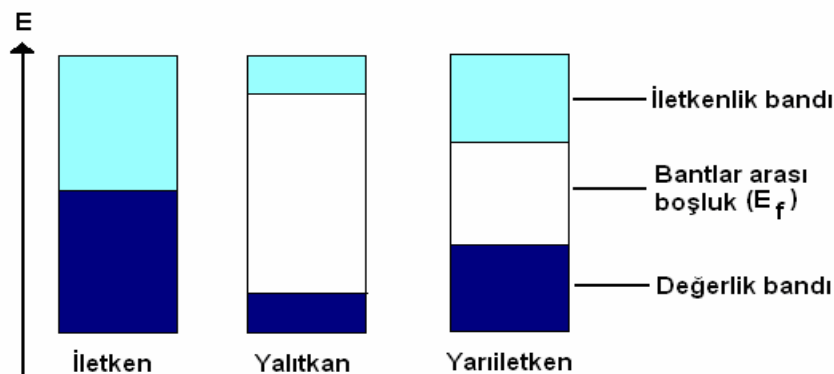
Fotokatalizde, kataliz, ışık kaynağı ve reaktan fotokatalitik reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken 3 ana bileşendir (Wong et al., 2011).

Fotokataliz 5 aşamada gerçekleşir:

1. Sıvı fazdaki reaktanların katalizör yüzeyine aktarılması
2. Reaktiflerin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
3. Adsorbe fazda reaksiyon
4. Son ürünlerin desorpsiyonu
5. Ürünlerin arayüz bölgesinden kaldırılması (Rauf, Meetani, & Hisaindee, 2011).

Maddelerin iletken, yalıtkan ya da yarı iletken oluşları aralarındaki enerji seviyelerine bağlıdır. Örneğin, iletken maddelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji farkı

yokken yarı iletken maddelerde enerji farkı oldukça büyüktür. İletken, yalıtkan ya da yarı iletken maddelere ait enerji seviyeleri Şekil 1.1’de gösterilmiştir (Sayılkan, 2007).



Şekil 2.1. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin bant enerji seviyeleri

Yarı iletken maddelerin bantlar arası enerji boşluğu 0.7-5 eV aralığındadır. Fotokatalitik bozunma çalışmaları için literatüre bakıldığında en verimli yarı iletken maddelerin 2.0 ile 3.3 eV aralığında bant enerji boşluğuna sahip olduğu görülmüştür (Natarajan, Bajaj, & Tayade, 2018).

Fotokataliz işleminde enerji seviyesi yarı iletken maddeyle aynı ya da daha büyük enerjide olan bir ışık uygulandığında katalizör, elektronlarla dolu olan değerlik bandından boş iletkenlik bandına elektron geçişini sağlayarak uyarılır (Cebeci & Selçuk, 2020; Mahmiani, 2016). Fotokatalizör ışık ile uyarılmadan önce elektron ve boşluklar, değerlik bandında bulunurlar. Fotokatalizördeki elektronlar, fotondan almış olduğu yüksek enerji ile değerlik bandından iletkenlik bandına geçmektedir (Behpour & Atouf, 2012; Mahmiani, 2016). Değerlik bandından iletkenlik bandına geçerken elektronların oluşturmuş olduğu boşluklar su molekülleriyle etkileşime girerek $\bullet\text{OH}$ radikallerini, iletkenlik bandına geçmiş olan elektronlar ise oksijeni indirgeyerek süperoksit radikal anyonlarını oluşturur. Oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleri ve boşluklar yarı iletken madde yüzeyindeki organik molekülleri parçalar (Nakata & Fujishima, 2012). Fotokatalitik reaksiyonlarda elektron ve boşlukların ömrü, fotokataliz yüzeyine ulaşabilecek kadar uzun olmalıdır (Rauf et al., 2011).

Fotokatalitik bozunmayı etkileyen faktörler :

1. Boya konsantrasyonunun etkisi: Fotokatalitik bozunmayı etkileyen en önemli faktörlerin başında gelmektedir. Katalizörün sabit kalıp boya konsantrasyonunun artması ile katalizör yüzeyine daha fazla organik madde adsorbe edilirken, katalizör yüzeyine ulaşmak için

daha az sayıda ışın bulunması ve bunun sonucunda daha az •OH radikallerinin oluşması % bozunma verimi azaltır.

2. Katalizör miktarının etkisi: Katalizör miktarına bağlı olarak fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgeler artarak •OH radikallerinin artmasına neden olur. Böylece artan •OH radikalleri daha yüksek bozunum verimi sağlar.
3. pH etkisi: Boya bozunum verimini etkileyen bir başka faktör çözeltinin pH'sıdır. Değişen pH ile çözeltinin asidik ya da bazik olması titanyumun yüzey yükünü değiştireceğinden reaksiyon hızı da buna bağlı olarak etkilenmektedir. Titanyumun düşük pH koşullarında daha yüksek aktiviteye sahip olmasına rağmen aşırı H⁺ reaksiyon hızını azaltabilir.
4. Işık yoğunluğu ve ışınlama süresinin etkisi
5. Çözünmüş oksijen: Oksijen, TiO₂ katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu etkilemez, çünkü indirgeme reaksiyonu oksidasyonun meydana geldiği yerden farklı bir yerde gerçekleşir. Çözünmüş oksijen, radikal ara ürünlerin stabilizasyonu; mineralizasyon ve doğrudan fotokatalitik reaksiyonlarla ilgilidir (Rauf et al., 2011).

2.2. TiO₂ Fotokatalizörü

Organik kirleticilerin ayrıştırılması için yaygınlaştıran kullanılan TiO₂ fotokatalizörü 3 kristal yapıya sahiptir: Anataz, Brookit ve Rutil. Bunların arasında yaygınlaştıran kullanılan anataz fazı yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Anataz fazı 3,2 eV, rutil faz 3,0 eV bant aralığına sahiptir (Pelaez et al., 2012). Anataz fazının bant aralığının büyük olması absorbe edilen ışığı sınırlı hale getirir (Luttrell et al., 2014).

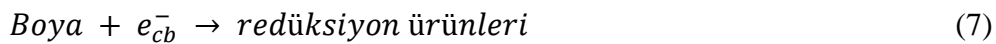
Sol-jel yönteminde üretilen rutil ve brookit fazları kararlı yapıda olup anataz fazı yarı kararlı durumdadır. Anataz fazı yüksek sıcaklığa maruz kaldığında geri dönüşü olmayan rutil faza dönüşmektedir (Hanaor & Sorrell, 2011; Khaki et al., 2017). Anataz fazı rutil fazdan daha fazla katalitik aktiviteye sahip olduğundan rutil faza dönüşümü çok istenilen bir durum değildir (Mohammadi, Fray, & Mohammadi, 2008). Çünkü termodinamik açıdan rutil daha kararlı olsa da genellikle TiO₂ sentezindeki ürün fazı anatazdır (Hanaor & Sorrell, 2011). Luttrell ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada anataz fazının rutil fazdan daha uzun elektron boşluk çifti ömrünün olduğunu ve yük taşıyıcıların yüzey reaksiyonlarına katılma olasılığını artırdığını belirtmişlerdir (Luttrell et al., 2014).

Anataz fazı; rutil faza göre daha düşük yüzey entalpisi ve serbest enerjisine sahiptir. Yüksek yüzey serbest enerji, genellikle hidrofilikliğe katkıda bulunur. Bu nedenle anataz fazının rutil faza göre su ile ıslatılma beklentisi daha azdır. Ayrıca rutilin yüksek serbest enerjiye sahip olması anatazın da kristalleşmesine yardımcı olabilir (Hanaor & Sorrell, 2011).

Ticari olarak yaygınlıkla kullanılan toz halindeki Degussa P-25 fotokatalizörü hem anataz hem de rutil kristallerini içermektedir (Luttrell et al., 2014).

TiO₂ kendi enerji aralığına eşit ya da daha büyük bir ışın ile uyarıldığında değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olmaktadır. Bunun sonucunda bir elektron boşluk çifti üretilmiş olur. İletkenlik bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki elektron boşlukları katalizör yüzeyine diğer türlerle tepkimeye girmek üzere geçiş yapar. İletkenlik bandında ışıkla üretilen elektronlar elektron alıcıların indirgenmesini, oluşan elektron boşluk çifti ise elektron vericilerin oksidasyonunu kolaylaştırır. Oluşan boşluklar ile katalizör yüzeyindeki su molekülleri arasında gerçekleşen tepkimede •OH radikalleri oluşur. İletim bandındaki elektronlar ise O₂ ile tepkimeye girerek süperoksit radikal anyonunu (•O₂) üretir. •OH ve •O₂ radikalleri elektron geçişi sırasında oluşan elektronun ve elektron boşluğunun tekrar birleşmesini engelleyerek diğer türleri oluşturmak için organik kirletici ile reaksiyona girer ve bozunum sağlanır (Dikici & Yurddaşkal, 2018; Hanaor & Sorrell, 2011; Rauf et al., 2011).

Rauf ve arkadaşları fotokatalitik olarak boya bozunum reaksiyonlarını aşağıdaki gibi açıklamışlardır (Eşitlik 1-7):



Gösterimde iletim bandındaki elektronlar e_{cb}^- ile değerlik bandındaki elektron boşlukları ise h_{vb}^+ ile temsil edilir (Rauf et al., 2011).

TiO₂; çevre, gıda, biyomedikal, sağlık, hava-su-toprak arıtmaları, leke bırakmayan cam, kozmetik gibi geniş kullanım alanına sahip bir katalizördür. Özellikle diş macunu, gıda boyaları gibi beyaz renklendirmelerde titanyumun tercih edilme sebebi rutil ve anataz fazının yüksek kırılma indislerine sahip olmasıdır. Bu şekilde yüzey yansıtıcılığı yüksektir. TiO₂; karbonik asit gazının ayrışması, pigmentler, katalizör, dolgu maddeleri, dielektrik malzemeler gibi uygulamalar için de büyük bir potansiyeldir (Abbad et al., 2020; Arabatzis et al., 2003; Hanaor & Sorrell, 2011). Aynı zamanda bakteri, mantar gibi çeşitli mikroorganizmaların gideriminde de etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Ghosh & Das, 2015). Boyaların pigment

sabitlemek için kullandığı polimerler, güneş ışığında oksitlenir. UV ışıkta ise kolayca bozunabilir. Bu durum TiO_2 'nin yüksek fotokatalitik aktivitesi ile hızlanır (Hanaor & Sorrell, 2011).

Giderilmesi amaçlanan organik/inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında TiO_2 fotokatalizör olarak bilinen en iyi yarı iletkenlerden biridir. Literatürde yapılan çalışmalarda fotokatalizör olarak SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , GaP, GaAs, CdS, $SrTi_3$ ve ZnO, Fe_2O_3 , WO_3 gibi yarı iletken maddeler de sıklıkla kullanılmıştır (Khaki et al., 2017).

TiO_2 fotokatalizörü;

1. Toksik olmaması,
2. Kararlı yapısı,
3. Düşük maliyeti,
4. Üretim ve kullanım kolaylığı,
5. Işığa karşı olan fotostabilitesi,
6. İnce film şeffaflığı gibi nedenlerden dolayı diğer fotokatalizörlere göre daha avantajlıdır (Abbad et al., 2020).

Ayrıca TiO_2 süper hidrofilik özelliğe sahip bir yarı iletken olmasından dolayı su yüzeyde tam yayılım göstermekte ve yüzeyi kendi kendini temizleyebilme özelliğine sahiptir (Özmen, 2006; Şam, Ürgen, & Tepehan, 2011).

TiO_2 fotokatalizörünün fotokatalitik mekanizması 3 temel aşamada gerçekleşir:

- 1) Kendine eşit ya da daha büyük bant aralığı enerjisinin soğurulması ve elektron boşluklarının oluşturulması
- 2) Elektronların ya da deliğin yüzeye ayrılması, rekombinasyon hızı
- 3) Foto indirgeme ve foto oksidasyon reaksiyonları (Kumaravel, Mathew, Bartlett, & Pillai, 2019).

Diğer yarı iletken maddelere göre birçok avantaja sahip olan TiO_2 fotokatalizörünün en büyük dezavantajı ise sedimantasyon/ultrafiltrasyon gibi yöntemlerle arıtım sonucunda toz dispersiyonlarının sudan ayrılmasının oldukça güç ve maliyetli olmasıdır (Arabatzis et al., 2003). Çevreye salınımı, insan sağlığı ve ekolojinin bozulmasına yol açar (D. Li et al., 2015). Bu nedenle fotokatalizörün bir yüzeye immobilize edilerek, bir destek tabakası üzerine sabitlenerek kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmış ve bu problemin üstesinden gelinmeye çalışılmıştır.

Ayrıca geniş bant aralığına (3.2 eV) sahip TiO_2 yalnızca UV ışık altında (<400nm) aktive edilebilmektedir (Ceyhan, 2011). Görünür ışık güneş enerjisinin %45'ini oluştururken UV ışık %8'ini oluşturmaktadır (Burda et al., 2003). Bu nedenle TiO_2 fotokatalizörünün ince

film gibi formlarının üretilip kullanılması ve gün ışığında da aktif hale getirebilmek için çeşitli yöntemlerle metalik/metalik olmayan elementler ile katkılandırılarak arıtımın sağlanması son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Najafabadi & Rashidi, 2019; Shayegan, Lee, & Haghighat, 2018; Şam et al., 2011).

TiO₂ fotokatalizörü; bant aralığının UV bant aralığına yakın olmasından dolayı elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına yalnızca UV ışık altında geçişini sağlamaktadır. UV ışık hem insan sağlığı için oldukça zararlı hem de ekonomik maliyeti oldukça yüksektir (Behpour, Foulady-Dehaghi, & Mir, 2017). UV ışık güneş ışığının sadece %3-5'ni oluşturmaktadır. Bu durum TiO₂ fotokatalizörünün pratikte kullanımını sınırlandırır (Khairy & Zakaria, 2014; Sung-Suh, Choi, Hah, Koo, & Bae, 2004).

Yapılan birçok çalışma sonucunda TiO₂'nin farklı elementlerle katkılandırılıp modifiye edilmesi ile UV bant aralığında aktive edilebilen TiO₂'nin görünür ışık altında da aktif olabilmesi sağlamıştır (Park et al., 2009). Güneş ışığı; hem enerji tüketmemesi hem de maliyetsiz olması nedeniyle su arıtmaları için eşsiz bir ışık kaynağıdır (Behpour & Atouf, 2012).

Fotokatalizde, ışık ile uyarılan elektronların ve boşlukların hareketliliği, görünür ışık altında verimli fotokatalitik aktiviteyi sürdürmek için önemlidir. TiO₂'ye eklenen katkı maddeleri ile enerji durumları üst üste gelir. Bu durum bant aralığını daraltarak görünür ışık absorpsiyonunu sağlamaktadır (Samsudin & Abd Hamid, 2017).

Shen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada iyon değişimi ve kalsinasyon süreçlerini içeren yeşil sentez yöntemi ile TiO₂ fotokatalizi gözenekli cam boncuk destek tabakası üzerine sentezlenmiştir. Sentezlenen fotokataliz ile metil turuncunu giderim verimliliği amaçlanmıştır. Sentezlenen fotokataliz SEM, XRD, XPS, HRTEM VE ICP, IRIS Intrepid II XPS analizleri ile karakterize edilmiştir. Metilen turuncunun bozulma deneyleri oda sıcaklığında karanlık bir kutuda cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Farklı miktarlarda TiO₂ kaplı cam boncuklar (0.01-0.14 g) alınarak, 20 mg/L konsantrasyona sahip 6 mL metil turuncu çözeltisine ilave edilmiştir. Yeterli oksijeni ve kütle transferini sağlamak için 5 mL/dk hava verilmiştir. Asidik (1.57), nötr ve alkali (11.94) pH koşullarında, 30 dakika UV ışık altında metil turuncu bozunum verimleri sırasıyla %97.7, %65.5 ve %81.1 elde edilmiştir (Shen, Wang, Xu, & Luo, 2012).

Başka bir çalışmada Fe-TiO₂ hidrotermal yöntemle granüler aktif karbonun üzerine kaplanarak UV ve görünür ışık altında alaklor giderimi amaçlanmıştır. 10 mL alaklor çözeltisine 1 g Fe-TiO₂-GAC katalizörü eklenmiştir. UV ışık altında 60 dakika görünür ışık altında 90 dakika sürede ışınlama yapılmıştır. Alınan numuneler filtreden geçirilerek

analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda UV ışık altında 60 dakika sürede %99.74 oranında (%10Fe–TiO₂-GAC, 30 ppm başlangıç alaklor konsantrasyonu ve ilk solüsyon pH-6) giderim sağlanırken, görünür ışık altında 90 dakika sürede %99.96 oranında giderim sağlanmıştır. 50 ppm'lik başlangıç konsantrasyonu ve 4'lük ilk çözelti pH'sında ise, UV ve görünür ışık fotokatalizi için sırasıyla %72.94 ve %83.64'lük en düşük giderim verimlerine ulaşılmıştır (De Luna, Rivera, Suwannaruang, & Wantala, 2016).

2.3. Fotokatalizörü Destek Tabakasına Sabitleme Yöntemleri

Fotokatalizör olarak bilinen, en iyi yarı iletkenlerden biri olan TiO₂'nin toz dispersiyonlarının kullanımı birçok problemi de beraberinde getirmiştir. Reaksiyondan sonra toz halinde bulunan katalizörün çözülden ayrılma zorluğu, uygulanan miktarın sınırlı olması, yüksek konsantrasyonlarda bulunan partiküllerin süspansiyon içerisinde toplanma eğilimi, bu sorunların başında gelmektedir (M. Kang et al., 2003). Bu sorunların önüne geçebilmek amacıyla iki yöntem üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yöntemlerden biri TiO₂ fotokatalizörünü ince film formunda hazırlanması için sol-jel, püskürtme, kimyasal buhar biriktirme, atomik katman biriktirme gibi yöntemlerin uygulanmasıdır. İnce film formunda üretebilmek için cam, galvanize demir, paslanmaz çelik gibi destek tabakalarından yararlanılmıştır. Özellikle paslanmaz çelik TiO₂'nin ince film halinde üretimi için en uygun alt tabakalardan biridir. Diğer yöntem ise kolay ayırma, yeniden etkinleştirme ve yüksek verimlilik için granüler malzeme üzerine TiO₂ nanopartiküllerinin kaplanmasıdır. Yaygınlıkla kullanılan granüler malzemeler silika jel, cam boncuk, aktif karbon, perlit granülleri, zeolit, klinoptilolittir (H. Kang et al., 2011; Momeni, Golestani-Fard, Saghafian, Barati, & Khanahmadi, 2015; Najafabadi & Rashidi, 2019; Ye, Liu, Tang, & Zhai, 2007; Zhao et al., 2014).

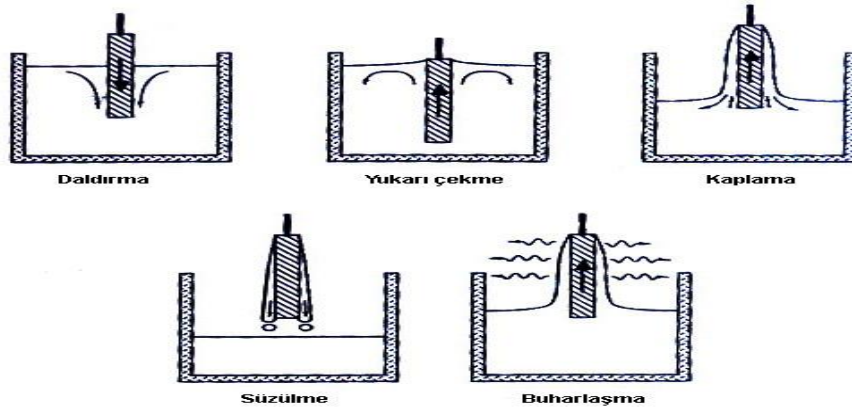
2.3.1. Sol-jel yöntemiyle kaplama

Sıvı çözelti içinde katı maddelerin dağınık halde bulunmalarına sol adı verilir (Özler, 2007). Diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda uygulanan sol-jel kaplama yöntemi inorganik tuz ya da organik bileşikleri kullanarak çözelti içinde jel oluşturur. Genellikle su ile daha kolay reaksiyona girdikleri için organik bileşikler tercih edilir (Öztürk, 2010). Jelin oluşabilmesi için çözücü ve çözünen parçacıklar arasında güçlü ya da zayıf bağ yapıları kurulmalıdır (Biçer, 2015). Sol-jel yöntemi ile filmlerin substrata sabitlenmesi daha kolaydır (Hung, Fu, Tseng, Chu, & Ko, 2007). Düşük enerji, düşük ısı, işlem süresinin kısa olması, homojenliğin daha iyi olması, yüksek saflık, basit ekipman, gözenekli yapı gibi avantajları

olmasına rağmen malzeme maliyeti, film tabakasında çökelti kalıntısı, malzemelerin sağlığa zararlı olması, işleme sırasında oluşan malzeme kaybı gibi dezavantajları da vardır (Abbad et al., 2020; Özmen, 2006).

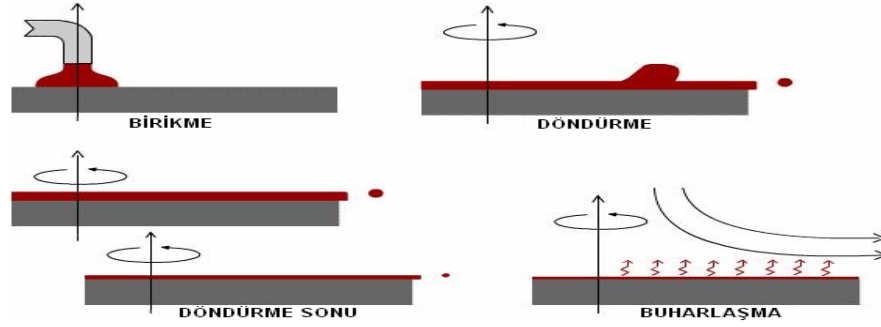
2.3.1.2. Sol-Jel uygulama teknikleri

Daldırma kaplama yöntemi: Diğer yöntemlere oranla maliyet açısından en uygun yöntem daldırma kaplama yöntemidir. Bu yöntem yüzeyi ince film tabakasıyla kaplanacak olan malzemenin (levha, cıvata, somun, tel v.b.) sabit bir hızda çözelti içine daldırılıp çekilmesiyle oluşur. Çözelti içine daldırılan malzeme etkileşime girerek üzerinde birikim sağlar. Bu birikim sonrasında süzülerek çıkarılan malzeme üzerinde çözücü buharlaştırılarak ince film tabakasının oluşması sağlanır. Daldırma yöntemi ile film oluşturma aşamaları Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Daldırma ve çekme hızları sabit olmalıdır. Yüksek hızda yapılan işlemler sonucunda film tabakasının kalınlığı artar ve gözenek oluşumu görülür (Güngör & Güngör, 2015; Özler, 2007).



Şekil 2.2. Daldırma yöntemi ile film oluşturma aşamaları

Döndürme yöntemiyle kaplama: Yatay şekilde konumlanmış taşıyıcı sabit hızla dönerken üzerine damlatılan sol kısa sürede tüm yüzeye yayılmaktadır. Dönme sonunda taşıyıcı yüzeyinde film kalınlığı eşitlenerek buharlaşma yapılır. Son aşama fırınlamadır. Dönme hızı arttıkça sol taşıyıcı üzerinde savrulurken film kalınlığının incelmeyi sağlar. Döndürme yöntemi ile film oluşturma aşamaları Şekil 2.2.'de gösterilmiştir (Özler, 2007; Özmen, 2006).



Şekil 2.3. Döndürme yöntemi ile film oluşturma aşamaları

2.3.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Diğer tekniklere oranlara Kang ve arkadaşları CVD yönteminin daha kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir. Diğer yöntemlerde birikme ile sınırlı olmasının tersine yüksek arıtma gücüne sahip olmaları, derin girinti, delik ve 3 boyutlu yapıları kolaylıkla kaplayabilmeleri, biriktirme hızının yüksek olması, yüksek vakum gerektirmemesi, kalın kaplamaları kolaylıkla elde edebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Fakat bu avantajlara rağmen buhar basıncının yüksek olması durumunda yan ürün oluşumu, 600°C sıcaklıklarda substratın termal olarak kararlı olmaması en önemli dezavantajları arasındadır (M. Kang et al., 2003).

2.3.3. Hidrotermal yöntem

Çözücü ve maddelerin kapalı ortamda belirli sıcaklığa kadar ısıtılması esasına dayanır. Çözücünün su olması hidrotermal, organik bir çözücü olması işlemi solvotermal yapmaktadır. Ancak bu yöntemin kullanılabilmesi için otoklav sisteminin olması gerekir. Otoklav sisteminin yüksek maliyeti yöntemin en büyük dezavantajıdır. 150-250°C sıcaklıkta hidrotermal yöntemle sentezlenen nanopartiküller alkil ve hidroksil gruplarını içerdiğinden hem polar hem de apolar sistemler için kolaylıkla kullanılabilir (Sınağ & Esen).

2.3.4. Püskürtme yöntemiyle kaplama

Püskürtme yöntemi çözeltinin basınçla damlacıklar halinde püskürtülerek yüzeyde ince bir film tabakası oluşturulması işlemidir. Daldırma veya döndürerek kaplamaya göre avantajı alt tabakaları daha karmaşık şekillerle kaplayabilmesidir (Momeni et al., 2015). Maliyeti düşük, üretim hızı yüksek olan püskürtme yönteminin en önemli dezavantajı ise film kalınlığının homojen olmamasıdır (Karasu & Sarıcaoğlu, 2018).

2.3.5. Atomik katman biriktirme

Geniş alan ve iyi film kalitesine sahip atomik katman biriktirme yönteminin avantajı film kalınlığının atomik ölçekte kontrolünün mümkün olmasıdır. Genel olarak, plazma geliştirilmiş ALD, sonuçta ortaya çıkan gelişmiş film özellikleri, yüksek büyüme oranı ve düşük sıcaklıkta işleme olasılığı nedeniyle Termal-ALD'ye göre avantajlara sahiptir. Öte yandan Termal-ALD (Th-ALD), Plazma ile güçlendirilmiş-ALD (PE-ALD)'ye göre nispeten ucuz ekipman maliyeti ve basit süreci nedeniyle seri üretime oldukça uyumludur. Özellikle, PE-ALD, fonksiyonel kaplama için seri üretim uyumlu ALD prosesi için teknik bir destekleyici olabilecek atmosferik basınçlı ALD veya rulodan ruloya ALD için kullanılamaz (H. Kang et al., 2011).

2.3.6. Granüler malzeme üzerine biriktirme

TiO₂ kaplı ince film kullanımı fotokatalizörlerin ayrılma sorunlarının önüne geçse de kirletici ile sınırlı temas nedeniyle nanopartikül halinde kullanımından daha az fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Ayrıca filmlerin uzun süreli kullanımından sonra yeniden aktivasyon için fotoreaktörden çıkarılması zordur. Bunun için ince film oluşturulması yerine aktif karbon, silika jel, cam boncuk gibi granüler gözenekli malzemeler üzerine TiO₂ nanopartiküllerinin kaplanması ile paket yataklı fotoreaktör geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Özellikle silika jel UV ışınına karşı şeffaf olması nedeniyle en çok tercih edilen nano gözenekli malzemedir (D. Li et al., 2015). İyi bir ışık geçirgenliğine sahip silika jeller; orta dereceli hidrofobikliğe ve kirleticilerin adsorpsiyonuna sahiptir (Y. M. Wang et al., 2006).

İnce film reaktörlerine göre paket yataklı reaktörlerin avantajları:

- Daha düşük kütle aktarımı sınırlaması,
- Daha geniş yüzey alanı ve
- Fotokatalizörlerin yeniden etkinleştirmek için daha kolay ayrılmasıdır.

Fakat fotoreaktörlerde kullanılan küçük taneli silika jeller çözelti akışına yüksek direnç göstererek ışık iletiminde zayıf kalmaktadır. Silika jel boncuklarının daha büyük tercih edilmesi bu sorunların önüne geçmek için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmalarda yüksek ışık iletim verimi için silika jeller bir fotokatalizör ile kaplanabilir (D. Li et al., 2015).

Aktif karbon; gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, çevre dostu olması, hidrofobik ve hidrofilik özellikleri nedeniyle TiO₂ kaplamalarında tercih edilen nano gözenekli malzemeler arasındadır. TiO₂/AC sentezi geleneksel yöntemlerle hazırlandığında

TiO₂ nanopartiküllerinin gözeneklerde birikmesi ve çok ince toz partiküllerin daha büyük parçacıklar oluşturarak kompozitlerin yüzey alanlarında azalmaya neden olması gibi dezavantajlara neden olmaktadır (Y. Li et al., 2012). Katalizörün AC gibi geniş yüzey alanına sahip gözenekli bir destek yapı üzerine kaplanmasıyla kirleticiler adsorban desteklere adsorbe edilirler. Adsorbe edilen bu kirleticiler daha sonra difüzyon yoluyla TiO₂ yüzeyine aktarılarak ayrıştırılır. AC parçacıklarının yeterince büyük olması filtreleme işlemini kolaylaştırır (El-Sheikh et al., 2004).

Gözenekli camlar; adsorpsiyon, kromatografi, heterojen kataliz, membran teknolojisi, iyon değişimi gibi alanlarda geniş kullanım alanına sahiptir. Gözenekli camları diğer gözenekli granüler malzemelerden ayıran en önemli özellikler, cam boncuk, cam çubuk, içi boş lif ya da ince membranlar gibi geniş geometrik forma sahip olmaları, reaktif yüzeye sahip olmaları ve 0,3-1000 nm aralığında oldukça geniş gözenek boyut aralıklarına sahip olmalarıdır (Enke, Janowski, & Schwieger, 2003). Ayrıca metal iyonları ile cam boncuklar arasındaki güçlü etkileşim iyon değiştirme işleminde de kolaylık sağlamak ve daha küçük çaplı nanopartiküller elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Işık iletiminde iyi bir destek tabakası olan cam boncuklar hem ucuz hem de çevre dostu olması nedeniyle verimli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Shen et al., 2012).

2.4. Fotokatalizörün Farklı Materyallerle Katkılandırılması

Yarı iletkenler arasında en çok ilgi gören TiO₂ fotokatalizörünün geniş bant aralığına sahip olmasından kaynaklanan pratikte kullanım zorluğunun önüne geçmek ve fotokatalitik etkinliğini arttırmak için çeşitli materyaller ile katkılandırılmıştır (Abbad et al., 2020). İki fotokatalizörün katkılanması, hızlı şarj rekombinasyonunu geciktirmek ve bant aralığında kusur durumları oluşturarak görünür ışık emilimini sağlamak için kullanılan bir yöntemdir. İlk durumda, rekombinasyon engellenir ve arayüzey yük aktarımı, kusurlu bölgelerde değerlik bandı deliklerinin veya iletkenlik bandı elektronlarının yakalanmasıyla güçlendirilir. İkinci durumda, kusur durumlarından iletkenlik bandına veya değerlik bandından kusur durumlarına elektronik geçişlere, alt bant aralığı ışınlanması altında izin verilir. Katkılanan fotokatalizörler sayesinde bant aralığında boşluklar oluşturularak görünür ışık emilimi sağlanır ve rekombinasyon engellenir (Khaki et al., 2017).

TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini arttırmak için grafen ile duyarlaştırılma, nanokompozit kullanımı, metal veya metal olmayan iyonlar ile katkılandırılması gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında metal iyonları ile katkılandırma en umut verici seçenek olmuştur (Kumaravel et al., 2019). Bu iyonlar ya ara katmana dahil edilir ya da

TiO₂ yüzeyine yüksek oranda dağıtılır (Khairy & Zakaria, 2014). Yapılan çalışmalarda TiO₂'ye yapılan doplamaların birçoğu periyodik cetvel üzerinde gösterimi Şekil 2.2.'deki gibi verilmiştir (Kumaravel et al., 2019).

Most widely studied dopants																		
Widely studied dopants																		
Less studied dopants																		
hydrogen 1 H 1.008																		helium 2 He 4.003
lithium 3 Li 6.94	beryllium 4 Be 9.01																	neon 10 Ne 20.18
sodium 11 Na 22.99	magnesium 12 Mg 24.31																	argon 18 Ar 39.95
potassium 19 K 39.10	calcium 20 Ca 40.08	scandium 21 Sc 44.96	titanium 22 Ti 47.88	vanadium 23 V 50.94	chromium 24 Cr 52.00	manganese 25 Mn 54.94	iron 26 Fe 55.85	cobalt 27 Co 58.93	nickel 28 Ni 58.69	copper 29 Cu 63.55	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.72	germanium 32 Ge 72.64	arsenic 33 As 74.92	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.90	krypton 36 Kr 83.79	
rubidium 37 Rb 85.47	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.91	zirconium 40 Zr 91.22	niobium 41 Nb 92.91	molybdenum 42 Mo 95.96	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.10	rhodium 45 Rh 101.90	palladium 46 Pd 106.40	silver 47 Ag 107.90	cadmium 48 Cd 112.40	indium 49 In 114.80	tin 50 Sn 118.70	antimony 51 Sb 121.80	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.30	
caesium 55 Cs 132.90	barium 56 Ba 137.33	57-71		hafnium 72 Hf 178.50	tantalum 73 Ta 180.90	tungsten 74 W 183.85	rhenium 75 Re 186.20	osmium 76 Os 190.20	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 197.00	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.20	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	89-103		rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [277]	meitnerium 109 Mt [268]	darmstadtium 110 Ds [281]	roentgenium 111 Rg [280]	copernicium 112 Cn [285]	nihonium 113 Nh [284]	flerovium 114 Fl [289]	moscovium 115 Mc [288]	livermorium 116 Lv [293]	tennessine 117 Ts [294]	oganeson 118 Og [294]
lanthanum 57 La 138.90	cerium 58 Ce 140.10	praseodymium 59 Pr 140.90	neodymium 60 Nd 144.20	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.40	europium 63 Eu 152.00	gadolinium 64 Gd 157.20	terbium 65 Tb 158.90	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.90	erbium 68 Er 167.30	thulium 69 Tm 168.90	ytterbium 70 Yb 173.00	lutetium 71 Lu 175.00				
actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.00	protactinium 91 Pa 231.00	uranium 92 U 238.00	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencium 103 Lr [262]				

Şekil 2.4. TiO₂'nin fotokatalitik etkinliğini arttırmak için kullanılan katkı maddeleri

TiO₂'nin katkı maddeleriyle modifiye edilmesinin etkileri şu şekilde sıralanabilir:

1. TiO₂'deki bant aralığının daraltılması
2. Yük taşıyıcı ayrımının iyileştirilmesi
3. OH gibi yüzeyde adsorbe edilen türlerde artış
4. Anataz-rutil dönüşümündeki teşvik veya inhibe durumu (Hanaor & Sorrell, 2011).

Son yıllarda araştırmalara en çok konu olan katkı materyalleri arasında Au (Arabatzis et al., 2003; Padikkaparambil, Narayanan, Yaakob, Viswanathan, & Tasirin, 2013; Sakthivel et al., 2003), Ag (Abbad et al., 2020; Mishra & Butola, 2019), C (Khalid, Majid, Tahir, Niaz, & Khalid, 2017; Park et al., 2009), Fe (Hung et al., 2007), Ca (Kiriakidou, Kondarides, & Verykios, 1999), N (Y Liu, Chen, Li, & Burda, 2005), N-I-B (Szkoda, Siuzdak, & Lisowska-Oleksiak, 2016), S (Yanmin Liu, Liu, Lin, Zhang, & Wei, 2009), Si (G. Xu, Zheng, Wu, & Feng, 2009), W (Kiriakidou et al., 1999), Pt, Pd, Mg, B, Cu gibi iyonlar kullanılmıştır.

Ti⁺⁴ iyonlarının daha az değerlikli katyonlar ile katkılanması sonucunda oksijen boşluklarında gözlemlenen artış nedeniyle rutil faza geçişi hızlandırıldığı bildirilmiştir. Bu yük nötrlüğü, oksijen boşluklarında artışa ve daha düşük değerlikli titanyum oluşumlarına neden olur. Düşük değerlikli katyonlar anatazın rutile dönüşümünü destekler. Daha yüksek

değerlikli katyonlarla muamele edilmesi mevcut oksijen boşluklarının yok olmasına yol açabilir (Hanaor & Sorrell, 2011).

Anyonik katkı maddeleri, katyonik katkı maddelerine göre daha fazla tercih edilmektedir. Katyon katkılı TiO_2 , anyon katkılı TiO_2 'ye göre daha az fotokimyasal inertlik ve düşük kararlılık göstermektedir (Samsudin & Abd Hamid, 2017).

TiO_2 'nin metal/metal olmayan katkı maddeleri ile katkılandırılması sonucunda; soğurma kenarında kayma meydana gelmektedir. Soğurma kenarında meydana gelen kayma; daha yüksek enerjide ışık soğurmasına rağmen fotokatalizörün aktivitesinde bozulmaların olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan diğer çalışmalar ise 2 veya daha fazla metal olmayan element ile TiO_2 katkılanmasının fotokatalitik aktivite üzerine daha olumlu etkilerinin olduğunu göstermiştir (Behpour et al., 2017).

Gümüş iyonu son yıllarda en çok üzerinde çalışma yapılan katkı maddelerinden biri olmuştur. $Ag-TiO_2$ ile elektron boşluk ayrımının artırılması, fotokatalizörün yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ve ışık emiliminin görünür aralığa kadar genişletilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca gümüş katkısı TiO_2 numunesinde tane büyümesini de engellemektedir (Abbad et al., 2020).

Azot düşük iyonlaşma enerjisi ve yüksek kararlılığı sayesinde TiO_2 ile kolay bir şekilde katkılandırılabilir. Yapılan çalışmalarda azot katkılı TiO_2 'nin fenollerin, metilen mavisinin, metil turuncunun, rodamin B gibi kirleticilerin gideriminde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca TiO_2 'ye azotun katkılandırılması için püskürtme, iyon implantasyonu, gaz fazı reaksiyon yöntemleri, atomik katman biriktirme yöntemleri ve sol-jel yöntemi başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Hem güneş ışığı emilimini arttıran hem de fotokatalitik aktiviteyi iyileştiren N katkı maddesinin UV ışık altında aktivitesinin azaldığı ve elektron-boşluk rekombinasyonunun hızlı olduğu belirtilmiştir (Pelaez et al., 2012; Samsudin & Abd Hamid, 2017).

2009 yılına ait Liu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma da görünür ışık ışıması altında basit hidroliz yöntemi ile S katkılı TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Çalışmada 460 nm'de 12 W ışık yayan LED lamba kullanılmıştır. XRD, FTIR, XPS ile yapılan analiz sonuçlarına S katkı maddesinin bant aralığını daralttığı gözlemlenmiştir. Bant aralığının daralmasıyla görünür bölgede ikinci bir soğurma kenarı oluşmuştur. Deneyler 250 mL'lik beher içinde 20 mg/L konsantrasyona sahip 100 mL metil turuncu çözeltisine, toplam 0.08 g fotokatalizör tozu ilave edilerek yapılmıştır. Adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi için bozunma öncesinde süspansiyon 30 dakika boyunca karanlıkta bekletilmiştir. 5000 dev/dk'da 5 dakika süreyle santrifüjle ayrılıp filtreden süzülerek 464 nm absorpsiyon ile ölçülmüştür. 5

saatte farklı sülfat içeriğine sahip TiO_2 ile yapılan bozunma çalışmaları sonucunda en yüksek verim %0,8 S- TiO_2 ile sağlanmış ve 5 saatte metil turuncu bozunumu neredeyse %100'e yakın bir verimde gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmada katkısız TiO_2 'nin görünür ışık altında aktivitesinin olmadığı, kullanılan LED lamba ışınması altında ise oldukça yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. (Yanmin Liu et al., 2009).

Xu ve arkadaşlarının çalışmasında sol-jel yöntemiyle silika ile titanyum katkılılandırılarak metil turuncunun bozunumu için fotokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Deney için 30 mg/L konsantrasyona sahip 20 mL metil turuncudan 0.5 g $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tozu ilave edilerek 30 dakika boyunca karıştırıldı. Işık kaynağı olarak ışınlama süresi 2 saat olan 250 W güce sahip bir lamba kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde silikanın ısı işlem sırasında titanya tanelerinin büyümesini engellediği görülmüştür. Silikanın aşırı miktarda eklenmesi titanya oranını düşüreceğinden dolayı fotokatalitik aktiviteyi de olumsuz yönde etkilemektedir. En uygun $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ oranı 3:1 şeklinde bulunup 550°C 'de 2 saatte metil turuncu bozunumunda %64,85 verim elde edilmiştir (G. Xu et al., 2009).

Başka bir çalışmada hidrotermal sentez yoluyla geliştirilen Ni- TiO_2 nanopartikülleri ile MB bozunumu araştırılmıştır. Deney için hazırlanan nanopartiküller 10 mg/L MB çözeltisi içinde 20 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Işınlama işlemi güneş ışığı (Xe lambası, 300 W) veya UV ışık ile 60 dakika sağlanmıştır. Farklı sürelerde alınan 10 mL çözelti analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda Ni- TiO_2 nanopartikülleri güneş ışığı altında bozunma verimi %92.7 UV ışık altında bozunma verimi ise %96.3 olarak ölçülmüştür. Ayrıca Ni- TiO_2 nanopartikülleri 5 döngü testine tabii tutularak yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu ve tekrar kullanım ömrünün uzun olduğunu göstermiştir (Guan, Yu, Guo, Yu, & Han, 2020).

Momeni ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada N- TiO_2 nanopartikülleri püskürtme yöntemiyle 29 nm'den 150 nm'ye kadar farklı kalınlıklarda 304 paslanmaz çelik üzerine $400-600^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda kalsinasyon yoluyla ince film halinde kaplanmıştır. Çalışmanın amacı N- TiO_2 'nin görünür ışık altında metilen mavisi bozunumunun fotokatalitik aktivitesini araştırmaktır. 90 mW/cm^2 güce sahip görünür ışık 2 tane 100 W lamba ile sağlanmıştır. Işık kaybını azaltmak için kapalı kurulumda gerçekleştirilen deneyler 2 saat sürerek her 30 dakika da ölçümleri yapılmıştır. Yapılan çalışmada ince film kalınlığının 150 nm'yi aşması halinde çatlak oluşumunda da artış gözlenmiştir. TiO_2 'ye N katkısı ile oluşan ince filmler bant aralığını 2.85 eV'ye düşürerek soğurma kenarını görünür bölgeye kaydırıp N- TiO_2 'nin görünür ışık altında aktifleşmesini sağlamıştır. Deneyler sonucunda 150 nm kalınlığında 500°C sıcaklıkta kalsine edilen N- TiO_2 ince filmlerin görünür ışık altında saf

TiO₂'ye göre %22 daha fazla fotokatalitik verime sahip olduğu gözlemlenmiştir (Momeni et al., 2015).

Flor katkısı TiO₂'nin bant aralığını değiştirmez ancak yüzey asitliliğini etkiler. F ve Ti⁺⁴ arasındaki yükler Ti⁺³ iyonlarının oluşmasına neden olur. Yük ayrımının teşvik edilmesiyle ışık etkinliği iyileştirilir. Yapılan çalışmalarda florun TiO₂ ile modifiye edilmesiyle kristal kafesin anatazi rutil faza dönüştürme sıcaklığına yükselttiği gözlemlenmiştir (Pelaez et al., 2012).

Abbad ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sol-jel yöntemiyle gümüş iyonları TiO₂ ile katkılanarak UV ışık altında metilen mavisinin (0.03 mg/L) bozunma verimi araştırılmıştır. Ag katkılı TiO₂ ile bant aralığı 3.22 eV'den 2.67 eV'ye düşürülmüştür. Metilen mavisinin bozunma verimi 365 nm'de maksimum emisyonla 300-450 nm aralığında ışık enerjisine sahip floresan lamba ile incelenmiştir. 2 saat UV ışınlamasına maruz kalan saf TiO₂ metilen mavisinde %96 bozunma göstermiştir. %10 gümüş katkılı TiO₂ ise 35 dakika sonra %97 bozunma göstermiştir. Bunun en önemli nedenlerinden biri Ag konsantrasyonu ile birlikte artan geniş kirletici emilim yüzeyidir (Abbad et al., 2020).

Padikkaparambil ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çökeltme yöntemi ile hazırlanan Au-TiO₂ fotokatalizörünün boya bozunumundaki etkinliği incelenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen Au-TiO₂ fotokatalizörünün ışını kullanarak yük taşıyıcıların tekrar birleşmesini engelleyebilmesi amaçlanmıştır. Altın nanopartikülleri yüksek foton enerjisi sayesinde UV ışığı ile üzerindeki kimyasal reaksiyonları tetiklemektedir. Au-TiO₂ verimliliği 16 adet 8 W kapasiteli fotoreaktörde incelenmiştir. Deney için 50 mL, 10 mg/L MO, 3 g/L katalizör bulunan kuvars tüpe konularak 1 saat boyunca UV ışığına maruz bırakılmıştır. MO maksimum adsorpsiyonunun 464 nm dalga boyundaki bozunumdan önce ve sonra konsantrasyon ölçümleri yapılmıştır. Farklı katalizör ağırlıkları (1-5 g/L), boya konsantrasyonları (5-20 mg/L) ve pH aralıkları kullanılarak maksimum bozunma verimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Güneş ışığı altında çalışmalar %1.5 Au/TiO₂ kullanılarak yapılmıştır. Görünür ışık altında farklı sistemlerin aktiviteleri incelenmiş ve fotokatalizörlerin aktif olmadığı görülmüştür. Mevcut Au-TiO₂ ile 1 saat içerisinde MO %80'den fazla parçalanmıştır. %1.5 Au-TiO₂ ile güneş ışığında 2 saat tutularak MO bozunması yaklaşık %93'e ulaşarak güneş ışığı altında çok iyi aktivite göstermiştir. İncelemeler sırasında altın miktarındaki artışla birlikte TiO₂ aktivesinde de artış gözlemlenmiştir. Ağırlıkça hem %1.5 hem de %2 AuNP katkılı sistemler, 2 saat UV ışığına maruz kalma için 3 g/L katalizör üzerinde 50 mL, 10 mg/L MO boyasının %100 parçalanmasını sağlamıştır. Au katkılı TiO₂

fotokatalitik aktivitesi, seçilen reaksiyon koşulları altında 10 deneye kadar bozulmadan kaldığı gözlemlenmiştir (Padikkaparambil et al., 2013).

Yapılan başka bir çalışmada sol-jel yöntemi ile sentezlenen N-TiO₂ ile 3 azo boyasının (asit turuncusu, procion red ve reaktif siyah 5) fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. Çalışmada UV ışık kaynağı (250-450 nm) olarak 150 W basınçta cıva lambası ve güneş ışığı (yaz sezonunda sabah 9 akşam 5 arası) kullanılmıştır. UV ışık altında yapılan deneylerde kalsinasyondan sonra N-TiO₂ 1 saatte %95 oranında asit turuncusu giderirken kalsinasyon olmadan %75 oranında giderim sağlamıştır. Bunun nedeni kalsinasyon ile numunelerin daha iyi kristalize olmalarıdır. Saf TiO₂'de ise %40'dan az bir bozunum oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Güneş ışığı radyasyonu (~120W ışık yoğunluğu) altında yapılan deneylerde 3 boya türü içinde inceleme yapılmıştır. Kalsinasyonsuz yapılan deneyler ilk 30 dakikada %53 giderim sağlarken, 4 saatin sonunda %100 giderim verimine ulaşılmıştır (Y Liu et al., 2005).

Ortak katkı maddelerin birlikte TiO₂'ye modifiye edilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar da (Szkoda et al., 2016; J.-H. Xu et al., 2008; Yin, Komatsu, Zhang, Saito, & Sato, 2007) fotokatalitik aktivitenin arttığını göstermiştir. Örneğin N-F katkılı TiO₂ fotokatalizöründe F yük ayırmada etkili iken N görünür ışık tepkisinde avantaj sağlamıştır. Ayrıca azot ve florun aralarındaki yük dengesi ile oksijen kusurları da azaltılmaktadır. Ortak doplama ile sistem stabil hale gelerek tek katkılı nanopartiküllerde fotokatalitik aktiviteyi engelleyen elektron boşluk rekombinasyonu önemli ölçüde azaltılmaktadır (Pelaez et al., 2012).

Wu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada demir ve karbon TiO₂ ile modifiye edilmiş ve asit turuncu 7'nin bozunumu amaçlanmıştır. Demir ve karbonun TiO₂ ile modifiye işlemi için önce sol-jel yöntemi, ardından düşük sıcaklıkta solvotermal yöntem kullanılmıştır. AO7'nin bozunumu görünür ışık altında incelenmiştir. Işık kaynağı olarak UV kesme filtreleri ile donatılmış 1000 W tungsten halojen lamba kullanılmıştır. Havalandırmanın iyi olması nedeniyle ortam sıcaklığı fotokatalitik reaksiyon sırasında korunmuştur. Lamba, etrafındaki kılıf içinde akan soğuk su ile soğutulmuştur. AO7 çözeltisinin pH değeri 5 olarak sabitlenmiştir. 0.08 g fotokatalizör tozu, 50 mg/L konsantrasyona sahip 80 mL AO7 çözeltisi içeren 100 mL'lik bir kuvars fotoreaktör içinde dağıtılmıştır. Karışım 10 dakika süreyle sonike edilerek 30 dakika karanlıkta karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında 3.5 mL'lik numuneler alınarak analizleri yapılmıştır. Tekrarlanabilirlik için ölçümler en az 3 kez tekrarlanıp kontrolü sağlanmış ve bulunan değerlerin ±% 5 kabul edilebilir sınır içinde olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda, fotokatalizör yokluğunda AO7'de bozunumun gerçekleşmediği görülmüştür. Görünür ışık altında Saf TiO₂ ile AO7'nin bozunum oranı %10

olarak ölçülmüştür. 0.57 Fe/C-TiO₂ nanopartikülleri ile AO7 bozunumu için en yüksek verim sağlanmıştır. Fe konsantrasyonunun %0.57 molü aşması durumunda verim önemli ölçüde azalmaktadır. Yapılan incelemeler sırasında 0.57 Fe/C-TiO₂ numunesi, C-TiO₂ numunesine göre daha fazla yüzey OH⁻ grubuna sahip olmasından dolayı bileşiğin adsorpsiyonunda ve •OH radikal oluşumunda daha verimli olacaktır. Görünür ışıktaki daha fazla fotonun olması; fotojenere elektron ve boşlukların oluşturulması için önemlidir. Görünür ışık altında Fe⁺² iyonları TiO₂ yüzeyinde emilen O₂ ile oksitlenip Fe⁺³ oluşturur. Karbon türleri ise fotojenere elektron ve boşlukların rekombinasyonunu engeller. Sonuç olarak C ve Fe ile modifiye edilen TiO₂ nanopartiküllerin bant aralıklarını daraltarak fotokatalitik aktiviteye büyük katkı sağlamıştır. Aynı zamanda C ve Fe katkılı TiO₂ spesifik yüzey alanını genişleterek yüzeyde emilen su ve hidroksil gruplarının daha fazla olmasını sağlamıştır. Böylece görünür ışık altında AO7'nin yüksek fotodegradasyonuna neden olur (Wu, Zhang, Xiao, & Chen, 2010).

Lv ve arkadaşlarının çalışmasında CdS-TiO₂-Au kompozitleri mikrodalga sistemi kullanılarak sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen kompozitlerin metil turuncu üzerindeki fotokatalitik bozunma verimi araştırılmıştır. Mikrodalga ışınlanmasının en önemli avantajı enerjiyi çözücülere aktararak reaktanı kısa sürede yüksek sıcaklığa ulaştırmasıdır. (Lv, Pan, Liu, & Sun, 2012). Deney için 150 mg CdS-TiO₂-Au nanopartikülleri 10 mg/L konsantrasyona sahip 100 mL metil turuncu çözeltisi içine konulmuştur. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için 30 dakika karanlıkta karıştırılmıştır. 400 nm dalga boyunda 400 W gücünde metal halojen lamba ile görünür ışık ışınlanmasına maruz bırakılmıştır. Belirli zaman aralıklarında 2 mL süspansiyon ekstrakte edilmiş ve fotokatalizörü ayırmak için santrifüjlenmiştir. Bozunma süreci UV-Vis. adsorpsiyon spektroskopisi ile izlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda görünür ışık altında fotokatalizör olmadan metil turuncunun azalmadığı gözlemlenmiştir. CdS-TiO₂-Au kompozitlerinin ise %98 verimle saf TiO₂ (%43), TiO₂-Au, CdS-TiO₂ (%80) ve CdS-Au kompozitlerinden daha iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Altın katkı maddesinin eklenmesiyle artan verim ışık soğurma yoğunluğuna ve elektron-delik çifti rekombinasyonunun azalmasına bağlıdır (Lv et al., 2012).

C-P-S⁻² iyonlarının TiO₂ ile katkılanması görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteyi olumlu yönde etkilemektedir. Metal olmayan materyallerin TiO₂ ile katkılanması sonucu bant aralığı daralmaktadır. Böylece ışık enerjisi ile yük taşıyıcıların ömrü de uzamaktadır (Pelaez et al., 2012).

TiO₂ katkılanması için metalik olmayan iyonlar arasında nitrojen, sülfür, karbon, bor ve iyot atomları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Szkoda ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise nitrojen iyot ve bor iyonlarının elektrokimyasal anodizasyon yoluyla titanyum

ile katkılanması sonucu fotoaktiviteleri karşılaştırılmıştır. 0.5, 1 ve 2.5 cm² geometrik yüzeye sahip levhalar 30 mL MB çözeltisi ile doldurulmuş bir cam reaktör içinde test edilmiştir. Yapılan çalışmada ışık kaynağı olarak ışınlama yoğunluğu 100 mW/cm² olan yüksek basınçlı 50 W ksenon lamba kullanılmıştır. Adsorpsiyon dengesine ulaşmak için MB ile katalizör arasında 30 dakikalık temas süresi sağlanıp sonrasında tüm kurulum radyasyona maruz bırakılmıştır. Metilen mavisinin titanya nanotüplerle kaplı batırılmış plakalarla güneş ışığı altında bozunum verimleri incelenmiş ve en düşük bozunma veriminin katalizör eklenmediğinde meydana geldiği görülmüştür. İncelenen örnekler arasında geometrik boyutları önemsenmeden bor katkılı titanyum %38 bozunma ile en yüksek verimi sağlamıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda metilen mavisinin bozunmasında saf titanyuma oranla katkılanmış titanyum daha fazla •OH radikalleri oluşturularak daha yüksek verim elde edildiği gözlemlenmiştir (Szkoda et al., 2016).

Palaez ve arkadaşlarının yapmış olduğu araştırmalar sonucunda ZnO/TiO₂, CdS/TiO₂ ve Bi₂S₃/TiO₂ gibi yarı iletkenlerin sentezi ile görünür ışıkta fotokatalitik aktivite önemli ölçüde artış göstermiştir. Sentezlenen çiftler ile e⁻ boşluk çiftlerinin rekombinasyonu engellenerek yüksek verim elde edilmiştir. Ayrıca ayrı bileşenler ile oluşan dezavantajlarında önüne geçilmiş, yük ayırmada verim sağlanmıştır (Pelaez et al., 2012).

2.4.1. Nadir toprak iyonla katkılı TiO₂ üzerine yapılan literatür çalışmaları

Lantanid iyonları ile TiO₂ katkılanması sonucunda üretilen katalizörün 4f elektron enerji seviyelerinin dolu olmasıyla, dar bant aralığına sahip özellikte olduğunu göstermektedir (Du et al., 2013). Lantanid iyonlarının yarı iletkenler ile katkılandırılması sonucu en belirgin özellikleri benzersiz ışıltama özellikleridir. Yakın kızılötesinden UV'ye kadar çok çeşitli dalga boylarını emme ve yayma özelliklerine sahiptir. Bu nedenle nadir toprak elementlerinden özellikle neodimyum yakın kızıl ötesi ışınlarda keskin ve yoğun ışıltamasıyla lazer diyotların ve fotonik entegre cihazların üretiminde ilgi görmüştür (Labreche, Berbadj, Brihi, Karima, & Jamoussi, 2018).

Shen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada metil turuncu ve Rodamin B bozunumu için Ce katkılı TiO₂ nanopartikülleri gözenekli cam boncuklar üzerine sentezlenmiştir. Işık kaynağı olarak 420 nm'lik bir kesme filtresine sahip 300 W'lık bir Xenon ark lambası kullanılmıştır. Reaksiyon, 298 K'da karanlık bir ortamda bulunan bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. 0.1 g hazırlanmış katalizör, 8 mL'lik boya çözeltisine ilave edilmiştir. Kütle transferini iyileştirmek ve yeterli oksijeni sağlamak için, 5 mL/dk akışta reaktöre hava beslenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda katalizör dozajı

8.48×10^{-4} g/mL olduğunda %91 MO dönüşümü, katalizör dozajı $2,54 \times 10^{-4}$ g/mL olduğunda %92 RhB dönüşümü elde edilmiştir (Shen, Pang, Du, & Luo, 2017).

Bir çalışmada toksik organik kirleticilerin (BPA, 2-CP) giderimi için La katkılı TiO_2 nanopartikülleri aktif karbon fiber üzerine kaplanmıştır. Aktif karbon fiber (ACF), granüler aktif karbon ile karşılaştırıldığında daha büyük gözenek hacmine ve daha düzgün mikro gözenek boyutu dağılımına sahip ve oldukça mikro gözenekli bir karbon malzemedir. Ayrıca, ACF'in keçe veya kumaş gibi istenen formda kullanılmasının kolaylığı, ucuz olması, yüksek yüzey alanlı olması, termal olarak kararlı olması nedeniyle mühendislik uygulamaları için uygundur. BPA ve 2-CP'nin fotokatalitik bozunması, bir kuvars banyosu reaktöründe gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 0.1 g malzeme, beherdeki konsantrasyonları bilinen 50 mL BPA veya 2-CP çözeltisine daldırılmıştır. Deney sırasında fotokatalizörü reaksiyon çözeltisinden ayrı tutmak için beher manyetik bir karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Işık kaynağı, karanlık bir odada filtreyi kesen floresan lambalar kullanılarak sağlanmıştır. Deney sırasında ortam ışık kaynaklarının kesintiye uğraması durumunda tüm sistem kapalı tutulmuştur. Işığı açmadan önce çözelti, karanlık bir yerde 60 dakika süreyle manyetik olarak karıştırılmış ve sonra görünür ışık ışımaya maruz bırakılmıştır. Örnekler beherden belli bir zamanda alınmış ve 0.45 μm PTFE şırınga filtresi süzülmüştür. TiO_2 ve La- TiO_2 /ACF'nin bant aralığı enerjisi sırasıyla 3.1 ve 2.37 eV'de belirlenmiştir. La katkılı TiO_2 bant boşluk enerjisine görülebilir ışık adsorpsiyon düşüşü nedeniyle 0.73 eV daraltılmış ve elektron ve boşluk ayırma hızı artmıştır. Görünür ışık altında BPA ve 2-CP'nin uzaklaştırma verimleri pH 9.0'da zirve yapmıştır. Sonuçlar, alkali koşulların BPA ve 2-CP'nin fotokatalitik bozunması için daha uygun olduğunu göstermiştir. Atıksulardaki organik kirleticilerin giderilmesi amacıyla La- TiO_2 /ACF'in potansiyel uygulamasını araştırmak için, malzemenin kararlılığı ve geri dönüşüm performansı test edilmiştir. pH 9'da ve 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, La- TiO_2 'nin fotokatalitik verimliliği BPA ve 2-CP için ACF, görünür ışık ışımaya altında 60 dakika içinde sırasıyla %85.7 ve 96.3'e ulaşmıştır. Geri dönüşüm testleri, La- TiO_2 /ACF'nin 5 kez tekrar kullanıldıktan sonra bile yüksek stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir (Nguyen, Jitae, Viet, Thang, & Huong, 2019).

Chen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada granül şeklindeki Ce katkılı TiO_2 /diatomit (GCTD) hibrit OTC giderimi için sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. 20 mg/L sulu çözeltisi ışınlanmadan önce katalizör ile karıştırılmış ve sabit hava-dengelenmiş koşullar altında 30 dakika karanlıkta tutulmuştur. Ayrıca, foto reaktör sıcaklığını sabit tutmak için soğutma suyu ile etrafı kaplanmıştır. Tüm deney 240 dakika sürmüştür. Sabit

zaman aralıklarında (30 dakika) çözeltinin konsantrasyonları ölçülmüştür. Yapılan analizler sonucunda Ce-TiO₂/diatomit granül'de Ce ve diyatomit katkıları ile yakalama ve bozunmanın sinerji etkisi nedeniyle Ce-TiO₂'den daha yüksek fotoaktivite göstermiştir. Geri dönüşüm deneylerinde GCTD miktarı 5 g/L olarak belirlenmiştir. Bir tur OTC bozunması bittiğinde, GCTD filtrelenmiş ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra, bir sonraki bozunma deneyi turu için ısıtılarak kurutulmuştur. 5 tekrardan sonra (her tekrar 4 saat sürmüştür), OTC'nin giderim oranı, 1. kullanımda %91'e kıyasla %88'e düşmüştür. Düşüş muhtemelen filtreleme ve yıkama işlemi sırasında ağırlık kaybından kaynaklanmıştır. GCTD kullanan OTC'nin giderim verimliliğinin 5 döngüden sonra bile neredeyse sabit kaldığı sonucuna varılmıştır. Bu geri dönüşüm testi sırasında, GCTD mükemmel fotokatalitik stabilite ve geri dönüştürülebilirlik göstermiştir (Chen, Wu, Zhou, & Jin, 2018).

Diğer bir çalışmada Lee ve Choi gün ışığında gaz formda bulunan tolüen ve o-ksilen'in parçalanma verimlerini araştırmışlardır. Sonokimyasal işleme yöntemi kullanarak CeT sentezlenmiştir. Hazırlanan CeT katalizörleri tarafından fotokatalitik bozunma verimleri, o-ksilen için % 99.4'e kadar, toluene için % 49.1'e kadar artmıştır. Reaktör silindirik yapıda olup 2 adettir. Birisi gün ışığı lambası varken diğerinde beyaz veya menekşe renkli led lamba vardır. Üretilen CeT katalizörü reaktör duvarına eğirme yöntemiyle kaplanmıştır. Nem ve hava girdisi peristaltik pompa vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda TiO₂'nin seryum ile kullanıldığı durumda TiO₂'nin yalnız kullanıldığı duruma göre tolüen ve o-ksilen giderim veriminde açık bir iyileştirme görülmüştür. Ayrıca en iyi verimin elde edildiği reaktördeki lamba tipi gün ışığı lambası olmuştur. Yapılan çalışma bu reaktör tipinin iç ortamlarda hava kirleticilerinin kontrolü uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir (J. Y. Lee & Choi, 2019).

Başka bir çalışmada ise Nd katkılı TiO₂ ile ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Nd katkılı TiO₂ ile optik bant aralığı büyük ölçüde değişim göstererek yeşil emisyon fotoluminesansı arttırmıştır. Güçlü PL yoğunluğu, TiO₂ fotokatalizörünün Nd iyonlarını iyi ikame etmesinden kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda Nd katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin lazer diyotlar ve optik uygulamalarda yüksek verim sağladığı gözlemlenmiştir (Labreche et al., 2018).

2018 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise Nd katkılı TiO₂ sol-jel yöntemi ile sentezlenerek antibakteriyel ve fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Katkılama ile yüzey alanının artırılması, faz dönüşümü ve partikül boyutlarının küçülmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak katkılama büyük bir oksijen boşluğu yaratmış, Nd katkılı TiO₂ nanopartiküller,

Nd³⁺ iyonları, süper oksit ile reaksiyona girebilen ve elektron boşluk çifti rekombinasyon sürecini engelleyebilen elektron süpürücüler olarak kullanılabilmiştir. Antibakteriyel aktiviteler, Escherichia coli (E.Coli) ve Staphylococcus aureas (S.aureas) için çalışılmıştır. Nd katkılı TiO₂, TiO₂ ile karşılaştırıldığında nanopartiküller iyi aktivite göstermiştir (Nithya, Bhoopathi, Magesh, & Kumar, 2018).

Bokare ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sol-jel yöntemi ile sentezlenen Nd katkılı TiO₂ fotokatalizörünün metil turuncu bozunumu incelenmiştir. %1.0 Nd katkısı optimum gibi görünmekte ve en yüksek derecede bozunma sağlamaktadır. %1.0 Nd katkılı numune üzerinde Ag kaplamanın katalizörün performansını daha da geliştirdiği görülmektedir. Numunelerin morfolojik incelemeleri, ortalama boyutu ~8 nm olan nanopartiküllerin varlığını ortaya koymaktadır. TiO₂'nin optik özelliklerindeki gelişme Nd katkılı ve Ag kaplama, Difüz Reflektans UV-Görünür (DRUV) ve Fotoluminesans (PL) spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Birlikte Nd DRUV spektrumlarında görünür absorpsiyon zirveleri artış PL yoğunlukları azalma katkılı Ag kaplanmış numune, katkısız TiO₂ ile karşılaştırıldığında optik özelliklerinde iyileşme anlamına gelmektedir. Katkılı ve kaplanmış numuneler, BET yüzey alanı analizi ile sağlanan katkısız numuneye göre daha yüksek yüzey alanı sergilemiştir (Bokare, Pai, & Athawale, 2013).

2.4.1.1. Nd-TiO₂ katkılı fotokatalizör üzerine yapılan çalışmalar

Bokare ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Nd katkılı TiO₂ fotokatalizörleri hazırlanarak metil turuncu bozunum verimi incelenmiştir. Fotokatalitik deneyler için metil turuncu çözeltisi içerisine 50 mg katalizör ilave edilmiştir. Termal ısıyı önlemek için su sirkülasyonlu kuvars ceketle çevrili fotoreaktör kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak yüksek basınçlı 80 W gücünde civa lambası kullanılmıştır. Işınlama öncesinde 30 dakika karanlıkta karıştırılmıştır. Periyodik olarak 4 mL hacminde numuneler alınarak analiz edilmiştir. Güneş ışığı altında fotokatalitik bozunma deneyleri pyrex cam beher içine aynı solüsyon eklenerek açık havada güneş enerji dalgalanmalarının en az olduğu saatler (11.00-16.00) arasında yapılmıştır. Enerji kaynağı olarak UV ışığının kullanıldığı numunede %Nd'ye göre gözlemlenen fotokatalitik aktivite sıralaması şu şekildedir: %1.0Nd > %0.5Nd > katkısız > %5.0Nd. Yapılan analizler sonucunda UV ışık ışımasına kıyasla güneş ışıması altındaki fotokatalitik bozunma verimlerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Bokare et al., 2013).

Xu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Nd-TiO₂ nanotüpleri hidrotermal yöntemle hazırlanarak metil turuncunun fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. 250 mg/L

konsantrasyona sahip 500 mL metil turuncu çözeltisi içine 0.25 g hazırlanan katalizör ilave edilmiştir. Işık kaynağı olarak 250 W gücünde yüksek basınçlı civa lambası kullanılmıştır. 30 dakika ışınlama öncesinde oksijen verilerek karıştırılmıştır. 5 dakikalık periyotlar halinde numuneler alınarak analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda optimum Nd katkı içeriği %0.3 olarak belirlenmiştir. %3 Nd katkılı TiO₂ nanotüpleri 20 dakika ışınlamaya maruz bırakıldığında metil turuncunun fotokatalitik bozunma yüzdesi yaklaşık %99.6 bulunmuştur (Y.-H. Xu, Chen, Yang, Li, & Wang, 2009).

Rengaraj ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırlanan Nd-TiO₂ katalizörünün UV ışık ışınması altında Cr(VI) indirgenme verimi incelenmiştir. Işık kaynağı olarak 352 nm eksenel şekilde merkeze yerleştirilmiş civa lambası kullanılmıştır. Cr(VI) indirgeme çalışmaları 250 mL hacimli borosilikat cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. 10 mg/L kirletici konsantrasyonuna sahip 250 mL çözelti içine 0.25 g katalizör ilave edilmiştir. UV ışık kaynağı olarak eksenel şekilde merkeze yerleştirilmiş olan 352 nm basınçlı civa lambası kullanılmıştır. Soğutma suyu ile reaksiyon sıcaklığı 25 C'de sabit tutulmuştur. Önce 30 dakika karanlıkta sonrasında ise UV ışık ile karıştırılmıştır. Belirli periyotlar ile numuneler alınarak 15 dakika santrifüjlenip 0.45 µm'lik bir milipor filtreden süzölmüştür (Rengaraj et al., 2007).

Xie ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kimyasal çöktürme-peptizasyon yöntemi ile hazırlanan Nd-TiO₂, Eu-TiO₂ ve Ce-TiO₂ içeren üç çeşit lantanid iyon katkılı TiO₂ fotokatalizörünün görünür ışık ışınması altında reaktif parlak kırmızı (X-3B) kirleticisinin fotokatalitik bozunma verimi amaçlanmıştır. Deneyle 50 mL silindirik kuvars reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. X-3B adsorpsiyon deneyleri için ışık kaynağı olarak ortalama yoğunluğu 48,9 mW/cm² 150 W halojen tungsten lamba kullanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olan X-3B çözeltisinden 10 mL alınarak 2-20 mg Lnⁿ⁺-TiO₂ fotokatalizörü ile 120 dakika oda sıcaklığında karanlıkta karıştırılmıştır. Sonrasında karışım 15 dakika 10000 rpm'de santrifüjlenerek 0.22 µm'lik filtreden geçirilmiştir. Filtrede kalan kısım UV-Vis spektrometrede ölçülmüştür. Fotokatalitik bozunma deneylerinde ise 100 mg/L konsantrasyona sahip kirletici çözeltisinden 20 mL X-3B çözeltisine 20 mg fotokatalizör eklenmiştir. Karışım önce adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için 30 dakika karanlıkta karıştırılmıştır. Karışım üstten dikey olarak görünür ışıkla ışınlanmıştır. Her 15 dakikada periyodik olarak numune analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda Nd³⁺-TiO₂ ve Eu³⁺-TiO₂, Ce⁴⁺-TiO₂'den daha yüksek fotokatalitik aktivite gözlemlenmiştir (Yibing Xie, Yuan, & Li, 2005).

Xie ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kimyasal çökeltme-peptizasyon yöntemiyle Nd katkıli TiO₂ nanopartikülleri hazırlanmıştır. Sentezlenen nanopartiküller ile fenol bozunum veriminin araştırılması amaçlanmaktadır. Deneyle kolloid sistemli silindirik bir silika kapta gerçekleştirilmiştir. Görünür ışık kaynağı (soğuk ışık kaynağı LGY-150, 150 kW, UV ve IR kesme filtreli halojen-tungsten lamba) kullanılmıştır. 400-800 nm aralığında ve ana dalga boyu yaklaşık 550 nm'dir. 100 mg/L konsantrasyona sahip fenolden 10 mL alınarak, süspansiyonda ağırlıkça %0.1 TiO₂'ye eşdeğer fotokataliz silindirik reaktörün içine eklenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak için 30 dakika karanlıkta karıştırıldıktan sonra 2 saat görünür ışık ışması altında ışınlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda %75.2 fotokatalitik bozunma verimi sağlanmıştır (Yibing Xie & Yuan, 2004).

Nithya ve arkadaşlarının yapmış olduğu sol-jel yöntemiyle hazırlanan neodimyum katkıli TiO₂ nanopartiküllerinin ile Escherichia coli, staphylococcus gibi bakterilerin dışında UV ışık altında metilen mavisi ve Kongo kırmızısı da incelenmiştir. (Nithya et al., 2018). Metilen mavisi ve Kongo kırmızısının fotokatalitik bozunumu için 20 W gücünde UV lamba kullanılmıştır. 40 mg/L boya konsantrasyonundan 100 mL boya çözeltisine 20 mg saf TiO₂ ve Nd-TiO₂ cam bir reaktör içine eklenmiştir. 30 dakika karanlık ortamda karıştırıldıktan sonra UV ışık ile ışınlanmıştır. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde çözelti pH'sı nötr'dür. 15 dakika periyotlarla 10 mL çözeltilerden alınarak analizleri yapılmıştır. Fotokataliz her deneyden sonra santrifüjleme ile geri kazanılarak tekrar toz haline getirilmiştir. Fotokatalizörün 5 kullanımdan sonra bile etkili olduğu gözlemlenmiştir (Nithya et al., 2018).

Du ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada UV-Vis ışık altında Nd katkıli TiO₂ sol-jel yöntemi ile polistiren küreleri üzerine kaplanarak metil turuncu bozunumu incelenmiştir. Gözenekli Nd katkıli TiO₂ nanopartikülleri BET, TEM ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Metil turuncu bozunumu için ışık kaynağı olarak UV kesme filtresi ($\lambda > 365$ nm) ile donatılmış 300 W'lık bir Xenon lamba kullanılmıştır. 20 mg fotokatalizör, 10 mg/L konsantrasyona sahip 80 mL MO çözeltisi içeren 100 mL'lik bir kuvars fotoreaktöre ilave edilmiştir. Numune 30 dakika karanlıkta karıştırıldıktan sonra UV-Vis ışığı altında ışınlanmıştır. Örnekler reaktör kabından periyodik olarak alınmış, santrifüjlenmiş ve analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda 0.5 Nd katkıli TiO₂'nin 15 dakikalık UV-Vis ışınlanması altında %99.5 bozunum gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada Nd katkısı ile e/h rekombinasyonu engellenmiş, bant aralığı daraltılmış, yüksek fotokatalitik aktivite verimi elde edilmiş ve kirleticilerin daha kolay yüzeye adsorbe edilmesi sağlanmıştır (Du et al., 2013).

Ertuş ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada gözenekli cam üzerine Nd katkıli TiO₂ sentezlenerek metilen mavisi giderimi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada 10 ppm

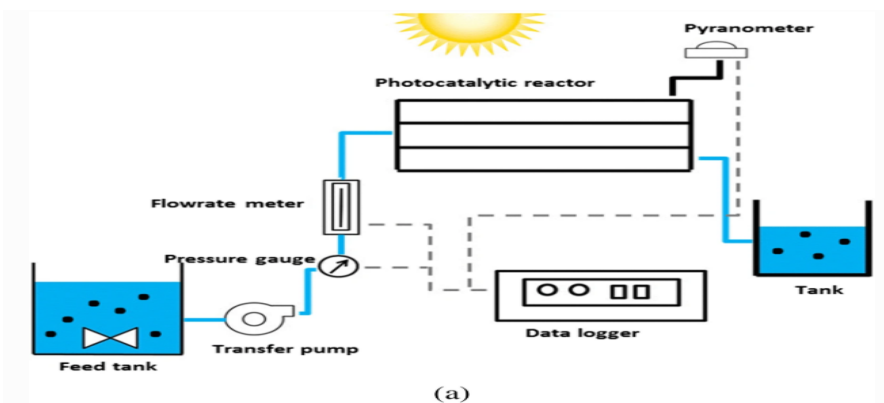
konsantrasyonda metilen mavisinden 30 mL alınarak 0.3 g fotokatalizör üzerine 250 mL cam kap içerisinde ilave edilmiştir. Metilen mavisinin giderim verimliliğini ölçmek için 500 rpm'de karanlık ortamda karıştırılmıştır. Sonrasında 365 nm dalga boyunda 100 W UV lambası altında ışınlanmıştır. 3 mL solüsyon periyotlar halinde alınarak UV-Vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. 3 saatlik deneyin sonunda Nd katkılı TiO₂'nin gözenekli cam üzerine sentezlenmesiyle %91.6 oranında verim sağlandığı gözlemlenmiştir (Ertuş, Vakıfahmetoglu, & Öztürk, 2021).

2.5. Fotoreaktör Üzerine Yapılan Literatür Araştırmaları

Sulu çözelti içindeki p-Nitrofenolün (PNP) UV ışın altında TiO₂ ile fotokatalitik bozulmasının araştırıldığı bir çalışmada çok kademeli dönebilen çelik destek foto-reaktör tasarlanmış ve bu reaktörün performansı, yapısı ve optimizasyonu belirlenmiştir. Paslanmaz çelik malzemenin üzerine elektroforetik çökeltme (EPD) yöntemiyle TiO₂'nin kaplanması sonrası silindirik şekilde tasarlanan reaktör içerisinde belirli aralıklarla yerleştirilip sabit hızda döndürülmüştür. Çok kademeli dönebilen çelik destek fotoreaktörün şematik diyagramı Şekil 2.3.'de verilmiştir. Reaktör içerisinde 4 adet UV-C lamba konumlandırılmıştır. Sabit debide çözelti sisteme farklı sıcaklıklarda ve farklı pH seviyelerinde verilerek optimum şartlar belirlenmiştir. Ayrıca TiO₂ kaplı paslanmaz çelik malzemenin (ağın) dönme hızının ve adedinin değiştirilmesi ile sistemin verimi de araştırılmıştır. Sonuç olarak çözelti akış hızı, dönme hızı ve TiO₂ kaplı malzeme (ağ) sayısının bir fonksiyonu olarak PNP'nin fotokatalitik bozunma yüzdesi modellenmiş ve ikinci dereceden bir denklem öngörülmüştür. Optimum çözelti akış hızı 6 L/ dk, dönme hızı 76 rpm ve hareketsiz ağ sayısı 24.5 saat içinde 15 ppm PNP'nin öngörülen ve ampirik bozulma yüzdesi sırasıyla % 95.7 ve % 95.48 elde edilmiştir. Çözelti pH'sı 8.5'ten 3.5'e düşürülerek PNP'nin fotokatalitik bozulmasında artış gözlemlenmiştir. Optimum koşullar altında, TOK azalması 5 saat sonra yaklaşık %55 olarak gözlemlenmiştir (Najafabadi & Rashidi, 2019).

belirlenip fotokatalitik reaksiyon başlatılmaktadır. pH seviyesi 2 ile 12 değerleri arasında test edilerek optimum seviye belirlenmeye çalışılmıştır. Bekleme süresi ise 0-3.5 saat aralığında test edilmiştir. TiO_2 doz konsantrasyonu 0.5-2.5 g/L; CDNR konsantrasyonu ise 10-30 mg/L aralığında başlangıç konsantrasyonu aralığında denenmiştir. Çalışma sonucunda atıksudaki CDNR konsantrasyonunun fotokatalitik parçalanma ile etkin bir şekilde giderildiği gözlemlenmiştir. Bozulma verimi artan ışınlama süresi ile artmış, CDNR konsantrasyonunun 10-30 mg/L arasında artmasıyla azalmıştır. Ayrıca pH değeri 10'un üzerinde CDNR giderim verimi artmaktadır. pH 2'de, reaksiyon süresi 3.5 saat, CDNR konsantrasyonu 10 mg/L ve TiO_2 dozajı 1.0 g/L, CDNR'nin % 97.7'si giderilmiştir (Zhang et al., 2020).

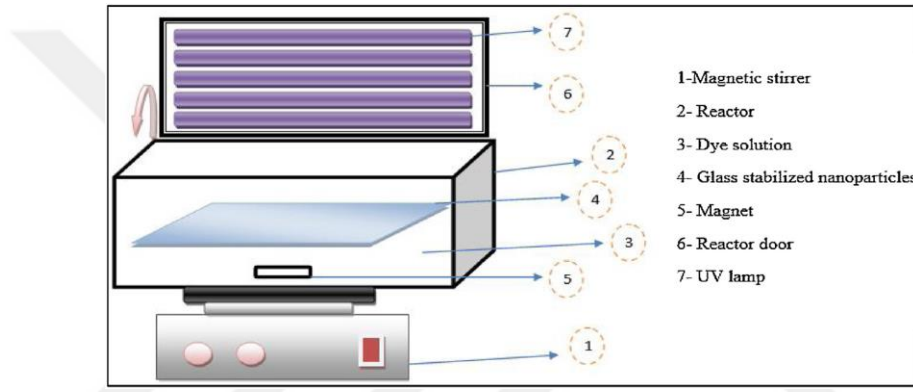
Ong ve ark. gerçekleştirdiği çalışmalarında adsorpsiyon prosesi ile entegre edilmiş gün ışığı fotokatalizinin kombine etkisi ve bir fotokatalitik membran reaktör kullanılarak farklı yaklaşımların verimlerinin araştırılması sağlanmıştır. Nanopartiküller sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Giderimin gerçekleştiği reaktör 8 L hacminde olup ilk yaklaşımda sistemde 1 saat grafenoksit (GO) kullanılarak adsorpsiyon gerçekleştirilmektedir. 1 saat sonunda Fe-katkılı ZnO NC'ler kullanılarak fotokatalitik oksidasyon işlemi gerçekleştirmek için 30 dakika karıştırma işlemi yapılmıştır. Güneş ışığında ışınlanma süresi 1 saattir. İkinci yaklaşımda ise direk Fe katkılı ZnO / rGO NC'leri kullanılarak fotokatalitik oksidasyon ile muamele edilmiştir. Her iki sistemde de atıksu sistemden 0.00146 m^2 efektif geçirgenlik alanına sahip membrandan geçirilerek çıkmaktadır. Fotokatalitik membran reaktörünün şematik diyagramı Şekil 2.5.'de verilmiştir. Çalışma sonucunda GO'nun Fe katkılı ZnO NC'lerle desteklendiğinde nano adsorban ile karşılaştırıldığında daha iyi performans sağladığını göstermiştir (Ong, Mohammad, & Ng, 2019).



Şekil 2.7. Fotokatalitik membran reaktörünün şematik diyagramı

Ebrahimi ve ark. çalışmasında tasarlanan kesikli reaktörde üstten gömülü 6 adet UV lambası kullanarak WO_3 katkılı ZnO nanopartikülleri ile organik boyaların bozulmasını

amaçlanmıştır. Nano partiküller hidrotermal sentez yöntemiyle cam yüzeye sabitlenmiştir. Tasarlanan kesikli reaktör sisteminin şematik diyagramı Şekil 2.6.'da verilmiştir. Bozunum sürecinde pH, ışık yoğunluğu, katkı maddesi yüzdesi, boya konsantrasyonu, temas süresi gibi faktörler ile etkinliği belirlenmiştir. Yapılan çalışmada organik boyaların bozulması için ortamın asidik olması gerektiği, ayrıca katkı yüzdesi konsantrasyonu ve ışık yoğunluğunun artması ile degradasyon verimliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. ZnO üzerine 0-3 mol arasında değişen W katkısı ile yapılan deneyler 60 dakika süre sonucunda % olarak verimleri hesaplanmış sonuç olarak WO₃ katkısının konsantrasyonu %2 olarak seçildiğinde %74.3 verim sağlanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda WO₃ katkılı ZnO'nun boya bozunum aktivitesinin saf ZnO'dan daha fazla olduğu görülmüştür (Ebrahimi et al., 2019).

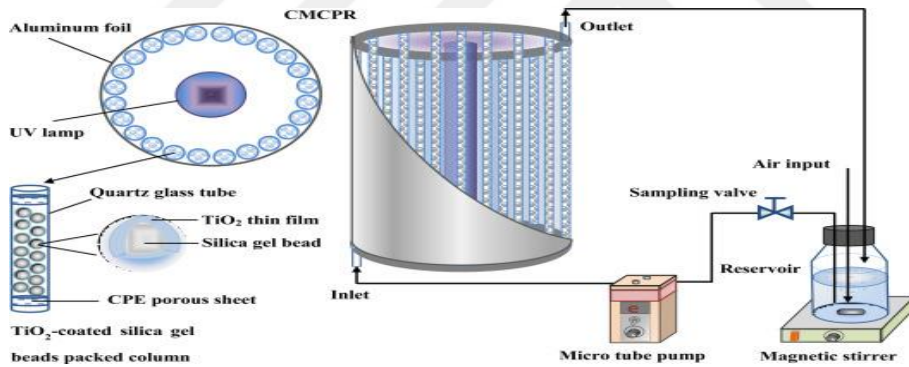


Şekil 2.8. Kesikli reaktör sistemin şematik diyagramı

Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada modifiye TiO₂/silika jel hazırlanarak metilen mavisinin foto-bozunma verimi araştırılmıştır. Deneylerde yüzey alanı 415 m²/g olan silika jeller kullanılarak ilk 10 gün ön işleme (damıtılmış su ile yıkayıp, gece boyu kurutulmuş) tabii tutulmuştur. Işık kaynağı olarak 20W/220V UV lambası kullanılmıştır. 20 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltisine 3 g/L konsantrasyona sahip katalizör konulmuştur. Numuneler farklı yüzey alanı ve TiO içeriğinde analiz edilmiştir. Yapılan çalışma sonunda en yüksek fotokatalitik aktiviteye 5-TiO₂/silika jelin (BET: 287.3 m²/g, TiO içeriği ağırlıkça %56.51) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bozunum verimi 1 saat süre sonunda %90.96'ya ulaşmıştır (Y. M. Wang et al., 2006).

Yapılan diğer bir çalışmada metil turuncu (MO), amoksisilin (AMX) ve 3-klorofenol (3-CP)'ün sudan ayrıştırılması için silindirik çok sütunlu fotokatalitik reaktör geliştirilmiştir. Silika jel boncukların üzeri %100 anatazdan oluşan ince film, sol-jel tekniği ile kaplanmıştır. Her biri 5 g TiO₂ kaplı silika jel boncuklarla dolu olan kolonlarda, 10 W gücünde maksimum 365 nm ışınlama kaynağına sahip UV lambası, eksenel olarak yerleştirilmiştir. Her kolon bir

silikon tüp ile birbirine bağlanmıştır. Ortalama yoğunluğu 7.5 W/m^2 olan UV ışığını reaktöre geri yansıtmak için fotoreaktörün dış yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Silindirik çok sütunlu fotokatalitik reaktör sistemin şematik diyagramı Şekil 2.7.'de verilmiştir. Her kirletici çözeltisi 600 mL hazırlanarak 1000 mL'lik rezervuarlara verilip bir pompa yardımı ile fotoreaktörde sürekli olarak dolaştırılmıştır. Çözeltiler 30 dakikalık zaman aralıklarında alınarak analiz edilmiştir. Her çözeltinin hem UV ışması altında hem de karanlık koşullar altında incelemesi yapılmıştır. Tekrar kullanılabilirlik ve TiO_2 kaplı silika jel boncukların rejenerasyonu için fotoreaktör sürekli ışınlama ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Deneyler sonucunda MO ve AMX'e göre 3-CP, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve daha basit moleküler yapısı nedeniyle 300 dakikalık fotokatalitik reaksiyondan sonra en yüksek bozunum (%100) ve mineralizasyonu (%78.1) sağlamıştır. MO ise %97'lik bir verim sağlamıştır. Tekrarlanabilirlik çalışmaları için 5 döngü ile sadece %0.72'lik bir sapma sağlanmıştır. Geliştirilen silindirik çok sütunlu fotokatalitik reaktör, suda 3-CP, AMX ve MO'nun fotokatalitik bozunması için yüksek verimlilik, düşük enerji tüketimi ve iyi tekrarlayan çalışma performansı gösterir (D. Li et al., 2015).

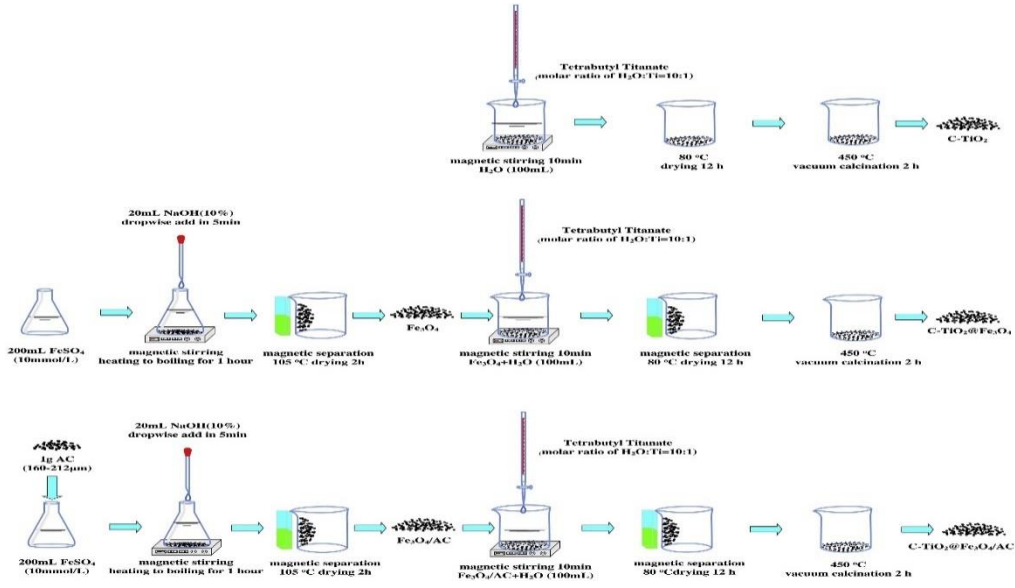


Şekil 2.9. Silindirik çok sütunlu fotokatalitik reaktör sistemin şematik diyagramı

Başka bir çalışmada sol-jel yöntemiyle AC yüzeyi W-TiO₂ nanopartikülleri ile kaplanarak görünür ışık altında Rhodamine B'nin bozunum verimi araştırılmıştır. Deneyde yüzey alanı $568.2 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacmi $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ olan AC kullanılmıştır. AC taneleri deiyonize su ile birkaç kez yıkanarak ön işlemden geçirilmiş, sonra TiO₂ nanopartiküllerini desteklemek için substrat olarak kullanılmıştır. 200 mL RhB bozunumu için; RhB çözeltisine 1.6 g katalizör ilave edilmiştir. Adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi için 30 dakika karanlıkta karıştırılmıştır. Laboratuvarda yapılan ışınlama kutusunun içine ışınlama deneyleri için pyrex erlenmeyer şişesi konulmuştur. Kutu 400 nm altındaki herhangi bir radyasyonu engelleyip, yalnızca görünür ışık (1 mW/cm^2) ile aydınlatma sağlamak için bir kesme filtresi ve iki metal

lamba ile donatılmıştır. Lambadan kaynaklı ısınmanın önüne geçmek için kutunun ucuna fan yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında yaklaşık 5 ml şişe çıkından alınarak analizleri yapılmıştır. %0.4W-%5TiO₂-AC, %0.6W-%5TiO₂-AC ve %0.8W-%5TiO₂-AC oranlarında sızdırmazlık alt tabakalar hazırlanmış ve W katkı maddesi içeriği %97.3 renksizleşme sağlayarak %6W oranında sabitlenmiştir. TiO₂ içeriğinin fotokatalitik aktivite üzerine etkisini belirlemek için %0.6W-%2TiO₂-AC, %0.6W-%5TiO₂-AC ve %0.6W-%8TiO₂-AC oranlarında farklı TiO₂ içerikleri belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucu %0.6W-%5TiO₂-AC katalizörünün en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca sentezlenen TiO₂/AC'a göre yüzeyi W-TiO₂ ile kaplı olan AC'nun daha büyük yüzey alanına ve daha küçük kristal boyutlarına sahip olmasından dolayı daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir (Y. Li et al., 2012).

Zhu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Kongo kırmızısı giderimi için 3 farklı fotokatalizör hazırlanmıştır. Manyetik katalizör C-TiO₂@Fe₃O₄/AC, granüler aktif karbon (AC) üzerine C-TiO₂ ve nano-Fe₃O₄ yüklenerek üretilmiştir. Fotokataliz bozunma reaksiyonu oda sıcaklığında manyetik karıştırma ile 250 mL'lik bir beher içinde uygulanmıştır. Reaksiyon sıcaklığını dolaşan bir su sistemi kontrol etmiştir. Kongo kırmızısı (CR) fotodegradasyonu için hazırlanan katalizörlerin şematik gösterimleri Şekil 2.8.'de verilmiştir. Fotokatalizör, 200 mL 100 mg/L CR solüsyonu içinde dağıtılmıştır. Sonra manyetik karıştırma başlamıştır. Karanlıkta 30 dakika reaksiyondan sonra, lamba 30 dakika ışık ışınması için açılmıştır. Önceden belirlenmiş bir zamanda numuneler alınmış ve CR konsantrasyonu analiz edilmiştir. C-TiO₂@Fe₃O₄/AC, diğer katalizörlere kıyasla hem simüle edilmiş güneş ışığı (200-800 nm) hem de görünür ışık (400-800 nm) ışınlaması altında CR giderimi için en iyi performansı göstermiştir. 30 dakika simüle edilmiş güneş ışığı ışınlamasından sonra CR uzaklaştırma oranı %92.9'a ulaşmıştır. Görünür ışık altında, CR kaldırma oranı %65'e ulaşmıştır (Zhu, Kong, Yang, Ren, & Tang, 2020).



Şekil 2.10. CR fotodegradasyonu için hazırlanan katalizörlerin şematik gösterimleri

Baniamerian ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada görünür ışık altında Pb(II) iyonlarının giderimi için sonochemical yöntemle $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{AC}$, silika jel boncuklarının üzerine kaplanmıştır. Nanokompozitlerin performansını değerlendirmek için kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonu 250 mL'lik bir beher içinde gerçekleştirilmiştir. Her biri 1 W olan dokuz LED, 400 nm'lik bir kesme filtresi ile sıvı reaksiyon yüzeyinden 15 cm uzaklıkta, beherin tepesinde görünür ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Reaksiyon ortamı, manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığını 25°C 'de sabit tutmak için beher etrafında soğutma suyu dolaştırılmıştır. Tüm malzemeler, ışık kaynağının aşırı ısınmasını önlemek için elektrikli bir fan ile donatılmış siyah bir 3 mm pleksi cam kabın içine yerleştirilmiştir. Deneyler başlangıçtaki Pb(II) iyon konsantrasyonu, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2(\text{FT})$ fotokatalizör dozajı ve pH ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit yüzey üzerinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine ulaşmak için süspansiyon, hafif ışınlamadan önce karanlık koşullarda 1 saat karıştırılmıştır. İşlemi 180 dakika görünür ışık ışıması izlemiştir. 1 saat sonra, Pb(II) iyon konsantrasyonu yaklaşık 30 ppm'ye ulaştı ve işlemin sonuna kadar neredeyse sabit kalmıştır. Fotokatalitik deneyler için, Pb(II) iyon konsantrasyonundaki yoğun bozunma, ışık kaynağı açıldığında başlamıştır. Pb(II) iyonlarının maksimum uzaklaştırma hızı fotokatalitik işlemin ilk saatinde gözlenmiştir. Işınlama süresinin ilk saatinde Pb(II) iyonlarının %77.5'i uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması daha düşük bir hızda devam etmiştir. FT/AC nanokompozit, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ile birleştirilmiş aktif karbonun sinerjistik etkisine bağlı olarak FT'ye kıyasla Pb(II) iyonu uzaklaştırmada daha yüksek verimlilik göstermiştir. 2.7 eV'lik bir bant boşluğuna sahip FT/AC, FT fotokatalizöründen daha yüksek olan %94

Pb(II) iyon uzaklaştırma etkinliği sergiledi. FT/AC'nin arttırılmış etkinliği, AC'nin FT fotokatalistiyle birleştirilmiş sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır. Nanokompozitte, AC, Pb(II) iyonlarını adsorbe etme kabiliyetine sahiptir, bu da bunların fotokatalizle uzaklaştırılmaları için yararlıdır. Ancak sonuçlar, FT/AC'nin silika jel üzerindeki fotokatalitik aktivitesinin, aktif yüzey alanının azalmasına bağlı olarak %40 oranında azaldığını ortaya çıkarmıştır. Görünür ışıkla çalışan FT/AC nanokompozit ile Pb(II) iyonlarının fotokatalitik uzaklaştırılması, atık su arıtma ünitelerinde yeşil bir teknoloji olarak uygulanabilir (Baniamerian, Teimoori, & Saberi, 2021).

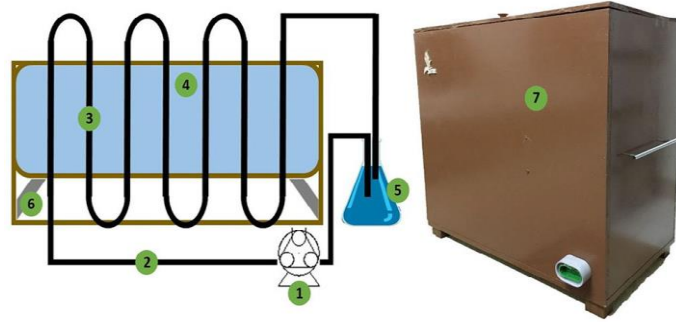
Diğer bir çalışmada görünür ışık altında nonilfenol bozunumu için sol-jel yöntemiyle karbon katkılı TiO₂, granül aktif karbon üzerine sentezlenmiştir. Katalizör numuneleri kullanılarak NP bozunması, ışınlama (50 W Xenon lamba) altında bir parti reaktöründe (250 mL Pyrex cam kap) 100 mL çözeltide gerçekleştirilmiştir. Işınlamadan önce süspansiyonlar, NP moleküllerinin ve katalizörlerin adsorpsiyonu arasında verimli bir denge sağlamak için karanlıkta 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Katalizörler için 0.22 mm şırıngalı filtreler kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda bant aralığının C ile katkılanmasından sonra 3.17 eV'den 2.72 eV'ye ve kalsinasyon sıcaklığının 475°C'den 600°C'ye değiştirilmesiyle 2.66 eV'ye düştüğünü göstermiş ve görünür ışık emilimi de artmıştır. Çalışmada A (53.06)/R (46.94) oranına sahip CDT/GAC fotokatalizörünün yüksek bozunma etkinliği sergilenmiştir. Sırasıyla %99 ve %89 oranında KOİ ve TOC giderimi ve 60 dakika içinde de %80 NP giderimi olmuştur. NP bozulması, artan sıcaklık ve ışık yoğunluğu ile artar. Sentezlenen fotokatalist 5 döngüden sonra bile oldukça kararlı ve aktif haldedir (Noorimotlagh, Kazeminezhad, Jaafarzadeh, Ahmadi, & Ramezani, 2020).

Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada görünür ışık altında asit boyanın fotokatalitik oksidasyonu için ZnFe₂O₄/TiO₂ (çinko ferrit katkılı TiO₂) sol-jel yöntemi ile aktif karbon üzerine sentezlenmiştir. Reaksiyon akışkan yataklı reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan akışkan yataklı reaktörün şematik diyagramı Şekil 2.9.'da verilmiştir. Akışkan yataklı reaktör 210 mm yükseklik ve 90 mm iç çapa sahiptir. Tanktan asit boya çözeltisinin akış hızı (3 L/dk) pompayla asit boya çözeltisi seviyesini ayarlamak için bir akış ölçer ile kontrol edilmiş ve daha sonra tank sulu asit boyası çözeltisi, akışkan yataklı reaktörün tabanına verilmiştir. Reaktörden çıkış akımı tekrar tankın tepesine verilmiştir. Sulu asit boya çözeltisi, bu reaktörde ışık aydınlatması altında ayrıştırılmış ve tank ile reaktör arasında sirküle edilmiştir. Her yerde tankta homojen bir konsantrasyon sağlamak için boya çözeltisi, karıştırıcı ile 200 rpm'de kuvvetli bir şekilde karıştırılarak uzun bir süre boyunca tankın altından tankın üstüne pompalanmıştır. Elek, akışkanlaştırılmış yatakta bir dağıtıcı

gösterilmiş ve art arda üç UV ışığı ışınması döngüsü için döngü başına %93'ten daha yüksek bir boya giderme verimliliği sergilemiştir. Üç ardışık döngü için; Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin %90'ı arıtımın ilk 15 ve 45 dakikasında giderilmiştir (Brossault, McCoy, & Routh, 2020).

Başka bir çalışmada N-Fe kodlu TiO_2/SiO_2 nanokompozitler hazırlanmış ve iki daldırma kaplama ve ısıyla yapıştırma yöntemi birleştirilerek cam boncuklar üzerinde stabilize edilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin etkinliği görünür ışık ve güneş ışığının iki ışınlama kaynağı altında Cr (VI), BR- 29, BB- 41 ve BY- 51'den oluşan karmaşık bir kirletici karışım üzerinde yeni üretilmiş bir fotoreaktörde incelenmiştir. 1 mm çaplı cam boncuklar, fabrikasyon fotoreaktörde foto katalitik substrat olarak kullanılmıştır. Dekontaminasyon sürecini mümkün olduğunca doğal iklim koşullarına yakın, güvenli ve yeşil ışınlama kaynakları kullanarak değerlendirmek için, kaplamalı cam boncuklarla doldurulmuş yedi cam tüpten (ID=10 mm, L=200 mm) oluşan yeni bir fotoreaktör üretilmiştir. Üretilen fotoreaktörün şematik gösterimi Şekil 2.10.'da verilmiştir. Bahsedilen ekipmanın tümü, fotokatalizörler için ışık sağlamak üzere refleks bir düzlem üzerine yerleştirilmiştir. Yapılar, dış ortam koşullarında cam boru hatlarının açısını ayarlamak için ayarlanabilir bir yüzey üzerine yerleştirilmiştir. Fotoreaktörün görünür ışınlama tedarikçisi, cam boru hatlarının önüne 10 cm mesafede bulunan bir UV kesme filtresi ile donatılmış 400 W metal halojenür lamba kullanılmıştır. Güneş ışınlaması altında fotokatalitik deneyler, Temmuz-Eylül ayları arasında Tahran'daki İslami Azad Üniversitesi Bilim ve Araştırma Bölümü'nde havada gerçekleştirilmiştir. BR- 29, BB- 41 ve BY- 51 dâhil olmak üzere çalışan azo boyalarının foto-giderme verimliliği, sırasıyla 506, 607 ve 411 nm maksimum absorbans dalga boylarında spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Altı değerlikli kromun ölçümleri, ikili bir aseton/su çözeltisi ve üçlü bir aseton/su/1,5-difenilkarbazid çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) tespit yönteminde hidroklorik asit varlığının neden olduğu girişim nedeniyle, tüm çözeltilerin Ph'sı 1 M H_2SO_4 ve 1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Foto-giderme deneyleri, görünür ve güneş ışınması altında üç azo boyasının her birinden 30 mg/L ve 5 mg/L Cr(VI) içeren dört bileşenli bir kirletici karışımı üzerinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek foto-giderme verimine ulaşmak için, çözeltinin akış hızı ve pH'sının etkisini içeren belirli özellikler de çalışılmıştır. Dış mekân operasyonları sırasında boru hatlarının ayarlanabilirliği dâhil olmak üzere fabrikasyon fotoreaktörün yeni tasarımının bir sonucu olarak, güneş ışığı önünde boru hatlarının açısının 30° , 45° ve 60° 'lik üç farklı açıda etkisi dikey bir çizgi üzerinde de araştırılmıştır. Sonuç olarak hazırlanan nanokompozitlerin görünür ve güneş ışınları altında gelişmiş fotokatalitik aktivitesini göstermiştir. Parçalı bulutlu bir gökyüzü

altında da giderim yüzdeleri Cr(VI), BR- 29, BB- 41 ve BY- 51 için sırasıyla % 91.73, %85.64, %87.23 ve % 58.59 idi (Ghanbari, Givianrad, & Aberoomand Azar, 2020).



Şekil 2.12. Fabrikasyon fotoreaktörün şematik gösterimi

Rincon ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada fenol oksidasyonu için UV-C lambası ile donatılan paslanmaz çelik boru şeklinde kesikli akışkan yataklı bir reaktör tasarlanmıştır. Reaktör 457 mm uzunluğunda, iç çapı 50.8 mm toplam iç hacmi 800 mL dikey bir tüpten yapılmıştır. Yatak malzemesi olarak silika jel kullanılmıştır. TiO₂ (degussa p25) sol-jel yöntemi ile silika jel üzerine kaplanmıştır. Kaplanan silika boncuklarının üzerine tamponsuz fenol sulu çözeltisi eklenmiştir. Adsorpsiyon dengesi için bir saat karanlıkta bekletilerek UV-C ışınlamasına maruz bırakılmıştır. 8 saat süren deneyde 30 dakika aralıklarla 30 mL numune alınmıştır. Sıcaklık, pH ve ÇO konsantrasyonları ölçülmüştür. Daha sonra numune, askıya alınmış ve koloidal maddeyi uzaklaştırmak için 0.45 nm'lik bir selüloz nitrat filtreden süzölmüştür. Filtrelemeden sonra yüksek ve düşük aralıklı COD konsantrasyonları ölçülmüştür. Test doğruluğu, yüksek aralık için ±%2 ve düşük aralık KOİ belirlemesi için ±%5'tir. Bu araştırmada KOİ, kirletici yükün göstergesi olarak kullanılmıştır. Kontrol deneyleri karanlıkta adsorpsiyon, fotoliz ve eşzamanlı fotoliz ve adsorpsiyondan oluşturulmuştur. Optimal yatak yükü ve silika boncuk boyutu, karışımdaki katalizör kaplı silika boncukların kütlesi (5, 10, 20 ve 30 g/L) ve boyutu (224, 357 ve 461 µm) değiştirilerek belirlenmiştir. Akışkan yataklı reaktör performansı, 1.25 g/L P25 TiO₂ ile bulamaç modunda çalıştırılan aynı reaktörün performansı ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, hem yatak konsantrasyonunun hem de silika partikül boyutunun, reaktif alanlarını sınırlayarak veya karışımın görünür bulanıklığına katkıda bulunması ile sistemin fotokatalitik verimini etkilediğini göstermektedir. Deneysel akışkan yataklı fotokatalitik reaktörün performansı, farklı koşullar altında çalıştırılan aynı reaktörün performansı ile karşılaştırılmıştır. Fenolün silika partikülleri üzerindeki adsorpsiyonu düşüktür ve 8 saatlik temastan sonra KOİ giderimi ihmal edilebilir düzeydedir. Öte yandan, anataz nano-toz ile fotokataliz, yalnızca 4 saatlik

ışınlamadan sonra tüm başlangıç KOI'yi ortadan kaldırır. Fotoliz, kaplanmamış silika üzerinde kombine fotoliz ve adsorpsiyondan biraz daha etkili olmuştur, bu da sıvılaştırılmış yatak partiküllerinin ışığı bloke edici etkisinden kaynaklanmaktadır. Üç kat kaplanmış silika partiküllerinden oluşan bir akışkan yatak kullanılarak yapılan fotokataliz, yalnızca 8 saatlik işlemde sonra ilk KOI'nin giderilmesinde fotolizden %100 daha etkili olmuştur. Sonuçlar, herhangi bir akışkan yatak kütlesi için, azalan partikül boyutu ile verimin arttığını, daha düşük yüzey alanına sahip katalizörlerin daha düşük mineralizasyon oranları sağladığını ve yüzey birimi başına daha yüksek aktif alan konsantrasyonu sağladığı için yüksek katalizör yüzey alanının faydalı olduğunu göstermektedir. (Rincón & La Motta, 2019).

2.6. Taguchi Tasarımı

Taguchi yöntemi, kısa sürede yüksek verimlilikte ve düşük maliyette ürün gelişimi açısından geliştirilmiştir (Naik & Reddy, 2018). Bu yöntem, toplam deney sayısı ve süresini en aza indirgeyerek, kontrol parametrelerinin istatistiği istenilen veri üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi için kullanılan en etkili yöntemlerden biridir (Googerdchian, Moheb, Emadi, & Asgari, 2018; Zolfaghari et al., 2011). Taguchi yöntemi ile kontrol parametrelerinin tüm olası kombinasyonları belirlenerek en az test sayısı ile optimum koşullar belirlenir (Zolfaghari et al., 2011). Taguchi yöntemi, yapılan kombinasyonlardaki deney verilerini değerlendirerek kirlenici giderim veriminin kısa sürede, yüksek verimlilikte ve düşük maliyette oluşan en etkili optimum deney parametrelerini seçer (Zolfaghari et al., 2011).

Bu tez çalışmasında Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle literatürdeki çalışmalar taranarak bağımsız değişkenler ve bu değişkenler için uygulanan aralık değerler incelenmiştir. Ön deneysel çalışmalar yapılarak değişken aralık değerleri test edilmiş ve sonrasında Tablo 2'de verilen ortogonal dizi oluşturulmuştur. Tabloda da görüleceği üzere, fotokatalizör miktarı, başlangıç pH değeri, reaksiyon süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Her bir bağımsız değişken için minimum, ortalama ve maksimum değerler belirlenmiş ve 27 adet deney başlangıç şartı elde edilmiştir.

Tablo 2.1. Fotokataliz deneylerinde uygulanan taguchi ortogonal dizisi

Deney No	Fotokatalizör Miktarı (g/L)	pH	Reaksiyon Süresi (dk)	Boya Konsantrasyonu (mg/L)	Işık Yoğunluğu (W)
1	0.02	3.5	30	10	9
2	0.02	3.5	30	10	18
3	0.02	3.5	30	10	27
4	0.02	6	60	25	9
5	0.02	6	60	25	18
6	0.02	6	60	25	27
7	0.02	8.5	90	40	9
8	0.02	8.5	90	40	18
9	0.02	8.5	90	40	27
10	0.04	3.5	60	40	9
11	0.04	3.5	60	40	18
12	0.04	3.5	60	40	27
13	0.04	6	90	10	9
14	0.04	6	90	10	18
15	0.04	6	90	10	27
16	0.04	8.5	30	25	9
17	0.04	8.5	30	25	18
18	0.04	8.5	30	25	27
19	0.06	3.5	90	25	9
20	0.06	3.5	90	25	18
21	0.06	3.5	90	25	27
22	0.06	6	30	40	9
23	0.06	6	30	40	18
24	0.06	6	30	40	27
25	0.06	8.5	60	10	9
26	0.06	8.5	60	10	18
27	0.06	8.5	60	10	27

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Nano boyutlu TiO₂ titanyum (IV) oksisülfat Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Hidroflorik asit (38-40 %), sodyum hidroksit, hidroklorik asit Merck firmasından, HG-40 ve HG-30 boyuttaki cam boncukları Elminas firmasından temin edilmiştir. Temin edilen iki farklı cam boncuğa (CB-1 ve CB-2) ait özellikler Tablo 1'de verilmiştir. Her iki boncuk da içi boş silikat cam bazlı mikro cam küreciklerdir. Her iki malzemenin de genel kimyasal yapısı ağırlıkça %57-88 SiO₂, %8-16 NaO₂, %4-12 CaO, %15-19 B₂O₃ ve %10-20 diğer bileşenlerden oluşmaktadır.

Tablo 3.1. Kullanılan cam boncukların özellikleri

Malzeme	Yoğunluk, g/cm ³	Tane boyu aralığı, µm		Basınç dayanımı, MPa
		D50	D90	
CB-1	0.30	55	85	10
CB-2	0.40	40	70	28

3.2. Fotokatalizör Üretimi

Fotokatalizörün üretiminde iki aşama uygulanmıştır. Öncelikle temin edilen cam boncuklar poröz hale getirilmiş, sonrasında gözenekli cam boncukların yüzeyine TiO₂ ve Nd immobilize edilmiştir. Cam boncukların gözenekli hale getirilmesinde Xie ve arkadaşlarının çalışmasından, immobilizasyon prosedürü için Shen ve arkadaşlarının çalışmasından yararlanılmıştır (Shen et al., 2017; Yuqun Xie, McAllister, Edwards, & Cheng, 2011).

Cam boncukları pöröz hale getirmek için öncelikler %0.1'lik hidroflorik asit (HF) ve %2'lik NaOH çözeltileri hazırlanarak deneylere başlanmıştır (Şekil 3.1.).



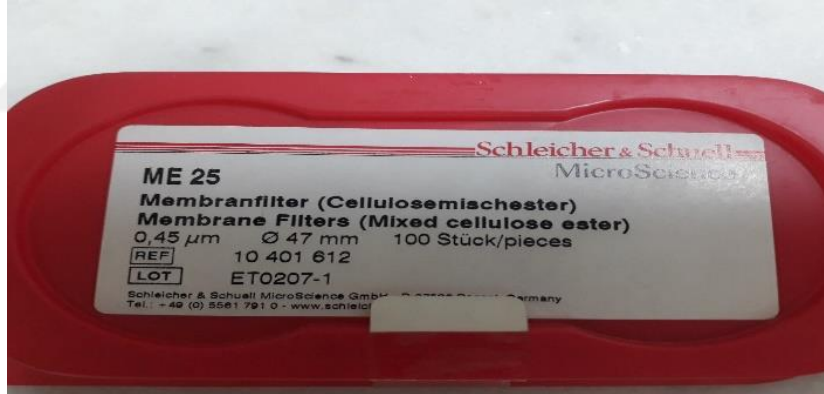
Şekil 3.1 Hazırlanan HF ve NaOH çözeltileri

3 g alınan CB-1 ve CB-2 500 mL hacminde erlenin içine alınmıştır. Üzerine 200 mL %0.1'lik HF çözeltisi eklenerek çalkalayıcıda oda sıcaklığında 20 dakika boyunca 150 rpm hızda karıştırılması sağlanmıştır (Şekil 3.2.).



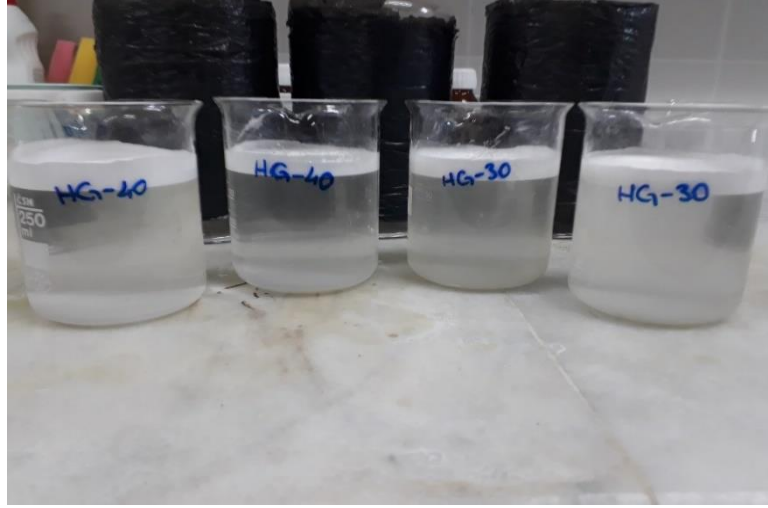
Şekil 3.2. Cam boncukların HF asit ile karıştırılması

Karıştırılan çözelti 0.45 μm boyutta 47 mm çapta membran filtrelerden geçirilmiştir (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. 0,45 nm boyutundaki membran filtreler

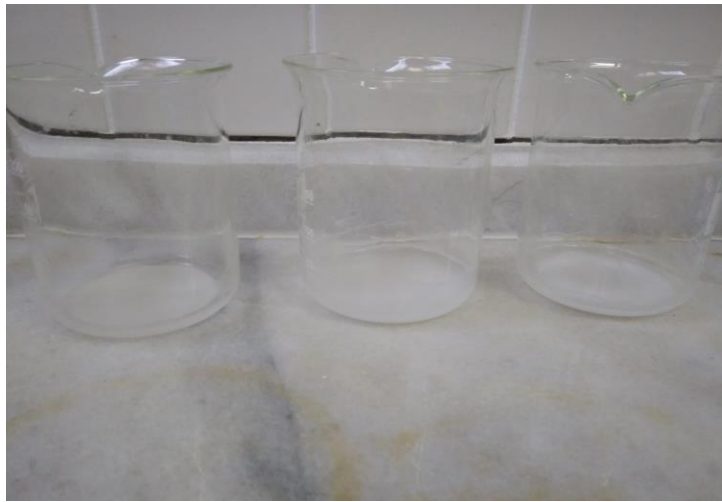
Filtrede kalan kısım 250 mL'lik beher içine alınarak üzerine 200 mL %2'lik NaOH çözeltisi ilave edilmiştir (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Cam boncukların %2'lik NaOH ile bekletilmesi

Karışım 500 mL saf su ile membran filtrelerden geçirilerek yıkanmıştır. Membran filtrelerde kalan kısım 200 mL su içine alınarak cam boncukların gözenekli hale gelen kısımlarının batması için yaklaşık 1 saat bekletilmiştir. Beher içindeki üst su alınarak sadece batan kısımlar beherin tabanında bırakılmıştır (Şekil 3.5.). CB-1 cam boncuklarda gözenekli hale getirmede yeterli bir verim sağlanamadığı için işleme CB-2 cam boncukları ile devam edilmiştir.

3 g cam boncuklardan %20'lik bir verim sağlanarak yaklaşık 0.6 g gözenekli cam boncuk elde edilmiştir. Yaklaşık 3 saatlik bekleme süresinin sonunda batan kısımlar alınarak yaklaşık 2 saatlik bir sürede 100⁰C'de etüvde kurutulmaya bırakılmış ve gözenekli cam boncuklar (GCB) elde edilmiştir.



Şekil 3.5. 3 saatlik bekleme sonunda su içinde batan cam boncuklar

Katkılandırma işlemi için 3 g GCB erlen içine alınarak üzerine 0.4 g titanyum oksisülfat ve 0.18 gram neodimyum eklenmiştir. 70 mL su ilave edilerek 12 saat boyunca çalkalayıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. 12 saatin sonunda Nd katkılı TiO_2 'nin cam boncuk üzerine sabitlenmesi beklenmektedir. Bekleme süresinin sonunda malzeme 0.45 nm boyutta 47 mm çapta membran filtrelerden geçirilerek 250 mL su ile yıkanmıştır. Filtrede kalan kısım ise beher içine alınarak etüvde $100^{\circ}C$ 'de kurutulmaya bırakılmıştır (Şekil 3.6.). Sonrasında $500^{\circ}C$ 'de 2 saat kalsine edilmiş ve Nd katkılı TiO_2 kaplı GCB (Nd- TiO_2 /GCB) elde edilmiştir.



Şekil 3.6. Cam boncuk üzerine sabitlenmiş Nd katkılı TiO_2

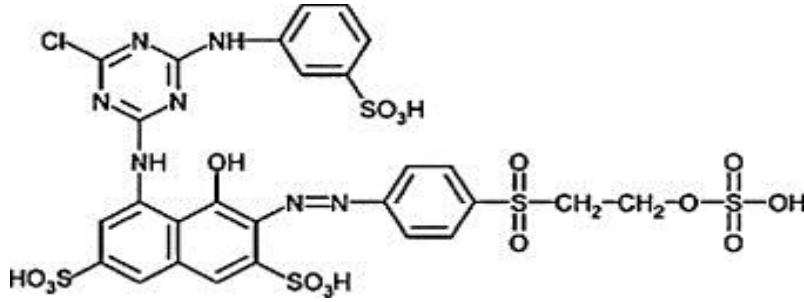
3.3. Sentezlenen Fotokatalizörün Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu için analizler Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada sentezlenen fotokatalizör XRD, FTIR, SEM ve TEM analizleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizlerinde Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi SEM analizlerinde Zeiss Evo LS10 taramalı elektron mikroskobu, FTIR analizlerinde Bruker/Vertex70 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihazları kullanılmıştır.

3.4. Kullanılan Sentetik Boya – Reaktif Kırmızı 195

Reaktif Kırmızı 195 (RK-195) tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılması nedeniyle tekstil atıksularında en sık karşılaşılan boyar maddelerden biridir (Dursun & Tepe, 2011). Bu nedenle bu çalışmada reaktif kırmızı 195'in giderim verimi incelenmiştir. Reaktif kırmızının molekül ağırlığı 1168.28 g/mol, kimyasal formülü $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$ 'dır (Özçelik, 2020).

Kimyasal bileşimi Şekil 3.7.'de gösterilmiştir (Aksakal & Uçun, 2010). Boyanın maksimum absorpsiyonu 540 nm'dir (Somayajula, Asaithambi, Susree, & Matheswaran, 2012).



Şekil 3.7. Reaktif kırmızının kimyasal bileşimi

3.5. Kullanılan Düzenek

Fotokataliz işlemi için, 0-300 rpm hız aralığında karıştırma özelliğine sahip paslanmaz çelikten üretilen, içerisinde 6 adet 1'er litrelik beher tutucular ile beherlerin sabitlenebildiği bir ünite kullanılmıştır. Her beherin üstünü kapatabilecek kapaklar bulunmaktadır. Bu kapaklara UV-A, UV-B, Visible ışık kaynakları sabitlenmiştir. Sabitlenen ışık kaynakları beher içindeki numuneyi 0-30 Watt gücünde ışık ile üstten ışınlamaktadır. Işınlamadan kaynaklanan ısınmanın numuneyi etkilememesi için kapak üstlerinde küçük pervaneler ile soğutma sağlanmaktadır. Üniteye bulunan kontrol panellerinden ışık kaynağı, gücü ve süresi ayarlanabilmektedir. Fotokataliz düzeneği ve kontrol paneli Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Fotokataliz düzeneği ve kontrol paneli

3.6. Fotokataliz Deneyleri

Hazırlanan Nd-TiO₂ katkılı cam boncuk fotokatalizörünün, fotokatalitik aktivitesini incelemek için yapılan analizlerde reaktif kırmızı-195 boya maddesi kullanılmıştır. Yapılan analizlerde optimum şartların bulunabilmesi için Taguchi metodundan yararlanılmıştır. Metodun vermiş olduğu 5 farklı parametre için gerekli başlangıç ortam şartları hazırlanarak 27 adet deney yapılmıştır. Yapılan deneylerde 10, 25 ve 40 mg/L boya konsantrasyonları kullanılmıştır. Bu boya konsantrasyonları için başlangıçta 250 mg/L konsantrasyonunda hazırlanan stok reaktif kırmızı-195 çözeltisi belirli oranlarda seyreltilerek elde edilmiştir (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Farklı konsantrasyonlardaki boya numuneleri

Asidik, nötr ve alkali şartlarda yapılan deneylerde numunelerin pH ayarlamaları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile yapılmıştır (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. pH ayarlaması

Her numunenin başlangıç adsorpsiyonu UV-Vis spektrofotometre (Hach DR-2800) ile 540 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Yapılan analizlerde 100 mL numune 1 litrelik beher içine alınarak ünite içinde bulunan beher tutucuların içine yerleştirilmiştir (Şekil 3.11.).



Şekil 3.11. Beherlerin beher tutuculara yerleştirilmesi

Taguchi metoduna bağlı olarak beher içine Tablo 2’de verilen miktarlarda fotokatalizör ilave edilmiştir (Şekil 3.12.).



Şekil 3.12. Katalizör tartımları

Beher içinde bulunan numune, fotokatalizör ve boya karışımının adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi için 30 dakika 150 rpm’de karanlıkta sürekli olarak karıştırılması sağlanmıştır. Ardından kontrol panelinden ışık gücü ve süresi ayarlanarak fotokatalizörün boya giderim etkinliğini belirlemek için ışınlama yapılmıştır. Fotokatalitik deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her numune için ışınlama ile yapılan

kariştirilmadan sonra yaklaşık 5 dakika beklenererek 10 mL hacminde numune alınmıştır. Alınan numuneler olası partikül alımından kaynaklanabilecek hatalı ölçümü önlemek amacıyla membran fitrelerden geçirilmiştir. Fotokatalitik bozunma verimini ölçmek için ışınlamadan sonra filtrelerden geçirilen numunenin absorbans değeri UV-Vis spektrofotometre (Hach DR-2800) ile 540 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Reaktif kırmızı -195 fotodegradasyon verimi;

$$\%D = \frac{C - C_0}{C} * 100$$

ile hesaplanmıştır. Denklemdede yer alan C bozunum sonrası, C₀ ise başlangıç adsorpsiyonunu ifade etmektedir.

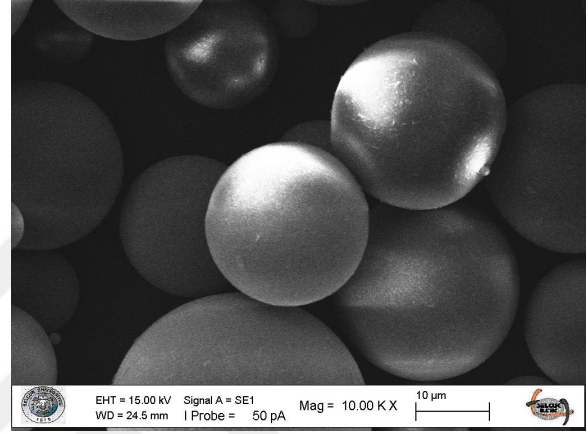
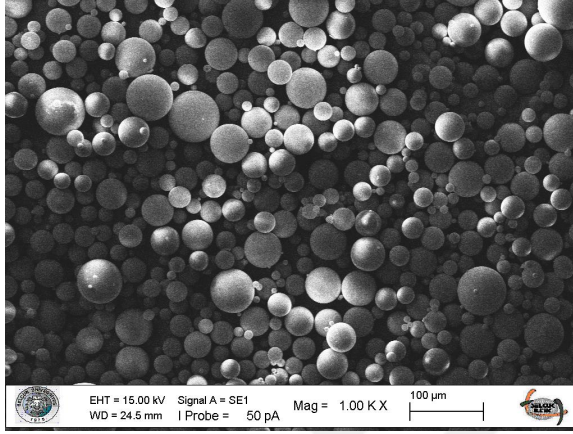


4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

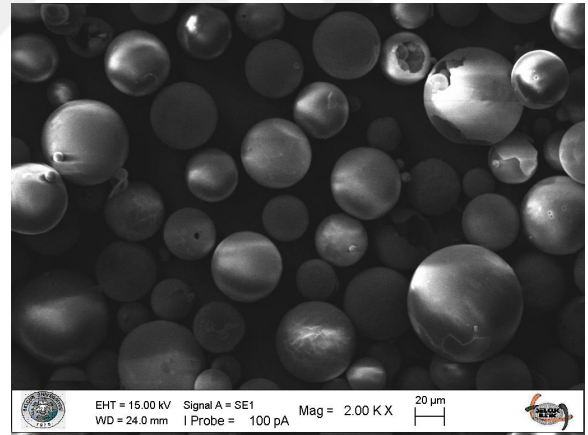
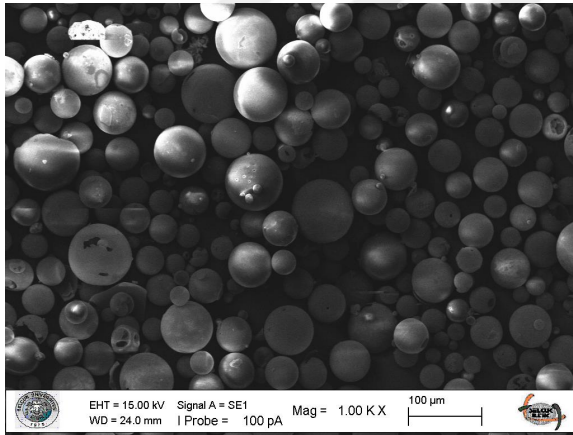
4.1. Fotokatalizörün Karakterizasyonu

4.1.1. SEM-EDX analizleri

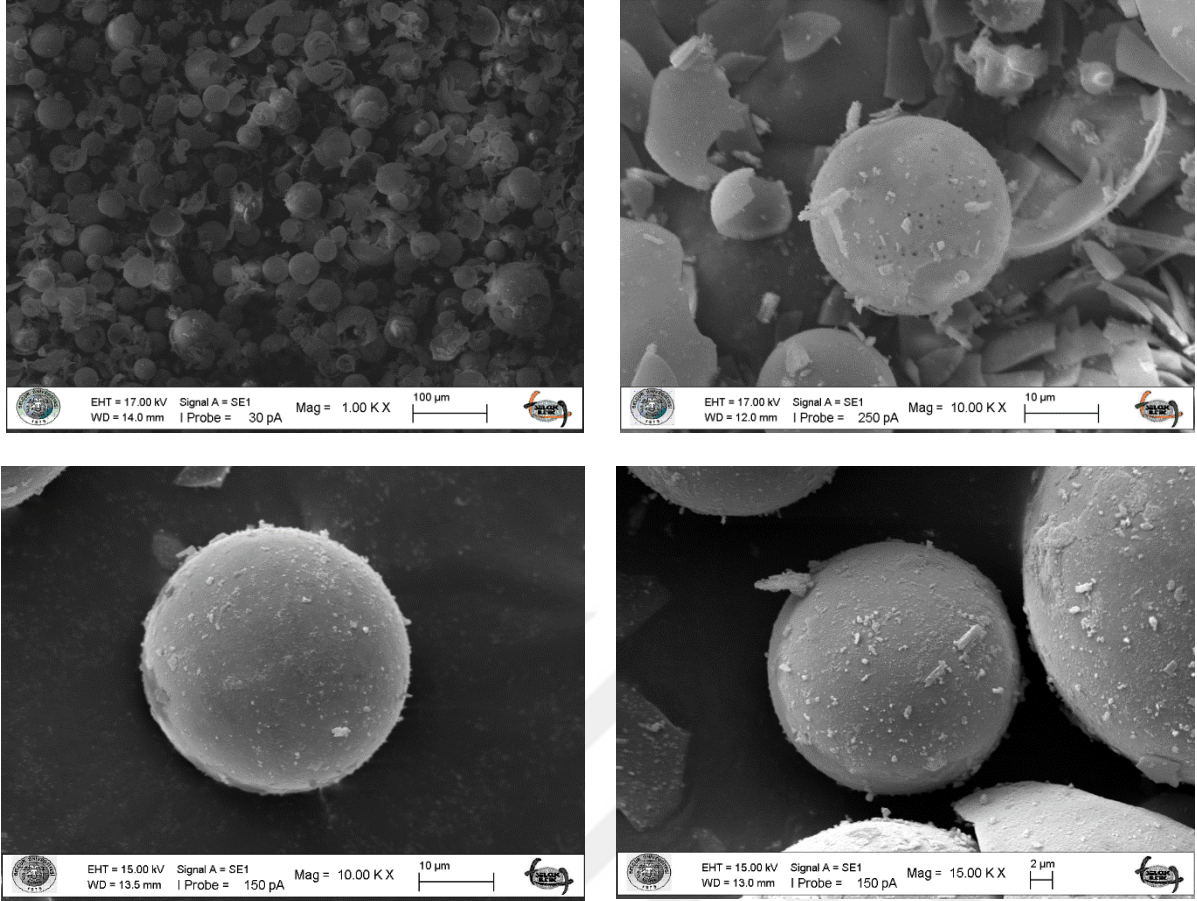
CB-2 ve GCB malzemelerinin SEM analizleri Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (İLTEK) bünyesinde bulunan cihazda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1. ve 4.2.'de sırasıyla CB-2 ve GCB malzemelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. GCB malzemesinin yüzey pürüzlülüğün arttığı görülmektedir.



Şekil 4.1. CB-2 malzemesine ait SEM görüntüleri

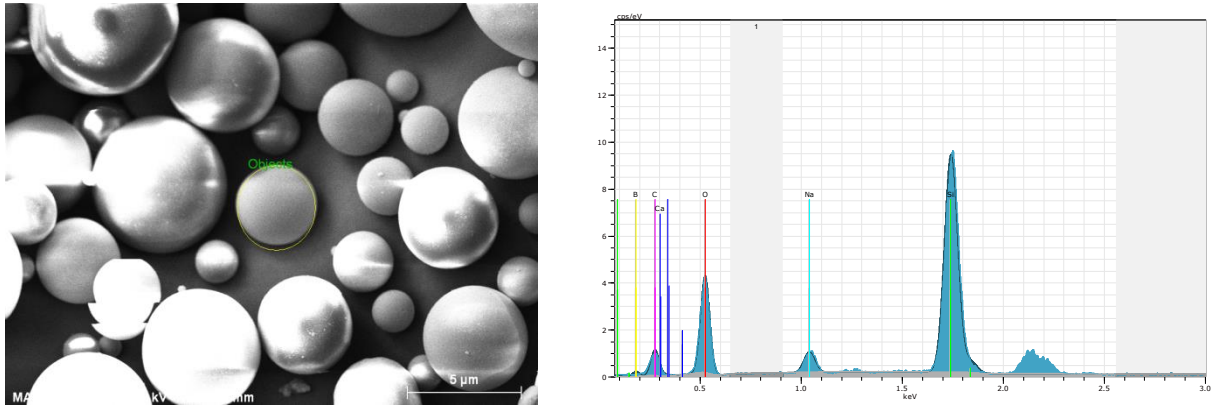


Şekil 4.2. GCB malzemesine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.3. Nd-TiO₂/GCB malzemesine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.4'de temin edilen cam boncuğa ait SEM-EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX analiz sonucunda elde edilen oksijen, silikon, kalsiyum, sodyum, karbon ve bor içeriği görülmektedir.

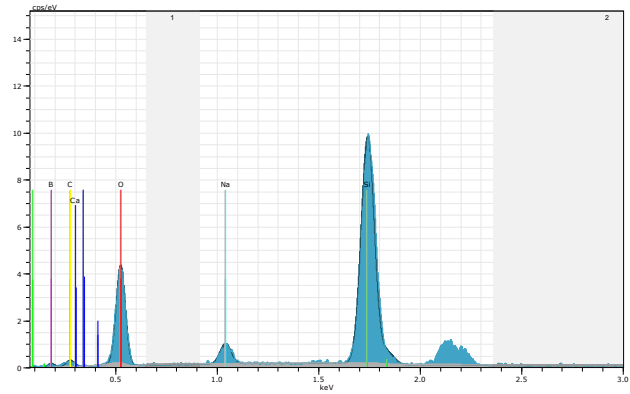
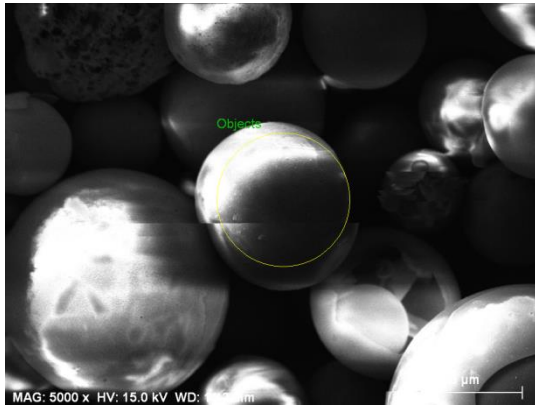


Spectrum: Objects

Element	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Oxygen	K-series	42.51	52.15	55.67	6.3
Silicon	K-series	18.02	22.10	13.44	0.8
Calcium	K-series	4.23	5.20	2.21	0.2
Sodium	K-series	1.89	2.32	1.73	0.2
Carbon	K-series	9.57	11.74	16.70	2.0
Boron	K-series	5.29	6.49	10.25	1.7

Şekil 4.4 CB-2 malzemesine ait SEM-EDX analiz sonuçları.

Şekil 4.5.'de gözenekli hale getirilen cam boncuğa ait SEM-EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX analiz sonucunda elde edilen oksijen, silikon, kalsiyum, sodyum, karbon ve bor içeriğinin gözeneksiz cam boncuğa göre değişmediği tespit edilmiştir.

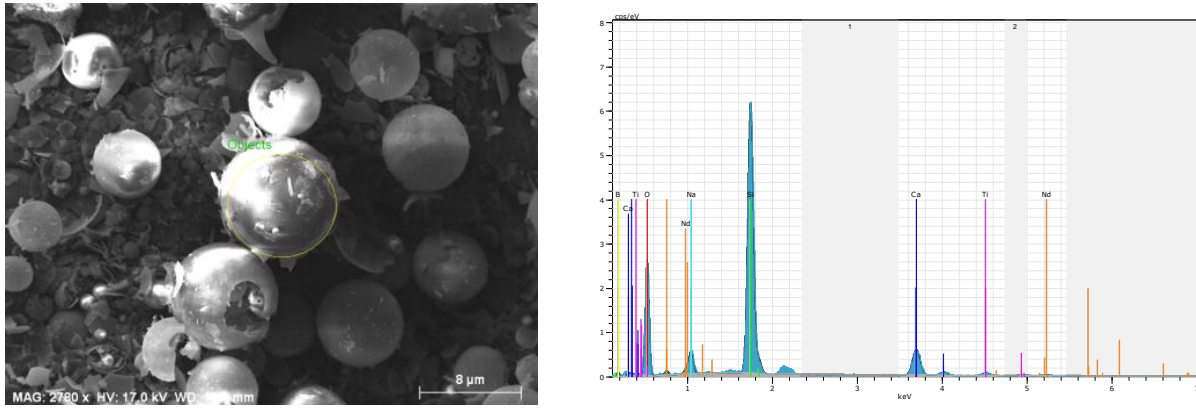


Spectrum: Objects

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Oxygen	K-series	43.18	54.56	61.73	7.2
Silicon	K-series	21.06	26.60	17.15	0.9
Calcium	K-series	4.72	5.96	2.69	0.2
Sodium	K-series	2.25	2.84	2.23	0.2
Boron	K-series	5.03	6.35	10.63	2.3
Carbon	K-series	2.92	3.69	5.57	1.2

Şekil 4.5 GCB malzemesine ait SEM-EDX analiz sonuçları.

Şekil 4.6.'da yüzeyine neodimyum ve titanyum dioksit sabitlenmiş GCB malzemesine ait SEM-EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX analiz sonucunda titanyum ve neodimyum miktarlarının ağırlıkça %1.29 ve %1.12 düzeyinde olması bu yöntemin yüzeye malzemelerin sabitlenmesinde başarılı olduğunu göstermektedir.

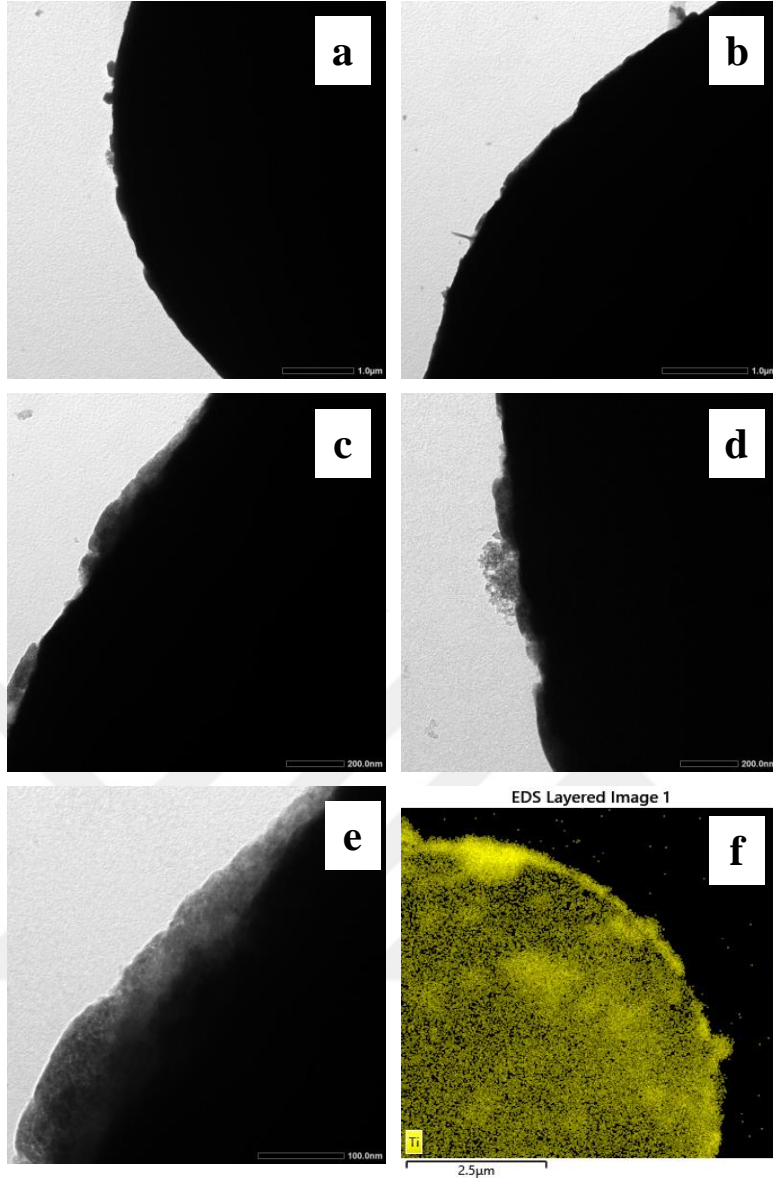


Spectrum: Objects

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error [%]
Oxygen	K-series	52.34	52.39	63.00	40.3
Silicon	K-series	29.00	29.03	19.89	1.3
Calcium	K-series	6.91	6.92	3.32	0.3
Sodium	K-series	3.54	3.54	2.97	0.3
Titanium	K-series	1.29	1.29	0.52	0.1
Boron	K-series	5.70	5.70	10.15	1.8
Neodymium	L-series	1.12	1.13	0.15	0.1

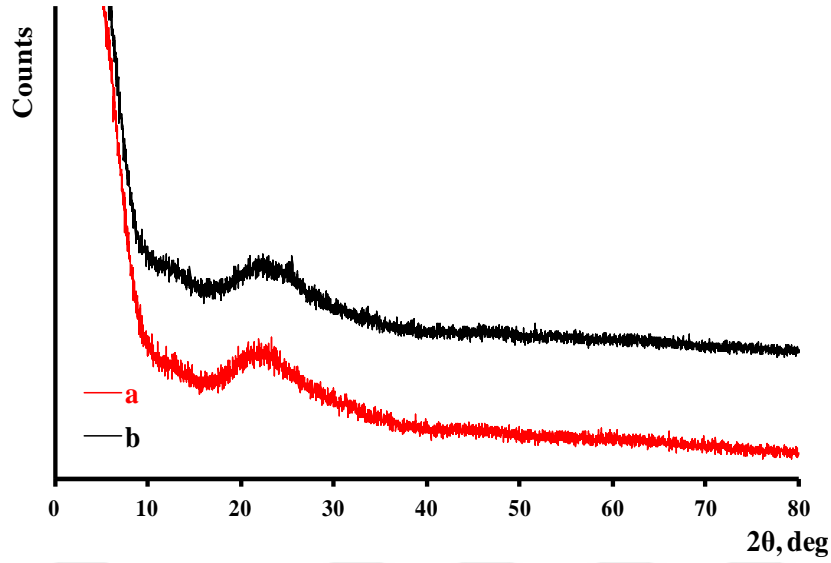
Şekil 4.6. Nd-TiO₂/GCB malzemesine ait SEM-EDX analiz sonuçları.

Şekil 4.7'de Nd-TiO₂/GCB fotokatalizörüne ait TEM analiz sonuçları verilmiştir. Fotokatalizörün yüzeyinde bir kaplama olduğu farklı magnifikasyonlar için görülmektedir (Şekil 4.7.a-e), ayrıca Şekil 4.7.f'de yüzeyin başarılı bir şekilde Ti ile kaplandığı gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Nd-TiO₂/GCB malzemesine ait a, b, c, d, e) TEM görüntüleri; f) TEM-EDS analiz sonuçları.

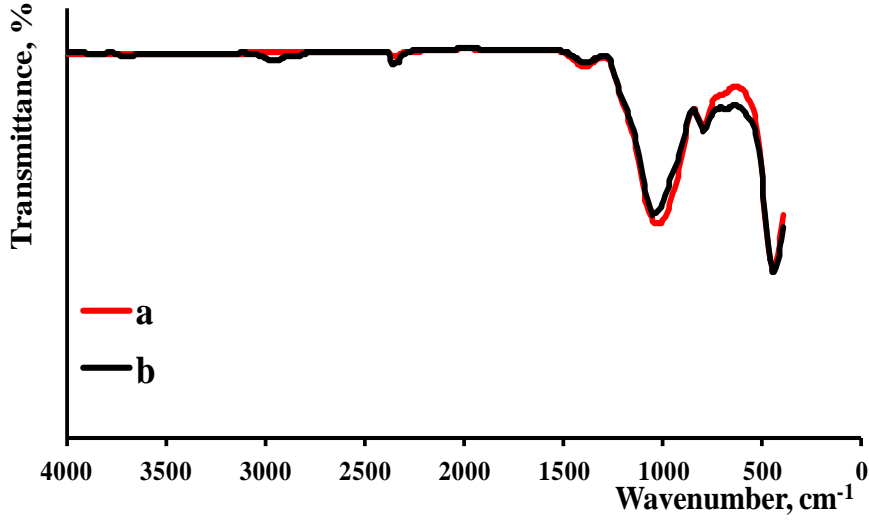
4.1.2. XRD analizleri



Şekil 4.8. a) CB, b) Nd katkılı TiO₂ kaplı GCB (Nd-TiO₂/GCB) malzemelerinin XRD spektrumu

Şekil 4.8’de cam boncuk ve Nd katkılı TiO₂ kaplı gözenekli cam boncuk malzemelerine ait XRD spektrumu verilmiştir. Her iki spektrumda da 15⁰-30⁰ aralığında belirgin yığın halinde görünen tepe noktası cam boncuğun amorf yapısından kaynaklanmaktadır (Dong et al., 2022). Şekil b’de TiO₂ anataz fazına ait 25.3⁰’de bir pik görülmektedir. Cam üzerine yapılan immobilizasyon işlemlerinde kaplama katmanlarının sayısının artması TiO₂’ye ait piklerin keskinleşmesini sağlamaktadır. Bu durum kaplama içerisindeki oranın artışı ile de ilişkilidir. Bunun yanı sıra cam üzerine tek katmanlı kaplama işlemlerinde TiO₂’in kristal faz olarak değil titanyum-oksijen kompleksleri şeklinde birikmesinden kaynaklanmakta ve XRD spektrumlarında görülemeyebilmektedir (Anpo et al., 1985; Ertuş et al., 2021; Zainal, Hui, Hussein, & Abdullah, 2009).

4.1.3. FT-IR analizleri



Şekil 4.9. a) CB, b) Nd katkılı TiO₂ kaplı GCB (Nd-TiO₂/GCB) malzemelerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.9.'da cam boncuk ve Nd katkılı TiO₂ kaplı gözenekli cam boncuk malzemelerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Cam boncuk malzemesi için 447, 796, 1025, 1393, 2357 cm⁻¹'de pikler gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Nd katkılı TiO₂ kaplı GCB (Nd-TiO₂/GCB) malzemesi için 444, 793, 1050, 1391, 2357 cm⁻¹ dalga boyunda pikler görülmüştür. 447 ve 444 cm⁻¹'deki bant O-Si-O eğilme titreşimini (Hou et al., 2010), 1000-1200 cm⁻¹'deki pikler Si-O köprüsü ve Si-O-Si bağlarını (Amir, Muhd Julkapli, & Hamid, 2017; Ertuş et al., 2021; Hasanuzzaman, Sajjia, Rafferty, & Olabi, 2013), 1320-1470 cm⁻¹ aralığındaki pikler farklı borat gruplarının B-O simetrik gerilme titreşimlerini (Balachander, Ramadevudu, Shareefuddin, Sayanna, & Venudhar, 2013), 2357 cm⁻¹'deki pikler camdaki -OH gruplarını (Balachander et al., 2013) göstermektedir. Bunun yanı sıra Nd katkılı TiO₂ kaplı GCB (Nd-TiO₂/GCB) malzemesi için 679 cm⁻¹'deki bant O-Ti-O bağlarından kaynaklanmaktadır (Kuldeep, Wagmare, & Garadkar, 2022; Silvestri et al., 2019).

5. FOTOKATALİZ DENEY SONUÇLARI

Yapılan tez çalışmasının laboratuvar testlerinde Nd katkılı TiO₂ kullanarak RK-195 tipi tekstil boyasının fotokatalitik parçalanma işlemleri farklı kirletici konsantrasyonu, pH ve muamele süresinde farklı adsorban madde miktarı ve ışık yoğunluğu altında laboratuvar ölçekli testleri yapılmıştır.

Tablo 5.1. Nd katkılı TiO₂ kullanılarak fotokataliz prosesiyle RK-195 giderimi deney sonuçları

Deney No	M(g/L)	pH	Süre(dk)	Boya Kons(mg/L)	Işık yoğ.(W)	Kataliz Sonrası Verim (%)
1	0.2	3.5	30	10	9	83.0
2	0.2	3.5	30	10	18	83.0
3	0.2	3.5	30	10	27	82.4
4	0.2	6	60	25	9	56.5
5	0.2	6	60	25	18	58.4
6	0.2	6	60	25	27	56.0
7	0.2	8.5	90	40	9	71.4
8	0.2	8.5	90	40	18	79.8
9	0.2	8.5	90	40	27	67.6
10	0.4	3.5	60	40	9	80.8
11	0.4	3.5	60	40	18	82.0
12	0.4	3.5	60	40	27	80.7
13	0.4	6	90	10	9	75.6
14	0.4	6	90	10	18	75.0
15	0.4	6	90	10	27	76.1
16	0.4	8.5	30	25	9	69.2
17	0.4	8.5	30	25	18	68.5
18	0.4	8.5	30	25	27	63.5
19	0.6	3.5	90	25	9	72.0
20	0.6	3.5	90	25	18	77.1
21	0.6	3.5	90	25	27	78.7
22	0.6	6	30	40	9	66.9
23	0.6	6	30	40	18	63.1
24	0.6	6	30	40	27	61.2
25	0.6	8.5	60	10	9	66.6
26	0.6	8.5	60	10	18	59.2
27	0.6	8.5	60	10	27	59.9

Analizlerin ilk aşaması 10 mg/L boya konsantrasyonda ve 3.5 pH'ya sahip kirletici 30 dakikalık muamele süresi boyunca 0.2 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan kirleticinin 30 dk sonundaki giderim verimleri ise sırasıyla %83-%83-%82.4 olduğu hesaplanmıştır.

25 mg/L boya konsantrasyonda ve 6 pH'ya sahip kirletici 60 dakikalık muamele süresi boyunca 0.2 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. 60 dk sonundaki giderim verimleri ise sırasıyla %56.5-%58.4-%56 olduğu hesaplanmıştır.

40 mg/L boya konsantrasyonda ve 8.5 pH'ya sahip kirletici 90 dakikalık muamele süresi boyunca 0.2 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. Kirleticinin 90 dk sonundaki giderim verimleri ise sırasıyla %71.4-%79.8-%67.6 olduğu hesaplanmıştır. 18 W ışık yoğunluğunun en yüksek kirletici giderimin etki ettiği gözlemlenmiştir.

40 mg/L boya konsantrasyonda ve 3.5 pH'ya sahip kirletici 60 dakikalık muamele süresi boyunca 0.4 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. 60 dk sonundaki giderim verimleri sırasıyla %80.8-%82-%80.7 olduğu hesaplanmıştır.

10 mg/L boya konsantrasyonda ve 6 pH'ya sahip kirletici 90 dakikalık muamele süresi boyunca 0.4 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. Kirleticinin 90 dk sonundaki giderim verimleri sırasıyla %75.6-%75-%76.1 olduğu hesaplanmıştır.

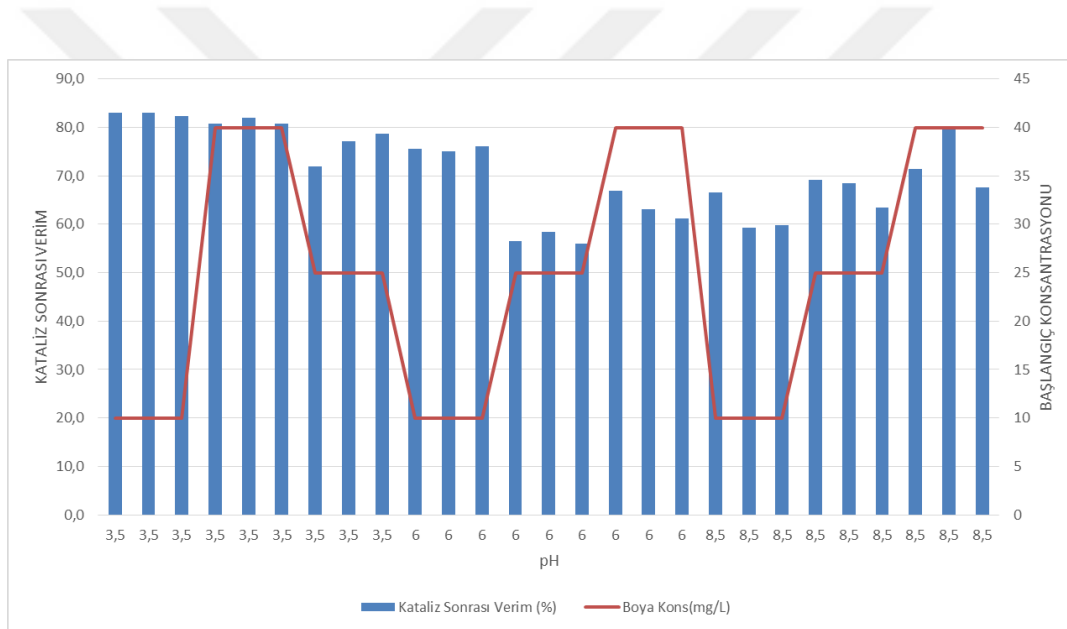
25 mg/L boya konsantrasyonda ve 8.5 pH'ya sahip kirletici 30 dakikalık muamele süresi boyunca 0.4 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. 30 dk sonundaki giderim verimleri sırasıyla %69.2-%68.5-%635 olduğu hesaplanmıştır.

25 mg/L boya konsantrasyonda ve 35 pH'ya sahip kirletici 90 dakikalık muamele süresi boyunca 0.6 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. 90 dk sonundaki giderim verimleri sırasıyla %72-%77.1-%78.7 olduğu hesaplanmıştır.

40 mg/L boya konsantrasyonda ve 6 pH'ya sahip kirletici 30 dakikalık muamele süresi boyunca 0.6 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. Kirleticinin 30 dk sonundaki giderim verimleri sırasıyla %66.9-%63.1-%61.2 olduğu hesaplanmıştır.

10 mg/L boya konsantrasyonda ve 8.5 pH'ya sahip kirletici 60 dakikalık muamele süresi boyunca 0.6 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyona maruz bırakılmıştır. 60 dk sonundaki giderim verimleri sırasıyla %66.6-%59.2-%59.9 olduğu hesaplanmıştır.

Nijpanich ve ark. (2022) yapmış olduğu bir çalışmada MB çözelti pH'ının artmasıyla malzemelerin adsorpsiyon kapasitesinin arttırdığı gözlemlenmiştir (Nijpanich et al., 2022). Ancak Nawi ve ark.. (2010) yapmış olduğu çalışmalarda da pH'nın direkt olarak kapasiteyi arttırdığı söylenememektedir. Burada $pH < 6$ ve $pH > 6$ da adsorblama kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda “Çözeltinin pH'ı, yalnızca çözelti boya kimyasını değil, aynı zamanda adsorbanın yüzey yükünü de etkilediği” görüşü hakim kılınmıştır (Nawi, Sabar, Jawad, & Ngah, 2010). Bu görüşler göz önüne alınarak yapılan çalışmada Şekil 5.1'deki grafikten de anlaşılacağı üzere pH'nın (3.5-8.5) yükselmesinin kataliz sonrası verimi her durum için arttırmadığı gözlemlenmiştir. $pH=3.5$ için yapılan çalışmalarda Reaktif Kırmızı 195 boyar maddesinin daha yüksek verimlerde kataliz performansına sahip olduğu gözlemlenmiştir.



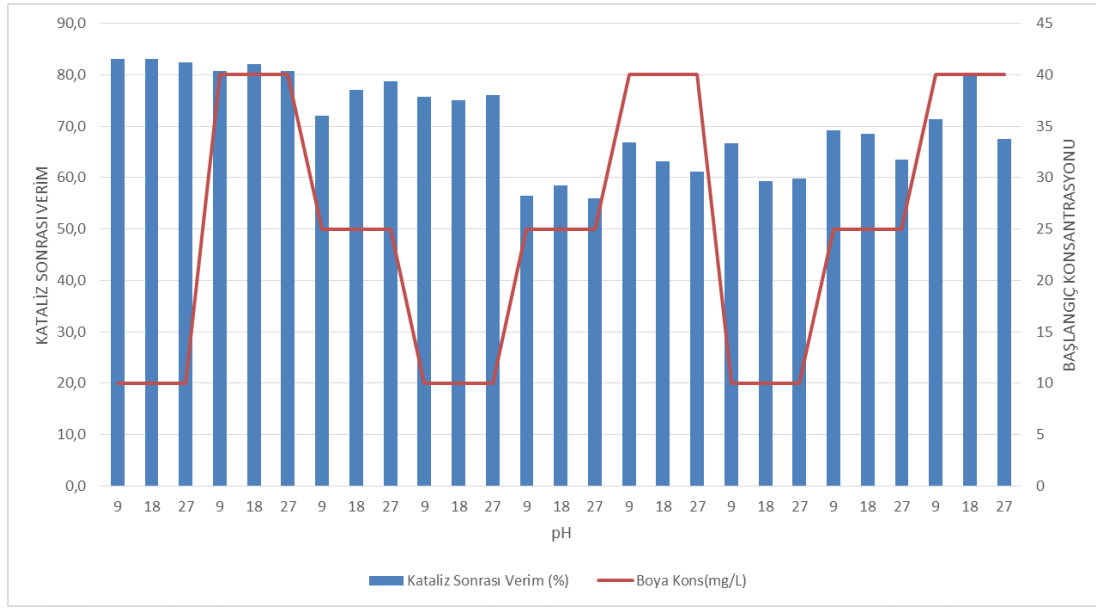
Şekil 5.1. pH 'ın başlangıç konsantrasyonu ve kataliz sonrası verim ile karşılaştırmalı grafiği

Türkyılmaz'ın (2021) endosülfan izomerleri üzerine yapmış olduğu bir çalışmada katalizör miktarındaki artışın, karışık çözelti içerisindeki aktif yerlerin sayısında artışa yol açacağını yani •OH radikallerinin sayısında bir artışa neden olduğu bildirilmiştir. Çalışma neticesinde fotoreaksiyonun başlangıç hızları, solüsyonda bulunan katalizörün kütlesiyle doğru orantılı olduğu sonucuna varılmıştır (Türkyılmaz, 2021). Tez çalışmasının analizleri neticesinde 25 mg/L kirletici konsantrasyonunda katalizör madde miktarı arttıkça giderim veriminde artış olmaktadır. Giderim verimi sırasıyla 58.4-68.5-77.1 olarak gözlemlenmiştir.



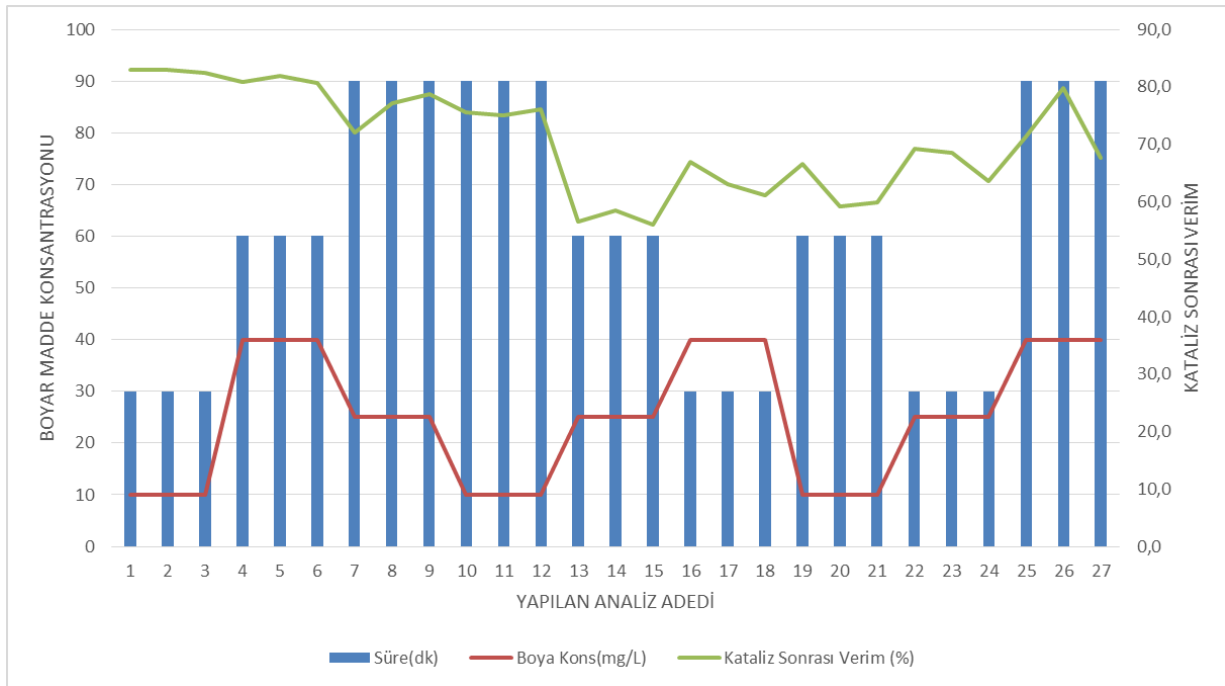
Şekil 5.2. Farklı katalizör miktarlarının giderim verimi üzerine etkisi

Reaktif Kırmızı 195 maddesinin bozunmasında ışık yoğunluğunun etkisi Şekil 5.3'de grafiksel olarak verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan kirletici madde süre, katalizör miktarı ve pH değişkenlerinin her kombinasyonu için çok düşük farkındalığa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin 10 mg/L boya konsantrasyonda ve 3.5 pH'ya sahip kirletici 30 dakikalık muamele süresi boyunca 0.2 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyonda giderim verimleri sırasıyla %83-%83-%82.4 olduğu gözlemlenirken 25 mg/L boya konsantrasyonda ve 6 pH'ya sahip kirletici 60 dakikalık muamele süresi boyunca 0.2 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında katalitik oksidasyonda giderim verimleri sırasıyla %56.5-%58.4-%56 olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ışık yoğunluğunun çok yüksek bir etkiye sahip olmadığını kanıtlamaktadır. Alwindawi ve ark. (2020) yapmış olduğu bir çalışmada fotokataliz ve son fotokataliz prosesleriyle sulardan boyar madde giderimi üzerine çalışılmıştır. Farklı ışık yoğunlukları kullanılarak yapılan çalışmada, ışık yoğunluğunun neredeyse önemsenmeyecek bir etkisinin olduğu giderim verimleri sonucundan anlaşılmaktadır. Çalışmada UV ve görünür ışık altında testler gerçekleştirilmiştir. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizör olarak kullanılan analizde 9, 18 ve 27 W gücünde 120 dakika görünür ışın etkisinde bozunma sırasıyla %68, %72 ve %73 olarak bulunmuştur (Alwindawi, Turkyilmaz, & Kucukongar, 2020).



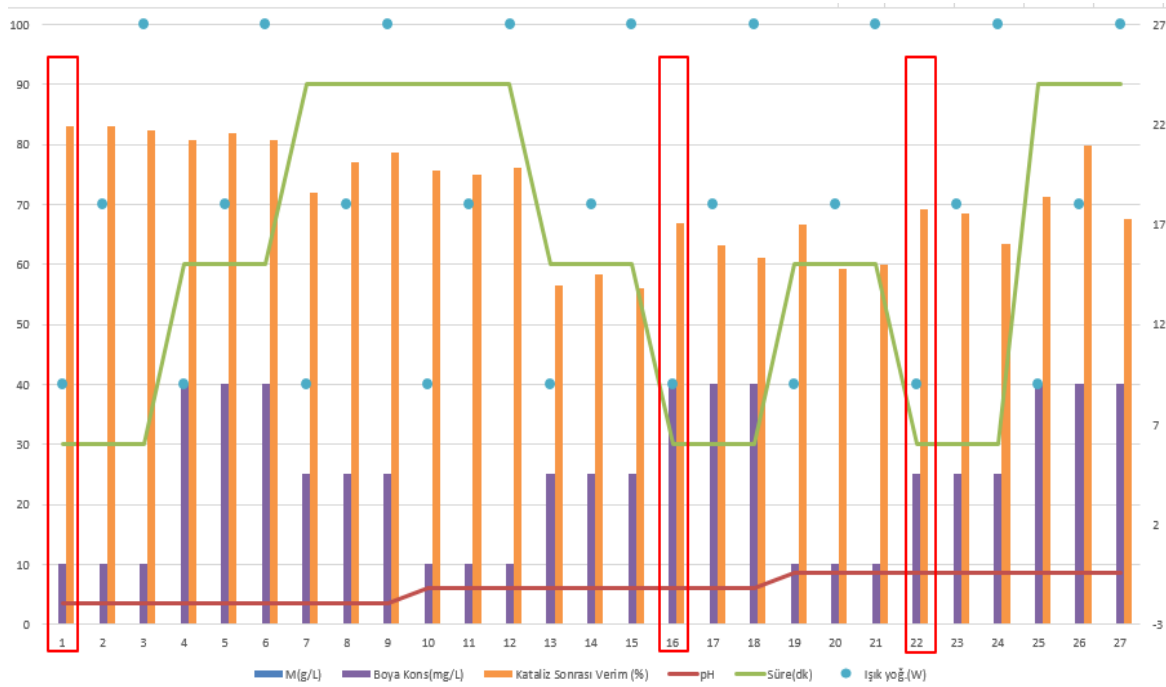
Şekil 5.3. Görünür ışık yoğunluğunun giderim verimi üzerine etkileri

Azad ve Gajanan'ın (2017) metil oranjin sulu çözeltide görünür ışıkta aktif Co: La: TiO₂ nanokompozit tarafından fotodegradasyonu başlıklı çalışmasında boya molekülünün fotokatalizör yüzeyi ile etkileşimi ve aydınlatma süresinin artması, etkileşimi ve fotokatalizörün fotodegradasyon etkinliğinin artmasına neden olduğu saptanmıştır (Azad & Gajanan, 2017). 40 mg/L boya konsantrasyonda ve 8.5 pH'ya sahip kirletici 90 dakikalık muamele süresi boyunca 0.2 g/L adsorban madde içerisinde ve 9-18-27 W ışık yoğunluğu altında ortalama giderim verimi %72.9; 10 mg/L boya konsantrasyonda ve 6 pH'ya sahip kirletici 90 dakikalık muamele süresi boyunca 0.4 g/L adsorban madde içerisinde ortalama giderim verimi %75.6; 25 mg/L boya konsantrasyonda ve 3.5 pH'ya sahip kirletici 90 dakikalık muamele süresi boyunca 0.6 g/L adsorban madde içerisinde ortalama giderim %75.9 olduğu gözlemlenmiştir. Diğer sürelerde ortalama giderim verimi 30 dk için %71.2; 60 dk için 66.7 olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan analiz çalışmalarında süreklilik göz önüne alındığında en yüksek kataliz verimleri 90 dk'lık muamele süresi sonucunda gözlemlenmiştir.



Şekil 5.4. Sürenin giderim verimi üzerine etkisi

Reaktif kırmızı 195'in başlangıç konsantrasyonunun (10 ila 40 mg/L arasında değişen) bozunma üzerindeki etkisini gözlemlemek için, sabit başlangıç koşullarında (25°C sıcaklık, 0.2 g/L katalizör, 27 W ışık yoğunluğu, pH 6 değeri) Nd-TiO₂/GCB fotokatalizörü kullanılarak fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.5.'de gösterilmiştir. Boya konsantrasyonundaki artış, fotokatalitik hız sabitinde bir azalmaya yol açar (Azad & Gajanan, 2017; Chládková et al., 2015; Shokri, 2016). Önceki çalışmalara göre, fotokatalitik bozunma hızı, katalizör yüzeyinde oluşan hidroksil radikallerinin sayısı ve bu radikallerin boya molekülleri ile reaksiyona girme olasılığı ile ilgilidir. Bu nedenle, daha yüksek boya konsantrasyonlarında, aktif bölgeler boya molekülleri tarafından işgal edildiğinden katalizör yüzeyinde OH radikallerinin oluşumu azalır (Azad & Gajanan, 2017; Chládková et al., 2015; Rauf & Ashraf, 2009).



Şekil 5.5. Sabit şartlarda farklı boya konsantrasyonlarının giderim verimleri

Heterojen kataliz işleminde adsorpsiyon büyük rol oynamaktadır. Sheng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmaya göre; sudaki kirleticiler önce adsorbe edilir sonrasında ise bir destek tabakasında 3 boyutlu bir yapıda zenginleştirilerek yerinde oksitlenir ve böylece giderimi sağlanır (Sheng et al., 2019). Kanakaraju ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadaki kirletici gideriminde, adsorpsiyon ile yüzeyde tutulan kirleticinin katalizi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun fotodegradasyon için daha aktif alanlara yol açarak verimi arttırdığı gözlemlenmiştir (Kanakaraju, Kockler, Motti, Glass, & Oelgemöller, 2015). Benzer bir çalışmada fotokatalitik deneyler sırasında aynı zamanda adsorpsiyon ve yük transferinin de kirletici giderimindeki etkisi ortaya konmuştur (Nawi & Sabar, 2012). 2021 yılında yapılan başka bir çalışma da ise Ertuş ve arkadaşları yüksek adsorplama kapasitesine sahip gözenekli cam malzemenin TiO_2 ile kaplanması sonucu metilen mavisi giderimi için 30 dakika karanlıkta yaklaşık %70'lik bir adsorpsiyon verimi elde etmiş, sonrasında ise ışık ışınması altında fotokataliz ile yaklaşık %92 oranında giderim sağlamıştır. (Ertuş et al., 2021). Aminuddin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kirletici gideriminde gözenekli malzeme kullanımının önemi vurgulanmıştır. Bu malzemeler sayesinde artan yüzey alanı ile birlikte adsorpsiyon hızında da artması kirleticilerin kataliz edilme hızında olumlu bir etki sağlamaktadır (Aminuddin, Nawi, Bahrudin, & Jawad, 2021).

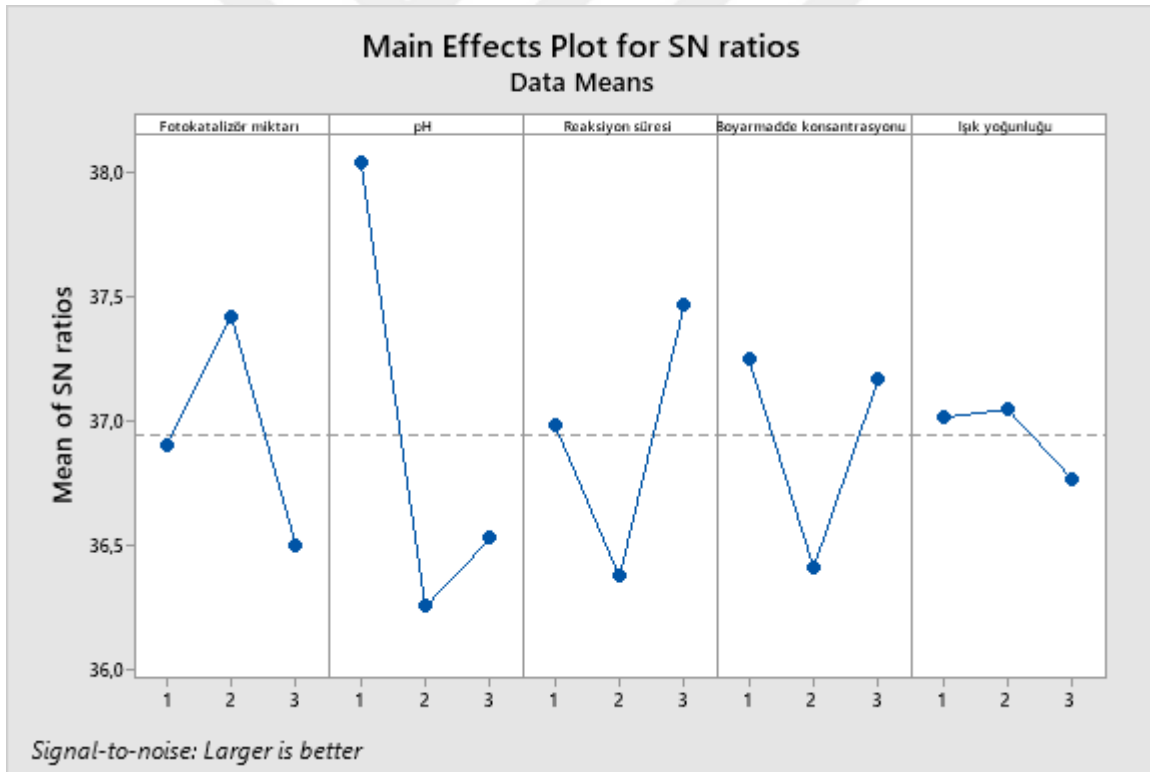
Yapılan analiz çalışmalarının Taguchi yöntemi ile birleştirilmesi sonucunda optimum şartların belirlenmesi için Şekil 5.6 “S/N oranları için ana faktör grafiği” oluşturulmuştur.

Taguchi grafiğinin felsefesi “Daha büyük daha iyi” dir. Burada verilere karşın S/N oranlarının grafiğı çizilmiştir. Her veri setinin grafikteki pik değeri o veri setinin optimum değeri temsil etmektedir. Bu söylemler dikkate alındığında çalışmanın optimum şartları: pH: 3,5; muamele süresi: 90 dk; boya konsantrasyonu: 10 mg/L; ışık yoğunluğu: 18W ve Nd-TiO₂ kaplı adsorban madde miktarı: 0.4 g/L olduğu saptanmıştır.

Tablo 5.2 S/N oranları için ana faktör grafiğı

Larger is better

Level	Fotokatalizör miktarı	pH	Reaksiyon süresi	Boyarmadde konsantrasyonu	Işık yoğunluğu
1	36,90	38,05	36,99	37,25	37,01
2	37,42	36,25	36,37	36,41	37,05
3	36,50	36,53	37,47	37,17	36,77
Delta	0,92	1,80	1,09	0,84	0,28
Rank	3	1	2	4	5



Şekil 5.6. S/N oranları için ana faktör grafiğı

Yapılan analizler sonucu Taguchi yönteminin belirlemiş olduğu optimum şartlar ile yapılan doğrulama deneyi sonucunda; adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sağlanması için gereken 30 dakikalık sürede kataliz işlemini destekleyen yüksek miktarda adsorpsiyon sağlanmıştır. 90 dakika 18 W gücünde görünür ışık ışıması ile kataliz işlemi ile %82 oranında

giderim verimi elde edilmiştir. Tablo 5.2’de bağımsız değişkenlerin S/N oranlarına göre giderim verimine etki sıralamaları verilmiştir. Burada ilk sırada başlangıç pH değerinin etkili olduğu, bu değişkeni sırasıyla reaksiyon süresi, fotokatalizör dozu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve ışık yoğunluğunun takip ettiği görülmektedir.

Tablo 5.3’de varyans analiz sonuçları verilmiştir. Katkı yüzdeleri sıralaması için Taguchi sonuçları ile uyumlu olarak en yüksek katkı %53.76 ile başlangıç pH değeri olarak elde edilmiş, bu değişkeni reaksiyon süresi, fotokatalizör dozu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu değişkenleri sırasıyla %14.27, %11.80, %11.73 ve %1.18 değerleriyle takip etmiştir. P değeri ışık yoğunluğu için 0.299 olarak elde edilmiş, bunun dışında tüm değişkenler için 0.05 değerinden daha düşük yani istatistikî olarak anlamlı bulunmuştur.

Tablo 5.3. Görünür ışık altında Nd-TiO₂/GCB fotokatalizörü ile boyarmadde giderimi için ANOVA analiz sonuçları

Parametre	DF	Kareler toplamı	Katkı Yüzdesi	Ortalama kareler	F-değeri	P-değeri
Fotokatalizör dozu (g/L)	2	247.16	%11.80	247.16	12.98	0.00044628
Başlangıç pH	2	1126.53	%53.76	1126.53	59.18	0.00000004
Reaksiyon süresi (dk)	2	298.93	%14.27	298.93	15.70	0.00016836
Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/L)	2	245.74	%11.73	245.74	12.91	0.00045916
Işık Yoğunluğu (W)	2	24.80	%1.18	24.80	1.30	0.29908266
Hata	16	152.29	%7.27	152.29		
Toplam	26	2095.45	%100.00			

ANOVA sonuçlarına göre elde edilen modelin özeti Tablo 5.4’de verilmiştir. Model için elde edilen R² değeri %92.73, düzenlenmiş R² değeri %88.19 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar seçilen değişkenlerin uygunluğunu ve modelin bu çalışma için uyumluluğunu doğrulamaktadır.

Tablo 5.4. Görünür ışık altında Nd-TiO₂/GCB fotokatalizörü ile boyarmadde giderimi için model özeti

S	R ²	R ² (düzenlenmiş)
3.08510	%92.73	%88.19

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bu tez çalışmasında, pürüzlü cam destek malzemesinin üzerine Nd katkıli TiO_2 kaplanarak sudan kolay ayrılabilen ve görünür ışık altında aktif olabilen bir fotokatalizör üretilmiştir.
- Fotokatalizör üretiminde literatürde incelenen çalışmalara göre daha az solvent ve yüzey aktif madde içererek sebep olunabilecek çevresel problemleri minimize eden ve daha çevreci bir yöntem olan yeşil sentez metodu kullanılmıştır.
- Üretilen fotokatalizörün avantajı, neodimyum iyonu ile katkılandırılmış TiO_2 'in kullanım sonrası sudan ayrılmasını kolaylaştırmak için pürüzlü cam yüzeye sabitlenmesinin sağlanması ve üretilen malzemenin sucul ortamlarda boyar madde kirliliğinin giderilmesinde görünür ışık altında da kullanılacak olmasıdır.
- Hazırlanan katalizörün karakterizasyonu için XRD, FTIR, SEM analizleri yapılmıştır.
- Yapılan SEM-EDX analizleri sonucunda gözenekli cam boncukta bulunan oksijen, silikon, kalsiyum, karbon ve bor içeriklerinin gözeneksiz cam boncuğa göre değişmediği tespit edilmiştir. Nd- TiO_2 katkıli gözenekli cam boncuk malzemesinin EDX analiz sonucunda ise titanyum ve neodimyum miktarlarının ağırlıkça %1.29 ve %1.12 düzeyinde olması kullanılan yöntemin yüzeye malzemelerin sabitlenmesinde başarılı olduğunu göstermektedir.
- FT-IR analizinde cam boncuk malzemesi için 447, 796, 1025, 1393, 2357 cm^{-1} 'de pikler gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Nd katkıli TiO_2 kaplı GCB (Nd- TiO_2 /GCB) malzemesi için 444, 793, 1050, 1391, 2357 cm^{-1} dalga boyunda pikler görülmüştür. 447 ve 444 cm^{-1} 'deki bant O-Si-O eğilme titreşimini, 1000-1200 cm^{-1} 'deki pikler Si-O köprüsü ve Si-O-Si bağlarını, 1320-1470 cm^{-1} aralığındaki pikler farklı borat gruplarının B-O simetrik gerilme titreşimlerini, 2357 cm^{-1} 'deki pikler camdaki -OH gruplarını göstermektedir. Bunun yanı sıra Nd katkıli TiO_2 kaplı GCB (Nd- TiO_2 /GCB) malzemesi için 679 cm^{-1} 'deki bant O-Ti-O bağlarından kaynaklanmaktadır.
- Üretilen bu materyal ile su ortamından farklı ortam şartlarında adsorpsiyon-fotokataliz yöntemi ile reaktif kırmızı-195 boyar maddesinin giderimi incelenmiştir. Optimum şartların belirlenmesinde Taguchi deney tasarımı kullanılmıştır.
- pH=3.5 için yapılan çalışmalarda Reaktif Kırmızı 195 boyar maddesinin daha yüksek verimlerde kataliz performansına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

- Diğer bağımsız değişkenlerin sabit tutulup farklı ışık yoğunluğu kullanılarak yapılan analizler sonucunda ışık yoğunluğunun yapılan bu tez çalışması için neredeyse önemsiz bir etkisinin olduğu giderim verimleri sonucunda anlaşılmıştır.
- 30, 60 ve 90 dakikalık analiz sürelerinin verimleri karşılaştırıldığında en yüksek kataliz verimleri 90 dakikalık muamele süresi sonucunda gözlemlenmiştir.
- Reaktif kırmızı 195'in başlangıç konsantrasyonunun (10 ila 40 mg/L arasında değişen) bozunma üzerindeki etkisini gözlemlemek için, sabit başlangıç koşullarında (25°C sıcaklık, 0.2 g/L katalizör, 27 W ışık yoğunluğu, pH 6 değeri) Nd-TiO₂/GCB fotokatalizörü kullanılarak fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan 25 mg/L konsantrasyona sahip numunenin giderim verimine katkısının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.
- Literatürdeki çalışmalara bakıldığında heterojen kataliz işleminde adsorpsiyon büyük rol oynamaktadır. Yapılan analizler sonucu Taguchi yönteminin belirlemiş olduğu optimum şartlar ile yapılan doğrulama deneyi sonucunda; adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sağlanması için gereken 30 dakikalık sürede kataliz işlemini destekleyen yüksek miktarda adsorpsiyon sağlanmıştır.
- 3.5 pH'ya ve 25 mg/L konsantrasyona sahip numunenin 90 dakikada 18 W gücünde görünür ışık ile ışınlanması sonucunda % 82 oranında boyar madde giderim verimi elde edilmiştir.
- Bağımsız değişkenlerin giderim verimine etki sıralaması sırasıyla; pH, reaksiyon süresi, fotokatalizör dozu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu şeklindedir.
- Taguchi deney tasarımındaki sonuçlar ANOVA ile değerlendirilmiştir. ANOVA analiz sonuçlarına göre katkı yüzdeleri sıralaması için Taguchi sonuçları ile uyumlu olarak en yüksek katkı %53.76 ile başlangıç pH değeri olarak elde edilmiş, bu değişkeni reaksiyon süresi, fotokatalizör dozu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu değişkenleri sırasıyla %14.27, %11.80, %11.73 ve %1.18 değerleriyle takip etmiştir. P değeri ışık yoğunluğu için 0.299 olarak elde edilmiş, bunun dışında tüm değişkenler için 0.05 değerinden daha düşük yani istatistikî olarak anlamlı bulunmuştur.
- ANOVA sonuçlarına göre elde edilen modelin için elde edilen R² değeri %92.73, düzenlenmiş R² değeri %88.19 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar seçilen değişkenlerin uygunluğunu ve modelin bu çalışma için uyumluluğunu doğrulamaktadır.

- Yapılan çalışmanın geliştirilmesi için devamında üretilen fotokatalizörün farklı kirleticiler üzerinde giderim etkinliğinin ve geri kazanım çalışmaları yapılarak tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi literatüre katkı sağlayacaktır.



7. KAYNAKLAR

- Abbad, S., Guergouri, K., Gazaout, S., Djebabra, S., Zertal, A., Barille, R., & Zaabat, M. (2020). Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103718.
- Aksakal, O., & Uzun, H. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 666-672.
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., & Guan, C. T. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Global nest: the Int. J*, 6(3), 222-230.
- Alwindawi, A. G. J., Turkyilmaz, M., & Kucukcongar, S. (2020). Synthesis of magnetic photocatalyst by photochemical deposition and co-precipitation techniques: investigation of its photocatalytic and sonophotocatalytic activity for dye removal. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-15.
- Aminuddin, N., Nawi, M., Bahrudin, N., & Jawad, A. (2021). Iron ion assisted photocatalytic-adsorptive removal of acid orange 52 by immobilized TiO₂/polyaniline bilayer photocatalyst. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100180.
- Amir, M. N. I., Muhd Julkapli, N., & Hamid, S. B. A. (2017). Effective adsorption and photodegradation of methyl orange by TiO₂-chitosan supported glass plate photocatalysis. *Materials Technology*, 32(4), 256-264.
- Anpo, M., Aikawa, N., Kubokawa, Y., Che, M., Louis, C., & Giamello, E. (1985). Photoluminescence and photocatalytic activity of highly dispersed titanium oxide anchored onto porous Vycor glass. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(23), 5017-5021.
- Arabatzis, I., Stergiopoulos, T., Andreeva, D., Kitova, S., Neophytides, S., & Falaras, P. (2003). Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation. *Journal of catalysis*, 220(1), 127-135.
- Azad, K., & Gajanan, P. (2017). Photodegradation of methyl orange in aqueous solution by the visible light active Co: La: TiO₂ nanocomposite. *Chem. Sci. J*, 164.
- Balachander, L., Ramadevudu, G., Shareefuddin, M., Sayanna, R., & Venudhar, Y. (2013). IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides. *ScienceAsia*, 39(2), 278-283.
- Baniamerian, H., Teimoori, M., & Saberi, M. (2021). Fe₂O₃/TiO₂/activated carbon nanocomposite with synergistic effect of adsorption and photocatalysis. *Chemical Engineering & Technology*, 44(1), 130-139.
- Behpour, M., & Atouf, V. (2012). Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped TiO₂ thin films and powders under visible and sun light irradiation. *Applied Surface Science*, 258(17), 6595-6601.
- Behpour, M., Foulady-Dehaghi, R., & Mir, N. (2017). Considering photocatalytic activity of N/F/S-doped TiO₂ thin films in degradation of textile waste under visible and sunlight irradiation. *Solar Energy*, 158, 636-643.
- Bhatia, D., Sharma, N. R., Singh, J., & Kanwar, R. S. (2017). Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(19), 1836-1876.
- Biçer, E. D. (2015). *Sol-Jel Yöntemi İle Hazırlanan Tio₂-Sio₂ Nanokompozit İnce Filmlerin Fiziksel Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Birben, M. (2019). *Mikrobiyal Selülozun Boya Gideriminde Kullanımının Araştırılması*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bokare, A., Pai, M., & Athawale, A. A. (2013). Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation. *Solar Energy*, 91, 111-119.

- Brossault, D. F., McCoy, T. M., & Routh, A. F. (2020). Self-assembly of TiO₂/Fe₃O₄/SiO₂ microbeads: A green approach to produce magnetic photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 584, 779-788.
- Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A. C., Stout, J., & Gole, J. L. (2003). Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles. *Nano letters*, 3(8), 1049-1051.
- Cebeci, M. S., & Selçuk, S. F. (2020). Atıkudan Fotokatalitik Yöntemle Boya Giderimi Ve Mineralizasyonu. *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 8(3), 533-539.
- Ceyhan, Y. (2011). *TiO₂ ile suların fotokatalitik dezenfeksiyonu*. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chen, Y., Wu, Q., Zhou, C., & Jin, Q. (2018). Facile preparation of Ce-doped TiO₂/diatomite granular composite with enhanced photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, 29(1), 106-116.
- Chládková, B., Evgenidou, E., Kvítek, L., Panáček, A., Zbořil, R., Kovář, P., & Lambropoulou, D. (2015). Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles for Reactive Red 195 removal: effect of humic acids, anions and scavengers. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 16514-16524.
- De Luna, M., Rivera, K., Suwannaruang, T., & Wantala, K. (2016). Alachlor photocatalytic degradation over uncalcined Fe–TiO₂ loaded on granular activated carbon under UV and visible light irradiation. *Desalination and Water Treatment*, 57(15), 6712-6722.
- Dikici, T., & Yurddaşkal, M. (2018). Anodik spark oksitleme tekniği ile üretilen titanyum dioksit (TiO₂) kaplamaların karakterizasyonu ve fotokatalitik özellikleri. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(1), 83-93.
- Dong, D., Wang, K., Yi, M., Liang, Y., Muhammad, Y., Wei, E., . . . Fujita, T. (2022). Preparation of TiO₂ photocatalyst microspheres by geopolymer technology for the degradation of tetracycline. *Journal of cleaner production*, 339, 130734.
- Du, J., Chen, H., Yang, H., Sang, R., Qian, Y., Li, Y., . . . Kang, D. J. (2013). A facile sol–gel method for synthesis of porous Nd-doped TiO₂ monolith with enhanced photocatalytic activity under UV–Vis irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 182, 87-94.
- Dursun, A. Y., & Tepe, O. (2011). Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 303-311.
- Ebrahimi, R., Maleki, A., Zandsalimi, Y., Ghanbari, R., Shahmoradi, B., Rezaee, R., . . . Puttaiah, S. H. (2019). Photocatalytic degradation of organic dyes using WO₃-doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 73, 297-305.
- El-Sheikh, A. H., Newman, A. P., Al-Daffaee, H., Phull, S., Cresswell, N., & York, S. (2004). Deposition of anatase on the surface of activated carbon. *Surface and Coatings Technology*, 187(2-3), 284-292.
- Enke, D., Janowski, F., & Schwieger, W. (2003). Porous glasses in the 21st century—a short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1-3), 19-30.
- Ertuş, E. B., Vakıfahmetoglu, C., & Öztürk, A. (2021). Enhanced methylene blue removal efficiency of TiO₂ embedded porous glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(2), 1530-1536.
- Ghanbari, S., Givianrad, M. H., & Aberoomand Azar, P. (2020). Synthesis and characterization of visible light driven N–Fe- codoped TiO₂/SiO₂ for simultaneous photoremoval of Cr (VI) and azo dyes in a novel fixed bed continuous flow photoreactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(3), 705-716.

- Ghosh, S., & Das, A. (2015). Modified titanium oxide (TiO₂) nanocomposites and its array of applications: a review. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 97(5), 491-514.
- Googerdchian, F., Moheb, A., Emadi, R., & Asgari, M. (2018). Optimization of Pb (II) ions adsorption on nanohydroxyapatite adsorbents by applying Taguchi method. *Journal of Hazardous Materials*, 349, 186-194.
- Gözmen, B., Turabik, M., & Hesenov, A. (2009). Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1487-1495.
- Guan, B., Yu, J., Guo, S., Yu, S., & Han, S. (2020). Porous nickel doped titanium dioxide nanoparticles with improved visible light photocatalytic activity. *Nanoscale Advances*, 2(3), 1352-1357.
- Gupta, V. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- Güngör, T., & Güngör, E. (2015). Bilgisayar Kontrollü Daldırılmalı Kaplama Sistem Tasarımı. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 1-4.
- Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of materials science*, 46(4), 855-874.
- Hasanuzzaman, M., Sajjia, M., Rafferty, A., & Olabi, A.-G. (2013). Thermal behaviour of zircon/zirconia-added chemically durable borosilicate porous glass. *Thermochimica Acta*, 555, 81-88.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, 182, 351-366.
- Hou, Z.-x., Wang, S.-h., Xue, Z.-l., Lu, H.-r., Niu, C.-l., Wang, H., . . . Su, C. (2010). Crystallization and microstructural characterization of B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass. *Journal of non-crystalline solids*, 356(4-5), 201-207.
- Hung, W.-C., Fu, S.-H., Tseng, J.-J., Chu, H., & Ko, T.-H. (2007). Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method. *Chemosphere*, 66(11), 2142-2151.
- Kanakaraju, D., Kockler, J., Motti, C. A., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2015). Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 45-55.
- Kang, H., Lee, C.-S., Kim, D.-Y., Kim, J., Choi, W., & Kim, H. (2011). Photocatalytic effect of thermal atomic layer deposition of TiO₂ on stainless steel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1-2), 6-11.
- Kang, M., Lee, J. H., Lee, S.-H., Chung, C.-H., Yoon, K. J., Ogino, K., . . . Choung, S.-J. (2003). Preparation of TiO₂ film by the MOCVD method and analysis for decomposition of trichloroethylene using in situ FT-IR spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193(1-2), 273-283.
- Karasu, B., & Sarıcaoğlu, B. (2018). Cam yüzey kaplama teknolojileri. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 5(2), 475-500.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676-4697.
- Khairy, M., & Zakaria, W. (2014). Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23(4), 419-426.
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation—A review. *Journal of environmental management*, 198, 78-94.

- Khalid, N., Majid, A., Tahir, M. B., Niaz, N., & Khalid, S. (2017). Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review. *Ceramics International*, 43(17), 14552-14571.
- Kiriakidou, F., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (1999). The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today*, 54(1), 119-130.
- Kos, L., Sojka-Ledakowicz, J., Michalska, K., & Perkowski, J. (2016). Decomposition of pollutants in textile wastewater during the Fenton process in the presence of iron nanocompounds. *Environment Protection Engineering*, 42(3).
- Kuldeep, A., Waghmare, R., & Garadkar, K. (2022). Green synthesis of TiO₂/CDs nanohybrid composite as an active photocatalyst for the photodegradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(10), 7933-7944.
- Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J., & Pillai, S. C. (2019). Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 1021-1064.
- Labreche, F., Berbadj, A., Brihi, N., Karima, R., & Jamoussi, B. (2018). Green photoluminescence, structural and optical properties of Nd-TiO₂ thin films. *Optik*, 172, 63-71.
- Lee, J. Y., & Choi, J.-H. (2019). Sonochemical Synthesis of Ce-doped TiO₂ Nanostructure: A Visible-Light-Driven Photocatalyst for Degradation of Toluene and O-Xylene. *Materials*, 12(8), 1265.
- Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1761-1769.
- Li, D., Zhu, Q., Han, C., Yang, Y., Jiang, W., & Zhang, Z. (2015). Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 398-408.
- Li, Y., Zhou, X., Chen, W., Li, L., Zen, M., Qin, S., & Sun, S. (2012). Photodecolorization of Rhodamine B on tungsten-doped TiO₂/activated carbon under visible-light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 227, 25-33.
- Liu, Y., Chen, X., Li, J., & Burda, C. (2005). Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts. *Chemosphere*, 61(1), 11-18.
- Liu, Y., Liu, J., Lin, Y., Zhang, Y., & Wei, Y. (2009). Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO₂ under low power LED visible light irradiation. *Ceramics International*, 35(8), 3061-3065.
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific reports*, 4(1), 1-8.
- Lv, T., Pan, L., Liu, X., & Sun, Z. (2012). Visible-light photocatalytic degradation of methyl orange by CdS-TiO₂-Au composites synthesized via microwave-assisted reaction. *Electrochimica acta*, 83, 216-220.
- Mahmiani, Y. (2016). *Ftalosiyeninle Kaplanmış Titanyumdioksidin Fotokatalitik Uygulamaları*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mishra, A., & Butola, B. S. (2019). Silver- Doped TiO₂- Coated Cotton Fabric as an Effective Photocatalytic System for Dye Decolorization in UV and Visible Light. *Photochemistry and Photobiology*, 95(2), 522-531.
- Mitrović, T., Tomić, N., Djukić-Vuković, A., Dohčević-Mitrović, Z., & Lazović, S. (2020). Atmospheric Plasma Supported by TiO₂ Catalyst for Decolourisation of Reactive Orange 16 Dye in Water. *Waste and Biomass Valorization*, 1-14.

- Mohammadi, M., Fray, D., & Mohammadi, A. (2008). Sol-gel nanostructured titanium dioxide: controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1-3), 392-402.
- Momeni, M., Golestani-Fard, F., Saghafian, H., Barati, N., & Khanahmadi, A. (2015). Development of visible light activated TiO₂ thin films on stainless steel via sol spraying with emphasis on microstructural evolution and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 357, 1902-1910.
- Mustafa, E., Başkurt, Ç. G., İyilikçi, G. Ö. A. P., Gülek, Ö., & Çelik, E. (2014). Su Bazlı Metilen Mavisi Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması İçin K₂La₂Ti₃O₁₀ Filmlerin Üretimi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 423-427.
- Naik, A. B., & Reddy, A. C. (2018). Optimization of tensile strength in TIG welding using the Taguchi method and analysis of variance (ANOVA). *Thermal Science and Engineering Progress*, 8, 327-339.
- Najafabadi, S. M., & Rashidi, F. (2019). Performance of a multistage rotating mesh support photoreactor immobilized with TiO₂ on photocatalytic degradation of PNP: Reactor construction and optimization. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 146, 107668.
- Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169-189.
- Natarajan, S., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 201-222.
- Nawi, M., & Sabar, S. (2012). Photocatalytic decolourisation of Reactive Red 4 dye by an immobilised TiO₂/chitosan layer by layer system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 372(1), 80-87.
- Nawi, M., Sabar, S., Jawad, A., & Ngah, W. W. (2010). Adsorption of Reactive Red 4 by immobilized chitosan on glass plates: towards the design of immobilized TiO₂-chitosan synergistic photocatalyst-adsorption bilayer system. *Biochemical Engineering Journal*, 49(3), 317-325.
- Nguyen, T. D., Jitae, K., Viet, N. M., Thang, P. Q., & Huong, P. T. (2019). Combination of La-TiO₂ and activated carbon fiber for degradation of toxic organic pollutants under the visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103180.
- Nijpanich, S., Hagio, T., Murase, K., Park, J.-H., Kamimoto, Y., Sakdapipanich, J., . . . Ichino, R. (2022). A tri-layer floating photocatalyst/adsorbent for the removal of organic compounds from wastewater: Layer-by-layer deposition of silicalite-1 and titania on hollow glass microspheres. *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102242.
- Nithya, N., Bhoopathi, G., Magesh, G., & Kumar, C. D. N. (2018). Neodymium doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 83, 70-82.
- Noorimotlagh, Z., Kazeminezhad, I., Jaafarzadeh, N., Ahmadi, M., & Ramezani, Z. (2020). Improved performance of immobilized TiO₂ under visible light for the commercial surfactant degradation: Role of carbon doped TiO₂ and anatase/rutile ratio. *Catalysis Today*, 348, 277-289.
- Ong, C. B., Mohammad, A. W., & Ng, L. Y. (2019). Integrated adsorption-solar photocatalytic membrane reactor for degradation of hazardous Congo red using Fe-doped ZnO and Fe-doped ZnO/rGO nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(33), 33856-33869.

- Örün, H. (2018). *MnO nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik proseste uygulaması*. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özçelik, F. S. (2020). *Reaktif Red 195 tekstil boyarmaddesinin sulu çözeltilerden çelik elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon ile giderimi*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özler, F. B. (2007). *Titanyum Ve Alaşımlarının Sol-jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özmen, M. (2006). *Titanyum dioksit (TiO₂) ince filmi üzerine çeşitli organik bileşiklerin immobilizasyonu ve uygulamaları*. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Öztürk, H. Y. (2010). *Co²⁺ katkılı TiO₂ ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi*. Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik Anabilim Dalı.
- Padikkaparambil, S., Narayanan, B., Yaakob, Z., Viswanathan, S., & Tasirin, S. M. (2013). Au/TiO₂ reusable photocatalysts for dye degradation. *International Journal of Photoenergy*, 2013.
- Park, Y., Kim, W., Park, H., Tachikawa, T., Majima, T., & Choi, W. (2009). Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2), 355-361.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., . . . O'shea, K. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- Ram, C., Pareek, R. K., & Singh, V. (2012). Photocatalytic degradation of textile dye by using titanium dioxide nanocatalyst. *International Journal of Theoretical & Applied Sciences*, 4(2), 82-88.
- Rauf, M., & Ashraf, S. S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical engineering journal*, 151(1-3), 10-18.
- Rauf, M., Meetani, M., & Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, 276(1-3), 13-27.
- Rengaraj, S., Venkataraj, S., Yeon, J.-W., Kim, Y., Li, X., & Pang, G. (2007). Preparation, characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr (VI) under UV light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77(1-2), 157-165.
- Rincón, G. J., & La Motta, E. J. (2019). A fluidized-bed reactor for the photocatalytic mineralization of phenol on TiO₂-coated silica gel. *Heliyon*, 5(6), e01966.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar energy materials and solar cells*, 77(1), 65-82.
- Samanta, M., Mukherjee, M., Ghorai, U. K., Bose, C., & Chattopadhyay, K. K. (2020). Room temperature processed copper phthalocyanine nanorods: A potential sonophotocatalyst for textile dye removal. *Materials Research Bulletin*, 123, 110725.
- Samsudin, E. M., & Abd Hamid, S. B. (2017). Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst. *Applied Surface Science*, 391, 326-336.
- Sayılkan, F. (2007). Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi.
- Shayegan, Z., Lee, C.-S., & Haghghat, F. (2018). TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2408-2439.
- Shen, C., Pang, K., Du, L., & Luo, G. (2017). Green synthesis and enhanced photocatalytic activity of Ce-doped TiO₂ nanoparticles supported on porous glass. *Particuology*, 34, 103-109.

- Shen, C., Wang, Y., Xu, J., & Luo, G. (2012). Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on porous glass beads. *Chemical Engineering Journal*, 209, 478-485.
- Sheng, Y., Wei, Z., Miao, H., Yao, W., Li, H., & Zhu, Y. (2019). Enhanced organic pollutant photodegradation via adsorption/photocatalysis synergy using a 3D g-C₃N₄/TiO₂ free-separation photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 370, 287-294.
- Shokri, A. (2016). Application of Sonocatalyst and Sonophotocatalyst for Degradation of Acid Red 14 in Aqueous Environment. *Archives of Hygiene Sciences*, 5(4), 229-235.
- Silvestri, S., Goncalves, M. G., da Silva Veiga, P. A., da Silva Matos, T. T., Peralta-Zamora, P., & Mangrich, A. S. (2019). TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102879.
- Sınağ, A. T. D., & Esen, B. Y. *Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi*. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.
- Somayajula, A., Asaithambi, P., Susree, M., & Matheswaran, M. (2012). Sono-electrochemical oxidation for decolorization of Reactive Red 195. *Ultrasonics sonochemistry*, 19(4), 803-811.
- Sung-Suh, H. M., Choi, J. R., Hah, H. J., Koo, S. M., & Bae, Y. C. (2004). Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163(1-2), 37-44.
- Szkoda, M., Siuzdak, K., & Lisowska-Oleksiak, A. (2016). Non-metal doped TiO₂ nanotube arrays for high efficiency photocatalytic decomposition of organic species in water. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 84, 141-145.
- Şam, E. D., Ürgen, M., & Tepehan, F. Z. (2011). TiO₂ fotokatalistleri. *İTÜDERGİSİ/d*, 6(5-6).
- Türkyılmaz, M. (2021). Endosülfanın gümüş katkılı manyetik fotokatalizör ile gideriminin incelenmesi ve Taguchi deney tasarım metoduyla optimizasyonu.
- Wang, R.-C., Fan, K.-S., & Chang, J.-S. (2009). Removal of acid dye by ZnFe₂O₄/TiO₂-immobilized granular activated carbon under visible light irradiation in a recycle liquid-solid fluidized bed. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(5), 533-540.
- Wang, Y. M., Liu, S. W., Xiu, Z., Jiao, X. B., Cui, X. P., & Pan, J. (2006). Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO₂. *Materials Letters*, 60(7), 974-978.
- Wong, C. L., Tan, Y. N., & Mohamed, A. R. (2011). A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *Journal of environmental management*, 92(7), 1669-1680.
- Wu, Y., Zhang, J., Xiao, L., & Chen, F. (2010). Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light. *Applied Surface Science*, 256(13), 4260-4268.
- Xie, Y., McAllister, S. D., Edwards, D. B., & Cheng, I. F. (2011). Fabrication of porous hollow glass microspheres. *Journal of Power sources*, 196(24), 10727-10730.
- Xie, Y., & Yuan, C. (2004). Photocatalysis of neodymium ion modified TiO₂ sol under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 221(1-4), 17-24.
- Xie, Y., Yuan, C., & Li, X. (2005). Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln³⁺-TiO₂ sol in aqueous solution under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 117(3), 325-333.

- Xu, G., Zheng, Z., Wu, Y., & Feng, N. (2009). Effect of silica on the microstructure and photocatalytic properties of titania. *Ceramics International*, 35(1), 1-5.
- Xu, J.-H., Li, J., Dai, W.-L., Cao, Y., Li, H., & Fan, K. (2008). Simple fabrication of twist-like helix N, S-codoped titania photocatalyst with visible-light response. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(1), 72-80.
- Xu, Y.-H., Chen, C., Yang, X.-L., Li, X., & Wang, B.-F. (2009). Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymium-doped TiO₂ nanotubes. *Applied Surface Science*, 255(20), 8624-8628.
- Ye, Q., Liu, P., Tang, Z., & Zhai, L. (2007). Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 81(5), 627-631.
- Yin, S., Komatsu, M., Zhang, Q., Saito, F., & Sato, T. (2007). Synthesis of visible-light responsive nitrogen/carbon doped titania photocatalyst by mechanochemical doping. *Journal of materials science*, 42(7), 2399-2404.
- Zainal, Z., Hui, L. K., Hussein, M. Z., & Abdullah, A. H. (2009). Characterization of TiO₂-chitosan/glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 138-145.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A., Habibi, M., Akia, M., & Isa, M. H. (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1-36.
- Zhang, Y., Jiang, W., Ren, Y., Wang, B., Liu, Y., Hua, Q., & Tang, J. (2020). Efficient photocatalytic degradation of 2-chloro-4, 6-dinitroresorcinol in salty industrial wastewater using glass-supported TiO₂. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(3), 536-545.
- Zhao, C., Zhou, Y., de Ridder, D. J., Zhai, J., Wei, Y., & Deng, H. (2014). Advantages of TiO₂/5A composite catalyst for photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution: comparison between TiO₂ and TiO₂/5A composite system. *Chemical Engineering Journal*, 248, 280-289.
- Zhu, L., Kong, X., Yang, C., Ren, B., & Tang, Q. (2020). Fabrication and characterization of the magnetic separation photocatalyst C-TiO₂@ Fe₃O₄/AC with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 381, 120910.
- Zolfaghari, G., Esmaili-Sari, A., Anbia, M., Younesi, H., Amirmahmoodi, S., & Ghafari-Nazari, A. (2011). Taguchi optimization approach for Pb (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1046-1055.