



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**NADİR TOPRAK İYONU KATKILI TiO<sub>2</sub> İLE  
SULARDAN ORGANİK MADDE GİDERİMİ**

**Sefa METE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ocak, 2023**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Sefa METE tarafından hazırlanan “Nadir Toprak İyonu Katkılı TiO<sub>2</sub> İle Sulardan Organik Madde Giderimi” adlı tez çalışması 23/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK

.....

#### Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

.....

#### Üye

Dr.Öğr.Üyesi Gülnihal KARA

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 211001028 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.

Sefa METE

21.12.2022

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## NADİR TOPRAK İYONU KATKILI TiO<sub>2</sub> İLE SULARDAN ORGANİK MADDE GİDERİMİ

Sefa METE

Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2023, 65 Sayfa

Jüri

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR  
Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK  
Dr.Öğr.Üyesi Gülnihal KARA

Bu tez çalışmasında hidroflorik asit kullanılarak yüzeyleri poröz hale getirilen mikro boyutlu cam boncukların üzerine lantan (La) ve TiO<sub>2</sub> kaplanarak bir fotokatalizör üretilmiş ve sulardan hümitik asit gideriminde etkinliği incelenmiştir. Cam boncuklar TiO<sub>2</sub>'in arıtım sonrası çözeltiden ayrılmasını kolaylaştırmak ve fotokatalizörün adsorpsiyon kabiliyetini artırmak, La ise görünür ışımın altında fotokataliz etkinliği sağlamak amacıyla eklenmiştir. Üretilen fotokatalizörün taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım X-ışını (SEM-EDX), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını kırınım (XRD) analizleri ile yapısal özellikleri incelenmiştir. Fotokatalizörün görünür ışık altında susul ortamlardan hümitik asit giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Bu amaçla Taguchi deneysel tasarımı uygulanmış, bağımsız değişken olarak fotokatalizör miktarı, çözelti başlangıç pH'sı, reaksiyon süresi, hümitik asit başlangıç konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu seçilmiştir. 5 faktör ve 3 seviyeli ortogonal dizi seti oluşturulmuş ve hümitik asit giderimi için kesikli deneyler yapılmıştır. Sonuçlar varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. En yüksek hümitik asit giderimi 0.4 g/L fotokatalizör miktarı, başlangıç pH değeri 10, 30 dk reaksiyon süresi, 20 mg/L hümitik asit konsantrasyonu ve 18 W ışık yoğunluğu şartlarında %54.07 olarak belirlenmiştir. Sinyal/gürültü (S/N) oranlarına göre bağımsız değişkenlerin hümitik asit gideriminde etki sıralaması fotokatalizör miktarı, çözelti başlangıç pH değeri, ışık yoğunluğu, reaksiyon süresi ve hümitik asit konsantrasyonu olarak tespit edilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre P değerleri incelendiğinde fotokatalizör miktarının istatistikî olarak %95 anlamlılık seviyesinde olduğu, bunun dışında diğer parametrelerin anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotokataliz, hümitik asit, lantan, nadir toprak iyonu, poröz cam boncuk, titanyum dioksit.

## ABSTRACT

## MS THESIS

# REMOVAL OF ORGANIC MATTER FROM WATERS BY RARE EARTH IONS DOPED TiO<sub>2</sub>

Sefa METE

Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Environmental Engineering

Advisor: Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2023, 65 Pages

Jury  
Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR  
Asst.Prof.Dr. Zehra GÖK  
Asst.Prof.Dr. Gülnihal KARA

In this thesis, a photocatalyst was produced by coating lanthanum (La) and TiO<sub>2</sub> on micro-sized glass beads whose surfaces were made porous by using hydrofluoric acid and its humic acid removal efficiency from water was investigated. Glass beads were added to facilitate the separation of TiO<sub>2</sub> from the solution after treatment and to increase the adsorption ability of the photocatalyst, while La was added to provide photocatalysis efficiency under visible radiation. The structural properties of the produced photocatalyst were investigated by scanning electron microscope-energy dispersion X-ray (SEM-EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) analyzes. The efficiency of the photocatalyst in the removal of humic acid from aquatic environments under visible light was investigated. For this purpose, Taguchi experimental design was applied and the amount of photocatalyst, initial solution pH, reaction time, initial humic acid concentration and light intensity were selected as independent variables. A set of 5 factors and 3 levels of orthogonal arrays were created and batch experiments were performed for humic acid removal. The results were evaluated by analysis of variance (ANOVA). The highest humic acid removal was determined as 54.07% under the conditions of 0.4 g/L photocatalyst amount, initial pH value of 10, 30 min reaction time, 20 mg/L humic acid concentration and 18 W light intensity. The effect rank of the independent variables on humic acid removal was determined as the amount of photocatalyst, initial solution pH, light intensity, reaction time and humic acid concentration, according to the signal/noise (S/N) ratios. According to the ANOVA results, when the P values were examined, it was determined that the amount of photocatalyst was statistically at 95% significance level, and other parameters were not significant.

**Keywords:** Photocatalysis, humic acid, lanthanum, rare earth ion, porous glass beads, titanium dioxide.

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca her aşamada benden bilgi ve desteğini hiç esirgemeyen, bana bilgisiyle her zaman ışık tutan değerli hocam Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a ve katkılarından dolayı Arş.Grv. Mehmet TÜRKYILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Sefa METE  
KONYA-2022



# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>ix</b>
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>4</b>
2.1. Kataliz .....	4
2.1.1. Homojen Kataliz .....	4
2.1.2. Heterojen Kataliz .....	5
2.1.3. Fotokataliz .....	5
2.1.3.1. TiO <sub>2</sub> Yarı İletken Fotokatalizörü .....	7
2.1.3.2. TiO <sub>2</sub> 'in kullanılmasında karşılaşılan problemler .....	9
2.1.3.3. Fotokatalizörlerin Doplanması .....	11
2.1.3.4. Doplama İşleminde Kullanılan Sentez Yöntemleri.....	16
2.1.3.5. Nadir Toprak Elementleri .....	18
2.2. Adsorpsiyon ve Fotokataliz Proseslerinin Sinerjik Etkisi.....	19
2.2.1. Cam Boncuklar (Cam Mikro Küreler).....	21
2.3. Hümik Asit.....	23
2.4. Deneysel Tasarım Metodu Taguchi Yöntemi.....	26
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>28</b>
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar .....	28
3.2. Poröz Cam Boncukların (PCB) Hazırlanması .....	29
3.3. Cam Boncuk Üzerine Desteklenmiş La/TiO <sub>2</sub> Fotokatalizörünün Hazırlanması..	31
3.4. La-TiO <sub>2</sub> /PCB'nin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi .....	31
3.5. Hümik Asit Çözeltilisinin Hazırlanması .....	33
3.6. Fotokataliz Düzenegi .....	34
3.7. Kesikli Fotokataliz Deneylerinin Yapılması.....	35
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>37</b>
4.1. X-Işını Kırınımı Analizi Sonuçları .....	37
4.2. SEM-EDX Analizi Sonuçları .....	37
4.3. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analiz Sonuçları.....	42
4.4. Kesikli Fotokataliz Deneyleri.....	42
4.4.1. Bağımsız Değişkenlerin Hümik Asit Giderimine Etkisi .....	46
4.4.2. Varyans Analizi Sonuçları .....	49
4.4.3. Literatürle Kıyaslama .....	51

<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>55</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>57</b>





## SİMGELER VE KISALTMALAR

Ag	: Gümüş
ANOVA	: Varyans analizi
Au	: Altın
CB	: Cam boncuk
CB	: İletim bandı
CVD	: Kimyasal buhar birikim
DOM	: Doğal organik madde
DYÜ	: Dezenfeksiyon yan ürünü
EDX	: Enerji dağılım X-ışını
FA	: Fulvik asit
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HA	: Hümik asit
HF	: Hidroflorik asit
HGM	: İçi boş cam mikro küre
İOP	: İleri oksidasyon prosesi
La	: Lantan
OH•	: Hidroksil radikali
PCB	: Poröz cam boncuk
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
S/N	: Sinyal/gürültü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SGM	: Katı cam mikro küre
THM	: Trihalometan
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
TOK	: Toplam organik karbon
UV	: Ultraviyole
VB	: Valens bandı
XRD	: X-ışını kırınım

## 1.GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliğinin artması, su kaynaklarının azalması gibi nedenlerle su kirliliğinin kontrolü, özellikle birçok kirleticiyi içeren atıksuların arıtımı daha da önem kazanmaktadır. Su kirliliği, bugün dünyanın karşı karşıya olduğu en büyük sorunlardan birisidir, her geçen yıl artmaktadır ve yeryüzünde ciddi, telafisi mümkün olmayan zararlara neden olmaktadır. Özellikle endüstriyel deşarjlar, aşırı pestisit kullanımı, tarım sektöründe kullanılan gübre, ilaç kalıntıları ve evsel atıkların düzenli depolanmasından kaynaklı kirleticiler sucül ortamlarda etkili olmaktadır. Su içerisinde boyalar, farmasötikler ve endokrin bozucu bileşikler gibi organik kirleticilerin oluşumu, biyolojik birikimleri, toksisiteleri ve çevreye yönelik potansiyel riskleri nedeniyle endişelere yol açmaktadır. Bu kirleticiler günlük olarak yüksek miktarlarda üretilir ve doğrudan veya dolaylı olarak atıksulara karışmaktadır. Konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, bu kirleticilerin ayrıştırılmasında verimsiz kalmaktadır. Bu nedenle, organik kirleticilerin giderilmesi için sürdürülebilir ve etkili tekniklerin geliştirilmesi, yeni malzemelerin tasarlanması ve sentezlenmesi için ihtiyaçlar oluşmuştur. Bu konuda su arıtma teknolojileri türüne göre çeşitli malzemeler kullanılmıştır. Nanoparçacıklar sahip oldukları yüzey özellikleri, yüzeyinde çeşitli modifikasyonlar yapılabilme olanaklarının olması ve farklı bağlarla zenginleştirilebilmesi nedeniyle pek çok bilim alanında yaygınlıkla kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı sulardan kirleticilerin giderilmesinde de kullanımı söz konusudur.

Son zamanlarda, farklı türlerdeki kirleticilerin gideriminde geleneksel arıtım yöntemlerinin yetersiz kalabilmesi nedeniyle ileri oksidasyon prosesleri daha fazla ilgi görmektedir. İleri oksidasyon prosesleri çevre dostu, ekonomik ve suda bulunan birçok organik kirletici maddeyi parçalayarak giderebilen yöntemlerdir. Atıksulardan organik atıkların ayrıştırılması için en iyi yaklaşım organik atıkların fotokatalitik bozunmasıdır. Literatürde organik kirleticilerin fotokatalizi ile ilgili bilimsel çalışmalar mevcuttur. Çeşitli fotokatalizörler arasında  $TiO_2$  düşük maliyet, yüksek kimyasal stabilite ve toksik olmaması gibi benzersiz özellikleri nedeniyle diğerlerine kıyasla en çok tercih edilen yarı iletkenidir. Ancak uygulamada  $TiO_2$ 'in geniş bant aralığı nedeniyle ultraviyole (UV) ışınım altında reaktif olması ve ışınım sonucu üretilen elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonu nedeniyle katalitik aktivitesinin yetersiz hale gelebilmesi gibi iki temel sınırlama mevcuttur. Geleneksel fotokatalizör olarak kullanılan  $TiO_2$ 'in sınırlamalarının üstesinden gelmek ve fotokatalitik aktivitesini geliştirmek için uygulanan çeşitli

modifikasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında kimyasal modifikasyon (doplama),  $TiO_2$ 'in bant aralığı enerjisini azaltmak için kullanılmıştır.  $TiO_2$  yarı iletkeni ile metal doplama, ametal doplama, metal-metal doplama, metal-ametal doplama, asil metal doplama, metal oksit doplama ve geçiş metali doplama olmak üzere suların arıtılması için ve  $TiO_2$ 'in fotokatalitik aktivitesini artırmak için çeşitli yaklaşımlar çalışılmıştır. Günümüzde nadir toprak elementleri ile doplama araştırmacıların dikkatini daha çok çekmektedir. Nadir toprak metalleri dikkat çekici derecede parlak, manyetik ve elektrokimyasal özelliklere sahiptir. Farklı nadir toprak elementleri arasında lantan (La) elementi, tüm lantanit elementleri arasında bu çalışmada  $TiO_2$  fotokatalizörüne dopant olarak seçilmiştir. Çünkü La doplanmış  $TiO_2$ , dar bant boşluğu nedeniyle görünür ışığı toplayabilir, La katkı maddesi elektron boşluğu ayrımı geliştirir ve yük taşıyıcı rekombinasyonunu sonlandırır. Dopant olarak lantanitler, kızılötesine yakın ışığa sergiler ve optoelektronik uygulamalarda faydalıdır.

İyon yarıçapındaki bir uyumsuzluk ve yük dengesizlikleri nedeniyle, nadir toprak iyonlarını kimyasal yöntemle kristal  $TiO_2$ 'e dahil etmek kolay değildir. Nadir toprak iyonu katkılı kristal  $TiO_2$  küresel parçacıkları elde etmek daha zordur çünkü yüzey aktif maddeler genellikle küresel parçacıkların oluşumunu indüklemek için kullanılır. Yüzey aktif maddeyi uzaklaştırmak ve kristalli  $TiO_2$  elde etmek için genellikle ek bir ısıl işlem veya çoklu bir işlem söz konusudur. Genellikle katkılama için sol-jel, hidrotermal ve solvotermal metodu gibi birçok sentezleme metodu mevcuttur. Sol-jel yöntemi düşük verim ve aglomerat (yığın) oluşumu ile sonuçlanacak olan çok sayıda prosedürü ve kalsinasyonu içerir. Hidrotermal veya solvotermal yöntemler, genellikle uzun saatler süren sürekli bir işleme ihtiyaç duyar. Bu nedenle, nadir toprak katkılı kristal  $TiO_2$ 'i hızlı, orta ve ölçeklenebilir bir sentez yöntemiyle sentezlemek uzun zamandır büyük bir zorluk olmuştur.

Bu amaçla tez çalışmasında, nadir toprak elementlerinden lantan ile katkılanmış  $TiO_2$  gözenekli hale getirilen cam kürecikler üzerine, yüzey aktif madde kullanımının olmadığı, iyon değiştirme ve kalsinasyon proseslerini içeren yeşil bir yöntemle sabitlenmiş ve üretilen bu fotokatalizör varlığında sulardan örnek organik kirletici olarak seçilen hümik asit giderimi ve ortam şartlarının giderim verimine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Farklı sentez yöntemleri içerisinde yüzey aktif madde kullanılmaması nedeniyle daha çevre dostu, yeşil kimya prensiplerine uyumlu, üretimi kolay ve bu nedenle endüstriyel ölçekte üretimi de kolay olan bir yöntem seçilmiştir. Üretilen fotokatalizörün yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu-

enerji dağılım X-ışını (SEM-EDX), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) ve X-ışını kırınım (XRD) analizleri ile aydınlatılmıştır. Ortam şartlarının etkisini belirlemek amacıyla Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılmış ve varyans analizleriyle (ANOVA) sonuçlar istatistiki olarak yorumlanmıştır.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Kataliz

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denir (Avşar, 2008). Bu işlem yalnızca mevcut bir reaksiyona sahip olan kimyasallarla çalışır ve ticari amaçlarla reaksiyonu hızlandırmak için kullanılmaktadır. Kataliz fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde önemli bir rol oynar (Védrine, 2019). Kataliz, sürdürülebilir bir dünyanın gelişimi için gereklidir ve çok çeşitli sektörlerde, ürünlerde ve süreçlerde sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmada önemli bir teknolojidir. Katalizin doğası, katalizin bu üç özelliğinin (seçicilik, çevreci, kolay geri kazanım) devam ettiği ve sürdürülebilirliğe yönelik katalizle ilgili tüm araştırma ve geliştirme faaliyetlerinde odak noktası olmaya devam edeceği şekildedir (Védrine, 2018). Yapılan araştırmaların hedefleri, ilgili katalitik reaksiyonlar için seçicilik, stabilite ve kolay geri kazanım sunan verimli katalizörler elde etmeyi içerir. Bu bağlamda, nanoyapılar, kimyasal reaksiyonlarda katalizör grupları için katalizör veya destek olarak kullanılacak umut verici malzemelerdir (Petry ve ark., 2019).

#### 2.1.1. Homojen Kataliz

Tepkime karışımı ile aynı fazda bulunan katalizörlere homojen katalizör, uygulanan işleme homojen kataliz adı verilmektedir. Homojen kataliz alanındaki gelişmeler geçiş metali komplekslerinin kullanımına bağlıyken, ucuz ve daha az toksik geçiş metallerine dayanan yeni alternatifler arayışı hem akademik hem de endüstriyel kimyada önemli bir ilgi görmüştür (Valyaev ve ark., 2016).

Homojen katalizde, katalizörler reaktiflerle aynı fazdadır ve çoğu zaman ürünler de katalizörler ile reaktifin yeterli temasından yararlanır ve böylece yüksek katalitik verimliliğe neden olmaktadır. Homojen katalizörler genellikle sadece yüksek aktiviteye değil, aynı zamanda son derecede yüksek ve genellikle ayarlanabilir seçiciliğe sahiptir (Chen ve ark., 2018). Homojen katalizörlerin çoğu zaman geri kazanılması zordur ve/veya reaksiyon sırasında ayrışırlar. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için araştırmacılar, homojen katalizörleri heterojenleştirmek için yöntemler geliştirmişlerdir (Luz ve ark., 2010).

### 2.1.2. Heterojen Kataliz

Heterojen kataliz, reaktanların ve katalizörün fazlarının farklı olduğu bir kataliz şeklidir. Katı bir yüzeye (katalizör) adsorbe edilen gaz veya sıvı maddelerin (reaktanlar) bir karışımıdır (Souček ve ark., 2019). Heterojen kataliz, modern endüstrilerde hayati öneme sahiptir ve temel sorunları ile her zaman akademik olarak ilgi görmektedir (Huang ve Li, 2016). Kimya endüstrisi, tarım, ilaç ve çok sayıda malzeme alanında temel ürünlerin üretiminde önemli bir konuma sahiptir (Second ve ark., 2008). Heterojen katalizin temel görevlerinden biri, yüksek performanslı katalizörler tasarlamak ve geliştirmektir. Önemli bir heterojen katalizör türü olan metal katalizörler, oksidasyon ve seçici hidrojenasyon gibi birçok önemli reaksiyonda yaygın olarak uygulanmıştır (Lei ve ark., 2010).

Homojen katalizörlerle karşılaştırıldığında heterojen olanlar, katalizör ayırma ve rejenerasyonda önemli avantajlara sahiptir. Ancak katalitik aktiviteleri genellikle homojen katalizörlerden daha düşüktür. Bu nedenle, bu heterojen katalizörler için katalitik performansların geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılması önerilmektedir (Wang ve ark., 2018).

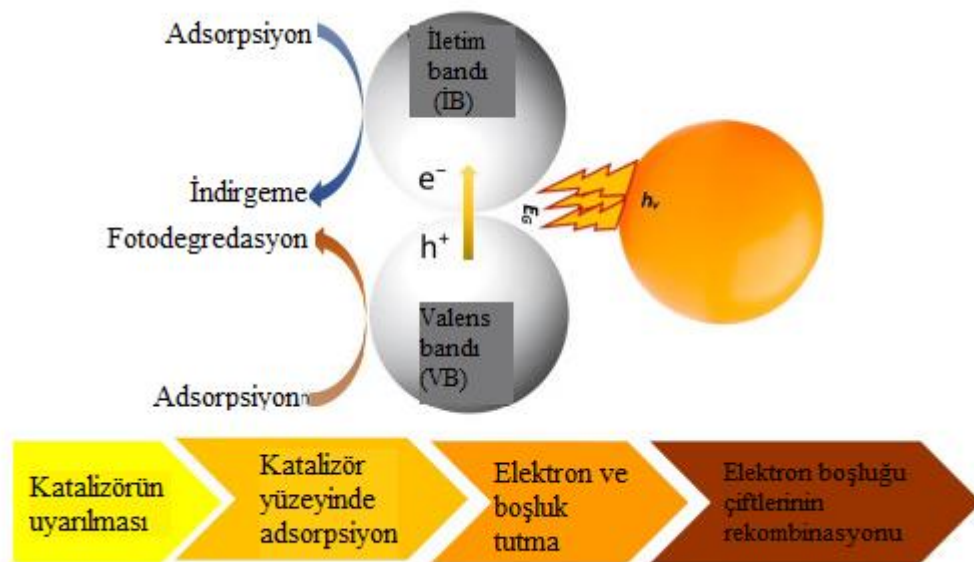
### 2.1.3. Fotokataliz

Sanayileşme ile birlikte, çeşitli kirleticiler atıksu deşarjı yoluyla çevresel ortamlara kolayca karışarak, toksisiteleri nedeniyle insan yaşamı ve sucul ekosistemler için zararlı bir tehlike oluşturmuştur. Bu nedenle, kirleticilerin uzaklaştırılması için yeni malzemelerin tasarlanması ve sentezlenmesi için ihtiyaçlar oluşmuştur. Bu konuda su arıtma teknolojileri türüne göre çeşitli malzemeler kullanılmıştır (Wang ve Wang, 2015; Rani ve ark., 2018).

Fotokataliz ilk olarak 1911 yılında Alman kimyager Dr. Alexander Eibner tarafından, güneş ışığının varlığında çinko oksit kullanarak koyu mavi pigmenti ağartma tekniği kullanılarak bildirilmiştir (Hisatomi ve Domen, 2019). Fotokataliz bir veya daha fazla reaksiyona giren tür tarafından ışığın emilmesini içeren bir kimyasal reaksiyon olan fotoreaksiyon hızının, kimyasal reaksiyona tüketilmeden katılan maddeler (katalizörler) eklenerek değiştirilmesiyle sonuçlanan bir kataliz türüdür. Özellikle suların yeniden kullanımı gibi gelişmiş arıtma işlemlerinde, mikro kirleticilerin nihai dezenfeksiyonu veya giderilmesi için kullanılabilen bir teknolojidir (Wu ve ark., 2020).

Fotokatalizör, ışık enerjisini elektron boşluğu çiftlerinin kimyasal enerjisine dönüştüren bir yarı iletken olmasından dolayı katı bir fotokatalizör seçildiğinde kimyasal ve fiziksel stabilite, toksik olmayan yapı, kullanılabilirlik ve düşük maliyetle birlikte uygun bir enerji bant aralığı dikkate alınmalıdır. Fotokataliz etkinliği, redoks reaksiyonunu yürütmek için sırasıyla iletim bandında (CB) ve valens bandında (VB) ayrı bir çift elektron ve boşluk oluşturan bir yarı iletkenine doğru ışık aydınlatmasıyla gerçekleştirilir (Şekil 2.1). Oluşan elektron boşluğu çiftleri, serbest radikal üretmek için substrat ile reaksiyona girer. İkincil reaksiyonlar gerçekleşir, bu radikaller farklı yararlı ürünler üretmek için reaktan ile reaksiyona girerler. Sadece güneşten veya lambalardan kolayca elde edilebilen foton enerjisine ihtiyaç duyduğundan, fotokataliz çevreye zarar vermeyen ve enerji tasarrufu sağlayan bir yöntem olarak kabul edilir ve keşfedildiği günden bu yana büyük ilgi görmüştür (Tahir ve ark., 2020; Wu ve ark., 2020).

Fotokatalizin yukarıda belirtilen özelliklerinin yanı sıra dezavantajları da vardır. Fotokatalitik işlemin dezavantajı, organik/inorganik kirleticilerin fotodegradasyonunun ikincil kirlenmeye ve fotokatalizör kaybına neden olduktan sonra, nano boyutta toz halindeki katalizör parçacıklarının tamamen arıtılmış sudan ayrılmasıdır. Bu sorunu azaltmak için, katalizörler şeffaf alt tabakalar üzerinde hareketsizleştirilmiş olarak kullanılmaktadır (Komaraiah ve ark., 2020).



Şekil 2.1. Fotodegradasyon sırasında fotokataliz mekanizması

Genellikle kullanılan fotokatalizörler,  $TiO_2$ ,  $CdS$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ , vb. gibi yarı iletkenlerdir. İdeal bir fotokatalizör korozyon direncine ve ikincil bir kirliliğe neden

olmaz, toksik değildir, dar bant boşluğu enerjisine, düşük maliyete, daha yüksek görünür ışık verimliliğine, daha düşük rekombinasyon oranına ve yüksek stabiliteye sahip olmalıdır. Enerjinin korunması ve depolanması, koku giderimi, sterilizasyon, kendi kendini temizleme, atıksu arıtma vb. için yarı iletken fotokatalizör kullanmak mümkündür (Chowdhury ve ark., 2018; Pedanekar ve ark., 2020).

Fakat bu yarı iletkenlerin uygulanmasının aşağıda belirtilen bazı olumsuz etkileri vardır:

- Yarı iletken malzemelerin çoğunda görünür ışık aktif değildir veya zayıf aktivite gösterir,
- Yüksek bant boşluğu enerjisi,
- Hızlı elektron boşluğu ( $e^-/h^+$ ) çifti rekombinasyon oranı,
- Nanopartiküllerin aglomerasyonu,
- Fotokatalizden sonra katalizörün sulu çözeltiden ayrılmasında zorluk,
- Tekrar kullanılabilirlik (Chowdhury ve ark., 2018).

### 2.1.3.1. $TiO_2$ Yarı İletken Fotokatalizörü

Kirleticilerin bozunması konusunda bilimsel araştırmalara son yıllarda ilgi artmıştır. Yarı iletkenleri fotokatalizör olarak kullanmanın büyük avantajları, son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Liang ve ark., 2020). Fujishima ve Honda 1972 yılında suyun fotoelektrolizini keşfettiğinden beri,  $TiO_2$  harici bir voltaj uygulamadan kirleticileri ayırtmak için kullanmıştır. Pozitif valans bandı kenarına sahip tek kristal n-tipi  $TiO_2$  (rutil) yarı iletken elektrotların suyu oksijene oksitlediği gözlemlenmiştir. Bu keşif, Frank ve Bard'ın 1977'de sudaki siyanürün oksidasyonu için  $TiO_2$  kullanmasına yol açmıştır. O zamandan beri  $TiO_2$ , hidrojen ve elektrik enerjisi üretimi için güneş pillerinde, elektronik cihazlarda ve optik kaplamalarda fotokatalizör gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (McManamon ve ark., 2011).

Titanyum dioksitin ( $TiO_2$ ) genel özellikleri;

- Ekonomik,
- Çalışma sıcaklığı düşük,
- Kolay kullanılabilirlik ve fotoaktivite,
- Biyolojik olarak inert yapıda,
- Suda çözünmez,
- Toksik olmayan bir yarı iletken oluşudur (Al-Mamun ve ark., 2019).

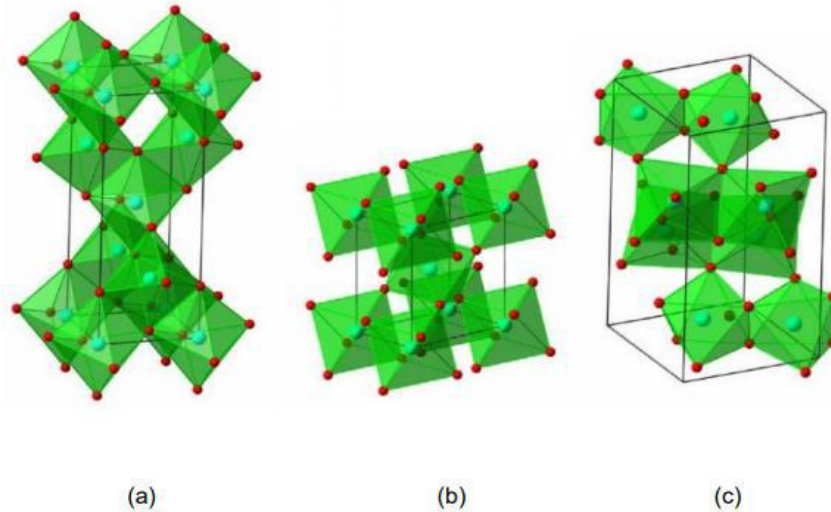


Burada belirtilen bazı özellikler gibi belirgin üstünlükleri nedeniyle fotokataliz alanında çokça kullanılmıştır. Genel olarak  $TiO_2$ , fotoreaksiyona başlamak için 400 nm'den daha düşük bir dalga boyuna ve uyarma ışığı gerektiren geniş bir bant aralığına (3.0-3.2 eV) sahip bir yarı iletkenidir (Khaki ve ark., 2017). Ayrıca  $TiO_2$  elektronik yapı, ışık soğurma özellikleri ve yük taşıma özellikleri arasında uygun bir kombinasyona sahiptir. Toksik yan ürünleri kolayca çözebilen ve üretebilen GaP veya CdS gibi diğer yarı iletkenlerin aksine fotokimyasal veya kimyasal olarak kararlı bir bileşiktir.  $TiO_2$ , kirletici maddeleri ayrıştırmak için normal olarak kullanılan bir oksidatif reaksiyon da dahil olmak üzere çevresel arıtma işlemleri sırasında mükemmel avantajlar sunmaktadır (Khaki ve ark., 2017). Özellikle  $TiO_2$  su ve havanın kirleticilerinden arıtımında önemlidir.  $TiO_2$ 'de, gelen fotonlar tarafından üretilen elektron boşluğu çiftleri, yüzeyine fiziksel olarak adsorbe edilmiş yabancı moleküllerle etkileşime girmesine izin veren bir yol izler. Boşluklar, kirleticileri parçalayan ve ayrıca çözeltideki bakterileri öldüren, yüksek reaktiviteye sahip kirleticileri oksitleyebilir (örneğin;  $O^{2-}$ ,  $\bullet OH$ ,  $H_2O_2$ ) (Inagaki ve Kang, 2014; McKeen, 2017; Sanzone ve ark., 2018).

$TiO_2$  brokit, anataz ve rutil gibi farklı kristal fazlara sahiptir (Şekil 2.2). Bu fazlardan birisi olan anataz, ultraviyole (UV) ışınlarının altında aktiftir. Anataz normalde sol-jel işleminde üretilen fazdır. Ancak brokit, düşük sıcaklıkta asidik bir ortamda çökeltme gerçekleştirildiğinde çoğunlukla bir yan ürün olarak bulunur.

Rutil kararlı bir yapı iken hem brokit hem de anataz yarı kararlıdır ve genellikle ısıtıldığında rutile dönüşürler (Khaki ve ark., 2017). Rutil  $TiO_2$  pigmentleri, ışığı daha verimli şekilde dağıtırlar, daha kararlı ve anataz pigmentlerinden daha dayanıklı oldukları için tercih edilirler.

Brokit genellikle anatazdan daha reaktiftir. Bununla birlikte, rutil veya anataz içermeyen saf brokit hazırlamak oldukça zordur ve bu nedenle geniş çapta araştırılmamıştır. Ayrıca anataz, rutil ile karşılaştırıldığında daha yüksek fotokatalitik aktivite sunar. Çünkü daha yüksek enerji seviyesi (ECB) ( $\sim 0.2$  eV) elektronları  $O_2$ 'ye transfer etmek için daha yüksek bir itici güce ihtiyaç duymaktadır. Bunun nedeni; ECB pozisyonunun elektron transfer hızını ve dolayısıyla yük rekombinasyon oranını etkilemesidir. Bu nedenle fotokatalizin verimliliğinde belirleyici bir faktördür. Her zaman hem anataz hem de rutil yapılarının fotokatalitik aktivitesinin, uygulanan substrat türünden büyük ölçüde etkilendiği bildirilmiştir (Khaki ve ark., 2017).



Şekil 2.2. TiO<sub>2</sub> kristal yapısı (a) Anataz, (b) Rutil ve (c) Brokit (Carp ve ark., 2004).

### 2.1.3.2. TiO<sub>2</sub>'in kullanılmasında karşılaşılan problemler

TiO<sub>2</sub>'in belirtilen özelliklerinin yanı sıra dezavantajları da vardır. Hidrofobik kirletici maddelerde düşük adsorpsiyon kapasitesi, yüksek agregasyon eğilimi, TiO<sub>2</sub>'in sudan zor ayrılması ve geri kazanım zorluğudur. Bunun yanısıra UV ışığı güneş enerjisinin %5'ini oluştururken, görünür ışık %45'ini oluşturur. TiO<sub>2</sub> aktivasyon spektrumunun UV'den görünür ışığa kaydırılması, güneş enerjisinin daha verimli kullanılmasını sağlayarak fotokatalitik reaksiyonları önemli ölçüde artırabilir (Dong ve ark., 2015a; Ali ve ark., 2020).

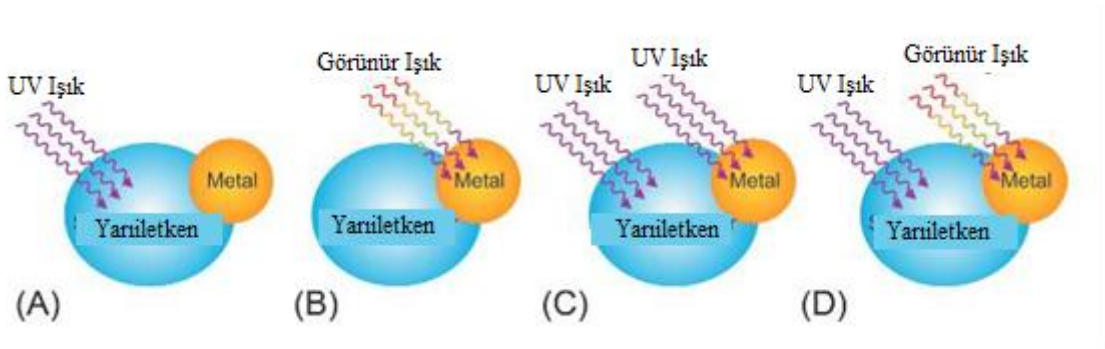
Geniş bant aralığı (anataz TiO<sub>2</sub> için 3.2 eV), ışığı yalnızca ultraviyole bölgesinde (400 nm'in altındaki dalga boylarına) absorbe edebilir, bu da güneş ışığını kullanırken TiO<sub>2</sub>'in pratik uygulamalarını (su arıtmada) ve e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çifti elektronun hızlı rekombinasyon oranını, güçlü fotokatalitik aktivitesini (PCA) en aza indirir (Khaki ve ark., 2017; Komaraiah ve ark., 2020). TiO<sub>2</sub> fotokatalizörünün sınırlarının üstesinden gelmek ve fotokatalitik aktivitesini geliştirmek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında;

- TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri, fotonlar/OH• radikali oluşturmak için daha yüksek bant aralığı enerjisine sahiptir ve bu nedenle bant aralığı enerjisini azaltmak için kimyasal modifikasyon (doplama),
- Yarı iletken malzemelerde görünür bölgede aktivite elde etmek için, boya ile duyarlılaştırma,

- $e^-/h^+$  çifti rekombinasyonunu en aza indirmek, bant boşluğunu azaltmak, optik absorpsiyonu PCA'sini azaltmadan görünür aralığa genişletmek için katalizör malzemeleri asil metaller, geçiş metalleri ve metal olmayan doplamalar yapılarak modifiye edilmesi,
- Farklı yarı iletken fotokatalizörler ile birleştirilmesi,
- Foto-absorpsiyon aralığını genişletmek için içi boş yapılı  $TiO_2$ 'in kristal tasarımı,
- $TiO_2$ 'in karbon malzemelerle modifikasyonu,
- Ara yüzey yük ayrımını sağlamak için  $TiO_2$  üzerinde asil metallerin biriktirilmesi gibi yöntemler yer almaktadır.

Her yöntemin kendi güçlü ve zayıf yönleri vardır (Etacheri ve ark., 2015; Khaki ve ark., 2017; Nasirian ve ark., 2017; Al-Mamun ve ark., 2019; Iervolino, 2020; Komaraiah ve ark., 2020).

UV-  $TiO_2$  arıtma işlemi, atıksudaki çeşitli organik ve inorganik maddeleri parçalamak için UV radyasyonundan gelen enerjiyi kullanan dolaylı ancak etkili bir heterojen fotokatalitik işlemdir (Al-Mamun ve ark., 2019).  $TiO_2$  fotokatalizörü ayrıca daha fazla enerji verimliliği için görünür ışık altında kullanılma potansiyeline sahiptir (Khaki ve ark., 2017). Fotokatalitik sistemin (metal-yarı iletken) dört farklı ışınlama durumu Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



**Şekil 2.3.** Asil bir metalin (elektronik d-bantları doldurmuş bir metaldir)  $TiO_2$  üzerinde biriktirilmesinden sonra UV ve görünür ışık ışınlaması altında fotokatalitik verimi artırma mekanizmaları (Gołabiewska ve ark., 2018).

A örneğinde, UV ışığı ışınması altında "bant aralığı uyarma durumu" vardır ve sadece yarı iletken uyarılır. Bu durumda, metal nanopartiküller ışığı emer ancak lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) durumunda değildir. B örneğinde, görünür ışık ışınması altındaki "LSPR durumu" vardır ve yalnızca metal nanopartiküller LSPR

durumuna uyarılır. C örneğinde, "çift uyarma durumu" olan UV ışığı, yarı iletkeni ve metal nanopartikülleri aynı anda uyarır. Bu sistemin ön koşulu, yarı iletken ve metalin (nanopartiküllerinin boyutu ve şekli için seçilir) üst üste binen rezonans tepelerine sahip olmasıdır. D örneğinde, "ayrı uyarılma durumu" vardır ve metal nanopartiküller LSPR nedeniyle görünür ışık ışımasıyla uyarılırken, yarı iletken UV ışığı ışımasıyla uyarılır (Gołabiewska ve ark., 2018).

UV ışığı, güneş spektrumunun yalnızca küçük bir bölümünü, yaklaşık %4'ünü temsil eder. Bu nedenle, görünür ışık varlığında aktif fotokatalizörleri formüle etme ihtiyacı doğar. Bu şekilde fotokatalitik süreci daha çevreci ve sürdürülebilir hale getirmek mümkün olacaktır. Geçiş metal iyonları ile modifikasyon,  $TiO_2$ 'in görünür ışık aktivasyonu için bildirilen ilk yöntemdir (Etacheri ve ark., 2015).

### 2.1.3.3. Fotokatalizörlerin Doplanması

Doplama yönteminde ilk durumda, değerlik bandı boşluklarının veya iletim bandı elektronlarının, kusurlu bölgelerinde tutulur, foto-indüklenen boşlukların ve elektronların rekombinasyonunu engeller ve ara yüzey yük transferini geliştirir. İkinci durumda, alt bant boşluğu ışınlanması altında iletim bandına veya değerlik bandından kusurlu durumlara elektronik geçişler meydana gelebilir (Khaki ve ark., 2017; Komaraiah ve ark., 2020).

Fotokatalitik bozunma için doplamanın avantajları ise;

- Fotoaktivitenin artması ile çok kısa bir süre içinde tam bozunma,
- Fotokatalizörün yeniden kullanımı,
- Daha az miktarda fotokatalizör gerektirir,
- Daha az enerji gerektirir.

Son zamanlarda,  $TiO_2$  yarı iletkeni ile metal doplama, ametal doplama, metal-metal doplama, metal-ametal doplama, asil metal doplama, metal oksit doplama ve geçiş metali doplama olmak üzere suların arıtılması için ve  $TiO_2$ 'in fotokatalitik aktivitesini artırmak için çeşitli yaklaşımlar çalışılmıştır (Al-Mamun ve ark., 2019).

**Asil Metallerin  $TiO_2$ 'e Doplanması:** Büyük bir bant aralığı kimyasal bir reaksiyon başlatmaz ve çok küçük bir bant aralığına sahip yarı iletkenler ışık erozyonu ile karşı karşıya kalır. Bu nedenle, verimli fotokataliz için optimum bir bant boşluğu gereklidir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için platin (Pt), paladyum (Pd), altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi asil metaller, kristallliğini değiştirerek (Liu ve ark., 2015)

TiO<sub>2</sub>'in enerji seviyesini daraltabilir ve fotokatalitik verimliliğini artırabilir (Sartep ve ark., 2016). Ek olarak, bir TiO<sub>2</sub> yüzeyinde biriken asil metal iyonları, ışık toplayıcıları olarak hareket eder ve görünür ışık bölgesindeki katalitik aktivitesini artırır. Ayrıca Au, Ag gibi asil metaller doğası gereği oldukça toksik olduğundan ve diğer bazı dezavantajlardan dolayı sınırlanmıştır. Metal katkılı fotokatalizörlerin kullanılmasının bir başka dezavantajı, fotokatalitik işlem sırasında foto-korozyona maruz kalabilmeleridir (Basavarajappa ve ark., 2020). Asil metaller, yüzey plazmon rezonanslarından (SPR) dolayı görünür aralıkta gelişmiş optik absorpsiyon gösterdikleri ve TiO<sub>2</sub> kafesindeki reaksiyon bölgelerini aktive etmek için, olağanüstü fotokatalitik performans ve ayrıca antibakteriyel aktivite sergilerler. e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çiftinin ayrılması, dolayısıyla e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çifti rekombinasyon oranını düşürür (Komaraiah ve ark., 2020).

**Metal Oksitlerin TiO<sub>2</sub>'e Doplanması:** Metal oksit, yarı iletken bir malzemenin foto-indüklenmiş elektronları yüzeyindeki bir adsorbata aktarma yeteneği, bant enerji konumlarının ve adsorbe edilen türlerin redoks potansiyellerinin bir fonksiyonudur (Gołabiewska ve ark., 2018). TiO<sub>2</sub> morfolojisini, kristalliğini, yüzey alanını ve fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek için farklı dopant kategorileri tanıtılmış ve araştırılmıştır. Son yıllarda metal oksit yarı iletkenler, çevre kirliliğinin ve güneş enerjisi dönüşümünün iyileştirilmesinde yüksek ışığa duyarlılıkları ve toksik olmayan yapıları nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir. TiO<sub>2</sub>'i görünür ışığı almak, kullanmak ve morfolojisini iyileştirmek için uygun hale getirmenin bir diğer yöntemi ise SiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, CdS, MgO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya ZnO gibi başka bir yarı iletken ile birleştirmektir. Metal oksit yarı iletkenlerin dezavantajların üstesinden gelmek için, iki veya daha fazla istenen yarı iletkenin entegrasyonunun, daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip heterojen nanokompozitler oluşturmanın etkili bir yol olduğu bildirilmiştir. Fotojenere edilmiş elektronların, birleştirilmiş yarı iletkenlerde, bir yarı iletkenen başka bir yarı iletkene karşılıklı olarak aktarılabilirdiği belirtilmektedir. Bu yük taşıyıcılarının ayrılmasını teşvik etmek ve fotokatalitik verimliliği artırmak için çok önemlidir. Literatüre göre TiO<sub>2</sub>'in enerji seviyesi ve yüzey alanı başka bir fotokatalizörle karıştırılarak artmaktadır. Ayrıca, TiO<sub>2</sub> yarı iletken bir katalizör ile doplandığında bant aralığı enerji seviyesinin azalması nedeniyle ışık soğurma aralığı görünür ışığa doğru kaymaktadır. Fotoaktivitesi daha sonra elektron boşluğu çiftlerinin rekombinasyon oranını azaltarak ve arayüzey yük transfer verimliliğini artırarak geliştirilebilir (Khaki ve ark., 2017; Wang ve ark., 2017). Yaygın olarak kullanılan metal oksitler gümüş (I) oksit (Ag<sub>2</sub>O), bakır (IV) oksit (Cu<sub>2</sub>O), indiyum (III) oksit

(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), niyobyum (V) oksit (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), nikel (II) oksit (NiO), vanadyum (V) oksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) vb. (Wang ve ark., 2017).

**Ametallerin TiO<sub>2</sub>'e Doplanması:** Ametaller TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik aktivitesinin görünür ışık bölgesine yayılması için uygundur, çünkü safsızlık durumları valens bandı kenarına yakındır ancak yük taşıyıcıları olarak hareket etmezler (Ganesan ve ark., 2014). Ametal doplanmış TiO<sub>2</sub>'in görünür ışık fotokatalitik performansına rağmen, aynı zamanda, ametal doplanmış TiO<sub>2</sub> ile ilgili bazı problemler vardır:

1) Ametallerin TiO<sub>2</sub> kafesine doplanması genellikle toplu olarak oksijen boşluklarının oluşmasına neden olur. Bu sorunlar, endüstriyel uygulamalar için ametal katkı TiO<sub>2</sub>'in görünür ışık fotokataliz verimliliğini büyük ölçüde sınırlayan foto-indüklenen e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çiftlerinin büyük rekombinasyon merkezleri olarak işlev görebilir. Pratik uygulama göz önüne alındığında, görünür ışık altında ametal TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik verimliliği hala düşük olduğu için daha yüksek fotokatalitik reaksiyon verimliliği gereklidir.

2) Ametal doplanmış TiO<sub>2</sub>'in stabilitesi, fotokatalizin uzun süreli etkinliği açısından da bir endişe kaynağıdır.

3) Hazırlama yöntemi, uygulamalar için dikkate alınması gereken bir diğer önemli faktördür. Ametal elementlerin doplama işlemi her zaman yüksek sıcaklıklarda (400-850 °C) ısıtım işlemi veya uzun süreli hidrotermal işlem içerir, her ikisi de enerji açısından elverişsizdir. Ayrıca, pahalı, toksik veya kararsız öncüler kullanılır; istenmeyen gazlı yan ürünler genellikle hazırlama sürecinde üretilir ve prosedürler biraz zordur. Bu da bir bütün olarak, hazırlığı maliyetli ve büyük ölçekli uygulamayı zorlaştırır. Bu nedenle, görünür ışık altında aktivite gösteren, geliştirilmiş performans özelliklerine ve yüksek kimyasal ve fiziksel stabiliteye sahip mevcut fotokatalizörlerin yeni ve optimizasyonunun geliştirilmesi, ticari uygulamada fotokatalitik sistemlerin daha geniş ölçekli kullanımı için çok önemlidir (Dong ve ark., 2015b).

**Geçiş Metallerinin TiO<sub>2</sub>'e Doplanması:** Geçiş metalleri, fotoaktivitesini geliştirmek için TiO<sub>2</sub>'in anataz fazında doplanarak kullanılan metalik malzemelerdir. Bu metallerin doplanması TiO<sub>2</sub>'in kristal yapısında bir değişikliğe neden olmaz. Fakat anataz fazında termal kararsızlığa neden olabilir. TiO<sub>2</sub>'in kristal kafesindeki geçiş metallerinin kombinasyonu VB ve CB arasında yeni enerji seviyelerinin gelişmesine neden olabilir (Unal ve ark., 2020).

**Metal-Metal (Bi-metal) Elementlerin TiO<sub>2</sub>'e Doplanması:** Görünür ışık absorpsiyonu, bi-metal doplanması ile artabilir, elektron (e<sup>-</sup>) ve boşluğun (h<sup>+</sup>)

ayrılmasını artırarak  $\text{TiO}_2$ 'den dopant metale daha hızlı fotojenere elektron ( $e^-$ ) transferini uyarabilmektedir.  $e^-/h^+$ 'nin rekombinasyonu ve ayrılması, fotokatalitik aktivite üzerinde önemli bir rol oynamaktadır (Chelli ve Golder, 2017). Araştırmalar bi-metal katalizörlerin, atıksuya yardımcı metal karışımını azaltarak, katalitik yanıt süresi boyunca kısa metal deşarjında iyileşme sağladığını doğrulamıştır (Tahir ve ark., 2020).

**Metal-Ametal Elementlerin  $\text{TiO}_2$ 'e Doplanması:** Birçok çalışma, mono-doplamanın, yük taşıyıcılarının yüzeye ışık kaynaklı taşınımını engelleyen rekombinasyon merkezlerine yol açtığını ortaya koymuştur.  $\text{TiO}_2$ 'in hem ametal anyonlarla hem de metal katyonlarla birlikte doplanmasının,  $\text{TiO}_2$  içindeki pozitif ve negatif yüklerin nötralizasyonu nedeniyle rekombinasyon merkezlerinin sayısını azaltabileceği, bu da yük taşıyıcılarının taşınım verimini etkili bir şekilde artırabildiği ve dolayısıyla fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı gözlenmiştir (Yang ve ark., 2013).  $\text{TiO}_2$ 'in çeşitli metal veya ametal elementlerle doplanması, fotoaktif dalga boyu bölgesini görünür ışığa genişletmenin çok etkili bir yoludur.  $\text{TiO}_2$ 'in bazı geçiş metalleri ile doplanması, radyasyon emiliminin sınırını görünür bölgeye doğru uzatabilmektedir.  $\text{TiO}_2$ 'in sülfür, karbon ve azot gibi ametal elementlerle doplanması, bant aralığı daralması nedeniyle görünür ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite ile sonuçlanmıştır (Fan ve ark., 2009).

**Ametal-Ametal Elementlerin  $\text{TiO}_2$ 'e Doplanması:** Son yıllarda,  $\text{TiO}_2$  malzemeleri S-N, C-N, F-N ve B-F gibi iki tür ametal olmayan atomla birlikte doplanmış olup, elektronik yapının ayarlanmasına izin veren sinerjik etkiye sahip olması ve fotokatalitik aktiviteyi artırmak giderek daha fazla dikkat çekiyor (Zhang ve ark., 2014).

Aşağıda Çizelge 2.1'de fotokatalizörlerin doplanması ile ilgili literatür çalışmaları verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Sucul ortamlardan kirleticilerin gideriminde farklı maddelerle katkılandırılmış fotokatalizörlerin kullanımı

Kirletici	Katkı	Fotokatalizör	Eklenen fotokatalizör, g/L	Sentez yöntemi	Kirletici konsantrasyonu	Işık kaynağı	pH	Süre, dk	Giderim verimi	Referans
2-klorofenol (2CP)	Asil Metal	Ag-TiO <sub>2</sub>	0.5	Sol-jel	50 mg/L	16 W UV lamba	4, 7, 10.5	150	%74	(Onkani ve ark., 2020)
Rodamin B	Asil Metal	Pt-TiO <sub>2</sub>	1	Hidrotermal	10 ppm	300-500 nm'de UV görünür ışık	-	90	%99.50	(Alamelu ve Ali, 2018)
Metil Turuncusu	Metal Oksit	NiO-TiO <sub>2</sub>	1	Hidrotermal	20 mg/L	375 W Hg lamba	9	31	~%99	(Sun ve ark., 2016)
Rodamin B	Metal Oksit	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	0.5	Elektrospin	10 mg/L	Görünür ışık	-	100	%73	(Wang ve ark., 2012)
Tetrasiklin Hidroklorür	Ametal	C-TiO <sub>2</sub>	0.3	Mikrodalga	5 mg/L	LED	-	70	%83	(Oseghe ve Ofomaja, 2018)
Kongo Kırmızısı	Ametal	N-TiO <sub>2</sub>	1	Sol-jel	5 ppm	18 W Osram lamba	7	70	%98	(Janitabar-Darzi, 2014)
Yellow Cibacron LS-R Boya	Geçiş Metali	Fe-TiO <sub>2</sub>	0.5	Solvotermal ve sol-jel	20 mg/L	8 W m <sup>-2</sup> UV lamba	6,5	30	%60	(Vargas ve ark., 2012)
Metilen Mavisi	Geçiş Metali	Zn-TiO <sub>2</sub>	7 mg	Sol-jel	5 ppm	500 W tungsten halojen lamba	-	150	~%55	(Elmehasseb ve ark., 2020)
Orange II	Metal-Metal	Cu/Ni/TiO <sub>2</sub>	-	Çökeltme	-	500 halojen lamba	6,8	120	%100	(Riaz ve ark., 2012)
Kinalfos ve 2-klorofenol	Metal-Ametal	Mn/N/TiO <sub>2</sub>	-	-	-	LED ampuller	7	240	%87.5 ve %91.7	(Sharotri ve ark., 2019)
Metil Mavisi	Ametal-Ametal	B/N/ TiO <sub>2</sub>	-	Hızlı sol-jel	-	UV ve görünür ışık	-	-	%80	(Zhang ve ark., 2014)



#### 2.1.3.4. Doplama İşleminde Kullanılan Sentez Yöntemleri

Katalizörlerin hazırlanması için çeşitli yöntemler kullanılır. Sol-jel, mikrodalga, hidrotermal, mikroemülsiyon, kimyasal buhar birikimi, solvotermal ve sonokimyasal sentez bu yöntemlerden en yaygın kullanılanlarıdır.

**Sol-Jel Sentez Yöntemi:** Sol-jel yöntemi, işlem içerisinde gerçekleşen tüm kimyasal reaksiyonları ve başlangıçta ve proses sonunda elde edilen her materyal kontrol edilebildiğinden dolayı hususi bir öneme sahiptir (Ersöz ve ark., 2018). Sol-jel nispeten düşük işlem maliyetine sahiptir ve önceden tanımlanmış özelliklere sahip çeşitli malzemelerin üretilmesini sağlar. Sol-jel prosesi, bir sıvının kimyasal olarak önce bir jel haline dönüştürülmesinden ve daha sonra işlem sonrası ve geçişle birlikte bir katı oksit malzemeye dönüştürülmesinden oluşur (Sonawane ve ark., 2018). Sol-jel yönteminin, substratların yüzeyini değiştirmede etkili olduğu kabul edilmektedir. Sol-jel yönteminin en önemli avantajı yüksek yüzey alanı ve sabit yüzeylerin elde edilmesidir. Bu yöntem ile elde edilen malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, uygulanan deneysel koşullarla ilgilidir (Yılmaz ve Soylak, 2020).

**Sonokimyasal Sentez Yöntemi:** Sonokimya, moleküllerin güçlü ultrases radyasyonu (20 kHz-10 MHz) uygulaması nedeniyle kimyasal reaksiyona girdiği araştırma alanıdır. Sonokimyasal süreçten sorumlu olan akustik kaviteasyondur. Ultrases ışınlaması, bir sıvıda kabarcıkların oluşması, büyümesi ve patlayarak çökmesi akustik kaviteasyona neden olmaktadır. Kabarcıkların patlayarak çökmesi, son derece yüksek sıcaklıkta (~5000 K) ve basınçta (~200 MPa) oluşmaktadır. Sonokimyasal yöntem tehlikeli değildir, hızlıdır ve çok küçük metal parçacıkları üretmektedir. 20 kHz'lik ses radyasyonunun kimyasal bağları nasıl kırabileceğini açıklamak için bir dizi teori geliştirilmiştir. Nanomalzemeler, ultrasonik yöntem kullanılarak kolayca hazırlanabilmektedir (Qiao ve ark., 2011; Sonawane ve ark., 2018).

**Hidrotermal ve Sonotermal Sentez Yöntemi:** Hidrotermal ve sonotermal sentez yöntemi, nanometaryalin çeşitli morfolojilerle üretilmesi için en yaygın ve etkili sentetik yollardan birisidir. Bu yöntemde, tepkimeye giren maddeler (reaktifler) tepkimeyi yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında gerçekleştirmek için su veya organik bileşik ile doldurulmuş bir otoklav içine yerleştirilmektedir. Sulu olmayan çözücüler reaksiyon ortamı olarak kullanılırsa bu solvotermal sentez olarak adlandırılmaktadır. Hazırlığın su varlığında yapılması durumunda ise hidrotermal sentez olarak adlandırılmaktadır (Rao ve ark., 2017). Bir solvotermal yöntemin uygulanması

sırasında kimyasal reaksiyon, reaksiyon karışımını kapalı bir kap içinde (örneğin; otoklav) içererek, normal kaynama noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta çözücü içinde ilerlemektedir. Bu koşullar, çözücünün katıları çözme yeteneğini artırır ve katı türler arasındaki reaksiyonları hızlandırmaktadır (Zhong ve ark., 2011). Hidrotermal sentezde ise, ortam sıcaklığı ve basıncın üzerinde kapalı ve ısıtılmış bir çözelti içinde kimyasal reaksiyonlar yoluyla maddelerin sentezini ifade etmektedir (Li ve Liu, 2010).

**Kimyasal Buhar Birikimi Sentez Yöntemi:** Kimyasal buhar birikim (CVD) sentez yöntemi, uygun bir substrat üzerinde atomik seviyede biriken uçucu olmayan bir katının üretilmesi için diğer gazlarla çökeltilecek malzemenin uçucu bir bileşiğinin kimyasal olarak reaksiyona katılması ile oluşmaktadır. CVD süreçlerinin çok yönlü kimyasal yapısı, belirli bir filmi kaplamak için kullanılabilen çok çeşitli reaktanlar ile gösterilmektedir (Benelmekki ve Erbe, 2019). CVD sentez yönteminde, katı malzemeler her zaman ısıtılmış alt tabakaya yakın olarak bulunur. Sitokiyometrik olarak doğru film, bir CVD reaksiyonunun en uygun son ürünüdür. Heterojen reaksiyonlarda zayıf yapışma, yüksek hata oranı ve düşük yoğunluğu gibi dezavantajlardan dolayı homojen reaksiyonlar daha çok tercih edilmektedir (Krishnamoorthy ve Chidambaram, 2018). Bu yöntemi kullanmanın avantajları son derece yoğun saf malzemeler üretmesi, karmaşık şekilli bileşenler için iyi yapışma ile düzgün kaplama, yüzey morfolojisi, kristal yapı, CVD parametrelerini kontrol etmek, geniş bir malzeme yelpazesinde çok çeşitli kimyasalların birikimini kullanarak kontrol etmektir. Yöntemin dezavantajları ise; CVD yöntemleri toksik ve aşındırıcıdır; yanıcı ve patlayıcı öncül gazların kullanımı; kimyasal ve güvenlik tehlikelerine neden olabilir; uygun sitokiyometriye sahip çok bileşenli bileşenin farklı buharlaşma oranları nedeniyle kaplanması zordur (Kumar ve Nanda, 2019).

**Mikrodalga Destekli Sentez Yöntemi:** Mikrodalga destekli sentez yöntemi, daha yüksek tekrarlanabilirliğe sahip malzemelerin hızlı ve verimli bir şekilde işlenmesini sağlayan basit bir tekniktir. Özellikle, partikül boyutunu küçültmek ve çözünmeyi arttırmak için ekonomik bir araç olarak ortaya çıkmıştır. Mikrodalgaların moleküllerle doğrudan reaksiyona girme ve hızlı bir zaman diliminde termal iletkenlik oluşumu, organik malzemelerin sentezi için önemli bulunmuştur (Gupta ve ark., 2018). Bu yöntem, mikrodalga elektromanyetik radyasyonlar tarafından üretilen uyarma yoluyla malzemenin çift kutuplarını (dipollerini) harici bir alanda sıralamak temelinde çalışır ve genellikle bilinen bir sentez stratejisi ile birlikte yürütülmektedir (Dahiya ve ark., 2018).

### 2.1.3.5. Nadir Toprak Elementleri

Son zamanlarda çeşitli elementler arasında, benzersiz atomik yapısı nedeniyle nadir toprak elementi katkılanması tercih edilmiştir. Birçok çalışma  $Sm^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ,  $Nd^{+3}$ ,  $Dy^{+3}$  ve  $Ce^{+3}$  gibi lantanit iyonu katkılı  $TiO_2$ 'in fotokatalitik aktivitelerini geliştirmede saf  $TiO_2$ 'den daha etkili olduğunu ve bu nedenle spektrumları daha düşük bir seviyeye kaydırarak görünür ışık ışıması altındaki performansı iyileştirdiğini göstermiştir (Oppong ve ark., 2017). Örneğin, Oppong ve arkadaşları (Oppong ve ark., 2016) indigo karmin boyasının bozunmasında kullanılan Nd katkılı titanyum dioksit grafen oksit ( $TiO_2$ -GO) kompozitini sentezlemişlerdir. Hem Nd hem de GO'nun sinerjik etkilerinin bir sonucu olarak, saf  $TiO_2$  ile karşılaştırıldığında Nd- $TiO_2$ -GO kompozitinin daha yüksek görünür ışık altında performans ve fotokatalitik aktive gözlemlemişlerdir (Oppong ve ark., 2017).

La katkısı,  $TiO_2$ 'in bant aralığını daraltır ve ışık adsorpsiyonunu görünür ışık bölgesine genişletir. Ayrıca  $TiO_2$ 'deki La katkısı,  $La^{+3}/La^{+4}$  redoks çifti nedeniyle fotokatalitik reaksiyon sırasında elektron alıcısı olarak görev yapar. Redoks çifti, foto-indüklenmiş elektronları çeker, yük taşıyıcılarının yeniden birleştirilmesini engeller ve fotokatalitik aktiviteyi artırır (Wu ve Zhang, 2020).

Ranjit ve arkadaşlarına (Ranjit ve ark., 2001) göre ise, lantanit grupları umut verici bir seçimdir, çünkü lantanit iyonları, fonksiyonel grupları f-orbitalleri ile etkileşiminde çeşitli Lewis bazları (alkoller, aldehitler, aminler vb.) ile kompleks oluşturma yetenekleriyle bilinmektedir.

Ayrıca lantanit katkısı mezogözenekli yapıyı termal olarak stabilize eder ve yüksek sıcaklıklarda nanoboyutlu  $TiO_2$ 'in yüzey alanının azalmasını geciktirir. Öte yandan Yuan ve arkadaşları 2005 ve 2007'de yaptıkları çalışmalarda (Yuan ve ark., 2005; Yuan ve ark., 2007) lantan ve seryum katkılı mezogözenekli  $TiO_2$ 'i sentezlemek için kristalin nanoparçacıkları ve buharlaşmaya bağlı kendi kendine birleşme (EISA) yöntemine benzer şekilde üç bloklu kopolimeri kullanarak sentezlemişlerdir. Yapılan her iki çalışmada da, artan katkı miktarına sahip seryum ve lantanın, stabilizatör işlevi yalnızca altıgen mezoyapının ve mezoporözitenin termal stabilitesini geliştirmede değil, aynı zamanda faz dönüşümünü ve nano-anataz parçacıklarının büyümesini sınırlamada da çalıştığını gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde, benzer çalışmalar esas alınarak katkı miktarı ve ısı işleminin mezogözenekli  $TiO_2$ 'in dokusal özellikleri üzerindeki etkilerini

araştırmıştır. Bu nedenle bir  $TiO_2$  matrisine lantanit iyonlarının dahil edilmesi, yarı iletken yüzeyinde organik bir kirleticinin konsantre edilmesi için bir araç sağlayabilir. Ayrıca mezogözenekli bir  $TiO_2$  çerçevesine bir katkı metalinin dahil edilmesi, iç kanalının yüzeyinde daha aktif bölgeler sağlayabilir ve asitlik ekleyerek farklı fiziko-kimyasal özelliklere ve ayrıca geliştirilmiş katalitik davranışlara yol açabilir (Nguyen-Phan ve ark., 2009).

Bu bağlamda  $TiO_2$ 'in lantan ile katkılanması ve cam boncuklar üzerine desteklenmesi, fotokatalizörün aktivitesini arttırmak için umut verici bir strateji olabilir (Oppong ve ark., 2017).

## 2.2. Adsorpsiyon ve Fotokataliz Proseslerinin Sinerjik Etkisi

Adsorpsiyon, bir katı veya sıvı (adsorban) yüzeyindeki maddelerin fazlar arası birikimini veya konsantrasyonunu içeren bir süreç olarak tanımlanır. Adsorbanın yüzeyindeki dengesiz içe doğru çekim kuvvetleri veya serbest valanslar, temas ettiklerinde molekülleri (adsorbat) yüzeyleri üzerine çekme ve tutma özelliğine sahiptir. Bu işlem, sıvı-sıvı, gaz-sıvı veya sıvı-katı arayüzleri gibi herhangi iki faz arasında gerçekleşebilir. Adsorpsiyon, fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemler gibi çeşitli sistemlerde çalışır ve su arıtımında yaygın olarak kullanılır. Adsorpsiyon, esas olarak eski zamanlardan beri, gaz halindeki veya sıvı çözeltilerden maddelerin uzaklaştırılması için karbon gibi katıların kullanılmasıyla uygulanan yüzey olayıdır (Natarajan ve ark., 2018).

Adsorbat, Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf moleküller arası kuvvetler yoluyla adsorbanın yüzeyine yapıştığında, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ( $-20$  ila  $40$  kJ/mol) ile karakterize edilir ve reaksiyon genellikle doğada geri dönüşümlüdür. Bununla birlikte, adsorbat kimyasal bağlar yoluyla adsorbanın yüzeyine yapışır, buna kimyasal adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon, yüksek adsorpsiyon ısısını geliştirir ve genellikle geri dönüşümsüzdür. Adsorbanın yüzeyinden adsorbat uzaklaştırılmasına desorpsiyon denir. Adsorpsiyonun derecesi, moleküler ağırlık, moleküler yapı, moleküler boyut, polarite ve çözelti konsantrasyonu gibi adsorbatların doğasına bağlıdır. Ayrıca partikül boyutu, yüzey alanı ve yüzey yükü gibi adsorbanın yüzey özelliklerine de bağlıdır (Natarajan ve ark., 2018).

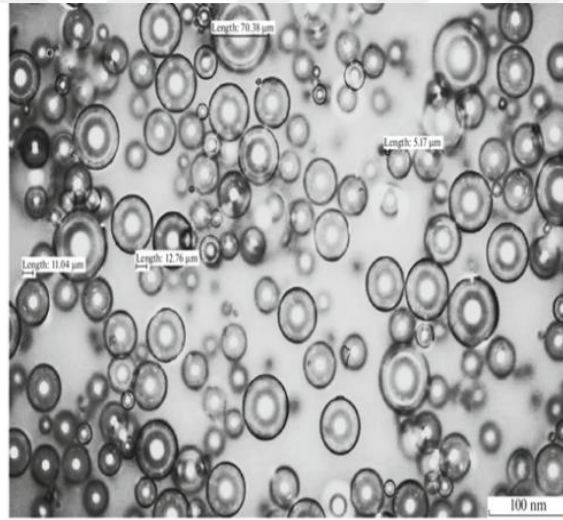
Adsorpsiyon işlemi çok etkili bir ayırma tekniğidir ve başlangıç maliyeti, tasarım kolaylığı, kullanım kolaylığı ve toksik maddelere karşı duyarsızlığı açısından

atıksu arıtımı için mevcut diğer tekniklere göre üstün olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, atıksuyun pH'sı, atıksuda bulunan tuzlar, adsorbanın türü, adsorban dozu, adsorbanın doğası, adsorbanın yüzey kimyası, sıcaklık, temas süresi ve çalkalama hızı gibi boya adsorpsiyonu ile ilişkili parametreler, sürecin etkinliğini belirler (Amir ve ark., 2016; Natarajan ve ark., 2018). Bu prosesin temel dezavantajlarından birisi sudaki kirleticilerin farklı bir faza çekilmiş olması, malzemenin temizlenmeye ihtiyaç duyması ve bazı adsorban maddeler için yeniden kullanımda arıtım verimliliklerinin düşmesidir.

TiO<sub>2</sub>'in önemli dezavantajlarından bir diğeri daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere hidrofobik kirletici maddelerde düşük adsorpsiyon kapasitesi, yüksek agregasyon eğilimi, sudan zor ayrılması ve geri kazanım zorluğudur. Özellikle ayırma ile ilgili zorlukların üstesinden gelmek için TiO<sub>2</sub>'in destek malzemeleri ile birleştirilmesi en yaygın uygulanan yöntemlerden birisidir. Destek malzemeleri aktif katalizörlerin hareketsizleştirilmesinde önemli bir rol oynar, katalitik malzemenin yüzey alanını artırır, sinterlemeyi azaltır ve katalitik malzemenin hidrofobikliğini, termal, hidrolitik ve kimyasal stabilitesini geliştirir (Amir ve ark., 2017). TiO<sub>2</sub>'i desteklemek için kullanılan yaygın malzemeler silika, gözenekli silika, gözenekli cam, karbon lifleri ve dokuma lifli kumaşlardır. Cam materyal kullanmanın ana avantajı, hareketsizleştirme sonrasında bile sistemin şeffaf olmasıdır. Poröz camlar yüksek optik şeffaflık özelliğinin yanında, sünger benzeri birbirine bağlı gözenekli yapı ve mekanik bütünlük sunar (Amir ve ark., 2017; Ertuş ve ark., 2021). Bunun yanı sıra immobilize sistemlerin fotokataliz sürecinde daha yüksek yüzey alanı, üstün adsorpsiyon özellikleri ve artan yüzey -OH grupları veya azaltılmış yük rekombinasyonu dahil olmak üzere başka birçok avantajı da vardır (Amir ve ark., 2017). TiO<sub>2</sub>'in gözenekli cam gibi etkili bir adsorban üzerine immobilize edilmesi, adsorpsiyon ve fotokataliz proseslerinin sinerjik etkisi yoluyla hava ve atıksu arıtma dahil olmak üzere özel fotokatalitik uygulamalarda malzemenin kullanımını genişletebilmektedir (Ertuş ve ark., 2021). Bu malzemelerin avantajları inert olmaları, fotokatalitik reaksiyon için daha geniş yüzey alanı sağlamaları ve bu malzemelerin kanal veya gözeneklerinin fotokatalitik reaksiyonlar için mikro reaktör görevi görmesidir. Buna ek olarak, bu malzemeler, üzerlerinde bulunan daha yüksek yüzey alanları ve yük yoğunlukları nedeniyle iyi adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Bazı malzemelerde çözeltiden kolay ayrılma özelliği de mevcuttur (Natarajan ve ark., 2018).

### 2.2.1. Cam Boncuklar (Cam Mikro Küreler)

Cam mikro küreler, ısı izolasyon kaplaması, yapıştırıcı, polyester, sentetik köpük, bağlayıcılar, elektronik devre altlıkları, sıvı patlayıcılar, boru hattı izolasyon malzemeleri, suni mermer, PVC, düşük yoğunluklu deliciler, hafif çimento vb. alanlarda çok çeşitli kullanımlar için üretilmiş mikroskobik cam kürelerdir. Mikro küreler, katı veya içi boş olmak üzere iki kategoride sınıflandırılabilen küresel parçacıklardır. Katı cam mikro küreler (SGM) cam tozlarının doğrudan yakılmasıyla üretilirken, içi boş cam mikro küreler (HGM) cam tozuna üfleme (köpürme) maddesi eklenerek üretilir. Mikro küreler uygulama türlerine bağlı olarak cam, seramik, karbon veya plastikten yapılmaktadır. Boyutları ise 100 nanometre ile 5 milimetre arasında değişebilir. Şekil 2.4’de cam mikro kürelerin görüntüsü verilmiştir (Karasu ve ark., 2019).



Şekil 2.4. Cam mikro kürelerin görüntüsü (Karasu ve ark., 2019)

Cam mikro küreler, kompozit polimer teknolojisi, tıp, analitik kimya, boyalar ve kaplamaları kapsayan çeşitli uygulamalara sahip küresel parçacıklardır (Karasu ve ark., 2019), Şekil 2.5’de cam mikrokürelerin sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Cam mikro kürelerin sınıflandırılması

İçi boş mikro küreler (HGM) silikat cam bazlı içi boş mikro cam küreciklerdir, hacmine göre çok düşük yüzey alanına sahiptir. Çok düşük özgül yüzey alanı ve bilya etkisine (ball-bearing effect) sebep olan küresel şekli nedeniyle, sıvı sistemlerin viskozitesi üzerindeki etkisi, düzensiz şekilli dolgu maddelerine kıyasla önemli ölçüde düşüktür. Düşük yoğunluklu ürünlere ek olarak, bu aralık olası uygulamaların tüm spektrumunu kapsayan yüksek mukavemetli ürünleri de içerir. HGM'lerin genel özellikleri, yanmaz oluşu, nihai ürünlerde azaltılmış yoğunluk/ azaltılmış ağırlık, kimyasal inert yapısı, geliştirilmiş akış ve işleyiş özellikleri, darbe dayanımı ve boyutsal kararlılığı içeren iyileştirilmiş mekanik özellikler ve geliştirilmiş termal veya ses yalıtımıdır.

Cam boncuklar (CB) sünger benzeri birbirine bağlı gözenekli yapısı, yüksek optik şeffaflık ve mekanik bir bütünlük sunarlar. CB'lar monolitler, boncuklar, plakalar, lifler/çubuklar/tüpler gibi çeşitli formlarda üretilir ve optik kemo-sensör, membran, ilaç dağıtım sistemleri vb. olarak kullanılabilirler. CB'ların etkili bir adsorban olarak kullanıldığı düşünülürse, CB'lar üzerine yerleştirilmiş TiO<sub>2</sub> hazırlanması ve fotokatalitik özellikleri hakkındaki görüş, hem adsorpsiyon hem de fotokatalizden gelen sinerjik bir arıtma etkisi ile hava ve atıksu arıtma dahil olmak üzere özel fotokatalitik uygulamalarda kullanımını genişletebilir (Ertuş ve ark., 2021). Aubry ve arkadaşları yaptıkları çalışmada CB substratının katalizör zehirlenmesini önleyebildiği sonucuna varmışlardır (Aubry ve ark., 2007).

Kuznetsova ve diğerleri yaptıkları çalışmada asidik pH aralığında seyreltilmiş demir (III) klorür çözeltilerinde CB'ların adsorpsiyon özelliklerinin araştırmışlardır ve

demir klorür çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonunun azalmasıyla adsorpsiyon işleminin veriminin arttığını gözlemlemiştirler. İncelenen konsantrasyonların tamamında ikincil bir silika içermeyen bir CB üzerindeki adsorpsiyon sürecini en doğru şekilde tanımladığı tespit etmişlerdir (Kuznetsova ve ark., 2018).

### 2.3. Hümik Asit

Doğal organik maddeler (DOM), su arıtma tesislerinde her zaman doğal bir kirletici olarak kabul edilmiştir (Kamani ve ark., 2021). Yüzey sularındaki DOM konsantrasyonu tipik olarak 0.1 mg/L ila 20 mg/L arasındadır. Doğal organik maddeler hidrofobik ve hidrofilik fraksiyonlardan oluşur. Hidrofilik fraksiyonlar doğada büyük ölçüde alifatiktir ve ağırlıklı olarak hidrofilik organik asitlerden ve mikrobiyal saldırıya uygun düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerden oluşur. Buna karşılık, hidrofobik fraksiyon esas olarak doğada aromatikdir (Ndlangamandla ve ark., 2018). DOM'in hidrofobik fraksiyonları genellikle doğal oluşan, biyojenik ve hidrofobik organik maddeler olarak tanımlanan hümik maddelerden meydana gelmektedir (Li, 1998). Sucul hümik maddeler sularındaki doğal organik maddelerin içerisinde en yüksek miktarda bulunan fraksiyondur ve toprak humusu, karasal ve sucul bitkiler ile planktonlar tarafından türetilen renkli, polar ve hidrofobik organik asitlerdir (Marhaba ve Van, 2000). Doğal sulardaki hümik maddeler oldukça farklı şekil ve büyüklükte moleküllerin kompleks bir karışımı olarak heterojen bir kompozisyona sahiptir. Bu nedenle tek bir yapısal formül ile ifade etmek mümkün değildir (Chen, 2003). Hümik maddelere ilginin artmasındaki temel nedenlerden birincisi hümik maddelerin su arıtımında metil gruplarla birleşerek klorlu metanları oluşturmasıdır. İkinci neden ise su ortamlarında pestisitler ve hidrokarbonlarla kompleks oluşturma ve çözündürmesidir (Thurman ve Malcolm, 1981).

Hümik maddeler sulu ortamdaki çözünürlüklerine göre üç gruba ayrılır: Birinci ve en önemli grup tamamen çözünmeyen hümik asitlerden oluşur. İkinci grup, alkali pH değerlerinde çözelti halinde olan ve asidik ortamda çözünmeyen haloasetik asitlerden ve üçüncü grup hem asidik hem de bazik ortamda çözünen fulvik asitlerden oluşur (Khodadadi ve ark., 2020). Bunların arasında hümik asitler (HA), pigment üretimi için emülgatör ve birincil öncü olarak endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel atıksuların uygun olmayan şekilde arıtılması nedeniyle, bu tür maddeler yüzey suyu kaynaklarına girebilir ve bunun sonucunda suda renk ve tat değişikliklerine,



metal iyonları ve pestisitlerle komplekslerin oluşmasına ve sonuç olarak çözünürlüklerinin artmasına neden olabilir (Kamani ve ark., 2021). Bunun yanı sıra HA'ler:

- İçme suyunun klorlama işlemiyle oluşan en önemli dezenfeksiyon yan ürünlerinden (DYÜ'lerden) biri olan trihalometanlar (THM'lar) gibi toksik ve kanserojen DYÜ'lerinin oluşumuna,

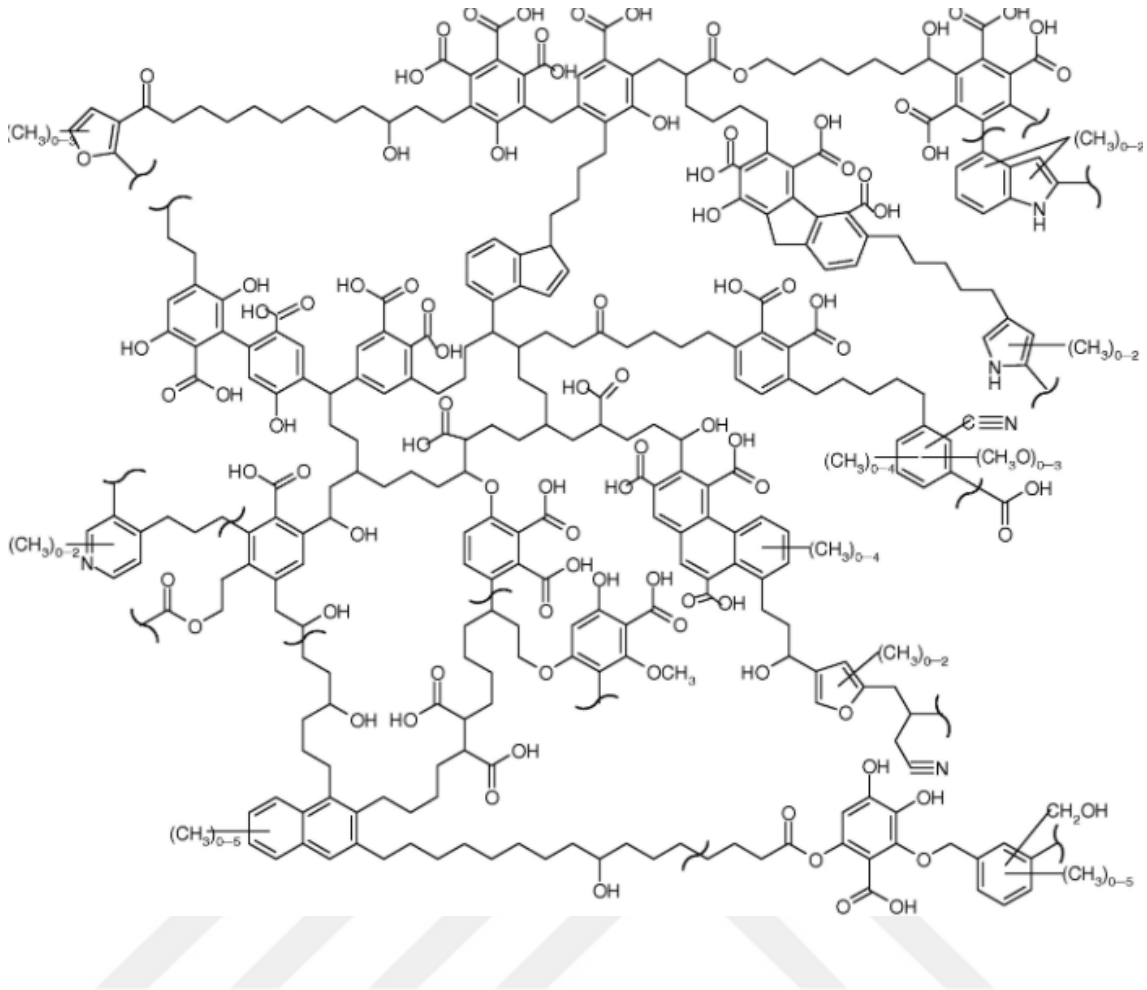
- Su şebekelerinde, özellikle de su arıtma işlemlerinde çevresel veya sağlıkla ilgili sorunlara,

- Mikroorganizmaların büyümesi için bir substrat olabilirler ve bu nedenle filtrasyon ünitesinde pıhtılaşma ve soruna,

- İçme suyu taşıyan boru hatlarında biyolojik kirlenmeye,

- İçme suyunda istenmeyen bir koku ve sarı veya kahverengi bir renge neden olabilirler.

DOM'nin ana bileşeni olarak hümik asitler, doğal sulardaki çözünmüş organik bileşiklerin büyük bir kısmını temsil eder. Hümik asitler, bitki ve hayvan kalıntılarının mikrobiyolojik, kimyasal ve fotokimyasal dönüşümünün bir ürünüdür (Joolaei ve ark., 2017). Şekil 2.6'da Schulten (Schulten, 1995) tarafından önerilen HA'in varsayımsal bir yapısı sunulmaktadır.



**Şekil 2.6.** Hümik asit yapısı (Schulten, 1995)

Bu nedenlerden dolayı HA'in sulardan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır (Joolaei ve ark., 2017). Son zamanlarda, çevre mühendisliği alanında HA bileşiklerini incelemeye ve gidermeye odaklı çalışmalar artmaktadır, çünkü bu tür bileşikler, düşük konsantrasyonlarda tespit edildiklerinde yüzeysel su kaynakları da dahil olmak üzere ekosistem üzerinde birçok olumsuz etkiye sahiptir (Khodadadi ve ark., 2020).

Su arıtma tesislerinde doğal organik kirleticilerin bir kısmı ham sudan koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda koagülasyon ve filtrasyon işlemi, yüksek moleküler ağırlıklı hümik maddelerin yaklaşık %30'unun uzaklaştırılabildiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, geleneksel arıtma prosesinde toplam organik karbon (TOK) uzaklaştırma verimliliği %10 ile %50 arasındadır. Her yöntemin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin, işlem sırasında arıtılmış suya bazı mikroorganizmalar, reaktifler ve metal iyonları katılarak ikincil kirliliğe ve diğer

potansiyel risklere yol açabilir. Bazı yöntemler HA'i etkili bir şekilde ayrıştırabilir ve herhangi bir potansiyel riskleri yoktur, ancak yüksek maliyet nedeniyle uygulamaları hala sınırlıdır (Geng ve ark., 2019b). Bu nedenle, sudaki doğal organik maddenin uzaklaştırılması ile ilgili endişeler, ters ozmos ve ileri oksidasyon yöntemleri gibi işlemlerin önerilmesine yol açmıştır (Kamani ve ark., 2021).

#### 2.4. Deneysel Tasarım Metodu Taguchi Yöntemi

Temel olarak, deneysel tasarım yöntemleri orijinal olarak Fisher tarafından geliştirilmiştir. Ancak klasik deneysel tasarım yöntemleri çok karmaşıktır ve kullanımı kolay değildir. Ayrıca, işlem parametrelerinin sayısı arttığında çok sayıda deney yapılması gerekir. Bu sorunu çözmek için Taguchi yöntemi, tüm parametre uzayını yalnızca az sayıda deneyle incelemek için özel bir ortogonal dizi tasarımı kullanır. Özetlemek gerekirse, Taguchi yönteminin parametre tasarımı aşağıdaki adımları içerir:

- Kalite özelliklerinin belirlenmesi ve değerlendirilecek tasarım parametrelerinin seçimi,
- Tasarım parametreleri için seviye sayısının ve tasarım parametreleri arasındaki olası etkileşimlerin belirlenmesi,
- Uygun ortogonal dizinin seçimi ve tasarım parametrelerinin ortogonal diziyeye atanması,
- Ortogonal dizinin düzenlenmesine dayalı deneylerin yapılması,
- Sinyal/gürültü (S/N) ve ANOVA analizlerini kullanarak deneysel sonuçların analizi,
- Tasarım parametrelerinin optimal seviyelerinin seçimi,
- Doğrulama deneyi yoluyla optimal tasarım parametrelerinin doğrulanması.

Bu nedenle, Taguchi yönteminin parametre tasarımı yoluyla üç hedefe ulaşılabilir: (1) bir proses veya ürün için optimal tasarım parametrelerinin belirlenmesi; (2) kalite özelliklerinin katkısına her tasarım parametresinin tahmini; ve (3) optimal tasarım parametrelerine dayalı kalite özelliklerinin tahmini (Yang ve Tarn, 1998).

Ürünler ve hizmetlerle ilgili tasarım ve üretim maliyetlerini, işletme maliyetlerini ve müşteri yükümlülüğü veya garanti maliyetlerini azaltmak her zaman istenir. Aynı doğrultuda, ürünler için tasarımdan üretime ve satışa kadar teslim süresinin azaltılması da tercih edilir. Sonuç olarak, tasarım aşamasında önceden harcanan zaman,

çaba ve kaynaklar, ürünün ömrü boyunca genel bir maliyet tasarrufu sağlayabilir. Japon bir mühendis ve bilim adamı olan Genichi Taguchi, tüm ürün ve süreçlerde değişkenliğin varlığının bilincinde olarak yukarıda belirtilen hedeflere ulaşmak için çevrim dışı bir kalite iyileştirme metodolojisi tanıtmıştır. Ürün ve hizmetlerle ilgili arzu edilen kalite özelliklerinde, izlenebilir ve belirli seviyelere ayarlanabilen kontrol edilebilir faktörlerin seviyelerindeki ayarlar ve seviyeleri ölçülebilir olsa da kontrol edilemeyen veya gürültü faktörlerinin seviyelerindeki ayarlar nedeniyle meydana gelir (Mitra, 2011).

Taguchi yöntemi, istatistiksel olarak anlamlı ve değerli sonuçlar elde ederken deney sayısını azaltmak için ortogonal diziler adı verilen kesirli faktöriyel deneysel tasarımlara uygulanır. Bir deneyin tasarımındaki ana aşama, kontrol parametrelerinin seçimidir; bu nedenle, mümkün olduğu kadar çok parametre dikkate alınmalı ve anlamlı olmayan değişkenler en erken fırsatta tanımlanmalıdır. Taguchi yöntemi, bu gereksinimleri karşılamak için ortogonal bir dizi oluşturur. Uygun bir ortogonal dizinin seçimi, kontrol parametrelerinin sayısına ve seviyelerine bağlıdır (Behnajady ve ark., 2018).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Nano boyutlu titanyum (IV) oksisülfat ( $\geq\%29$  Ti) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Lantan nitrat heksahidrat ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) Merck firmasından temin edilmiştir. %38-40 saflıkta hidroklorik asit (HF) Supelco firmasından temin edilmiştir. Hümik asit sodyum tuzu (%45-70) Roth firmasından temin edilmiştir. İçi boş cam boncuklar (CB) Elminas Spheres firmasından elde edilmiştir. Cam boncukların genel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Tezde kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de listelenmiştir.

**Çizelge 3.1.** Deneysel çalışmalarda kullanılan cam boncukların genel özellikleri

Malzeme	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	Tane boyu aralığı, $\mu\text{m}$		Basınç dayanımı, MPa/psi
		D50	D90	
CB	0.40	40	70	28/4061
Tipik kimyasal bileşen			Ağırlıkça, %	
	SiO <sub>2</sub>			57-88
	NaO <sub>2</sub>			8-16
	CaO			4-12
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			15-19
	Diğer			10-20

**Çizelge 3.2.** Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

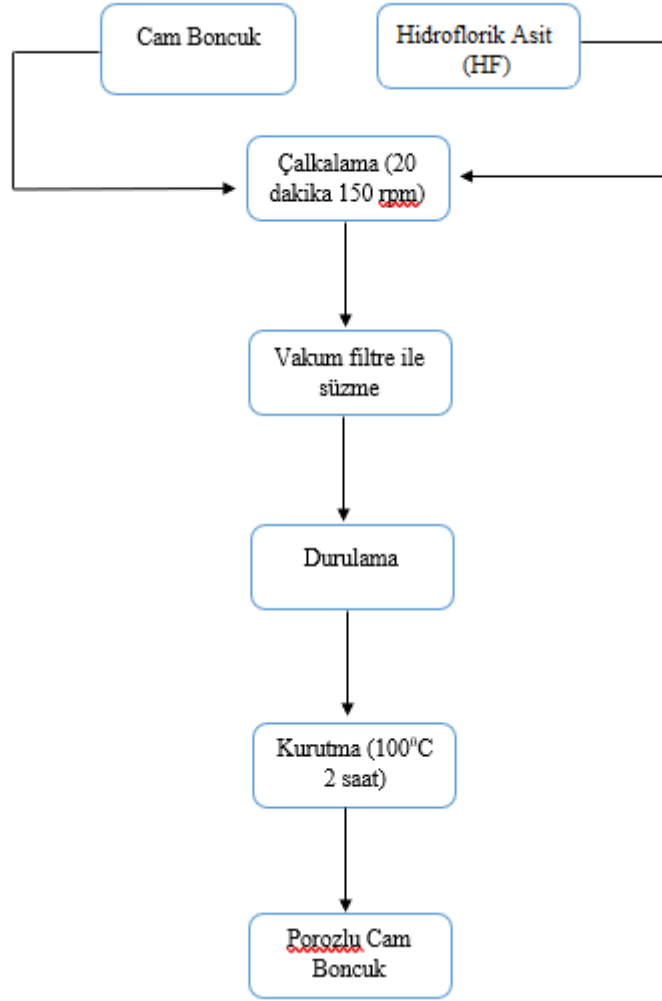
Cihaz marka/modeli	Kullanım amacı
Saf su cihazı, MP/minipure dest	Saf su temini
pH metre, Hach/multi HQ40d	pH tayini
Etüv, Binder	Malzeme kurutma
Hassas terazi, Sartorius/TE214S	Malzeme tartımı
Spektrofotometre, Shimadzu/UV1700	UV <sub>254</sub> absorban tayini
Otomatik pipet/Brand	Numune alma

### 3.2. Poröz Cam Boncukların (PCB) Hazırlanması

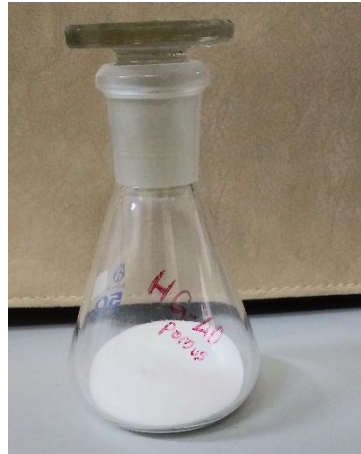
Poröz cam boncukların hazırlanmasında Xie ve ark. (Xie ve ark., 2011) tarafından geliştirilmiş metottan faydalanılmıştır. İlk olarak, ticari olarak temin edilen cam boncukların (CB) poröz hale getirilmesinde hidröflorik asit (HF) kullanılmıştır. Bu işlem için yaklaşık 3 g CB, kapağı kapatılmış erlene alınarak 200 mL %1 HF ile karıştırılmış ve sonrasında 20 dakika boyunca 150 rpm'de çalkalayıcıya bırakılmıştır. Çalkalama işleminden sonra boncuklar membran filtre ile süzölmüş ve 200 mL %2 sodyum hidroksit (NaOH) eklenmiştir. Bir süre bekletildikten sonra tekrardan 500 mL saf su ile membran filtreden geçirilerek durulanmıştır. Toplanan ve yıkanan boncuklar saf su içerisinde bekletilmiş, çökelen boncuklar alınarak, 100°C'de 2 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Uygulanan aşamalar Şekil 3.1'de gösterilmiş ve prosedürler Şekil 3.2'de özetlenmiştir. Şekil 3.3'de gözenekli cam boncuklar görölmektedir.



Şekil 3.1. Poröz cam boncuk hazırlanması



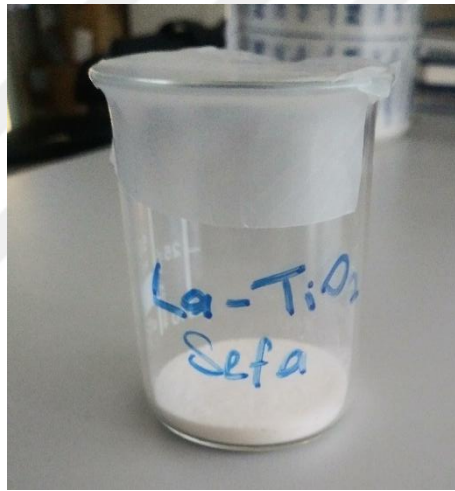
Şekil 3.2. Poröz cam boncuk üretim aşamaları akım şeması



Şekil 3.3. Poröz hale getirilmiş cam boncuklar

### 3.3. Cam Boncuk Üzerine Desteklenmiş La/TiO<sub>2</sub> Fotokatalizörünün Hazırlanması

Cam boncuk üzerine lantanit iyonu katkılandırılmış TiO<sub>2</sub>'i immobilize etmek için Shen ve ark. tarafından geliştirilmiş metottan faydalanılmıştır (Shen ve ark., 2017). Bu prosedür için ilk olarak 70 mL saf su içerisinde 0.4 g titanyum (IV) oksisülfat ve 0.18 g lantan nitrat heksahidrat (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) çözülmüştür. Daha sonra çözeltiye 3 g üretmiş olduğumuz PCB ilave edilmiş ve karışım oda sıcaklığında 12 saat boyunca çalkalayıcıda bırakılmıştır. Katı kısım membran filtreden süzme yoluyla çözülden ayrılmış ve üzerinden birkaç kez saf su geçirilerek yıkanmıştır. Elde edilen kompozit (La-TiO<sub>2</sub>/PCB) 2 saat boyunca 100<sup>0</sup>C'de etüvde kurutulmuş ve 500<sup>0</sup>C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Şekil 3.4'te La-TiO<sub>2</sub>/PCB görülmektedir.



Şekil 3.4. Cam boncuk üzerine immobilize edilmiş La-TiO<sub>2</sub>

### 3.4. La-TiO<sub>2</sub>/PCB'nin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

La-TiO<sub>2</sub>/PCB malzemesinin karakterizasyonu için analizler Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (İLTEK) bulunan cihazlarda gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım X-ışını (SEM-EDX) analizlerinde Zeiss Evo LS10 cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.5). Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışmaktadır. Uygun örnekler ile 3 nanometre çözünürlüğe kadar inebilmektedir. Gerek yüzey görüntüsü gerekse belli noktaların elemental analizine olanak sağlamaktadır.





Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobu

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) bir molekül veya bileşik yapısında kimyasal değişimler hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Özellikle ATR tekniği polimer, köpük, tekstil, boya, sır gibi kaplama maddelerin analizlerinde oldukça etkindir.  $15 \text{ cm}^{-1}$ -  $28,000 \text{ cm}^{-1}$  için tüm spektral aralığı kapsayacak aralıkta tarama yapmaktadır. FTIR analizleri için Bruker/Vertex70'de cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

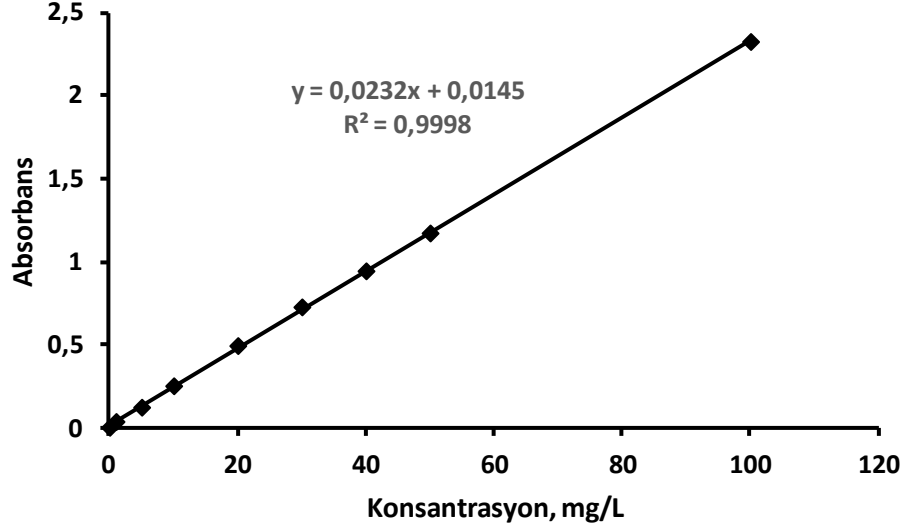
X-ışını kırınım (XRD) yöntemi her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanır. Bruker D8 Advance marka X-ışını difraktometresi kullanılarak malzemenin kristal yapısı tespit edilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. X-ışını difraktometresi

### 3.5. Hümik Asit Çözeltisinin Hazırlanması

0.4 g NaOH 100 mL saf su içerisinde çözünüp üzerine 1 gr ticari HA eklenmiştir ve manyetik karıştırıcıda 12 saat boyunca çalkalanmıştır. Çözünmemiş HA'yı gidermek için çözelti 0.45  $\mu\text{m}$ 'lik selüloz nitrat membran filtreden süzülmüştür. 1000 mg/L konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanmış ve sonraki deneysel çalışmalarda farklı başlangıç konsantrasyonlarının hazırlanması için farklı oranlarda deiyonize su ile seyreltmeler yapılmıştır. Kalibrasyon denkleminin oluşturulması için öncelikle hazırlanan stok çözelti (HA) önce 100 mg/L'ye seyreltilmiştir. Daha sonra 100 mg/L'lik stok çözelti sırasıyla 1, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L'ye seyreltilmiştir. 254 nm'de abs değerleri okunmuştur. Hümik asit çözeltisine ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Hümik asit çözeltisi kalibrasyon grafiği.

### 3.6. Fotokataliz Düzeneği

Kesikli fotokataliz deneyleri için kullanılan düzende karıştırma işlemi 0-300 rpm aralığında ayarlanabilir bir tabla üzerinde çalkalama şeklinde uygulanmaktadır. Bu ünite paslanmaz çelikten yapılmış, altı adet 1 litrelik beherin yerleşmesine olanak sağlamakta, beherler özel tutucular ile sabitlenmektedir. Her bir beher için hazırlanmış kapaklar bulunmakta ve kapaklara yerleştirilmiş görünür ışık PCB LED lambalar ile maksimum 30 Watt gücünde ışık beherlere uygulanabilmektedir. Işık gücünde kontrol panelinden ayarlanmak suretiyle 0-30 Watt aralığında değişiklik yapılabilir. Işık kaynaklarında oluşacak ısınmanın deneysel şartları etkilememesi için soğutma yapıları kapaklara eklenmiştir. Zaman ayarlaması ile her bir beher ayrı ayrı zamanlama yapılarak çalışma süreleri kontrolü sağlanabilmektedir. Fotokataliz düzeneğine ait ışık kaynakları ve kontrol paneli Şekil 3.9’da görülmektedir.



Şekil 3.9. Fotokataliz reaktör ışık kaynakları ve kontrol paneli

### 3.7. Kesikli Fotokataliz Deneilerinin Yapılması

Cam boncuklar üzerine desteklenmiş La-TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik özelliğini değerlendirmek için, model organik kirletici olarak hümik asit (HA) seçilmiştir. Öncelikle Taguchi deneysel tasarım programında uygulanacak deneysel şartların belirlenebilmesi için ön denemeler yapılmış ve bağımsız değişkenler için minimum, maksimum ve ortalama değerler belirlenmiştir. Fotokataliz testlerinden önce sulu süspansiyonlar karanlıkta 30 dakika karıştırılmış, böylece adsorpsiyon dengesi sağlanmıştır. Çözelti başlangıç pH değerleri, deneylerin amacına bağlı olarak, 0.1 M HCl ve NaOH çözeltileri ilave edilerek ayarlanmıştır. Çizelge 3.3'de verilen Taguchi ortogonal dizisinde belirtilen başlangıç şartlarına göre hazırlanan çözeltilerde fotokataliz işlemi tamamlandıktan sonra, beherden örnekler alınmış ve 0.45 µm gözenek çapında selüloz nitrat filtreden süzölmüştür. Çözeltide kalan HA miktarını belirlemek için UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile 254 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. Kalibrasyon denklemi yardımıyla çözeltide kalan HA konsantrasyonu hesaplanmış ve son olarak, HA giderim etkinliği (%D) Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$${}_{0/0}D = \frac{C - C_t}{C} \times 100 \quad (3.1)$$

Buradaki C ve C<sub>t</sub>, giderim öncesi ve sonrası HA konsantrasyonudur.

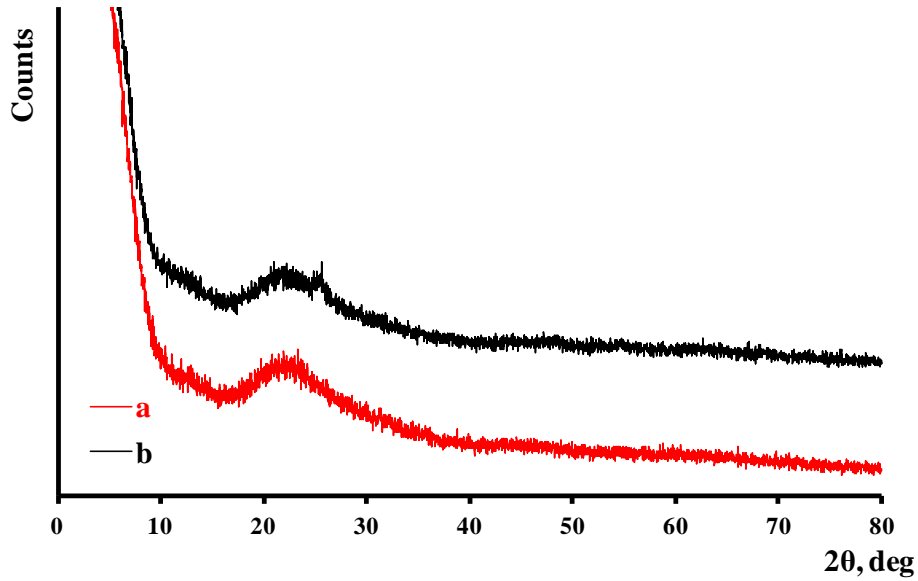
**Çizelge 3.3.** Kesikli fotokataliz deneylerinde kullanılan Taguchi ortogonal dizi tablosu

Deney No	Fotokatalizör miktarı, g/L	Başlangıç pH	Reaksiyon süresi, dk	HA konsantrasyonu, mg/L	Işık yoğunluğu, W
1	0.2	4	30	10	9
2	0.2	4	30	10	18
3	0.2	4	30	10	27
4	0.2	7	60	20	9
5	0.2	7	60	20	18
6	0.2	7	60	20	27
7	0.2	10	90	30	9
8	0.2	10	90	30	18
9	0.2	10	90	30	27
10	0.4	4	60	30	9
11	0.4	4	60	30	18
12	0.4	4	60	30	27
13	0.4	7	90	10	9
14	0.4	7	90	10	18
15	0.4	7	90	10	27
16	0.4	10	30	20	9
17	0.4	10	30	20	18
18	0.4	10	30	20	27
19	0.6	4	90	20	9
20	0.6	4	90	20	18
21	0.6	4	90	20	27
22	0.6	7	30	30	9
23	0.6	7	30	30	18
24	0.6	7	30	30	27
25	0.6	10	60	10	9
26	0.6	10	60	10	18
27	0.6	10	60	10	27

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. X-Işını Kırınımı Analizi Sonuçları

Orijinal cam boncuk ve La-TiO<sub>2</sub> kaplanmış poröz cam boncukların kristalografik yapıları hakkında gerekli bilgileri toplamak için 5-80° aralığında iki adet XRD modeli elde edilmiştir. Şekil 4.1’de cam boncukların ve La-TiO<sub>2</sub>/PCB’in XRD desenleri gösterilmiştir. TiO<sub>2</sub>, anataz ve rutil olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. Rutil faz 27<sup>0</sup>, 36<sup>0</sup> ve 55<sup>0</sup>’de kırınım açıları gösterirken, anataz fazında olanlar ise 25<sup>0</sup> ve 48<sup>0</sup>’de kırınım açısı göstermektedir (Babel ve ark., 2017). Bu çalışmadaki XRD modelinde gözlenen 25.54<sup>0</sup> kırınım açısı TiO<sub>2</sub> karakteristik pikinin belirgin bir şekilde anataz fazına ait olduğu görülmektedir. XRD örnekleri belirgin kırınım zirvesine sahiptir ve lantan katkısının neden olduğu eğilim yavaşlamaktadır, bu da lantan katkı miktarının az olduğunu ve PCB üzerine dağıldığını göstermektedir (Li ve ark., 2021).

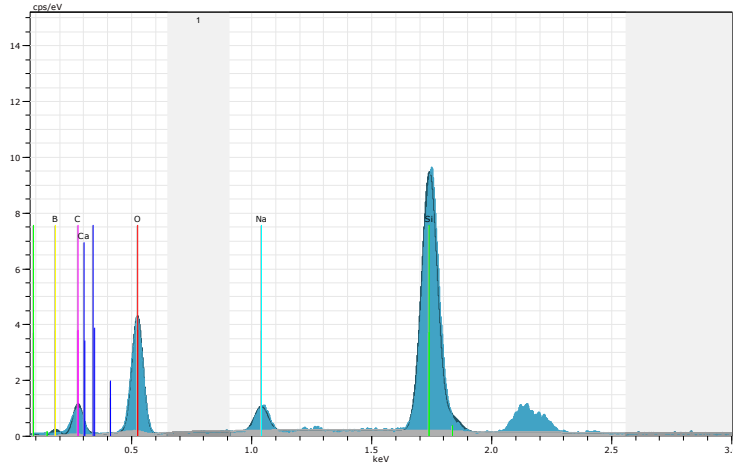
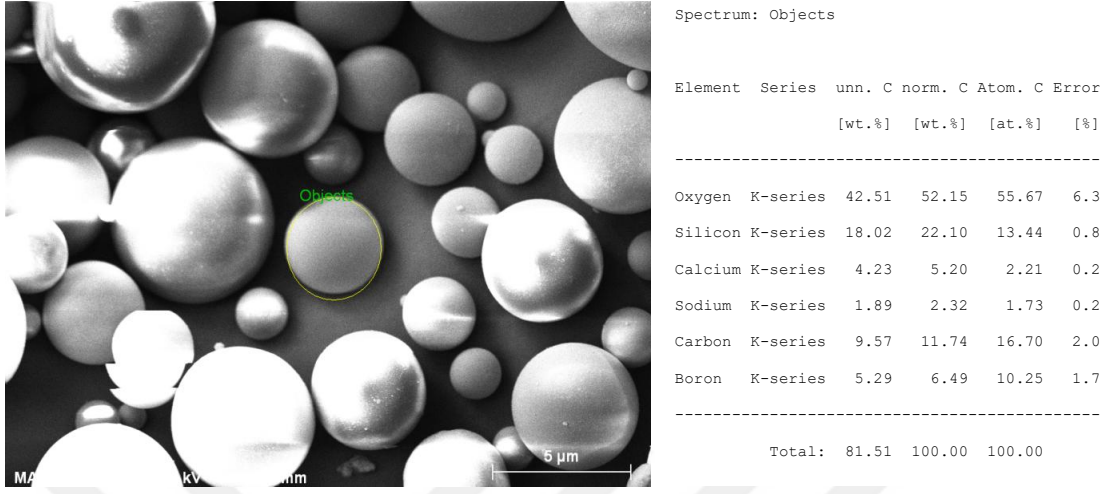


Şekil 4.1. a) Cam boncuk, b) La-TiO<sub>2</sub>/PCB fotokatalizörüne ait XRD desenleri

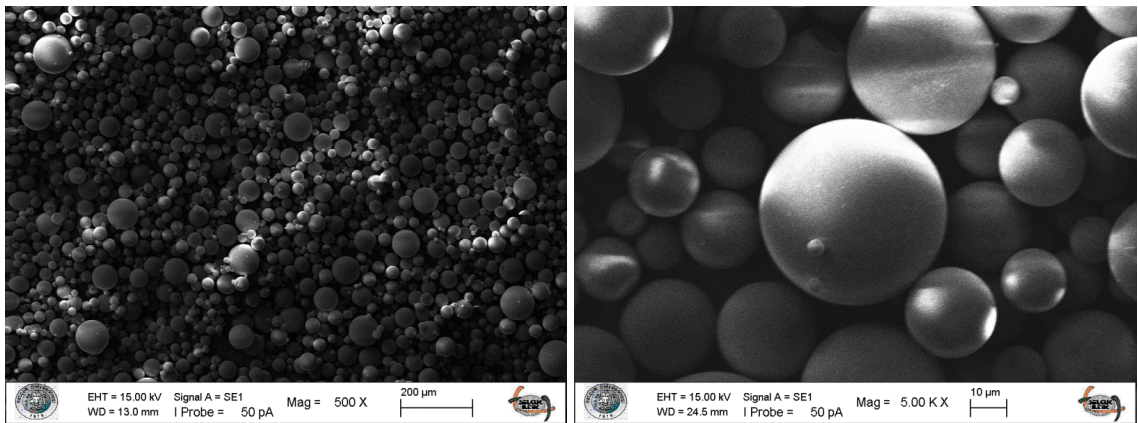
### 4.2. SEM-EDX Analizi Sonuçları

Cam boncuklara ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Cam boncukların EDX analizinde de görüldüğü gibi %42.51 oksijen (O), %18.02 silisyum (Si), %4.23 kalsiyum (Ca), %1.89 sodyum (Na), %9.57 karbon (C) ve %5.29 oranında da bor (B)

içermektedir. Bu durum cam boncukların  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriğinden kaynaklanmaktadır.



(a)



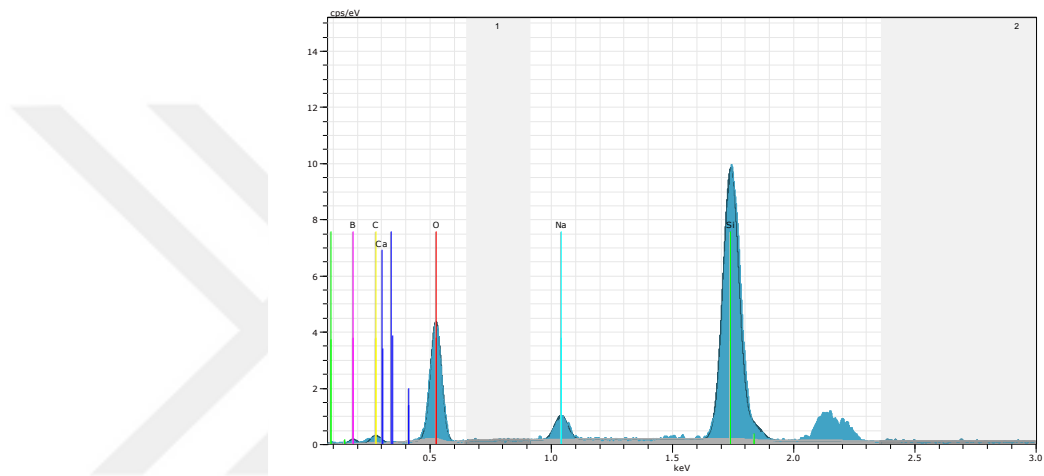
(b)

Şekil 4.2. Cam boncukların a) SEM-EDX analizi sonuçları, b) SEM analizi görüntüleri.

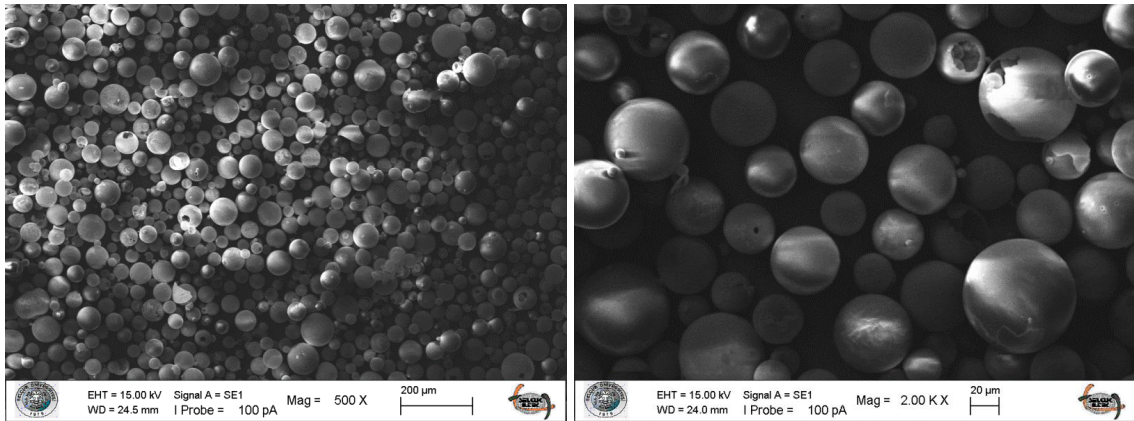
Şekil 4.3’de hazırlanan PCB’lerin SEM-EDX analiz sonuçları gösterilmiştir. PCB’lerin EDX analizinde %43.18 oksijen (O), %21.06 silisyum (Si), %4.72 kalsiyum (Ca), %2.25 sodyum (Na), %5.03 bor (B), %2.92 oranında da karbon (C) içermektedir. Cam boncukların poröz hale getirilmesinin içeriğinde önemli bir değişime neden olmadığı görülmüştür.

Şekil 4.4’de La-TiO<sub>2</sub>/PCB’in SEM-EDX analiz sonuçları gösterilmektedir. SEM analizinde yeşil yöntem ile sentezlenen La-TiO<sub>2</sub>/PCB’in yüzeyinde pürüzlenme ve parçacıklar görülmüştür. Bu da PCB yüzeyine tutunan La- TiO<sub>2</sub> varlığına işaret etmektedir. EDX analizi sonucunda ise oksijen, silisyum, kalsiyum, sodyum, bor ve karbona ek olarak %0.25 oranında titanyum ve %1.25 oranında da lantan gözlemlenmiştir. Bu da numunede Ti ve La varlığına işaret etmektedir. Böylece PCB üzerine La ile katkılanmış TiO<sub>2</sub>’nin immobilize edildiği söylenebilir.



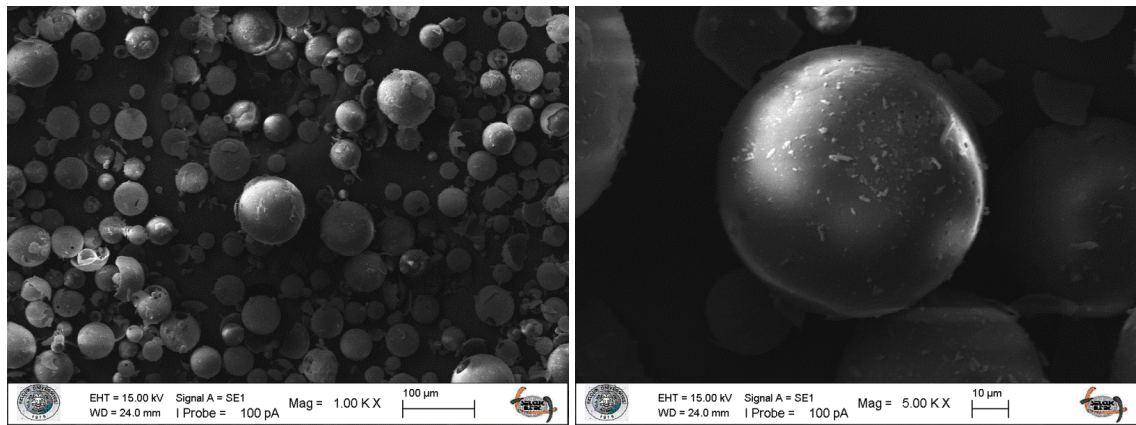
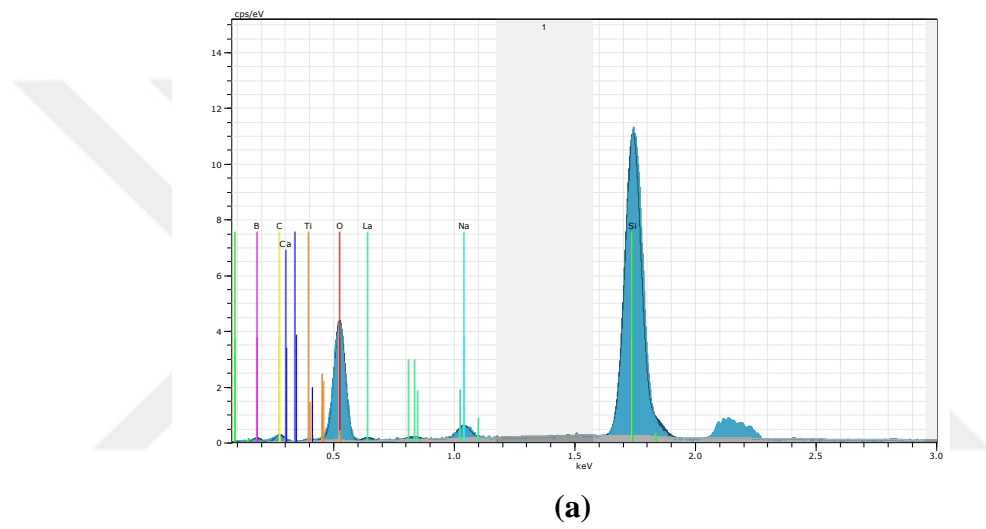
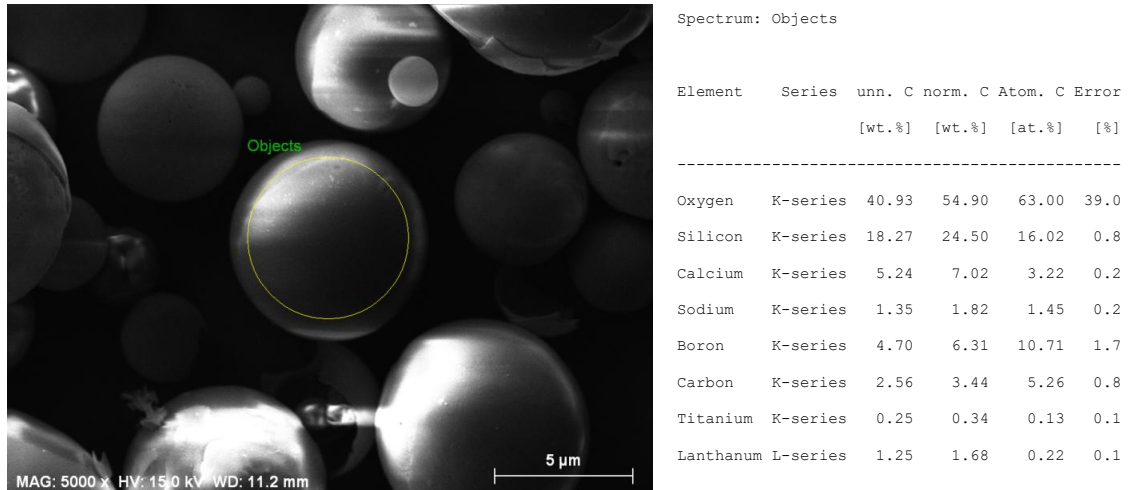


(a)



(b)

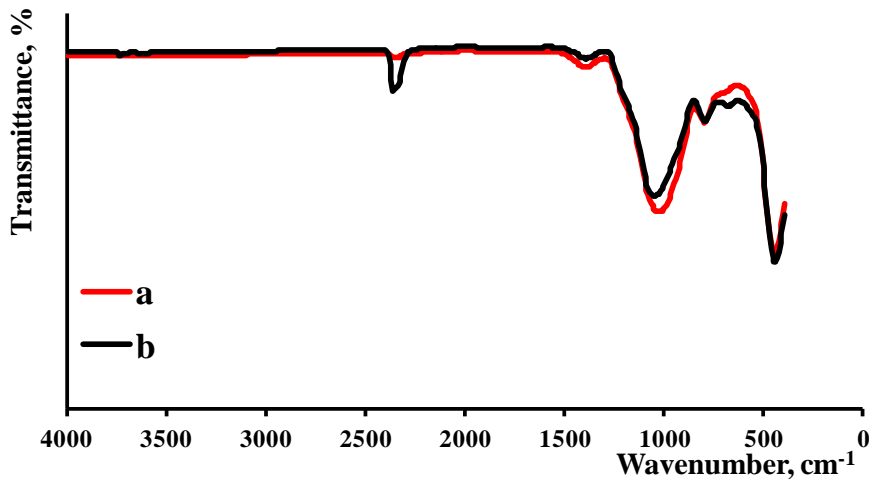
Şekil 4.3. Poröz cam boncukların a) SEM-EDX analizi sonuçları, b) SEM analizi görüntüleri.



Şekil 4.4. La-TiO<sub>2</sub>/PCB fotokatalizörünün, a) SEM-EDX analizi sonuçları, b) SEM analizi görüntüleri.

### 4.3. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analiz Sonuçları

Şekil 4.5’de cam boncukların ve La-TiO<sub>2</sub>/PCB fotokatalizörünün FTIR spektrumları gösterilmiştir. Cam boncukların ve La-TiO<sub>2</sub>/PCB katalizörünün FTIR spektrumları oda sıcaklığında 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında ölçülmüştür. Cam yapıdaki ve TiO<sub>2</sub> tozundaki çeşitli bağlardan tespit edilen bantların, üst üste binmesi nedeniyle her bir kızılötesi bandı çözmek zordur. Cam boncuklar için 444, 796, 1025, 1393 ve 2357 cm<sup>-1</sup>’de; La-TiO<sub>2</sub>/PCB fotokatalizörü için ise 444, 793, 1047, 1393 ve 2357 cm<sup>-1</sup>’de pikler tespit edilmiştir. 444 cm<sup>-1</sup>’deki pik O-Si-O eğilme titreşimini, 1000-1200 cm<sup>-1</sup>’deki pikler Si-O köprüsü ve Si-O-Si bağlarını, 1320-1470 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler farklı borat gruplarının B-O simetrik gerilme titreşimlerini, 2357 cm<sup>-1</sup>’deki pikler camdaki -OH gruplarını göstermektedir (Hou ve ark., 2010; Balachander ve ark., 2013; Hasanuzzaman ve ark., 2013; Amir ve ark., 2017; Ertuş ve ark., 2021). Bunun yanı sıra La-TiO<sub>2</sub>/PCB fotokatalizörü için 679 cm<sup>-1</sup>’deki bandın O-Ti-O bağlarından kaynaklandığı söylenebilir (Nkambule ve ark., 2012; Babel ve ark., 2017; Silvestri ve ark., 2019; Kuldeep ve ark., 2022). CB’un FTIR spektrumu, daha önce bildirilenlerle oldukça uyumludur (Toquer ve ark., 2011).



Şekil 4.5. a) Cam boncuklar, b) La-TiO<sub>2</sub>/PCB fotokatalizörünün FTIR spektrumları

### 4.4. Kesikli Fotokataliz Deneyleri

Deneysel parametrelerin fotokataliz prosesi ile hümik asit giderimi üzerindeki etkisini incelemek, optimize etmek ve istatistiki olarak anlamlılık düzeylerini belirlemek amacıyla Taguchi deneysel yaklaşımı kullanılarak kesikli fotokataliz

çalışmaları yapılmıştır. Kapsamlı bir literatür incelemesinden çıkarılan beş önemli bağımsız değişken parametre (fotokatalizör miktarı, başlangıç çözelti pH'sı, reaksiyon süresi, hümik asit konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu) kullanılarak bir Taguchi ortogonal dizisi oluşturulmuştur. Bağımlı değişken olarak hümik asit giderimi belirlenmiştir. Serbestlik derecesi analizine dayalı olarak, temel deneysel düzenleme olarak 5 faktör ve 3 seviyeli L25 ortogonal dizisi seçilmiştir. Parametrelerin kombinasyonu Çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.1.** Deneysel tasarım faktör-seviye bilgileri

<b>Faktör</b>	<b>Tür</b>	<b>Seviye</b>	<b>Değerler</b>
Fotokatalizör miktarı, g/L	Sabit	3	0,2; 0,4; 0,6
Başlangıç pH	Sabit	3	4; 7; 10
Reaksiyon süresi, dk	Sabit	3	30; 60; 90
Hümik asit konsantrasyonu, mg/L	Sabit	3	10; 20; 30
Işık yoğunluğu, W	Sabit	3	9; 18; 27

Belirtilen kontrol parametreleri ve bunlarla ilişkili seviyeler doğrultusunda oluşturulan ve deneysel çalışmalardaki başlangıç şartlarının verildiği ortogonal dizi bir önceki bölümde Çizelge 3.3'de verilmiştir. Fotokataliz deneylerinde 1 L hacmindeki beherlere stok hümik asit çözeltisi deiyonize su ile istenilen oranlarda seyreltilerek ve başlangıç pH değerleri 0.1 M HCl/NaOH çözeltileri ile ayarlanarak eklenmiştir. Sonrasında çizelgede belirtilen miktarda fotokatalizör tartılarak çözeltiliye ilave edilmiş ve fotokataliz düzeneğine yerleştirilerek karanlıkta 30 dk çalkalanmıştır, böylelikle adsorpsiyonda denge sağlanmıştır. Karanlıkta çalkalama işleminden sonra çözelti, çizelgede belirtilen reaksiyon süresi boyunca ve yine belirtilen ışık gücü uygulanarak görünür ışınımına maruz bırakılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda beherlerden örnekler alınmış ve 0.45 µm gözenek çapında selüloz nitrat filtreden süzölmüştür. Çözeltide kalan HA miktarını belirlemek için UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile 254 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. Kalibrasyon denklemi yardımıyla çözeltilde kalan HA konsantrasyonu hesaplanmış ve son olarak, HA giderim verimi Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Kesikli fotokataliz deneylerinde La-TiO<sub>2</sub>/PCB ile hümik asit giderimi sonuçları

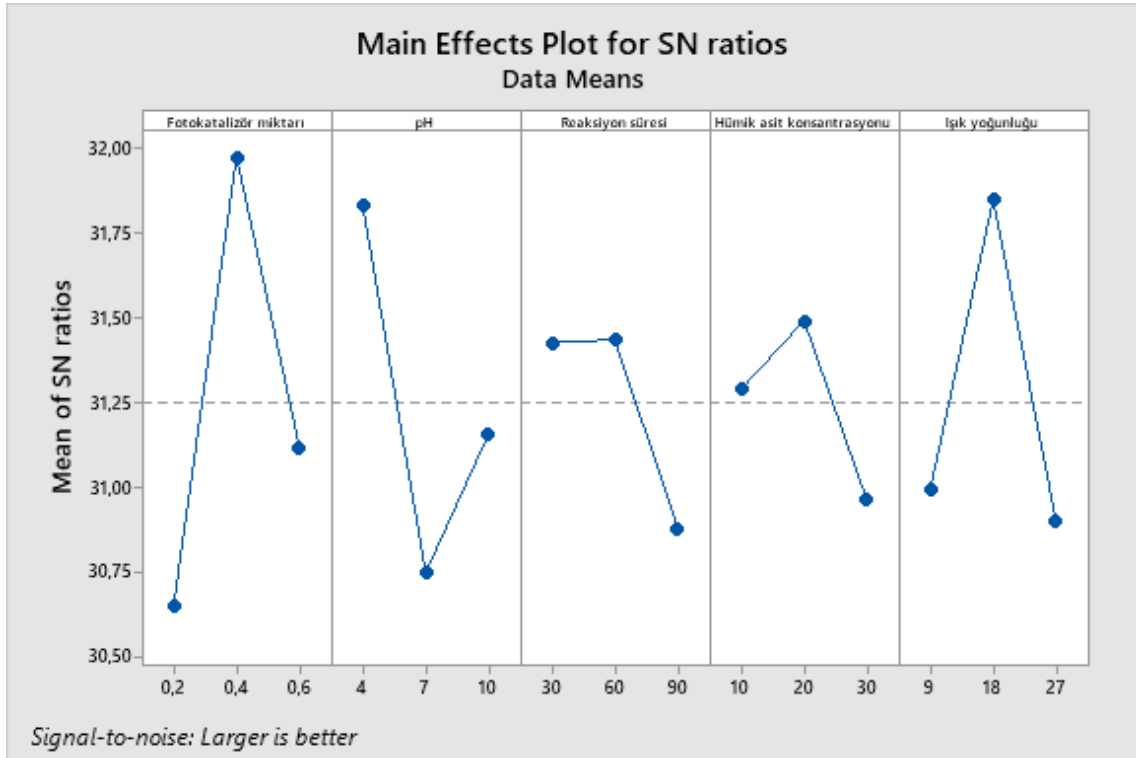
Deney No	Fotokatalizör miktarı, g/L	Başlangıç pH	Reaksiyon süresi, dk	HA kons., mg/L	Işık yoğ., W	Giderim verimi, %
1	0.2	4	30	10	9	38.00
2	0.2	4	30	10	18	34.40
3	0.2	4	30	10	27	40.00
4	0.2	7	60	20	9	32.32
5	0.2	7	60	20	18	36.59
6	0.2	7	60	20	27	32.72
7	0.2	10	90	30	9	31.03
8	0.2	10	90	30	18	28.97
9	0.2	10	90	30	27	34.07
10	0.4	4	60	30	9	40.14
11	0.4	4	60	30	18	47.03
12	0.4	4	60	30	27	39.17
13	0.4	7	90	10	9	36.00
14	0.4	7	90	10	18	42.40
15	0.4	7	90	10	27	30.80
16	0.4	10	30	20	9	32.93
17	0.4	10	30	20	18	54.07
18	0.4	10	30	20	27	39.43
19	0.6	4	90	20	9	39.23
20	0.6	4	90	20	18	37.60
21	0.6	4	90	20	27	36.99
22	0.6	7	30	30	9	32.41
23	0.6	7	30	30	18	34.21
24	0.6	7	30	30	27	34.07
25	0.6	10	60	10	9	38.40
26	0.6	10	60	10	18	42.40
27	0.6	10	60	10	27	30.00

Deney sonuçları incelendiğinde hümik asit gideriminin belirtilen başlangıç şartları için %28.97-54.07 aralığında olduğu görülmektedir. En yüksek giderim 17 no.lu deneyde 0.4 g/L fotokatalizör miktarı, başlangıç pH değeri 10, 30 dk reaksiyon süresi, 20 mg/L hümik asit konsantrasyonu ve 18 W ışık yoğunluğu şartlarında %54.07 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlar Minitab programında Taguchi deneysel tasarım için analiz edilmiş ve bağımsız değişkenlerin giderim verimi üzerine etkileri belirlenmiştir. Analizde bağımlı değişken olarak giderim verimi seçildiği için “daha büyük daha iyi” seçeneği işaretlenmiş ve S/N oranları ile yanıt tablosu ve bağımsız değişkenlerin etkilerini gösteren grafik oluşturulmuştur (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.6).

**Çizelge 4.3.** La-TiO<sub>2</sub>/PCB kullanılarak fotokataliz ile hümik asit gideriminde S/N oranları için yanıt tablosu

Seviye	Fotokatalizör miktarı	pH	Reaksiyon süresi	Hümik asit konsantrasyonu	Işık yoğunluğu
1	30.65	31.83	31.43	31.29	30.99
2	31.97	30.75	31.43	31.49	31.85
3	31.12	31.16	30.88	30.96	30.90
Delta	1.32	1.08	0.56	0.53	0.95
Etki	1	2	4	5	3



**Şekil 4.6.** La-TiO<sub>2</sub>/PCB kullanılarak fotokataliz ile hümik asit gideriminde bağımsız değişkenler için S/N oranlarının değişimi

Çizelge 4.3'de de görüldüğü üzere hümik asit gideriminde bağımsız değişkenlerin etki sıralaması fotokatalizör miktarı, çözelti başlangıç pH değeri, ışık yoğunluğu, reaksiyon süresi ve hümik asit konsantrasyonu şeklindedir. Şekil 4.6'da tüm değişkenler için minimum, ortalama ve maksimum seviyeler için elde edilen S/N oranları görülmektedir. Taguchi'nin sinyal-gürültü oranları, tasarım değişkenlerinin en iyi kombinasyonunu seçmek için önerdiği performans istatistikleridir. S/N oranlarını en iyi tasarımın S/N oranını maksimize edecek şekilde tanımlamıştır. Böylece, beklenen kaybı en aza indirmek için, her zaman S/N oranı performans istatistiğini maksimize eden tasarım değişkenlerinin kombinasyonu bulunur (Pignatiello Jr, 1988). Bu nedenle

en yüksek hümik asit giderimi için en uygun kontrol parametreleri kombinasyonu, en yüksek S/N oranına sahip parametre seviyelerinin kombinasyonu ile mümkündür.

#### 4.4.1. Bağımsız Değişkenlerin Hümik Asit Giderimine Etkisi

##### **Fotokatalizör Miktarı Etkisi:**

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere fotokatalizör miktarının 0.2, 0.4 ve 0.6 g/L eklenmesi halinde, en yüksek S/N oranı ortalama değer olan 0.4 g/L için elde edilmiştir. 0.2 ve 0.6 g/L dozları için ise S/N oranları daha düşük tespit edilmiştir. Daha yüksek katalizör dozları, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin artmasını ve daha fazla hümik asit molekülünün katalizör yüzeyinde üretilen reaktif türlerle temas edebilmesini ve bozunma veriminin artmasını sağlar. Bunun yanı sıra, katalizörün çok daha yüksek konsantrasyonlarında agregasyona ve çözeltinin bulanıklığının artmasına neden olmakta, bu da yüzey aktif bölgelerin kaybına ve görünür ışık adsorpsiyonunda azalmaya yol açmaktadır (Geng ve ark., 2019a). Toz TiO<sub>2</sub> ile hümik asit gideriminin incelendiği bir çalışmada (Bekbölet ve Özköşemen, 1996) fotokatalizör konsantrasyonunun 0.1 mg/mL'den 1.0 mg/mL'ye yükseltilmesi TOK giderim verimini artırmış; ancak 2.0 ve 5.0 mg/mL düzeylerine artırılması bozunum hızında önemli değişim sergilememiştir. Bu durum çözeltilerin opaklığının artması ve aktif katalizör moleküllerinin toprak halindeki parçacıklarla çarpışması sonucu deaktivasyonu nedeniyle engellenen ışık yoğunluğu ile açıklanmıştır. Bunun yanı sıra, fazla katalizörün eklenmesi, sadece fotonların absorpsiyonuna değil, aynı zamanda reaksiyon çözeltisinin kütle transferine de zararlı olan bir etki ile sonuçlanmaktadır (Zhou ve ark., 2019).

##### **Çözelti Başlangıç pH Değerinin Etkisi:**

En yüksek S/N oranı deneylerde minimum değer olarak alınan çözeltinin başlangıç pH değerinin 4 olması hali için elde edilmiştir. Minimum değer ise nötr pH değerindedir (Şekil 4.6).

Çözeltinin pH'sı, bozunabilir malzemenin yapısı ve nanokatalizörün yüzeyi üzerindeki etkisi nedeniyle fotokatalitik bozunma sürecindeki en önemli faktörlerden biridir. Çözeltideki yüzey fonksiyonel grupları, nanokatalizörün yüzeyinde adsorpsiyon yoluyla nanokatalizörün yüzey elektrik yükünü belirleyebilir. Öte yandan, bu tür yüzey

fonksiyonel grupların varlığı, farklı pH değerlerinde ne tür bir elektrik yükünün baskın olduğunu belirleyen çözeltinin pH'sından etkilenir. Hümik asidin asidik koşullarda moleküler halde olması ve hidroksil radikalleri tarafından kolayca bozunması nedeniyle en yüksek hümik asit giderim etkinliği elde edilmektedir. Ayrıca, pH'ı artırarak veya hidroksit iyonlarının konsantrasyonunu artırarak, hümik asit giderme etkinliği azalmakta, çünkü hidroksit iyonlarının konsantrasyonundaki daha fazla artış hidroksit iyonlarının süpürme özelliğinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Hidroksit iyonları ve bu tür iyonlar, su moleküllerini oluşturmak için çok sayıda etkili hidroksil radikali ile reaksiyona girerek etkili radikallerinin etkinliğini azaltır. Süpürme özelliğine ek olarak, hümik asit ile nanokatalizör yüzeyi arasındaki itici elektrostatik kuvvetler artar, bu da hümik asidin nanokatalizör yüzeyinden uzaklaştırılmasını azaltır (Li ve ark., 2002; Kamani ve ark., 2016; Joolaei ve ark., 2017; Kamani ve ark., 2021).

Degussa P-25  $TiO_2$  ile hümik asit bozunumunun incelendiği bir çalışmada (Bekbölet ve Özkösem, 1996) başlangıç pH değerinin 3'e ayarlanması halinde, hümik asit çözeltisinin doğal pH'sı olan 6 değerine kıyasla daha yüksek renk ve TOK giderimi elde edilmiş ve bu sonucun fotokatalizörün zeta potansiyelinin 6.3 olması nedeniyle, yüzey yükünün asidik ortamda pozitif olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Başlangıç pH değerinin 11'e ayarlandığı bazik ortamda ise nötr çözeltilerdeki giderime daha uzun bekleme süresinde erişilebilmiştir. Benzer şekilde perlit granülleri üzerine  $TiO_2$  kaplanmış fotokatalizör kullanımında da en yüksek hümik asit giderimi pH 4 değerinde elde edilmiştir. Bu durum  $TiO_2$  için izoelektrik noktanın 6.3 olması sebebiyle, pH bu değerden küçük olduğunda  $TiO_2$ 'in yüzeyinin pozitif yüklü olması, HA'nın zayıf asidik ve anyonik bir madde olması, HA ile  $TiO_2$  arasında çekici elektrostatik kuvvetler üreterek adsorpsiyonu için elverişli şartların oluşması ile ilişkilendirilmiştir. pH bu değer üzerinde olduğunda,  $TiO_2$ 'nin negatif yüklü yüzeyi, HA'nın uzaklaştırılmasını azaltan anyonik HA'nın elektrostatik itmesini kolaylaştırmaktadır (Joolaei ve ark., 2017). Benzer şekilde en yüksek hümik asit giderimi UV ışınım ile çinko oksit nanopartikül kullanımında da asidik pH (pH=4) değerinde elde edilmiştir (Oskoei ve ark., 2016).

### **Reaksiyon Süresinin Etkisi:**



Deneysel çalışmalarda minimum, ortalama ve maksimum reaksiyon süreleri 30, 60 ve 90 dk olarak alınmıştır. Şekil 4.6 incelendiğinde 30 ve 60 dk temas sürelerinde birbirine oldukça yakın olan S/N oranlarının 90 dk reaksiyon süresinde düştüğü görülmektedir.

Işınlama süresi arttıkça, HA bozunması genellikle artar. Bunun nedeni, reaktif radikallerin üretilmesi için katalizör tarafından daha fazla ışığın absorbe edilmesidir ve böylece daha fazla HA molekülü parçalanır. Bununla birlikte, ışınım altında belirli bir süreden sonra HA bozunmasında bir miktar azalma gerçekleşmesinin nedeni, yük taşıyıcıların rekombinasyonunun artan temas süresiyle daha sık gerçekleşmesi olabilir. Sonuç olarak, kuantum verimliliği nihayetinde azalır. Başka bir neden, katalizör parçacıklarının topaklaşmasından kaynaklanır ve bu da gelen ışığa maruz kalan toplam yüzey alanının azalmasına yol açar (Babel ve ark., 2017).

#### **Hümkik Asit Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi:**

Deneysel çalışmalarda başlangıç hümkik asit konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg/L olarak alınmıştır. S/N oranı en yüksek ortalama hümkik asit konsantrasyonu olan 20 mg/L için tespit edilmiş, diğer konsantrasyonlar için daha düşük bulunmuştur. Yani hümkik asit başlangıç konsantrasyonunun 10 mg/L'den 20 mg/L'ye yükseltilmesi S/N oranını artırırken, daha yüksek konsantrasyonda (30 mg/L) düşüşe neden olmuştur.

Başlangıç konsantrasyonundaki artışla birlikte azalmanın nedeni, daha düşük hümkik asit seviyelerinin daha fazla absorpsiyon yüzeyi sağlamasıdır; konsantrasyon arttıkça bu seviyeler azalmıştır ve moleküller arasında itici kuvvetler oluşmuştur (Oskoei ve ark., 2016). Fryxell ve Cao, polianilin üzerinde hümkik asit adsorpsiyonunu incelemiş ve hümkik asit konsantrasyonu arttıkça absorpsiyon veriminin azaldığını, ancak adsorbanın kütle birimi başına adsorbe edilen hümkik asit miktarının arttığını bulmuşlardır (Fryxell ve Cao, 2012).

Çok daha yüksek başlangıç hümkik asit konsantrasyonlarında daha düşük bozunum elde edilmektedir. Bunun nedeni, katalizörün yüzeyinde daha fazla HA adsorpsiyonudur ve aşırı adsorpsiyon, katalizörün •OH üretiminden sorumlu olan daha aktif bölgelerin kapsanmasına yol açabilmektedir. Öte yandan çözeltilerde üretilen hidroksil radikali, birincil hümkik asit molekülleri ile reaksiyona girmesine ek olarak, ara ürünlerle de reaksiyona girebilmektedir ve daha fazla hidroksil radikaline ihtiyaç

duyulabilmektedir (Kamani ve ark., 2021). Ayrıca, katalizörün yüzeyine düşen fotonların miktarını azaltabilir ve sonuç olarak elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunu engelleyebilir (Geng ve ark., 2019a).

### **Işık Yoğunluğunun Etkisi:**

HA'in ışık yoğunluğu ile fotokatalitik bozunması arasındaki ilişkiyi incelemek için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla reaktörde 9 W, 18 W ve 27 W ışık yoğunluğu kullanılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Reaktöre uygulanan ışık gücü 9 W'dan 18 W'a yükseltildiğinde S/N oranı yükselirken, daha yüksek (27 W) güç uygulanması halinde azalmasına neden olmuştur.

Artan ışık şiddeti ile HA degradasyonu artmaktadır. HA bozulması, tüm durumlarda yaklaşık olarak aynı artış modelini izler. Bunun nedeni, katalizör tarafından daha fazla ışığın absorbe edilmesidir. Bu nedenle, daha reaktif türler üretilir. Bununla birlikte, artan temas süresi ile, özellikle UVC ışığı altında, HA bozulmasındaki artış önemsiz hale gelir. Yük taşıyıcıların artan rekombinasyonu, bu fenomenlerin nedeni olabilir (Babel ve ark., 2017). Işık yoğunluğu, kütle transfer limitine ulaşana kadar reaksiyon hızı ile orantılı olarak artar. Daha yüksek ışınlama yoğunluklarında, özellikle daha büyük TiO<sub>2</sub> parçacıkları ve fotokatalizör aglomeratları söz konusu olduğunda, katalizörden çözültide bulunan oksijene elektron transferi hız sınırlayıcı adımdır (Tung ve ark., 2018).

### **4.4.2. Varyans Analizi Sonuçları**

DeneySEL çalışmaların sonuçları varyans analizi uygulanarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge 4.4'de de görüldüğü üzere ANOVA sonuçlarına göre en yüksek katkı yüzdesi %21.41 ile fotokatalizör miktarı bağımsız değişkenine aittir. Bu değeri sırasıyla ışık yoğunluğu (%14.26), çözelti başlangıç pH'sı (%11.92), reaksiyon süresi (%4.59) ve hümik asit konsantrasyonu (%3.06) takip etmektedir. Etki sıralaması deneysel tasarım yöntemi ile elde edilen sıralamaya oldukça benzemektedir, sadece 2. ve 3. sırada çözelti pH'sı ve ışık yoğunluğu yer değiştirmiştir.

**Çizelge 4.4.** La-TiO<sub>2</sub>/PCB kullanılarak fotokataliz ile hümik asit gideriminde varyans analizi sonuçları

Parametreler	Kareler toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama kareler	F Değeri	P Değeri	Katkı (%)
Fotokatalizör miktarı	168.24	2	84.12	3.83	0.044	%21.41
pH	93.66	2	46.83	2.13	0.151	%11.92
Reaksiyon süresi	36.05	2	18.03	0.82	0.458	%4.59
HA konsantrasyonu	24.02	2	12.01	0.55	0.590	%3.06
Işık yoğunluğu	112.09	2	56.05	2.55	0.109	%14.26
Hata	351.78	16	21.99			%44.76
Toplam	785.84	26				%100.00

Katkı yüzdesi, her önemli öge için kareler toplamının bir fonksiyonudur. Katkı yüzdesi, bir faktörün ve/veya etkileşimin varyasyonu azaltmak için görece gücünü gösterir. Faktör ve/veya etkileşim seviyeleri tam olarak kontrol edilirse, toplam varyasyon, katkı yüzdesi ile gösterilen miktar kadar azaltılabilir. Hatadan kaynaklanan katkı yüzdesi, deneyin yeterliliğine ilişkin bir tahmin sağlar. Hatadan kaynaklanan katkı yüzdesi %15 veya daha düşük ise, deneyden hiçbir önemli faktörün çıkarılmadığı, tüm kritik proses parametrelerinin değerlendirilmesi ve koşullardaki ve ölçümlerdeki değişikliklerin minimum olması açısından yeterli olduğu varsayılır (George ve ark., 2004). Yüzde hata katkısı yüksekse (%50 veya daha fazla), bazı önemli faktörlerin deneyde ihmal edildiği varsayılabilir (Kuo ve Wu, 2006). Bu çalışmada hata katkı oranı %50'den düşük olduğu için kabul edilebilir düzeydedir, ancak %44.76 değerinin de yüksek olması seçilen bağımsız değişkenlerin dışında gürültüye neden olan başka bileşenlerin varlığını da doğrulamaktadır. P değerleri incelendiğinde ise 0.05'den daha düşük olması nedeniyle fotokatalizör miktarının istatistiksel olarak %95 anlamlılık seviyesinde olduğu, bunun dışında diğer parametrelerin anlamlı olmadığı görülmektedir. Bu sonucun bağımsız değişkenlerin minimum ve maksimum değer aralığında hümik asit gideriminde çok önemli düzeyde bir değişim oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

ANOVA sonucunda oluşturulan modelin R<sup>2</sup> değeri %55.24 olarak bulunmuş, düzenlenmiş R<sup>2</sup> değeri ise %27.26 olarak elde edilmiştir. Hata katkı yüzdesinin yüksek

çıkması, kontrol edilemeyen parametrelerin mevcudiyetini göstermiş, sonuç olarak da model için düşük korelasyon katsayısı elde edilmiştir.

#### 4.4.3. Literatürle Kıyaslama

Hümik asitlerin aktif karbon adsorpsiyonu (Daifullah ve ark., 2004), koagülasyon-flokülasyon (Zhang ve ark., 2008), elektrokoagülasyon (FENG ve ark., 2007), membran filtrasyon (Domany ve ark., 2002; Lowe ve Hossain, 2008) gibi konvansiyonel yöntemlerle ve anodik oksidasyon (Trellu ve ark., 2016), elektro-Fenton (Trellu ve ark., 2016), UVA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sanly ve ark., 2007) gibi ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Her yöntemin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin, işlem sırasında arıtılmış suya bazı mikroorganizmalar, reaktifler ve metal iyonları katılarak ikincil kirliliğe ve diğer potansiyel risklere yol açabilir. Ayrıca, bazı yöntemlerle HA etkili bir şekilde ayrıştırılabilir ve herhangi bir potansiyel riskleri yoktur, ancak yüksek maliyet nedeniyle uygulamaları hala sınırlıdır (Geng ve ark., 2019b). Genel olarak, HA'nın geleneksel ve gelişmiş arıtma süreçleriyle uzaklaştırılması, uzaklaştırma verimliliği, kimyasal ve enerji tüketimi ve kalıntıların yönetimi açısından her zaman yeterli değildir (Tung ve ark., 2018).

Bunun yanı sıra hümik asitlerin ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi sonucu oluşan son ürünlerin biyolojik olarak daha iyi bozunabilen daha düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar olması gibi bir takım avantajları mevcuttur (Bekbölet ve Özkösem, 1996). TiO<sub>2</sub> kullanılan fotokataliz prosesinde, HA'nın moleküler yapıları, biyolojik olarak parçalanamayan organikleri daha biyolojik olarak parçalanabilen formlara dönüştürebilen fotokataliz işlemiyle parçalanabilir veya yeniden düzenlenebilir (Tung ve ark., 2018). Fotokataliz prosesi ise ileri oksidasyon prosesleri içerisinde yüksek etkinliği, düşük maliyeti ve ortam şartlarında çalışabilirliği gibi avantajları nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir (Geng ve ark., 2019a). DOM'nin TiO<sub>2</sub> tarafından fotokatalitik bozunması iki aşamada gerçekleşir: yüksek UV<sub>254</sub> absorpsiyonlu büyük aromatik NOM bileşiklerinin karanlıkta TiO<sub>2</sub> üzerine tercihi adsorpsiyonu, ardından adsorbe edilmiş DOM'nin ışınımı altında düşük UV<sub>254</sub> absorpsiyonlu daha küçük bileşiklere tercihi fotokatalitik bozunması (Valencia ve ark., 2018). Kütle transferi için askıda katalizörler tarafından sağlanan daha büyük yüzey alanlarından dolayı hareketsiz katalizör sistemlerinden daha yüksek verim gösterdiği bildirilmiştir. Bununla birlikte,

bu reaktörlerin en büyük dezavantajı, her arıtma döngüsünden sonra atıklardan ince katalizör partiküllerini ayırmak ve geri kazanmak için bir filtrasyon ünitesine ihtiyaç duymalarıdır. Bu dezavantaj, bu işlemi büyük ölçeklerde ve endüstriyel amaçlarla kullanmak için büyük bir zorluk olarak kabul edilir. Bu sorunu çözmek için, katalizörleri farklı desteklerin yüzeyleri üzerinde hareketsiz hale getirmek (nano veya mikro boyutlu) iyi bir alternatif olarak kabul edilmiştir (Joolaei ve ark., 2017). Bu amaçla sulardan hümik asit gideriminde  $TiO_2$ 'nin perlit granülleri (Joolaei ve ark., 2017), polietilen peletler (Valencia ve ark., 2018) ile immobilize edildiği fotokataliz/sonofotokataliz çalışmaları mevcuttur.

Literatürde mevcut çalışmalarda hümik asit gideriminde çoğunlukla UV-A ve UV-C ışık kaynakları kullanılmıştır (Bekbölet ve Özkösem, 1996; Uyguner ve Bekbolet, 2005; Babel ve ark., 2017; Joolaei ve ark., 2017; Kim ve ark., 2018; Valencia ve ark., 2018; Khodadadi ve ark., 2020). Görünür ve solar ışık kaynaklarının kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Lazau ve ark., 2011; Wang ve ark., 2013; Rashid ve ark., 2015; Birben ve ark., 2017; Geng ve ark., 2019a; Geng ve ark., 2019b).

Yapılan bir çalışmada (Lazau ve ark., 2011) doğal zeolit, Ag katkılı ve katkısız  $TiO_2$  ile oluşturulan hibrit malzemeler kullanılarak hümik asitin UV ve görünür ışınım altındaki bozunum ve mineralizasyon özellikleri incelenmiştir. 2 saatlik ışınım sonrasında fotokatalizör eklenmeden 254 nm dalga boyu absorbans değerinde görünür ışık altında %11, UV ışık altında %27 giderim elde edilmiştir. Bununla birlikte TOK tayini yapılarak mineralizasyon incelendiğinde UV ışıkta %8, görünür ışıkta %5 düzeyinde düşük bir etki belirlenmiştir. Mineralizasyon derecesi Z-Na- $TiO_2$  ve Z- Na- $TiO_2$ -Ag yani gümüş katkısız ve katkılı materyaller için, UV görünür ışınımında sırasıyla %12 ve %21 olarak bulunmuştur. Görünür ışınımında 254 nm dalga boyunda absorbans değerinde yine sırasıyla %30 ve %40'a yakın değerler elde edilmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada (Rashid ve ark., 2015)  $Cr^{3+}$  ve  $Ce^{3+}$  katkılı N-katkılı  $TiO_2$  (TiON) sentezi, karakterizasyonu ve görünür ışınım altında hümik asidin bozunması için fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Görünür ışınım altında fotokatalizör eklenmeden doğrudan fotoliz yoluyla hümik asit gideriminin gerçekleşmediği belirlenmiştir. 370 nm'deki absorbans okumalarında, 240 dakika görünür ışınım sonrasında Cr-Ce katkılı TiON ile %99 giderim gözlenirken, P-25, saf ve Ce katkılı TiON için maksimum giderim sırasıyla %11, %43 ve %79 olarak bulunmuştur. P-25, saf ve Ce katkılı TiON ve Cr-Ce katkılı TiON için görünür ışığa maruz kalmanın ilk 30 dakikasında sırasıyla hümik asit konsantrasyonlarında (370 nm

absorbans için) %1.2, %8, %23 ve %52 azalma tespit edilmiştir. 277 nm dalga boyundaki okumalarda ise Cr–Ce/TiON için, 370 nm'de konsantrasyonda %52 azalmaya kıyasla, ilk 30 dakikalık maruz kalmada konsantrasyonda %13'lük bir azalma gözlenmiş, 240 dakikalık maruz kalma süresinde %91'lik bir giderim elde edilmiştir. 277 nm ve 370 nm'deki bozunma hızlarındaki değişim, hümik asidin kademeli bir modda bozunduğu sonucuna götürür. Reaktif oksijen türlerinin ilk etkileşimi, 370 nm'de absorpsiyon bandının yoğunluğunda önemli bir azalmaya neden olan aromatikliğe sahip fragmanların oluşumuyla sonuçlanan konjuge yapıları bozmuştur. Bununla birlikte, aromatik fragmanların oluşumu, 277 nm'de absorpsiyon bandının yoğunluğundaki orantılı düşüşü sınırlar. Öncelikle hümik asidin konsantrasyonu önemli ölçüde azaltılır. Reaktif oksijen türleri, başlangıçta oluşan aromatik fragmanlarla etkileşime girerek 277 nm'de bandın yoğunluğunun azalmasına neden olur.

Yapılan bir diğer çalışmada (Geng ve ark., 2019a) farklı miktarlarda  $Fe_3O_4$  içeren dörtlü  $Fe_3O_4/TiO_2$ -N-grafen oksit (FTNG) sono-fotokatalizörleri hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve hümik asit giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Sonuçlar, 0.2 g  $Fe_3O_4$  içeren FTNG-0.2'nin en yüksek sono-fotokatalitik yetenek gösterdiğini, optimum koşullarda (30 mg/L HA için 60 W ultrases gücü ve 1.0 g/L katalizör dozajı) 90 dakika içinde %99'dan daha fazla uzaklaştırma verimliliği ( $UV_{254}$ ) ve %94 mineralizasyon oranı (TOK) elde edildiğini göstermiştir. Adsorpsiyon, ultrases, sonokataliz, fotokataliz ve sono-fotokataliz gibi farklı prosesler karşılaştırılarak, sono-fotokataliz prosesinin en yüksek hümik asit giderim oranına (%99.5) sahip olduğu, bunu sonokataliz (%89) ve fotokataliz (%66.5) proseslerinin takip ettiği, bu kombinasyon işleminin önemli avantajlarını göstermiştir. Adsorpsiyon prosesi ise %52 düzeyinde hümik asit gideri sağlamıştır.

Yapılan bir diğer çalışmada (Wang ve ark., 2013) ZnO bağlı  $TiO_2$ /bambu kömürü ( $ZnO-TiO_2/BC$ ), mikrodalga ışıması ile birleştirilmiş sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve görünür ışınım altında hümik asit giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma deneyleri,  $ZnO-TiO_2/BC$  için foto bozunma veriminin  $TiO_2/BC$ 'den daha yüksek olduğunu ve her iki kompozit için de pH 10.0'dan 2.0'a düştükçe HA'nın uzaklaştırma veriminin arttığını göstermiştir. HA'nın  $ZnO-TiO_2/BC$  ve  $TiO_2/BC$  tarafından bozunması, Langmuir-Hinshelwood kinetik modeliyle iyi bir uyum sağlamış ve HA bozunması, sinerjistik bir adsorpsiyon ve fotokataliz mekanizmasıyla sağlanmıştır.  $ZnO-TiO_2/BC$ 'nin, organik kirleticilerle kirlenmiş suların arıtılması için etkili ve alternatif bir fotokatalizör olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada (Birben ve ark., 2017) hümik asit bozunması için Fe katkılı  $TiO_2$  numunelerinin solar fotokatalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. Fe katkılı katalizörlerin varlığında, katkısız fotokatalizörlere oranla daha yavaş hümik asit mineralizasyon oranları elde edilmiştir, bu durum araştırmacıların UV-A ışığı ile yaptıkları çalışmada elde edilen sonuçlarla benzer bir trend göstermemiştir. Katkılı  $TiO_2$  numunelerinin kullanılması, UV-vis parametrelerinin (436 nm-renk,  $UV_{365}$ ,  $UV_{280}$ ,  $UV_{254}$ ) katkısız numunelere kıyasla fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasının gecikmesine neden olmuştur. Bunun nedeni, reaksiyon ortamında hakim olan yüzey kompleksleşme mekanizması ile  $Fe^{3+}$  ve HA molekül boyutu fraksiyonları arasında meydana gelen olası etkileşimlere bağlanabilir. Bu çalışmada gözlemlendiği gibi, çözelti içinde demirin liçi, hümik asitler gibi güçlü ligandların mevcudiyetinde önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır.

HA'nın fotokatalizör tarafından yüksek adsorpsiyonu, HA'nın asıl olarak süspansiyondan adsorpsiyon yoluyla ayrıldığı anlamına gelmez. Bunun nedeni, UV ışığı altında  $TiO_2$  yüzeyinde adsorbe edilen herhangi bir molekülün reaktif türler tarafından parçalanmasıdır. Katalizör yüzeyinde HA'nın son derece yüksek adsorpsiyonu ile ilgili olarak, bunun iki nedeni olabilir. İlki  $TiO_2$ 'in yüksek bir spesifik yüzey alanına sahip olması, ikincisi, HA, fonksiyonel grupları içeren çeşitli oksijen türlerinden oluşan karmaşık bir moleküldür ve bu tür fonksiyonel grupların varlığından dolayı HA, katalizör yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla kolayca etkileşime girer (Babel ve ark., 2017). Yapılan bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar görünür ışık altında fotokataliz yöntemiyle diğer çalışmalarla kıyaslanabilir sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Kullanılan fotokatalizör adsorpsiyon ve fotokataliz proseslerinin bir arada olmasına katkı sağlamıştır. Özellikle ultrases desteği olmadan ve yeşil bir yöntemle üretilen bir fotokatalizör ile giderim sağlanması umut vericidir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, nadir toprak elementlerinden lantan ile katkılandırılmış  $TiO_2$  gözenekli hale getirilen cam kürecikler üzerine yeşil bir yöntemle sabitlenmiş ve üretilen bu fotokatalizör varlığında sulardan örnek organik kirletici olarak seçilen hümik asit giderimi ve ortam şartlarının giderim verimine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Farklı yöntemler içerisinde yüzey aktif madde kullanılmaması nedeniyle daha çevre dostu, yeşil kimya prensiplerine uyumlu, üretimi kolay ve bu nedenle endüstriyel ölçekte üretimi de kolay olan bir sentez yöntemi seçilmiştir. Üretilen fotokatalizörün yapısal özellikleri SEM-EDX, FTIR ve XRD analizleri ile aydınlatılmıştır. Ortam şartlarının etkisini belirlemek amacıyla Taguchi deneysel tasarım programı kullanılmış ve varyans analizleriyle sonuçlar istatistiki olarak yorumlanmıştır.

Bağımsız değişken parametreler (fotokatalizör miktarı, başlangıç çözelti pH'sı, reaksiyon süresi, hümik asit konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu) kullanılarak bir Taguchi ortogonal dizisi oluşturulmuştur. Bağımlı değişken olarak hümik asit giderimi belirlenmiştir. Serbestlik derecesi analizine dayalı olarak, temel deneysel düzenleme olarak 5 faktör ve 3 seviyeli L25 ortogonal dizisi seçilmiştir. Belirlenen başlangıç ortam şartlarına göre kesikli fotokataliz deneyleri uygulanmış, 254 nm dalga boyundaki absorbans değerlerine göre hümik asit giderimi %28.97-54.07 aralığında elde edilmiştir. En yüksek giderim 17 no.lu deneyde 0.4 g/L fotokatalizör miktarı, başlangıç pH değeri 10, 30 dk reaksiyon süresi, 20 mg/L hümik asit konsantrasyonu ve 18 W ışık yoğunluğu şartlarında %54.07 olarak belirlenmiştir. Hümik asit gideriminde bağımsız değişkenlerin etki sıralaması fotokatalizör miktarı, çözelti başlangıç pH değeri, ışık yoğunluğu, reaksiyon süresi ve hümik asit konsantrasyonu şeklindedir. En yüksek hümik asit giderimi için en uygun kontrol parametreleri kombinasyonu, en yüksek S/N oranına sahip parametre seviyelerinin kombinasyonu ile mümkündür.

ANOVA sonuçlarına göre en yüksek katkı yüzdesi %21.41 ile fotokatalizör miktarı bağımsız değişkenine aittir. Bu değeri sırasıyla ışık yoğunluğu (%14.26), çözelti başlangıç pH'sı (%11.92), reaksiyon süresi (%4.59) ve hümik asit konsantrasyonu (%3.06) takip etmektedir. Etki sıralaması deneysel tasarım yöntemi ile elde edilen sıralamaya oldukça benzemektedir, sadece 2. ve 3. sırada çözelti pH'sı ve ışık yoğunluğu yer değiştirmiştir. Bu çalışmada hata katkı oranı %50'den düşük olduğu için kabul edilebilir düzeydedir, ancak %44.76 değerinin de yüksek olması seçilen bağımsız



değişkenlerin dışında gürültüye neden olan başka bileşenlerin varlığını da doğrulamaktadır. P değerleri incelendiğinde ise 0.05'den daha düşük olması nedeniyle fotokatalizör miktarının istatistiki olarak %95 anlamlılık seviyesinde olduğu, bunun dışında diğer parametrelerin anlamlı olmadığı görülmektedir. Bu sonucun bağımsız değişkenlerin minimum ve maksimum değer aralığında hümik asit gideriminde çok önemli düzeyde bir değişim oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. ANOVA sonucunda oluşturulan modelin  $R^2$  değeri %55.24 olarak bulunmuş, düzenlenmiş  $R^2$  değeri ise %27.26 olarak elde edilmiştir. Hata katkı yüzdesinin yüksek çıkması, kontrol edilemeyen parametrelerin mevcudiyetini göstermiş, sonuç olarak da model için düşük korelasyon katsayısı elde edilmiştir.

Yapılan bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar görünür ışık altında fotokataliz yöntemiyle diğer çalışmalarla kıyaslanabilir sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Kullanılan fotokatalizör adsorpsiyon ve fotokataliz proseslerinin bir arada olmasına katkı sağlamıştır. Özellikle ultrases desteği olmadan ve yeşil bir yöntemle üretilen bir fotokatalizör ile giderim sağlanması umut vericidir.

Bu tez çalışmasında cam boncuk üzerine tek katman halinde  $TiO_2$  ve La kaplanmıştır, bu nedenle her iki maddenin de fotokatalizörün karakterizasyon sonuçlarından da görüleceği üzere ağırlıkça yüzdeleri düşüktür. Bu çalışmanın devamında daha fazla katmanlandırma yapılarak katkıların yüzdelerinin artırılmasının görünür ışınım altında fotokataliz başarısını artırabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte sadece ticari hümik asit giderimi yerine gerçek sularda doğal organik madde giderimi ve mineralizasyonu ile ilgili deneysel çalışmalar yapılması faydalı olacaktır.

## KAYNAKLAR

- Al-Mamun, M., Kader, S., Islam, M. ve Khan, M., 2019, Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5), 103248.
- Alamelu, K. ve Ali, J., 2018, TiO<sub>2</sub>-Pt composite photocatalyst for photodegradation and chemical reduction of recalcitrant organic pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (5), 5720-5731.
- Ali, A., Shoeb, M., Li, Y., Li, B. ve Khan, M. A., 2020, Enhanced photocatalytic degradation of antibiotic drug and dye pollutants by graphene-ordered mesoporous silica (SBA 15)/TiO<sub>2</sub> nanocomposite under visible-light irradiation, *Journal of Molecular Liquids*, 114696.
- Amir, M., Julkapli, N. ve Abd Hamid, S., 2016, Incorporation of chitosan and glass substrate for improvement in adsorption, separation, and stability of TiO<sub>2</sub> photodegradation, *International journal of environmental science and technology*, 13 (3), 865-874.
- Amir, M. N. I., Muhd Julkapli, N. ve Hamid, S. B. A., 2017, Effective adsorption and photodegradation of methyl orange by TiO<sub>2</sub>-chitosan supported glass plate photocatalysis, *Materials Technology*, 32 (4), 256-264.
- Aubry, E., Ghazzal, M., Demange, V., Chaoui, N., Robert, D. ve Billard, A., 2007, Poisoning prevention of TiO<sub>2</sub> photocatalyst coatings sputtered on soda-lime glass by intercalation of SiN<sub>x</sub> diffusion barriers, *Surface and Coatings Technology*, 201 (18), 7706-7712.
- Avşar, G., 2008, Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve Rodyum (I) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı, *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*.
- Babel, S., Sekartaji, P. A. ve Sudrajat, H., 2017, TiO<sub>2</sub> as an effective nanocatalyst for photocatalytic degradation of humic acid in water environment, *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 66 (1), 25-35.
- Balachander, L., Ramadevudu, G., Shareefuddin, M., Sayanna, R. ve Venudhar, Y., 2013, IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides, *ScienceAsia*, 39 (2), 278-283.
- Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V. ve Reddy, C. V., 2020, Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis, *International journal of hydrogen energy*, 45 (13), 7764-7778.
- Behnajady, M. A., Bimeghdar, S. ve Eskandarloo, H., 2018, PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Ag/TiO<sub>2</sub>-P25 MODIFIED CEMENT: OPTIMIZATION USING TAGUCHI APPROACH, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 17 (5).
- Bekbolet, M. ve Özköşemen, G., 1996, A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid, *Water Science and Technology*, 33 (6), 189-194.
- Benelmekki, M. ve Erbe, A., 2019, Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21st century, In: *Frontiers of Nanoscience*, Eds: Elsevier, p. 1-34.
- Birben, N. C., Uyguner-Demirel, C. S., Kavurmaci, S. S., Gürkan, Y. Y., Turkten, N., Cinar, Z. ve Bekbolet, M., 2017, Application of Fe-doped TiO<sub>2</sub> specimens for the solar photocatalytic degradation of humic acid, *Catalysis Today*, 281, 78-84.

- Carp, O., Huisman, C. L. ve Reller, A., 2004, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in solid state chemistry*, 32 (1-2), 33-177.
- Chelli, V. R. ve Golder, A., 2017, Bimetal doping on TiO<sub>2</sub> for photocatalytic water treatment: a green route, *Eur Water*, 58.
- Chen, F., Jiang, X., Zhang, L., Lang, R. ve Qiao, B., 2018, Single-atom catalysis: Bridging the homo-and heterogeneous catalysis, *Chinese Journal of Catalysis*, 39 (5), 893-898.
- Chen, K.-c., 2003, Ozonation, ultrafiltration, and biofiltration for the control of NOM and DBP in drinking water, Michigan State University, p.
- Chowdhury, Z. Z., Sagadevan, S., Johan, R. B., Shah, S. T., Adebisi, A., Md, S. I. ve Rafique, R. F., 2018, A review on electrochemically modified carbon nanotubes (CNTs) membrane for desalination and purification of water, *Materials Research Express*, 5 (10), 102001.
- Dahiya, M. S., Tomer, V. K. ve Duhan, S., 2018, Metal–ferrite nanocomposites for targeted drug delivery, In: Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery, Eds: Elsevier, p. 737-760.
- Daifullah, A., Girgis, B. ve Gad, H., 2004, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 235 (1-3), 1-10.
- Domany, Z., Galambos, I., Vatai, G. ve Bekassy-Molnar, E., 2002, Humic substances removal from drinking water by membrane filtration, *Desalination*, 145 (1-3), 333-337.
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X. ve He, Y., 2015a, An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water research*, 79, 128-146.
- Dong, H. R., Zeng, G. M., Tang, L., Fan, C. Z., Zhang, C., He, X. X. ve He, Y., 2015b, An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water research*, 79, 128-146.
- Elmehasseb, I., Kandil, S. ve Elgendy, K., 2020, Advanced visible-light applications utilizing modified Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles via non-metal in situ dual doping for wastewater detoxification, *Optik*, 164654.
- Ersöz, M., Işıtan, A. ve Balaban, M., 2018, Nanoteknoloji 1: nanoteknolojinin temelleri, Pamukkale Üniversitesi Yayınları.
- Ertuş, E. B., Vakıfahmetoğlu, C. ve Öztürk, A., 2021, Enhanced methylene blue removal efficiency of TiO<sub>2</sub> embedded porous glass, *Journal of the European Ceramic Society*, 41 (2), 1530-1536.
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. ve Pillai, S. C., 2015, Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1-29.
- Fan, J. W., Liu, J. Y., Hong, J. ve Zhang, J., 2009, The synthesis of nanostructure TiO<sub>2</sub> co-doped with N and Fe and their application for micro-polluted source water treatment, *Environmental technology*, 30 (13), 1447-1452.
- FENG, Q.-y., LI, X.-d., CHENG, Y.-j., Lei, M. ve MENG, Q.-j., 2007, Removal of humic acid from groundwater by electrocoagulation, *Journal of China University of Mining and Technology*, 17 (4), 513-520.
- Fryxell, G. E. ve Cao, G., 2012, Environmental applications of nanomaterials: synthesis, sorbents and sensors, World Scientific, p.

- Ganesan, N., Muthukumarasamy, N., Balasundaraprabhu, R. ve Senthil, T., 2014, Carbon doped TiO<sub>2</sub> thin films for photo catalytic applications, *Ovonic Res*, 10, 157-165.
- Geng, N., Chen, W., Xu, H., Ding, M., Liu, Z. ve Shen, Z., 2019a, A sono-photocatalyst for humic acid removal from water: operational parameters, kinetics and mechanism, *Ultrasonics Sonochemistry*, 57, 242-252.
- Geng, N., Chen, W., Xu, H., Lin, T., Ding, M., Wang, Y., Tao, H. ve Hu, K., 2019b, Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-N-GO sonocatalyst and using for humic acid removal with the assist of ultrasound, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 102, 104593.
- George, P., Pillai, N. ve Shah, N., 2004, Optimization of shot peening parameters using Taguchi technique, *Journal of materials processing technology*, 153, 925-930.
- Gołabiewska, A., Kobylański, M. ve Zaleska-Medynska, A., 2018, Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis.
- Gupta, D., Jamwal, D., Rana, D. ve Katoch, A., 2018, Microwave synthesized nanocomposites for enhancing oral bioavailability of drugs, In: Applications of nanocomposite materials in drug delivery, Eds: Elsevier, p. 619-632.
- Hasanuzzaman, M., Sajjia, M., Rafferty, A. ve Olabi, A.-G., 2013, Thermal behaviour of zircon/zirconia-added chemically durable borosilicate porous glass, *Thermochimica Acta*, 555, 81-88.
- Hisatomi, T. ve Domen, K., 2019, Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts, *Nature Catalysis*, 2 (5), 387-399.
- Hou, Z.-x., Wang, S.-h., Xue, Z.-l., Lu, H.-r., Niu, C.-l., Wang, H., Sun, B. ve Su, C., 2010, Crystallization and microstructural characterization of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass, *Journal of non-crystalline solids*, 356 (4-5), 201-207.
- Huang, W. L. ve Li, J., 2016, Mesoscale model for heterogeneous catalysis based on the principle of compromise in competition, *Chemical Engineering Science*, 147, 83-90.
- Iervolino, G., 2020, Visible light active photocatalysts for the removal of inorganic emerging contaminants, In: Visible light active structured photocatalysts for the removal of emerging contaminants, Eds: Elsevier, p. 141-162.
- Inagaki, M. ve Kang, F., 2014, Materials science and engineering of carbon: fundamentals, Butterworth-Heinemann, p.
- Janitabar-Darzi, S., 2014, Structural and photocatalytic activity of mesoporous N-doped TiO<sub>2</sub> with band-to-band visible light absorption ability, *Particulate Science and Technology*, 32 (5), 506-511.
- Joolaei, H., Vossoughi, M., Abadi, A. R. M. ve Heravi, A., 2017, Removal of humic acid from aqueous solution using photocatalytic reaction on perlite granules covered by Nano TiO<sub>2</sub> particles, *Journal of Molecular Liquids*, 242, 357-363.
- Kamani, H., Nasserli, S., Khoobi, M., Nabizadeh Nodehi, R. ve Mahvi, A. H., 2016, Sonocatalytic degradation of humic acid by N-doped TiO<sub>2</sub> nano-particle in aqueous solution, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 14 (1), 1-9.
- Kamani, H., Ashrafi, S. D., Jahantiq, A., Norabadi, E. ve Dashti Zadeh, M., 2021, Catalytic degradation of humic acid using Fe-doped TiO<sub>2</sub>-ultrasound hybrid system from aqueous solution, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-15.
- Karasu, B., Demirel, İ., Öztuvan, A. ve ÖZDEMİR, B., 2019, Glass Microspheres, *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 6 (3), 613-641.

- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A. ve Daud, W. M. A. W., 2017, Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, *Journal of Environmental Management*, 198, 78-94.
- Khodadadi, M., Al-Musawi, T. J., Kamani, H., Silva, M. F. ve Panahi, A. H., 2020, The practical utility of the synthesis FeNi<sub>3</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ TiO<sub>2</sub> magnetic nanoparticles as an efficient photocatalyst for the humic acid degradation, *Chemosphere*, 239, 124723.
- Kim, J. K., Kim, J.-H., Georgiou, E., Joo, J. C. ve Campos, L. C., 2018, Removal of humic acid in water using novel nanomaterials, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18 (3), 2249-2251.
- Komaraiah, D., Radha, E., Sivakumar, J., Reddy, M. V. R. ve Sayanna, R., 2020, Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag<sup>+</sup> doped anatase TiO<sub>2</sub> thin films, *Optical Materials*, 108.
- Krishnamoorthy, C. ve Chidambaram, R., 2018, Nanostructured thin films and nanocoatings, In: *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, Eds: Elsevier, p. 533-552.
- Kuldeep, A., Waghmare, R. ve Garadkar, K., 2022, Green synthesis of TiO<sub>2</sub>/CDs nanohybrid composite as an active photocatalyst for the photodegradation of methyl orange, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33 (10), 7933-7944.
- Kumar, A. ve Nanda, D., 2019, Methods and fabrication techniques of superhydrophobic surfaces, In: *Superhydrophobic polymer coatings*, Eds: Elsevier, p. 43-75.
- Kuo, C.-F. J. ve Wu, Y.-S., 2006, Optimization of the film coating process for polymer blends by the grey-based Taguchi method, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 27 (5), 525-530.
- Kuznetsova, A., Volkova, A., Ermakova, L. ve Antropova, T., 2018, Iron (III) ion adsorption on macroporous glass, *Glass Physics and Chemistry*, 44 (1), 41-46.
- Lazau, C., Ratiu, C., Orha, C., Pode, R. ve Manea, F., 2011, Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO<sub>2</sub>-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization, *Materials Research Bulletin*, 46 (11), 1916-1921.
- Lei, Y., Mehmood, F., Lee, S., Greeley, J., Lee, B., Seifert, S., Winans, R. E., Elam, J. W., Meyer, R. J. ve Redfern, P. C., 2010, Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects, *Science*, 328 (5975), 224-228.
- Li, A. ve Liu, W., 2010, Optical properties of ferroelectric nanocrystal/polymer composites, In: *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*, Eds: Elsevier, p. 108-158.
- Li, C.-W., 1998, Characterizing the properties and reactions of natural organic matter by UV spectroscopy: adsorption of NOM and formation of disinfection by-products, University of Washington, p.
- Li, L., Zhao, D., Zhang, Z. ve Zhang, X., 2021, Adsorption and photocatalyst of methylene blue on mesoporous bioactive glass with La and Ti dopants, *Glass Physics and Chemistry*, 47 (2), 143-153.
- Li, X., Fan, C. ve Sun, Y., 2002, Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO<sub>2</sub> suspensions by increasing cation strength, *Chemosphere*, 48 (4), 453-460.
- Liang, J., Wang, J., Song, K., Wang, X., Yu, K. ve Liang, C., 2020, Enhanced photocatalytic activities of Nd-doped TiO<sub>2</sub> under visible light using a facile sol-gel method, *Journal of Rare Earths*, 38 (2), 148-156.

- Liu, C., Wang, J., Chen, W., Dong, C. ve Li, C., 2015, The removal of DON derived from algae cells by Cu-doped TiO<sub>2</sub> under sunlight irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 280, 588-596.
- Lowe, J. ve Hossain, M. M., 2008, Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water, *Desalination*, 218 (1-3), 343-354.
- Luz, I., i Xamena, F. L. ve Corma, A., 2010, Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: "Click" reactions with Cu-MOF catalysts, *Journal of Catalysis*, 276 (1), 134-140.
- Marhaba, T. F. ve Van, D., 2000, The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant, *Journal of Hazardous Materials*, 74 (3), 133-147.
- McKeen, L. W., 2017, Film properties of plastics and elastomers, William Andrew, p.
- McManamon, C., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2011, Improved photocatalytic degradation rates of phenol achieved using novel porous ZrO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticulate powders, *Journal of Hazardous Materials*, 193, 120-127.
- Mitra, A., 2011, The taguchi method, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 3 (5), 472-480.
- Nasirian, M., Bustillo-Lecompte, C. F. ve Mehrvar, M., 2017, Photocatalytic efficiency of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for the degradation of typical dyes in textile industries: effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis, *Journal of environmental management*, 196, 487-498.
- Natarajan, S., Bajaj, H. C. ve 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.
- Ndlangamandla, N. G., Kuvarega, A. T., Msagati, T. A., Mamba, B. B. ve Nkambule, T. T., 2018, A novel photodegradation approach for the efficient removal of natural organic matter (NOM) from water, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 106, 97-106.
- Nguyen-Phan, T.-D., Song, M. B., Kim, E. J. ve Shin, E. W., 2009, The role of rare earth metals in lanthanide-incorporated mesoporous titania, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 (1-3), 290-298.
- Nkambule, T., Kuvarega, A., Krause, R., Haarhoff, J. ve Mamba, B., 2012, Synthesis and characterisation of Pd-modified N-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of natural organic matter (NOM) fractions, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (9), 4120-4132.
- Onkani, S. P., Diagboya, P. N., Mtunzi, F. M., Klink, M. J., Olu-Owolabi, B. I. ve Pakade, V., 2020, Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnS photocatalysts, *Journal of environmental management*, 260, 110145.
- Oppong, S. O.-B., Anku, W. W., Shukla, S. K., Agorku, E. S. ve Govender, P. P., 2016, Photocatalytic degradation of indigo carmine using Nd-doped TiO<sub>2</sub>-decorated graphene oxide nanocomposites, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80 (1), 38-49.
- Oppong, S. O., Anku, W. W., Shukla, S. K. ve Govender, P. P., 2017, Lanthanum doped-TiO<sub>2</sub> decorated on graphene oxide nanocomposite: A photocatalyst for enhanced degradation of acid blue 40 under simulated solar light, *Adv. Mater. Lett*, 8, 295-302.

- Oseghe, E. O. ve Ofomaja, A. E., 2018, Facile microwave synthesis of pine cone derived C-doped TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible-LED light, *Journal of environmental management*, 223, 860-867.
- Oskoei, V., Dehghani, M., Nazmara, S., Heibati, B., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S. ve Gupta, V. K., 2016, Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, 213, 374-380.
- Pedaneekar, R., Shaikh, S. ve Rajpure, K., 2020, Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review, *Current Applied Physics*.
- Petry, R., Oliveira, N. C., Alves, A. C., Souza Filho, A. G., Martinez, D. S. T., Hwang, G., Sousa, F. A. ve Paula, A. J., 2019, Nanomaterials Properties of Environmental Interest and How to Assess Them, In: *Nanomaterials Applications for Environmental Matrices*, Eds: Elsevier, p. 45-105.
- Pignatiello Jr, J. J., 1988, An overview of the strategy and tactics of Taguchi, *IIE transactions*, 20 (3), 247-254.
- Qiao, S. Z., Liu, J. ve Lu, G. Q. M., 2011, Synthetic chemistry of nanomaterials, In: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Eds: Elsevier, p. 479-506.
- Rani, A., Reddy, R., Sharma, U., Mukherjee, P., Mishra, P., Kuila, A., Sim, L. C. ve Saravanan, P., 2018, A review on the progress of nanostructure materials for energy harnessing and environmental remediation, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8 (3), 255-291.
- Ranjit, K., Willner, I., Bossmann, S. ve Braun, A., 2001, Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid, *Environmental science & technology*, 35 (7), 1544-1549.
- Rao, B. G., Mukherjee, D. ve Reddy, B. M., 2017, Novel approaches for preparation of nanoparticles, In: *Nanostructures for novel therapy*, Eds: Elsevier, p. 1-36.
- Rashid, S., Gondal, M., Hameed, A., Aslam, M., Dastageer, M., Yamani, Z. ve Anjum, D. H., 2015, Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of Cr<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> and N co-doped TiO<sub>2</sub> for the degradation of humic acid, *RSC Advances*, 5 (41), 32323-32332.
- Riaz, N., Chong, F. K., Dutta, B. K., Man, Z. B., Khan, M. S. ve Nurlaela, E., 2012, Photodegradation of Orange II under visible light using Cu–Ni/TiO<sub>2</sub>: Effect of calcination temperature, *Chemical Engineering Journal*, 185, 108-119.
- Sanly, Lim, M., Chiang, K., Amal, R., Fabris, R., Chow, C. ve Drikas, M., 2007, A study on the removal of humic acid using advanced oxidation processes, *Separation Science and Technology*, 42 (7), 1391-1404.
- Sanzone, G., Zimbone, M., Cacciato, G., Ruffino, F., Carles, R., Privitera, V. ve Grimaldi, M., 2018, Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for visible light-driven photocatalysis, *Superlattices and Microstructures*, 123, 394-402.
- Sarteep, Z., Ebrahimian Pirbazari, A. ve Aroon, M. A., 2016, Silver doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: preparation, characterization and efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol under visible light, *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 1 (2), 135-144.
- Schulten, H.-R., 1995, The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 351 (1), 62-73.
- Second, C. R., Edition, E., Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J., KGaA, W.-V. V. G. ve Co, 2008, Handbook of Heterogeneous Catalysis.

- Sharotri, N., Sharma, D. ve Sud, D., 2019, Experimental and theoretical investigations of Mn-N-co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for visible light induced degradation of organic pollutants, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (5), 3995-4009.
- Shen, C., Pang, K., Du, L. ve Luo, G., 2017, Green synthesis and enhanced photocatalytic activity of Ce-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on porous glass, *Particuology*, 34, 103-109.
- Silvestri, S., Goncalves, M. G., da Silva Veiga, P. A., da Silva Matos, T. T., Peralta-Zamora, P. ve Mangrich, A. S., 2019, TiO<sub>2</sub> supported on Salvinia molesta biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (1), 102879.
- Sonawane, G. H., Patil, S. P. ve Sonawane, S. H., 2018, Nanocomposites and its applications, In: Applications of nanomaterials, Eds: Elsevier, p. 1-22.
- Souček, O., Orava, V., Málek, J. ve Bothe, D., 2019, A continuum model of heterogeneous catalysis: Thermodynamic framework for multicomponent bulk and surface phenomena coupled by sorption, *International Journal of Engineering Science*, 138, 82-117.
- Sun, B., Zhou, G., Gao, T., Zhang, H. ve Yu, H., 2016, NiO nanosheet/TiO<sub>2</sub> nanorod-constructed p-n heterostructures for improved photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 364, 322-331.
- Tahir, M. B., Iqbal, T., Rafique, M., Rafique, M. S., Nawaz, T. ve Sagir, M., 2020, Nanomaterials for photocatalysis, In: Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications, Eds: Elsevier, p. 65-76.
- Thurman, E. M. ve Malcolm, R. L., 1981, Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environmental science & technology*, 15 (4), 463-466.
- Toquer, G., Delchet, C., Nemeč, M. ve Grandjean, A., 2011, Effect of leaching concentration and time on the morphology of pores in porous glasses, *Journal of non-crystalline solids*, 357 (6), 1552-1557.
- Trellu, C., Pechaud, Y., Oturan, N., Mousset, E., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G. ve Oturan, M. A., 2016, Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: mineralization efficiency and modelling, *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 32-41.
- Tung, T. X., Xu, D., Zhang, Y., Zhou, Q. ve Wu, Z., 2018, Removing humic acid from aqueous solution using titanium dioxide: A review, *Polish Journal of Environmental Studies*, 28 (2), 529-542.
- Unal, F. A., Ok, S., Unal, M., Topal, S., Cellat, K. ve Şen, F., 2020, Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO<sub>2</sub> photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112177.
- Uyguner, C. S. ve Bekbolet, M., 2005, Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy, *Catalysis Today*, 101 (3-4), 267-274.
- Valencia, S., Marín, J. ve Restrepo, G., 2018, Photocatalytic degradation of humic acids with titanium dioxide embedded into polyethylene pellets to enhance the postrecovery of catalyst, *Environmental Engineering Science*, 35 (3), 185-193.
- Valyaev, D. A., Lavigne, G. ve Lugan, N., 2016, Manganese organometallic compounds in homogeneous catalysis: Past, present, and prospects, *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 191-235.



- Vargas, X., Tauchert, E., Marin, J.-M., Restrepo, G., Dillert, R. ve Bahnemann, D., 2012, Fe-doped titanium dioxide synthesized: Photocatalytic activity and mineralization study for azo dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 243, 17-22.
- Védrine, J. C., 2018, Metal oxides in heterogeneous catalysis, Elsevier, p.
- Védrine, J. C., 2019, Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis, *Chinese Journal of Catalysis*, 40 (11), 1627-1636.
- Wang, H., Wang, L., He, S. ve Xiao, F.-S., 2018, Enhancement of catalytic properties by adjusting molecular diffusion in nanoporous catalysts, *Advances in Catalysis*, 62, 1-47.
- Wang, S. ve Wang, X., 2015, Multifunctional metal-organic frameworks for photocatalysis, *small*, 11 (26), 3097-3112.
- Wang, X., Wu, Z., Wang, Y., Wang, W., Wang, X., Bu, Y. ve Zhao, J., 2013, Adsorption-photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO<sub>2</sub>/bamboo charcoal under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 262, 16-24.
- Wang, Y., Zhang, J., Liu, L., Zhu, C., Liu, X. ve Su, Q., 2012, Visible light photocatalysis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoheterostructures prepared via electrospinning, *Materials Letters*, 75, 95-98.
- Wang, Y., Tao, J., Wang, X., Wang, Z., Zhang, M., He, G. ve Sun, Z., 2017, A unique Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation, *Ceramics International*, 43 (6), 4866-4872.
- Wu, H., Wu, X.-L., Mine, S., Matsuoka, M., Chu, Y.-H. ve Wang, Z.-M., 2020, Crafting carbon sphere-titania core-shell interfacial structure to achieve enhanced visible light photocatalysis, *Applied Surface Science*, 534, 147566.
- Wu, Q. ve Zhang, Z., 2020, Retracted: The Fabrication of Magnetically Recyclable La-Doped TiO<sub>2</sub>/Calcium Ferrite/Diatomite Composite for Visible-Light-Driven Degradation of Antibiotic and Disinfection of Bacteria, *Environmental Engineering Science*, 37 (2), 109-119.
- Xie, Y., McAllister, S. D., Edwards, D. B. ve Cheng, I. F., 2011, Fabrication of porous hollow glass microspheres, *Journal of Power sources*, 196 (24), 10727-10730.
- Yang, F., Yang, H., Tian, B., Zhang, J. ve He, D., 2013, Preparation of an Mo and C co-doped TiO<sub>2</sub> catalyst by a calcination-hydrothermal method, and degradation of rhodamine B in visible light, *Research on Chemical Intermediates*, 39 (4), 1685-1699.
- Yang, W. p. ve Tarng, Y., 1998, Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method, *Journal of materials processing technology*, 84 (1-3), 122-129.
- Yilmaz, E. ve Soylak, M., 2020, Functionalized nanomaterials for sample preparation methods, In: Handbook of Nanomaterials in analytical chemistry, Eds: Elsevier, p. 375-413.
- Yuan, S., Sheng, Q., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M. ve Zhang, Q., 2005, Synthesis of La<sup>3+</sup> doped mesoporous titania with highly crystallized walls, *Microporous and Mesoporous Materials*, 79 (1-3), 93-99.
- Yuan, S., Chen, Y., Shi, L., Fang, J., Zhang, J., Zhang, J. ve Yamashita, H., 2007, Synthesis and characterization of Ce-doped mesoporous anatase with long-range ordered mesostructure, *Materials Letters*, 61 (21), 4283-4286.
- Zhang, K., Wang, X., He, T., Guo, X. ve Feng, Y., 2014, Preparation and photocatalytic activity of B-N co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub>, *Powder technology*, 253, 608-613.

- Zhang, P., Wu, Z., Zhang, G., Zeng, G., Zhang, H., Li, J., Song, X. ve Dong, J., 2008, Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al30 on humic acid removal from water, *Separation and Purification Technology*, 63 (3), 642-647.
- Zhong, H., Mirkovic, T. ve Scholes, G., 2011, Nanocrystal synthesis, In: *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Eds: Elsevier Inc., p. 153-201.
- Zhou, X., Zhou, S., Ma, F. ve Xu, Y., 2019, Synergistic effects and kinetics of rGO-modified TiO<sub>2</sub> nanocomposite on adsorption and photocatalytic degradation of humic acid, *Journal of environmental management*, 235, 293-302.

