

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜNGER BENZERİ AĞ YAPILI ZnO FOTOKATALİZÖR  
MALZEME ÜRETİMİ VE FOTOKATALİTİK VERİMİNİN  
MODEL BİR HERBİSİT ÜZERİNDE BELİRLENMESİ**

**MEHMET AKSOY**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2016**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜNGER BENZERİ AĞ YAPILI ZnO**  
**FOTOKATALİZÖR MALZEME ÜRETİMİ**  
**VE FOTOKATALİTİK VERİMİNİN MODEL**  
**BİR HERBİSİT ÜZERİNDE BELİRLENMESİ**

**MEHMET AKSOY**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. KORAY ÖZTÜRK**

**GEBZE**

**2016**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND**  
**APPLIED SCIENCES**

**FABRICATION OF A RETICULATED ZnO**  
**PHOTOCATALYST MATERIAL AND**  
**DETERMINATION OF ITS EFFICIENCY ON**  
**A MODEL HERBICIDE**

**MEHMET AKSOY**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**  
**MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND**  
**ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR  
ASSOC. PROF. DR. KORAY ÖZTÜRK

**GEBZE**

**2016**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/01/2016 tarih ve 2016/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet AKSOY'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ

*K. Öztürk*  
*H. Yılmaz*  
*H. Yatmaz*

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Fotokatalitik alanda yapılan çalışmalarda son yıllarda çeşitli kirletici moleküllerin sulu ortamda belirli oranlarda giderimi sağlanarak çevresel açıdan geri dönüşüm alanında bir takım gelişmeler kaydedilmiştir. Bu çalışmalarda genellikle  $TiO_2$  yarı iletkeni tercih edilmiştir. Bu yarı iletkene alternatif konusunda en iddialı malzemelerden birisi de ZnO'dur.

ZnO, geniş bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir ve sinterleme esnasında belirgin bir faz geçişi yaşamamasından dolayı fotokatalitik özelliğinin değişmemesi sebebiyle kendi kendini destekleyen ("immobilized") yapılarda kullanılmaya başlanmıştır.

Kendi kendini destekleyen yapılarda geliştirilmesi gereken en önemli özelliklerden birisi yüzey alanıdır. Daha önce plaka halinde üretilen ZnO fotokatalizörler, yüzey alanını artırmak amacıyla farklı bir yapıda üretilmesi planlanmıştır. Buna göre replika metodu olarak bilinen ve bir polimer yardımıyla yapıya ağısı bir şekil verilip daha sonra bu polimerin yakılarak sistemden uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra ek işlemlerle ve sinterleme rejimi değiştirilerek mümkün olan en yüksek yüzey alanı ilkesi uygulanmıştır.

Bu çalışmada, üretilen bu sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizörlerinin verimi tarım alanlarında sıklıkla kullanılan ve zararlı bitkilerin yok edilmesi amacıyla kullanılan bir herbisit etkin maddesi olan glifosat izopropilamin tuzunun ("Glyphosate Isopropylamine Salt") sulu ortamda giderimi sağlanmıştır.

Yapılan deneyler ışığında UVA dalga boyuna sahip aydınlatma altında başarılı bir fotokatalitik giderim sağlanmış olup, bu verim UVC dalga boyuna sahip aydınlatma altında daha da artmıştır.

**Anahtar Kelimeler: Çinko Oksit; Fotokatalitik; Glifosat; Herbisit; HPLC; Replika; Pestisit**

## SUMMARY

In last few decades, some improvements has been reached to degradation of pollutant molecules in aqua in order to environmental recycling. In those studies titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) was chosen for the most part. But recent studies reveal that zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) is an alternative to titanium dioxide as well.

Zinc oxide has relatively low electron band gap energy and during sintering stage of zinc oxide, there is neither significant phase transition nor change in photocatalytic property. Thus, zinc oxide has been used for immobilized structures.

In the topic of immobilized structures, the main issue is to promote the surface area. Recent studies, plate shaped zinc oxide photocatalysts has been produced but in order to reach relatively high surface area, reticulated shaped zinc oxide photocatalysts were produced via replika method. Reticula shape is given to zinc oxide thru polyurethane sponge and then burned out from the body. Possible relatively high surface area has been reached with changing sintering regime and some works later on.

In this study, one of the major herbicide agent which has been using on agricultural area in order to weed control, glyphosate isopropylamine salt, has been degradated successfully in aqua.

In the light of experiments, good degradation rate was obtained with UVA illumination, but higher degradation rate was reached with UVC illumination.

**Keywords: Glyphosate; Herbicide; HPLC; Photocatalysis; Pesticide; Replika; Zinc Oxide**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bana bilgi birikimi ve deneyimleriyle azami ölçüde yardımcı olmaya çalışan ve tüm bu süreçte sabrını koruyan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK'e teşekkürü borç bilirim.

Deney aşamalarında her türlü yardım, bilgi ve birikimini bana sunan Doç. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ'a, yüksek lisans hayatım boyunca her koşulda destek olan ve yardımını benden esirgemeyen Arş. Gör. Mehmet KONYAR'a ve yine deney aşamalarında bana yardımcı olan Adem ŞEN ve Ahmet Nazım'a, teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans hayatım boyunca öğrenimime katkıda bulunan tüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü hocalarına, bana sabır gösteren ve destek olan başta ofis arkadaşlarım olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden hiçbir desteğini esirgemeyen, bana her alanda yardımcı olan ve eğitimim boyunca her türlü fedakârlığı sağlayan başta annem Cemile AKSOY ve babam Mustafa AKSOY olmak üzere tüm aileme çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimi aşamasında bana maddi destekte bulunan "TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlar Lisansüstü Burs Programı"na teşekkürü borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin İçeriği ve Amacı	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1. Fotokatalizör Oksit Yarı iletkenler	3
2.1.1. “Wurtzite” ZnO	4
2.1.2. Kendi Kendini Destekleyen (“Immobilized”) Katalizör Yapıları	5
2.2. Herbisitlerin Fotokatalitik Olarak Parçalanması	6
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	12
3.1. Kullanılan Hammaddeler	12
3.2. Ağ Yapılı ZnO Fotokatalizör Üretimi ve Karakterizasyonu	12
3.3. Fotokatalitik Reaktör Dizaynı	16
3.4. HPLC ile Glifosat İzopropilamin Tuzu Gideriminin Belirlenmesi	17
3.4.1. Ölçüm Şartları	18
4. BULGULAR ve İRDELEME	20
4.1. Mikroyapı İncelemesi	20
4.2. HPLC Sonuçları	22
4.3. Fotokatalitik Verimler	27
4.4. Kinetik Hesaplamalar	29
5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	32
5.1. Öneriler	33
KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ	40



# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°	: Derece
°C	: Santigrat Derece
%	: Yüzde
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Hematit
$\gamma$ -WO <sub>3</sub>	: Monoklinik Tungsten Oksit
C <sub>0</sub>	: Başlangıç Konsantrasyonu
CeO <sub>2</sub>	: Seryum Dioksit (Cerium Dioxide)
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
C <sub>t</sub>	: Son Konsantrasyon
CuO	: Bakır Oksit
e <sup>-</sup>	: Elektron
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Demir Oksit
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Galyum Trioksit (Galium III Oxide)
H	: Hidrojen
h <sup>+</sup>	: Boşluk
H <sup>+</sup>	: Hidrojen İyonu
H <sub>2</sub> O	: Su
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen Peroksit
HOO <sup>-</sup>	: Hidroperoksil İyonu
HOO•	: Hidroperoksil Radikali
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: Niyobyum Pentoksit (Niobium Pentoxide)
O <sub>2</sub>	: Oksijen Molekülü
O <sub>2</sub> •	: Süper Oksijen
OH <sup>-</sup>	: Hidroksil İyonu
OH•	: Hidroksil Radikali
R	: Kirletici Molekül
R''	: Radikal Kirletici Molekül
R <sup>+</sup>	: Yan Ürün
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Antimon Trioksit (Antimony Trioxide)

Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: Tantalum Pentoksit
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: Vanadyum Pentoksit (Vanadium V Oxide)
ZnO	: Çinko Oksit
ZnS	: Çinko Sülfür
ZrO <sub>2</sub>	: Zirkonya
µL	: Mikro Litre
µV	: Mikro Volt
cm	: Santimetre
dak	: Dakika
E <sub>g</sub>	: Bant Aralığı Enerjisi
eV	: Elektron Volt
g	: Gram
Ha	: Hektar
hν	: Foton
k	: Kinetik Hız Sabiti
kg	: Kilogram
L	: Litre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
mM	: Mili Molar
nm	: Nanometre
pH	: Çözelti İçerisinde Hidrojen Konsantrasyonu
wt	: Ağırlıkça
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroethan
HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
HPLC-MS	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektrumu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TOC	: Toplam Organik Karbon (Total Organic Carbon)
UV	: Ultraviyole
UVA	: 315-400 nm Dalga Boyu Aralığındaki Işıma
UVC	: 100-280 nm Dalga Boyu Aralığındaki Işıma

XRD : X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction)  
2,4-D : 2,4 – Diklorofenoksiasetik Asit

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: ZnO hegzagonal “wurtzite” yapısı.	5
2.2: Pestisitlerin genel sınıflandırması.	9
2.3: Glifosat İzopropilamin Tuzu molekülü.	11
3.1: Sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizör üretim şeması.	15
3.2: Fotokatalitik reaktör tasarımı.	17
3.3: Glifosat izopropilamin tuzunun HPLC kalibrasyon eğrisi.	18
4.1: İlk kaplama sonrası 950 °C’de 16 saat sinterlenmiş ağ yapılı ZnO yüzey görünümü. a) 50x, b) 5000x büyütme.	20
4.2: İkinci kaplama sonrası 1200 °C’de 2 saat sinterlenmiş ağ yapılı ZnO yüzey görünümü. a) 50x, b) 5000x büyütme.	21
4.3: Üçüncü kaplama sonrası 950 °C’de 2 saat sinterlenmiş ağ yapılı ZnO yüzey görünümü. a) 50x, b) 5000x büyütme.	21
4.4: UVA ışınımı altında yapılan ilk deney sonucu pik şiddetindeki değişim.	22
4.5: İlk UVA deneyi için 30 dakika sonunda çıkan piklerin yazılım yardımıyla ayrıştırılması.	23
4.6: UVA ışınımı altında yapılan ikinci deney sonucu pik şiddetindeki değişim.	24
4.7: UVA ışınımı altında yapılan üçüncü deney sonucu pik şiddetindeki değişim.	24
4.8: UVC ışınımı altında yapılan birinci deney sonucu pik şiddetindeki değişim.	25
4.9: UVC ışınımı altında yapılan ikinci deney sonucu pik şiddetindeki değişim.	26
4.10: UVC ışınımı altında yapılan üçüncü deney sonucu pik şiddetindeki değişim.	26
4.11: UVA ışınımı altında fotokatalitik verim.	28
4.12: UVC ışınımı altında fotokatalitik verim.	29
4.13: UVA ışınımı için a) $1/C$ - Zaman b) $\ln(C_0/C)$ - Zaman grafiği.	30
4.14: UVC ışınımı için a) $1/C$ - Zaman b) $\ln(C_0/C)$ - Zaman grafiği.	30

# TABLÖLAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Türkiye’de kullanılan herbisit etkin maddelerinin toplam herbisit kullanımındaki payı.	10
3.1: HPLC cihazı ölçümleri sırasında kullanılan mobil faz akış metodu	19
4.1: UVA ve UVC ışınımları altında yapılan deneylerin 2. derece kinetik hız sabiti ve $R^2$ değerleri.	31
4.2: UVA ve UVC ışınımları altında yapılan deneylerin 1. derece kinetik hız sabiti ve $R^2$ değerleri.	31

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Tezin İçeriği ve Amacı

Sanayi devriminin akabinde insan ihtiyaçlarının giderek artması, teknolojide peş peşe gelen yeniliklerle birlikte Dünya kaynaklarının üzerine binen yük her geçen gün artmaktadır. Sınırlı Dünya kaynakları ile sınırsız insan ihtiyaçlarının sürekli olarak karşılanması pek tabii ki mümkün değildir. Bu durumun farkına varan bilim insanları, yine geliştirdikleri teknolojiyi de kullanarak çevre ve doğa yararına çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bu çalışmalardan birisi de ileri oksidasyon süreçlerinin bir uygulaması olan fotokatalitik aktivitelerdir.

Fotokatalitik uygulamalar ile sanayi atıkları, ilaç artıkları, tarım ve doğa ilacı kalıntıları gibi sorunların giderilmesi hususunda ilerlemeler kaydedilmektedir. Halen istenilen seviyede olmasa da bu gelişmeler bilim dünyasında merak uyandırmakta ve teşvik edilmektedir. Tüm bunlara rağmen yine de doğada bilinçsizce kullanılan kimyasallar doğal yaşamı olumsuz etkilemektedir. Özellikle de tarım alanlarında kullanımı son yıllarda oldukça artan ve halen artmaya devam eden tarım ilaçlarının kalıntıları, hem tarım alanlarını hem de tarım ürünleri vasıtasıyla canlı yaşamını tehdit etmektedir.

Tarım alanlarında istenmeyen zararlı bitkilerin öldürülmesi amacıyla çeşitli herbisit kimyasalları kullanılmaktadır. Kullanılan en yaygın herbisit etkin maddelerinden birisi ise glifosat izopropilamin tuzudur [1], [2]. Başlarda diğer kimyasallara göre daha az toksik olduğu sanılan bu maddenin, son çalışmalarda sanılan kadar masum olmadığı ve kalıntılarının kansere varan ciddi hasarlara yol açabileceği kanıtlanmıştır [3]. Bu kimyasallar sadece tarım ürünleriyle değil aynı zamanda yer altı sularına karışarak da doğanın dengesini bozmaktadır [4], [5].

Bu sorunun önüne geçilebilmesi adına fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletken oksit bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin önde gelen iki tanesi titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) ve çinko oksit ( $ZnO$ )'tir. Bu iki bileşik ayrı ayrı incelendiğinde, saf hallerinin sinterlenmesi esnasında titanyum dioksitin faz dönüşümüne uğradığı, buna karşın çinko oksitte belirgin bir faz dönüşümüne uğramayarak yarı iletkenlik özelliğinde çok dramatik bir değişiklik olmadığı görülmüştür [6].

Fotokatalitik aktivite esnasında yarı iletken malzeme bir UV kaynağı ile dışarıdan etki edilerek yüzeyindeki elektronların uyarılması sağlanmaktadır [7]. Uyarılan bu elektronlar yüzeyde elektron-boşluk çiftleri oluşturarak kararsız yapıların gözlenmesini sağlamıştır [8]. Bu kararsız yapılar ise kararlı hale geçme konusundaki isteklerini çevre moleküllere saldırıp, enerjisini onları parçalamak için kullanmaktadır. Bu durumda çözelti içerisinde bulunan kimyasal moleküllerin bağlarının kırılmasıyla bozunmalar gerçekleşmektedir. Bu bozunma silsilesi eğer uzun süre devam edecek olursa moleküllerin karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve su (H<sub>2</sub>O) yapılarına kadar ayrışması olağandır.

Daha önce benzer çalışmalarda bahsi geçen yarı iletkenlerin toz olarak çözelti içerisinde kullanılıp verimleri üzerine çalışmalar yapılmış olsa da, sistemin sürdürülebilirliği konusunda geri safhalarda kalması bilim dünyasını bir takım arayışlar içerisinde itmiştir. Bu sorunu çözmek adına yarı iletkenlerin, yüksek yüzey alanına sahip bir yapı haline getirilmesi düşünülerek, sistemin sürdürülebilirliği konusundaki sıkıntıların çözülmesi amaçlanmıştır. Asıltı döküm ve Şerit Döküm yöntemleri kullanılarak üretilen yarı iletkenler bu tip sıkıntıları çözmüş olsa da, yüzey alanının toz yöntemine göre çok düşük kalması istenilen fotokatalitik verimlere ulaşamamasına sebep olmuştur [9], [10]. Bu durum malzeme tasarımında yeni arayışların başlanmasına sebep olmuş ve replika yöntemi kullanılarak sünger benzeri ağ yapılı yarı iletkenlerin üretimi konusunda ilerlemeler kaydedilmiştir.

Sünger benzeri ağ yapılı çinko oksit malzemenin fotokatalitik verimi hususunda farklı kimyasallar üzerinde deneyler yapılmıştır [11]. Asidik boyar kimyasallarında hem renk giderimine hem de parçalanan yapılar toplam organik karbon ölçümleriyle sünger benzeri ağ yapılı malzemelerin verimi incelenmiştir. Bu çalışmada ise, daha önce bahsi geçen ve tarım alanlarında zararlı bitkileri kurutarak çıkmasını önleyen glifosat izopropilamin tuzunun fotokatalitik bozunmaya uğratılarak sulu çözelti ortamından temizlenmesi sağlanmıştır.

## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1 Fotokatalizör Oksit Yarı İletkenler

Yarı iletken malzemeler esasında dar bant aralığına sahip olan yalıtkanlar olarak tanımlanabilmektedir. Yarı iletkenlik özelliği, iletim bandı ile valans bandı arasındaki bant aralığı mesafesinin kontrol edilebilmesiyle beraber son dönemde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [12]. Bilgisayar uygulamaları, elektronik devreleri, fotovoltaiik güneş enerji sistemleri, fotokatalitik uygulamaları gibi birçok alanda yarı iletken malzemelerden faydalanılmaktadır [13].

Fotokataliz uygulamalarında yarı iletken oksit malzeme kullanımı son derece yaygındır. Özellikle diğere valans yarı iletkenlere göre ucuz olması ve su içerisinde çok daha iyi bir kararlılık göstermesi fotokataliz uygulamalarında metal oksit yarı iletkenlerine yönelimi artırmıştır [14].

Bilinen en yaygın fotokatalizör oksit yarı iletken  $TiO_2$ 'dir. Toksik olmaması, suda çözünmemesi, düşük maliyeti, kararlı yapısı ve fotokorozyona karşı direnci  $TiO_2$ 'nin kullanımındaki önemli parametrelerdir [7].  $TiO_2$ 'nin yanı sıra d-geçiş metallerinin oksitleri arasında yer alan  $ZnO$ ,  $WO_3$  ve  $Fe_2O_3$  yapıları da oksitli yarı iletkenler olarak fotokatalizör uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır [10], [15], [16], [17].

Tungsten oksit bileşiiği ( $WO_3$ ) n-tipi yarı iletken olarak fotokatalitik uygulamalarında  $TiO_2$ 'ye alternatif olarak kullanılmaktadır.  $WO_3$  bileşiiği ortam sıcaklıklarına göre farklı yapılarda kristalleşmektedir. En kararlı kristal halini oda sıcaklığında alır ve monoklinik  $\gamma-WO_3$  yapısında kristalleşmektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında sırası ile ortorombik, tetragonal ve kübik yapılarında kristalleşmektedir. Bant aralıkları da bu kristal yapılara göre değişiklik göstermektedir. Oda sıcaklığında  $E_g$  değeri 2.6 eV civarında iken 750 °C'de yaklaşık 1.8 eV seviyelerine düşmektedir [18].

Bir diğere alternatif ise demir oksit ( $\alpha-Fe_2O_3$ , hematit) bileşiiğidir ve bu bileşik de n-tipi yarı iletkenidir.  $E_g$  değeri yaklaşık 2.1 eV civarındadır ve bu sayede görünür ışık seviyesinde kullanabilme avantajına sahiptir [19]. Demir oksit bileşiiği pH'ın 3 ve üzeri olduğu sulu çözeltilerde kararlılık göstermektedir.

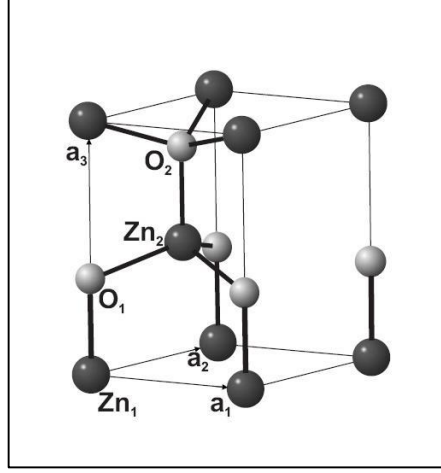


Ayrıca tüm bu yarı iletken bileşiklere alternatif olarak  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $CuO$ , ve  $Ga_2O_3$  gibi oksitler de fotokatalitik uygulamalarında test edilmiştir [20]. Bu bileşiklerin bazılarının bant aralıkları yüksek olmalarından dolayı sadece UV dalga boylarında çalışmak mümkündür. Örneğin  $ZrO_2$  bileşiğinin  $E_g$  değeri 5.0 eV [21] ve  $Ga_2O_3$  bileşiğinin  $E_g$  değeri yaklaşık 4.8 eV olarak ölçülmüştür. Yine de bu metal oksitler bazı katkılar ile yüksek fotokatalitik özellikler göstermeyi başarmıştır [7].

### 2.1.1 “Wurtzite” ZnO

Çinko oksit gerek ucuzluğu gerekse yarı iletkenlik özelliği bakımından iyi bir konumda olması sebebiyle pek çok alanda kullanılmaktadır. Anti bakteriyel özelliği sayesinde biyomedikal uygulamalarında [22], fotovoltaik hücre uygulamalarında [23], gaz sensörü uygulamalarında [24] sıklıkla kullanılmaktadır. Aynı zamanda ZnO yüksek radyasyon dayanımı sayesinde uzay uygulamalarında kullanılabilir malzemeler arasında yerini almaktadır [25].

II-VI yarı iletken grubunda yer alan çinko oksit, n-tipi yarı iletken özelliği göstermektedir. Doğada genellikle Şekil 2.1’de gösterilen hegzagonal “wurtzite” yapısında bulunmaktadır [13]. Aynı zamanda bazı uygulamalarda kaya tuzu (Rocksalt) ve çinko sülfür (ZnS) yapısı da tercih edilmektedir. Tipik olarak bir anyon etrafına dört katyon yerleşmesiyle (ya da tam tersi) tetrahedron bir yapı oluşturmaktadır [26]. Bu tetrahedral yapı, tipik bir  $sp^3$  hibritleşmesiyle kovalent bağlardan oluşsa da yapısında iyonik karaktere sahip bağlar vardır [27]. Fotokatalitik uygulamalarında geniş pH aralığı ile daha kararlı bir görünüm çizen  $TiO_2$  sıklıkla kullanılsa da ZnO’nun belirli uygulamalarda ve bazı şartlar altında  $TiO_2$ ’ye göre daha verimli bir görünüm çizmesi, son dönemlerde daha sıklıkla tercih edilebilir hale gelmesini sağlamıştır.



Şekil 2.1: ZnO hegzagonal “wurtzite” yapısı.

TiO<sub>2</sub>'nin ardından en sık kullanılan oksitli bileşik olan ZnO; düşük maliyeti ve iyi seviyede optoelektronik, katalitik ve fotokimyasal özellikleriyle ön plana çıkmaktadır [7]. ZnO'nun bant aralığı üretim yöntemine ve aşamasına göre farklılık gösterebilmektedir. Bu farklılığa sebep olarak üretim esnasındaki sisteme bulaşan yabancı bileşikler, yapısal hatalar olarak gösterilebilir [28]. Yapılan çeşitli çalışmalarda ölçülen bant aralığı değerleri 2.8 eV'dan [15] 3.37 eV değerine kadar olan aralıkta değişmektedir [20], [28], [29], [30].

ZnO, kuantum etkinliği olarak TiO<sub>2</sub>'ye oranla oldukça yüksektir. Öyle ki bazı durumlarda TiO<sub>2</sub>'den daha yüksek fotokatalitik etkinliklere ulaştığı belirlenmiştir [31], [32] farbod. Fakat fotokorozyona uğraması ve asidik pH değerlerinde çözünmesi fotokataliz uygulamalarının kullanımında da belirli sınırlamalar getirmektedir [20]. Yine de pH'ın kontrol edilmesi durumunda fotokatalitik olarak avantajını sürdürmektedir [33], [34].

### 2.1.2 Kendi Kendini Destekleyen (“Immobilized”) Katalizör Yapıları

Fotokatalitik uygulamalarının ilk aşamalarında fotokatalitik özelliği keşfedilen yarı iletkenlerin toz olarak kullanımı [35] oldukça yaygın bir konumda bulunmuştur. Fakat bu tozların geri dönüşümü esnasında santrifüj işleminin gerekmesi ve tozların tamamının çözelti içerisinden ayrıştırılamaması gibi sistemin sürekliliğini etkileyen bir takım dezavantajlar oluşturmuştur. Bu sebeple fotokatalitik yarı iletkenlerin kendi kendini destekleyen bir yapı oluşturularak üretilmesi ve kullanılması benimsenmiştir.

Bu düşünce ile birçok fikir ortaya çıkmış ve verimli çalışmalar yapılmıştır. Üretilen yapının tekrar tekrar kullanılması planlanarak bir altlık üzerine kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Cam veya metal altlık kullanılarak üzerine sol-jel metodu ile  $TiO_2$  kaplamaları yapılmıştır [36]. Bu yöntemle üretimde oldukça akışkan formda bir çözücü ile  $TiO_2$ 'nin yüzeyde yavaş kristalleşmesi sağlanabilir ve tane büyüme hızının düşük olması sağlanarak ince taneli yapı oluşturulup yüksek fotokatalitik verim elde edilebilmektedir [37]. İnce film kaplamalarında sol-jel yönteminin yanı sıra termal buharlaştırma, püskürtme ile kaplama, kimyasal buhar ile kaplama [38], [39], [40]. gibi yöntemler kullanılmaktadır. İnce film kaplamalarında çeşitli katkılama yöntemi ile de fotokatalitik özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır [41].

İnce film kaplamasının yanı sıra fotokatalitik malzemelerin plaka şeklinde üretimi de yapılarak, çeşitli kirleticiler üzerinde verimliliği denenmiştir. Bu plakaların üretimi esnasında asıltı döküm yöntemi ve şerit döküm yöntemi ile üretilmiştir [10].

Kendi kendini destekleyen yapılar içerisinde en yüksek yüzey alanına ulaşılan yöntemlerden birisi de replika metodu ile üretilen ağ yapılı sünger  $ZnO$  fotokatalizördür. Bu yöntem ile yüksek boşluk oranına sahip yapılar oluşturularak daha çok yüzey alanı ile aktivitenin artırılması başarılmıştır [11].

## **2.2 Herbisitlerin Fotokatalitik Olarak Parçalanması**

Fotokatalitik aktiviteler ileri oksidasyon süreçlerinin alt grubunda yer almaktadır. İleri oksidasyon süreçlerinde organikleri su, karbondioksit ve tuzlarına kadar ayrıştırabilecek yoğunlukta hidroksil radikalleri oluşturulabilir [42]. Fakat ayrıştırma esnasında bazen istenmeyen ara ürünler de meydana gelebilmektedir. Bu sebeple ayrıştırma yapılırken dikkatli bir ortam oluşturulmalı ve istenmeyen ara ürünleri engelleyebilmek için doğru stratejiler kullanılmalıdır.

İleri oksidasyon süreçleri katalizör kullanımına göre heterojen ve homojen süreçler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Homojen süreçlerde çözelti içerisinde herhangi bir fotokatalizör eklentisi ilave edilmemektedir. Bu proses, UV ışığının çözelti tarafından absorber edilerek enerjinin bu şekilde kullanılması ve absorbe eden moleküllerin parçalanmasıyla gerçekleşir. Heterojen proseste ise UV ışığı çözelti

içerisine ilave edilen fotokatalizör yardımıyla kullanılır. Katalizör yüzeyine etki eden yüksek enerjili UV ışığı yüzey tepkimeleriyle fotokatalizör sürecini başlatır [7].

Fotokataliz süreci hava ve su temizleme konusunda ileri oksidasyon süreçlerinde önemli bir yere sahiptir [43]. Bir yarı iletken malzeme ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,...) bant aralığı enerjisine sahip bir foton tarafından etkileşime maruz bırakılırsa elektron-boşluk çiftleri oluşturacak ve serbest foto-elektronlar iletim bandına, boşluklar ise valans bandında kendine yer bulacaklardır [43].



Bu işlem için gerekli olan enerji miktarı yarı iletken malzemelere göre çeşitlilik gösterecektir. Örneğin anataz  $\text{TiO}_2$  için bu değer 3.2eV, rutil  $\text{TiO}_2$  için 3.0 eV [44]  $\text{ZnO}$  içinse 3.21 eV'dur [45]. Yüksek oksidasyon enerjisinin oluşturduğu ortamdaki  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri ile etkileşime girerek hidrosil radikallerini oluşturmaktadırlar. Oksijenler ise alıcı rolünü üstlenerek, iletim bandına uyarılan elektronu kabul ederek süper oksit iyonu haline gelerek aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir [46].



Oluşan bu süper oksitler daha sonra hidrojenlerle etkileşime girerek hidroperoksil radikallerini oluşturmaktadır. Bu hidroperoksil radikalleri de önce elektronla iyonize, daha sonra da hidrojenle protonize olarak hidrojen peroksitleri ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oluşturmaktadır [47].



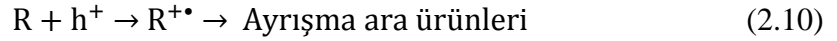
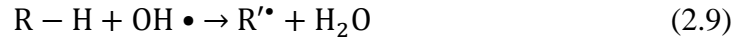
Bu oluşan hidrojen peroksitler ortamda bulunan elektronlarla etkileşime girerler ve hidrosil radikallerini oluşturmaktadırlar.



Yine oluşan hidroksit iyonları da ortamdaki boşluklarla etkileşime girerek yüzeyi hidroksil radikalleri bakımından zengin bir hale getirmektedir.



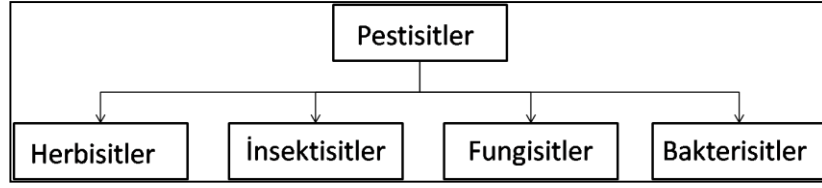
Oluşan bu hidroksil radikalleri sahip olduğu yüksek enerjiyi sarf etmek isteyeceğinden ortamdaki parçalanması istenen yapılara enerjisini aktararak molekülün bağlarını koparmasını sağlamaktadır. Bu sayede ortama ayrışma sonucu ara ürünler ve su çıkmaktadır [47].



Fotokatalitik aktiviteler yüzey yükleri ile ilgili bir mekanizma olduğundan ortam pH'ı ile doğrudan ilgilidir. pH değişiminin fotokatalitik aktiviteye etkisini gözlemlemek için yapılan deneylerde 3-11 pH aralığı tek tek irdelenmiş ve ZnO için pH'ın yüksek olduğu durumlarda aktivitenin de arttığı gözlemlenmiştir [48]. Hatta en yüksek aktivite, pH'ın 10 olduğu ortamda gerçekleşmiştir. Fakat TiO<sub>2</sub> için durum tam tersidir [48].

Tarım alanlarının vazgeçilmez uygulamalarından birisi olan ilaçlama ülkemizde olduğu gibi dünyada da sıklıkla kullanılmaktadır. İlk olarak yaklaşık 4500 yıl önce elementel sülfür pestisit olarak tarım alanlarında kullanılmıştır [49]. Tarım ilaçlarının her birinin mücadele edeceği alan farklıdır ve ilaçlar da buna göre farklılık göstermektedir. Örneğin böceklerle mücadelede insektisit, bitkilerle mücadelelerde ise herbisitler kullanılmaktadır (Şekil 2.2).

Tarım ilaçları kullanımı, tarıma olan ihtiyaç sürdüğü sürece devam edecektir. Türkiye'de ise tarım alanlarındaki tarım ilacı kullanımı diğer ülkelere göre bakıldığında oldukça geridedir.



Şekil 2.2: Pestisitlerin genel sınıflandırması.

Örneğin 2007 yılında Türkiye’de hektar başına düşen tarım ilacı miktarı 0.47 kg iken bu değer Fransa’da 4.24 kg/ha, İtalya’da 5.25 kg/ha ve Avrupa tarım lideri olarak nitelendirilen Hollanda’da 10.23 kg/ha’dır [50]. 2013 verilerine bakıldığında ise Türkiye’de ortalama tüketimi iki kattan fazla bir artışla 1.032 kg olarak belirlenmişken bu değer Hollanda’da 8.8 kg/ha’ya, Fransa’da ise 2.9 kg/ha’ya kadar gerilemiştir [51]. Bu miktarın ekonomik olarak değeri ise yılda yaklaşık 300 milyon dolar olduğu tahmin edilmektedir [52]. Global değerlere bakıldığında ise 2013 yılında dünyada toplam pestisit tüketimi 3.5 milyon ton olup bunun ekonomik değerinin de 45 milyar dolar civarında olduğu tahmin edilmektedir [52].

Bu kullanımın tarımdaki verimi bir miktar artırdığı düşünülse de aslında bilinçsiz ve kontrolsüz kullanım yüzünden karşılaşılan sorunlar bu olumlu gelişmeyi gölgede bırakmıştır [53]. Bazı pestisitler yapısından dolayı henüz kullanım aşamasındayken dahi etkisini kaybeder ve herhangi bir kalıntı meydana getirmez. Fakat bazı pestisitler ise (Örneğin DDT ve türevleri) yapıları sebebiyle kullanıldıktan belki aylar belki yıllar sonra bile etkisini kaybetmezler ve tarım ürünü üzerinde kalıntılarını bırakırlar [54]. Fakat yıkama ile atılan bu kalıntıların yer altı sularında varlıklarını devam ettirmesi ise halen bir problem olarak devam etmektedir.

Türkiye’de pestisit kullanımını değerlendirecek olursak en önemli paylardan birisini %32.04 ile herbisitler almaktadır [52]. Fakat dünyada herbisit kullanımı Türkiye’ye göre çok daha fazladır ve toplam pestisit miktarı içindeki payının %47 olduğu tahmin edilmektedir. Bu sebeple herbisit kalıntılarıyla mücadele oldukça önem arz etmektedir.

Herbisitler kelime manasının da karşıladığı üzere bitkilerle mücadelede kullanılan tarım ilaçlarına verilen genel isimdir. Son yıllarda herbisitler, tarım ilaçları arasında kullanımı en çok artan ürünlerin başında gelmektedir. Öyle ki herbisitler, Amerika Birleşik Devletleri’nde kullanılan toplam pestisit miktarının yarısını oluşturmaktadırlar [55]. Ayrıca kullanım alanı genişleyerek tarım alanlarının yanı

sıra otoyol kenarlarında, çevre düzenlemelerinde ve bahçelerde yabancı otlarla mücadele aşamasında da etkin bir rol almaktadır.

Herbisitlerin içerisindeki etkin maddeler farklılık göstermektedir. Bu etkin maddelerin en belirginleri “Trifluralin”, “2,4-D” ve glifosat izopropilamin tuzu (“Glyphosate Isopropylamine Salt”) olarak gösterilebilir. Herbisit etkin maddelerinin kullanım oranları Tablo 2.1’de gösterildiği gibidir.

Glifosat izopropilamin tuzu yapısal olarak glifosat ile izopropilaminin etkileşime girerek bir tuz oluşturmasıyla meydana gelir. Bir molekül başına düşen ağırlığı 228.22 g olarak hesaplanmıştır [56]. Molekül formülü ise  $C_3H_9N-C_6H_{17}N_2O_5P$  şeklindedir (Şekil 2.3).

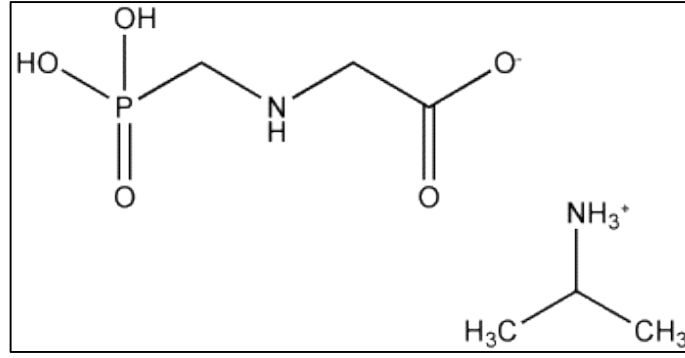
Tablo 2.1’den de anlaşılacağı gibi glifosat izopropilamin tuzu herbisit kullanımının neredeyse yarısını temsil etmektedir [57]. Kullanım alanı olarak tarım, ormancılık gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır [5].

Tablo 2.1: Türkiye’de kullanılan herbisit etkin maddelerinin toplam herbisit kullanımındaki payı.

Herbisit	Herbisit tüketimindeki payları		
	2006	2007	2008
2,4-D	32,45	29,57	24,76
Glifosatisopropilamin tuzu	29,47	34,14	40,03
Trifluralin	16,86	12,12	12,02
Diğer	6,8	7,59	8,95

Su içerisinde oldukça kararludur ve herhangi bir kimyasal reaksiyona uğramaz. Hareket kabiliyetinin yüksek oluşu sebebiyle yüzey ve yer altı sularına karışma ihtimali oldukça yüksektir [5].

Önceki yıllarda kullanılan diğer herbisitlere oranla daha az toksik madde olduğu tahmin edilen glifosat izopropilamin tuzunun, son yıllardaki gelişmeler baz alındığında bir takım zararları tespit edilmiştir. Göz ve deri teması durumunda kısa süreli rahatsızlıklar oluşturabilir [56].



Şekil 2.3: Glifosat İzopropilamin Tuzu molekülü.

Taylandlı bir araştırma grubunun yaptığı araştırmaya göre çok az bir konsantrasyona sahip glifosat izopropilaminin dahi T47D kanser hücrelerini güçlendirerek meme kanserine sebep olduğu belirlenmiştir [58]. Daha detaylı araştırmalara bakıldığında glifosatın östrojen gibi davranıp aynı yolu izleyerek kanser hücrelerini beslediği gözlenmiştir.

Kanserojen etkisinin yüksek olduğunu gösteren yeni çalışmalar ortaya çıktıkça glifosat izopropilamin tuzunun yasaklanması konusunda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Örneğin ilk olarak El Salvador ve ardından Sri Lanka bu etkin maddeyi içeren ilaçların kullanımını yasaklamışlardır. Fakat ülkemizde halen bu etkin maddenin kullanımı serbest olmakla beraber, en çok tercih edilen herbisitler arasındadır.

Glifosat izopropilamin tuzunun henüz bir fotokatalitik aktivitede giderimi çalışılmamış bir konu olsa da glifosat molekülünün tek başına fotokatalitik olarak giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bazı çalışmalarda seryum katkılı TiO<sub>2</sub> nano tüpleri kullanılmıştır [59]. Yine bazı çalışmalarda da TiO<sub>2</sub> toz formunda kullanılarak glifosat molekülünün giderimi gerçekleştirilmiştir [60].



## 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1 Kullanılan Hammaddeler

Sünger benzeri ağ yapılı fotokatalizör malzeme üretimi esnasında kullanılan %99,9 saflıktaki ZnO tozu Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir (Sigma Aldrich 96492). Asıltı oluşturulurken bağlayıcı olarak Merck firmasından temin edilen arap sakızı (Gum Arabic) kullanılmıştır. Arap sakızı kullanımı asıltı üzerinde köpük oluşturduğundan bu sorunu gidermek adına köpük önleyici kimyasal olarak “Envirogem AD01” ilave edilmiştir. Yarı iletken malzemeye sünger benzeri ağ yapısını verebilmek için poliüretan süngerler kullanılmıştır. Hazırlanan asıltının daha iyi bir karışım oluşturması açısından bilyeli değirmen kullanılmıştır.

Sünger benzeri ağ yapılı ZnO'nun fotokatalitik veriminin incelenmesi esnasında kullanılmak üzere, Sigma Aldrich firmasından temin edilen glifosat izopropilamin tuzu (“Glyphosate Isopropylamine Salt” % 40 wt H<sub>2</sub>O solution) çözeltisi kullanılmıştır.

Deneylere başlamadan önce, kullanılan malzemelerin yapısı tespit edilmiştir. Çıkan sonuçlara göre sünger benzeri ağ yapılı fotokatalizör malzemenin nasıl üretileceği, hangi yolların izleneceği belirlenmiştir.

Başlangıç tozu olarak kullanılan ZnO tozunun, parçacık boyutu dağılımına bakılarak tane büyüklüğü hakkında veriler elde edilmiştir. Başlangıç tozunun küçük tane boyutuna sahip olması sinterleme esnasında mikroyapı gelişimine etki eden önemli bir parametredir [11]. Bu etkinin sebebinin, asıltıda iyi dağılmış ZnO tozlarının yoğunlaşma öncesindeki polimer yakma işlemi esnasında düzenli bir mikroyapı oluşturmasını sağlaması olarak gösterilmektedir. [11].

### 3.2 Ağ Yapılı ZnO Fotokatalizör Üretimi

Kendi kendini destekleyen yapı olarak üretimi planlanan ZnO'nun daha önce üretilen ve verimi belirlenen plaka yapılarına göre daha yüksek yüzey alanına sahip olması amaçlanmıştır. Bu sebeple replika metodu olarak bilinen, yapıya şeklini yardımcı bir kalıp vasıtasıyla verip daha sonra bu kalıbın bünyeden yakılarak

uzaklaştırılması işlemi yapılmıştır. Bu üretim yöntemi, ağısı yapıya sahip seramik üretimi konusunda en yaygın kullanılan ve en basit yöntemlerden birisidir [61], [62]. Bu sayede üretilmek istenen yapıya ait boşluklar önemli derecede kontrol edilebilir durumdadır [11]. Bu tarz malzemelerin boşluk oranları %40-95 arasında değişmektedir [63], [64]. Bu boşluklu yapı sayesinde malzeme hatırı sayılır şekilde yüksek yüzey alanına sahip olmaktadır ve bu durum da yüksek fotokatalitik reaksiyonlarını sağlamaktadır. [11].

Çinko oksit fotokatalizör üretimi aşamasında ilk olarak kaplama asıltısının hazırlanması gerekmektedir. Üretim aşamasında tüm adımlar detaylı olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bu asıltının gerek ilk kaplama olması, gerekse yapının temelini oluşturacağından yüksek toz yoğunluğuna sahip bir asıltı olması gerekmektedir.

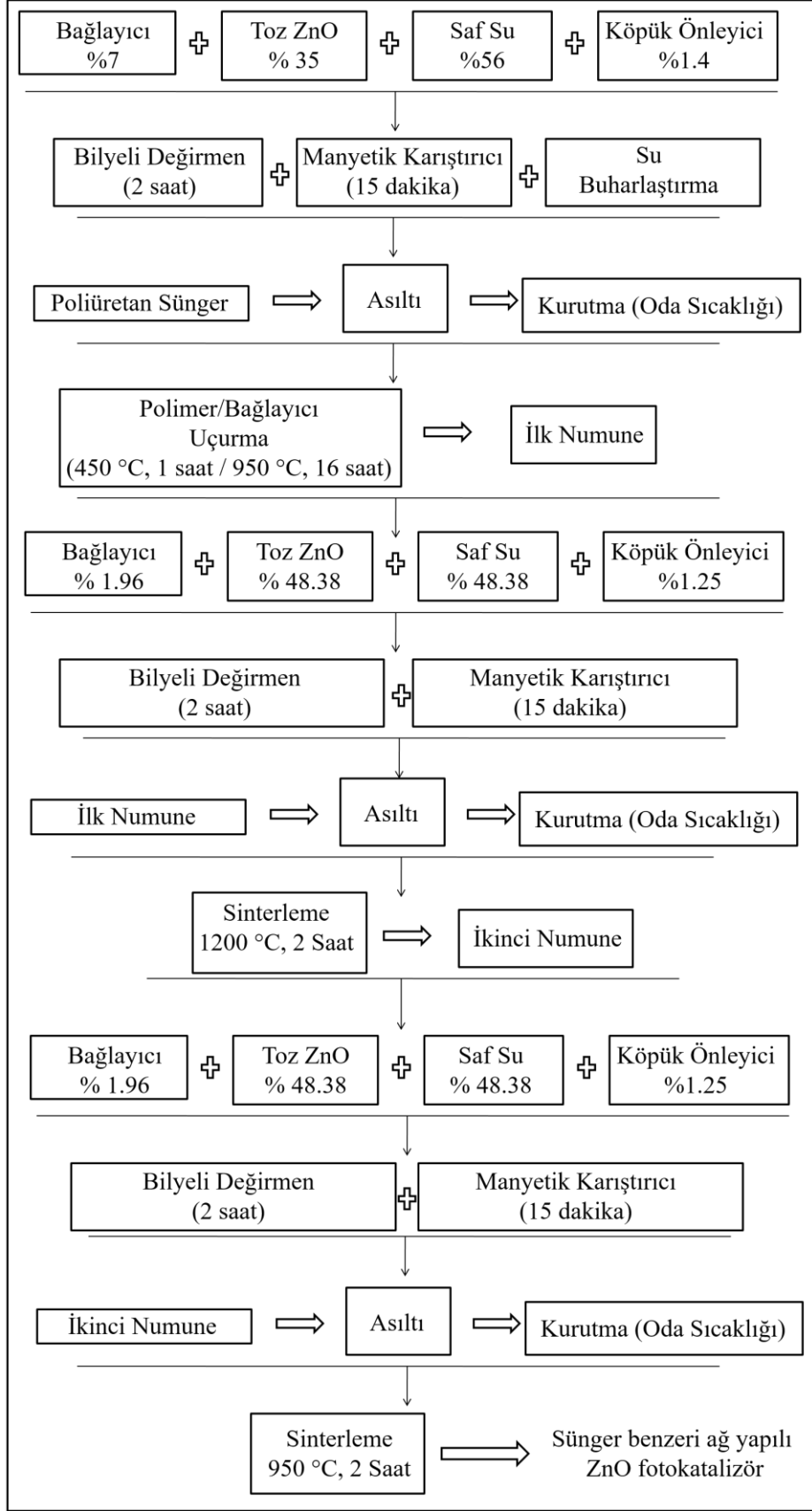
Asıltı hazırlanırken toz çinko oksit ve bağlayıcı olarak kullanılan bağlayıcı belirlenen oranlarda tartılarak değirmen kabı içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra asıltı oluşturacak kadar saf su ilave edilerek bir miktar karışması sağlanmıştır. Köpük giderici de ilave edildikten sonra 140 devir/dak hızındaki bilyeli değirmende 2 saat süreyle karıştırılması sağlanarak iyi bir asıltı haline gelmesi amaçlanmıştır [11]. Bilyeli değirmen kabında çapı 3 mm olan zirkonya bilyeler kullanılmıştır. Değirmende iyice karışımı sağlanan asıltının toz miktarı % 62.5 seviyesine gelene kadar oda sıcaklığında buharlaştırma işlemi yapılmıştır [11]. Daha sonra hazırlanan asıltı 20 x 20 x 10 mm boyutunda kesilen poliüretan köpüklere el yardımıyla emdirilerek poliüretan köpüklerin kaplanması sağlanmıştır. Kaplama esnasında iç boşlukların tamamen kaplanması için hava yardımı ile asıltının yapı içlerine doğru ilerlemesi sağlanmıştır. Kaplanan numuneler kurumaması amacıyla 1 gün boyunca bekletilmiştir.

Kuruyan numuneler dikkatlice fırına yerleştirilerek önce 450 °C’de yapısındaki poliüretan ve kullanılan bağlayıcılar uçurulmuştur [11]. Daha sonra ise 950 °C’ye çıkılarak yapıdaki ZnO’nun sinterlenmesi sağlanmıştır. Bu sinterleme işlemi için “Nabertherm” marka sinterleme fırını kullanılmıştır. Sinterlenen bu numuneler gerek yapının temelini oluşturan polimerin uçması, gerekse sinterlenmeden dolayı bir miktar çekme yaşaması sebebiyle bir hayli kırılğan bir hal almıştır [11]. Aynı zamanda yine çekmeden dolayı seramik bünyesinde birçok mikro çatlaklar meydana gelmiştir. Bu sıkıntıyı ortadan kaldırmak ve yapıya daha güçlü bir hal verebilmek adına ikinci bir kaplamaya tabi tutulmuştur.

Hazırlanan ikinci kaplama asıltısı bir önceki bilyeli değirmen işleminin aynısına tabi tutularak iyi bir asıltı olması sağlanmıştır. İkinci kaplama asıltısı hazırlanırken toz ZnO oranı % 49 seviyesinde, yani bir öncekine göre daha az tutulmuştur [11]. Bunun sebebi, sinterlenen sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizörün bünyesinde bulunan çatlakların doldurulması ve yapı duvarlarına iyi bir şekilde nüfuz ederek kalınlaşmasını sağlamaktır. İkinci kaplama, ilkinin aksine el ile değil hazırlanan asıltıya polimer misinalar yardımıyla daldırılarak yapıya emdirilmiştir. Kaplama esnasında asıltının yapı üzerinden akması ve yapı duvarlarının daha iyi bir şekilde kaplanması amacıyla 15 dakika boyunca vakum ortamında bekletilmiştir. Vakum işleminin ardından sünger benzeri ağ yapılı yapıya hava üflenerek üzerindeki fazla asıltının temizlenmesi sağlanmıştır. Kaplanan bu numuneler yine 1 gün boyunca kurumaya amacıyla oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kuruyan numuneler “Carbolite” marka yatay tüp fırında 1200 °C altında 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Bu sinterleme işleminin ardından yapı istenen mukavemete ve sertliğe kavuşmuştur [11].

Malzemenin iyi bir fotokatalitik aktiviteye sahip olabilmesi için yüzey alanının da bir o kadar fazla olması gerekmektedir [9]. Sinterleme sıcaklığını düşürmek, malzemenin yüzeyinde daha ince tanelerin oluşmasını sağlayacak ve yüksek yüzey alanına sahip bir yapı meydana getirecektir [9].

Bu amaçla ikinci kaplama ile mukavemet kazandırılan sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizör, tekrar bir asıltıyla daha kaplanmıştır. Bu asıltı toz oranı olarak bir önceki asıltı ile aynı (ağırlıkça %49) hazırlanmıştır. Hazırlanan asıltıya daldırılan numuneler yine 15 dakika vakum altında bekletilmiş ve daha sonra fazla asıltı hava üflenerek temizlenmiştir. Bir gece oda sıcaklığında kurumaya bırakılan numuneler daha sonra “Nabertherm” marka sinterleme fırınında 950 °C’de 1 saat boyunca sinterlenerek daha ince taneli bir yüzey oluşması sağlanmıştır. Bu son işlemin ardından, elde edilen sünger benzeri ağ yapılı fotokatalizör malzeme, yüksek yüzey alanına ve yüksek mukavemet değerlerine sahip bir hal alarak, fotokatalitik deneyler için hazır hale gelmiştir.



Şekil 3.1: Sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizör üretim şeması.

Üretilen bu ağ yapılı sünger benzeri ZnO fotokatalizör malzemelerin karakterizasyonu esnasında yüzey özelliklerinin tespit edilebilmesi için “Philips XL30SFEG” marka taramalı elektron mikroskobu (“SEM”) yardımıyla yüzey görüntüleri alınmıştır.

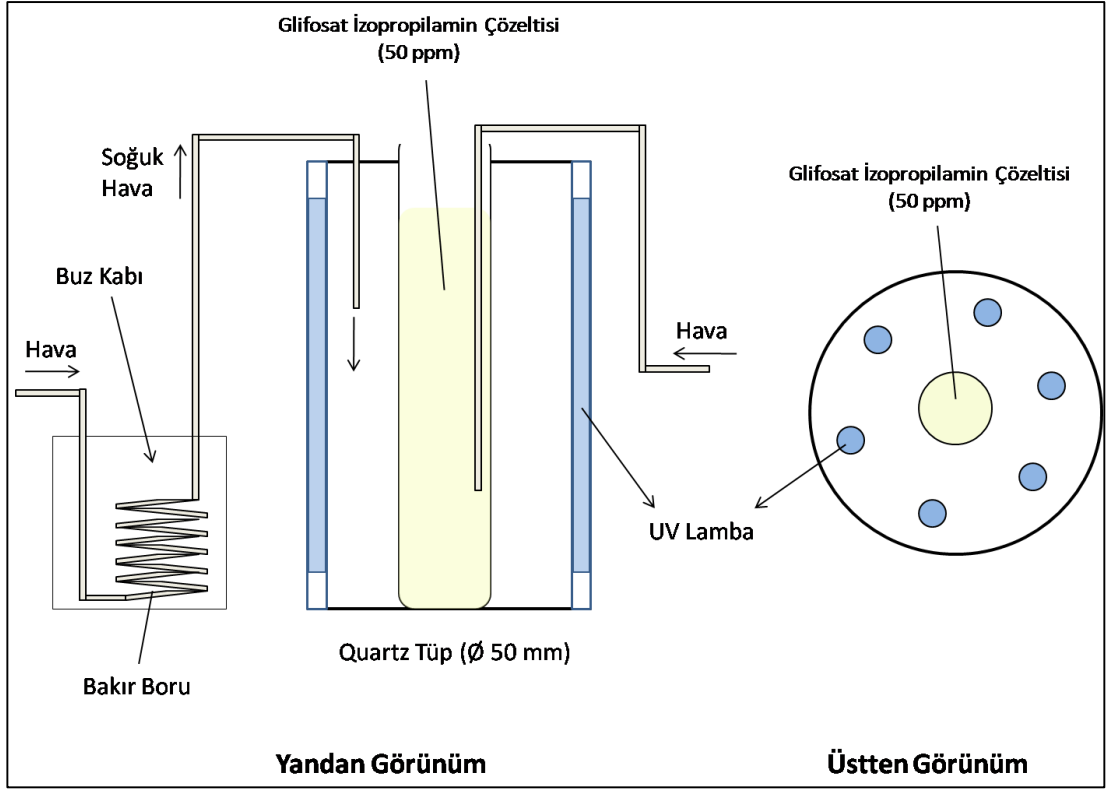
### 3.3 Fotokatalitik Reaktör Dizaynı

Sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizör malzemelerin fotokatalitik verimleri daha önce bazı kimyasallar üzerinden denenmiş ve oldukça başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu amaçla farklı arayışlar içine girilerek son dönemlerde oldukça problem olmaya başlayan tarım ilaçlarına, özellikle de herbisitlere yönelme gerçekleşmiştir. Herbisitler içinde en çok kullanılan etkin madde olan glifosat izopropilamin tuzunun sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizör malzeme kullanılarak ne aşamada temizlenebileceği belirlenmiştir.

Laboratuvar ortamında Şekil 3.2’de görüldüğü gibi bir fotokatalitik reaktör prototipi hazırlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Aktiviteyi artırmak adına quartz tüp etrafına dikey biçimde yerleştirilen altı adet ultraviyole lamba ile altıgen bir yapı oluşturulmuştur.

Fotokatalitik aktivitenin sürekliliği çözelti ortamındaki oksijen miktarı ile doğrudan ilgilidir. Bu sebeple aktivitenin kararlı olması için ortamın sürekli olarak hava ile beslenmesi gerekmektedir. Quartz tüpün içine daldırılan hortum vasıtasıyla çözeltilere hava verilmesi sağlanmıştır. Böylece ortama sürekli olarak oksijen takviyesi yapılmıştır. Yine fotokatalitik aktivitede sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklığın 25 °C civarında tutulabilmesi için quartz tüp ve ultraviyole lambalar arasına sürekli olarak soğutulmuş hava verilmiştir. Bu sayede reaksiyonların daha hızlı ve kararlı olması sağlanmıştır.

Fotokatalitik olarak ayrıştırılmaya uğratılan herbisit etkin maddesi glifosat izopropilamin tuzunun çözeltisi hazırlanırken, önce derişimi 200 mg/L olan stok çözelti oluşturulmuştur. Daha sonra her deney esnasında bu stok çözelti seyreltilerek 50 mg/L derişimine sahip bir çözelti oluşturularak deney ortamı hazırlanmıştır. Deneyler esnasında kullanılan katalizör miktarı ise 20 g olarak ayarlanmıştır. Teflon iplere bağlanan bu katalizörler çözeltilere üstten daldırılarak UV lambalarının görüş açısı içerisinde konumlandırılmıştır.



Şekil 3.2: Fotokatalitik reaktör tasarımı.

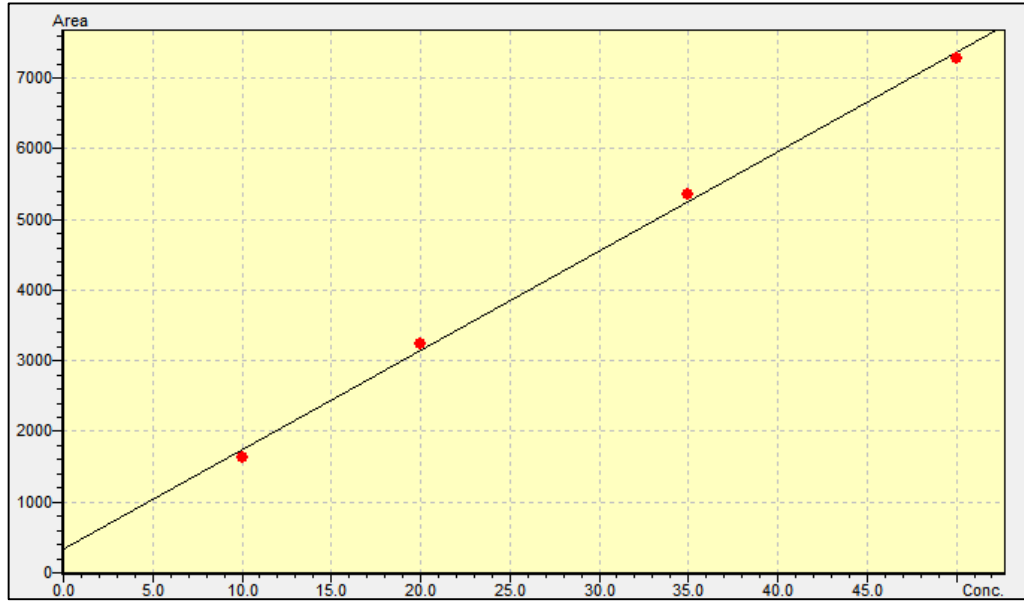
Fotokatalitik verimin belirlenebilmesi açısından 180 dakika boyunca her 30 dakikada bir çözeltilerden numune alınarak HPLC cihazında testler yapılmıştır. Bu testler ışığında, başlangıç numunesinden alınan örnekteki pikler ile her 30 dakikada bir alınan numunelerdeki pikler karşılaştırılarak glifosat izopropilamin yapısının ne derece parçalandığı tespit edilmiştir.

### 3.4 HPLC ile Glifosat İzopropilamin Tuzu Gideriminin Belirlenmesi

Glifosat izopropilamin tuzunun giderimi için yapılan deneyler yüksek dalga boyu ve düşük enerjiye sahip olan UVA ve daha yüksek enerjiye sahip olan UVC aydınlatmaları kullanılmıştır. Deneyler yapılırken her bir katalizör seti, her aydınlatma için 3 defa kullanılmıştır.

### 3.4.1 Ölçüm Şartları

Fotokatalitik deneyler yapılırken quartz cam içerisine 50 mg/L derişime sahip 500 ml' lik kirletici çözeltisi hazırlanmıştır. Sünger benzeri ağ yapılı çinko oksit fotokatalizör yarı iletkenler bu toplam 20 g olacak şekilde üstten çözeltiliye daldırılmış ve ultraviyole aydınlatmalarla deney başlatılmıştır. Deney esnasında her 30 dakikada ölçüm için alınmış ve bu numuneler HPLC cihazına aktarılmıştır. HPLC cihazında mobil (hareketli) faz olarak hacimsel 50:50 oranında asetonitril:metanol çözeltisi ve 5 mM derişime sahip amonyum bikarbonat çözeltisi kullanılmıştır. Akış yöntemi olarak gradient metod kullanılmıştır ve akış hızı 1.5 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Her bir ölçüm için kullanılan numune miktarı 20 µL olarak belirlenmiştir. Her bir numunenin ölçümü iki defa tekrar edilmiştir. Ölçümler için GL Sciences firmasından temin edilen 150 mm x 2 mm C18 tipi kolon kullanılmıştır.



Şekil 3.3: Glifosat izopropilamin tuzunun HPLC kalibrasyon eğrisi.

HPLC deneylerine başlamadan önce kirletici molekülün kalibrasyonu amacıyla sırasıyla 2, 10, 20, 35 ve 50 mg/L derişimlerine sahip çözeltiler cihaza okutulmuş Şekil 3.3'de verilen kalibrasyon eğrisi ve bu eğri için  $R^2$  değeri tespit edilmiştir. Bu kalibrasyon için  $R^2$  değeri 0.997 olarak ölçülmüştür.

Tablo 3.1 HPLC cihazı ölçümleri sırasında kullanılan mobil faz akış metodu.

Adım	Zaman (dak)	Mobil Faz A (%)	Mobil Faz B (%)
1	0	80	20
2	4	10	90
3	4,1	80	20
4	7	80	20

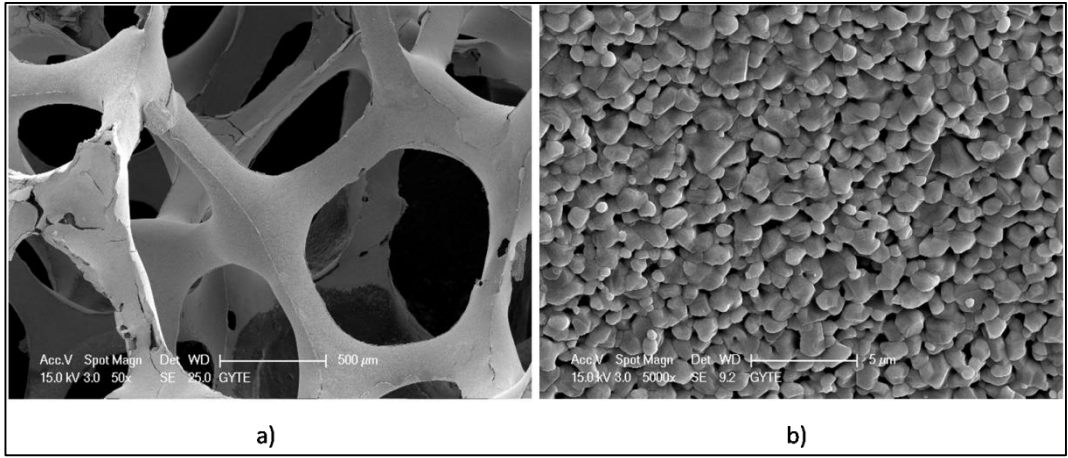
Tablo 3.1’de HPLC cihazında kullanılan mobil fazların akış metodu gösterilmiştir. Bu metotta A mobil fazı olarak 5 mM derişime sahip amonyum bikarbonat çözeltisi ve B mobil fazı olarak hacimsel 50:50 oranında asetonitril:metanol çözeltisi kullanılmıştır. 4 adımlı bir akış yöntemi uygulanmıştır. İlk adımda başlangıçtan dördüncü dakikaya kadar % 80 A mobil fazı ve % 20 B mobil fazı kullanılmıştır. Dördüncü dakika ile 4,1. dakika arasında bu oran % 10 A ve % 90 B mobil fazı olarak değişmiştir. Daha sonra ölçüm sonuna kadar tekrar başlangıç akışı olan % 80 A ve % 20 B mobil fazları kullanılmıştır. Tüm bu oranlamalar yine hacimsel olarak hesaplanmıştır.



## 4. BULGULAR ve İRDELEME

### 4.1 Mikroyapı İncelemesi

Sünger benzeri ağ yapılı çinko oksit fotokatalizör malzeme üretildikten sonra istenen yüzey özelliklerine sahip olup olmadığının anlaşılması açısından taramalı elektron mikroskobu ile yüzey özellikleri incelenmiştir.

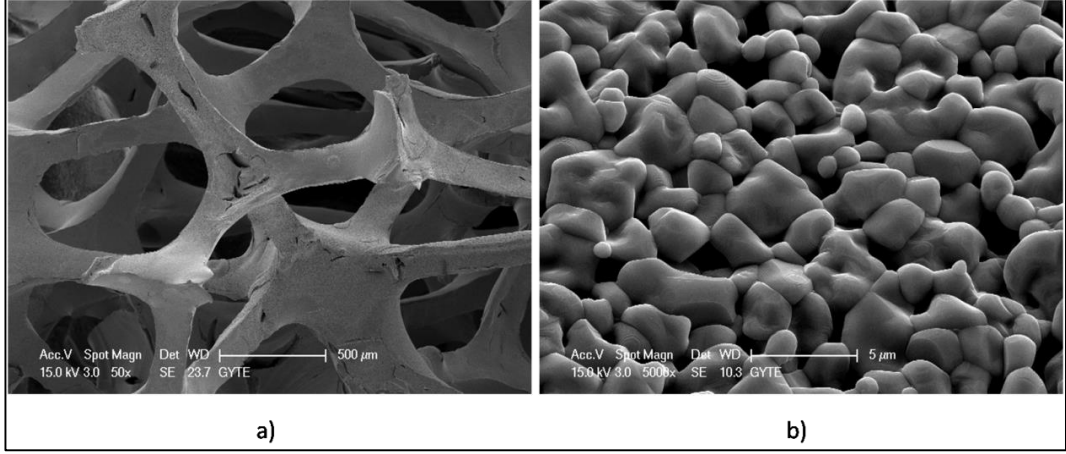


Şekil 4.1: İlk kaplama sonrası 950 °C’de 16 saat sinterlenmiş ağ yapılı ZnO yüzey görünümü. a) 50x, b) 5000x büyütme.

Şekil 4.1’de ilk kaplama sonrası polimer/bağlayıcı uçurma işlemi yapılan numunenin görüntüleri verilmiştir. Düşük büyütmeye sahip görüntüde sünger benzeri yapının ve büyük ölçekli boşluk konsantrasyonunun gözlemlenmesi mümkündür. Yüzeyde birçok çatlak mevcuttur. Bu çatlakların sebebi yapının temelinı oluşturan poliüretanın yapıyı terk ederek boşluklar bırakması olarak açıklanabilir. İlk kaplama sonrası yapı mekanik özellikler bakımından oldukça hassastır ve kırılmaya hatta sinterleme esnasında çökmeye oldukça müsaittir. Aynı zamanda Şekil 4.1b)’de görülen mikroyapıda ilk sinterleme esnasında yapıyı oluşturan polimerin uçmasından dolayı tanelerin hareket serbestliği kazanması ve bu sayede taneler arası etkileşimin artarak daha az boşluklu bir yapı oldu görülebilmektedir.

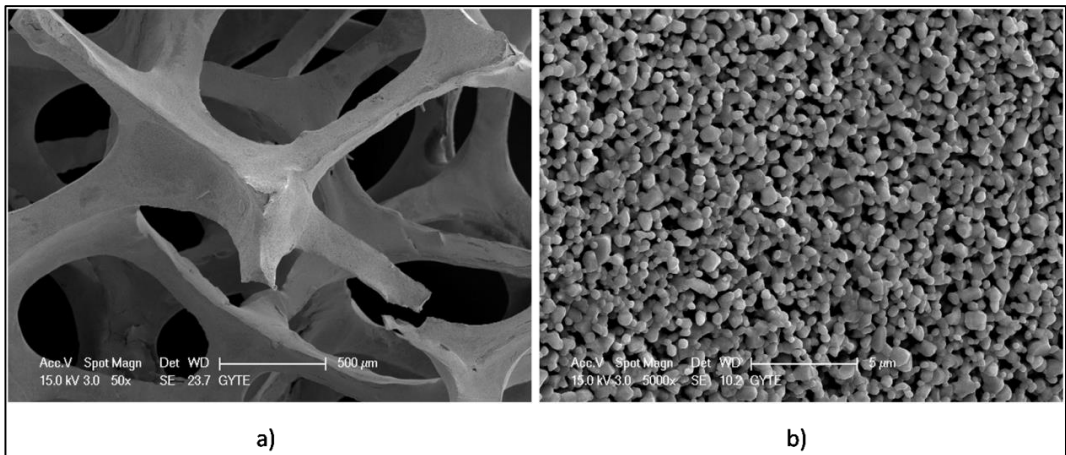
İkinci kaplamalardan sonra malzeme ilk kaplamaya göre mekanik özellikleri açısından daha iyi bir duruma gelir. Şekil 4.2a)’da görülen SEM fotoğrafında ilk kaplamaya göre çatlakların daha az olduğu ve boşlukların daha iyi doldurulduğu

görülmektedir. İkinci kaplama sinterlemesinin tüp fırında yapılma amacı verilen ısının tam olarak malzeme üzerinde yoğunlaşarak, malzemenin mikroyapısının yoğun olması amaçlanmaktadır.



Şekil 4.2: İkinci kaplama sonrası 1200 °C’de 2 saat sinterlenmiş ağ yapılı ZnO yüzey görünümü. a) 50x, b) 5000x büyütme.

Şekil 4.2b)’de görüldüğü gibi tanelerin birbirleriyle olan ilişkileri artmış ve taneler arası boyun oluşumu gerçekleşmiştir. Bu mikroyapıda bir önceki yapıya oranla daha boşluklu bir yapı oluşması gözlemlenmiştir. Bu durum, sinterleme esnasında ilk kaplamanın yeni tanelerin hareket kabiliyetini engellemesi, hareket kabiliyetini sınırlayarak daha poroz bir yapı oluşturması olarak açıklanabilir.

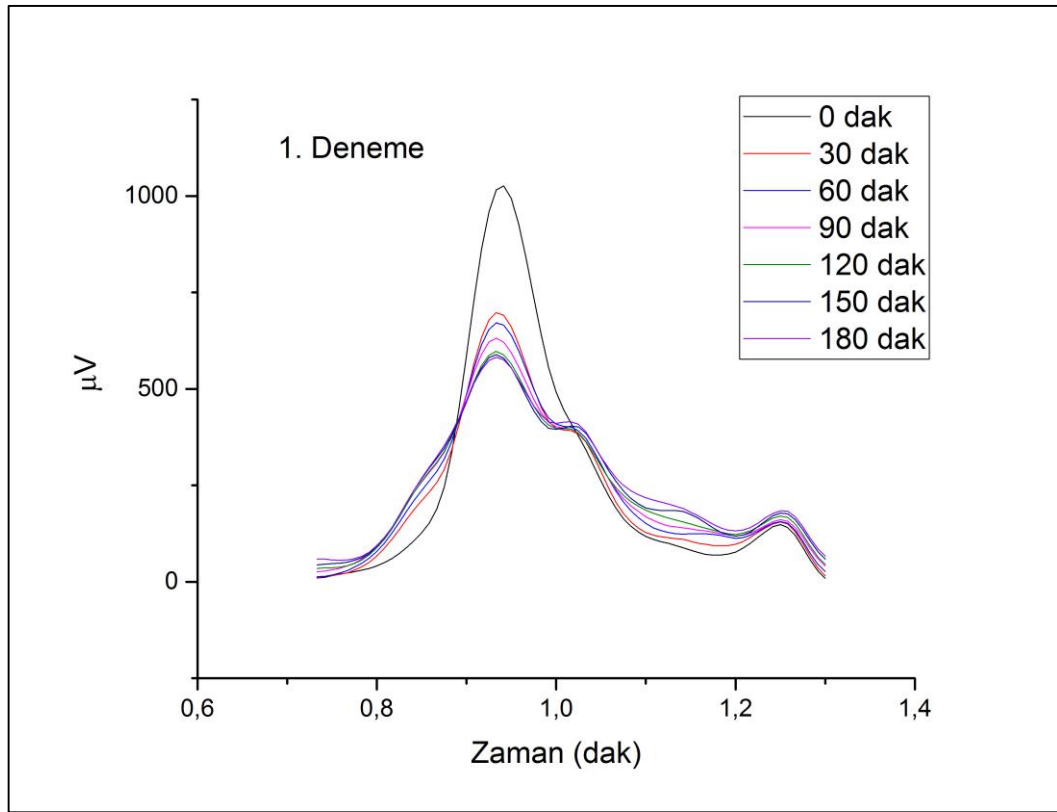


Şekil 4.3: Üçüncü kaplama sonrası 950 °C’de 2 saat sinterlenmiş ağ yapılı ZnO yüzey görünümü. a) 50x, b) 5000x büyütme.

Malzemenin son halinin verildiği son kaplama ve ardından sinterleme sonucunda Şekil 4.3b)'de görüldüğü gibi malzeme daha ince taneli bir mikro yapıya kavuşmuştur. Düşük sıcaklıkta sinterlemenin bir sonucu olan bu durum fotokatalitik aktivite sırasında verimin artması açısından önemli bir parametredir.

## 4.2 HPLC Sonuçları

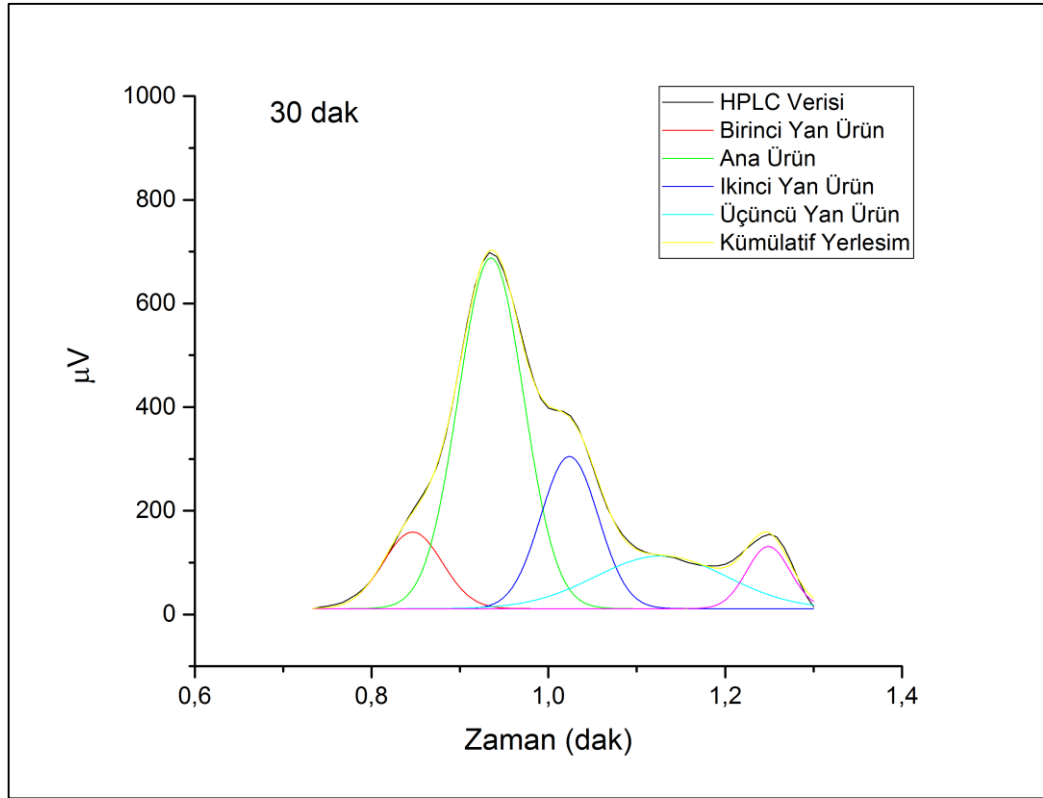
20 g ZnO katalizör ve UVA aydınlatması kullanılarak yapılan ilk deneyden alınan numunelerden elde edilen pikler ve süreye göre değişimi Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4: UVA ışınımı altında yapılan ilk deney sonucu pik şiddetindeki değişim.

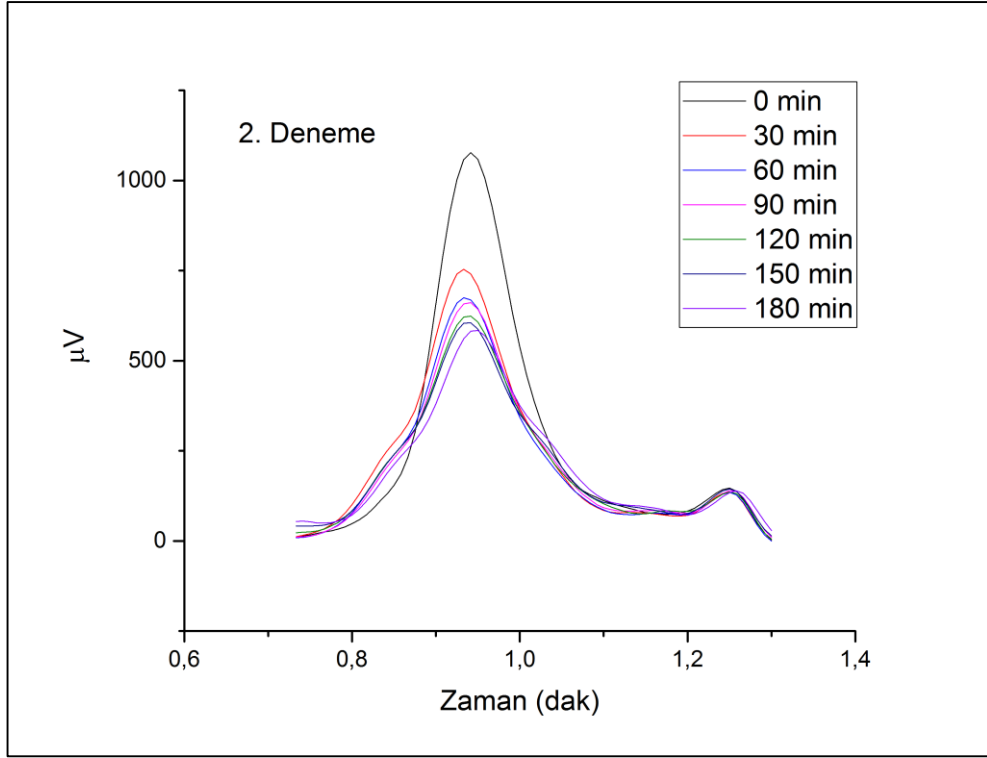
UVA aydınlatması ile yapılan ilk deneyde de görüldüğü gibi pik şiddetinde önemli derecede azalma meydana gelmiştir. Pik şiddetindeki azalma ile beraber pik karakterinde de değişim görülebilmektedir. Ayrışma esnasında yan ürünlerin piklerinin artışı ve yine bu piklerin ana pikin konumuna oldukça yakın olması sebebiyle ana pik üzerinden çıkıntılar şeklinde belirmiştir. Bu durumun sonucu

olarak ayrışma süresi arttıkça daha yayvan pikler meydana gelmiştir ve eğri altında kalan alanda artmalar meydana gelmiş ve bunun sonucu olarak HPLC cihazında okunan derişimde azalma değil artma olarak gözlemlenmiştir. Bu hatanın ortadan kaldırılabilmesi için alan hesabını “Origin” bilgisayar yazılımı yardımıyla ara ürün pikleri ana ürün piklerinden ayrılmış ve daha doğru alan hesabıyla derişim hesabı yapılmıştır. Şekil 4.5’de yazılım yardımıyla piklerin nasıl ayrıştırıldığı örnek olarak gösterilmiştir.

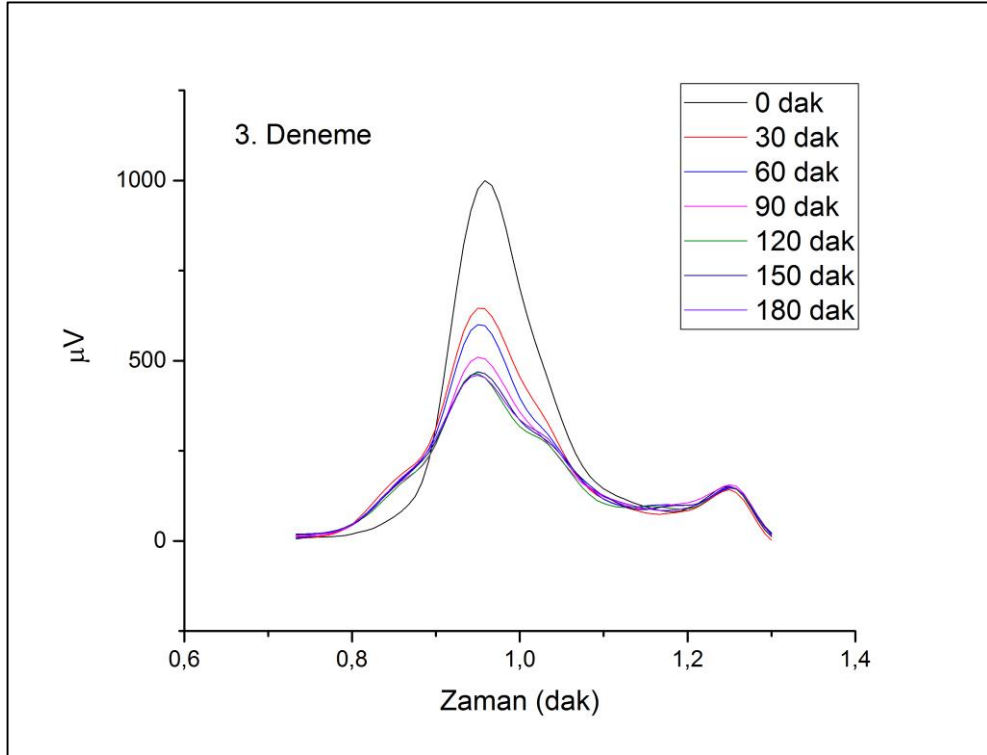


Şekil 4.5: İlk UVA deneyi için 30 dakika sonunda çıkan piklerin yazılım yardımıyla ayrıştırılması.

Bilgisayar yazılımında pikler ayrıştırılırken mümkün olduğunca doğru sonuç alınabilmesi açısından  $R^2$  değeri bire yakın değere gelene kadar “gaussian” yöntemiyle iterasyonlar yapılmıştır. Örneğin Şekil 4.5’deki durumda  $R^2$  değeri 0.999 olarak hesaplanmıştır. Bu iterasyonların ardından elde edilen piklerin altında kalan alanlar yine program tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Alan hesabıyla birlikte ana pikteki değişime göre glifosat izopropilamin tuzu molekülünün ayrıştırılması gözlemlenmiştir. UVA aydınlatmaları için HPLC cihazında alınan pikler Şekil 4.6 ve 4.7’de gösterilmiştir.



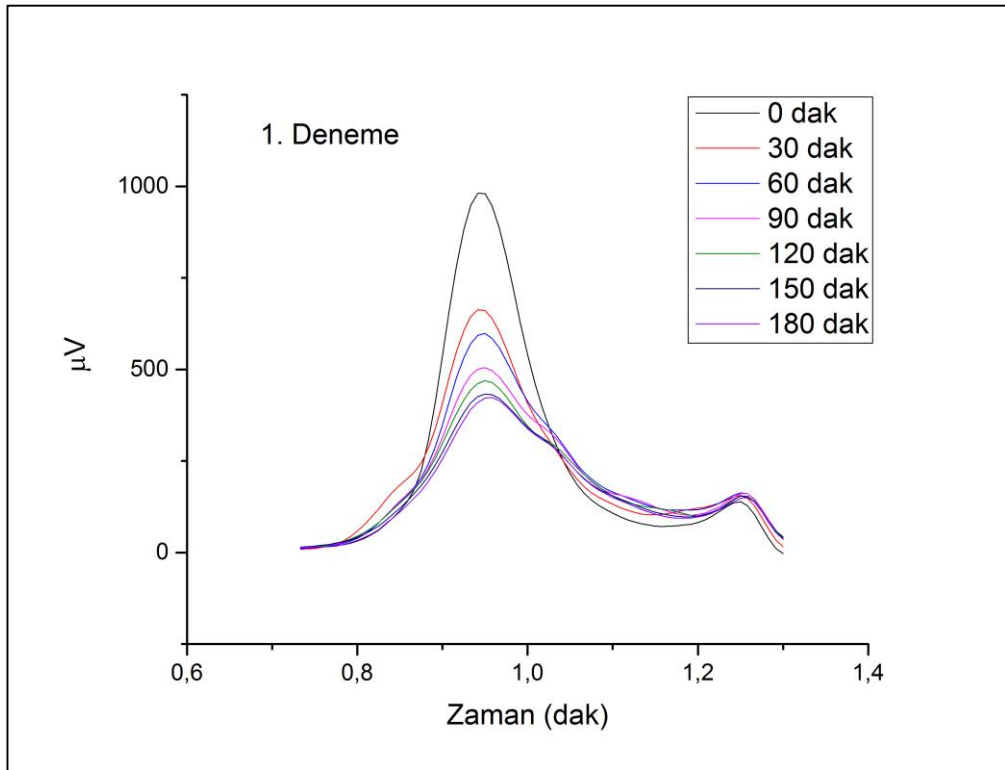
Şekil 4.6: UVA ışınımı altında yapılan ikinci deney sonucu pik şiddetindeki değişim.



Şekil 4.7: UVA ışınımı altında yapılan üçüncü deney sonucu pik şiddetindeki değişim.

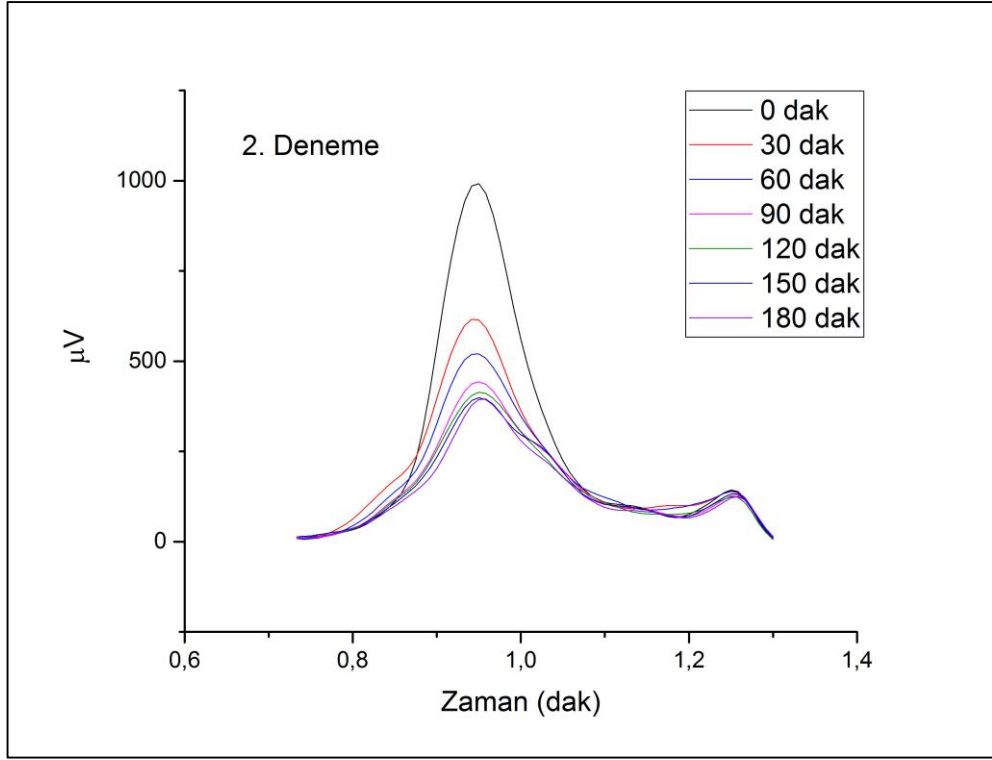
Bu veriler, ikinci ve üçüncü deneylerde birinciye oranla piklerin şiddetinin nispeten daha düşük olduğunu göstermektedir. Fakat oluşan ara ürün piklerinin daha geç çıktığı gözlemlenmiştir. Bu durum ağ yapılı ZnO fotokatalizörünün yüzeyinin ilk deneyin ardından oksijen bakımından zengin bir hale gelmesi ve bunun sonucunda ayrıştırma mekanizmasının daha etkili olarak gerçekleşerek, ilk etapta oluşan ara ürünleri de parçalaması olarak açıklanabilir.

UVC aydınlatması ile yapılan deneylerde ise benzer davranışla karşılaşılmıştır. Fakat UVC aydınlatmalarının enerjisinin UVA'ya oranla daha yüksek olması sebebiyle pik şiddetinde daha hızlı bir düşüş ve ara ürün oluşumunda da daha yavaş bir mekanizma ortaya çıkmıştır.

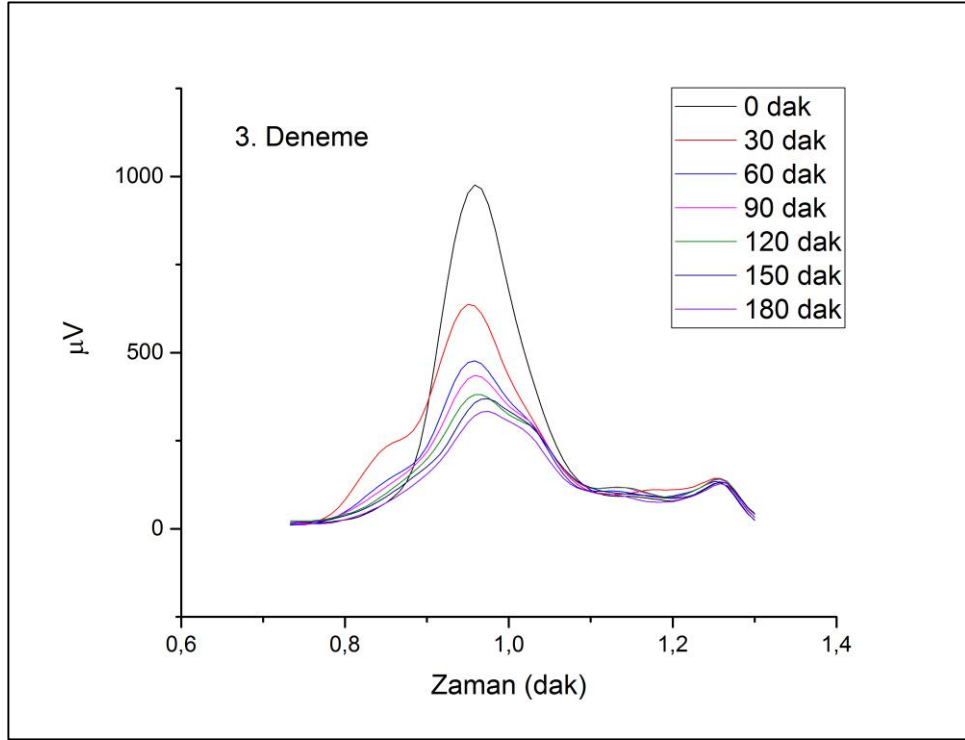


Şekil 4.8: UVC ışınımı altında yapılan birinci deney sonucu pik şiddetindeki değişim.

UVC aydınlatmalarıyla yapılan üç deneyde çıkan sonuçlar sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu sonuçlarda da oluşan yan ürünlerin piklerinin ayrıştırılması için yine UVA'da olduğu gibi Origin yazılımıyla piklerin ayrıştırılması "gaussian" yöntemi ile yapılmıştır.



Şekil 4.9: UVC ışınımı altında yapılan ikinci deney sonucu pik şiddetindeki değişim.



Şekil 4.10: UVC ışınımı altında yapılan üçüncü deney sonucu pik şiddetindeki değişim.

Yeterli sayıda iterasyon yapıldıktan sonra R<sup>2</sup> değerine dikkat edilerek piklerin ayrıştırılması tamamlanmıştır. Ardından piklerin altında kalan alan bilgisayar tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Alan değerlerine göre derişim hesabı yapılarak deneyde elde edilen verimler hesaplanmıştır.

### 4.3 Fotokatalitik Verimler

Yapılan tüm deneylerin ardından elde edilen sonuçlara göre sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizörünün herbisit modeli olarak seçilen glifosat izopropilamin tuzunun giderimine etkisi hesaplanmıştır. Verim hesabı yapılırken başlangıç çözeltisi 50 mg/L olarak hesaplanmıştır. HPLC cihazında elde edilen piklerin altında kalan alan hesaplanarak her 30 dakikada bir alınan numunelerin derişimi hesaplanmıştır. Bu hesaplama yapılırken;

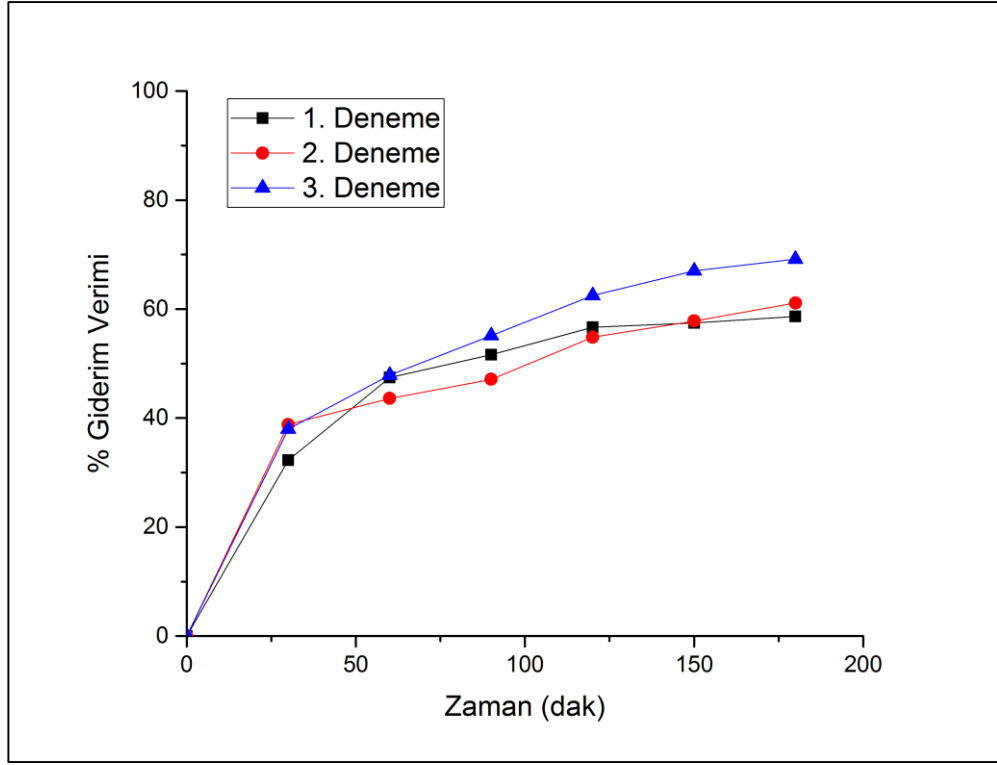
$$\% \text{ Verim} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

formülü kullanılmıştır. Burada C<sub>0</sub> başlangıç konsantrasyonu ve C<sub>t</sub> son durumdaki konsantrasyondur.

Fotokatalitik uygulamalarda kullanılan aydınlatmaların dalga boyu önemli bir parametredir. Düşük dalga boyu yüksek enerji anlamına gelmektedir ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılan yarı iletken malzemenin yüzey reaksiyonlarını gerçekleştirebilmesi için belirli bir sınırdaki yüksek enerji gerekmektedir. Bu sebeple düşük dalga boyuna sahip aydınlatmaların fotokatalitik verimlerinin de daha yüksek olması beklenen bir durumdur. Şekil 4.11’de UVA aydınlatma ile yapılan deneylerin verimleri grafiksel olarak gösterilmiştir.

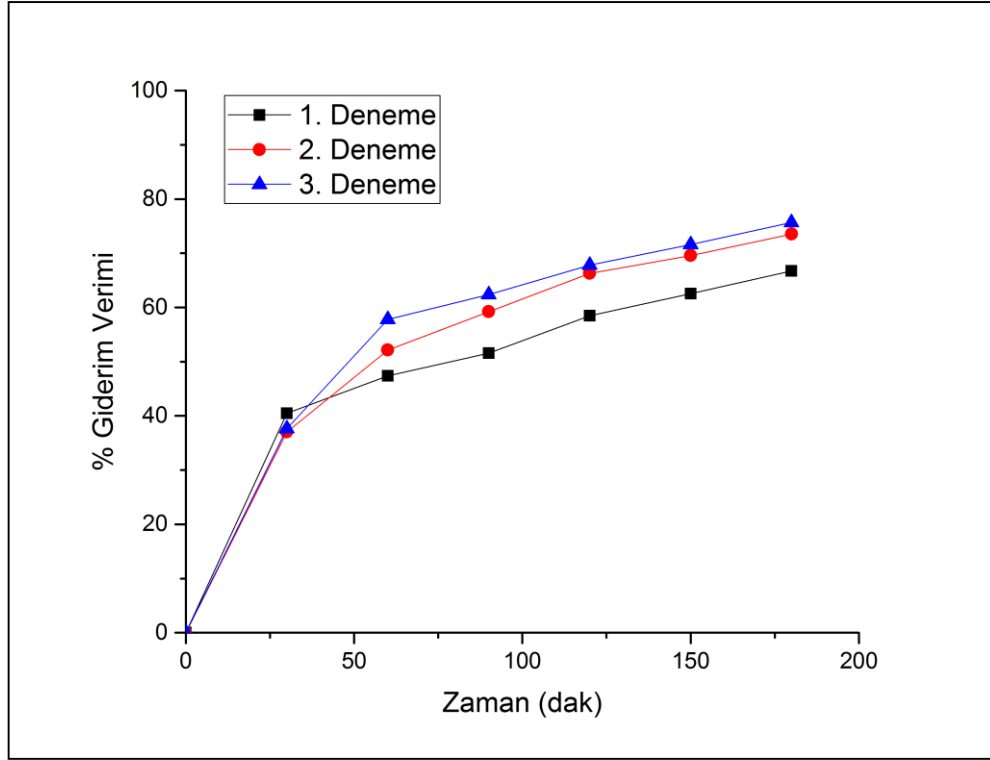
20 g ağırlığındaki sünger benzeri ağ yapılı ZnO fotokatalizör malzemenin birer gün arayla üç kez yapılan deneylerinde çıkan sonuçlara göre en yüksek verim son deneyde gerçekleşmiştir. İlk deney sonucunda verim % 58 iken, ikincide % 61 ve son deneyde % 67 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, malzemenin deneyler sonrasında 1 gece UV ışık altında saf suda bekletilmesiyle malzeme yüzeyinin daha aktif hale gelmesi olarak açıklanmaktadır.





Şekil 4.11: UVA ışınımı altında fotokatalitik verim.

Yine aynı şartlar altında deneyler UVC ışınımı altında da gerçekleştirilmiştir. Verimler benzer karakteristik yapıyı sergilese de daha önce bahsedilen dalga boyu etkisi sebebiyle verimler UVA ışınımına göre daha yüksek konumda bulunmaktadır. UVC ışınımı altında yapılan ilk deneyden elde edilen verim yaklaşık % 66 civarındadır. Katalizörler 1 gün saf suda UVC ışınımı altında bekletildikten sonra yapılan ikinci set deneyinde ise 180 dakika sonunda verim % 74'ü aşmaktadır. İkinci deneyin ardından yine UVC ışınımı altında saf suda bekletilen katalizörlerden alınan verim üçüncü set deneyinde 180 dakika sonunda yaklaşık % 79 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.12'de UVC ışınımı altında yapılan 3 set deneyinin verimsel olarak sonuçları grafik üzerinden gösterilmiştir.



Şekil 4.12: UVC ışınımı altında fotokatalitik verim.

#### 4.4 Kinetik Hesaplamalar

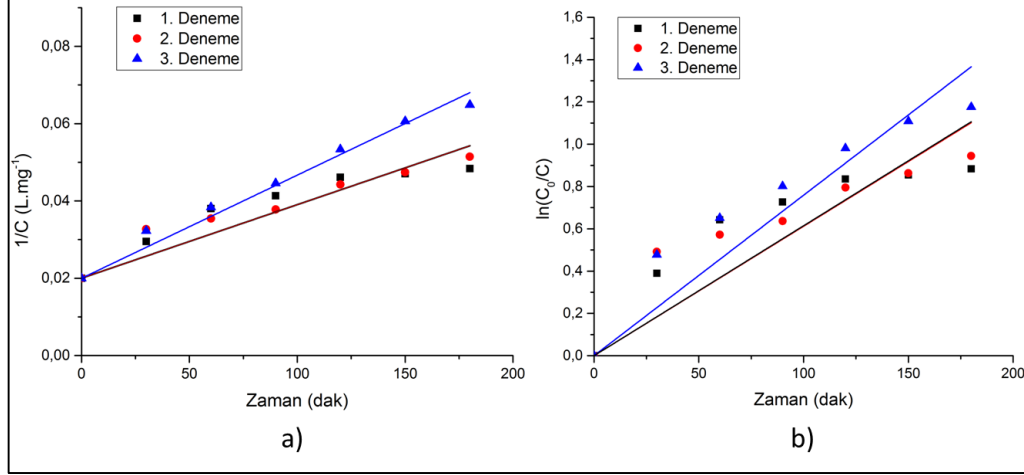
UVA ve UVC ışınımaları altında yapılan deneylerin ardından elde edilen konsantrasyonlara bağlı olarak kinetik hız sabiti çalışması yapılmıştır. Bu çalışma yapılırken ikinci derece kinetik davranış göz önünde bulundurularak hız sabiti hesabı yapılmıştır. Kinetik hız sabiti hesaplarken 4.2 numaralı formülde verilen eşitliğin integrali alınarak denklem 4.3’de gösterildiği şekilde çözümlenmiştir. Ardından 1/C - Zaman grafiği çizilerek çıkan doğrunun eğiminden kinetik hız sabiti k elde edilmiştir.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (4.3)$$

Çıkan sonuçların ikinci derece kinetik sistemle uyuşmasından dolayı bu parçalama mekanizmasının hızının, sistemde bulunan maddelerin derişimine bağlı

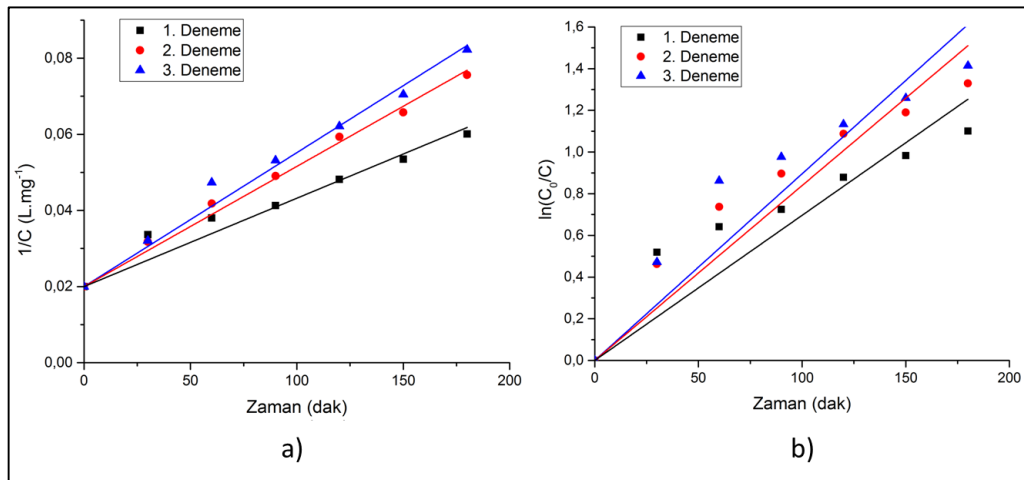
olarak değiştiği yorumu yapılmaktadır. Şekil 4.13'de UVA ışınımı kullanılarak yapılan üç deney için de 1. derece ve 2. derece kinetik hesaplamaları yapıp grafiği çizilerek eğimden reaksiyon kinetik sabiti k bulunmuştur.



Şekil 4.13: UVA ışınımı için a)  $1/C$  - Zaman b)  $\ln(C_0/C)$  - Zaman grafiği.

Bu grafikte UVA-1 ve UVA-2 deneyleri için çizilen  $1/C$  - Zaman eğrilerinin eğimlerinin birbirine çok yakın olması sonucu sanki tek bir eğimmiş gibi görünmekte ve diğerinin net olarak görünmesini engellemektedir.

Şekil 4.14'de ise UVC ışınmaları ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre 1. derece ve 2. derece kinetik hesaplamaları yapıp grafiği çizilerek eğim yardımıyla reaksiyon kinetik hız sabitleri tespit edilmiştir. Hesaplanan reaksiyon hız sabitleri ve  $R^2$  değerleri Tablo 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14: UVC ışınımı için a)  $1/C$  - Zaman b)  $\ln(C_0/C)$  - Zaman grafiği.

Tablo 4.1: UVA ve UVC ışınımları altında yapılan deneylerin 2. derece kinetik hız sabiti ve  $R^2$  değerleri.

Glifosat İzopropilamin Tuzu	UVA Işınımı		UVC Işınımı	
	K ( $L \cdot mg^{-1} \cdot dak^{-1}$ )	$R^2$	k ( $L \cdot mg^{-1} \cdot dak^{-1}$ )	$R^2$
1. Deney	$1.90 \times 10^{-4}$	0.987	$2.32 \times 10^{-4}$	0.994
2. Deney	$1.90 \times 10^{-4}$	0.992	$3.157 \times 10^{-4}$	0.998
3. Deney	$2.66 \times 10^{-4}$	0.997	$3.518 \times 10^{-4}$	0.997

Tablo 4.2: UVA ve UVC ışınımları altında yapılan deneylerin 1. derece kinetik hız sabiti ve  $R^2$  değerleri.

Glifosat İzopropilamin Tuzu	UVA Işınımı		UVC Işınımı	
	K ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$R^2$	k ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$R^2$
1. Deney	$6.14 \times 10^{-3}$	0.925	$6.98 \times 10^{-3}$	0.948
2. Deney	$6.12 \times 10^{-3}$	0.937	$8.39 \times 10^{-3}$	0.968
3. Deney	$7.59 \times 10^{-3}$	0.962	$8.95 \times 10^{-3}$	0.961

## 5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Fotokatalitik verimlilik bakımından TiO<sub>2</sub> ile beraber en çok tercih edilen yarı iletkenler arasında yer alan ZnO'nun kendi kendini destekleyen yapı olarak üretimi replika yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu metot sayesinde sünger benzeri ağısı bir yapı oluşturulmuştur. Sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisinden de faydalanılarak ince taneli yüzey özellikli ve yüksek yüzey alanına sahip bir katalizör üretimi başarıyla sağlanmıştır.

Üretilen bu sünger benzeri ağ yapılı ZnO katalizörlerin verimi, tarım alanlarında sık kullanılan ve bir bitki öldürücü etkin maddesi olan glifosat izopropilamin tuzu üzerinde incelenmiştir. Deneyler esnasında 50 mg/L derişime sahip 500 mL hacminde glifosat izopropilamin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Tüm bu deneyler ışığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Sünger benzeri ağ yapılı çinko oksit fotokatalizörünün yüzey alanının yüksek olması sebebiyle kendi kendini destekleyen yapılar içerisinde muadillerine göre daha yüksek verimle parçalama işlemini yapma şansına sahip olduğu görülmüştür.
- Fotokatalitik reaksiyonlar esnasında yan ürün oluşumu gözlenmiş ve bu yan ürün piklerinin ana ürün piklerine çok yakın çıkması sebebiyle birbirini gölgeleyebileceği görülmüştür. Bu sebeple yan ürün oluşma mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için bilgisayar yazılımı sayesinde pikler ayrıştırılarak daha verimli değerlendirmeler yapılması sağlanmıştır.
- 365 nm dalga boyutuna sahip UVA ve 254 nm dalga boyuna sahip UVC ışınımı altında yapılan deneylerde sırası ile % 67 ve % 79 verim elde edilmiştir. Elde edilen bu verimlere her iki ışınım altında da üçüncü deneylerde ulaşılmıştır.
- Elde edilen verimler kullanılan ışığın dalga boyuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Düşük dalga boyuna sahip olan ışınım yüksek enerji yaydığından fotokataliz mekanizmasının molekül parçalama olanağı da artmıştır. Fakat gerek UVA ile UVC ışınımaları altında elde edilen verimler arasında belirgin bir fark olmaması gerekse UVA'nın güneş ışığı içerisinde UVC'ye oranla daha fazla olması sebebiyle UVA dalga boyuna sahip ışınımın kullanımının daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda UVC tarafından sağlanan yüksek enerji sebebiyle katalizöre gerek olmadan molekül parçalama mekanizması olan fotolizin de etkili olduğu düşünülmektedir.

- Her iki ışınım için de reaksiyon kinetik sabitleri ikinci mertebeden kinetik modeline uyum sağlamıştır. Bu durum  $1/C$  - Zaman grafiğinde elde edilen  $R^2$  değerlerine bakılarak anlaşılmıştır. Bunun sonucunda reaksiyon kinetiğinin, çözelti içerisinde mevcut bulunan organiklerin derişimine bağı olduğu anlaşılmaktadır.

## 5.1 Öneriler

- Fotokatalitik alanda en sık kullanılan yarı iletken olan  $TiO_2$ 'nin sünger benzeri ağı yapısında üretilmesi ve veriminin glifosat izopropilamin tuzu da dâhil olmak üzere diğler model pestisitlerde denenmesi,
- UVA ve UVC ışınımının fotokatalitik verimlerinin net olarak incelenebilmesi için model herbisit üzerinde fotoliz deneylerinin yapılması,
- Sünger benzeri ağı yapılı çinko oksit katalizörüne çeşitli katkılar yapılarak güneş ışığı spektrumuna duyarlı hale gelmesi için çalışmalar yapılması,
- Fotokatalitik parçalama mekanizması esnasında çözelti içerisindeki kirleticinin ne kadarının öngörülen en küçük molekülüne ( $CO_2$ ,  $H_2O$  vb.) kadar ayrışıp ayrışmadığının tespiti için toplam organik karbon ("Total Organic Carbon") testine tabii tutulması,
- Deneyler esnasında HPLC cihazı ile tespit edilen yan ürünlerin molekül yapısının ve glifosat izopropilamin tuzunun parçalanma mekanizmasının HPLC- MS cihazı ile belirlenmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Baylis A. D., (2000), “Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects”, *Pest Management Science*, 56, 299-208.
- [2] Dill G. M., (2005), “Glyphosate-resistant crops: history, status and future”, *Pest Management Science*, 61, 219-224.
- [3] Mesnage R., Defarge N., Spirooux de Vendomois J., Seralini G. E., (2015), “Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits”, *Food and Chemical Toxicology*, 84, 133-153.
- [4] Larsen K., Najle R., Lifschitz A., Virkel G., (2012), “Effects of sub-lethal exposure of rats to the herbicide glyphosate in drinking water: Glutathione transferase enzyme activities, levels of reduced glutathione and lipid peroxidation in liver, kidneys and small intestine”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 34, 811-818.
- [5] Lipok J., Studnik H., Gruyaert S., (2010), “The toxicity of Roundup® 360 SL formulation and its main constituents: Glyphosate and isopropylamine towards non-target water photoautotrophs”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 1681-1688.
- [6] Borbón-Nuñez H. A., Cruz-Vázquez C., Bernal G. K., R., Furetta C., Castaño V. M., (2014), “Thermoluminescence properties of sintered ZnO”, *Optical Materials*, 37, 398-403.
- [7] Hernandez-Ramirez A., Medina-Ramirez I., (2015), “Photocatalytic Semiconductors; Synthesis, Characterization, and Environmental Applications”, Springer International Publishing.
- [8] Chen L., Zhao C., Dionysiou D. D., O’Shea K. E., (2015), “TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and detoxification of cylindrospermopsin”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307–308, 115–122.
- [9] Yassitepe E., Yatmaz H. C., Öztürk K., Duran C., (2008), “Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198, 1-6.
- [10] Topkaya E., Konyar M., Yatmaz H. C., Öztürk K., (2014), “Pure ZnO and composite ZnO/TiO<sub>2</sub> catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 6-11.
- [11] Kocakuşakoğlu A., Dağlar M., Konyar M., Yatmaz H. C., Öztürk K., (2015), “Photocatalytic activity of reticulated ZnO porous ceramics in degradation of azo dye molecules”, *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 2845–2853.

- [12] Cardarelli F., (2008), "Materials Handbook : A Concise Desktop Reference", 2nd Edition, Springer.
- [13] Yacobi B. G., (2003), "Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles", Kluwer Academic Publishers.
- [14] Li W. X., (2013), "Photocatalysis of Oxide Semiconductors", Journal of the Australian Ceramic Society, 49(2), 41 - 46.
- [15] Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W., (2009), "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", Catalysis Today, 147, 1-59.
- [16] Lezner M., Grabowska E., Zaleska A., (2012), "Preparation and Photocatalytic Activity of Iron Modified Titanium Dioxide Photocatalyst", Physicochemical Problems of Mineral Processing, 48, 193-200.
- [17] Wang Y., Wang Q., Zhan X., Wang F., Safdar M., He J., (2013), "Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. ", Nanoscale, 5, 8326–8339.
- [18] Mi Q., Ping Y., Li Y., Cao B., Brunschwig B. S., Khalifah P. G., Galli G. A., Gray H. B., Lewis N. S., (2012), "Thermally Stable N<sub>2</sub>-Intercalated WO<sub>3</sub> Photoanodes for Water Oxidation", Journal of American Ceramic Society, 134, 18318–18324.
- [19] Zhang Z., Hossain M. F., Takahashi T., (2010), "Fabrication of shape-controlled  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application.", Materials Letter, 64, 435–438.
- [20] Di Paola A., Garcia-Lopez E., Marci G., Palmisano L., (2012), "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation", Journal of Hazardous Materials, 211–212, 3-29.
- [21] Sreethawong T., Ngamsinlapasathian S., Yoshikawa S., (2013), "Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO<sub>2</sub> nanoparticles via a facile surfactant-aided sol-gel process and their photocatalytic dye degradation activity", Chemical Engineering Journal, 228, 256–262.
- [22] Čepin M., Hribar G., Caserman S., Orel Z. C., (2015), "Morphological impact of zinc oxide particles on the antibacterial activity and human epithelia toxicity", Materials Science and Engineering: C, 52, 204-211.
- [23] Yildiz A., Uzun S., Serin N., Serin T., (2016), "Influence of grain boundaries on the figure of merit of undoped and Al, In, Sn doped ZnO thin films for photovoltaic applications", Scripta Materialia, 113, 23-26.
- [24] Wei A., Pan L., Huang W., (2011), "Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors", Materials Science and Engineering: B, 176, 1409-1421.



- [25] Lashkarov G. V., Myroniuk D. V., Lazorenko V. Y., Karpyna V. A., (2011), "Radiation Resistance Of ZnO Films And Nanostructures", 8th Conference on Nuclear and Particle Physics, 213, Hurghada, Egypt, 20-24 November 2011.
- [26] Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H., (2005), "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics*, 98, 041301.
- [27] Klingshirn C., (2007), "ZnO: Material, Physics and Applications", *ChemPhysChem*, 8, 782-803.
- [28] Asthana A., Momeni K., Prasad A., Yap Y., Yassar R., (2011), "On the correlation of crystal defects and band gap properties of ZnO nanobelts", *Applied Physics A*, 105, 909–914.
- [29] Jacobsson T., Edvinsson T., (2012), "Photoelectrochemical determination of the absolute band edge positions as a function of particle size for ZnO quantum dots", *Journal of Physical Chemistry A*, 116, 15692–15701.
- [30] Rivera-Reyna N., Hinojosa-Reyes L., Guzman-Mar J. L., Cai Y., O'Shea K., Hernandez-Ramirez A., (2013), "Photocatalytic removal of inorganic and organic arsenic species from aqueous solution using zinc oxide semiconductor", *Photochem Photobiol Sci*, 12, 653–659.
- [31] Chakrabarti S., Dutta B., (2004), "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst.", *Journal of Hazardous Materials*, 112, 269–278.
- [32] Farbod M J. E., (2012), "Fabrication of different ZnO nanostructures and investigation of morphology dependence of their photocatalytic properties", *Mater Lett*, 85, 47–49.
- [33] Delgado-Balderas R., Hinojosa-Reyes L., Guzman-Mar J. L., Garza-Gonzalez M. T., Lopez-Chuken U. J., Hernandez-Ramirez A., (2012), "Photocatalytic reduction of Cr(VI) from agricultural soil column leachates using zinc oxide under UV light irradiation", *Environ Technol*, 33, 2673–2680.
- [34] Kansal S. K., Ali A. H., Kapoor S., Bahnemann D. W., (2011), "Synthesis of flower like zinc oxide nanostructure and its application as a photocatalyst", *Separation And Purification Technology*, 80, 125–130.
- [35] Kisch H., (2015), "Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications", Wiley-VCH Verlag.
- [36] Jolivet J. P., (2000), "Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Oxide", John Wiley & Sons Ltd.

- [37] Negishi N., Matsuzawa S., Takeuchi K., Pichat P., (2007), "Transparent Micrometer-Thick TiO<sub>2</sub> Films on SiO<sub>2</sub>-Coated Glass Prepared by Repeated Dip-Coating/Calcination: Characteristics and Photocatalytic Activities for Removing Acetaldehyde or Toluene in Air", *Chemistry of Materials*, 19, 3808-3814.
- [38] Yamagishi M., Kuriki S., Song P. K., Shigesato Y., (2003), "Thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 442, 227-231.
- [39] Zywitzki O., Modes T., Sahn H., Frach P., Goedicke K., Glöß D., (2004), "Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 538-543.
- [40] Kikuchi H., Kitano M., Takeuchi M., Matsuoka M., Anpo M., Kamat P. V., (2006), "Extending the Photoresponse of TiO<sub>2</sub> to the Visible Light Region: Photoelectrochemical Behavior of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 5537-5541.
- [41] Fakhouri H., Pulpytel J., Smith W., Zolfaghari A., Mortaheb H. R., Meshkini F., Jafari R., Sutter E., Arefi-Khonsari F., (2014), "Control of the visible and UV light water splitting and photocatalysis of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering", *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 12-21.
- [42] Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H., (1987), "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone: Science and Engineering*, 9 (4), 335-352.
- [43] Herrmann J.-M., (1999), "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, 53, 115-129.
- [44] Yin W.-J., Chen S., Yang J.-H., Gong X.-G., Yan Y., Wei S.-H., (2010), "Effective band gap narrowing of anatase TiO<sub>2</sub> by strain along a soft crystal direction", *Applied Physics Letters*, 96, 221901.
- [45] Choi Y. I., Jung H. J., Shin W. G., Sohn Y., (2015), "Band gap-engineered ZnO and Ag/ZnO by ball-milling method and their photocatalytic and Fenton-like photocatalytic activities", *Applied Surface Science*, 356, 615-625.
- [46] Castellote M., Bengtsson N., (2011), "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials - Principles of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis", Springer.

- [47] Gaya U. I., Abdullah A. H., (2008), "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12.
- [48] Sakhivel S., Neppolian B., Shankar M. V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., (2003), "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77, 65-82.
- [49] Ensley S., (2016), "Encyclopedia of Food and Health", 3rd Edition, Elsevier.
- [50] Kantarcı M. D., (2007), "Global BKÜ pazarı ve Ar-Ge", *Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi*, 13-23, Ankara, 25-26 Ekim.
- [51] Burçak A. A., (2013), *İlaç Alet ve Toksikoloji Araştırmaları Çalışma Grubu*, T.C Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı.
- [52] Başpınar H., Durmuşoğlu E., Yıldırım E. M., (2010), "Türkiye' de Tarım İlaçları Üretim Ve Kullanımı", *Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi*, 1047-1054, Ankara, 11-15 Ocak.
- [53] Delen N., (2009), "Gıdalarda pestisit kalıntıları sorunu", *Hasad Gıda*.
- [54] Hutson D. H., Roberts T. R., (1990), "Environmental fate of pesticides", Wiley.
- [55] Costa L. G., Aschner M., (2014), "Toxicology of Pesticides", Elsevier.
- [56] Web 1, (2016), [www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH\\_243740.html](http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_243740.html), (Erişim Tarihi: 22/12/2015).
- [57] Delen N., Kinay P., Yıldız F., Yıldız M., Altınok H., Uçkun Z., (2010), "Türkiye Tarımında Kimyasal Savaşımın Durumu ve Entegre Savaşım Olanakları", *VII. Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi*, Ankara, 11-15 Ocak.
- [58] Thongprakaisang S., Thiantanawat A., Rangkadilok N., Suriyo T., Satayavivad J., (2013), "Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors", *Food and Chemical Toxicology*, 59, 129-136.
- [59] Xue W., Zhang G., Xu X., Yang X., Liu C., Xu Y., (2011), "Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate", *Chemical Engineering Journal*, 167, 397-402.
- [60] Chen S., Liu Y., (2007), "Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO<sub>2</sub> photocatalyst", *Chemosphere*, 67, 1010-1017.
- [61] Colombo P., (2006), "Conventional and novel processing methods for cellular ceramics", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364, 109-124.

- [62] Innocentini M. D. M., Sepulveda P., Salvini V. R., Pandolfelli V. C., Coury J. R., (1998), "Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison between Two Preparation Techniques", *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 3349-3352.
- [63] Colombo P., Griffoni M., Modesti M., (1998), "Ceramic Foams from a Pre-ceramic Polymer and Polyurethanes: Preparation and Morphological Investigations", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 195-199.
- [64] Studart A. R., Gonzenbach U. T., Tervoort E., Gauckler L. J., (2006), "Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review", *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 1771-1789.

## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Tokat'ın Zile ilçesinde doğdu. 2008 yılında Gebze Teknik Üniversitesi (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü) Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne kaydını yaptırarak yükseköğrenim hayatına başladı. Lisans Eğitimini başarıyla tamamladıktan sonra 2014 yılı bahar döneminde Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında lisansüstü eğitimine başladı. Halen bu anabilim dalında eğitim görmektedir.