

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**Ag-TiO₂ NANOTÜP KULLANARAK UV IŞIĞI ETKİSİYLE REAKTİF BOYAR
MADDEİNİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serpil PUSAT DENİZÖĞLU

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

KİLİS
ARALIK 2018

TEZ ONAYI

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU danışmalığında, Serpil PUSAT DENİZOĞLU tarafından hazırlanan “Ag-TiO₂ nanotüp kullanarak UV ışığı etkisiyle reaktif boyar maddenin fotokatalitik gideriminin incelenmesi ” adlı tez çalışması 28/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
Başkan	Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)	
Üye	Doç. Dr. Reşit YILDIZ (Mardin Artuk Üniversitesi, Sağlık Yüksekokulu, Hemşirelik Bölümü)	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Evrim BARAN AYDIN (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü)	

Bu tezin kabulü, Fen bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEDE
Enstitü Müdürü

Yüksek Lisans Tezi

**Ag-TiO₂ NANOTÜP KULLANARAK UV IŞIĞI ETKİSİYLE REAKTİF BOYAR
MADDENİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Serpil PUSAT DENİZÖĞLU

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl: 2018

Sayfa: 48

Bu çalışmada, TiO₂ nanotüpler titanyum levha üzerinde anodizasyon tekniği kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen TiO₂ nanotüpler kimyasal işlem kullanılarak Ag ile katkılanmıştır. Reaktif boyar madde olan Cibacron Dep Red boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonu gümüş katkılanmış TiO₂ nanotüp elektrotlar kullanarak UV-ışığı altında incelenmiştir. Katalitik fotodegradasyon üzerine katalizör miktarı (0-2.5 g/L), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (10-80 mg/L), çözelti pH'sı (3-10) ve sıcaklığın (20-50 °C) etkileri incelenmiştir. Fotokatalitik degradasyon yüzdesinin pH'daki artış ile artarken, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık ile azaldığı görülmüştür. İncelenen deneysel şartlar altında en yüksek fotokatalitik degradasyonun % 96,90 olarak belirlendi. Ayrıca, gümüş katkılı TiO₂ nanotüpün tekrar kullanılabilirliği araştırıldı. Sonuçlar gümüş katkılı TiO₂ nanotüpün 4 tekrara kadar kullanılabilirdiği göstermiştir. Tekrar kullanım deneylerinde fotokatalitik fotodegradasyon yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Diğer taraftan, fotokatalitik bozunma sonuçları aktif karbon adsorpsiyonu ile mukayese edildi. Aktif karbon miktarının 0,01 ile 0,25 g arasında kullanılmasıyla, Cibacron deep red C-D adsorpsiyonunun % 87,15 ile % 100 arasında olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotodegradasyon, titanyum dioksit nanotüp, Cibacron deep red C-D, tekrar kullanılabilirlik, aktif karbon.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF PHOTODEGRADATION OF REACTIVE DYE USING Ag DOPED TiO₂ NANOTUBE WITH EFFECT OF UV LIGHT

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Program

Year: 2018 Page: 48

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

In this study, photocatalytic degradation of Cibacron deep red C-D, a reactive dye was studied using silver doped TiO₂ nanotube under UV light. The amount of catalyzer (0-2.5 g/L), initial dye concentration (10-80 mg/L), solution pH (3-10), and temperature effect (20-50 °C) on photocatalytic degradation were studied. While percent of photocatalytic degradation was increasing with a rise in pH, it was seen to be decreased with initial dye concentration and temperature. The most photocatalytic degradation was determined to be 96,9% under the experimental conditions studied. Moreover, re-usability of silver doped titanium dioxide nanotube was investigated. Eventually, it was determined that silver doped titanium dioxide nanotube could be used up to 4 repeats. Moreover, it was seen that percentage of photocatalytic photodegradation decreased in re-use experiments. On the other hand, the results of photocatalytic degradation were compared with activated carbon adsorption. Using the amounts of activated carbon between 0.01 and 0.25 g, the adsorption of Cibacron deep red C-D was determined to be between 87, 15 % and 100%.

Key words: Fotodegradatation, titanium dioxide, Cibacron deep red C-D, re-usability, activated karbon.

TEŞEKKÜR

Bu çalıŐmayı bŸyŸk bir titizlikle yŸneten, her zaman ve her konuda bilgi ve tecrŸbeleri ile yol gŸsteren değerli hocam sayın Prof. Dr. Bilal ACEMİOğLU' na,

GŸlŸ donanımı, ŸstŸn baŐarısı, sabrı ve yardımseverliği ile tŸm çalıŐmalarımnda desteklerini esirgemeyen kıymetli hocam Dr. Őęr. Ÿyesi Evrim BARAN AYDIN'a,

Bu tez çalışması 11171 nolu BAP tarafından desteklenmiŐtir. Desteklerinden dolayı Kilis 7 Aralık Ÿniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeler birimine,

Maddi ve manevi her Őeyini benimle paylaŐan, destekleriyle yanımda olan eŐim Ali Enis DENİZOğLU'na,

Her an yanımda olduğunu hissettiren ve desteklerini esirgemeyen sevgili ablam MŸzeyyen GŸR'e, değerli babam Ali PUSAT'a,

Minik kalbiyle ve gŸlŸmsemesi ile bana gŸ veren kızım NevŐin DENİZOğLU'na

Sonsuz teŐekkŸr ve saygılarımı en içten dileklerle sunarım.

Serpil PUSAT DENİZOğLU

Kilis, Aralık 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2.TEORİK BİLGİ	2
2.1.Nanopartiküller ve Nanoteknoloji	3
2.2.Nano Teknolojinin Kullanım Alanları.....	4
2.2.1.Endüstriyel alanda kullanımı.....	4
2.2.2,Elektronik ve Bilgisayar Teknolojisinde Kullanımı.....	5
2.2.3.Elektronik Araçlarının Elde Edilmesinde Kullanımı.....	5
2.2.4. Sağlık Sektöründe Kullanımı.....	5
2.2.5.Havacılık ve Uzay Araştırmalarında Kullanımı.....	6
2.2.6.Çevre ve Enerjide Kullanımı.....	6
2.2.7.Bioteknoloji ve Tarımda Kullanımı.....	7
2.2.8.Malzeme Biliminde Kullanımı.....	7
2.2.9.Savunmada Kullanımı.....	7
2.3.Nano Teknolojinin Faydaları.....	8
2.4.TiO ₂ Nanotüp ve Sentez Tekniği.....	8

2.5.Fotokatalitik Titanyum.....	9
2.5.1.TiO ₂ nin Uygulanma Yöntemi.....	12
2.6.TiO ₂ Nanotüpler.....	13
2.7.Fotokatalitik Etki.....	13
2.7.1.Fotokatalitik Tepkime Adımları.....	15
2.7.2.Heterojen Fotokatalitik Sistemler.....	15
2.7.3.Fotokatalitik Prosesin Kullanım Alanları.....	15
2.7.4.Fotokatalitik Sistemlere Etki Eden Faktörler.....	16
2.7.4.1. pH etkisi.....	16
2.7.4.2. Sıcaklık	17
2.7.4.3. Katalizör etkisi.....	17
2.7.4.4. UV ışının etkisi.....	18
2.7.4.5. Fotokatalitik Sistemlerin Avantajları (Üstün Yönleri).....	18
2.7.4.6. Fotokatalitik Sistemlerin Dezavantajları (İstenmeyen Yönleri).....	18
2.8.Önceki Çalışmalar.....	19
3. MATERYAL VE METOD.....	24
3.1. Materyal	24
3.1.1. Deneyleerde Kullanılan Aletler.....	24
3.1.2. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
3.1.3.Deneyleer Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri.....	25
3.1.4.Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	26
3.2.METOT.....	27
3.2. 1. Titanyum Levhadan TiO ₂ Nanotüp Üretimi.....	27
3.2.2. Gümüş (Ag) katkılı TiO ₂ Nanotüp Üretimi.....	28
3.3. Fotodegradasyon Deneyleeri.....	28

3.4.Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması.....	30
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1.Ag-TiO ₂ nanotüpün SEM, XRD ve BET Yüzey Analizleri	31
4.2. Fotokatalitik Degradasyon Deneylei.....	35
4.2.1..Boyar Maddenin Fotodegradasyonu Üzerine Sürenin Etkisi.....	35
4.2.2.Boyar Maddenin Fotodegradasyonu Üzerine Konsantrasyonunun Etkisi....	35
4.2.3. Boyar Maddenin Degradasyonu üzerine pH' nın Etkisi.....	37
4.2.4. Boyar Maddenin Degradasyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	39
4.2.5.Ag-TiO ₂ Nanotüpün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması.....	41
4.3.Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması.....	42
4.4.Aktif kömürde Cibacron Deep Red boyasının renk giderimi.....	43
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45
6.KAYNAKLAR.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Ag-TiO ₂ -Nt	Gümüş kaplanmış Titanyum Dioksit nanotüp
C _e	Giderim sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
C ₀	Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
eV	Elektro Volt
•OH	Hidroksil Radikali
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
L	Litre
M	Molarite (mol/L)
mL	Mililitre
nm	Nanometre
mg/L	Litredeki miligram miktarı
Nt	Nanotüp
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TiO ₂ -Nt	Titanyum Dioksit nanotüp
q _t	TiO ₂ ince filmin birim gramı tarafından giderilen boyar madde miktarı
V	Çalışılan çözelti hacmi (Litre)
XRD	X-Işını Kırınımı
λ _{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. TiO ₂ 'nin (a) anataz, (b) rutil ve (c) brokit kristal yapılarının birim hücreleri.....	10
Şekil 2.2 Fotokatalitik giderim sisteminin çalışma mekanizması.....	14
Şekil 2.3. Fotokatalitik prosesin kullanım alanları	16
Şekil 3.1. Cibacron Deep Red C-D boyanın kimyasal yapısı.....	25
Şekil 3.2. TiO ₂ Nanotüp Üretim Düzeneği.....	28
Şekil 3.3 . Fotodegradasyon deney düzeneği.....	29
Şekil 4. 1. (a) TiO ₂ nanotüpün ve (b) Ag katkılı TiO ₂ nanotüpün üst ve kesit FE-SEM görüntüsü.....	32
Şekil 4. 2. Ag katkılı TiO ₂ nanotüpün (a) yüzey ve görüntülerinden elde edilen EDX sonucu ve yüzde bileşen miktarları.....	33
Şekil 4.3. Ag katkılı TiO ₂ nanotüpün XRD Spektrumu.....	34
Şekil 4.4. UV ışığı altında farklı konsantrasyonlardaki Cibacron Deep Red C-D boyarmaddesinin Ag-TiO ₂ -NT elektrot kullanarak fotokatalitik giderimi. (T:25 °C, pH:5).....	36
Şekil 4.5. Faklı pH'larda Ag-TiO ₂ -Nt kullanarak UV ışınlandırması ile Cibacron Deep Red C-D'in konsantrasyonundaki azalma (C ₀ : 20 mg/L, T: 25 °C).....	38
Şekil 4.6. UV ışığı altında farklı sıcaklıklarda Cibacron Deep Red C-D boyarmaddesinin Ag-TiO ₂ -NT elektrot kullanarak fotokatalitik giderimi (C ₀ : 20 mg/L, pH=5).....	40
Şekil 4.7. Ag-TiO ₂ -Nt kullanarak UV ışığı altında Cibacron Deep Red C-D'in konsantrasyonundaki azalma üzerine tekrar kullanımın etkisi (C ₀ : 20 mg/L, 25 °C).....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Cibacron Deep Red C-D boyanın fiziksel özellikleri.....	26
Çizelge 4. 1. Farklı konsantrasyonlar için Ag-TiO ₂ -Nt kullanarak 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D'nin % fotokatalitik giderim değerleri.....	35
Çizelge 4.2. Farklı pH'larda Ag-TiO ₂ -Nt kullanarak 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D 'in % fotokatalitik giderim değerleri	37
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda Ag-TiO ₂ -Nt kullanarak 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D 'in % fotokatalitik giderim değerleri.....	39
Çizelge 4.4. Ag-TiO ₂ -Nt tekrar kullanarak 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D 'in % fotokatalitik giderim değerleri.....	41
Çizelge 4.5. Aktif karbon üzerine Cibacron Deep Red C-D 'nin adsorpsiyon sonuçları.....	43

1. GİRİŞ

Problem oluşturan endüstriyel atıkların neden olduğu kirlilikler birçok ülke için önemli bir sorun haline gelmektedir. Özellikle organik, inorganik ve boyar madde kirlilikleri insan sağlığını ve ekolojik dengeyi, tehdit etmektedir (Acemioğlu, 2005). Bu nedenle bu tür kirliliklerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla birçok yöntem geliştirilmiş ve bilim adamları tarafından uygulanmıştır. Geliştirilen bu yöntemlerden bazıları, adsorpsiyon, iyon değişimi, elektroliz, fotokatalitik giderim koagülasyon, flokülasyon, ters ozmoz ve biyolojik muameleler olmak üzere sıralanabilir (Uğurlu ve Karaoğlu, 2009).

Literatür araştırmalarına göre fotokatalitik giderim yöntemiyle boyar madde giderimi üzerine yapılan birçok çalışma mevcuttur. Fotokatalitik giderim, ışık etkisiyle boyar maddenin ayrıştırılmasını veya parçalanmasını ifade etmektedir. Bu olay ortamda bir katalizör bulunması durumunda daha hızlı bir şekilde gerçekleşir. Örneğin katalizör olarak titanyum dioksit kullanılarak UV ışığı etkisiyle etkin radikaller oluşturulur ve bu radikaller ortamda kirlilik oluşturan boyar maddenin yapısını degradasyona uğratarak uzaklaştırılmasını sağlar.

Son yıllarda, yoğun çalışmalar titanyum dioksit (TiO_2) üzerinde ki fotokatalitik aktivite özelliğinden dolayı yapılmaktadır. TiO_2 , organik grupları parçalayabilen yarı iletken malzeme olarak UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özelliği gösteren bir bileşiktir. TiO_2 , ışık altında fotokatalitik etkisi ile suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde (Wang ve ark., 1997), fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında (Fujishima ve ark., 2000a), havanın arındırılmasında kullanılmaktadır. TiO_2 yarıiletken bir madde olup anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı mevcuttur. Heterojen fotokatalitik giderim sistemleri için en uygun fotokatalizörün TiO_2 nin anataz formu olduğu kabul edilmektedir. Bant enerji yapılarındaki farklılıklar anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının nedenlerinden biridir (Fujishima ve ark., 2000b).

Son yıllarda boyar maddeleri içeren atık suların arıtımı üzerine yapılan çalışmalarda İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) yaygın olarak kullanılmıştır. İleri Oksidasyon Proseslerinde belirtilen heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi, UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin (ZnO, TiO₂, CeO₂ vb.) varlığında kirleticilerin zararsız ve/veya daha az zararlı bileşenlere dönüşümlerine degradasyon işlemi ile gerçekleşmektedir. Kirliliğe yol açan atıkların toksik etkileri ve atıkların bozulma süreçlerinin çok uzun olduğu düşünüldüğünde yaşamsal aktivitenin devamlılığı açısından boyar maddenin TiO₂/UV ışık prosesi ile fotokatalitik degradasyonla bozundurulması ve zararsız bileşenlere dönüştürülmesi hayati önem taşımaktadır (Eder ve ark., 2009).

Boyar maddeler, tekstil, deri, kozmetik, plastik, gıda, kağıt ve baskı teknolojileri gibi çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmakta ve kullanılan boyar maddelerin % 10-15'inin alıcı ortamlara deşarj edildiği bilinmektedir (Bozkaya, 2006). Oluşan bu kirlilik suyun ışık geçirgenliğini, alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozmakta ve gazların çözünürlüğünü azaltmakta, dolayısıyla sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini etkilemektedir (Eder ve ark., 2009). TiO₂'i, Titanyum levha üzerinde ince film gibi farklı bir formda üretmek kullanmak su arıtma işleminde daha kısa sürede sonuç almayı ve daha az maliyetle kirlilik giderimi sağlanmaktadır (Lee ve ark., 1999).

Bu tez çalışmasında gümüş katkılı titanyum dioksit (TiO₂) nanotüp elektrot kullanılarak optimum koşullarda (derişim, sıcaklık, pH) UV ışığı altında reaktif boyar maddenin fotodegradasyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle öncelikle nanopartiküller, nanoteknoloji ve kullanım alanları, nano malzemeler, titanyum levha, fotodegradasyon, fotokatalitik etki, oksidasyon hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

Titanyum dioksit, foto katalitik malzeme olarak zehirli olmaması, pahalı olmaması, çevreyi kirletmemesi, yarı iletken metal oksit olarak kolay bulunabilmesi, geniş bant boşluğuna sahip olması nedeniyle en çok kullanılan yarı iletkendir. Yarı iletken metal oksitlerin çok geniş kullanım alanları sunması nedeni elektronik ve optik özellikleridir. Yarı iletken metal oksitlerin uygulama alanlarına örnek olarak düşük sıcaklık oksidasyon

katalizörleri, foto katalitik maddeler, kendi kendini temizleyen camlar gösterilir.. Genel olarak yarı iletken bir malzeme kendi band boşluğundan daha yüksek enerjiye sahip ışık tarafından aktif hale getirilebilir. Aktif hale gelmiş bir yarı iletken, valans bandında oluşan boşluk (H^+) ve hidroksil radikalleri (OH^-), iletim bandında oluşan oksijen (O^{2-}) ve elektron radikalleri ile yüzeye temas halindeki mikroorganizmaları oksidasyon tepkimeleri ile öldürmektedir. TiO_2 'in fotokatalitik etkisini kristal yapısı, yüzeyde bulunan hidroksil miktarı, aktif yüzey alanı, partikül boyutu gibi çeşitli parametreler etkilemektedir (Bozkaya, 2006).

2. 1. Nanopartiküller ve Nanoteknoloji

Nano kelimesi, Yunanca "nannos" kelimesinden gelir ve "küçük yaşlı adam veya cüce" demektir. Günümüzde nano, herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşıyan teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder. Yani 1 nm, 10^{-9} m' ye eşittir. Genellikle 1-100 nm boyutundaki tanecikler (kolloidal yapılar) nanopartiküller olarak tanımlanır. Nanopartiküller amorf, kristalin, sterik, iğneli v.s gibi çeşitli morfolojilerde bulunabilirler. Nanopartiküller günümüzde ticari olarak kuru toz ya da sıvı dispersiyonlar halinde bulunabilirler. Nanopartiküller, süspansiyon ya da macun oluşturacak şekilde sulu ya da organik bir sıvıyla birleştirilmesiyle de elde edilebilir. Bu şekilde elde edilecek nanopartiküllerin kararlı dispersiyonlar oluşturması için kimyasal katkı maddesi olarak yüzey aktif maddeler ve seyrelticiler kullanılabilir.

Günümüzde ise, ticari olarak en fazla öneme sahip olan nanopartikül malzemeler; silika (SiO_2), titanyum (TiO_2), alüminyum (Al_2O_3), demir (II) oksit (FeO), demir (III) oksit (Fe_2O_3) gibi metal oksitlerdir. Ancak metal nanopartiküllerinin de (özellikle Ag, Au gibi değerli metallere), , kadmium tellür ($CdTe$) gibi yarı iletken nanopartiküllerin, karbon siyahı ya da fullerenler gibi, karbon nanopartiküller ya da galyum arsenidin ($GaAs$) gibi gittikçe genişleyen uygulama alanları vardır (Bavykin ve ark., 2010).

Nanoteknoloji birçok alanı kapsayan bir bilim dalıdır. Biyoloji, kimya, malzeme bilimi, elektronik gibi bilim dallarından araştırmacılar, nanoteknoloji çalışmalarını yapmaktadır.

Nanoteknolojinin etkileri üzerinde çokça tartişmalar yapılmıştır. Her yeni teknolojiye olduğu gibi, merak edilen nanomalzemelerin de sağlık ve evre üzerindeki etkileridir. Nanoteknolojinin tıp, elektronik ve enerji etimi gibi alanlarda da (Ateş ve Bahçeci, 2015) uygulanmasının yanı sıra son zamanlarda, diş hekimliğinde (AlKahtani, 2018) ve tarımsal gıda endüstrisinde de (Elena Villena ve Rosa, 2018) kullanıldığı görülmektedir.

1974 yılında Tokyo niversitesinde Norio Taniguchi tarafından ortaya atılan nanoteknoloji mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve kltlmesine dayalı olarak hızla ortaya çıkan teknolojilerdir. Nanoteknoloji genellikle genel amaçlı teknoloji olarak adlandırılır. Çünkü gerçekleştirildiği zaman nanoteknoloji neredeyse bütün sektörlerde ve toplumun her alanında önemli bir yere sahip olacaktır. Nanoteknoloji sayesinde geliştirilen ve daha iyi yapılmış daha uzun süre dayanan, daha temiz, güvenli ve akıllı ürünler evde, iletişimde, sağlıkta, ulaşımda, tarım ve endüstrinin her alanında kullanılabilecektir. Nanoteknolojinin kullanım alanları ile ilgili bazı bilgiler aşağıda belirtilmiştir.

2.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanomalzemeler biyoteknolojide, tıp ve diş hekimliğinde ve evre korumada (nanofiltrasyon ve membran filtrasyon), kompozit malzemeler, kaplama, ince filmler, tozların yapımında), yapısal uygulamalarda (seramik, katalizör, vücut bakım ürünlerinde, elektronik parçaların üretiminde (nanoelektronikler, organik ışık yayan diyotlar algılayıcılar, optik elektronik malzeme yapımında), kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin birçok endüstriyel alanda kullanımını mevcuttur, bunlar aşağıda belirtilmiştir.

2.2.1 Endüstriyel Alanda Kullanımı

Nanoteknoloji otomotiv parçaları, nanoboyutlu kaplamalar, chip ve CD retiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, nanoteknolojinin kullanımını bilişim teknoloji ürünlerinde daha çok tercih edilmektedir.

2.2.2. Elektronik ve Bilgisayar Teknolojisinde Kullanımı

Nanoteknoloji, kullanımı kolay daha küçük boyutta malzemelerin yapımında kullanılır. Örneğin nanoteknoloji, bilgisayar malzemelerinin boyutunu küçülterek işlevinin artırılmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Nanoölçekte elektronik devre elemanlarının üretilmesiyle bilgisayarların mimari tasarımında da değişiklikler meydana gelecektir. Nanoölçekteki devre elemanları daha az enerji ile üretildiğinden, bu bilgisayarlar daha küçük, hız ve kapasite bakımından daha büyük olacaklardır. Nanoteknoloji ile lens kamera üretimi, nanoteknolojik pil, geçirmeli elektron mikroskobu, mp3 player, arabalar için sileceksiz cam günümüzde kullanılan birkaç örnektir.

2.2.3. Elektronik Araçlarının Elde Edilmesinde Kullanımı

Elektronik araçların nanometre ölçeğinde elde edilmesi ile halen kullanılan sistemlerinin işlem güçleri ve kapasiteleri birkaç kat artacaktır. Nanoteknolojilerin kullanım alanlarından biri olarak önerilen kuantum bilgisayarların geliştirilmesi ile günümüzün en modern bilgisayarları olan pentium bilgisayarlar ile kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek mümkün olacaktır. Bunlara ek olarak elektronik araçlar için geliştirilen sensör, gösterge sistemleri ve sinyal iletimi alanlarında ciddi ilerlemeler kaydedilecektir.

2.2.4. Sağlık Sektöründe Kullanımı

Nanoteknoloji yaşayan organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçlar üretilmesi ve yaşayan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etmeyi sağlayabilmekte ve birçok yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesi mümkün olmaktadır. Bu sayede hastalıklı yapılar yok edilebilmekte, hasar görmüş sinir hücreleri onarılabilen ve erken teşhisle birçok hayat kurtarabilmektedir. Örneğin, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkân sağlayan teşhis araçları, sadece hastalığın bulunduğu ve/veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, nanoteknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilir.

Nanoteknoloji göz ve beyin cerrahisinde nanocerrahi uygulamalarında da önemli ölçüde kullanılmaktadır.

Ayrıca, nanoteknoloji diş hekimliğinde de kullanılmaktadır. Örneğin, kalsiyum peroksit nanopartikülleri ile dişlerdeki mikro ve makro çaplara daha iyi nüfuz edilebilmekte ve etkili sonuçlar alınabilmektedir.

2.2.5. Havacılık ve Uzay Araştırmalarında Kullanımı

Havacılık ve uzay araştırmaları çok maliyetli teknolojiler üzerine kuruludur. Bu araçların imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı, araçların uzaya gönderilmesinde maliyetlerin yüksekliğinde ve yakıt tüketiminde çok önemli yer tutar. Nanoteknoloji ile bu malzemelerin ağırlığının önemli ölçüde azaltılması sayesinde maliyetlerin düşürülmesi ve daha az yakıt tüketimi sağlanabilmektedir.

Nanoyapılı malzemeler daha hafif, daha sağlam, ısıya karşı daha dayanıklı olmaları sebebiyle roket ve uzay istasyonlarının yapımında önemli olmaktadır. Muhtemel uygulamalar; az enerji gerektiren, radyasyona karşı dayanıklı, yüksek verimli bilgisayarların yapımı, mikro ölçekteki uzay araçlarında kullanılabilecek nanoölçekte aletler, nanoyapılı algılayıcılar ve nanoelektronik ile desteklenen uçuş sistemleri yapımı, ısıya dayanıklı nanoyapılı kaplama malzemeleri şeklinde sıralanabilir.

2.2.6. Çevre ve Enerjide Kullanımı

Yakıt hücreleri, gelişmiş piller, güneş hücreleri nanomalzemelerin ve nanokompozitlerin fosil yakıt endüstrilerinin verimliliğini geliştirme potansiyeli bulunmaktadır. Nanokompozitlerin yaygın olarak kullanılması ile daha yüksek verimliliğe sahip motorların ve dolayısı ile daha temiz, çevre dostu ulaşım sistemlerinin kurulması mümkün olabilmektedir. Nanoteknolojinin, enerjinin verimli kullanılmasında, depolanmasında ve üretilmesinde uygulama alanları vardır. Nanoteknolojik olarak üretilen otomobiller, daha az yakıt harcayacağı için hem ekonomik olacak hem de çevreyi az kirletecektir. Hidrojen depolama ile hidrojen

enerjisiyle çalışan otomobiller kullanılmasıyla çevre dostu yakıt tüketimi gerçekleşecektir. Ayrıca nanofiltreler sayesinde, temiz su elde edilmesi mümkün olabilecektir.

2.2.7. Bioteknoloji ve Tarımda Kullanımı

Biyoteknoloji tarım sektöründe de kullanılmaktadır. Örneğin bitkileri böceklere karşı korumak için moleküler seviyede kimyasalların geliştirilmesi; hayvanlar ve bitkilerin genlerinin, hayvanlar için ilaçların, DNA testleri için nanoölçekte kontrol yöntemlerinin geliştirilmesi mümkün olmaktadır.

2.2.8. Malzeme Biliminde Kullanımı

Çok daha güçlü, hafif, kimyasal işlemlere ve sıcaklığa dayanıklı karbon nanotüplerden üretilmiş kumaşlar malzeme biliminde kullanılan nanoteknoloji ürünleridir. Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi, konvansiyonel metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu malzemeler, daha düşük hata seviyeleri ve eşsiz dayanıklılık güçleri ile hali hazırdaki birçok endüstriyel süreç için devrimsel yenilikler getirmektedir. Örneğin, benzersiz ve alışılmamış özellikleri ile nanotüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri imalat yöntem ve tekniklerinin gelişmesine imkân sağlamaktadır.

2.2.9. Savunmada Kullanımı

Nanomalzemelerden yapılmış bazı aygıtlar daha hafif ve daha sağlam, daha uzun ömürlü olurlar, nanoalgılayıcılar ile zararlı gazlar ve radyoaktif serpinti tespit edilir, nano ve mikro mekanik aygıtların birleştirilmesi ile nükleer savunma sistemleri kontrol edilir. Nanoteknoloji ürünü tekstil malzemeleri ile akıllı giyecekler yapılır. Akıllı giyecekler ile 'süper asker' modeli oluşturulabilir. Askerin üzerinde giydiği akıllı üniforma; gece karanlığında kendi askeri tarafından tanınabilecek, enerjiye ihtiyacı olduğunda güneş pili

gibi çalışacak, zehirli biyolojik ve kimyasal gazları tespit edebilecek, lazer silahıyla nişan aldığı anda haber verecek ve ama aynı zamanda çok hafif olacaktır.

2.3. Nanoteknolojinin Faydaları

Nanoteknoloji sayesinde daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayan ürünler daha az maliyetle daha fazla üretilmektedir. Nanoteknoloji ile moleküler boyutlarda yeni malzeme teknolojilerinin de gelişmesi sağlanmıştır. En bildiğimiz örnekler nanotüpler olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle karbon nanotüpler yardımıyla gelecekte birçok yapı yönünden sağlam ve hafif ürünler elde edilebilecektir. Bunun yanında hidrojen depolamasından yüksek depolama yeteneğine sahip batarya teknolojilerinin geliştirilmesine kadar çok farklı disiplinlerde çalışmalar sürdürülmektedir. Genellikle 100 nanometreden daha düşük boyutlara inildiğinde maddenin makro boyutlarındaki fiziksel özellikleri (mekanik, optik, elektriksel vb.) nanoboyut bölgesine göre kıyaslandığında çok daha farklı olmaktadır. Bu bölgeye kısaca “kuantum alanı” denmektedir. Bu özellik bize eşsiz uygulamalar sunmaktadır. Makro ölçekteki bir opak malzeme nanoölçekte şeffaf hale gelebilir, çözünmeyen maddeler çözünür hale gelebilir. Bu tez çalışmasında TiO_2 nanotüp elde edilerek Cibacron Deep Red C-D boyar maddesinin UV ışığı altında fotokatalitik giderimi çalışıldığı için TiO_2 nanotüp ve sentezi hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

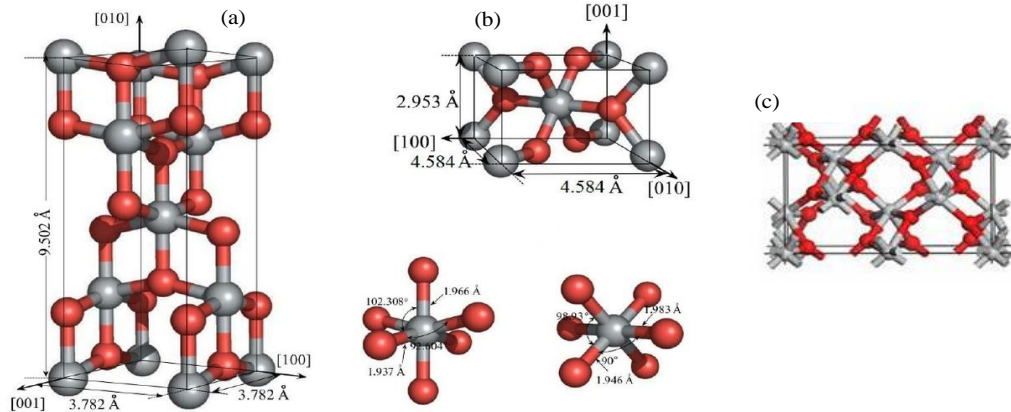
2.4. TiO_2 Nanotüp ve Sentez Tekniği

Birçok alanda kullanılan elektrokimyasal anodizasyon metodudur. Anodizasyon, metalik yüzeylerde koruyucu veya dekoratif oksit film oluşturmak için yaygın olarak kullanılan proses elektroniklerdir. Anodizasyon, hava ile temasta bulunan herhangi metal yüzeyinde oluşan oksit tabakanın kalınlığını ve yoğunluğunu artırır. Bunun için anodizasyon yapılan iletken parça doğru akım güç kaynağının pozitif ucuna bağlanır (anot olarak görev yapar) ve bir elektrolit içerisine daldırılır. Katot olarak yaygın olarak platin tel veya levha kullanılırken karbon gibi materyaller daha az sıklıkla kullanılmaktadır. Güç uygulandığında, elektronlar elektrolitten pozitif anoda doğru gitmeye zorlanmaktadır. Elektrolit içindeki oksijen iyonları ile temastaki metal atomları

iyonlaşır ve oksijen ile reaksiyonu sonucu meydana gelen kompakt oksit tabakasıdır. Elektronlar güç kaynağı boyunca hareket ederek katotta geri dönerek uygun elektrolit pH'sı mevcut ise elektronlar hidronyum iyonları ile reaksiyona girerek hidrojen gazını açığa çıkarır. Herhangi bir elektrolit içerisindeki metal oksit kısmen çözüleceğinden dolayı, oksidin çözülmesinden daha hızlı bir şekilde oksit filmlerinin şekillenmesini sağlayacak bir elektrolit kullanılmasını gerektirir. Elektrolit kompozisyonunun şekillenmesini sağlayan temel parametreleri oksit filmin porlu oksit veya kompakt oksit filmidir. Kompakt oksit tabakası gelişimi, TiO_2 'nin büyük oranda çözünmediği hafif bazik çözeltide veya nötral ortamda gerçekleşmektedir. Porlu oksit tabakaların meydana gelişi, oksidin oluştuğu ve hızla çözüldüğü florür veya klorür iyonlarını içeren asidik elektrolitlerde gerçekleşmektedir. Asidik katyonlar ayrıca ortaya çıkan nanotüp yapılarını etkilemektedir (Baran, 2016)

2.5. Fotokatalitik Titanyum

TiO_2 'in yaygın olarak bilinen dört kristal yapısı vardır. Bunlar anataz, rutil, brokit ve $TiO_2(B)$ 'dir. Rutil ve anataz fazı tetragonal yapıdayken, monoklinik yapıda ise brokit ortorombik, $TiO_2(B)$ yapıdadır (Carp ve ark., 2004). Bu kristal yapılarına ek olarak rutil fazından sentezlenen yüksek basınçta oluşan ek iki kristal yapısı mevcuttur (Liu ve ark., 2013). Bunlar PbO_2 'in kristal yapısına benzeyen $TiO_2(II)$ (ortorombik) ve hollandite kristal yapısına benzeyen $TiO_2(H)$ 'dir. TiO_2 'nin anataz, rutil ve brokit kristal yapılarına ait birim hücre yapıları Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Liu ve ark., 2013).



Şekil 2.1. TiO_2 'nin (a) anataz, (b) rutil ve (c) brokit kristal yapılarının birim hücreleri

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{+4} iyonunun altı tane O^{-2} iyon oktahedronu ile çevrenmesiyle oluşmuştur. Bu iki kristal yapının birbirinden ayrılması, her bir oktahedronun deformasyonu ve oktehadral zincirlerinin şekline bağlı olarak gerçekleşir. Şekil 2.1’de brokit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerine ait atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açıları gösterilmiştir. Rutil kristallerindeki oktahedral yapısı düzenli değildir ve hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anatazdaki oktahedral yapı ortorombik şekilden daha az olan bir simetride önemli oranda bozulmuştur. Anataz formundaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu (3,79 Å ve 3,04 Å) rutil formundakinden (3,57 Å ve 2,96 Å) daha büyük iken, Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise rutil ile kıyaslandığında daha kısadır. Rutil yapısında her oktahedron on komşu oktahedron ile temas halinde iken anataz yapısında her bir oktahedronun sekiz komşusu vardır (Tanaka ve ark., 1991). Kafes yapısındaki bu farkın sebebi TiO_2 ’nin iki formu arasında farklı elektronik bant yapısına ve kütle yoğunluğuna sahip olmasıdır. Bu fark anataz TiO_2 ’nin rutil TiO_2 ’den daha aktif olmasının nedenlerinden biridir.

Rutil formu, termodinamik olarak daha tercih edilen TiO_2 ’nin meydana geldiği 60 kbar’dan daha yüksek basınç ve birçok sıcaklıkta kararlı bir yapıdır (Zhang ve ark., 2000). Anataz ve brokit yapılarının belirli partikül boyutuna ulaştıktan sonra rutil formuna dönüştüğünü ve rutil fazının 14 nm’den daha büyük partikül boyutları için anataz formundan daha kararlı olduğunu ortaya koymuşlardır. Muscat ve ark. (2002) ise 0 K’de anataz fazının rutil fazına göre daha kararlı olduğunu, fakat bu iki faz arasındaki enerji farkının küçük (~2-10 kJ/mol) olduğunu göstermişlerdir. Anataz yapısı sahip olduğu yüksek elektron hareketliliği, düşük dielektrik sabiti ve düşük yoğunluğundan dolayı diğer kristal yapılara kıyasla güneş hücreleri uygulamaları için daha tercih edilir. Anataz TiO_2 ’nin yüksek fotoaktivitesi kısmen daha yüksek Fermi düzeyi, düşük oksijen adsorplama kapasitesi ve anataz fazındaki yüksek derecedeki hidroksilasyondan kaynaklanmaktadır (Tanaka ve ark., 1991). Anataz TiO_2 için E_g 3,2 eV, rutil için 3,02 eV ve brokit TiO_2 için ise 2,96 eV olup, bu değerler kullanılan ultraviyole ışıktaki anataz ve rutil formlar için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Değerlik bant enerjileri her iki faz için de aynı olup, anataz kristal formunun iletkenlik bant enerjisi, diğer kristal formunkinden yaklaşık 0,2 eV kadar daha büyüktür.

Rutil kristal yapısının, 413 nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, kristal bozukluklarının anataz TiO₂ ile kıyaslanamayacak kadar fazla olması nedeni ile uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır (Gupta ve Tripathi, 2011).

Yapılan araştırmalar fotokatalitik aktivite ve kararlılık yönünden TiO₂'nin diğer metaloksitlerden daha kullanışlı olduğunu göstermiştir. Fotokatalitik sistemlerde ışınlamanın türü en önemli parametrelerden biri olarak bilinmektedir. Anataz yapıdaki TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin daha fazla olduğu bilinmektedir. Anataz ve rutilin kristal yapısı oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) TiO₆ zincirlerinden oluşmaktadır. Bu iki kristal yapı arasındaki fark, oktahedrelerin bükülmesinden ve oktahedral zincirlerin bir araya gelme düzenlerinden kaynaklanmaktadır. Anataz ve rutil kristallerinin örgü yapısındaki farklar yoğunluk ve elektronik band yapılarında farklılığa neden olmaktadır.

TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi, spesifik yüzey alanına, adsorpsiyon kapasitesine, elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşim prosesine, ışık kaynağının şiddetine, kristal morfolojisine, ortamda elektron alıcıların bulunmasına, kirleticilerin derişimine, fototepkime kabı tasarımına ve işletme şartlarına bağlıdır (Benedix ve ark., 2000).

Titanyum dioksit (TiO₂), 3,2 eV' lük geniş band aralığı enerjisine sahip olması, yarı iletken metal oksit olarak kolay bulunabilmesi, pahalı olmaması, çevreyi kirletmemesi, zehirli olmaması nedeniyle en önemli ve en çok kullanılan yarı iletken fotokatalitik malzemedir. Son yıllarda, titanyum dioksit (TiO₂) üzerinde, fotokatalitik aktivite özelliğinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. Yarı iletken metal oksitlerin elektronik ve optik özellikleri ise çok geniş kullanım alanları sunmaktadır (Baran, 2016)

Genel olarak yarı iletken bir malzeme kendi band boşluğundan daha yüksek enerjiye sahip ışık tarafından aktif hale getirilebilir. Aktif hale gelmiş bir yarı iletken, valans bandında oluşan boşluk (H⁺) ve hidroksil radikalleri (OH⁻), iletim bandında oluşan oksijen (O⁻²) ve elektron radikalleri ile yüzeye temas halindeki mikroorganizmaları oksidasyon tepkimeleri ile öldürmektedir. TiO₂'in fotokatalitik etkinliğini partikül

boyutu, aktif yüzey alanı, yüzeyde bulunan hidroksil miktarı, kristal yapısı gibi çeşitli parametreler etkilemektedir (Bozkaya, 2006; Anonymous, 2007).

Yarı iletken metal oksit olan TiO_2 , UV ışığına maruz bırakıldığında, yüzeyde elektron boşluk çiftleri oluşur ve bu çiftler redoks tepkimelerine girerek hidroksil radikallerini üretir ve TiO_2 fotokatalitik etki göstererek organik grupları parçalayarak suyun arıtılmasında etkin rol oynar.

Son yıllarda ise boyar maddeleri içeren atık suların arıtımı üzerine yapılan çalışmalar İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) üzerine yoğunlaşmıştır. İleri Oksidasyon Prosesleri içerisinde yer alan heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi, UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin (ZnO , TiO_2 , CeO_2 vb.) varlığında kirleticileri degradasyona uğratarak zararsız veya daha az zararlı bileşenlere dönüştürülerek bertaraf eder (Şam, 2007).

2.5.1. TiO_2 Uygulanma Yöntemi

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde TiO_2 , sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (Örneğin, kuvars kum, cam, aktif karbon vb) olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Immobilize TiO_2 kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO_2 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspanse halde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn. H_2O_2) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır (Şahin, 2010).

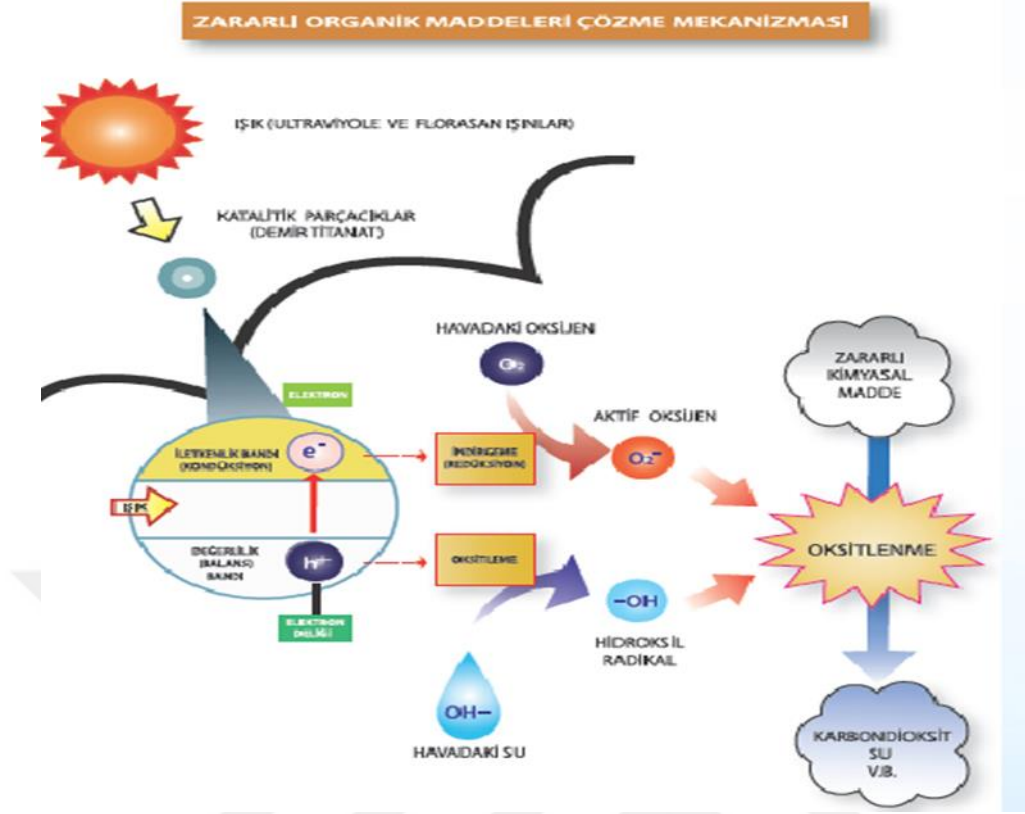
2.6. TiO₂ Nanotüpler

TiO₂ nanotüpler de tıpkı TiO₂ partikülleri gibi, UV ışığı altında fotokatalitik etki göstererek boya ları degradasyona uğratabilmektedir. TiO₂ nanotüpler, Şekil 2.2. de gösterilen karbon nanotüplere benzer tübüler yapıdadır ve bal peteği görünümündedir. Genellikle çapları 23,61-47,14 nm düzeyindedir. TiO₂ yarı iletkenlerden (SiO₂, ZnO, CdO ve Al₂O₃) ayrılmasının sebebi uygun bant aralığı, kimyasal ve optik kararlılığı ve güneş ışınlarının kimyasal enerjiye dönüştürme verimliliğinin yüksek oluşudur (Baran, 2016).

2.7. Fotokatalitik Etki

Doğal güneş ışığından ya da bir UV lambasından sağlanan UV ışınları ile oksijen ve fotokatalizörden oluşan sistemin kimyasal reaksiyonlar sonucunda organik/inorganiklerin parçalanıp yok edilmesine fotokatalitik proses denilmektedir. UV ışınlanması sırasında, TiO₂ yüzeyinde kimyasal reaksiyonları başlatma kapasitesine sahip elektronlar ve boşluklar oluşmaktadır (Diler, 2010).

Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneş ışığından da yararlanılmaktadır. Bir fotokatalitik reaktör sistemi, istenmeyen kirleticileri uzaklaştırmak için bir foton enerji kaynağı içerir. Fotokatalitik proseslerin, sudan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin ve ucuz bir yöntem olarak kullanıldığı ispatlanmıştır (Diler, 2010). Zararlı organik maddelerin çözünme mekanizması Şekil 2. 2' de gösterilmektedir. Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir. Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Metaller içerisinde fotokatalitik prosese en uygun, aktif yarı iletkenin olduğu belirlenmiştir. Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının çoğunda katalizör olarak TiO₂ kullanılmaktadır. Çünkü TiO₂, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında çalışılabilmekte, zehirli değildir, UV ışınları altında iyi sonuçlar vermekte, ucuzdur, geniş band aralığına sahiptir, , moleküler oksijene hızlı elektron aktarımından dolayı kirliliklerin fotokatalitik gideriminde çok verimli olmakta, fotokorozyona karşı direnç göstermektedir.



Şekil 2. 2. Fotokatalitik giderim sisteminin çalışma mekanizması

Ayrıca TiO₂, fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olması, spesifik yüzey alanı geniş olması, fotokatalitik aktivitesi yüksek olmasından dolayı ayırım yapmaksızın birçok maddenin gideriminde kullanılabilir (Diler, 2010).

Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler Şekil 2. 2’ de görülmektedir. Fotokatalitik tepkime, bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir (Şekil 2.2). Ancak elektron ve elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse proste verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi elektron boşluk yeniden birleşmesi olarak bilinmektedir (Diler, 2010).

2.7.1. Fotokatalitik Tepkime Adımları

Bir fotokatalitik tepkimede şu adımlar gerçekleşmektedir:

- a) Bir yarı iletkenin uygun enerji ile uyarılarak yarı iletkende elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması,
- b) Oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ayrılması (Şekil 2. 2.)
- c) Ayrılan elektron-boşluk ile redoks tepkimelerinin gerçekleştirilmesi,
- d) Tepkime ürünlerinin oluşması ve yüzeyin rejenerasyonu gerçekleşir (Diler, 2010).

2.7.2. Heterojen Fotokatalitik Sistemler

Heterojen fotokatalitik oksidasyon, sudaki organik kirliliklerin giderimi için yeni alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene gerek vardır: güçlü bir oksitleyici ajan (genellikle oksijen), katalizör yüzeyi (genellikle yarı iletken madde) ve uygun dalga boyunda foton yayan ışına ihtiyaç vardır. Heterojen fotokatalitik proses, fotonun enerjisi fotokatalizörün band aralık enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda gözlemlenen, düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların üretildiği ve katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronların varlığıdır.

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla, alifatik alkoller (metanol, etanol v.b.), alifatik karboksilik asitler (sitrik asit, formik asit v.b.), aminler, aromatikler (toluen v.b.), fenolik bileşikler, halofenoller (2,4-diklorofenol v.b.), sürfaktanlar (trimetil fosfat v.b.), herbisitler (atrazin v.b.), pestisitler/fungisitler (fenitrotion, metalaksil v.b.), boyalar, sülfidler (tiyofen, trimetilen sülfid vb.) gibi birçok madde giderilebilmektedir (Yazıcı, 2009).

2.7.3. Fotokatalitik Prosesin Kullanım Alanları

Fotokatalitik prosesin kullanım alanları Şekil 2.3'de görülmektedir. Fotokatalitik proses havada, suda ve çeşitli yüzeylerin üzerindeki istenmeyen organiklerin (kir, mikrop, bakteri, koku ve zararlı organik kimyasalların) yok edilmesini sağlar. Dış duvarlardaki

fotokatalistler güneşten gelen UV ışınların % 80' inden fazlasını yüzeyde tutarak duvarları ve temel malzemeleri UV ışınlarından korur ve böylece ömürlerini uzatır. Fotokatalitik proses camlarda veya aynalarda oluşan su damlacıklarını ve buharlanmayı önler. Fotokatalitik proses kötü kokuları uzaklaştırır.



Şekil 2. 3. Fotokatalitik prosesin kullanım alanları

2.7.4. Fotokatalitik Sistemlere Etki Eden Faktörler

Fotokatalitik bozundurma yönteminde pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu ve oksidant derişimi gibi çeşitli parametreler etkindir. Bu parametrelerle ilgili bilgiler aşağıda açıklanmıştır (Şam, 2007).

2.7.4.1. pH Etkisi

Fotokatalitik bozundurma yönteminde pH'ın etkisi, TiO_2 katalizörün pH'ın yüzey yükünün sıfır olduğu noktadan (zero point charge) daha düşük pH'da katalizör yüzeyi pozitif yüklenmekte, daha yüksek pH da ise negatif yüklenmektedir. pH'ın katalizörün yüzey yükünün sıfır olduğu noktanın pH'ına eşit olduğu değerde ise katalizör yüzeyi

yüksüz olmaktadır. Örneğin fenolün bozunmasında asidik ve bazik pH'larda bozunma hızı düşerken, TiO₂'nin yüzeyinin yüksüz kaldığı pH'da bozunma hızının arttığı belirtilmiştir.

UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH⁻ iyonları ve H₂O molekülleri, TiO₂ yüzeyine en çok adsorplanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik ortamlarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂' in valans bant boşlukları ile OH⁻ oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür. pH değeri TiO₂ yüzeyinin elektrostatik yükünü etkiler. Bu nedenle pH fotokatalizör yüzey yük yoğunluğunu ve fotokatalitik oksidasyon verimini belirleyici bir faktördür. TiO₂' nin yüzeyinin yüksüz kaldığı pH' da bozunma hızı artarken. asidik ve bazik pH' larda bozunma hızı düştüğü gözlemlenmektedir. En etkili bozunma yani parçalanma ise asidik pH da gerçekleşir. Bazik ve nötr ortamda parçalanmanın etkisi daha azdır (Şam, 2007).

2.7.4.2. Sıcaklık

Ortamın sıcaklığı kimyasal reaksiyon hızlarını etkilemektedir. Sıcaklık genellikle fotokatalitik bozunma hızını artırır. Sıcaklık arttıkça fotokatalizör yüzeyinde bulunan elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşme hızları da artmaktadır. Ayrıca sıcaklık yüzeyde adsorplanan moleküllerin desorpsiyon hızlarını da artırmakta ve oluşan radikal miktarını azaltmaktadır. Moleküllerin bozunması sırasında sıcaklık kademeli artırılarak moleküllerin çarpışmalarına bağlı olarak fotokatalitik sistemlerinde hızını artırır (Büyükpınar, 2011).

2.7.4.3. Katalizör Etkisi

Fotokatalitik sistemlerde ZnO, TiO₂, SnO₂, ZrO₂, CdS, WO₃, Fe₂O₃ gibi maddelerin katalizör olarak kullanıldığı ve katalizör miktarının artması ile daha fazla maddenin bozunmaya uğradığı bilinmektedir. En aktif katalizör özelliğini ZnO gösterir. Fotokatalitik oksidasyonda katalizör olarak çeşitli soy metaller (Ru, Pt, Ir ve Pd) ve bazı

metal oksitler (Cu, Mn, Co, Cr, Ti, Bi, V ve Zn' nin oksitleri) kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalar için katalizörde aranan çeşitli özellikler vardır. Bu özellikler; fiziksel ve kimyasal kararlılık, yüksek sıcaklıkta kararlılık, mekanik kararlılık ve aşınmaya karşı direnç, zehirlenmeye karşı direnç, aktivite, her türlü maddede uygulanabilme şeklinde sıralanabilir (Şam, 2007).

2.7.4.4. UV Işının Etkisi

UV ışının artması ile daha fazla miktarda maddenin giderimi gerçekleşir. Etkin bir giderim için UV ışınıyla katalizörün birlikte kullanılması gerekir. Organik maddenin konsantrasyonu etkisi düşük konsantrasyonlarında parçalanma daha hızlıdır. Çünkü konsantrasyonun azalması molekül başına düşen foton miktarının artmasına neden olur. Bu da maddenin daha fazla parçalanarak giderimine neden olur.

Diğer taraftan, fotokatalitik sistemlerin hem avantajları (üstün yönleri), hem de dezavantajları (istenemeyen yönleri) vardır, bunlar aşağıda belirtilmiştir (Şam, 2007).

2.7.4.5. Fotokatalitik Sistemlerin Avantajları (Üstün Yönleri)

Fotokatalitik sistem ile her ortam koşullarında çalışılmaktadır ve bu sistemde güneş ışığı gibi doğal kaynakların kullanılabilmesi de bir avantaj sağlamıştır. Bu sistemde birçok organik kirleticilerin bertaraf edilmesi mümkün olmaktadır. Geniş pH aralığında çalışılabilir. Fotokatalitik sistemlerde TiO_2 ' nin kullanılması durumunda, sulu ortamda TiO_2 ' in kimyasal kararlılığa sahip olması da avantaj sağlamıştır. Aynı zamanda TiO_2 ' nin ucuz olması düşük derişimlerdeki sistemlerde uygulanabilmesi sistemin katkı maddesine ihtiyaç duymaması da bir avantaj oluşturmaktadır.

2.7.4.6. Fotokatalitik Sistemlerin Dezavantajları (İstenmeyen Yönleri)

Fotokatalitik sistemler yaygın kimyasal tepkime hızlarıyla karşılaştırıldığında yavaş gerçekleşmektedir. Gerçek atık suyun daha kompleks olması nedeniyle giderim zorlaşmaktadır. Uzun süre katalizörün kullanımı yapısını bozmaktadır. Katalizörün

üniform ışınlanması büyük ölçekli sistemlerde zor olmaktadır. Katalizörün sıvı fazdan ayrımı zor ve pahalı olmaktadır (Esen, 2011).

2.8. Önceki Çalışmalar

Bu bölümde fotokatalitik degradasyonla giderilen boyar madde çalışmalarının bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Kariyajjanavar ve ark., (2011), yaptıkları çalışmada, grafit karbon kullanarak Novacron Deep Red C-D'nin (NDRCD) ve Novacron Orange C-RN (NOCRN) reaktif azo boyalarının elektrokimyasal yöntemle giderimini incelemişlerdir. Çalışmada, reaktif azo boyaların elektrokimyasal davranışı elektrot olarak kalem grafit kullanarak asidik ortamda siklik voltametri ile gerçekleştirilmiştir. İki boya için seçilen potansiyeller sırasıyla +1,0 ile -0,4 V ve +0,5 ile -0,2 V aralığındadır. Sonuçta, boyaların başlangıç pH 'sının, akım yoğunluğunun ve destekleyici elektrolitin, boyaların bozunmasında önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Bozunma verimliliği UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. NDRCD ve NOCRN'nin sırasıyla % 99 ve % 97 oranında bozunuma uğradığı belirlenmiştir. Ayrıca, LC-MS çalışması ile boyaların kimyasal yapılarındaki azo grupların ve aromatik halkaların tahrip edilerek bozunuma uğradığı belirlenmiştir.

Iranifam ve ark. (2011), yaptıkları çalışmasına fotoelektro-Fenton (PEF) yöntemi ile ZnO nanopartiküller kullanarak basic yellow 28 (BY28) boyasının fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. UV ışığı altında ZnO ile maksimum boya gideriminin % 91,3 oranında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, karbon nanotüp-politetrafloroetilen (CNT-PTFE) elektrot kullanılarak ta boyanın fotokatalitik giderimi incelenmiştir. Sonuçta, 6 saatte 20 mg/L konsantrasyona sahip boya için % 94,7 giderim elde edilmiştir.

Baştürk ve Karataş (2015), tarafından UV/H₂O₂ altında bir antrakinin boya olan CI Reaktif Mavi 181 (RB181)'in giderimi araştırılmıştır. Boyar maddenin giderimi üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. En uygun şartların; pH 3' de H₂O₂ konsantrasyonu 500 mg/L ve RB181 konsantrasyonu 500 mg/L alınarak 20 dakikalık

sürede meydana geldiği belirlenmiştir. RB181'in giderim prosesinin yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu gözlenmiştir. Termodinamik parametrelerden ΔH ve ΔS değerlerinin negatif olduğu belirlenmiştir.

Ghodbane ve Hamdaoui (2007), UV/H₂O₂ ve UV/Fe (II) altında ticari olarak önemli bir antrakinon boya olan Asit Mavisi 25 (AB25)'in giderimini incelemişlerdir. Deneyle, 253,7 nm 'de ışık yayan düşük basınçlı civa buharlı bir ampul kullanılarak gerçekleştirmiştir. Direkt UV fotoliz yöntemiyle boyar madde gideriminin azalan pH ve başlangıç boya konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür. Ayrıca, AB25'in giderimi H₂O₂ varlığında UV ışını kullanılarak araştırılmıştır. Giderim üzerine boya konsantrasyonu, pH ve tuz etkisi incelenmiştir. Sonuçta, boya konsantrasyonu arttıkça AB25'in giderilmesi azalmıştır. Ortamda Fe(II) varlığında ise boya gideriminin, yalnızca UV ışığı altındaki giderime göre daha da arttığı gözlenmiştir. En fazla giderim, 30 mg/L'lik Fe (II) başlangıç konsantrasyonu için bulunmuştur.

Marques ve ark. (2002), UV görünür bölge ışığı altında azot katkılı TiO₂ kataliz ortamında reaktif blue 19'un fotokatalitik degradasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada fotodegradasyon mekanizması da incelenmiştir. Boyanın giderimi üzerine N-katkılı titanyum filmlerin fotokatalitik performansının daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Natarajan ve ark. (2014), TiO₂ nanotüp kullanarak fotokatalitik yöntemle metilen mavisi (MB) ve Rodamin B (RhB) boyaalarının tekli ve ikili karışım sisteminde fotodegradasyonunu çalışmışlardır. Çalışmada konsantrasyon ve pH 'nın etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, TiO₂ nanotübün powder X-ray diffraction (PXRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) analizleri de yapılmıştır. Sonuçta ikili karışımda, MB boyasının gideriminin RhB boyasına göre 12,9 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Siddique ve ark. (2014), Fenton prosesi ile reaktif bir boya olan Reaktif Mavi 19 (RB19)'un giderilmesini incelemişlerdir. Çalışmada boyanın giderilmesi üzerine hidrojen peroksit, demir sülfat, pH, boya konsantrasyonu ve çözünmüş oksijen konsantrasyonlarının etkileri araştırılmıştır. RB19'un gideriminin hidrojen peroksit konsantrasyonuna ve demir sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. En

yüksek giderimin pH 3,5' te meydana geldiği görülmüştür. Ortamda çözünmüş oksijen varlığında boyar maddenin daha fazla giderimi elde edilmiştir.

Wang ve ark. (2013), Fenton prosesi ile bir azo boya olan Reaktif Siyah 5 (RB5)'in renk giderimini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar, en fazla renk gideriminin 1 g/L ZVI (sıfır değerlikli demir) katalizörü varlığında ve pH 3'te meydana geldiğini göstermiştir.

Prado ve Costa (2009), hidrotermal sistemle sentezledikleri TiO₂ nanomateryalinin malaşit yeşili (MG) boyar maddesinin giderimindeki fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Elde ettikleri bu katalizörün yüzey karakterizasyonunu SEM, FT-IR, FT-Raman teknikleri kullanarak karakterize etmişlerdir. TiO₂ nanotüpün katalitik aktivitesi anataz TiO₂ nin aktivitesiyle kıyaslanmıştır. Çalışmada, MG boyasının tamamen giderimi TiO₂ nanotüp için 75 dk. ve anataz TiO₂ için 105 dk olduğu rapor edilmiştir. Maksimum fotodegradasyonun pH 4' te meydana geldiği bulunmuştur. TiO₂ nanotüpün 10 kez kullanımını sonucunda katalitik aktivitesi % 80, anataz TiO₂ nin ise % 8 olduğu tespit edilmiştir.

Costa ve Proda (2009), hidrotermal olarak sentezledikleri TiO₂ nanotüpün, indigo carmine boyasının fotodegradasyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. TiO₂ nanotüpün fotodegradasyon kapasitesi anataz TiO₂ ile karşılaştırılmıştır. Boyarmaddenin tamamıyla gideriminin TiO₂ nanotüp için 60 dk. anataz TiO₂ için ise 110 dk. Giderim gerçekleştiği belirtilmiştir. TiO₂ nin maksimum giderimi için en uygun pH'ın 2 olduğu ve anataz TiO₂ için ise 4 olduğu rapor edilmiştir. TiO₂ nanotüpün 10 kullanım sonrası katalitik aktivitesi % 90 da kalırken, anataz TiO₂ nin aktivitesinin ise % 10 olduğu belirlenmiştir.

Wang ve ark. (2013), manyetik olarak ayrılabilen gama-Fe₂O₃/TiO₂ nanotüpleri sentezleyerek metil orange (MO) boyar maddesinin giderimini incelemişlerdir. İncelenen deneysel şartlar altında MO'nun maksimum fotokatalitik giderimi % 91 iken, toz TiO₂, ticari P25 ve TiO₂ nanotüp kullanarak yapılan deneylerde ise maksimum giderimin sırasıyla % 49, % 59 ve % 81 olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen γ Fe₂O₃/TiO₂

nanotüplerin yeniden kullanımında fotokatalitik aktivitesinde herhangi bir kayıp olmadığı belirtilmiştir.

Pal ve ark. (2015), Eriochrome Black-T boyasının degradasyonu için TiO₂ nanoyapıları (P25, nanorods ve nanotüplerin) kullanışlardır. Bu yapılara Fe⁺³ ve Pt⁺⁴ katkılandırma yapılarak boyanın fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir ve fotokatalitik giderimin arttığı gözlenmiştir. Sonuçta boyar madde gideriminin sırasıyla Pt⁺⁴-P25-TiO₂ (400 mg/mg) > Fe⁺³-P25-TiO₂ (344 mg/mg) > P25- TiO₂ (248 mg/mg) > nanotüp (123 mg/mg) > nanorod (69 mg/mg) olduğu rapor edilmiştir.

Andronic ve Duta (2008), TiO₂ (toz veya ince film)'in fotokatalitik aktivitesini metil orange (MO) boyar maddesinin gideriminde test etmişlerdir. Giderim üzerine boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu, pH ve TiO₂ miktarı ve tipinin etkisini incelemişlerdir. Kinetik analiz, boyaların fotodegradasyon reaksiyonunun birinci dereceden kinetik modeline uyduğunu göstermiştir. MO boyar maddesinin düşük konsantrasyonunda fotodegradasyonu film TiO₂ve toz formu için araştırmışlardır. Diğer taraftan, ince filmler, doctor blade tekniğiyle üretilmiş ve 300-500 °C aralığında çeşitli sıcaklıklara maruz bırakılmıştır. Isıl işlem ile ince filmin pürüzlülüğünün sıcaklıkla arttığı rapor edilmiştir. En yüksek por çapı ve küçük granüllere (150 nm) sahip filmlerin 500°C'de üretildiği belirtilmiştir.

Vahid ve Khataee (2013), yapmış oldukları çalışmada anyonik bir azo boyası olan C.I. Acid Blue 92 (AB92)' nin UV ışığı altında fotoelektro degradasyonunu incelemişlerdir. Giderim deneylerini boron katkılı elmas elektrot (BDD) ve karbon nanotüp-politetrafloroetilen (CNTs-PTFE) elektrotları kullanarak ve elektrolit olarak sülfat içeren ortamda gerçekleştirmişlerdir. AB92 boyar maddesinin fotoliz, elektrokimyasal oksidasyon ve fotoelektro degradasyonu ile 45 dk sonra gideriminin sırasıyla % 27,89, 37,65 ve 95,86 olduğu rapor edilmiştir. Deneysel veriler AB92 gideriminin yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermiştir. Fotoelektro degradasyon verimliliğinin artan akım ve akış hızı değerleri ile arttığı, fakat başlangıç boya konsantrasyonu için ters eğilim gösterdiği belirtilmiştir.

Carneiro ve ark. (2004) tarafından, sol jel tekniğiyle hazırlanan titanyum dioksit ince film elektrotun tekstil azo boyası ve reaktif orange 16 boyasının fotodegradasyonundaki etkinliği incelemiştir. Maksimum fotokatalitik degradasyon için en uygun şartların sodyum sülfat varlığında $\text{pH} > 10$ ve sodyum klorür varlığında ise $\text{pH} < 6$ olduğu rapor edilmiştir. Her iki durumda 1V potansiyelde düşük boya konsantrasyonunda 20 dakikada % 100 boya giderimin sağlandığı görülmüştür.

Li ve ark. (2009), yapmış oldukları bu çalışmada lazer kalsinasyon tekniği kullanarak TiO_2/Ti elektrotu sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu elektrotu X-ışınları kırınımı (XRD), atomik güç mikroskopi (AFM) ve elektrokimyasal impedans teknikleri kullanarak karakterize etmişlerdir. Sonuçlar bu teknikle yüzeyde üretilen TiO_2 nin anataz formunda olduğunu ve yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir. Üretilen bu elektrot kullanılarak farklı deneysel şartlarda metilen blue (MB) boyarmaddesinin giderimi araştırılmış ve giderim esnasındaki kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) izlenmiştir. Ayrıca, fotokatalitik oksidasyondaki uygulamalarda uygulanan elektriksel potansiyelin etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar optimum potansiyelin 0,5 V olduğunu ve MB boyar maddesinin fotokatalitik giderimindeki UV absorbans ve COD gideriminin sırasıyla % 97,3 ve % 87 olduğunu göstermiştir. Fotokatalitik ve elektrofotokatalitik giderim arasındaki karşılaştırmada elektrofotokatalitik giderimin daha etkili bir yol olduğu gösterilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1. 1. Deneylerde Kullanılan Aletler

UV-Vis Spektrofotometre (PG Instruments marka, T80 model UV-Vis. spektrofotometre); Boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorbansını okumak için kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı (Dragon Lab MS-H-S); Fotokatalitik giderim alışımasında belirli bir karıştırma hızını sağlamak amacıyla kullanıldı.

pH Metre (Hanna Instruments HI 2211 pH/ORP Meter); Boya çözeltilerinin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

Analitik Terazı (Precisa, Series XB220A); Maddelerin hassas tartılmasında kullanıldı.

Ultrasonik Banyo (Lab Companion UC-10); Titanyum yüzeyinin temizlenmesi işleminde kullanıldı.

Doğru Akım Cihazı (DC Power Supply MCH-305D-II); Nanotüp elde etmek için kullanıldı.

Cam Malzemeler; Çeşitli ebatlarda, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

UV Lambası (OsramPirutech HNS S 9W 254 nm); Fotodegradasyon işlemi için kullanıldı.

Alan Etkili-Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM Zeiss /Supra 55 SEM): Elektrotların yüzey morfolojilerinin analizi için kullanılmıştır.

XRD Karakterizasyonu (X-Işını Kırınımı (Rigaku SmartLab)): Elektrotların kristal yapılarının analizi için kullanılmıştır.

EDX ölçümü: Yüzeyde bulunan elementlerin yüzde içeriğini belirlemek için kullanılmıştır.

Çalışma elektrotu: 0,2 mm kalınlığındaki titanyum levha (Sigma-Aldrich % 99,7) elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanıldı.

Ön işlem çözeltisi: Kimyasal parlatma işlemi için HF (% 40, Merck) ve HNO₃ (% 65, Merck) çözeltileri kullanıldı.

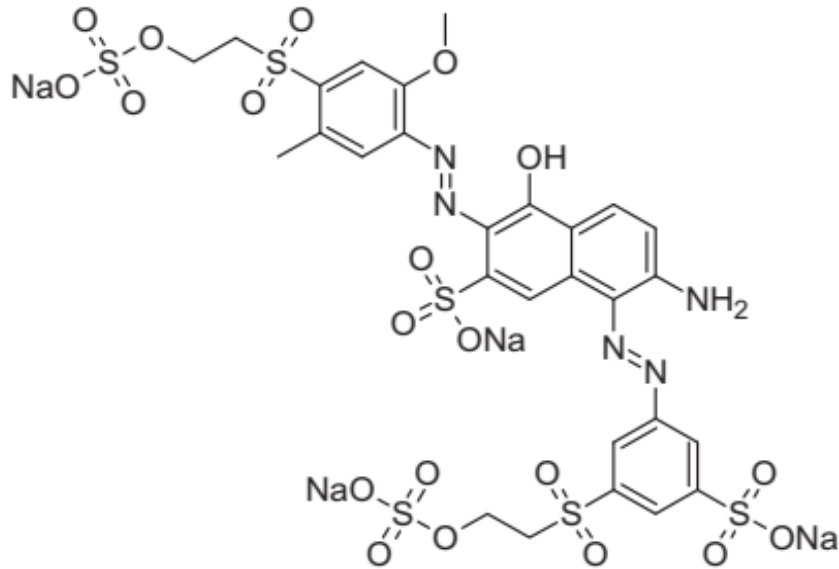
Karşı elektrot: 1x1 cm² yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanıldı.

3.1.2. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan Titanyum levha (%99 saflıkta) ticari olarak alınmıştır. Ayrıca, izopranoöl (2-propanoöl) metanoöl, Amonyum florür (NH₄F), hidrojen florür (HF), sülfürik asit (H₂SO₄) Cibacron firmasında satın alınmıştır. Cibacron Deep Red C-D ticari olarak satın alınmıştır.

3.1.3. Deneyleerde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

Cibacron Deep Red C-D'nin yaygın adı Deep Red C-D' dir. Ayrıca bu boya reaktif red 278 ve Novacron Deep Red C-D olarak ta isimlendirilmektedir. Bu boyanın kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, amino ve sülfö grubu içeren anyonik bir azo boyar maddedir. Deep red C-D'nin IUPAC adı, renk indisi, pH vb. gibi özellikleri ise Çizelge 3.12'de verilmiştir (Kariyajanavar ve ark., 2011).



Şekil 3.1. Deep Red C-D boyasının kimyasal yapısı

Çizelge 3.1. Deep Red C-D boyanın fiziksel özellikleri

Yaygın Adı	Deep Red C-D
Diğer Adı	Cibacron deep red C-D, Novacron Deep Red C-D, Reaktif red 278
Kimyasal Formülü	$\text{Na}_4 \text{C}_{28} \text{H}_{25} \text{S}_5 \text{N}_5 \text{O}_5$
IUPAC adı	2-naftalensülfonik asit, 7-amino-4-hidroksi-8 - [[2-sülfo-4 - [[2- (sülfooksi) etil] sülfonil] fenil] azo] -, diasotize 2 ile birleştirilen potasyum sodyum tuzu - [(4-amino-5-metoksi-2-metilfenil) sülfonil] etil hidrojen sülfat)
Renk İndisi	RR278
Molekül Ağırlığı(g/mol)	763
Renk	Kırmızı
pH	5.8

3.1.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

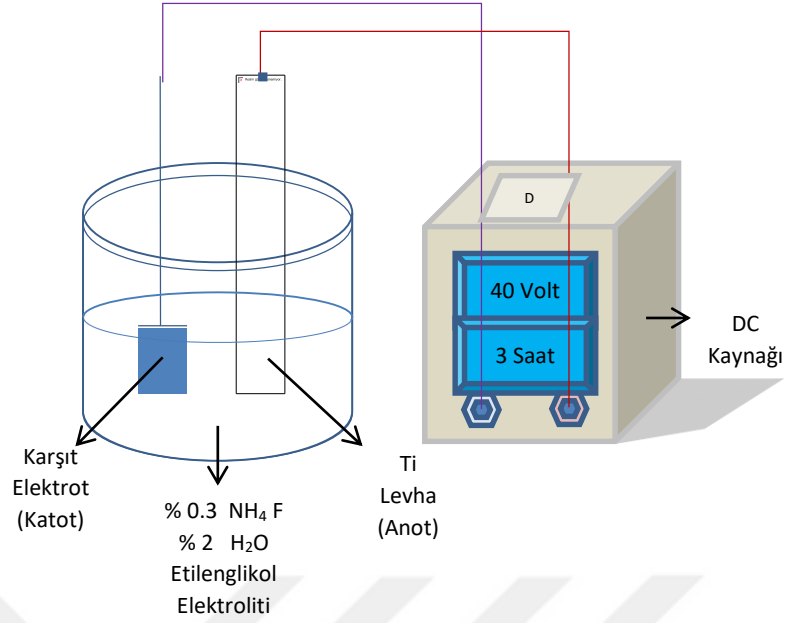
Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 100 ppm'lik stok çözelti hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (20, 40, 60 ve 80 ppm) boya çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlandı. Boya çözeltilerinin pH ayarları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.2. METOT

3.2. 1. Titanyum Levhadan TiO₂ Nanotüp Üretimi

Titanyum levhadan TiO₂ Nanotüp üretmek için öncelikle titanyum levha 1x1,5 cm boyutlarında kesilip yüzeylerini nanotüple kapmak için Ti levhanın her iki yüzeyinin zımparalanması ile pürüzsüz yüzey elde edildi. Daha sonra kesilen ve pürüzsüz hale getirilen levhalar ultrasonik banyo cihazında sırasıyla 10 dk boyunca aseton, 10 dk izoprapanol (2-propanol), 10 dk metanol ve 10 dk saf su ile temizlendi. Sonra levhalar iki peçete arasında kurutuldu ve ardından da fön makinesi ile iyice kurutularak işlemlere hazır hale getirildi. Daha sonra titanyum levha % 0,3 NH₄F, % 2 H₂O ve etilenglikol çözeltisi içerisinde 3 saat 40 Voltta elektroliz edildi. Bu işlem şöyle yapıldı: 665 mg Amonyum Florür (NH₄F) terazide tartılıp 1 L saf suda çözüldürüldü ve içerisine bir miktar etilen glikol eklenip ultrasonic cleaner cihazında tam bir çözünme gerçekleşene kadar karıştırıldı. Sonra üzeri 500 mL'ye tamamlanıp tekrar ultrasonic cihazına kondu ve karışım iyice gerçekleştikten sonra beherlerin içerisine 25 mL etilenglikol karışımı kondu ve bu karışımın içerisine platin levha ve TiO₂ levha yerleştirildi ve 3 saat boyunca 40 volta elektroliz yapıldı.

Titanyum levhadan TiO₂ nanotüp üretim düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Elektrolizden sonra levhalar 450 °C' de 1 saat kül fırında ısıtıldıktan sonra 1/3 oranında HF/HNO₃ asitle yıkama işleminin ardından saf sudan geçirildi ve böylece nanotüpler kullanım için hazır hale getirildi (Baran, 2016).



Şekil 3.2. TiO₂ Nanotüp Üretim Düzenegi

3.2.2 Gümüş (Ag) katkılı TiO₂ Nanotüp Üretimi

TiO₂-Nt yüzeyine Ag nanopartiküllerin çöktürülme işleminde glikoz yardımıyla AgNO₃ ün indirgenmesi yöntemi kullanılmıştır. 2 mL konsantre amonyak çözeltisi 50 mL 0,1 M AgNO₃ çözeltisine karıştırarak ilave edilmiştir. Oluşan gümüş oksitin kahverengi partikülleri 2 mL konsantre amonyak çözeltisi ilave edilerek çözülmüştür. Daha sonra 40 mL 1,5 M glikoz çözeltisi amonyaklı gümüş nitrat çözeltisine eklenmiştir. Hazırlanan TiO₂-Nt elektrotlar çözelti içerisinde 15 dk tutulmuştur ve kimyasal çöktürme işlemi sonrası saf su ile yıkanarak 80 °C’de kurutulmuştur (Baran, 2016).

3.3. Fotodegradasyon Deneyleri

Fotodegradasyon deneyinde Cibacron Deep Red C-D boyar maddesinin 100 ppm’ lik (mg/L) çözeltisi hazırlandı. Boyar maddenin maksimum absorbansı UV-visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda $\lambda_{max} = 532$ nm’de ölçülmüştür. Fotodegradasyon üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkileri incelendi.

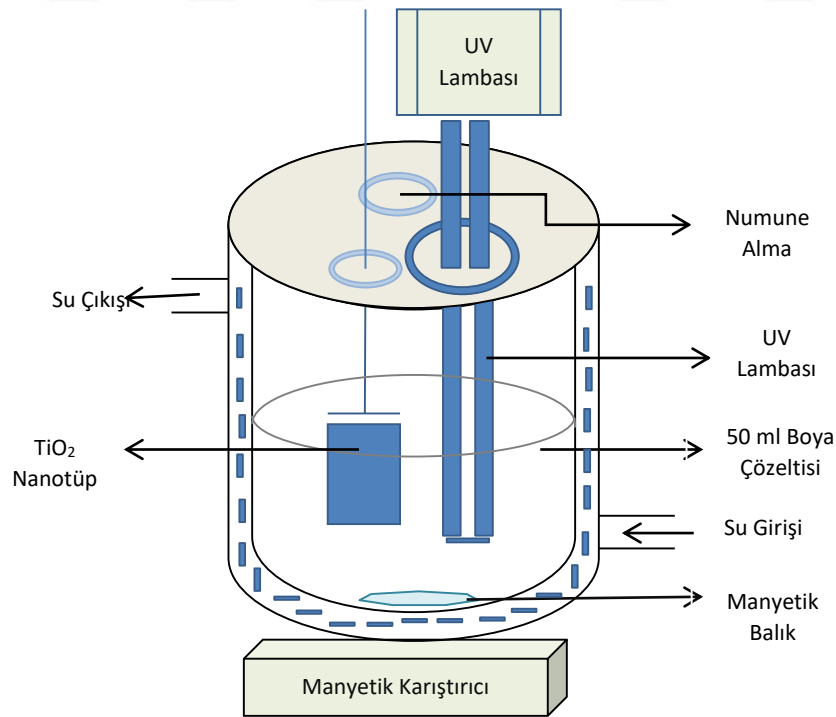
Ayrıca, nanotüpün yeniden kullanımı için tekrar deneyler yapıldı. Fotodegradasyonda konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, değişik konsantrasyonlarda 20, 40, 60

ve 80 mg/L' lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Cibacron Deep Red C-D' in fotodegradasyonu her bir konsantrasyon için 20° C' de pH = 5' te ve hacim olarak 50 mL kullanılarak gerçekleştirildi.

Boyar maddenin fotodegradasyonu üzerine pH'ın etkisi boyar madde çözeltisinin doğal pH'sı olan 5'de, 3, 7 ve 10' da çalışıldı. pH çalışmaları, 20 mg/L konsantrasyon için 20 °C' de, 50 mL hacimde ve 1 adet Ag-TiO₂-Nt (yüzeydeki TiO₂ 0,0025 g) kullanılarak gerçekleştirildi.

Boyar maddenin fotodegradasyonu üzerine sıcaklığın etkisi ise pH = 5' te 20 mg/L konsantrasyon için, 50 mL hacim ve 1 adet Ag-TiO₂-Nt kullanarak 20, 30, 40 ve 50 °C' de çalışıldı.

Nanotüpün yeniden kullanımının araştırılması deneyi ise belirlenen optimum şartlardaki pH = 5 ve T = 20 °C'de 20 mg'L' lik çözeltiden 50 mL alınarak çalışıldı. Fotodegradasyon deney düzeneği ise Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 3. Fotodegradasyon deney düzeneği

3.1.4. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Çözelti ortamından fotodegradasyon ile uzaklaştırılan % boyar madde ve miktarlarının hesaplanmasında sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanıldı.

$$\% \text{ degradasyon} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (3.1.4.1)$$

$$q_t = [(C_0 - C_t) / W] \times V \quad (3.1.4.2)$$

Burada; C_0 : Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_t : Fotodegradasyon sonrası t anında çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L), V: Kullanılan çözülti hacmi (L), q_t : t anında TiO_2 'in ince film ağırlığı başına fotodegradasyonla giderilen boyar madde miktarı (mg/g), W: Titanyum levha üzerindeki TiO_2 'in ince film ağırlığı (g). $C_0 - C_t$: t anında fotodegradasyonla giderilen boyar madde konsantrasyonu (mg/L) sembolleri ile gösterilmiştir.

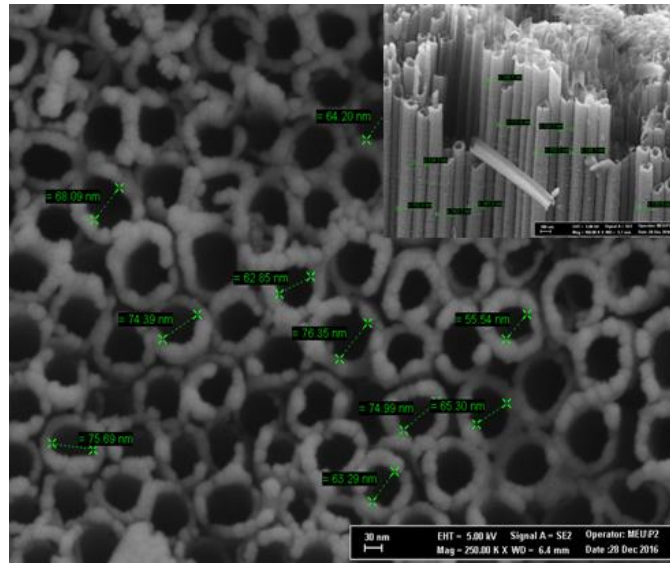
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kullandığımız yöntemde nanotüpü anataz formda TiO_2 oluşturularak katalizör olarak üretilen TiO_2 nanotüp film titanyum levha yüzeyine doğru akım ile iki elektrot anodizasyon tekniği uygulanarak, % 0,3 NH_4F ve % 2 H_2O içeren etilen glikol elektroliti ile 40 V'da ve 3 saatte üretim yapıldı. Üretilen TiO_2 nanotüp elektrotlara ısıl işlem uygulayarak anataz formunun oluşumu sağlandı. Daha sonra TiO_2 nanotüp yüzeyi Ag kaplanarak boya gideriminde kullanıldı. Elde edilen elektrotun yüzey karakterizasyonu için SEM, XRD ve BET yüzey analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen bu elektrotların 254 nm UV ışığı altında Cibacron Deep Red C-D boyar maddesinin giderimindeki fotokatalitik etkisi incelendi. Katalitik etkinliğe boyar madde konsantrasyonu, fotodegradasyon süresi, çözelti pH' sının etkisi ve UV ışık etkisi incelendi. Ag- TiO_2 levhanın ayrıca yeniden kullanımı araştırıldı.

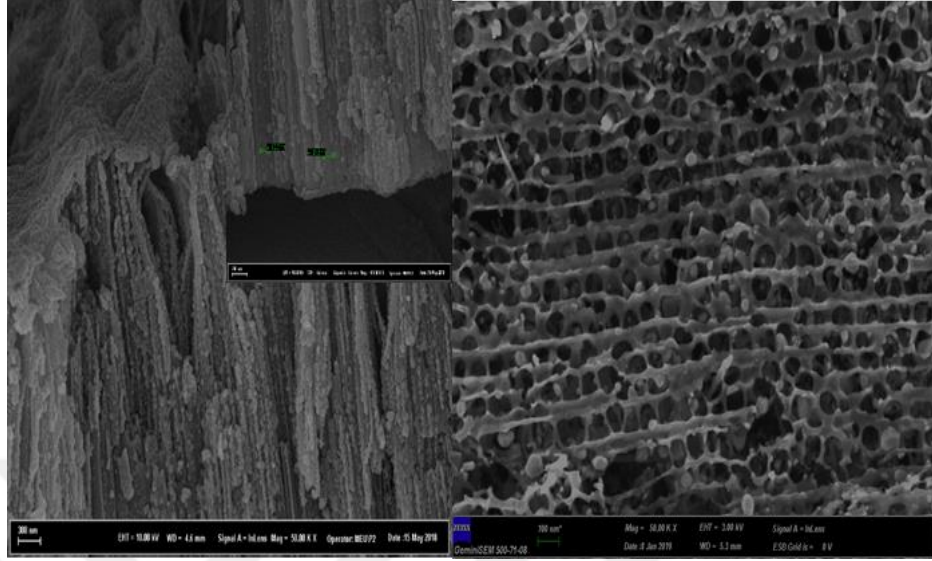
4.1. Ag- TiO_2 nanotüpün SEM, XRD ve BET Yüzey Analizleri

Ag- TiO_2 nanotüpün yüzey karakterizasyonu için SEM, XRD ve BET yüzey analizleri yapıldı. Nanotüplerin SEM görüntüleri Şekil 4. 1. a ve b'de gösterilmiştir.

(a)



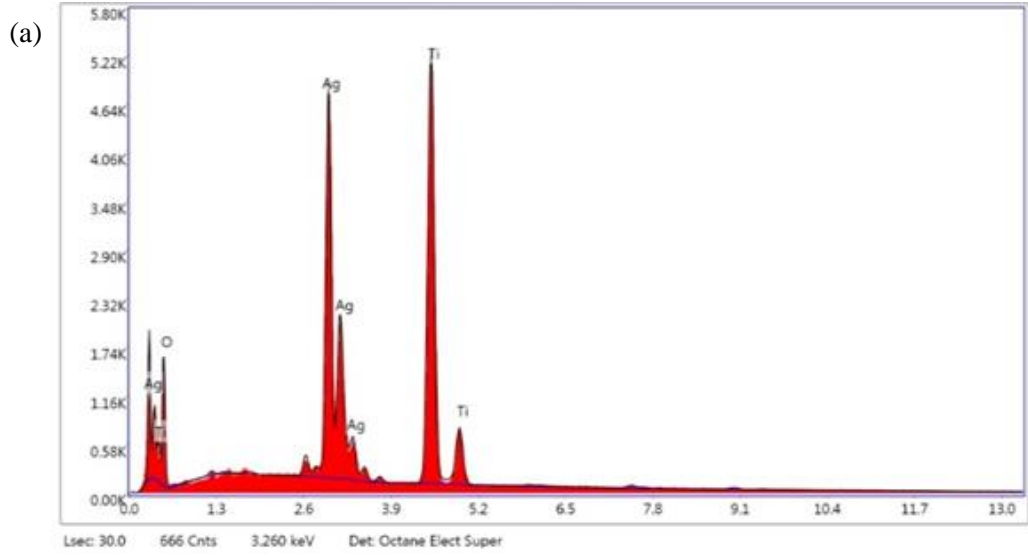
(b)



Şekil 4. 1. (a) TiO₂ nanotüpün ve (b) Ag katkılı TiO₂ nanotüpün üst ve kesit FE-SEM görüntüsü.

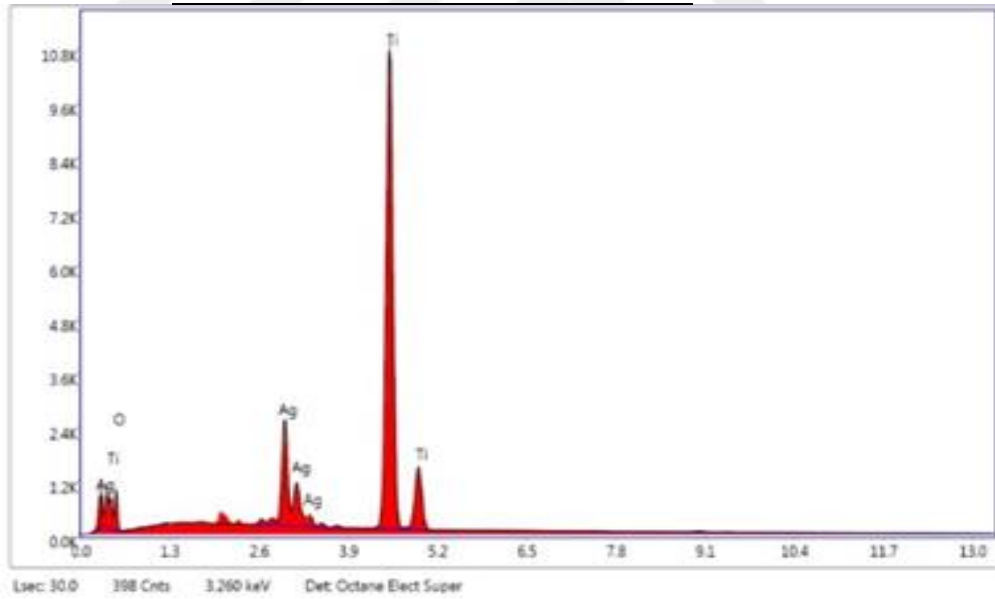
Şekil 4. 1. a'daki SEM görüntülerine dikkat edilirse TiO₂ nanotüplerin görünümü bal peteği örgü yapısına benzer tübüler halde elde edilmiştir. Nanotüp çapları 55,54-76,35-nm arasında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen TiO₂-Nt'lerin uzunluğu ise ortalama 21,30 ± 0,5 nm olarak belirlenmiştir. Anodizyon yöntemiyle TiO₂-Nt'lerin oluşum mekanizması bir seri adımdan meydana gelmektedir. Nanotüp tabakasının gelişimindeki ilk adım ince ve kompakt TiO₂ tabakasının oluşumudur ve kompakt TiO₂ tabakasının kimyasal olarak çözülmesi ile oluşan çukurlar por oluşumunda görev alırlar. Çukur ve porların gelişimi ile poroz bir film tabakasının oluşumunun ardından titanyum oksidasyonu ve porlar arasındaki metalik kısımların etkili çözülmesi sonucu nanotüp yapıların oluşumu gözlenir (Pakes ve ark., 2003).

Gümüşün varlığını doğrulamak ve miktarını analiz etmek için EDX ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.2'de sunulmuştur. XRD sonuçları ise Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Element	Weight %
O	23,82
Ag	36,95
Ti	39,23

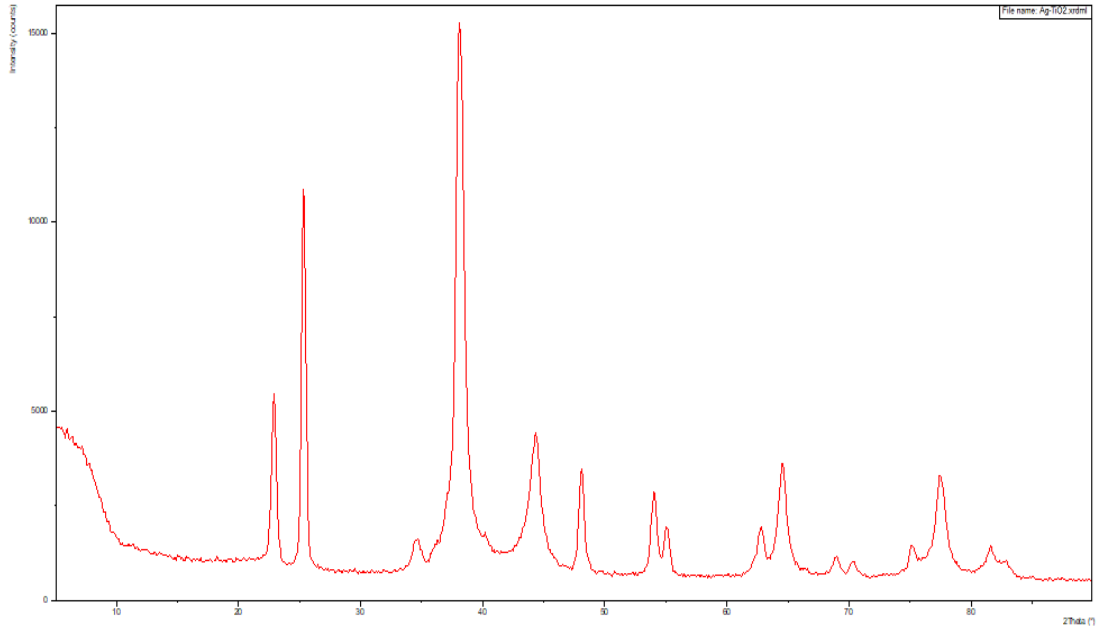
(b)



Element	Weight %
O	16,28
Ag	16,23
Ti	67,49

Şekil 4. 2. Ag katkılı TiO₂ nanotüpün (a) yüzey ve (b) kesit görüntülerinden elde edilen EDX sonucu ve yüzde bileşen miktarları.

Şekil 4.2' den görüldüğü gibi Ag' nin TiO₂-Nt yüzeyine katkılı olduğu görülmektedir. Şekil 4.3' teki XRD görüntülerine dikkat edilirse, 25,32°, 34,68°, 44,21°, 55,12°, 64,57°, 70,37°, 77,47° 2θ değerlerine karşılık gelen sırasıyla (100), (002), (101), (200), (102), (110), (103), (112) hekzagonal ve kübik titanyum yönelimlerine ait piklerin mevcut olduğu belirlenmiştir. 2θ = 25,41°, 38,15°, 48,19°, 54,09°, 55,21° ve 62,83° deki değerlerdeki (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) yönelimlerle anataz TiO₂'nin tetragonal kristal düzlemine karşılık gelen tipik difraksiyon pikleridir. XRD spektrumlarından anataz TiO₂'ye ait piklerin yanı sıra 37,97°, 44,21°, 64,57°, 77,56° ve 83,02° 2θ değerlerine karşılık gelen sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) yönelimlerine sahip kübik gümüş pikleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Ag katkılı TiO₂ nanotüpün XRD Spektrumu

Diğer taraftan, TiO₂ nanotüpün BET yüzey analiz sonuçlarından bulunan tek noktalı yüzey alanını 0,7931 m²/g ve por hacminin 0.004088 cm³/g olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.Fotokatalitik Degradasyon Deneyleri

UV ışığı altında Ag katkıli TiO₂-Nt kullanılarak Cibacron deep red C-D boyasının fotodegradasyonu üzerine aydınlatma süresi, konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular ayrı ayrı yorumlanmıştır. Fotokatalitik giderim mekanizması ise aşağıda açıklanmıştır.

4.2.1. Boyar Maddenin Fotodegradasyonu Üzerine Sürenin Etkisi

Cibacron Deep Red C-D Fotokatalitik giderimi üzerine sürenin etkisi, farklı konsantrasyon, pH ve sıcaklıklar için 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 ve 420. dakikalarda incelendi. En fazla giderimin 420. dakikada meydana geldiği görüldü. 420.dakikadan fazla sürelerde de çalışılmasına rağmen giderimin değişmemesinden dolayı bu çalışmada son ölçümler 420. dakikada alındı.

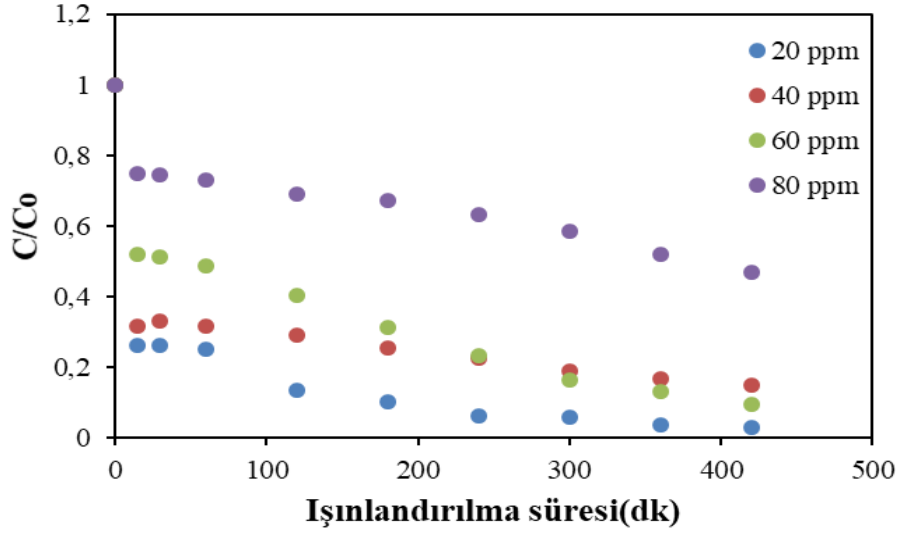
4.2.2.Boyar Maddenin Fotodegradasyonu Üzerine Konsantrasyonunun Etkisi

Cibacron Deep Red C-D'nin sulu ortamda nanotüp kullanarak fotokatalitik giderimi 254 nm UV ışığı altında 25°C ve pH 5' de 20, 40, 60 ve 80 mg/L' lik konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı konsantrasyonlar için Ag-TiO₂-Nt kullanarak 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D'nin % fotokatalitik giderim değerleri

t (dk)	20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L
15	73,72	83,19	82,06	81,32
30	73,96	83,78	83,45	81,37
60	74,80	84,25	84,05	82,55
120	86,60	85,94	85,87	82,71
180	89,64	87,32	87,27	83,20
240	93,94	88,75	88,05	84,23

300	94,04	90,62	88,64	87,05
360	96,26	91,69	89,15	87,52
420	96,90	92,59	90,72	88,25



Şekil 4.4. UV ışığı altında farklı konsantrasyonlardaki Cibacron Deep Red C-D boyarmaddesinin Ag-TiO₂-NT elektrot kullanarak fotokatalitik giderimi. (T:25 °C, pH:5).

Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi, tüm konsantrasyonlar için fotodegradasyon süresinin boyar maddenin % fotokatalitik giderim değerlerinde bir artış oluşturduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.4’te ise Ag-TiO₂-Nt kullanarak UV ışınlandırması ile Cibacron Deep Red C-D’in konsantrasyonundaki azalmayı göstermektedir Şekilde görüldüğü gibi UV ışığı etkisiyle en fazla konsantrasyon azalması 20 ppm’lik boya çözeltisi için meydana gelmiştir. Bu konsantrasyon azalması 20 mg/L’den 80 mg/L’ye artan konsantrasyonla daha da azalma göstermiştir. Yani fotokatalitik giderim yüzdesinin düşük konsantrasyonlarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneğin, 420. dakikada 20, 40, 60 ve 80 mg/L için en yüksek fotokatalitik giderimin sırasıyla % 96,90, % 92,90, % 90,72 ve % 88 olduğu belirlenmiştir. Artan boyar madde konsantrasyonu ile % fotokatalitik etkinliğin (giderimin) azalması şu şekilde açıklanabilir. Konsantrasyon arttıkça çözelti ortamına giren UV ışığının nüfuz etmesi, daha düşük konsantrasyonlu ortamdakine göre, biraz

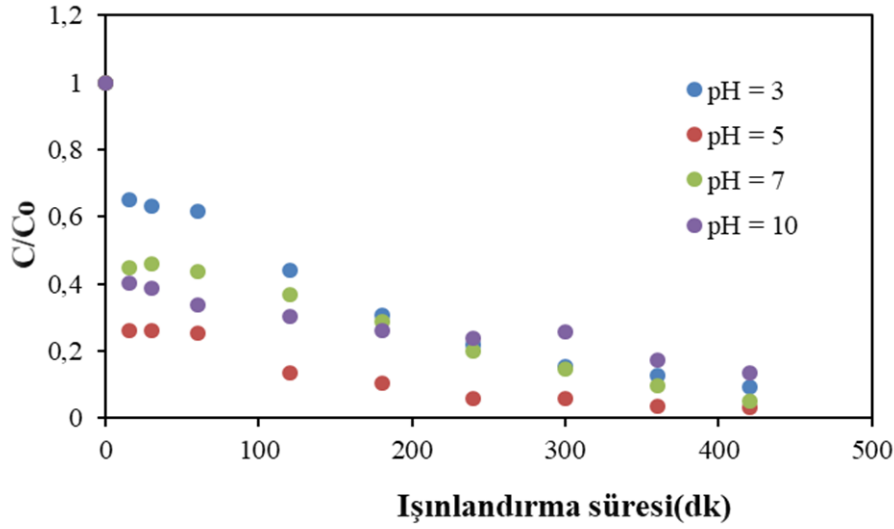
daha azalır ve dolayısıyla boyayı degradasyona uğratabilecek $\cdot\text{OH}$ radikali oluşumu daha az olur, bu da daha az oranda boya degradasyonuna neden olur.

4.2.3. Boyar Maddenin Fotodegradasyonu Üzerine pH' nın Etkisi

Ag-TiO₂-Nt ile gerçekleştirilen fotodegradasyonda ortamının pH'sı oldukça önemlidir. Çünkü ortam pH sının Ag-TiO₂-Nt yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu OH \cdot radikallerinin üretiminde de önemli rol oynamaktadır. Ortamda bulunan H⁺ ve OH⁻ iyonları TiO₂ yüzeyini ve boyar maddenin fotodegradasyonla renk giderimini etkilemektedir. Burada, boyar maddenin fotokatalitik giderim üzerine pH'nın etkisini araştırmak için 3, 5 (doğal pH), 7 ve 10'luk pH değerlerinde çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de ve fotokatalitik degradasyon etkinliği ise Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı pH'larda Ag-TiO₂-Nt kullanarak 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D 'in % fotokatalitik giderim değerleri

t (dk)	pH = 3	pH = 5	pH = 7	pH = 10
15	44,96	73,72	54,97	53,80
30	46,74	73,96	54,08	52,06
60	48,35	74,80	56,23	52,91
120	55,87	86,60	63,20	61,81
180	69,27	89,64	71,24	70,92
240	78,05	93,94	79,82	74,28
300	84,64	94,04	85,18	76,24
360	87,15	96,26	90,19	82,68
420	90,72	96,90	92,01	86,43



Şekil 4.5. Farklı pH'larda Ag-TiO₂-Nt kullanarak UV ışınlandırması ile Cibacron Deep Red C-D'in konsantrasyonundaki azalma (C₀: 20 mg/L, T: 25 °C).

Şekil 4.5, 20 mg/L boyar madde konsantrasyonu için T = 25 °C' de farklı pH'larda Ag-TiO₂-Nt kullanarak UV ışınlandırması ile Cibacron Deep Red C-D'in konsantrasyonundaki azalmayı göstermektedir. Boya çözeltisinin konsantrasyonundaki en fazla azalma pH = 5' te meydana gelmiştir. Bu durum en fazla % fotokatalitik giderimin olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, her bir pH için fotodegradasyon süresinin artmasıyla boyar maddenin % fotokatalitik gideriminde artma olduğu gözlenmiştir. En yüksek fotokatalitik giderimin tüm pH'lar için 420. dk. da meydana geldiği görülmüştür. Örneğin, 420. dakikada ise maksimum fotokatalitik giderimin sırasıyla pH 3, 5, 7 ve 10 için sırasıyla % 90,72, % 96,90, % 92,01 ve % 86,43 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.5'e dikkat edilirse pH 3' den pH 5'e artan pH ile % fotokatalitik giderimin arttığı, pH 5'ten sonraki pH'larda ise fotokatalitik giderimde azalmaların olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise şöyle açıklanabilir. Alkali ortamda H₂O₂, H₂O₂/HO₂⁻ dengesini oluşturarak deprotonasyona uğrar. HO₂⁻ türleri de H₂O₂ ile reaksiyona girerek, UV ışığı altında ·OH radikalının yerine dioksijen (O₂) ve suya (H₂O) dönüşür ve OH⁻ radikallerinin azalması ile de fotokatalitik degradasyonda azalma gözlenir. Benzer

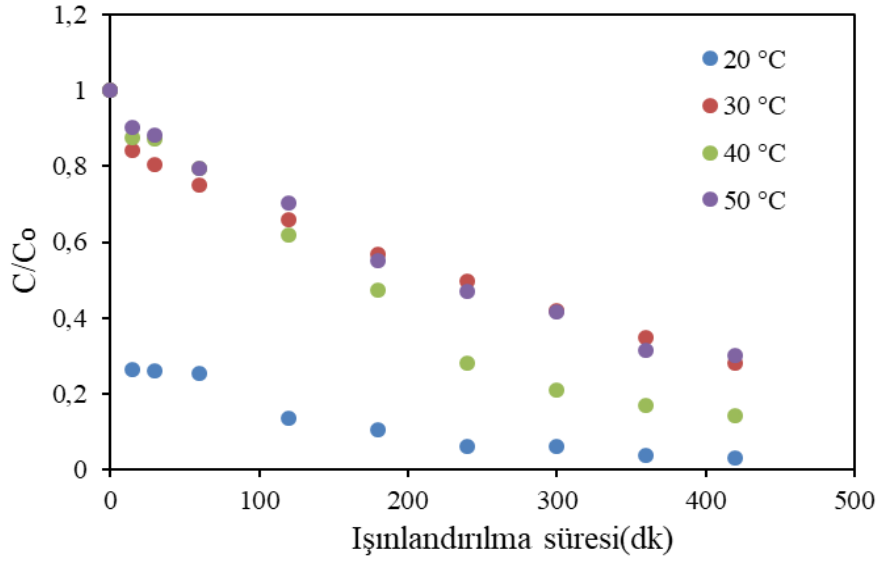
bir sonuç UV/H₂O₂ altında maxilon yellow 4GL boyasının fotodegradasyonu için de elde edilmiştir (Karaoğlu ve ark., 2012).

4.2.4. Boyar Maddenin Fotodegradasyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın fotokatalitik giderime etkisi, 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve pH = 5' te 20, 30, 40 ve 50°C'de yapılan deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda Ag-TiO₂-Nt kullanarak elde edilen kullanarak Cibacron Deep Red C-D'in % fotokatalitik giderim değerleri Çizelge 4.3' te ve bu değerlere göre çizilen grafik ise Şekil 4.6'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda Ag-TiO₂-Nt kullanarak 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D 'in % fotokatalitik giderim değerleri

t (dk)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
15	73,72	34,96	12,44	9,58
30	73,96	36,74	12,79	11,72
60	74,80	38,35	20,48	20,13
120	86,60	55,87	38,17	29,77
180	89,64	69,27	52,65	44,79
240	93,94	78,05	72,13	53,01
300	94,04	84,64	78,92	58,55
360	96,26	87,15	83,25	68,56
420	96,90	90,72	85,68	69,96



Şekil 4.6. UV ışığı altında farklı sıcaklıklarda Cibacron Deep Red C-D boyarmaddesinin Ag-TiO₂-NT elektrot kullanarak fotokatalitik giderimi (C₀: 20 mg/L, pH=5).

Şekil 4.6 20 mg/L boyar madde konsantrasyonu için pH=5' te farklı sıcaklıklarda Ag-TiO₂-Nt kullanarak UV ışınlandırması ile Cibacron Deep Red C-D'in konsantrasyonundaki azalmayı göstermektedir. Boyanın konsantrasyonundaki en fazla azalma 20 °C' de meydana gelmiştir. 20 °C'den 50 °C' ye kadar artan sıcaklıkla ise konsantrasyon azalmasının yavaşladığı görülmektedir. Bu durum en yüksek % fotokatalitik giderimin 20 °C'de meydana geldiğini ve sıcaklığın 20 °C'den 50°C'ye artmasıyla fotokatalitik giderimde azalmaların olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.3' tende görüldüğü gibi tüm sıcaklıklar için fotokatalitik giderimin 15. dakikadan 420. dakikaya kadar arttığı ve en yüksek fotokatalitik giderimin tüm pH'lar için 420. dk. da meydana geldiği görülmüştür. Örneğin, 420. dakikada ise maksimum fotokatalitik giderimin sırasıyla 20, 30, 40 ve 50 °C için sırasıyla % 96,90, % 90,72, % 85,68 ve % 69,96 olduğu bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta % fotokatalitik giderimin daha az olmasının nedeni, yüksek sıcaklıkta aktive olan boyar madde moleküllerinin (Boya^{*}) birbirleriyle çarpışmak suretiyle self quenching (kendini söndürme) oluşturarak temel hale dönmelerine ve uyarılmış halde boyar madde molekülleri sayısında bir azalmaya neden

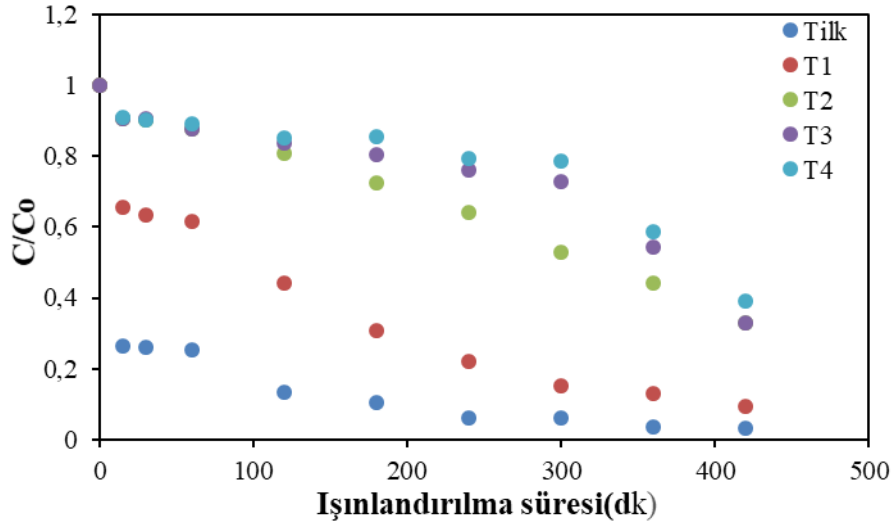
olur. Dolayısıyla ortamdaki süperoksit radikal anyonu veya OH radikali ile daha az sayıda boya degradasyona uğramış olur.

4.2.5. Ag-TiO₂ Nanotüpün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Ag-TiO₂-Nt yeniden kullanımı için 4 tekrarlı çalışma yapıldı. Yapılan çalışmada Cibacron Deep Red C-D 'in boyar maddesinin % fotodegradasyon değerleri Çizelge 4.5'de ve bu değerlere göre çizilen grafik ise Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Ag-TiO₂-Nt tekrar kullanarak 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D 'in % fotokatalitik giderim değerleri

Tekrar					
t (dk)	T_{ilk}	T₁	T₂	T₃	T₄
15	73,72	34,96	27,97	9,58	9,11
30	73,96	36,74	8,505	9,35	9,90
60	74,80	38,35	13,47	12,44	10,95
120	86,60	55,87	19,85	16,41	14,73
180	89,64	69,27	27,98	19,45	14,42
240	93,94	78,05	25,85	23,85	20,85
300	94,04	84,65	47,95	27,15	21,57
360	96,26	87,15	52,455	45,69	41,45
420	96,90	90,72	70,14	66,95	61,05

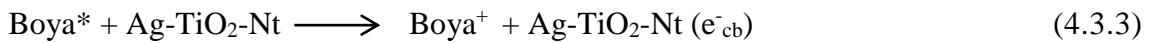
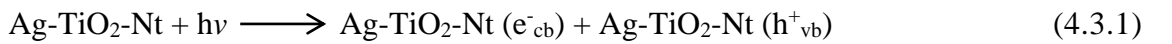


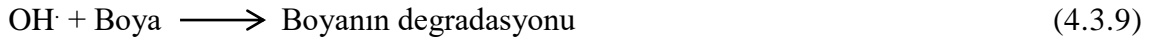
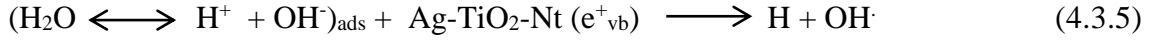
Şekil 4.7. Ag-TiO₂-Nt kullanarak UV ışığı altında Cibacron Deep Red C-D'in konsantrasyonundaki azalma üzerine tekrar kullanımın etkisi (C₀: 20 mg/L, 25 °C).

Elde edilen çizelge ve şekillerden de görüldüğü üzere, Ag-TiO₂-Nt'ün 15. ve 420. dakikalar arasındaki % fotokatalitik giderim değerleri ilk kullanım için % 73,72 ile % 96,90 arasında iken, 1. tekrarda % 34,96 ile % 90,72, 2. tekrarda %27,97 ile % 70,14, 3. tekrarda % 9,58 ile % 66,95 ve 4. tekrarda % 9,10 ile % 61,05 olduğu belirlendi. 420. dakikadaki maksimum % fotokatalitik giderimin ilk kullanımda % 96,90 olduğu, 1, 2, 3 ve 4. tekrar kullanımlarda ise sırasıyla % 90,72 % 70,14,% 66,95 ve % 61,05 şeklinde azalmalar gösterdiği belirlendi.

4.3. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Gümüş katkılı titanyum dioksit nanotüp (Ag-TiO₂-Nt) kullanarak, UV ışığı altında Cibacron deep red C-D boyasının degradasyon mekanizması aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi açıklanabilir.





Ag-TiO₂-Nt, UV ışığına maruz kaldığında Ag'nin Fermi seviyesinin altındaki elektronlar, E_f (Fermi enerjisi)'nin altında (h⁺_{vb}) oluşturularak yüzey plasmon (valens ve iletkenlik bandı arasındaki boşluk) hale uyarılır. Böylece Ag'den gelen enerjistik elektronlar TiO₂-Nt' nin iletkenlik bandına uyarılır ve TiO₂'nin valens bağı, elektron akseptör olarak davranıp kolaylıkla süperoksit anyon radikallerini (O₂⁻) oluşturarak akabinde protonasyon ile (·O₂H) radikallerini meydana getirir. ·O₂H radikalleri de denklem 7'ye göre H₂O₂' ye dönüşür ve H₂O₂ denklem 8' göre ·OH radikallerini oluşturur. ·OH radikalleri de boya ile etkileşerek boyayı degradasyona uğratar (Mirkhani ve ark., 2009; Avciata ve ark., 2016).

4.4. Aktif karbon üzerine Cibacron Deep Red C-D'nin adsorpsiyonu

Bu bölümde Cibacron Deep Red C-D'nin fotokatalitik degradasyon sonuçlarını aktif karbon adsorpsiyonu ile mukayese etmek için, aktif karbon üzerine Cibacron Deep Red C-D'nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, 20 ppm başlangıç boyar madde konsantrasyonu baz alınarak, pH 5'de ve 20 °C'de 0,01, 0,1 ve 0,25 gram aktif karbon alınarak çalışıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Aktif karbon üzerine 50 mg/L Cibacron Deep Red C-D 'nin adsorpsiyon sonuçları

Aktif Karbon (g)	0,01	0,1	0,25
t (dk)	% Adsorpsiyon		
1,5	44,96	59,625	98,75
2,5	46,74	59,98	99,75

5	48,35	66,06	100
15	55,87	72,67	-
30	69,27	99,84	-
60	78,05	100	-
120	84,64	-	-
180	87,15	-	-

Ag-TiO₂-Nt kullanılmasıyla Cibacron deep red C-D'nin 180. dakikadaki fotokatalitik giderimi % 89,64 iken 0,01 g aktif karbonun kullanılmasıyla ortamdan giderilen boyanın %87,25 olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, aktif karbon miktarının 0,01 g'dan 0,1 gr'a 10 kat artırılmasıyla boyanın tamamının (%100'nün) 60.dakikada giderildiği, 0,25 g aktif karbon kullanımı ile de boyanın tamamının 5 dakika gibi çok kısa bir sürede giderildiği belirlenmiştir. Bu sonuçlardan, Cibacron deep red C-D'nin adsorpsiyonunda aktif karbonun da çok etkili olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Cibacron Deep Red C-D boyar maddesinin fotokatalitik giderimi Ag-TiO₂-Nt elektrot kullanılarak incelenmiştir. Fotokatalitik giderim üzerine çözelti konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve süresinin etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda, Ag-TiO₂-Nt kullanarak Cibacron Deep Red C-D'in maksimum fotokatalitik gideriminin 20 ve 100 mg/L'lik konsantrasyonlar için % 96,78 ile % 88,25 arasında olduğu belirlenmiştir.

Farklı pH'larda yapılan çalışmada ise en yüksek fotokatalitik giderimin pH = 5'te meydana geldiği görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmada ise en yüksek fotokatalitik giderimin 20°C de meydana geldiği görülmüştür. Ag-TiO₂-Nt olmadan UV ışığı altında ise herhangi bir giderim gözlenmemiştir. Bu nedenle Cibacron Deep Red C-D' in sulu ortamdan giderilmesi için Ag-TiO₂-Nt'ün oldukça etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca, Ag-TiO₂-Nt'ün 4 tekrara kadar kullanılabilirdiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, Ag-TiO₂-Nt'ün Cibacron Deep Red C-D boyar maddesinin fotokatalitik giderim yöntemi ile renginin giderilmesinde dört tekrara kadar kullanılabilirdiği belirlenmiş olup, Ag-TiO₂-Nt'ün tercih edilebilir olduğunu ortaya koymuştur. Tekrar kullanım özelliği Ag-TiO₂-Nt elektrotunun mükemmel bir dayanıklılık ve kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Ag-TiO₂-Nt'ün fotokatalitik giderimde oldukça etkili olduğu ve çevreye zararsız bir fotokatalizör olabileceği söylenebilir. Ayrıca, diğer boyar maddelerin de Ag-TiO₂-Nt kullanarak fotokatalitik giderimde kullanılabilirdiği kanaatine varılmıştır.

6.KAYNAKLAR

- Acemioglu, B. 2005. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal*. 106, 73-81.
- AlKahtani R. N., 2018, The implications and applications of nanotechnology in dentistry: A review. *Saudi Dental Journal* 30, 107–116.
- Andronic, L., Duta, A., 2008. The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange. *Materials Chemistry and Physics* 112:1078-1082.
- Anonymous, 2007. Her Alanda Nano Teknolojisi. *Tekstil&Teknik*, 23(264): 138.
- Avcıata O., Benli Y., Grdk S., Koyun ., 2016. Ag Doped TiO₂ Nanoparticles Prepared By Hydrothermal Method And Coating Of The Nanoparticles On The Ceramic Pellets For Photocatalytic Study: Surface Properties And Photoactivity. *Journal of Engineering Technology and Applied Sciences*, 1: .34-50,
- Baran, E., 2016 “Ti/ TiO₂ nanotüp, Ti/ TiO₂-NT, -Ag, Ti/ TiO₂-NT, -Ag -co(PIn-P3HT) elektrotların LiI/I₂ elektrolitindeki elektrokimyasal davranışları”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baştürk, E., Karatas M., 2015. Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 299, 67-72.
- Ateş, H., Bahçeci, E. 2015. Nano Malzemeler için retim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part: C, Tasarım Ve Teknoloji*, 3(2): 483-499.
- Bavykin, D.V. and Walsh, F.C., 2010. Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications. *Royal Society of Chemistry*. Cambridge, UK. 154-159.
- Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, M. 2000. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials, *LACER* No. 5.
- Bozkaya, Y. 2006. Nanoteknoloji ve Uygulamaları. *Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Araştırma Birimi, Nanoteknoloji ve uygulamaları*.
- Bykpinar, ., 2011. Yüzeyi Farklı Karboksilik Asitlerle Modifiye Edilerek Yeni TiO₂Fotokatalizrlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Carneiro, P.A., Osugi M.E., Sene J.J., Anderson M. A., Zanoni M.V.B., 2004. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. *Electrochimica Acta* 49 : 3807-3820.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-117.
- Costa, L.L., Prado A.G.S., 2009. TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 20: 45-49.

- Diler, E. 2010. Sulu ortamda bulunan azoboyar maddelerin Ç.Ü. Biyoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile parçalanması ve kinetik parametrelerin belirlenmesi, Ç. Ü. Kimya Anabilimdalı Yüksek Lisans Tezi Sayfa 27-32.
- Eder, D., Motta, M. and Windle, A.H., 2009. Iron-doped Pt–TiO₂ nanotubes for photo-catalytic water splitting. *Nanotechnology*, 20:1-6.
- Elena Villena de Francisco, Rosa M.García-Esteva, 2018. Nanotechnology in the agrofood industry. *Journal of Food Engineering*. 238 Pages 1-11.
- Esen, B.,2011 Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerin incelenmesi, A. Ü. Kimya Anabilimdalı Yüksek Lisans Tezi Sayfa 20-27.
- Fujishima A., Rao T.N. and Tryk D.A., 2000a. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1:1-21.
- Fujishima, A., Rao T.N., Tryk D.A., 2000b. TiO₂ Photocatalysts and Diamond Electrodes. *Electrochimica Acta*, 45(28): 4683-4690.
- Ghodbane and Hamdaoui, 2007. Decolorization of antraquinonic dye,C.I.Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes.
- Gupta, S.M., Tripathi, 2011. A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, 56: 1639-1657.
- Iranifam M., Zarei M., Khataee A. R. 2011. "Decolorization of C. I., “Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659 (1): 107-112
- Kariyajjanavar, P., Jogtappa, N., Nayaka, Y. A. 2011. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method 2-1, 3-1.
- Karaoğlu, M.H., Doğan, M., Alkan, M., Uğurlu, M. 2012. Photooxidative degradation of cationic dyes using UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ process. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21 (7): 1758-1763.
- Lee, J.H., Jung, K.Y. and Park, S.B., 1999. Modification of titania particles by ultrasonic spray pyrolysis of colloid. *Journal of Materials Science*, 34: 4089-4093.
- Li, J., Zheng L., Li L., Xian Y., Jin L., 2007. Fabrication of TiO₂/Ti electrode by laser-assisted anodic oxidation and its application on photoelectrocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials B139*: 72-78.
- Liu, K.I., Hsueh, Y.C., Su, C.Y., Perng, T.P., 2013. Photoelectrochemical application of mesoporous TiO₂/WO₃ nanohoneycomb prepared by sol-gel method, *International journal of hydrogen energy*, 38:7750-7755.
- Marques, C, Tavares J, Oliveira L.F. 2002. Show more Photocatalytic degradation of C.I. Reactive Blue 19 with nitrogen doped TiO₂ catalysts thin films under UV/visible light.
- Mirkhani, V., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Habibi, M. H., Rostami-Vartooni, A., 2009. Photocatalytic degradation of azo dyes catalyzed by Ag doped TiO₂ photocatalyst, *Journal of Iranian Chemical Society* 578-587.

- Natarajan, T.S., Bajaj, H.C., Tayade R.J., 2014, "Preferential adsorption behavior of methylene blue dye onto surface hydroxyl group enriched TiO₂ nanotube and its photocatalytic regeneration.
- Pal, B., Kaur R., Grover I.S., 2015. Superior adsorption and photodegradation of eriochrome black-T dye by Fe³⁺ and Pt⁴⁺ impregnated TiO₂ nanostructures of different shapes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Pakes, A., Thompson, G.E., Skeldon, P., Morgan, P.C., 2003. Development of porous anodic films on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte. *Corrosion Science*, 45:1275-1287.
- Prado, A.G.S., Costa L.L., 2009. Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 169:297-301.
- Şam, E.D., 2007. Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri. İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği-Doktora Tezi 120 sayfa.
- Siddique, M., Farooq R., Price G.J., 2014. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. *Ultrasonic Sonochemistry* 21, 1206-1212.
- Şahin, D. 2010. Au-TiO₂ katalizörlüğünde Etanolden fotokatalizle Hidrojen üretimi, 25-26.
- Tanaka, K., Capule, M.F.V., Hisanaga, T., 1991. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187: 73-76.
- Uğurlu, M., Karaoğlu, H., 2009. Removal of some compounds from bleached kraft mill effluent by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as photocatalyst, *Environmental Science and Pollution Research*, 16: 265-273.
- Vahid, B., Khataee A., 2013. Photoassisted electrochemical recirculation system with boron-doped diamond anode and carbon nanotubes containing cathode for degradation of a model azo dye. *Electrochimica Acta* 88: 614-620.
- Wang, R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M. ve Watanabe T., 1997. Light-Induced Amphiphilic Surfaces *Nature*, 388: 431-432.
- Wang, C.H., Lin Y.T., Yuan H.M., 2013. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound, 40, Issue 5, pp 1867-1876.
- Yazıcı, E. 2009. Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nanopartiküllerin Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Zhang, Q., Gao, L., Guo, J., 2000. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26: 207-215.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serpil PUSAT DENİZOĞLU
Doğum Yeri : ELAZIĞ
Doğum Tarihi : 24.03.1981
E-Posta : pusats@gmail.com
Yabancı Dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU (Okul, Mezuniyet Yılı, Şehir)

Ortaöğretim : Balakgazi Lisesi, 2001, ELAZIĞ
Lisans : İnönü Üniversitesi, 2005, MALATYA
Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi