T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2,4 DİKLOROFENOKSİASETİK ASİTİN FOTOKATALİTİK DEGREDASYONU İÇİN TİTANYUM DİOKSİT ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

YELİZ YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Dilek DURANOĞLU

Ağustos, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2,4 DİKLOROFENOKSİASETİK ASİTİN FOTOKATALİTİK DEGREDASYONU İÇİN TİTANYUM DİOKSİT ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

Yeliz YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 02.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Dilek DURANOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Dilek DURANOĞLU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi İnci SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Rezan Demir ÇAKAN
Gebze Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Dilek DURANOĞLU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan 2,4 Diklorofenoksiasetik Asitin Fotokatalitik Degredasyonu İçin TiO_2 Üretim Prosesinin Optimizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Yeliz YILMAZ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2016-07-01-YL07 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanma sürecinin her aşamasında gerek bilimsel konularda gerekse manevi anlamda yardımlarını esirgemeyerek gelişimime katkıda bulunan değerli hocam, Sayın Doç Dr. Dilek Duranoğlu'na her zaman gösterdiği ilgi, özen, sabır ve güler yüzü için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yeliz YILMAZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xii

ÖZET xiiii

ABSTRACT xiv

1 Giriş 1

1.1 Literatür Özeti.....1

1.2 Tezin Amacı.....3

1.3 Hipotez.....3

2 Pestisitler- Fotokatalitik Degradasyon- Deneysel Tasarım 4

2.1 Pestisitler.....4

2.1.1 2,4 Diklorofenoksiasetik Asit (2,4 D) 5

2.1.2 Pestisitlerin İnsan ve Çevreye Etkileri.....6

2.1.3 Giderim Yöntemleri.....6

2.2 Fotokatalitik Degradasyon.....7

2.2.1 Fotokatalizörler.....7

2.2.2. TiO_2 Fotokatalizörü.....12

2.2.3 Fotokatalitik Etkinliğe Etki Eden Parametreler.....16

2.3 Deneysel Tasarım.....17

2.3.1 Tam Faktöriyel Deneysel Tasarımlar.....17

2.3.2 Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımlar.....18

2.3.3 Merkezi Bileşik Tasarım.....18

2.3.4 Üç Seviyeli Faktöriyel Tasarım……..18
2.3.5 Box-Behnken Tasarımı……19
3 Deneysel Çalışmalar 21
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar……21
3.2 Deneysel Çalışmalar……22
3.2.1 Titanyum Dioksitin (TiO_2) Hazırlanması……22
3.2.2 TiO2'in Fotokatalitik Etkinliğine Etki Eden Parametrelerin Deneysel Tasarım ile İncelenmesi……23
3.2.3 Fotokatalitik Degradasyon Deneyleri……25
3.2.4 2,4 D Analizi……26
3.2.5 2,4 D'in Fotokatalitik Degradasyonunun Kinetik Açıdan İncelenmesi……27
4 Deneysel Çalışmaların Değerlendirilmesi 28
4.1 2,4 D 'in Fotokatalitik Degradasyonu……28
4.2 2,4 D'in Fotokatalitik Degradasyon Kinetiği……29
4.3 Model Denklemin Geliştirilmesi……30
4.3.1 Model Denklemin Uygunluğunun İncelenmesi……31
4.3.2 Cevap Yüzey Grafikleri……33
4.4 Proses Parametrelerinin Optimizasyonu……35
4.5 Optimum Şartlarda Üretilen TiO_2 Numunelerinin Karakterizasyonu……36
5 Sonuç ve Öneriler 40
A Deneyel Tasarım ile elde edilen TiO_2 Numunelerinin Degradasyon Reaksiyonları Sonucu Çizilen Ln (C_0/C_t)- Zaman Grafikleri 42
B OPT-1 ve OPT-2'ye ait Degradasyon Reaksiyonları Sonucu Çizilen Ln (C_0/C_t) - Zaman Grafikleri 45
C OPT-1 ve OPT-2'ye ait Hacimsel Boyut Dağılım Grafikleri 46
Kaynakça 47
Tezden Üretilmiş Yayınlar 51

SİMGE LİSTESİ

K	Adsorpsiyon sabiti
Ef	Bant boşluk enerjisi
λ	Dalga boyu
R	Deneme
N	Deney sayısı
h^+	Elektron boşluğu
k	Faktör sayısı
R^2	Korelasyon katsayısı
n_0	Merkezde tekrarlanan deney sayısı
k’	Tepkime hız sabiti
r_R	Tepkime hızı
t	Tepkime süresi

KISALTMA LİSTESİ

2,4 D	2,4 Diklorofenoksiasetik Asit
2,4 DP	2,4-diklorofenoksipropiyonik asit
OPT1	Optimum 1 şartlarında üretilen TiO_2
OPT2	Optimum 2 şartlarında üretilen TiO_2
PZC	Sıfır Yük Noktası (Point of Zero Charge)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 2,4 D 'in Kimyasal Yapısı……..5
Şekil 2.2 İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri……8
Şekil 2.3 Brokit – Anataz – Rutil Fazları Kristal Yapıları ……13
Şekil 2.4 TiO_2 Fotokatalizörünün Uyarılmasının Şematik Gösterimi……14
Şekil 2.5 Box Behnken Model Tasarımı……19
Şekil 3.1 TiO_2 Üretim Prosesi……23
Şekil 3.2 Fotokatalitik Degradasyon Deney Düzeneği……26
Şekil 4.1 T=0 Anından İtibaren 2,4 D Konsantrasyonun Zamanla Değişimi……28
Şekil 4.2 TIP ve HNO_3 Asidi Miktarına Bağlı Cevap Yüzey Grafiği……33
Şekil 4.3 TIP Miktarı ve Yaşlandırma Süresine Bağlı Cevap Yüzey Grafiği……34
Şekil 4.4 HNO_3 Konsantrasyonu ve Yaşlandırma Süresine Bağlı Cevap Yüzey Grafiği……35
Şekil 4.5 Ticari TiO_2, OPT- 1 ve OPT- 2 numunelerine ait XRD görüntüleri……37
Şekil 4.6 Ticari TiO_2 'e ait SEM görüntüsü……39
Şekil 4.7 OPT-1'e ait SEM görüntüsü……39
Şekil 4.8 OPT-2'ye ait SEM görüntüsü……39

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Pestisitlerin Sınıflandırılması……..4
Tablo 2.2 2,4 D'in Fiziksel Özellikleri……..5
Tablo 2.3 Bazı Yarı İletkenlerin Bant Boşluk Enerjileri ve Dalga Boyu……..9
Tablo 2.4 Fotokatalizörlerin Uygulama Alanları……..11
Tablo 2.5 TiO_2'in Rutil ve Anataz Formunun Özellikleri……..13
Tablo 3.1 Deneysel Çalışmalar Sırasında Kullanılan Kimyasallar……..21
Tablo 3.2 Box-Behnken Tasarım için Kodlanmış Değerler……..23
Tablo 3.3 Box-Behnken Tasarımına ait Deney Planı……..24
Tablo 3.4 Degradasyon Deneylerinde Kullanılan Parametreler……..25
Tablo 4.1 2,4 D Degradasyon Tepkimesine Ait Kinetik Model Sonuçları……..29
Tablo 4.2 Box Behnken Tasarım ile Geliştirilen Model Denkleme Ait Katsayılar..30
Tablo 4.3 ANOVA Analizi Sonuçları……..31
Tablo 4.4 Box Behnken Deneysel Tasarım Sonuçları ve Hata Değerleri……..32
Tablo 4.5 Optimum TiO_2 Üretim Proses Parametreleri……..36
Tablo 4.6 Optimize TiO_2 ile Gerçekleştirilen 2,4 D Degradasyon Tepkimesine ait Kinetik Model Sonuçları……..36
Tablo 4.7 Optimize TiO_2 ve Ticari TiO_2 'e ait Zeta Potansiyel Değerleri ve Boyut .38

ÖZET

2,4 DİKLOROFENOKSİASETİK ASİTİN FOTOKATALİTİK DEGREDASYONU İÇİN TİTANYUMDİOKSİT ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

Yeliz YILMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç Dr. Dilek DURANOĞLU

Pestisitlerin, topraktaki taşınabilirliği ve sürekliliği nedeniyle yer altı sularına karışma ve ayrıca sudaki yüksek çözünürlüğü nedeniyle suda uzun süre kalma potansiyelleri yüksektir. 2,4 Diklorofenoksi asetikasit (2,4D) dünyada en çok kullanılan pestisitlerin başında gelmektedir. Kolay kullanılabiliyor olması ve ucuz olması tarımda kullanımını arttırmaktadır. Pestisitlerin sulardan ve topraktan giderimi üzerine biyolojik ve kimyasal olarak birçok çalışma yapılmaktadır. Fotokatalitik degradasyon ile kimyasal kullanmaksızın, organik kirliliklerin küçük ve zararsız türlere bozunumunun gerçekleşmesi sağlanır. Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile üretilen TiO_2 fotokatalizörü ile ülkemizde yaygın olarak kullanılan bir pestisit olan 2,4 Diklorofenoksiasetik asitin (2,4D) fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir. TiO_2 sentezi Box Behnken Deneysel Tasarım Metodu uygulanarak incelenmiştir. Seçilen üç farklı parametrenin (Titanyum isopropoksit (TIP) miktarı, HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresi) etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Belirlenen optimum şartlarda üretilen TiO_2 numuneleri XRD, SEM,

boyut analizi ile karakterize edilmiş ve 2,4 D'in fotokatalitik degradasyon hızı belirlenen optimum koşul 1 (TIP miktarı: 24,08mL, HNO_3 konsantrasyonu: 3,53 M ve yaşlandırma süresi:2,29 saat) ve optimum koşul 2 (TIP miktarı:10,33mL, HNO_3 konsantrasyonu: 0 M ve yaşlandırma süresi:19,51 saat) için sırasıyla 0,0084 ve 0,0085 dak^{-1} olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik degradasyon, 2,4 Diklorfenoksiasetik asit, sol-jel, titanyumdioksit, Box-Behnken Deneysel Tasarım

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF TITANIUM DIOXIDE PRODUCTION PROCESS FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 2,4 DICHLOROPHENOXYACETIC ACID

Yeliz YILMAZ

Department of Chemical Engineering

Master's Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Dilek DURANOĞLU

Pesticides can be transferred to surface and ground water both by soil and air due to their mobility and persistancy in soil. In addition they have high potential to remain in water for a long time due to its high solubility. 2,4 Dichlorophenoxy acetic acid (2,4D) is one of the most commonly used pesticides in the world. Its ease of use and cheapness increase its use in agriculture. Many biological and chemical studies are carried out on the removal of pesticides from water and soil. It is ensured that organic impurities are degraded to small and harmless species without using chemicals by photocatalytic degradation.

In this study, photocatalytic degradation of 2,4 Dichlorophenoxyacetic acid (2,4D), a pesticide commonly used in our country, was investigated by TiO_2 photocatalyst produced by sol-gel method. TiO_2 synthesis was investigated by applying the Box Behnken Experimental Design method with 3 different parameters (Titanium isopropoxide (TIP) amount, HNO_3 concentration and aging time) and the parameters were optimized. TiO_2 samples, which were synthesized with the optimum conditions, were characterized by XRD, SEM, size analysis and 2,4 D

photocatalytic degradation rate was determined as 0,0084 min^{-1} for optimized condition 1 with the following parameters; TIP amount: 24,08mL, HNO_3 concentration: 3,53 M, aging time:2,29 hours and 0,0085 min^{-1} for optimized conditions 2 with the following parameters; TIP amount:10,33mL, HNO_3 concentration: 0 M ve aging time: 19,51 hours.

Keywords: Photocatalytic degradation, 2,4 Dichlorophenoxyacetic acid, sol-gel, titanium doxide, Box-Behnken Experimental Design

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

2,4-D fenoksi asit türü, bitki büyümesini düzenleyici görev alan ve dünyada en çok kullanılan herbisitlerden biridir. Tarım arazilerinde kullanımları sırasında veya yanlış imha söz konusu olduğu durumlarda sulara karışabilir, böylece çevrede kalıntılara sebebiyet verebilir. 2,4 D maruziyetinin insan ve hayvan sağlığına olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Yarılanma ömrü düşük olduğundan sudan kendi kendine uzaklaşması zaman alır ve birtakım müdahaleler ile sudan giderilmesi gerekmektedir. Günümüze dek yapılan çalışmalarda bu gibi kirliliklerin, adsorpsiyon, biyobozunma ve fotokatalitik degradasyon gibi çeşitli yöntemler ile giderilmesine yer verilmekte, bu yöntemler arasında, birçok avantaj sağlaması sebebiyle fotokatalitik degradasyon yöntemi oldukça tercih edilmektedir.

Fotokatalitik degradasyon birçok organik kirliliğin giderilmesinde kullanılan en yaygın ve etkili yöntemlerden biridir. Bu bölümde yer verilen çalışmalar, TiO_2 fotokatalizörü ile 2,4 D degradasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar çerçevesinde özelleştirilmiştir.

Bu kapsamda, Akpan ve Hameed (2011) yaptıkları çalışmada Ca-Ce-W-TiO_2 kompozit fotokatalizörü ile 2,4 D pestisitinin fotokatalitik degradasyonunu incelemiş ve fotokatalizörün performansını ticari TiO_2 ile karşılaştırmışlardır. Bunun yanında pH ve pestisit başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin degradasyon üzerine etkisini incelenmişlerdir. Ca-Ce-W-TiO_2 katalizörü sol jel metoduyla elde edilmiştir. Elde edilen kompozitin karakterizasyonu yapıldığında fotokatalizörün yüzey alanının degradasyon için verimli olacak şekilde genişlediği, TiO_2 band boşluk enerjisinden daha düşük bir enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Sentezlenen fotokatalizörün, daha önceki çalışmalarda elde edilen TiO_2 ve ticari TiO_2 verileriyle karşılaştırıldığında performansının daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. pH'ın etkisi incelendiğinde degradasyon oranının en yüksek olduğu

pH= 4,232 olduğu görülmüştür. Pestisit başlangıç konsantrasyonun etkisine bakıldığında ise, başlangıç konsantrasyonu yüksek olduğunda 2,4 D'in daha yüksek oranda bozunduğu görülmüştür.

Abdennouri ve ark. (2011); kil destekli TiO_2 ile 2,4 D ve 2,4 DP pestisitlerinin degradasyonunu incelemişlerdir. Farklı oranlarda Ti içeren 2 farklı kil-TiO_2 kompozit üretimi yapılmış ve fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir. 400 W lık UV lamba ile yapılan çalışmadan ilk 30 dak karanlıkta adsorpsiyon özelliğine bakılmış daha sonra UV lamba açılmıştır. Yapılan çalışma sonucu yüksek miktarda Ti içeren Ti-kil kompozitinin performansının az miktarda Ti içeren kompozite göre daha iyi olduğu görülmüştür.

Abdennouri ve ark. (2015) yaptığı bir başka çalışmada ise 2,4D ve 2,4 DPnin Pt/TiO_2 nanopartikülleri ile fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmada; TiO_2 sol jel yöntemiyle elde edilmiş ve farklı miktarlarda Pt ile desteklenmiştir. Elde edilen kompozitin karakterizasyonu yapıldığında yüzey alanında artış gözlenmiştir. Nanokompozit içerisindeki Pt miktarı arttıkça yüzey alanının arttığı görülmüştür. Yapılan deneyler sonucu elde edilen Pt/TiO_2 fotokatalizörünün sade TiO_2 den daha yüksek bir degradasyon performansına sahip olduğu görülmüştür. Fotokatalizör sentezinde kullanılan Pt miktarının etkisine bakıldığında kompozitteki Pt miktarı arttığında her iki pestisitteki degradasyon yüzdesi artmaktadır.

Ayala ve ark. (2015) yaptıkları bir çalışmada metal katkılı TiO_2 ile 2,4 D sodyum tuzlarının fotokatalitik degradasyon kinetiği incelenmiştir. Katkı maddesi olarak Cu, Fe ve Zn kullanılmıştır. Degradasyon 65 °C de farklı pH'larda gerçekleştirilmiştir. CuO-TiO_2, ZnO-CuO-TiO_2, Fe_2O_3-CuO-TiO_2 ve ZnO-Fe_2O_3-CuO-TiO_2 olmak üzere çeşitli kombinasyonlarla metal/TiO_2 kompozit sentezi denenmiştir. Çalışma sonucu Cu katkılı fotokatalizörlerin aktivitelerinin Cu'ın krsital boyutu kontrol edebiliyor olması sebebiyle oldukça yüksek bulunmuştur. 5,6,10,11 pH değerleri arasında en iyi sonuç pH=11 de ve Fe_2O_3-CuO-TiO_2 fotokatalizöründe elde edilmiştir.

Jung ve ark. (2014) dört farklı herbisitin TiO_2 film ile kaplanmış alüminyum bilyeler ile UV-A ışık altında giderimini incelemişlerdir. Alüminyum bilyeler düşük basınçlı metal organik kimyasal biriktirme yöntemi ile TiO_2 filmle

kaplanmıştır. Pestisit olarak; 2,4 D, pikloram, atrazin ve metolaklor ile çalışılmıştır. Çalışmada bu 4 pestisitin TiO_2 ve UV-A varlığında ve yalnızca UV-A ışık altında degradasyonu incelenmiştir. Çalışma sonucu 2,4 D ve Pikloram'ın, Atrazin ve Metolaklor a göre daha yüksek oranda bozundukları görülmüştür. Degradasyon yüzdeleri Yalnızca UV-A ışık altında 2,4 D, pikloram, atrazin, metolaklor için sırasıyla %7,2, %13,9, %12,8 ve %54,8 dir. TiO_2 ve UV-A varlığında ise degradasyon yüzdeleri tekrar sırasıyla; %100, %95,7, %27,7 ve %72,1 dir. Degradasyon kinetikleri incelendiğinde atrazin ve pikloram ın degradasyon hızları diğerlerine göre daha fazladır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında zirai mücadelede sıklıkla kullanılan 2,4 Diklorofenoksiasetik asit pesitisitinin hazırlanan titanyumdioksit fotokatalizörü ile fotokatalitik degradasyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla sol-jel metodu ile sentezlenen titanyumdioksitin üretim şartları Box Behnken deneysel tasarım metodu ile incelenmiş ve üretim şartları en yüksek 2,4D fotokatalitik degradasyon yüzdesini verecek şekilde optimize edilmiştir. Teorik olarak belirlenen optimum parametreler ile TiO_2 sentezi gerçekleştirilmiş, elde edilen numuneler fotokatalitik degradasyon deneylerinde kullanılarak parametrelerin doğruluğu saptanmıştır.

1.3 Hipotez

Yapılan literatür araştırmaları sonucu titanyum dioksit üretimi sırasında TIP miktarı, asit konsantrasyonu ve yaşlandırma süresinin etkisinin kritik olduğu belirlenmiştir. Bu parametrelerin optimize edilmesiyle maksimum fotokatilik degradasyon verimine ulaşılacağı düşünülmüştür. Bu amaçla deneysel tasarım metotlarından Box Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak az sayıda deney yaparak optimum üretim parametreleri hesaplanabilir.

2
Pestisitler- Fotokatalitik Degradasyon-Deneysel Tasarım

2.1 Pestisitler

Pestisitler zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak veya bunların zararlarını azaltmak için yaygın olarak kullanılan kimyasal maddelerdir. Bu kimyasallar zararlı organizmalar ile savaşmak üzere üretilmiş olsalar da sık kullanımları çevre kirliliğine ve toprak ve su başta olmak üzere kullanıldıkları alanlara yayılmalarına yol açmaktadır.

Pestisitler, fiziksel özelliklerine, kullanım amacına veya kimyasal yapılarına bağlı olarak çeşitli şekilde sınıflandırılabilirler. Tablo 2.1, temel pestisit sınıflarını ve hedef zararlı grubunu göstermektedir.

Tablo 2.1 Pestisitlerin Sınıflandırılması (Othman, 2019)

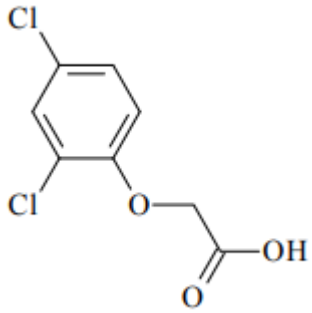
Pestisit	**Hedef Organizma**
İnsektisit	Böcekler
Herbisit	Yabani Otlar
Fungusit	Mantarlar
Nematisit	Yuvarlak solucanlar
Rodentisit	Kemirgenler
Akarisit	Akarlar

Herbisitler yabancı otlarla mücadelede en önemli kontrol yöntemi haline gelmiştir. Diğer kontrol yöntemleriyle kıyaslandığında ön plana çıkmasının nedeni daha geniş alanlarda uygulama kolaylığı, etkili ve güvenilir olmasıdır (Torun, 2017).

2.1.1 2,4 Diklorofenoksiasetik Asit (2,4 D)

2,4-diklorofenoksiasetik asit kimyasal yapısı Şekil 2.1'te gösterilen kolorofenoksi asetik asit türevi bir herbisittir. Dünyada büyük kullanım oranına sahip olan 2,4-D bitki büyüme hormonları olan oksinleri taklit ederek bitki dokularında uzun süre kalan bir kimyasaldır (Hess, 1993).

2,4-D bitkilerin yapraklarına uygulanabilir, ancak kök ve gövdeden de absorbe olur. Bu kimyasalın topraktaki yarı ömrü 1-2 haftadır, suda ise 1-3 haftayı bulur (The Extention Toxicology Network, 2019)



Şekil 2.1 2,4 D 'in Kimyasal Yapısı (IARC Monographs,2019)

2,4 D'in fiziksel özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Sudaki çözünürlüğü oldukça fazla olduğundan 2,4 D'in yeraltı sularına karışma potensiyelinin yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 2.2 2,4 D'in Fiziksel Özellikleri (Qurratu ve Reehan, 2016)

2,4 D'in Fiziksel Özellikleri	
Molekül Formülü	$C_8H_6Cl_2O_3$
Suda çözünürlük	569 mg/L (20 °C)
Molekül ağırlığı	221,04 g/mol
Buhar Basıncı	$1,4x10^{-7}$ mm Hg (25 °C)
Erime noktası	138-141 °C
Kaynama noktası	160 (0,4 mm Hg)

2.1.2 Pestisitlerin İnsan ve Çevreye Etkileri

Tarım sektöründe pestisit kullanımı faydalı sonuçlar verirken, çevre ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri de beraberinde getirir. Yanlış kullanıldıkları takdirde insanlara, hayvanlara, diğer canlılara ve çevreye zarar verebilirler. Pestisitler yiyeceklere, özellikle meyveler ve sebzelere püskürtülür, böylelikle toprağa ve yeraltı suyuna salınırlar. Pestisitlerin kullanımı uzun süreli kalıntı etkilere neden olabilir. Örneğin, çevrede uzun süre kalıcı olan çoğu organoklorlu böcek ilacı, yeraltı suyu, yüzey suyu, gıda ürünleri, hava ve toprağın kirlenmesine neden olur (Yadav, 2017). Yapılan araştırmalar sonucunda pestisitlerin insanlarda, hamilelik esnasında maruziyet durumunda doğum kusurlarının görülmesine, astıma, nörotoksik etkisinden ötürü kısa vadede baş dönmesine, düşünme yeteneğinin azalmasına, uzun vadede ise öğrenme yetersizliğine sebep olduğu görülmüş olup bazı kanser türlerine zemin hazırladığı düşünülmektedir. Pestisitler, hayvanlar üzerinde akut veya kronik zehirlenmelere yol açabilir. Kalıntılarının, göl, akarsu veya nehirlere karışması ile su canlılarının ölümüne, toprağa karıştığında ise tohumların, yemlerin maruziyeti ile kuş ölümlerine sebebiyet verirler. Pestisit kalıntıları içeren bir avın bir hayvan tarafından tüketilmesi ile ikincil zehirlenmeler meydana gelebilir (Chatuverdi, M., 2013).

2.1.3 Giderim Yöntemleri

Pestisitler sulu çözeltilerden ayrıştırmak için çeşitli teknikler mevcuttur. Pestitistler fiziksek olarak ayrıştırılabilir veya giderilebilir ya da kimyasal, fotokimyasal ve mikrobiyal ayrışmaya maruz kalabilir. Pestisitleri ayrıştırmak için en çok tercih edilen teknikler; biyobozunma, filtrasyon, adsorpsiyon, fotoliz ve fotokatalitik degradasyon yöntemleridir (Dwyer, 2014).

Bu çalışma kapsamında fotokatalitik degradasyon yöntemi detaylı olarak incelenecektir.

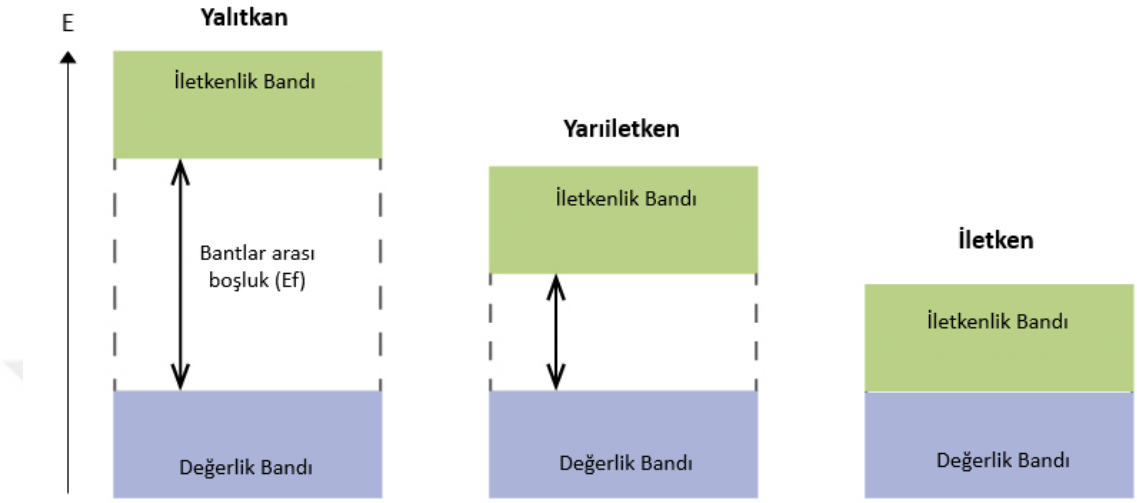
2.2 Fotokatalitik Degradasyon

Fotokataliz; katı yüzey üzerinde gerçekleşen fotokimyasal bir tepkimenin çoğunlukla yarı iletken bir madde kullanımıyla katalizlenmesidir (Fujishima et al., 2008). Fotokatalitik tepkimeler birçok durumda organik kirliliklerin çok küçük ve zehirsiz türlere kimyasal kullanmaksızın tam bir bozunumunun gerçekleşmesini sağlar. Su içindeki organik kirliliklerin (benzen, fenol, keton, eter, böcek ilaçları, klorlanmış alifatik ve trikloroetilen ve poliklorlanmış bifenil gibi aromatik bileşikler ve diğer halojenli bileşikler gibi büyük kısmı fotokatalitik olarak okside olur ve karbondioksit, basit mineral asitler ve su gibi toksik olmayan formlara dönüşür (Soysal, 2010).

2.2.1 Fotokatalizörler

Kristal haldeki bir katının elektronik yapısı enerji bantlarından oluşur. Bu durum, atomlardaki enerji seviyelerinden farklıdır (Mert, 2006). Band Teorisine göre, katı malzemelerde iletim bandı ve değerlik bandı denilen iki enerji bandı bulunur. Mutlak sıfır sıcaklığında, değerlik bandı, elektronlarla dolu düşük enerjili bandı ve iletim bandı elektron taşımayan yüksek enerjili bandı temsil eder (Karslıoğlu, 2009). Değerlik bandının üstü ve iletim bandının altı arasındaki enerji farkı, "bant boşluk enerjisi" olarak adlandırılır ve "E_f" olarak sembolize edilir (Colinge, 2003).
Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi (E_f), materyalin uyarılan yarı iletken partikül kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+) oluşturmak için, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir (Sayılkan, 2007). Bant boşluk genişliklerine göre maddeler iletken, yalıtkan ve yarı iletken olarak sınıflandırılırlar (Sayılkan, 2007). İletim bandı tamamıyle boş, değerlik bandı ise tamamıyle dolu olan katılara, yalıtkan denir. Bu maddelerin bant boşluğu geniştir ve oda sıcaklığında değerlik bandından iletim bandına elektron geçişi mümkün değildir. Elektriği iletmezler. Katı bir madde bant boşluğuna sahip değilse iletken madde olarak adlandırılır (Çolak, 2010).
Yarı iletken bir maddede iletim bandı düşük sıcaklıklarda (T~0K) boştur, elektron içermez. Daha yüksek sıcaklıklarda, yeterli ısıl enerjiye sahip bazı elektronlar değerlik bandından iletim bandına geçebilirler (Colinge, 2003). İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine komşu iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant

boşluğu yalıtkanlara göre daha azdır (Şekil 2.2). Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi ısıl, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine sebep olan etki ışık ise bu tür maddelere "fotokatalizör" adı verilir (Sayılkan,2007).



Şekil 2.2 İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri

2.2.1.1Özellikleri

Fotokatalizör, ışığı absorbe ederek uyarılır, yüksek bir enerji açığa çıkar ve bu enerji radikaller gibi oldukça reaktif bileşenlerin ortaya çıkmasına neden olur. Böylece fotokatalizörler UV ışığın etkisiyle kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturur.

İdeal bir fotokatalizörün aşağıdaki nitelikleri taşıması gerekir; (Anadan ve ark., 2010)

- Stabil olmalı,
- Görünür ışık ya da yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli,
- Hesaplı olmalı,
- Basitçe sentezlenebilmeli ve elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Foto-aktivitesi güçlü olmalı,
- Yüzey alanı geniş olmalı, saf olmalı ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı

Bir metal karışımı ve/veya yarı iletken bir madde fotokatalizör olarak kullanılabilmektedir. TiO_2, ZnO, GaP, WO_3, GaAs, CdS, ZnS, $SrTi_3$, Fe_2O_3, , CeO_2 vs. gibi metal oksitler, sülfitler ve yarı iletkenler fotokatalizör olarak kullanılır.

Akademik çalışmalarda sıklıkla kullanılan bazı fotokatalitik malzemelerin dalga boyları ve bant boşluk enerjileri Tablo 2.3'de belirtilmiştir (Umar and Aziz, 2013).

Tablo 2.3 Bazı Yarı İletkenlerin Bant Boşluk Enerjileri ve Dalga Boyu

Yarıiletken	Bant Boşluk Enerjisi (ev)	Dalga Boyu (nm)
TiO_2 (rutil)	3,0	413
TiO_2 (anataz)	3,2	388
ZnO	3,2	388
ZnS	3,6	335
CdS	2,4	516
Fe_2O_3	2,3	539

Bazı yarı iletkenler kimyevi olayları katalizleyecek ya da hızlandıracak ehliyetli bant boşluk enerjisine malik olmalarına rağmen çeşitli sebeplelre fotokatalizör olarak tercih edilmezler. Örneğin; CdS'ün bant boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak biçimdedir. Fakat bu bileşiğin ışık ile uyarılması neticesinde, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma zamanı oldukça azdır. Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma zamanı arttıkça fotokatalitik dinamiği artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak faal bir biçimde kullanılamayacağı söylenebilir (Sayılkan, 2007).

Biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve ucuz olması gibi özellikleri nedeniyle diğerleri arasında TiO_2 endüstriyel amaçlı en çok kullanılan fotokatalizördür (Ibhadon and Fitzpatrick, 2013). TiO_2'nin en belirgin dezavantajı ise uygulama sonunda su içinde süspansiyon halde kalan nano boyuttaki fotokatalizörün sudan ayrılmasının zorluğu ve solar enerjinin ancak %10' unun TiO_2 yüzeyinde absorplanabilmesidir (Sağlam, 2008).

2.2.1.2 Üretim Yöntemleri

TiO_2 sentezi için uygulanan çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlardan bazıları; sol jel yöntemi, hidrotermal yöntem, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, fiziksel buhar biriktirme yöntemi, elektro biriktirme yöntemi ve mikrodalga yöntemidir. Uygulanan parametrelerin çeşitli kombinasyonu ile fotokatalitik aktivitesi yüksek nanopartikül elde edilebilmesinin yanı sıra çevre dostu ve ekonomik olması sol jel yönteminin en çok tercih edilme sebeplerindendir (Kumar ve Pandey, 2018).

Sol-jel Yöntemi:

Yumuşak kimya "chimie douce" olarak da isimlendirilen sol- jel prosesi, bir sol ya da jeli orta aşama olarak kullanıp tradisyonel hazırlama yöntemlerinden daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir malzemenin hazırlanması temeline dayanır (Toygun ve ark., 2013).

Sol- jel yöntemi genel olarak aşağıda belirtilen ana aşamalardan oluşur;

- Moleküllerin su ile parçalanması ve kondenzasyonu
- Jelleşme
- Yaşlandırma
- Kurutma

Klasik bir sol-gel prosesi; oksit kaynağı olarak metal alkoksitler ve asetilasetonatların, hidroliz maddesi olarak suyun, çözücü olarak alkolün ve katalizör olarak asit veya bazın kullanıldığı bir solüsyon ile başlatılır. Ana malzeme oda sıcaklığına yakın yerlerde çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile koloidal bir yapı olan "sol"e dönüşür (Sakka, 2013). Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen cisimler çok küçük cisimler olmasa dahi çökme oluşmaz çözücüden ayrılmazlar Kolloidal taneciklerin çöktürülmesiyle oluşan ve bol ölçüde su içeren tortulara jel denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır. Solün jelleşmesinden sonra yaşlandırma ve kurutma işlemlerinin ardından jel xerogel (kuru jel) şekline dönüşür (Toygun ve ark., 2013).

Prosesin düşük sıcaklıkta çalışma imkanı sağlaması, organik çözücülerin kullanılabilmesi, katıksız maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılarak moleküler düzeyde homojenliğin elde edilmesi, hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarının oluşmasında düşük sıcaklığın kullanılması ve böylelikle yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan kaynaklanabilecek kayıplara engel olunması, deneysel

çalışmaların atmosferik şartlarda, yalın cam gereçler ile gerçekleştirilebiliyor olması sol jel metodunun avantajlarından birkaçıdır (Sayılkan, 2007).

Tüm bu avantajlara rağmen, sol-jel ile elde edilen malzemeler için de kısıtlamalar bulunmaktadır. Proses zaman alıcı ve çok adımlıdır ve yaşlandırma ve kurutma proseslerinin dikkatli yapılması gerekir.

2.2.1.3 Kullanım Alanları

Fotokatalitik tepkimelerin; koku giderme, antibakteriyel uygulamalar, su arıtma, tekstil atık suyu renksizleştirme, kendi kendini temizleyen yüzeyler (fayans, pencere, vb), kapalı ortam havasının organik kirleticilerden arındırılması gibi uygulama alanları vardır (Karslıoğlu, 2009). Fotokatalizörlerin farklı uygulama alanları Tablo 2.4'de görülmektedir (Haider ve ark., 2018).

Tablo 2.4 Fotokatalizörlerin Uygulama Alanları

Özellik	**Kategori**	**Uygulama**
Kendi kendini temizleme	Konut ve bina malzemeleri	Dış cephe seramikleri, mutfak ve banyo bileşenleri, iç mekan mobilyaları, plastik yüzeyler, alüminyum dış cephe kaplamaları
	İç mekan ve açık hava aydınlatmalarıyla ilgili sistemler	Floresan lamba kaplamaları ve otoyol tünel lambalarının cam kapakları
	Yol malzemeleri	Tünel duvarları, ses geçirmeyen duvar, trafik lambaları ve reflektörler
	Diğerleri	Çadır malzemesi, hastane giysileri ve üniforma kumaşları
Hava temizleme	İç mekan hava temizleyiciler	Oda havası temizleyiciler, fotokatalizör teçhizatlı hava şartlandırıcıları, fabrika için iç mekan hava temizleyicileri
	Dış mekan arındırıcıları	Otoyollar, karayolları ve yürüyüş yolları için beton, tünel duvarları, ses geçirmeyen duvarlar ve yapı duvarları
Suyun arındırılması	İçme suyu	Nehir suyu, yer altı suyu, göller ve su deposu tankları
	Diğerleri	Balık besleme tankları, drenaj suyu ve endüstriyel atık sular

Tümör karşıtı faaliyet	Kanser tedavisi	Endoskopi gibi araçlar
Kendi kendini sterilizasyon	Hastane	Ameliyat odalarını kaplayan seramikler, hastane giysileri
	Diğerleri	Umumi tuvaletler, banyolar ve fare yetiştirme odaları

2.2.2 Titanyum Dioksit Fotokatalizörü

TiO_2, su ve atık su arıtımlarında en etkin şekilde kullanılan fotokatalizördür. Çünkü TiO_2; maliyet yönünden uygun olan, toksik olmayan, termal olarak kararlı olan, kimyasal ve biyolojik açıdan inert bir bileşiktir. TiO_2'in fotokatalitik aktivitesi; kristal bileşim, yüzey alanı, parçacık boyutu dağılımı, gözeneklilik ve bant boşluk enerjisi olmak üzere pek çok yüzey ve yapı özelliklerine bağlıdır (Umar ve Aziz, 2013).

2.2.2.1 TiO_2'in Yapısal Özellikleri

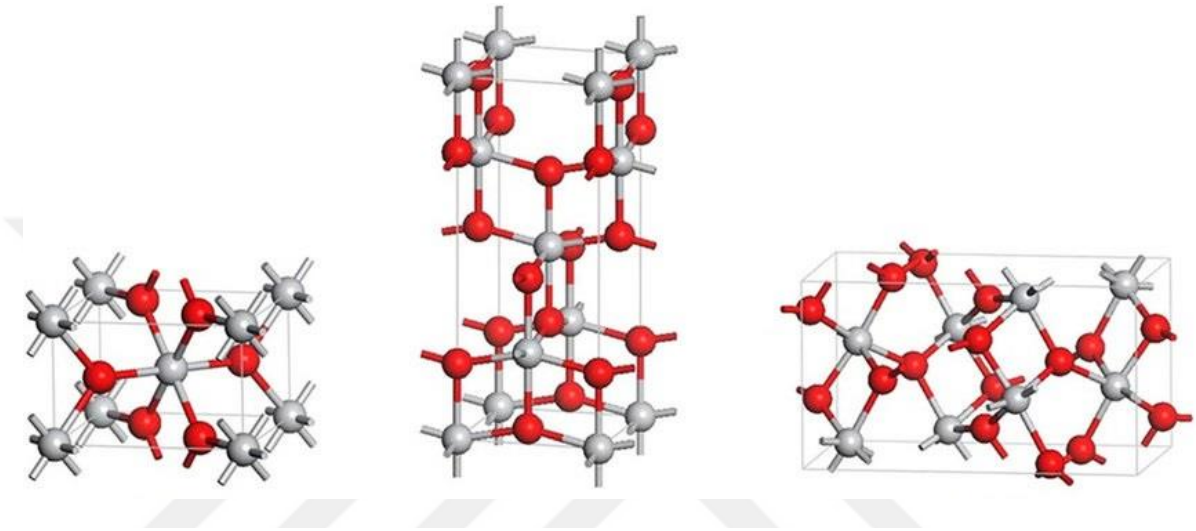
Saf TiO_2 anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal şekilde bulunur (Karslıoğlu, 2009). Brokit formu oldukça az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da neredeyse hiç kullanılmamaktadır. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, fakat anataz fazdaki TiO_2' in rutil faza oranla daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği bilinmektedir (Sayılkan, 2007).

Rutil TiO_2' in yüksek sıcaklıkta anataz TiO_2' den daha kararlı olduğu bilinmektedir. (Sayılkan, 2007). 35nm'nin üzerindeki partikül boyutları için en kararlı faz rutildir. Anataz 11nm'nin altındaki partikül boyutları için en kararlı fazdır ve brokitin 11-35nm aralığındaki nanopartiküller için en kararlı faz olduğu tespit edilmiştir (Fujishima ve ark., 2008). Brokit, anataz ve rutil fazların kristal yapıları Şekil 2.3'te gösterilmiştir (Moellmann ve ark., 2012).

Fotokatalitik aktivite kristal yapının düzenliliğine bağlıdır. Rutil kristal yapısı, Tablo 32.5'te görüldüğü gibi, görünür bölge içinde (413nm) fotokatalitik etkinlik göstermektedir ancak rutilin kristal yapısındaki düzensizlik nedeniyle elektronların iletim bandında kalış süresi çok kısadır ve bu nedenle rutil, etkin bir fotokatalizör değildir (Sayılkan, 2007).

Tablo 2.5 TiO_2'in Rutil ve Anataz Formunun Özellikleri

Yarıiletken	Band-boşluk enerjisi (eV)	Dalga boyu (nm)
TiO_2 (rutil)	3,0	413
TiO_2 (anataz)	3,2	388

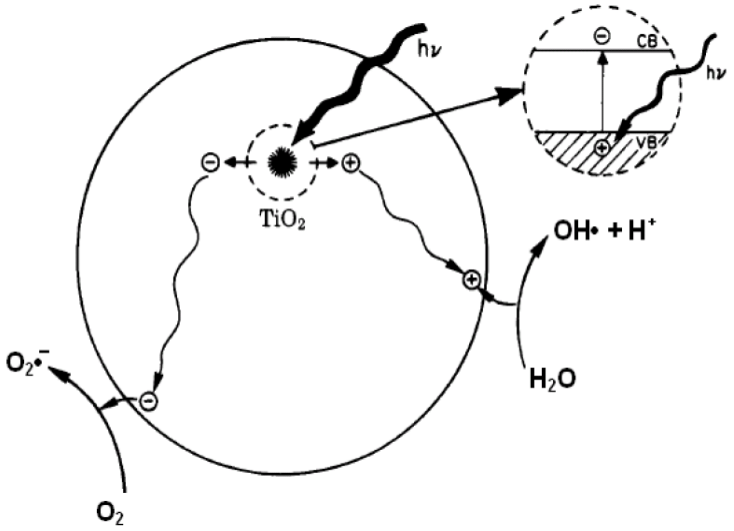


Şekil 2.3– Rutil – Anataz - Brokit Fazları Kristal Yapıları (Wojcik ve ark., 2019)

Anataz formun daha iyi adsorplayıcı yatkınlık göstermesinin nedeni, rutile göre daha yüksek değerde bant boşluğuna sahip olmasıdır. TiO_2; 385nm'den küçük dalga boyunda, 3.2eV bant boşluk enerjisinde (elektronun uyarılması için gerekli minimum enerji) ve anataz formunda, nispeten daha yüksek bir reaktiflik ve kimyasal kararlılık göstermektedir. Bu nedenle, mevcut güneş enerjisinin 300-387,5 nm'lik kısmı, fotokatalizör aktivitesi için kullanılabilir (Soysal, 2010).

2.2.2.2 TiO_2'in Uyarılması ve Fotokatalitik Mekanizma

TiO_2'nin bant boşluk enerjisine eş ya da daha yüksek bir enerjiye sahip bir foton absorplanırsa; TiO_2'nin değerlik bandı elektronu uyarılarak iletim bandına geçer. Böylece elektron boşluk çifti oluşumu gerçekleşir (elektronlar (e^-) ve boşluklar (h^+)). (Karslıoğlu, 2009). Fotokatalizörün uyarılması şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmektedir (Soysal, 2010).



Şekil 2.4 TiO_2 Fotokatalizörünün Uyarılmasının Şematik Gösterimi

Fotoelektrokimyasal ve elektrokimyasal olarak elektron-boşluk çiftlerinin oluşum tepkimeleri Denklem (2.1-2.3)'te verilmiştir:

$$h\nu \rightarrow \ ei_{B^-} + h_{DB^+} \tag{2.1}$$

$$2H_2O + 4\ hd_{B^+} \rightarrow \ O_2 + 4H^+ \tag{2.2}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4\ ei_{B^-} \rightarrow \ 2H_2O \tag{2.3}$$

Tepkimeler oksijenin ışık yoluyla oluşumu ya da oksijenin indirgenmesi tepkimeleri olarak da tanımlanabilir (Fujishima ve ark., 2000).

Fotokatalitik degradasyon tepkimesi beş adımdan oluşur (Chong, 2010):

- Sıvı faz içerisindeki organik kirleticilerin TiO_2 yüzeyine kütle transferi,
- Organik kirleticilerin aktif TiO_2 yüzeyine adsorbsiyonu ile eş zamanlı olarak TiO_2'in ışıkla uyarılması
- Adsorbe edilen faz için TiO_2 yüzeyinde fotokatalitik degradasyon tepkimeleri,
- Ara/son ürünlerin TiO_2 yüzeyinden desorpsiyonu,
- Ara/son ürünlerin ara yüzeyden yığın faza kütle transferi.

Sulu çözelti içerisindeki fotokatalitik tepkimelerde TiO_2 fotokatalizörünün ışıkla uyarılmasından, kirliliklerin indirgenmesine kadar olan tepkime basamakları beş aşamada incelenebilir (Sayılkan, 2007):

Elektron-Boşluk Çifti Meydana Gelmesi

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\ (e_{iB}^{-} \text{ ve } h_{DB}^{+}) \quad (2.4)$$

Değerlik bandında boşlukların tutulması

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + H^+ + {}^{\bullet}OH_{ads} \quad (2.5)$$

$$TiO_2\ (h^+) + OH_{ads}^{-} \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH_{ads} \quad (2.6)$$

$$TiO_2\ (h^+) + R \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}R_{ads} \quad (2.7)$$

Değerlik bandında tutulan boşluklar; adsorblanmış su molekülü, yüzeydeki hidroksil grupları ve adsorblanmış organik türler olabilir.

İletkenlik bandına elektronların transferi

$$2{}^{\bullet}O_2^{-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.8)$$

$${}^{\bullet}O_2^{-} + 2H^+ \rightarrow 2{}^{\bullet}OH_{ads} \quad (2.9)$$

$$TiO_2\ (e^-) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + OH^- + {}^{\bullet}OH_{ads} \quad (2.10)$$

$$TiO_2\ (e^-) + O_{2,ads} \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}O_2^{-} \quad (2.11)$$

$\cdot OH$ şeklinde gösterilen hidroksil radikal türleri, hem değerlik bandında $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nin birbirinden ayrı tutulması işlemi esnasında hem de iletkenlik bandına elektron transferi esnasında meydana gelir. Meydana gelen H_2O_2 etkili bir yükseltgen olup, ortamda kirlilik meydana getiren moleküllere direkt olarak saldırarak ayrışmalarını ya da yarı iletkenin ışınla kontağı sırasında, yüzeyde hidroksil radikallerinin meydana gelmesini sağlar.

Organik kirliliklerin oksitlenmesi

$${}^{\bullet}OH_{ads} + RH_{ads} \rightarrow {}^{\bullet}RH_{ads}^{+} + H_2O \quad (2.12)$$

$$TiO_2\ (h^+) + R_{ads} \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}R_{ads}^{+} \quad (2.13)$$

Bu aşamalarda oluşan yükseltgeyici özellikteki hidroksil radikalleri veya boşluklar ($e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}) kirliliklerin ayrışmasına sebep olurlar. Hidroksil radikalleri organik moleküllerle reaksiyona girdiğinde ilk olarak, oksijen ile reaksiyona girerek,

organik peroksi-radikallerini meydana getiren serbest radikalleri oluşturur. Organik peroksi-radikalleri, zincirleme bir radikal oluşum düzeneğini başlatır ve kısa süre içinde organik molekül, karbon dioksit ve suya kadar ayrışır. Fotokatalizörün uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronlar ise havadaki oksijeni indirgeyerek, süperoksit radikaline ($^{\bullet}O_2^-$) dönüştürür. Bu radikallerin oksitleme gücü, elektronların indirgeme gücünden fazladır. Süperoksit radikali, peroksit molekülüne bağlanarak oldukça reaktif 4 oksijen atomlu yapıyı meydana getirir. Bu molekül karbon-karbon bağlarına saldırarak bir yanma reaksiyonu gibi direkt olarak karbon dioksit meydana gelmesine sebep olur.

Yük taşıyıcıların birleşmesi

$$TiO_2\,(e^-) + TiO_2\,(h^+) \rightarrow heat \qquad (2.14)$$

$$TiO_2\,(e^-) + {}^{\bullet}OH_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH^- \qquad (2.15)$$

Bu adımlar yük taşıyıcıların, yani $e^-_{İB}$ ve h^+_{DB}'nin tekrar çiftleşmesi olup, tepkimeyi sona erdirir.

2.2.3 Fotokatalitik Etkinliğe Etki Eden Parametreler

Fotokatalitik etkinlik, fotokatalitik tepkimenin göreceli veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik etkinliği; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki organik maddenin konsantrasyonu, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok etmenden etkilenmektedir. Bu etmenlerin neredeyse hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorblanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden bir araya gelmesi ve katalizör yüzeyindeki "aktif kısımların" azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir (Sayılkan, 2007).

2.3 Deneysel Tasarım

Doğada her vaka bir veya birden fazla faktörün etkisi ile meydana gelmektedir ve bu durum deneyi daha da karmaşık duruma getirmektedir. Bağımlı değişken üzerinde istenmeyen etkenlerin etkisini ortadan kaldırma ya da bunları denetim altında tutabilmek uygulamada çok zorlaşmaktadır. Deney tasarımı bu sorunlara yanıtlar arayan bir yöntemler topluluğudur (Baş, 2010).

Deney tasarımı, prosese etki eden etmenlerin belirlenmesi, tanımlanması ve prosesin deneysel modelinin geliştirilmesi amacıyla kullanılır. Kullanılan deneysel tasarım metodu minimum deney sayısı ile maksimum bilgiyi elde ederek, araştırmacının prosesin davranışını belirlemesini sağlar (Açıkalın, 2010).

Çok sayıda deneysel tasarım yöntemi olmasına rağmen kullanımı yaygın olanlar dört grup altında toplanabilir (Açıkalın, 2010):

- Tam Faktöriyel Deneysel Tasarımlar
- Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımlar
- Merkezi Bileşik Tasarım
- Üç Seviyeli Faktöriyel Tasarım
- Box-Behnken Tasarımı

2.3.1 Tam Faktöriyel Deneysel Tasarımlar

En az iki ya da daha çok değişkenin ve bu değişkenlere ait en az iki ya da daha fazla düzeylerin yer aldığı deneylerde düzeylerin birbirleri ile çarpımları ile oluşan kombinasyondur (Gökçe ve Taşgetiren, 2009). Tam faktöriyel deney tasarımında gereken deney sayısı 2^k kadardır; burada k değeri faktör sayısını gösterirken 2 değeri ise her bir faktörün iki seviyede incelendiğini belirtir (Açıkalın, 2010). Bilimsel olarak deney tasarımı 3 ana prensibe sahiptir. Bunlar; deney yinelemesi, deneyin sırasının rastgele yapılması ve deneyin bloklanmasıdır. Tam faktöriyel deney tasarımında rastlantısal tam bloklamalar kullanılır. Bloklamanın esas amacı bilinmeyen ve kontrol edilemeyen hataların deneyi etkilemesine engel olmaktır. Eğer bu ana prensipler yerine getirilmezse deneyde bilinmedik hataların meydana gelmesi olasıdır (Gökçe ve Taşgetiren, 2009).

2.3.2 Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımlar

Tam faktöriyel deney tasarımında değişkenlerin tüm seviyelerinin kombinasyonları bir bir denendiğinden deney maliyetini arttırmakta ve oldukça zaman almaktadır. Yani tam faktöriyel deney tasarımında maksimum zaman ve maliyet söz konusudur. Tasarım yaparken deneyden elde edilecek veriler ile harcanan maliyet ve zaman arasındaki bağıntı çok mühimdir. Maliyetten ve zamandan kazanmak için deney sayısının orantılı olarak azaltarak kısmi faktöriyel deney tasarımı elde edilir (Gökçe ve Taşgetiren, 2009). Kısmi faktöriyel tasarım için gereken deney sayısı; yarı faktöriyel tasarımda 2^{k-1}, çeyrek faktöriyel tasarımda ise 2^{k-2} deneysel çalışma gerekir (Açıkalın, 2010).

2.3.3 Merkezi Bileşik Tasarım

Merkezi bileşik tasarım ikinci dereceden tasarımlar arasında en çok başvurulan tasarımlardan bir tanesidir. Bu tasarım ilk defa 1951 senesinde Box ve Wilson tarafından literatüre girmiştir (Baş, 2010). Çok seviyeli faktöriyel tasarımlardan elde edilen bilginin daha az sayıda deney yapılarak elde edilmesini mümkün kıldıklarından ve yatışkın haldeki proses cevaplarını tarif etmedeki yeterlilikleri bilindiğinden, sıklıkla kullanılırlar (Açıkalın, 2010).

2.3.4 Üç Seviyeli Faktöriyel Tasarım

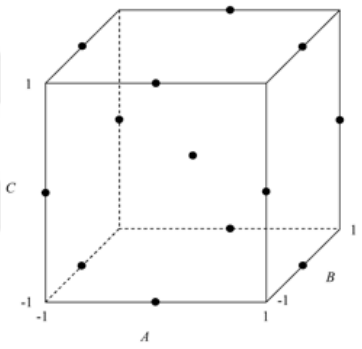
Faktörlerin iki seviyede incelendiği tasarımlarda faktörlerin söz konusu çalışma aralığında doğrusal ya da doğrusala yakın etkilerinin olduğu varsayımı yapılır (Açıkalın, 2010). Optimum koşullar, iki seviye arasındaki bir değerde elde edilmediği takdirde tasarımların üç seviyeli olması önem kazanır.

Üç seviyeli faktöriyel tasarım, "3^k faktöriyel tasarım" şeklinde de gösterilebilir. k adet faktör için gerekli minimum deney sayısı 3^k'dır.Tasarımda yapılması planlanan merkez noktadaki tekrar sayısı n_0 ise, yapılması gereken toplam deney sayısı $3^k + n_0$ olur.

2.3.5 Box-Behnken Tasarımı

İkinci derece model değişkenlerinin tahmin edilmesinde kullanılan üç seviyeli tamamlanmamış çok etkenli dizaynlardan, dönersel tasarımların bir çeşidi olan Box-Behnken tasarımları 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilmiştir (Baş, 2010).

Bu tasarımın önemli bir avantajı tüm faktörlerin eş zamanlı olarak en yüksek ya da en düşük seviyede oldukları deneyleri içermemeleridir. Bir başka deyişle çalışma alanının köşe noktalarında deney yapılması gerekmemektedir. Üç faktörlü Box-Behnken tasarımı için temsili gösterim Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Yapılması gereken deneyler küpün her bir kenarının orta noktasında ve merkezde yapılan tekrar deneylerinden oluşmaktadır (Açıkalın, 2010).



Şekil 2.5 Box Behnken model tasarımı (Reliability Engineering Recources, 2019)

Box-Behnken tasarımları, merkezi birleşik tasarıma göre daha az sayıda deney gerektirir ve ideal bir alternatif olarak gösterilir (Açıkalın, 2010). Box-Behnken tasarımları, deney sayısını azaltmakla birlikte esas ve çoklu etkileşimlerin tespitine imkan sağlar. Bir cevap yüzey tasarım tekniği olan bu metot, incelenen sistem cevaplarının uzayda bir yüzey oluşturması temeline dayanır. Bu metot ile, proses parametrelerinin ve kontrol edilemeyen etmenlerin cevap üzerindeki etkileri belirleneceği gibi optimum koşullar da tespit edilebilir (Özdemir ve ark., 2010).

Box-Behnken tasarımı üç seviyeli bir tasarımdır ve kodlama -1, 0, +1 olarak yapılır. Tasarım için gerekli olan deney sayısı (N), k faktör sayısı ve n_0 merkezde tekrarlanan deney sayısı olmak üzere $N=2k(k-1)+n_0$ olarak hesaplanır.

Deneysel tasarım doğrultusunda yapılan deneylerde elde edilen yanıtlar, etmenlerin fonksiyonu olarak tanımlanmakta, model denkleminin oluşturulması

için çeşitli polinom modelleri kullanılmaktadır. Bu polinomlar, elde edilen sistem yanıtının değişken değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. Box-Behnken Tasarımı gibi yanıt yüzeyi verebilen dizaynlarda genellikle kullanılan polinom modeli aşağıdaki eşitlikte verilmektedir (Açıkalın ve Bolat, 2011):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta i.xi + \sum_{i=1}^{k} \beta ii.xi^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j>i}^{k} \beta ij.xi.xj \qquad (2.16)$$

3
Deneysel Çalışmalar

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich markalı ve analitik saflıktadır. Fotokatalizör sentezinde titanyum izopropoksit (TIP), Etanol (EtOH), nitrik asit (HNO_3) ve distile su kullanılmıştır. Fotokatalitik degradasyon çalışmalarında pestisit olarak 2,4 Diklorofenoksiasetik asit kullanılmış, tüm seyreltmeler destile su ile yapılmıştır. Çözeltilerin pH ayarı için, sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) çözeltileri kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal	**Kimyasal Formülü**	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**
Titanyum (IV) izopropoksit	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	284,22
Etanol	C_2H_5OH	46,07
Nitrik Asit	HNO_3	63,01
2,4 D	$C_8H_6Cl_2O_3$	221,04
Sodyum hidroksit	NaOH	40
Hidroklorik asit	HCl	36,46

2,4 D'in fotokatalitik olarak degradasyonu deneylerinde aşağıdaki ekipman ve cihazlar kullanılmıştır.

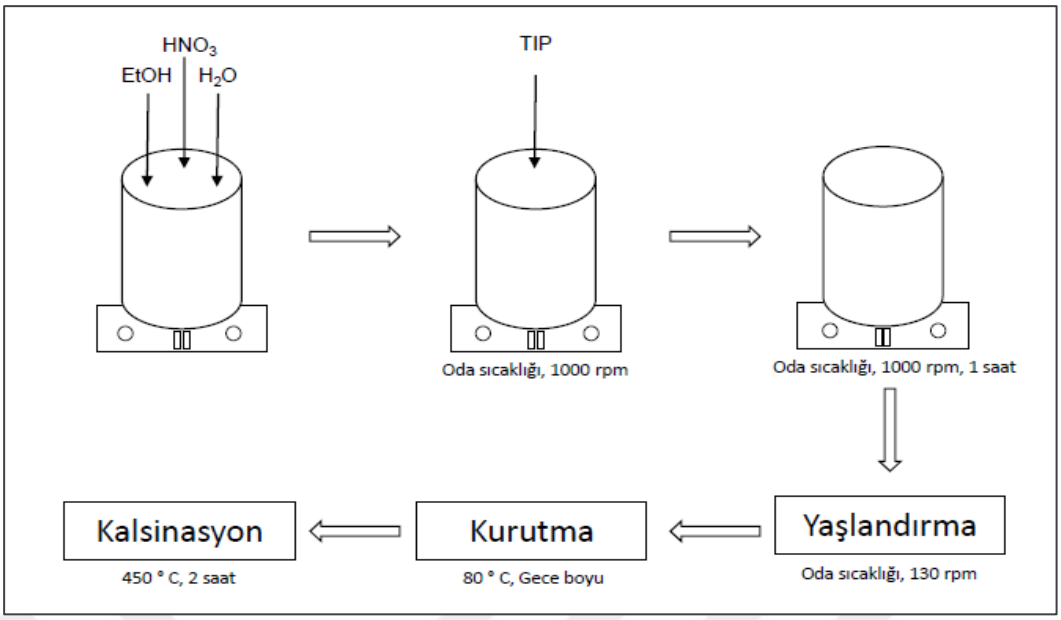
- UV-VIS spektorofotometre (Analytic Jena Specord 200Plus)
- pH metre (Hanna Instruments, HI2211)
- Terazi (Denver Instruments, TP-214)
- Cam reaktör (Boru Cam)
- UV lamba (Philips, 365 nm, 2x6W)

- Soğutmalı su banyosu (Kerman)
- Kompresör (Black&Decker)
- Manyetik karıştırıcı (IKA-WERKE, RTC-basic)
- Peristaltik pompa (Masterflex)
- Debimetre (Aalborg)
- Ultrasonik banyo (BANDALIN SONOREX)

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1Titanyum Dioksitin (TiO_2) Hazırlanması

Titanyum dioksit fotokatalizör üretimi sol jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Etanol (20 mL), deiyonize su (50 mL) ve 0 M-3,6M aralığında HNO_3 kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti üzerine 1 mL/dak hızla 10mL-30mL TIP (titanyum izopropoksit) peristaltik pompa yardımı ile damla damla eklenmiş ve 1 saat boyunca 1000 rpm hız ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım jel oluşumunu başlatmak amacıyla 130 rpm de oda sıcaklığında çalkalayıcıda bırakılmıştır. Yaşlandırma olarak tanımlanan bu aşamadan sonra oluşan jel, çözücüsünden uzaklaştırmak amacıyla gece boyunca 80°C'de etüvde tutulmuştur. Ertesi gün etüvden alınan kuru TiO_2 450°C 'deki fırında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. 2 saat sonunda fırından alınan kalsine edilmiş TiO_2, öğütülerek toz hale getirilmiştir. TiO_2 üretim prosesinin şematik diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 TiO_2 Üretim Prosesi

3.2.2 TiO_2'in Fotokatalitik Etkinliğine Etki Eden Parametrelerin Deneysel Tasarım ile İncelenmesi

TiO_2'in fotokatalitik etkinliğine TIP miktarı, asit miktarı ve yaşlandırma süresi parametrelerinin etkisi Box-Behnken Deneysel Tasarım Metodu uygulanarak incelenmiştir. Seçilen parametrelerin seviyeleri ve değerleri Tablo 3.2'de, Box-Behnken deney tasarımına ait deney planı ise Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Box-Behnken Tasarım için Kodlanmış Değerler

Faktörler	Seviyeler		
	-1	**0**	**1**
x1 (TIP miktarı, mL)	10	20	30
x2 (HNO_3 konsantrasyonu, M)	0	1,8	3,6
x3 (Yaşlandırma süresi, saat)	2	15	28

Tablo 3.3 Box-Behnken Deney Tasarımına ait Deney Planı

Deney No	x1	x2	x3
R1	-1	0	-1
R2	0	-1	+1
R3	0	-1	-1
R4	-1	-1	0
R5	0	+1	+1
R6	-1	0	+1
R7	-1	+1	0
R8	+1	-1	0
R9	0	+1	-1
R10	0	0	0
R11	0	0	0
R12	0	0	0
R13	+1	0	-1
R14	+1	0	+1
R15	+1	+1	0

Deneysel tasarım planı doğrultusunda belirlenen parametreler ile 15 adet sentez gerçekleştirilmiş, sentezlenen TiO_2 numuneleri 2,4 D pestisitinin fotokatalitik degradasyonunda kullanılmış ve degradasyon hızları belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel veriler Design Expert 7.0.0 yazılım programına aktarılarak model denklemler geliştirilmiştir. Box-Behnken Tasarım Metodu uygulanarak elde edilen deneysel veriler Statistica 10.0 yazılım programına aktarılarak üç boyutlu yüzey grafikleri elde edilmiştir. Geliştirilen model denklemler ve üç boyutlu yüzey grafikleri kullanılarak TIP miktarı, HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresinin 2,4 D'in fotokatalitik degradasyonuna etkileri incelenmiş ve amaca en uygun TiO_2 üretim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Geliştirilen model denklemlerin istatiksel açıdan anlamlılığı varyans (ANOVA) analiziyle incelenmiştir.

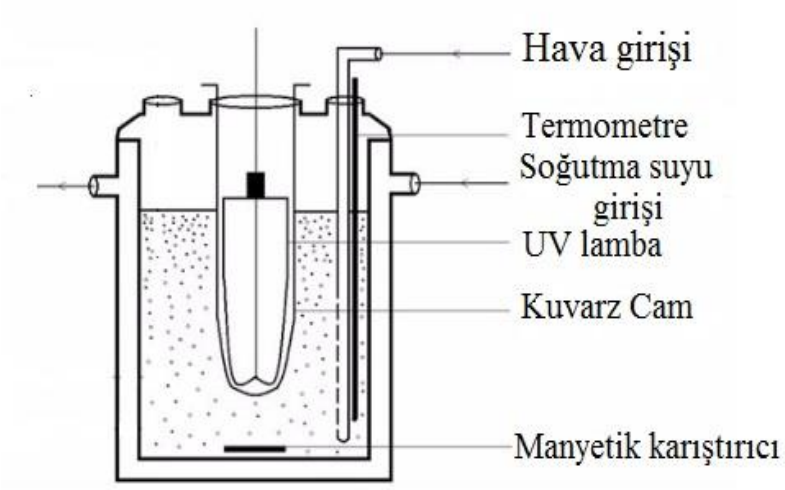
3.2.3 Fotokatalitik Degradasyon Deneyleri

2,4 D pestisitinin fotokatalitik degradasyon deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.2'de görülmektedir. Deneyler; 2x6W'lık UV lambası (365nm) ve 1000 mL'lik tepkime kabından oluşan cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. 365nm dalga boyundaki UV-A ışık kaynağı ile çalışılmıştır. Homojen dağılımı ve sürekli karışmayı sağlamak için kullanılan manyetik karıştırıcı 400 rpm sabit hızdadır. Deneysel çalışmalarda sıcaklık, çözelti hacmi (500 mL), hava debisi, 2,4 D konsantrasyonu, pH, fotokatalizör miktarı gibi tüm parametreler sabit tutulmuştur. Değişen tek etken deneyler sırasında kullanılan TiO_2'in üretim yöntemindeki farklılıklardır. Sabit çalışma sıcaklığını sağlamak için soğutmalı su banyosu kullanılmış, reaktör ceketinden soğutma suyu geçirilerek tepkime ortamının sıcaklığı 20^{o}C'de sabit tutulmuştur. Sıcaklık kontrolü bir termometre yardımıyla periyodik olarak yapılan ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. Deney sırasındaki sabit parametreler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.4 2,4 D Fotokatalitik Degradasyon Deneylerinde Kullanılan Sabit Parametreler

Parametre	**Değer**
Çözelti hacmi (mL)	500
2,4 D konsantrasyonu (ppm)	20
pH	3
Hava debisi (L/sa)	12
Fotokatalizör miktarı (g)	0,5

Hazırlanan 2,4 D çözeltilerinin pH değerleri 0,1M NaOH ve 0,1M HCl kullanılarak ayarlanmıştır. Hava kompresör ile reaktöre beslenmiştir ve kontrolü debimetre ile sağlanmıştır.



Şekil 3.2 Fotokatalitik Degaradasyon Deney Düzeneği

Tepkime ortamına ve/veya ortamından ışık sızmasını önlemek için fotokatalitik degradasyon tepkimesi boyunca cam reaktör alüminyum folyo ile kaplı tutulmuştur. Adsorbsiyon etkisi göz önünde bulundurularak sistem önce 30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra fotokatalitik tepkimelerin başlaması için UV lamba açılmıştır. İlk 60 dak boyunca her 15 dakikada bir numune alınmış ve 60. dakikadan itibaren numune alımı 30 dakika aralıklarla devam etmiştir. Periyodik olarak alınan örnekler 0,45µm membran filtreden geçirildikten sonra seyreltilerek 2,4 D analizine hazır hale getirilmiştir.

3.2.4 2,4 D Analizi

Numunelerdeki 2,4 D konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla öncelikle UV–VIS spektrofotometrede 20ppm konsantrasyonundaki sulu çözeltisinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu belirlenmistir. 2,4 D için maksimum absorbans dalga boyu λmax=265 nm olarak tespit edilmiştir. Analizlerde referans çözeltisi olarak distile su kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği 1-5 ppm konsantrasyonundaki çözeltiler ile cihazın yazılımı kullanılarak çizilmiş ve daha sonra 2,4 D konsantrasyonları 1 cm'lik quvarz küvetler ile 265 nm dalga boyunda ölçülmüştür.

3.2.5 2,4 D'in Fotokatalitik Degradasyonunun Kinetik Açıdan İncelenmesi

Fotokatalitik degradasyon tepkimelerinin kinetiği, degradasyon oranının zamana bağlı değişimi olarak, Langmuir- Hinshelwood modeline göre izlenmiştir.

Langmuir- Hinshelwood modeli Denklem 6.1'de verilmiştir (Hosseini ve ark., 2007):

$$r_R = \frac{-dCR}{dt} = \frac{k\prime.K.CR}{1+K.CR} \quad (3.1)$$

Denklemde yer alan r_R tepkime hızı, t tepkime süresi, C_R çözelti konsantrasyonu, k' tepkime hız sabiti ve son olarak K adsorpsiyon sabitidir. k' ve K sabitleri; hızlı adsorpsiyon- desorpsiyon prosesleri için denge sabiti üzerinde ışık yoğunluğunun etkisini açıklamakta kullanılır (Badr ve ark., 2008).

Düşük konsantrasyonlarda $K.C_R$'nin genellikle ihmal edildiği gözlemlenmiştir ve bu durumda tepkime hızı yalancı birinci dereceden modele uygulanabilir. Denklem 6.1, varsayılan sınır koşullarında (t =0 ve $C_R = C_{R0}$) entegre edilirse Denklem 6.2 elde edilir (Hosseini ve ark., 2007):

$$-\mathrm{Ln}\,(C/C_0) = k.\,t \quad (3.2)$$

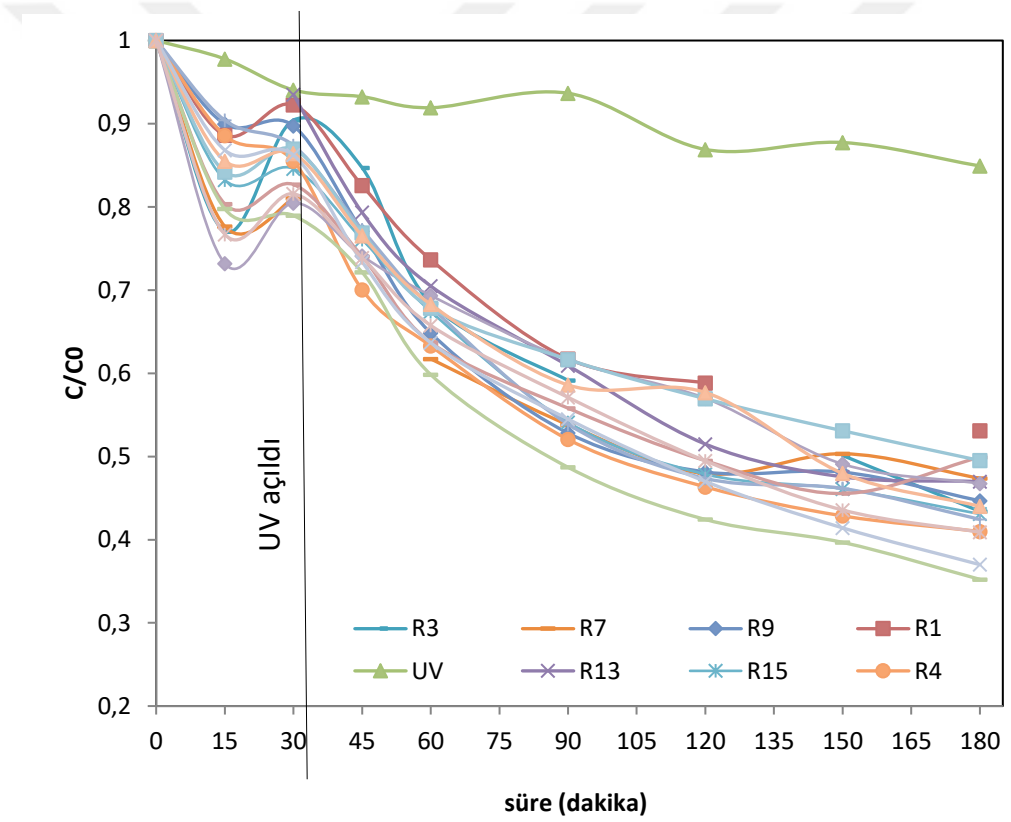
Degradasyon tepkimesi boyunca zamana karşı çizilen Ln (C_0/C) grafikleri kullanılarak 2,4 D'in bozuma kinetiğinin Langmuir- Hinshelwood modeline uyup uymadığı R^2 değerleri ile incelenmiştir.

4

Deneysel Çalışmaların Değerlendirilmesi

4.1 2,4 D 'in Fotokatalitik Degradasyonu

Tablo 3.3 'de verilen Box Behnken deney planına göre farklı koşullarda sentezlenen TiO_2 numuneleri ile gerçekleştirilen fotokatalitik degradasyon deneyleri sonucu elde edilmiş 2,4 D konsantrasyonunun zamanla değişim grafikleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Denemelerin 30. dakikasında UV ışık kaynağı açılarak fotokatalitik tepkimeler başlatılmıştır.



Şekil 4.1 2,4 D Konsantrasyonun Zamanla Değişimi

Şekil 4.1'e göre, 2,4 D konsantrasyonundaki azalmanın en fazla olduğu denemenin R2 olduğu görülmüştür. Bunu R11, R12 ve R4 denemeleri takip etmektedir. 2,4 D konsantrasyonundaki azalış, degradasyon oranındaki artışı ifade etmektedir. En yüksek degradasyonun, TIP miktarı'nın orta, asit miktarının düşük yaşlandırma

süresinin ise yüksek nokta değerlerinde (TIP=20 mL; HNO_3=0,0005 M; Yaşlandırma süresi= 28 sa) gerçekleştiği görülmektedir.

4.2 2,4 D'in Fotokatalitik Degradasyon Kinetiği

2,4 D 'in bozuma kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood modeline uyup uymadığı zamana karşı çizilen Ln (C_0/C_t) grafikleri ile incelenmiştir. Bu amaçla Box Behnken deney planında (Tablo 3.3) belirtilen denemeler için elde edilmiş deneysel 2,4 D konsantrasyonu değerleri kullanılarak zamana karşı Ln (C_0/C_t) grafikleri çizilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu ile t anındaki degradasyonu sonucu elde edilen konsantrasyon oranının doğal logaritması ile ışınlama süresi arasında lineer bir ilişki olduğu görülmüştür (EK A).

Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan hız sabitleri (k) ve korelasyon katsayıları Tablo 4.1'de verilmiştir. Korelasyon katsayısı değerlerinin 0,935 ile 0,991 arasında değiştiği görülmektedir.

Tablo 4.1 2,4 D Degradasyon Tepkimesine Ait Kinetik Model Sonuçları

Deneme	**$k_{deneysel}$ (10^{-3}/dak)**	**R^2**
R1	5,70	0,943
R2	7,40	0,976
R3	5,20	0,946
R4	7,60	0,956
R5	3,90	0,987
R6	7,30	0,984
R7	6,30	0,956
R8	5,50	0,958
R9	7,70	0,941
R10	5,40	0,961
R11	6,20	0,971
R12	5,50	0,991
R13	6,30	0,964
R14	4,30	0,935
R15	6,70	0,986

EK A ve Tablo 4.1 beraber incelendiğinde 2,4 D in fotokatalitik degradasyon kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood modeline uyduğu görülmektedir. Tablo 4.1'de verilen hız sabitleri incelendiğinde en yüksek değer (0,0077 dak^{-1}) TIP miktarının 20 mL; HNO_3 konantrasyonunun 3,6 M, yaşlandırma süresinin ise 2 saat olduğu R9 denemesinde elde edilmiştir. En düşük hız sabiti değeri ise 0,0039dak^{-1} değeriyle R5 denemesinde yani TIP miktarının 20 mL; HNO_3 konantrasyonunun 3.6 M, yaşlandırma süresinin ise 28 saat olduğu durumda saptanmıştır.

4.3 Model Denklemin Geliştirilmesi

Box Behnken tasarımı uygulanarak farklı TIP miktarı, HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresi değerleri için elde edilen hız sabiti, k, değerleri Design-Expert programına aktarılarak model denklem geliştirilmiştir. Quadratik model seçilerek geliştirilen model denkleme ait katsayılar Tablo 4.2'de belirtilmiştir.

Tablo 4.2 Box Behnken Tasarım ile Geliştirilen Model Denkleme Ait Katsayılar

Katsayı (x10^{-3})	**Parametre**
5,700	
-0,513	*x1*
-0,138	*x2*
-0,250	*x3*
0,625	*x1x2*
-0,900	*x1x3*
-1,500	*x2x3*
0,338	$x1^2$
0,488	$x2^2$
-0,138	$x3^2$

Tablo 4.2'de verilen katsayılar model denklem olarak ifade edildiğinde aşağıdaki polinom elde edilir. Y, hız sabitini ifade etmektedir.

$$Y=10^{-3}(5,7-0,513x1-0,138x2-0,25x3+0,625x1x2-0,9x1x3-1,5x2x3 \quad (4.1)$$
$$+0,338x1^2+0,488x2^2-0,138x3^2)$$

Model denklemde sistem üzerinde hangi parametrenin daha etkili hangisinin daha az etkili olduğu katsayıların mutlak değerine bakılarak karar verilir. Katsayılara ait negatif ve pozitif işaretler ise ilgili parametrenin sistemi hangi yönde etkilediğini gösterir.

Denklem 6.1 incelendiğinde TIP miktarının en yüksek katsayı ile en etkili parametre, HNO_3 konsantrasyonunun ise en düşük katsayı ile en az etkili parametre olduğu görülmektedir. TIP miktarına ait katsayının negatif olması TIP miktarı artışıyla birlikte degradasyon hızını azaldığı; HNO_3 konsantrasyonuna ait katsayının negatif olması da HNO_3 konsantrasyonunun artmasıyla yine degradasyon hızının azaldığını göstermektedir. Yaşlandırma süresi ise 2,4 D degradasyon hızı üzerinde negatif yönde bir etkiye sahiptir. Parametrelerin ikili etkileri değerlendirildiğinde ise HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresinin ikili etkileşiminin degradasyon hızına olan etkisi diğer parametrelerin ikili etkilerine göre daha yüksek ve olumsuz yöndedir. TIP miktarı ve HNO_3 konsantrasyon ikilisinin etkisi en az olup degradasyon hızını artırıcı yöndedir.

4.3.1 Model Denklemin Uygunluğunun İncelenmesi

Geliştirilen model denklemlerin istatiksel açıdan anlamlılığı varyans (ANOVA) analiziyle incelenmiştir. Design-Expert programından alınan ANOVA tablosu Tablo 4.3'te gösterilmektedir.

Tablo 4.3 ANOVA Analizi Sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F-Değeri	P değeri
Model	0,00001791	9	0,00000199	13,77	0,005
Kalan	0,0000007225	5	0,0000001445		
Toplam	0,00001863	14			

Tablo incelendiğinde, model denkleme ait F değerinin 13,77 olması model denklemin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Model denklemin

p değerinin 0,05'den küçük olması geliştirilen modelin %95 güvenirlik seviyesinin üstünde olduğunu gösterir. Geliştirilen model denklemin korelasyon katsayısı (R^2) değeri ise 0,9612 olarak bulunmuştur.

Elde edilen model denklemin uygunluğunu incelemek amacıyla, deneysel ve teorik degradasyon oranları % hata değerleri kullanılarak kıyaslanmıştır. Deneysel olarak ve model denklemden elde edilen k değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4 Box Behnken Deneysel Tasarım Sonuçları ve Hata Değerleri

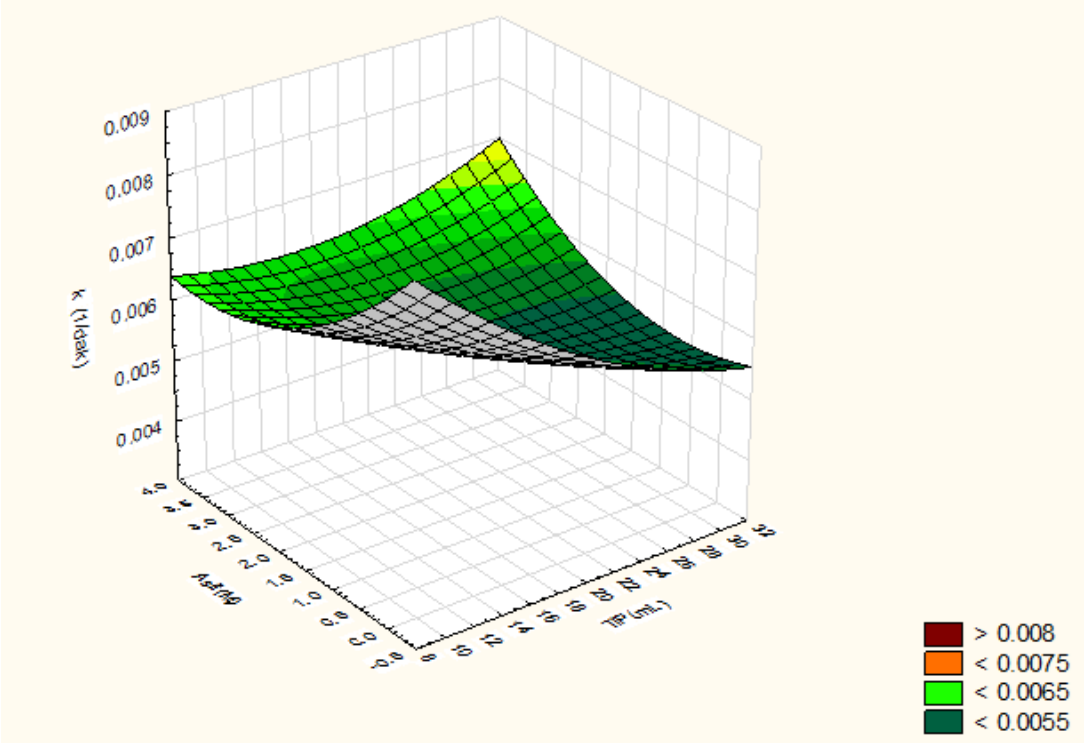
Deneme	x1	x2	x3	$k_{deneysel}$ (10^{-3}/ dak)	k_{model} (10^{-3}/ dak)	%[hata]
1 (-1,0,-1)	10	1,8	2	5,70	5,76	1,10
2 (0,-1,+1)	20	0	2	7,40	7,44	0,51
3 (0,-1,-1)	20	0	2	5,20	4,94	5,05
4 (-1,0,-1)	10	0	15	7,60	7,80	2,63
5(0,+1,+1)	20	3,6	28	3,90	4,16	6,73
6(-1,0,+1)	10	1,8	28	7,30	7,06	3,25
7 (-1,+1,0)	10	3,6	1	6,30	6,54	3,77
8 (+1,-1,0)	30	0	1	5,50	5,53	0,45
9 (0,+1,-1)	20	3,6	2	7,70	7,66	0,49
10 (0,0,0)	20	1,8	15	5,40	5,70	5,56
11 (0,0,0)	20	1,8	15	6,20	5,70	8,06
12 (0,0,0)	20	1,8	15	5,50	5,70	3,64
13 (+1,0,-1)	30	1,8	2	6,30	6,28	0,40
14 (+1,0,+1)	30	1,8	28	4,30	4,24	1,45
15 (+1,+1,0)	30	3,6	15	6,70	6,50	2,99

Tablo 4.4'te görüldüğü gibi ortalama hata değeri %3,07 olarak bulunmuştur. Tablo, en etkili parametrenin TIP miktarı olduğu göz önünde bulundurularak incelendiğinde, TIP miktarı (*x1*) değerinin çok düşük ve çok yüksek olduğu eksenel noktalarda hata değeri %3,77'lere çıkmıştır.

4.3.2 Cevap Yüzey Grafikleri

2,4 D'nin fotokatalitik degradasyon tepkimelerini etkileyen parametrelerin (TIP miktarı, HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresi) etkisinin daha net olarak gözlemlenebilmesi için cevap yüzey grafikleri Statistica 10.0 programı kullanılarak çizilmiştir.

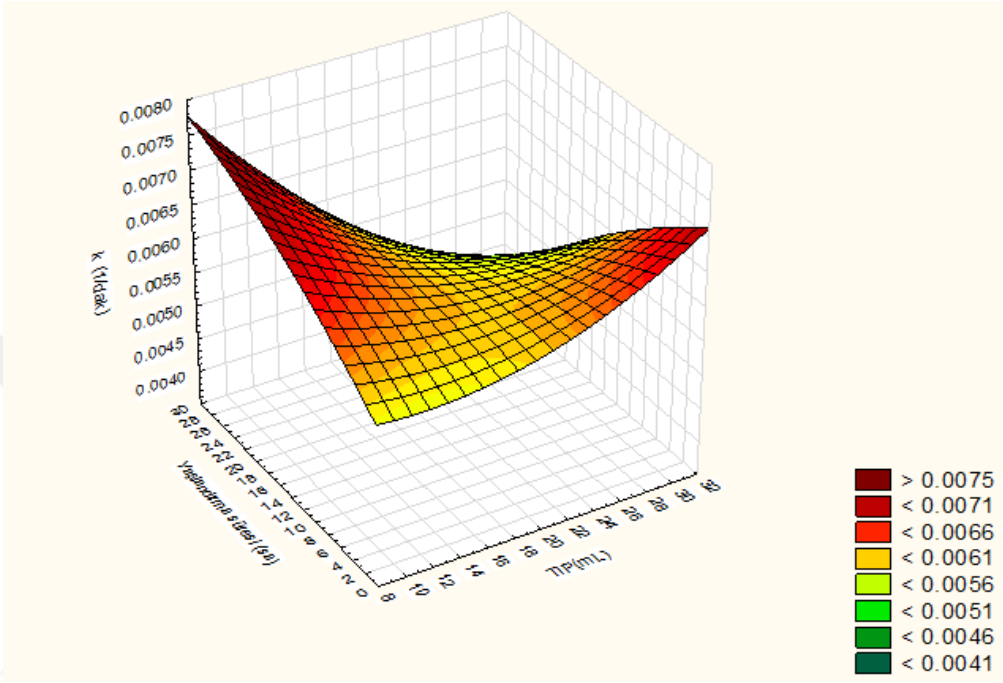
Hız sabiti, k, değerini TIP miktarı ($x1$) ve asit konsatrasyonu ($x2$) ile ilişkilendirilen cevap yüzey grafiği Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi TIP miktarı ve asit konsantrasyonunun ikili etkileşimi oldukça etkilidir. Her iki parametrenin de aynı anda yüksek veya düşük olması 2,4D'in degradasyon hızını arttırmıştır. Bu durum artan TIP miktarıyla katalizör görevi gören asit ihtiyacının artmasıyla açıklanabilir. Aksi halde TIP miktarının yüksek olduğu ve asit konsantrasyonunun düşük olduğu veya TIP miktarının düşük asit konsantrasyonunun yüksek olduğu değerlerde k değeri mininum değerini almıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.2 TIP ve HNO_3 Konsantrasyonuna Bağlı Cevap Yüzey Grafiği

Hız sabiti, k, değerini TIP miktarı ($x1$) ve yaşlandırma süresiyle ($x3$) ilişkilendirilen cevap yüzey grafiği Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi TIP miktarı ve yaşlandırma süresini degradasyon hızına ikili

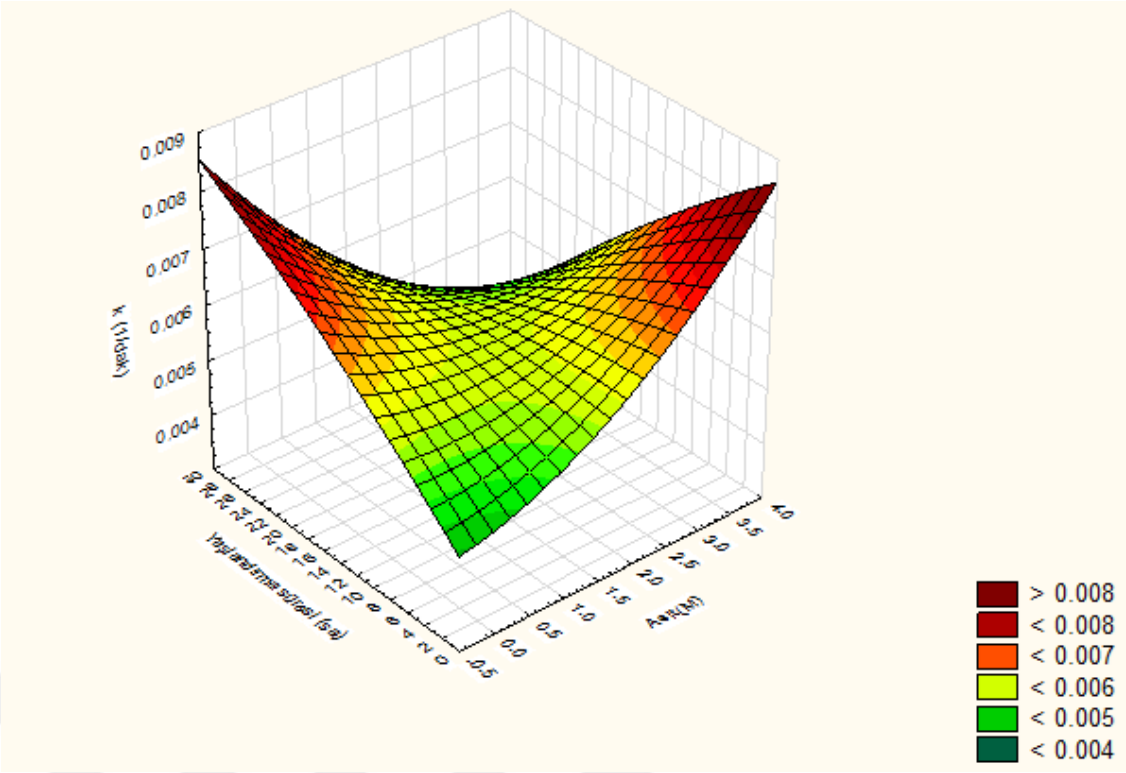
etkileşimi birbiri ile ters orantılıdır. k değerinin yaklaşık olarak 0,0075 ile maksimum değerini aldığı noktada, TIP miktarı minimum (10 mL) ve yaşlandırma süresi maksimum (28 sa) değerindedir. Yine artan TIP miktarı ile yaşlandırma süresi azalında TIP miktarı ve yaşlandırma süresinin maksimum olduğu (TIP = 30 mL ve yaşlandırma süresi 28 sa) k değeri minimum değerindedir.



Şekil 4.3 TIP Miktarı ve Yaşlandırma Süresine Bağlı Cevap Yüzey Grafiği

2,4 D k değerinin HNO_3 konsantrasyonu ($x2$) ve yaşlandırma süresiyle ($x3$) ilişkilendirilen cevap yüzey grafiği Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde, HNO_3 konsantrasyonunun en yüksek, yaşlandırma süresinin en düşük veya HNO_3 konsantrasyonun en düşük, yaşlandırma süresinin ise en yüksek olduğu noktalarda k maksimum değerini almaktadır. Her iki parametrenin de aynı anda en yüksek ya da en düşük olduğu değerlerde k değeri en düşük değerine ulaşmaktadır.

Cevap yüzey grafikleri seçilen parametrelerin ikili etkileşimlerinin oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Bu durumda en yüksek degradasyon hızı değerini veren parametreleri belirlemek için optimizasyon yapılmalıdır.



Şekil 4.4 HNO_3 Konsantrasyonu ve Yaşlandırma Süresine Bağlı Cevap Yüzey Grafiği

4.4 Proses Parametrelerinin Optimizasyonu

Optimum proses parametrelerinin belirlenmesi için Design-Expert programı kullanılmıştır. Çekicilik fonksiyonları elde edilirken 2,4 D degradasyon hız sabitinin (k) maksimum olması hedeflenmiştir.

Box-Behnken tasarımı temelinde yapılan optimizasyonda TIP miktarının 10 mL ile 30 mL HNO_3 0 M ile 3,6 M ve yaşlandırma süresinin 2 saat ile 28 saat arasında olduğu çalışma aralıkları seçilmiştir. Seçilen çekicilik fonksiyonları ve belirtilen çalışma aralıkları çerçevesinde Design-Expert tarafından önerilen çözümler arasında en yüksek çekicilik fonksiyonu değerine sahip olanı seçilmiş ve optimum proses parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen optimum proses parametreleri k değerleri ile birlikte Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5 Optimum TiO_2 Üretim Proses Parametreleri

	TIP (mL)	**HNO_3 (M)**	**Yaşlandırma (saat)**	**k_{model} (10^{-3}/ dak)**	**Çekicilik değeri**
OPT-1	24,08	3,53	2,29	7,99	1
OPT-2	10,33	0	19,51	8,46	1

Design Expert programı çekicilik fonksiyonu ile belirlenen optimum proses parametrelerine göre Bölüm 3'te belirtilen şekilde TiO_2 sentezi gerçekleştirilmiş, degradasyon deneyinde kullanılmıştır. Optimizasyon-1 ve Optimizasyon-2 için k ve R^2 değerleri aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

Tablo 4.6 Optimize TiO_2 ile Gerçekleştirilen 2,4 D Degradasyon Tepkimesine Ait Kinetik Model Sonuçları

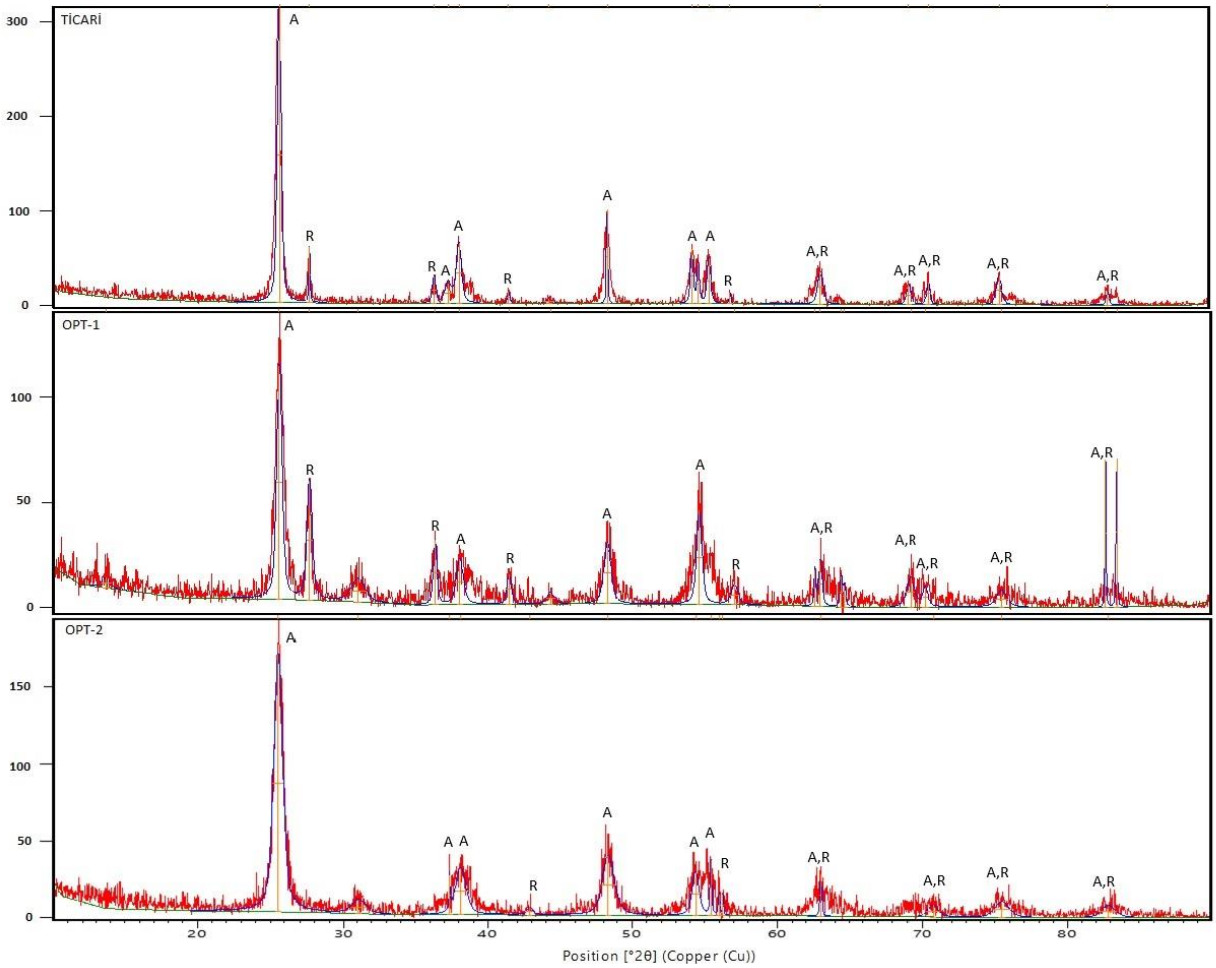
	k_{model} (10^{-3}/ dak)	**$k_{deneysel}$ (10^{-3}/ dak)**	**R^2**	**%[hata]**
Opt 1	7,99	8,40	0,9933	4,90
Opt 2	8,46	8,50	0,9321	0,51

Optimizasyon sonucu yapılan denemeler için elde edilen deneysel 2,4 D konsantrasyonu değerleri kullanılarak zamana karşı Ln (C_0/C) grafikleri Ek B'de verilmiştir.

4.5 Optimum Şartlarda Üretilen TiO_2 Numunelerinin Karakterizasyonu

Optimum şartlar ile üretilen TiO_2'in kristal yapısı, boyutları incelenmiş, zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Evonik firmasından elde edilmiş ticari Degussa P25 TiO_2 ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir (Şekil 4.5, Tablo 4.7).

Şekil 4.5 'te görüldüğü üzere A ve R harfleri TiO_2'in anataz ve rutil formlarını ifade etmektedir. Ticari TiO_2 ve optimum şartlarda üretilen TiO_2'ler bünyelerinde anataz ve rutil fazlarını birlikte barındırmaktadır. Her üçü de büyük oranda anataz bir miktar rutil faz içermektedir.



Şekil 4.5 Ticari TiO_2, OPT- 1 ve OPT- 2 numunelerine ait XRD görüntüleri

Zeta potansiyel yüzey yük yoğunluğu ile ilgili bir parametre olup; büyüklüğü, nanopartikülün potansiyel stabilitesini gösterir. Süspansiyondaki tüm partiküller büyük bir negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahipse, bunlar birbirlerini itme eğiliminde olacak ve partiküllerin bir araya gelme eğilimi olmayacaktır. Bununla birlikte, eğer partiküller düşük zeta potansiyel değerlerine sahipse, partiküllerin bir araya gelmesini ve topaklanmasını önleyecek bir kuvvet olmayacaktır. Kararlı ve dengesiz süspansiyonlar arasındaki genel bölme çizgisi genellikle +30 veya -30 mV'de alınır. Zeta potansiyeli +30 mV'den daha pozitif veya -30 mV'den daha fazla negatif olan partiküller normal olarak kararlı kabul edilir (Malvern Panalytical, 2019). Tablo 4.7'den görüleceği üzere, OPT-1 ve OPT-2 için zeta potansiyel değerleri 30 mV üzerinde olduğundan stabil özellik göstermektedir. Hacimsel olarak boyut dağılım grafikleri ise Ek-C'de verilmiştir. Ticari TiO_2, OPT-1 ve OPT-2 için spesifik yüzey alanları Tablo 4.7'de verilmektedir. Ticari TiO_2 için spesifik yüzey alanının 50 m^2/g civarında olduğu bilinmektedir (Evonik, 2019). OPT-1,

ticari TiO_2 ile benzer yüzey alanına sahip olup, OPT-2 yüzey alanı diğerlerine göre daha fazladır. Yüzey alanının büyük olması, reaktif moleküllerin tutunması için daha fazla aktif yüzey sağladığından fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için tercih edilen bir özelliktir. Lin ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada yüzey alanları farklı yedi farklı TiO_2 kullanarak 2-klorofenol'ün fotokatalitik oksidasyonunun reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir. En yüksek reaksiyon hızı en büyük yüzey alanına sahip TiO_2 ile elde edilmiştir.

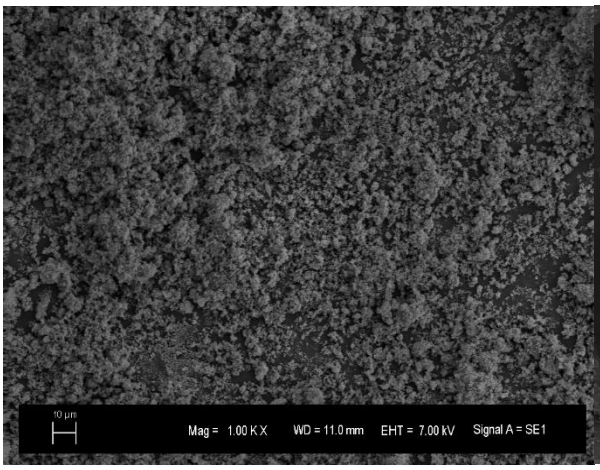
Tablo 4.7 de yer alan boyut değerleri incelendiğinde her üç numune için de boyut ölçümleri yüksek elde edilmiştir. Analiz sırasında numuneler sıvı içerisinde iyi dağılmadığından bireysel partikül boyutu yerine kümeleşmiş partiküllerin boyutları ölçümlenmiş ve yüksek değerler elde edilmiştir.

Sentez sırasında asit kullanımının karakterizasyon üzerine etkisi değerlendirildiğinde, Ramazani ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada asit miktarının artmasıyla partikül boyutunun arttığını bildirmiştir. OPT-1'de asit konsantrasyonu OPT-2'ye göre daha fazla olduğu halde partikül boyutunun daha az olması OPT-2 de yaşlandırma süresinin fazla olması ile ilişkilendirilebilir. Yaşlandırma süresinin partikül boyutuna olan etkisi asit konsantrasyonun etkisinden fazla olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde Shanini ve ark. (2011) sol jel yöntemi ile sentezledikleri TiO_2 için aynı sıcaklıkta yaşlandırma süresinin artması ile partikül boyutunun arttığını raporlamışlardır.

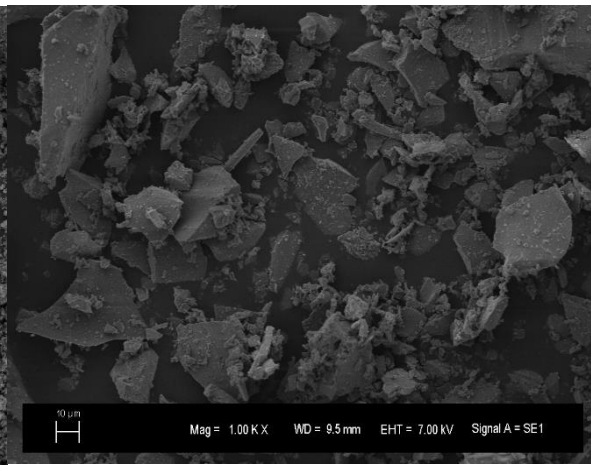
Tablo 4.7 Optimize ve Ticari TiO_2'e ait Zeta Potansiyeli, Boyut ve BET yüzey alanı

	Zeta Potansiyeli (mV)	**Boyut (d.nm)**	**BET Yüzey alanı (m^2/g)**
Ticari TiO_2	-21,8	258,8	63,101
OPT-1	-37,7	307,8	60,657
OPT-2	-34,7	361,3	91,223

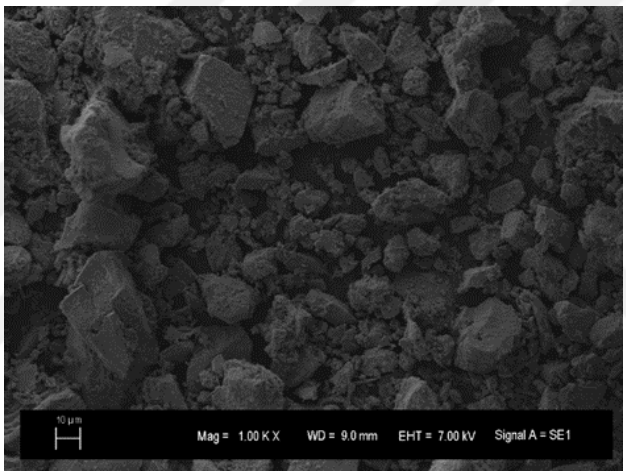
Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 'de sırasıyla Ticari TiO_2, OPT-1 ve OPT-2 'ye ait SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.6 Ticari TiO_2 'e ait SEM görüntüsü



Şekil 4.7 OPT-1'e ait SEM görüntüsü



Şekil 4.8 OPT-2'ye ait SEM görüntüsü

1000 kat büyütme oranı kullanılarak bakılan nanopartiküllerden ticari TiO_2 'in partikül boyutunun OPT-1 ve OPT-2 ye göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç Tablo 4.7 de verilen boyut ölçümleri ile örtüşmektedir. Ayrıca OPT-1 ve OPT2 TiO_2 numunelerinde boyutların homojen olmadığı görülmektedir. Bu durum kalsinasyon sırasında sinterleşmiş elde edilen numunelerin yeterince öğütülememiş olmasıyla açıklanabilir.

5
Sonuç ve Öneriler

Yapılan çalışmada, TiO_2 üretimine etki eden üç farklı parametreye istinaden Box-Behnken Deneysel Tasarım yöntemi uygulanarak TiO_2 sentezi yapılmış olup belirli parametreler sabit tutularak sentezlenen TiO_2'ler 2,4 D degradasyon deneylerinde kullanılmıştır. Senteze etki eden üç farklı parametre kinetik açıdan incelenmiştir. Degradasyon tepkimesi boyunca zamana karşı çizilen Ln (C_0/C) grafikleri kullanılarak 2,4 D bozuma kinetiğinin Langmuir- Hinshelwood modeline uyup uymadığı R^2 değerleri ile incelenmiş ve 2,4 D degradasyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden modele uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Yapılan deneylerin karşılaştırılması ve değerlendirilmesi sonucu 2,4 D konsantrasyonundaki azalmanın en fazla olduğu denemenin R2 olduğu görülmüştür. Bunu R11, R12 ve R4 denemeleri takip etmektedir. 2,4 D konsantrasyonundaki azalış, degradasyon oranındaki artışı ifade etmektedir. En yüksek degradasyonun, TIP miktarı'nın orta, asit konsantrasyonunun düşük yaşlandırma süresinin ise yüksek nokta değerlerinde (TIP=20 mL; HNO_3=0,0005 M; Yaşlandırma süresi= 28 sa) gerçekleştiği saptanmıştır.

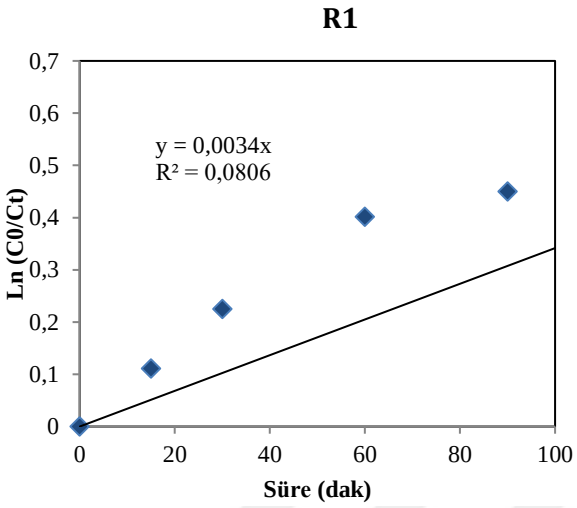
Box Behnken tasarımı uygulanarak farklı TIP miktarı, HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresi değerleri ile üretilen TiO_2 ile yapılan deneyler sonucu elde edilen 2,4 D degradasyon yüzdeleri değerleri Design-Expert programına aktarılarak model denklem geliştirilmiştir. Geliştirilen model denklemin istatiksel açıdan anlamlılığı ANOVA analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05'den küçük bulunan p değeri ile modelin anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır. Geliştirilen model denklemin korelasyon katsayısı (R^2) değeri ise 0,89 olarak bulunmuştur. Box Behnken tasarımı uygulanarak gerçekleştirilen çalışma sonucunda en etkili parametrenin TIP miktarının ve en az etkili parametrenin ise HNO_3 konsantrasyonunu olduğu saptanmıştır. Statistica 10.0 yazılım programıyla oluşturulan cevap yüzey grafikleri de bu sonucu desteklemiştir.

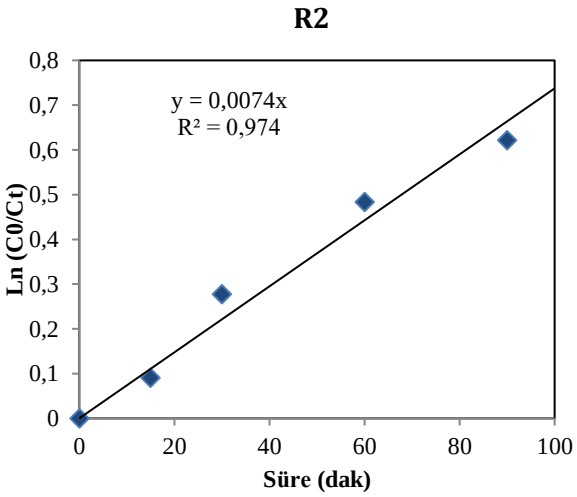
Cevap yüzey grafiklerinde parametrelerin doğrusal etkilerine kıyasla ikili etkilerinin daha kuvvetli olduğu görülmektedir. En etkili ikili parametre asit konsantrasyonu ve yaşlandırma süresinin olduğu görülmüş, bu doğrultuda bir optimizasyon yapılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarımı temelinde Design Expert programı kullanılarak yapılan optimizasyon sonucu elde edilen optimum proses parametreleri TIP miktarı: 24,08g, HNO_3 konsantrasyonu: 3,53 M ve yaşlandırma süresi:2,29 saat ve TIP miktarı:10,33g, HNO_3 konsantrasyonu: 0 M ve yaşlandırma süresi:19,51 saat olarak belirlenmiş, bu parametreleri doğrulamak amacıyla belirlenen optimum şartlarda TiO_2 sentezlenip degradasyon deneylerinde kullanılmıştır. Elde edilen model denklem doğrultusunda optimum parametreler için verilen teorik k değerleri, deneysel k değerleri karşılatırılmış, ortalama hata değeri %3,07 olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda üretilen numunelerin yüzey alanı ve boyut analizi yapılmış, ticari TiO_2 ile benzer özellikte olduğu görülmüştür.

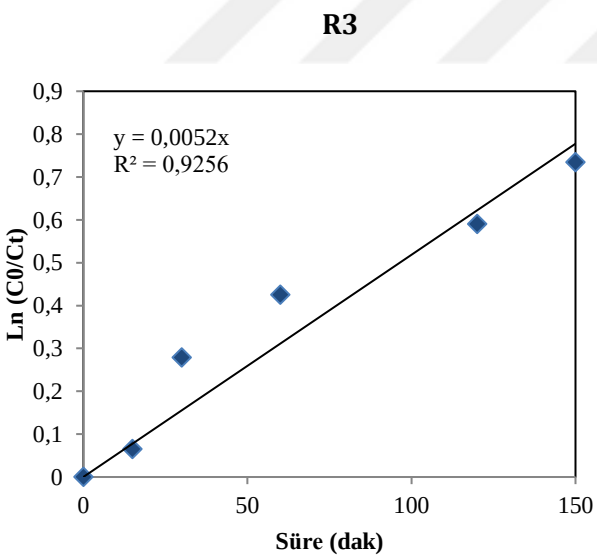
Sonuç olarak yapılan çalışmada, belirlenen optium şartlarda sol jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ile 2,4 D pestiti başarılı bir şekilde fotokatalitik olarak bozundurulmuştur. Bu çalışmanın devamında fotokatalitik degradasyon deney koşullarının optimizasyonu çalışılabilir. Ayrıca kullanım sonrasında kolay bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için perlit gibi bir destek malzeme varlığında üretimler gerçekleştirilebilir.

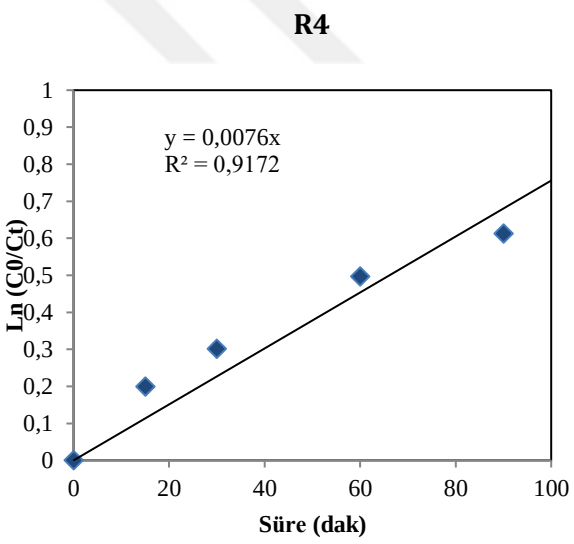
A

Deneysel Tasarım ile Elde Edilen TiO_2 Numunelerinin Bozunma Reaksiyonları Sonucu Çizilen $Ln(C_0/C_t)$ – Zaman Grafikleri

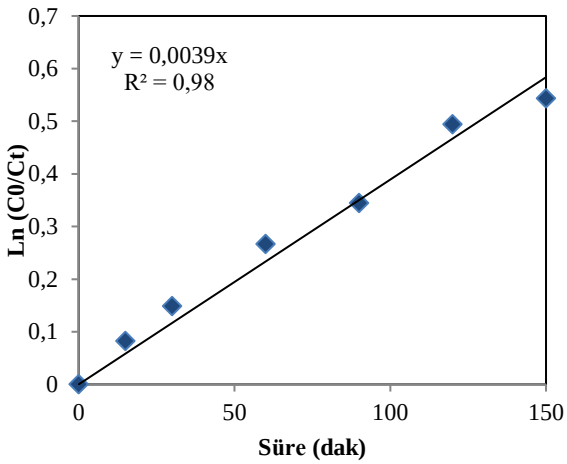




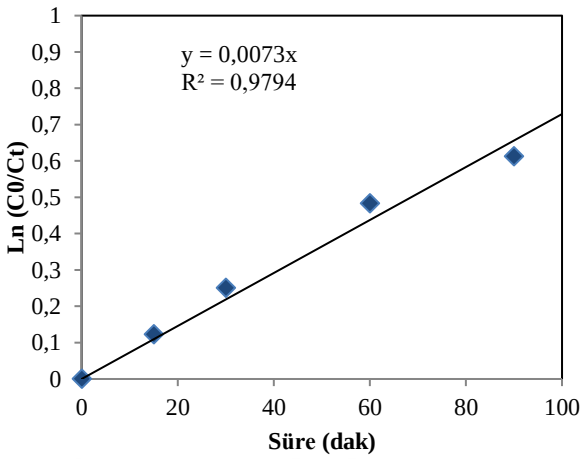




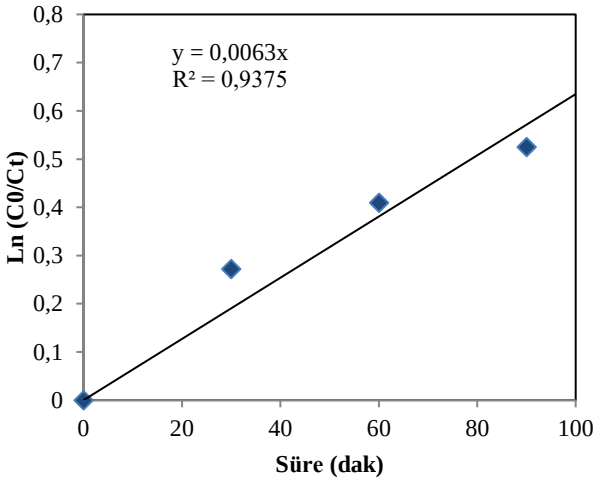
R5



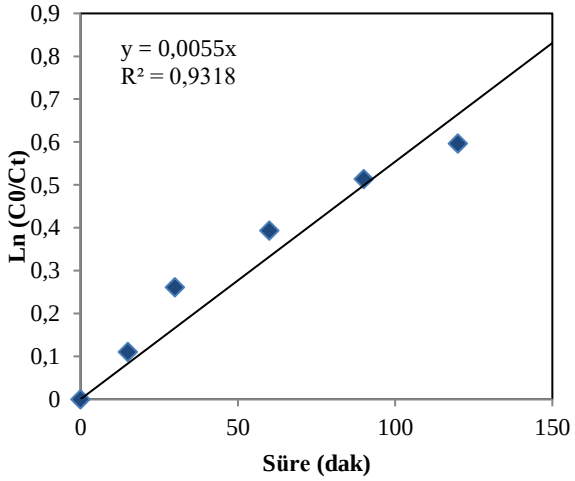
R6



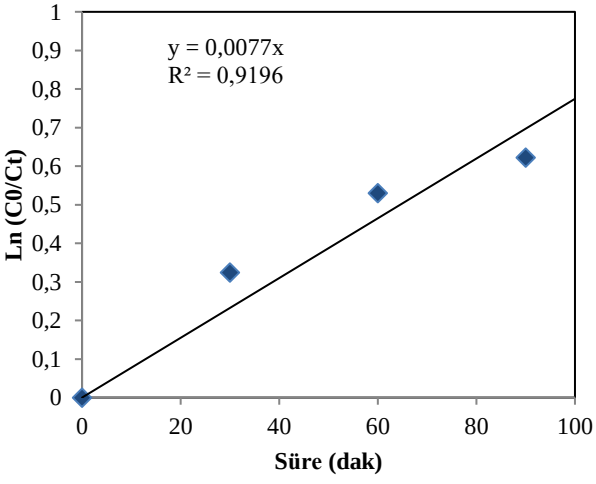
R7



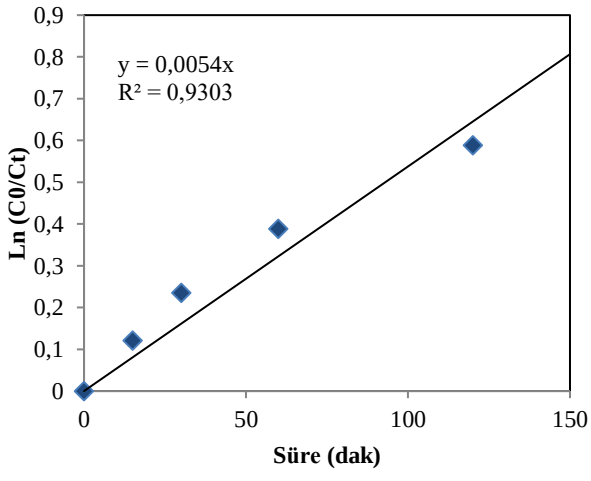
R8



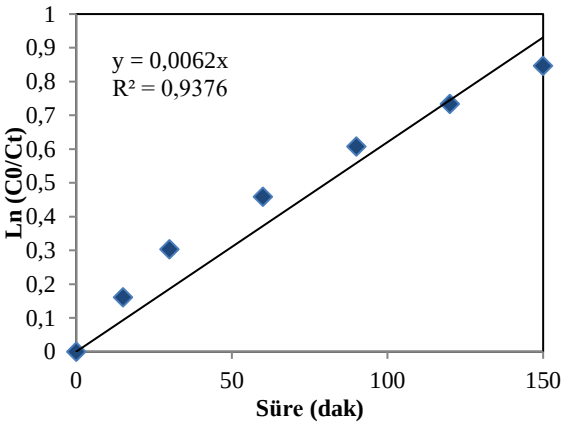
R9



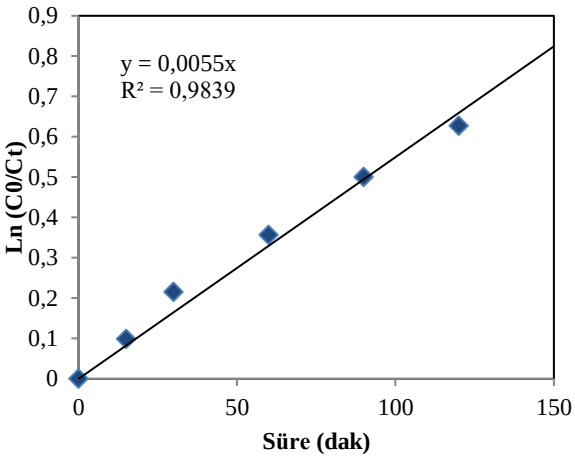
R10



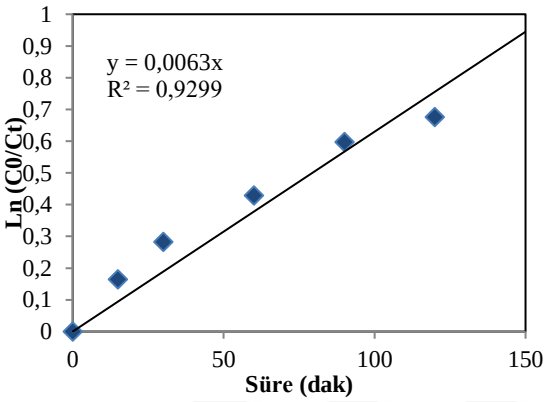
R11



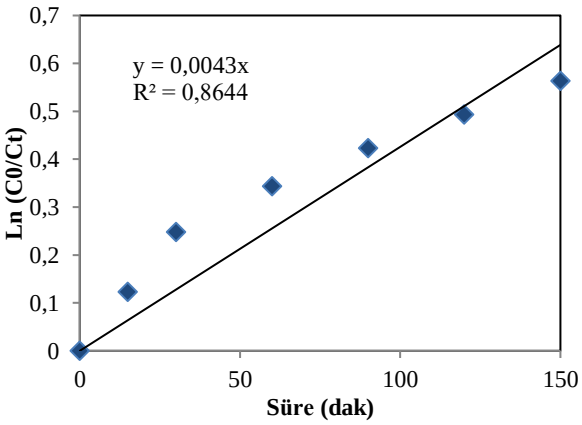
R12



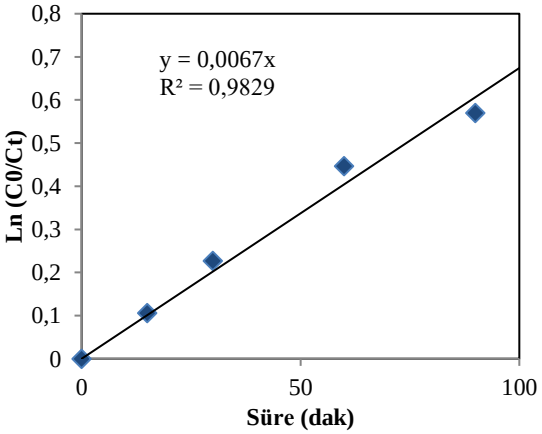
R13



R14

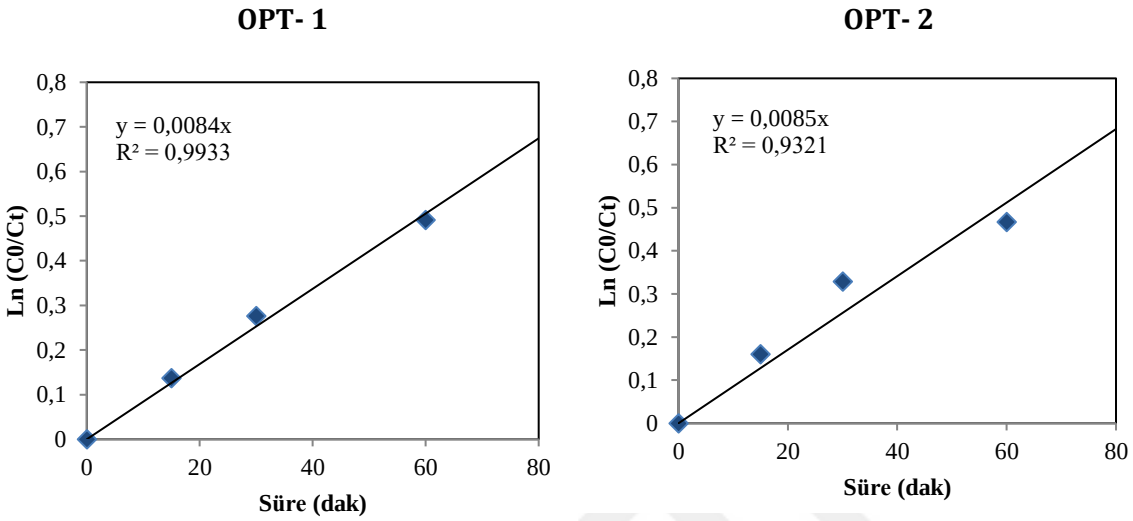


R15



B

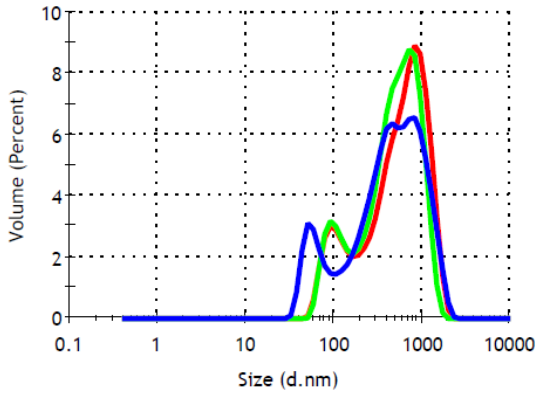
OPT-1 ve OPT-2 'ye Ait Bozunma Reaksiyonu Sonucu Çizilen $Ln(C_0/C_t)$ – Zaman Grafikleri



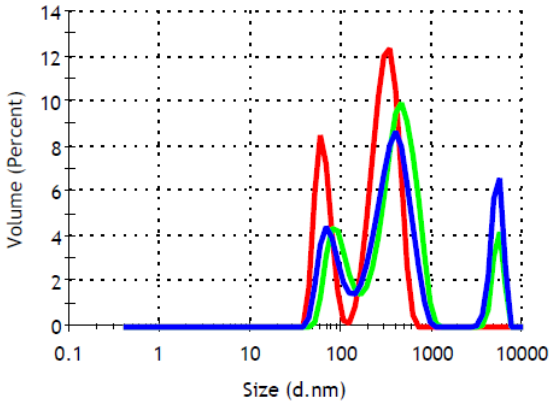
C

Ticari TiO_2, OPT-1 ve OPT-2'ye ait Hacimsel Boyut Dağılım Grafikleri

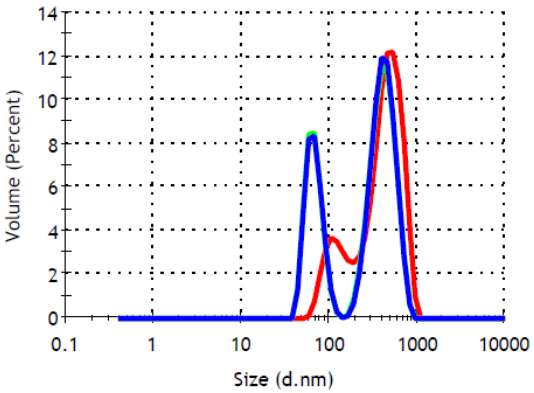
TİCARİ TiO_2



OPT-1



OPT-2



Kaynakça

Abdennouri M., Baala, M., Galadi, A., Makhfouk, M. E., Bensitel, M., Nohair, K., Sadiq, M., Boussaous, A., Barka, N. (2011), "Photocatalytic degradataion of pesticides by TiO_2 and Titanium pillared purified clays", Arabian Journal of Chemistry.

Abdennouri M., Elhalil A., Farnane M., Tounsad, H., Mahjoubi F.Z., Elmourbarki R., Sadiq M., Khamar L., Galadi A., Baala M., Bensitel M., El Hafiane Y., Smi, A., Barka N., (2015), "Photocatalytic degradataion of 2,4 D and 2,4 DP herbicides on Pt/ TiO_2 nanoparticles", Journal of audi Chemical Society, 19: 485-493

Açıkalın K., Bolat E., (2011), "Siirt Fıstığı Kabuklarının Piroliz Ürün Verimlerinin Çeşitli Deneysel Tasarım Yöntemleri ile Modellenmesi", Sigma Dergisi, 29: 52-54.

Akyol A., Bayramoğlu M., (2006), "Atık Sulardaki Azo Reaktif Tekstil Boyaların ZnO ile Fotokatalitik Bozunmasında Dalga Boyunun Etkisi", 7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir.

Akpan U. G., Hameed B. H., (2011), "Photocatalytic Degradation of 2.4 D by Ca-Ce-W-TiO_2 Composite Photocatalyst", Chemical Enginering Journal, 173: 369-375

Anandan S., Ikuma Y., Niwa K., (2010), "An Overview of Semi-Conducter Photocatalysis: Modification of TiO_2 Nanomaterials", Solid State Phenomena Vol. 162, 239-260.

Attia S.M., Wang J., Wu G., Shen J., Ma J., (2001), "Sol Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications", J. Mater. Sci. Technol., 3:211

Ayala S. L., Rincon M. E., Qurioz Alfaro M. A., Bandala E. R., Mendez Rojas M. A., Castano V.M., (2015), "Nanocrystalline titania xerogels doped by metal precusors in the photocatalytic degradation of 2,4 D sodium salts" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 311: 166-175

Badr Y., Abd El-Wahed M. G., Mahmoud M. A., (2008), "Photocatalytic Degradation of Methyl Red Dye by Silica Nanoparticles", Journal of Hazardous Materials, 154: 245-253.

Baş C., (2010), "Cevap Yüzeyleri Tasarımları ve Sinir Ağları Yaklaşımı", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstatistik Ana Bilim Dalı, Ankara.

Brinker C.J. and Scherer G.W., (1990), Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., Londra.

Chatuverdi M., Sharma C., Chatuverdi M., (2013), "Effects of Pesticides on Human Beings and Farm Animals: A Case Study", Research Journal of Chemical and Environmental Sciene, Volume 1Issue 3:14-19.

Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., (2010), "Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology", Water Research 44: 2997-3027.

Colinge J.P. and Colinge C.A., (2003), Physics of Semiconductor Devices, Kluwer Academic Publishers,1: 34-37, Norwell.

Çolak H., (2010), "Değişik Metal Katkılı II-VI Tipi Yarı İletkenlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel İletkenliklerinin Ölçülmesi", Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri.

Dwyer R. (2014), " Development of Titanium Dioxide Composites for the Removal Of Pesticides from Water Using Photocatalysis", PhD Thesis, School of Biotechnology
Dublin City University.
Evonik, Haziran'19 tarihinde erişim adresi https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf

Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., (2000), "Titanium dioxide photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1:1–21.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., (2008), "TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena", Surface Science Reports, 63:515-582.

Gökçe B., Taşgetiren S., (2009), "Kalite için Deney Tasarımı", Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6: 71-83.

Gupta V.K., Jain R., Agarwal S., Nayak A., Shrivastava M., (2011) "Photodegradation of hazardous dye quinoline yellow catalyzed by TiO_2", Journal of Colloid and Interface Science 366:135–140.

Gürkan E., Çoruh S., (2012), "Tekstil Atıksularının Arıtılmasında Atık Döküm Kumlarının Kullanımı", Karabük Üniversitesi Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi, 4: 531-544.

Haider, A. J., Jameel, Z. N., Al-Hussaini I. M., (2018) "Review on: Titanium Dioxide Applications", Technology and Materials fo Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES18, Athens, Greece

Hess, F.D., (1993), "Herbicide Effects on Plant Structure, Physiology and Biochemistry, In: Pesticide Interactions in Crop Production: Beneficial and Deleterious Effects", Boca Raton: CRC Press, Florida, 75:198–207.

Hosseini S. N., Borghei S. M., Vossoughi M., Taghavinia N., (2007) "Immobilization of TiO_2 on Perlite Granules for Photocatalytic Degradation of Phenol", Applied Catalysis B: Environmental, 74: 53-62.

Ibhadon A. O., Fitzpatrick P., (2013), "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications", Catalysts, 3:189-218.

International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans, Temmuz'19 tarihinde erişim adresi https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/mono113-03.pdf

Jun, S. C., Kuk Y. I., Senseman S. A., Ahn H. G., Chung M. Y., Lee D. J. (2015), "Photocatalytic Degradation of Herbicides Usind TiO2 Films on Alumina Balls in an Aqueous Solution", Science of Advanced Materials, Vol.6: 1632-1637.

Kumar A., Pandey G., (2018), "Different Methods Used for the Synthesis of TiO_2 Based Nanomaterials": A Review, American Journal of Nano Research and Applications, 6(1):1-10.

Lin H., Huang C.P., Li W., Ni C., Shah S. I., Tseng Y. H. (2016), "Size Dependency of Nanocrystalline TiO_2 on Its Optical Property and Photocatalytic Reactivity Exemplified by 2-Chlorophenol", Applied Catalysis B: Environmental 68 1-11.

Malato S., Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., (2009) "Decontamination and Disinfection of Water by SolarPphotocatalysis:Recent Overview and Trends", Catalysis Today, 147:1-59.

Malvern Panalytical, Temmuz'19 tarihinde erişim adresi https://www.materials-talks.com/wp-content/uploads/2017/09/mrk654-01_an_introduction_to_zeta_potential_v3.pdf

Mert E.H., (2006), "TiO_2'in Fotokatalitik Etkisinin Artırılması'', YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, İstanbul.

Moellman J., Ehrlich S., Tonner R., Grimme S., (2012), "A DFT-D Study of Structural and Energetic Properties of TiO_2 Modifications", Journal of Physics: Condensed Matters, 24:42.

Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M., (2001), "Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases", Journal of Catalysis,203: 82-86.

Ohtani B., Prieto-Mahaney O. O., Li D., Abe R., (2010), "What is Degussa (Evonik) P25 Crystalline Composition Analysis, Reconstruction from Isolated Pure Particles and Photocatalytic Activity Test", 3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, SP-3, April, 2010, Glasgow UK.

Özdemir E., Erdöl Aydın N., Nasün Saygılı G., (2010), "Püskürtmeli kurutucuda Borik Asit Üretimi", 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran, Ankara.

Porto A. L. M., Melgar G. Z., Kasemodel M. C., Nitschke M., (2011), "Biodegradation of Pesticides", Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.

Qurratu A., Reehan A., (2016), "A review of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Derivatives: 2,4-D Dimethylamine Salt and 2,4-D Butyl Ester", International Journal of Applied Engineering Research ISSN 073-4562 Volume 11, Number 19.

Ramazani M., Farahmandjou M., Firoozabadi T. P. (2015), "Effect of Nitric Acid on Particle Morphology of the Nano- TiO2", Int. J. Nanosci. Nanotechnol., Vol.11, No 2: 115-122.

Reliability Engineering Recources, Nisan'19 tarihinde erişim adresi http://www.weibull.com/hotwire/issue130/hottopics130.htm

Sağlam Ç.Ş., (2008), "Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması'', Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.

Sakka, S., "Sol Gel Process and Applications", Handbook of Advanced Ceramics Chapter 11.1.2, 882-910.

Sayılkan F., (2007), "Nano-TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi", Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Malatya.

Shanini S., Askari M., Sadrnezhaad S. K., (2011), "Gel- Sol Synthesis and Aging Effect on Highly Crystalline Anatase Nanopowder", Bull. Mater. Sci. Vol.34, No. 6: 1189- 1195.

Soysal K., (2010), “Photocatalytic Activity of Apatite-Deposited Titanium Dioxide powder”, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.

Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., (2012), "İnce Film Üretim Teknikleri", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5): 389-401.

The Extention Toxicology Network, Haziran’19 tarihinde erişim adresi http://extoxnet.orst.edu/pips/24-D.htm

Torun H., (2017), “Herbisitler ve Türkiye’deki Ruhsatlı Herbisitlerin Güncel Durumu”, Turkish Journal of Weed Science, 20(2):2017:61-68

Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., "Sol-jel Yöntemi Genel Prensipleri", Sigma Dergisi, 31: 456-476.

Umar M. and Aziz H.A., (2013) “Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water”, Organic Pollutants- Monitoring, Risk and Treatment, Edited by M. Nageeb Rashed, 8, 195-203, InTech, Croatia.

Wojcik E. B., Szwajgier D., Oleszczuk P., Mieczan A. W., (2019), “Effects of Titanium Dioxide Particles Exposure on Human Health”, Biological Trace Element Research.

Yadav I. C., Devi N. L., (2017), “Pesticide Classification and Its Impact on Human and Enviorenment”, Environ. Sci. & Eng. Vol.6: Toxicology

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: yelizyilmaz9@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. Yılmaz Y, Duranoğlu D., (2016), 2,4 D Pestisitinin Fotokatalitik Degradasyonu. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, 23-26 Ağustos 2016