

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO TİTANYUM DİOKSİT SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ NANO
İYONLARLA DOPLAMA YAPILARAK FOTOKATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet BEKTAŞ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Eş Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Oğuzhan AVCIATA

Kasım, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO TİTANYUM DİOKSİT SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ NANO
İYONLARLA DOPLAMA YAPILARAK FOTOKATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet BEKTAŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 11.11.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan AVCIATA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ali ERDOĞMUŞ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet GÜL, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doc. Dr. Gülnür KESER KARAOĞLAN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr Ulvi AVCIATA sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Nano Titanyum Dioksit Sentezi ve Çeşitli Nano İyonlarla Doplama Yapılarak Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi” başlığı olan çalışmamda gerekli verileri toplama ve kullanma konusunda gerekli yasal izinleri aldığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarıyla ilgili çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam esnasında bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uyduğumu beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ahmet BEKTAŞ

İmza

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın başından itibaren her konuda destek olan, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya, çalışmalarım esnasında benden desteğini bir an olsun esirgemeyen, her türlü konuda bilgi ve tecrübeleri ile yanımda olan Sayın Dr. Öğretim Üyesi Oğuzhan AVCIATA'ya;

Deneysel çalışma sürecinde aynı laboratuvarı paylaştığım, bana her konuda yardımcı olan arkadaşım Dr Arif HIŞIR ve Dr. Semih GÖRDÜK 'e;

Çalışmalarım boyunca her türlü fedakârlığı gösteren, varlığı ile bana güç katan, sevgisini ve desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve bu çalışmanın bitmesinde en büyük destekçim olan canım eşim Şule BEKTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ahmet BEKTAŞ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xx
ÖZET	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	11
1.3 Hipotez	13
2. TİTANYUM DİOKSİT VE FOTOKATALİZ	15
2.1 Fotokatalize Giriş	15
2.2 Homojen ve Heterojen Fotokataliz Olayı.....	17
2.3 İletkenlik Bant Teorisi, İletken, Yalıtkan, Yarı İletkenler	18
2.3.1 Fotokatalitik Yarı İletken Malzemeler	19
2.4 Titanyum Dioksit (TiO ₂) ve Özellikleri	22
2.5 Titanyum Dioksit'in Fotokatalitik Çalışma Prensibi	25
2.5.1 Titanyum Dioksit Fotokatalizörünün Fotokatalitik İndirgeme Basamakları	27
2.6 Fotokatalitik Aktivite Üzerinde Etkili Olan Parametreler	28
2.6.1 Partikül Yüzey Alanı ve Boyutlarının Etkisi	28
2.6.2 Metal İyonu Eklenmesi	30
2.6.3 Uygulanmakta olan Işın Şiddetinin Ölçüsü	32
2.6.4 Başlangıç Kirlilik Miktarı.....	33
2.6.5 Su Moleküllerinin Ortamda Bulunması	33
2.6.6 Fotokatalizör Miktarının Etkisi.....	35
2.7 Nano Titanyum Dioksit Fonksiyonlaştırma Metodları	36
2.7.1 Yüzeyde Metal Biriktirme (Kaplama) ile Fonksiyonlaştırma.....	36
2.7.2 Farklı Yarı İletkenler ile İkili Heterojen Kompozit Yapılar Oluşturma.....	39
2.7.3 Boya ile Duyarlaştırma.....	40
2.7.4 Metal veya Ametal Katkılandırma (Doping)	41
2.7.5 Çeşitli Nano Malzemeler ile Hibrit Yapılar Oluşturma.....	43

2.7.6 Yüzey Adsorbanları ile Fonksiyonlaştırma.....	44
3. NANO YAPILI TİTANYUM DİOKSİT SENTEZ YÖNTEMLERİ VE UYGULAMA ALANLARI	49
3.1 Nano yapıli (NY-TiO ₂) Titanyum Dioksit Sentez Metotları	49
3.1.1 Hidrotermal Yöntem ile Sentez.....	49
3.1.2 Sol-Jel Yöntemi.....	51
3.1.3 Buhar Depolama Metodu ile Kaplama Yöntemi.....	55
3.1.4 Elektrokimyasal Yöntem	57
3.1.5 Çözelti Yanma Metodu.....	59
3.1.6 Mikro Emülsiyon Tekniğı	59
3.1.7 Misel ve Ters Misel Metodu	60
3.1.8 Sonokimyasal Reaksiyonlar	61
3.1.9 Plazma Buharlaştırma.....	62
3.1.10 Solvo Termal Metodu	62
3.1.11 Mikrodalga Yöntemi	62
3.2 Nano Yapılı Titanyum Dioksit'in Uygulama Alanları.....	64
3.2.1 Hidrojen Üretimi.....	64
3.2.2 Hidrojen Depolama.....	69
3.2.3 Sensörler	70
3.2.4 Piller	75
3.2.5 Kanserden Korunma ve Tedavi	76
3.2.6 Antibakteriyel ve Kendi Kendini Temizleyen Uygulamalar	80
3.2.7 Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC)	83
3.2.8 Elektokatalistler.....	87
3.2.9 Titanyum Dioksit Nano malzemelerinin Fotokatalitik Uygulamaları	88
3.2.10 Titanyum Dioksit Tabanlı Nano Killer	93
3.2.11 Metal İyonları ve Metal Olmayan Atomların Nanoyapılı TiO ₂ ile Katkılandırılması ile Yapılan Uygulamalar	95
4. ZEYTİN KARASUYU VE TRIHALOMETANLAR	102
4.1 Zeytin Yağı Üretim Yöntemleri ve Zeytin Karasuyunun Oluşumu	102
4.2 Zeytin Karasuyunun Karakteristik Özellikleri	105
4.3 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan Yöntemler	107
4.3.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri.....	108
4.3.2 Kimyasal Arıtma Yöntemleri	111
4.3.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	114

4.3.4 İleri Arıtma Yöntemleri	117
4.3.5 Elektrokimyasal Yöntemler	123
4.3.6 Adsorpsiyon Yöntemi	125
4.3.7 Kombine Arıtım Prosesleri	126
4.4 Zeytin Karasuyundan Faydalanma	127
4.4.1 Zeytin Karasuyunun Hayvan Besleme Amaçlı Kullanımı	127
4.4.2 Zeytin Karasuyundan Yan Ürün Eldesi	127
4.5 THM (Trihalometanlar) Yapısı ve Özellikleri.....	129
4.6 Suların Dezenfeksiyon İşlemleri	134
4.6.1 Suların UV ile Dezenfeksiyon İşlemi.....	135
4.6.2 Suların Ozonla ile Dezenfeksiyon İşlemi	135
4.6.3 Suların Klordioksit ile Dezenfeksiyon İşlemi	136
4.6.4 Kloramin ile Dezenfeksiyon İşlemi	136
4.6.5 Klor ile Dezenfeksiyon İşlemi	136
4.7 Sularda Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşumu.....	137
4.8 GC/MS ile Trihalometanların Analiz Yöntemi	140
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	143
5.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	143
5.2 Kullanılan Analiz Cihazları.....	144
5.3 Nano Malzeme Sentez Çalışmaları	144
5.3.1 Saf Nano Titanyum Oksit Sentezi	145
5.3.2 Demir Katkılı Titanyum Nano Malzeme Sentezi.....	146
5.3.3 Gümüş Katkılı Titanyum Nano Malzeme Sentezi	147
5.3.4 Zirkonyum Katkılı Titanyum Nano Malzeme Sentezi	148
5.3.5 Gümüş Oksalat Katkılı Nano Titanyum Sentezi.....	148
5.4 Fotoreaktör Kabin ve Özellikleri.....	149
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	150
6.1 Karakterizasyon Çalışmaları	150
6.1.1 Sentezlenen Nano Malzemelerin FEG-SEM Analizleri	150
6.1.2 Nano Titanyum Dioksit ve Metal Doplanmış Titanyum Dioksit Nanokatalizörlerin EDS Analizleri.....	159
6.1.3 Sentezlenen Nano Malzemelerin UV-DRS Analizleri	163
6.1.4 Titanyum Dioksit Üzerine Doplanan Maddelerin FT-IR Analizleri..	169
6.1.5 Sentezlenen Nano Malzemelerin XRD Analizleri.....	173

6.2 Sentezlenen Nano Malzemelerin Boyalar Üzerine Fotokatalitik Uygulamaları	179
6.2.1 UV Işın Altında Metilen Mavisi Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması	179
6.2.2 Görünür Işık Altında Metilen Mavisi Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması	184
6.2.3 UV Işın Altında Victoria Mavisi Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması	189
6.2.4 Görünür Işık Altında Victoria Mavisi Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması	193
6.2.5 UV Işın Altında Everzol Yellow Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması	198
6.2.6 Görünür Işık Altında Everzol Yellow Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması	202
6.3 Sentezlenen Nano Malzemelerin, Trihalometan (THM) Sulu Çözeltisi Üzerine Fotokatalitik Etkisi	207
6.3.1 Trihalometan (THM) Bileşiklerinin Kromotogramları	207
6.3.2 THM'lerin Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması GC /MS Analizi	210
6.3.3 THM'lerin Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması GC /MS Analizi	214
6.4 Sentezlenen Nano Malzemelerin Zeytin Karasuyu Üzerinde Fotokatalitik Etkisi.....	218
6.4.1 Zeytin Karasuyunun UV/O ₂ Ortamında Fotokatalitik Yöntemle Parçalanması, GC/MS Cihazı ile Analizi ve Değerlendirilmesi.....	218
6.4.2 Zeytin Karasuyunun UV Işın Altında Fotokatalitik Yöntemle Parçalanması ve UV-Vis Spektrometre Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	226
6.4.3 Zeytin Karasuyunda UV/O ₂ ortamında Fotokatalitik Renk Değişiminin Görsel İncelenmesi.....	229
6.5 Sonuç ve Öneriler	235
KAYNAKÇA	238
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	268

SİMGELER LİSTESİ

Å	Angstrom
h^+	Bant boşluğu
dk	Dakika
λ	Dalga boyu
e	Elektron
eV	Elektronvolt
$h\nu$	Foton
ν	Frekans
Ag	Gümüş
lt	Litre
$\lambda_{\max}$	Maksimum dalgaboyu
μ	Mikro
μm	Mikrometre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
M	Molar
nm	Nanometre
Dp	Nanometre cinsinden kristal boyutu
s	Saniye
Ti	Titanyum
V	Volt
Zr	Zirkonyum

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif karbon
Ar	Aromatik
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DOM	Doğal Organik Madde
DRS	Dağınık Yansıtma Spektroskopisi
DB	Değerlik Bandı
DYÜ	Dezenfeksiyon Yan Ürünü
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılım X-Işınları Spektroskopisi
EY	Everzol Yellow
PCO	Foto Katalitik Oksidasyon
PDT	Fotodinamik Terapi
PCD	Fotokatalitik İndirgeme
GC-MS	Gaz Kromatoğrafisi Kütle Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
AOT	Gelişmiş Yükseltgenme Teknolojileri
HT	Hidrotermal
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
CB	İletim Bandı
İB	İletkenlik Bandı
İPA	İzopropil Alkol
FT-IR	Kızılötesi Fourier Dönüşümü Spektroskopi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MS	Kütle Spektroskopi
M (OR) _n	Metal Alkoksit
MM	Metilen Mavisi
NY	Nano Yapılı
Dp	Nanometre Cinsinden Kristal Boyutu
PTFE	Politetrafloroetilen
PVP	Polivinil Prolidon

P&T	Purge and Trap
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
SJ	Sol-jel
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TNBT	Tetra N-Bütil Titanat
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TOK	Toplam Organik Karbon
JCPDS	Toz Kırınımı Standartları Komitesi Birliği
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ICDD	Uluslararası Toz Kırınımı Bilgi Merkezi
VM	Victoria Mavisi
XRD	X-Işınları Kırınım Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	TiO ₂ Fotokatalizörlerinin Çalışma Prensibi	14
Şekil 2.1	TiO ₂ Fotokatalizi ile Bitkilerdeki Fotosentez Olayı	16
Şekil 2.2	Bitkilerdeki Fotosentez ve TiO ₂ Fotokataliz Mekanizmasının Karşılaştırılması	17
Şekil 2.3	İletken, Yalıtkan ve Yarı İletkenlerin Bant Enerji Düzeyleri Gösterimi	18
Şekil 2.4	TiO ₂ Nanoparçacığının UV Işını ile Fotokatalitik Etkisi	20
Şekil 2.5	Metal Oksit (Yarı İletken) Partikülü	21
Şekil 2.6	TiO ₂ Bileşiğinin Kristal Faz Yapıları (a) Rutil, (b) Anataz ve (c) Brukit	24
Şekil 2.7	Rutil ve Anataz TiO ₂ Kristallerinin Atomlar Arası Bağ Uzunluğu ve Bağ Açısı	24
Şekil 2.8	Süperoksit ve Hidroksil Radikallerinin TiO ₂ Yüzeyinde Oluşumu ...	26
Şekil 2.9	Farklı İki Yarı İletken Arasındaki Yük İletim Mekanizması	31
Şekil 2.10	Elektromanyetik Spektrum	33
Şekil 2.11	Hidrofilik Yarı İletken Yüzey Mekanizması	34
Şekil 2.12	Hidrofilik ve Hidrofobik Yüzeylerdeki Temas Açılarının Gösterimi (a) Hidrofobik Yüzey (b) Kısmen Yüzeyi Islatan Sıvı (c) Hidrofilik Yüzey	34
Şekil 2.13	UV Işınları Altında Fermi Düzeyindeki Değişim	37
Şekil 2.14	TiO ₂ / Nano Metal Yük Transfer Mekanizmaları a) UV Işık Etkisi Altında b) Görünür Işık Etkisi Altında	38
Şekil 2.15	İkili Kompozit Yapılar a) Geniş-Geniş ve b) Geniş-Dar Bant Aralıklı İkili Yarı İletken Kompozitler	39
Şekil 2.16	Boya ile Duyarlaştırılmış TiO ₂ 'in Görünür Işıkla Etkileşimi	40
Şekil 2.17	Ametal Dopedilmiş (S, C, N) TiO ₂ Boşluk Transferi Mekanizması	42
Şekil 2.18	Hibrit Fotokatalizörlerin (a) TiO ₂ /SWCNT (b)TiO ₂ /MWCNT Hibrit SEM Görüntüsü a-Tek Duvarlı (SWCNT) b- Çok Duvarlı (MWCNT)	43
Şekil 2.19	Karboksilik Asitlerin TiO ₂ Yüzeyine Bağlanma Biçimleri (M: Ti) ...	45
Şekil 2.20	Sülfanilik Asit ile Modifiye Olmuş Nano- TiO ₂ 'nin Oksidasyon Mekanizması	45
Şekil 2.21	Adsorban Olarak Kullanılan Ligantların Molekül Yapıları	46
Şekil 2.22	Katekolün Nano TiO ₂ Yüzeyine Bağlanma Durumları	46

Şekil 2.23	TiO ₂ Yüzeyinin Kristal Fazı Dönüşümleri.....	48
Şekil 3.1	Hidrotermal Otoklav Sistemi Şeması	50
Şekil 3.2	Hidrotermal Reaksiyon Kabı	50
Şekil 3.3	Sol-Jel Yöntemiyle Nano-TiO ₂ Taneciklerinin Sentezi	53
Şekil 3.4	Sol-Jel Prosesinin Basamakları Şeması.....	54
Şekil 3.5	Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi Şeması	56
Şekil 3.6	Elektrokimyasal Kaplama Düzeneği	58
Şekil 3.7	Winsor I ve II Mikroemülsiyon Tekniği Şematik Hali	60
Şekil 3.8	Sonokimyasal Nanosentez Şematik Gösterimi	61
Şekil 3.9	TiO ₂ Nanopartikülleri ile Suyun Fotokatalitik Ayrışma Mekanizması	65
Şekil 3.10	Bir Işık Kaynağı (UV veya Görünür) Kullanılarak Hidrojen Üretimi İçin Tasarlanmış Fotoelektrolitik Hücrenin Şeması	67
Şekil 3.11	H ₂ ve O ₂ 'nin Ayrışması İçin, TiO ₂ İnce Film ile H Tipi Cam Kap	68
Şekil 3.12	SnO ₂ / TiO ₂ İnce Filmlerinin Algılama Mekanizmasının Şematik Gösterimi: (a) Vakumda SnO ₂ / TiO ₂ Filmi ve (b) Oksijene Maruz Kalan Kalay Oksit Filmi	74
Şekil 3.13	UV Işıklarının DNA Üzerindeki Etkisi.....	79
Şekil 3.14	Düz Cam Yüzeyi (a) Sıradan Düz Cam (b) Süper Hidrofilite Etkili Cam.....	81
Şekil 3.15	Boyaya Duyarlı Güneş Hücresinin Yapısı	85
Şekil 3.16	Boyaya Duyarlı Nanokristal Güneş Hücresindeki Mekanizma	85
Şekil 3.17	DSSC Şematik Gösterimi	86
Şekil 3.18	TiO ₂ Nanoparçacıkları Yüzeyinde Fotokatalitik Aktif Radikallerin Oluşumu.....	89
Şekil 3.19	Saf, Metal İyonları ve Metal Olmayan Atomların Varlığında Nanoyapılı TiO ₂ Katkılı Fotokataliz Mekanizması	96
Şekil 3.20	Saf ve N Katkılı TiO ₂ 'nin Elektronik Yapılarının Şematik Diyagramı	96
Şekil 3.21	N-Katkılı Anataz TiO ₂ 'nin Şematik Gösterimi	97
Şekil 4.1	Klasik Yöntemin Akım Şeması	103
Şekil 4.2	Üç Fazlı Yöntem Akım Şeması	103
Şekil 4.3	İki Fazlı Yöntem Akım Şeması	104
Şekil 6.1	1 Nolu (1-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri	151
Şekil 6.2	2 Nolu (2-Ag/ TiO ₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri.....	152
Şekil 6.3	3 Nolu (3-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri.....	153

Şekil 6.4	4 Nolu (4-TiO ₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri	154
Şekil 6.5	5 Nolu (5-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri.....	155
Şekil 6.6	6 Nolu (6-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri.....	156
Şekil 6.7	7 Nolu (7-Fe/TiO ₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri	157
Şekil 6.8	8 Nolu (8-Zr/TiO ₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri	158
Şekil 6.9	Saf TiO ₂ 'nin EDS Spektrumu.....	159
Şekil 6.10	1 Nolu (1-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları.....	160
Şekil 6.11	2 Nolu (2-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları.....	160
Şekil 6.12	3 Nolu (3-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları.....	161
Şekil 6.13	4 Nolu (4-TiO ₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları	161
Şekil 6.14	5 Nolu (5-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları.....	162
Şekil 6.15	6 Nolu (6-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları.....	162
Şekil 6.16	7 Nolu (7-Fe/TiO ₂) Nanokatalizörün EDS spektrumları.....	163
Şekil 6.17	8 Nolu (8-Zr/TiO ₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları	163
Şekil 6.18	Degussa P-25, Saf TiO ₂ ve 1 Nolu (1-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu	164
Şekil 6.19	Degussa P-25, Saf TiO ₂ ve 2 Nolu (2-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu	164
Şekil 6.20	Degussa P-25, Saf TiO ₂ ve 3 Nolu (3-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu	165
Şekil 6.21	Degussa P-25, Saf TiO ₂ ve 4 nolu (4-TiO ₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu.....	165
Şekil 6.22	Degussa P-25, Saf TiO ₂ ve 5 Nolu (5-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu	166
Şekil 6.23	6 Nolu Degussa P-25, Saf TiO ₂ (6-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu	166
Şekil 6.24	Degussa P-25, Saf TiO ₂ ve 7 Nolu (7-Fe/TiO ₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu	167
Şekil 6.25	Degussa P-25, Saf TiO ₂ ve 8 Nolu (8-Zr/TiO ₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu	167
Şekil 6.26	Degussa P25, Saf TiO ₂ ve Sentezlenen Nanokatalizörlerin Kubelka-Munk Fonksiyonuna Dönüştürülmüş Grafiği.....	168
Şekil 6.27	Sol-Jel Yöntem ile Sentezlenen Nano TiO ₂ katalizörüne ait FT-IR Spektrumu.....	169
Şekil 6.28	1 Nolu (1-Ag/ TiO ₂) Nano katalizörün IR Spektrumu	170
Şekil 6.29	2 Nolu (2-Ag/ TiO ₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu	170
Şekil 6.30	3 Nolu (3-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu	171

Şekil 6.31	4 Nolu (4-TiO ₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu.....	171
Şekil 6.32	5 Nolu (5-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu.....	171
Şekil 6.33	6 Nolu (6-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu.....	172
Şekil 6.34	7 Nolu (7-Fe/TiO ₂) Nanokatalizörün IR spektrumu.....	172
Şekil 6.35	8 Nolu (8-Zr/TiO ₂) Nanokatalizörün IR spektrumu	172
Şekil 6.36	Saf TiO ₂ 'in XRD Spektrumu	173
Şekil 6.37	1 Nolu (1-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu	174
Şekil 6.38	2 Nolu (2-Ag/ TiO ₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu	174
Şekil 6.39	3 Nolu (3-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu	175
Şekil 6.40	4 Nolu (4-TiO ₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu	175
Şekil 6.41	5 Nolu (5-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu	176
Şekil 6.42	6 Nolu (6-Ag/TiO ₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu	176
Şekil 6.43	7 Nolu (7-Fe/TiO ₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu.....	177
Şekil 6.44	8 Nolu (8-Zr/TiO ₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu	177
Şekil 6.45	Saf Metilen Mavisi İçeren Çözeltinin UV Işın Altında Parçalanma Spektrumu.....	180
Şekil 6.46	Metilen Mavisinin 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	180
Şekil 6.47	Metilen Mavisinin 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO ₂) ile UV Işın Altında Parçalanması.....	181
Şekil 6.48	Metilen Mavisinin 3 Nolu Fotokatalizör(3-Ag/TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	181
Şekil 6.49	Metilen Mavisinin 4 Nolu Fotokatalizör (4-TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması	182
Şekil 6.50	Metilen Mavisinin 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması	182
Şekil 6.51	Metilen Mavisinin 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması	183
Şekil 6.52	Metilen Mavisinin 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması	183
Şekil 6.53	Metilen Mavisinin 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması	184
Şekil 6.54	Metilen Mavisinin Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanma Spektrumu.....	184
Şekil 6.55	Metilen Mavisinin 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması	185
Şekil 6.56	Metilen Mavisinin 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/ TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması	185

Şekil 6.57	Metilen Mavisinin 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	186
Şekil 6.58	Metilen Mavisinin 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	186
Şekil 6.59	Metilen Mavisinin 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	187
Şekil 6.60	Metilen Mavisinin 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/ TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması	187
Şekil 6.61	Metilen Mavisinin 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe / TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması	188
Şekil 6.62	Metilen Mavisinin 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	188
Şekil 6.63	Victoria Mavisinin 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması	189
Şekil 6.64	Victoria Mavisinin 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	190
Şekil 6.65	Victoria Mavisinin 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	190
Şekil 6.66	Victoria Mavisinin 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması	191
Şekil 6.67	Victoria Mavisinin 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	191
Şekil 6.68	Victoria Mavisinin 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	192
Şekil 6.69	Victoria Mavisinin 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe / TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	192
Şekil 6.70	Victoria Mavisinin 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr / TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	193
Şekil 6.71	Victoria Mavisinin UV ve Görnür IşıkAltında Sulu Ortamda Parçalanma Spektrumu	193
Şekil 6.72	Victoria Mavisinin 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması	194
Şekil 6.73	Victoria Mavisinin 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	194
Şekil 6.74	Victoria Mavisinin 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	195
Şekil 6.75	Victoria Mavisinin 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	195
Şekil 6.76	Victoria Mavisinin 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	196

Şekil 6.77	Victoria Mavisinin 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/ TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	196
Şekil 6.78	Victoria Mavisinin 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/ TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	197
Şekil 6.79	Victoria Mavisinin 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/ TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	197
Şekil 6.80	Everzol Yellowun 1Nolu Fotokatalizör (1-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	198
Şekil 6.81	Everzol Yellowun 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	199
Şekil 6.82	Everzol Yellowun 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	199
Şekil 6.83	Everzol Yellowun 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması	200
Şekil 6.84	Everzol Yellowun 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	200
Şekil 6.85	Everzol Yellowun 6 Nolu Fotokatalizör ile (6-Ag/TiO ₂) UV Işın Altında Parçalanması.....	201
Şekil 6.86	Everzol Yellowun 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	201
Şekil 6.87	Everzol Yellowun 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/TiO ₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	202
Şekil 6.88	Everzol Yellow Boyasının Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması	203
Şekil 6.89	Everzol Yellow 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	203
Şekil 6.90	Everzol Yellow 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	204
Şekil 6.91	Everzol Yellow 3 Nolu Fotokatalizörü (3-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	204
Şekil 6.92	Everzol Yellow 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	205
Şekil 6.93	Everzol Yellow 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	205
Şekil 6.94	Everzol Yellow 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	206
Şekil 6.95	Everzol Yellow 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	206
Şekil 6.96	Everzol Yellow 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/ TiO ₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması.....	207

Şekil 6.97	Trihalometan Bileşiklerinin GC /MS Purge & Trap Cihazı Kromotogramları	208
Şekil 6.98	Bromodiklorometan Bileşiğine ait MS Spektrumu	208
Şekil 6.99	Kloroform Bileşiğine ait MS Spektrumu.....	209
Şekil 6.100	Dibromoklorometan Bileşiğine ait MS Spektrumu	209
Şekil 6.101	Bromoform Bileşiğine ait MS Spektrumu	210
Şekil 6.102	Trihalometanların 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması.....	211
Şekil 6.103	Trihalometanların 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması.....	211
Şekil 6.104	Trihalometanların 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması.....	211
Şekil 6.105	Trihalometanların 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO ₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması.....	212
Şekil 6.106	Trihalometanların 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması.....	212
Şekil 6.107	Trihalometanların 6 Nolu Fotokatalizör(6-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması.....	213
Şekil 6.108	Trihalometanların 7 Nolu Fotokatalizör (7 -Fe/TiO ₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması.....	213
Şekil 6.109	Trihalometanların 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/TiO ₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması.....	214
Şekil 6.110	Trihalometanların 1 Nolu (Fotokatalizör (1-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması	215
Şekil 6.111	Trihalometanların 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması	215
Şekil 6.112	Trihalometanların 3 Nolu Fotokatalizör(3-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması	216
Şekil 6.113	Trihalometanların 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO ₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması	216
Şekil 6.114	Trihalometanların 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması	217
Şekil 6.115	Trihalometanların 8 Nolu Fotokatalizör (8-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması	217
Şekil 6.116	Trihalometanların 6 Nolu Fotokatalizör(6-Ag/TiO ₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması	218
Şekil 6.117	Trihalometanların 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO ₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması	218

Şekil 6.118	Zeytin Karasuyu (1/20 Seyreltik) Nanokatalizör İlavesiz Purge & Trap GC/MS Kromatogramı.....	219
Şekil 6.119	Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (1- Butanol Kütle Spektrumu).....	220
Şekil 6.120	Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (Butanoik Asit Etil Esteri Kütle Spektrumu)	220
Şekil 6.121	Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (Bütanoik Asit Propil Esteri Kütle Spektrumu)	221
Şekil 6.122	Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (Benzaldehit Kütle Spektrumu).....	221
Şekil 6.123	Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (2-Bütanol Kütle Spektrumu).....	222
Şekil 6.124	Zeytin Karasuyu (1/20 Seyreltik) UV Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	222
Şekil 6.125	Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Analizi (Metil Etil Ketona ait Kütle Spektrumu) ..	223
Şekil 6.126	Zeytin Karasuyu (1/20 Seyreltik) 1 Nolu fotokatalizör ilavesi UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	223
Şekil 6.127	Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 2 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	224
Şekil 6.128	Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 3 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	224
Şekil 6.129	Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 4 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	224
Şekil 6.130	Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 5 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	225
Şekil 6.131	Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 6 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	225
Şekil 6.132	Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 7 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	225
Şekil 6.133	Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 8 Nolu fotokatalizör ilavesi UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı	226
Şekil 6.134	Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 4,6,8 Nolu fotokatalizör ilavesi UV/O ₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı.....	226
Şekil 6.135	1 Nolu Fotokatalizörün (1-Ag/TiO ₂) UV Işın Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi	227
Şekil 6.136	2 Nolu Fotokatalizörün (2-Ag/TiO ₂) UV Işın Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi	227
Şekil 6.137	3 Nolu Fotokatalizörün (3-Ag/TiO ₂) UV Işın Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi	227

Şekil 6.138	4 Nolu Fotokatalizörün (4- TiO_2) UV Işın Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi	228
Şekil 6.139	5 Nolu Fotokatalizörün UV Işın(5-Ag/ TiO_2) ve Oksijen Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi	228
Şekil 6.140	6 Nolu Fotokatalizörün(6-Ag/ TiO_2) UV Işın ve Oksijen Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi	228
Şekil 6.141	8 Nolu Fotokatalizörün (8-Zr/ TiO_2) UV Işın ve Oksijen Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi	229
Şekil 6.142	Zeytin Karasuyu ve 1/20'lik Seyreltik Zeytin Karasuyu	230
Şekil 6.143	1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/ TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması	230
Şekil 6.144	2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/ TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişimin Görsel Karşılaştırılması	231
Şekil 6.145	3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/ TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması	231
Şekil 6.146	4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması	232
Şekil 6.147	5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması	232
Şekil 6.148	6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/ TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyunun Renk Değişimin Görsel Karşılaştırılması	233
Şekil 6.149	7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/ TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyunun Renk Değişimin Görsel Karşılaştırılması	233
Şekil 6.150	8 Nolu Nolu Fotokatalizör(8-Zr/ TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyunun Renk Değişimin Görsel Karşılaştırılması	234
Şekil 6.151	4, 6, 8 Nolu (Zr, Ag, TiO_2) Fotokatalizörleri İçeren Zeytin Karasuyunun UV/ O_2 Ortam Sonrası Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması	234

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Yarı İletkenlerin Yasak Enerjileri (eV), Etkin Dalga Boyları (nm) .20
Tablo 2.2	TiO ₂ Bileşiğinin Anataz ve Rutil Fazının Fiziksel Özellikleri23
Tablo 2.3	Farklı Kristal Yapılardaki TiO ₂ 'in Temel Fiziksel Özellikleri24
Tablo 3.1	NY-TiO ₂ 'nin Antibakteriyel ve Kendi Kendini Temizleyen Uygulamaları82
Tablo 3.2	TiO ₂ Nano Partikülleri Kullanılarak Kirleticilerin Uzaklaştırılması 91
Tablo 3.3	Nano Killer Kullanılarak Kirleticilerin Uzaklaştırılması94
Tablo 3.4	Azot (N)- veya Sülfür (S) Katkılı TiO ₂ Nanomalzemelerin Kirleticileri Uzaklaştırması97
Tablo 3.5	Bor (B), Vanadyum (V), Flor(F) ,Karbon (C) ile katkı NY – TiO ₂ Kullanılarak Hazırlama Koşulları ve Kirleticileri Uzaklaştırması..101
Tablo 4.1	Zeytinyağı Üretiminde Ortaya Çıkan Atıksuyun Karakteristik Özelliği106
Tablo 4.2	Zeytin İşletmesinden Ortaya Çıkan Atıksuyun Karakteristik Özelliği106
Tablo 4.3	Zeytinyağı Üretiminde Alıcı Ortama Deşarj Standartları106
Tablo 4.4	Trihalometanların Özellikleri.....130
Tablo 4.5	Klorlama ile Oluşan Önemli Dezenfeksiyon Yan Ürünleri138
Tablo 4.6	Ozonla Dezenfeksiyon İşlemi Sonrası Yan Ürünler Oluşumu139
Tablo 4.7	THM Analizleri Validasyon Çalışmaları.....142
Tablo 5.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler143
Tablo 5.2	Fotokatalitik Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler144
Tablo 5.3	Sentezlenen Nanomalzemeler ve Adlandırmaları145
Tablo 6.1	Degussa P-25, Saf TiO ₂ ve Zr, Fe, Ag/TiO ₂ Nanokatalizörlerinin Bant Boşluk Enerjileri168
Tablo 6.2	Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ ve Fe, Zr, Ag / TiO ₂ Nanokatalizörlerine ait Kristal Boyut Değerleri.....178

Nano Titanyum Dioksit Sentezi ve Çeşitli Nano İyonlarla Doplama Yapılarak Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Ahmet BEKTAŞ

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan AVCIATA

TiO₂, organik kirletici maddelerin fotokatalitik parçalanmasında yaygın şekilde kullanılan bir foto katalizördür. Nano boyuttaki TiO₂, diğer foto katalizörlere kıyasla maliyetinin düşük olması, toksik olmaması, yüksek ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklı olması gibi nedenlerden dolayı hava ve sudaki organik kirleticilerin fotokatalitik arıtılmasında kullanılabilmesi yanında, sudan hidrojen elde edilmesi gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur. Ancak TiO₂ fotokatalizörü yüzeyinde organik kirleticilerin çok az tutunması ve TiO₂'in büyük bant boşluğu içermesinden dolayı TiO₂'in görünür ışık altında organik maddelerin parçalanması için fotokatalitik özellik sergilemesini sınırlamaktadır. Bu sebeple son zamanlardaki çalışmalar TiO₂ yüzeyinin fonksiyonlaştırılması konusuna yoğunlaşmıştır. Ayrıca fotokatalitik aktiviteyi artırmak için birçok teknik mevcuttur. Görünür ışık altında TiO₂'in aktivitesini artırmak, yüzey yapısını iyileştirmek için geçiş metali ve metal iyon yükleme, katyonik ve anyonik doplama gibi yüzey özelliklerini iyileştirici

sentez çalışmaları yapılmaktadır. Bu doplama işlemleri sayesinde yüklü taneciklerin yeniden bir araya gelmesinin engellenmesi ve kullanılan dalga boyu aralığının artırılması neticesinde TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin artması sağlanır. TiO_2 üzerine metal iyonlarının doplanması ile oluşturulan nano katalizörler sayesinde, daha uzun dalga boylu ışınlarla duyarlaştırılabilen fotokatalizörler sentezlenebilmektedir.

Nano boyutta TiO_2 sentezinde etkili bir yöntem olan sol-jel ve hidrotermal yöntem ile Titanyum (IV) izopropoksit kullanılarak metal içeren (Ag, Zr, Fe) TiO_2 nanokatalizörler ayrı ayrı sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan tüm nanokatalizörlerin yapıları ve özellikleri XRD (X-Işınları Kırınım Spektroskopisi), FT-IR (Kızıl Ötesi Fourier Dönüşüm Spektroskopisi), FEG-SEM (Alan Emisyon Taramalı Elektrom Mikroskobu), EDS (Enerji Dağılım Spektroskopisi) ve UV-DRS (Ultraviyole Dağınık Yansıtma Spektroskopisi) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. SEM analizinin sonucunda yapıların küresel boyutlarda olduğu, XRD analizleri sonucu üretilen tozların anataz formunda oldukları, EDS analizleri ile tozların yapısında titanyum ve doplanan elementleri içerdiği görülmüştür.

Fotokatalitik parçalanma için hidrotermal reaktör içinde sentezlenen nano katalizörleri toz halde kullanılarak; Metilen Mavisi (MM), Everzol Yellow (EY), Victoria Mavisi (VM) boyar maddelerinin sulu çözeltileri ile trihalometan bileşiklerinin sulu çözeltisi ve zeytin karasuyunun fotokatalitik parçalanması araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Titanyum dioksit, hidrotermal, fotokatalizör, zeytin karasuyu, trihalometan

Nano Titanium Dioxide Synthesis and Investigation of Its Photocatalytic Properties by Doping with Various Nano Ions

Ahmet BEKTAŞ

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Co-Advisor: Asst. Prof. Oguzhan AVCIATA

TiO₂ is a photocatalyst widely used in the photocatalytic degradation of organic pollutants. Nano-sized TiO₂ can be used for the purification of organic pollutants both in air and water due to its low cost compared to other photo catalysts, non-toxicity, resistance to high temperatures and chemicals, and it has many uses such as obtaining hydrogen from water. However low adsorption of organic pollutants on the surface of photocatalytic TiO₂ and having high energy band gap itself limits the photocatalytic properties for the degradation of organic materials under visible light. For this reason, recent studies have focused on the functionalization of the TiO₂ surface. In addition, many techniques are available to increase photocatalytic activity. In order to increase the activity of TiO₂ under visible light and improve the surface structure, synthesis studies are carried out to improve surface properties such as transition metal and metal ion loading, cationic and anionic doping. By doping processes, photocatalytic activity of TiO₂ is increased as a result of prevented charged particles from agglomeration and increased

wavelength range used. Photocatalysts activating with longer wavelength rays can be synthesized by the nano catalysts produced by the metal ions doped onto TiO₂. Metal-containing (Ag, Zr, Fe) TiO₂ nano catalysts were separately synthesized with sol-gel and hydrothermal method by using Titanium (IV) isopropoxide, which is an effective method in the synthesis of nano-sized TiO₂. The structures and properties of all synthesized nano catalysts were characterized by using XRD, FT-IR, FEG-SEM, EDX and UV-DRS techniques. In SEM analysis, it was observed that the structures were in spherical form. As a result of XRD analysis, it was observed that the synthesized powders were in the form of anatase. By EDS analysis, doped elements and titanium were found in the structure of the synthesized powders

In this study, the photocatalytic degradation of aqueous solutions of methylene blue, everzol yellow, victoria blue dyestuffs, trihalomethane compounds and olive oil mill wastewater were investigated by using the nano catalysts in powder form synthesized in a hydrothermal reactor.

Keywords: Titanium dioxide, hydrothermal, photocatalysts, olive oil mill wastewater, trihalomethane

1.1 Literatür Özeti

Günlük yaşamımızdaki en temel malzemelerden biri olan titanyum dioksit (TiO_2) ve nanokompozitleri, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle çevresel arıtma, fotokatalitik uygulamalar, fotovoltaik hücreler ve gaz sensörlerinde kullanım yönünden büyük ilgi görmüştür. TiO_2 'in bant boşluk enerjisi seviyesi 3,2 eV'dur. Bu bakımdan yüksek enerjili bir ışık vasıtasıyla değerlik tabakasındaki elektronu iletkenlik tabakasına aktarılması mümkün olmaktadır. Dalga boyu 400 nm den küçük olan ışınlar ile bu geçiş sağlanabilmektedir. Bu kısıtlayıcı bant boşluk enerjisini azaltmak ve elektromanyetik spektrumun görünür ışık aralığında fotokatalitik özelliklerinin artırmak için TiO_2 'ye katkılandırma, duyarlaştırma gibi sentez işlemleri yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında TiO_2 nanapartikülleri üzerine değişik iyonların (Ag^+ , Zr^{4+} , Fe^{3+}) dop edilmesiyle elde edilmiş olup, bu partiküllerin yapıları aydınlatılmıştır. Uygulama olarak sulu ortam kirleticilerinin trihalometanlar (THM) ve zeytin karasuyu ve boyar maddeler üzerinde fotokatalik çalışmalar yapılmıştır.

Literatürde nanoyapılı TiO_2 ; H_2 üretimi (Fujishima and Honda, 1972: 37-38), güneş pili (Patra vd., 2014: 16703-16709; Bach vd., 1998: 583-585), çevresel temizlik (Harling vd., 2008: 180-189), anti bakteriyel ajan (Montazer and Seifollahzadeh, 2011: 877-883), optoelektronik (Dutta vd., 2012: 1560-1564) vb. alanlarda kullanıldığı bildirilmiştir. Son zamanlarda mezo-gözenekli TiO_2 , yenilenebilir enerji teknolojisi için umut verici bir fotokatalizör olduğunu kanıtlamıştır (Dutta vd., 2012: 1560-1564). Bununla birlikte, geniş bant aralığı ve elektron boşluklarının rekombinasyonu (Rothenberger vd., 1985: 8054-8059) nedeniyle TiO_2 'nin istenen fotokatalitik özelliklerini ve uygulamalarını sınırlayıcı etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle, TiO_2 'nin görünür ışık ile uyarılabileceği ve ışınlama ile elektron boşluğu rekombinasyonunu baskılanacağı şekilde modifiye

edilmesi arzu edilmektedir. Bu özelliğin kazandırılması, TiO_2 'nin fonksiyonlaştırılması ile mümkün olmaktadır. TiO_2 'nin özelliklerini değiştirmek için metaller (Li and Li, 2002: 1103-1111; Chen vd., 2015: 1590-1596), metal olmayanlar (Yu vd., 2006: 176-184) gibi çok sayıda katkı maddesi TiO_2 üzerine başarıyla doplanarak sentezler yapılmıştır. Bu modifikasyonlar yüksek oranda katkı maddelerine ve katkılama yöntemine göre değişim göstermektedir. Ayrıca bazı reaksiyon parametrelerinin değiştirilmesi de yeni özellikler kazanmasında etkili olmaktadır. Çeşitli sentezleme yöntemleri arasında, sol-jel yöntemi ile metal oksit nano parçacıklarının sentezi ilgi görmektedir (Niederberger, 2007: 793-800).

TiO_2 yapı olarak brokit, anataz ve rutil olmak üzere üç kristal yapıya sahip olması hem bant boşluğu enerjisi hem de bu enerji aralığının durumu, fotokatalitik uygulamalarda anataz yapıdaki titanyum dioksiti yarı iletkenler içinde önemli hale getirmiştir.

TiO_2 ile yapılan çalışmalar ilk önceleri elektrokimyasal güneş enerjisi dönüşümü ile başladı ve daha sonra çevresel fotokataliz ve foto-kaynaklı hidrofilitik alanına ve son olarak da TiO_2 tabanlı fotokatalitik ürünlerin ticarileştirilmesine yol açmıştır (Fujishima and Zhang, 2006: 750-760).

Dünyadaki nüfus yoğunluğu ve sanayinin olduğu bölgelerde çevre kirliliği artmaktadır. Bu durumda çoğu ülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarına yatırım yapmaya yöneltmiştir. Son zamanlarda daha az enerji ve zaman gerektiren ve ekonomik teknolojilere olan ilgi artmıştır.

Endüstri üretiminin sonucu ortaya çıkardığı çevre ve insan sağlığına zararlı atıklar arıtılarak deşarj edilmesi gerekmektedir. Bu arıtma yöntemlerinden klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikro filtrasyon vb. farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde atıkların arıtılmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu arıtma yöntemlerinin getirmiş olduğu dezavantajlar olan uygulama güçlüğü, bir kısmında maliyetin yüksek olması (ozonlama, oksidasyon) ve arıtma esnasında yeni kimyasal maddelerin yan ürün olarak ortaya çıkması (trihalaometanlar gibi) ile ikincil bir kirlilik kaynağı olmaları nedeniyle etkin olamamaktadırlar.

Ayrıca bilinen arıtma sisteminin dezavantajları olan ortamdaki canlılara zararlı etkileri, yüksek oranda kimyasal madde kullanımı nedeniyle arıtma esnasında ve arıtma sonrasında arıtma çamurlarındaki kimyasal maddeler sorun teşkil etmektedir.

Bu nedenle daha etkin alternatif arıtma yöntemleri üzerinde çalışmalar yapılmakta ve nano teknolojik çalışmalar sonucu sentezlenen yüksek teknoloji ürünleri arıtma sistemlerinde kullanılmaya başlanmıştır.

Yüksek teknoloji ürünü olan nanoyapılı malzemelerin arıtma sistemlerinde fotokatalitik degradasyon amaçlı olarak kullanılmaya başlanması çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesi yönünden önemli hale gelmiştir (Tike, 2007).

TiO₂ içeren nano malzemeler fotokatalitik uygulamalarda kullanılan en önemli fotokatalistlerden biridir. Çevre dostu olması sebebiyle birçok çevresel uygulamada önemli kullanım alanı bulmuştur.

TiO₂ birçok bakımdan ideal bir fotokatalist olup, nispeten ucuzdur, kimyasal olarak oldukça kararlı bir yapısı olup ve fotojenere edilmiş boşlukları oldukça oksitleyicidir. Su ile reaksiyondan sonra, bu boşluklar redoks potansiyeli sadece hafifçe azalan hidroksil radikalleri ($\bullet$ OH) oluşturmaktadırlar.

TiO₂'nin bilinen üstün özellikleri yanında, foto katalitik aktivitesini azaltan iki önemli dezavantajı bulunmaktadır.

1- TiO₂ fotokatalisti 3.0- 3.2 eV bant boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV ışınlarla uyarılabilir. Bu sebeple durum güneş ışığı ve görünür ışığın kullanımına sınırlama getirmektedir.

2-TiO₂ fotokatalistinin elektron-boşluk çiftlerinin yeniden bir araya gelmesi hızı yüksek olması foto katalitik aktivitesini sınırlayıcı etki göstermektedir. Ayrıca, organik kirletici maddelerin TiO₂ yüzeyi üzerinde adsorbe olması, foto katalitik verimliliğini azaltıcı yönde etki göstermesidir (Mert, 2006).

TiO₂'in foto aktivitesini artırmak amacıyla içerisine Au, Pt, Ag, Zn, Cu, Mn, Mg, Fe ve Sn gibi değişik metallerle doplama işlemi yapılması ya da katyon ve anyon ilavesiyle doplama yapılması, katalizör yüzeyinin yüzey aktif maddelerle modifiye

hale getirilmesi, organik polimerlerin katılması gibi yöntemler araştırılmaktadır (Zyoud vd., 2010: 318-325; Chen vd., 2008: 204-209).

Bu katkılandırma işlemleriyle yüzey davranışı özellikleri değiştirilerek, TiO_2 'nin foto katalitik özelliğiyle birlikte optik, iletkenlik ve redoks özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır.

Yapılan bu ilave işlemler elektronların hızla rekombosiyonunu engelleyerek elektronları tutmakta foto katalitik etkinliği artırmaktadır. Doplama yapılan elementler nedeniyle TiO_2 'nin bant aralığının değişmesine neden olmakta, güneş ışığı altında fotokatalitik özellik göstermesini sağlamaktadır (Sivalingam vd., 2003: 23-38; Zielińska vd., 2010: 309-318).

Fotokataliz sistemleri UV ve görünür ışığın, nano yapıli yarı iletkenlerin kullanıldığı, organik kirleticileri arıtmak amacıyla kullanılmaktadır. Fotokatalistler sudaki ve havadaki organik kirleticileri ışık ve ışıın etkisi altında daha küçük ve basit moleküllere dönüşümünü sağlar. Sonuçta CO_2 , H_2O gibi zararsız moleküler oluşur (Mert, 2006).

Bu arıtma işleminde en önemli etken ise, yarı iletkenlerin sahip olduğu “bant boşluk” enerjisinden kaynaklanmaktadır. TiO_2 'in fotokatalitik özelliği, Fujishima ve arkadaşlarının UV ışınlarıyla TiO_2 partiküllerinin bulunduğı bir ortamda, sudan hidrojen eldesi amacıyla yapılan araştırmalar esnasında tesadüfen ortaya çıkmıştır. “Honda-Fujishima” etkisi adıyla bilinenen bu olay foto kataliz işlemlerinin başlangıcı sayılır. TiO_2 üstün fotokatalitik özelliklere sahip olması nedeniyle fotokatalitik arıtım çalışmalarında önemli kullanım alanı bulmuştur (Nagaveni vd., 2004: 83-93; Signerski vd., 2009: 1405-1407).

Literatürde TiO_2 'nin fotokatalitik mekanizması ile ilgili çok sayıdaki araştırmalarda ışık etkisiyle yarı iletken yüzeyinde elektron boşluklarının meydana gelmesi ve değerlik elektronlarının göç etmesi prensibine göre hareket ettiği bilinmektedir. Yarı iletkenin yüzeyinde adsorbe olan organik kirletici maddelerin parçalanması bu sistemde oluşan radikaller vasıtasıyla sağlanmaktadır. Fotokatalitik parçalama yanı sıra titanyum dioksitin fotokatalitik dezenfeksiyonu üzerine de birçok araştırma yapılmıştır.

Ag iyonlarının TiO_2 'e doplanarak sentezlenmesiyle elde edilen nanaopartiküllerin UV-vis bölgede absorpsiyon yapması, foto katalitik, elektrik, optik ve biyosensör, sensor özelliklerinin yanı sıra anti bakteriyel, antifungal ve medikal alanlarda uygulamaları dikkat çekmektedir (HY and Yu, 2005: 47-54; Cheng vd., 2011: 716-721).

TiO_2 'e gümüş katkılandırma sentezi, yarı iletkenin bant geçiş enerjisini azaltması ve iletken bant elektronlarını aktivitesini artırmak için yapılmaktadır. Buna ilave olarak bu metallerle sentezlenen nanomateriyallerin antimikrobiyal özellikleri $\text{Ag} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Au} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mo}$ ve Sn şeklinde olmaktadır. Dolayısıyla gümüş nanopartikülleri ve iyonları anti bakteriyel yönden güçlü özellikler sergilemektedirler. Gümüşün bu özelliği özellikle anti-bakteriyel ve anti-fungal olarak kullanılmasına yol açmıştır. Gümüşün antibakteriyel mekanizması mikroorganizmaların içerdiği kükürt, oksijen ve azot moleküllerini etkilemesi sonucu protein moleküllerini inaktive olması nedeniyle hücrenin ölmesiyle son bulmasıdır. Gümüş, anti-bakteriyel özelliği birçok uygulamada kullanılmasını sağlamıştır (Xu vd., 2005: 2194-2198; Sharma vd., 2010: 1224-1229).

TiO_2 'nin özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla literatürde yapılan doplama çalışmaları aşağıda belirtilmiştir; TiO_2 materyalleri Na_2O veya ZrO_2 ile katkılanarak nanoboyutta sentezlenmiştir. Hem Na hem de Zr doplamasıyla elektoreolojik (ER) performansı etkili bir şekilde artırabildiği bildirilmiştir (Shang vd., 2008: 160-165).

B, Zr birlikte katkılı TiO_2 tozlarını sentezlenerek, fotokatalitik aktivitesi UV-vis ışınlar kullanılarak 1(bir) saat UV ışıması altında metilen mavisinin (MB) bozulması yoluyla ölçülmüştür. Hem B hem de Zr iyonları, TiO_2 'nin parçacık morfolojisi ve fotokatalitik aktivitesi üzerine etkili olmuştur. En iyi aktivite (%88,5) ile bu iyonların birlikte dop edilmesiyle elde edilmiştir (Kapusuz vd., 2013: 1026-1031).

Zhu ve arkadaşları $\text{Bi}^{3+} / \text{Fe}^{3+} / \text{Zr}^{4+}$ birlikte katkılı TiO_2 ($\text{TiO}_2 / \text{Bi} / \text{Fe} / \text{Zr}$) Yüksek yüzey / hacim oranına sahip) nanokompozitlerini, fosfopeptitlerin seçici olarak zenginleştirilmesi için sol-jel yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu geniş bir spesifik

yüzey alanına sahip TiO_2 /Bi / Fe / Zr nanokompozitleri, fosfopeptitlerin seçici olarak zenginleştirilmesine uygulanmıştır (Zhu vd., 2019: 870-875).

Ünal ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, farklı geçiş metallerini (Fe, Ni ve Zr) ile katkılı titanyum dioksit tozları sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Ni, Fe ve Zr metallerinin boyaya duyarlı güneş enerjisi performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Fotokatalitik aktivite katkı maddelerinden etkilenmektedir. Sonuçlara Zr metalinin katalitik iyileştirme için TiO_2 'e katılabileceğini göstermiştir (Unal vd., 2020: 112-177).

Diğer bir araştırmada ise boya duyarlı güneş hücrelerinin (DSSC) opto-elektriksel parametreleri üzerinde krom ve zirkonyum ile doplamanın etkisi incelenmiştir. Sol-jel ve spin-kaplama yolları sentezleme işlemi yapılarak, DSSC'lerin opto-elektriksel özellikleri, Cr ve Zr ile katkılı farklı TiO_2 filmleri için araştırılmıştır. Bant aralığı enerjisi Cr içeriğine çok duyarlıdır. Cr- TiO_2 tabanlı DSSC'nin daha iyi fotovoltajik performanslara sahip olduğu belirtilmiştir (Bsiri vd., 2020: 163-188).

Fotokatalitik parçalanma çalışmalarının çoğunda nanopartiküllerin suya partikül şeklinde eklenmesi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar yüksek maliyette ışığa ihtiyaç duyulması, fotokatalistin homojen olarak dağılımını gerektirmesi, reaksiyon sonunda nanopartiküllerin ortamdan uzaklaştırılması sayılabilir (Özyıldız, 2006).

Bu problemlerin aşılabilmesi için kaplama ve film teknikleri kullanılarak nanopartikül içeren film foto katalizörlerin kullanılması ya da bir materyale kaplanması gerekmektedir. Bu materyaller, UV ışını ile etkileştiğinde, yüzeydeki organik kirleticilerin parçalanmasını ve su moleküllerinin yüzeyde düzenli dağılması nedeniyle kolayca akarak uzaklaşmalarını sağlayarak, yüzeyler kendi kendini temizleyebilme özelliği kazanırlar.

Wu ve arkadaşları (2009) CI Reactive Red2 boyasının UV/US/ TiO_2 ortamında parçalanmasında kullanmışlardır (Wu and Yu, 2009: 1179-1183).

Aktif karbon (TiO_2 /AC) üzerinde desteklenen TiO_2 nanoparçacıkları sinerjik etki için sentezlenmiş olup, asit kırmızı 88'in fotokatalitik degradasyon ve adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması üzerinde çalışılmıştır. Sonuçta aktif karbon ve TiO_2

birlikte sentezlenmesi fotokatalitik verimliliğin büyük ölçüde artırılması sağlanmıştır (Gao vd., 2011: 1098-1107).

Ag nanopartiküllerinin Ag/TiO₂ üzerine birikmesi için polyol sentezi kullanılarak nanofiber membran elde edilmiştir. Bu mebran 30 dakika içinde güneş ışınlaması altında bakteri inaktivasyonu ve %80 boya parçalanması göstermiştir. Ag / TiO₂ nanofiber membran ayrıca güneş ışınlama olmadan mükemmel anti bakteriyel yetenek göstermiştir. Mükemmel iç anti bakteriyel aktivite ve yüksek performans göz önüne alındığında güneş ışınlaması altında fotokatalitik dezenfeksiyon / parçalama özellikler bu bu yeni membranların su arıtımında kullanılması yönünden umut vericidir (Liu vd., 2012: 1101-1112).

TiO₂ katkılı gümüş nanopartiküller. Direct 23 (DR 23) ve Direct Blue olmak üzere iki Direct diazo boyasının fotokatalitik degradasyonunu araştırılmasında kullanılmıştır. TiO₂ ve Ag'nin sulu süspansiyonlarında, TiO₂ nanopartiküllerini UV-A ışık ışıması altında biriktirerek çeşitli birikiminin TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi üzerine etkileri araştırılmıştır TiO₂'de gümüş mevcudiyetinin DR 23 ve DB 53 boyaalarının foto degradasyonunu arttırdığı bulunmuştur. Gümüş katkılı TiO₂'in daha yüksek aktivitesi, gümüşün elektron yakalanmasıyla elektron boşluğunun ayrılmasının artırılmasından kaynaklanmaktadır (Sobana vd., 2006: 124-132).

Nanoboyuttaki gümüş (Ag) katkılı titanya (TiO₂) fotokimyasal görünür ışığa bağlı katalitik aktiviteyi araştırmak için sentezlendi. Kompozit sentezi, fotokimyasal indirgeme ile gerçekleştirildi. Fotokatalitik aktiviteleri, metilen mavisi (MB) boya çözeltisinin görünür ışık ışınlaması altında ayrıştırılmasıyla değerlendirilmiştir. Kompozit nanopartiküller, ışığa bağlı olarak ortaya çıkan fotokatalitik aktivitede artış sağlanmıştır (Hua vd., 2012: 317-331).

Bizmut ve Boron katkılı TiO₂ nanopartikülleri, modifiye edilmiş bir sol-jel yöntemiyle hazırlanmasıyla elde edilmiş olup, Asit Orange 7 (AO7) ve 2,4-diklorofenolün görünür altında parçalanması için iyi aktivite sağlamıştır. En yüksek aktivite, 450 °C'de kalsine edilmiş Bi – B – TiO₂ için gözlenmiştir. Bu örneğin üstün performansı, yüksek yüzey alanına sebebiyledir. Görünür ışık altında süper oksit radikalleri, AO7'nin %3 Bi – B – TiO₂ altında parçalanmasında en reaktif türlerdir (Bagwasi vd., 2013: 108-118).

Nano boyutta ferrik oksitler, manganer oksitler, alüminyum oksitler dahil olmak üzere nanoboyutta metal oksitler, titanyum oksitler, magnezyum oksitler ve seryum oksitler sulu sistemlerden ağır metal adsorpsiyonu için kullanılmaktadırlar. Bugüne kadar, Nanoboyutta metal oksitleri sentezlemek için yeni teknolojiler geliştirmek, değişen deneyler altında ağır metallerin uzaklaştırılması araştırılmıştır (Hua vd., 2012: 317-331).

Diğer taraftan suların arıtılmasına değinecek olursak, su dünyadaki yaşamın ana kaynağıdır. İnsanlar gibi diğer organizmalar, hayvanlar ve bitkiler gibi, hayatta kalmak için de suya ihtiyaç duyar ayrıca ulaşım, sanayi ve tarım gibi sektörler içinde su gereklidir. İnsani tüketimi için uygun sulara temiz içme suyu denir. Ancak temiz olmayan su da arıtılarak içilebilir hale getirilmektedir. Bu amaçla arıtma için filtrasyon, reverse osmos, damıtma gibi metodlar kullanılır. Kirlilik, deyinice bir ekosistem üzerinde olumsuz etki yapan: hava, su ve toprak kirliliği akla gelmektedir. Su kirliliği nehirler, göller, yeraltı suları ve denizler gibi kaynakların kirletici maddeler ile kirlenmesiyle olmaktadır. Örneğin atık kirleticileri için ağır metal ve organik ve inorganik bileşikler yer almaktadır. Organik kirletici maddeler arasında proteinler, karbonhidratlar, yağlar olabildiği gibi inorganik kirleticiler olarak amonyak, fosfat, nitrat ve sülfat sayılabilir. Ek olarak ise mikro kontaminantlar ve kişisel bakım ürünleri bulunmaktadır. Ayrıca Dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) ve endokrin bozucu bileşikler (EDC'ler) ve tarım ilaçları bulunmaktadır. Hemen hemen tüm su kirliliği vakaları sadece bireyleri değil, aynı zamanda halkı ve doğal yaban hayatını etkilemektedir. Gelişmekte olan ülkelerde, nüfusun neredeyse yarısı su tüketimi ile ilgili sağlık sorunlarından mikroorganizmalarla kontamine olmuş sulardan etkilenmektedir.

Dezenfeksiyon işleminde klorlama adımı su işlemede en hayati aşamadır, ancak klorlu bileşikler tüketilmemelidir. Klor kullanarak su dezenfeksiyonu ile patojenik mikroorganizmalar elimine edilmesi amaçlanır. Klor kullanımının sağlık riskini azaltması yanında klor ile reaksiyona girecek organik maddeler ve bazı istenmeyen dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) yaygın olarak içilebilir suda karışımıza çıkarmaktadır (Zainudin vd., 2018: 1-14).

Fotokatalitik bozunma süreci; tercihen büyük aromatik çözünmüş organik maddeleri (DOM) bileşiklerini hedef alır, onları daha küçük olanlara indirger. Organik maddelerin azalması ise haloasetik asit (HAA), tat ve koku bileşiklerinin giderilmesi, dezenfeksiyon ve dezenfeksiyon sırasında klor tüketiminin azalması demektir. Sonuç olarak, adsorpsiyon bazlı bir işlem olan TiO_2 kullanılması, çözünmüş organik maddelerin (DOM) uzaklaştırılması için daha güvenli ve daha etkili bir seçenektir. Doğal organik maddelerin (NOM) uzaklaştırılması durumunda suların klorlama ile oluşturacağı dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu da minimize olacaktır (Gora ve Andrews, 2017: 363-370).

Lee ve Ohgaki TOK (Toplam Organik Karbon) ve Hümik asit THM oluşturunca bileşiklerinin oksidatif olarak uzaklaştırılması için akışkan yataklı fotokataliz reaktörü kullanarak, hümik asit ve yüzey suyundaki TOK'un UV/ TiO_2 partiküllerinin içeren ortamda bozunabileceğini göstermişlerdir. Hümik asit ve bir yüzey suyunun TOK 'sına dayanan görünür kuantum verimleri, sırasıyla %2,5 ve %0.078 iken, 15 saatlik fotokatalitik reaksiyondan sonra, %60 TOK ve %57 değerine ulaşmıştır (Lee and Ohgaki, 1999: 1933-1944).

İçme suyundaki dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ'ler) olan Trihalometanlar (THM'ler) doğal organik madde (NOM), haloasetik asit (HAA'lar) bulunan sulu ortamların klorlaması sırasında oluşmaktadır.

Doğal organik maddeler hayvan kalıntıları mikrobiyal aktiviteler ile ayrışması sonucunda oluşurlar. Bu doğal organik maddeler farklı organik maddelerin kompleks heterojen bir karışımı halinde olup, bu organik bileşikler alifatik hidrokarbonlu bileşikler ve aromatik bileşikler, çeşitli fonksiyonel gruplar; karboksilik, esterik, fenolik, kinonik, ketonik, amino, nitrozo gruplarını içermektedir (Valencia vd., 2014: 124-133).

Klor patojenlerin deaktive edilmesinde etkili olmasına rağmen, dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumu nedeniyle endişeye yol açmaktadır. İçme suyundaki dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) doğal organik madde (NOM) ve dezenfektanlardan kaynaklanmaktadır. Trihalometanların (THM) oluşumu, sulu ortamdaki haloasetik asitler (HAA) ve klorlama yüküne göre değişim gösterir (Rodríguez vd., 2018: 167-174).

İçme suyunda dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) insan sağlığı üzerindeki potansiyel zararlı etkileri nedeniyle çok dikkat çekmektedir. İçme suyu arıtımında kullanılan geleneksel dezenfektan olan klor, kloramin ile karşılaştırıldığında kloraminler dezenfeksiyon esnasında klor kalıntısını koruyabildiği için genellikle daha düşük seviyede DYÜ üretirler. Dezenfeksiyon yan ürünleri olan trihalometanlar (THM'ler), haloasetik asitler (HAA'ler), haloasetonitril (HAN'ler) dezenfektan olarak kloramin içeren suda tespit edilmiştir. Klorlama işlemi sırasında DYÜ'lerinin içme suyuna etkisini iyi incelemek gereklidir. Doğal organik maddeler (NOM), Klor dezenfeksiyonuna benzer şekilde kloraminasyon sırasında da DYÜ öncüsü olarak kabul edilir (Lin vd., 2018: 249-256).

Trihalometanlar; triklorometan, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve tribromometan olarak 4 farklı organik bileşikten oluşmaktadır. Klorlama, tüm dünyada suyun dezenfeksiyonu için yaygın ve başarılı bir yöntem olup, özellikle gelişmekte olan ülkelerde çok kullanılmaktadır. Suların klorlanmasıyla trihalometanlar (THM) yan ürünler olarak, karşımıza çıkar. Bu bileşikler kanserojendir. Klorlamada oluşan ana yan ürün ise kloroformdur.

Son yıllarda, tüm dünyada içme suyunda mikrobiyal kontaminantların kontrolü süreci için klorla dezenfeksiyon en etkili kamu önlemi olarak yerini korumaktadır. Yüzey suyunda, THM'ler NOM miktarının fazla olması nedeniyle klorlama işleminde oluşmaktadır (Chu ve Li, 2002). Kloroform, Dibromoklorometan (DBCM), Bromodiklorometan (BDCM) ve Bromoform THM grubunun dört bileşenidir. Ancak en çok kloroform yüzey suyunda baskın türler oluşturur (Uyak ve Toroz, 2005). USEPA tarafından (1999) kloroform, bromodiklorometan ve bromoformu olası kanserojen grubu olarak onaylamıştır. Literatürde THM'lerin kanser riskine aracılık ettiği belirtilmektedir. Birçok Doğu Asya ülkelerinde sulardaki THM değerleri USEPA referans sınırını 10–100 kat aşmaktadır (Priya ve Mishra, 2017: 104-108).

TiO₂'nin içme sularında arıtmada kullanımı araştırma amacıyla çalışılmakta, ancak şehir şebeke suyu arıtımı için henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır. Sulu ortamdaki TiO₂ ile organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunu adsorpsiyon ve degradasyon şeklinde iki adımda gerçekleştiği düşünülmektedir. Adsorpsiyon

için ışık gerekmemekte fakat dekratasyon ise ortamdaki TiO_2 'in ışık ile uyarılması halinde meydana gelmektedir.

Işık ve ışıın etkisi ile hidroksil radikali, reaktif oksijen türleri (ROS) nanoparçacık yüzeyinde oksidatif ve indirgeme merkezleri kirletici maddeleri fotokatalitik olarak parçalamada rol oynarlar.

UV / H_2O_2 ve O_3 / H_2O_2 gibi diğer gelişmiş oksidasyon işlemlerinde ve TiO_2 varlığında birçok ROS (reaktif oksijen türleri) oluşur. Burada TiO_2 ile fotokataliz, UV ışığı ile ışıınlanan spesifik olmayan oksidanlar nedeniyle, eşzamanlı dezenfeksiyon sağlama potansiyeline sahiptir. Aynı zamanda organik içme suyu kirleticilerinin ayrışması, tat ve koku bileşikleri ve siyano toksinler ve doğal organik madde olan (NOM) gibi doğal dezenfeksiyon yan ürün (DYÜ) öncülerinin parçalanmasında rol oynarlar (Liu vd., 2008: 6218-6223; Philippe vd., 2010: 1423-1434).

Ayrıca TiO_2 ile zeytin karasuyunun ileri arıtım prosesleri ve anaerobik proseslerin bir arada kullanılmasıyla tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Zeytin karasuyunun TiO_2 ile kombine fotokatalitik oksidasyon ve biyolojik parçalanma ile arıtımının incelendiği bir çalışmada; nano $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ile kimyasal arıtım sonucunda %38 KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve %31 toplam fenol giderimi sağlanmıştır (Nogueira vd., 2015: 234-242).

Sepiyolit minerali ve TiO_2 bir arada kullanılarak, $\text{TiO}_2/\text{Sep.}$ Nanokompozit materyali elde edilmiş olup, daha sonra bu materyal kullanılarak UV ve H_2O_2 'li ortamda zeytin karasuyu gibi organik yükü yüksek atık suyun fotokatalitik yöntemle arıtılabilirliği incelemiştir. Çalışma sonucunda 0,5 g/L katalizör ile 10 saat sonrası maksimum oranda (%95-99) renk giderimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hazırlanan $\text{TiO}_2/\text{Sep.}$ materyallerinin endüstriyel atık suların arıtım maliyetlerini düşürebileceği bildirilmiştir (Uğurlu vd., 2010: 97-106).

1.2 Tezin Amacı

Araştırmacılar halk sağlığına ve çevreye zarar veren toksik maddeler içeren atıklar ve organik maddeleri daha zararsız ürünlere dönüştürülmesi amacıyla çalışmalar yapmaktadır. Bu zarar veren kirleticilerin yapılarının bozulması için değişik

nanokatalizörler kullanılarak fotokatalitik parçalama uygulamaları son zamanlarda özellikle tercih edilmektedir. Fotokatalitik uygulamalarda; fotokatalizör kullanarak ışık altında organik kirleticilerin daha az tehlikeli ürünlere dönüştürülmesi tercih edilmektedir. TiO_2 'in mevcut bant enerjisi sadece UV ışığı altında fotokatalitik etki gösterebilmesine izin vermekte olup, TiO_2 'nin görünür ışık altında aktivite göstermesi ve bant boşluğunun düşürülmesi için görünür bölgede absorpsiyon yapabilen ve kararlı olabilen maddeler ile TiO_2 'in yüzeyi duyarlaştırılmalıdır. Bu çalışmada, nanoteknolojik olarak değişik iyonlar doplama yapılmasıyla değişik nano TiO_2 nanaopartiküllerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Fotokatalitik parçalanma başta olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılan nano TiO_2 'e Zr, Ag ve Fe doplanması için "hidrotermal yöntem" kullanılmasını tercih edilmiştir. Bu tercihin nedeni ise, diğer sentezleme yöntemlerinde nano TiO_2 partikülleri sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda ($>500^\circ\text{C}$) gerçekleşmektedir. Ayrıca bu yöntemde basınç sıcaklık gibi parametrelerde değişiklikler yapılarak farklı özellikte maddeler sentezlenebilmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalar sentez ve uygulama olmak üzere 2 ana bölümden oluşmaktadır. Sentez kısmında nano TiO_2 'e Ag, Zr, Fe iyonları ayrı ayrı sol-gel yöntemini takiben hidrotermal yöntemle doplama yapılarak sentezleme planlanmıştır. Sentezlenen TiO_2 nanokatalizörlerinin karakterizasyonları XRD, FTIR, FEG-SEM, EDX, UV-DRS cihazları kullanılarak yapılarının incelenmesi amaçlanmıştır. Uygulama olarak ise; organik kirleticiler olan organik boyalar (Metilen mavisi, Everzol Yellow ve Victoria Mavisi), dezenfeksiyon yan ürünü olan trihalometan bileşiklerinin sulu çözeltisi ve zeytin karasuyunun sentezlenen nano tozların her birinden belirli miktarda ilave edilerek fotokatalitik parçalanması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada Ag/ TiO_2 sentezinde başlangıç maddesi olarak Gümüş Nitrat, Gümüş Oksalat seçilmiş, Ag^+ iyonları dop edilmiştir. İndirgeme basamaklarında ise PVP (polivinil prolidon) ve sodyum bor hidrür gibi kimyasal maddeler kullanılarak farklı şekillerde Ag/ TiO_2 nanopartikülleri sentezlenmiştir. Fe/ TiO_2 sentezinde Fe $(\text{NO}_3)_3$ seçilerek Fe^{3+} iyonları dop edilerek Fe/ TiO_2 sentezlenmiştir. Zr / TiO_2 sentezinde ise başlangıç maddesi olarak isopropil alkolde çözünmüş zirkonyum propoksit kullanılması ile sentezleme yapılmıştır.

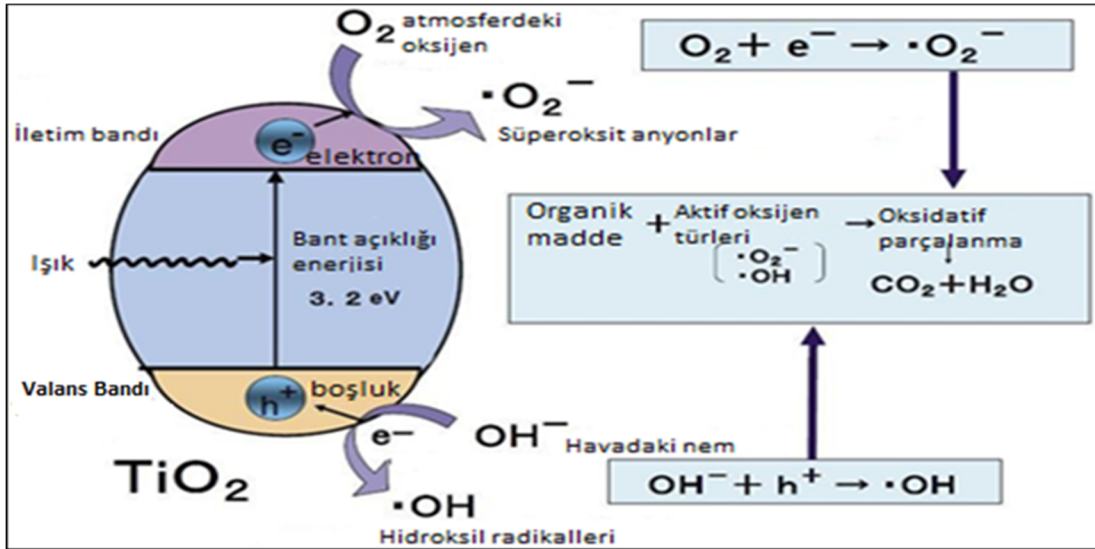
Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan Zeytin karasuyu, Balıkesir- Ayvalık bölgesinden temin edilmiştir. Trihalometanları (THM) içeren sentetik sulu çözelti laboratuvar koşullarında sertifikalı standart THM çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

Organik Boyar Maddeler olan metilen mavisi, everzol yellow, victoria mavisi ile laboratuvar ortamında belirli konsantrasyonlar da sulu çözeltileri hazırlanarak nano katalizör ilavesiyle UV ve Görünür ışık altında parçalanarak UV-Vis spektroskopi cihazı ile spektrum ölçümleri alınması, aynı şekilde sentetik THM çözeltisine foto katalizör ilave edilerek THM’lerin UV ve Görünür ışık parçalanmalarının GC/MS ve Purge &Trap cihazında analiz edilerek izlenmesi planlanmıştır.

Ayrıca evre için önemli kirletici olan zeytin karasuyunun fotokatalitik olarak parçalanabilirliğinin ve renk giderimi için TiO_2 esaslı nano katalizör olarak TiO_2 ile birlikte ayrı ayrı sentezlenen gümüş, zirkonyum, demir içeren TiO_2 nano partikül kullanılarak zeytin karasuyunun fotokatalitik olarak parçalanması araştırılacaktır. Zeytin karasuyuna nano partikül ilavesiyle UV ışın altında çözeltiden sürekli olarak oksijen geçirilerek parçalanabilirliğinin araştırılması amacıyla, UV-vis spektroskopi cihazı ve GC/MS Purge &Trap cihazı kullanılarak gerekli spektroskopik ve kromatografik ölçümler yapılması ve zeytin karasuyundaki renk değişiminin incelenmesi planlanmıştır.

1.3 Hipotez

TiO_2 fotokatalizörlerinin metalsiz ya da metal içeren nanokatalizörlerin oluşturulması sonucunda daha düşük enerjili ışınlarla duyarlaştırılabilen fotokatalizörlerin üretimi görünür ışık altında etkinlik gösteren fotokatalitik çalışmaların uygulanması oldukça önem arz etmektedir



Şekil 1.1 TiO₂ Fotokatalizörlerinin Çalışma Prensibi

Fotokatalitik oksidasyon yöntemleri, çevrede bulunan zararlı organik kirleticilerin daha zararsız ürünlere dönüştürülmesi çevresel kirliliğin azaltılması açısından son zamanlarda çok önem kazanmaktadır. TiO₂ fotokatalizörleri üzerine doplama yapılarak oluşturulan TiO₂ nanokatalizörleri ile uzun dalga boyuna sahip ışınlarla duyarlaşabilen farklı fotokatalizörlerin üretimi ve görünür ışık altında değişik ortamlara fotokatalitik olarak uygulanması oldukça önemlidir.

TiO₂ ile yeni nanokatalizörlerin oluşması sonucu, TiO₂'in büyük band boşluğu görünür bölge ışınlarıyla aktive olabilecek şekilde düşürülebilmektedir. Bu şekilde TiO₂'in görünür ışık altında fotokatalitik etkinliğinin artması beklenebilir. Sol jel yöntemi ile sentezlen TiO₂ üzerine Fe, Ag ve Zr iyonlarını içeren çözeltilerin bu esnada ayrı ayrı ilave edilerek hidrotermal yöntemle sentezlenmesi yapıldı. Nano TiO₂ esaslı Fe, Ag ve Zr nanokatalizörler elde edilerek band boşluğunun düşürülmesine çalışılmıştır.

Sentezlenen nanaopartiküllerin metilen mavisi (MM), everzol yellow (EY), victoria mavisi (VM) boyar maddelerinin ve dezenfeksiyon yan ürünü olan trihalometanların (THM) sulu çözeltisi üzerinde görünür ve UV ışın altında fotokatalitik olarak aktivite gösterip göstermeyeceği araştırılmış olacaktır. Ayrıca aynı şekilde zeytin karasuyu üzerine nanopartiküllerin ilavesi ve UV ışın altınada fotokatalitik arıtım etkisi incelenmiş olacaktır.

TİTANYUM DİOKSİT VE FOTOKATALİZ

2.1 Fotokatalize Giriş

Fotokatalizör içeren ortamda ışık veya ışın etkisi ile oluşan olaya fotokataliz denilmektedir (Martin vd., 1994: 3315-3322).

Fotokataliz işleminde temel amaç; aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını artırmaktır. Fotokatalitik reaksiyonlarda reaksiyonu başlatan veya hızlandıran, ışık veya ışın etkisiyle uyarılmasıyla yükseltgen ve/veya indirgenmiş aktif yüzeyler oluşumunu sağlayan reaksiyon bitiminde ise değişime uğramadan tekrar geri kazanılan yarı iletken maddeler fotokatalizör olarak tanımlanmaktadır (Chatterjee and Dasgupta, 2005: 186-205).

Endüstrideki gelişmeler arttıkça buna paralel olarak çevre kirleticileri ortama değişik şekillerde yayılmakta dolayısıyla çevre kirliliği, insan yaşamı üzerine olumsuz etkileri olan etkenlerdendir. Kirletici organik maddeler halk sağlığı üzerinde çok zararlı etkiler göstermeleri nedeniyle, bilimsel araştırmalar bu konuda yoğunluk kazanmaktadır. Birden fazla kaynaktan dağılan kirletici maddeler önemli ekolojik sorunlara neden olmaktadır. Bilinen klasik arıtım yöntemleri bazı durumlarda yeterli olmamakta veya çevreye zararı nedeniyle biyoarıtımları genellikle zor olmaktadır. Fotokatalitik uygulamalarda ise özellikle yarı iletken malzemelerin kullanılması durumunda, toksik ve çevreye zararlı bileşikler zararlı ve daha az zararlı ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bir arıtımda kullanılacak fotokatalizörlerde aranacak genel hususlar ise;

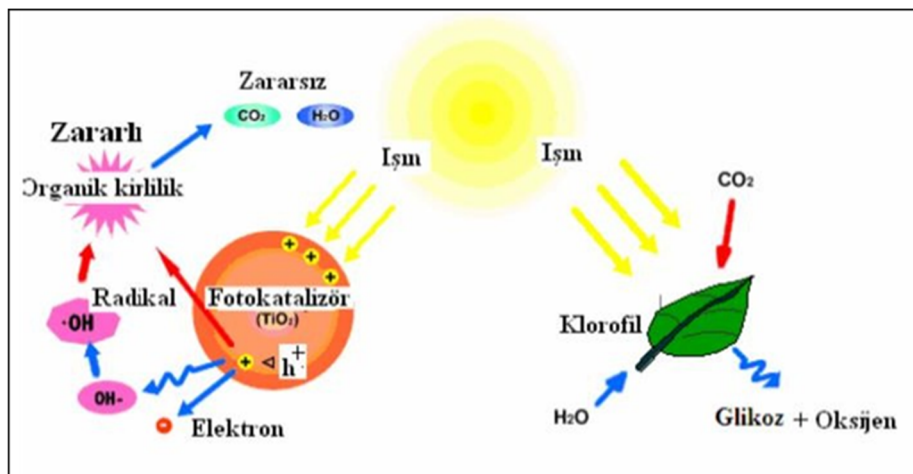
- Çalışmalara aşırı maliyet getirmeyecek şekilde düşük maliyetli, temini kolay ve ucuz olmalı,
- Görünür Işık ve UV ışınlarına maruz kaldığında uyarılabilmeli,
- Dış ortam etkileri ve kimyasallardan etkilenmemeli,
- Üretimi ve sentezlenmesi basit ve kolay olmalı, toksik etki yapmamalı,

- Yüksek fotokatalitik aktivite sergilemeli
- Oldukça saf nano kristal yapı ve özelliklere ve geniş yüzey alanı olmalıdır (Chen vd., 2010: 6503-6570).

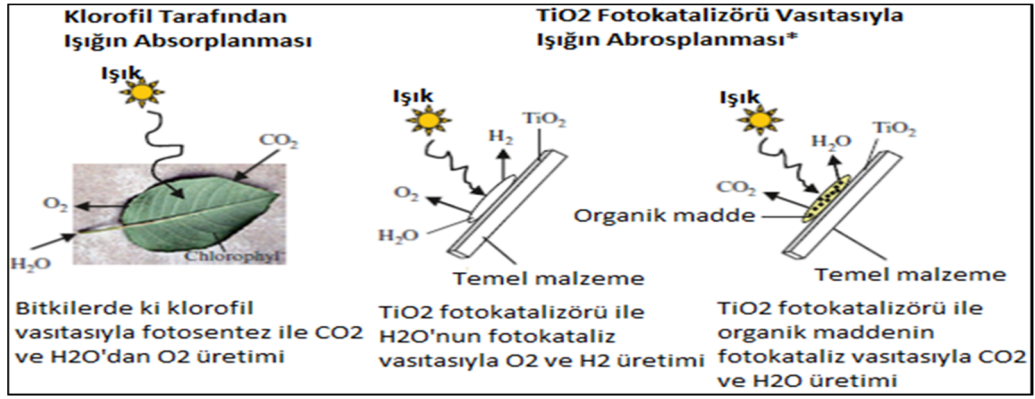
Fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 , organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasını kolaylaştırmaktadır. Fotokatalitik yöntem ile yapılan arıtmanın amacı, sulu ortamdaki kirleticilerin arıtılmasında görünen ışık altında dalga boyu aralığının en üst düzeyde kullanılmasını sağlamaktır.

Şekil 2.1 ve 2.2’de görüldüğü gibi, fotokataliz bitkilerdeki fotosentez mekanizmasına benzemektedir (Chebotareva and Nyokong, 1977: 3519-3524). Bitkilerde bulunan klorofil bir çeşit fotokatalizör görevi üstlenmektedir. Klorofil güneşten aldığı ışığı su ve karbondioksiti oksijen ve glikoza çevirmekte, fotokatalizör de ise UV veya güneş ışığını absorbe ederek yüksek enerjili bir duruma dönüştürülmesi ve etrafındaki reaktif maddelere aktararak kimyasal reaksiyonu başlatma görevi görür.

Fotokatalizör yüksek oksitlenme gücünden dolayı temas halinde olduğu mikroorganizmalar, küfler ve kötü koku ve bazı zararlı organik maddelerin yapılarını bozarak, CO_2 ve H_2O gibi zararsız küçük moleküllere dönüşümü sağlayarak parçalanmasını gerçekleştirir. TiO_2 fotokatalitik reaksiyon mekanizması ile birçok uygulama alanı bulmuş olup, bunlar ise koku giderme, malzemelerin kendi kendini temizlemesi (self cleaning), leke tutmama, antibakteriyel ve su arıtılması gibi farklı kullanım alanlarıdır.



Şekil 2.1 TiO_2 Fotokatalizi ile Bitkilerdeki Fotosentez Olayı (Chebotareva and Nyokong, 1977: 3519-3524)



Şekil 2.2 Bitkilerdeki Fotosentez ve TiO₂ Fotokataliz Mekanizmasının Karşılaştırılması (Chebotareva and Nyokong, 1977: 3519-3524)

2.2 Homojen ve Heterojen Fotokataliz Olayı

Fotokataliz, olduğu ortama göre heterojen ve homojen fotokataliz olarak iki şekilde sınıflandırılır. Bunlardan heterojen fotokatalizde reaksiyon fotokatalizörün yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşmekte olup, homojen tip fotokatalizde ise bu fazların sadece birinde meydana gelmektedir (Mylonas and Papaconstantinou, 1994: 261-267).

Homojen katalizde, katalizör metal nanoparçacıkları kolloidal halde bulunmakta olup bu katalizin bu tipinde kolloidal metal nanoparçacıklar organik ya da sulu çözeltide veya çözücü karışımında çözünmüş halde bulunmaktadır. Nanoparçacıkların kararlılığını sağlamak ve agregasyonunu önlemek için stabilizör maddeler kullanılmaktadır. Geçiş metal kolloidleri yüzeyinde çok sayıda atomun bulunması nedeniyle oldukça etkin katalizördür.

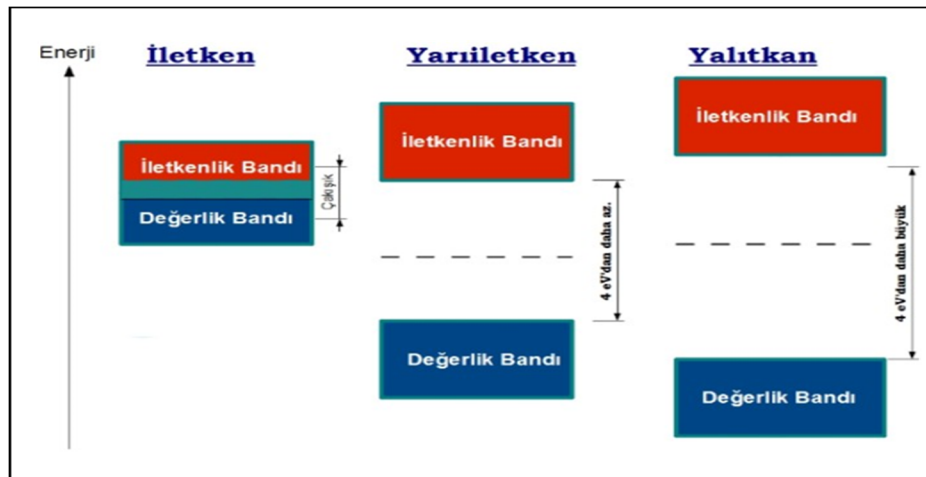
Bu fotokatalizörlerden heterojen fotokatalizörler kullanıldığı alanlar itibariyle; yükseltgenme reaksiyonları, dehidrojenleme, hidrojen aktarımı, suların arıtılması, farklı yüzeylerin temizlenmesi, kirletici gazların, bakteri, virüs ve kötü kokuların katalitik giderimi gibi birçok amaca yönelik reaksiyonda yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu reaksiyonların kullanıldığı teknoloji "Gelişmiş oksidasyon teknolojisi (AOT)" olarak adlandırılmaktadır. Heterojen fotokatalizör katı/gaz veya katı/sıvı ara yüzeyinde olabildiği gibi sulu çözelti ortamı veya gaz faz, organik sıvı fazları içeren değişik ortamlarda aktif olarak çalışmaktadır. Bu sistemde, genelde organik kirleticilerin parçalanması için katalizör olarak yarı iletken metal oksitler yoğun kullanım alanı vardır. Örnek verecek olursak; SrTiO₃, Fe₂O₃, In₂O₃, V₂O₅, K₄NbO₁₇,

WO₃, MoO₃, ZnFe₂O₄, MoS₂ ve TiO₂ fotokatalistleri bu amaçla kullanılmaktadır. Fotokatalizör özellikli olan bu yarı metal oksit bileşikler, tarımsal ilaçlar (pestisit ve herbisitler), alifatik, aromatik bileşikler ve organik boyar maddeler gibi çeşitli organik kirleticilerin giderilmesinde fotokatalizör etkisi nedeniyle faydalanılmaktadır (Malati, 1995: 1093-1099).

2.3 İletkenlik Bant Teorisi, İletken, Yalıtkan, Yarı İletkenler

Bant kavramı; bir malzemede elektronların bulunabileceği olası enerji düzeylerinin fonksiyonu olarak bilinmektedir. Değerlik elektronları dış yörüngede bulunan elektronlardır. Bu elektronlarının bulunduğu en yüksek enerji seviyesindeki bant ise değerlik bandı (DB) olarak adlandırılır. Değerlik bandının dışında en az enerji seviyesine sahip bant iletkenlik bandı (İB) olarak adlandırılır. İletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki bölge ise ‘Yasak Bant Boşluğu’ olarak adlandırılmıştır (Lubkin, 1996: 48). Bu bantlar arasında bulunan enerji boşluk seviye oranlarına göre malzemelerin iletkenlik sınıflandırması yapılmaktadır.

Değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirine çok yakın maddeler iletken, bu iki bant arasında büyük enerji farklılıkları olan malzemelere yalıtkan diye tanımlanır. Yarı iletken malzemelerde ise bu bant mesafesi yalıtkanlara oranla birbirine daha yakın durumda bulunmaktadır. Bu durum şekil 2.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 İletken, Yalıtkan ve Yarı İletkenlerin Bant Enerji Düzeyleri Gösterimi

Elektrik iletim özelliği bakımında yarı iletken malzemeler; iletken ile yalıtkan arasında bulunmaktadır. Atomik yapısında dolu bir değerlik bandı ve boş bir iletkenlik bandı içermektedirler. Isı, ışık, manyetik etki, elektriksel gerilim gibi

etkilerle normal halde yalıtkan olan bu maddeler, bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirmesiyle iletken özellik kazanırlar. Dış ortam uyaranları olmadığında ise eski durumuna geri gelirler. Yarı iletkenlerin bu özelliği nedeniyle elektronik alanında önemli kullanım alanları gelişmiştir. Günümüzde güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürürken, yarı iletken teknolojilerinden faydalanılmaktadır.

Yarı iletken elementler periyodik cetvelde 3. ve 5. grupta bulunmaktadırlar. Son yörüngelerinde elektron verme veya alma durumu iletkenlerden fazla yalıtkindan daha azdır. Örnek verecek olursak;

İletkenler: Ni, Au, Pt, Ni, , Cu, Al, Fe

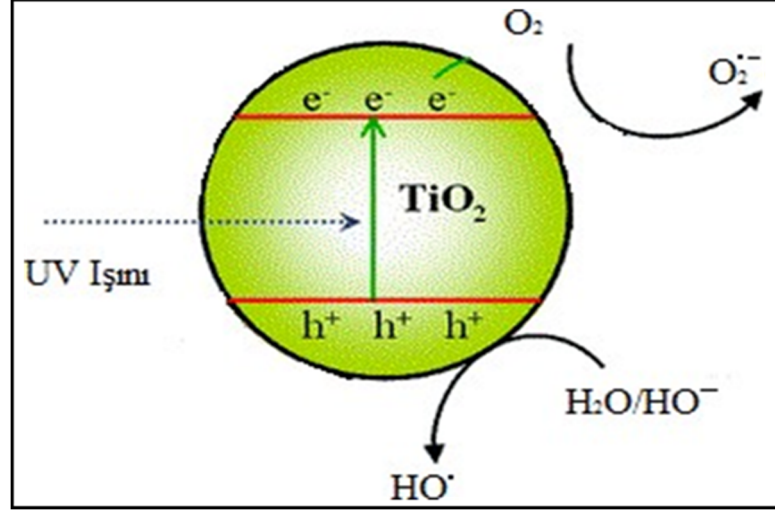
Yalıtkan maddeler: Ebonit, Cam, Tahta, Su

Yarı iletkenler: Ge, Br, S, Al, In, Ti

Elektronik endüstrisinde yarı iletkenler geniş kullanım alanı bulunmakla birlikte katkılandırma işlemi yapılarak iletkenlik özellikleri artırılmaktadır. Bu durumda kullanım yönünden üstün avantajlar sağlamaktadır.

2.3.1 Fotokatalitik Yarı İletken Malzemeler

Fotokatalitik yarı iletkenler, az enerjili UV ışınları ve ışık enerjisi ile etkileşime geçtiği zaman katalizör yüzeyinde güçlü oksitleyici ve indirgen aktif alanlar oluşturan malzemelerdir. Yüzeye yapışmış mikroorganizmalar, organik kirleticiler ve çok sayıda zararlı bileşikler bu yükseltgen ortamlar sayesinde kolaylıkla parçalanarak yok edilebilmektedir. Yarı iletken fotokatalizörler vasıtasıyla ışığın absorbe edilerek yüksek enerjili hale gelmesi ve bu enerjiyi reaktif maddelere transferiyle reaksiyon başlatılmaktadır. Elektron ve boşluğun ışığın absorblanması bir etkileşime girerek fotoreaksiyonu tetiklemektedir (Herrmann, 1999: 115-129).



Şekil 2.4 TiO₂ Nanoparçacığının UV Işını ile Fotokatalitik Etkisi

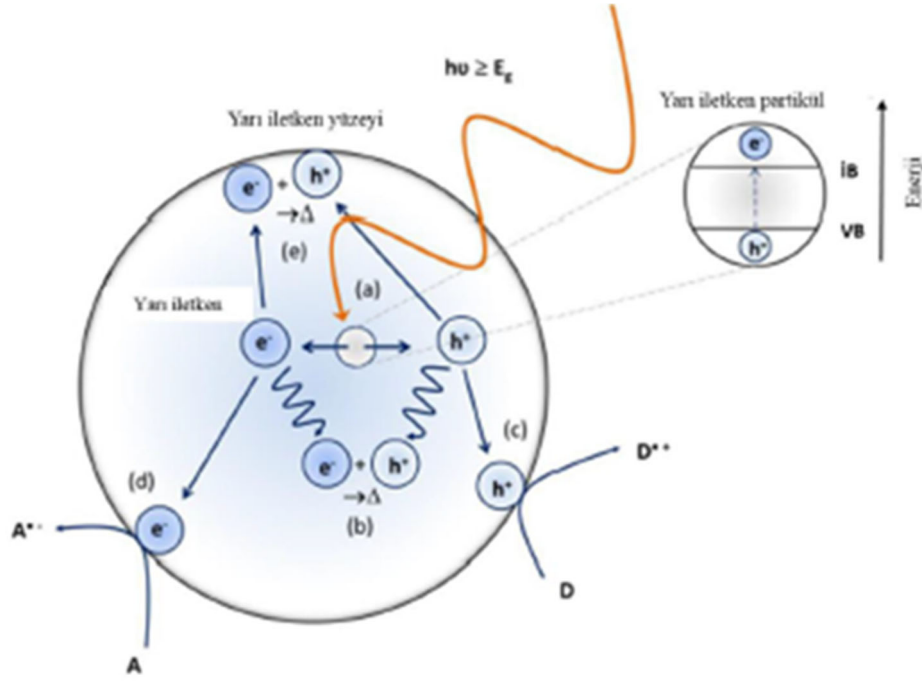
Tablo 2.1’de bazı yarı iletkenlerin yasak enerji (eV) durumları ve etkili oldukları dalga boyları (nm) gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Yarı İletkenlerin Yasak Enerjileri (eV), Etkin Dalga Boyları (nm)

	SiO ₂	GaAs	CdSe	Fe ₂ O ₃	GaP	CdS	WO ₃	TiO ₂	ZnO	SnO ₂	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
eV	1,1	1,4	1,7	2,2	2,3	2,5	2,6	3,2	3,3	3,5	3,4	5,5
nm	1125	887	730	565	540	497	443	387	390	318	520	250

Fotonik uyarılma için değerlik bandındaki elektronun femtosaniye gibi çok kısa bir zaman diliminde iletkenlik bandına geçmesi, yarı iletken olan metal oksitin yasak band aralığı enerjisine eşit veya daha fazla enerjili bir foton (hν) soğurması ile oluşmaktadır (Martin vd., 1994: 3315-3322).

Aşağıdaki Şekil 2.5’deki şemada yarı iletken metal oksit partiküllerinin fotokatalitik özelliği gösterilmiştir.

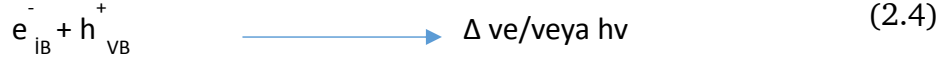


Şekil 2.5 Metal Oksit (Yarı İletken) Partikülü

Şekil 2.5’de (a) fotokatalitik uyarılma ile elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu (b) elektron ve boşlukların tekrar (yarı iletken içinde) bir araya gelmesi, (c) yüzeyde adsorbe haldeki elektron vericilerin yükseltgenmesi, (d) yüzeye adsorbe haldeki elektron alıcılarının indirgenmesi (e) yarı iletken yüzeyde elektron ve boşlukların tekrar bir araya gelmesini göstermektedir.

Değerlik bandında elektron boşlukları (h^+_{DB}) meydana gelirken, iletkenlik bandında (e^-_{IB}) elektronların artması söz konusu olur. Buradan ayrılmış olan elektron ve boşluklar farklı yollar izleyebilir. Bu yollardan biri, elektron ve boşluğun yarı iletkenin yüzeyine göç etmesidir. Katalist yüzey kısmında, fotokatalist elektronunu elektron alıcısına (A, genellikle moleküler oksijen) aktarırken, bir verici türü (D) Değerlik bandı boşluğu tarafından oksitlenebilmektedir. Bu tepkimeler adsorbe olan türlerin redoks potansiyellerine ve yarı iletkenin değerlik bandı ve iletkenlik bandı pozisyonlarına göre oluşmaktadır. Elektron, boşlukların tekrar birleşme durumunda yarı iletkenin fotokatalitik etkinliğini azaltır. Elektron geri dönmesi boşlukla birleşerek ışık ya da ısı oluşturur (Linsebigler vd., 1995: 735-758).

Fotokatalitik reaksiyonun işlem basamakları özet halinde aşağıdaki denklemlerle verilmiştir (Carp vd., 2004: 33-177).



2.4 Titanyum Dioksit (TiO₂) ve Özellikleri

Titanyum dioksit (TiO₂), aynı zamanda E171 koduyla bilinen bir gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Renklendirici olarak kullanılmasından dolayı, titanyum beyazı olarak da adlandırılır. Görünür ışığı etkin olması, boya ve kaplamalara beyazlık vermesi, parlaklık ve opasite özelliklerinden dolayı geniş ölçüde kullanım alanı bulunmaktadır. Fotokatalitik bozunma yapmak amacıyla birçok fotokatalizör arasında TiO₂ en yaygın kullanılan alanına sahiptir. Önemli bir inorganik bileşik olan TiO₂'in foto elektrokimyasal araştırma çalışmaları 1960'lı yılların sonlarına denk gelmektedir. Bu çalışmada elektrot olarak TiO₂ kristalini kullanan Prof. Fujishima, TiO₂ elektrodunu UV ışığa maruz bıraktığında elektrodun yüzeyinden gaz çıkışını gözlemlemiş ve çıkan gazın oksijen olduğunun anlaşılması ile TiO₂'nin fotokatalizör olarak kullanılabileceği anlaşılmış ve böylece yeni bir araştırma konusu ortaya çıkmıştır. TiO₂'in yüzeyi ışın ile etkileştiğinde su hidrolizi oluşmakta bu olay 'Honda-Fujishima' etkisi diye bilinmektedir. Bu buluş sonrası su ve havadaki organik kirletici bileşikleri uzaklaştırmak ve organik bileşiklerin kısmi oksidasyonu için, TiO₂'in uygulamaları araştırılmaktadır.

Zararlı kimyasalların ortamdan uzaklaştırılmasında çok geniş uygulama alanına sahip TiO₂, çevre dostu olmasından dolayı fotokatalizörler arasında daha fazla ilgi çekici hale gelmiştir (Linsebigler vd., 1995: 735-758; Daghrir vd., 2013: 3581-3599).

TiO₂, amorf, brukit, anataz ve rutil olmak üzere dört kristal şekliyle doğada bulunmakta olup, amorf TiO₂ XRD piki vermediği gibi fotokatalizör özellik göstermez. Çoğunlukla rutil ve anataz fazlar fotokatalitik etki alanına sahip olduğundan fotokatalizör olarak kullanılır. Anataz fazdaki TiO₂'nin en fazla

fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir (Ye vd., 2007: 627-631; Augustynski, 1993: 43).

Kristal yapılardan rutil ve anataz fazların yapısı TiO_6 oktahedral zincir yapı haliyle açıklanır. Rutil ve anataz yapılar her bir oktahedronun deformasyonu ile oktahedral zincirde toplanan örnekleriyle birbirinden ayrılmaktadırlar. Brukit, anataz ve rutil yapıları, atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açıları şekil 2.6 ve şekil 2.7 gösterilmiştir (Rao vd., 1980: 1987-1991).

TiO_2 rutil, anataz ve brukit olmak üzere üç değişik kristal yapıya sahiptir. Anataz ve rutil kristal yapısı tetragonal yapıda, brukit yapısı ortorombik yapıdadır. Anataz faz, yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında rutil faza dönüşen, düşük sıcaklıklarda kararlı halde olan bir fazdır (Augustynski, 1993: 43). Rutil faz ise yüksek sıcaklıklarda kararlıdır.

Tablo 2.2 TiO_2 Bileşiğinin Anataz ve Rutil Fazının Fiziksel Özellikleri (Kataee and Mansoori, 2012)

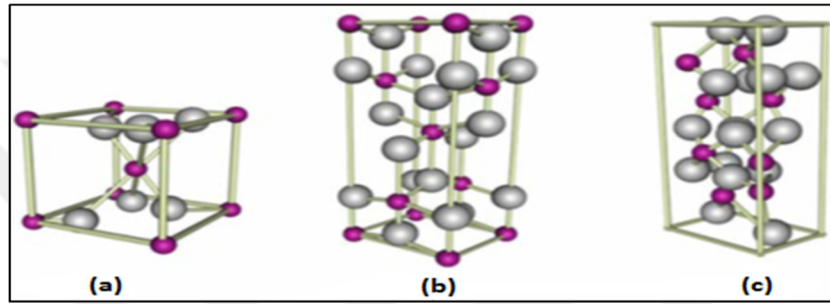
Özellik	Anataz Faz	Rutil Faz
Molekül Kütlesi (g/mol)	79,88	79,88
Erime Noktası (°C)	1825	1825
Kaynama Noktası (°C)	2500-3000	2500-3000
Işık Absorpsiyonu (nm)	<390	<415
Mhor Sertliği	5,5	6,5-7,0
Kırılma İndisi	2,55	2,75
Dielektrik Katsayısı	31	114
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal
Yoğunluk (g/cm ³)	3,79	4,13
Ti-O Bağ Uzunluğu (Å)	1,94(4)-1,97(2)	1,95(4)-1,98(2)
Örgü Sabitleri (Å)	a=3,784 c=9,515	a=4,593 c=2,958
Molekül/Birim Hücre	4	2
Hacim/Molekül	34,061	31,216
O-Ti-O Bağ Açısı	77,7;92,6	81,2;90,0
Eg (300 K) (eV)	3,20	3,02
Faz Geçiş Sıcaklığı	600	800

Üç faz arasındaki rutil faz gibbs serbest oluşum enerji farklılıkları düşük olmasına rağmen termodinamik yönden en kararlı haldedir. Yüzey enerji etkileri nedeniyle TiO_2 fazlarının bağıl kararlılık durumu tanecik boyutundan yüksek derecede etkilendiği bildirilmiştir (Banfield, 1998: 2073-2076; Kataee and Mansoori, 2012).

Bu ifadeye göre termodinamik olarak en kararlı yapılara sahip olmaları için anatazın kristallerinde tanecik boyutu 11 nm'den daha az, brokit kristalinde tanecik boyutu 11-35 nm arasında, rutil kristal ise tanecik boyutu 35 nm'den daha büyük olması gereklidir (Chen and Mao, 2007: 2891-2959).

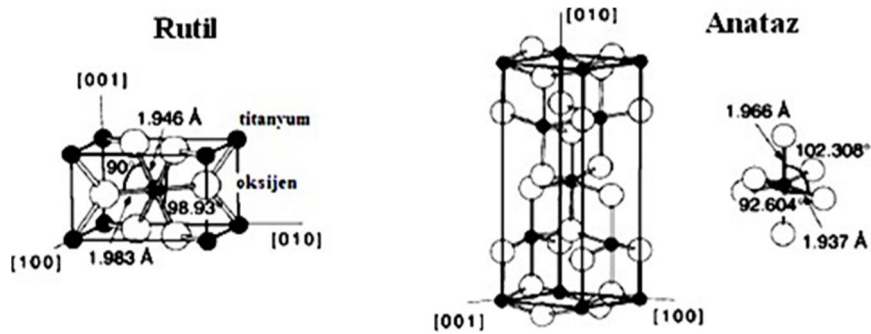
Tablo 2.3 Farklı Kristal Yapılardaki TiO_2 'in Temel Fiziksel Özellikleri

Kristal Yapı	Yoğunluk (kg/m^3)	Sistem	Nokta Grubu	Birim Hücre Parametreleri (nm)		
				a	b	c
Rutil	4240	Tetragonal	$D_{4h}^{14}\text{-P4}_2/\text{mm}$	0.4584		0.2953
Anataz	3830	Tetragonal	$D_{4h}^{19}\text{-I4}_1/\text{amd}$	0.3758		0.9514
Brukit	4170	Rombohedral	$D_{2h}^{15}\text{-Pbca}$	0.9166	0.5436	0.5135



Şekil 2.6 TiO_2 Bileşiğinin Kristal Faz Yapıları (a) Rutil, (b) Anataz ve (c) Brukit (Banfield, 1998: 2073-2076)

Renkli kürelerden gri ve kırmızı olanlar sırasıyla oksijen ve titanyumu göstermektedir.



Şekil 2.7 Rutil ve Anataz TiO_2 Kristallerinin Atomlar Arası Bağ Uzunluğu ve Bağ Açısı (McKeown, 1998)

Şekil 2.7'de, kristalde görüldüğü üzere her bir Ti^{4+} iyonunun altı O_2^- iyonu ile çevrelenmiş olduğu görülmektedir. Rutil kristallerindeki oktahedral yapı düzenli olmamakla birlikte hafif ortorombik yapı gösterir. Anataz fazdaki oktahedral yapı ortorombik şekilden daha az bir simetride önemli oranda bozulma göstermektedir. Anataz TiO_2 'nin rutil TiO_2 'den daha aktif olmasının nedenlerinden bir tanesi kafes

yapısındaki bu farktır. Bu durum TiO_2 'nin iki formu arasında değişik elektronik bant yapısı ve kütleye yoğunluğuna neden olmaktadır. Rutil TiO_2 'nin yüksek sıcaklıklarda anataz TiO_2 'den daha kararlı durumda olduğu bilinir. Fakat Anataz fazdaki TiO_2 düşük sıcaklıkta kararlı olup, yüksek sıcaklıkta rutil form halini alır (Augustynski, 1993: 43). Rutil fazdan anataz formuna dönüşüm için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Burada gerekli olan sıcaklık 700-1000°C arasında kristal boyutu ve yabancı madde içeriğine bağlı olarak değişmektedir.

Anataz TiO_2 'nin bant boşluğu enerjisi (band gap) 3,2 eV ve rutil TiO_2 için ise 3,0 eV olup, bu değerler kullanılan dalga boyu 388 nm ve 413 nm'dir. Rutil fazın 413 nm'de görünür bölgede fotokatalitik etki göstermesi ilk bakışta bir avantaj gibi görünmüş olmasına rağmen, kristal bozukluklarının anataz TiO_2 'den daha fazla olması nedeni ile uyarılan elektronlar iletkenlik bandında kalma süreleri çok kısa olması etkili bir fotokatalizör olarak kullanılmamasına sebep olmaktadır (Lewis ve Rosenbluth, 1989: 110).

Bundan dolayı anataz TiO_2 'deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO_2 'den daha fazla indirgeme sağladığını göstermektedir. Burada en önemli etken, rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluklardan dolayı rutil fazın yüzeyde adsorbe olmuş miktarı da düşük olmaktadır. Bu nedenle fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olmaktadır (Lewis and Rosenbluth, 1989: 110). Anataz kristal haldeki gibi kristal yapı ne kadar düzenli olursa, fotokatalitik aktivite bununla doğru orantılı olarak iyi olmaktadır. Titanyum dioksit anataz formu, istenilen kimyasal özellikleri taşıması, kolaylıkla elde edilmesi ve oksidasyon yöntemleri için fotokatalizör olarak kullanılması nedeniyle tercih edilmektedir.

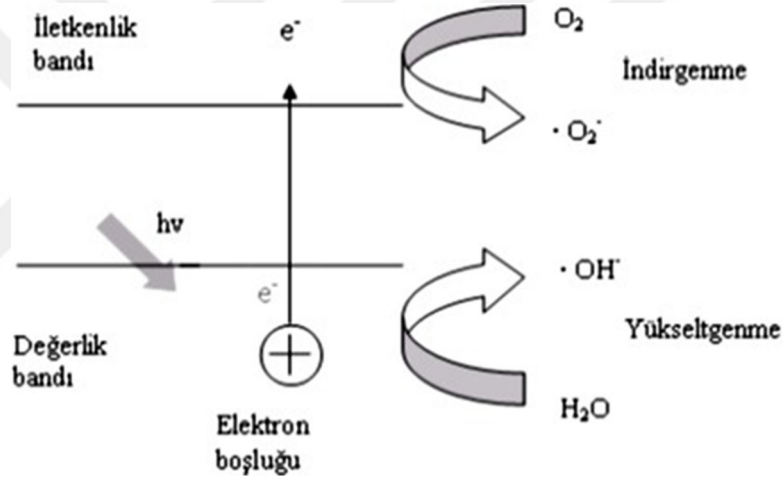
2.5 Titanyum Dioksit'in Fotokatalitik Çalışma Prensibi

TiO_2 , fotokatalitik reaksiyonlarda ışık ve ışıın altında organik ve inorganik bileşiklerin parçalanması ve ayrışması için aktivasyon enerjisini azaltan güçlü bir oksitleyici ve fotokatalitik olarak etki gösteren önemli yarı iletkenidir. TiO_2 'nin yüzeyinin iki tipte taşıyıcı bulunmaktadır. Bu taşıyıcılar ise, elektron (e^-) ve boşluk (h^+) ile ifade edilir. Bu mekanizma işleyişi olarak yarı iletkene mevcut sahip olduğu aynı bant boşluğu enerjisiyle veya daha büyük enerjiyle (ışık veya ışıın) uygulanması gerekir. Bu durumda elektronlar değerlik bandından iletkenlik

uyarılmasıyla değerlik bandında elektron boşluklar oluşur. Oluşan bu boşluklar (h^+_{DB}) yarı iletkende yükseltgen özellik gösterirler. Buralarda çözelti ortamındaki hidroksil grubu yükseltgenerek daha fazla yükseltgeyici özelliği olan hidroksil radikallerinin oluşmasına neden olur. Hidroksil radikallerinin potansiyeli ile ozonun redoks potansiyeliyle karşılaştırıldığında, birçok organik substratı oksidasyona uğratabilecek düzeyde bulunmaktadır (Konstantinou and Albanis, 2004: 1-14; Zhao vd., 2007: 1-2).

Süperoksit ($\bullet O_2^-$) ve Hidroksil ($\bullet OH^-$) radikalleri fotokatalitik çalışmalarda kirleticilerin parçalanmasında önemli yeri bulunmaktadır.

Aşağıda Şekil 2.8’de Süperoksit ve hidroksil radikallerinin TiO_2 yüzeyindeki değişim mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Süperoksit ve Hidroksil Radikallerinin TiO_2 Yüzeyinde Oluşumu
(Konstantinou and Albanis, 2004: 1- 14)

Ayrıca, aşağıdaki denklemlerde görüldüğü gibi elektron yakalanması, genel olarak adsorbe olmuş moleküler oksijeni O_2^- anyonunu ve hidrojen iyonunu ile hidroksit iyonuna dönüşmektedir (Rao vd., 1980: 1987-1991). Oksijenin yokluğunda fotokatalitik reaksiyon yani aktivite durmaktadır. Oluşan süperoksit radikalleri $\bullet O_2$ çok aktif olması nedeniyle organik moleküllerle reaksiyona girip onları yükseltgeyerek parçalanmalarına sebep olur ya da yüzeydeki hidroksil radikallerinin çoğalmasına neden olmaktadır.

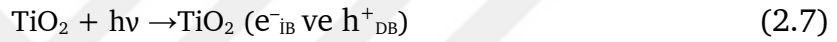


Yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı, fotokatalitik reaksiyonlarda katalizör yüzeyinde adsorbe haldeki oksijen son derece önem arz etmektedir. Örneğin daha az aktivitesi olan rutil TiO_2 ile anataz TiO_2 karşılaştırılması durumunda, rutil yapının daha az oksijen adsorbe ettiği görülmüştür (Diebold, 2003: 53-229).

2.5.1 Titanyum Dioksit Fotokatalizörünün Fotokatalitik İndirgeme Basamakları

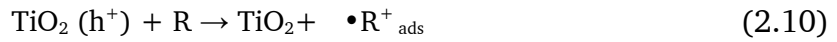
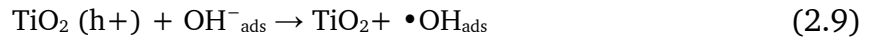
TiO_2 fotokatalizörünün sulu kirlilikleri içeren çözelti ortamında ışınlanma altında gerçekleşen fotokatalitik tepkimelerde; TiO_2 fotokatalistinin ışık ve ışın etkisinde kalmasıyla kirletici maddeleri indirgemesi beş adımda gösterilmektedir (Diebold, 2003: 53-229).

2.5.1.1 Işın Etkisi ile Elektron-Boşluk Çiftlerinin Oluşumu



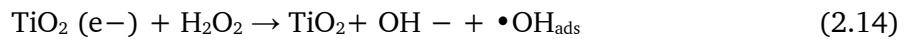
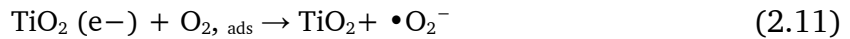
Buradaki eşitlikte görüleceği gibi, $e^-_{\text{IB}} / h^+_{\text{DB}}$ oluşumu ışınlamaya bağlı olarak değişmektedir.

2.5.1.2 Değerlik Bandında Boşlukların Tutulması Reaksiyonları



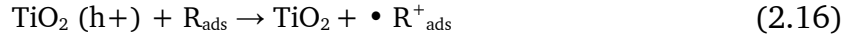
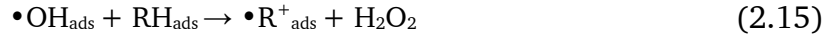
Bu reaksiyonlardan görüleceği üzere değerlik bandındaki boşluklar, adsorblanmış su molekülü, hidroksil grupları ve adsorblanmış organik gruplar olabilir.

2.5.1.3 İletkenlik Bandına Elektron Transferi Reaksiyonları



Bu reaksiyonda oluşan kuvvetli bir yükseltgen olan H_2O_2 (Hidrojen Peroksit), yarı iletken ile birlikte kirlilik oluşturan maddelerin bulunduğu fotokatalitik ortamda yarı iletken yüzeyde hidroksil radikalleri oluşumu ile kirliliklerin parçalanmasını sağlar.

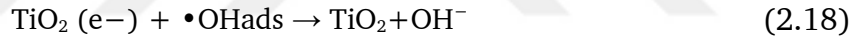
2.5.1.4 Organik Kirliliklerin Yükseltgenmesi



Bu basamaklarda hidroksil veya boşluklar (e^-_{IB} ile h^+_{DB}) kirlenici moleküllerin parçalanmasını sağlarlar. Organik moleküllerle hidroksil radikallerin tepkimesinde hidroksiller öncelikli olarak oksijen ile reaksiyonundan organik peroksi-radikallerini oluşturarak serbest radikalleri üretirler. Diğer taraftan fotokatalizörün uyarılması sonucu, iletkenlik bandındaki elektronlar havadaki oksijeni indirgeyerek süperoksit radikaline ($\bullet\text{O}_2^-$) dönüşmesini sağlar.

Organik moleküller suya göre daha kolay yükseltgenirler. Organik maddenin fazla miktarda olduğu bir ortamda, fotokatalitik olarak oluşan boşluklar suyla tepkime vererek hidroksil radikalleri yerine organik molekül ile etkileşime girer (Schindler ve Kunst, 1990: 8222-8226; Zhao vd., 2007: 1-2).

2.5.1.5 Yük Taşıyıcıların Birleşmesi



Bu basamaklarda yük taşıyıcılar, yani e^-_{IB} ve h^+_{DB} 'nin tekrardan bileşerek reaksiyonun sonlanmasına neden olur.

2.6 Fotokatalitik Aktivite Üzerinde Etkili Olan Parametreler

Fotokatalitik aktivitede birçok faktör etkilidir. Bu faktörler ise; fotokatalistin fiziksel özellikleri (türü, boyutu, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı) ve uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama zamanı, ortam sıcaklığı, çözeltideki boya derişimi, pH, ortamdaki anyon ve katyonların derişimi ve çeşitliliğine bağlı değişim göstermektedir.

2.6.1 Partikül Yüzey Alanı ve Boyutlarının Etkisi

Fotokatalitik olarak kirliliklerin parçalanarak uzaklaştırılmasında katalizör yüzeyinde gerçekleşmesi nedeniyle katalitik özellik adsorbsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına dolayısıyla tanecik boyutlarına göre değişmektedir (Cazla vd., 2007: 314-321; Jui vd., 2007: 314-321).

Yapılan çalışmalarda tanecik boyutlarının durumuna göre farklı olaylar oluşmaktadır. Bu çalışmaların bazılarında katalizör tanecik boyutu küçük olması halinde, e^-_{IB} ile h^+_{DB} yüklerinin birbirine yakın konumda bulunacağı ve bunların tekrar birleşme ihtimalinin ise yüksek olacağı açıklanırken (Almquist and Biswas, 2002: 145- 156; Wang vd., 1997: 583-586). Diğer bazı araştırmalarda ise bu yüklerin (e^-_{IB} ile h^+_{DB}) yüzeye daha kolay gideceği, bu yüklerin birbirinden ayrı kalmasını sağlayan tuzakların bulunduğu kısımlara kolaylıkla ulaşacağı bildirilmiştir (Kim vd., 2001: 63-74).

Yarı iletkenlerde partikül boyutu küçük olması durumunda iletkenlik bant (İB) enerji düzeyi normal halden daha yüksek bir hale ulaşmasını sağlar fakat değerlik (DB) bant enerji seviyesinde herhangi bir değişiklik oluşturmaz. Aynı zamanda küçük tanecik boyutu adsorbsiyonun artmasına sebep olacağı için ara yüz yük taşıyıcıların transfer hızındaki artış nedeniyle etkili fotokatalitik aktivite sağlayacaktır. Fakat bazı deneysel çalışmalarda tanecik boyutunun düşmesi, her zaman fotokatalitik aktivitede artış yapmadığı belirtilmiştir (Wang vd., 1997: 583-586; Zhang vd., 1998: 10871-10878).

Tanecik boyutu büyümesi durumunda yarı iletken bant boşluk enerjisi büyüyeceğinden yarı iletkenin üzerine düşen ışık çok az absorblanabilecektir. Dolayısıyla yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği göstermesi azalacaktır (Almquist and Biswas, 2002: 145- 156).

Katalizörün tanecik boyutu çok aşırı büyümesi durumunda, bu kez yük taşıyıcıların hacimsel birleşmesi olumsuz bir etkiye neden olmakta ise de bu sorun tanecik boyutunu küçültülmesiyle üstesinden gelinmektedir. (Yeung vd., 2003: 107-116; Martin vd., 1994: 13695-13704).

İletkenlik bant enerji düzeyindeki artış olması, yarı iletkenin yüzeyinde gerçekleşecek olan moleküler oksijenin indirgenme reaksiyonu için gerekli olan redoks potansiyelinin yükselmesine neden olacaktır. Bu durumda fotokatalizörün etkili aktivitesi için ihtiyaç duyulan potansiyel güç elde edilmiş olacaktır (Choi vd., 1994: 13669-13679).

2.6.2 Metal İyonu Eklenmesi

Fotokatalitik özelliğe sahip bir yarı iletken, değişik faz ile temas etmesi halinde, yarı iletkende yeniden bir yük dağılımı olayı meydana gelmektedir. Yük taşıyıcılar yarı iletken ve temas ettiği faz arasında taşınma halindedirler. Yarı iletkene ait elektronik bant potansiyeli, yüzeydeki kısımlarda yükün birikmesine ve/veya tükenmesine göre bozulma gösterebilmektedir. Sonuç olarak bantlar yukarı yüzeye (n-tipi yarı iletkenlerdeki gibi) veya aşağı yüzeye doğru (p-tipi yarı iletkenlerdeki gibi) yanaşabilmektedir. Bu kısımlar güçlü elektron tuzakları olup, yarı iletkenin yüzeyini negatif olarak yüklerler. Bu özelliği dengelemek için yarı iletken içerisinde pozitif yüklü katmanlar oluşturularak, elektriksel potansiyelinde kaymanın, dolayısı ile bağlayıcı bağların yukarı doğru kaymasının sağlanır. Gerekli miktarda ışın ile uyarılan bu elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktivite sağlamak üzere katalizör yüzeyine hareket eder duruma gelirler. Sonuçta, e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin bir araya gelmesi yani çiftleşmesi önlenerek, oldukça etkili bir katalitik aktivite oluştururlar. Yüzeydeki potansiyel değişim, bu amaçla için yüzeye eklenen metal iyonu (genellikle metal tuzları) vasıtasıyla büyük ölçüde değiştirilmektedir (Wang vd., 2000: 205-216; Yeung vd., 2003: 107-116).

Metal iyonunu eklenmesi sonucu potansiyel değişimi oluşarak, katalizör yüzeyinde indirgenme tepkimelerinin olduğu bir alan oluşturulmuş olacaktır (Sayılkan vd., 2007'a: 140-146).

Bu yöntemle göre metal veya iyon ilavesinin avantajı, ışınlama esnasında e^-_{IB} ile h^+_{DB} nin bir araya gelmesini azaltarak, ara yüz yük transferinin yani, elektron tutulma hızının artmasını sağlamış olurlar.

Sonuçta, elektron tutulmasının olduğu bölgeler, ilave edilen metal iyonunun etkisiyle yarı iletkenin redoks potansiyelini, uyarılan elektronlarının iletkenlik bandında bekleme zamanlarını uzatarak fotokatalitik etkinin artmasını sağlamış olurlar.

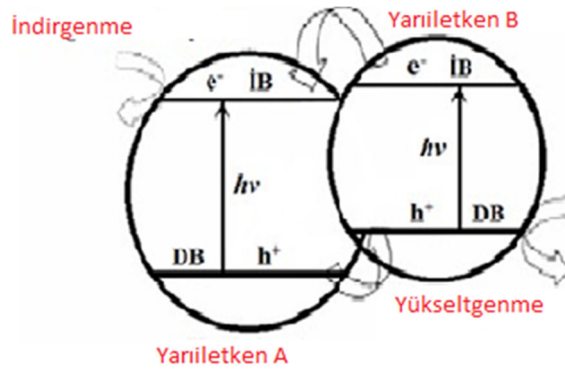
İlave edilen metalin konsantrasyonu fotokatalitik çalışmalarda etkili olmaktadır. Bazı araştırmalarda, yüksek konsantrasyonda metal iyonu eklenmesi halinde, yarı iletken yüzey kısmında aktif kısımların azalması, fotokatalitik özelliğin azalmasına sebep olabileceği öne sürülmüştür (Sayılkan vd., 2007b: 735-744).

Metal veya iyon eklenmesinin en önemli özelliği yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyolede görünür bölgeye (>400 nm) kaydırmasıdır. Yapılan çalışmada başlangıçta Sn^{4+} ve Cr^{3+} katkılandırılarak sentezlenen TiO_2 yarı iletkenlerin görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesinin, saf TiO_2 'ninkine göre daha iyi olduğu bildirilmiştir (Hung vd., 2007: 2142-2150).

Fotokatalitik aktivitenin yükseltilmesi için, sentezleme basamağında genellikle geçiş elementlerinin metal tuzları eklenmektedir. Sentez şartlarına göre çoğunlukla karışık metal oksitlerden oluşan yarı iletkenler sentezlenmektedir. Karışık oksit yarı iletkenle eldesi ise, başlangıçta geçiş metal oksitlerin ilavesiyle olabilmektedir.

Bu şekilde sentezlenen yarı iletkenlerde, her bir metal oksitin sahip olduğu bant enerji düzeyi, diğerlerinden farklı olacağından katalitik aktiviteleride farklı olacaktır. Metal oksitlerin birinin bant enerji seviyesi büyük iken, diğerinin küçük veya tam tersi halde olabilmektedir. Örnek olarak fotokatalitik özellik göstermeleri için sentezlenmiş olan; ZnO - ZnS , CdS - ZnS , SiO_2 - TiO_2 , WO_3 - WS_2 , RuO_2 - TiO_2 , SnO_2 - TiO_2 , ZrO_2 - TiO_2 karışık oksitleri verilebilir (Sayılkan vd., 2007'a: 140-146).

Buradaki temel amaç, değişik band enerji düzeylerine sahip iki veya daha fazla yarı iletkenin birleştirilmesi, yük taşıyıcıların birbirinden ayrı olarak kararlı halde kalmasının sağlanması, e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin tekrar birleşmesine engel olmak içindir.



Şekil 2.9 Farklı İki Yarı İletken Arasındaki Yük İletim Mekanizması (Sayılkan vd., 2007'a: 140-146)

Yukarıda Şekil 2.9'da görüldüğü gibi A ve B gibi yarı iletken birlikte sentezlendiğinde bu iletkenlerin her birinin bant enerji aralığı farklı olacaktır. Birinin bant enerjisi büyük diğerinin ki düşük olması halinde düşük enerji seviyesi

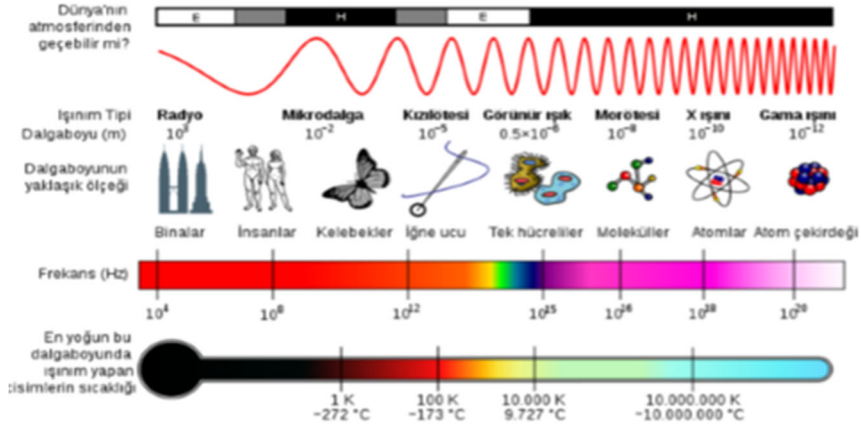
olan banttaki elektronlar, diğer yarı iletkenin değerlik bandına ve ışık etkisi ile iletkenlik bandına transfer olur. Bu durumda iletkenlerin her ikisinde de pozitif boşluklar oluşur. Düşük bant enerjili yarı iletkenin pozitif boşlukları kuvvetli bir yükseltgen olarak görev yapar. Diğer taraftan, bant enerji aralığı düşük olan yarı iletkenin, iletkenlik bant enerjisi, diğerinden daha yüksek olduğundan, uyarılmış elektronlar bu kez, diğer yarı iletkenin düşük enerji düzeyindeki iletkenlik bandına transfer olur. İndirgeme olayı oluşur. Bunun sonucunda, e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin bir araya gelmesi engellenmesiyle fotokatalitik aktivitede artış sağlanır.

2.6.3 Uygulanmakta olan Işın Şiddetinin Ölçüsü

Yarı iletkenler fotokatalitik etki göstermeleri için, bant boşluğu enerjisine eşit veya daha fazla ışık enerjisi ile uyarılmalıdır. Fotokataliz tepkimesinde düşük şiddetteki ışın ile katalizörün yüzeyi uyarılması durumunda, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak, yarı iletkenin yüzeyi orta şiddette ışınla uyarılması durumunda ise parçalanma hızı, ışık yoğunluğunun karesiyle orantılı şekilde artacaktır (Xiao vd., 2007: 189-194).

Eğer fotokataliz reaksiyonunda ışın şiddeti çok artırıldığında, meydana gelen fotokatalitik aktivite, elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi durumu ortaya çıktığından düşük ışın şiddeti uygulamakla hemen hemen aynı düzeyde olacaktır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine güneş ışınları kullanılması durumunda, belli bir süre fotokatalitik parçalanma hızı, başlangıçta artmış daha sonra sabit kaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebi ise ışın yoğunluğu bir süre sonra çok fazla değişme göstermemesidir (Xiao vd., 2006: 350-356).

Fotokataliz tepkimelerinde kullanılan ışığın dalga boyu ise 10^{-7} ile 10^{-6} m arasında değişim göstermektedir. Bu dalga boyu ışık ve ışık ise elektromanyetik spektrumda Şekil 2.10'da görüldüğü üzere görünür bölge ile UV ışınlarını içermektedir (Taoda, 2008: 417-426).



Şekil 2.10 Elektromanyetik Spektrum (Taoda, 2008: 417-426)

2.6.4 Başlangıç Kirlilik Miktarı

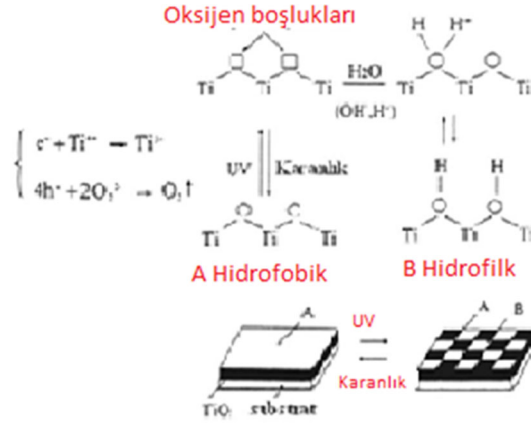
Bir fotokatalizörün aktivite göstermesi durumu; kirliliğin parçalanma hızı, arıtma sistemindeki kirliliğin yoğun olup olmaması ve kirlleticileri yükseltgeyerek parçalanmasına neden olan radikallerinin oluşumuna bağlı olarak değişim gösterir.

Kirliliğin başlangıç konsantrasyonu belirli bir düzeye kadar artırılması durumunda yükseltgeme yapan maddeler ile kirlilik oluşturan moleküller arasında oluşan reaksiyonun hızı artış göstermektedir. İlk durumunda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanır. Fakat aşırı kirli ortamlarda ise yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesinde azalma olacaktır. Aşırı kirlilik durumunda kirlletici maddeler, yarı iletkenin yüzeyine kaplanır. Bu bölgelerin üzerine ışın göndermekle aktif hale geçemez. Yükseltgenme için gerekli olan $\text{OH}^\cdot$ ve $\text{O}_2^\cdot$ radikallerinin oluşmasını engelleyerek, fotokatalitik olarak parçalanmasını yavaşlatmaktadır (Saqib & Muneer, 2003: 37-49).

2.6.5 Su Moleküllerinin Ortamda Bulunması

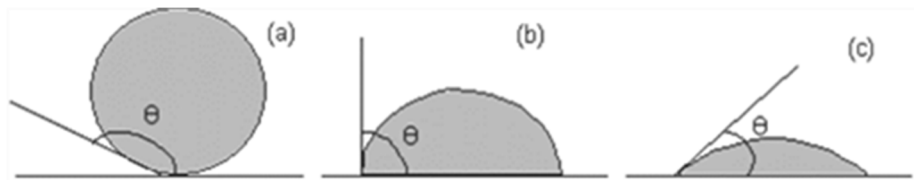
Fotokatalitik aktivite üzerinde su moleküllerinin etkisi önemlidir. Fotokatalize maruz kalan su molekülleri, ultraviyole ışınları ile yarı iletkenin etkileşmesi sonrası, hidroksil radikallerini oluşturmak üzere ayrışır. Su moleküllerini içermeyen fotokatalitik reaksiyonda, yükseltgen olarak davranıp kirlilik moleküllerinin parçalayan hidroksil ve/veya peroksit radikalleri oluşmaması nedeniyle fotokataliz tepkimesinin hızı düşmektedir. Fotokataliz çalışmalarında,

yarı iletkenin tanecik olarak ve ince bir film olarak kullanılması durumunda, yarı iletkenlerin yüzeyinin hidrofilik özellik kazanması hali önemlidir. Hidrofilik yüzey oluşumu şematik olarak aşağıda şekil 2.11 de verilmiştir.



Şekil 2.11 Hidrofilik Yarı İletken Yüzey Mekanizması

TiO₂ ile hidrofilik bir yüzey oluşturmak ve hidrofilik özellik kazanırmak için öncelikle Ti⁴⁺ durumundan elektronlar tarafından Ti³⁺ haline indirgenirken, boşlukları (h⁺_{DB}) oksit anyonlarını yükseltmektedir. Bu işlem sonrasında ise oksijen atomları yüzeyden uzaklaşarak oksijen boşluklarının oluşturur. Bu boşluklara su molekülleri bağlanarak hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlar. Böylece yüzeye hidrofilik özellik kazandırılmış olmaktadır. Bu yüzey kısa ısındığında, yüzeyin suya göre temas açısı sıfıra yaklaşmaktadır. Su damlacıkları yüzeyde çok ince bir film halinde dağılırlar (Mardare vd., 2007: 6474-6478). Bir yüzeyin hidrofilik özelliği, yüzeye polar moleküllerin (örneğin su moleküllerinin) damlatılmasıyla, yüzey ile oluşturdukları 'yüzey temas açısının' hesaplanmasıyla anlaşılır. Sıfır dereceye yakın temas açısı, yüzeyin o oranda hidrofilik olduğunu gösterir. Bu durum Şekil 2.12'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Hidrofilik ve Hidrofobik Yüzeylerdeki Temas Açılarının Gösterimi
(a) Hidrofobik Yüzey (b) Kısmen Yüzeyi Islatan Sıvı (c) Hidrofilik Yüzey
(Mardare vd., 2007: 6474-6478)

Hidrofilik bir yüzeyde kirlilikler yüzeyde homojen dağıldığı için yüzeyde parçalanarak ortamdan uzaklaştırılır. Yüzeylerin nano maddelerle hidrofilik özellik kazandırılmasıyla yüzeylerin kendi kendini temizlemesinde önemli bir yeri bulunmaktadır.

2.6.6 Fotokatalizör Miktarının Etkisi

Fotokatalitik çalışmalarda en yüksek fotokatalitik aktivitenin gösterildiği durumdaki madde miktarının tespit edilmesi önemlidir. Bu durumda yarı iletken yüzeyine düşen ışınların hepsinin soğurulabilmesi ve ihtiyaçtan fazla fotokatalizör kullanılmaması dolayısıyla tasarruf sağlanmaktadır. Bu durum aynı zamanda kirlilik konsantrasyonu ile doğrudan ilgilidir (Neppolian vd., 2002: 1173-1181).

Fotokataliz reaksiyonlarında katalizör miktarının etkisi için tepkimenin gerçekleştirildiği ortam dikkate alınarak iki farklı durumda değerlendirme yapılmalıdır.

Fotokatalitik parçalama reaksiyonu, fotokatalizör ve kirlilik molekülleriyle bir arada bulunduğu bir ortamda gerçekleşmesi durumunda fotokatalizör süspanse halde ise katalizör miktarı değiştikçe fotokatalitik aktivitesi değişim gösterecektir. Burada en iyi verimin alınacağı miktarının ne olacağı ise, fotokatalistin sentez yöntemine, yüzeyin özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb) ve parçalanması gereken molekül yapısına bağlı olarak değişecektir. Katalizör miktarı arttıkça kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da doğrusal artış göstermektedir. Fotokatalizör miktarı belirli bir miktarın üzerinde olduğu durumda fotokatalitik parçalanma hızı düşebilir. Fotokatalizör derişimi artması durumunda süspanسیون üzerine gönderilen ışın etkisiyle uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşememiş temel halde bulunan tanecikler de bulunacağından, fotokatalitik aktivite gösteren taneciklerin deaktive olmasına neden olacaktır.

Eğer fotokatalitik reaksiyon, kaplanmış yüzeyde gerçekleşmesi durumunda, kaplamanın bileşimi fotokataliz tepkimesini değiştirdiği için önem kazanmaktadır. İnce film fotokatalizörlerde, kaplamadaki yarı iletkenlerin oranları artmasıyla fotokatalitik parçalanma hızında artış gösterir. Bunun nedeni yüzey alanındaki artış nedeniyle, yüzeyin hidrofilik hale gelmesi olarak açıklanmaktadır.

2.7 Nano Titanyum Dioksit Fonksiyonlaştırma Metodları

Çevre kirliliğini önlemek için TiO_2 ile yapılan fotokatalitik çalışmaların geleneksel ve ileri arıtma yöntemlerle rekabet edebilmesi için TiO_2 'in fotokatalitik etkinliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. TiO_2 daha aktif hale getirilerek TiO_2 'in geniş bant aralığını daha dar bölgeye çekilmesi ile sağlanmaktadır. Bu durum düşük enerjili görünür ışıktan yararlanma artarken, diğer taraftan elektron-boşluk çiftlerinin tekrara birleşmesinin önüne geçilmesi sağlanacaktır. Fotokatalitik etkinliğin artırılması fotokatalizörün UV ışın ya da gün ışığı altındaki kuantum veriminin (Φ) artması ile gerçekleştirilebilir. Fotokimyasal reaksiyonlarda kuantum verimi, tepkime hızının (r) absorblanan ışık şiddetine (I_a) oranı ($\Phi = r / I_a$) şeklinde denklemlerle gösterilir. Fotokimyasal tepkimelerin başlangıç basamağı olarak kabul edilen birincil fotokimyasal tepkimelerin verimi en çok 1 iken, radikaller nedeniyle fotokimyasal zincir reaksiyonları verimi 1'den daha büyük olabilmektedir (Sarıkaya, 2004).

Aşağıda belirtilen yöntemlerden bazılarında, TiO_2 'in geniş bant aralığını daha dar bölgeye çekerek düşük enerjili görünür ışıktan daha da faydalanmayı sağlarken, bazıları da elektron-boşluk çiftlerinin tekrara birleşmesine engel olarak bu yapıların yaşam sürelerini uzatarak radikal grupların ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OOH}$) oluşumunu sağlar. Burada oluşan radikal gruplar TiO_2 ile yapılan arıtma yöntemlerinin işleyişinde önemli rolü bulunmaktadır.

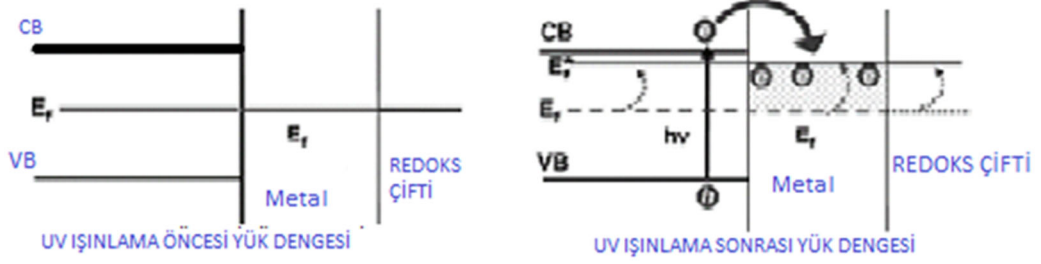
Fonksiyonlaştırma amacıyla kullanılan yöntemler arasında en yaygınları ise; katkılandırma (doping), boya ile duyarlaştırma, yüzey fonksiyonlaştırma ve farklı bir nano malzeme ile hibritleşme yöntemleridir (Park vd., 2013: 1-20).

2.7.1 Yüzeyde Metal Biriktirme (Kaplama) ile Fonksiyonlaştırma

Titanyum dioksit yüzeyinin nano boyutlu metaller kullanılarak fotokaplama yapılması, yüzey üzerine yapılan modifikasyon çalışmalarında yoğun olarak kullanılmaktadır (Park vd., 2013: 1-20).

Altın, gümüş, paladyum platin, rutenyum ve rodyum gibi çeşitli metal yüzeyde metal biriktirme nano malzeme sentezi amacıyla kullanılmaktadır. TiO_2 'in yüzeyinin bu parçacıklarla kaplanması, fotokatalitik özelliklerini değiştirmektedir.

Örnek olarak, Altın ve TiO_2 arasında yük dağılımını aracılığıyla oluşan Fermi düzeyi dengelenmesini ultraviyole ışınlarıyla uyararak aktiveştirmekte, fermi düzeyinin -22 mV kadar kaymasına sebep olur. Fermi düzeyinde pozitiften negatif potansiyele doğru oluşan bu kaymada, Altın ve TiO_2 ara yüzeyleri arasındaki (schottky birleşim noktası) elektron iletimini daha verimli duruma getirerek fotokatalitik reaksiyonlarda daha etkili olmasını sağlar (Subramanian vd.,2004:4943-4950). Şekil 2.13’de şematik olarak fermi düzeyindeki bu değişim gösterilmiştir.



Şekil 2.13 UV Işınları Altında Fermi Düzeyindeki Değişim

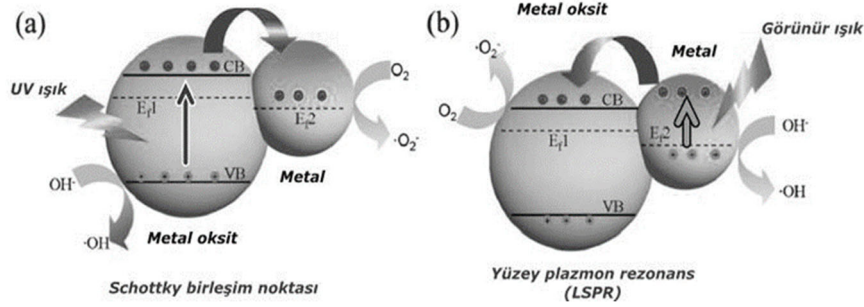
LSPR (lokalize yüzey plazmon rezonans) terimi ise, ışıkla uyarılmış metalik nanoparçacıklardaki toplu halde gerçekleşen serbest elektron salınımlarını ifade eder. Özellikle altın ve gümüş nanoparçacıklarını, fotokatalizör ile sahip oldukları LSPR özelliklerinden faydalanılması amacıyla genel olarak TiO_2 fotokatalizörü ile birlikte kullanılır. Bu olay çoğunlukla 10-200 nm aralığında parçacık boyutuna sahip metalik nanoparçacıklarda gerçekleşmekte ve büyük ölçüde partikül büyüklüğü, şekli ve yerel dielektrik ortamı gibi parametrelere bağlı olarak değişir (Park vd., 2013: 1-20).

Au/ TiO_2 fotokatalizör sisteminin görünür ışıktaki gösterdiği aktivitenin metal nanoparçacıkları etrafındaki elektrik alanının artmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Hou vd., 2011: 149-153).

Altın, Gümüş gibi nanoparçacıkların bu plazmon absorblama özelliği sayesinde bu metaller görünür ışıktaki çalışan fotokatalizörlerde kullanılabilmesine imkân sağlar. Bu metaller ile TiO_2 fotokatalizörü kullanılması durumunda, elektronların foto uyarılmış altın nanoparçacıklarından ($\lambda > 420$ nm) TiO_2 'in iletkenlik bandına geçtiği belirlenmiştir. Bu şekilde yükseltgenen bu altın nanoparçacıklarının yaklaşık 550 nm olan spesifik absorpsiyon bandında bir azalma oluşur. Alkol veya

Fe^{+2} iyonu gibi bir elektron vericinin de eklenmesi ile bant tekrar eski haline dönüşür (Tian ve Tatsuma, 2005: 7632-7637).

Şekil 2.14'de LSPR (lokalize yüzey plazmon rezonans) özelliği schottky birleşimi özellikleri şematik gösterilmiştir.



Şekil 2.14 TiO_2 / Nano Metal Yük Transfer Mekanizmaları a) UV Işık Etkisi Altında b) Görünür Işık Etkisi Altında

Literatürde Au, Pt ile TiO_2 yüzeyi kaplama çalışmalarında; Li ve arkadaşlarının (2007) yaptığı bir çalışmada UVA (λ : 365nm) ışık altında, 0,6 mM fenolün fotokatalitik fotoparçalanma deneylerinde, yüzeyi altın nanoparçacıkları ile kaplanmış TiO_2 kullanılmış ve yüzeyi metal nanoparçacıkla kaplanmayan TiO_2 den 3,5 kat fazla fotokatalitik parçalanma oranı sağlamışlardır.

Titanyum ve Nano boyuttaki platin parçacıkları, uzun süreli UV ışınlarına maruz kaldığında TiO_2 yüzeyinden kolayca ayrılabilmesine veya etkisiz hale gelebilmesine rağmen, TiO_2 yüzeyleri tarafından sıkı bir şekilde tutulurlar. Yüzeyde tutunan platin nanoparçacıklarının asıl görevi ise TiO_2 'i elektronca azaltmak amacıyla iletkenlik bandında bulunan elektronları çekerek fermi enerji düzeyini dengede tutmaktadır. Böylece TiO_2 /metal ara yüzeyindeki (schottky birleşim noktası) yük ayrımı desteklenerek elektron-boşluk çiftlerinin yeniden bir araya gelmeleri azaltıcı rol oynar. Bu özelliği nedeniyle platinin, fotokatalitik oksidasyonu olumlu olarak etkilemesi sağlanmış olur.

Altın ile yapılan çalışmada ise, Au/ TiO_2 fotokatalizör sisteminin görünür ışık altında gösterdiği aktivitenin metal nanoparçacıkları etrafında elektrik alanının artmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Hou vd., 2011: 149-153).

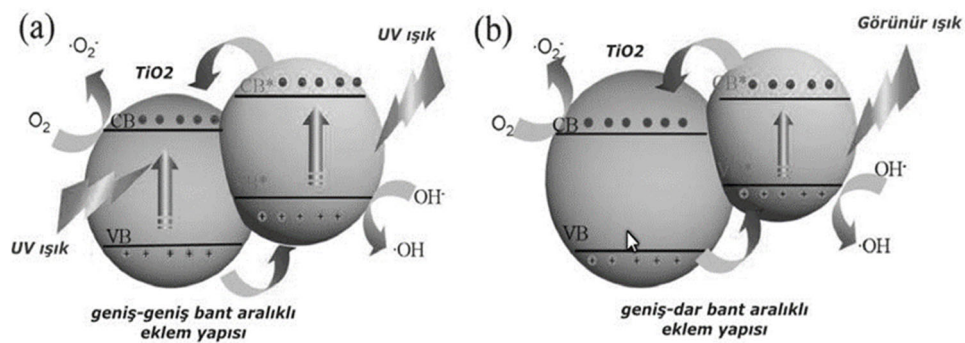
2.7.2 Farklı Yarı İletkenler ile İkili Heterojen Kompozit Yapılar Oluşturma

Bu yöntemde yarı iletken- TiO_2 heterojen sistemleri foto katalitik aktiviteyi geliştirmek maksadıyla geniş-geniş ya da geniş-dar bant aralıklı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde yarı iletken yerine genellikle yarı iletken oksitler ve yarı iletken sülfürler özellikle tercih edilmektedir (Jing vd., 2013: 9509-9549).

Bunlar arasında yarı iletken oksit olarak; WO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , yarı iletken sülfür olarak ise PbS , CdS , Bi_2S_3 en çok kullanılanlardır (Jing vd., 2013: 9509-9549).

Yukarıda belirtildiği şekliyle iki farklı bant seviyesine sahip farklı yarı iletkenler birbirleriyle potansiyel sağlayabilirler. Bu heterojen sistemlerinin sentezinde genellikle yüzeyi kaplanacak TiO_2 nano parçacıklarının ana destek yapı olarak hazırlanması ve yüzeye kaplanacak yarı iletkenin yüzeyde kontrollü bir şekilde çoğaltılması olmak üzere iki aşamalı gerçekleşir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli husus daha etkili bir kompozit yapı oluşturabilmek için yarı iletkenin, TiO_2 yüzeyinde homojen olarak dağıtılmasıyla hazırlanır.

Şekil 2.15’de hem UV ışık altında çalışan geniş-geniş bant aralıklı ikili kompozit yapı ile geniş-dar bant aralıklı ikili kompozit yapıların çalışma mekanizmaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.15 İkili Kompozit Yapılar a) Geniş-Geniş ve b) Geniş-Dar Bant Aralıklı İkili Yarı İletken Kompozitler

Görünür güneş ışığından faydalanmaya yönelik çalışmalar çoğunlukla yapılan kompozit uygulamalar olup 400 nm ile 800 nm bandında gerçekleştirilmektedir (Park vd., 2013: 1-20).

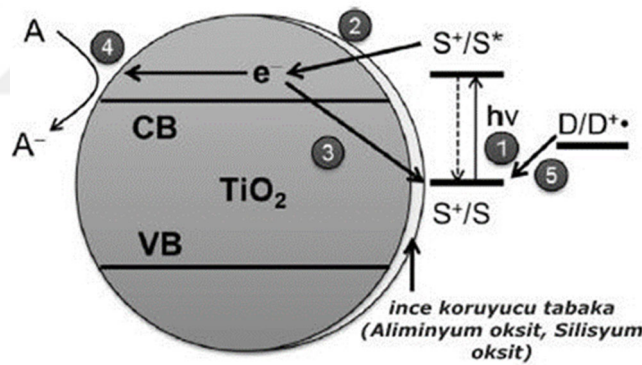
Sülfür sınıfı yarı iletkenlerle görünür güneş ışığından faydalanılan çalışmalar daha çok yapılmaktadır. Bunlar içerisinde kadmiyum sülfür (CdS) ve bizmut sülfür (Bi_2S_3) daha etkili kompozit yapılar oluşturmaktadırlar.

2.7.3 Boya ile Duyarlaştırma

Organik ya da inorganik boyalarla TiO_2 'in görünür ışığa karşı duyarlı hale getirilerek güneş pilleri hazırlama ve suyun fotokatalitik olarak ayrıştırılması konusu nanoteknoloji konusunda çalışan bilim insanlarının oldukça ilgisini çekmektedir (Park vd., 2013: 1-20).

Bu amaçla için kullanılan boyalar içerisinde boya olarak Kumarin 343, Rodamin B, acid orange 7 gibi metal içermeyen boyalar ya da Rutenyum ve kalay-porfirin gibi metal kompleksli boyalar bulunmaktadır.

Boya ile aktive edilmiş Titanyum dioksitin görünür ışık altında ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 5 aşamada gerçekleşen fotokimyasal reaksiyon mekanizması şematik olarak Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Boya ile Duyarlaştırılmış TiO_2 'in Görünür Işıkla Etkileşimi

Bu basamaklar ise şu şekilde açıklanabilir; Birinci basamakta görünür ışık ile uyarılan duyarlaştırıcı (S) elektronlarının iletkenlik bandına geçer (1). İkinci basamakta uyarılmış duyarlaştırıcıdan TiO_2 'in iletkenlik bandına elektron transfer olur (2). Üçüncü basamakta elektron-boşluk çiftleri tekrar oluşabilir (3). Dördüncü basamakta ise elektron alıcı bir gruba (A) elektron aktararak indirgenir (4). Beşinci ve en son basamakta elektron verici bir grup (D) elektron vermesi ile duyarlaştırıcı tekrar aktifleşmiş haline döner (5).

TiO₂ parçacıkları elektronların değerlik bandındaki boşluklara geri dönmesini engellemek amacıyla önleme görevi yapacak koruyucu ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Bazı hallerde ikinci basamakta gerçekleşen elektron aktarım mekanizmasında bu bariyerden etkileme olabilmekte ancak boyaların son derece hızlı elektron aktarım özelliğinden dolayı bu etkilenme dikkate alınmamaktadır (Pan vd., 2011: 10000-10002).

TiO₂/Al₂O₃/Pt yapısının boya ile duyarlaştırılmasıyla görünür ışık altında, karbon tetraklorürün deklorlanması ve H₂ elde edilmesi amacıyla çalışılmıştır. Özellikle alüminyum oksitinde koruyucu tabaka olarak kullanılması ile elektronların rekombinasyonu önemli ölçüde azaltma sağlanarak fotokatalitik parçalanma oranı yükseltilmiştir. Burada özellikle alüminyum oksitinde koruyucu tabaka olarak kullanılması elektronların bir araya gelmelerini önemli ölçüde azaltarak fotokatalitik bozunma etkisini artırmıştır. Yapılan bir diğer çalışmada duyarlaştırıcı boya olarak metal kompleks esaslı kalay-porfirin kullanılmış ve 4-nitrofenolün görünür ışıkta fotokatalitik bozundurma deneyleri yapılmıştır (Kim vd., 2008: 491-499). Yapılan duyarlaştırma ile fotokatalitik parçalama oranında 19 katlık bir artış elde edilmiştir.

2.7.4 Metal veya Ametal Katkılandırma (Doping)

TiO₂'in fonksiyonlaştırılması için metal ve ametal doplama yapmanın amacı; elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesini geciktirerek bant aralığında kusurlu bölgeler yaratmak ve elde edilen fotokatalizörün görünür ışık altında aktive gösterir duruma gelmesidir (Park vd., 2013: 1-20).

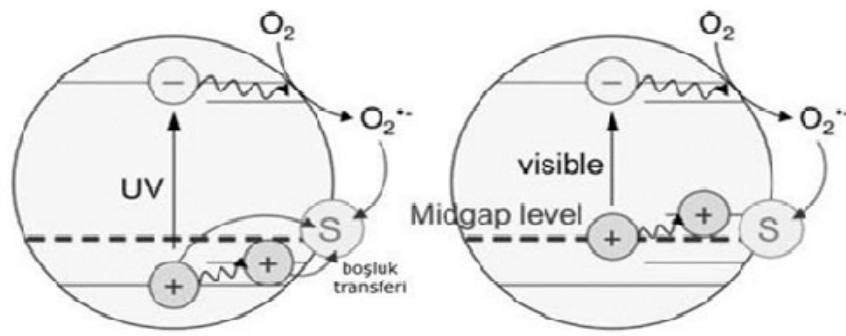
Bu işlem aynı zamanda doplama olarak da isimlendirilir. Bu yöntemde katkılandırıcı madde (dopant) olarak çeşitli geçiş ve soy metalleri ya da ametaller kullanılmaktadır. Burada yeni sentezi yapılacak fotokatalizörün aktivitesinin belirlenmesinde, dopant türünün seçimi önem kazanmaktadır. Örneğin kloroformun UV ışık ($\lambda > 320\text{nm}$) altındaki fotokatalitik bozundurulma çalışmasında V(IV), Mo(V), Fe (III), Ru (III), Os (III), Re(V), Rh (III) gibi iyonlar ile doplama fotoaktiviteyi büyük ölçüde artırırken Al (III), Co (III), iyonları ise doplama fotokatalitik aktivitede tam tersi etki göstermektedir (Choi vd., 2002: 13669-13679).

Soy metallerin doplanması, geçiş metallerinin doplanmasına kıyasla daha az çalışılmaktadır. Kaplama yönteminde platin, altın ve gümüş gibi soy metaller daha çok nanoparçacık olarak yüzeye katalizör olarak kullanılmaktadır (Choi vd., 2009: 783-792).

Görünür ışık altında metilen mavisi ve fenolün fotokatalitik bozundurma deneyleri için yapılan bir çalışmada; dopant olarak platin ($Pt^{4+,2+}$), krom (Cr^{3+}), vanadyum (V^{3+}), demir (Fe^{3+}) ve rutenyum (Ru^{3+}) kullanılmıştır. Doplamanın görünür ışık absorpsiyonunu artırdığı ve anataz-rutil kristal faz dönüşümünü etkilediği görülmüştür (Choi vd., 2009: 783-792).

İlk defa Asahi ve arkadaşlarının (2001), uçucu organik bileşiklerin görünür ışık altında parçalanması için kullandığı metal olmayan dopantların kullanımı daha sonraları diğer araştırmacılar tarafından oldukça kapsamlı olarak çalışılmıştır.

Metal olmayan dopantlar arasında yapılan çalışmalarda en çok kullanılan Azot, Bor, Kükürt ve Karbon elementleridir. Buradaki amaç, oksijen elementinden daha düşük elektronegatifliğe sahip bu anyonların TiO_2 üzerine doplandığında TiO_2 'in valans bandındaki pozitif elektron boşluklarını valans bandından yukarı doğru iter. Böylece “mid gap” olarak bilinen yeni bir orta elektron boşluk seviyesi oluştururlar (Henderson, 2011: 185-297). Oluşan bu boşluk transferi şekil 2.17’de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.17 Ametal Dop edilmiş (S, C, N) TiO_2 Boşluk Transferi Mekanizması (Henderson, 2011: 185-297)

2.7.5 Çeşitli Nano Malzemeler ile Hibrit Yapılar Oluşturma

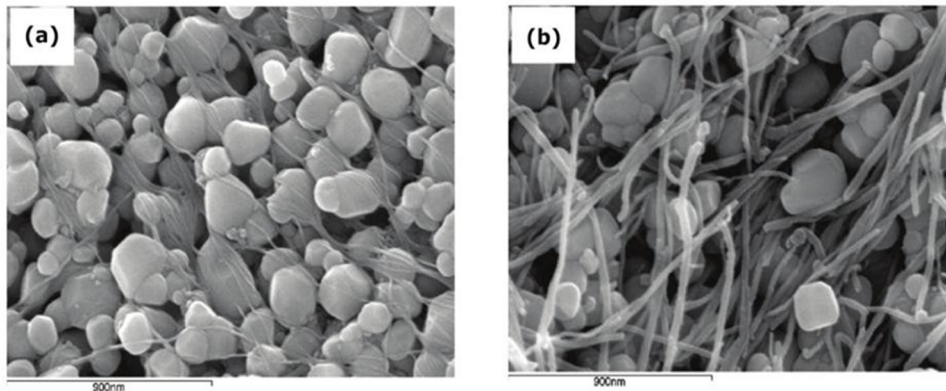
Nano boyutlu karbon yapıların sahip oldukları özel elektronik karakteri nedeniyle, yarı iletken/karbon heterojen yapıli kompozit fotokatalizörlere son zamanlarda ilgi artmıştır. Bu malzemeler arasında karbon nanotüpler (CNTs), fullerenler (C60) ve grafenleri sayabiliriz. En çok kullanılanlar ise karbon malzemelerden üretilenlerdir (Jing, vd., 2013: 9509-9549).

Heterojen yapıli kompozit fotokatalizörlerin mekanizması, ışıkla uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin daha etkili bir şekilde ayrılmasına katkıda bulunarak fotokatalitik performansını yükseltirler.

Hibrit fotokatalizörlerde kullanılan karbon nanotüpler birçok üstün özellik içerirler. Bunlardan birincisi yüksek elektron depolama oranı, ikincisi fotoduyarlastırıcı gibi etki göstererek ışık absorpsiyon dalga boyunu görünür ışık bölgesine çekmesi, üçüncüsü de adsorpsiyonu artmasını sağlayan yüksek özgül yüzey alanı içermesidir (Jing, vd., 2013: 9509-9549).

TiO₂ ile hibrit fotokatalizör oluşturmak amacıyla tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp yapıları kullanılarak yapılan çalışmada, UV ışık altında fenolün fotokatalitik parçalanma deneyleri yapılmış ve TiO₂ yüzeyinde daha iyi yayılmasından dolayı tek duvarlı karbon nanotüp hibrit fotokatalizörü (SWCNT), çok duvarlı karbon nanotüp hibrit fotokatalizöründen daha iyi sonuç vermiştir (Yao, vd., 2008: 4952-4957).

Şekil 2.18’de bu karbon nanotüplerin ayrı ayrı TiO₂ yüzeyindeki dağılımları SEM görüntüsüyle gösterilmiştir (Yao, vd., 2008: 4952-4957).



Şekil 2.18 Hibrit Fotokatalizörlerin (a) TiO₂/SWCNT (b)TiO₂/MWCNT Hibrit SEM Görüntüsü a-Tek Duvarlı (SWCNT) b- Çok Duvarlı (MWCNT)

Literatürde karbon esaslı yapıların dışında bazı çalışmalarda nanomalzeme olarak poliokso metalatlar (POM) ya da çeşitli gözenekli yapılar (zeolitler vb.) kullanılmaktadır (Noorjahan vd., 2004: 209-213).

2.7.6 Yüzey Adsorbanları ile Fonksiyonlaştırma

Bu yöntemde metal oksitlerin (TiO_2 , SiO_2 , ZnO , SnO_2 , Al_2O_3) yüzeylerinin fonksiyonlaştırılması için çeşitli organik ve inorganik yüzey adsorbanları fonksiyonlaştırma amacıyla kullanılmaktadır. Burada fonksiyonlaştırıcı atom veya moleküllerinin, metal oksit yüzeylerine kimyasal olarak adsorbsiyonuyla (kemisorpsiyon) gerçekleşmektedir.

Buradaki fonksiyonlu grup ligandlarının TiO_2 yüzeyine kemisorpsiyonu gerçekleşme şekilleri ise; tek dişli, çok dişli ve şelat yapısında ligand değişimi veya ligand oluşumu durumu görülebilmektedir (Neouze and Schubert, 2008: 183-195).

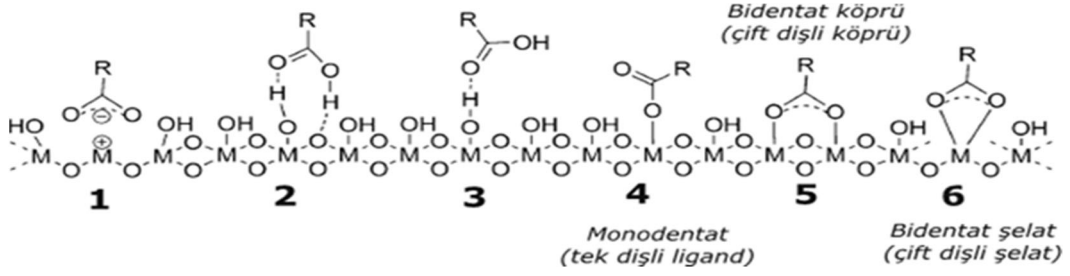
İnorganik yüzey adsorbanları arasında en çok kullanılan florür, iyodat, fosfat, sülfat ve karbonat iyonları sayılabilir.

Organik yüzey adsorbanları arasında en çok kullanılanlar ise; karboksilik asitler (formik asit, asetik asit, propanoik asit, benzoik asit, okzalik asit vb.), aminler, alkinler, alkenler, alkoller, aldehit ve ketonlar, aromatik bileşiklerden (pridin, benzen, katekol), yüzey aktif maddeler (Triton X-100 vb.) ve çeşitli polimerler (polianilin, politiyofen) sayılabilir (Park vd., 2013: 1-20; Diebold, 2003: 53-229).

2.7.6.1 Organik Yüzey Adsorbanları Kullanılarak Yüzeyde Fonksiyonlaştırma İşlemi

TiO_2 'in fonksiyonlaştırılması amacıyla karboksilik asitler organik yüzey adsorbanları arasında çoğunlukla kullanılan organik moleküldür (Pujari vd., 2014). Yapılan birçok çalışmada karboksilik asitlerin, TiO_2 yüzeyine birkaç farklı bağlanma biçimi ile adsorbe olduğu açıklanmıştır (Pujari vd., 2014).

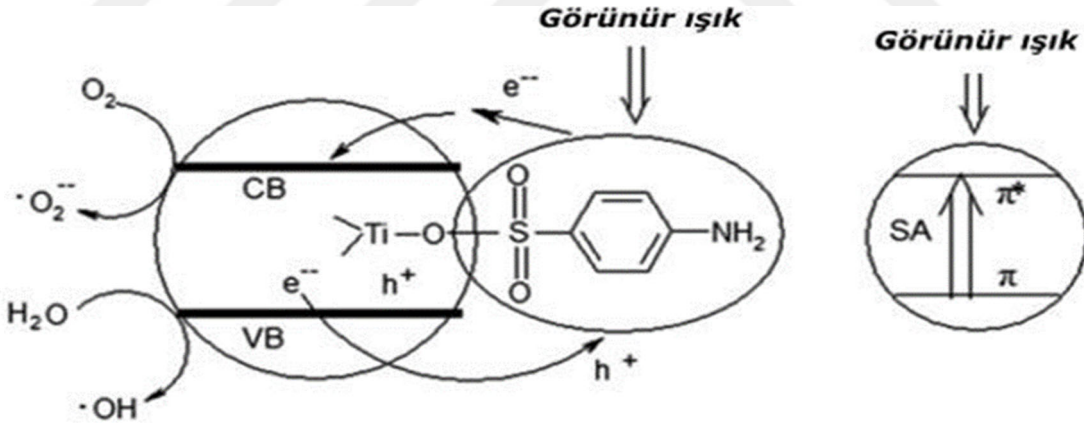
Karboksilli asitin TiO_2 yüzeyine bağlanma şeklinde oluşan iç ve dış alan etkisi şematik olarak şekil 2.19 da gösterilmiştir.



Şekil 2.19 Karboksilik Asitlerin TiO_2 Yüzeyine Bağlanma Biçimleri (M: Ti)
(Pujari vd., 2014)

Karboksilli asitlerde iç ve dış alan bağlantı türlerini gösteren bu şemada, (2) ve (3) numaralı bağlanma hali hidrojen bağı etkileşimlerinin etkili olduğu dış alan kompleksi bağlanma türlerini gösterirken, (4), (5) ve (6) numaralı bağlanma şekilleri karboksil grubu oksijenleri ile titanyum atomları arasındaki koordinasyon bağlarının etkili olduğu iç alan kompleksi bağlanma türlerini göstermektedir. Bir (1) numaralı bağlanmada ise Lewis asidi gibi davranan titanyum atomları ile COO^- konjuge bazı arasındaki iyonik bağlar etkili görev yapmaktadır.

TiO_2 yüzeyine adsorbe olan sülfanilik asidin (SA) görünür ışık altında TiO_2 'in fotokatalitik mekanizması şekil 2.20'de verilmiştir.

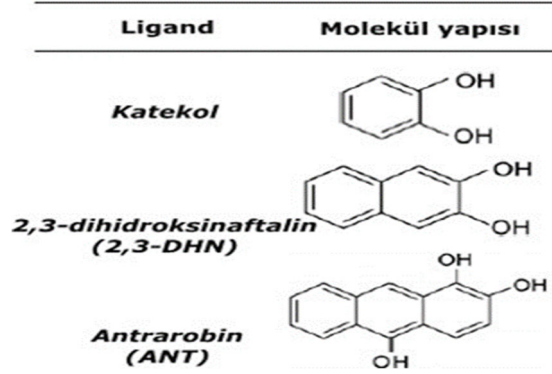


Şekil 2.20 Sülfanilik Asit ile Modifiye Olmuş Nano- TiO_2 'nin Oksidasyon Mekanizması

Bu yapılara ilaveten organik adsorbanlar arasında katekol, dopamin, nitro dopamin, DOPA (3,4-dihidroksifenilalanin) ve gallik asit bu amaçla kullanılabilir. Organik adsorbanlara arasında katekol içerenlerin avantajları vardır.

Bunlar ise; çok geniş aralıkta ve farklı yüzey türleri ile reaksiyona girebilmesi, dopamin ve gallik asit gibi özel katekol türevlerinin yüzeylere son derece güçlü bir şekilde bağlanabilmesidir. Ayrıca bu bağlanmada ortamın ısıtılmasına gerek

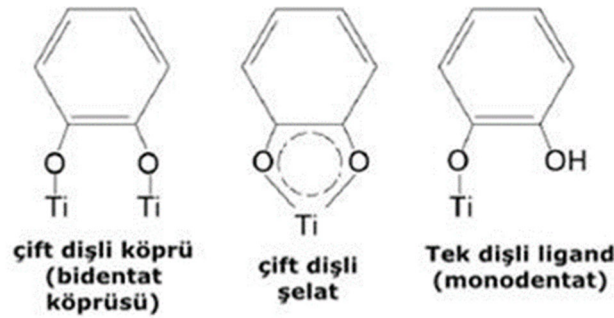
olmamasıdır. Adsorban olarak kullanılan bazı ligandların molekül yapıları Şekil 2.21’de gösterilmiştir.



Şekil 2.21 Adsorban Olarak Kullanılan Ligantların Molekül Yapıları (Savic vd., 2012)

Birçok literatür çalışmasında ise bu katekol ve türevi bileşiklerin, TiO_2 yüzeyine 3 farklı olası ligand bağlanma şekliyle adsorbe olduğunu belirtmişlerdir (Pujari vd., 2014: 6322-6356).

Bu bağlanma şekilleri çift dişli şelat, tek dişli (monodentat) ligand ve çift dişli (bidentat) köprü yapılarından oluşur. Katekolün Nano TiO_2 yüzeyine bağlanma şekilleri Şekil 2.22’de gösterilmiştir.



Şekil 2.22 Katekolün Nano TiO_2 Yüzeyine Bağlanma Durumları

2.7.6.2 İnorganik Yüzey Adsorbanları Kullanılarak Yüzeyde Fonksiyonlaştırma İşlemi

Metal içermeyen inorganik anyonlar, TiO_2 fotokatalizörü yüzeyine adsorblanarak fotokatalitik özelliğini önemli ölçüde değiştirmektedir (Park vd., 2013: 1-20).

İnorganik adsorbanlar içerisinde bu amaçla kullanılanlar; İyodat Florür (F^-), (IO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve karbonattır (CO_3^{2-}) anyonlarıdır. Ancak tüm bu anyonlar içerisinde florür, florun en elektronegatif ve en reaktif element

olmasından dolayı diğerlerinden daha fazla ilgi çekmektedir. Yüzeyi florlanmış TiO_2 fotokatalizörleri (F^- - TiO_2) üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Park vd., 2013: 1-20).

TiO_2 yüzeyinin florlanması teorik olarak, florür anyonları ile su içerisinde iken TiO_2 yüzeyinde oluşan hidroksil gruplarının ligand değişim reaksiyonu vermeleri sonucunda oluşmaktadır.

Bu reaksiyon denklemi Eşitlik 2.19’da verilmiştir.



TiO_2 yüzeyine iki şekilde florlama yapılmaktadır. Bunlar ise, sentez sonrası florlama (post-synthesis) ve sentez ile eş zamanlı(in-situ) florlama yapılmasıdır (Liu vd., 2012).

Sentez sonrası florlama işlemi oldukça basit bir işlemle, fotokatalizör flor içerikli sulu çözeltiler (NaF , HF , NH_4F , NH_4HF_2 vb.) içerisinde tutulması durumunda ya da susuz haldeki hidrojen florur atmosferine maruz bırakılarak fonksiyonlaşma gerçekleşir.

Her iki halde sentezlenen yeni F-TiO_2 foto katalizörlerinin yüzey özellikleri geliştirilebilir. Ayrıca buna ilave olarak in-situ sentez ile TiO_2 nano parçacıklarının kristal yapısını ve büyüklüğünü kontrollü bir şekilde belirlemek mümkün olabilir. TiO_2 ‘in sentez sonrası (post-synthesis) florlama yöntemi, florürün TiO_2 yüzeyine bağlanması Langmuir tipi adsorbsiyonu ile ilişkilidir olup büyük ölçüde içinde bulunduğu çözelti ortamının pH değerine göre değişmektedir. Yapılan bir çalışmada florun TiO_2 yüzeyine adsorbsiyonu için en ideal ortamın pH 3-5 asidik ortam olduğu, pH 8’ in üzerindeki pH değerlerinde yüzey florlama işleminin gerçekleşmediği açıklanmıştır (Minero vd., 2000: 2632-2641).

Fosfat anyonları ile yapılan bir çalışmada, sol-jel hidrotermal yöntemle sentezlenen anataz TiO_2 nano kristallerinin fosforik asit ile fonksiyonlaştırılması ile termal kararlılığı artırılmış olup, anataz kristal yapısı bozulmadan yüksek sıcaklıklarda (700 °C) kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu fosfatlı anataz TiO_2 nano parçacıklarının, Rodamin B ve fenolün fotokatalitik parçalanmasında kullanılmış hem sentezlenen saf TiO_2 den hem de ticari degussa

Şekil 2.23 TiO₂ Yüzeyinin Kristal Fazı Dönüşümleri (Fosfat İçeren ve İçermeyen) (Jing vd., 2012: 3340-3349)

48

NANO YAPILI TİTANYUM DİOKSİT SENTEZ YÖNTEMLERİ VE UYGULAMA ALANLARI

3.1 Nano yapılı (NY-TiO₂) Titanyum Dioksit Sentez Metotları

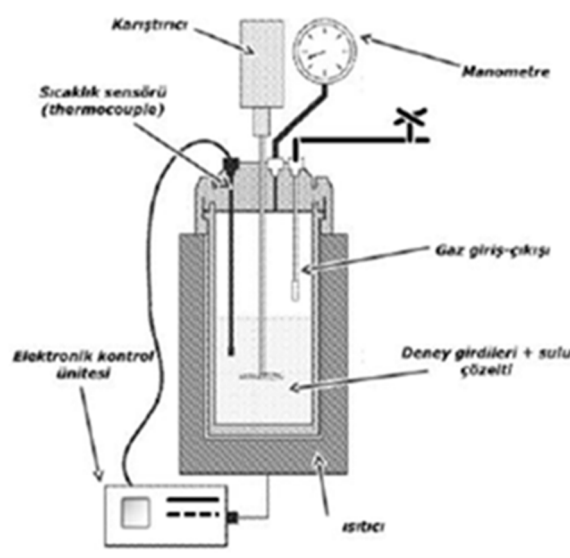
Başlıca nano yapılı TiO₂'in (NY-TiO₂) sentez yöntemleri; hidrotermal, sonokimyasal, sol-jel, solvotermal, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, elektrokimyasal ve mikrodalga yöntemi olarak sayılabilir (Chen and Mao, 2007: 2891-2959). Nano yapılı TiO₂ (NY-TiO₂) çok geniş kullanım alanı olması nedeniyle nano malzemeler içinde önemli bir yere sahiptir.

Üretim teknikleri arasında en yaygın ve iyi sonuç verensentez yöntemleri; sol-jel ve hidrotermaldir. Bu yöntemlerde elde edilecek ürünlerin morfolojisini, parçacık boyutunu ve kristalleşme durumunu kontrol etme gibi avantajları bulunmaktadır. Aşağıdaki bölümlerde, NY-TiO₂ üretim yöntemleri ve teknikleri açıklanmış olup, çalışmalarımız esnasında bu yöntemlerden sol-jel ve hidrotermal yöntemle maddelerimiz sentezlenmiştir. Kullandığımız sentezleme yöntemleri hakkında detaylı bilgiler uygulama kısmında verilecektir.

3.1.1 Hidrotermal Yöntem ile Sentez

Bu yöntem kristal yapıda inorganik nano materyallerin elde edilmesi için kolay, verimli ve ekonomik bir yöntemdir. Bu sistemde otoklav olarak bilinen yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlara dayanıklı olan, sızdırmazlığı sağlanmış paslanmaz çelik ve PTFE kaplarda gerçekleştirilir. En önemli avantajı ise sıcaklık ve basınç kontrol altında tutulabilmesidir. Bu yöntemde sentez esnasında su veya sulu çözeltiler çözücü olarak kullanılır. Suyun kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklara, otoklav sistemi kullanılarak doymuş buhar basıncına ulaşıldığında çıkılabilmektedir. Otoklav iç basıncını, sıcaklık ve otoklav içerisine yerleştirilen çözeltilerin miktarı büyük ölçüde belirler (Chen ve Mao, 2007: 2891-2959).

Hidrotermal yöntemle NY-TiO₂ üretimi çoğunlukla teflon kaplar içeren küçük morey tipi otoklavlarda yapılmaktadır. Şekil 3.1’te şematik olarak bir hidrotermal otoklav sistemi gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Hidrotermal Otoklav Sistemi Şeması



Şekil 3.2 Hidrotermal Reaksiyon Kabı

Hidrotermal yöntem, 150-250 °C gibi bir sıcaklık aralığında istenen boyut, şekil, homojenlik ve yüksek bir kristallik derecesi olan TiO₂ partiküllerini hazırlamak için kullanılan önemli tekniklerden biridir. Bu yöntemin adından da anlaşıldığı üzere yüksek sıcaklıktaki su, başlangıç maddelerinin dönüşümünde önem arz etmektedir. Çünkü reaktörün buhar basıncı çok daha yüksek olmasından dolayı, yüksek sıcaklıktaki suyun yapısı oda sıcaklığında olduğundan farklılık göstermektedir.

Suda çözünürlük ve spesifik reaktiviteleri değişim gösteren reaktantların yüksek sıcaklıklarda özelliklerinde değişim meydana gelir.

Bu sistemde nanokristal yapıları üretimi sırasında, su basıncı, sıcaklık, işlem süresi ve ilgili başlatıcı-ürün sistemi gibi parametreler, yüksek bir çekirdeklenme oranını ve uygun bir boyut dağılımını korumak için ayarlanabilmektedir.

Hidrotermal yöntem ile sabit basınç ve sıcaklıkta heterojen kimyasal reaksiyon çözücü ortamında gerçekleştirilir. Sentez işlemi kapalı ve sızdırmaz kaplarda yapılması nedeniyle kullanılan çözücülerde kayıp olmamaktadır. NY-TiO₂ partiküllerinin sentezi için seçilen çalışma şartları, genelde 200 °C'ye eşit veya daha düşük bir sıcaklıkta ve 100 bar ve daha altında gerçekleştirmek mümkündür. Bu reaksiyonlarda, sentezlenen nano boyuttaki partikül yüzeylerinde bir miktar alkoksit (OR⁻) ve hidroksil (OH⁻) gruplarını içerirler. Bu grupları içeren nano ölçekteki partiküller ile amaçlanan çalışmaya göre polar veya apolar çözücülerle şeffaf sol yapılar meydana getirebilirler.

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nanoyapılı tozlar aglomere olmayan homojen son derece saf ve yüksek kristal dağılıma sahiptir. Bu yöntemin avantajları arasında, kimyasal yönünün kontrol edilebilmesi, düşük sentez sıcaklıklarının üretilmesi, kalsinasyon ve mekanik öğütme gibi ek çalışmalara ihtiyaç duyulmaması sayılabilir. Belirtilen özellikler bu sistemin kullanımını cazip hale getirmiş olup araştırmacıların tarafından kullanılmasını imkân vermiştir. Bu yöntemin dezavantajı ise; sentezde kullanılan hidrotermal otoklav sisteminin pahalı olmasıdır (Sayılkan, 2007).

3.1.2 Sol-Jel Yöntemi

Bu yöntem, başlangıç malzemesi bir solüsyon içermesi bu solüsyon içinde sol ve jel yapılar oluşturulduğu için bu adla adlandırılmaktadır.

Oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı, hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Solü meydana getiren malzemelerde, moleküller arası Van Der Wals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi, yerçekimine göre daha büyük olması nedeniyle sol içindeki maddeler dibe çökme yapmaz. Molekül bu çözelti içerisinde genişlemesiyle büyük bir boyuta ulaşırsa oluşan bu maddeye jel denir. Bu yöntemde en önemli özellik

sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkânı olmasıdır.

Sol çözeltisi alkoksit çözeltisine belirlenen oranlarda asit eklenmesiyle oluşur. Bu çözeltiye su eklenmesiyle ise jel yapıdaki çözeltiler oluşmaktadır. Soler bir sıvıda kolloidal parçacıkların dağılımını gösterir. Jel ise ortalama boyutları mikrometre değerinden daha büyük olan polimerik zincirler ve mikron altı aralıkta gözenekleri olan birbirine bağlı yapılardır. Bu yöntemde kalsinasyon işlemi 500 °C'den yukarı sıcaklıklarda yapıldığı için, 30-100 nm boyutunda TiO₂ parçacıkları elde etmek mümkün olabilir.

Sol jel yönteminde, metal alkoksitler başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olup, tepkime; oda sıcaklığında, katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyonları tepkimesine dayanmakta olup nanomalzeme sentezi dört basamakta sınıflandırılır.

- Alkoksitlerin hidrolizi
- Peptidleşme/polimerizasyon,
- Jel oluşması
- Kalsinasyon/Sinterleme aşamaları

Sol-jel yönteminde alkoksitler, geleneksel organometalik başlangıç maddeleridir. Bilinen alkoksitler ise; Tetraetil ortosilikat (TEOS) Si (OC₂H₅)₄, Tetrametil ortosilikat (TMOS) Si (OCH₃)₄, Zr (IV)-propoksit ve Ti (IV)-butoksittir.

Sol jel reaksiyonu, su-alkol çözeltisi içindeki alkoksitin hidroliziyle başlamakta olup devamında poli kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir. Çözeltinin pH değişimiyle hidroliz olayı başlayabilir. Asidik sol çözeltilerde genelde şeffaf olan ortam bazik olduğunda opaklaşmaya döner (Jiu vd., 2007: 314–321; Özyıldız, 2006).

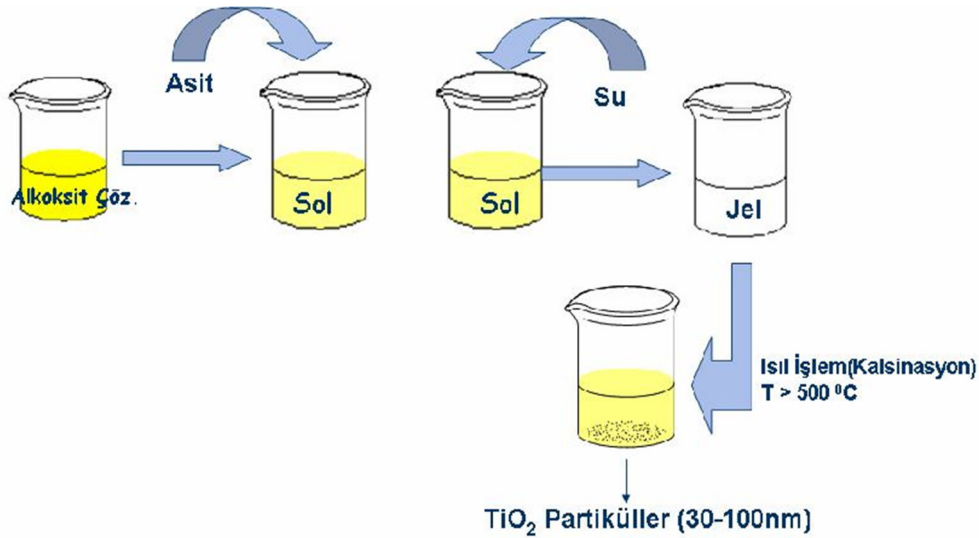
Alkoksit hidrolizi oluşması ise metal alkoksitlerin (M (OR)_n suyla beslenmesi ve kuvvetli karıştırma ile sağlanır. Hidroliz oluşması; su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleri ile polimerize maddeler oluşmakta olup bu polimerize yapılar yoğunlaşmasıyla bir süre sonra yoğun polimer kütlesi bütün çözelti ortamını kaplamış olur. Bu anda solden jele geçiş halidir (Eserci, 2007).

Reaksiyon hızı, bu alkil zincirlerinin büyüklüğüne göre artarken, parçacık boyutunun çok fazla etkisi yoktur (Tang vd., 2005: 543).

Peptidleşme ise, çöktirilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılması olay olup çöktirilerin çözücü içinde dağıtılmasıyla bir sol hazırlanmış olur. Kolloidal taneciklerin kararlılığı yüklü olmasına bağlı olduğu için elektrolitler, peptidleşme esnasında kolloidal çözeltilere yük vermek amacıyla kullanılır. Koagülasyonda ise sıfır elektrik yüklü kolloidal tanecikler nedeniyle peptidleşmenin aksine çökme olayı gerçekleşir. Negatif yüklü kolloidal çözeltiler OH^- iyonları ile (yani bazik maddeler ile), pozitif yük içeren kolloidal çözelti oluşması, H^+ iyonları ile (yani asitlerle) peptidleşme sağlanır. Ortamın asidik ve bazik durumuna göre (pH değeri) eklenecek asit miktarının belirlenmesi gerekir. Çözeltiye katılan elektrolit gerekenden az veya çok olması durumunda da peptidleşme gerçekleşmez.

Değişik metotlarla elde edilebilen inorganik sol ve jeller, bir sıvı ortamda çözünebilen kimyasal reaktan kullanılarakta direkt olarak sentez edilebilir. Başlangıç maddesi olarak Titanyum (IV) alkoksit kullanılması ve asit katalizli hidrolizini takip eden kondenzasyon tepkimeleriyle çok farklı TiO_2 nano malzemelerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir (Oskam vd., 2003: 1734-1738).

Sol-jel yöntemi ile TiO_2 nanopartiküllerinin üretimini şematik olarak şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Sol-Jel Yöntemiyle Nano-TiO₂ Taneciklerinin Sentezi (Sayılkan, 2007)

Sol gel çözelti ortamında Ti-O-Ti zincir yapısının büyümesi için reaksiyon karışımındaki düşük su oranı ve aşırı titanyum alkoksit bulunması tercih edilmektedir. Ti-O-Ti zincirlerinin büyümesi sık istiflenmiş üç boyutlu polimerik yapılar oluşturur.

Ti-OH çok miktarda oluşması üç boyutlu polimerik yapıların yetersiz büyümesi, gevşek istiflenmiş birinci dereceden parçacıkların oluşumuna neden olur.

Sol gel yöntemi ile TiO_2 sentezinde deneysel şartlar; pH değeri, kalsinasyon süresi, kalsinasyon sıcaklığı deneysel şartlar ve derişim gibi hazırlama koşullarının nano- TiO_2 tozlarının özelliklerine çok fazla etkilemektedir. Bu özellikler arasında kalsinasyon sıcaklığı ve pH değerleri, kalsinasyon süresi ve konsantrasyona göre daha etkili olmaktadır. Sol-jel yöntemi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin şematik olarak gösterimi aşağıda verilmiştir (Chen ve Soutar, 2009: 79-95).



Şekil 3.4 Sol-Jel Prosesinin Basamakları Şeması (Chen and Soutar, 2009: 79-95)

Sol-jel yöntemi ile üretilen malzemeler, otomotiv sanayi, gıda, beyaz eşya, cam, elektronik sanayisi ve telekomünikasyon, inşaat sektörü gibi birçok kullanım alanı bulmuştur. Metal ve tarihi eserlerin korozyondan korunması, polimer ve porselen malzemelerin kimyasallara ve neme karşı direncinin arttırılması, gaz geçirgenliğinin (CO_2 , O_2 gibi) azaltılması, buğulanma ve buzlanmaya karşı plastik ve camların kaplanması sayılabilir (Boztoprak vd., 2007).

Polimerizasyon tamamlandığında ve solvent ortamdan uzaklaştığında sıvı sol'un katı jel faza geçişine neden olur (Chen, 2007).

Sol-jel yöntemi avantajları; düşük sıcaklık kullanılması, moleküler seviyede homojenlik sağlanması, organik çözücülerin kullanılabilmesi, basit laboratuvar cam malzemeleriyle gerçekleşmesi, kimyasal yönünün kontrol edilebilmesi, başlangıç maddelerine kıyasla daha iyi homojen maddelerin sentezlenmesi, üretilen nano toz boyutunun mikronun altına sentezlenmesi gösterilebilir. Ayrıca bu yöntem bir çözelti içinde gerçekleştiği için, saflık, homojenlik, partikül büyüklüğü kontrolü, stokiometri kontrolü, sürecin kolaylığı ve kompozisyon kontrolü açısından diğer hazırlama tekniklerine göre avantajları vardır. Sol-jel prosesi ile nanometre boyutunda TiO_2 kolloidlerinin, bu ortamdaki titanyum alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonu ile sentezlenebilmektedir.

Diğer taraftan dezavantajları arasında ise; tepkime sonucunda oluşan jel, metal alkoksit, oksit hidroksit yapısına sahip olması nedeniyle bu reaksiyon sonucu elde edilen ürünün, anataz formuna dönüştürülmesi için, oksijen atmosferinde yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Bu işlem için kalsinasyon işlemine uğratılması gerekmektedir. Kalsinasyon işlemi sonucu nanopartikül yüzeyinde polar veya apolar gruplar kalmamaktadır. Sonuçta sadece toz halde saf nano yapı TiO_2 elde edilir. Ayrıca üretilen tozların maliyetinin yüksek olması yanında yapılan işlem süresinin uzunluğu gibi dezavantajları vardır.

Ayrıca bu nano tozlar sulu ortamda fotokatalitik işlem yapıldıktan işlem sonrası uzaklaştırılarak geri kazanılması gerekir. Bu işlemler ise ortamdan ayrılan katalizörün yüzey özellikleri ve başlangıç miktarında değişikliğe sebebiyet vermektedir (Macwan vd., 2011: 3669-3686).

Sol-jel yöntemi sentezi ile elde edilen maddeler sol-jel kaplama teknikleri olan döndürerek kaplama (spin coating) ve daldırma kaplama (dip coating) ile malzemeler kaplama yapılmaktadır.

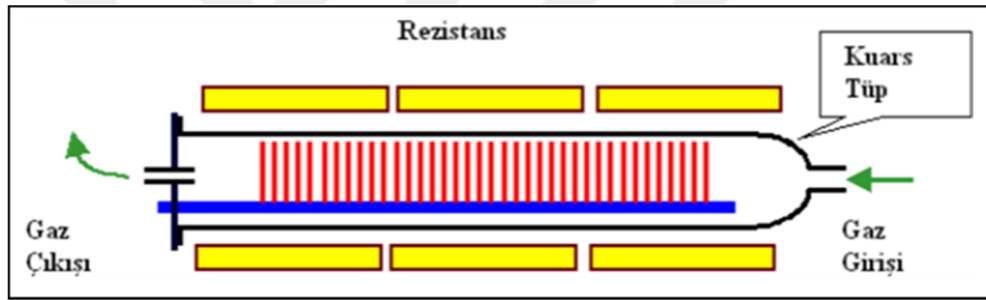
3.1.3 Buhar Depolama Metodu ile Kaplama Yöntemi

Bu yöntemler daha çok kaplama tekniğinde yüksek kalitede kaplamalar elde etmeye uygun bir yöntemdir. Bu yöntem sentez itibarıyla fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme olarak iki kısımda incelenmektedir. Fiziksel yöntemde kaplama

malzemesi fiziksel olarak buhar haline geçirilirken, kimyasal yöntemde ise kimyasal tepkimelerle kaplama malzemesi buhar fazına geçmesi durumunda istenen yüzeye film halinde kaplama yapılır.

3.1.3.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kapalı bir ortamda bulunan kaplanacak olan malzeme yüzeyine, taşıyıcı gaz buharları reaksiyonu ile oluşan nano haldeki maddelerin ısıtılmış katı yüzeyde vakum altında biriktirilerek kaplanması şeklinde gerçekleştirilir. Son zamanlarda buhar biriktirme yöntemleri çeşitli nanomalzemelerin üretimi amacıyla kullanılmakta olup daha çok çeşitli yüzeylerin mekanik, elektriksel, termal, optik aşınma ve korozyon karşı dayanım için yapılan yüzey kaplama işlerinde kullanılan bir tekniktir. Bu teknik temelde, ayarlanmış basınçlı ortamda buhar fazında kimyasal olarak kaplama malzemesi üretilmektedir.



Şekil 3.5 Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi Şeması

Bu yöntemin avantajı ise malzemenin homojen kaplanmasıdır.

Tipik bir kimyasal buhar biriktirme reaksiyonunda 30 nm'nin altında tanecik boyutuna sahip yoğun kristalin TiO_2 filmleri ve 10 nm'den küçük TiO_2 nanoparçacıkları helyum/ oksijen atmosferinde titanyum izopropoksidin (TTIP) pirolizi ve sıvı preküsör yardımıyla hazırlanmıştır. Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar tekniği ile 90 °C'nin altındaki sıcaklıklarda reaktörün soğuk bölgelerinde biriktirildiğinde amorf TiO_2 nanoparçacıkları elde edilmiş ve hacim oranına göre yüksek bir yüzey alanı ile kristalize olmuştur. Bu, nanopartiküller bir kez yüksek sıcaklıklarda tavlandıktan sonra reaksiyon gerçekleşir. Bu yöntemin dezavantajları, işlemin yüksek sıcaklığı (1000 °C), önemli boyut değişiklikleri ve ürünlerin kristallerinde geometrik bozulmalarıdır (Chen ve Mao, 2007: 2891-2959; Byun vd., 2000: 199-206).

3.1.3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme

Bu kaplama teknolojisi çok eski olmasına rağmen sanayide son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemde malzemelerin kaplanması için buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere iki teknik olarak yapılmaktadır. Bu teknik; vakum altında katı veya sıvı haldeki malzemelerin buharlaştırılması veya sıçratılmasıyla atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan alt malzemeye atomsal veya iyonik halde biriktirilerek kaplanmasına göre çalışmaktadır.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanım alanları olarak mikro-elektronik, tıbbi malzemeler, dekoratif amaçlı, korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalar, oksitlenme önleyici ve yarı iletken teknolojisini sayabiliriz.

3.1.4 Elektrokimyasal Yöntem

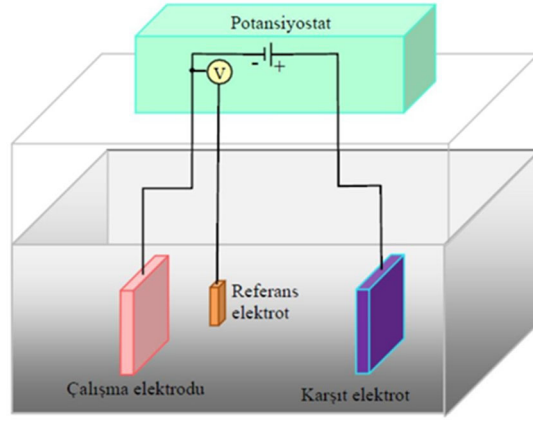
Elektrokimyasal yöntem prensibi genellikle katotta indirgeme yoluyla bir yüzey üzerinde metalik bir kaplama üretmek için kullanılır. Büyük alanların kaplanması ve farklı şekillerin oluşturulmasında avantaj sağlar.

Bu yöntemde potansiyel ve akım kontrollü elektrolizler olmak üzere iki çeşit elektroliz yöntemi kullanılır. Akım kontrollü elektrolizlerde, potansiyelin artırılarak, elektroliz süresince azalan madde derişimine karşın tüketilen madde devamlı eklenmesiyle akım sabit tutulur (Sayılkan, 2007).

Potansiyel yöntemde ise, ortamındaki potansiyel değışiklerinde farklı tepkimelerin meydana gelme olasılığı varsa istenilen ürünün meydana gelmesinde etkili bir yoldur. Ayrıca bu teknik arka arkaya elektron değışimi gerektiren durumlarda oldukça iyidir (Bard ve Faulkner, 2001).

Ektrokimyasal biriktirme tekniğinde; potansiyel değışimi, elektrolite ilave edilen malzemelerin cinsi ve miktarı, ortamın pH, elektrolit sıcaklığı, akım yoğunluğu çözeltiye ilave edilen kimyasallar gibi birçok parametreler değıştirilerek farklı özellik ve kalitede filmler üretilebilir (Sayılkan, 2007).

Şekil 3.6'da elektrokimyasal biriktirme sistemi şematik gösterilmiştir. Bu yöntemde, potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot kullanılır. Buradaki potansiyostat ise, iki elektrot arasındaki voltaj farkını kontrol eden elektronik bir cihazdır.



Şekil 3.6 Elektrokimyasal Kaplama Düzenegi (Özdemir, 2010)

Referans elektrot; sabit bir potansiyel olduğu için daldırıldığı çözeltiden etkilenmez. Yani potansiyelleri, üzerinde çalışılan çözelti tipi ile değişmemekte ama bir miktar sıcaklıkla değişebilir. Böylelikle elektrot haline getirilebilen çözeltilerde bulunan iyonların gösterdiği aktiviteler elektrotlar yardımı ile bulunabilmektedir. Burada referans elektrot çoğunlukla Ag/AgCl veya Hg/HgCl'den oluşur.

Çalışma elektrotu ise; yüzeyinde çözeltideki maddelerin indirgendiği veya yükseltgendiği elektrottur.

Burada karşıt elektrot (yardımcı elektrot), dış devreden gelen elektronların tekrar redoks işlemiyle elektrolit sıvısına transferini sağlayan, diğer bir ifadeyle hücre içerisinde akımın iletilmesi görevi görür. Burada karşıt elektrot olarak genellikle iletkenlik değeri yüksek olan Au ya da Pt kullanılmakta ve bu elektrot çalışma elektrotu ile çift oluşturmaktadır (Canci, 2009).

Çeşitli elektrolit ortamlarda titanyumun anodik oksidasyonu üzerine çalışılmıştır. Akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve anodik oksidasyon zamanı gibi sentez parametrelerinin etkisi incelenmiştir (Sankapal vd., 2006: 702-707; De Tacconi vd., 2006: 25347-25355).

Yapılan diğer bir çalışma ise değişik derişimde sulu çözeltiler içeren HF'de bir anotlama işleminden sonra ince bir titanyum folyo üzerinde titanya nanotüplerinin oluştuğu gözlenmiştir. Değişken anotlama voltajları altında çeşitli çaplarda (25–65 nm) nanotüpler sentezlenmiştir. Bu grup ayrıca voltajın arttırıldığında; iri parçacıklı veya boğumlu yapılar, kesikli-içi boş silindirik tüpler

ve sünger şeklinde gözenekli yapılar oluştuğunu gözlemlediler (Mor vd., 2006: 2011-2075; Prakasam vd., 2007: 7235-7241).

3.1.5 Çözelti Yanma Metodu

Bu yöntem yüksek yüzey alanına sahip nanopartiküller üreten tek basamaklı bir süreçtir. Daha aktivitenin yüksek olması, katalizör yüzeyi üzerindeki yüksek hidroksil iyonu içeriği, yüzeye kadar uzanan kristaliniteye ve düşük enerji bant boşluğuna dayandırılır. Bu yöntemle sentezlenen TiO_2 özellikleri 8–12 nm arasında bir partikül büyüklüğü ve $240 \text{ m}^2/\text{g}$ bir yüzey alanına olmasıdır.

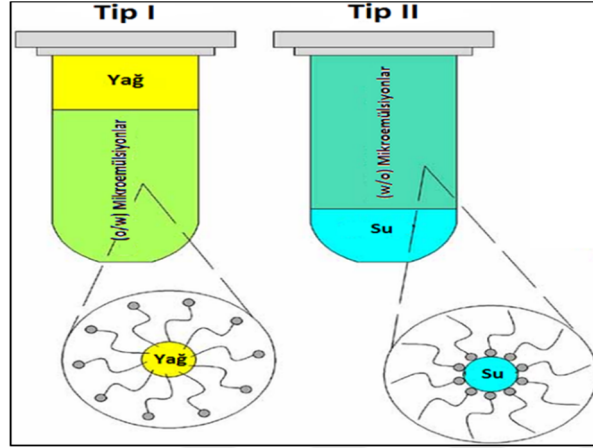
Klasik nano madde hazırlama yöntemlerinden farklı olarak, bu proseste ulaşılan maksimum sıcaklık maddeyi kristalin yapan maksimum sıcaklık kısa bir süre için 800°C 'ye ulaşmasıdır (Sivalingam vd., 2004: 67-76).

Tipik bir yanma sentezinde, katalizörün başlatıcısı, çözelti içindeki bir yakıt ile içten içe yanmasıyla oluşur. Titanyum izopropoksitin bir hidroliz ürünü, titanyum hidroksitin nitratlanmasıyla elde edilir. Buradaki yakıt ise glisindir. Titanil nitrat glisin redoks karışımının tamamen yanması için stokiyometrik miktardaki yakıt ve başlatıcı minimum miktarda su içinde çözülerek hazırlanması gereklidir. Bu homojen çözeltisi, 350°C 'de bir fırında yakma işlemine tabi tutulur. Yanma prosesi aşamaları dehidratasyon ve ardından içten içe yanmayı şeklindedir. Bu yöntem aynı zamanda, katalizörün molünün yaklaşık yedi katı büyük hacimli gazların serbest bırakılmasını da sağlamakta, bu da malzemenin artan gözenekliliğine ve daha yüksek yüzey alanına neden olmaktadır (Nagaveni vd., 2004: 1600-1604; Sivalingam vd., 2004: 67-76).

3.1.6 Mikro Emülsiyon Tekniği

Yeni bir yöntem olan mikroemülsiyon tekniği ile ultra ince parçacıklar hazırlamak mümkündür. Bu yöntem oluşan parçacıkların boyutunu kontrol etme ve agregasyonu önleme yeteneğine sahiptir. Tipik bir NS- TiO_2 çalışması hazırlamak için Winsor II tipi mikroemülsiyon olarak bilinen bir su-yağ (W/O) mikroemülsiyonu kullanılmaktadır. Bu teknik, su içinde yağ (O/W) veya Winsor I tipi mikroemülsiyondan çok daha küçük nano boyutta parçacıklar sağlayabilir. Bu W/O mikroemülsiyon tekniği ile ultra ince partikülleri hazırlama prosedürü, iki aynı özellikte W/O mikro emülsiyonu ile başlar. Bir tanesi reaktant 1'i çözerken, diğeri sulu merkezlerde reaktant 2'yi çözer.

Bu durumda her iki reaktant, mikro emülsiyonda asılı kalan küçük sıvı damlacıkların çarpışma ve birleşmesi sonucunda birbirleriyle reaksiyona girer. Nanopartiküller daha sonra sulu çekirdeklerin bulunduğu ortamda üretilir.



Şekil 3.7 Winsor I ve II Mikroemülsiyon Tekniği Şematik Hali

3.1.7 Misel ve Ters Misel Metodu

Bu yöntem son zamanlarda, yüzey aktif kendiliğinden-oluşma, nanopartiküllerin boyut ve şeklini kontrol etmek için kullanılmıştır. Bu “ıslak” kimyasal yöntem olarak bilinmektedir. Yüzey aktif madde molekülleri, hidrofilik ve lipofilik özelliklerinden dolayı çözelti içinde sıralı yapıları oluşturacak şekilde kendi kendine tutunurlar. Nanoreaktör olarak yüzey aktif madde misellerini ve mikroemülsiyonları kullanmak yaygın hale gelmiştir. Farklı yüzey aktif maddeleri içeren miseller aşağıdaki morfolojiler ile nanopartiküller hazırlamak için kullanılmıştır: Dairesel, altıgen, üçgen, çanak, nanotel, çubuk ve küre.

Ters misel sistemler mikrореaktörler (ya da su-yağ mikroemülsiyonları), büyüme sürecini kontrol ederek dar bir parçacık boyutu dağılımı ile ultra ince parçacıkları sentezlemek için kullanılır. Ters miseller, polar olmayan bir organik çözücü içinde oluşturulan kolloid biçimli yapılar ile ilişkili nanometre ölçekli sürfaktanları içerir. Ters misellerin içi oldukça hidrofilik olduğundan, su gibi polar çözücüler ters misel içinde kolaylıkla çözünür duruna geçer.

Ters misel sistemleri, izotropik, ince bir yüzey aktif madde tabakasıyla ayrılan, termodinamik olarak kararlı, saydam yağ ve su karışımlarından oluşmaktadır. Nanaopartikül üretiminde mikro heterojen bir ortam bu yöntem vasıtasıyla oluşturulabilir.

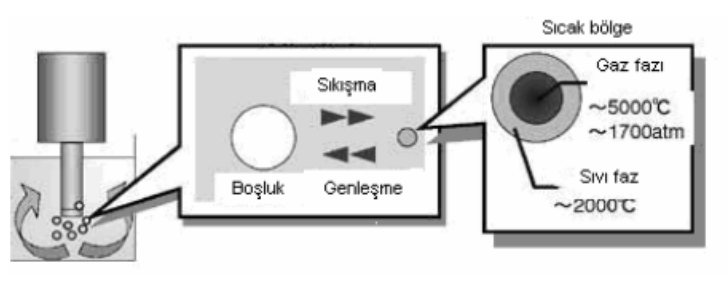
3.1.8 Sonokimyasal Reaksiyonlar

Sıvılarda kimyasal süreçleri uyarmak amacıyla güçlü ultrason; kimya, malzeme bilimi ve teknolojisinde kullanım alanı mevcuttur. Kimyasal çözeltilere ultrasonik dalgalar uygulanması durumunda çözeltilerde yeni kimyasal reaksiyonlara ve fiziksel değişikliklere yol açmaktadır.

Sono kimyasal reaksiyonlar bir sıvı içerisinde bulunan kabarcıkların sırayla oluşumu, büyümesi, içten patlayarak çökmesi ile sonuçlanan akustik kavitasyonun ve sıvı içerisinde çok hızlı bir şekilde sıkışıp genleşebilen kavitasyon boşlukları oluşumunu izler.

Sıvı içerisinde oluşan 5000 °C ve yaklaşık 1700 atm basınca olduğu akustik bir boşluk, 109 K/sn gibi çok yüksek bir soğuma hızına ulaşır. Bu boşluk tabakası soğurken boşluğun etrafındaki düşük basınçtaki sıvı filmi yaklaşık olarak 2000 °C sıcaklıktadır. Bu sıcaklıkla birlikte sıvı filmi içinde yer alan kimyasallar nanoyapılı hale dönüşür (Suslick vd., 1995: 186-192).

Literatürde, düşük sıcaklıkta kısa bir süre için ultrason ışıması kullanarak NY-TiO₂'nin doğrudan sentezi için basit bir yöntem tanımlamışlardır (Guo vd., 2003: 95-101). Tipik bir sentezde, deiyonize su etanol ile karıştırılır ve bir sonikasyon hücresinde dağıtılır. Daha sonra tetraizopropil titanat (TPT) ve etanolün bir karışımı, ortama damla damla eklenir. Sonikasyon işlemi sırasında, reaksiyon karışımının (bulamaç) sıcaklığı yaklaşık 90°C'ye yükselir. Reaksiyon TiO₂'nin kristalizasyonunu tamamlamak için 3 saat devam eder (Guo vd., 2003: 95-101). Şekil 3.8'de sonokimyasal sentezin şeması gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Sonokimyasal Nanosentez Şematik Gösterimi (Shirsath vd., 2013: 277–286)

3.1.9 Plazma Buharlaştırma

Plazma buharlaştırma tekniğinde, bir metal içeren tuz çözeltisi birkaç mikron ölçekte küçük damlacıklar halinde atomize edilerek, atmosferik basınçta üretilen bir radyo frekansına sokulur. Daha sonra indüktif eşleşmiş plazma (ICP) olarak adlandırılan sisteme verilir. ICP de çözeltinin damlacıkları kısmen veya tamamen buharlaşır, parçalanır ve elementlerine iyonize edilir. Yüksek soğutma oranı buharlaştırılmış maddelerin aşırı doygunluğundan sınırlı bir çekirdek büyümesine neden olur. Nanometre-ölçekli kümeler, plazmanın uç kısımdaki alevinde oluşur. Bu kümeler daha sonra plazmanınkinden daha düşük bir sıcaklıkta substrat üzerinde biriktirilir. Bu yöntem, yüksek biriktirme oranı, tek başlatıcı ve geniş bir kaynak malzeme seçimi gibi bazı önemli avantajlara sahiptir. Literatürde bu yöntemle anataz ve rutil TiO_2 ince filmlerin üretilmesinde kullanıldığı bildirilmiştir (Miyata vd., 2006: 136–140).

3.1.10 Solvo Termal Metodu

Bu yöntemde, değişik sıcaklık kaynama noktalarına sahip çeşitli organik çözücüler seçilebildiğinden burada kullanılan çözücünün susuz olması dışında hidrotermal işlemle hemen hemen benzerlik göstermektedir. Değişik sıcaklık kaynama noktalarına sahip organik çözücülerle çalışılması nedeniyle sıcaklık hidrotermal yöntemden çok daha yüksek olabilmektedir (Chen ve Mao, 2007: 2891-2959; Wahi vd., 2006: 530-536).

3.1.11 Mikrodalga Yöntemi

Mikrodalga radyasyon 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyonu içerir. Bu aralıktaki radyasyon mikrodalga radyasyon olarak bilinir. Bu radyasyonun frekansı üç band olarak sınıflandırılır:

- Ultra Yüksek Frekans (UHF: 300 MHz-3 GHz),
- Süper Yüksek Frekans (SHF: 3 GHz- 30 GHz),
- Yüksek Frekans (EHF: 30 GHz- 300 GHz).

Mikrodalga enerji; diğer elektromanyetik enerji şekillerinden (görünür, ultraviyole ya da infrared) daha uzun dalga boylarını içermekte ve daha düşük enerji quanta'sına sahiptir (Haque, 1999: 1-24).

Mikrodalga enerji çalışma prensibi uygulanacağı karışım içindeki herhangi bir bileşen tarafından absorbe edilerek moleküllerle etkileşim haline geçmektedir. Geleneksel ısıtma işlemlerinde ısınma maddenin dışından başlarken mikrodalga ısıtmada moleküllerin hareketinden kaynaklanan çarpışmalar ve sürtünmeler sonucu absorblanan enerji ısı olarak açığa çıkararak madde içten ısınmış olur. Mikrodalga ile ısıtmada kısa zamanda reaksiyon oluşması ve ısıtma soğuma gerçekleşmesi nedeniyle enerji maliyeti düşük olmaktadır.

Yüksek frekanslı mikrodalga durumunda ise, elektrik alanın etkisi altında rezonansa girip yeniden yönlenme eğiliminde olan kalıcı dipole sahip moleküllerden dolayı enerjinin absorpsiyonu daha önceliklidir. Bu şekilde enerji yalıtkan malzeme içerisinde dağıtılır. Düşük mikrodalgada bu işlem tersine dönebilir.

Normalde mikrodalga ile ısıtma frekans aralığı 900-2450 Mhz'dir. Evlerde kullanılan cihazlarda 2450 MHz frekansa kadar mikrodalga cihazları kullanılmakta olup endüstriyel, bilimsel, tıbbi ve aletsel uygulamalar için belirli frekans aralığına müsaade edilmektedir.

Endüstriyel alanda mikrodalga'nın ışıınının kullanılmasının en büyük avantajları hızlı ısı transferi ve hacimce homojen bir ısıtmaya imkân tanınmasıdır (Chen ve Mao, 2007: 2891-2959).

Literatürde TiO_2 nano malzemeleri sentezlemek için mikrodalga ışıını kullanılmıştır. Geleneksel yöntemlere göre daha kısa sürelerde bu reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Corradi et al. (2005: 2639-2641), geleneksel metotlarla yaptıkları 32 saat gibi uzun bir sentez süresini mikrodalga sentezi ile 5 dakikadan 1 saate kadar varan kısa sürelerle düşürerek kolloid TiO_2 nano parçacıklarını içeren süspansiyonlar hazırlamışlardır.

Yapılan bir diğer çalışmada bir mikrodalga ışıını altında anataz, rutil ya da bu iki fazın karışımlarının, NaOH sulu çözeltisi içerisindeki tepkimesiyle TiO_2 nanotüpleri hazırlamışlardır (Wu vd., 2005: 513- 517).

3.2 Nano Yapılı Titanyum Dioksit'in Uygulama Alanları

3.2.1 Hidrojen Üretimi

Hava kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri ve sera gazının etkisiyle küresel ısınma ve beraberinde iklim değişiklikleri görülmektedir. Fosil yakıtların kullanımıyla ilgili yaşanan problemlerden dolayı, alternatif çevre dostu enerji kaynaklarının araştırılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Hidrojen, yüksek ısı değeri olması ve sadece oksidasyonu sonrasında su üretmesi nedeniyle geleceğin enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Hidrojen doğalgaz ve kömürden üretilmesi durumunda, sera gazı ve diğer iklim değiştirici emisyonların oluşmasıyla çevreye zararlı etkileri olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtlar kullanılarak üretilmesiyle sürdürülebilir yakıt olma ihtimali azalmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar hidrojenin farklı yollardan üretilmesi üzerinde yoğun çalışmalar yapmaktadır.

Güneş ışınlarının içindeki yakın kızılötesi, görünür ve ultraviyole ışınlar dünyaya doğru büyük miktarda enerji yaymaktadır. Bu güneş enerjisinden faydalanmak, yenilenebilir çevre dostu enerji ihtiyaçlarımıza önemli ölçüde katkıda bulunacaktır. Son zamanlarda ise güneş enerjisinden faydalanmak için fotokataliz uygulamaları üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

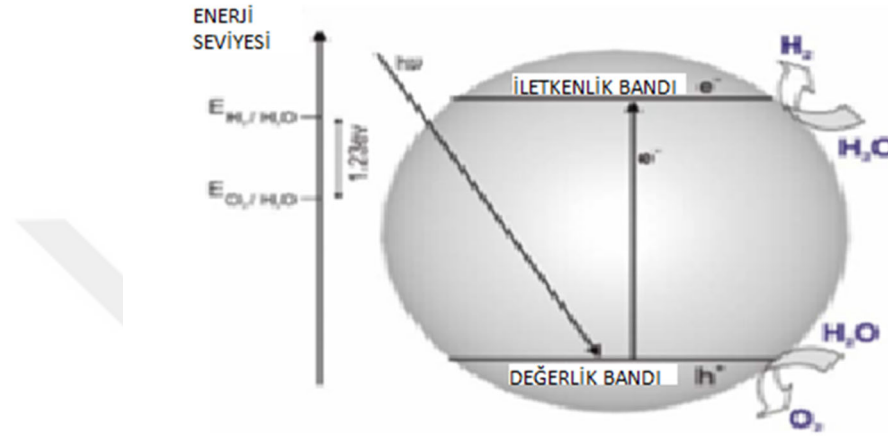
Güneş enerjisinin hidrojen üretiminde kullanılması, enerji ihtiyacımızı büyük ölçüde karşılayacağı gibi, çevreyi de zararlı gaz salınımlarından koruyacaktır. Mevcut enerji kaynaklarının azalmasından dolayı, enerjinin çok büyük ihtiyaç olduğu günümüzde, güneş enerjisinden faydalanmak için fotokataliz işleminin uygulanması, özellikle gelecek nesiller için hayati önem taşımaktadır.

İlk olarak 1970'li yıllarda yaşanan enerji krizinden bu yana, güneş ışığının emilimini ve faydalı kimyasal enerji kaynaklarına dönüştürülmesini sağlayacak verimli fotokatalitik sistemlerin geliştirilmesi için çok sayıda çalışmalar yapılmıştır (Matsuoka vd., 2007: 51-61; Ni vd., 2007: 401-425).

Bu çalışmalar içinde, hidrojen üretme konusunda umut veren tekniklerden biri, güneş ışığı altında, nano yapılı titanyum dioksit (NS-TiO_2) kullanarak, H_2 ve O_2 üretmek için

fotokatalitik olarak suyun ayrışması prensibine dayanmaktadır (Imahori vd., 2003: 51-83; Takabayashi vd., 2004: 107-113).

Fujishima ve Honda bir TiO_2 foto anodunda suyun fotokatalitik olarak H_2 ve O_2 'ye ayrışmasını keşfinden sonra, TiO_2 ile suyun fotolizisini araştırma konusuna bilim adamlarının bu alana ilgisi artmıştır (Fujishima and Honda, 1972: 37-38). TiO_2 ile Fotokatalitik hidrojen üretim Şekil 12'de gösterilmektedir.



Şekil 3.9 TiO_2 Nanopartikülleri ile Suyun Fotokatalitik Ayrışma Mekanizması

Yarı iletkenler enerjili fotonlar tarafından uyarıldığında bant aralığı enerji seviyelerine eşit veya daha yüksek olan elektronlar, fotonlardan enerji alır ve böylece değerlik bandından (DB), iletim bandına (İB) yükseltilir. İndirgeme ve oksidasyon reaksiyonları, sırasıyla fotokatalitik hidrojen üretiminin ve fotokatalitik su/hava arıtımının temel mekanizmalarıdır. Hem yüzey adsorpsiyonu hem de fotokatalitik reaksiyonlar, daha reaktif yüzey alanı mevcut olduğundan nano boyutta sentezlenmiş yarı iletkenler tarafından artırılabilir.

Hidrojen üretimi için, iletim bandı seviyesi hidrojen üretim seviyesinden ($E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$) daha negatif olmalıdır, değerlik bandı ise fotokatalizle verimli oksijen üretimi için su oksidasyon seviyesinden ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) daha pozitif olmalıdır.

Teorik olarak, tüm yarı iletken tipleri, hidrojen üretimi için fotokatalizör olarak kullanılabilse de CdS ve SiCn gibi yarı iletkenlerin çoğu fotokorozyona neden olduğundan su ayrıştırmak için uygun değildir. Fotokatalitik aktivitesinin güçlü olması, yüksek kimyasal stabilitesi ve uzun ömürlü elektron/boşluk çiftleri nedeniyle, TiO_2 en yaygın kullanılan fotokatalist olarak bilinir (Fujishima and Honda, 1972: 37-38; Bavykin vd., 2006: 2807-2824; Ni vd., 2007: 401-425).

Yapılan bir çalışmada fotokatalitik olarak suyun ayrıştırma reaksiyonunda, özellikle görünür ışık altında elde edilen bulgular hakkında bir değerlendirme raporu hazırlamıştır. Bu raporda, görünür ışığa duyarlı nano TiO_2 içeren ince filmlerin hazırlanmasında bir RF-magnetron püskürtme yöntemi kullanmış, H_2 ve O_2 'nin sudan üretilmesi uygulamasına odaklanmışlardır. Ayrıca, katyon veya anyon katkılı metal oksitler veya metal oksinitrür dahil olmak üzere çeşitli fotokatalistleri sentezlemişlerdir. (Matsuoka vd., 2007: 51-61).

Ichikawa (1997) tarafından yapılan çalışmada, hidrojenin güneş ışığı altında, ortam şartlarında doğal deniz suyundan, dış ortamdan bir etki olmaksızın ince şeffaf titanyum filmi kullanılarak, fotokatalitik olarak üretilebileceği bildirilmiştir (Ichikawa, 1997: 675-678).

Bu çalışmada, elektrolit çözeltisi için herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmadan deniz suyu kullanılmış olup, TiO_2 ile optimize edilmiş ince bir fotokatalist filmi ile beraber hidrojen üretiminde kullanılmıştır. TiO_2 fotokatalistini aktive etmek için enerji kaynağı olarak güneş ışığından yararlanılmıştır (Ichikawa, 1997: 675-678).

Sung Lee ve arkadaşları, ultraviyole ışık ortamında $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ süspansiyonu, görünür ışık ortamında $\text{CdS} / \text{TiO}_2$ süspansiyonu ve Fe_2O_3 filmi ile doğal deniz suyundan, fotoelektrokimyasal şartlar altında hidrojen üretimi olabileceğini bildirmişlerdir (Sung Lee ve arkadaşları 2007: 141–144)

Nano yapı TiO_2 ile fotokatalitik su ayrıştırma teknolojisi düşük maliyetli ve çevre dostu solar hidrojen üretimi için çok önemlidir (Yamakata vd., 2003: 85– 94).

Ancak foto-üretilen elektron/boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonu sonucu TiO_2 'nin görünür ışıkla zayıf aktivasyonuna neden olmaktadır (Ni vd., 2007: 401-425).

Bu problemin çözümü olarak, bazı araştırmacılar karbonat tuzları eklemenin etkilerini incelemiştir (Ashokkumar, 1998: 427–438).

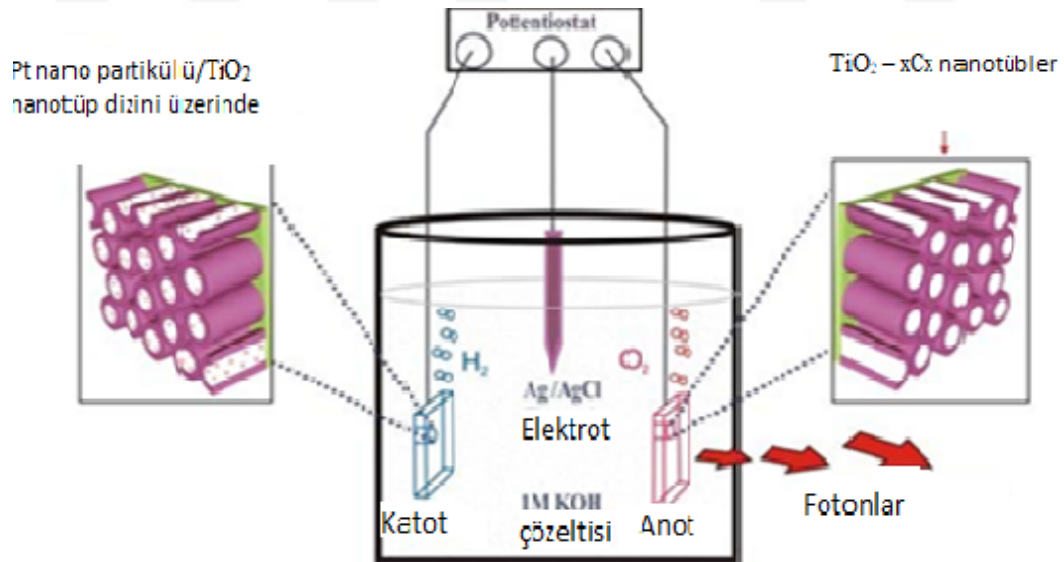
Bazı araştırmacılar da metal yükleme, metal iyon katkısı, boya duyarlılığı, kompozit yarı iletken, anyon katkısı ve metal iyon vasıtasıyla TiO_2 modifikasyonu ile fotokataliz etkinliğinin artırılması çalışmalarında yoğunlaşmışlardır (Sayama and Arakawa, 1994: 243–247).

Güneş ışığı ile ısıtım altında suyun foto ayrışmasını en verimli seviyeye çekmek için dikey olarak büyütülmüş karbon katkılı TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-xCx}$) nanotüp dizilerinin hazırlanmış olduğu raporlanmıştır. Sentezlenen $\text{TiO}_2\text{-xCx}$ nanotüp dizilerinin, saf TiO_2 nanotüp dizilerine göre görünür ışıkla aydınlatma ($> 420 \text{ nm}$) altında çok daha yüksek foto-akım yoğunlukları ve daha verimli su ayrışmaları gösterdiği bulunmuştur. (Park vd., 2006: 24-28).

Bir TiO_2 foto anodunun su ayrışma verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için, aşağıdaki özellikte olması gerekir.

- Görünür ışık enerjisini kullanmak için daha dar bir bant boşluğu seçilmesi,
- Elektron / boşluk (e^-h^+) çiftlerinin ayrılmasını artırmak için elektrolit ile yüksek bir temas yüzeyi olması
- Güneş ışığının toplam emilimini arttırmak için daha kalın bir film kullanılması.

Misra ve arkadaşları (2007: 8677-8685) fotoanot ve platin olarak karbon katkılı titanyum dioksit ($\text{TiO}_2\text{-xCx}$) nanotüp dizilerini kullanan bir fotoelektrokimyasal hücre tasarlamış olup (Şekil 3.10) de şematik olarak gösterilmiştir.

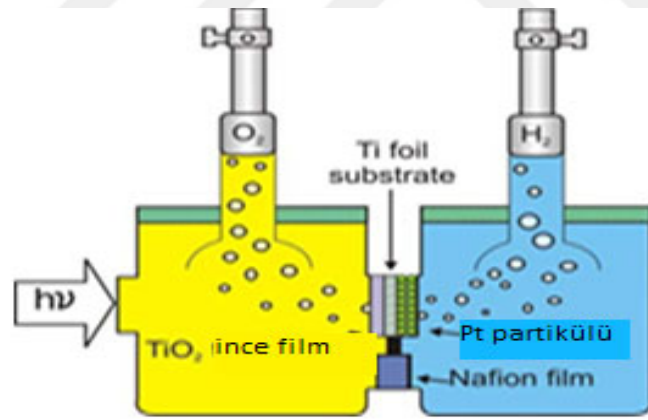


Şekil 3.10 Bir Işık Kaynağı (UV veya Görünür) Kullanılarak Hidrojen Üretimi İçin Tasarlanmış Fotoelektrolitik Hücresinin Şeması (Mohapatra vd., 2007: 8677-8685)

Anot, sonoelektrokimyasal anodizasyon tekniği ile hazırlanan karbon katkılı titanya nanotubüler dizilerdir ve katot, katkısız titanyum dioksit nanotupleri üzerinde sentezlenen platin nanopartiküllerdir.

Görünür ışık ışıması altında suyun fotokatalitik ayrışması kullanılarak H_2 üretimi için daha önce sözü edilen reaksiyon sisteminin dezavantajı, oksijen ve hidrojen gazlarının birlikte karışım halinde olmasıdır. Hidrojenin elde edilmesi ve faydalı kullanılması için oksijenden ayrıştırılması gerekir. Suyun fotokatalitik olarak ayrışması, daima bir gaz karışımı üretir. Bu da H_2 'nin etkili bir şekilde kullanılmasından önce gazların ayrıştırılması işlemini gerektirmektedir. H_2 ve O_2 'nin görünür ışık ışıması altında sudan ayrışmasını sağlayan bir fotokatalitik sistemin oluşturulmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Anpo ve arkadaşları H_2 ve O_2 'nin ayrışmasının, Şekil 3.11'de gösterildiği gibi H tipi bir cam kap tasarlayarak görünür ışık altında bu ışığa duyarlı TiO_2 ince filmleri kullanarak başarılabileceğini göstermiştir (Kitano vd., 2005: 616-617; Kitano vd., 2006: 179-183).



Şekil 3.11 H_2 ve O_2 'nin Ayrışması İçin, TiO_2 İnce Film ile H Tipi Cam Kap

TiO_2 ince film düzeneği (vis- TiO_2 – Ti / Pt), $50 \mu m$ kalınlığında Ti folyo destek maddesi üzerine, bir tarafına Pt (Platin partikülü), diğer tarafına vis- TiO_2 maddesinin ince film halinde yerleştirilmesiyle oluşur. Hazırlanan TiO_2 ince film düzeneği, iki sulu çözeltiyi ayırarak H tipi bir cam kaba monte edilir (Şekil 14). İnce film cihazının TiO_2 tarafı, 1.0 N NaOH sulu çözeltisine batırılır ve Pt tarafı için 1.0 N H_2SO_4 sulu çözeltisi ile temas halindedir. Görünür ışık H-tipi cam kabın içine monte edilen vis- TiO_2 – Ti / Pt' ne etkisi nedeniyle ($\lambda > 450 \text{ nm}$), H_2 ve O_2 'nin stokiometrik ayrışmasına yol açar (Kitano vd., 2006: 179-183).

3.2.2 Hidrojen Depolama

Hidrojen yeni enerji kaynakları içinde, gelecekte özellikle petrol üzerindeki bağımlılığı azaltmak için stratejik önem arz eden bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında oksidasyon reaksiyon ürünlerinde sıfır CO₂ emisyonu vermekte, özellikle en yüksek enerji yoğunluğu (35.7 kW s/kg) ve karbon atomunun bulunmaması gibi önemli avantajları vardır (Corbo vd., 2007: 2365-2374; Bavykin vd., 2005: 19422-19427).

Ancak, hidrojenin depolanması ve nakliyesindeki yaşanan zorluklardan dolayı, hidrojen sanayide yaygın olarak kullanılamamaktadır. Hidrojen depolamasıyla ilgili son çalışmalar; geniş katı yüzeyli alanlarda hidrojenin adsorbsiyonunu metal hidritlerle hidrojen depolanmasını ve klatrat hidratlarda moleküler hidrojenin birleştirilmesi şeklindedir (David, 2005: 169-177).

Son zamanlarda hidrojen klatrat hidratın keşfedilmesi, $(32 + x) H_2, 136H_2O$, moleküler hidrojenin, bu yapıya bağlanabileceği şekilde su moleküllerinin kafesine dahil edilme olasılığını arttırmaktadır (Mao and Mao, 2004: 708-710).

Böyle bir klatrat hidratta, hidrojen molekülü, hidrojen bağlanması yoluyla birkaç OH grubu tarafından dengelenir (Inerbaev vd., 2006: 229-233).

Suyun kendi kendine ayrışmasını ve hidrojen moleküllerini klatrat yapısına vermek için hidrojene son derece yüksek bir basınç uygulamak gerekir. Hidrojen moleküllerini depolamak için önceden oluşturulmuş bir "konak" yapı gerekir. Bu konakçı yapılar, birkaç OH grubuna ve gözenek çapının bir serbest hidrojen molekülünün ($d_1=0.4059$ nm) dinamik çapından daha büyük olduğu uygun geometri boşluklara sahip olmalıdır. Bu "konak" yapılar için olası bir aday, çok katmanlı duvarlara sahip olan çok katmanlı TiO₂ nanotüplerdir (Kasuga vd., 1999: 1307-1311).

TiO₂ nanotüplerinin -195 ° C 'den 200 ° C' gibi (Idakiev vd., 2005: 149-155) geniş bir sıcaklık aralığında, büyük konsantrasyonlarda moleküler hidrojeni geri dönüşümlü olarak biriktirebilmesi, hidrojen depolanması ile ilgili uygulamaların yapılabilmesini sağlamıştır (Pillai vd., 2006: 524-530; Kuchibhatla vd., 2007: 699-913).

Walsh ve arkadaşları hidrotermal işlemle hazırlanan çok katmanlı TiO₂ nanotüplere emilim yoluyla moleküler hidrojenin geri dönüşümlü depolanmasını araştırmıştır. Bu araştırmada, hidrojenin TiO₂ katmanları arasındaki emilimi -195 ila 200 °C arasındaki sıcaklıklarda ve 0 ile 6 bar arasındaki basınçlarda incelenmiştir. Hidrojen, TiO₂ nano-tüplerinin duvarlarındaki tabakalar arasında ana-konuk bileşikler oluşturarak araya depolanabilir, burada da ana-konuk bileşikler TiO₂.xH₂'yi oluşturur. Hidrojen alımı sıcaklıkla artmakta ve TiO₂ nanotüplerinde hidrojen emiliminin karakteristik zamanının 100 ° C'de birkaç saat olduğu belirtilmiştir (Bavykin vd., 2005: 19422-19427).

Hidrojenin potansiyostatik/galvanostatik kontrol ile şarj ve deşarjlarıyla farklı çaplara (30, 50 ve 100 nm) sahip olan TiO₂ nanotübüler diziler hidrojen depolama çalışmaları için kullanılmıştır (Pillai vd., 2006: 524-530).

Lin ve arkadaşları TiO₂ nanotüplerinin oda sıcaklığında ve %6 MPa'da ağırlıkça yaklaşık %2'ye kadar H₂ depolayabildiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada basınç düşürüldüğünde sadece depolanan hidrojenin yaklaşık %75' nin serbest bırakılabildiğini bulunmuştur. Diğer %25 hidrojen molekülleri kimyasal adsorbsiyon nedeniyle tutulmuştur (JLim vd., 2005: 4124-4126).

Bütün bu çalışmalar, karbon nanotüplerin veya metal alaşımlı hidritlerin aksine, NY-TiO₂ malzemelerinin, özellikle de titanat nanotüplerinde uygun basınç ve sıcaklık aralıklarında hidrojen depolama amaçlı çalışabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, katı hal, nanotüpler titanatlardan hidrojeni adsorbe etmek, diğer gazlardan temizlemek için basit basınç ve sıcaklık salınımları kullanılabilir. Hidrojenin emilimi için titanat nanotüplerin seçiciliği, hidrojenin diğer gazlardan ayrılması için membranların tasarımında da kullanılabilir. Bu özellik çeşitli endüstriyel işlemlerde bir uygulama alanı bulabilecektir.

3.2.3 Sensörler

Hem bilimsel çalışmalar hem de mühendislik alanında, sistemleri kontrol etmek ve ölçmek için ucuz ve güvenilir sensörlerin geliştirilmesinin yanı sıra, mikroelektronik çalışmalar güvenilirlik performansı çerçevesinde düşük maliyetle otomasyonlaşmaya yoğunlaşmıştır (Johnson vd., 2007: 623-640).

Günümüzde, gaz sensörlerinin kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Bu cihazlardan çoğu, gaz konsantrasyonunu yüksek hassasiyetle ölçümünü yapmak için geliştirilmiştir. Bu cihazlar hedef gazların varlığını tespit etmek gaz miktarı verilen eşik değerlere ulaşıldığında uyarı vermek üzere tasarlanmıştır. Piyasada tüm gazları algılayabilecek bir cihaz olmadığı gibi bunları algılayacak sensörler de sınırlı olmaktadır. Genelde gaz cinslerine göre sensörler imal edilmektedir.

Kalay oksit (SnO_2), Indiyum oksit (In_2O_3) ve çinko oksit (ZnO) gibi ikili n-tipi yarı iletken oksitler gaz algılayıcı malzemeler olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Wang vd., 2006: 2768-2772).

Bu metal oksit sensörleri, havada elektriksel dirençteki bir değişiklikten kaynaklanan az miktarda gaz türünü algılar. Araçlardaki egzoz gazları için oksijen sensörleri geliştirme çalışmalarının ilk yıllarında, TiO_2 gibi yarı iletken oksitler zirkonyuma iyi bir alternatif olarak kabul edildi. Özellikle Ford Motors tarafından titanyum ile birçok çalışma yapılmıştır (Francioso vd., 2005: 563-571).

Otomotiv uygulamaları için, Francioso ve arkadaşları (2005: 563-571) sol-gel yöntemiyle NY- TiO_2 ince film sensörü üzerinde çalışmışlardır.

Bu çalışmalarda üretilen NY- TiO_2 sensörlerinde benzinli motorda başarı sağlanmıştır. Baca gazı üzerine yapılan çalışmada; bu sensörlerin, karışımının tekli bileşenine gelince, CO_2 ve CH_4 yerine oksijen ve azot oksit için daha yüksek sonuçlar alınmıştır. Ayrıca, NY- TiO_2 sensörü, yavaş aktivasyon sorunu olmayan Bosch Lambda probundan daha iyi bir termal iletkenlik sağlamıştır (Francioso vd., 2005: 563-571).

Gaz seçiciliği, bir sensörün belirli bir gazı tam olarak belirleme yeteneğini ölçen çok önemli bir özelliktir. Bu özellik ne kadar iyi ise gazı algılama kapasitesi de o kadar iyi olmaktadır. Entegre gaz sensörü dizilerini geliştirmek için gaz seçiciliği çok önemli ve gereklidir. Hidrojen birçok endüstriyel işlemde önemli bir kimyasal olmakla beraber, gazlar içinde en tehlikeli ve patlayıcı olanlardan biridir. Hidrojen gazı sistemlerden kolayca sızmakta ve bunu algılamamız mümkün olamamaktadır. Bu nedenle, hidrojen sensörlerini araştırmak ve seçiciliğini geliştirmek için bilim insanları çok çalışma yapmıştır (Chaudhari vd., 2006: 297-302; Han vd., 2007: 224-228; Varghese vd., 2003: 338-344).

Wang ve arkadaşları (2006: 2768-2772) TiO_2 / PtO – Pt çift katmanlı filmlere dayanan oldukça seçici özellikte H_2 sensörü hazırladılar. $180\text{--}200^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan nanoyapılı sensörün, havadaki H_2 'ye karşı iyi hassasiyet gösterdiğini ve havadaki %1 H_2 'yi saptayabileceğini bulmuşlardır.

Taurino ve arkadaşları (2003) tarafından süpersonik küme NS- TiO_2 ince filmlerin gaz algılama özellikleri üzerine yapmış oldukları çalışma sonucu nanokristal ince TiO_2 filmlerinin hazırlanmasında darbeli bir mikro-plazma küme kaynağı tarafından üretilen sensörlerin etanol, metanol ve propanol için iyi bir sonuç verdiği bulunmuştur (Taurino vd., 2003: 292-302).

Ayrıca Nano TiO_2 malzemeleri, amonyak tespiti için de kullanılmıştır (Karunagaran vd., 2007: 680-684; Shu vd., 2007: 3695-3702).

Shu ve arkadaşları (2007), amonyağın algılanması için TiO_2 ile üretilen, düzlemsel ince bir film gaz sensörünü tavsiye etmişlerdir.

Xiao ve arkadaşları (2007), nano $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kompozitinin oda sıcaklığı fosforesitesine dayanan H_2O_2 sensörü üzerinde çalışmışlardır.

Sentetik TiO_2 (B) nanotel elektrotu; uygun yük aktarma kabiliyeti, negatif kaydırılmış görünen düz bant potansiyeli, bol yüzey hallerinin veya oksijen boşluklarının varlığı ve yüksek seviye dopant yoğunluğu gibi benzersiz elektronik özellikler sergilemiştir. Ayrıca, elde edilen TiO_2 (B) nanotellerinin, nem algılama sensörü uygulamasında fonksiyonel malzemeler olarak iyi nem algılama yetenekleri gösterdiği bulunmuştur.

%5'ten %95'e varan bağıl nemde, TiO_2 (B) nanotel temelli yüzey tipi nem sensörlerinde, dirençte yaklaşık bir buçuk derece büyüklük değişimi gözlemlenmiştir (Wang vd., 2006: 22029-22034).

Çoğu atık su deşarjının toplam kirlilik yükünü temsil eden kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), sulu sistemlerdeki organik kirliliği değerlendirmek için önemli bir parametredir. Bu parametrenin ölçümü için, numunedeki organik bileşikler, kuvvetli bir oksidan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ veya KMnO_4 ile tamamen okside edilir. Burada harcanan oksidanın miktarı belirlenerek sonuç oksijen eşdeğeri cinsinden ifade edilerek hesaplanır. Sulu sistemlerdeki organik kirleticilerin tamamen

oksidasyonunu sağlamak için, katalizör görevi gören aşırı oksidanlar ve ağır metal tuzları eklemek gerekmektedir (Li vd., 2007: 1752-1756).

Bu analiz için kimyasalların aşırı kullanımı hem maliyeti hem de su ve çevre kirliliği problemleri riskini artırmakta aynı zamanda konvansiyonel KOİ belirleme yöntemi, çevresel değerlendirmelerde uzun bir analiz süresi gerektirmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda sulara KOİ analiz etmek için nano yapılı TiO_2 fotokatalitik sensörler kullanılmıştır (Chen vd., 2005: 1340-1346).

Nano yapılı- TiO_2 fotokatalitik sensörler ile yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen fotoakımın KOİ miktarının 0,5 -235 mg/L aralığında doğrusal olarak değiştiğini gösterir. Bu metodun avantaj ise hazırlık zamanının kısa ve basitliği, sensör için düşük üretim prosesi maliyeti, hızlı tepki süresi, uygun kullanım ömrü ve otomatik izleme potansiyeli sayılabilir. Bununla birlikte, bu sensörlerin sulu sistemlerde uygulama alanını kısıtlayan dezavantajlar ise örnekteki O_2 , klorür ve S^{2-} gibi indirgeyici veya oksidatif maddelerden etkilenme eğilimi göstermesidir (Chen vd., 2005: 1340-1346).

TiO_2 ince filminin kullanımı, oksijeni algılamak için yoğun olarak araştırılmıştır (Haghighat vd., 2008: 47-52).

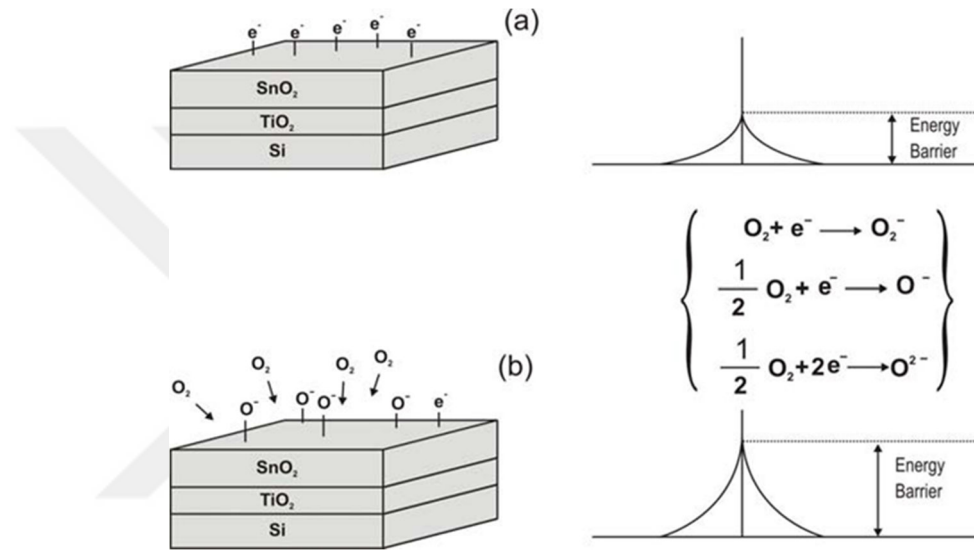
Elyassi ve arkadaşları CeO_2 - ZrO_2 - TiO_2 'den oluşan üçlü karışık oksit kullanarak otomotiv sanayi için bir oksijen algılama sensörünün geliştirildiğini bildirmişlerdir. Burada geleneksel sensörlerde geliştirilen voltajın 1000 ila 100 mV arasında olmasına rağmen, yeni NY - TiO_2 tabanlı sensörün voltajında + 300 ila - 250 mV arasında daha dar bir alanda çalıştığı belirtilmiştir (Rajabbeigi vd., 2005: 341-345).

Lee ve Hwang (2006), RF magnetron püskürtmeyle, SiO_2/Si ve Corning camı 1737 destek maddesi üzerinde $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ince filmler üretmiştir.

$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ince filmlerin oksijen gaz algılama özellikleri UV ışınımı olan ve olmayan bir oksijen atmosferi altında çalışıldı. Corning cam 1737 substratları üzerinde biriktirilmiş filmlerin oksijen duyarlılığının, SiO_2/Si substratları üzerinde büyütülen filmlerden önemli ölçüde daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacıların bulgularına göre, bir ince film üzerindeki $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ oksijen gazı

ile etkileştiğinde, oksijen molekülleri yüzey elektronları tarafından yakalanarak adsorbe edilmektedir.

Adsorbe edilmiş oksijen, filmin yüzeyinde bir tükenme tabakası oluşturur, enerji bariyerini artırır, böylelikle filmin elektrik direncini de artırır. Sensörlerin direncinde gözlenen önemli değişiklikler, elektronların tükenme bölgesini modüle ettiği Şekil 3.12'de gösterilen model referansla açıklanabilir. Gaz sensörü uygulamalarında, dirençteki değişkenlik arttıkça, elde edilen hassasiyet de arttığı belirtilmiştir (Lee ve Hwang, 2006: 1889-1897; Min ve Choi, 2004: 239-246).



Şekil 3.12 SnO₂ / TiO₂ İnce Filmlerinin Algılama Mekanizmasının Şematik Gösterimi: (a) Vakumda SnO₂ / TiO₂ Filmi ve (b) Oksijene Maruz Kalan Kalay Oksit Filmi

Şekil 3.12 (b) 'de, oksijen molekülleri adsorbe edilir ve SnO₂ / TiO₂ ince filmin yüzeyi üzerinde bir tükenme tabakası (O⁻) yaratan elektronlar alır. Boşaltma tabakası filmin direncini artırır (Lee ve Hwang, 2006: 1889-1897).

Pt-doplu TiO₂ sensörleri düşük çalışma sıcaklığı (350–800 ° C), gelişmiş gaz hassasiyeti ve kısa tepki süresi (<0.1 s) verdiği görülmüştür (Sheng vd., 1997: 131-136).

Oksijen algılama mekanizması, Schottky-bariyer mekanizmasındaki Pt/TiO₂ ara yüzlerinin ve oksijen boşluğu yığın etkisi mekanizmasının bileşiminden oluşur (Xu vd., 1993: 492-494).

Yüksek sıcaklıklarda, TiO_2 gaz algılama cihazlarında, çok değişik kısmi basınçlar üzerindeki oksijeni algılamak için termodinamik olarak kontrol edilen sensörler olarak kullanılabileceği bildirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda, Pt/TiO_2 Schottky diyotları son derece hassas oksijen algılamasını mümkün kılmıştır (Kirner vd., 1990: 103-107).

3.2.4 Piller

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte tüm cihazlar enerji ile çalışmakta ve enerji ihtiyacı bu yüzyılda daha da önemli hale geldiği gibi en büyük sorunlardan biride bu enerji kaynaklarının depolanmasıdır.

Bu amaçla dünyamızda artan enerji dönüşümü ve depolanması taleplerini karşılamak için yeni malzemeler bulmak ve üretmek esastır. Nano- TiO_2 gibi nanoyapılı malzemeler enerji cihazları için önem arz etmektedir (Whittingham vd., 2004: 4243–4244).

NS- TiO_2 malzemelerinin lityum içeren şarj edilebilir pillerde potansiyel kullanımı şöyle açıklanabilir.

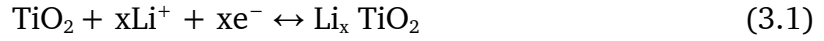
Tüketici elektroniğinde yaygın olarak kullanılan Li-ion piller, bir tür şarj olabilen pillerdir. Günümüzde taşınabilir elektronikler için kullanılmakta ve şarj süresi ve kullanılmadığında yavaş şarj kaybı önemli kullanım alanı oluşturmıştır. Başlangıçta tüketici elektroniğine yönelik tasarlanmış olmasına rağmen, uzun süreli yüksek enerji depolama kapasitesi nedeniyle bu piller savunma ve havacılık endüstrilerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Grey and Dupré, 2004: 4493-4512).

Nanoyapılı titanatlar, açık, gözenekli yapıları, lityum iyonlarının verimli taşınımı ve yüksek şarj/deşarj kapasitesi, sağlamlığı, güvenliği, iyi kinetik özellikleri ve iyi değeriyle sonuçlanan tercih edilen iyon değişim oranı sayesinde şarj edilebilir lityum piller için olası bir negatif elektrot olarak dikkat çekmektedir (Zhang vd., 2004: 17546-17552).

NY- TiO_2 tabanlı elektrotlar, güvenlik endişeleri olan ticari karbon negatif elektrot pillerinin yerini alabilir (Wang vd., 2006: 6944-6949).

Titanatlar aynı zamanda, bir karbon pozitif elektrot ve sulu olmayan bir elektrolitle birleştirildiği hibrit süper kapasitörlerdeki anotlar olarak da ilgi çekmektedir (Huang vd., 2007: 296-299).

Nanoyapılı elektrotlar üzerindeki elektrot reaksiyonu, aşağıdaki reaksiyona göre lityum iyonlarının birleştirilmesini içerir.



Yukarıdaki denklemde x, lityum yerleştirme katsayısıdır (Subramanian vd., 2006: 186-192).

Xu ve arkadaşları, Li-ion piller için bir anot malzemesi olarak hidrotermal olarak sentezlenmiş anataz TiO_2 nanotüplerin elektrokimyasal özelliklerini, yaklaşık 10 nm çap ve uzunluğu 200–400 nm olan elektrokimyasal özellikleri incelemiştir. Boşaltma kapasitesinin 30. döngüde hala 210 mAh g^{-1} de tutulduğunu ve iyi bir yüksek hızda performansı gösterdiğini bulmuşlardır (Xu vd., 2007: 8044-8047).

Nano yapılı TiO_2 ve karbon nanotüplerin (CNT'ler) mekanik olarak harmanlanmış bileşiği, Li-ion piller için potansiyel anot malzemeleri olarak da kullanılmıştır. TiO_2 /CNT'lerin nanokompozitinin, CNT'lerden daha iyi devir stabilitesi ve daha yüksek geri dönüşümlü kapasite gösterdiği bulunmuştur.

TiO_2 /CNTs nanokompozitinin geri dönüşümlü kapasitesi ilk döngüde 168 mAh g^{-1} idi ve uzun süreli döngü sırasında neredeyse sabit kaldığı bildirilmiştir (Huang vd., 2007: 296-299).

Polianilin / TiO_2 kompozit malzemesi şarj edilebilir pillerde bir katod malzemesi olarak kullanılmıştır (Gurunathan vd., 2003: 1642-1648).

Piller üzerine yapılan araştırmalarda mevcut eğilim, lityum pil uygulamalarında nanotüpler olanlardan nano fiber titanat nanoyapılarına geçiş yapılması yönünde olmaktadır (Kavan vd., 2004: 477-485).

3.2.5 Kanserden Korunma ve Tedavi

Kanser, hücresel büyüme, gelişme ve onarım süreçlerinin bir bozukluğu olup morfolojik ve biyokimyasal olarak orijinallerinden farklı hücrelerin kontrolsüz büyümesinden kaynaklanır.

Nano parçacıklar insan vücudundaki belli biyolojik engelleri aşabildiğinden, nano teknoloji tıp alanında da önemli gelişmelere imkân sağlamaya başlamıştır.

Tıp ve nanobiyoteknolojinin birlikte çalışması ile ortaya çıkan kanser tedavisi ve teşhisinde yeni bir dönemin eşiğinde bulunmaktayız. Nanobiyoteknolojinin yenilikçi alanı, gerçek yaşamda tıp alanında özellikle ilaç sektöründe gelişmektedir. Polimerler, metaller, lipidler ve karbon kombine kullanılarak mükemmel bir hassasiyetle tasarlanmış nanopartiküller; moleküler hedefleme, moleküler görüntüleme ve terapötik tekniklerle kansere karşı mücadelede önemli bir yer tutmaktadır (Amiji, 2007).

NY-TiO₂'nin fotokatalitik süreçte uygulanması, fotodinamik tedavi (PDT) yoluyla kanser tedavisinde potansiyel olduğunu göstermiştir. Fotodinamik tedavi, tümöre, foto radyasyonun singlet oksijen üretmek için vasküler sistemdeki oksijenle reaksiyona giren PDT ilaçları ile birlikte uygulanması esasına dayanır (Kalbacova vd., 2008: 194-196).

TiO₂ nanoparçacıklarının etkisi, uyarılmış toksisite olasılığını belirlemek amacıyla deney hayvanları üzerinde araştırılmalar yapılmıştır. TiO₂ ile kaplanmış mika parçacıkları diyetlerinde 130 haftaya kadar sıçanlara verildiğinde, vücut ağırlığı artışlarında önemli bir değişiklik olmadı, biyokimyasal analiz parametrelerinde değişiklik gözlenmedi (Cai vd., 1992: 2346-2348). Bu deney sonucu TiO₂'den kaynaklanan toksite olmadığı gözlenmemiştir.

Fujishima ve arkadaşları UV ışınları ile uyarılmış TiO₂ nanopartiküllerinin (ortalama 30 nm çapında) tümör hücrelerini öldürücü etkisini inceledi. TiO₂ nanoparçacıkları ile in vitro olarak belirgin bir HeLa hücresi öldürme etkisi gözlemlendi. HeLa hücrelerinin tümör büyümesi ve TiO₂ nanopartiküllerinin UV ışınımı ile uyarılmasıyla bu hücrelerin gelişiminin inhibe ettiği gözlemlenmiştir (Fujishima vd., 2000: 1-21; Cai vd., 1992: 2346-2348).

Bu rapora göre, başlangıçta in vitro alt kültürlenmiş HeLa hücreleri çıplak farelere enjekte edildi. Tümör ebatları ölçülebildiğinde (hücrelerin aşılmasından yaklaşık 2 hafta sonra), tümör taşıyan farelerin her biri beş fareden oluşan dört gruba ayrıldı. Tümöre ve çevresindeki deri altı dokusuna TiO₂ nanoparçacıkları enjekte edildi.

TiO₂ uygulanmasından üç gün sonra, tümörü kaplayan deri cerrahi olarak açılıp tümör 1 saat (300-400 nm) doğrudan UV lamba ile ışınladı. Işınlamadan sonra cilt kapatılıp tümör boyutundan 2 veya 3 günlük aralıklarla ölçümler alınmış olup, deneysel sonuçlara ve gözlemlere göre, tedavinin tümör büyümesini engellediği görülmüştür.

Cheon ve arkadaşları (2007: 850-853) fotokatalitik kanser tedavisi için suda çözünür ve biyo uyumlu anataz yapıda TiO₂ nanopartiküllerinin üretimini yapmışlar ve cilt hücrelerinin tedavisi için fotokatalitik yeterliliklerini incelemişlerdir (Seo vd., 2007: 850-853).

Woloschak ve arkadaşları (2003: 343–346), hücre içi kullanım amaçlı, in vitro olarak yeni fonksiyonel özelliklere sahip yeni bir tip biyo-nanokompozit geliştirmişlerdir. Bu TiO₂ nanoparçacıkları foto reaktivite sergilemiştir.

Özellikle epilepsi veya kanser tümörleri gibi nörodejeneratif hastalıkların tedavisinde ilaç dağılımı için nanoyapılı maddelerin kullanımına yönelinilmiştir (López vd., 2007: 3-10).

Merkezi sinir sistemi (CNS) tümörleri çocuklarda en sık görülen tümörlerdedir (%70-80) ve cerrahi müdahale yapılmadıkça CNS dışında metastaz yapma eğilimi gösteren glial hücrelerden kaynaklanır. Kemoterapi hastaların tedavisinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu CNS tümörlerini kontrol etmek ve tedavi etmek için önemli kemoterapi araçlarından biri de temozolomid kullanmaktır. Temozolomidi daha etkin uygulamak için bir NY- TiO₂ matrisi ile sentezlenmiştir.

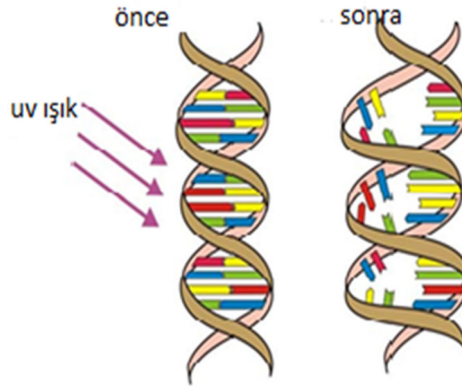
NY–TiO₂ gibi nanoyapılı materyallerle kanser tedavilerinin uygulanabilirliğini göstermek için bir cilt kanseri formu olan melanom üzerinde inceleme yapılmıştır. Melanoma Güneş'ten gelen ultraviyole radyasyon sebep olmaktadır.

Güneşin yeryüzüne ulaşan ışınları; UV, görünür ve kızılötesi dalga boylarını içerir. UV radyasyonu (180-400 nm) karasal güneş radyasyonunun en küçük kısmı (~%15) olmasına rağmen, canlılara zarar verici etkisi bulunmaktadır. UV radyasyonu üç tipe ayrılır: UVC (180-280 nm), UVB (280-320 nm) ve UVA (320-400 nm). Hemen hemen tüm UVC ve UVB'nin %99'u dünyanın ozon tabakası tarafından tutulur, ancak UVA'nın yaklaşık %99'u yeryüzüne ulaşır. UVA ışınları, dünya yüzeyine ulaşan toplam UV radyasyonunun %90-95'ini oluşturur.

Yeryüzüne ulaşan UVB ve UVA ışınlarının miktarı enlem, rakım, mevsim, günün saati, bulutluluk ve ozon tabakasından etkilenir. UV radyasyonunun sebep olduğu cilt sağlığı problemleri arasında güneş yanığı, pigmentasyon, hiperplazi, immünosupresyon ve D vitamini sentezi gibi akut tepkiler ve fotokarsinogenez ve foto yaşlanma gibi kronik etkiler bulunmaktadır.

UVA dalga boylarındaki ışınların cilde daha derin nüfuz etmesi nedeniyle, fotoyaşlanma, cildin kırışması ve cilt kanseri oluşumunda UVB'den daha fazla rol oynamaktadır. Yapılan araştırmalar, melanoma neden olan etkinin yaklaşık %90'ının güneşin UVA ışınlarından gelebileceğini göstermektedir (Dondi vd., 2006: 835-843).

Reaktif oksijen türleri ($\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ ve $\text{HO}\cdot_2$) aerobik hücrelerin normal metabolizmasında mitokondriyal solunum sırasında moleküler oksijenden üretilmekte olup, bu hücreler oksidatif yaralanmalardan korumak için bir antioksidan savunma sistemi geliştirmiştir. Bununla birlikte, reaktif oksijen türleri yükü antioksidan savunmayı aşarsa, sonunda DNA, proteinler, lipitler ve membranlar dâhil olmak üzere hücresel bileşenlerde hasar oluşur. UV ışınları dokularda reaktif oksijen türleri oluşumuna neden olduğu ve reaktif oksijen türlerinin DNA, mitokondriye zarar verdiği, hücre kültürünü etkilediği bilinmektedir (Sander vd., 2002: 618-625).



Şekil 3.13 UV Işınlarının DNA Üzerindeki Etkisi

UV Işınları DNA hasarının etkenlerinde biridir. UV radyasyonu yüksek frekans ve dolayısıyla DNA çift sarmalına kolayca zarar verebilir. Bireysel nükleotit bazı UV radyasyonunu kolayca emer ve kısa süreli maruziyetten sonra bile DNA sarmalındaki bağları kırarak genetik mutasyonlara neden olabilmektedir.

Güneşten koruyucular, titanyum dioksit ve çinko oksidin inorganik bileşenleri güneş koruyuculardaki en etkili UVA blokerleri arasındadır (Serpone vd., 2007: 794-802).

Fotositlenen TiO_2 , sulu çözeltilerde bir dizi reaktif oksijen türü üretebilir ve mikro ince TiO_2 (30-220 nm) içeren güneşten koruyucuların kullanımının titanyumun perkütanöz emilimine neden olabileceğine dair kanıtlar bulunmuştur (Shen vd., 2006: 5-12). Güneş koruyucularının bir başka sorunu, bu emülsiyonun kolayca ovulabilmesi ve zaman içinde etkinliğini yitirebilmesidir, bu nedenle periyodik olarak tekrar uygulanması gerekmektedir. Daha da büyük bir sorun, güneş koruyucu kullanılması sırasında cildimizdeki makro ve mikro ölçekli kusurlar nedeniyle güneş koruyucu kaplamada açıklıklar bırakmamızdır. Bu durum, UV radyasyonunun cildin ölü tabakasından nüfuz etmesine izin vermekte, yarık kırınımı nedeniyle daha geniş bir alana yayılarak daha büyük problemler oluşabilmektedir (Khataee and Mansoori, 2011).

Yapılan bir diğer çalışmada, nanopartiküllerle spesifik hücre tiplerini, hücreye özgü yüzey proteinlerini tanımak için tasarlanmış hedefleme ajanlarına birleştirerek etiketlemenin mümkün olduğunu göstermiştir (Mansoori vd., 2007: 226-257). İlaçlara veya maddelere bağlanan nanoparçacıklar kısa peptit zincirlerine, proteinlere veya yapay nano gövdelere birleştirilebilir. Cilt hücresi yüzey proteinlerini hedeflemek için titanyum oksit ve çinko oksit gibi UV saçan maddeler veya UV emici maddelere bağlı nanopartiküller üretilmesi durumunda, bu hücreleri nano ölçekte güneş koruyucu ile kaplamak mümkün olabilir. Bu nanoteknoloji tabanlı önleyici tedavi yöntemi, yukarıda belirtilen sorunların çoğunu ortadan kaldırabilir.

3.2.6 Antibakteriyel ve Kendi Kendini Temizleyen Uygulamalar

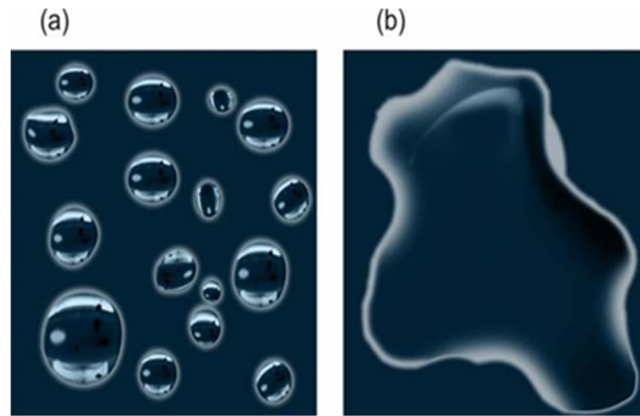
Son yıllarda nano yapıları TiO_2 'nin en önemli uygulamalarından biri antibakteriyel ve kendi kendini temizleyen alanlarda kullanılmalarıdır. Bu uygulamaların bir kısmı Tablo 3.1'de listelenmiştir (Khataee and Mansoori, 2011).

NY- TiO_2 içeren kendi kendini temizleyen ürünler (örn. Çimento, beton, fayans, cam ve çadırlar) dünyanın her yerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ürünler, güneş ışığının, yağmur suyunun yanı sıra TiO_2 'nin fotokatalitik ve süperhidrofilik özelliklerinin birleşik etkisi ile temiz tutulabilir. Yağ gibi adsorbe edilmiş organik maddeler TiO_2 'nin fotokatalitik özelliği ile ayrıştırılabilirken, organik kirleticiler ve tozlar ise TiO_2 'nin süperhidrofilik özelliği nedeniyle yağmur suyu ile yıkanabilir.

Süperhidrofilik kendi kendini temizleyen bir yüzeyin asla kirlenmeyeceğini varsaymak mantıklı değildir. Kendi kendini temizleme mekanizması aydınlatma koşullarına, yağış miktarına ve kir birikim hızına, vb. bağlı olduğu dikkat edilmelidir. Bununla birlikte, kendi kendini temizleyen yüzey kirlenme oranını geciktirmektedir. Bu özellik, yüksek binaların, spor alanlarının ve esnek plastik malzemelerin (örneğin kubbeler, çadırlar) temizlik ve bakımı yönünden zaman ve maliyet tasarrufu sağlayabilir (Daneshvar vd., 2007: 95-101).

Japonya'daki TiO_2 tabanlı kendi kendini temizleyen fayanslar üretilmektedir. Kendi kendini temizleyen karolar, 2003'teki istatistiki verilere göre Japonya'daki 5000'den fazla binada kullanılmıştır (Fujishima and Zhang, 2006: 750-760).

Tokyo Üniversitesi'nden Profesör Fujishima, foto katalizör teknolojisinde kendi kendini temizleyen fayansların ana üreticisi olan bir şirket ile ortak yaptığı çalışmada, fotokatalizörün yeni bir özelliğini buldu. Bir fotokatalitik filmin yüzeyi ışığa maruz kaldığında, fotokatalizör yüzeyinin su ile yeterince etkilenmesiyle temas yüzeyi açısı kademeli azalır. Işık ile yeterince etkileşmesiyle yüzeyi süper hidrofilikliğe hale gelir. Başka bir ifadeyle, suyu hiç itmez, bu nedenle su bir damla şeklinde var olamaz, ancak fotokatalizörün yüzeyine düz bir şekilde yayılır (Şekil 3.14) (Fujishima, 1999: 14-21).



Şekil 3.14 Düz Cam Yüzeyi (a) Sıradan Düz Cam (b) Süper hidrofilite Etkili Cam

Yukarıda şekilde görüldüğü üzere sıradan düz cam ile süper hidrofilik etkisi olan buğu önleyici cam karşılaştırıldığında, su tanecikleri ikinci şekilde buğulanma etkisi olmayan ince bir tabaka halini alır.

NY-TiO₂ tabanlı kendi kendini temizleyen cam, kendi kendini temizleyen önemli bir ticari üründür. Bu tür bir cam yağmurda bile aşırı görsel netliği koruyabilir, çünkü su boncuklu değildir, yüzeyde eşit olarak yayılır (Şekil 3.14). Su miktarı nispeten azsa, su tabakası çok incilir ve hızla buharlaşır. Su miktarı önemliyse, görsel netliği de yüksek olan tabaka benzeri bir tabaka oluşturur. NY-TiO₂ kaplı camın, ışık geçirgenlik özelliklerini koruyabilmesi şaşırtıcı olabilir. Daha yüksek kırılma indisi olan TiO₂, yüzey yansımalarını artırır. TiO₂ nanoparçacıkları, kendi kendini temizleyen cam için bir SiO₂ matrisinde dağıtılarak hazırlanır. Kaplamanın bileşimi, kırılma indisi cama yakın olacak şekilde dikkatli bir şekilde kontrol edilir (Fujishima and Zhang, 2006: 750-760).

Bakteri ve virüsler ameliyathane duvarları, tavanı ve zemini fotokatalitik fayanslarla kaplıysa, havada gezen bakteriler ve virüsler nano yapıli titanyum dioksitin güçlü oksitleyici özellikleri nedeniyle yüzeye temas ettiklerinde yok olabilirler.

Tablo 3.1 NY-TiO₂'nin Antibakteriyel ve Kendi Kendini Temizleyen Uygulamaları (Fujishima vd., 2000: 1-21; Fujishima and Zhang, 2006: 750-760)

Kategori	Fonksiyon	Uygulama
Yol inşaat malzemeleri	Kolay Temizlik, Kendi kendini temizleme, Buğulanmayı Önleme	Tünel aydınlatma, tünel duvar, ses geçirmez duvar, trafik işaretleri, aydınlatma, ses geçirmez duvar, korkuluk, yol aynası, dekoratif lamine panel ve reflektör
Konut ve ofis binaları için malzemeler	Kendi Kendini Temizleme, Antibakteriyel, Buğulanmayı Önleme, Hızlandırılmış Kurutma	Mutfak parçaları, banyo ve iç mekân mobilyaları, dış cephe kaplamaları, pencere, ekran, çatı, banyo aynası ve şifonyer, plastik yüzeyler, alüminyum cephe kaplama, perdeler, kâğıt, pencere panjuru, kristalize cam ve cam filminde kullanımı
Hava temizleme malzemeleri	Kendi Kendini Temizleme, Antibakteriyel	Oda hava temizleyicisi, fotokatalist donanımlı klimalar ve fabrikalar için iç hava temizleyici, dış hava temizleyicileri
Hastaneler için malzemeler	Kendi Kendini Temizleme, Antibakteriyel	Hastane giysileri ve üniformalar için bez, ameliyathane zemin ve duvarlarını kaplayacak karolar, tıbbi kateterler için silikon kauçuk malzemelerde kullanımı
Kendi kendini temizleyen cam	Kendi Kendini Temizleme, Antibakteriyel, Buğulanmayı Önleme,	Araçların aynaları ve camları, pencereler, kış bahçeleri, sırlı duvarlar, cam ve kış bahçesi çatılardaki kirleticilerin fotokatalitik olarak uzaklaştırılması
Kendi kendini temizleyen tekstil ürünleri	Kendi Kendini Temizleme, Antibakteriyel	Miseller, yağlar, çözücüler, yatıştırıcı, aromatik, alifatik hidrokarbonlar ve şarap, kahve, makyaj ve gres gibi lekelerinin gün ışığı altında fotodegradasyonu, kendi kendini temizleyen çadırlar

Ag^+ içeren TiO_2 nanopartikülleri, antibakteriyel plastik, kaplama, fonksiyonel elyaf, bulaşık ve tıbbi tesislerin üretiminde dolgu maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ag^+ , düşük derişimde bile güçlü bir antibakteriyel aktiviteye sahiptir. Birincil tanecik boyutu yaklaşık 70 nm ve Ag^+ içeriğı ağırlıkça yaklaşık %0,4 olan ticari inorganik antibakteriyel TiO_2/Ag^+ nanoparçacıkları (Shanghai Weilai Company, Çin) modifiye edilmiştir.

Modifiye edilmiş parçacıklar, antibakteriyel özelliğı araştırılan kompozitler hazırlamak için PVC'de karıştırılarak yapılan modifikasyonun TiO_2/Ag^+ nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesi üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığını ve PVC- TiO_2/Ag^+ kompozitlerinin daha iyi bir antibakteriyel özellik sergilediğı görülmüştür (QCheng vd., 2006: 4154-4160).

Trapalis ve arkadaşları TiO_2 ve Fe^{3+} katkılı kaplamalar, cam yüzeyler üzerinde sol metodu ile uygulanmış olup, TiO_2 (Fe^{3+}) nanoyapılı ince filmlerin E. coli'ye karşı antibakteriyel aktivitesini araştırmışlardır. Bu kaplamalar yüksek bir antibakteriyel aktivite sergilemiştir (Trapalis vd., 2003: 186-190).

Antimon katkılı TiO_2 ince filmler, RF magnetron birlikte püskürtme yöntemi ile cam malzeme üzerine uygulanmıştır. Escherichia Coli bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitesi araştırılmış olup, araştırma sonucu bu malzemeler E. coli bakterileri üzerine yüksek antibakteriyel aktivite göstermiştir (Zhang ve Wen, 2007: 5720-5723).

3.2.7 Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC)

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan güneş enerjisi; temiz, ucuz ve sürdürülebilir olmasından dolayı, özellikle enerji alanında dışarıya bağımlı ülkeler için çok önemli bir enerji kaynağıdır.

Fotovoltaik güneş hücreleri, üzerine düşen güneş ışıklarını (fotonlar) direk olarak elektrik enerjisine çevirmektedirler. Günümüzde üzerinde çalışılan güneş hücrelerini 1, 2. ve 3. nesil olarak 3 temel gruba ayırmak mümkündür (Kocaman, 2014).

Üçüncü nesil olarak adlandırılan, yeni güneş hücreleri tasarlanması ve uygulamalarının yapılmasına son yıllarda ağırlık kazanmıştır. Bu tip tasarımlar, boyayla duyarlaştırılmış foto voltaik hücreler, polimer güneş hücreleri ve nano kristal

yapılı güneş hücreleridir. Işık ile uyarılmış yüklerin taşınımı, yeni nesil güneş hücrelerinde bir önceki klasik yarı iletken güneş hücrelerden farklı özellik olmaktadır. Yapım aşamalarının kolay olması, malzeme fiyatlarının ekonomik olması ve küçük geliştirmelerin bile gelecek için önemli katkı sağlaması nedeniyle üçüncü nesil güneş hücreleri hızlı büyümektedir (Boz, 2015).

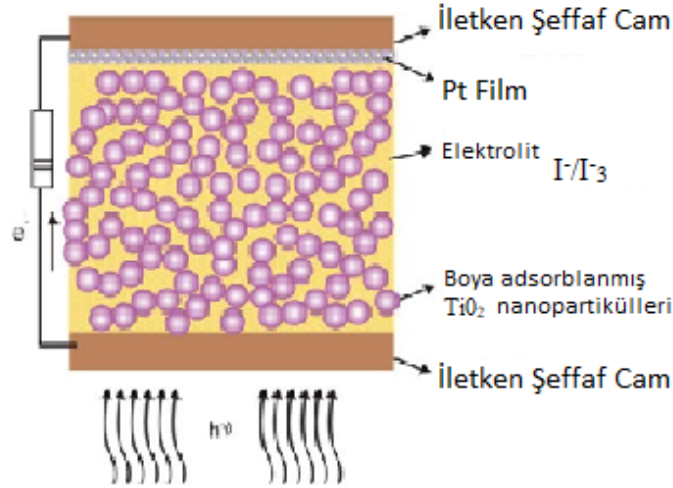
3. Nesil Güneş hücreleri arasında boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) ile yoğunlaştırılmış güneş hücrelerinden (CPV) en çok verim elde edilmiştir (Kocaman, 2014).

Son yıllarda boya duyarlı nanokristal yapılı TiO_2 güneş hücrelerine olan ilgi, temel ve uygulamalı çalışmalar yönünde oldukça artmıştır (Chen vd., 2007: 990-998; Hsiao vd., 2007: 19-24).

DSSC'deki en önemli özellik, büyük yüzey alanına sahip mezoporoz yarı iletken (TiO_2) tabakasının kullanılmasıdır. Yüzey artışı dolayısıyla güneş hücresinin verimi önemli oranda artmaktadır.

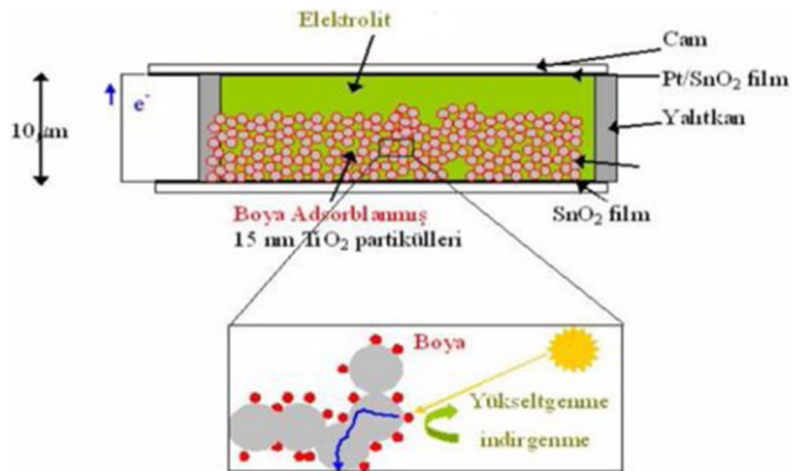
Güneş hücrelerinde kullanılan diğer yarı iletken metal oksitler; ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 , $SrTiO_3$ olmasına rağmen, titanyum dioksit güneş hücrelerinde en yaygın kullanılmaktadır. Düşük üretim maliyetinin yanısıra, verimli ışık üretim kapasitesi sergiler. Güneş hücresinden ışık üretiminde anahtar rol oynadıkları için, özellikle nanokristalin TiO_2 filmlerinin dokusal özellikleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmıştır (Bandaranayake vd., 2004: 1277-1281; Yanagida vd., 2004: 75-80).

Tipik bir boya ile fonksiyonlaştırılmış güneş hücresi (DSSC) iki iletken şeffaf camdan, rutenyum boya ile duyarlılaştırılmış TiO_2 filminden, bir platin katalizör katmanından ve I^-/I_3^- redoks çifti içeren bir sıvı elektrolitten meydana gelmektedir (Şekil 3.15) (Saito vd., 2004: 153-157).



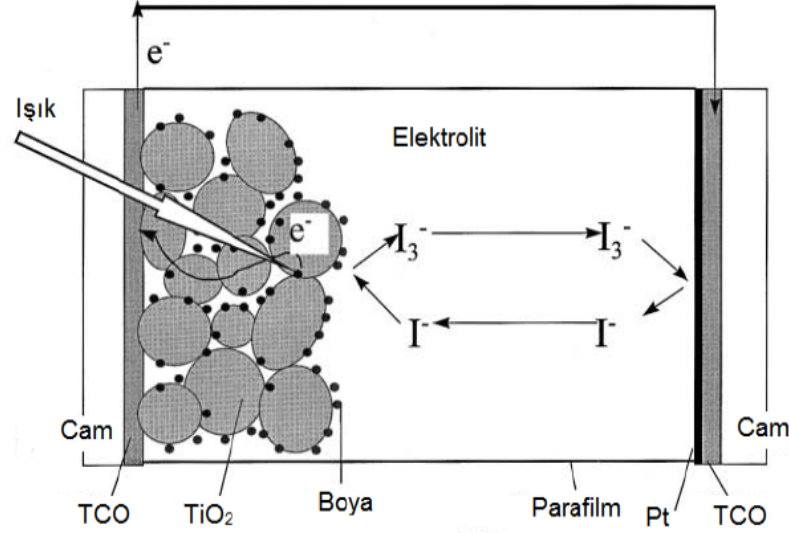
Şekil 3.15 Boyaya Duyarlı Güneş Hücresinin Yapısı (Grätzel, 2004: 3-14)

Şekil 3.15 ve 3.16, boyaya duyarlı güneş hücresinin yapısını ve çalışma prensiplerini gösterilmekte olup burada ortada TiO_2 filmi bulunmaktadır. Film bir redoks elektroliti veya bir organik boşluk içeren iletkeni ile halindedir. Boyanın foto-uyarılması, TiO_2 iletim bandına bir elektron transfer eder. Elektron, yükü sürmek ve elektrik enerjisi üretmek için harici devreye iletilebilir. Boyanın orijinal durumu daha sonra elektrolitten bir elektron alınması ile geri yüklenir. Bu ise, iyodür / triiyodür çifti gibi bir redoks sistemi içeren organik bir çözücüdür. Hassaslaştırıcının iyodür ile yenilenmesi, iletim bandı elektronunun oksitlenmiş boya ile geri alınmasını önler. İyodür sırayla karşı elektrottaki triiyodürün azaltılmasıyla yenilenir, devre dış yük üzerinden elektron göçü ile tamamlanır. TiO_2 'nin Fermi seviyesi ile elektrolitin redoks potansiyeli arasında ışıktan, elektrik enerjisi üretimi gerçekleşir (Grätzel, 2004: 3-14).



Şekil 3.16 Boyaya Duyarlı Nanokristal Güneş Hücresindeki Mekanizma

TiO₂'in boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmasının üç temel amacı bulunmaktadır. Bunlar ise boyanın adsorblanabilmesi için yüzey oluşturulması, uyarılan boyadan gelen elektronu almak ve gelen elektronları cam yüzeye iletmektir. (Kocaman, 2014).



Şekil 3.17 DSSC Şematik Gösterimi (Hauch and Georg, 2001: 3457-3466)

DSSC'lerin çalışma prensibi denklemlerle (3.2, 3.3, 3.4, 3.5) ifade edilerek aşağıda gösterilmiştir (Hagfeldt vd., 2010: 6595-6663).

Işık enerjisi ($h\nu$) tarafından uyarılan boya (S^*) uyarılmış hale geçer.



Bu hücrelerde kullanılan Rutenyum içeren metal-organik boyalar (720 nm dalga boyu) kızılötesi dalga boyuna sahip olan ışıkla uyarılmaktadır. Bu dalga boyundaki ışık enerjisi yaklaşık 1.72 eV'dir. Boyanın uyarılmış kalması, çok kısa zaman aralığında nano-saniye seviyesinde olmaktadır (Wang vd., 2005: 6850-6856).

Uyarılmış haldeki boya, yükseltgenme haline geçer ve elektronunu yarı iletken katmana (TiO₂) iletir.



Daha sonar bu elektronlar electron ise, tri-iyodürün indirgenmesi için karşı elektroda transfer olur.



DSSC'lerin verimi ise iyodun her iki elektrotta (çalışan elektrotta hem de karşı elektrotta) indirgenme durumlarına göre değişim gösterir. Karşı elektrottaki tepkimenin, çalışan elektrottaki tepkimeye göre çok daha hızlı gerçekleşmelidir. Burada, uyarılmış halde bulunan boya indirgenmektedir.



Uyarılmış haldeki boya ise nano-saniye seviyesinde tekrar yenilenerek elektrik devresini tamamlanmış olur (Junghänel, 2007).

3.2.8 Elektokatalistler

Metanolün elektrokimyasal oksidasyonu, yakıt hücrelerinin gelişimi ile birlikte kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Metanol, CH₃OH molekülü başına CO₂ ve altı elektron üreten platin elektrotlar üzerinde katalitik olarak oksitlenir ve bu organik bileşiği doğrudan oksidasyon yakıt hücreleri için umut vericidir. Ancak bazı fiziksel veya kimyasal koşullar tarafından önlenmezse, oksidasyonu engelleyen bir katalitik zehir yani metanolik CO gelişir. Temel araştırmalar, iyi tanımlanmış, tek kristalli elektrotlar kullanılarak yüzey yapısal ayarlaması ile metanol oksidasyon oranlarını optimize etmeyi amaçlar.

Hepel ve ark. (2007: 5529-5547), anodik nanoporöz TiO₂ filmlerine dayanan metanol oksidasyon reaksiyonu için yeni bir nanoyapılı katalizör malzemesinin geliştirmişlerdir. Geliştirilmiş yeni TiO₂ filmleri 20-80 nm çap aralığında düzenli silindirik nanoporlar (nanotüpler) oluşturmak üzere büyütüldü. Pt-Ru küme katalizörleri ve Pt-Fe nanopartikülleri, nanoporöz TiO₂ matrisi üzerine yerleştirildi. Bu işlem sonucunda TiO₂ destekli bimetallik katalizörler olmuştur (TiO₂ | PtRu ve TiO₂ | Pt_{0.3}Fe_{0.7}). Bu bimetallik katalizör metanol oksidasyonunda kullanılmıştır.

Macak ve ark. (2005: 1417-1422) nanotübüler TiO₂ metanolün elektro-oksidasyonu sırasında katalitik Pt/Ru nanopartikülleri için aktif destek görevi görebildiğini gösterdiler. Nanotübüler TiO₂ tabakaları 100 nm çapında, 500 nm uzunluğunda ve 15 nm et kalınlığındaki tek tek tüplerden oluşur. Nanotübüler TiO₂ desteğinin yüksek bir yüzey alanı sağladığını ve metanol oksidasyonu için Pt / Ru'nun elektrokatalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırdığını bulmuşlardır.

3.2.9 Titanyum Dioksit Nano malzemelerinin Fotokatalitik Uygulamaları

3.2.9.1 Saf Titanyum Dioksit Nano malzemeleri

Bu bölümde de NY-TiO₂ malzemelerinin fotokataliz alanına uygulanması kapsamlı olarak ele alınmaktadır. Bu bileşikler yıllardır tüketici ürünlerinde kullanılmaktadır. TiO₂ UV radyasyonu ile uyarılmaya duyarlıdır olan ve 3.2 eV bölgesinde, 390 nm'nin altındaki UV dalga boylarına karşılık gelen bant boşluğuna sahip olan bir yarı iletkenidir (Daneshvar vd., 2003: 111-116). TiO₂, uyarıldığında fotokatalitik özellik gösteren ve organik grupları parçalamaktadır.

Honda-Fujishima etkisi 1970'lerin başında bildirildiğinden, yarı iletkenler, özellikle de titanyum dioksitin aydınlatılmış yüzeyleri üzerinde detaylı fotokataliz çalışmaları yapılmıştır (Gaya ve Abdullah, 2008: 1-12; Kwon vd., 2008: 197-226).

1970'li ve 1980'li yıllar boyunca ilgi su veya organik atıklardan hidrojenin fotokatalitik evrimine odaklanılmıştır. Bu noktada, yarı iletkenlerin özelliklerinin kapsamlı bir şekilde araştırılması, yarı iletkenlerin modifiye edilerek daha duyarlı hale getirilmesine ve hidrojenin fotokatalitik evriminde gelişmeye yol açmıştır. Suyun ayrıştırılması henüz pratik kullanımda olmasa da bazı ilerlemeler kaydedilmiştir. 1990'larda TiO₂'nin fotokatalist olarak kullanıldığı çevresel araştırmalarda ilerlemeler kaydedildi (Blake, 2001).

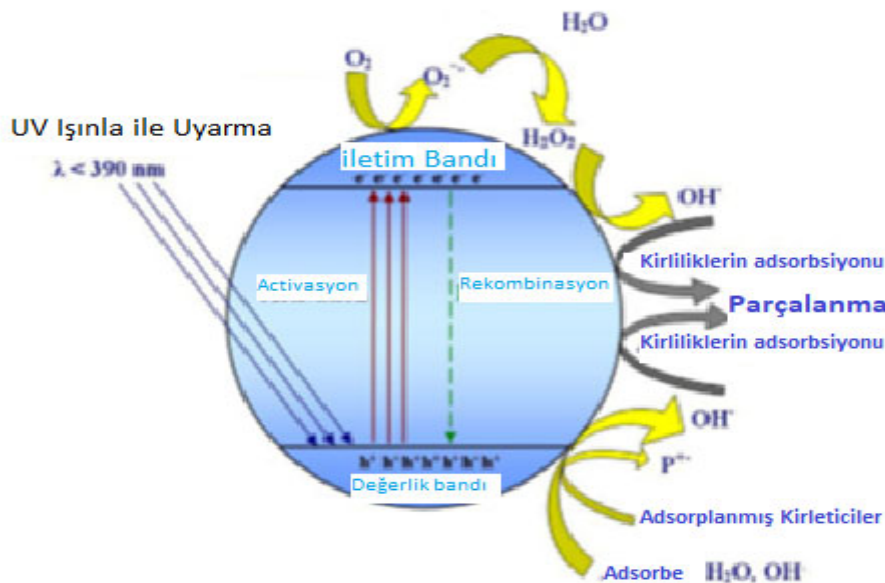
Çevre kirliliği üzerinde etkisi olan maddelerin toksik olmayan maddelere dönüşümü, geri kazanım süreçleri ve kontrolü önemli bir konu olup, boyalar, böcek ilaçları, fungusitler ve tehlikeli bileşiklerin mineralizasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Pirkanniemi vd., 2002: 1047-1060; Khataee vd., 2009: 121-137).

Fotokataliz; katalizörün ışık veya ışın etkisi altında uyarılmasıyla devam eden reaksiyon aralığını kapsar. Bunlar arasında fotokimyasal reaksiyonların katalizini, katalizörlerin foto-aktivasyonunu ve katalitik süreçlerin fotokimyasal aktivasyonunu söyleyebiliriz. Foto katalizörler tekrar tekrar etkileşimlere girerek bu etkileşimlerin her döngüsünden sonra kimyasal bileşimlerine geri dönerler (Parmon vd., 2002: 91–131).

Fotokatalizdeki en belirgin işlemler, organik bileşikler gibi substratların fotokatalitik oksidasyonu (PCO) ve fotokatalitik bozunmasıdır (PCD).

Birçok yarı iletkenin kimyasal reaksiyonları katalize etmek için uygun bant boşluklarına sahiptir. Bunlardan Titanyum dioksit, fotokataliz alanında "altın standart" yarı iletken haline gelmiştir. TiO_2 kimyasal ve biyolojik olarak inert bir kimyasal olup, çevresel araştırmalarda da en aktif kullanım kazandırmıştır (Diebold, 2003: 53-229).

Birçok araştırmacı TiO_2 nanoparçacıklarını fotokatalist olarak su arıtımında uygulamaya yoğunlaşmıştır. Büyük bant boşluğuna sahip, yarı iletkenlerden titanyum dioksit ve çinko oksit gibi ışıkla aktive edilen nanoparçacıklar, çeşitli ortamlardan organik kirleticileri parçalama yetenekleri nedeniyle sıklıkla araştırma konusu olmuştur. TiO_2 'nin yarı iletken özelliği, elektron boşluk çiftleri oluşturmak için bant boşluğundan daha büyük bir enerji kaynağına sahip olması, TiO_2 'nin uyarılması yoluyla organik kirleticilerin yok edilmesini sağlamak için gereklidir (Şekil 3.18). Bu özellik, yarı iletken /solüsyon ara yüzündeki farklı indirgeme işlemlerinde kullanılabilir. Bu mekanizma kirleticiye göre farklılık gösterse de süperoksit ve hidroksil radikallerinin organik bileşiklerin parçalanmasında aktif türler olduğu kabul edilmiştir (Khataee ve Kasiri, 2010: 8-26).



Şekil 3.18 TiO_2 Nanoparçacıkları Yüzeyinde Fotokatalitik Aktif Radikallerin Oluşumu (Khataee and Kasiri, 2010: 8-26; Daneshvar vd., 2006: 1273-1290)

İletken bandına elektron vermek için donör atomları bir yarı iletken eklenebilir. Yarı iletken malzemeler, değerlik bantlarından elektron alan ve bazı pozitif yükleri bant boşluklarına bırakan alıcı atomlarla da katkılanabilir.

Stathatos ve arkadaşları (1999), TiO_2 nanoparçacıkları sentezlemek ve bunları ince filmler haline getirmek için bir ters misel tekniği kullanarak TiO_2 mesoporous filmleri cam slaytlar üzerine oluşturdular. Bu filmler, sulu veya alkollü çözeltilerden birkaç boyanın adsorbsiyonu için yüksek bir kapasite göstermiş olup, renkli filmler görünür ışığa maruz bırakıldığında, adsorbe edilen boyaların hızlı bir şekilde bozunmasını sağlamıştır.

TiO_2 malzemelerinin yarı iletken özellikleri genel olarak mükemmel olmakla beraber, sistemin seçiciliğinden kaynaklanan fotokatalitik olarak üretilen elektron boşluğu çiftlerinin hızlı rekombinasyonu, fotokataliz işlemlerinde NY-TiO_2 uygulamasında aktivitesini azaltabilir. Elektron boşluklarının hızlı rekombinasyonunu önlemek için, yük ayırma boşlukları, yarı iletken parçacığın dışında daha derin bir bindirme bölgesi eklenerek arttırılabilir.

Adsorbe edilmiş solvent molekülleri ve iyonlarının, yüzey modifikasyonu olarak bilinen bir yöntem olan kenetleme maddeleri ile değiştirilmesi, yüzeyde oluşan enerji durumunu değiştirir ve kimyasal olarak titanyum dioksit yüzeyinde önemli değişiklik oluşturur (Makarova vd., 2000: 4797-4803).

Nanokristal TiO_2 'nin arjinin, lauril sülfat ve salisilik asit gibi özel kenetleme maddeleri ile yüzey modifikasyonunun etkisi, nitrobenzenin fotokatalitik degradasyonu için çalışılmış. Nitrobenzen başarıyla uzaklaştırılmıştır (Makarova vd., 2000: 4797-4803).

Organik kirleticilerin parçalanmasını sağlamak için fotokimyasal ve elektrokimyasal sistemlerin kombinasyonu yoluyla yeni bir kompozit reaktör kullanılmıştır (Chen vd., 2003: 3815-3820). Bu işlemde UV reaktör kullanılmış olup, fotokatalist olarak UV ile uyarılmış nanoyapılı TiO_2 'nin. Rhodamine 6G'nin (R-6G) bozunması araştırılmış, %90 uzaklaştırma verimi elde edilmiştir.

İnce toz TiO_2 nanoparçacıkları, atık suda bulunan organik bileşiklerin bozunmasında sabit katalizörlerden daha etkili olmaktadır. Bununla birlikte, bu ince TiO_2 partiküllerinin işlem sonucu arıtılmış sudan tamamen ayrılması ve geri dönüşümü

çok pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, ekonomik açıdan söz konusu yöntem endüstriyel uygulamalar için uygun bulunmamaktadır. Bu sorun TiO_2 nanoparçacıklarının destek malzemeler (cam plakalar, alüminyum levhalar ve aktif karbon) üzerine sabitlenmesiyle giderilmesi mümkündür. Karbon-siyah ile modifiye edilmiş nano – TiO_2 (CB- TiO_2) ince filmleri fotokatalitik aktivitesi, Brillant Kırmızı X-3B'nin bozunmasında TiO_2 ince filmlerinkinden en az 1,5 kat daha fazla etki göstermiştir (Li vd., 2003: 3646-3651).

Çekirdek $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparçacıkları TiO_2 nanokristalleri ile sentezlenerek manyetik özellikte fotokatalitik parçacıklar oluşturuldu (Fu vd., 2006: 47-52). Bu fotokatalist partikülleri, harici bir manyetik alan uygulanarak artırılmış su akımından geri kazanılmaktadır.

Tablo 3.2 TiO_2 Nano Partikülleri Kullanılarak Kirleticilerin Uzaklaştırılması

Nano Partikül Tipi	Uzaklaştırılması Hedeflenen	Başlangıç Konsantrasyonu	Kullanılan Nanopartikül Miktarı	Işınlama Zamanı (dk)	Uzaklaştırma Etkinliği (%)
Mesoporous TiO_2 Nanotoz	Rodamine B	$1.0 \cdot 10^{-5}$ mol x /L	50 mg/50 mL	20	97
Mesoporous titania nanohibrit (Nanohybrid-D) ^c	4-klorofenol	1.0×10^{-5} mol/L	25 mg/100 mL	240	99
Mesoporous titania nanohibrit (Nanohybrid-D) ^c	Metil Oranj	1.0×10^{-5} mol/L	25 mg/100 mL	120	100
Rutile TiO_2 Nanopartikül	Paratihon	50 mg/L	1000 mg/L	120	>70
TiO_2/AC Nanopartikül ^d	Metil oranj	1.0×10^{-3} mol/L	0.5 g/200 mL (47 wt% TiO_2)	100	77
TiO_2/AC Nanopartikül ^d	Metil oranj	1.0×10^{-3} mol/L	0.5 g/200 mL (63wt% TiO_2)	100	66
TiO_2 nanopartikül	Basic dye	20 mg/L	1.22 g/L	180	>80

a Yüzey modifiyer

b Kalsinasyon 400°C

c [Ti] nanopartikül/[Ti] titanat

d TiO_2 + aktif karbon

T=25°C, 150 rpm

Ayrıca, Peng ve arkadaşlarının (2005) bir çalışmasında Rhodamine B'nin oksidasyonu için, mezoporöz titanyum dioksit nano boyutlu toz, yüzey aktif cismi yönlendirici ve gözenek oluşturmak amacıyla setil tri metilamonyum bromür kullanılarak,

hidrotermal işlemle sentezlenerek uygulanmıştır (Tablo 3.2). Rhodamine B boyasının katalitik ayrışmasında anataz nano-TiO₂ kullanılmıştır. Rhodamine B, nano-TiO₂'nin fotokatalitik etkisi sayesinde tamamen ayrıştırılmıştır.

Nano TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi, belirlenen optimum kataliz koşullarında, Degussa P25 ile karşılaştırılmış olup, nano-TiO₂'nin dördüncü kullanımdan sonra bile Degussa P25'ten daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Asiltürk vd., 2006: 164-170).

TiO₂'nin fotokatalitik verimliliğini arttırmak için, aktif karbon (AC) gibi bir yardımcı adsorban ilave edilmiştir. Bu sinerji etkisi, farklı katı fazlar arasında ortak bir temas ara yüzeyi oluşturmakta olup aktif karbon, organik kirletici için bir adsorbsiyon yaparak etkin bir şekilde TiO₂ yüzeyine aktarır ve burada foto-aktifleştirilmiş TiO₂ ile hemen ayrışma sağlanır. Bu nedenle, aktif nano – TiO₂ (20-40 nm) (TiO₂ / AC) ile kaplanmış karbon nanoparçacıklar hazırlanarak sulu çözeltide metiloranj (MO) boyasının fotodegradasyonu için kullanılmıştır (Tablo 3.2) (Li vd., 2003: 3646-3651).

Aktif karbonun TiO₂ uygulanmasında oluşan faydalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir (Li vd., 2006: 1119-1126):

Adsorban desteğiyle yüklemesi ile TiO₂ partiküllerinin etrafındaki organik maddeleri adsorbe ederek yüksek konsantrasyonlu bir ortam sağlar. Bu nedenle, fotooksidasyon oranı artırır.

- (1) Adsorbe olan organik maddeler, temas halinde olduğu fotokatalizör yüzeyleri üzerinde oksidasyona uğrar. Elde edilen ara ürünler adsorbe adsorbe edilerek, oluşan toksik ara ürünler havada ve / veya çözelti içinde kalmadan oksidasyona uğrar ikincil bir kirlilik önlenmiş olur.
- (2) Adsorban destekleri üzerindeki kirletici maddeler sonuçta CO₂ vermek üzere fotokatalitik olarak oksitlendiğinden, hibrid fotokatalistlerin organik maddeler için yüksek adsorbe kabiliyeti uzun süre korunur. Katalizör olarak TiO₂ miktarı, hibrid katalizörlerin foto-etkinliği üzerinde önemli bir rol oynayabilir.

Wu ve arkadaşları (2006) fotokatalitik reaksiyon kinetik modellerini oluşturmak amacıyla, bir fotokatalitik reaktör içinde ajitasyon hızı, TiO_2 süspansiyon konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve UV aydınlatma altında, boya ayrışma kinetiği üzerinde çalışma yaptılar (Tablo 3.2).

30W UVC lamba kullanarak UV ışınlarına maruz bırakılan TiO_2 süspansiyonları kullanılarak, genelde tekstil boyası olarak kullanılan Asit Kırmızı 14 boyasının fotokatalitik olarak parçalanması araştırılmıştır (Daneshvar and Khataee, 2006: 315-328).

Bu çalışmada pH, TiO_2 miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi bazı parametrelerin incelenmiştir. Asit kırmızısı 14'ün fotodegradasyonu, uygun miktarda hidrojen peroksit ilavesiyle artırılmıştır. Ancak etanol tarafından inhibe edildi. Etanolün inhibe edici etkisi, hidroksil radikallerinin boyanın fotodegradasyonunda önemli bir rol oynamıştır.

3.2.10 Titanyum Dioksit Tabanlı Nano Killer

Killer, pozitif ve negatif iyonların yanı sıra katmanlar arasında boşluk bulunan, su moleküllerini adsorbe edebilen katmanlı minerallerdir. Killer, adsorbe edilmiş iyonları vasıtasıyla dışarıyla da etkileşime girerler. Killer birçok faydalı uygulamada kullanılsa da kalıcı gözeneklilik eksikliği dezavantajı vardır. Bu sorunu gidermek için, araştırmacılar kil katmanlarını moleküler olarak desteklemek için çalışmalar yapmaktadırlar. Katmanlı killerde, adsorbe edilmiş su ve iyonik türleri barındırmak için katmanlar arasındaki boşluklar artırabilmektedir.

Sulu sistemlerde kullanıldıklarında saf TiO_2 tozlarının sudan geri kazanılmasının çok zor olduğu bilinmektedir. Katmanlı killerdeki TiO_2 partiküllerinin dağılması, bu tür problemlere bir çözüm sunmaktadır. Sütunlu kil olarak bilinen bu tür kompozit yapılar, TiO_2 partiküllerini stabil hale getirebilir ve farklı molekülleri tutmak için TiO_2 kristallerinin yüzeyini koruyabilir. Ayrıca, sütunlu killerin ara katman yüzeyi genellikle hidrofobiktir; bu, su içinde seyreltilmiş hidrofobik organik bileşiğin adsorbsiyonunda ve zenginleştirilmesinde kullanılması açısından bir avantajdır (Ding vd., 1999: 193-199).

Emilim kapasitesini arttırmak için, killeri farklı şekillerde modifiye edilmiştir (örneğin, inorganik ve organik bileşikler ile muamele). Organokiller, ağır metal iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için kullanılmıştır (Tablo 3.3) (Say vd., 2006: 298-305).

Farklı Al_2O_3/TiO_2 oranına sahip yeni bir nano boyutlu büyük gözenekli titanyum silikat (ETAS-10®) ve alüminyum ikameli ETAS – 10 sınıfı, özellikle Pb^{2+} ve Cd^{2+} olmak üzere ağır metalleri uzaklaştırmak için başarıyla sentezlenmiş ve uygulanmıştır (Tablo 3.3) (Choi vd., 2006: 163-169).

Zhu ve diğ. (2002: 5037-5044) Laponit kil, titanyum dioksit (anataz), silikat nanopartiküller ve polietilen oksit (PEO) yüzey aktif maddelerden oluşan bir titanyum hidrat sol çözeltisi ile termal olarak stabil kompozit nanoyapılar hazırlamışlardır. Bu sentezlenen fotokatalizör madde Rhodamine 6G'nin sulu çözeltisinin parçalanmasında yüksek verimler elde etmişlerdir (Tablo 3.3).

Bu sonuçlardan ve katmanlı killeri kullanılarak hazırlanan TiO_2 /Kil kompozitlerinin, sulu ortamdaki kirleticilerin fotokatalitik uzaklaştırılması için kullanılabilir.

Tablo 3.3 Nano Killer Kullanılarak Kirleticilerin Uzaklaştırılması

Nanopartikül tipi	Uzaklaştırılması hedeflenen	Başlangıç konsantr.	Nanopartikül dozu	Temas süresi (min)	Uzaklaştırma yüzdesi (%)
ETAS-10 (A) ^c	Pb(II)	–	–	–	–
ETAS-10(A)	Cd(II)	–	–	–	–
ETAS-10(B) ^d	Pb(II)	–	–	–	–
ETAS-10(B)	Cd(II)	–	–	–	–
Composites of TiO_2 Kompozitleri (Anatase) ve silika nanopartikülleri	Rhodamine 6G	2×10^{-5} M	25 g/L	60	>90
TiO_2 /Kil kompozitleri	Herbicide Dimethachlor	2 mg/L	200 mg/L	180	>90
Bentonit Kil – bazlı Fe nanokompozit	Orange II	0.2 mM	1.0 g/L and 10 mM H_2O_2	120	>99
TiO_2 /HDPM kil ^e	2-klorofenol	5 g/L	1 g/L	1080	–

a Pseudo-second order parameters,

b UV uyarılma,

c ETAS-10 (A) : ($Al_2O_3/TiO_2=0.1$), T=25°C,

d ETAS-10(B): ($Al_2O_3/TiO_2=0.2$), T=25°C,

e Hexadecylpyridinium kloride-modified montmorillonite.

3.2.11 Metal İyonları ve Metal Olmayan Atomların Nanoyapılı TiO₂ ile Katkılandırılması ile Yapılan Uygulamalar

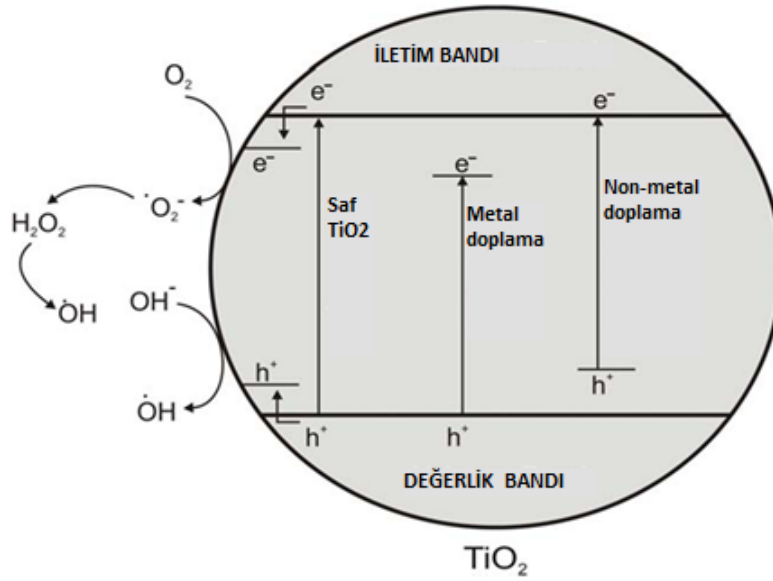
Bilim insanları için en büyük zorluklardan biri, NY- TiO₂'nin görünür ışık altında uygulama çalışmalarıdır. Görünür ışık, güneş radyasyonunun en büyük bölümünü oluşturmaktadır. TiO₂'nin en fotoaktif fazı olan anataz, sadece 380 nm'den daha kısa dalga boylarına sahip ultraviyole ışığı absorbe eder. Güneş radyasyonundan fotokatalizde verimli bir şekilde faydalanmak için iki ana yaklaşım önerilmiştir:

İlk yaklaşım, fotokatalistin bant boşluğuna yerel enerji seviyeleri oluşturabilen geçiş metal iyonlarını (örn. Cr³⁺, Fe³⁺) ilave etmektir. Bu, görünür ışık spektrumunda bulunan absorpsiyon bantlarına karşılık gelmektedir. Bu tür foto-uyarılmasının, yüzey kimyasal işlemlerini başlatmak için serbest yük taşıyıcılarının üretilmesine yol açtığı varsayılmıştır. Bununla birlikte, bu tür sistemlerin görünür ışık altında verimliliği büyük ölçüde nano katalizörün hazırlama yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Bazı durumlarda ise, bu tür katkılı fotokatalizörler katkılı olmayan fotokatalizöre kıyasla, görünür ışıktaki hiçbir aktivite göstermemiş, UV spektral aralığında ise düşük aktivite göstermiştir. Bunun nedeni, metal iyon seviyeleri yoluyla yüksek taşıyıcı rekombinasyon oranlarıdır (Fujishima and Zhang, 2006: 750-760; Asahi vd., 2001: 269-271).

İkinci yaklaşım TiO₂'yi N, S, C ve B gibi metal olmayan atomlarla sentezlemek olmuştur. Bu iki yaklaşımın mekanizması Şekil 3.19 'de gösterilmiştir.

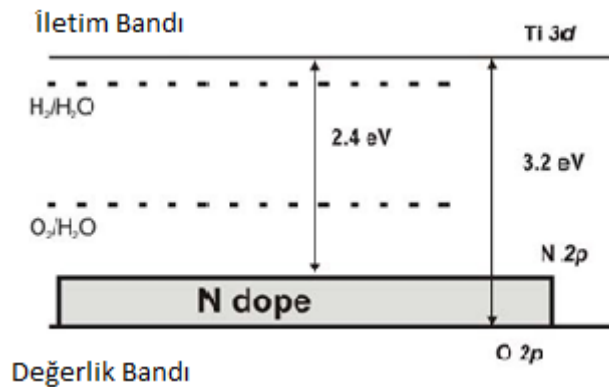
Literatüre göre, ikinci yaklaşım görünür ışık kullanan fotokatalizörlerin geliştirilmesinde daha iyi olma eğilimindedir. Hava temizleyicileri için anyon katkılı NY-TiO₂ filtreleri ticari olarak kullanılmaktadır (Fujishima and Zhang, 2006: 750-760; Asahi vd., 2001: 269-271).

Yukarıda bahsedilen TiO₂ fotokatalizinin tüm uygulamalarının, özellikle iç mekân antibakteriyel ve kendi kendini temizleme uygulamaları için görünür ışık altında kullanılacağı açıktır. Bazı durumlarda, anyon katkılı TiO₂ fotokatalislerinde problem olması, görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitelerinin ultraviyole ışık altındaki aktivitelere göre çok daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumun üstesinden gelebilmek için, aşağıdaki metal olmayan katkılı TiO₂ nanomalzemelerinin hazırlanması ve uygulamaları dikkate alınmalıdır.

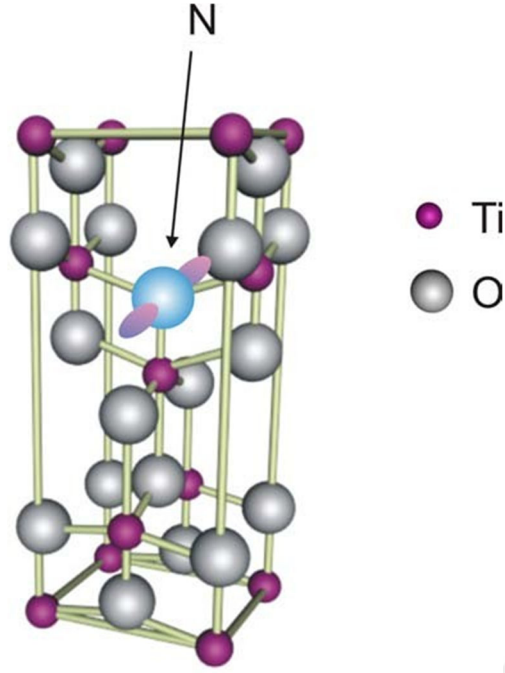


Şekil 3.19 Saf, Metal İyonları ve Metal Olmayan Atomların Varlığında Nanoyapılı TiO_2 Katkılı Fotokataliz Mekanizması

Asahi ve arkadaşları (2001: 269-271) azot (N) katkı TiO_2 fotoaktivitesindeki spektrumda önemli kaymaları (540 nm'ye kadar) rapor etmişlerdir. Çalışmacılar bu sonuçları, Şekil 3.20'da gösterildiği gibi, katkı maddelerinin p durumlarının TiO_2 'nin değerlik bandını oluşturan O 2p durumları ile karıştırılması nedeniyle bant aralığı daralması açısından yorumlamıştır. Araştırmacılar, anataz kristalinde O' nun yerine C, N, F, P veya S doplamışlardır (Morikawa vd., 2005: 45-50). Bu atomlar arasında, azot katkısının en etkili olduğu kanıtlanmıştır, çünkü p durumları, oksijen durumlarıyla karışarak bant boşluğu daralmasına katkıda bulunur. N -katkılı TiO_2 'nin yapısı Şekil 3.20'de gösterilmektedir.



Şekil 3.20 Saf ve N Katkılı TiO_2 'nin Elektronik Yapılarının Şematik Diyagramı



Şekil 3.21 N-Katkılı Anataz TiO_2 'nin Şematik Gösterimi

Nosaka ve arkadaşları (2005) ticari olarak temin edilebilen TiO_2 içine üre ve guanidin gibi organik azot kaynakları kullanarak, N katkılı TiO_2 nano tozunu hazırladılar. Bu N-katkılı TiO_2 tozları görünür ışık altında, sulu çözelti içinde 2-propanolün fotokatalitik ayrışması için kullanılmıştır (Tablo 3.4).

Tablo 3.4 Azot (N)- veya Sülfür (S) Katkılı TiO_2 Nanomalzemelerin Kirleticileri Uzaklaştırması (Chu vd., 2005: 8035-8041)

Doping atom	Hazırlama Metodu	Ti precursor	Dopant kaynağı	Uzaklaştırma Hedefi	Uyarılma Dalgaboyu (nm)
N	Yaş metot	TTIP	Amonyum (NH_4OH)	CO	433
N	Isıtma TiO_2	TiO_2	Üre ve guanidine	2-propanol	420
N	Sol-gel	Tetra- <i>n</i> -butyl titanium	Amonyum karbonat	Metiloranj ve 2-mercaptobenzothiazole	Görünür ışık
N	Precipitation-hydrothermal	Tetrabutyl titanate	Amonyum klorid	Rodamine B	≤ 420
N	Karıştırma ve Kalsinasyon 500°C 'de	TTIP	Thiourea	4-kloro fenol	≤ 455
S	Karıştırma ve Kalsinasyon 400°C 'de	TTIP	Thiourea	Metanol and 4-(methylthio)phenyl	355 ve 430
S	Karıştırma ve Kalsinasyon $500-700^\circ\text{C}$	TTIP	Thiourea	Metilen mavisi, 2-propanol,	440

Liu ve arkadaşları (2008) ayrıca amonyum karbonatı elementel azot kaynağı olarak kullanarak sol-jel yöntemi ile azot katkılı titanyum hazırlamışlardır. Analitik sonuçlar tüm katalizörlerin anataz yapıda olduğunu ve azot katkılı titanyum kristal boyutunun N / Ti oranı ile arttığını gösterdi. Azotun katkısı, yüzey alanını genişletti ve absorpsiyonu görünür ışık bölgesine kaydırmıştır. Azot katkılı titanyum katalizörlerinin fotokatalitik aktivitesi, metiloranj ve 2-merkaptobenzotiazolün sulu çözelti içinde görünür ışık altında fotodegradasyonunda kullanılmıştır (Tablo 3.4). Azot katkılı titanyumun görünür ışık altındaki aktivitesinin ticari Degussa P25'inkinden çok daha yüksek olduğu görülmüştür.

Di Valentin ve arkadaşları (2007), azot kaynağı olarak inorganik bileşikler (örn. NH_4Cl , NH_3 , N_2H_4 , NH_4NO_3 ve HNO_3) kullanarak N-katkılı TiO_2 karışımlarını hazırlamışlardır. En iyi sonuçları azot kaynağı olarak amonyum klorür kullanılarak elde etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2007), homojen çökeltme-hidrotermal yöntemi ile nitrojen ve demir (III) ile birlikte titanyum dioksit nanopartikülleri hazırlamışlardır (Tablo 3.4). Azot ve %0,5 Fe^{3+} ile birlikte fotokatalizör en iyi fotokatalitik aktiviteyi göstermiştir. Bozunma verimleri, saf titanyum ile karşılaştırıldığında, görünür ve ultraviyole ışınlama altında sırasıyla %75 ve %5 artırıldı. Bunun sonucunda azot ve Fe^{3+} iyon katkısının, sırasıyla değerlik bandına ve iletim bandına kapalı yeni durumların oluşumunu indüklediği varsayılmıştır. Görünür ışık bölgesindeki yüksek fotokatalitik aktivite de azot ve Fe^{3+} iyonunun birlikte doplanmasına bağlanmıştır. Bu durum band boşluğunun daralmasına yol açtı. Birlikte doplama, foto-akım taşıyıcılarının iletimini hızlandırmasını sağlamak için fotojenere elektronların ve boşlukların ayrılmasına yol açabilir.

Ohno ve arkadaşları (2004) S-katkısının TiO_2 'nin absorpsiyon daha düşük bir enerjiye kaydırıldığını açıklamışlardır. Böylece, görünür ışık ışınlaması altında metilen mavisinin fotokatalitik degradasyonunu göstermiştir. Bu çalışmada sülfürün bir anyon olarak katıldığını ve TiO_2 'deki kafes oksijenin yerini aldığını ileri sürmelerine rağmen, Ohno ve ark. (2004) diğer çalışmalarında, S atomlarının

katyonlar olarak eklendiğini ve kükürt katkılı TiO_2 içinde Ti iyonlarının yerini aldığını belirtmişlerdir.

Jin ve arkadaşları (2006) Tiyoüre ve üre içeren sulu bir karışımda tetrabutyl titanatın hidrolizi ile karbon-sülfür kodlu yeni bir TiO_2 fotokatalizör sentezledi. Ayrıca tiyoüre ve üre karışımı birlikte doplanmış TiO_2 kalsine edilerek amorf veya anataz TiO_2 'yi hazırlamışlardır. Bu fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi, UV ve görünür radyasyon altında 4-klorofenolün fotodegradasyonu ile yapıldı. Araştırmacılar, çeşitli numunelerin kristal yapılarını, optik özelliklerini ve fotokatalitik aktivitelerini araştırarak, sulu ortamda kimyasal sentez işleminin ve amorfтан anataz kristal yapıya geçiş işleminin doping uygulamasında kritik olduğunu ileri sürmüşlerdir (Jin vd., 2006: 4971-4976).

Hamal ve Klabunde (2007), homojen bir anataz kristal fazı ve yüksek yüzey alanı olan gümüş, karbon ve kükürt katkılı TiO_2 nanoparçacık fotokatalistlerini sentezlemek için modifiye edilmiş bir sol-jel metodunu kullanmışlardır. Katalizörün görünür ışık altında reaktivitesi, gaz halindeki asetaldehitin kirletici bir ortam olarak fotodegradasyonu için kullanılmıştır. Anatazdan rutile herhangi bir faz dönüşümü olmaksızın, gümüş (I) iyonu, Ag^+ 'nın, karbon ve kükürt katkılı TiO_2 katalizörlerinin görünür ışık reaktivitelerini önemli ölçüde arttırdığını buldular. Yapılan çalışmada $\text{Ag}/(\text{C}, \text{S})-\text{TiO}_2$ katalistinin, asetaldehiti görünür ışıktaki 10 kat, UV ışığında ise 3 kat, P25'i - TiO_2 fotokatalist içerenden daha hızlı bozunmaya uğrattığı vurgulanmıştır. Gerçekleşen iyileşmenin sebebinin, $\text{Ag}/(\text{C}, \text{S})-\text{TiO}_2$ katalizörün, görünür fotoaktiviteleri ağırlıklı olarak anataz kristalliğinde, yüksek yüzey alanında, düşük bant boşluğunda ve kullanılan ana kimyasal malzemelerin yapısından dolayı olabileceği belirtilmiştir.

Irie ve arkadaşları (2003) O_2 altında karbon katkılı anataz TiO_2 de oksidatif tavlama yöntemiyle titanyum karbür (TiC) fotokatalizörünü 600°C sıcaklıkta hazırladılar. Bu katalizör, 2-propanolün görünür ışık altında (400-530 nm) aseton kullanılarak CO_2 'ye ayrışması için fotokatalitik çalışmalar yapmışlardır (Irie vd., 2003: 772-773).

Sakthivel ve arkadaşı (2003) titanyum tetraklorürün tetrabutylamonyum hidroksit ile hidrolizi ve ardından 400°C ve 500°C'de kalsinasyon yoluyla karbon katkılı TiO₂ fotokatalizi sentezledi. Fotokatalitik çalışmalarda ise, 4-Klorofenolün görünür ışık ($\lambda \geq 455$ nm) ile bozunmasında, katalizör tozlarının yüksek aktivitelerinin olduğu gözlenmiştir (Tablo 3.5) (Sakthivel and Kisch, 2003: 4908-4911).

Karbon katkılı anataz yapılı titanyumun (204 m²/g yüzey alanına sahip), 450 ila 500°C arasındaki sıcaklıklarda bir sikloheksan akışı altında sıcaklıkla programlanmış karbonizasyonu ile sentezlenmiştir (Li vd., 2005: 25-29). Bu karbon katkılı titanyum, yapay güneş ışığının ışınlaması altında benzenin gaz fazı fotooksidasyonu için saf titanyumla kıyaslandığında, daha iyi fotokatalitik aktivite göstermiştir.

Metal olmayan çeşitli elementler (B, C, N, F, S, V) nano TiO₂ materyali içine doplanması çalışmaları tablo 3.4 ve 3.5'da ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Titanyum tetra-izopropoksit (TTIP) veya titanyum tetraklorürün sulu bir amonyak çözeltisi ile hidrolizi ardından, 330 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılarak N katkılı TiO₂ nano katalizörü hazırlanmıştır (Sato vd., 2005: 131-137).

Numunelerin fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için, CO'nun fotooksidasyonu UV (365 nm) ve görünür (433 nm) monokromatik ışığın ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.5).

Zhang ve arkadaşları (2007) karbon katkısı olarak glikozun azaltılmasının, karbon ve TiO₂'nin kristalleştirilmesinin 160°C'de hidrotermal işlem altında aynı zamanda gerçekleşebileceğini bulmuşlardır. Elde edilen karbon katkılı TiO₂'nin, görünür ışık ışınlaması altında Rhodamine B'nin fotodegradasyonu üzerine Degussa P25'ten çok daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilediğini belirtmişlerdir (Tablo 3.5).

Tablo 3.5 Bor (B), Vanadyum (V), Flor(F) ,Karbon (C) ile katkı NY – TiO₂ Kullanılarak Hazırlama Koşulları ve Kirleticileri Uzaklaştırması

Doping atom	Hazırlama Metodu	Ti Başlangıç maddesi	Dopant kaynağı	Uzaklaştırılmas ı hedeflenen
B	Sol-jel	TBO	H ₃ BO ₃	Metil oranj
B, V	Modifiye sol-jel	TBO	H ₃ BO ₃ and Vanadyum alkoxide	Metilenlene mavisi
B	Modifiye sol-jel	TBO	H ₃ BO ₃	Tri kloro fenol, 2,4- dikloro fenol ve Sodium benzoate
C	TiC oksijen altında ısıtılması	Titanyum karbid (TiC)	Titanium carbide (TiC)	2-propanol
C	Hidroliz ve Kalsinasyon 400 ve 500°C	Titanyum tetraklorid	Tetrabutil amonyum hidroksit	4-klorofenol
C	Sıcaklık Programlı Karbonizasyon	Anataz Titanyum	Siklohekzan	Benzen gaz fazı
C	Düşük sıcaklık hidrotermal	TTIP	Glikoz	Rodamin B
F	Karıştırma TTIP ve H ₂ O-NH ₄ F	TTIP	NH ₄ F	Aseton
F	Kimyasal Buhar Biriktirme	Anotlanmış titanyum levha	NaF	Metiloranj
F	Sol-jel- solvotermal	Tetrabutil titanat	Amonyum florid	<i>p</i> -klorofenol ve Rodamin B

Literatürde F katkı TiO₂ nanomalzemeleri farklı şekillerde sentezlenmiştir. Bu sentezlerden titanyum tetra izopropoksitin H₂O-NH₄F içeren etanol ile karıştırılması (Yu vd., 2002: 3808-3816), C₂H₂O₄.2H₂O + NH₄F elektrolitinde (Su vd., 2007: 2291–2298) anodize Ti'nin kimyasal buhar birikmesi, tetrabutil titanat ve tetraetil orto titanat kullanılarak sol-jel metoduyla, amonyum florür doplanmasıyla sentezlenmiştir. *p*-klorofenol ve Rodamin B parçalanmasında kullanılmıştır (Huang vd., 2006: 282-288)

ZEYTİN KARASUYU VE TRIHALOMETANLAR

4.1 Zeytin Yağı Üretim Yöntemleri ve Zeytin Karasuyunun Oluşumu

Zeytin üretiminde, Türkiye dünyada önemli yere sahiptir. Üretilen bu zeytinlerin büyük bir kısmı zeytinyağı üretiminde diğer kısmı ise ekonomimizde önemli bir yeri olan sofralık zeytin olarak işlenmektedir.

Zeytinyağı prosesinde sıvı ve katı iki tip atık/artık ortaya çıkmakta bu atıklar Prina” ve “Karasu” olarak adlandırılmaktadır. Bunlar her ne kadar atık gibi görülse de değerlendirilmesi durumunda katı ve sıvı yan ürünlerdir. Zeytin karasuyu, zeytinyağı fabrikalarında üretim esnasında zeytinyağı ve pirina kısmı ayrıldıktan sonra geriye kalan koyu kırmızı renkli, asidik dekantasyon ve seperatör sularından oluşmaktadır. Zeytin karasuyunun organik madde içeriği, katı madde içeriği ve yağ içeriği maksimum düzeydedir.

Literatürdeki tanımlamaya göre zeytinyağı üretimi esnasında oluşan zeytin karasuyu; zeytinin içindeki özsu, zeytin yıkamada kullanılan sular, üretim esnasında katılan su ve pirinadan sızan suların birleşiminden oluşur (Ben Sassi vd., 2006: 74-78).

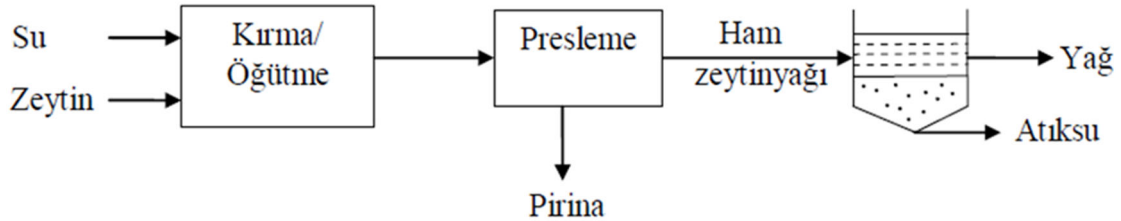
Bu atık suyun özelliği ise; yüksek organik madde içeriği, koyu renk, yüksek bulanıklık içermesi, kötü kokusu, aşırı askıda katı madde içeriği ile karakterize olmakta ayrıca yağ ve fenolik bileşikler gibi kirletici özelliği fazla maddeleri de bulundurmaktadır. Karasu; zeytinin cinsine, ham ve olgunluğuna, yetiştiği yerin toprak ve iklim durumu üretim yöntemine göre farklılık gösterir. Prina ise, zeytinlerin sıkımından sonra geriye kalan çekirdek, kabuk ve posalardan ibarettir.

Zeytinyağı üretim prosesi kesikli, sürekli ve süzme olmak üzere üç çeşittir.

Kesikli üretim prosesinde (geleneksel klasik presleme proses), zeytinler proses suyu ile yıkanır ve ezilerek öğütülerek, sıcak suyla yoğurulmaktadır. Hamur haline gelen zeytinler preslerden geçirilerek, yağ fazı ayrılmaktadır. Presleme işlemi

sonucu zeytin özsuyu, kalıntı yağ ve prosese eklenen ilave suyu içermektedir. Bu işlem sonrası düşey santrifüj veya dekantörlerle ayırma yapılarak yağ elde edilmektedir. Katı faz ise pirina olarak açığa çıkmaktadır

Kesikli üretim yöntemi (klasik yöntem) şekil 4.1’ de şematik olarak gösterilmiştir.

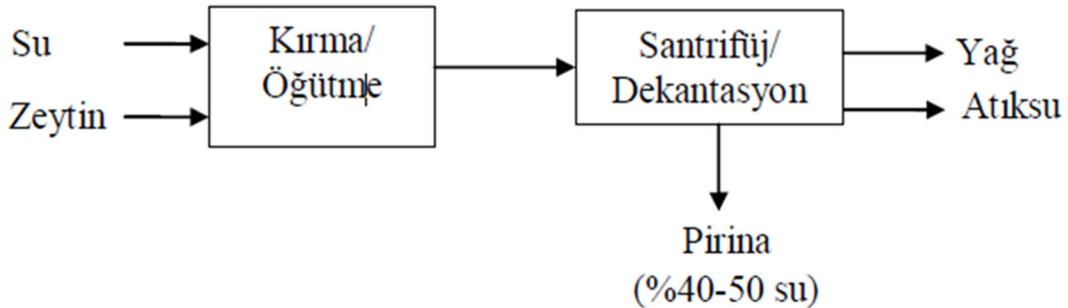


Şekil 4.1 Klasik Yöntemin Akım Şeması (Azbar vd., 2004: 209-247)

Kesikli üretim yönteminde çok az miktarda su kullanılmakta olup, yüksek miktarda atık su oluşmaktadır. Atık suyun kirlilik yükü BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) derişimi 90 – 100 g/L, KOİ(Kimyasal Oksijen İhtiyacı) derişimi 120 – 130 g/L, pH değeri 4,5 – 5 arasındadır. (Azbar vd., 2008: 1195-1201).

Sürekli üretim yapılan proseslerde, geleneksel preslemenin yerine santrifüj (dekantör) sistemleri kullanılmaktadır. Bu proses, kullanılan dekantöre bağlı olarak iki ve üç fazlı diye ikiye ayrılmaktadır.

3-fazlı üretim yönteminde, proses suyu kullanılmakta ve proses sonucunda yağ, atık su (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz meydana gelmektedir. Bu üretim prosesinin akım Şeması. Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bu proseste önemli miktarlarda proses suyu kullanıldığından, geleneksel yöntemin üç katı atık su oluşmaktadır (Masghouni and Hassairi, 2000: 257-262).

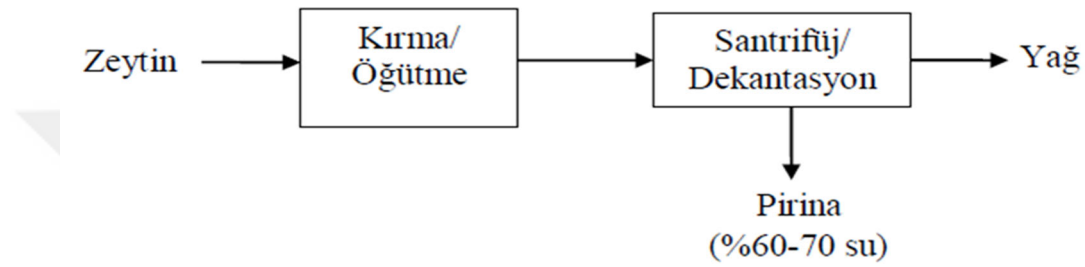


Şekil 4.2 Üç Fazlı Yöntem Akım Şeması (Azbar vd., 2004: 209-247)

Oluşan atık suyun kirlilik yükleri; BOİ₅ = 5 – 48 g/L, KOİ=45 – 60 g/L, pH=4,7 – 5,2 değerlerinde bulunmuştur (Oktav ve Özer, 2002).

Bu sistemin dezavantajı ise su tüketiminin fazlalığı (70 – 80 L/100 kg zeytin) ve yüksek miktarda karasu oluşturmastır (Kavaklı, 2002).

2-fazlı üretim yönteminde ise, proses suyu kullanılmamakta, işlem sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır. Bu üretim prosesinin akım şeması Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Bu proses sonucunda zeytin karasuyu oluşmadığından, sistem ekolojik olarak oldukça caziptir. Bu yöntemde karasu büyük oranda pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50–60 oranında su, %2-3 oranında ise yağ bulundurmaktadır (Masghouni and Hassairi, 2000: 257-262).



Şekil 4.3 İki Fazlı Yöntem Akım Şeması (Azbar vd., 2004: 209-247)

İki fazlı sistemde zeytin özsuyu katı fazla sistemden uzaklaştırılırken, bu arada doğal antioksidan olan polifenollerin çoğu yağda kalmakta, burada su kullanılmaması nedeniyle üretilen yağ üç fazlı sistemde üretilen yağa göre daha kaliteli olmaktadır (Kaya, 2009).

Akdenize kıyısı olan Avrupa ülkelerin de zeytinyağı üretimi iki fazlı yöntemle elde edilmesi dolayısıyla proses sonrası oluşan atığın büyük bir kısmı pirinadır.

Ayrıca elde edilen prina miktarı ve nem değerleri geleneksel presleme (kesikli) yöntemleri, 2 fazlı ve 3 fazlı santrifüj dekantasyon işlemine bağlı olarak değişmektedir.

Zeytinyağı üretimi sonucu oluşan atık sular, yani zeytin karasuyu, tarıma dayalı bir endüstriyel atık su olup, uygun ve yeterli arıtma yapılmaması durumunda önemli çevre problemlerine neden olmaktadır.

Zeytin karasuyu, pH değeri asidik organik madde içeriği ise yüksektir. Ayrıca büyük miktarda askıda katı madde (AKM), pektinler, şeker ve fenol bileşikleri içerir. Bu karasu içeriğindeki aromatik maddeler ve şeker bileşikleri nedeniyle yüksek enerji potansiyeline sahiptir.

Özellikle zeytin ve zeytinyağı üretimi Akdenize kıyısı olan ülkelerde en fazla olması nedeniyle zeytin karasuyunun arıtılabilirliği ve uzaklaştırılması bu ülkeler için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu atık suların ancak mevsimsel üretimi, yüksek organik madde içeriği, çeşitliliği ile toksik maddeler bulunması nedeniyle arıtılmasında teknik ve ekonomik zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu atık su için en uygun arıtılabilirlik yöntemi araştırmaları yapılmaktadır. Zeytin karasuyunun arıtımında; fiziksel, kimyasal, biyolojik ve kombine arıtma prosesleri literatürde mevcuttur.

Zeytin sektörü atık suları önemli bir kirlilik potansiyeline sahiptir. İçerisinde yüksek derişimlerde BOİ, KOİ, askıda katı madde, yağ ve gres ile fitotoksik özelliği olan çeşitli fenol ve polifenol bileşikleri bulunmaktadır. Zeytin karasuyu içerdği organik maddeler (polisakkaritler, lipidler, proteinler, birçok polisiklik ve monosiklik aromatikmoleküller) nedeniyle mikroorganizmaların anaerobik faaliyetlerini artırmaktadır.

4.2 Zeytin Karasuyunun Karakteristik Özellikleri

Zeytinyağı üretiminde fiziksel metotlar kullanılmakta olup, herhangi bir kimyasal madde ilavesi yapılmamaktadır. Üretim dönemi Kasım-Şubat ayları arasında yapılmaktadır. Meydana gelen zeytinkarasuyunda değerli iz elementler, potasyum, fosfor ve organik bileşikler bulunmaktadır. Organik bileşiklerin başında ise, şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller ve taninler bulunmaktadır. (Oktav ve Özer, 2002).

Polifenoller ise zeytin karasuyuna fitotoksik ve antimikrobiyal özellikler sağlamakta aynı zamanda bunlar değerli antioksidanlar olarak bilinmektedir (Nergiz, 2000: 227-235).

Burada oluşan karasu ve fizikokimyasal özellikleri ise; üretim yerine, ağacın yaşına, hasat zamanına, zeytin cinsine ve ekstraksiyon yöntemleri gibi birçok faktöre bağlı olarak bağlı olarak değişim gösterir. (Vlyssides vd., 1996: 187-193; İkizoğlu ve Haskök, 2005: 36-40).

Aşağıdaki tabloda 4.1 de zeytinyağı üretimindeki atıksuların karakteristik özelliği gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Zeytinyağı Üretiminde Ortaya Çıkan Atıksuyun Karakteristik Özelliği (Yılmaz, 2015)

Parametre	Pompei (1974)	Fiestas (1981)	Steegmans (1992)	Hamadi (1993)	Andreozzi (1998)
pH	-	4,7	5,3	3-5,9	5,09
KOİ (g/L)	195	-	108,6	40-220	121,8
BOİ (g/L)	38,44	-	41,3	23-100	-
TKM (g/L)	-	1-3	19,2	1-20	102,5
Yağ (g/L)	-	-	2,33	1-23	9,8
Polifenoller (g/L)	17,5	3-8	0,002	5-80	6,2
Uçucu Organik Asitler (g/L)	-	5-10	0,78	0,8-10	0,96
TN (g/L)	0,81	0,3-0,6	0,6	0,3-1,2	0,95

Tablo 4.2 Zeytin İşletmesinden Ortaya Çıkan Atıksuyun Karakteristik Özelliği

Parametre (mg/kg)	Değer
Cu	30
N (g/kg)	18.0
Na	240
Mn	120
K	3500
Mg	1657
Fe	5710
Zn	75
B	34
P	154
Ca	1000

Tablo 4.3 Zeytinyağı Üretiminde Alıcı Ortama Deşarj Standartları (SKKY, 2008)

Parametre	Kompozit Numune (2 sa)	Kompozit Numune (24 sa)
KOİ (mg/L)	250	230
Yağ ve Gres (mg/L)	60	40
pH	6-9	6-9

Zeytin Karasuyun arıtımında karşılaşılan güçlükler ise, yüksek organik, fenolik bileşikler ve yağ asitlerini içermeleri, sezonluk üretim olması, işletmelerin küçük halde (10-100 m³ debili) dağınık yerleşmeleridir. (Ergüder vd., 2000: 243-248; Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005: 289-295).

Meydana gelen zeytin karasuyunun özelliği, zeytinin yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim şartlarına, kullanılan suya bağlı olarak değişim göstermektedir. Karasuyun genel olarak BOİ₅ değeri 35-110 g/L, KOİ değeri 45-170 g/L, AKM değeri 1-9 g/L, fenolik bileşik değeri 0.5-24 g/L arasındadır. (Paraskeva vd., 2007: 218-229).

4.3 Zeytin Karasuyu Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Karasuyun arıtımında farklı yöntem ve teknolojiler araştırılmaktadır. Çalışmaların yoğunlaştığı teknolojiler aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma, kimyasal arıtma ve ileri arıtma yöntemleri yalnız ve kombine olarak uygulanmaktadır. Tek başına uygulanan biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleri, yoğun kirlilik yüküne sahip zeytin karasuda istenilen özellikte arıtım sağlayamamaktadır.

Organik kirlilikleri gideriminde kimyasal yöntem çok verimli olmamasına rağmen, biyolojik arıtmadan sonra kullanılması durumunda kalıcı kirleticilerle askıda katı maddelerin arıtımında etkili bir yöntem olmaktadır. Fiziko- kimyasal yöntemlerle %30-50 oranında KOİ giderimi sağlanırken, aerobik biyolojik arıtımında %58-84 oranında KOİ giderimi olmaktadır. Aerobik Prosesin yüksek enerji ve nütrient kullanımı, çamur miktarının ve yatırım maliyetinin yüksek olması bu prosesin kullanımını kısıtlamaktadır. Buna karşın kullanılan enerji ve kimyasal madde tüketimi düşük biyolojik çamur oluşumu az olan anaerobik biyolojik arıtımda ise %60-80 oranında KOİ uzaklaştırılmaktadır.

Bu atık sularda yüksek toksitite, düşük biyolojik parçalanabilirlik, yüksek derişimlerde aromatik bileşikler bulunması, aerobik ve anaerobik olarak arıtımı işlemini zorlaştırmaktadır (İnan vd., 2002: 97-107).

Kombine olarak yapılan biyolojik arıtmada ise, %90 KOİ ve %90 fenol arıtımı sağlanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalara göre, karasuyun arıtımı ve yararlı kullanımına yönelik kısmi çözüm sağlanmıştır. Fakat hem ekonomik hem de karasu ile ilgili sorunun gidermek için yeni arıtma yöntemi henüz geliştirilememiştir.

Zeytin karasuyunu arıtmak amacıyla literatürde birçok farklı prosesler bulunmaktadır. Bunlar ise gölleme ya da doğrudan tarım alanlarına sulama, kompostlama, fizikokimyasal metotlar (flokülasyon, koagülasyon, filtrasyon, açık buharlaştırma göletleri ve yakma), ultrafiltrasyon/ters osmoz, kimyasal ve elektrokimyasal arıtma yöntemleridir.

Ayrıca aerobik aktif çamur ve anaerobik parçalama gibi biyolojik arıtma yöntemleri de zeytin karasuyu arıtımında kullanılmaktadır (Ün vd., 2006: 136-141).

4.3.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Bu arıtma yöntemi olarak; yüzeyde tutunma, vakumla buharlaştırma, damıtma yöntemi, lagünlerde biriktirme ve membran filtrasyonu verilebilir.

Seyreltme, buharlaştırma, sedimentasyon, filtrasyon ve santrifüj gibi basit fiziksel yöntemler atıksu arıtımında da geçerli yöntemlerdir. Fakat bu yöntemlerden hiçbirisi tek başına zeytin karasuyundaki organik yük ve toksisiteyi kabul edilebilir değerlere düşürmede etkili değildir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006: 1475-1485).

Nispeten büyük miktarlarda katı maddeler içeren zeytin karasuyuna yüksek verimli bir arıtma için pektinler, proteinler, yağlar ve taninlerden oluşan askıda ve kolloidal kısımların giderimi için literatürde santrifüj, filtrasyon, kil adsorbsiyonu ve aktif karbon adsorbsiyonu gibi fiziksel yöntemler uygulanmıştır.

Buharlaştırma

Pratikte Akdeniz ülkelerinde düşük yatırım gereksinimi ve iklim şartlarının uygunluğu sebebiyle en yaygın bertaraf yöntemi açık havada depolama havuzlarında buharlaştırmadır. Avantajlarının yanında, geniş alan gerektirmesi, kötü koku oluşturmaları, sızma ve böceklerin çoğalması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Karasuyun buharlaştırılmasıyla çamur üretilmektedir. Buharlaştırma havuzlarında üretilen çamurun çoğunluğu, tarımsal amaçlı ya da yağ içermesi nedeniyle bir ısı amaçlı kullanılabilecek olmasına rağmen, düzenli depolama alanlarına bırakılmaktadır (Roig vd., 2006: 960-969).

Filtrasyon

Karasu içindeki askıda ve kolloidal katılar filtrasyon yöntemi ile giderilebilmektedir. Karasuda bulunan askıda ve koloidal madde oranı yüksek olmasına rağmen, filtre pres metodu küçük ölçekli işletmelerde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Literatürde filtrasyon işlemi karasuyun arıtımında ön arıtma metodu olarak kullanılmış ve iyi sonuçlar alındığı görülmüştür (Velioglu vd., 1987; Niaounakis ve Halvadakis, 2006).

Santrifüj

Santrifüj, zeytinyağının üretim döngüsünde atıkların ön arıtımında ekonomik olarak kullanılabilir ve bu nedenle mikrofiltrasyon gibi diğer tekniklere tercih edilir. Ayrıca santrifüj işleminin basitliği ve prosesin sadece mekanik olarak gerçekleşebilme imkânı (herhangi bir kimyasal değişim olmadan) diğerlerine göre bu tekniğin bir avantajı sayılmaktadır (Turano vd., 2002: 519-531).

Turano ve ark. (2002) tarafından yürütülen çalışma askıda katıların giderildiği bir ön santrifüj adımı ve santrifüj süpernatantının ultrafiltrasyonunu (UF) içeren adımlardan oluşmaktadır. Santrifüj ve UF kombinasyonu yaklaşık %90'lık bir KOİ azaltması sağlamıştır.

Seyreltme

Su ile seyreltme, genellikle atık su arıtma tekniği olarak kabul edilmemesine rağmen küçük ölçekli zeytin değirmenleri tarafından benimsenecek ucuz bir düşük bütçeli teknoloji olarak değerlendirilebilir.

Komilis ve ark. (2005) tarafından sulama suyu ile seyreltme karasuyun arıtımında ön-arıtma tekniği olabileceği bildirilmiştir. Yüksek oranda su ile seyreltme, seyreltmenin düşük bir oranda tutulduğu zamana kıyasla fitotoksisiteyi düşürdüğü yapılan bir çalışmada bildirilmiştir.

Sedimentasyon

Sedimentasyon en basit ve fiziksel arıtma teknikleri arasında en çok kullanılan metottur (Yalılı Kılıç, 2011). Khoufi ve ark. (2007) yürüttükleri çalışmada elektro koagülasyondan sonra, askıda katı maddelerin atık sudan ayrılması gerekliliği sebebiyle çökeltme işlemi kullanmışlardır. Çalışmada önerilen ön arıtma prosesi çoğu fenolik bileşiğin polimerize edildiği bir ön elektrokoagülasyon aşamasından oluşmakta olup bunu bir çökeltme aşaması takip etmektedir. 3 gün boyunca uygulanan çökeltme işleminden sonra sırasıyla %76,2 fenolik bileşikler, %75 bulanıklık ve %71 AKM giderimi elde edilmiştir.

Lagünlerde Buharlaştırma

Küçük ve dağınık zeytin işletmeleri için en yaygın arıtma ve bertaraf yöntemi lagünlerde doğal buharlaşmadır. Bununla birlikte lagün performansı, atıksu

karakteristiklerinden önemli ölçüde etkilenmektedir ve atıksu içerisindeki katılar ve organikler buharlaşma oranını azaltmaktadır (Ek olarak, bunlar genellikle geniş derinlikte tasarlanırlar, böylece atıksu buharlaşmasının alana ulaşması zordur. Bu nedenle, karasuyun komşu topraklara, yeraltı sularına, yüzey su kütlelerine ve / veya okyanusa yasadışı olarak ulaşması yaygın bir uygulamadır. Geleneksel açık buharlaşma havuzlarının bir başka önemli problemi tüm yıl boyunca rahatsız edici kokuların oluşmasıdır. Bununla birlikte, havuzlarda meydana gelen potansiyel biyobozunma mekanizmalarına ve ayrıca sera gazlarının daha fazla üretilmesine ek olarak, anaerobik çürütme yoluyla elde edilebilecek yararlı enerjinin kaybı da göz önünde bulundurulmalıdır (Diamantis vd., 2013: 427-434).

Membran Teknolojisi

Mikro filtrasyon (MF), Ultra filtrasyon (UF), Nano filtrasyon (NF) ve Tersosmoz (TO) prosesleri karasuyun saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Akdemir ve Özer, 2009: 660-666).

Membran prosesleri atıksu arıtımındaki uygulanabilirlikleri sebebiyle son dönem araştırmalarda önemli bir başlık halini almıştır. Düşük kurulum ve işletme maliyetleri membran proseslerinin kullanımının tercih edilmesini sağlamaktadır. MF ve UF esas olarak ilk arıtımda, NF ve TO ise son arıtımda kullanılmaktadır (Coşkun vd., 2010: 65-70).

Karasuyun içerdiği yüksek AKM içeriği sonrasında uygulanan membran filtrasyon işlemleri için, membrandaki şiddetli kirlenmeyi önleyebilen bir ön arıtma işlemi gerekli kılmalıdır. Fiziksel- fiziko-kimyasal ve biyolojik metotlar ya da bunların kombinasyonu gibi farklı ön arıtma metotları uygulanmaktadır. Süzme işlemi, tek başına ya da diğer yöntemler ile kombinasyon halinde katı içeriği azaltmak için uygulanan en yaygın yöntemdir (Bazzarelli vd., 2015: 183-189).

Bazzarelli ve ark. (2015: 183-189) yaptıkları çalışmada takip eden MF ve UF prosesleri için karasuyun daha uygun olmasını sağlamak ve tüm AKM gideriminin uygulanan ön arıtım ile bağlantılı olduğunu göstermiştir.

Membran Prosesi atıksu arıtımında son zamanlarda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal madde kullanımı olmaması ve düşük alan gerektirmesi nedeniyle avantajlı bir yöntemdir. Oluşan atıksu permeat ve konsantrat olmak

üzere iki faza ayrılır. Konsantrat, yakılarak veya katı atık alanında bertaraf edilebilir (Akdemir ve Özer, 2008: 222-227).

Karasuyun ultra filtrasyon ile arıtılmasıyla ilgili yapılan araştırmada, pilot amaçlı deneysel bir düzenek oluşturulmuş olup, burada polimerik ve seramik olmak üzere iki değişik membran tipi uygulanmıştır. Polimerik olanda KOİ arıtma verimi %85-90 seviyelerindeyken, seramik tipte olanda %50 oranında elde arıtma verimi sağlanmıştır. (Mameri vd., 2000: 590-595).

Karasuyun arıtımı amacıyla UF prosesinin kullanıldığı araştırmada ise, filtrasyon ön arıtmasız olarak direkt ham atıksuya uygulanmasıyla %89,5 KOİ giderilmiştir (Akdemir ve Özer, 2008: 222-227).

UF sistemiyle %94 oranında KOİ giderilmiş ve UF+H₂O₂/UV prosesiyle de KOİ değeri 52 mg/L'ye ve TOK (Toplam Organik Karbon) değeri 17 mg/L'ye düşürülmüştür (Drouiche vd., 2004: 81-88). Kombine biyolojik arıtmada ise, %90 KOİ ve %90 fenol giderimi sağlanmaktadır.

4.3.2 Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Atıksu da elektrostatik yükleri nedeniyle bir araya gelemeyen kolloid maddeler, kimyasal madde ilave etmekle bir araya getirilmesi olayına pıhtılaştırma denilmektedir. Kimyasal çöktürmede ise atıksularda çözünmüş halde bulunan maddeler kimyasallarla çöktürülmektedir.

Kimyasal Arıtım Yöntemleri olarak; kimyasal çöktürme, pıhtılaştırma ve kimyasal yükseltgenme metotları sayılabilir. Kimyasal çöktürmede pıhtılaşmayı sağlamak amacıyla Kireç, alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), demir klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) ve demir sülfat (Fe_2SO_4), HCl gibi maddeler koagülant olarak karasu arıtımında kullanılmaktadır. Kimyasal olarak oksidasyon yöntemleri ise; oksijen, ozon, hidrojen peroksit, potasyum permanganat, klor veya hipokloritler, klordioksit kullanılmasıyla yükseltgeme ve fenton yükseltgemesidir.

Ayrıca inorganik maddeler ile koagülasyon karasu arıtımında bir ilgi uyandırır da inorganik koagülant ve poli-elektrolitlerin birlikte kullanımıyla ön şartlandırmaya ilişkin bilgi eksikliği göze çarpmaktadır (Ginos vd., 2006: 135-142).

Kimyasal arıtmadaki alüminyum sülfat, demir klorür, magnezyum sülfat gibi kimyasallara göre kireç daha ucuz ve kolay temin edildiğinden küçük işletmelerin çoğu zeytin karasuyunun arıtımında kireçle ön arıtma ve buharlaştırma prosesleri maliyet düşüklüğü nedeniyle tercih etmektedir. Ancak bu prosesler karasuyu arıtmada yeterince etkili olamamaktadırlar (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005: 289-295).

Aktaş ve ark. (2001) tarafından kireç kullanılarak yapılan arıtma sonucunda atıksu numunelerinin KOİ değerlerinde pres metoduyla %41,5, santrifüj metoduyla ise %46,2 oranında giderilmiştir.

Diğer parametrelerdeki giderim değerleri ise pres ve santrifüj metodu için sırasıyla toplam katı madde %29,3-46,9, uçucu katılar %41,2-53,2 yağ ve gres %94,9-95,8, polifenol miktarı %73,5-62, uçucu fenoller %38,4-32, azot içeren bileşikler %60,5-80,1 şeklindedir.

Boukhoubza ve ark. (2009) tarafından yürütülen kimyasal arıtma çalışmasında öncelikle numunelerin pH değerleri 12'ye ulaşana kadar farklı konsantrasyonda kireç ilave edilmiştir. %1'lik kireç konsantrasyonunda KOİ %72, AKM %73 ve polifenoller %60 oranında giderilmiştir.

Kireç konsantrasyonu %2 olarak uygulandığında KOİ, AKM ve polifenollerde sırasıyla %71, %59 ve %63 giderim sağlanmıştır.

Koagülasyon ile kirleticilerin gideriminde kirecin önemli bir kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Ancak %10 ve %15 gibi yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında KOİ verimi sırasıyla %50 ve %28 oranlarına düşmektedir. Çalışmanın devamında %6'lık kireç uygulanan karasuya farklı konsantrasyonlar da kalsiyum hipoklorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) ilave edilmiş ve etkileri değerlendirilmiştir. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 'in artan konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ giderim veriminin %13,3-97,2 ve AKM giderim veriminin de %15,25-98,1 arasında arttığı görülmüştür.

Azbar ve ark. (2008) karasu üzerine yaptıkları çalışmada asit kraking sonrasında elde edilen numuneleri kullanmışlardır. Alum, demir klorür ve demir sülfat koagülantları öncesinde yapılan çalışmalar sonucu belirlenen optimum pH değeri 7'de uygulanmıştır. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu artmasıyla KOİ (%24-27), TOK (%31-35) veya toplam fenol konsantrasyonlarının (%17-19) gideriminde önemli

bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Renk giderimi açısından en iyi kimyasalın $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ olduğu görülmüştür. Alüminyum tuzu konsantrasyonu 0,5 g/L'den 6g/L'ye yükseltildiğinde KOİ giderimindeki artış sırasıyla (%21, %32, %47) iken, toplam fenol gideriminde önemli ölçüde değişim gözlemlenmemiştir (%18, %25 ve %27). Toplam fenol gideriminde en iyi sonuç demir sülfat kullanıldığında elde edilmiştir (%36, %42 ve %53). Demir sülfat dozunun artırılmasıyla TOK giderimi sırasıyla %27, %34 ve %26 iken KOİ giderimi %40, %39,7 ve %30 ve renk giderimi % 40, %30 ve %31 şeklindedir.

Kimyasal arıtım yöntemi çoğunlukla da inorganik karasu arıtımında etkili iken, organik kirliliklerin giderilmesi için verimli olmamaktadır (Zouari, 1998: 297-303; Şengül vd., 2002).

Kombine sistemler kimyasal arıtmada etkili olmaktadır. Zeytinyağı üretiminde atıksular için diğer bir alternatif arıtım arazide kullanma son yıllarda önemli, hale gelmiştir. Toprak, arazi özellikleri ve iklimsel şartları uygunluğuna göre arazide arıtım yöntemi bir çözüm olabilmektedir. Karasu uygulamasından sonra toprak katmanları tarafından tutulan fitotoksik özellik gösteren fenolik bileşiklerin topraktaki dağılımının belirlenmesi çok önemlidir.

Kimyasal arıtmada kullanılan maddeler ise; H_2SO_4 , HCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , FeSO_4 , alüm gibi maddelerdir (Aktaş vd., 2001: 2336-2340; Kestioğlu vd., 2005: 2409-2416).

Samsunlu ve diğ. (1998), ferriklorür, alüm, ferrosülfat + kireç, ferrosülfat + kireç + anyonik polielektrolit, kireç + anyonik polielektroliti ayrı ayrı deneyerek, zeytin karasuyu üzerine karasuda yaptıkları arıtma araştırmasında KOİ'de %50, AKM'de %90 oranında giderme sağlamışlardır.

Diğer taraftan kompleks oluşturan demir ve kireç ile birlikte fenolik adsorbant olarak sentetik reçine ve hidrojen peroksit kullanılarak yapılan arıtma araştırmasında ise, %50 civarında KOİ giderimi ile %50 renk giderimi sonucu elde edilmiştir. (Zouari, 1998: 297-303).

Meyssami ve Kasaeian (2005), tarafından zeytin karasuyu örneklerinde yapılan çalışmada; çitosan ve hava flotasyonu kullanılarak %95 oranında KOİ giderilmiştir.

Buradaki arıtım 100 ppm çitosan, 3 L/dak hava, 20 °C sıcaklık ve pH=6'da gerçekleşmiştir.

Ginos ve arkadaşları (2006) tarafından zeytin karasuyu örneklerinde yapılan diğer bir çalışmada ise; kireç+katyonik polielektrolit ve demirsülfat+katyonik polielektrolit ile kullanılmış, KOİ'de %10-40, toplam fenolde %30-80 oranlarında giderme sağlanmıştır.

4.3.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtma yöntemleri çevre için elverişli, güvenilir ve hesaplı olup, organik madde ve inorganik nütrientlerin giderimi için en uygun yöntemlerdir. Bu yöntemde mikroorganizmaların atıksuya adaptasyonları ve fenolik maddelerle inhibe olmaması önemlidir. (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006: 1475-1485).

Biyolojik arıtma yöntemleri aerobik ve aneorobik ortamlarda gerçekleştiği için iki sınıfa ayrılmıştır. Kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, buharlaştırma, ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı ile ana kirleticilerin gideriminde yüksek verim elde edildiği görülmektedir (Kestioğlu vd., 2005: 2409-2416; Chiavola vd., 2014: 71-78).

Fakat tek başına bu prosesler atıksu deşarjı veya yeniden kullanımı için daha dar gereksinimleri karşılayabilmektedir. Fiziksel ve kimyasal sistemlerin biyolojik prosesler ile kombinasyonu daha etkili görülmektedir (Chiavola vd., 2014: 71-78).

Zeytin karasuyunun arıtımı amacıyla birçok yöntem çalışılmaktadır. Araştırmacıların yoğunlaştığı araştırmalar ise aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım, kimyasal arıtım ile ileri arıtım yöntemlerini sayabiliriz. Tek başına uygulanan biyolojik ve kimyasal arıtmada aşırı kirlilik yüküne sahip zeytin karasuyu istenilen değerlerde arıtım sağlanamamaktadır.

Kimyasal arıtım organik kirleticileri başarılı olmamasına rağmen, biyolojik arıtmadan sonra kullanılması durumunda askıda katı maddelerin arıtımında etkili olabilmektedir. Karasu içeriğinin yüksek toksisitesi, biyolojik parçalanabilirliğinin az olması, yüksek miktardaki aromatik bileşikler, aerobik ve anaerobik arıtımı zorlaştıran etkenlerdir (İnan vd., 2002: 97-107).

4.3.3.1 Aerobik Arıtma

Oksijen içeren ortamda mikro organizmaların, kirleticileri yükseltgeyerek parçalaması esasına göre işlemektedir. Aerobik arıtmada aerobik mikroorganizmaların, oksijenli ortamda kirlilikleri yükseltgenmesi ve parçalaması temeline dayanır. Aerobik arıtma, karasudaki kirletici oranının değişmesini sağlar ve toksisiteyi düşürür (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006: 1475-1485) Aerobik olarak atık sularda düşük konsantrasyondaki çözünmüş ve kolloidal kirletici maddeler arıtılır. Yüksek miktardaki kirlilikler ise ancak yüksek bekleme sürelerinde ve yüksek geri devir yapılarak arıtılabilmektedir. Zeytin karasuyunun yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle aerobik biyolojik arıtımı uygun olmamaktadır.

Aerobik arıtım yöntemiyle, atıksuda küçük miktarlardaki çözünmüş ve kolloidal haldeki kirlilikler uzaklaştırılmaktadır (İkizoğlu ve Haskök, 2005: 36-40).

Karasuda *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *Candida tropicalis* mikroorganizmalarıyla yapılan bir çalışmada; sırayla KOİ'de %55, %52,5, %62,8 ve polifenollerde ise %46,6, %44,3 ve %51,7 arıtım verimi sağlanmıştır (Fadil vd., 2003: 37-41).

Karasuyun Santrifüjlenmesi ve ön arıtımı sonrası tek hücreli maya ve mantarlar kullanılmasıyla yapılan araştırmada ise, kesikli reaktörde, 35 °C sıcaklık ve pH=4.5'da %86 KOİ, %70 toplam fosfor giderilmiştir (Caffaz vd., 2007: 89-97).

Ergül ve diğ. (2009), karasuyun *trametes versicolor* mantarıyla arıtmada %78 oranında toplam fenoller arıtma sağlamışlardır.

Aerobik biyolojik arıtma yüksek verimliliklere ulaşmasına rağmen sürekli olarak sağlanması gerekli mekanik havalandırmanın yüksek maliyeti sebebiyle sınırlanmaktadır (Tziotzios vd., 2007: 209-214).

Karasuyun fiziksel ve kimyasal ön arıtma sonrası anaerobik biyolojik arıtımı Beccari ve diğ. (1999: 347-355) tarafından uygulanmıştır. Fiziksel olarak sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon ve ultrafiltrasyon (UF) yöntemleri uygulanmıştır. UF prosesi sonrası %99,9 oleik asit, %60,2 polifenol ve %65 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Beltrán-Heredia ve diğ. (2001) Fenton prosesiyle %32 KOİ giderimi, fenton prosesinden sonrası aerobik arıtma kullanılmasıyla %73-84 oranlarında KOİ, ozonlamayla %27 oranında KOİ, ozonlamadan sonra aerobik arıtım uygulanmasıyla %70 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır.

Aerobik kesikli reaktörde kullanılarak KOİ %86 ve %70 toplam fenol giderilmiştir (Bettazzi vd., 2006: 17-25).

4.3.3.2 Anaerobik Arıtma

Anaerobik arıtma, aerobik mikroorganizmalara göre daha düşük büyüme oranına sahip bakteri ve bir dizi mikroorganizma tarafından yürütülmektedir. Anaerobik prosesin ana adımları hidroliz, asitojen, metojen ve son olarak en önemli adım olarak kabul edilen anaerobik evredir. Anaerobik arıtma prosesi arıtma metotları arasında en popüler metottur. Anaerobik arıtmada enerji ihtiyacı düşüktür, az çamur üretilir ve son aşamada enerji üretiminde kullanılan metan gazı oluşturarak enerji geri kazanımına olanak verir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006: 1475-1485).

Ergüder ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada, karasuyun anaerobik arıtılabilirliğini belirlemek amacıyla Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) testleri yürütülmüştür. BMP testlerinde farklı KOİ derişimlerine sahip karasu numunelerinin metan gazı üretimleri incelenmiştir. Sonuçlar anaerobik arıtma ile yüksek giderim verimlerinin elde edilebildiğini (%85,4-%93,4) Numunelerin günlük gaz üretiminin maksimum olduğu değere ulaşması için geçen iklimlendirme süresi KOİ değeri en düşük olan numunede en kısa sürede olduğu ve yine bu numunede KOİ gideriminin maksimum olduğu görülmüştür (%93,4).

Azbar ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada yüksek derişimlerde fenolik bileşik içeren karasuyun arıtımını kimyasal ön işlemlerin ardından uygulanan anaerobik biyolojik arıtma ile incelemişlerdir. Karasuya asit kraking ve takiben koagülasyon-flokülasyon prosesleri sırasıyla alüm, demir sülfat ve demir klorür koagülantları kullanılarak uygulanmıştır.

Yapılan çalışmada karasuyun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin uygulanan ön arıtma ile arttırıldığı görülmüştür. Karasuyun kimyasal ön arıtma sonrası parçalanmasında alum kullanımıyla biyogaz üretiminde %80'in üzerinde artış

gözlemlenmiştir. Karasu arıtımında en fazla biyogaz üretimi ve anaerobik parçalanabilirlikte artış ön arıtmada alüm kullanıldığında sağlanmıştır.

Anaerobik biyolojik arıtım, oksijen içermeyen ortamda organik maddelerin özel mikroorganizmalar ile parçalanması esasıyla çalışır. KOİ derişiminin 1500 mg/L'den büyük ortamda çalışması ve düşük miktarda atık çamur oluşturmaları yanında bu esnada biyogaz oluşması gibi üstünlükleri bulunmaktadır.

Anaerobik proses, hidroliz, asitojen ve metanojen olarak üzere üç basamaktan oluşmaktadır.

Kesikli reaktörlerle anaerobik arıtımının araştırıldığı bir çalışmada, anaerobik prosesler ile KOİ %85-93 değerlerinde giderilebilmiştir (Ergüder vd., 2000: 243-248).

Azbar ve arkadaşları (2009) zeytin karasuyunun laboratuvar ölçekte, anaerobik biyolojik arıtımını incelemişlerdir. Bu araştırmalar neticesi, %50-94 KOİ, %39-80 toplam fenol, %54 renk, %19-87 AKM giderimi sağlanmıştır. Bu yöntemler tek başına kullanılması durumunda deşarj kriterlerini sağlayamamaktadırlar. Bu nedenle biyolojik arıtma da kombine metotlar kullanılmaktadır.

Kireç kullanılarak anaerobik arıtmanın araştırılmasında ise, %91 KOİ, %98 lipit ve %63 fenol giderimi sağlanmıştır (Beccari vd., 2001: 275-282).

Khoufi ve arkadaşları (2006) elektro-Fenton prosesiyle %65,8 polifenolleri gidermişlerdir. Toksikite değerini ise %66,92 indirgemişlerdir.

4.3.4 İleri Arıtma Yöntemleri

İleri oksidasyon prosesi (İOP); organik substratların fotoliz ya da hidroksil radikali reaksiyonuyla organik radikallerin oluştuğu oksidatif parçalanma reaksiyonlarına dayanır. Daha sonra bu radikal ara ürünler, çözünmüş oksijen tarafından ve peroksil radikalleri ile peroksitlerin vasıtasıyla tam parçalanma reaksiyonunu pekiştirmek ve sonunda da mineralizasyonu tamamlamak için hapsedilirler. Organik kirleticilerin UV ışınları ve oksidantların (H_2O_2 , O_3 vb.) birleşimi ile oksidasyonu çoğu durumda hidroksil radikallerinin oluşumu ve onu izleyen reaksiyonu ifade etmektedir (Bettazzi vd., 2006: 17-25).

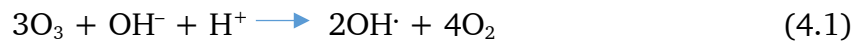
4.3.4.1 Fotokimyasal Olmayan İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinin (İOP) bu çeşidinde, UV ve görünür ışını kullanmadan organiklerin oksidasyonu ve parçalanması için hidroksil (OH[•]) radikali oluşması ile yürümektedir. Hidroksil radikalının (OH[•]) reaksiyon hızı, diğer ozon ve hidrojen peroksit göre daha hızlı gerçekleşmekte olup, bu durum ise arıtma boyutlarını ve giderlerini düşürmektedir. Fotokimyasal olmayan homojen İOP'lerin en önemlileri; yüksek pH değerinde ozona tabi tutma, ozon/hidrojen peroksit prosesi, O₃ ile katalist ve fenton prosesleri şeklinde sınıflandırılır (Munter, 2001: 59–80). Hidroksil radikallerinin oluşması için katalist olarak Fe²⁺ iyonları kullanılmıştır.

Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP yöntemleri; Yüksek (pH >8,5)'da ozonlama, ozon ile hidrojen peroksit, ozon+katalist ve fenton prosesi olarak belirtilmiştir (Munter, 2001: 59–80).

Yüksek pH'da Ozonlama

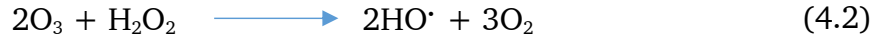
Yüksek pH değerlerinde ozonun sudaki ayrışma oranı da artar. Örneğin pH =10'da ozonun sudaki yarı ömrü azalmakta olup 1 dakikanın altına düşebilmektedir. Ozon ile Hidroksit iyonları arasındaki reaksiyon sonucu süper-oksit anyon radikali ve hidrojen peroksit radikalini (•HO₂) oluşturur. Ozon ve süper oksit arasındaki reaksiyonla hızlı şekilde OH[•] radikali veren ozonid anyon O₃⁻ radikali oluşur. Özetle denklem 4.1'de görüleceği üzere üç ozon molekülünden iki OH[•] radikali oluşmaktadır (Gottschalk vd., 2000; Munter, 2001: 59–80).



Ozon- Hidrojen Peroksit Prosesi (O₃/H₂O₂)

Ozon, arıtma işlemlerinde münferit kullanılması dışında diğer kimyasallarla birlikte kullanılması durumunda daha verimli olması için başka kimyasallarla birlikte kullanılabilir. Glaze ve arkadaşları (1987) tarafından yapılan çalışmada, hidrojen peroksitin atıksu arıtımında ozonun organik madde giderim verimliliğini arttırdığını görmüşlerdir (Glaze vd., 1987).

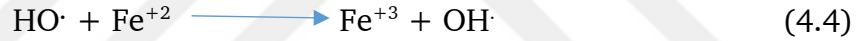
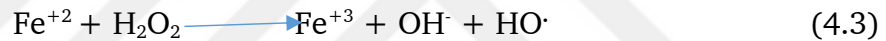
H₂O₂ ve O₃ arasındaki OH[·] iyonunu oluşturan tüm reaksiyonlar sonuçta ;



şeklinde gösterilebilir.

Fenton Prosesi (Fe⁺²/H₂O₂)

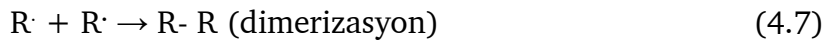
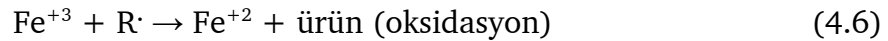
Fe⁺² ile Hidrojen peroksit (H₂O₂) arasındaki oluşan reaksiyon fenton reaksiyonu olarak adlandırılır (EPA 2001). Fenton reaksiyonunun çok çeşitli organik maddeler için oldukça etkili bir oksidant özellik göstermektedir. Bu reaksiyonda pH oldukça önemli bir parametredir. Klasik fenton prosesi pH 3 civarında en etkili reaksiyon göstermekte olup pH'ın artmasıyla (pH 6'ya kadar) reaksiyon hızında azalma olmaktadır. Bunun nedeni yüksek pH değerinde demir türlerinin çözünürlüğünün azalmasıdır. Dolayısıyla pH'ın 3'ten 6'ya çıkarılması demir türlerinin çözünürlüğünde azalma yönünde etki yapar.



Burada oluşan HO[·] radikalleri ortamdaki organik maddelerle (RH) reaksiyona girer ve yeni organik kirleticileri oluşturur.



Demir ile oluşan reaksiyon üç ayrı şekilde oluşması söz konusudur. Bunlar;



4.3.4.2 Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri

Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ışık enerjisi altında gerçekleştirilen en önemli oksidasyon prosesi olup, genelde UV ışınlarının kullanılması ile organik kirleticilerin parçalanması esasına dayanır. Fotokimyasal oksidasyon prosesleri, organik kirleticinin oksidasyonu için, fotokimyasal koşullarda üretilen HO[·] radikali kullanılmaktadır. Birçok organik bileşik 200-400 nm aralığındaki UV enerjisini

absorbe etmekte olup, fotokimyasal oksidasyon teknolojisinin tipi OH[•] radikalinin üretiminde, UV radyasyonu (100–400 nm) veya görünür ışık radyasyonu (400–700 nm) kullanılmasına bağlı olarak değişir. Ozon ya da hidrojen peroksit ile oksidasyonu yapılması halinde ise, CO₂ ve H₂O'ya kadar oksidasyon reaksiyonu tamamlanmaz. Ara oksidasyon ürünleri bazı reaksiyonlarda, ilk kirletici kadar hatta daha fazla toksik olabilir. Ozon ya da hidrojen peroksit oksidasyonuna duyarsız kirleticilerin oksidasyon reaksiyonu UV ışınlarının ilave olarak kullanılmasıyla tamamlanabilir (Munter, 2001: 59–80).

İleri oksidasyon prosesleri arasında H₂O₂ 'in UV fotolizi ve Foto- Fenton reaksiyonu (asidik pH koşulları altında Fe⁺² katalizörlüğünde H₂O₂ 'in UV altında fotolizi) en verimli, uygulanabilir ve kinetik olarak avantajlı olanlarıdır (Alaton ve Teksoy, 2007: 31-39).

Karasuyun İOP'le arıtmasının araştırılmasında (Kestioğlu vd., 2005: 2409-2416), asitle parçalama sonrası kimyasal koagülasyon ile %95 KOİ ve %91 toplam fenol giderimi elde edilmiştir. İOP'de H₂O₂/UV ve O₃/UV proseslerinin uygulanması ile %99 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Paraskeva ve Diamadopoulos (2006: 1475-1485), yaptıkları çalışmada, O₃/UV ve H₂O₂/ UV İOP'de, %99 KOİ ve fenol arıtımı gerçekleştirmişlerdir.

Ayrıca H₂O₂/UV ile %95 renk ve %90 KOİ arıtımı sağlamışlar (Bedoui vd., 2008). O₃/H₂O₂/UV ile %80-90 KOİ gidermişlerdir (Beltrán vd., 1999: 723-732).

Karasuyun UV, H₂O₂/UV, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile arıtımını araştırılmasında UV altında fotokimyasal oksidasyon yöntemiyle %35 KOİ giderim sağlanmıştır. Hidroksil radikalleriyle KOİ uzaklaştırılması % 41-76 değerlerine çıkmıştır (Benitez vd., 2001: 257-265)

Ozon, fenton reaktifleri ve UV, kil ve zeolit ile yapılan araştırmada, %90 renk giderilmiştir (Eroğlu vd., 2009: 701-705).

Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri kullanılan kimyasal ve ışına göre aşağıdaki başlıklar altında sınıflandırılacaktır.

- Vakum UV fotolizi (VUV)
- Ozon /UV

- H_2O_2 / UV
- Ozon / H_2O_2 /UV
- Foto -Fenton Prosesi
- Vakum UV fotolizi (VUV)

Vakum ultraviyole yönteminde, birçok banttıan oluşan ultraviyole spektral alanında, VUV ‘u oluşturan galga boyu bant aralığı 100 – 200 nm aralığını içerir (Bolton, 2001) 190 nm ‘lık dalga boyundan daha dşşk UV dalga boylarındaki yüksek enerji,suyu fotolize ederek hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) radikallerinin artmasına sebep olmaktadır (Benitez vd., 2001: 257-265).

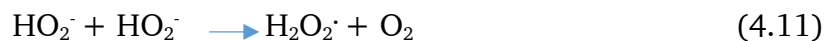
Çevresel araştırmalarda VUV yöntemi, yoğunlaşmış ve gaz fazındaki organik bileşiklerin parçalanması da kullanılmaktadır. Kloro ve/veya florohidrokarbonlar bu yöntemle kolaylıkla oksidatif olarak parçalanması yapılabilir (Legrini vd.,1993: 671-698).

UV Hidrojen Peroksit Prosesi (UV/ H_2O_2)

Hidroksil radikallerinin, H_2O_2 'nin UV fotolizi ile $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşum denklemi aşağıda (4.9) ile gösterilmiştir.



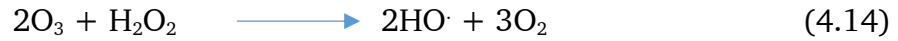
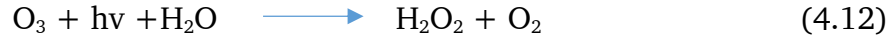
Ayrıca $\text{HO}_2^\bullet$, H_2O_2 ile asit- baz dengesi oluşum durumunda, 254 nm dalga boyunda UV ışınlarını absorbe eder. (Munter 2001):



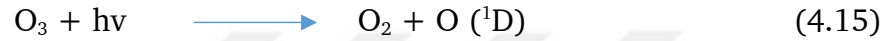
254 nm dalga boyu ışık veren dşşk basınçlı civa buharlı UV lambaları genellikle UV ışın elde etmek amaçlı kullanılır. Dşşk basınçlı UV lambalar kullanılırsa dşşk molar absorbsiyon katsayısından dolayı gerekli $\text{OH}^\bullet$ üretmek için ortama yüksek miktarda H_2O_2 ilavesine ihtiyaç vardır. Bu durumda, $\text{OH}^\bullet$ 'in uzaklaşmasına ve UV/ H_2O_2 prosesinin daha az etkili olmasına neden olmaktadır. Bu problemleri aşabilmek için bazı İOP teknolojisi satıcıları H_2O_2 ya da farklı bir fotolitik hedefin absorbsiyon karakterine uyacak şekilde spektral çıkışı ayarlanabilen, yüksek yoğunluklu, orta basınçlı, geniş bantlı UV lambaları kullanmaktadırlar (EPA, 1998).

UV Ozon Prosesi (UV/O₃)

UV ışınları ile ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksit oluşumu sağlamaktadır. Oluşan hidrojen peroksit hidroksil radikali (OH[•]) oluşturmak için UV ışınları altında ozon ile reaksiyon verir (EPA, 1998):



Ozonun nemli havadaki fotolizinden hidroksil radikali oluşumu;

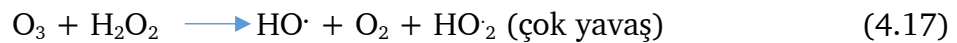


Denklemleri ile açıklanabilir.

Ozon sulu ortamda 254 nm dalga boyunda UV radyasyonunu kolayca adsorbe eder. Düşük basınç civa lambaları kendi UV enerjilerinin %80'den fazlasını bu dalga boyunda oluştururlar. Fotokimyasal olarak Hidrojen peroksitin ayrılması ve OH[•] radikallerinin oluşumu içi en kolay yöntem olmasına rağmen, hidrojen peroksitin 254 nm'deki ($\epsilon_{254\text{nm}} = 18.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) düşük moleküler absorptivitesi çözeltideki OH[•] radikali oluşumunu sınırlayıcı etkisi vardır. Ozonun sudaki çözünürlüğü ise bu yöntemin verimini düşürmektedir.

Ozon / Hidrojen Peroksit / UV Prosesi (O₃/ H₂O₂/UV)

O₃/ UV prosesine, H₂O₂'in ilavesiyle artan oranlarda OH[•] radikali oluşumu ile sonuçlanan ozonun ayrışmasını artırır (Munter, 2001: 59–80). Elektron transferi ile UV altında H₂O₂, O₃ parçalanmasını başlatır, reaksiyon sonunda OH[•] radikali oluşur (Yalılı Kılıç, 2011).

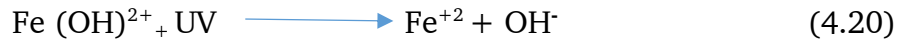
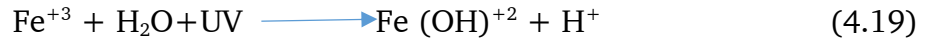


Ortamdaki ozon UV ışığına maruz kalması durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrılmakta ve ortamda suyun da etkisi ile hidrojen peroksit oluşmaktadır.



Foto-Fenton Prosesi

H₂O₂/UV prosesine Fe³⁺ iyonlarının ilave edilmesiyle oluşan proses foto-fenton oksidasyon prosesidir. Ortam pH değeri 3 olmasından dolayı Fe (OH)²⁺ kompleksi meydana gelir.



Fe (OH)²⁺ UV ışınımına maruz kaldığı zaman OH⁻ ve Fe⁺² iyonlarını üretecek ayrışmaya uğrar (Munter, 2001: 59–80).

Foto fenton reaksiyonunuda pH ile ilgili yapılan çalışmada, optimum pH aralığının yaklaşık 3 olduğunu göstermiştir (Machulek vd., 2012: 271-292).

Foto fenton reaksiyonu uygulamada ve çevresel yönden birçok avantaja sahiptir. Foto fenton prosesi sonrası ortamda yeni kirletici maddeler oluşmaz. Reaksiyon sonunda ortamda bulunan Fe (III), gerekli olması halinde pH artırılarak demir hidroksit şeklinde çöktürülebilir. Ortamda kalan hidrojen peroksit de kendiliğinden su ve moleküler oksijene ayrışır. Bu özellikleri nedeniyle homojen foto-fenton bazlı İOP'ler maliyeti düşük, çevre dostu olması sebebiyle küçük-orta ölçekli endüstriyel atıksuların arıtımı için önemli yeri bulunmaktadır (Pignatello vd., 2006: 1-84; Machulek vd., 2012: 271-292).

4.3.5 Elektrokimyasal Yöntemler

Bu yöntemler redoks yöntemleridir. Elektrokimyasal yöntem değişik ortamlarda (katı, sıvı ve gazlar) bulunan ve kirlilik oluşturan bileşenlere uygulanabilir. Bu yöntemin avantajı ise seyreltik, derişiklik, direkt veya indirekt indirgenme ve yükseltgenme, mikro litreden ve büyük hacimlere uygulanabilme gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca diğer düşük sıcaklık gerektirmesi, elektrotlar ve hücrelerdeki yan reaksiyonlarda, voltaj düşmesi veya akımın homojen dağılmaması durumunda meydana gelen güç kayıplarını en aza indirmenin mümkün olmasıdır. Bu yöntemle atık su arıtımında çözünen ve çözünmeyen anot yöntemleri kullanılmaktadır.

4.3.5.1 Elektro Oksidasyon Yöntemi

Organik kirleticilerin uzaklaştırmada elektrooksidasyon yöntemi başarıyla kullanılmakta olup bu yöntemde; yükseltgenme, indirgenme, ayrışma ve birikmeden başka bu yöntemde koagülasyon, adsorbsiyon çökelme ve flotasyon mekanizmalarıda gerçekleşebilmektedir.

4.3.5.2 Elektro Koagülasyon Yöntemi

Elektrotlar reaksiyonların gerçekleştiği ortamlardır. Bu nedenle uygun elektrot belirlemek önemlidir. Bu yöntem de demir ve alüminyum elektrotlar çoğunlukla kullanılmaktadır. Ayrıca bu elektrotlar ekonomik olması, kolay temin edilmesi yanında bu tür çalışmalarda kullanımları kanıtlanmış malzemelerdir (İnan vd., 2002: 97-107).

Bu proseslerde sıvı ortamdan elektriksel akım geçirildiğinde elektrolit ortamındaki oluşan hidrojen ve oksijen gazları kolloidlere yapışarak bunları sıvı yüzeyine çıkarır. Yüzeyde toplanan kolloidler ise sıyrıcılar tarafından temizlenir.

Zeytin karasuyunda toksik maddelerin artımında, ön arıtım olarak elektrokimyasal yöntemler kullanılabilmektedir (İkizoğlu ve Haskök, 2005: 36-40; İnan vd., 2002: 97-107).

Elektro-Fenton prosesiyle, zeytin karasuyunda fenolik maddelerin %78 oranında giderimi sağlanmıştır (Khoufi vd., 2004).

İletken elmas elektrooksidasyonu ile (Conductive Diamond Electro Ooxidation), zeytin karasuyu üzerinde ozonlama ve Fenton prosesleriyle KOİ ve TOK tamamen arıtılmış, ozonlama ve Fenton ile %70 oranında KOİ giderilmiştir (Cañizares vd., 2007: 832-838)

Elektrokimyasal yöntemle karasuyun arıtılmasında, Titanyum-Platinyum'un anot, paslanmaz çeliğin katot olarak kullanılarak, 1 ve 10 saat süre ile elektrolize tabi tutularak sırasıyla %41-93 KOİ, %20-80.4 TOK, %50-99.4 toplam fenol giderimi elde edilmiştir. (Şengül vd., 2002).

Anot malzemesi olarak Titanyum-Tantal-Platin-İridyum kullanıldığı başka çalışmada ise, 8 saatlik sürede KOİ'de %71 giderilmiştir (Giannis vd., 2007: 663–670).

Ayrıca anot malzemeleri olan Titanyum-Tantal-Platinyum-İridyum kısa arıtma süresinde fenollerin tamamının arıttığı, KOİ'nin ise uzun süre bekleme sonrası %40 oranında giderilmiştir (Gotsi vd., 2005: 4177-4187).

Karasuyun elektrokimyasal yöntemle arıtılmasında (Ün vd., 2006: 136-141), kimyasal olarak H_2O_2 ve PAC, elektrot olarak da demir ve alüminyum kullanılmıştır. KOİ giderim verimi %62-86, yağ-gres ve bulanıklık verimleri %100 oranlarında elde edilmiştir.

Laboratuvar ölçekli elektrokimyasal deneylerde, başlangıç KOİ konsantrasyonu 41000 mg/L'den %99,6 giderme verimiyle 167 mg/L'ye indirilmiş, %99,54 yağ-gres, %100 fenol ve %99,85 bulanıklık giderme verimleri sağlanmıştır (Ün vd., 2008: 445-452).

Elektrokimyasal yöntem kullanılmasıyla karasuyun arıtmasında, %51 KOİ, %95 renk giderilmiştir (İnan vd., 2002: 97-107).

Al ve Fe elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemiyle yapılan arıtma çalışmasında, Fe elektroduyla lignin, fenol, kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderimlerinin sırasıyla %55, %80, %65 ve %80 olduğu, Al elektrodu kullanılması durumunda ise %49, %70, %35 ve %90 bulunmuştur (Uğurlu vd., 2006: 1256-1265).

Diğer bir çalışmada ise, alüminyum elektrotlarıyla %76 KOİ, %91 fenol ve %95 renk Adhoum ve Monser (2004), alüminyum elektrotları ile %52 KOİ, demir elektrotlarıyla %42 KOİ giderimi sağlanmıştır (İnan vd., 2002: 97-107).

4.3.6 Adsorpsiyon Yöntemi

Çözeltide çözünmüş olan maddelerin bir adsorbsiyon ara yüzeyinde toplanması işlemi adsorpsiyon olarak bilinmektedir. Maddelerin yüzey ve kimyasal özelliklerine, göre değişik adsorban maddeler kullanılır. Bunlar içinde yaygın kullanılan aktif karbon olup ayrıca doğal zeolit, bentonit, kil, montmorillonit de kullanılmaktadır. (Stokes ve Evans, 1996).

Adsorbsiyon çalışmaları için karasu örneklerine aktif killer farklı oranlarda 50 ml ilave edilmiş ve 4 saatlik bekleme sonrası %81 fenol ile %71 KOİ arıtımı sağlanmıştır (Al-Malah vd., 2000: 225-234).

Karasu üzerine yapılan çöktürme, santrifüj ve filtrasyonla ön arıtımı sonrası aktif karbonla adsorpsiyon yapılmıştır. En fazla adsorblama kapasitesi 4 saatten kısa bir zamanda elde edilmiş ve aktif karbonun derişimi ise 24 g/L'de maksimum fenol arıtımı %94, organik madde arıtımı %83 oranında elde edilmiştir (Azzam vd., 2004: 269-280).

Zeytin karasuyunu arıtma amacıyla kireçle kullanarak çökeltme, MF ve aktif karbonla adsorpsiyon yöntemleri çalışılmış olup, kireçle çökeltme işlemiyle %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Burada AKM değerinde artış gözlenmiştir. Kireç ile birlikte aktif karbon ile adsorpsiyon kullanımı sonucu toplam organiklerin ve fenollerin arıtımı sırasıyla, %99,7 ve %80 elde edilmiştir (El-Shafey vd., 2005: 2841-2869).

4.3.7 Kombine Arıtım Prosesleri

Literatürde çalışmalara bakıldığında farklı miktarda kirletici organik bileşiklerin ve diğer maddeler içeren karasuyun arıtımı için değişik proses kombinasyonlarına uygulanmasına gerek duyulmaktadır. Zeytin karasuyu arıtımında her ne kadar bir proses tek başına maksimum verim ile çalışmış olsa dahi tek başına deşarj kriterlerini sağlayamamaktadır. Kombine sistemler biyolojik sistemlerle birlikte kullanılması durumunda; biyolojik arıtmada kullanılan mikrobiyal çeşitlilik, ortamın toksitesinden etkilenecek arıtım yapamaz durumunun oluşmaması için biyolojik sistemler ile birlikte ön arıtım proseslerininde kullanılması gerekmektedir. Bundan dolayı zeytin karasuyu için kombine prosesler çok önem arz etmektedir.

Literatür çalışmalarında kombine proseslerle zeytin karasuyu arıtımında KOİ ve fenolik maddelerde yüksek giderim verimleri oluşmaktadır. Literatürdeki çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Beccari ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada ise; fiziksel ön arıtım + anaerobik arıtma ile ultrafiltrasyon prosesi ile %60,2 polifenol ile %99,9 oleik asit ve %65 KOİ arıtımı, ön arıtmalı anaerobik arıtmada yöntemleriyle %64-85 KOİ arıtımı elde etmişlerdir.

Analiz içeriği olan KOİ 2,2-2,5 g/L, BOİ₅ 1,45-1,52 g/L, T-fenol 1,2 g/L, TKM 8,16 g/L, pH 12,6 ± 0,3 karasu numuneleri üzerinde Benitez ve ark. (2001) ileri oksidasyon proseslerini uygulamışlar ve %80-90 KOİ giderimi sağlamışlardır.

Fenton ve ozonlama gibi kimyasal oksidasyon yöntemlerini sonrası aerobik proses kullanımıyla Beltran Heredia ve ark. (2001), %70 KOİ ve %90 fenol arıtımı sağlamışlardır.

Khoufi ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada ise; elektrofenton ve sedimentasyon yöntemlerini birlikte kullanılmasıyla %53 KOİ, %77 AKM, %78 polifenol, %92 yağ arıtımı sağlamışlardır.

Ayrıca ileri arıtım yöntemleriyle anaerobik proseslerin bir arada kullanılmasıyla sonuçlar tatmin edici oranlara ulaşmaktadır. Kombine fotokatalitik oksidasyon (TiO₂) ve biyolojik parçalanma ile zeytin karasuyunun arıtımının incelendiği bir çalışmada; nano TiO₂/H₂O₂/UV ile kimyasal arıtım sonucunda %38 KOİ, %31 fenol giderimi sağlanmıştır (Nogueira vd., 2015: 234-242).

4.4 Zeytin Karasuyundan Faydalanma

4.4.1 Zeytin Karasuyunun Hayvan Besleme Amaçlı Kullanımı

Yüksek miktarda organik madde içeren zeytin karasuyunun hayvan yemi amaçlı kullanımına yönelik çalışmalar çok azdır. Keser ve Tanay (2010) yapmış olduğu araştırmada saman, kuru ot gibi kaba yemlere belirli oranlarda (karışımın %60'ına kadar) zeytin karasuyu ilave edilerek hazırlanan yemlerle hayvanların beslenmesinde olumlu yönde sonuç aldığı bildirilmiştir (Keser ve Tanay, 2010).

4.4.2 Zeytin Karasuyundan Yan Ürün Eldesi

Zeytinyağı endüstrisi atıklarından olan karasu zeytin yetiştiriciliği olan dünya ülkelerinin problemleri bir atığı olup içerdiği enerji nedeniyle aslında atık olarak değil, yan ürün eldesi için kaynak olarak görülmesi gerekmektedir.

Bu amaçla son zamanlarda zeytin karasuyundan yan ürün eldesi için zeytin karasuyu üzerinde çalışmalar başlamıştır. Ayrıca pirinanın yakıt amaçlı kullanıldığı gibi, zeytin karasuyunun da organik madde ve antioksidan, fenolik bileşikler içeriği nedeniyle yan ürün eldesi için kullanıma girmektedir (Petrotos vd., 2014: 50).

Biyolojik amaçlı olarak; zeytin karasuyunun gübre amaçlı, toprak şartlandırıcısı ve yenilebilir mantar üretiminde büyüme ortamı olarak kullanımı sayılabilir. Ayrıca biyopolimerik maddelerin elde edilmesi (özellikle polisakkarit ve biyolojik parçalanabilen plastiklerin üretimi), biyoenerji amaçlı kullanımları verilebilir (Ramos-Cormenzana vd., 1995: 249-268; İkizoğlu ve Haskök, 2005: 36-40).

Zeytinyağı üretim esnasında karasu, direk olarak toprağa verilememektedir. Bunun nedeni fitotoksik etkisindendir. Fitotoksik özellik karasuyun yüksek miktarda organik madde içermesi, polifenol ve tuz içeriğidir. Bu özellik ancak uygun dozajda ve kontrollü olarak zeytin karasuyunun toprağa verilmesi durumunda, topraktaki azotu fikse eden bakteri popülasyonu artırmak ve gübre amaçlı kullanım gibi faydalı etkileri bulunmaktadır.

4.4.2.1 Zeytin Karasuyundan Fenolik Bileşiklerin Geri Kazanımı

Karasu içindeki fenolik bileşikler, toksisite kaynağı olmakla beraber aynı zamanda karasuyun mikrobiyal parçalanmasını kısıtlamaktadır (Ena vd., 2012: 573-577).

Yan ürünü olarak elde edilen fenolik türler, zeytin karasuyunun arıtımında problemlere neden olmaktadır (Kontos vd., 2014).

Arıtım proseslerindeki dezavantajlarına karşın zeytin karasuyundaki fenolik bileşikler güçlü antioksidan özelliklerinden dolayı geri kazanımı çalışmaları yapılmaktadır (Sklavos vd., 2015: 46-52).

Membran sistemlerinin kombine olarak uygulanmasıyla fenolik maddelerin geri kazanımının araştırılmasında; mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon yöntemleri kullanılmıştır. Direk olarak mikrofiltrasyona işlemine sokulan zeytin karasuyunda başlangıçtaki polifenol derişiminin %78'i çıkış suyunda geri kazanılmıştır.

Mikrofiltrasyondan çıkan çıkış suyuna nanofiltrasyona işlemi yapıldığında ise tüm polifenoller büyük çoğunlukla geri kazanım sağlanmıştır (Garcia-Castello vd., 2010: 3883-3892).

Zeytin karasuyu içeriğindeki hidroksitirozol, tirozol ve toplam fenol maddelerinin geri alınması için etil asetat kullanılan bir çalışmada ise; 1 m³ zeytin karasuyu geri kazanım sonucu; 0,274 kg hidroksitirozol, 0,062kg tirozol ve 3,44 kg toplam fenol elde edilebileceği bildirilmiştir (Kalogerakis vd., 2013: 749-758).

Diğer geri kazanım çalışmasında ise, mikrofiltrasyon ön arıtmılı santrifüj işlemiyle polifenollerde iyi verim elde edilmiştir (Petrotos vd., 2014: 50).

Zeytin ve zeytinyağı işletmelerinin çıktılarından olan karasuyun arıtımı üzerinde çalışmaları günümüzde sadece arıtma işlemleri olmayıp, bu atıkların daha iyi değerlendirilip ekonomiye kazandırılması üzerinde konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Ülkemizde zeytin karasuyunun değerlendirilmesi konusunda tam bir çözüm mevcut değildir.

Yapılan çalışmalar zeytin karasuyunun çeşitli kombine yöntemlerle teknolojik olarak arıtılabilmekle birlikte, bu arıtım yöntemlerinin uygulanabilirliği ekonomik yönden istenilen düzeyde değildir. Ayrıca bu proseslerin büyük bir bölümünde yüksek işletme ve kimyasal maliyetinin olması yanında fazla miktarda çamur gibi yan atıklar ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle karasuyun deşarj standartlarını sağlayacak uygun düşük maliyetli uygun arıtım yöntemleri bu atıksuların yönetilmesinde kirliliklerin azaltımı sağlayabilecektir.

Yüksek miktarda değişik organik madde içeriğine sahip karasudan temiz enerji üretimi, ekonomik yönden değeri olan maddelerin çeşitli teknolojilerle yan ürün eldesi önem kazanmaktadır. İleri arıtma teknolojileriyle karasuyun ön arıtımında yüksek arıtma sağlanmakta olup, ancak işletme maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle uygulanabilir olmamaktadır.

Sonuçta karasuyunun arıtımı, tek bir arıtma yöntemiyle gerçekleştirme imkânı yoktur. Arıtma işlemleri ileride değişik nano bileşikler ile efektif olarak yapılabileceğini ve mevcut sistemlere göre maliyet ve zamandan kazanma sağlayacaktır.

Karasuyun arıtımı, yan ürün etme amaçlı kullanımı hakkına birçok araştırmalar yapılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, bu sorunun çözümünde kısmi çözüm mevcuttur. Ancak hem ekonomik hem de bu sorunun nihai çözümü amaçlı uygun tek bir arıtma yöntemi bulunmamaktadır (Kılıç, 2011; Çalışkan, 2018).

4.5 THM (Trihalometanlar) Yapısı ve Özellikleri

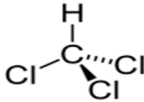
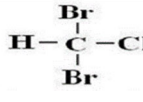
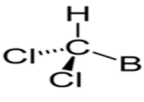
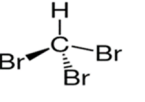
THM' ler yüzey ve yer altı sularının klorlanması ile sularda doğal olarak bulunan organik maddelerle klor arasındaki kompleks reaksiyonlar sonucu oluştuğu 1970 yılında keşfedilmiştir (Stevens vd., 1976: 615-620; Oktar, 2010). Sularda bulunan

organik maddelerden humik maddelerin miktarının azaltılması ile THM oluşumları azalmaktadır.

“CHX₃” formülüne sahip THM’lerin yapısına bakıldığında; genel olarak üç halojenli metan olduğu, burada X halojen grubunu içeren kısma brom, flor ve iyot” iyonları bağlanmasıyla halojenli organik bileşikler oluşur (Oktar, 2010).

Metanın türevleri olan organohalojen bileşikler olan trihalometanlar, dört hidrojen atomundan üçü klor, brom veya iyot ile yer değiştirmesiyle oluşur. Bir hidrojen atomu ve bir karbon atomu ile üç halojenli atomlarla on farklı bileşik oluşturulabilir. Bu bileşikler; Kloroform (Triklorometan) (TCM), Bromodiklorometan (BDCM), Dibromoklorometan (DBCM) ve Bromoform’dan (TBM) oluşmuştur. Toplam THM değerini hesaplama da bu dört bileşik derişimlerinin aritmetik toplamı alınır. Ölçüm metotları daha kolay olduğu ve klorlanmış sularda fazla miktarlarda bulunması sebebiyle dezenfeksiyon yan ürünleri olan trihalometanlar çokça araştırılmaktadır (Oktar, 2010).

Tablo 4.4 Trihalometanların Özellikleri

	Kloroform	Klorodibromometan	Bromodiklorometan	Bromoform
	CHCl ₃	CHBr ₂ Cl	CHBrCl ₂	CHBr ₃
Cas -No	<u>67-66-3</u>	<u>124-48-1</u>	<u>75-27-4</u>	<u>75-25-2</u>
Kimyasal Formülü				
Kısaltma	CF	DBKM	DCBM	BF
Molekül Ağırlığı	119,38 g/mol	208.28g/mol	163.8 g/mol	252.731g/mol
Kaynama Noktası	61.15 °C	119-120 °C	90 °C	147°C
Yoğunluk(20 °C)	1.564 g/cm ³	2.451 g/cm ³	1.980 g/cm ³	2,89 g/cm ³

Kloroform (CF): Klorlanmış sularda rastlanan dezenfeksiyon yan ürünlerinin en önemli olanı kloroformdur (Lebel ve Williams, 1995: 213-220; Oktar, 2010). Triklorometan olarak adlandırılan kloroform anestezik (uyuşturucu) etkisi olan hoş kokulu, berrak, renksiz bir sıvı organik bileşiktir. Yağları çözücü özelliği vardır.

Ticari yönden önemli bir yeri olan kloroform, ana kullanım alanları sıvı soğutucu ve PTFE plastiklerin üretimi, solvent, kimyasal ara ürün, kuru temizleme maddesi ve sentetik kauçuk üretiminde yaygın kullanım alanı mevcuttur.

Kloroforma maruz kalma ise; üretiminde ve laboratuvarında çalışanlar tarafından ortama yayılan buharlarını solunması, cilt ile teması ile olabilmektedir. Ayrıca, klorlama yapılan yüzme havuzları etrafında yan ürün olarak oluşan kloroform buharlarına maruz kalmayla veya klorlanmış su ile banyo veya duş almakla da solunum yoluyla geçebilmektedir.

Gıdalar ve içme suyu tüketiminden ise sindirim yoluyla kloroforma maruz kalılabilmektedir. Kloroform çevreye salınırsa, hidroksil radikalleri ile reaksiyona sokularak havada yavaşça parçalanabilir. Havaya karışması toprak ve su yüzeylerinden olabilmektedir. Yüksek derişimde kloroform içeren sıvılar kazayla yutulması sonrası merkezi sinir sistemi, karaciğer ve böbreklerde zararlı etkiler ortaya çıkabilmektedir. Kloroform ve diğer zararlı kimyasalları içeren klorlu su tüketimi kanser oluşumunda, özellikle mesane kanseri vakalarında potansiyel bir artış gözlemlenmiştir. Karaciğer ve böbrek tümörleri uzun süreli oral kloroform maruziyetini takiben laboratuvar hayvanlarında artmıştır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı programı, ancak laboratuvar hayvanlarında yeterli kanıtlara dayanarak kloroformun insanlar için muhtemelen kanserojen olduğunu belirtmiştir.

Dibromoklorometan (DBKM) ve Bromoform (BF): Bromoform ve dibromoklorometan, renksiz, yanıcı olmayan, kokulu sıvılardır. Çok az miktarlarda doğal olarak okyanustaki bitkiler tarafından üretilir. Suda biraz çözünürler ve kolayca buharlaşarak havaya karışır. Çevreye yayılan Bromoform ve Dibromoklorometanın büyük bir kısmı bakterileri öldürmek için suların klorlanmasıyla yan ürün olarak açığa çıkmaktadır.

Dibromoklorometan (DBKM) ise kloroforma benzeyen bir kokuya sahip olup, yoğunluğu çok yüksek bir organik çözücüdür. Bu madde, benzen, etanol, petrol eteri, aseton, dietileter ve yağlar, kloroform ile karışmaktadır. Bromoform ve dibromoklorometan eskiden alev geciktiricilerin üretiminde kullanılmış, şimdi ise dünyada çok az miktarda üretilen bu kimyasallar esas olarak laboratuvar

reaktifleri olarak kullanılmaktadır.

Bromoform ve dibromokloromethane diğer kimyasallar ve güneş ışığı ile reaksiyonlar sonucu yavaşça parçalanır veya yağmurla ortamdan uzaklaşmaktadırlar. Sulu ortamdan bu maddeler havaya buharlaşır ve / veya bakteriler tarafından yavaşça parçalanır. Toprağa karıştığında bir kısmı yeraltı sularına ulaşabilir geri kalanı tekrar buharlaşır ve havaya karışır. Bakteriler tarafından parçalanması ise çok düşüktür.

İnsanların bromoform ve dibromoklorometana maruz kalmasının en muhtemel şekli klorlanmış su içmektir. Ayrıca yüzme havuzlarında veya duş ve banyo sırasında klorlu sudan çıkan buharları solunma ve vücuda doğrudan çok az olarak çok az miktarda bromoform ve dibromoklorometan vücuda girebilmektedir. Bromoform veya dibromoklorometan içeren bir atık sahasının yakınında yaşayan insanlar, bu maddelerin bulaştığı yeraltı sularını içerek veya havaya salınan buharlarını soluyarak etkilenebilirler. Bu kimyasalları üreten sanayiden kaynaklanan havadaki kirlilik nedeniyle bromoform ve dibromoklorometan uzun süreli solunması halinde etkilenme olabilir ama bu çok düşük ihtimal teşkil eder (US Department of Health and Human Services, 2005).

Çok yüksek miktarlara bu maddelere maruz kalmak bilinç kaybına ve hatta ölüme sebebiyet verebilir. Bromoform veya dibromoklorometana maruz kalan hayvanlarda karaciğer ve böbrek hasarları gelişmiştir.

Bromoformun yüksek yoğunluğu nedeniyle mineral karışımlarının ayrıştırılmasında kullanımı için uygun bir sıvıdır. Bromoform deriye temas ile vücuda girebilir. Gözlere, nefes yollarına ve deriye tahriş edici özelliği bulunmaktadır. Merkezî sinir sistemini ve karaciğer üzerinde kötü etkilere sebep olabilmektedir. Bromoform, THM türlerinin arasında en az yaygın hali olup, suda biyolojik olarak ayrışmadığı bildirilmiştir (Akçay, 2008).

Bromodiklorometan (DCBM): Bromodiklorometan, CHBrCl_2 formülüne sahip bir trihalometandır. Yapılan çalışmalarda sıçan ve farelerde kanserojen olduğu rapor edilmiştir. Bromodiklorometan daha önce alev geciktirici ve yağlar ve mumlar için bir çözücü olarak ve mineral ayırma için yüksek yoğunluğu nedeniyle kullanılmıştır. Şimdi sadece organik kimyada bir reaktif veya ara madde

olarak kullanılmaktadır. Bromodiklorometan (BDKM) renksiz, ağır, yanıcı olmayan bir sıvıdır. BDCM genellikle havada buhar halinde veya suda çözülmüş olarak bulunur.

Çevredeki çoğu BDCM, suların dezenfeksiyonu için klorlama işleminde yan ürün olarak ortaya çıkar. Çok küçük bir miktar (insan faaliyetlerinden gelen miktarın%1'inden az) okyanustaki alglerden oluşur.

BDCM oldukça kolay buharlaşır, bu nedenle kimyasal tesislerden, atık alanlarından veya içme suyundan çevreye yayılan çoğu BDCM atmosfere gaz olarak yayılır. Çoğu insan için BDCM'ye maruz kalmanın en olası şekli klorlanmış su içmektir. BDCM, buharları soluyarak veya cilt yoluyla maruz kalmanın meydana gelebileceği yer klorlama yapılmış yüzme havuzlarıdır. BDCM'ye maruz kalma, BDCM'yi üreten sanayi kuruluşu veya kullanan bir laboratuvar yakınındaki havadaki BDCM'nin solunması ile ortaya çıkabilir.

Havadaki ortalama BDCM seviyeleri oldukça düşüktür (0.2ppb'den az). İnsanların etkilenebileceği yerlerden bir tanesi de izin verilen bir atık sahasının olmasıdır. Buradan sızıntı şeklinde yeraltı sularına karışan maddeleri, orada yaşayan halk yeraltı sularını tüketerek veya topraktan deri yoluyla bünyelerine alabilirler.

Bromodiklorometan vücudu çoğunlukla akciğerlerden nefes ile terk eder. İdrarda ve dışkıda daha küçük miktarlar kalmakta, BDCM'nin atılımı oldukça hızlıdır. (Yaklaşık 8 saatte %95), bu nedenle genellikle vücutta birikmez.

BDCM'nin etkileri vücuda ne kadar alındığına bağlıdır. Hayvanlarda, büyük miktarlarda BDCM yemenin veya içmenin ana etkisi, karaciğer ve böbreklerde yapacağı hasarlardır. Bu etkiler maruziyetten kısa bir süre sonra ortaya çıkabilir. Yüksek seviyeler de beyin üzerinde etkilere neden olarak koordinasyona ve uyuşukluğa neden olabilir. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar neticesi BDCM'nin yiyecek veya su içinde birkaç yıl alınmasının karaciğer, böbrek ve bağırsak kanserine yol açabileceğini göstermektedir (US Department of Health and Human Services, 2005).

4.6 Suların Dezenfeksiyon İşlemleri

Tanım olarak dezenfeksiyon, hastalık yapan mikroorganizmaların (bakteri, virüs, mantar, küf vb. canlıların) kimyasal, fiziksel ve okside edici özelliğe sahip kimyasallar kullanılarak yok edilmesi veya üremelerinin kısıtlanmasıdır. Sterilizasyon ile arasındaki fark ise, dezenfeksiyonda hastalık yapan, zarar veren mikroorganizmalar hedef alınmaktadır. Sterilizasyon işleminde ortamda mikroorganizmaların tümünün yok edilmesi amaçlanır (Metcalf, 2004).

Sulardaki mikroorganizmaların kontrolü amacıyla dezenfeksiyon işlemi gerekmektedir. Dezenfeksiyon işlemi, birçok şekilde yapılabilmektedir. Dünyada ve Türkiye’de en yaygın kullanılan şekli klorlama ve ultraviyole ışınlarla olanıdır. Sularda dezenfeksiyon amaçlı klorun yaygın olarak kullanımının nedeni ise ucuz, kontrol ve izlenebilirliğinin kolay olması öne çıkarmaktadır.

Dezavantaj olarak klor, suya ilave edildiğinde su içinde bulunan bazı organik madde ve ağır metallerle tepkime vermektedir. Dezenfektanların reaksiyonu sonucu, mutajenik ve kanserojen halojenlenli dezenfeksiyon yan ürünler oluşmaktadır. Klorlama kontrolsüz ve bilinçsiz yapıldığı takdirde bu tip kimyasal bileşiklerin meydana gelmesi mümkündür. Bu etkileri bertaraf etmek için, suyun dezenfeksiyonu için kimyasal maddelerin kullanılması her geçen gün artmaktadır. Bu kimyasal dezenfektanlar; klor ve klor bileşikleri, ozon, brom, iyot, fenoller, alkol, hidrojen peroksit, potasyum permanganat gibi maddelerdir (Karadağ, 2013).

Dezenfeksiyon işlemi farklı şekillerde yapılmakta, ön işlemlerle (çökeltme ve filtrasyon gibi) mikroorganizmaların kısmen azaltılması sağlanabilmektedir. Ancak en iyi arıtma dezenfektanlar ile sağlanmakta olup, günümüzde kimyasal ve fiziksel olmak üzere farklı kategorilerde farklı dezenfeksiyon yapılmaktadır.

Suların dezenfeksiyonu için kullanılan dezenfektanlar genellikle klor, kloramin, klor dioksit, ozon ve UV ışınlarıdır. Bu dezenfektan maddeler içinde klor tüm dünyada en yaygın kullanılanıdır (Oxenford, 1996; Yiğit, 2008). Alternatif olarak; kloramin, klor dioksit, ozon ve UV ışını gibi dezenfektanlar da kullanılabilir. Ancak bu alternatif dezenfektanların kullanımı sonucu farklı dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna neden olmaktadır (Baytak vd., 2008: 286-296).

4.6.1 Suların UV ile Dezenfeksiyon İşlemi

Dezenfeksiyon yöntemleri içinde kimyasal kullanmadan fiziksel olarak gerçekleştirilen bir işlemdir. UV ışınların doğal kaynağı güneş olup, bu ışınlar dalga boyu aralığına göre üç kısma ayrılır: Bunlardan atmosferimize ulaşan UVA (315-400 nm) ve UVB (280-315 nm) ışınlar dünyaya kısmi olarak ulaşmaktadır. UV ışınları ölçülü olmak kaydıyla vücudumuzun D vitamini ihtiyacı ve bronzlaşmamızı sağlaması yönünden faydaları vardır. UVC (200-280 nm) ışınları ozon tabakası tarafından büyük oranda tutulmakta ve yeryüzüne ulaşamamaktadır. UV-C ışınları özellikle 250-260 nm (253,7≈254 nm) dalga boyu en büyük antimikrobiyal özellik sağlar. Çünkü bu dalga boyundaki ışınlar DNA tarafından en etkin adsorbe edilmekte ve dezenfeksiyonun etkin olması sağlanmaktadır.

UV ışınlar mikroorganizmada genetik özelliklerini etkileyerek bu canlıların çoğalmasını engeller (Demirbaş, 2011). UV yönteminde, dezenfeksiyon için UV ışını, UV lambaların (civa arklı lambalar) yaymış olduğu ışınlarla sağlanır. UV ışını humik bileşikler düşük molekül ağırlıklı formlara dönüştürmektedir (Rook, 1974: 234–243; Yiğit, 2008).

4.6.2 Suların Ozonla ile Dezenfeksiyon İşlemi

Ozon, açık mavimsi renkte keskin kokulu, stabil olmayan bir oksijenin allotropik şekli olan gaz halde bir kimyasaldır. Su arıtma tesislerinde ozon jeneratörleri tarafından üretilir. Bunun prensibi ise jeneratör de kuru oksijen/hava yüksek voltaja içeren elektrotların bulunduğu ortamdan geçirilmesine dayanır. Doğal organik maddelerin aromatik yapıları ile reaksiyona girmesiyle hidroksilli organik bileşikler oluşur. Dolayısıyla çift bağ içeren maddeler ise aromatik yapıyı azaltır (Rook, 1974: 234–243; Yiğit, 2008).

Ozonun sulu ortamda kullanımının dezavantajı ise çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Buna rağmen aktivitesi son derece yüksektir. Ozonlama işlemi karmaşık donanım ve verimli temas sistemleri gerektiren klor veya UV dezenfeksiyona göre daha karmaşık bir işlemdir. Ozon, korozyon ve toksik özelliği sebebiyle uygulamada çeşitli sağlık sorunlara neden olmaktadır. Ozon, dezenfeksiyon yerine oksidasyon özelliği nedeniyle kullanımı öne çıkmaktadır (Demirbaş, 2011).

4.6.3 Suların Klordioksit ile Dezenfeksiyon İşlemi

Bu bileşik su içinde yüksek bir çözünürlüğe sahiptir ve doğal sularda belirli pH aralığında moleküler formda bulunmaktadır (Baytak vd., 2008: 286-296).

Klordioksit ile ilgili çalışmalar yükseltgeme ve dezenfeksiyon amaçlı kullanımı üzerine yoğunlaşmaktadır. İçme suyu ve atık su uygulamalarındaki kullanımı yaygın değildir. Arıtım olarak sulara da fenollerin kontrollerinde, demir ve manganın oksidasyonunda, koku ve tat kontrolünde kullanımları artmıştır. Klordioksit (ClO_2) kullanımı ile ön dezenfeksiyonda klorlu organik halojenürlü yan ürünlerin oluşumunun azaltılması yanında doğal organik madde ile reaksiyona girerek klorit (OCl_2) gibi farklı yan ürünler de oluşturmaktadır.

Klorit suda maksimum bulunabileceği miktarlar düşük düzeylerde olduğundan yüksek dezenfeksiyon ihtiyacı olan sularda bu yan ürün nedeniyle klordioksit kullanımı sınırlanmaktadır (Rook, 1974: 234–243; Yiğit, 2008).

4.6.4 Kloramin ile Dezenfeksiyon İşlemi

Amin türevi olan kloraminler, en az bir klor atomu ile doğrudan azot atomunun(N) bağ yapmasından oluşmaktadır. Sularda çözünmüş klor ve amonyak reaksiyona girdiğinde inorganik kloraminler bileşikleri oluşmaktadır. Bu reaksiyon sırasında, oluşan kloraminler ise mono kloramin (NH_2Cl), dikloramin (NHCl_2) ve trikloramine (NCl_3). Klor ve kloramin arasında birçok benzerlik olmakla birlikte her ikisi de halk sağlığı açısından az kalıntı içeren, etkili dezenfeksiyon sağlamaktadır. Monokloramin klora göre 200 kat daha az etkin bir dezenfeksiyon gücü mevcuttur (Choi ve Valentine, 2002: 817-824; Voukkali ve Zorpas, 2015: 1150-1161).

Ayrıca kloraminler klorlu yan ürünlerin oluşumunu engellemekle birlikte fenollerle reaksiyona girmediği için koku ve tat meydana getirmemektedir (Oxenford, 1996: 3-16; Yiğit, 2008).

4.6.5 Klor ile Dezenfeksiyon İşlemi

Dünyada en çok tercih edilen dezenfektanlardan biri klordur (Oxenford, 1996: 3-16; Yiğit, 2008). Klorlama dezenfeksiyonu ilk olarak Belçika'da 1902 yılında yapıldı (Chowdhury, 2014). Klor kullanımı Türkiye'de 1932'de İstanbul Kâğıthane'deki

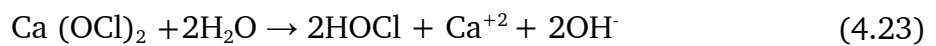
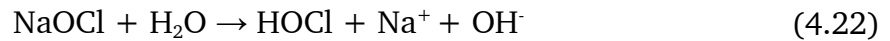
arıtma istasyonunda ilk uygulama yapılmıştır. 1940'dan sonra da Türkiye çapında yaygınlaşmıştır (Oğur vd., 2004: 1-64; Demirbaş, 2011). O zamanlardan beri, klorlama su için verimli bir dezenfeksiyon yaklaşımı olarak bilinmektedir (EPA., 2006: 387-493; WHO, 2011).

Dezenfektanların içinde klorun ideal bir dezenfektan olmasının sebepleri; bakteri, virüs ve protozoa gibi birçok patojenlere karşı etkili olmasıdır. Mikroorganizmaların yeniden oluşumunu ve çoğalmasını önlemek ve dağıtım sistemi boyunca dezenfekte edilmiş suyu korumak için uygun bir kimyasaldır. Ucuz olması ve kolayca takip ve analiz edilmesi avantaj sağlar (Baytak vd., 2008: 286-296).

Klorlama sonucu oluşan reaksiyonlar basit gibi görünsede durum böyle değildir. Su içinde çeşitli organik maddeler değişik miktarlarda bulunmaktadır. Oluşan tepkimelerde içerisinde artık madde bulunduran suların klorlanması ise, çok daha karmaşık reaksiyonlar oluşur (Bozkurt, 2009; Demirbaş, 2011).

Suların klorlanması amacıyla klorun üç formu; element hali (klor gazı, Cl_2), sodyum hipoklorit (NaOCl), kalsiyum hipoklorit ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) kullanılabilmektedir (Larson ve Weber, 1994; Baytak vd., 2008: 286-296).

Klorun Su İçindeki Reaksiyonları;



Elektrofilik olan moleküler klor ve ayrışma türleri (HOCl , OCl), doğal organik maddelerin elektronca zengin bölgelerinden olan amino azotlar ve alifatik dikarboksiller ve aromatik halkalarla reaksiyona girerler (Reckhow ve Singer, 1990: 173-180; Akçay, 2008). Bu durumda sularda arıtma sonrası istenmeyen yan ürünler açığa çıkmaktadır.

4.7 Sularda Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşumu

Sularda bulunana (yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarında) organik maddeler, humik maddeler dezenfeksiyon esnasında klor ile reaksiyonundan dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) olarak adlandırılan trihalometan (THM) bileşiklerine ve diğer halojenli organik bileşiklere dönüşerek istenmeyen problemlere neden olmaktadır.

Rook ve arkadaşları, Bellar ve Lichtenberg (1974)'in incelemeleri ve yaptığı analizler neticesi suların klorlanmasının bir sonucunda dezenfeksiyon yan ürünü olarak muatajenik ve kansorejenik dezenfeksiyon yan ürünleri oluştuğunu bildirmişlerdir.

Suların arıtılmasında dezenfektan kullanımının en önemli sebeplerinden birisi su ile bulaşan hastalıkları, salgınları önlemesi ve su kaynaklarındaki patojen mikroorganizmaların yok edilmesidir. İçme ve kullanım sularının arıtımında ön filtreleme ve sonrasında dezenfeksiyonun uygulanması sudaki organik maddelerden dolayı su kalitesini üzerine bozucu etkisi olmaktadır.

Klor, farklı oksidan ve dezenfektanların sularda ki doğal organik maddeler (DOM) ile oluşturduğu reaksiyonlar çok önemlidir. Doğal organik maddeler tüm sularda kompleks biyolojik ve biyolojik olmayan reaksiyonlarla oluşabilmektedir. Burada aslında doğal organik maddeler dediğimiz; makro moleküler hümik maddeler, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, protein, yağ, karboksilik asit, aminoasit, karbonhidrat ve hidrokarbonları içeren organik maddelerin heterojen bir karışımıdır.

Tablo 4.5 Klorlama ile Oluşan Önemli Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (Akçay vd., 2007: 24-27)

Trihalometan	Haloasetik asit	Nitrosodimetilamin
Kloroform (CHCl ₃) Bromodiklorometan (CHCl ₂ Br) Dibromodiklorometan (CHClBr ₂) Bromoform (CHBr ₃)	Monokloroasetik asit (CH ₂ ClCOOH) Dikloroasetik asit (CHCl ₂ COOH) Trikloroasetik asit (CCl ₃ COOH) Monobromoasetik asit CH ₂ BrCOOH) Dibromoasetik asit (CHBr ₂ COOH)	N-nitrosodiamilen

Doğal organik maddeleri ve bromürü içeren ham içme sularına, dezenfeksiyon amaçlı klorlama yapılması, bromlu ve bromo-kloro dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumuna neden olacaktır (Singer, 1999: 25-30; Minear ve Amy, 1996).

Sularda bromun bulunması durumunda bromlu propanonlarda oluşabilmektedir. THM bileşikler hidrolizi sonucu pek çok trihalojenli dezenfeksiyon yan ürünleri veya ara ürünleri oluşabilmektedir. Bu trihalojenli dezenfeksiyon yan ürünleri ise trihaloaseto nitrilleri, trihaloasetaldehit ve bromlu trihaloasetik asitleri içerir (Xie, 2004).

Dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumu pek çok faktöre değişmekte ve bunlar içerisinde en önemli parametreler ise pH, sıcaklık, DOM'in miktarı ve karakteristikleri, bromür konsantrasyonu, klor/bromür oranıdır (Amy vd., 1987: 89-97; Reckhow ve Singer, 1990: 173-180; Chang vd., 2001: 1029-1034; Kitis, 2002).

THM ve HAA bileşikleri, dezenfeksiyon yan ürünleri içinde insan ve çevre sağlığına zararlı bileşiklerdir. İçme sularının klorlanmış olarak tüketimiyle üriner ve sindirim sisteminde kanser gibi rahatsızlıkların oluşumu ve diğer bazı sağlık problemlerine yol açtığı bildirilmiştir (Lee vd., 2004: 47-56).

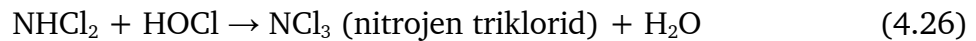
Tablo 4.6'da ozonla dezenfeksiyon işlemi sonrası yan ürünleri verilmiştir. Suların doğal organik madde yapısına, pH, serbest radikal cinsine, ozonlama dozajına ve temas süresine ve içerdiği bromür türüne göre oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri çeşitlilik gösterir (Minear ve Amy, 1996).

Tablo 4.6 Ozonla Dezenfeksiyon İşlemi Sonrası Yan Ürünler Oluşumu (Akçay vd., 2007: 24-27)

Aldehitler	Asitler	Bromür Yan Ürünleri	Diğer
Formaldehit	Oksalik Asit	Bromlu asetonitriller	Hidrojen peroksit
Asetalaldehit	Süksinik Asit	Bromoform	
Gloksal	Formik asit	Bromlu Asetikasit	
Metil Gloksal	Asetik Asit	Bromopikrin	
	Pürvik Asit	Bromat İyonu	

Ozonlama sonucu oluşan kanserojen olarak bilinen organik bileşiklerden önemli kısmını aldehitler oluşturmaktadır. Klordioksit (ClO_2) doğal organik madde ile reaksiyona girerek klorit (OCl_2) gibi istenmeyen farklı yan ürünler de oluşturmaktadır.

Amonyak, Hipoklorit ile reaksiyonu neticesi denklem (4.18)- (4.20)'deki kloraminler oluşmakta, pH, sıcaklık, temas süresi ve klor/amonyak oranına göre kloramin oluşumu değişiklik göstermektedir.



THM bileşikleri için EPA, Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sınırlamalar getirmiştir. Türkiye’de ise bu konuda İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliğinde Toplam trihalometanlar en fazla 100µg/L’ye müsaade etmektedir. THM değerleri yasal otoriteler tarafından düzenli olarak izlenmektedir.

Arıtılmış suda THM’lerin bulunmasının insan sağlığı için risk oluşturduğu birçok çalışmayla ortaya konmuştur. USEPA tarafından kanser sınıflandırılmasında THM’lerden kloroform, bromodiklorometan ve bromoform’un B grubu muhtemel kanserojen madde olarak, dibromoklorometan ise C grubu kansere sebep olma ihtimali olan madde şeklinde sınıflandırılmıştır.

Bu kanserojen maddelerin etkileri günümüzde daha iyi görülmektedir. Vücut hidrokarbonları yükseltgeyerek elimine eder suda çözünebilir hale getirerek hidrokarbonların vücuttan dışarı atılımını sağlar. Yükseltgenme sırasında oluşan ara ürünler ise hücresel DNA ile tepkimeye girerek, hücrelerin normal şekilde üremelerini önler ve mutasyona sebebiyet verirler (Craun, 1986: 229-236).

4.8 GC/MS ile Trihalometanların Analiz Yöntemi

Bu çalışmada sulu ortamda bulunan klorlama yan ürünü olarak ortaya çıkan trihalometan bileşiklerinin (Kloroform, Bromoform, Bromodiklorometan, Diklorobromometan) UV ve Görünür Işık altında nanokatalizörlerle reaksiyonu sulu çözeltideki trihalometan (THM) bileşiklerinin miktarlarındaki değişimler izlenmiştir. Trihalometan (THM) miktarlarındaki değişim oranları analizi için GC/MS P&T tekniği kullanılmıştır. Kullanılan standart malzemeler; AccuStandart 4’lü THM Standartı (Lot 212091269) ve Absolute Standarts Single (Bromoform 1203012, Dibromoklorometan 011817, Bromodiklorometan 040612, Kloroform 011817) dur.

Sentetik olarak hazırlanan THM maddelerini içeren (THM mix.40 ppb) sulu çözelti içerisine, sentezlediğimiz nanokatalizörlerden 0,1 gr / 100 ml olacak şekilde ilave edildi. Manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karışım halinde UV ışını altında 120 dk süresince fotokatalitik reaksiyona sokulmuştur. Aynı çalışmalar görünür ışık için de hazırlandı. Görünür ışık altında 120 dk süresince görünür ışık altında fotokatalitik çalışma yapıldı. Bu esnada karışımdan alınan numune nanokatalizör maddelerden uzaklaştırmak için

0,45µm PTFE membran filtreden süzölmüştür. Süzölen kısımlar 40 ml kapaklı renkli viallere alınarak iyice kapatılarak GC/MS cihazında ölçöme alındı. THM miktarlarındaki değışim, Agilent marka GC /MS ve O-I Analytical 4660 P&T cihazı ile EPA 524.2 metodu kullanılarak trihalometan analitlerinin miktarı hesaplanmıştır. Bu metot, Purge&Trap konsantratörde numune içindeki uçucu organik bileşiklerin inert bir gazla purge edilip trap'te toplanması ve gaz kromatografi cihazına gönderilip kromatografik ayrımı gerçekleştirilen bileşenlerin, kütle dedektöründe kütle/yük oranına göre ayrılan iyonlarının ölçöümüne dayanmaktadır. THM metodu cihaz şartları aşağıda verilmiştir.

THM Metodu Cihaz Şartları:

- İnlet sıcaklığı: 80°C
- Split oranı: 5:1
- Flow: 1.2 ml/dk
- Kolon: 30m x 0.25mm x 1.40µm DB- 624 kolon
- Oven (Fırın) Şartları
- Oven Ramp (°C/min) Next(°C) Hold(min)
- Initial 40 4.00
- Ramp 1 10 220 2.00
- Dedektör: MSD
- Aquisition mode: Scan
- P&T şartları:
 - Enjeksiyon hacmi: 5 µl
 - Trap10 (Tenax)
 - Purge time: 11dk
 - Trap temperature:180 °C

Bu çalışmada validasyon hesaplamaları yapılmış metot kullanılmış olup validasyon parametreleri ve hesap sonuç tablosu aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 4.7 THM Analizleri Validasyon Çalışmaları

	Kloroform	Bromoform	Bromodiklorometan	Dibromodiklorometan
Tayin limiti (LOD) (ug/L)	0,49	0,41	0,42	0,39
Ölçüm limiti (LOQ) (ug/L)	0,6	0,6	0,6	0,6
Tekrarlanabilirlik (%RSD)	4,16	3,74	3,67	3,67
Tekrarüretilebilirlik (%RSD)	5,98	4,41	4,19	4,05
Geri Kazanım (%R)	94,1	81,7	85,8	81,1
Lineer aralık (ug/L)	1,0-40,0	1,0-40,0	1,0-40,0	1,0-40,0
Ölçüm aralığı (ug/L)	1,0-40,0	1,0-40,0	1,0-40,0	1,0-40,0

5.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anataz formunda nano TiO_2 ve katkılı nano TiO_2 katalizörleri sentezlenmesinde; titanyum isopropoksit, hidroliz için deiyonize su ve çözücü olarak isopropil alkol (propan-2-ol) başlıca kullanılan kimyasallardır. Dopant kaynağı olarak gümüş nitrat, demir 3 nitrat ve zirkonyum izopropoksit kullanılmıştır. Sentez bergof marka yüksek sıcaklık ve basınç hidrotermal reaktöründe gerçekleştirilmiştir.

Fotokatalitik çalışmalar için kullanılan boyar maddeler ise; metilen mavisi (MM), victoria mavisi 4R (VM), everzol yellow 4GL (EY) boyalarıdır. Bu boyar maddeler tez içinde kısaltma adlarıyla kullanılacaktır.

Tablo 5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Kimyasal Formülü	Safılık	Firma
2-Propanol (Propan-2-ol), İPA	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	>%99,5	Merck
Hidroklorik asit	HCl	%37	Merck
Deiyonize Saf su	H_2O	Ultra Safsu	Millipore
Tetraetilortosilikat	$(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$	%99	Merck
Etil alkol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	%99	Merck
Tetrapropyl orthotitanate	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	100%	Merck
Titanyum İso-propoksit	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97%	Merck
Etilen glikol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	%99	Merck
Askorbik Asit	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	%99,7-100	Fluka
Sodyum borhidrür	NaBH_4	%100	Merck
Hidrazin Hidrat	N_2H_4	%100	Merck
Sodyum Borhidrür	NaBH_4	%97	Merck
Hidroklorik asit	HCl	%37	Sigma
Tri Sodyum Sitrat Dihidrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	%97	Merck
Asetik asit	CH_3COOH	%96	Merck
Polyvinylpyrrolidon	PVP 400		Sigma Aldrich
Demir 3 Nitrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	%98	Merck
Gümüş Nitrat	AgNO_3	%98	Merck
Zirkonyum IV isopropoksit	$\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	70 wt. % in 1-propanol	AlfaAesar

Tablo 5.2 Fotokatalitik Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

	Metilen Mavisi	Victoria Mavisi 4R	Everzol Yellow 4GL
Molekül Formülü	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{34}H_{34}ClN_3$	$C_{25}H_{22}ClN_9Na_2O_{12}S_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol⁻¹)	319,85	520,1	818,13
Cas. Number	61-73-4	2185-87-7	129898-77-7

5.2 Kullanılan Analiz Cihazları

UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu UV-Vis. Spectr. - 2450, Japan)

UV-DRS Shimadzu UV-Vis. Spectr. - 2450, Japan

High Temperature and Pressure Reactor (Berghof Pressure Digestion DAB-3, Germany)

X-Ray Diffraktometre-XRD (Rigaku D-Max 2200, Japan)

Scanning Electron Mikroskobu-SEM, (PHILIPS XL30 Series)

Energy Dispersive X-Ray Spectrometre (EDS)

Tüp karıştırıcı (Vortex marka)

Hassas terazi (Shimadzu marka)

Analitik terazi

FT-IR Spektrometre

Ultra Saf Su Cihazı (TKA Marka)

Manyetik Karıştırıcı

5.3 Nano Malzeme Sentez Çalışmaları

Bu çalışmamızda hidrotermal yöntem ile sentezlenen değişik metal içeren bileşikler TiO_2 fotokatalizörü üzerine doplanmasıyla 8 (sekiz) farklı sentez yapılmıştır. Bu bileşiklerin sentez kısmında Tablo 5.2'deki bileşiklere verilen numaralara göre doplanan metal iyonuna göre nanomalzemelerin adlandırılması gerçekleştirilmiştir. Örneğin; 8 nolu sentezimiz Zr doplaması olduğu için 8-Zr/ TiO_2 olarak adlandırılmıştır. Bu çalışma içinde diğer sentezlediğimiz tüm

nanokatalizörler için aynı kısaltma sistemi kullanılarak adlandırma yapılacaktır. Tüm nanokatalizör adlandırma ve kısaltmaları Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.3 Sentezlenen Nanomalzemeler ve Adlandırmaları

Nanomalzeme No	Doplama Yöntemi	Fotokatalizör İçeriği	Açıklama
1	Sol-jel + Hidrotermal	1- Ag /TiO ₂	TiO ₂ sol-jel reaksiyonu ve isopropil alkoldeki 0.20 gr AgNO ₃ ve 10 gr PVP karıştırılarak hazırlanmıştır.
2	Sol-jel + Hidrotermal	2-Ag /TiO ₂	TiO ₂ sol-jel reaksiyonu ve isopropil alkoldeki 0.25 gr AgNO ₃ kullanılmıştır.
3	Sol-jel + Hidrotermal	3-Ag /TiO ₂	TiO ₂ sol-jel reaksiyonu ve Gümüş oksalat kullanılmıştır.
4	Sol-jel + Hidrotermal	4-TiO ₂	TiO ₂ sol-jel reaksiyonu ile hazırlanmıştır.
5	Sol-jel + Hidrotermal	5-Ag /TiO ₂	TiO ₂ sol-jel reaksiyonu ve isopropil alkolde ki 0,5 gr AgNO ₃ ve PVP kullanılmıştır.
6	Sol-jel + Hidrotermal	6-Ag /TiO ₂	TiO ₂ sol-jel reaksiyonu ve %1 lik AgNO ₃ , sodyumsitrat, sodyum borhidrür ve PVP den oluşan reaksiyondan elde edilen indirgenmiş gümüş çözeltisi kullanılmıştır.
7	Sol-jel + Hidrotermal	7-Fe /TiO ₂	TiO ₂ sol-jel reaksiyonu ve Fe (NO ₃) ₃ .9.H ₂ O kullanılmıştır.
8	Sol-jel + Hidrotermal	8-Zr /TiO ₂	TiO ₂ sol-jel reaksiyonu ve zirkonyum isopropoksit kullanılarak hazırlanmıştır.

5.3.1 Saf Nano Titanyum Oksit Sentezi

150mL izopropanol (İPA) üzerine saf Titanyum (IV) izopropoksit (50ml) manyetik karıştırıcı üzerinde, oda sıcaklığında yavaş şekilde ilave edilerek sürekli karışım sağlanarak 15 dakika süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Berrak bir çözelti elde edildi. Çözme işlemi tamamlandıktan sonra büret vasıtasıyla damla damla deiyonize su (5 ml) bu çözeltiliye ilave edilerek süspansiyon haldeki çözelti manyetik karıştırıcı ile 2 saat şiddetli karıştırıldı. Süspansiyon haldeki çözelti yüksek sıcaklık ve basınç hidrotermal reaktörünün 250 ml’lik teflon kabı içerisine aktarıldı. Bu işlem sonrası hızlı bir şekilde reaktörün kapakları tork anahtarı aracılığı ile güvenli bir şekilde kapatıldı. Reaktördeki ısıtıcı gözün ve reaksiyonun sıcaklığının 180 °C’ye ulaşması sağlandıktan sonra numune 24 saat hidrotermal reaktörde bekletildi. Bu süre tamamlandıktan sonra sistemin ısıtıcısı kapatılarak,

reaktör kabının oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Oda sıcaklığına ulaşmış olan reaktörlerin kapakları kendine özgü özel tork anahtar yardımı ile içeride hapsolmuş gazlardan etkilenmemek için çeker ocak altında açıldı. Reaksiyon teflon kapları sistem içinden çıkarıldı. Teflon kap içinde beyaz renkli bir çökelti olduğu görüldü. Reaksiyon kabındaki çökelti harici ortamda bulunan diğer sıvıları uzaklaştırmak için 6000 rpm’de 5 dk santrifüj edildi. Dekantasyon ile sıvı kısım ortamdan uzaklaştırıldı. Kalan katı beyaz kısım önce su sonra etil alkol ile 2 defa yıkanarak 6000 rpm’de 5 dk santrifüj işlemine tabii tutuldu. Elde edilen çökelti kurutulması için önce oda sıcaklığında bir gün temiz bir ortamda bekletildi. Daha sonra 80°C’ lik vakum etüvünde kurutuldu. Kurutma işleminden sonra sentezlenen maddeler kuvars havanda homojen oluncaya kadar öğütüldü. Elde edilen toz haldeki maddeler temiz kapaklı kaplara alındı. Bu maddelerin yapılarının aydınlatılması için karakterizasyon çalışmaları ve uygulamalara geçildi. Sentez sonucu elde edilen nanokatalizör, diğer çalışmalarda kısaltma ismi olan 4-TiO₂ şeklinde ifade edilecektir.

5.3.2 Demir Katkılı Titanyum Nano Malzeme Sentezi

Bir erlene 2 gram Fe (NO₃)₃. 9H₂O tartıldı. Bu erlene önce 20 ml etil alkol, 16,1 ml asetik asit ve 2,2 ml saf su yavaş yavaş ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde devamlı karıştırıldı. Diğer bir erlene ise 20 ml etanol ve 13,6 ml titanyum izopropoksit ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde devamlı karışma sağlandı. Daha sonra karışmakta olan titanyum izopropoksit çözeltisi üzerine hazırlanan demir nitrat çözeltisi damla damla ilave edilerek bu karışım manyetik karıştırıcı ile 2 saat karıştırıldı. Süspansiyon haldeki çözelti daha sonra teflon kaplara alınarak hidrotermal reaktöre yerleştirildi ve 180 °C’de 24 saat bekletildi. Reaksiyon sonucu elde edilen çökelti fazı etanol ile yıkanarak santrifüj işlemine tabi tutuldu. Elde edilen çökelti kuruması için önce oda sıcaklığında bir gün temiz bir ortamda bekletildi. Daha sonra 80 °C’ lik vakum etüvde kurutuldu. Kurutma işleminden sonra sentezlenen maddeler kuvars havanda homojen oluncaya kadar öğütüldü. Sentez sonucu elde edilen nanokatalizör, diğer çalışmalarda kısaltma ismi olan 7-Fe/TiO₂ şeklinde ifade edilecektir.

Bu sentezdeki nanokatalizör Fe ve Ni'in TiO_2 ile birlikte doplanması metodu modifiye edilerek hazırlanmıştır. (Sun vd. 2012:210-218).

5.3.3 Gümüş Katkılı Titanyum Nano Malzeme Sentezi

a- Bir erlene 50 ml titanyum izopropoksit 150 ml izopropanole ilave edilerek devamlı bir şekilde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı.

Ayrı bir kapta 1 g AgNO_3 safsuda çözüldü. 40 ml izopropil alkol ve 10 g PVP(polivinil prolidon) ile ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde 70 °C'de karıştırıldı. Elde edilen çözeltiden 20 ml'lik kısım, ilk önce hazırlanan ve karışmakta olan TiO_2 sol çözeltisine ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı.

Tam karışım sağlandığında bir miktarı teflon kaplara alınarak hidrotermal reaktörde 180 °C 24 saat bekletildi. Çökelti kısımlar yıkanarak etüvde 80°C'de kurutuldu. Bu sentez sonucu elde edilen nanokatalizör, diğer çalışmalarda kısaltma ismi olan 1-Ag/ TiO_2 şeklinde ifade edilecektir.

b-5-Nolu fotokatalizörün (5-Ag/ TiO_2) hazırlanması için, 1 nolu fotokatalizörde hazırlanan AgNO_3 , İPA ve PVP içeren çözeltiden 50 ml alınarak, TiO_2 süspansiyon haldeki çözeltisine ilave edilerek hazırlanıp, daha sonra hidrotermal reaktörde reaksiyona sokuldu. Santrifüj ve kurutma işlemi sonrası elde edilen nanokatalizör diğer çalışmalarda kısaltma ismi olan 5-Ag/ TiO_2 şeklinde ifade edilecektir.

c- 50 ml titanyum izopropoksit, 150 ml izopropanol üzerine ilave edilerek devamlı bir şekilde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu karışım üzerine önceden hazırlanan indirgenmiş gümüş çözeltisinden 5 ml damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edildi. Tam karışım sağlandığında bir miktarı teflon kaplara alınarak hidrotermal reaktörde 180 °C'de 24 saat bekletildi. Süre bitiminde çözelti soğutuldu. Çökelti kısımlar yıkanarak, etüvde 80 °C'de kurutuldu. Bu sentez sonucu elde edilen nanokatalizör, diğer çalışmalarda kısaltma ismi olan 6-Ag/ TiO_2 şeklinde ifade edilecektir.

d- İndirgenmiş Gümüş Çözeltisi

Sodyum sitrat çözeltisinden (%1'lik) 20 ml alınır. 75 ml ultra safsu ilave edilerek 70 °C de 15 dakika bekletilir. Hacim 100 ml'ye tamamlanır, üzerine 1.7 ml AgNO_3 (%1'lik) ilave edilerek karıştırılır. Bu karışım üzerine 20 ml NaBH_4 (%0,1'lik) ve

0,5 ml PVP eklenir 1 saat 70 °C'de ultrasonik banyoda karıştırılır. İndirgenmiş gümüş iyonları nano malzeme sentezi için muhafaza edildi. Bu çözelti 6 nolu (6-Ag/TiO₂) sentez işleminde dopant kaynağı olarak kullanıldı. Bu yöntemde Lee–Meisel metodu modifiye edilmiştir (Wan vd. 2013: 263-268).

5.3.4 Zirkonyum Katkılı Titanyum Nano Malzeme Sentezi

Bir erlende 150 ml izopropanol üzerine 50 ml titanyum izopropoksit ilave edilerek devamlı bir şekilde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Başka bir erlende ise 5 gr zirkonyum isopropoksit, 20 ml izopropanol ve 10 ml glasial asetik asit ilave edilerek karıştırıldı. Bu çözelti birinci erlendeki titanyum süspansiyon çözeltisi üzerine yavaş yavaş ilave edildi. 5ml safsu ilave edilerek 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bu karışımın bir kısmı hidrotermal reaktöre konularak 180 °C'de 24 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucu santrifüj ile yıkama ve kurutma işlemlerini takiben yapısı incelenmek üzere saklama kaplarına alındı. Bu sentez sonucu elde edilen nanokatalizör, diğer çalışmalarda kısaltma ismi olan 8-Zr/TiO₂ şeklinde ifade edilecektir. Bu sentezde nanokatalizör Zr'un TiO₂'ye doplanması için soljel metodundan faydalanılmıştır (Kapusuz vd. 2013: 1026-1031).

5.3.5 Gümüş Oksalat Katkılı Nano Titanyum Sentezi

2 gram Gümüş Nitrat 50 ml saf suya ilave edilip karıştırılarak bir erlene alındı. Üzerine okzalik asit (4 gram Okzalik asit/ 100ml) yavaş yavaş ilave edildi. Beyaz renkli çökelti oluştu. Bu çökelti üzerindeki kısım dekante edildi. Çökelti kısmı bir petri kutusuna alındı, kurutuldu. Bu toz kısımdan 1 (bir) gram alınarak titanyum isopropoksit, isopropanol ve sudan oluşan süspansiyon haldeki çözeltiye ilave edilerek sürekli olarak karışımı sağlandı. Bu karışım hidrotermal reaksiyon için teflon kaplara yerleştirilerek 180 °C'de 24 saat reaksiyona sokuldu. Hidrotermal reaksiyon sonrası yıkama ve santrifüj işlemleri sonrası elde edilen tozlar 80 °C'de kurumaya alındı. Bu sentez sonucu elde edilen nanokatalizör, diğer çalışmalarda kısaltma ismi olan 3-Ag/TiO₂ şeklinde ifade edilecektir.

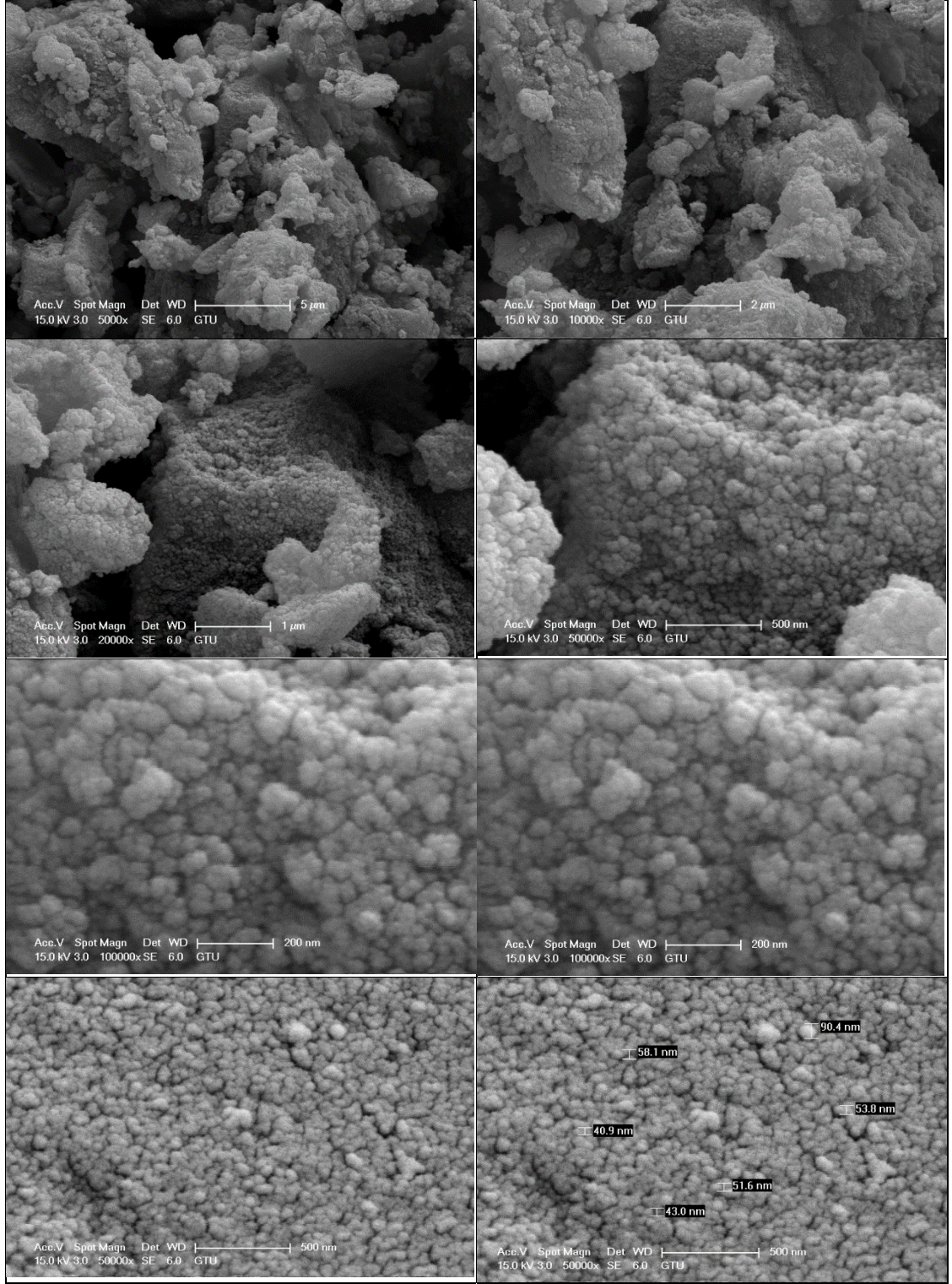
5.4 Fotoreaktör Kabin ve Özellikleri

Fotokatalitik çalışmaların yapılması için özel olarak tasarlanan fotoreaktörün iç kısmı tamamen alüminyum sac ile kaplıdır. Bu reaktörün iç kısmının tavan bölümüne bir tanesi 250 W'lık UV ışık içermeyen sadece görünür ışık veren bir lamba, diğeri kıyaslama yapmak amacıyla UVC ışın veren 400 W lamba kullanılmaktadır. Lambaların gücünden dolayı ortamda oluşabilecek ısınmayı engellemek için reaktörün bir tarafında paralel olacak şekilde küçük delikler bulunmaktadır. Bu deliklerin karşı tarafında ise dışarıdan soğuk havayı içeri gönderebilecek güçlü bir fan monte edilmiştir. Reaktörün taban kısmında ise bir manyetik karıştırıcı yerleştirilmiş olup fotokatalik parçalanma süresince sürekli karıştırma sağlanarak fotokatalizörlerin homojen bir şekilde dağılması sağlanmaktadır. Güvenlik yönünden, göz ve cilde zararlı etkisi nedeniyle çalışma esnasında dışarıya UV ışınları sızmaması için fotoreaktör kapağı devamlı kapalı tutulmalı ve çıplak gözle fotoreaktördeki ışıklara bakılmamalıdır.

6.1 Karakterizasyon Çalışmaları

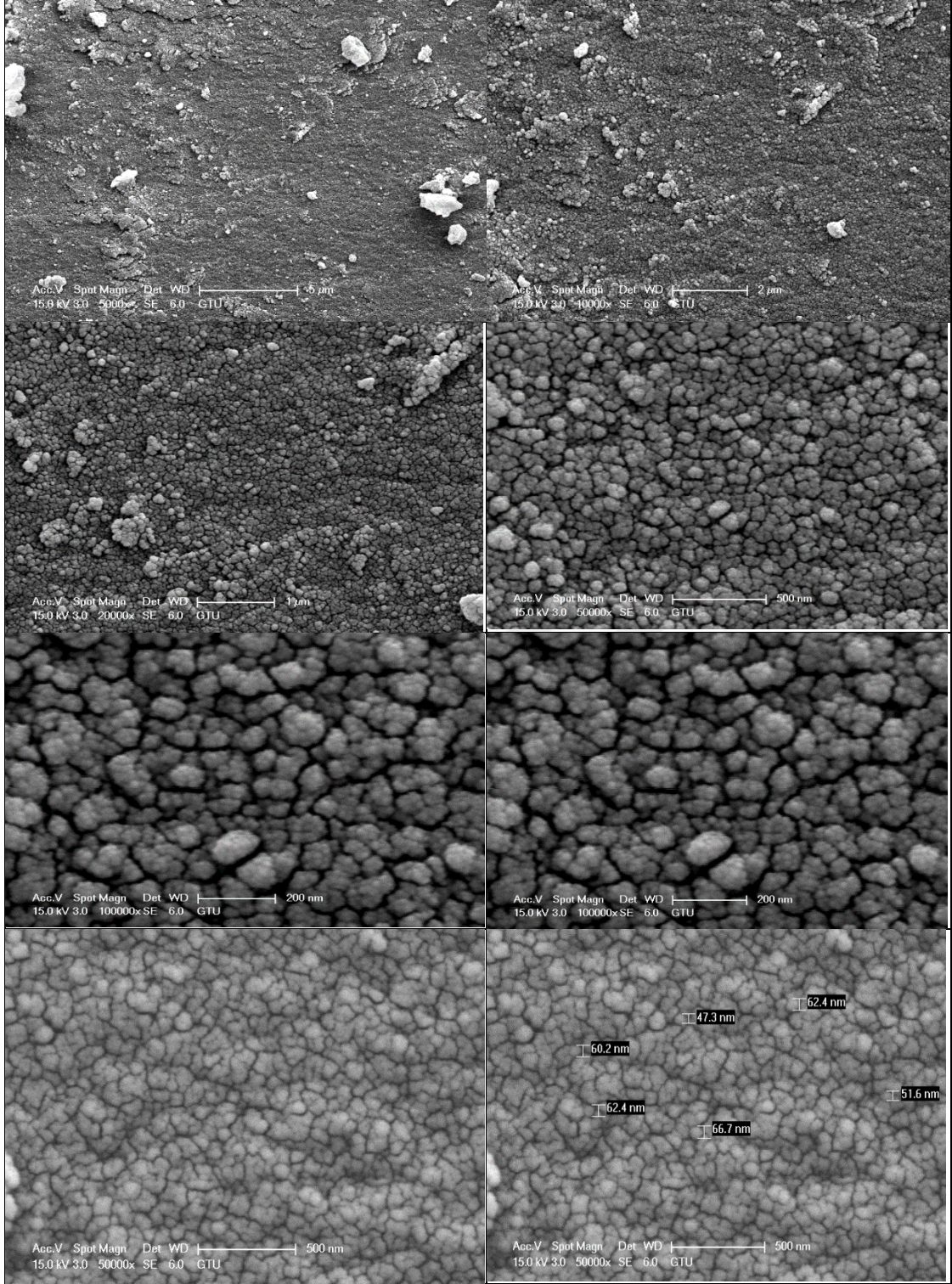
6.1.1 Sentezlenen Nano Malzemelerin FEG-SEM Analizleri

TiO₂ yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemlemek için saf TiO₂ ve TiO₂ üzerine Ag⁺, Zr⁴⁺, Fe³⁺ iyonları doplanmasıyla oluşturulan malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesi FEG-SEM cihazı ile gerçekleştirildi. TiO₂ ve metal içeren TiO₂ nanokatalizörlerinin farklı büyütme oranlarındaki FEG-SEM görüntüleri aşağıda şekillerde gösterilmektedir. Saf TiO₂'in FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyinin homojen halde küresel bir yapıya sahip olduğu ve yüzeyde yer alan grupların ise kümeler halinde olduğu görülmektedir. Ayrıca metal iyonu doplanmış nano TiO₂ malzemelerinin yüzeyi incelendiğinde, partiküllerin homojen olarak dağıldığı, şekillerinin küresel olduğu ve doplanan elementlerin yüzeye tutunduğu görülmüştür.



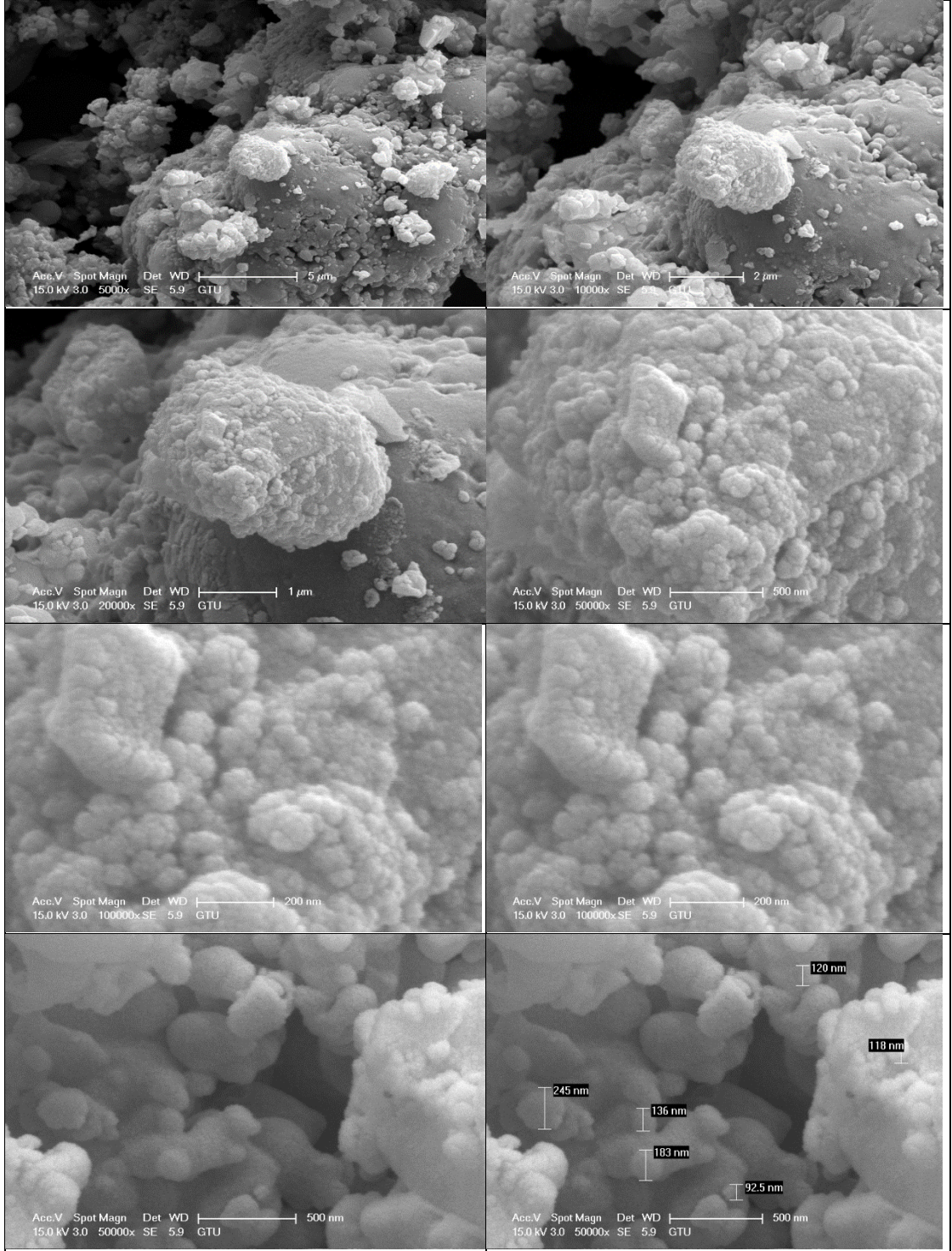
Şekil 6.1 1 Nolu (1-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 6.1'deki 1 Nolu (1-Ag/TiO₂) nanokatalizörün FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçümleri alınan partikül boyutlarının 43-90,4 nm aralığında olduğu görülmüştür.



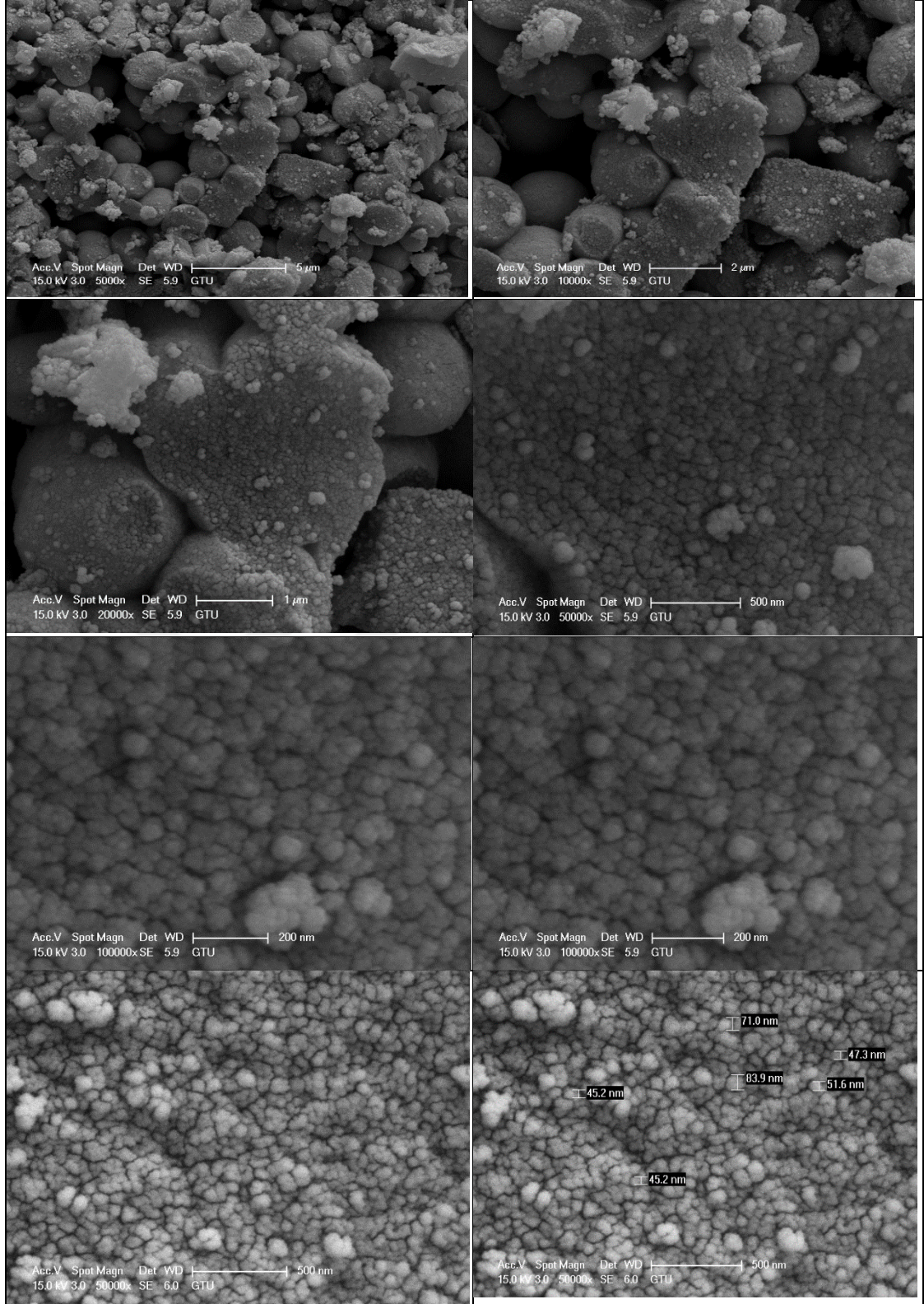
Şekil 6.2 2 Nolu (2-Ag/ TiO₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 6.2'deki 2 nolu (2-Ag/TiO₂) nanokatalizörün FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde, ölçümleri alınan partikül boyutlarının 47,3- 66,7 nm aralığında olduğu görülmüştür.



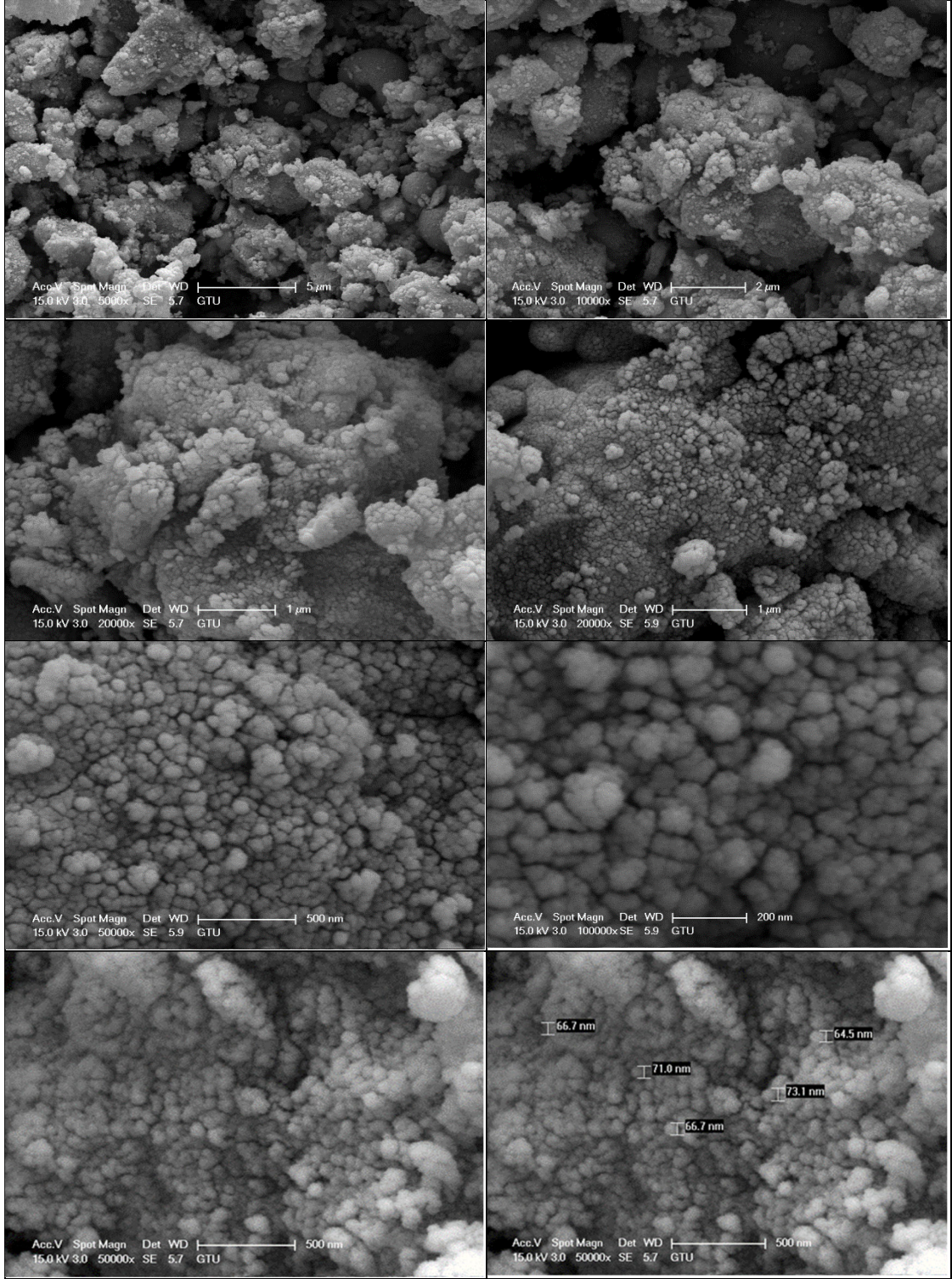
Şekil 6.3 3 Nolu (3-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 6.3'deki 3 nolu (3-Ag/TiO₂) nanokatalizörün FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçümleri alınan partikül boyutlarının 92,5-245,4 nm aralığında olduğu görülmüştür.



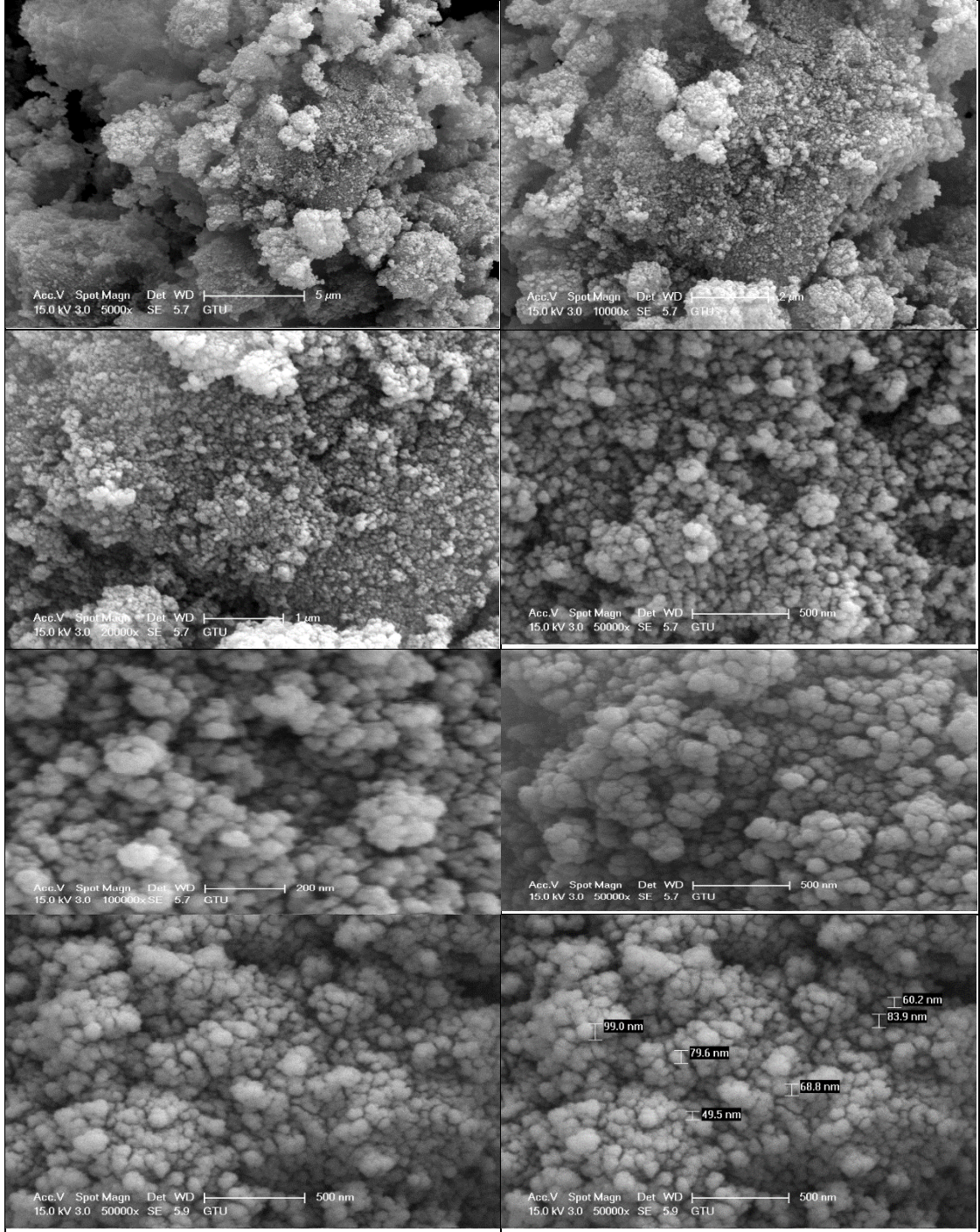
Şekil 6.4 4 Nolu (4-TiO₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 6.4'deki 4 nolu (4-TiO₂) nanokatalizörün FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde, ölçümleri alınan partikül boyutlarının 45,2-83,9 nm olduğu aralığında görülmüştür.



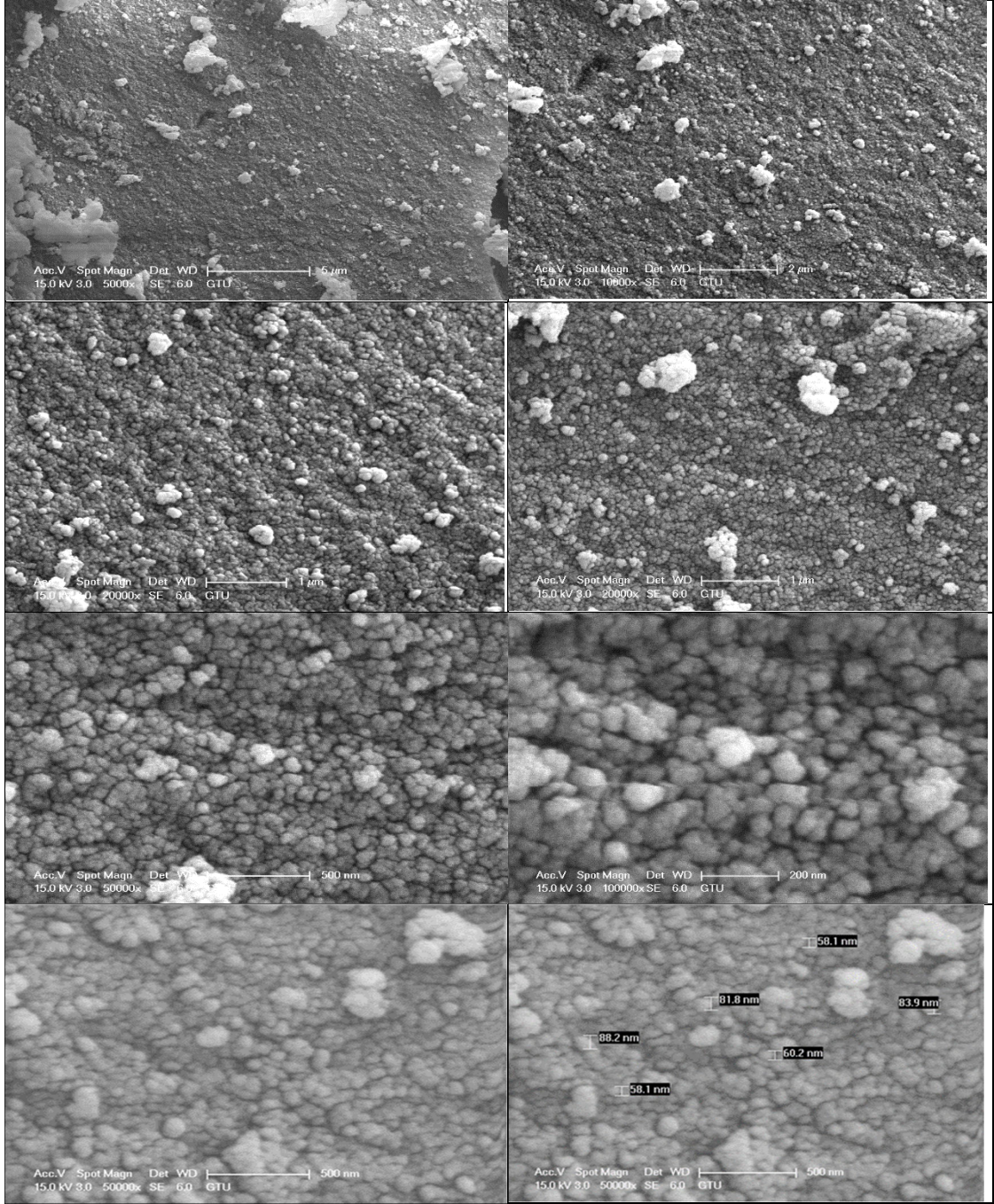
Şekil 6.5 5 Nolu (5-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 6.5'deki 5 nolu (5-Ag/TiO₂) nanokatalizörün FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçümleri alınan partikül boyutlarının 66,7-73,1 nm aralığında olduğu görülmüştür.



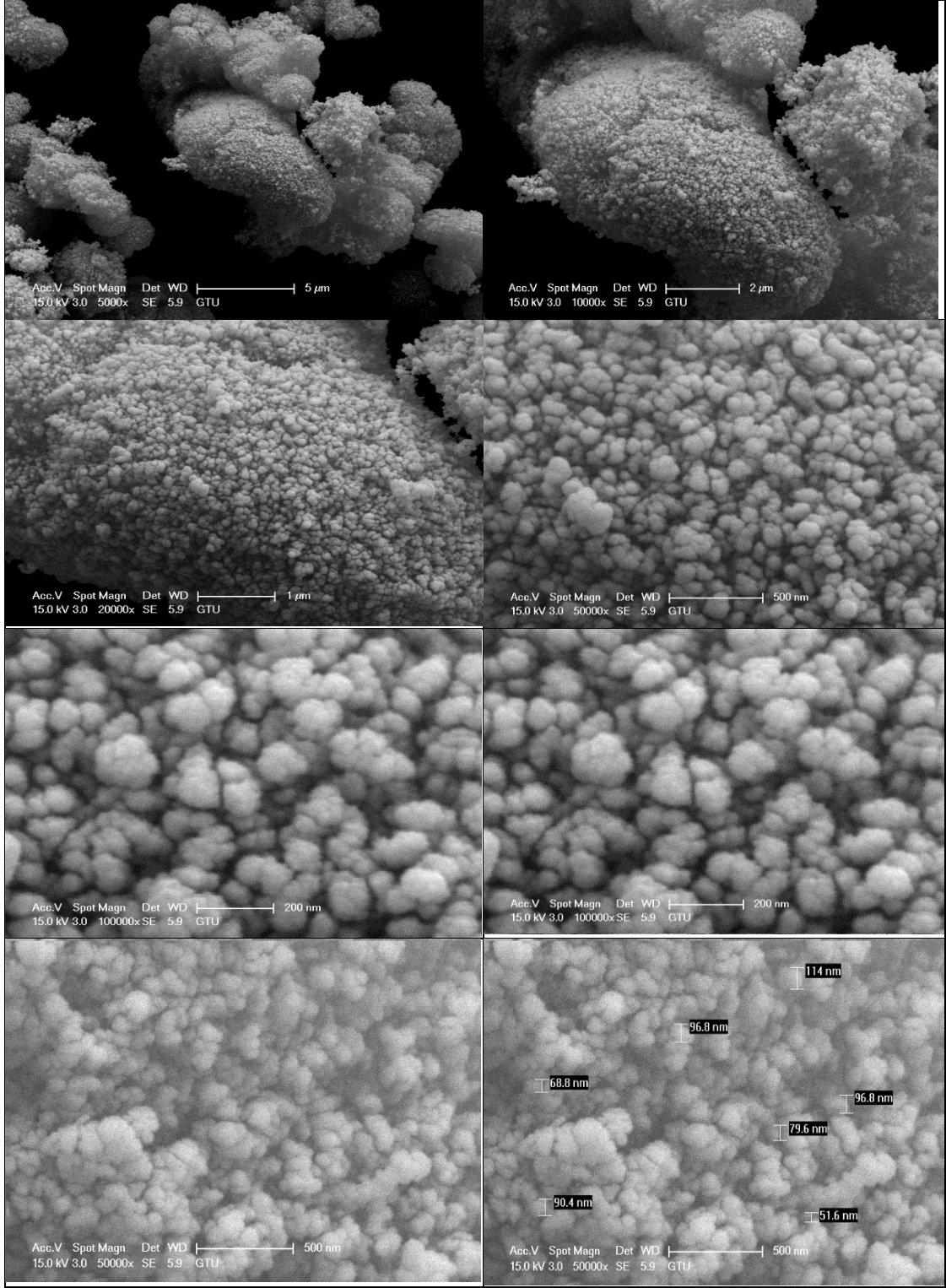
Şekil 6.6 6 Nolu (6-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 6.6'deki 6 nolu (6-Ag/TiO₂) nanokatalizörün FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde, ölçümleri alınan partikül boyutlarının 49,5-99,0 nm aralığında olduğu görülmüştür.



Şekil 6.7 7 Nolu (7-Fe/TiO₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 6.7'deki 7 nolu (7-Fe/TiO₂) nanokatalizörün FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde, ölçümleri alınan partikül boyutlarının 58,1-88,2 nm aralığında olduğu görülmüştür.

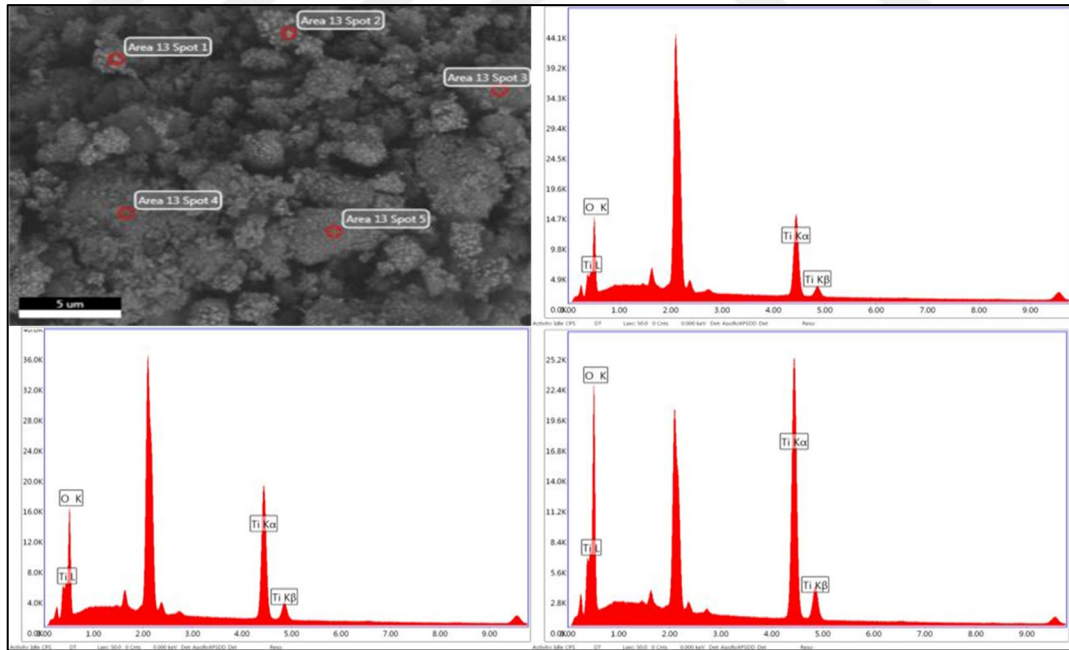


Şekil 6.8 8 Nolu (8-Zr/TiO₂) Nanokatalizörün FEG-SEM Görüntüleri

Şekil 6.8'deki 8 nolu (8-Zr/TiO₂) nanokatalizörün FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde ölçümleri alınan partikül boyutlarının 51,6-114 nm aralığında olduğu görülmüştür.

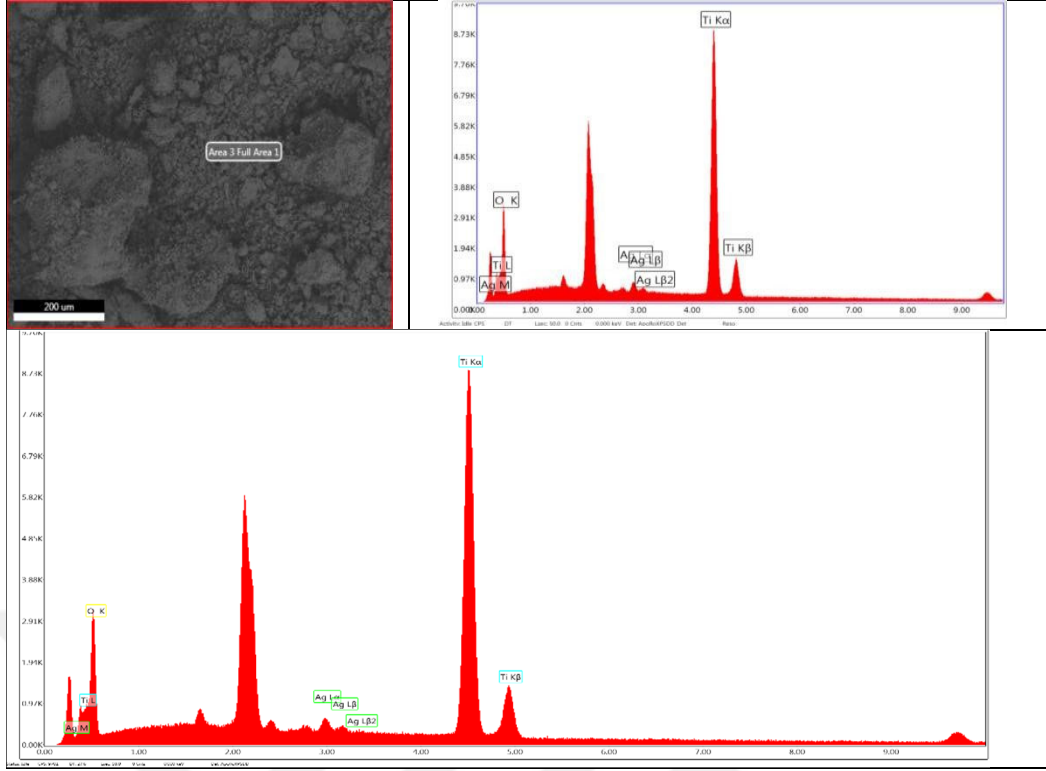
6.1.2 Nano Titanyum Dioksit ve Metal Doplanmış Titanyum Dioksit Nanokatalizörlerin EDS Analizleri

EDS (Enerji Dağılım Spektroskopisi) malzemelerin içerdiği elementleri analiz etmeye yarayan bir yöntemdir. Bu çalışmada TiO_2 üzerine doplama yapılan element iyonlarının TiO_2 üzerinde tutulması hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen saf TiO_2 ve metal içeren nanokatalizörlerin element içeriğini saptamak için gerçekleştirilen EDS spektrumları aşağıda verilmiştir. EDS ile saf TiO_2 numunesinin incelendiğinde spektrumda Ti ve O elementlerine ait pikler tespit edilmiş olup ayrıca başka bir elemente ait pik varlığı görülmemiştir. Doplama yapılan TiO_2 nanokatalizörlerine ait EDS spektrumları incelendiğinde; Ti ve O elementlerine ait pikleri ile birlikte doplama yapılan metale ait pikler tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, tüm EDS analizleri doplama yapılan elementleri ihtiva etmektedir. 1, 2, 3, 5, 6 nolu gümüş içeren TiO_2 nanokatalizörleri, sentez esnasında başlangıç malzemeleri, indirgeme çözeltisi ve PVP (Polivinil prolidon) kullanımına göre farklı şekillerde doplama yapılarak sentezlenmiştir.



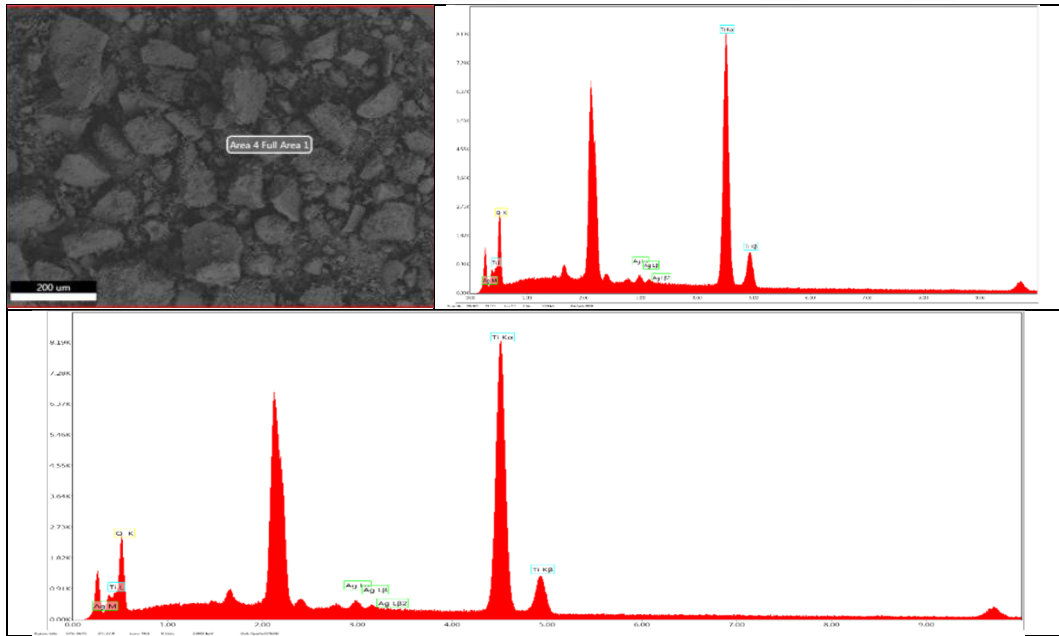
Şekil 6.9 Saf TiO_2 'nin EDS Spektrumu

Saf- TiO_2 'ye ait yapılan EDS analizleri sonucunda yapıda sadece Ti ve O elementlerine ait pikler tespit edildi.



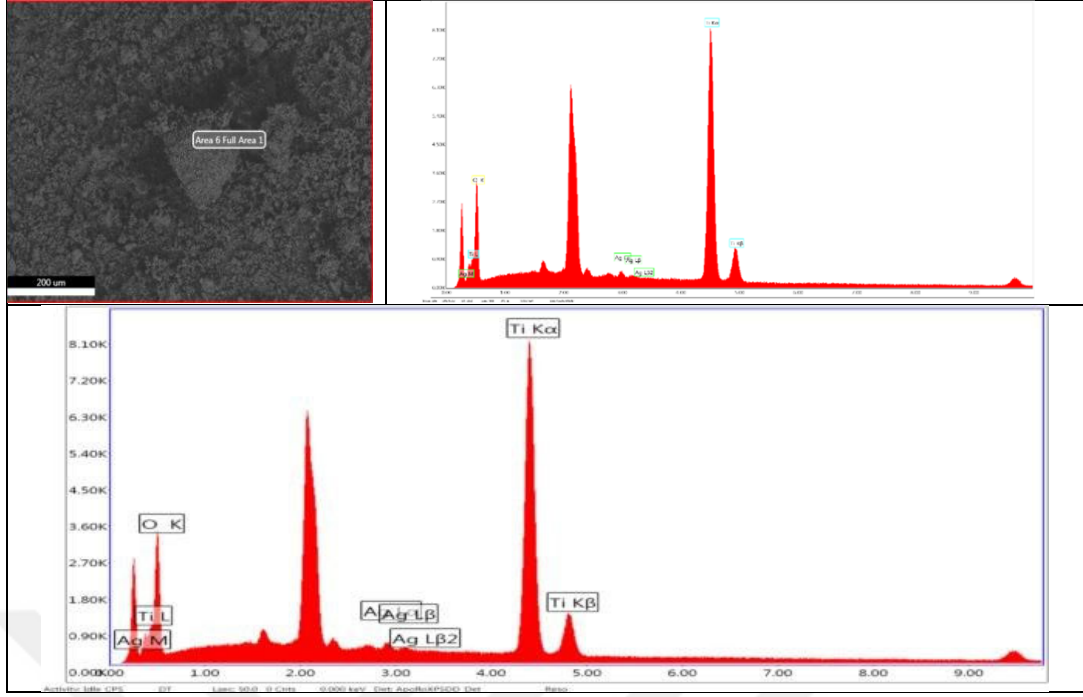
Şekil 6.10 1 Nolu (1-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları

1-Ag/TiO₂'ye ait nanokatalizörün yüzeyinde yapılan analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri yanı sıra Ag elementine ait pikler de tespit edildi.



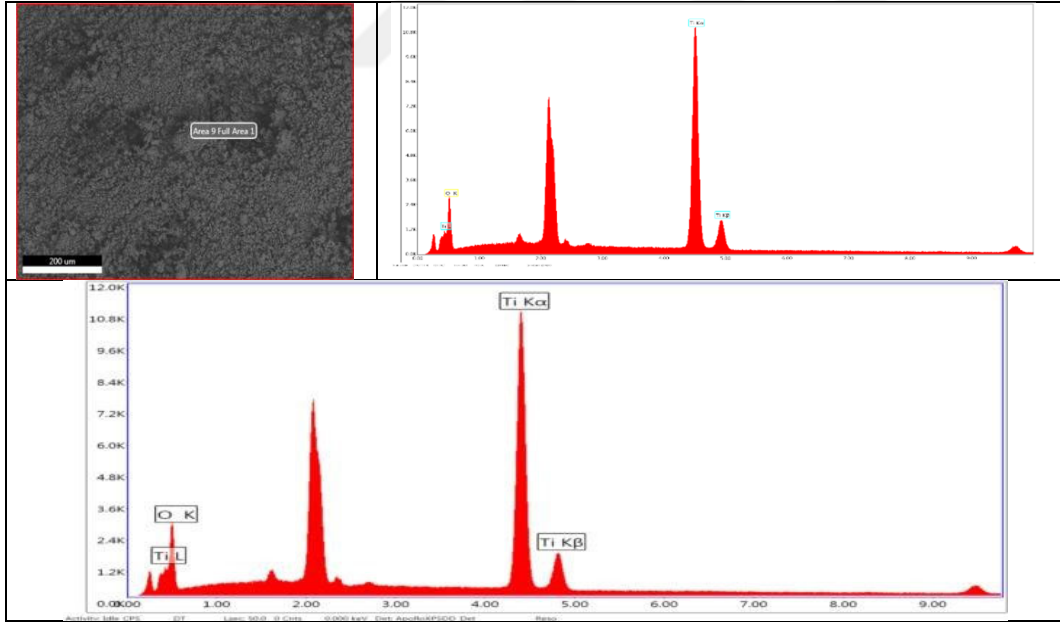
Şekil 6.11 2 Nolu (2-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları

2-Ag/TiO₂ nanokatalizörün yüzeyinde yapılan analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri pikleri yanı sıra Ag elementine ait pikler de tespit edildi.



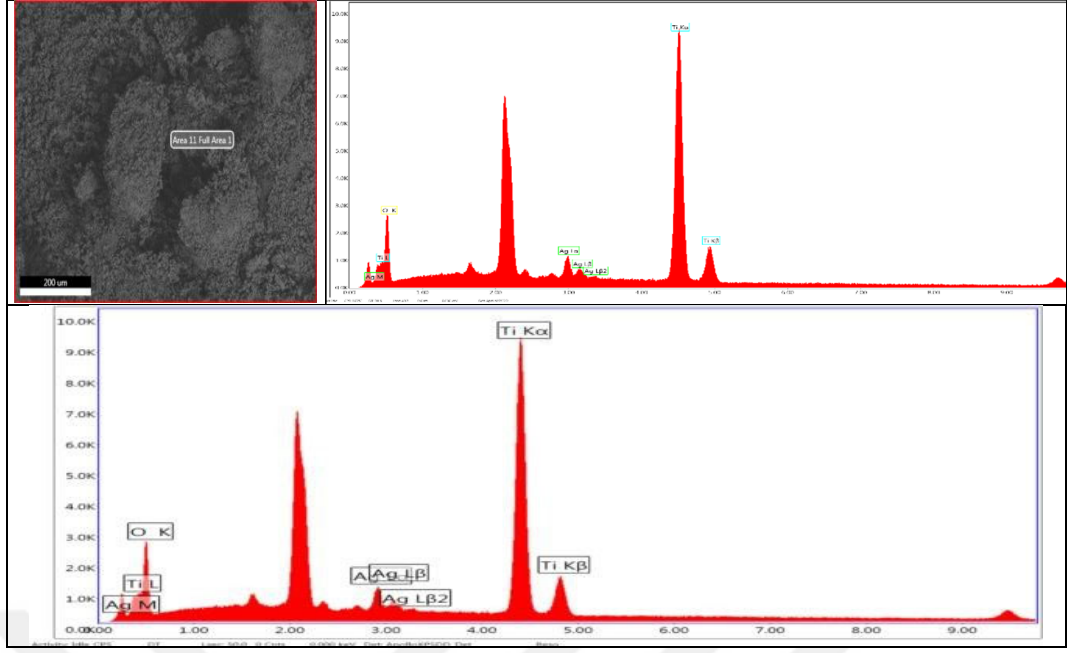
Şekil 6.12 3 Nolu (3-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları

3-Ag/TiO₂ ait nanokatalizörün yüzeyinde yapılan analizler sonucunda yapıda Ti ve O elementleri pikleri yanı sıra Ag elementine ait pikler tespit edildi.



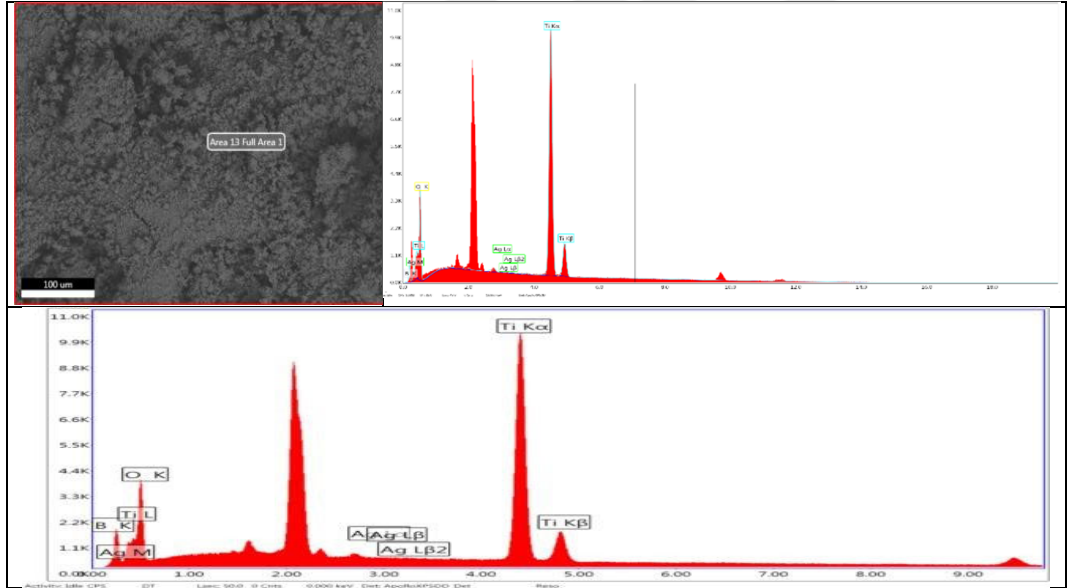
Şekil 6.13 4 Nolu (4-TiO₂) Nanokatalizörün EDS Spektrumları

4- TiO₂'ye ait yapılan EDS analizi sonucunda yapıda Ti ve O elementleri pikleri tespit edildi.



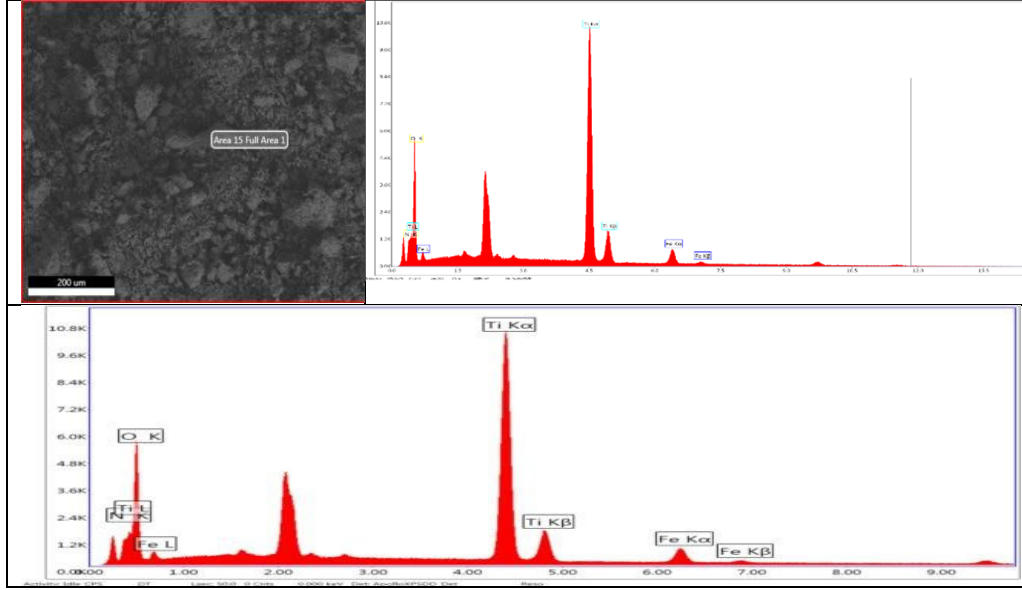
Şekil 6.14 5 Nolu (5-Ag/TiO₂) Nanokatolizörün EDS Spektrumları

5-Ag/TiO₂ ait yapılan EDS analizi sonucunda yapıda Ti ve O elementleri pikleri yanı sıra Ag elementi pikleri tespit edildi.



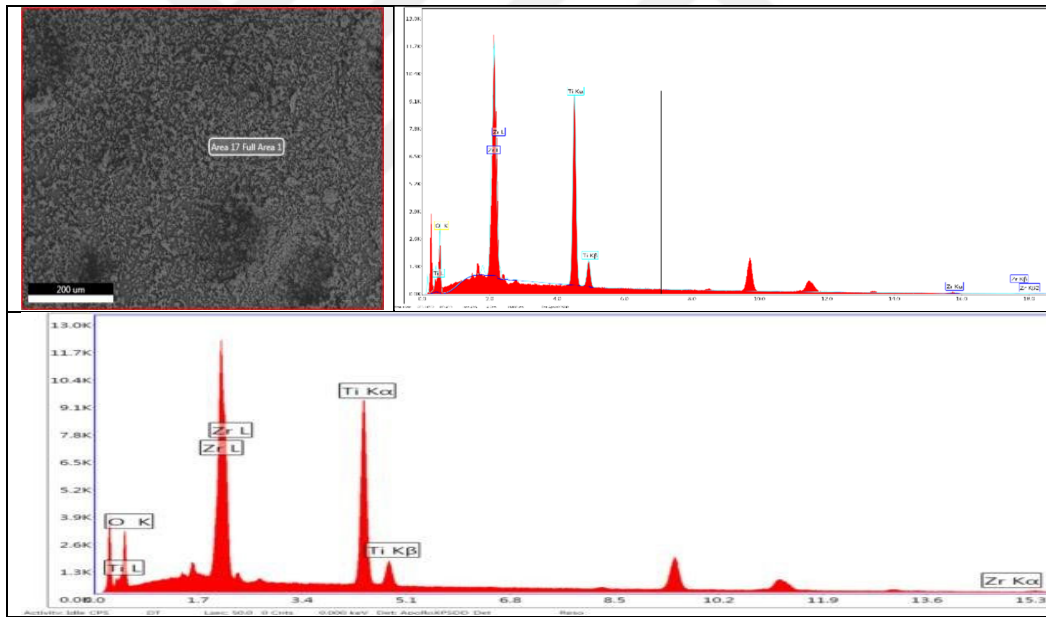
Şekil 6.15 6 Nolu (6-Ag/TiO₂) Nanokatolizörün EDS Spektrumları

6-Ag/TiO₂ ait EDS analizi sonucunda yapıda Ti ve O elementleri pikleri yanı sıra Ag elementi pikleri tespit edildi.



Şekil 6.16 7 Nolu (7-Fe/TiO₂) Nanokatolizörün EDS spektrumları

7-Fe/TiO₂ yapılan EDS analizi sonucunda yapıda, Ti ve O elementleri pikleri yanı sıra Fe elementi pikleri tespit edildi.



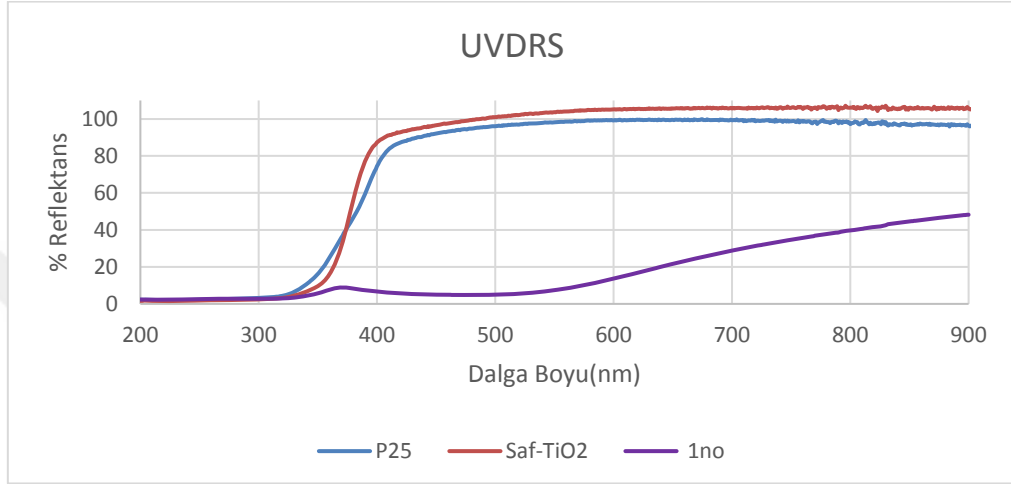
Şekil 6.17 8 Nolu (8-Zr/TiO₂) Nanokatolizörün EDS Spektrumları

8-Zr/TiO₂ ait EDS analizi sonucunda yapıda, Ti ve O elementleri pikleri yanı sıra Zr elementi pikleri tespit edildi.

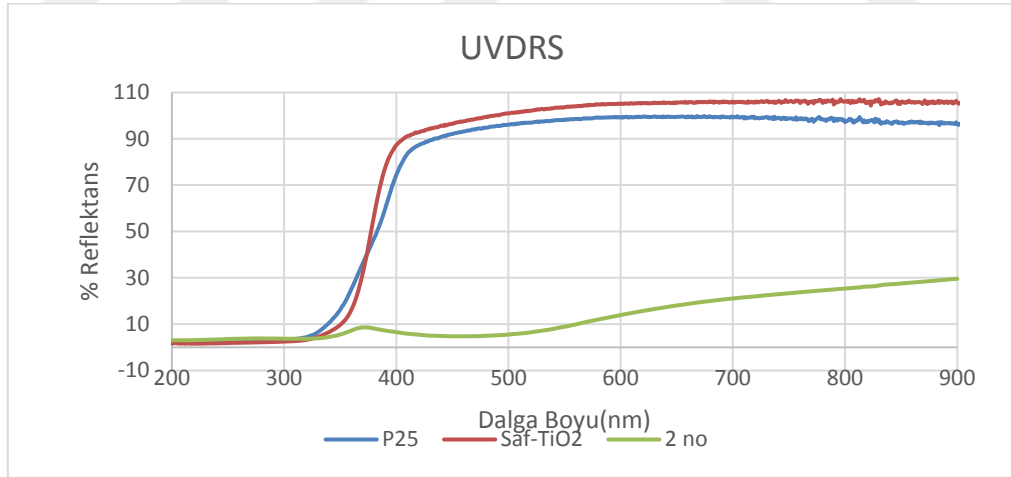
6.1.3 Sentezlenen Nano Malzemelerin UV-DRS Analizleri

Sentezlenen TiO₂ nanomalzemelerinin ışık soğurma özelliklerinin belirlenmesi amacıyla UV-DRS cihazı kullanarak spektroskopik analizleri yapılmış olup, bu spektrumlar şekil 6.18- şekil 6.25 arasında verilmiştir. Saf-TiO₂ görünür alanda

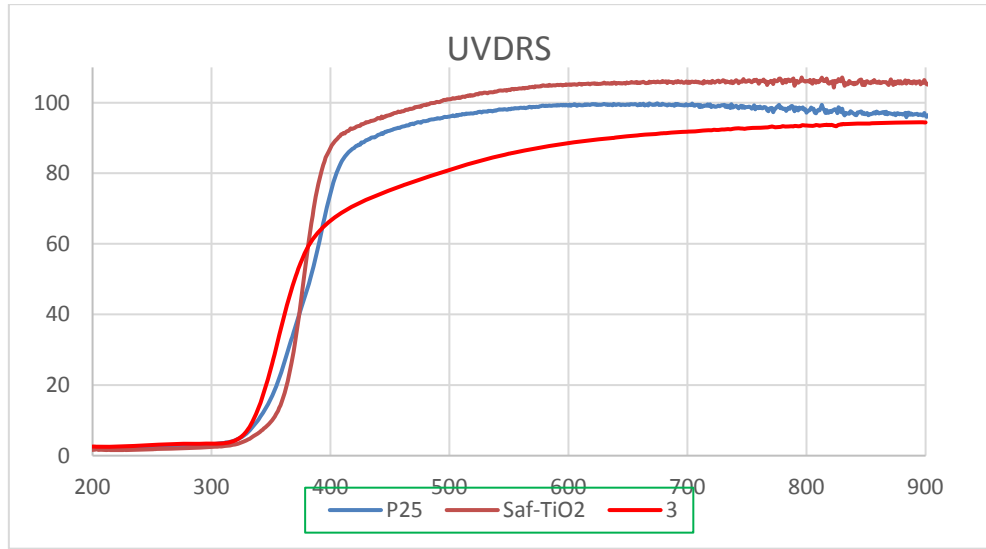
TiO₂'nin bant boşluk enerjisinin (3,2 eV) büyük olmasından dolayı herhangi bir absorbans değeri vermemektedir. Ancak Saf TiO₂'in 387 nm civarında keskin bir soğurma eşiği bulunmaktadır. Bu duruma göre TiO₂ nanoparçacıklarının ışık absorplama aralığının görünür bölgeye kaydığı görülmektedir. Dolayısıyla görünür bölgede ışık absorplama özelliğinin artması ile hazırlanan nanoparçacıklar ışığa duyarlı hale gelmişlerdir.



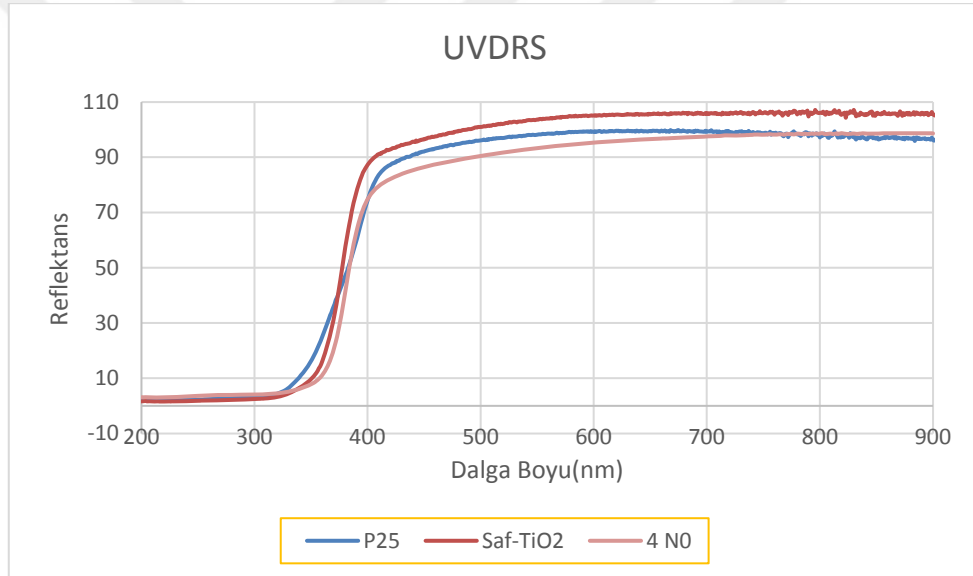
Şekil 6.18 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve 1 Nolu (1-Ag/TiO₂) Nanokatolizörün UV-DRS Spektrumu



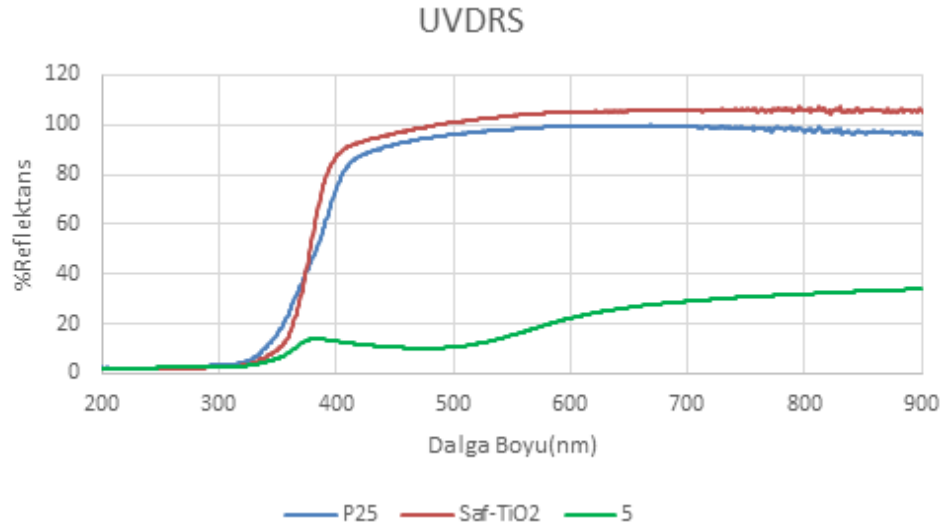
Şekil 6.19 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve 2 Nolu (2-Ag/TiO₂) Nanokatolizörün UV-DRS Spektrumu



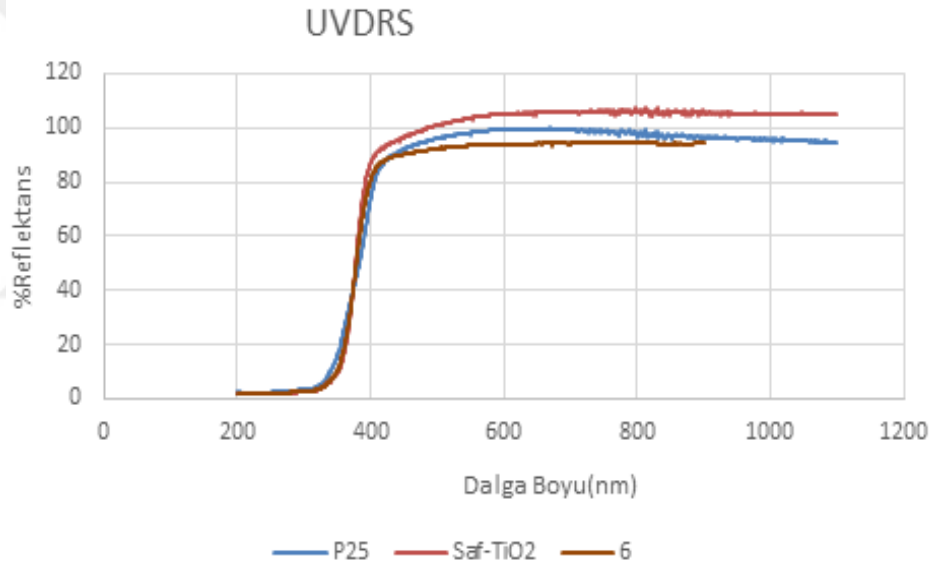
Şekil 6.20 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve 3 Nolu (3-Ag/TiO₂) Nanokatolizörün UV-DRS Spektrumu



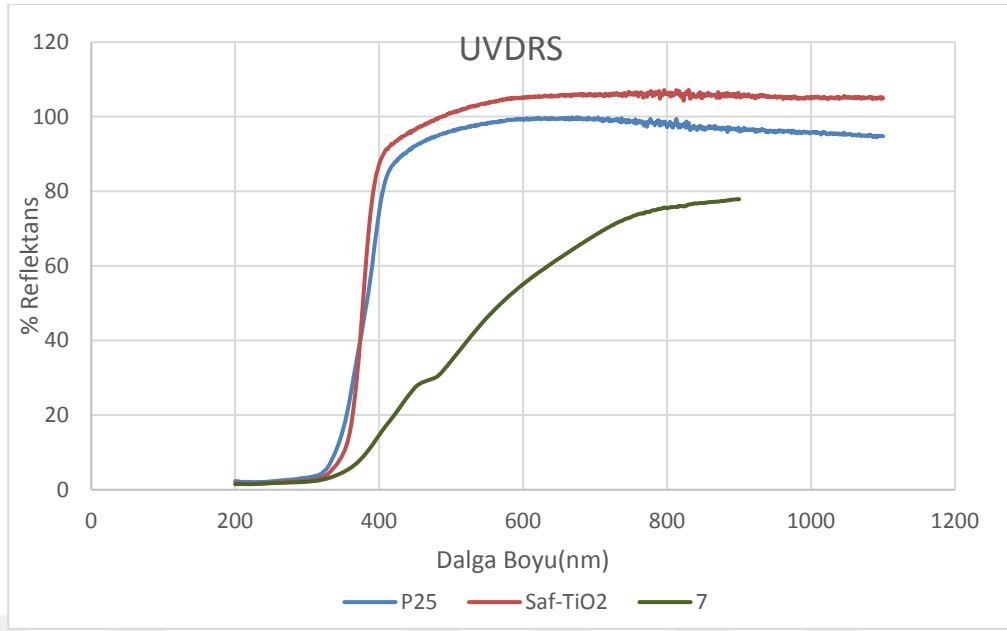
Şekil 6.21 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve 4 nolu (4-TiO₂) Nanokatolizörün UV-DRS Spektrumu



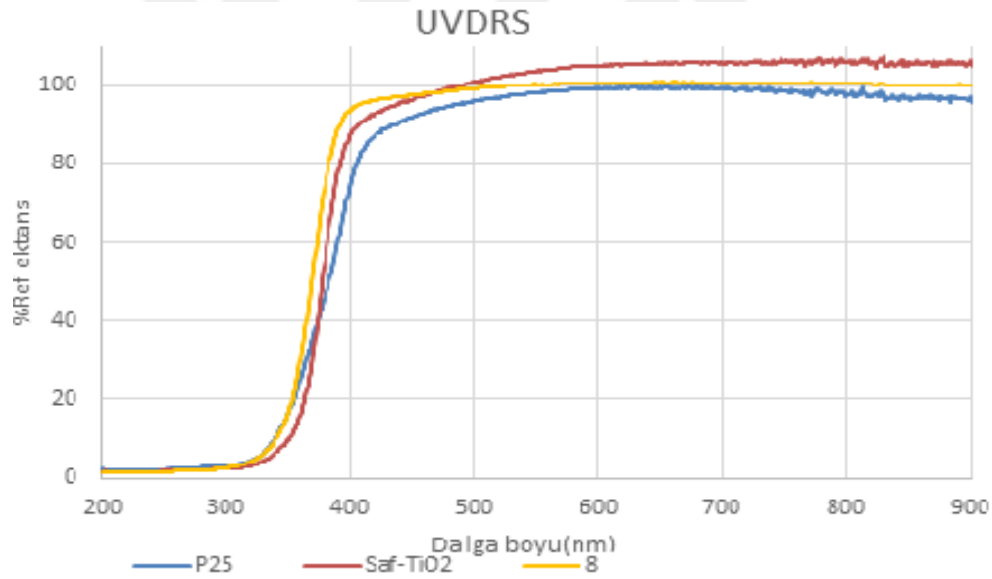
Şekil 6.22 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve 5 Nolu (5-Ag/TiO₂) Nanokatolizörün UV-DRS Spektrumu



Şekil 6.23 6 Nolu Degussa P-25, Saf TiO₂ (6-Ag/TiO₂) Nanokatolizörün UV-DRS Spektrumu



Şekil 6.24 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve 7 Nolu (7-Fe/TiO₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu

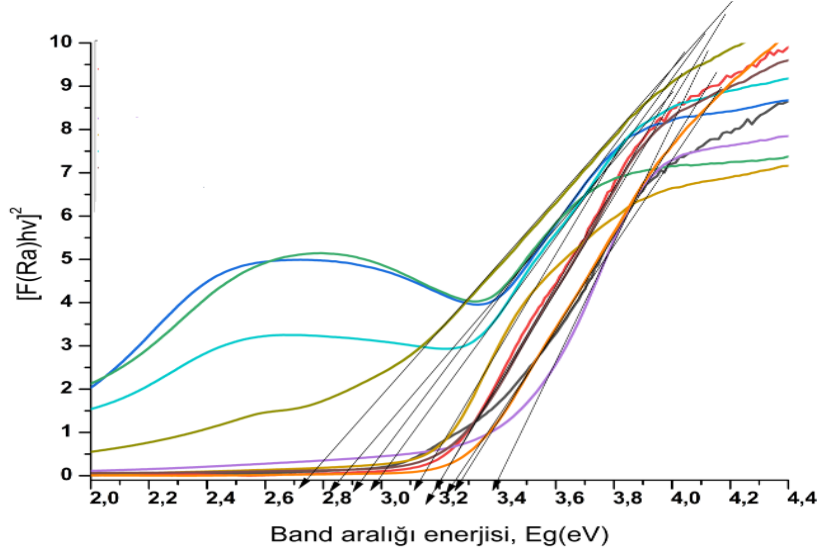


Şekil 6.25 Degussa P-25, Saf TiO₂ ve 8 Nolu (8-Zr/TiO₂) Nanokatalizörün UV-DRS Spektrumu

UV-Vis DRS Spektrumları vasıtasıyla sentezlenen maddelere ait bant boşluk enerjileri hesaplandı. Hesaplanan sonuçlara göre fotokatalizörlerin bant boşluk enerjileri saf TiO₂'nin bant boşluk enerji seviyesinin altında bulundu. Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak bant boşluk enerji seviyeleri hesaplandı. UV- DRS spektrumundan elde edilen veriler Kubelka-Munk fonksiyonu ile absorbans-enerji

şekline dönüştürüldü. Absorpsiyon eğrisinin dönüm noktasından teğet çizilerek bu teğetin x-eksenini kestiği nokta bant boşluk enerji değerlerini vermektedir (Nair vd., 2018).

Şekil 6.26'da Degussa P25, Saf TiO_2 ve sentezlenen nanokatalizörlerinin Kubelka-Munk fonksiyonuna dönüştürülmüş grafiği verilmiştir.



Şekil 6.26 Degussa P25, Saf TiO_2 ve Sentezlenen Nanokatalizörlerin Kubelka-Munk Fonksiyonuna Dönüştürülmüş Grafiği

Tablo 6.1 Degussa P-25, Saf TiO_2 ve Zr, Fe, Ag/ TiO_2 Nanokatalizörlerinin Bant Boşluk Enerjileri

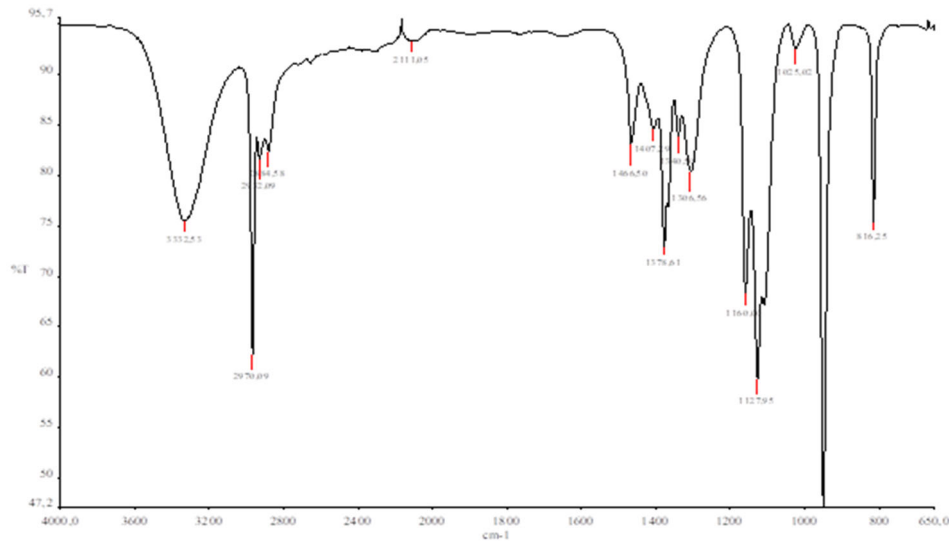
Fotokatalizör	Bant Boşluk Enerjisi (eV)
Degussa TiO_2	3,2
Saf TiO_2	3,16
1-Ag/ TiO_2	2,80
2- Ag/ TiO_2	2,79
3- Ag/ TiO_2	3,35
4- TiO_2	3,11
5-Ag/ TiO_2	2,96
6-Ag/ TiO_2	3,15
7- Fe/ TiO_2	2,67
8-Zr/ TiO_2	3,27

Tablo 6.1’de sentezlenen saf TiO_2 ve Ag, Zr, Fe/ TiO_2 fotokatalizörlerine ait bant boşluk enerjileri değerleri incelendiğinde, saf TiO_2 ’nin bant boşluk enerjisi anataz TiO_2 ’nin bant boşluk enerjisi ile hemen hemen aynı değerde bulunmuştur. Sentezlenen metal- TiO_2 nanokatalizörleri bant boşluk enerjileri ise 3 nolu sentez hariç saf TiO_2 ’ye göre daha düşük ve yakın değerler çıkmıştır. Sentezlenen nanokatalizörlerin bant boşluk enerjilerinin düşmesi görünür bölge dalga boyuna sahip ışık ile aktivasyonunun sağlanabileceği sonucunu ortaya koymaktadır.

6.1.4 Titanyum Dioksit Üzerine Doplanan Maddelerin FT-IR Analizleri

Sentezlediğimiz titanyum dioksit ve TiO_2 nanokatalizörlerine ait yapılarının karakterizasyonu yardımcı olması ve farklılıkların belirlenmesi için tarama sayısı 32, çözünürlüğü 4 cm^{-1} , safir kristali taşıyan ve iç yansıtma (internal reflection) sağlayan düzlemsel olarak azaltılmış toplam yansıtma aksesuarı (ATR, Horizontal Attenuated Total Reflectance) FT-IR Spektrometre cihazı kullanılmıştır.

$4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında IR spektrumları çekilmiştir. Saf TiO_2 ve dopedilmiş TiO_2 nanomalzemelerine ait FT-IR spektrumları aşağıda verilmiştir. Şekil 6.25-6.35 arasındaki IR spektrumları hidrotermal sentez sonrası elde edilen partiküllere ait IR spektrumları göstermektedir.



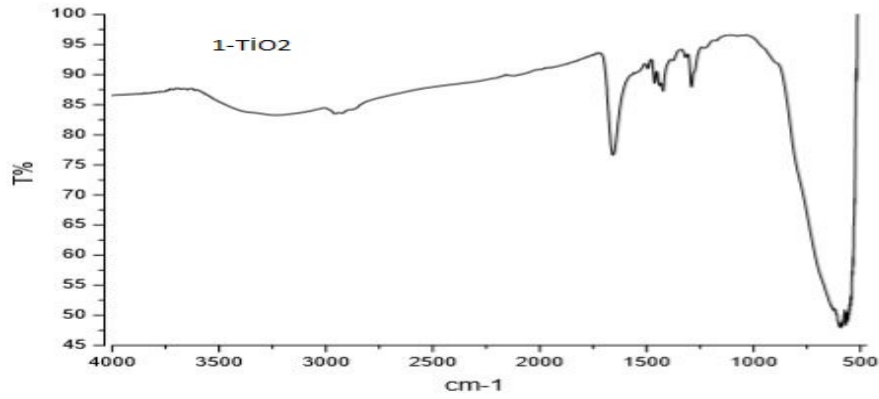
Şekil 6.27 Sol-Jel Yöntem ile Sentezlenen Nano TiO_2 katalizörüne ait FT-IR Spektrumu

Şekil 6.27’de verilen TiO_2 maddesinin FT-IR analiz sonuçlarına göre 2970 cm^{-1} ortaya çıkan bandın, titanyuma bağlı $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ ve CH_3 gruplarına ait makaslama ve gerilme bandları, 949 cm^{-1} de görülen pik C-H titreşim bandı olarak tespit edilmiştir. 1127

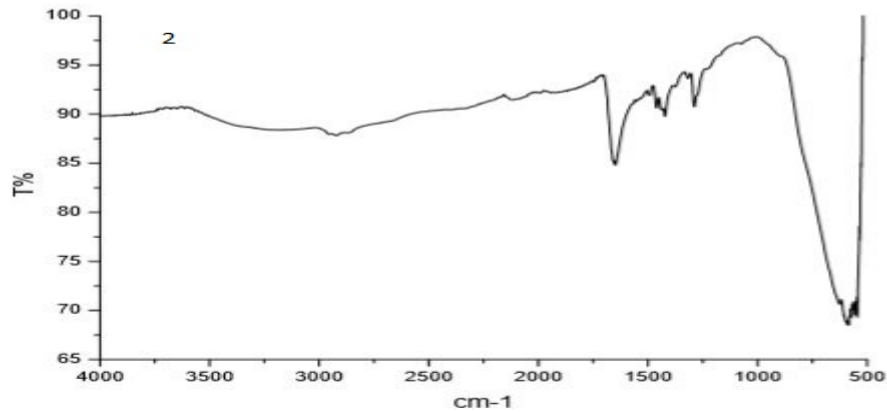
cm^{-1} de görülen pik ise $\text{Ti}(\text{O}-\text{C})$ titreşimi bandı, 3339 cm^{-1} de görülen pik ise $\text{O}-\text{H}$ titreşim bandı olarak tespit edilmiştir. 1378 cm^{-1} deki pik ise $\text{Ti}-\text{H}$ gerilme bantlarıdır. (Xie vd., 2010: 139–145).

Hidrotermal işlem sonrası elde edilen tozların spektrumlarında ise bu bantların kaybolduğu $500\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler, $\text{Ti}-\text{O}$ ve $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ bantlarına ait olup, TiO_2 yapısının oluştuğunu göstermiştir (Arami vd., 2006: 171-179).

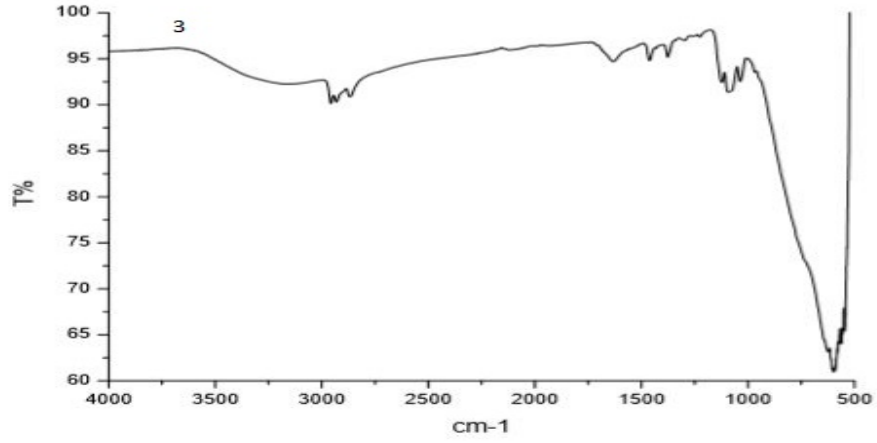
Buna ilave olarak, 1630 cm^{-1} civarındaki pik ise $\text{Ti}-\text{OH}$ grubunun varlığını ifade etmektedir. 3300 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler ise TiO_2 yüzeyine adsorbe olmuş su moleküllerine ait OH gerilme batlarıdır. $\text{Ti}(\text{O}-\text{C})$ titreşimi 1025 cm^{-1} de küçük bir band olarak gözlemlenmiştir. Bu tespitlere göre yapının anataz yapıda olduğu düşünülmektedir.



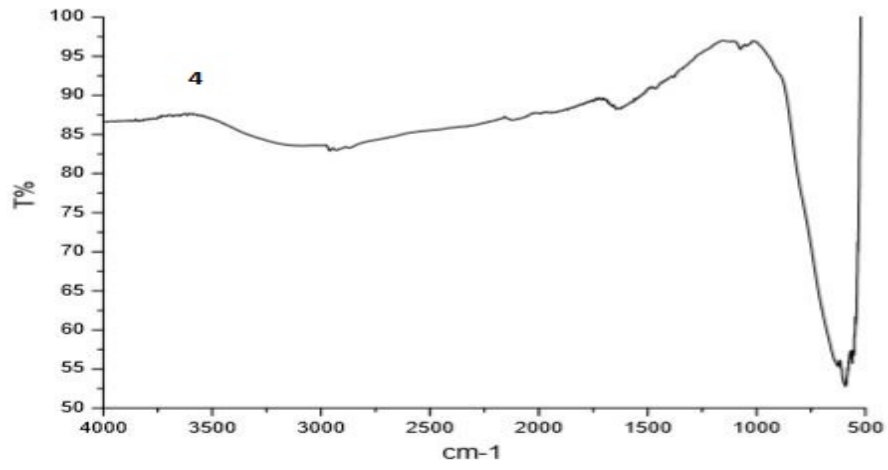
Şekil 6.28 1 Nolu (1-Ag/ TiO_2) Nano katalizörün IR Spektrumu



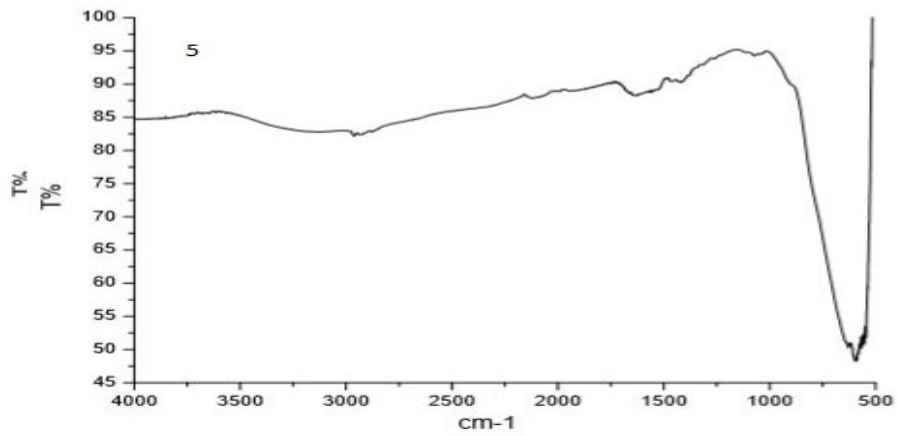
Şekil 6.29 2 Nolu (2-Ag/ TiO_2) Nanokatalizörün IR Spektrumu



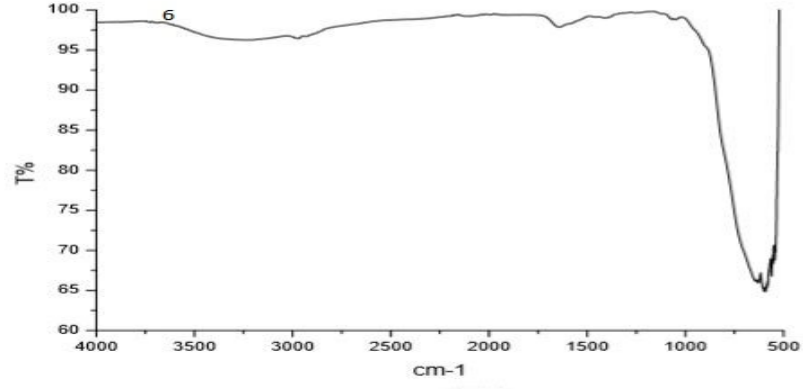
Şekil 6.30 3 Nolu (3-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu



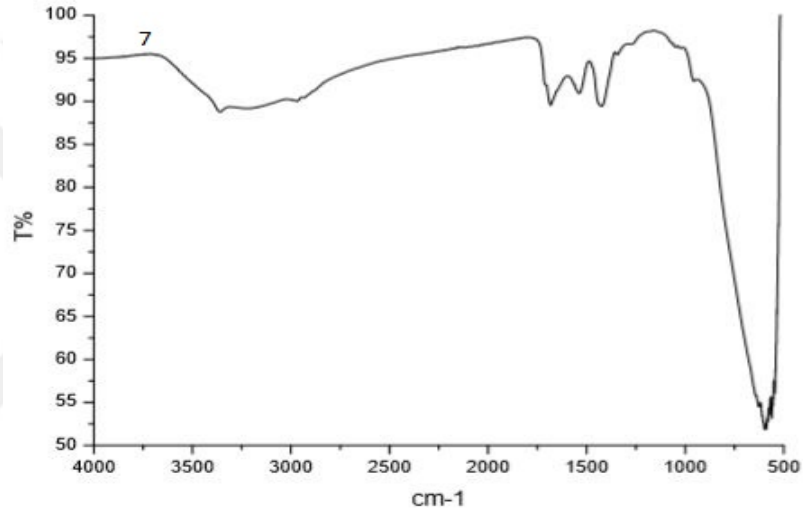
Şekil 6.31 4 Nolu (4-TiO₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu



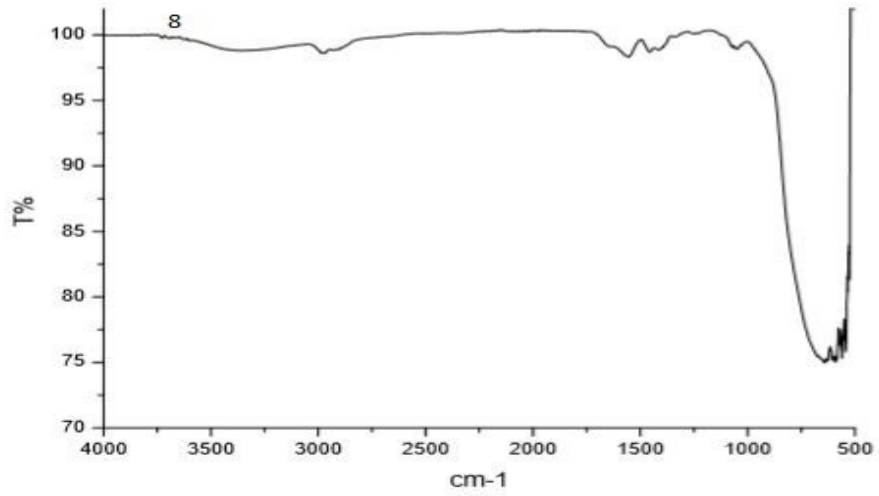
Şekil 6.32 5 Nolu (5-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu



Şekil 6.33 6 Nolu (6-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün IR Spektrumu



Şekil 6.34 7 Nolu (7-Fe/TiO₂) Nanokatalizörün IR spektrumu



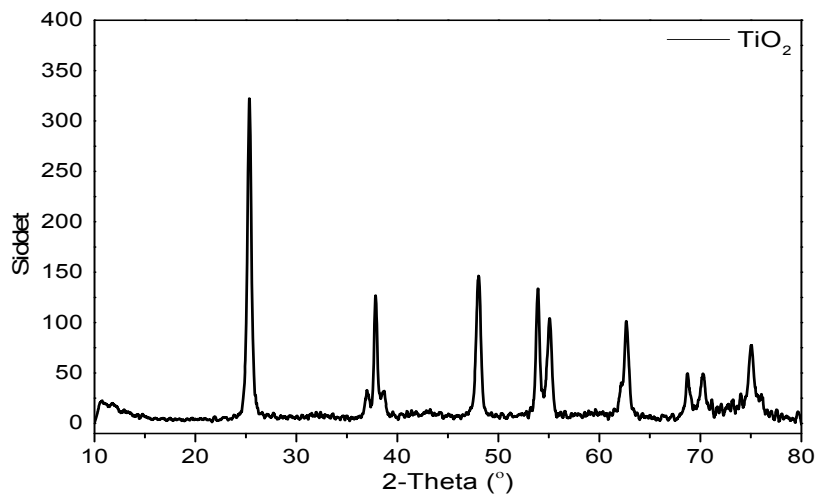
Şekil 6.35 8 Nolu (8-Zr/TiO₂) Nanokatalizörün IR spektrumu

6.1.5 Sentezlenen Nano Malzemelerin XRD Analizleri

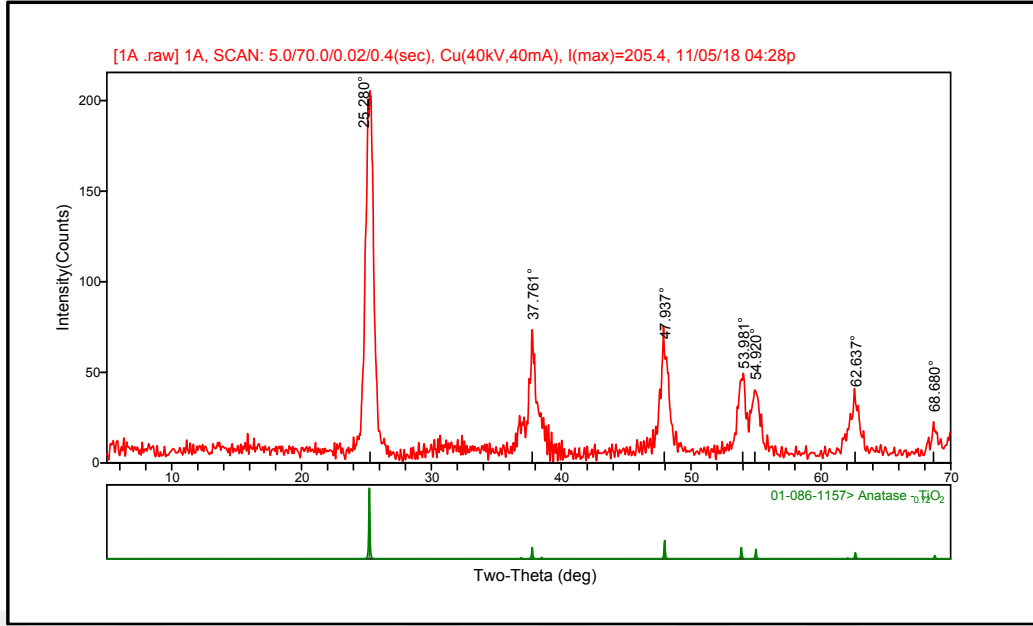
X-ışınları kırınım desenleri, TiO_2 ve diğer bileşiklerinin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için yaygın kullanılmaktadır. TiO_2 üzerine doplanarak elde edilen nanoparçacıkların kristal fazlarının belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması için Rigaku marka D-Max 2200 X-ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen TiO_2 ve metal TiO_2 nanoparçacıkları X-ışınları kırınım desenlerinin açıklanmasında ve içerikleri hakkında bilgi sahibi olunmasında Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tarafından verilmiş kart numaraları kullanılmıştır. Sentezlenen saf TiO_2 ve doplama yapılmış TiO_2 nanoparçacıklarına ait X-ışınları kırınım desenleri aşağıda verilmiştir.

Şekil 6.36' de saf TiO_2 nano parçacıklarının XRD analizinde yapıları incelendiğinde en şiddetli pik $2\theta = 25,28^\circ$ (1 0 1) düzleminde ve diğer pikler ise $37,8^\circ$ (0 0 4), 48° (2 0 0), $53,9^\circ$ (1 0 5), $54,8^\circ$ (2 1 1) $62,5^\circ$ (2 0 4) düzlemlerinde görülmüştür.

Bu sonuçlar tipik anataz TiO_2 yapısını göstermekte olup JCPDS kart no: 21-1272 ile uyumludur. Ayrıca numunelerin yapısında rutil faza rastlanılmamıştır. Doplanan bazı elementlerin piklerinin görülmemesi sentezde düşük oranda (%2'nin altında) dopant kullanılması nedeniyle cihaz tespit limitlerinin altında kalınmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte sentezlenen maddelerin EDS ölçümlerinde ise doplanan metaller tespit edilmiştir.

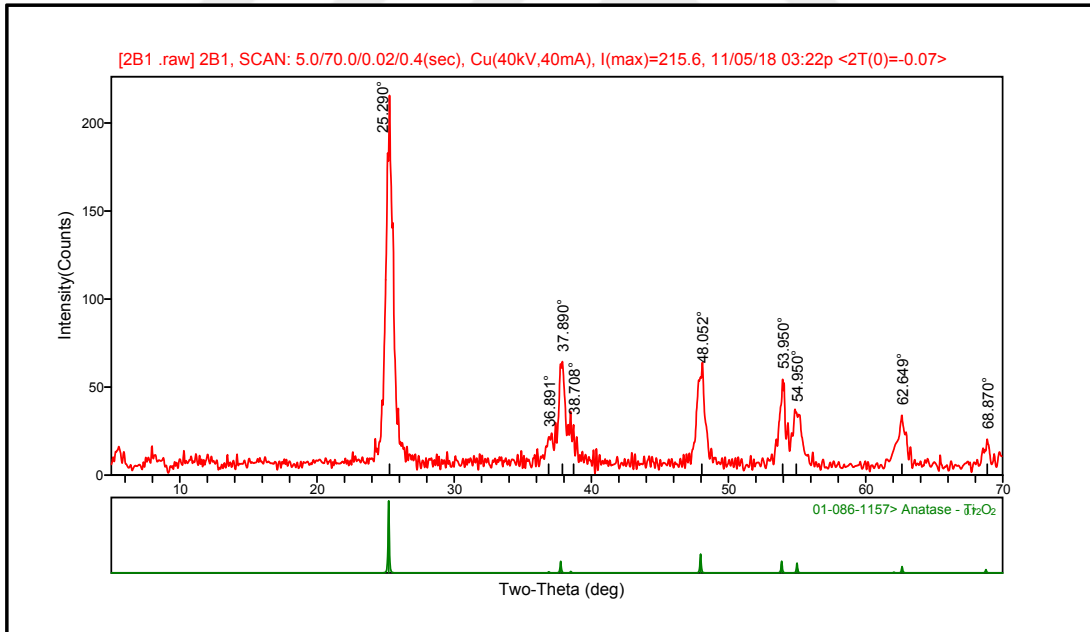


Şekil 6.36 Saf TiO_2 'in XRD Spektrumu



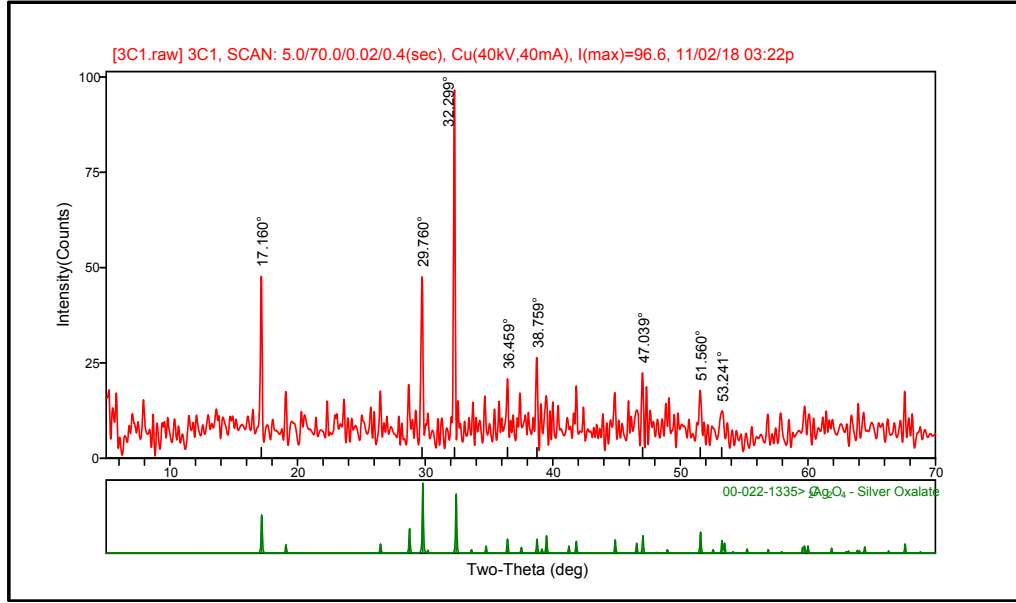
Şekil 6.37 1 Nolu (1-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu

$2\theta = 25,280^\circ$ (1 0 1), $37,761^\circ$ (0 0 4), $47,937^\circ$ (2 0 0), $53,981^\circ$ (1 0 5), $54,920^\circ$ (2 1 1), $62,637^\circ$ (2 0 4), $68,680^\circ$ (1 1 6), (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).



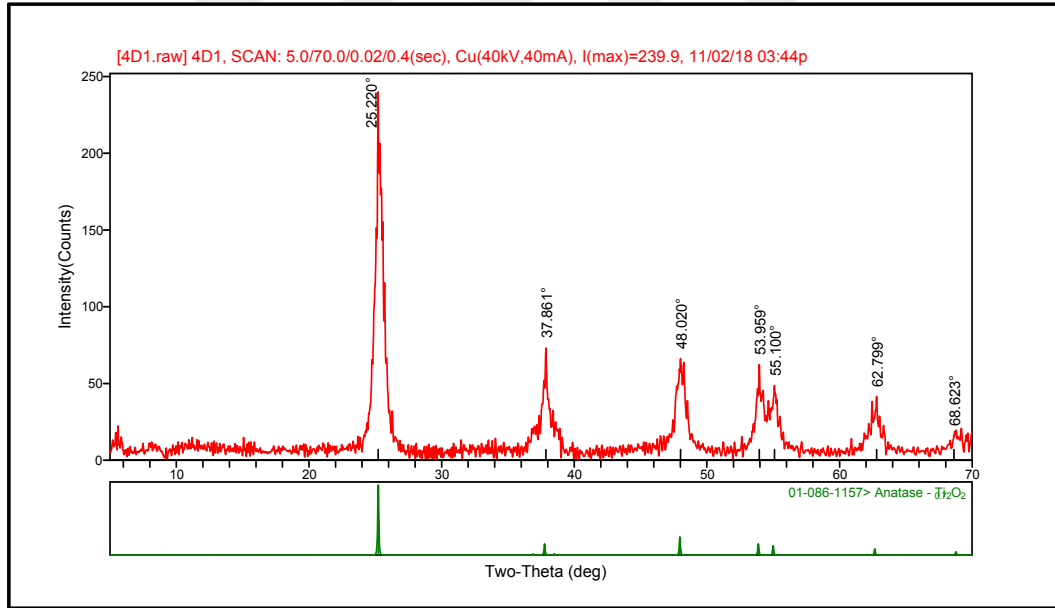
Şekil 6.38 2 Nolu (2-Ag/ TiO₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu

$2\theta = 25,290^\circ$ (1 0 1), $37,890^\circ$ (0 0 4), $48,05237^\circ$ (2 0 0), $53,950^\circ$ (1 0 5), $54,950^\circ$ (2 1 1), $62,649^\circ$ (2 0 4), $68,870^\circ$ (1 1 6) (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).



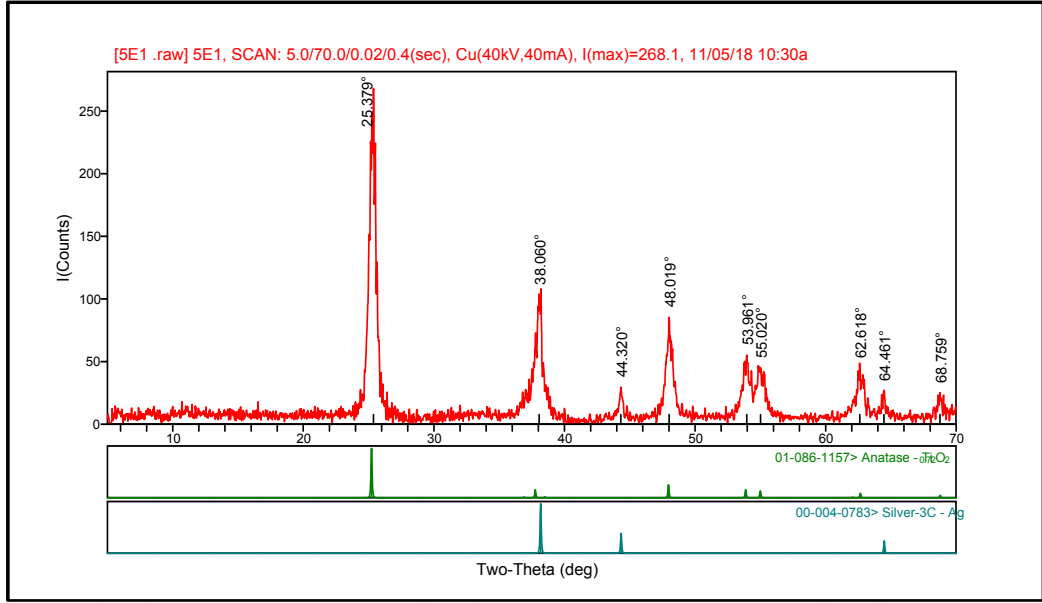
Şekil 6.39 3 Nolu (3-Ag/TiO₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu

$2\theta = 25,280^\circ$ (1 0 1), $37,761^\circ$ (0 0 4), $47,937^\circ$ (2 0 0), $53,981^\circ$ (1 0 5), $54,920^\circ$ (2 1 1), $62,637^\circ$ (2 0 4), $68,680$ (1 1 6),



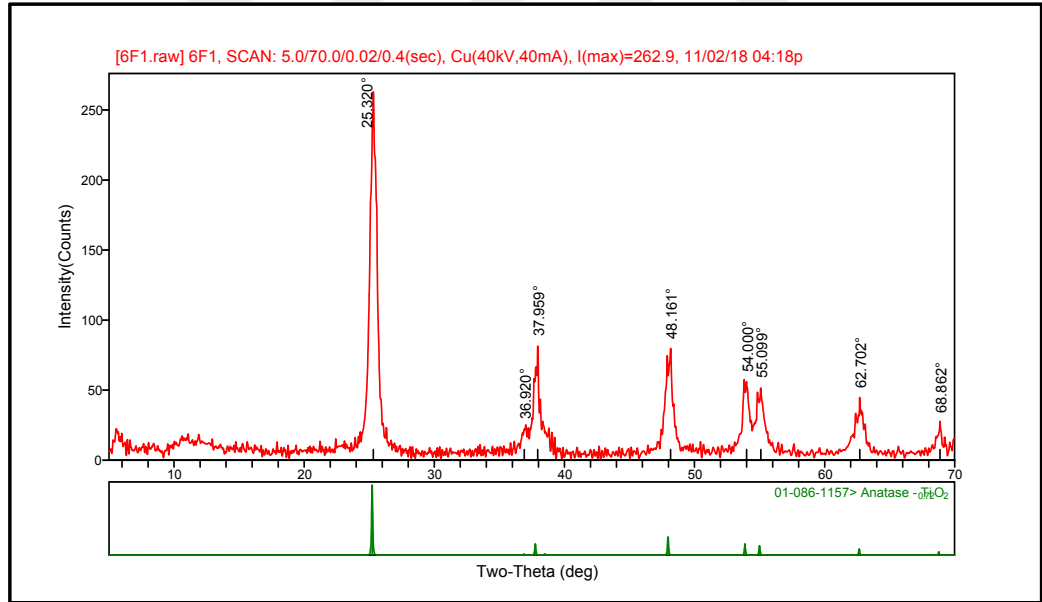
Şekil 6.40 4 Nolu (4-TiO₂) Nanokatalizörün XRD Spektrumu

$2\theta = 25,220^\circ$ (1 0 1), $37,861^\circ$ (0 0 4), $48,020^\circ$ (2 0 0), $53,959^\circ$ (1 0 5), $55,100^\circ$ (2 1 1), $62,799^\circ$ (2 0 4), $68,623$ (1 1 6) (TiO₂ anataz yapısı ile uyumlu).



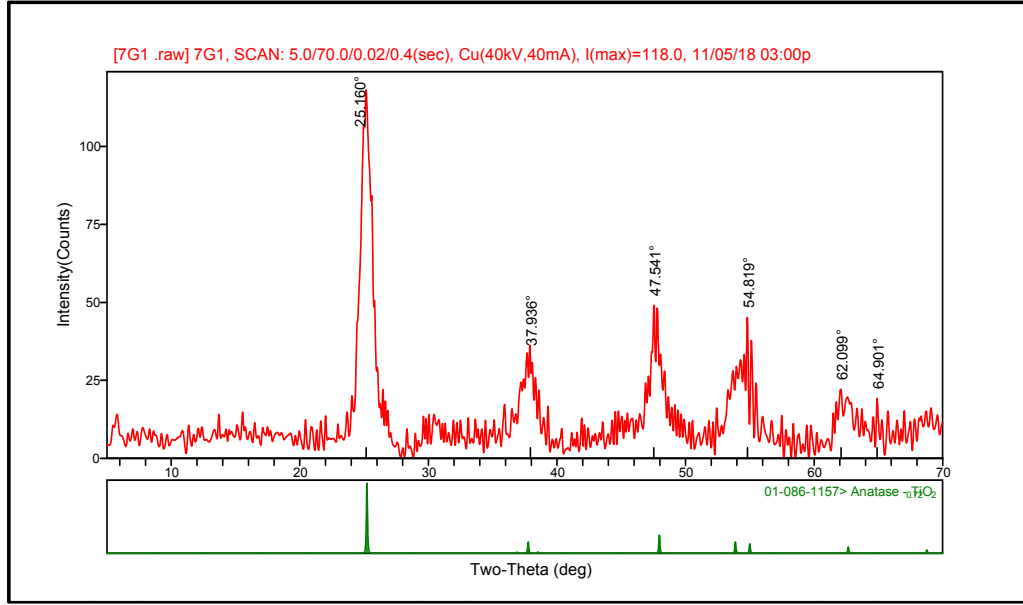
Şekil 6.41 5 Nolu (5-Ag/ TiO_2) Nanokatalizörün XRD Spektrumu

$2\theta = 25,379^\circ$ (1 0 1), $38,060^\circ$ (0 0 4), $44,320^\circ$ (2 0 0), $48,019^\circ$ (1 0 5), $55,920^\circ$ (2 1 1), $64,461^\circ$ (2 0 4), $68,759^\circ$ (1 1 6), (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).



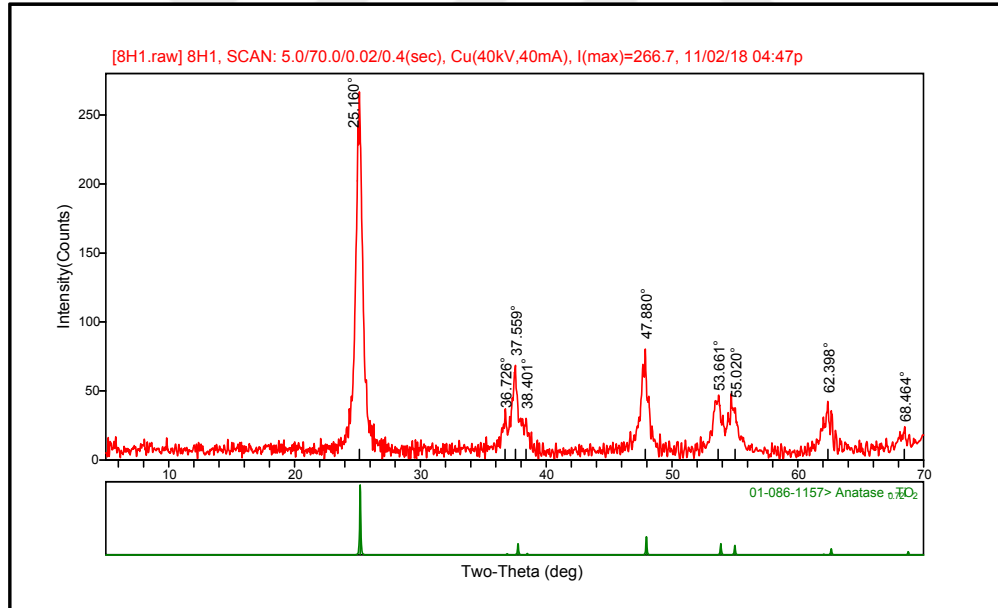
Şekil 6.42 6 Nolu (6-Ag/ TiO_2) Nanokatalizörün XRD Spektrumu

$2\theta = 25,320^\circ$ (1 0 1), $37,959^\circ$ (0 0 4), $48,161^\circ$ (2 0 0), $54,000^\circ$ (1 0 5), $55,099^\circ$ (2 1 1), $62,702^\circ$ (2 0 4), $68,862^\circ$ (1 1 6). (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).



Şekil 6.43 7 Nolu (7-Fe/ TiO_2) Nanokatalizörün XRD Spektrumu

$2\theta = 25,160^\circ$ (1 0 1), $37,936^\circ$ (0 0 4), $47,541^\circ$ (2 0 0), $54,819^\circ$ (1 0 5), $54,920^\circ$ (2 1 1), $62,099^\circ$ (2 0 4), $64,901^\circ$ (1 1 6), (TiO_2 anataz yapısı ile uyumlu).



Şekil 6.44 8 Nolu (8-Zr/ TiO_2) Nanokatalizörün XRD Spektrumu

$2\theta = 25,160^\circ$ (1 0 1), $37,559^\circ$ (0 0 4), $47,880^\circ$ (2 0 0), $53,661^\circ$ (1 0 5), $55,020^\circ$ (2 1 1), $62,398^\circ$ (2 0 4), $68,464^\circ$ (1 1 6), (TiO_2 Anataz yapısı ile uyumlu).

Sentezi gerçekleştirilen TiO_2 ve Metal- TiO_2 nanokatalizörlerinin kristal boyutları Debye-Scherrer eşitliği (Eşitlik 6.1) kullanılarak bulunmuştur. Kristal boyutlarının analizinde, XRD ile elde edilen ve herbir pike göre değişen Full Width at Half Maximum (FWHM) değeri kullanılmasıyla hesaplanmaktadır.

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (6.1)$$

Bu denklemde; λ , Cu-K α ışıması ile elde edilen X-ışınının dalga boyunu (=0.15418 nm.); 0.94; bilinen bir sabit; $\beta_{1/2}$, en yüksek şiddetli pikin tam tepesinin ortasından tabanına çizilen doğrunun yarısının (FWHM) bulunarak buradan itibaren uzunluk olarak elde edilen pik genişliğinin radyana dönüştürülerek sistemdeki açı cinsinden değeridir. Burada θ , kırınım açısı olan Bragg açısıdır ve analizden elde edilen değer 2θ , θ ya oradan da radyana dönüştürülür. D_p ise nanometre cinsinden kristal boyutu olarak tanımlanır. Elde edilen veriler yerlerine yerleştirilerek kristal boyut hesaplaması yapılır. Tüm bulunan değerler formülde yerine konulmasıyla kristal boyutu hesaplanır. Sentezlenen tüm nanokatalizörler için kristal boyutları Tablo 6.2’de verilmiştir. Bulunan değerlere bakıldığında tüm TiO_2 nanokatalizörleri kristal boyutlarının birbirlerine yakın olduğu bulunmuştur. Saf TiO_2 ye göre sentezlenen metal içeren TiO_2 nanokatalizörlerinin kristal boyutlarının küçük ve saf TiO_2 ‘ye göre yakın değerler tespit edilmiştir.

Burada belirtilmesi gereken diğer önemli husus ise, partikül boyutu ve kristal boyutu aynı olmadığı, birbirinden farklı durumları ifade etmektedir. Partiküller birçok kristalin bir araya gelmesinden oluşan yapılardır. Bir maddenin partikül boyutu μm olarak ifade edilirken kristal boyutu ise nm ölçüsündedir.

Tablo 6.2 Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen TiO_2 ve Fe, Zr, Ag / TiO_2 Nanokatalizörlerine ait Kristal Boyut Değerleri

Kompozisyon Adı	Kristal Boyut (nm)
Saf TiO_2	14.76 nm.
1- Ag/ TiO_2	14.05 nm.
2- Ag/ TiO_2	14.99 nm.
3- Ag/ TiO_2	41.47nm.
4- TiO_2	14,76nm.
5- Ag/ TiO_2	15.21 nm.
6- Ag/ TiO_2	16,25 nm.
7- Fe/ TiO_2	10.62nm.
8- Zr/ TiO_2	16,64nm.

6.2 Sentezlenen Nano Malzemelerin Boyalar Üzerine Fotokatalitik Uygulamaları

Fotokatalitik bozunma deneyleri için bu çalışmalarda yaygın kullanılan organik boyar madde olan metilen mavisi (MB) boyar maddesi yanında victoria mavisi (VM) ve everzol yellow (EY) boyları kullanılmış olup, sentezlenen tüm fotokatalizörlere fotokatalitik aktivitelerini incelemek için aynı deneysel işlemler uygulanmıştır.

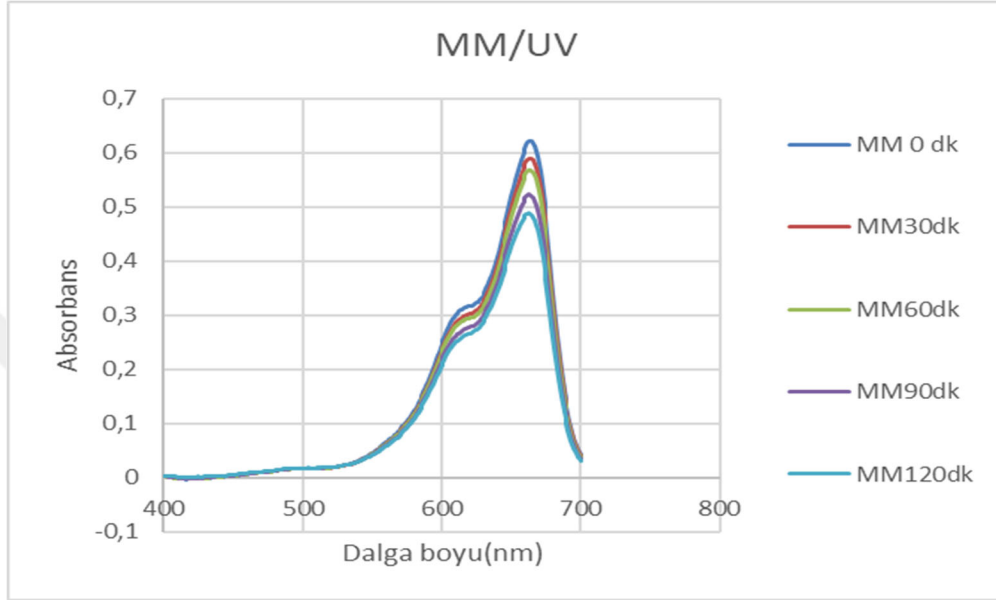
Fotokatalitik çalışmada kullanılmak üzere metilen mavisi boyar maddesinin saf su ile 3 ppm'lik çözeltisi, victoria mavisi için 10 ppm, everzol yellow için 70 ppm'lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır.

Fotokatalitik çalışmalar için hazırlanan boya çözeltilerinden 100 ml kullanıldı. Beherlere alınan boya çözeltileri içine her bir fotokatalizörden 0,1g ilave edildi. Adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sağlanması ve süspansiyon haline gelmesi için ilk olarak ultrasonik banyoda 10 dk daha sonra karanlıkta 30 dk bekletildi. Boya çözeltisinden fotokatalitik işleme başlamadan önce 2 ml alınarak 0,22 µm PTFE şırınga filtreden süzöldü. UV-Visible spektrometre ile başlangıç absorbans spektrumu alındı. Ölçümler sırasında fotoreaktörün ortam sıcaklığı sürekli ölçöldü ve 22-25 °C' de tutuldu. Manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karışma sağlandı. Fotokatalitik işleme tabi tutulan diğer ölçümler için, belirlenen dakika aralıklarında örnekten 2 ml' lik kısım alınarak aynı şekilde süzme işlemleri sonrası spektrumları alındı. Boyar maddelerin UV ve görünür ışık altında bozunmalarını kıyaslama amacıyla ölçümler hem UV hemde görünür ışık altında çalışılmıştır. Bu işlemlere ortamda bulunan boya absorbansları minimum değere ulaşınca kadar devam edilerek, sentezlenen fotokatalizörlerin boyları parçalaması UV ve görünür ışık altında incelendi. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için yapıldı.

6.2.1 UV Işın Altında Metilen Mavisi Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması

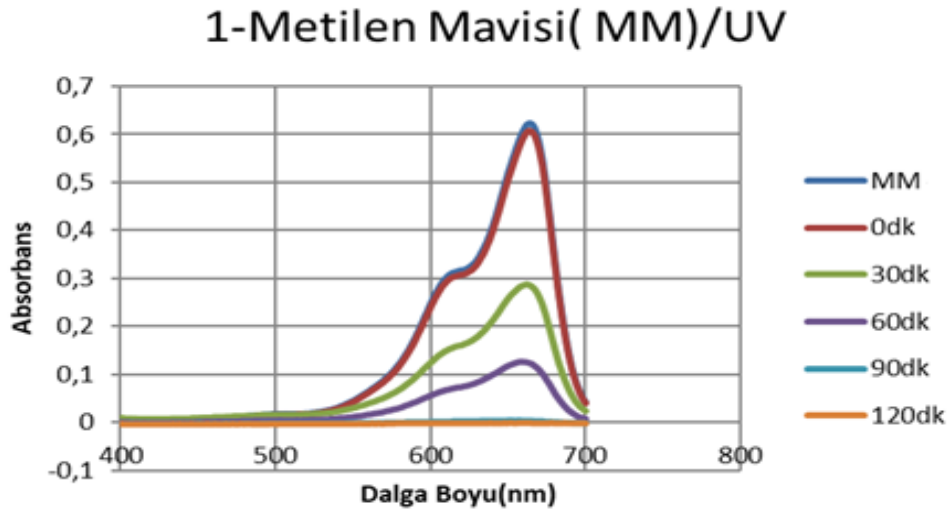
Bu çalışmada sentezlenen toz haldeki fotokatalizörlerin herbirinden 0.1 g alınarak 100 ml metilen mavisi boya çözeltilerine ilave edildi. Bu çözeltinin dengeye gelmesi ve ardından ultrasonik banyoda karışmasını takiben fotoreaktörde UV ışına maruz bırakıldı. Belirli sürelerde numune süzölerek, UV-visible spektrometrede 400-800 nm

arasında absorbans spektrumları alındı. Maksimum pik yaptığı absorbans noktaları ve spektrumdaki değişiklikler incelenerek fotokatalitik çalışmanın etkinliği izlendi. Hazırlamış olduğumuz metilen mavisi çözeltisi, 664 nm dalga boyunda maksimum pik vermiştir. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için yapılmış olup parçalanma spektrumları aşağıda verilmiştir.



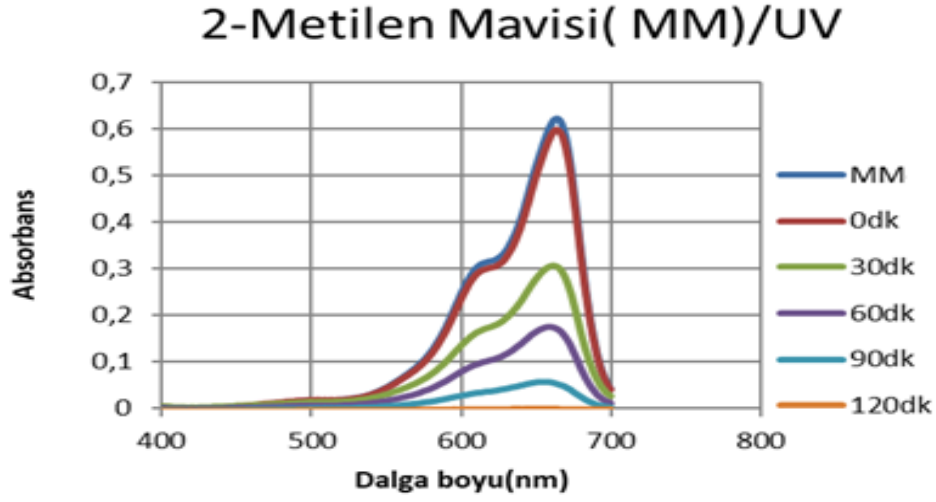
Şekil 6.45 Saf Metilen Mavisi İçeren Çözeltinin UV Işın Altında Parçalanması Spektrumu

Hazırlamış olduğumuz metilen mavisi içeren sulu çözelti UV ışın altında fotokatalizör ilave edilmeksizin 120 dk UV ışına maruz kalmasıyla yaklaşık %10-20 parçalanma göstermiştir.



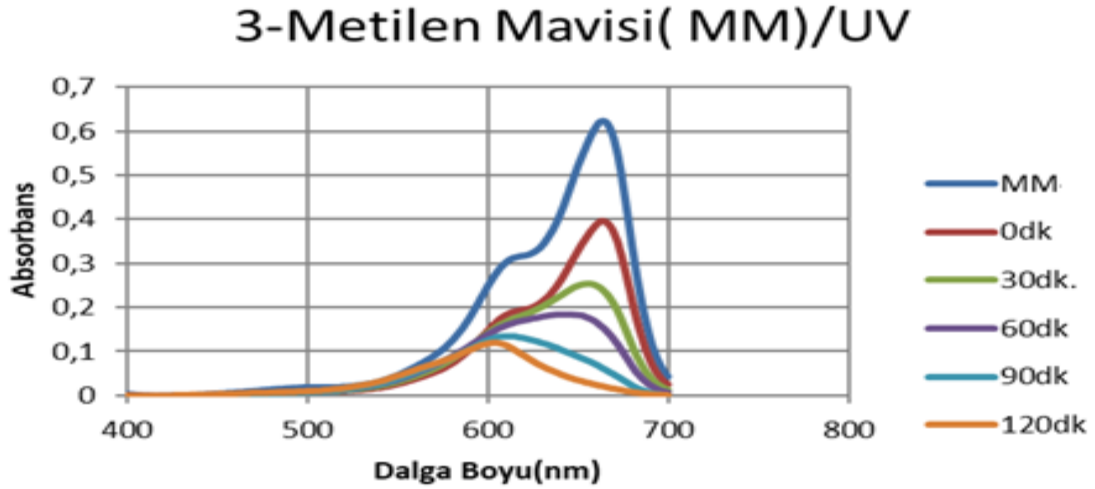
Şekil 6.46 Metilen Mavisinin 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.46'da görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisi, 1 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalanma göstermiştir.



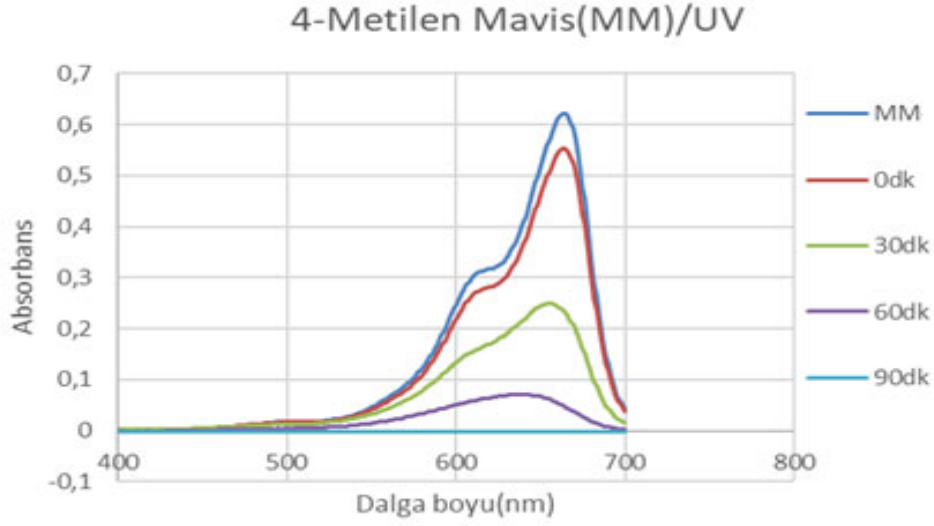
Şekil 6.47 Metilen Mavisinin 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO₂) ile UV Işın Altında Parçalanması

Şekil 6.47'de görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisi, 2 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 120 dk sonra %100 parçalanma göstermiştir.



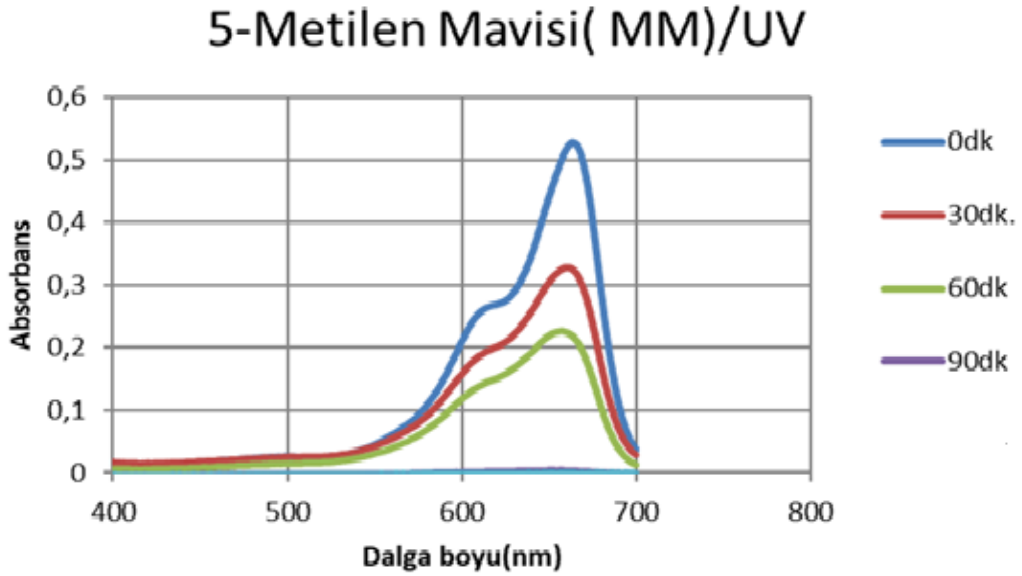
Şekil 6.48 Metilen Mavisinin 3 Nolu Fotokatalizör(3-Ag/TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.48'de görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisi, 3 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 120 dk %85 oranında parçalanma göstermiş olup, parçalanmanın etkisiyle dalga boyunda kaymalar oluşmuştur.



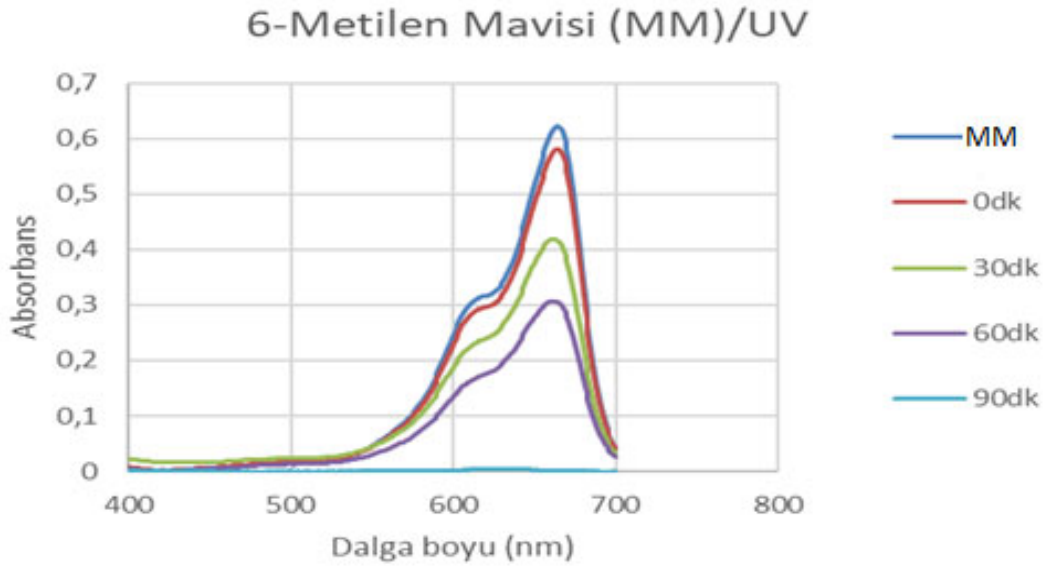
Şekil 6.49 Metilen Mavisinin 4 Nolu Fotokatalizör (4-TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.49’da görüldüğü üzere metilen mavis i sulu çözeltisi, 4 nolu fatokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalanma göstermiştir.



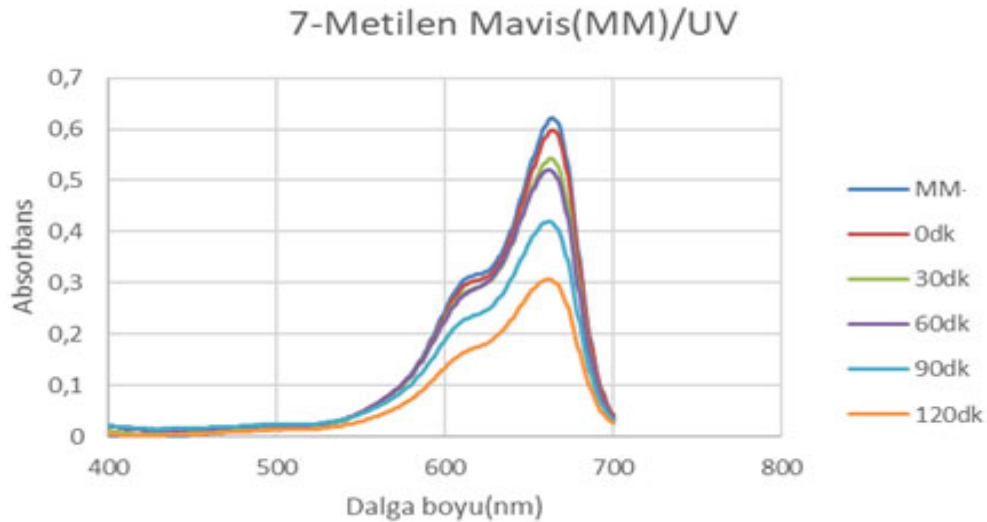
Şekil 6.50 Metilen Mavisinin 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.50’de görüldüğü üzere metilen mavis i sulu çözeltisi, 5 nolu fatokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalanma göstermiştir.



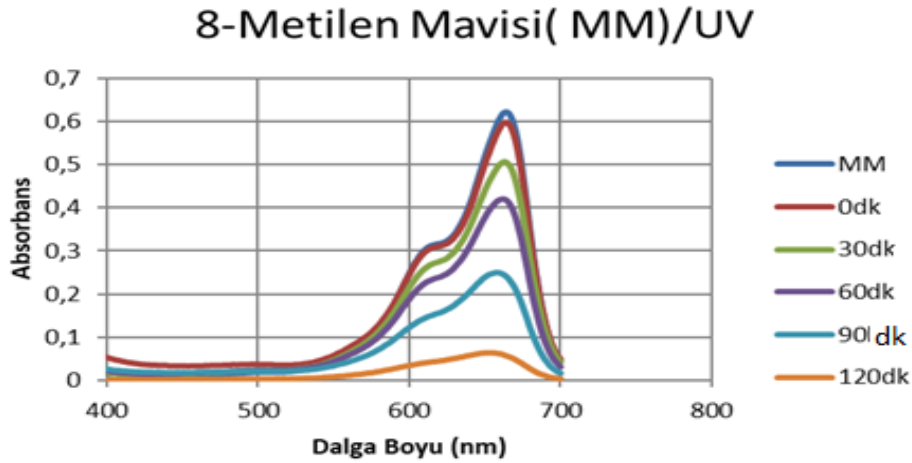
Şekil 6.51 Metilen Mavisinin 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.51’de görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisi, 6 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalanma göstermiştir.



Şekil 6.52 Metilen Mavisinin 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.52’de görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisi, 7 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 120 dk sonra %53 parçalanma göstermiştir.

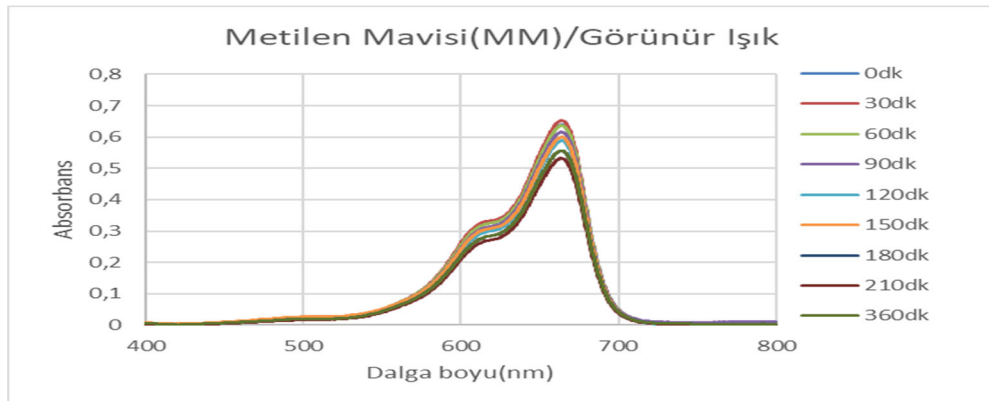


Şekil 6.53 Metilen Mavisinin 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/ TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.53’de görüldüğü üzere metilen mavisi çözeltisi, 8 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 120 dk sonra yaklaşık %95 oranında parçalanma göstermiştir.

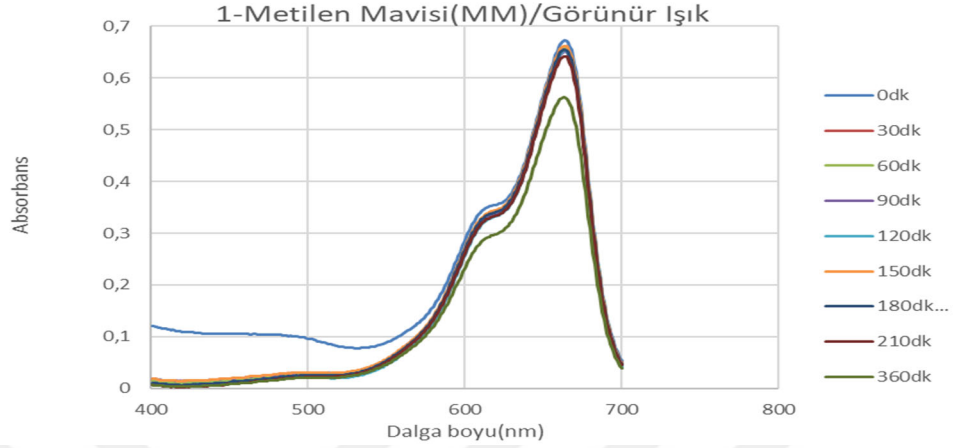
6.2.2 Görünür Işık Altında Metilen Mavisi Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması

Bu çalışmada hazırlanan metilen mavisi çözeltilerine toz haldeki fotokatalizörlerin herbirinden 0.1 g ayrı ayrı ilave edildi. Bu çözeltinin dengeye gelmesi ve ardından ultrasonik banyoda karışmayı takiben fotoreaktörde görünür ışığa maruz bırakıldı. Belirli sürelerde numune süzülerek, UV-visible spektrometrede 400-800 nm arasında absorbans spektrumları alındı. Maksimum pik yaptığı absorbans noktaları ve spektrumdaki değişiklikler incelenerek fotokatalitik çalışmanın etkinliği izlenmiştir. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için yapılmış olup parçalanma spektrumları aşağıda gösterilmiştir.



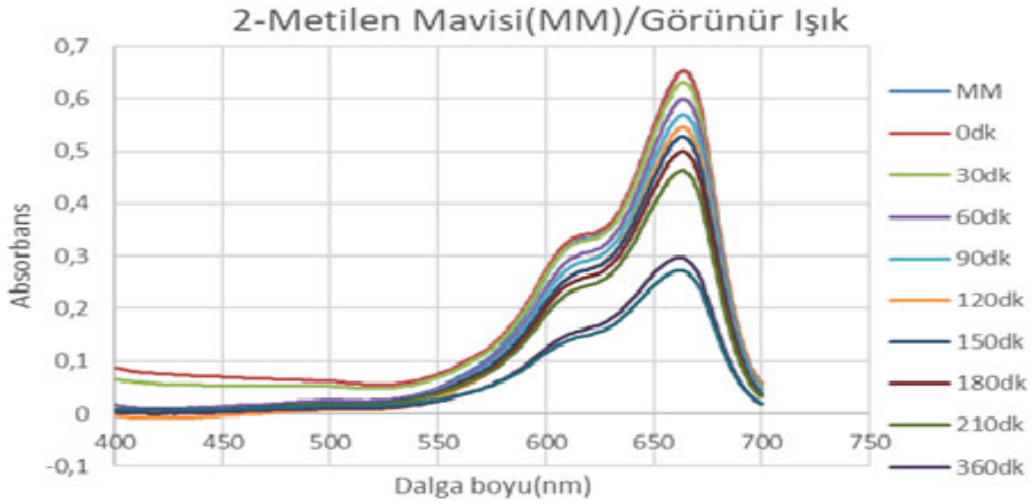
Şekil 6.54 Metilen Mavisinin Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanma Spektrumu

Görünür ışık etkisiyle fotokatalizör olmadan spektrumlarda önemli bir değişiklik gözlemlenmedi. Dolayısıyla fotokatalizör olmadan metilen mavisi çözeltisinin görünür ışık altında 360 dk sonra yaklaşık %10 parçalanma göstermiştir.



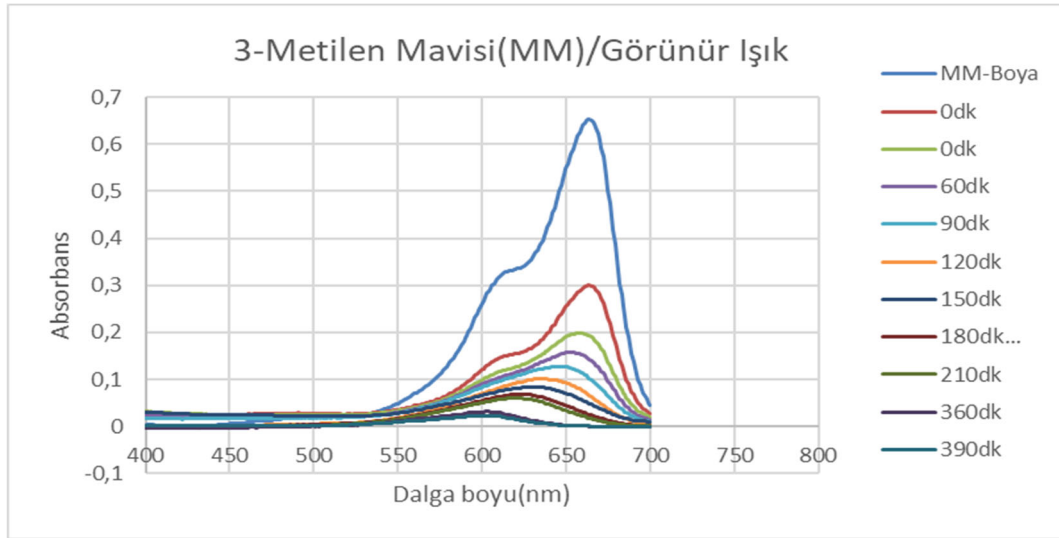
Şekil 6.55 Metilen Mavisinin 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.55'de görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisinin, 1 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra yaklaşık %20-30 parçalandığı gözlemlenmiştir.



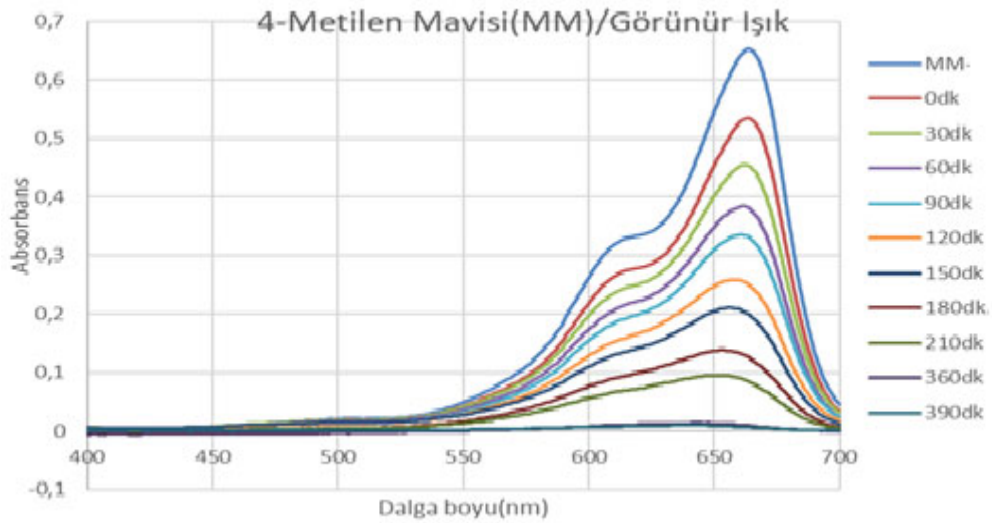
Şekil 6.56 Metilen Mavisinin 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/ TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.56'da görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisinin, 2 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra yaklaşık %70 parçalandığı gözlemlenmiştir.



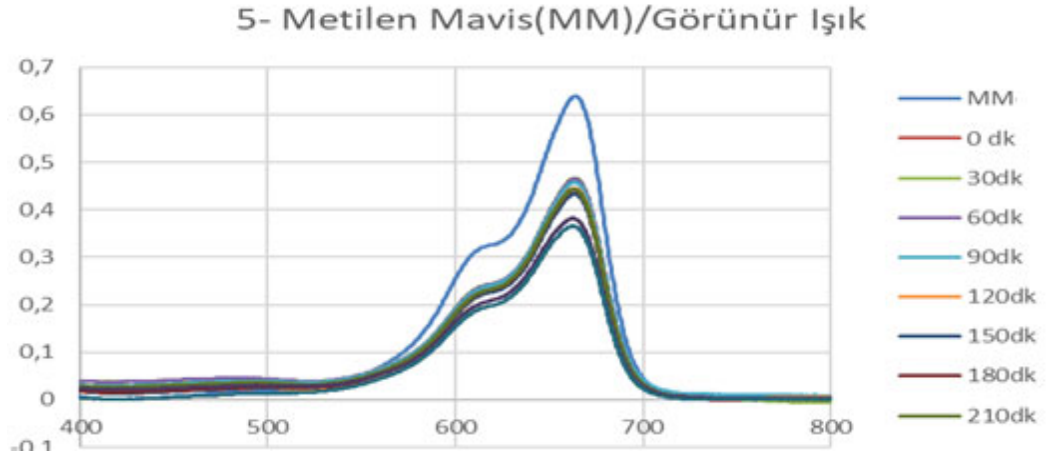
Şekil 6.57 Metilen Mavisinin 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.57’de görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisinin, 3 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 390 dk sonra yaklaşık %85 parçalandığı gözlemlenmiştir.



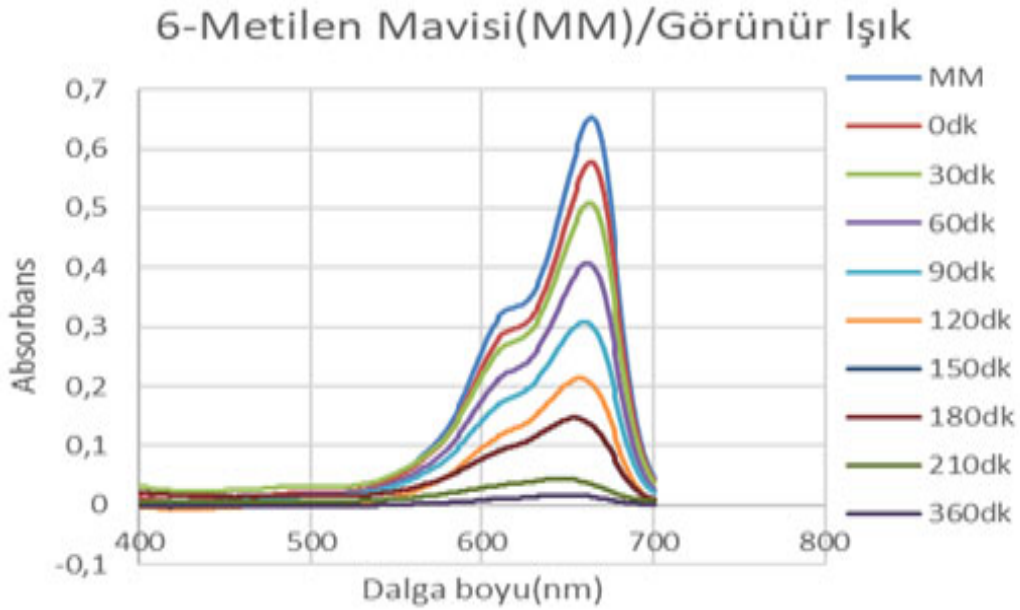
Şekil 6.58 Metilen Mavisinin 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.58’de görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisinin 4 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 390 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



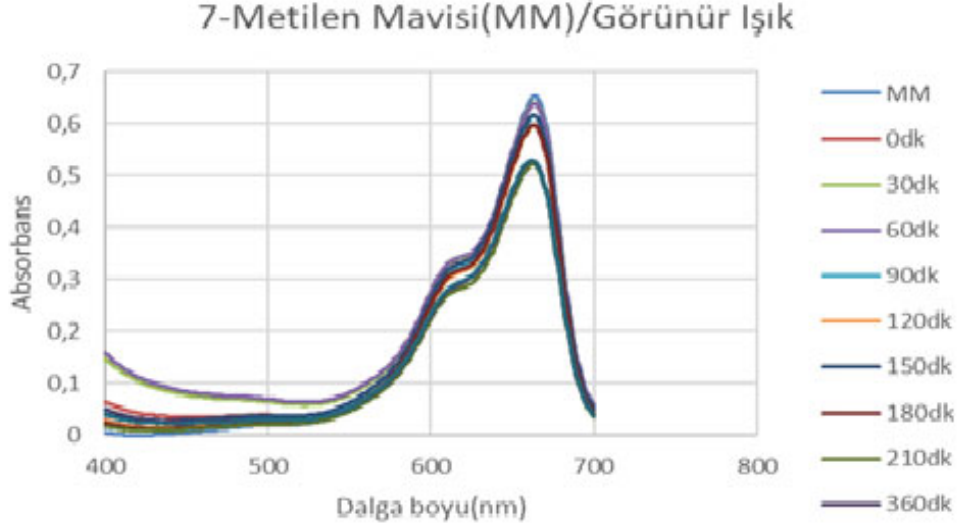
Şekil 6.59 Metilen Mavisinin 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.59’da görüldüğü üzere metilen mavisi çözeltisinin, 5 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 210 dk sonra yaklaşık % 45 parçalandığı gözlemlenmiştir.



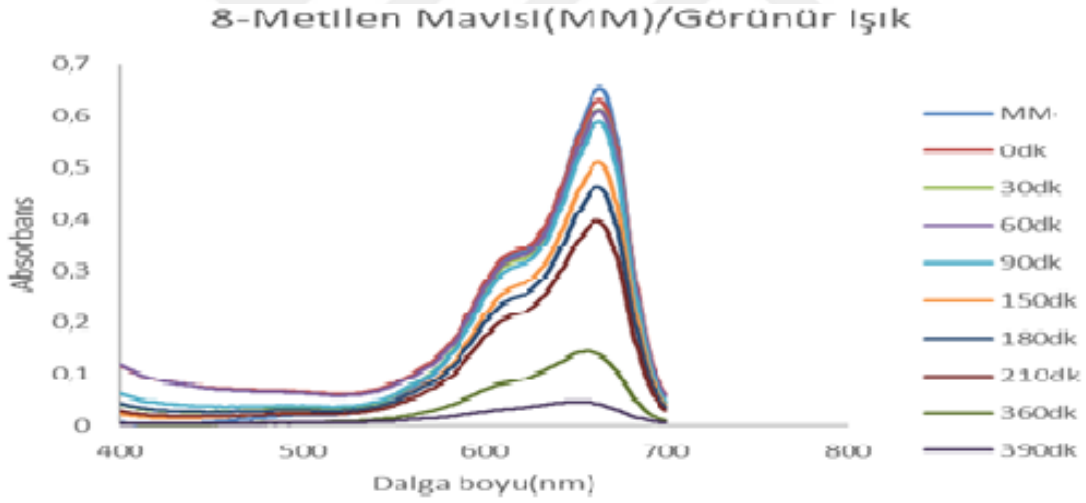
Şekil 6.60 Metilen Mavisinin 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/ TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.60’da görüldüğü üzere metilen mavisi sulu çözeltisinin, 6 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra %100 parçalanma gözlemlenmiştir.



Şekil 6.61 Metilen Mavisinin 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe / TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.61’de görüldüğü üzere metilen mavisinin 7 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra yaklaşık %20 parçalandığı gözlemlenmiştir.

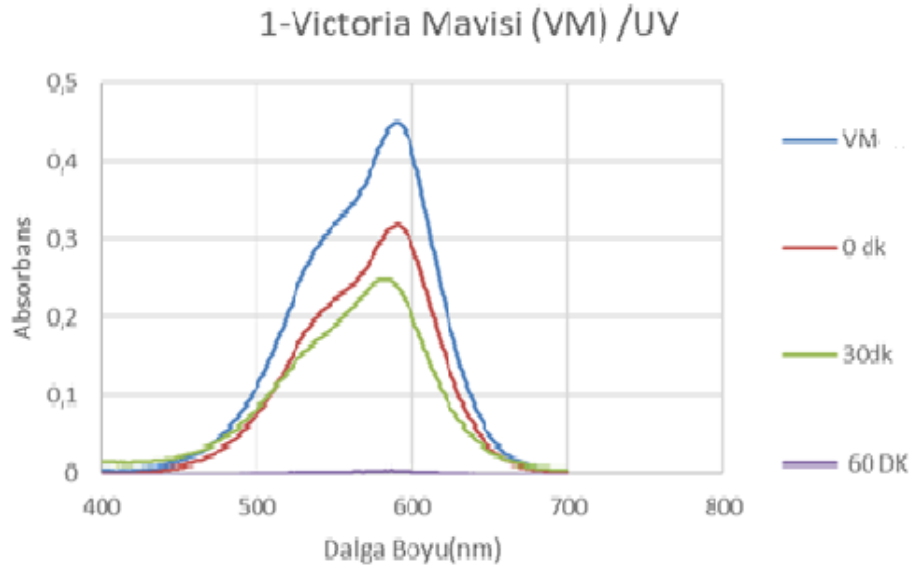


Şekil 6.62 Metilen Mavisinin 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.62’de görüldüğü üzere metilen mavisinin, 8 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 390 dk sonra yaklaşık %95 parçalandığı gözlemlenmiştir.

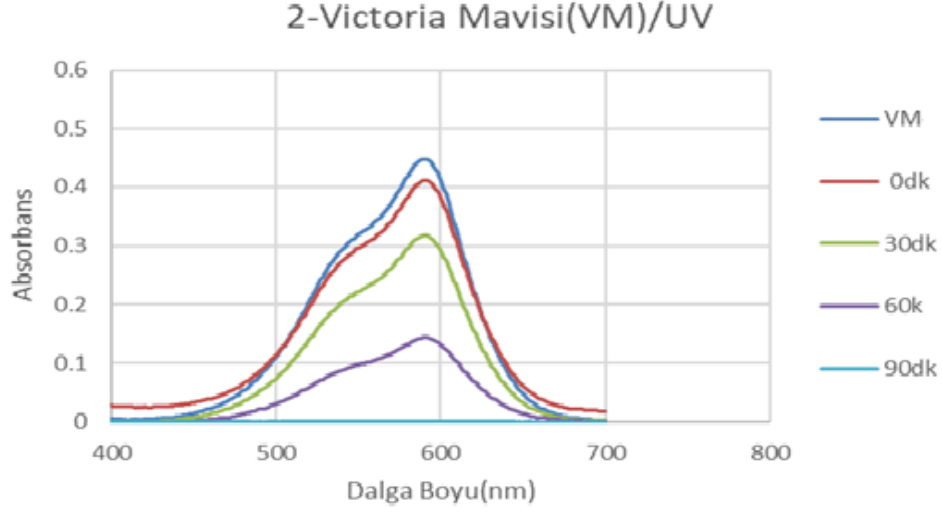
6.2.3 UV Işın Altında Victoria Mavisi Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması

Bu çalışmada hazırlanan victoria mavisi çözeltisine toz haldeki fotokatalizörlerin her birinden 0.1 g ayrı ayrı ilave edildi. Çözeltinin dengeye gelmesi ve ardından ultrasonik banyoda karışmasını takiben fotoreaktörde UV ışına maruz bırakıldı. Belirlenen sürelerde numune 0,22 µm PTFE şırınga filtreden süzülerek, UV visible spektrometrede 400-800 nm arasında absorbans spektrumları alındı. Maksimum pik yaptığı absorbans noktaları ve spektrumdaki değişiklikler incelenerek fotokatalitik çalışmanın etkinliği izlendi. Victoria mavisinin maksimum dalga boyu (λ_{max}) 591 olarak ölçüldü. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için yapılmış olup parçalanma spektrumları aşağıda verilmiştir.



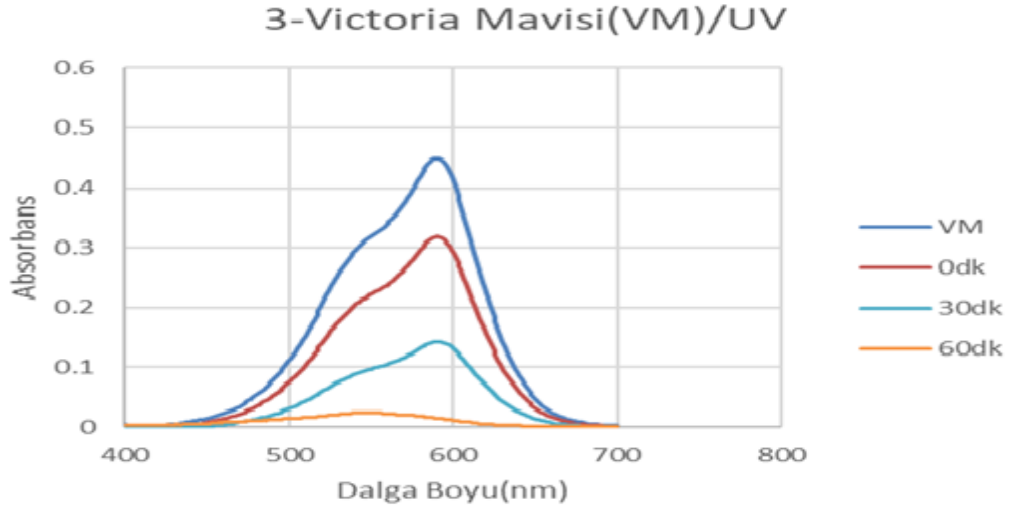
Şekil 6.63 Victoria Mavisi 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/ TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.63’de görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin, 1nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 60 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



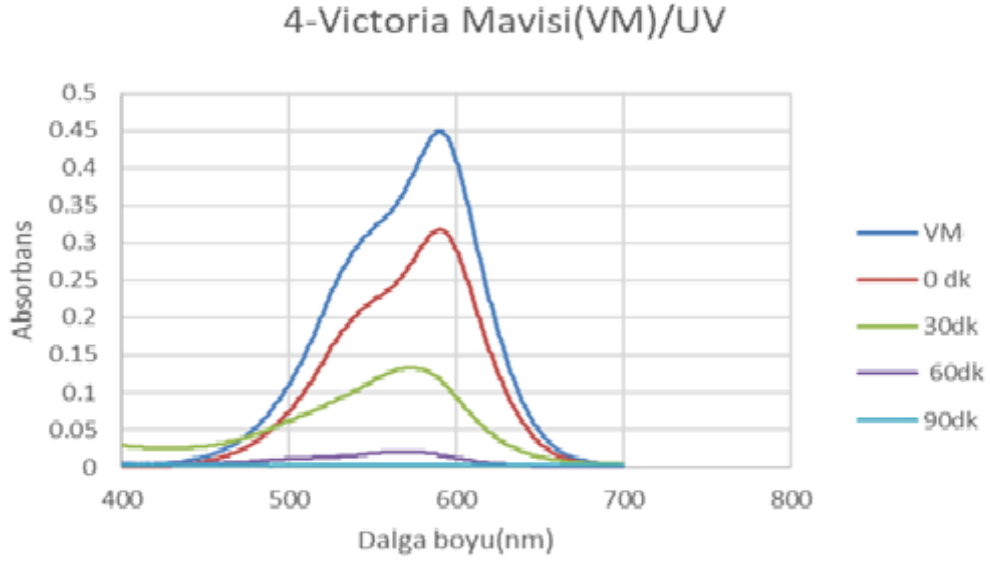
Şekil 6.64 Victoria Mavisinin 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/ TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.64’de görüldüğü üzere victoria mavisini çözeltisi sulu çözeltisinin, 2 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



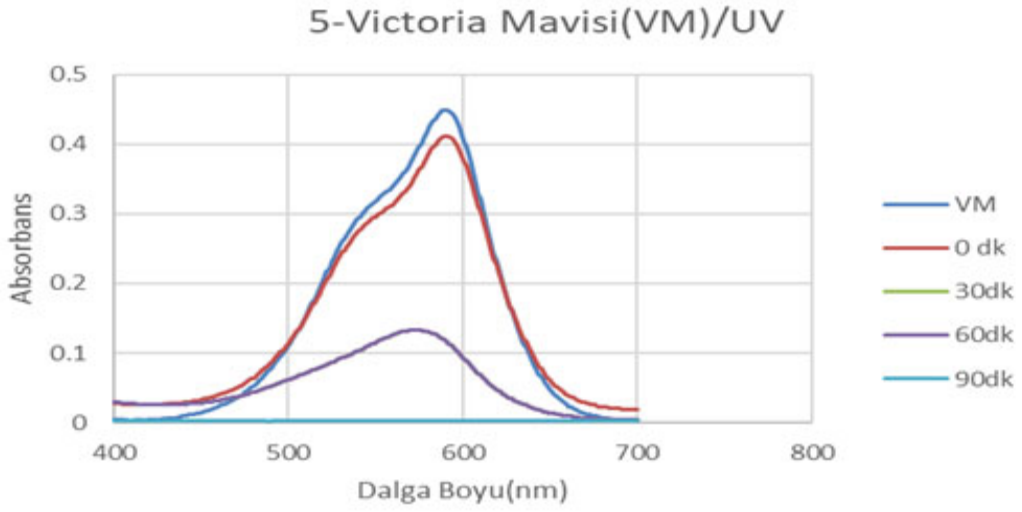
Şekil 6.65 Victoria Mavisinin 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/ TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.65’de görüldüğü üzere victoria mavisini sulu çözeltisinin, 3 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 60 dk sonra %97 parçalandığı gözlemlenmiştir.



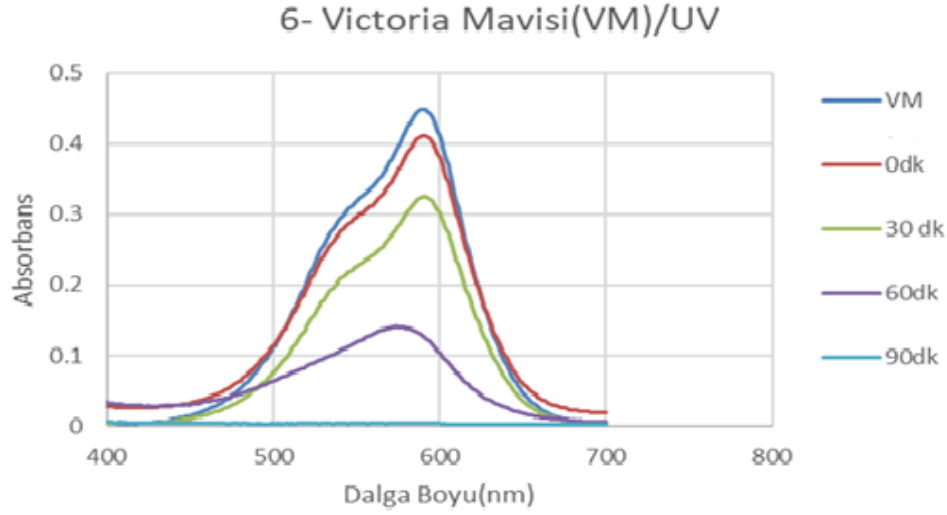
Şekil 6.66 Victoria Mavisinin 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO_2) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.66’da görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin 4 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



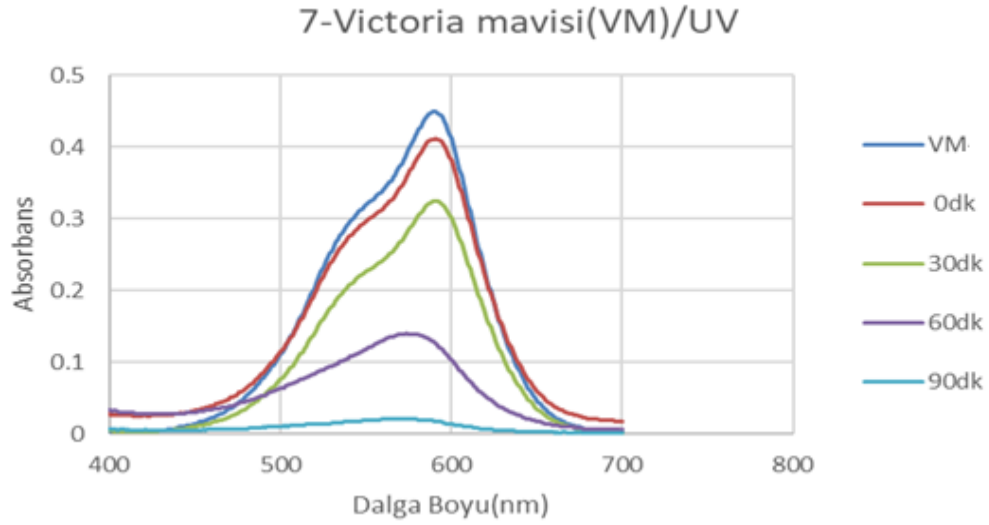
Şekil 6.67 Victoria Mavisinin 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO_2) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.67’de görüldüğü üzere victoria mavisi çözeltisinin 5 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



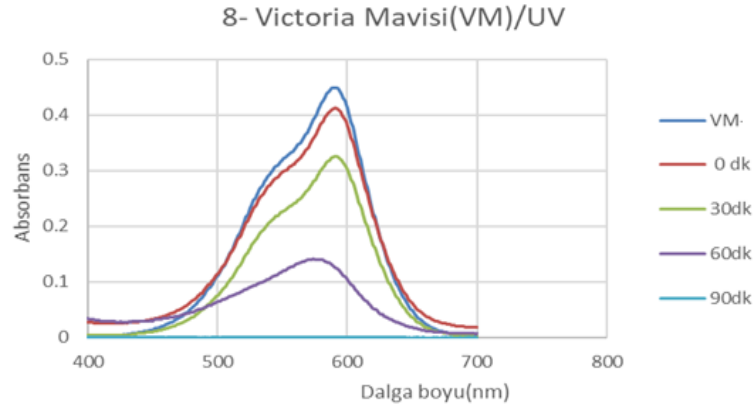
Şekil 6.68 Victoria Mavisinin 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/ TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.68’de görüldüğü üzere victoria mavisi çözeltisinin, 6 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.69 Victoria Mavisinin 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe / TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.69’da görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin,7 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.

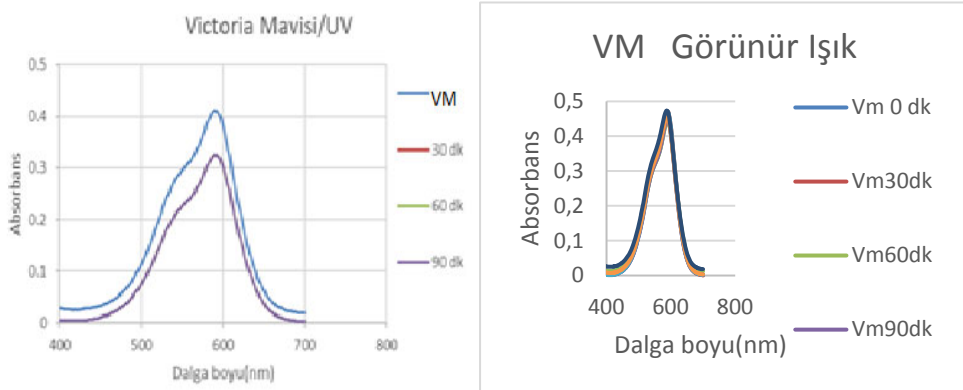


Şekil 6.70 Victoria Mavisinin 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr / TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.70’de görüldüğü üzere victoria mavis sulu çözeltisinin, 8 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.

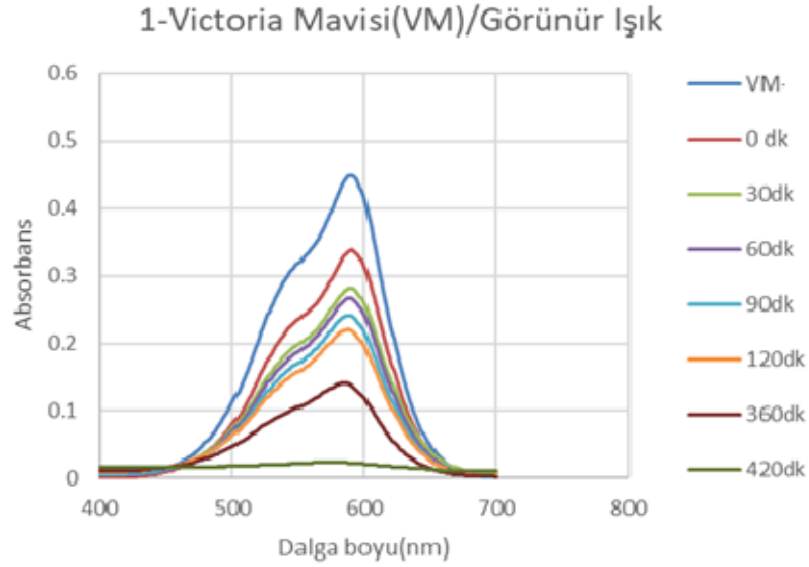
6.2.4 Görünür Işık Altında Victoria Mavis Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması

Bu çalışmada hazırlanan victoria mavis çözeltisine, toz haldeki fotokatalizörlerin herbirinden 0.1 g ayrı ayrı ilave edildi. Süspansiyon haldeki çözeltilerin dengeye gelmesi ve ardından ultrasonik banyoda karışmayı takiben fotoreaktörde görünür ışığa maruz bırakıldı. Belirli sürelerde 0,22 µm PTFE şırınga filtreden numuneler süzülerek, UV-visible spektrometrede 400-700 nm arasında absorbans spektrumları alındı. Maksimum pik yaptığı absorbans noktaları ve spektrumdaki değişiklikler incelenerek fotokatalitik çalışmanın etkinliği izlendi. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için yapılmış olup parçalanma spektrumları aşağıda verilmiştir



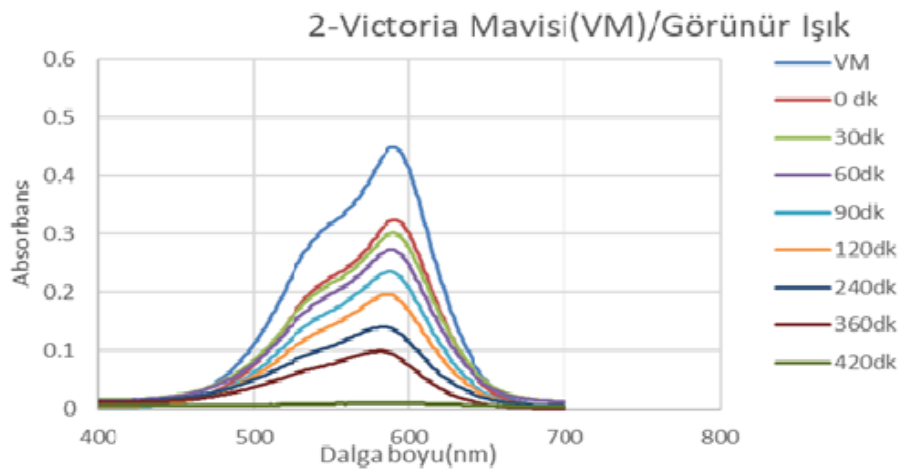
Şekil 6.71 Victoria Mavisinin UV ve Görnür IşıkAltında Sulu Ortamda Parçalanma Spektrumu

Fotokatalizör içermeyen victoria mavisi sulu çözeltisi foto reaktörde görünür ışık ve UV ışına maruz bırakıldı. UV ışın altında boyada parçalanma görülürken, görünür ışık altında ise boya çözeltisinde UV-Visible spektrometrede alınan spektrumlarda 360 dk sonunda önemli bir değişim gözlemlenmedi.



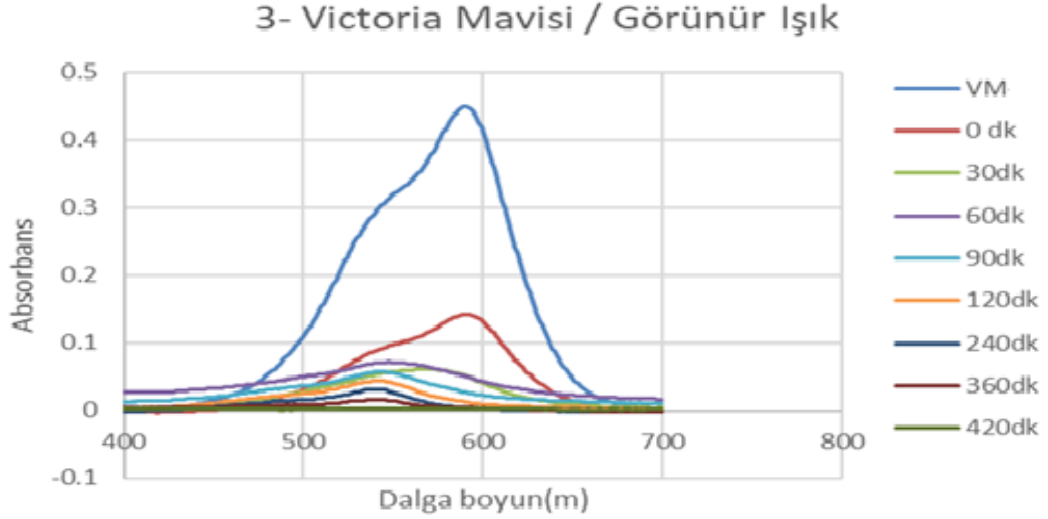
Şekil 6.72 Victoria Mavisinin 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.72’de görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin, 1 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 420 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



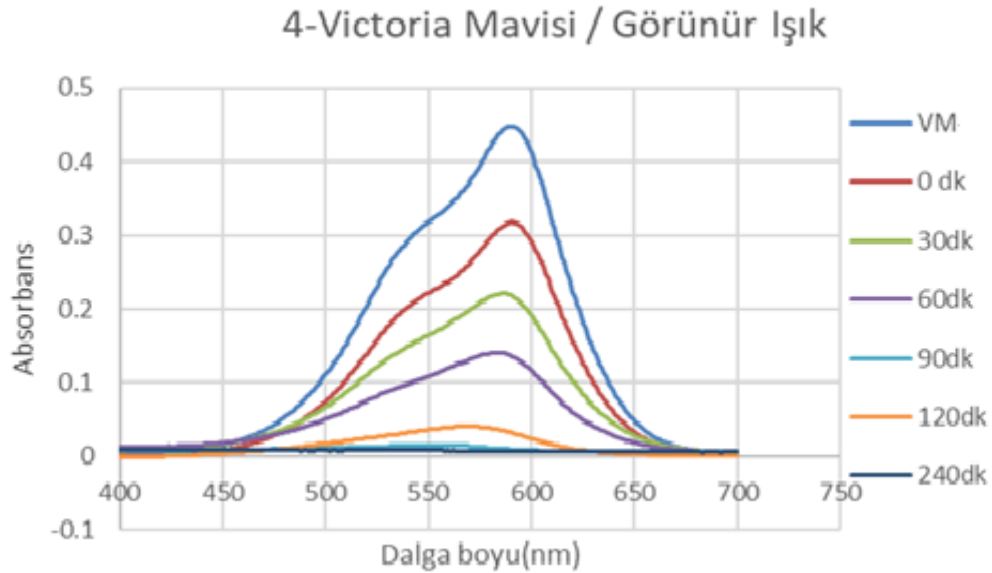
Şekil 6.73 Victoria Mavisinin 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.73’de görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin, 2 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 420 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



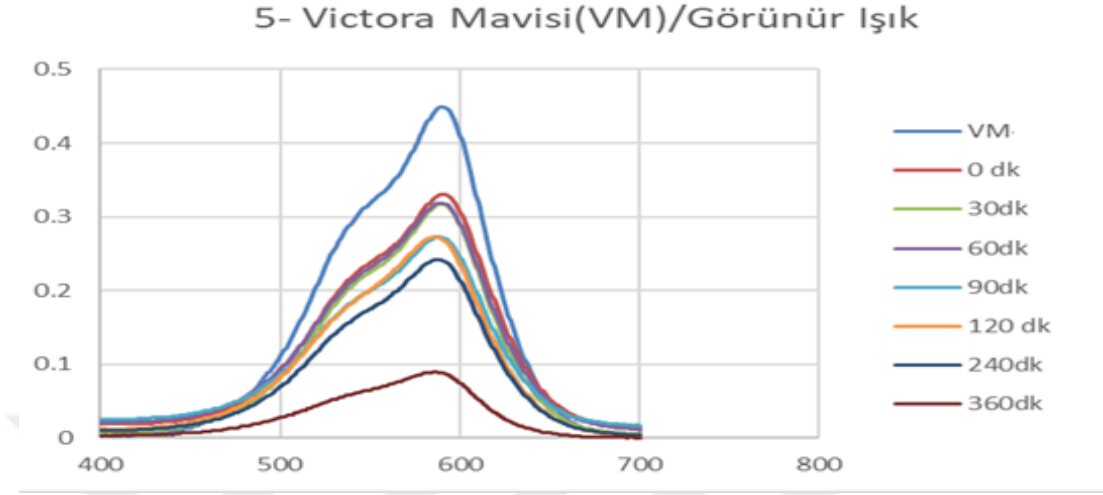
Şekil 6.74 Victoria Mavisinin 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.74’de görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin, 3 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 420 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir. Boya çözeltisinin spektrumlarında bozulma meydana gelmiştir.



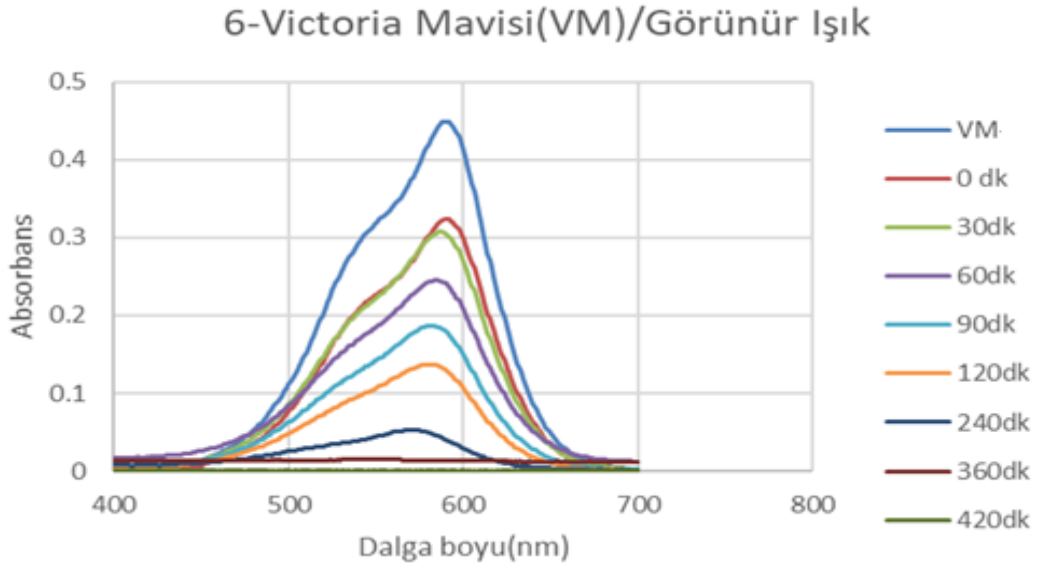
Şekil 6.75 Victoria Mavisinin 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.75’de görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin, 4 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 240 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



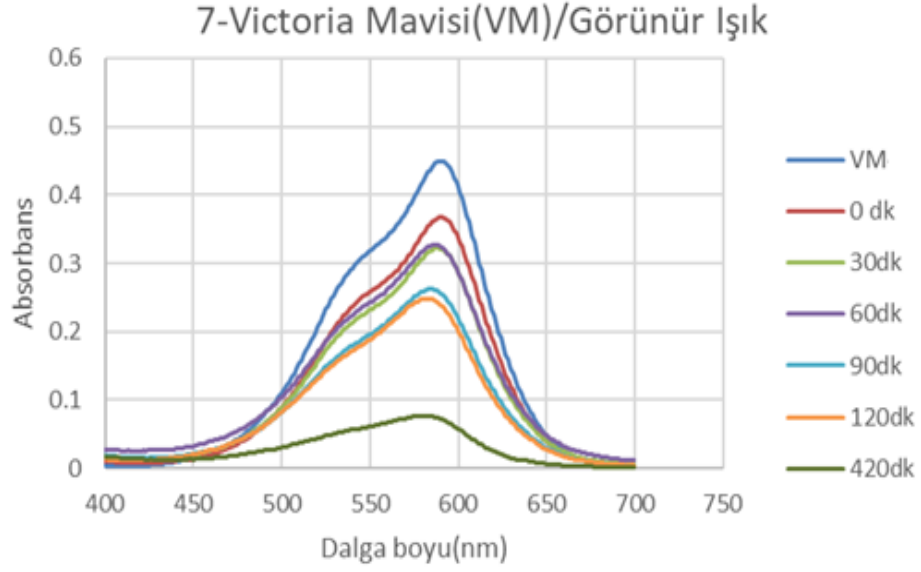
Şekil 6.76 Victoria Mavisinin 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO_2) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.76’da görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin, 5 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk % 80 parçalandığı gözlemlenmiştir.



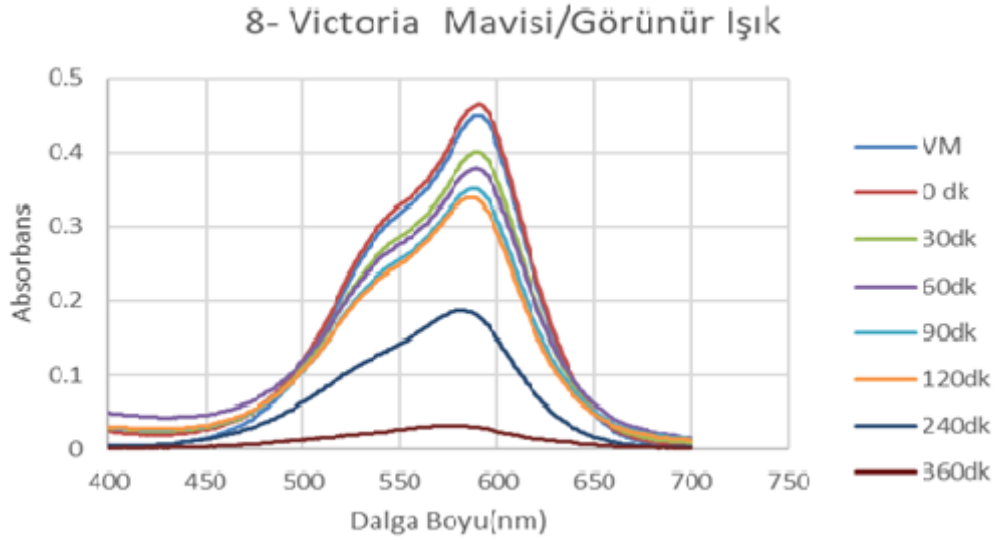
Şekil 6.77 Victoria Mavisinin 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/ TiO_2) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.77’de görüldüğü üzere victoria mavisi sulu çözeltisinin, 6 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 420 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.78 Victoria Mavisinin 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/ TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.78’de görüldüğü üzere victoria mavis sulu çözeltisinin, 7 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 420 dk sonra % 95 parçalandığı gözlemlenmiştir.

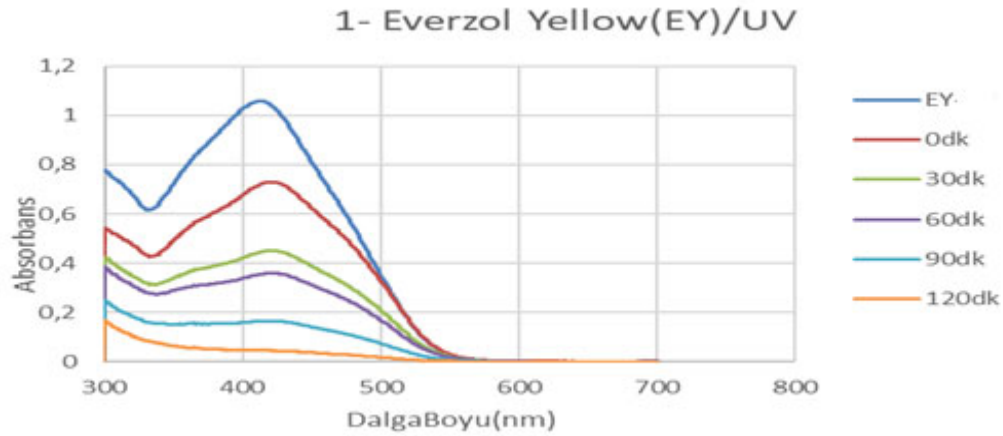


Şekil 6.79 Victoria Mavisinin 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/ TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.79’da görüldüğü üzere victoria mavis sulu çözeltisinin, 8 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra %98 parçalandığı gözlemlenmiştir.

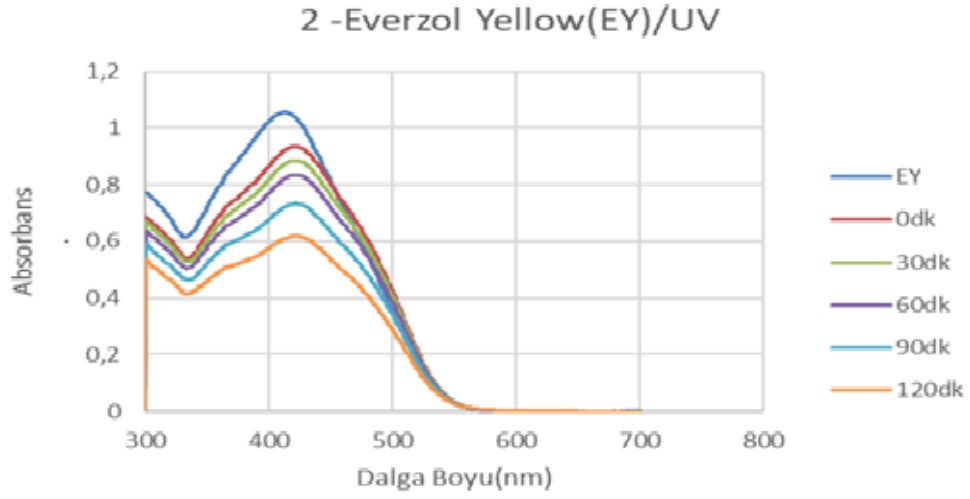
6.2.5 UV Işın Altında Everzol Yellow Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması

Bu çalışmada hazırlanan everzol yellow boya çözeltisine toz haldeki fotokatalizörlerin her birinden 0.1 g ayrı ayrı ilave edildi. Süspansiyon haldeki çözeltinin dengeye gelmesi ve ardından ultrasonik banyoda karışmayı takiben fotoreaktörde UV ışına maruz bırakıldı. Belirli sürelerde numuneden alınan 2 ml kısım 0,22 µm PTFE şırınga filtreden süzülerek, UV-Visible spektrometrede 300-700 nm arasında absorbans spektrumları alındı. Maksimum pik yaptığı absorbans noktaları ve spektrumdaki değişiklikler incelenerek fotokatalitik çalışmanın etkinliği izlendi. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için ayrı yapılmış olup parçalanma spektrumları aşağıda verilmiştir.



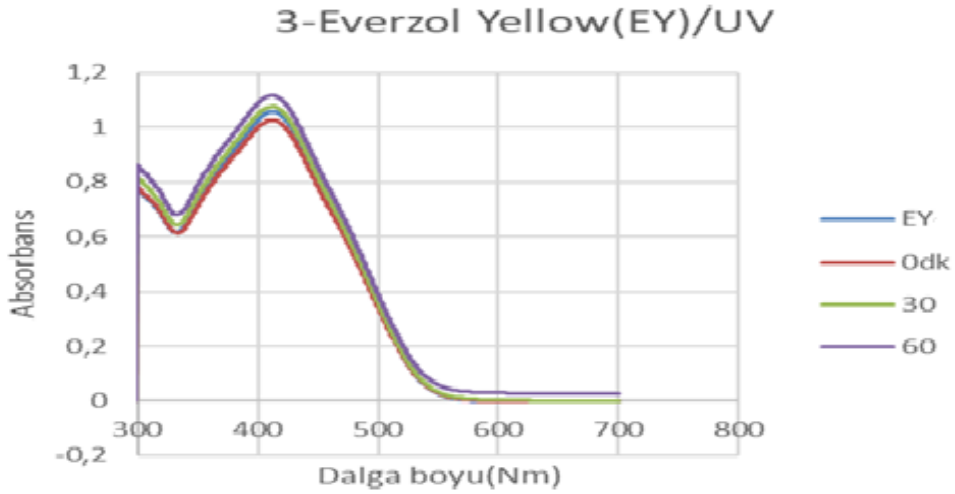
Şekil 6.80 Everzol Yellowun 1Nolu Fotokatalizör (1-Ag/ TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.81’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 1 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 120 dk sonra yaklaşık %90 parçalandığı gözlemlenmiştir.



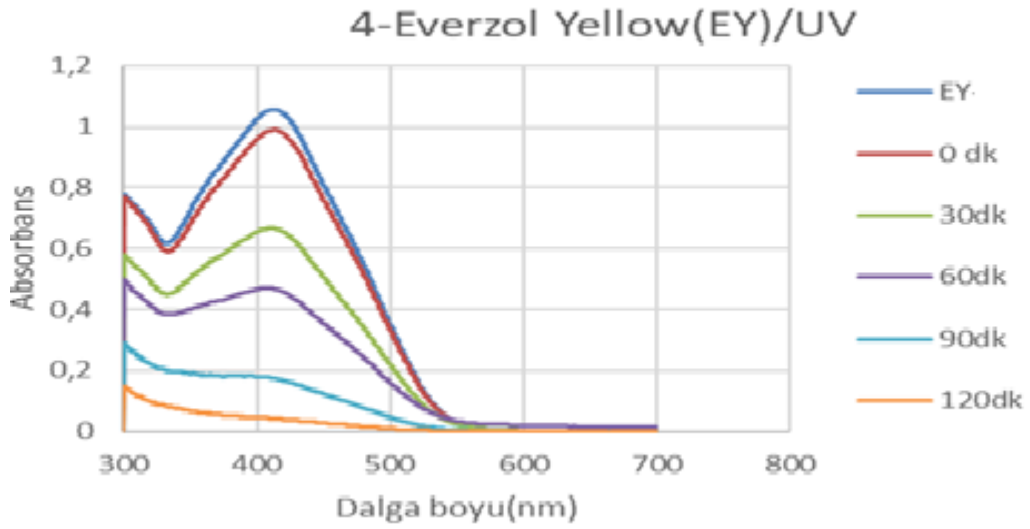
Şekil 6.81 Everzol Yellowun 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/ TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.81’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 2 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 120 dk sonra yaklaşık %50 parçalandığı gözlemlenmiştir.



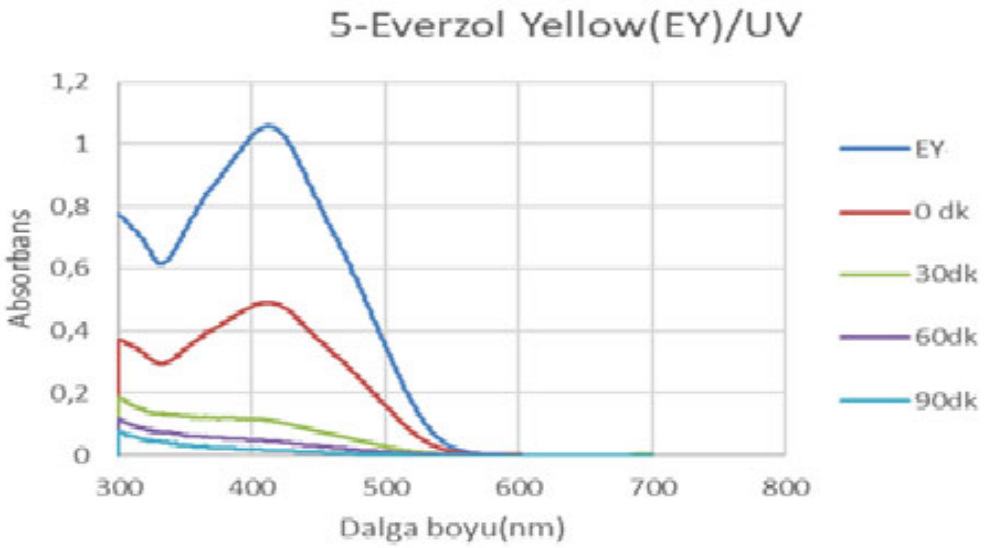
Şekil 6.82 Everzol Yellowun 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/ TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.82’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisi, 3 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 60 dk sonra yaklaşık %20 parçalandığı gözlemlenmiştir.



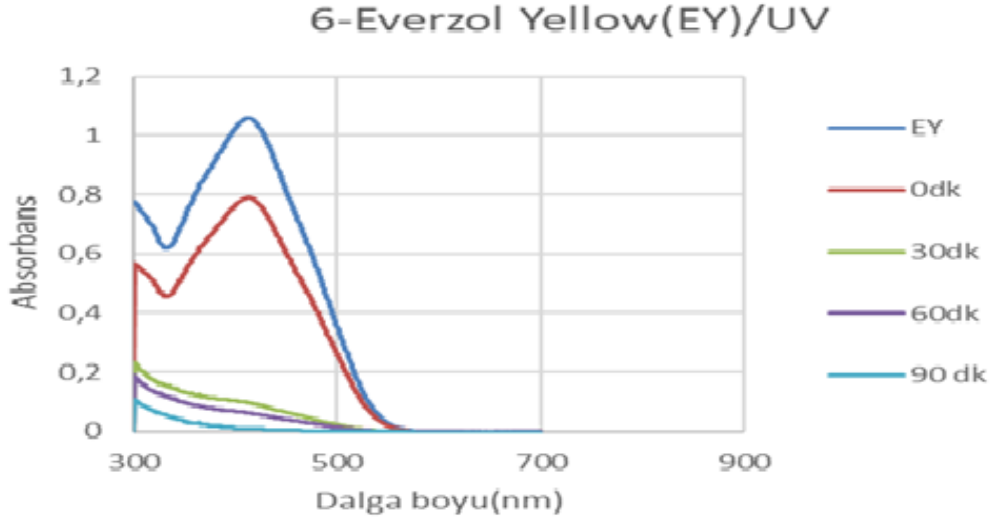
Şekil 6.83 Everzol Yellowun 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO_2) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.83’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 4 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 120 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



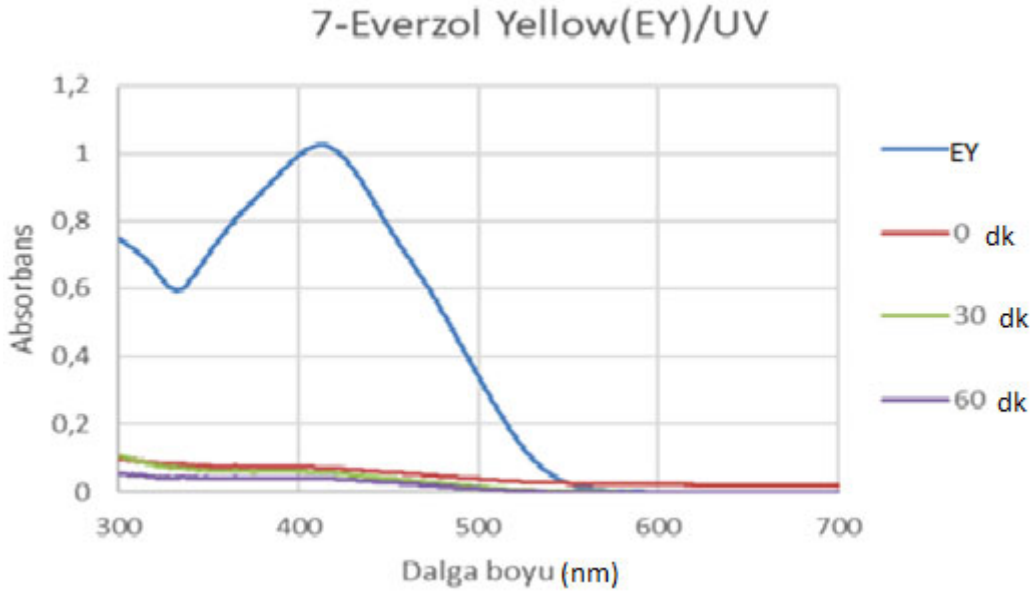
Şekil 6.84 Everzol Yellowun 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/ TiO_2) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.84’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 5 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



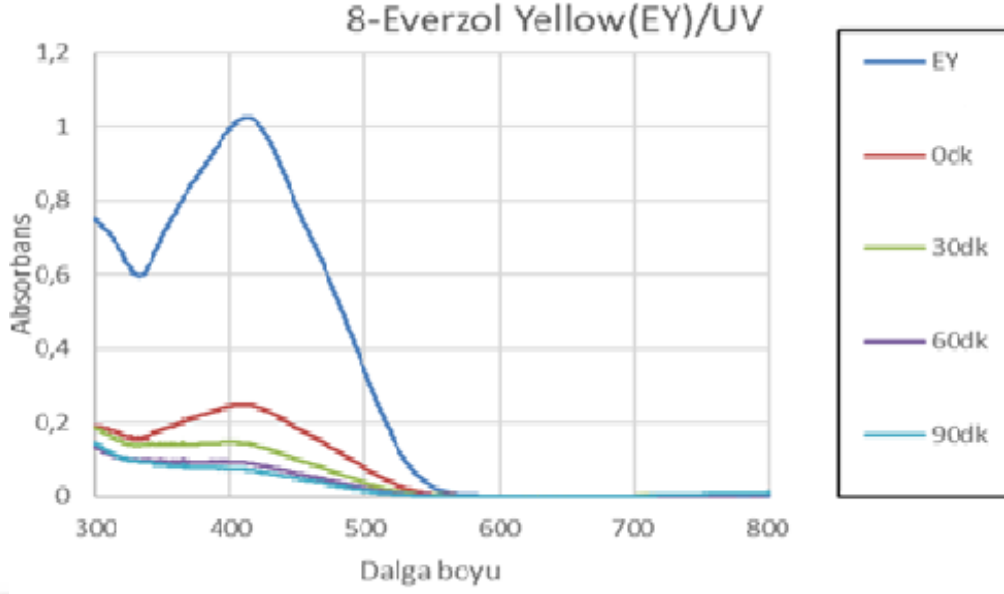
Şekil 6.85 Everzol Yellowun 6 Nolu Fotokatalizör ile (6-Ag/TiO₂) UV Işın Altında Parçalanması

Şekil 6.85’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 6 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.86 Everzol Yellowun 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.86’da görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 2 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 60 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.

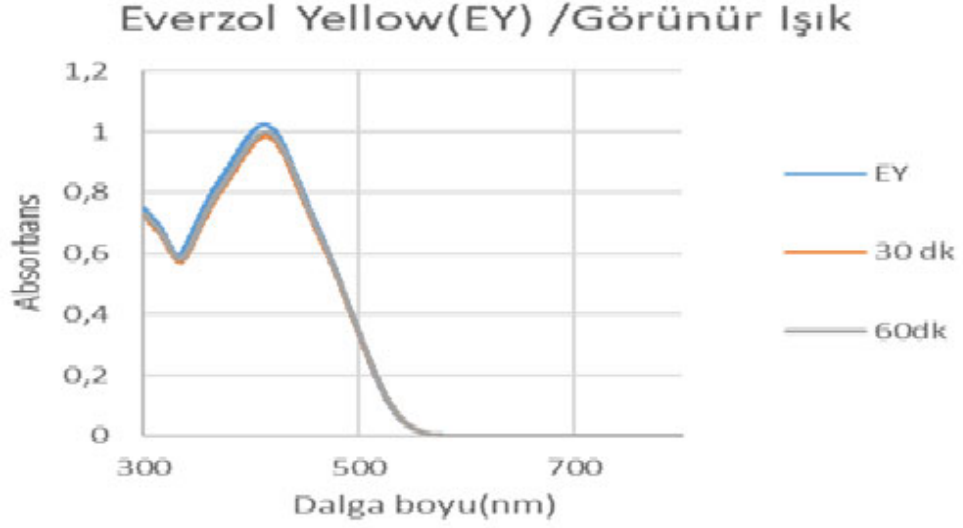


Şekil 6.87 Everzol Yellowun 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/TiO₂) ile UV Işın Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.87’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 8 nolu fotokatalizör ve UV ışın etkisiyle 90 dk sonra %95 parçalandığı gözlemlenmiştir.

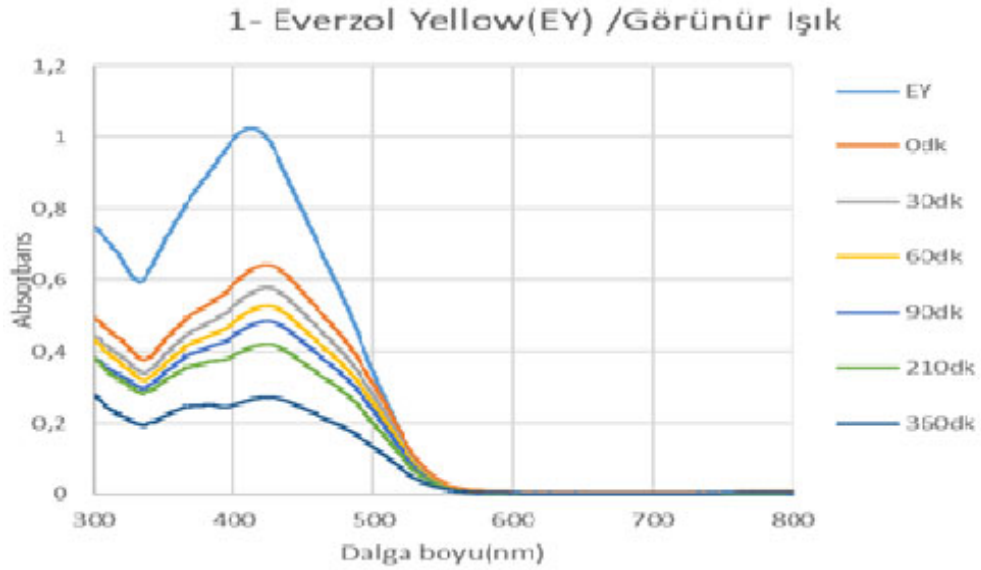
6.2.6 Görünür Işık Altında Everzol Yellow Sulu Çözeltisinin Fotokatalitik Parçalanması

Bu çalışmada hazırlanan everzol yellow boya çözeltisine toz haldeki fotokatalizörlerin herbirinden 0.1 g ayrı ayrı ilave edildi. Çözelti dengeye gelmesi ve ardından ultrasonik banyoda karışmayı takiben fotoreaktörde görünür ışığa maruz bırakıldı. Belirli sürelerde numuneden alınan 2 ml kısım 0,22 µm PTFE şırınga filtreden süzülerek, UV-Visible spektrometrede 300-700 nm arasında absorbans spektrumları alındı.. Maksimum pik yaptığı absorbans noktaları ve spektrumdaki değişiklikler incelenerek fotokatalitik çalışmanın etkinliği izlendi. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için ayrı yapılmış olup parçalanma spektrumları aşağıda verilmiştir.



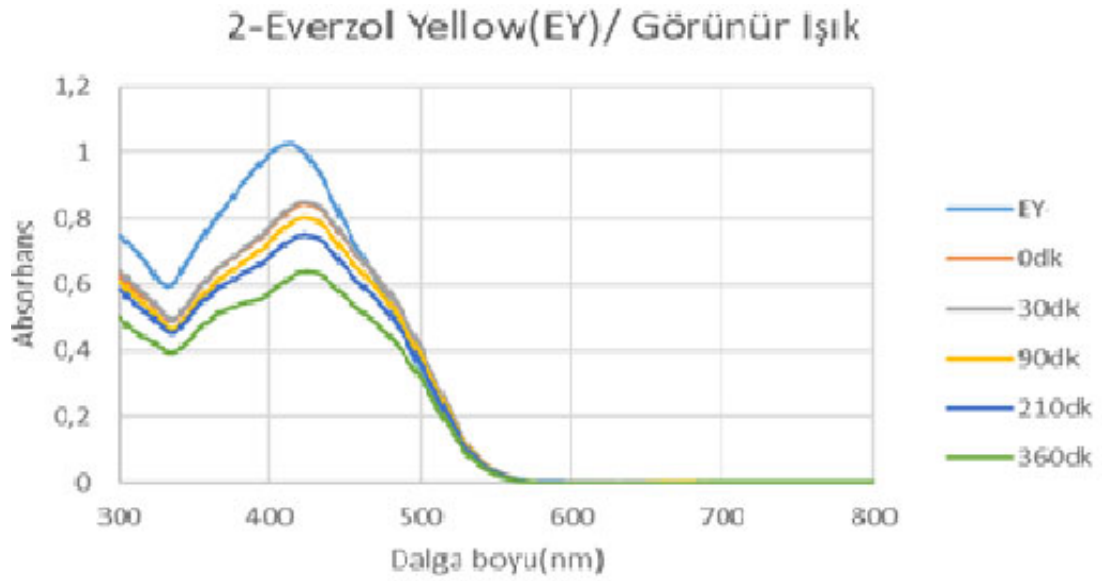
Şekil 6.88 Everzol Yellow Boyasının Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Hazırladığımız everzol yellow boya çözeltisi fotoreaktörde görünür ışık altında bekletildi. UV-Visible spektrometrede alınan spektrumlar arasında önemli bir değişim gözlemlenmedi.



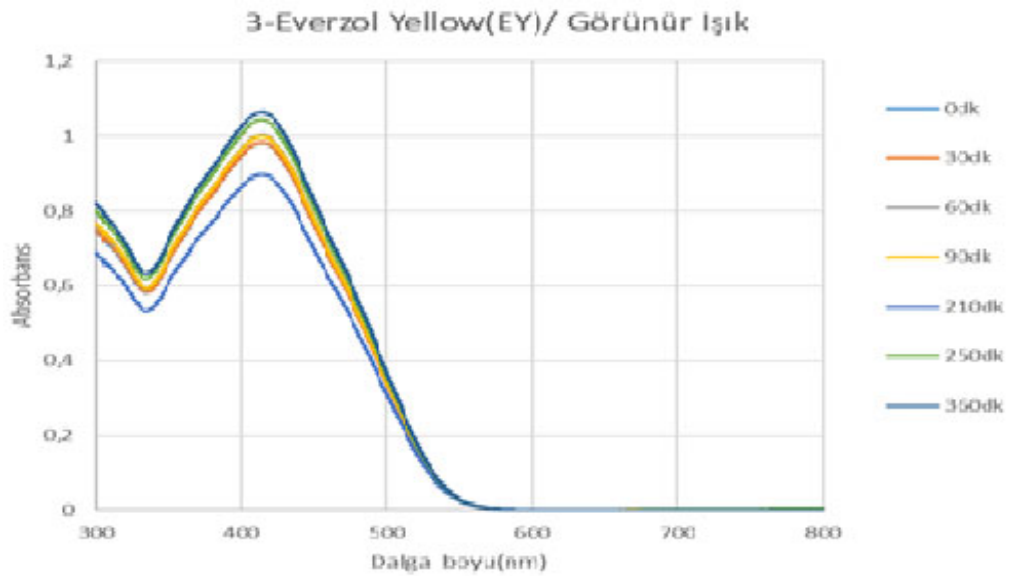
Şekil 6.89 Everzol Yellow 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.89’da görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 1 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra yaklaşık %80 parçalandığı gözlemlenmiştir.



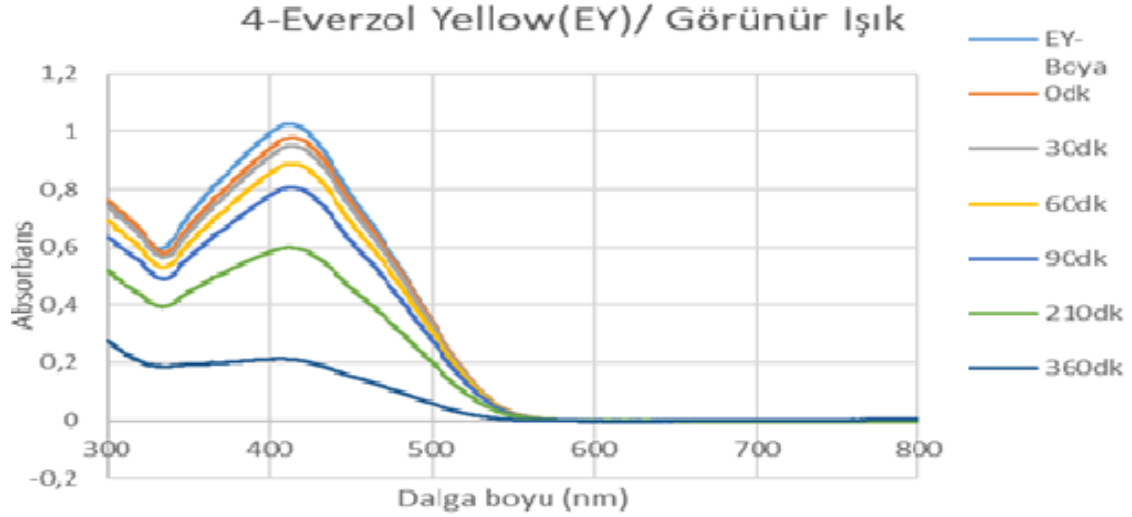
Şekil 6.90 Everzol Yellow 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.90'da görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 2 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra yaklaşık %50 parçalandığı gözlemlenmiştir.



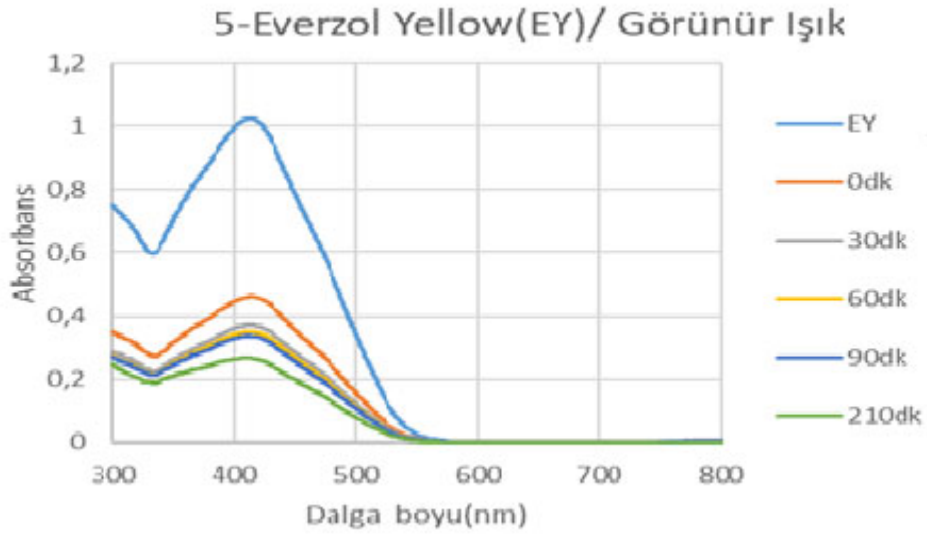
Şekil 6.91 Everzol Yellow 3 Nolu Fotokatalizörü (3-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.91'de görüldüğü üzere everzol yellow çözeltisi sulu çözeltisinin, 3 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra yaklaşık %30 parçalandığı gözlemlenmiştir.



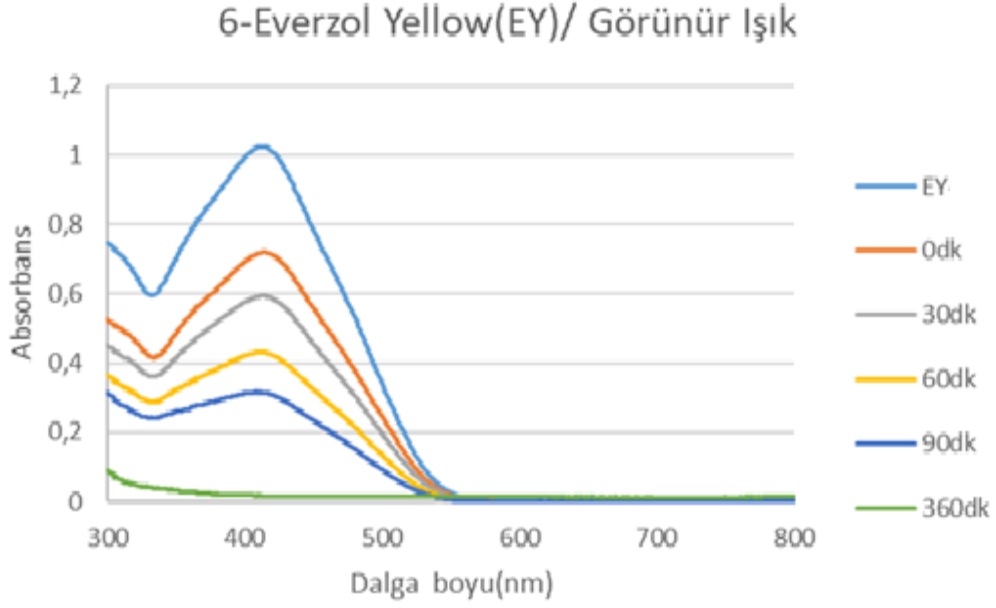
Şekil 6.92 Everzol Yellow 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO_2) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.92’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 4 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra yaklaşık % 85 parçalandığı gözlemlenmiştir.



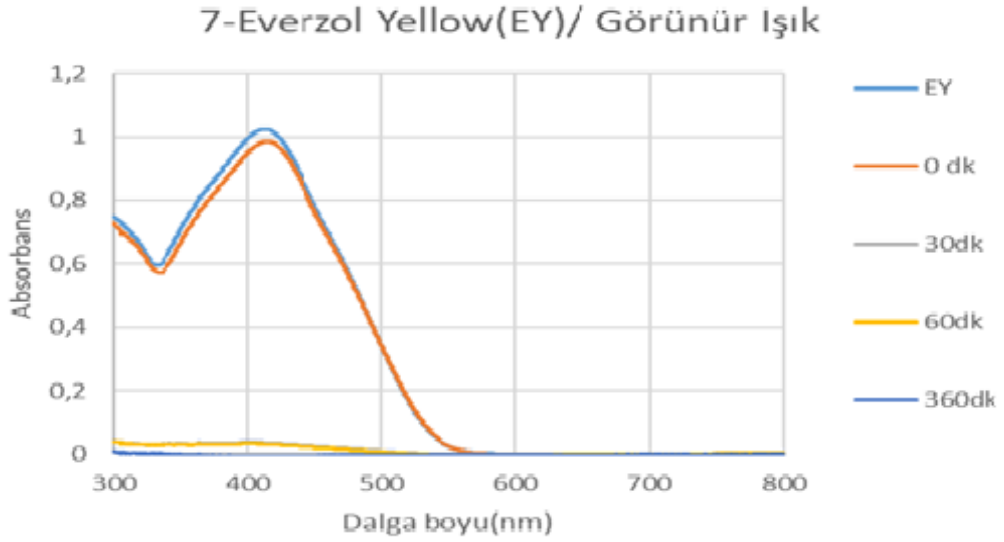
Şekil 6.93 Everzol Yellow 5 Nolu Fotokatalizör (5- Ag/TiO_2) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.93’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 5 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 210 dk sonra yaklaşık %85 parçalandığı gözlemlenmiştir.



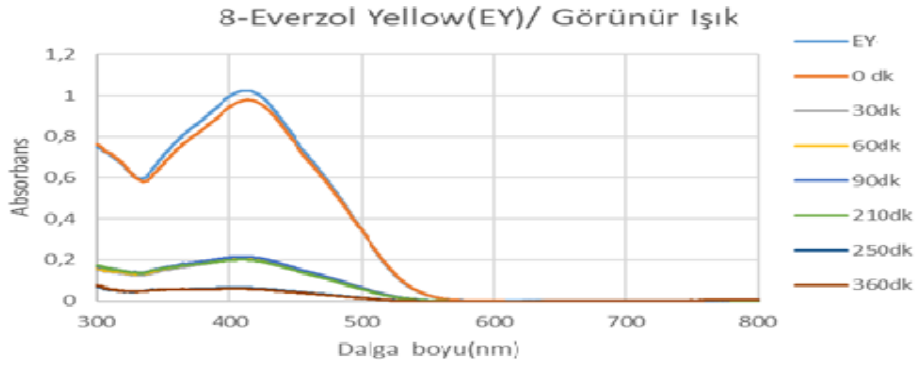
Şekil 6.94 Everzol Yellow 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.94’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 6 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.95 Everzol Yellow 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

Şekil 6.95’de görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 7 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra %100 parçalandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.96 Everzol Yellow 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/ TiO₂) ile Görünür Işık Altında Sulu Ortamda Parçalanması

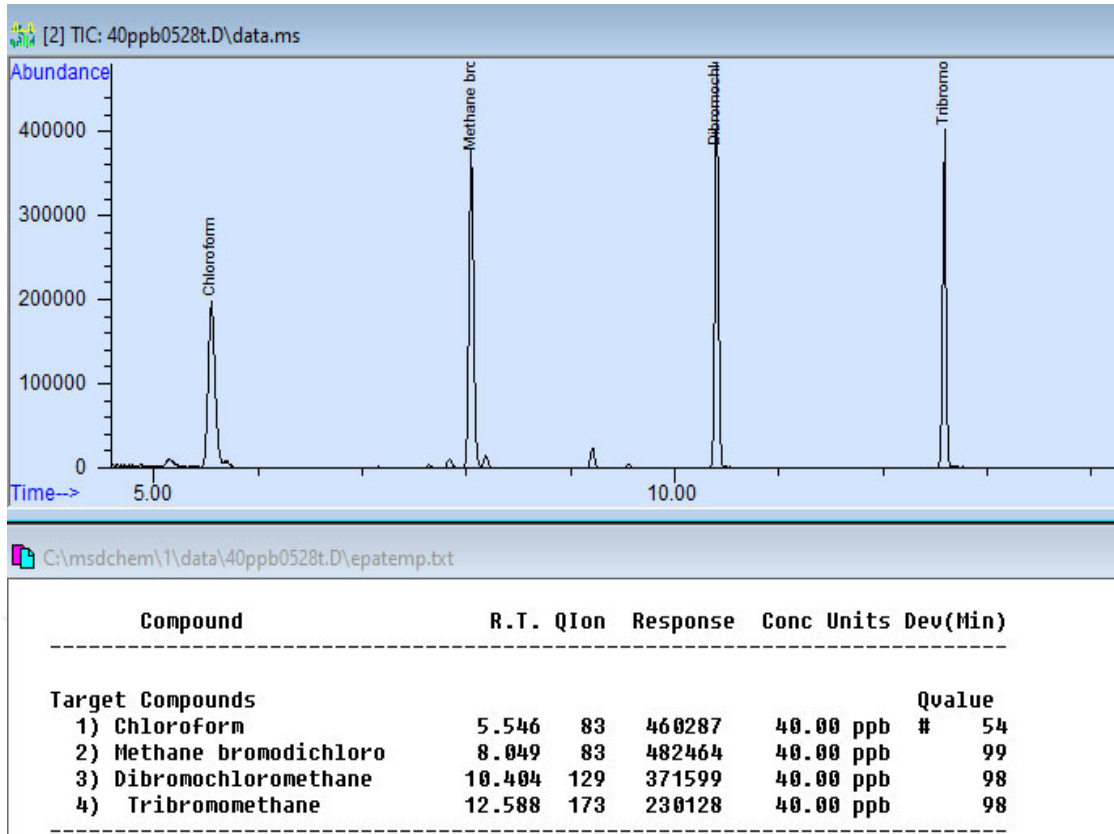
Şekil 6.96’da görüldüğü üzere everzol yellow sulu çözeltisinin, 8 nolu fotokatalizör ve görünür ışık etkisiyle 360 dk sonra yaklaşık % 95 parçalandığı gözlemlenmiştir.

6.3 Sentezlenen Nano Malzemelerin, Trihalometan (THM) Sulu Çözeltisi Üzerine Fotokatalitik Etkisi

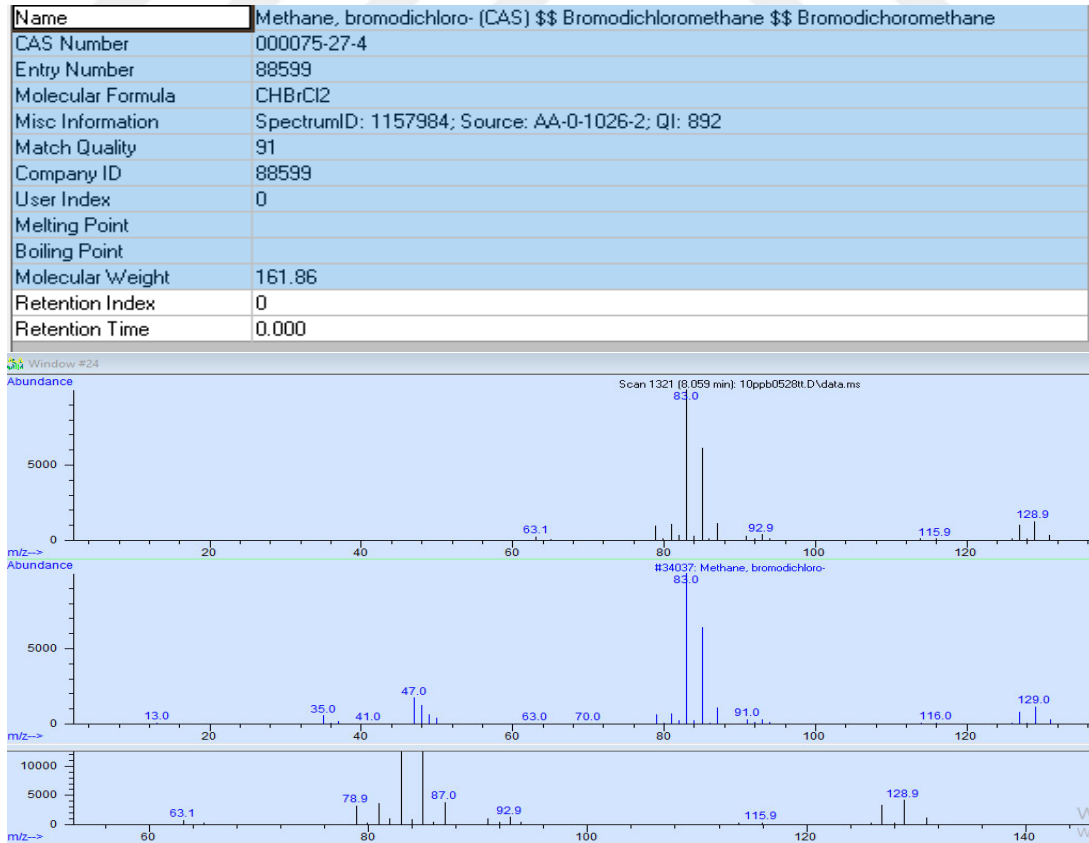
Trihalometan bileşiklerinin analizi GC/MS cihazı Purge & Trap tekniği ile yapılmış olup, standart madde olarak 4’ lü karışım trihalometan standardı kullanılmıştır. Trihalometan standart çözeltisi; Bromoform, Dibromoklorometan, Bromodiklorometan, Kloroform bileşiklerini içermektedir. Bu çalışmada dezenfeksiyon yan ürünleri olan trihalometan bileşiklerini içeren sentetik hazırladığımız sulu çözeltilerin, sentezlediğimiz fotokatalizörler ilavesiyle UV ve görünür ışık altında fotokatalitik parçalanması araştırılmıştır.

6.3.1 Trihalometan (THM) Bileşiklerinin Kromatogramları

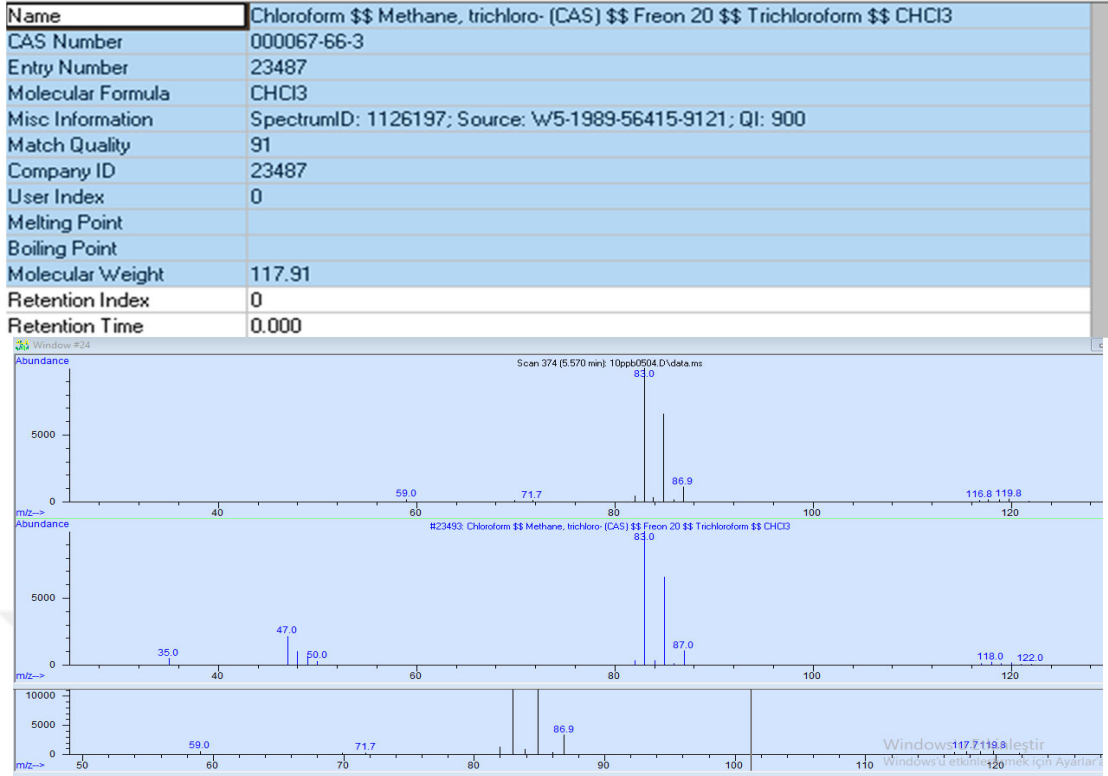
Trihalometanlar karışım halinde dört farklı bileşiği içerdiğinden kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Cihazda trihalometan bileşiklerini içeren maksimum 40-50 ppb olacak şekilde standart kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Bu kalibrasyon çalışmaları sonrası başlangıç derişimi bilinen hazırladığımız THM çözeltisi üzerine sentezlediğimiz nano katalizörlerin ilavesiyle, fotoreaktör de UV ve görünür ışık altında belirli sürelerde etkileşime bırakıldıktan sonra tekrar trihalometan konsantrasyonları GC/MS Purge & Trap cihazı ile ölçülerek aradaki farktan parçalanma oranları hesaplanmıştır. Aşağıdaki şekillerde THM standart çözeltisine (4 ‘lü mix) ait olan kromatogramlar ve MS spektrumları verilmiştir.



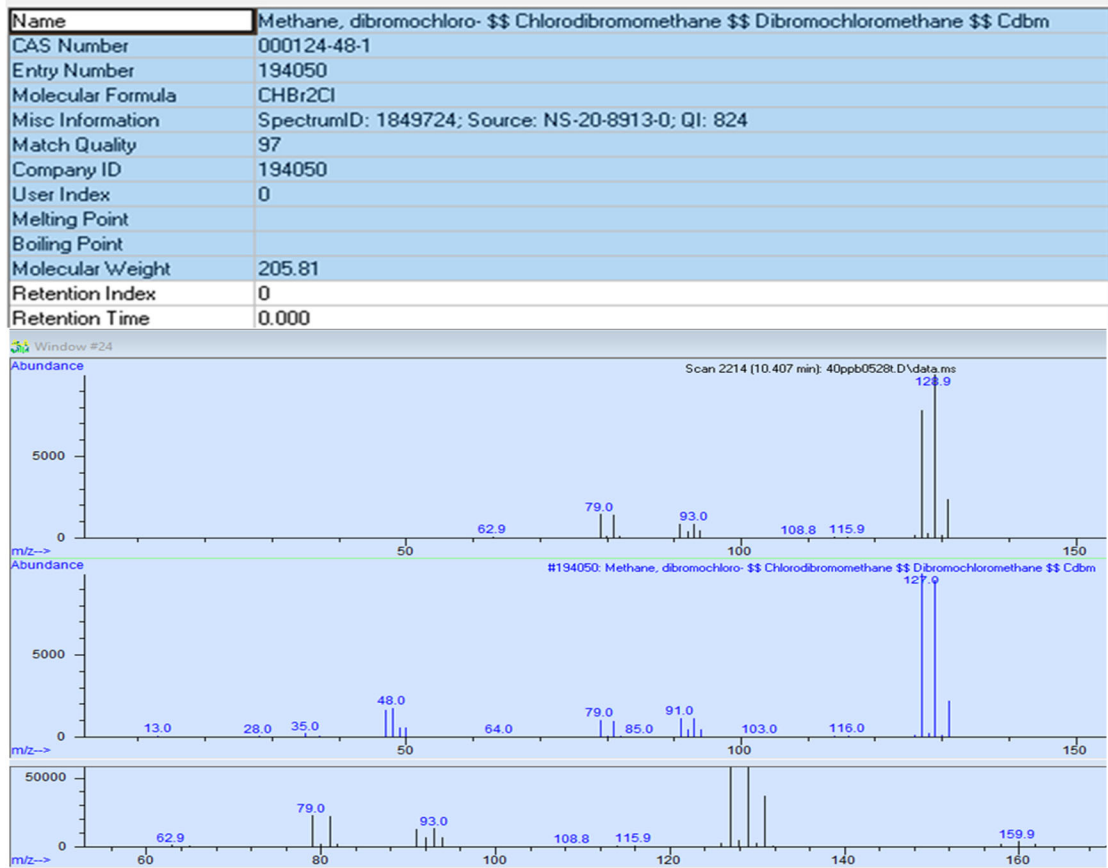
Şekil 6.97 Trihalometan Bileşiklerinin GC /MS Purge & Trap Cihazı Kromatogramları



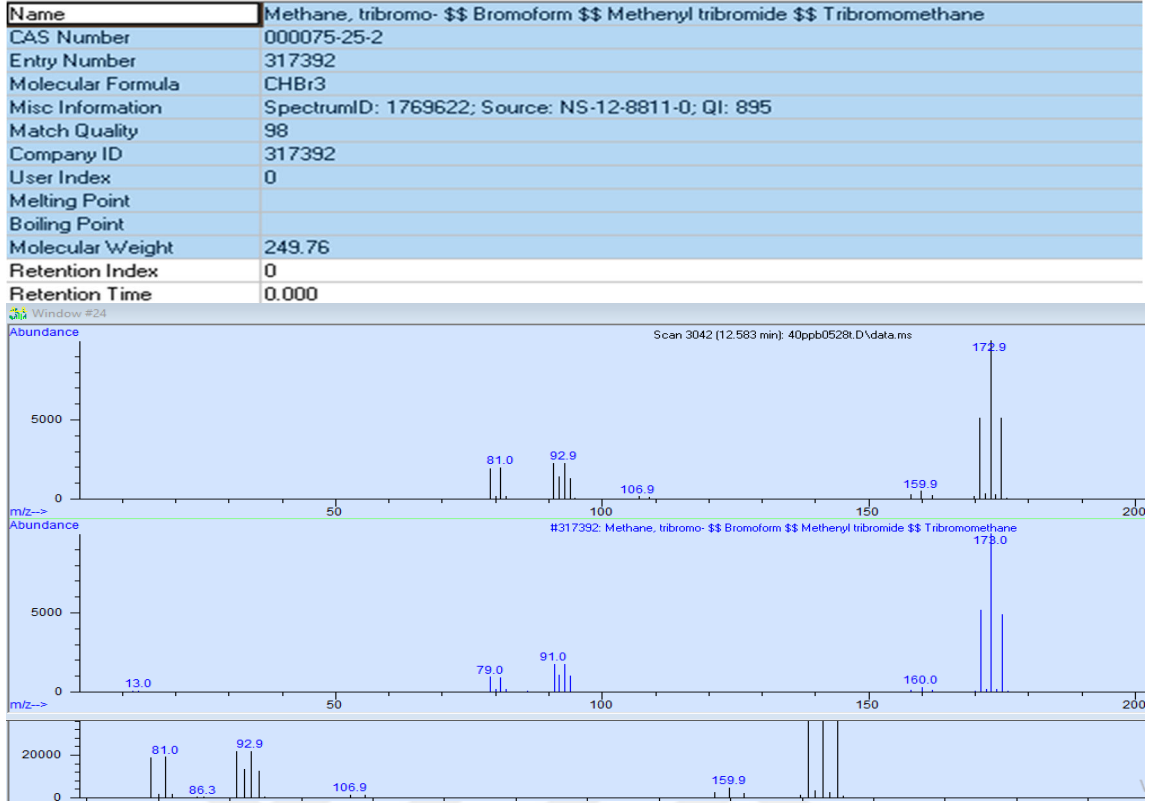
Şekil 6.98 Bromodiklorometan Bileşiğine ait MS Spektrumu



Şekil 6.99 Kloroform Bileşiğine ait MS Spektrumu



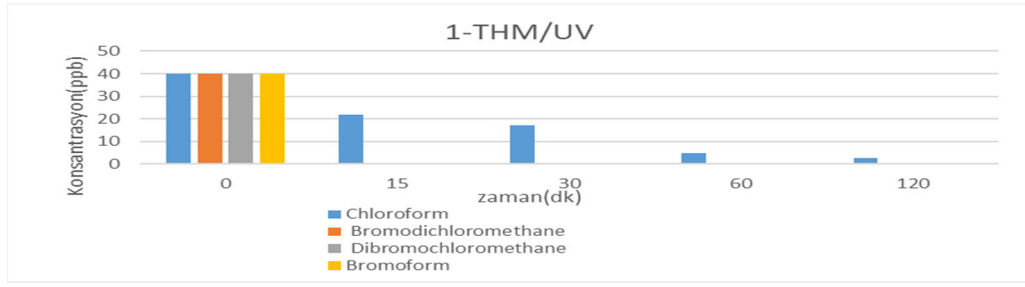
Şekil 6.100 Dibromoklorometan Bileşiğine ait MS Spektrumu



Şekil 6.101 Bromoform Bileşiğine ait MS Spektrumu

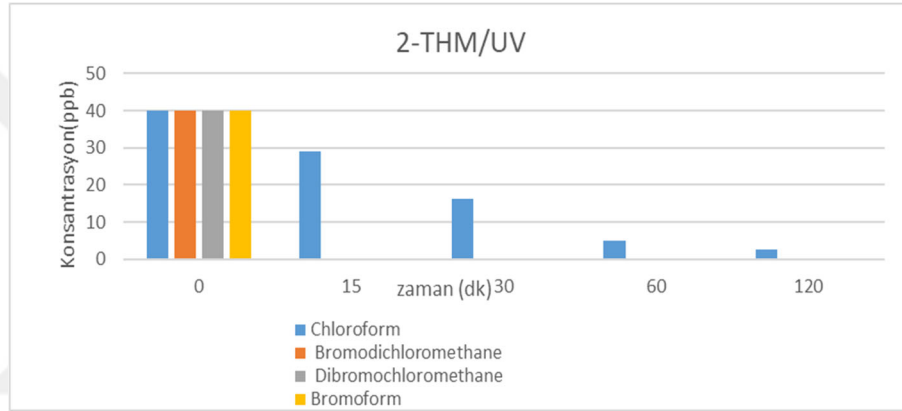
6.3.2 THM'lerin Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması GC/MS Analizi

Bu çalışmada hazırlanan sentetik THM çözeltisinden (40ppb) 50 ml olacak şekilde cam kaplara alındı. Toz haldeki fotokatalizörlerin herbirinden 0.1 g ayrı ayrı bu kaplara ilave edilerek, çözeltilerin dengeye gelmesi ve ardından ultrasonik banyoda karışmayı takiben numuneler fotoreaktörde UV ışına maruz bırakıldı. Bu esnada manyetik karıştırıcı vasıtasıyla çözeltinin karışımı sağlandı. Belirli sürelerde numune 0,45 μ m PTFE şırınga filtreden süzüldü. THM miktar ölçümleri Purge & Trap GC/MS cihazında analiz edildi. Çözeltideki başlangıç THM konsantrasyonu ile zamana bağlı alınan numunelerin konsantrasyon ölçüm değerlerinden trihalometan bileşiklerinin parçalanması hesaplandı. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için ayrı yapılmış olup parçalanma grafikleri aşağıda verilmiştir.



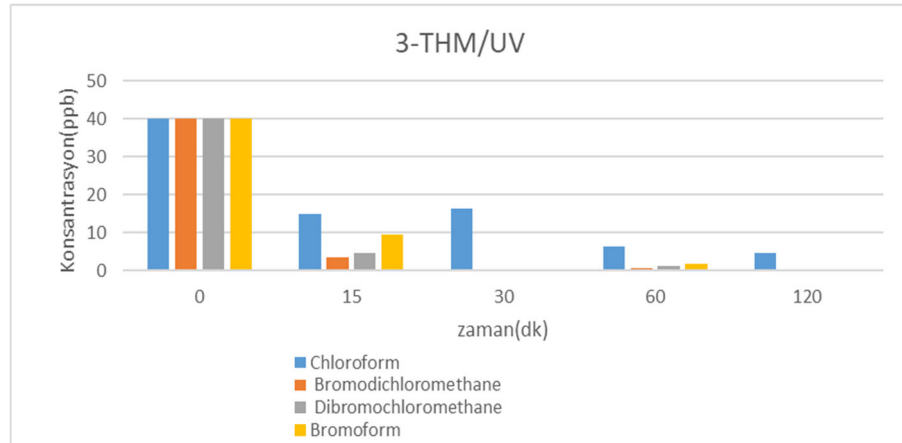
Şekil 6.102 Trihalometanların 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması

1 nolu fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında 120 dakika sonunda trihalometan bileşiklerinden bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan %100, Kloroform ise yaklaşık %94 parçalanmıştır.



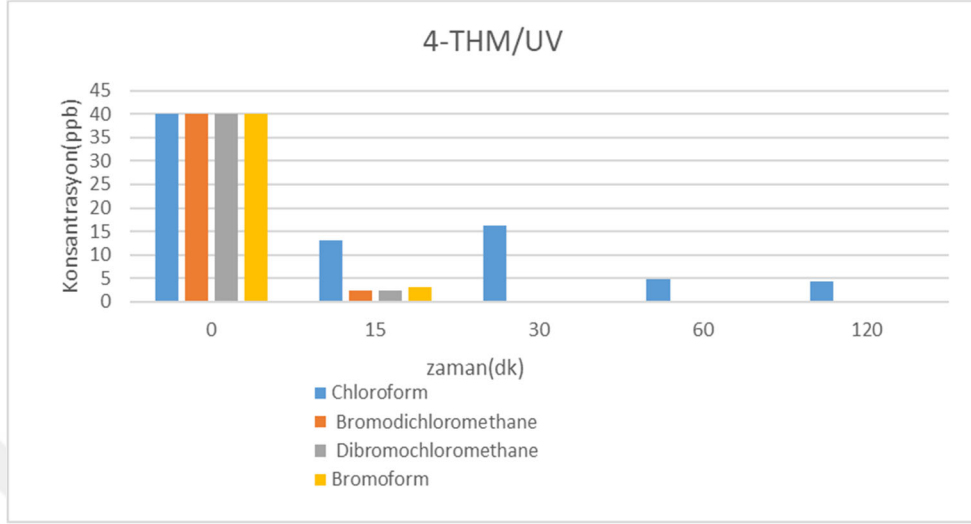
Şekil 6.103 Trihalometanların 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması

2 nolu fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında 120 dakika sonunda trihalometan bileşikleri; bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan %100, kloroform ise yaklaşık %93 parçalanmıştır.



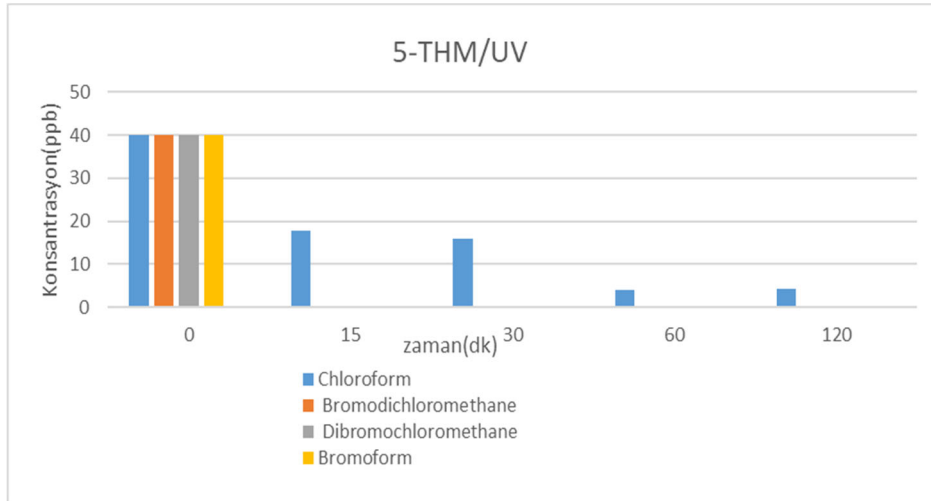
Şekil 6.104 Trihalometanların 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması

3 nolu fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında 120 dakika sonunda trihalometan bileşikleri; bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan %100, kloroform ise %88 parçalanmıştır.



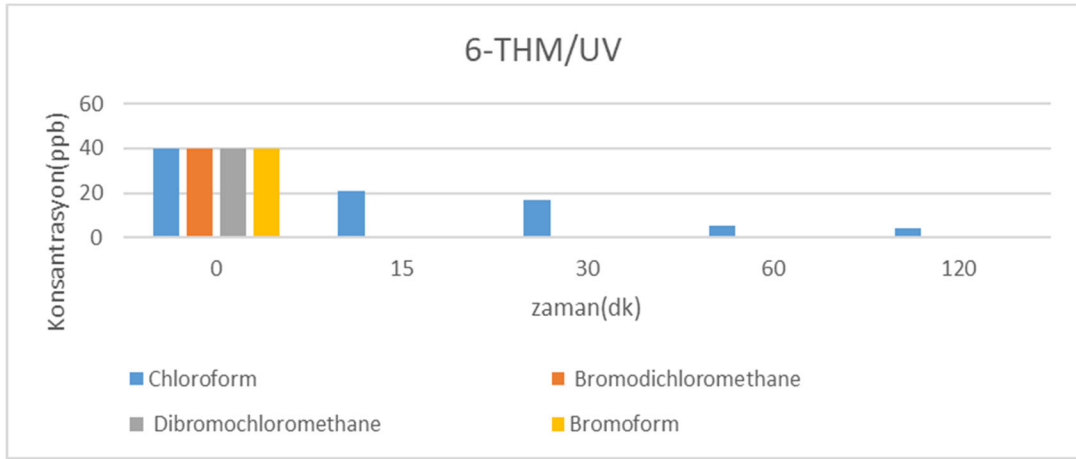
Şekil 6.105 Trihalometanların 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO_2) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması

4 nolu fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında 120 dakika sonunda trihalometan bileşikleri; bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan % 100, kloroform ise yaklaşık %89 parçalanmıştır.



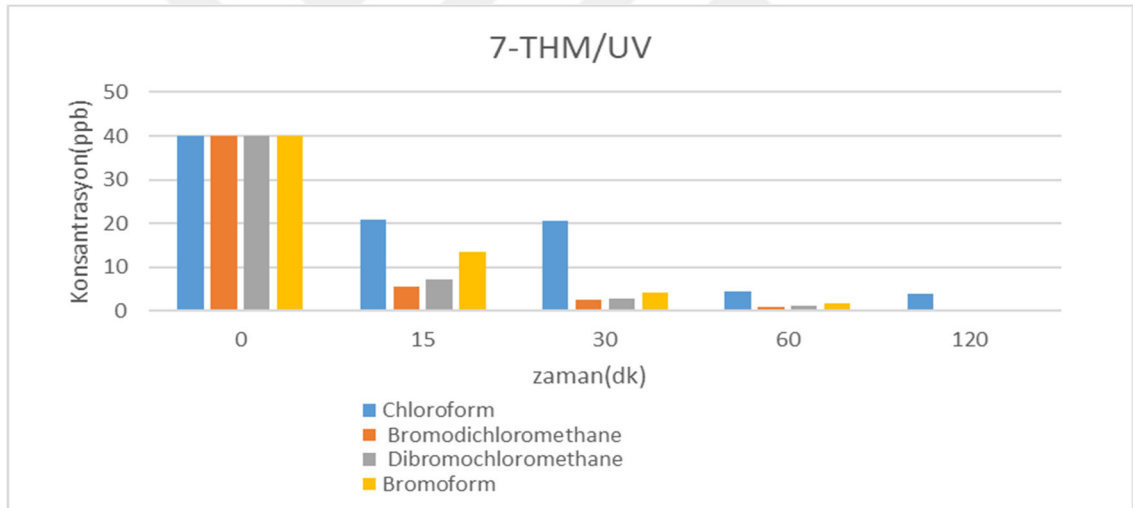
Şekil 6.106 Trihalometanların 5 Nolu Fotokatalizör (5- Ag/TiO_2) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması

5 nolu fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri; yaklaşık olarak bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan %100, kloroform ise %90 parçalanmıştır.



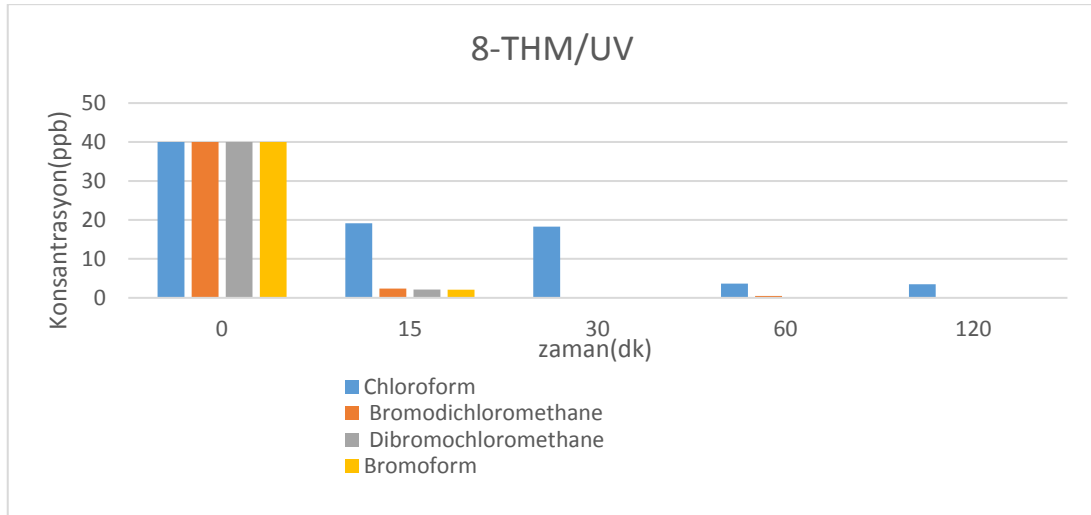
Şekil 6.107 Trihalometanların 6 Nolu Fotokatalizör(6-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması

6 nolu fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri; Bromoform, Dibromoklorometan, Bromodiklorometan %100, kloroform ise yaklaşık %89 parçalanmıştır.



Şekil 6.108 Trihalometanların 7 Nolu Fotokatalizör (7 -Fe/TiO₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması

7 nolu fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri; bromoform, dibromoklorometan, bromodiklormetan %100, kloroform ise yaklaşık %90 parçalanmıştır.

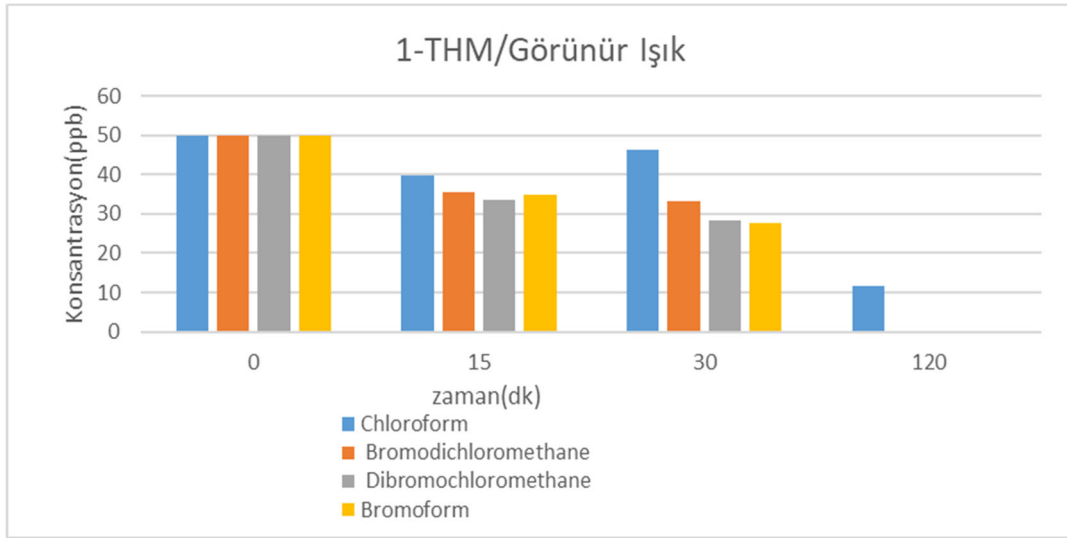


Şekil 6.109 Trihalometanların 8 Nolu Fotokatalizör (8-Zr/TiO₂) ile Sulu Ortamda UV Işın Altında Parçalanması

8 nolu fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında 120 dk sonra trihalometan bileşiklerinden bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan %100 kloroform ise yaklaşık %92 parçalanmıştır.

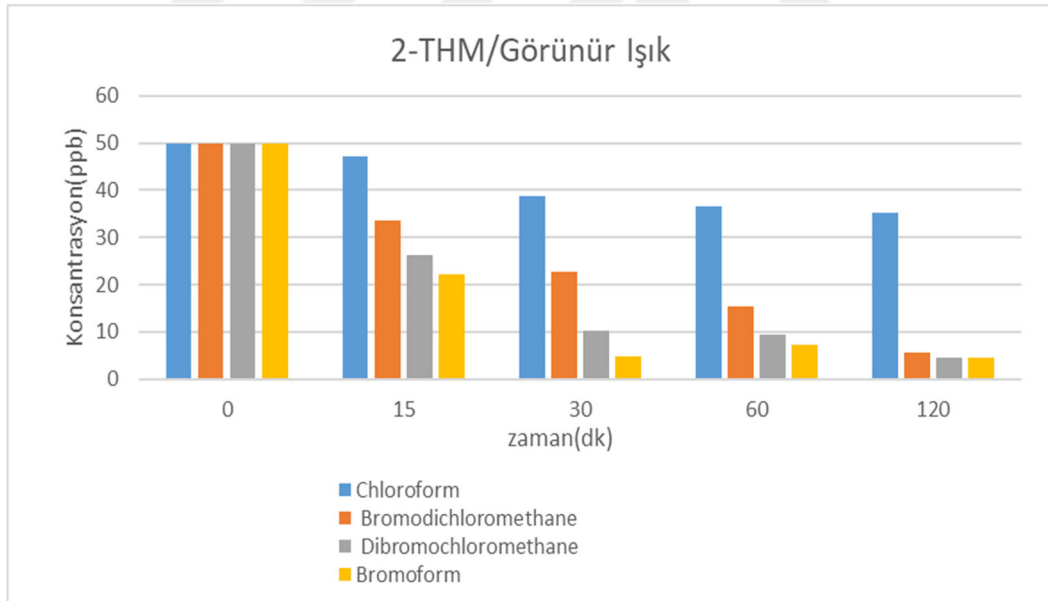
6.3.3 THM'lerin Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması GC/MS Analizi

Bu çalışmada hazırlanan sentetik THM çözeltisinden 50 ml olacak şekilde cam kaplara alındı. Toz haldeki fotokatalizörlerin herbirinden 0.1 g ayrı ayrı bu kaplara ilave edilerek, çözeltilerin dengeye gelmesi ve ardından ultrasonik banyoda karışmayı takiben fotoreaktörde görünür ışığa maruz bırakıldı. Bu esnada manyetik karıştırıcı vasıtasıyla çözeltinin karışımı sağlandı. Belirli sürelerde numuneler 0,45 µm PTFE şırınga filtreden süzüldü. THM miktar ölçümleri GC/MS Purge & Trap cihazında analiz edildi. Çözeltideki başlangıç trihalometan bileşikleri konsantrasyonu ile zamana bağlı alınan ölçüm değerlerinden trihalometan bileşiklerinin parçalanması hesaplanmıştır. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için ayrı yapılmış olup parçalanma grafikleri aşağıda verilmiştir



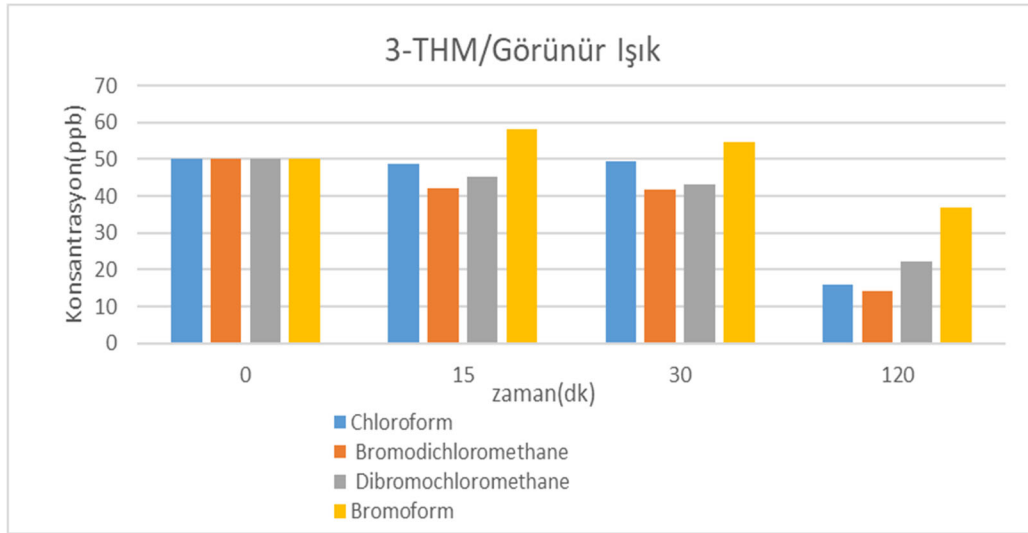
Şekil 6.110 Trihalometanların 1 Nolu (Fotokatalizör (1-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması

1 nolu fotokatalizör ilavesiyle görünür ışık altında 120 dk sonra trihalometan bileşiklerinden bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan %100, kloroform ise yaklaşık %76 parçalanmıştır.



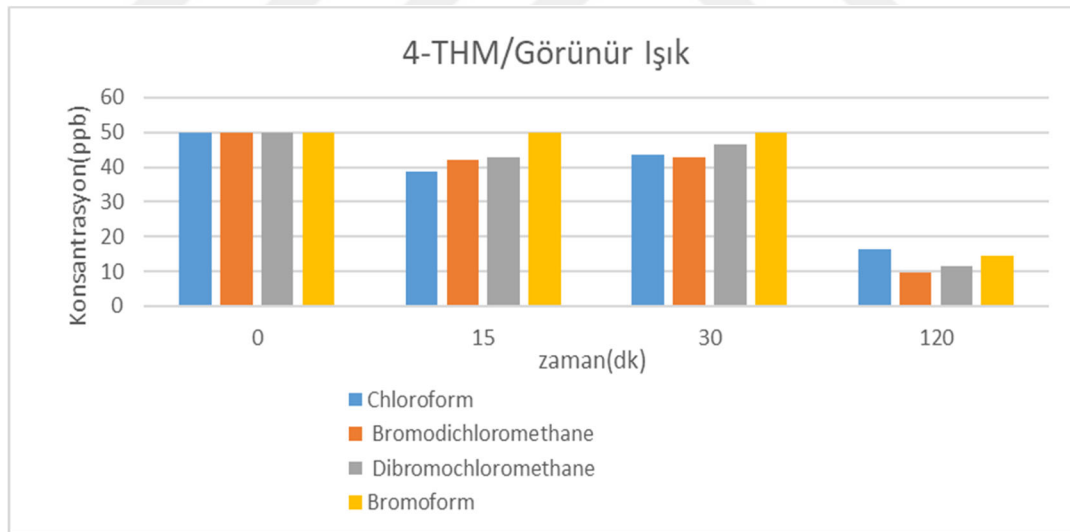
Şekil 6.111 Trihalometanların 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması

2 nolu fotokatalizör ilavesiyle görünür ışık altında 120 dk sonrası trihalometan bileşikleri; yaklaşık olarak bromoform %90, dibromoklorometan %91, bromodiklorometan %88 ve kloroform %29 parçalanmıştır.



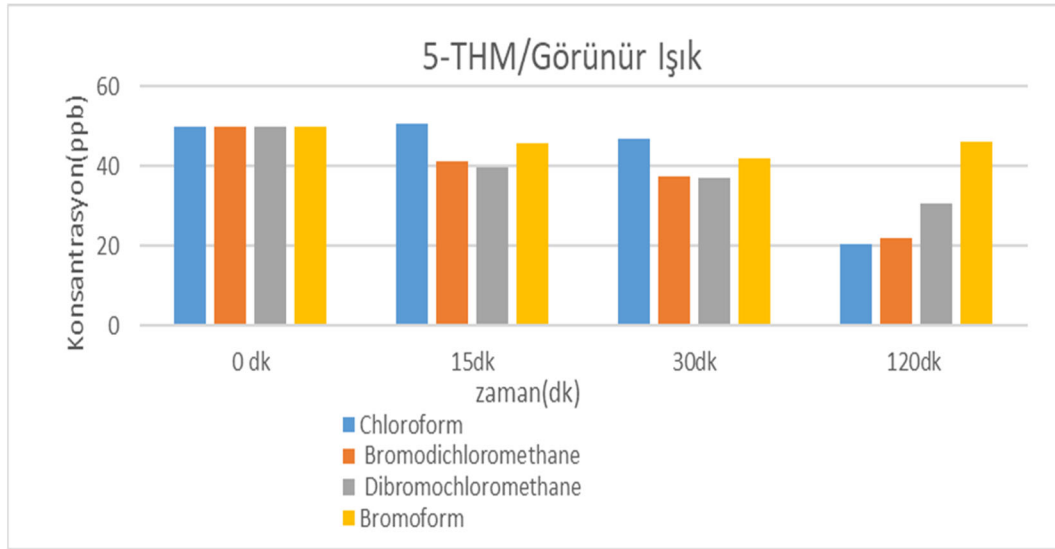
Şekil 6.112 Trihalometanların 3 Nolu Fotokatalizör(3-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması

3 nolu fotokatalizör ilavesiyle görünür ışık altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri; yaklaşık olarak bromoform %26, dibromoklorometan %55, bromodiklorometan %72 ve kloroform % 68 parçalanmıştır.



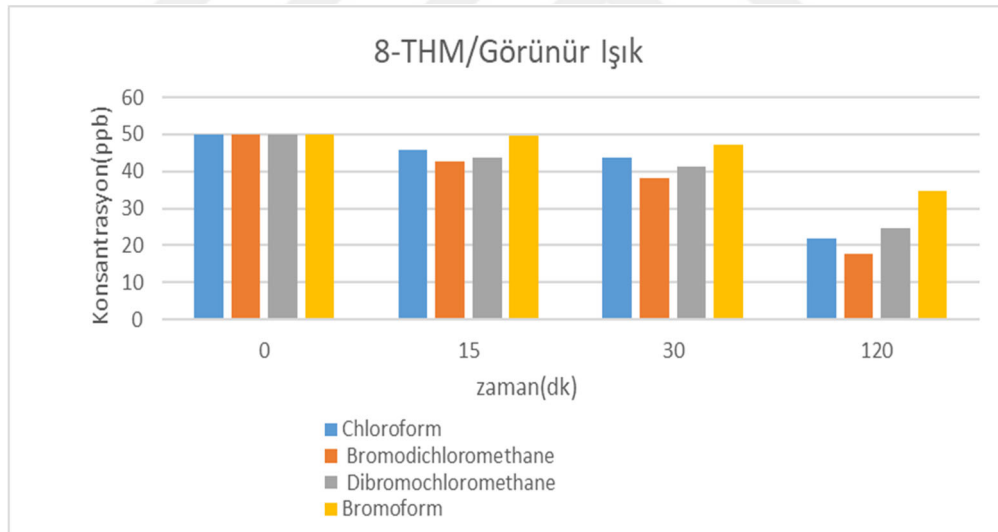
Şekil 6.113 Trihalometanların 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması

4 nolu fotokatalizör ilavesiyle görünür ışık altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri; yaklaşık olarak bromoform %71, Dibromoklorometan %76, Bromodiklorometan %80 ve Kloroform %67 parçalanmıştır.



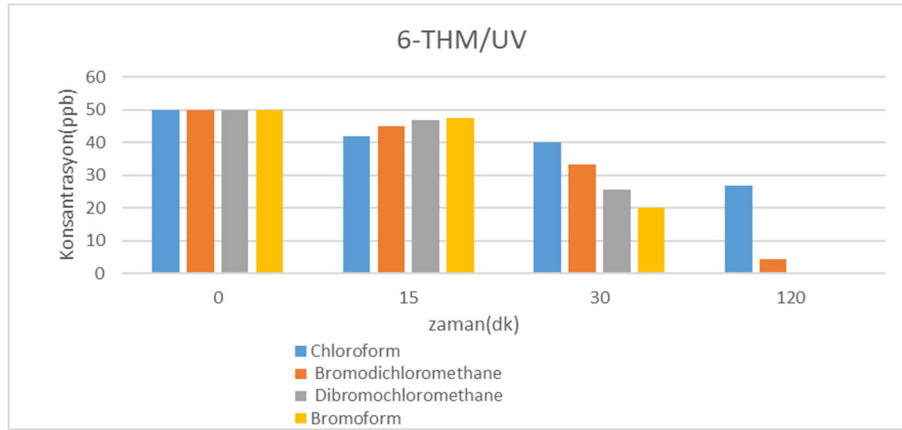
Şekil 6.114 Trihalometanların 5 Nolu Fotokatalizör (5-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması

5 nolu fotokatalizör ilavesiyle görünür ışık altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri yaklaşık olarak bromoform %8, dibromoklorometan %40, bromodiklorometan %55 ve kloroform %58 parçalanmıştır.



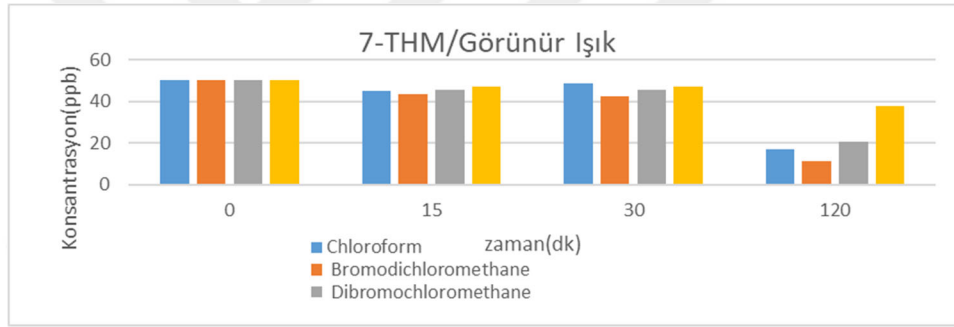
Şekil 6.115 Trihalometanların 8 Nolu Fotokatalizör (8-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması

8 nolu fotokatalizör ilavesiyle görünür ışık altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri; yaklaşık olarak bromoform %34, dibromoklorometan %50, bromodiklorometan %64 ve kloroform %56 parçalanmıştır.



Şekil 6.116 Trihalometanların 6 Nolu Fotokatalizör(6-Ag/TiO₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması

6 nolu fotokatalizör ilavesiyle görünür ışık altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri; bromoform ve dibromoklorometan %100, yaklaşık olarak bromodiklorometan %91 ve kloroform %46 parçalanmıştır.



Şekil 6.117 Trihalometanların 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO₂) ile Sulu Ortamda Görünür Işık Altında Parçalanması

7 nolu fotokatalizör ilavesiyle görünür ışık altında 120 dk sonra trihalometan bileşikleri; yaklaşık olarak bromoform %24, dibromoklorometan %59, bromodiklorometan %78 ve kloroform %66 parçalanmıştır.

6.4 Sentezlenen Nano Malzemelerin Zeytin Karasuyu Üzerinde Fotokatalitik Etkisi

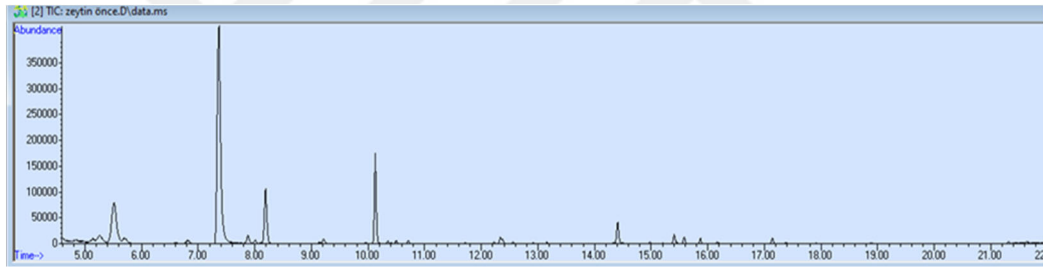
6.4.1 Zeytin Karasuyunun UV/O₂ Ortamında Fotokatalitik Yöntemle Parçalanması, GC/MS Cihazı ile Analizi ve Değerlendirilmesi

Ayvalık yöresinden temin edilen Zeytin Karasuyu numunesi nanokatalizör ilavesi olmadan başlagıç kromotogramını almak için 1/20 seyreltik numune 0,45 µm PTFE filtreden süzülerek, GC/MS Purge & Trap cihazında analiz edilmiştir. Bu

metodun özelliği dolayısıyla kromatogram ve MS spektrumlarında görüleceği üzere zeytin karasuyu içindeki genellikle uçucu bileşikler tespit edilmiştir. Aşağıda zeytin karasuyunun GC/MS analiz çalışması ile tespit ettiğimiz bileşikler tüm zeytin karasuyu kompozisyonunu temsil etmemekte olup, sadece kullanılan metod ve tekniklere özgü olarak çıkan sonuçlardır. Diğer LC/MS /MS vb. tekniklerle kolon, metod şekli değiştirilerek zeytin karasuyunu içeriği daha detaylı analiz edilebilmektedir.

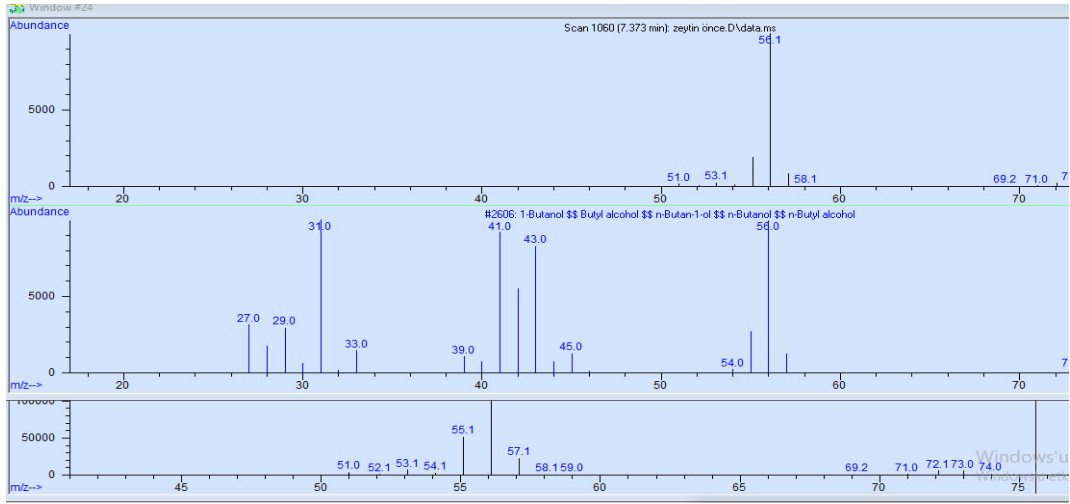
Ayrıca bu çalışmada fotoreaktörde UV/O₂ altında zeytin karasuyu üzerine sentezlediğimiz fotokatalizörler ilavesi sonrası zeytin karasuyunun fotokatalitik olarak parçalanması ve renk giderimi araştırılmıştır.

UV Öncesi: Zeytin karasuyu 1/20 seyreltik olarak nanokatalizör ilave etmeksizin 0,45 µm PTFE filtreden süzüldü. GC/MS Purge & Trap cihazında analiz edildi. Aşağıda Şekil 6.118 de elde edilen kromatogram verilmiştir.



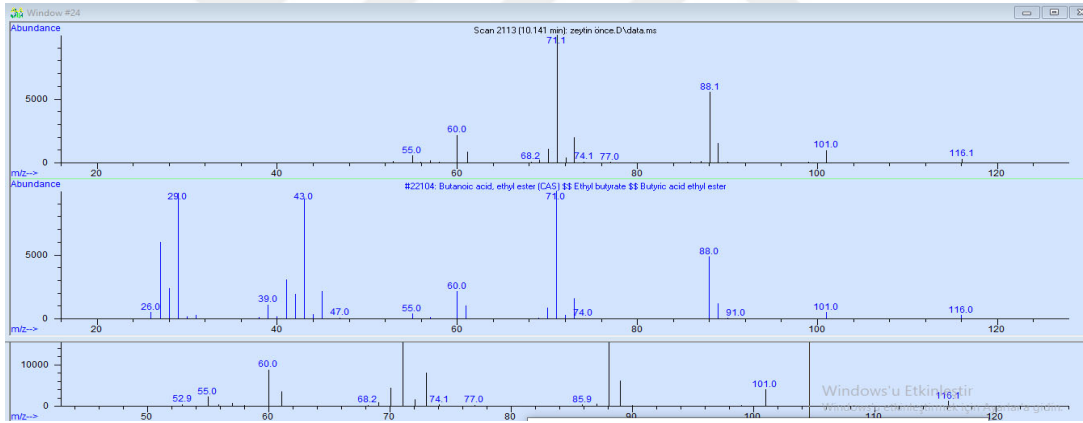
Şekil 6.118 Zeytin Karasuyu (1/20 Seyreltik) Nanokatalizör İlavesiz Purge & Trap GC/MS Kromatogramı

Yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abudance gösteren piklerin cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması ve kütlelerine göre (m/z) ayrımı sonucunda; butil alkol, butanoik asit metil esteri, butanoik asit etil esteri, butanoik asit propil esteri ve benzaldehit pikleri olduğu tespit edilmiştir. Yüksek abudance gösteren kromatogram piklerinin bir kısmına ait kütle spektrumları aşağıda şekil 6.118-6.123 arasında verilmiştir.



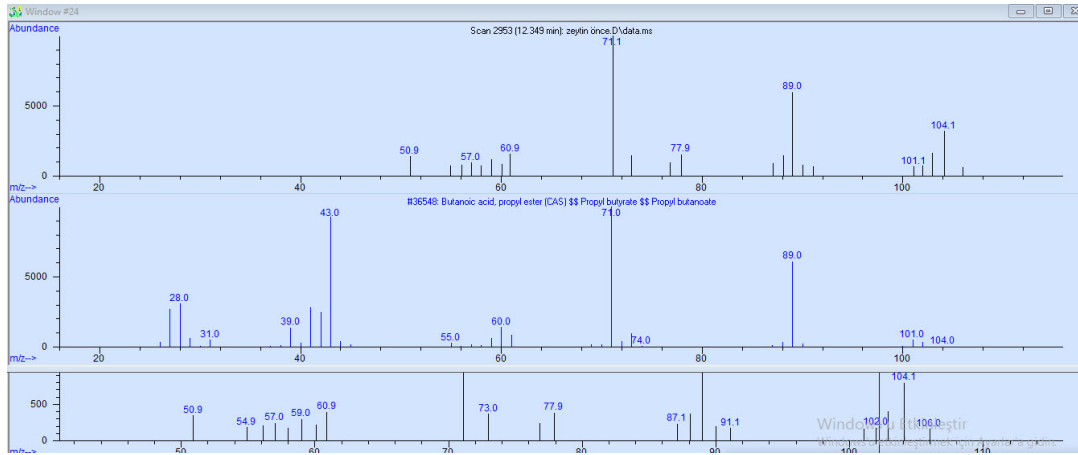
Şekil 6.119 Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (1- Butanol Kütle Spektrumu)

Şekil 6.119’da görüldüğü üzere zeytin karasuyunun GC/MS kromotogramı piklerinin cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması sonrası baskın piklerin bir tanesinin bütanol olduğu tespit edilmiştir.



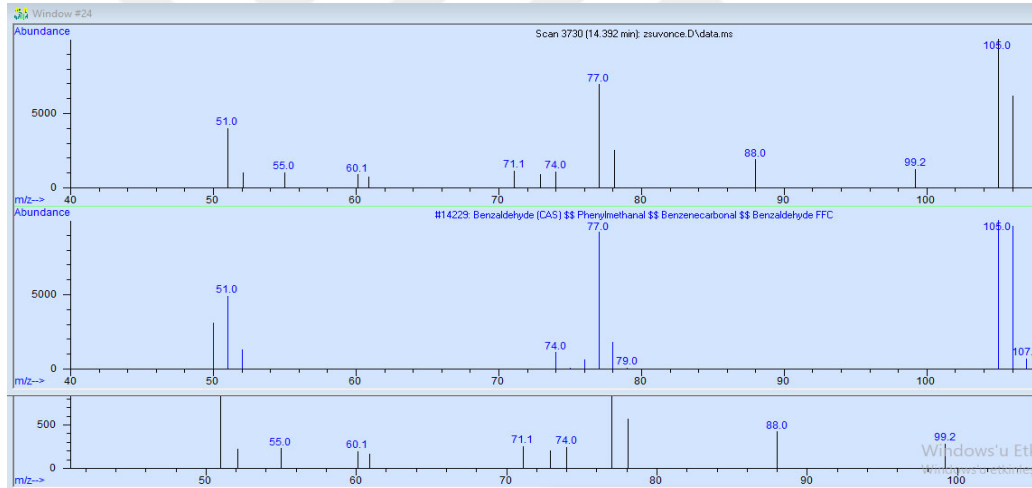
Şekil 6.120 Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (Butanoik Asit Etil Esteri Kütle Spektrumu)

Şekil 6.120’de görüldüğü üzere zeytin karasuyunun GC/MS kromotogramı piklerinin cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması sonrası baskın piklerden bir tanesinin bütanoik asit etil ester olduğu tespit edilmiştir.



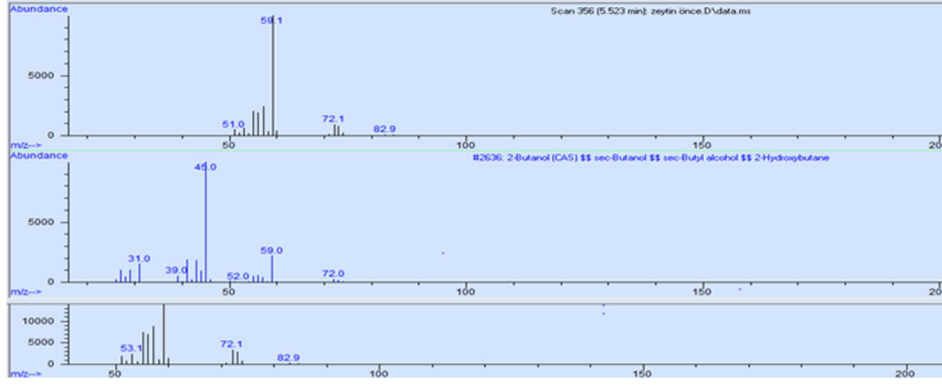
Şekil 6.121 Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (Bütanoik Asit Propil Esteri Kütle Spektrumu)

Şekil 6.121’de görüldüğü üzere zeytin karasuyunun GC/MS kromatogramı piklerinin cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması sonrası baskın piklerin bir diğerinin bütanoik asit propil ester olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.122 Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (Benzaldehit Kütle Spektrumu)

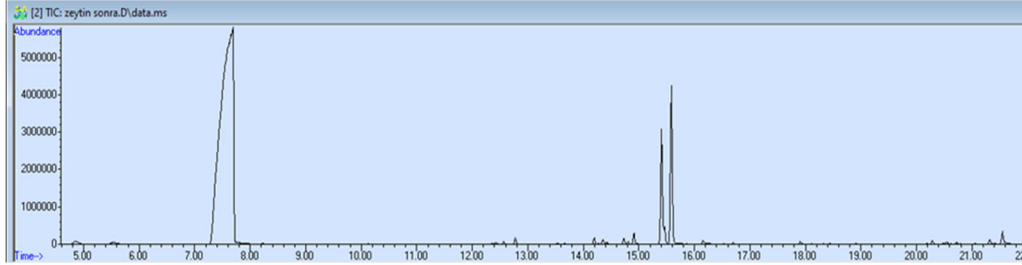
Şekil 6.122’de görüldüğü üzere zeytin karasuyunun GC/MS kromatogramı piklerinin cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması sonrası baskın piklerin bir diğerinin benzaldehit olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.123 Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) Purge & Trap GC/MS Cihazı ile Analizi (2-Bütanol Kütle Spektrumu)

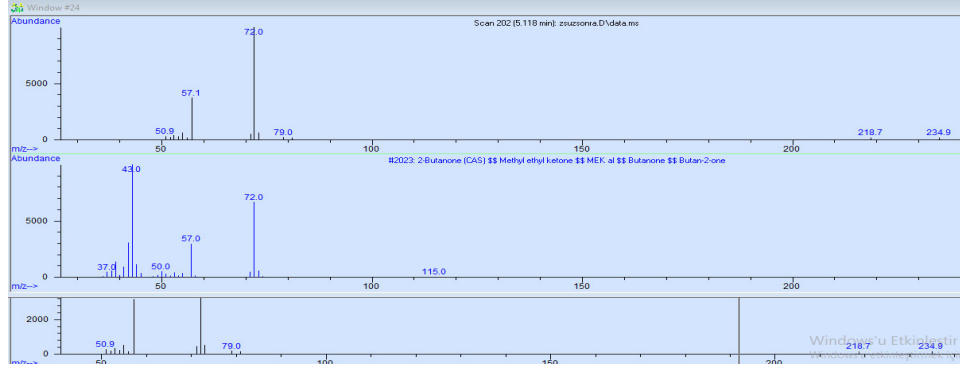
Şekil 6.123’de görüldüğü üzere zeytin karasuyunun GC/MS kromatogramının cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması sonrası baskın piklerin bir diğerrinin 2-bütanol olduğu tespit edilmiştir.

UV Sonrası; Zeytin karasuyu 1/20 seyreltik olarak fotokatalizör ilave etmeksizin fotoreaktörde UV/O₂ ortamında 120 dk bekletme sonrası 0,45 µm PTFE filtreden süzöldü. GC/MS Purge & Trap cihazında analiz edildi. Aşağıda şekil 6.124- ‘de elde edilen kromatogramlar verilmiştir.



Şekil 6.124 Zeytin Karasuyu (1/20 Seyreltik) UV Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

Yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abudance gösteren piklerin cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması ve kütlelerine göre (m/z) ayrımı sonucunda; yüksek miktarda butil alkol ve n-bütanal, 2 etil hekzanol, siklohekzan 1,6 dietil, 2 hekzanal 2 etil ve metil etil keton pikleri tespit edilmiştir.

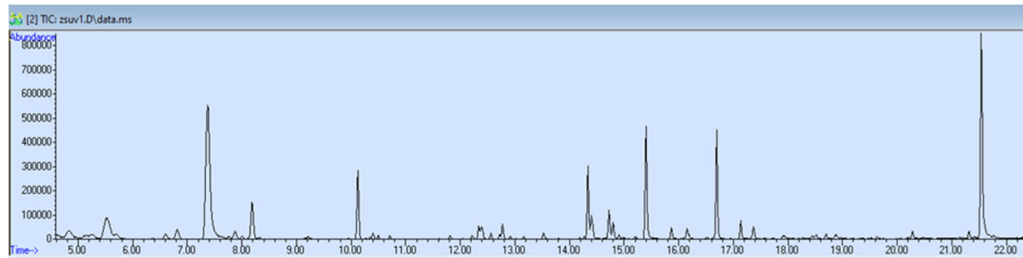


Şekil 6.125 Zeytin Karasuyunun (1/20 Seyreltik) UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Analizi (Metil Etil Ketona ait Kütle Spektrumu)

Şekil 6.125’de görüldüğü üzere zeytin karasuyunun UV ışın altında 120 dk bekletildikten sonra GC/MS cihazı ile yapılan analiz sonucu elde edilen piklerin cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması sonrası baskın piklerin bir tanesinin ise metil etil keton olduğu tespit edilmiştir.

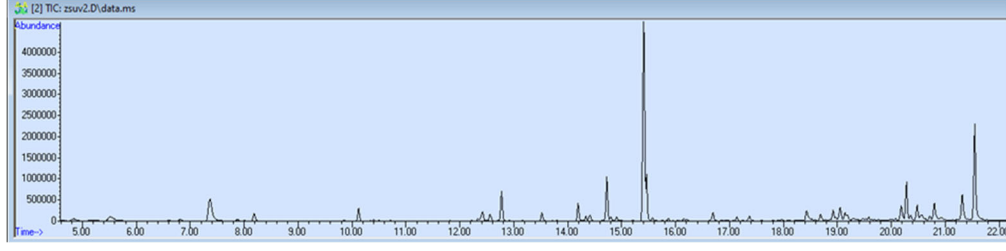
Fotokatalitik çalışmada ise;

Zeytin karasuyundan (1/20 seyreltik) 50 ml erlenlere alındı. Üzerine toz haldeki fotokatalizörden her birinden erlenlere 0,1 gram ilave edildi. Bu işlemler herbir katalizör için aynı şekilde gerçekleştirildi. Hazırlanan numuneler fotoreaktöre konuldu. Fotoreaktördeki numuneler manyetik karıştırıcı ile karışma sağlanarak 120 dk boyunca sürekli UV ışın altında saf oksijen gazı geçirildi. Süre bitiminde fotokatalizörleri içeren zeytin karasuyu numuneleri 0,45 µm PTFE filtreden süzülerek GC/MS Purge & Trap cihazında analiz edildi.



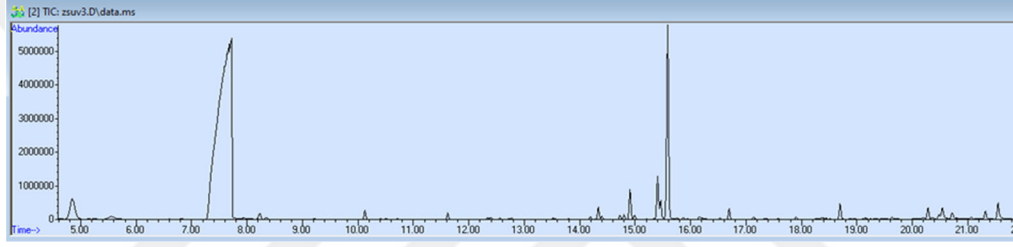
Şekil 6.126 Zeytin Karasuyu (1/20 Seyreltik) 1 Nolu fotokatalizör ilavesi UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

1 nolu fotokatalizörle yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abudance gösteren piklerin cihaz MS kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol, butanoik asit metil esteri, butanoik asit etil esteri, 2 etil hekzanol pikleri tespit edilmiştir.



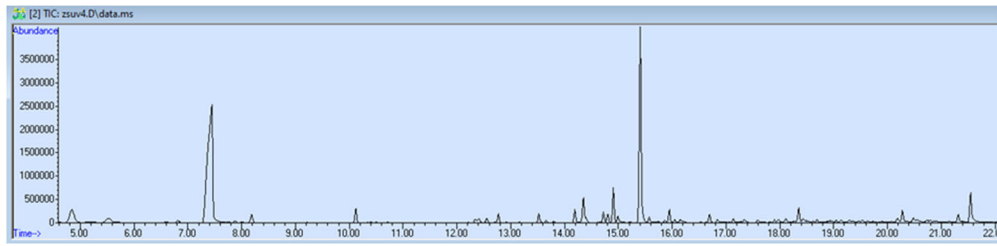
Şekil 6.127 Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 2 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

2 nolu fotokatalizörle yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abudance gösteren piklerin cihaz kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol, butanoik asit metil esteri, butanoik asit etil esteri, metil butil eter, 2 etil hekzanol pikleri tespit edilmiştir.



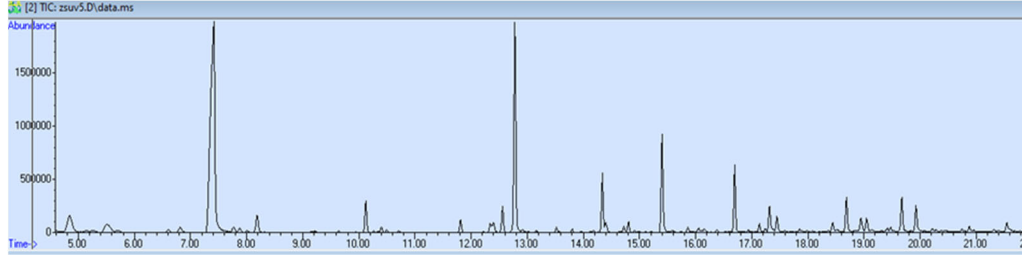
Şekil 6.128 Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 3 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

3 nolu fotokatalizörle yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abudance gösteren piklerin cihaz kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol, butanoik asit metil esteri, butanoik asit etil esteri, butanal, n-butil eter, 2 etil hekzanol pikleri tespit edilmiştir.



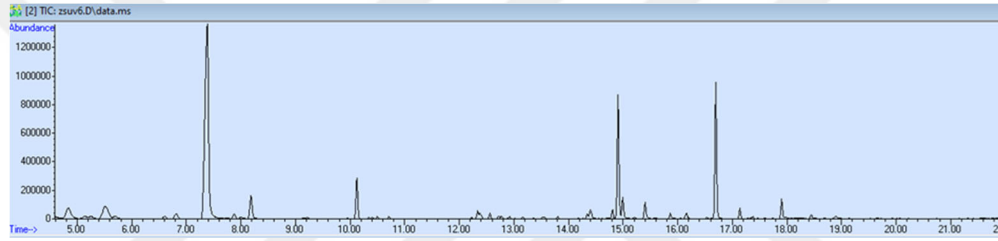
Şekil 6.129 Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 4 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

4 nolu fotokatalizörle yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abudance gösteren piklerin cihaz kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol, butanoik asit metil esteri, butanoik asit etil esteri, 2 etil 1.hekzanol pikleri tespit edilmiştir.



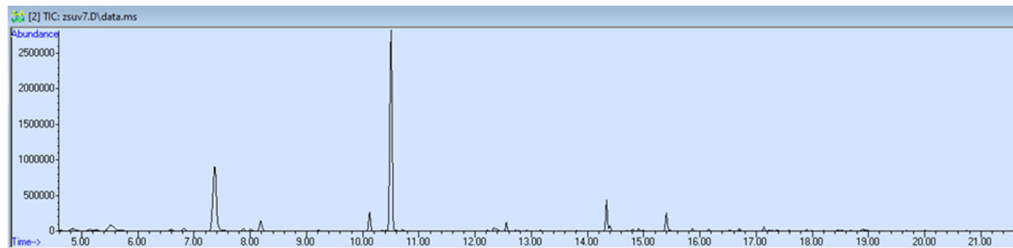
Şekil 6.130 Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 5 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

5 nolu fotokatalizörle yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abundance gösteren piklerin cihaz kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol ve n-heptanol, 1 hekzanol 2 etil, butanoik asit metil esteri, butanoik asit butil esteri, 2 etil hekzanol pikleri tespit edilmiştir.



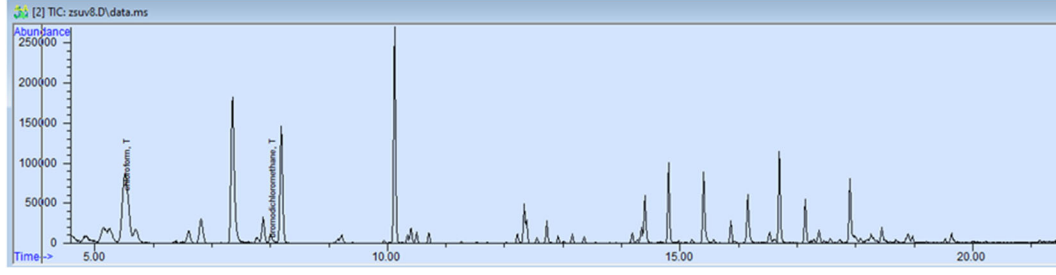
Şekil 6.131 Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 6 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

6 nolu fotokatalizörle yapılan analiz sonu elde edilen kromatogramlarda yüksek abundance gösteren piklerin cihaz kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol, 2 bütanol, n-bütanal (butraldehit), butanoik asit metil esteri, butanoik asit etil esteri, 2etil 1hekzanol, 2 etil 2 hekzanal pikleri tespit edilmiştir.



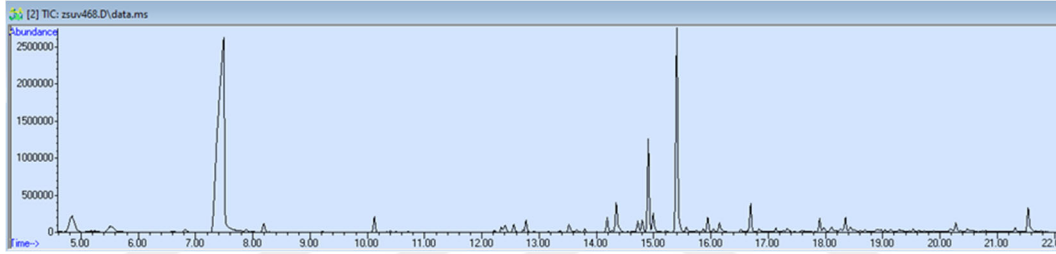
Şekil 6.132 Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 7 Nolu fotokatalizör ilavesi ve UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

7 nolu fotokatalizörle yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abundance gösteren piklerin cihaz kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol, n-butramide, butanoik asit butil esteri, butanoik asit etil esteri ve asetik asit butil esteri pikleri tespit edilmiştir.



Şekil 6.133 Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 8 Nolu fotokatalizör ilavesi UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

8 nolu fotokatalizörle yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abudance gösteren piklerin cihaz kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol, 2 bütanol, butanoik asit metil esteri, butanoik asit etil esteri, butanoik asit propil esteri, benzaldehit pikleri tespit edilmiştir.



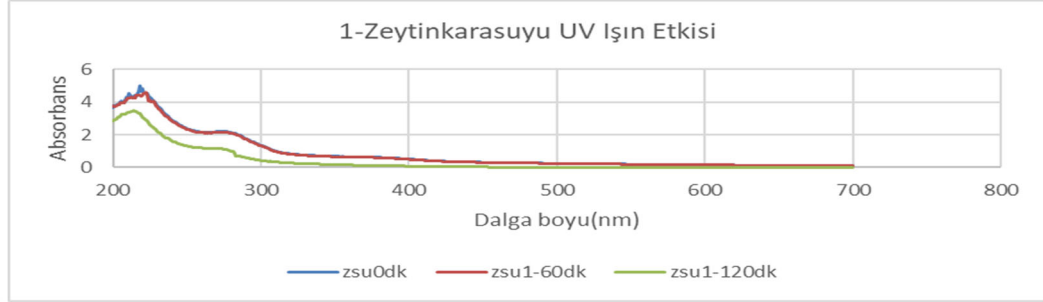
Şekil 6.134 Zeytin Karasuyuna (1/20 Seyreltik) 4,6,8 Nolu fotokatalizör ilavesi UV/O₂ Sonrası Purge & Trap GC/MS Cihazı Kromatogramı

4,6,8 nolu fotokatalizörlerin birlikte ilavesiyle yapılan analiz sonucu elde edilen kromatogramlarda yüksek abudance gösteren piklerin cihaz kütüphanesiyle kıyaslanması sonucunda; yüksek miktarda butil alkol ve butanoik asit etil esteri, butanal, n-butil eter, 2,3 dimetil hekzanol pikleri tespit edilmiştir.

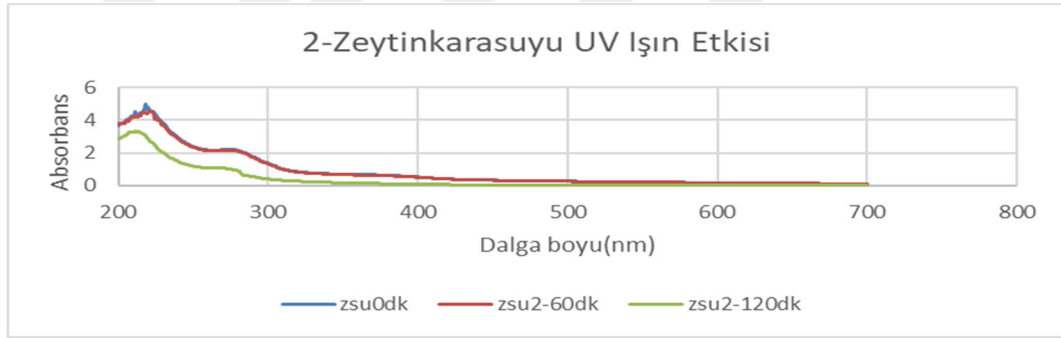
6.4.2 Zeytin Karasuyunun UV Işın Altında Fotokatalitik Yöntemle Parçalanması ve UV-Vis Spektrometre Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada 1/20 seyreltilmiş zeytin karasuyundan 100 ml alınarak numunenin üzerine 0.1 g fotokatalizör ilave edildi. Açık kahverengi haldeki çözeltinin dengeye gelmesinin sonrası manyetik karıştırıcı üzerinde fotoreaktörde 120 dakika süresince UV ışına maruz bırakıldı. 60dk ve 120 dk sürelerde numune 0.22 µm PTFE şırınga filtreden süzülerek UV-Visible Spektrometrede 200-800 nm aralığında spektrumlar alındı. Bu işlemler herbir fotokatalizör için ayrı ayrı yapıldı. Başlangıçtaki 1/20 seyreltik zeytin karasuyu spektrum grafiklerindeki absorbans değerlerindeki

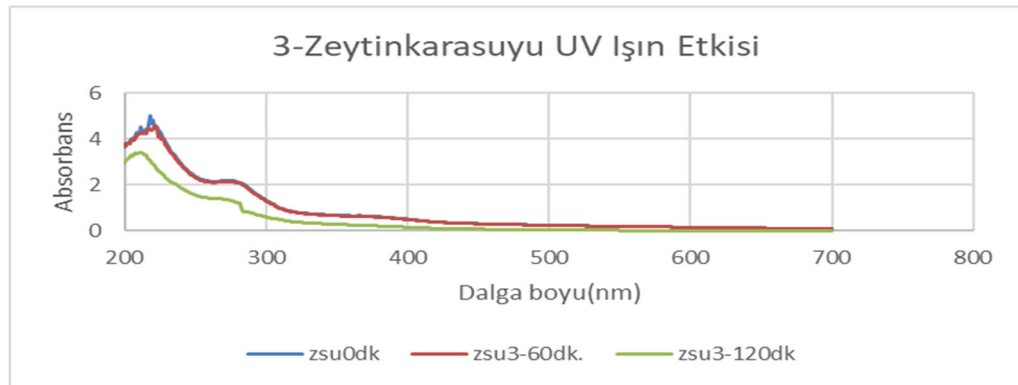
azalmadan görüleceği üzere fotokatalizör ilavesiyle UV ışın altında zeytin karasuyunun parçalanabileceği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada zeytin karasuyu kısaltması zsu şeklinde olup, fotokatalizör ilavesi durumunda zsu- dan sonra fotokatalizörün numarası gelmektedir. Bu işlemler tüm fotokatalizörler için ayrı yapılmış olup parçalanma spektrumları aşağıda verilmiştir.



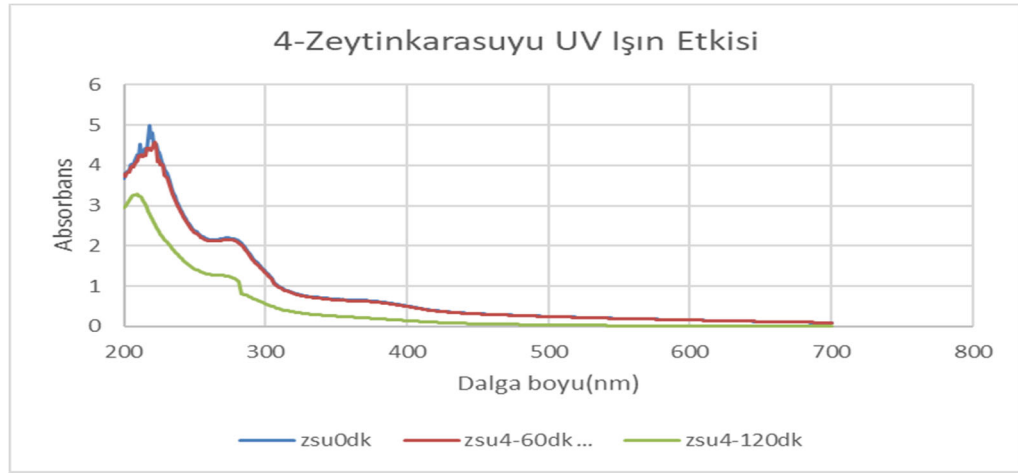
Şekil 6.135 1 Nolu Fotokatalizörün (1-Ag/TiO₂) UV Işın Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi



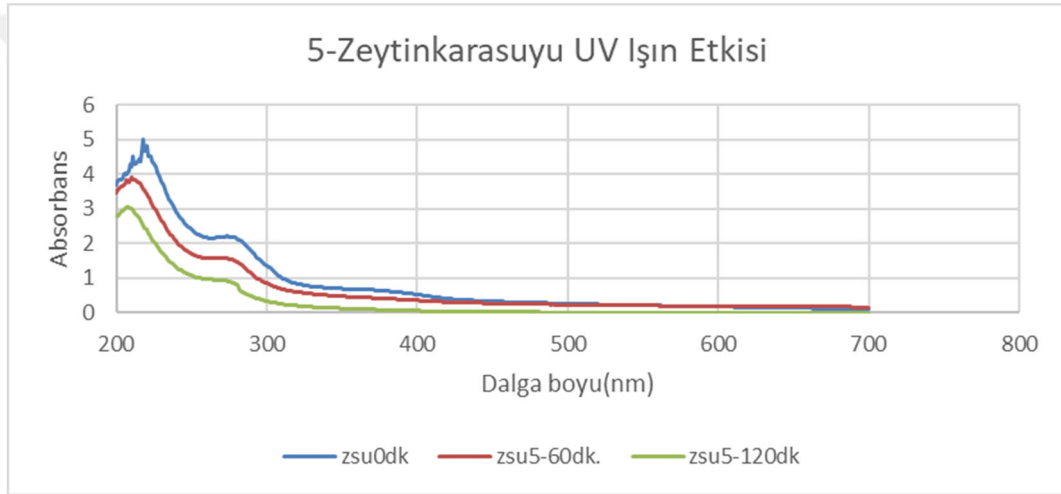
Şekil 6.136 2 Nolu Fotokatalizörün (2-Ag/TiO₂) UV Işın Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi



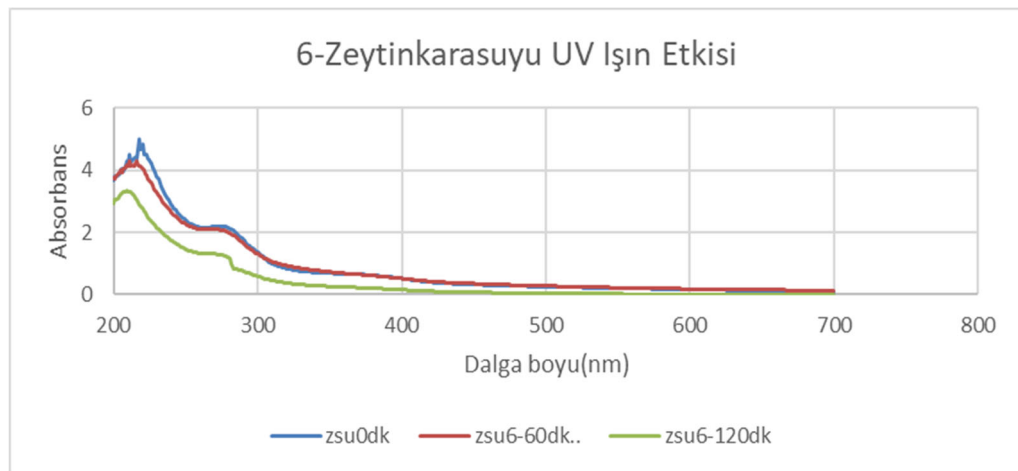
Şekil 6.137 3 Nolu Fotokatalizörün (3-Ag/TiO₂) UV Işın Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi



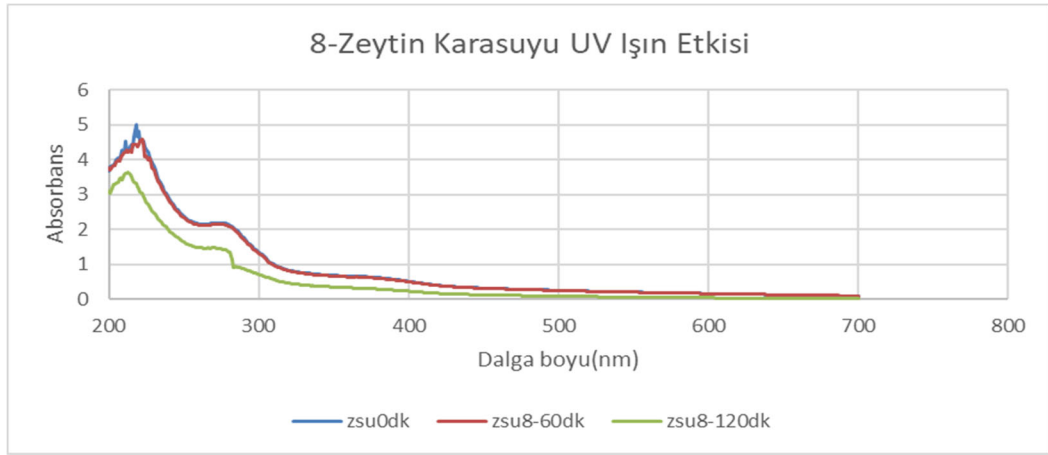
Şekil 6.138 4 Nolu Fotokatalizörün (4- TiO_2) UV Işın Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi



Şekil 6.139 5 Nolu Fotokatalizörün UV Işın(5-Ag/ TiO_2) ve Oksijen Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi



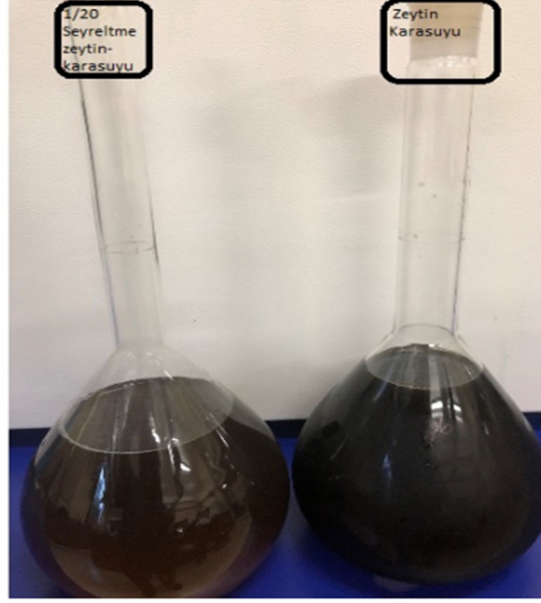
Şekil 6.140 6 Nolu Fotokatalizörün(6-Ag/ TiO_2) UV Işın ve Oksijen Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi



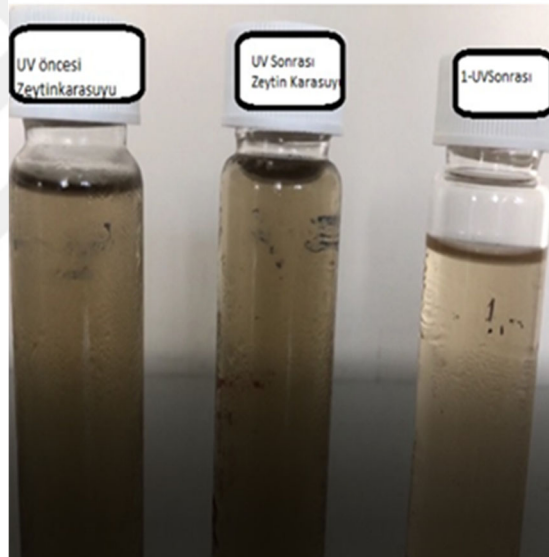
Şekil 6.141 8 Nolu Fotokatalizörün (8-Zr/TiO₂) UV Işın ve Oksijen Altında Zeytin Karasuyuna Etkisi

6.4.3 Zeytin Karasuyunda UV/O₂ ortamında Fotokatalitik Renk Değişiminin Görsel İncelenmesi

Bu çalışmada seyreltilmiş (1/20) zeytin karasuyu üzerine fotokatalizör ilavesi sonrası fotoreaktör içinde UV ışın altında karışmakta olan çözeltiden, sürekli olarak saf oksijen geçirilerek gerçekleştirildi. Öncelikle işlem görmemiş seyreltik zeytin karasuyu bir kaba alındı. Diğer iki kaba aynı çözeltiden eşit miktarda (50 ml) alınarak bir tanesine 0,1 gram fotokatalizör ilave edildi. Diğerine ise kıyas yapabilmek için fotokatalizör ilave edilmeksizin, fotoreaktörde oksijenli ortamda 120 dk UV ışına maruz bırakıldı. Bu işlemler her bir katalizör için aynı şekilde gerçekleştirildi. İşlem esnasında fotokatalizörün numune içinde sürekli dağılımı manyetik karıştırıcı ile sağlandı. Süre sonunda numuneler fotoreaktör içinden alınarak 0,45 µm PTFE şırınga filtreden süzülerek görsel olarak zeytin karasuyunun fotokatalizör ilavesiz UV öncesi ve sonrası numuneleri ile renk kıyası yapıldı. Fotokatalitik işlem sonrası zeytin karasuyunda önemli renk değişimleri gözlemlendi. Fotokatalitik işlem ve öncesindeki numunelere ait görüntüler Şekil 142-149'da gösterilmiştir. . Bu işlemler tüm fotokatalizörler için ayrı yapılmış olup parçalanma sonrası numunelerin renk görselleri aşağıda verilmiştir.

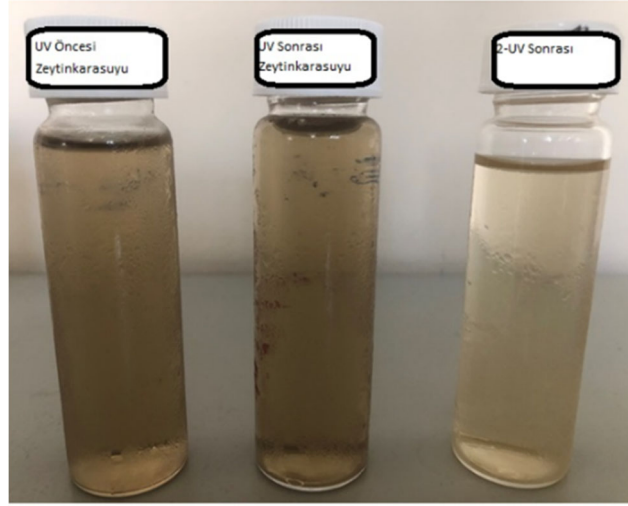


Şekil 6.142 Zeytin Karasuyu ve 1/20'lik Seyreltik Zeytin Karasuyu



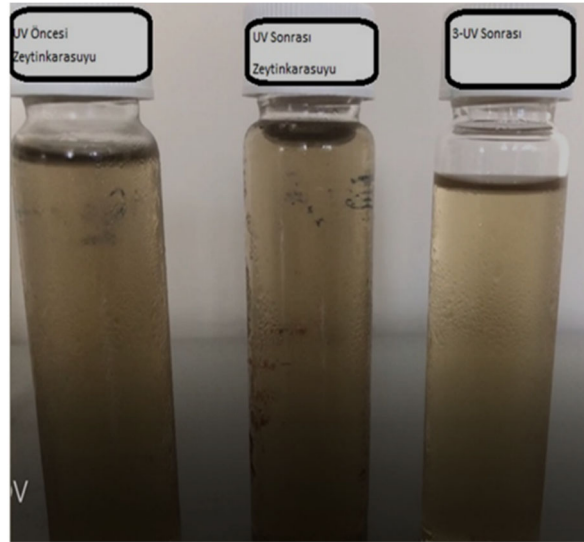
Şekil 6.143 1 Nolu Fotokatalizör (1-Ag/TiO₂) ve UV/O₂ Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması

1 nolu fotokatalizörün zeytin karasuyu üzerine UV/O₂ ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytin karasuyunun UV öncesi ve UV sonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen çözeltide belirgin renk açılması gerçekleşmiştir. Bu durum 1 nolu fotokatalizörün oksijenli ortamda fotokatalitik olarak zeytin karasuyu üzerinde arıtım sağlayabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.144 2 Nolu Fotokatalizör (2-Ag/TiO₂) ve UV/O₂ Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması

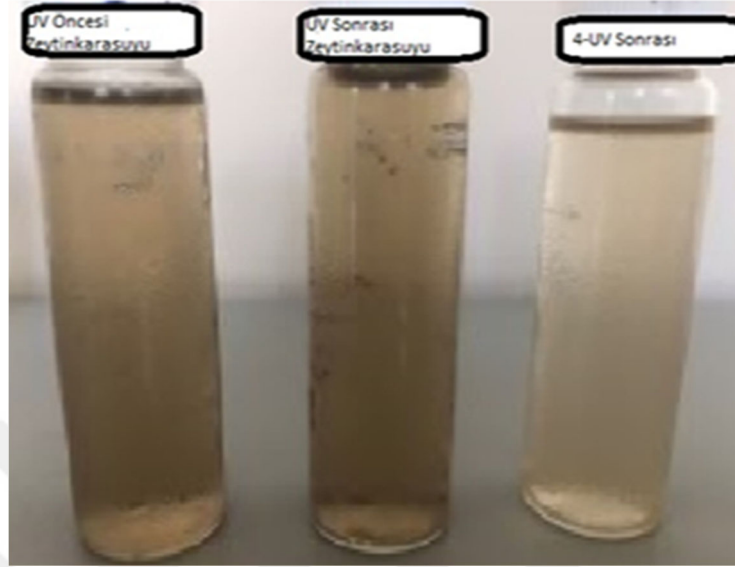
2 nolu fotokatalizörün zeytin karasuyu üzerine UV/O₂ ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytin karasuyunun UV öncesi ve UV sonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen çözeltide belirgin renk açılması gerçekleşmiştir. Bu durum bize 2 nolu fotokatalizörün oksijenli ortamda fotokatalitik olarak zeytin karasuyu üzerinde arıtım sağlayabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.145 3 Nolu Fotokatalizör (3-Ag/TiO₂) ve UV/O₂ Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması

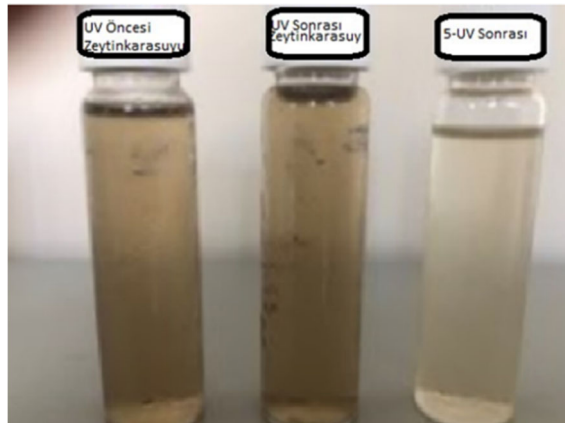
3 nolu fotokatalizörün zeytin karasuyu üzerine UV/O₂ ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytin karasuyunun UV öncesi ve UV sonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık

olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen çözeltide çok az renk açılması gerçekleşmiştir. Bu durum bize 3 nolu fotokatalizörün oksijenli ortamda fotokatalitik olarak zeytin karasuyu üzerinde arıtım sağlamakta yetersiz olacağını göstermiştir.



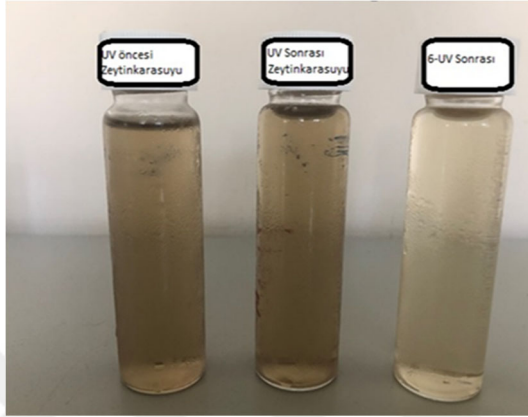
Şekil 6.146 4 Nolu Fotokatalizör (4- TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması

4 nolu fotokatalizörün zeytin karasuyu üzerine UV/ O_2 ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytin karasuyunun UV öncesi ve UV sonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen çözeltide belirgin renk açılması gerçekleşmiştir. Bu durum bize 4 nolu fotokatalizörün oksijenli ortamda fotokatalitik olarak zeytin karasuyu üzerinde arıtım sağlayabileceğini göstermektedir.



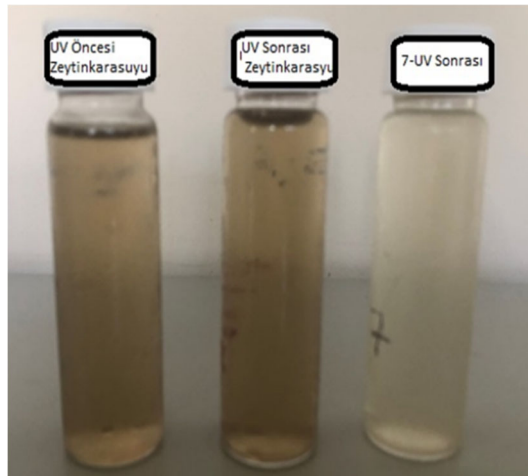
Şekil 6.147 5 Nolu Fotokatalizör (5- Ag/TiO_2) ve UV/ O_2 Ortam Sonrası Zeytin Karasuyu Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması

5 nolu fotokatalizörün zeytin karasuyu üzerine UV/O₂ ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytin karasuyunun UV öncesi ve UVsonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen çözeltide belirgin renk açılması gerçekleşmiştir. Bu durum bize 5 nolu fotokatalizörün oksijenli ortamda fotokatalitik olarak zeytin karasuyu üzerinde arıtım sağlayabileceğini göstermektedir.



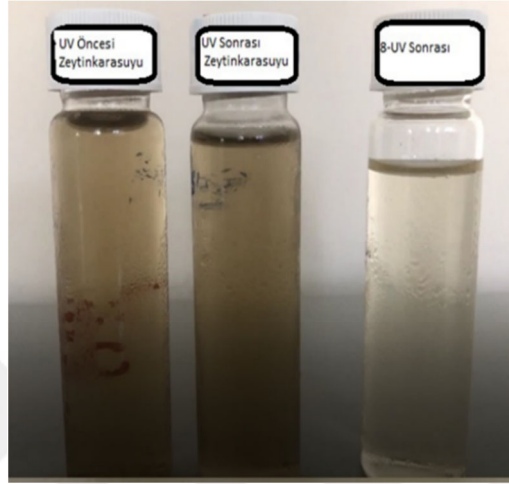
Şekil 6.148 6 Nolu Fotokatalizör (6-Ag/TiO₂) ve UV/O₂ Ortam Sonrası Zeytin Karasuyunun Renk Değişimin Görsel Karşılaştırılması

6 nolu fotokatalizörün zeytin karasuyu üzerine UV/O₂ ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytin karasuyunun UV öncesi ve UVsonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen çözeltide belirgin renk açılması gerçekleşmiştir. Bu durum 6 nolu fotokatalizörün oksijenli ortamda fotokatalitik olarak zeytin karasuyu üzerinde arıtım sağlayabileceğini göstermektedir.



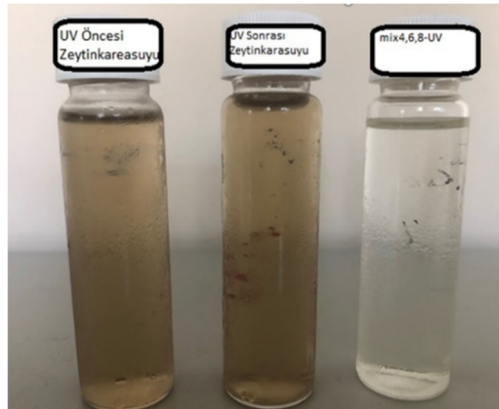
Şekil 6.149 7 Nolu Fotokatalizör (7-Fe/TiO₂) ve UV/O₂ Ortam Sonrası Zeytin Karasuyunun Renk Değişimin Görsel Karşılaştırılması

7 nolu fotokatalizörün zeytin karasuyu üzerine UV/O₂ ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytikarasuynun UV öncesi ve UV sonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen çözeltide belirgin renk açılması gerçekleşmiştir. Bu durum bize 7 nolu fotokatalizörün oksijenli ortamda fotokatalitik olarak zeytin karasuyu üzerinde arıtım sağlayabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.150 8 Nolu Nolu Fotokatalizör(8-Zr/TiO₂) ve UV/O₂ Ortam Sonrası Zeytin Karasuyunun Renk Değişimin Görsel Karşılaştırılması

8 nolu fotokatalizörün zeytin karasuyu üzerine UV/O₂ ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytikarasuynun UV öncesi ve UV sonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen çözeltide belirgin renk açılması gerçekleşmiştir. Bu durum bize 8 nolu fotokatalizörün oksijenli ortamda fotokatalitik olarak zeytin karasuyu üzerinde arıtım sağlayabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.151 4, 6, 8 Nolu (Zr, Ag, TiO₂) Fotokatalizörleri İçeren Zeytin Karasuyunun UV/O₂ Ortam Sonrası Renk Değişiminin Görsel Karşılaştırılması

Zeytin karasuyu üzerine 4, 6, 8 nolu fotokatalizörlerin her birinden 0,1 gr ilave edilerek UV fotoreaktör içinde 120 dakika UV ışına maruz bırakılmıştır. UV/O₂ ortamındaki etkisinin görsel incelenmesi; zeytikarasuyunun UV öncesi ve UVsonrası renk kıyaslaması gözlemlendiğinde; fotokatalizör ilave edilmeyen numunelerde UV öncesi ve UV sonrası arasında renk olarak görsel bir farklılık olmamasına rağmen fotokatalizör ilave edilen numunede en belirgin renk açılması gerçekleşmiştir. Bu çalışma zeytin karasuyu üzerine 4, 6, 8 nolu fotokatalizörlerin birlikte oksijenli ortamda uygulanmasının fotokatalitik olarak en iyi renk giderimi sağlamıştır.

6.5 Sonuç ve Öneriler

Günümüzün en önemli sorunlarından biri olan çevre kirliliğinde, organik kirletici maddelerin fotokatalizör ilavesiyle fotokatalitik olarak parçalanıp zararsız ürünlere dönüştürülmesi çok önemli hale gelmiştir. TiO₂ fotokatalizörü yarı iletkenler içinde çevre ve insan sağlığı yönünden herhangi bir zararının olmaması, üretim kolaylığı, ekonomik olması, inert, fotokatalitik olarak çok kararlı olması ve reaksiyonları çok iyi katalizlemesi gibi üstün özelliklerinden dolayı yaygın kullanılmaktadır. TiO₂ büyük band boşluğuna sahip olması nedeniyle görünür ışıkla aktive olmamaktadır. Bu eksikliği gidermek üzere yapılan çalışmaların arasında TiO₂ yüzeyinin metal iyonları ile duyarlaştırılarak fotokatalitik olarak görünür ışık altında aktivite göstermesi bulunmaktadır.

Bu çalışmada Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile Nano TiO₂ ve Ag, Zr, Fe içeren iyonların ayrı ayrı nano TiO₂'ye doplanmasıyla yeni nanokatalizörler sentezlenerek karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Karakterizasyon çalışmalarıyla sonucu sentezlenen maddelerin nano boyutta ve anataz yapıda olduğu doplanan elementleri içerdiği tespit edildi. Bu nanokatalizörler uygulama kısmında UV ve görünür ışık altında organik kirleticilerin parçalanmasında kullanıldı.

Organik kirletici ortam olarak; boyar maddelerden metilen mavisi, victoria mavisi ve everzol yellow boyları ile diğer organik kirleticilerden ise suların dezenfeksiyon yan ürünü olan trihalometan bileşikleri ve zeytin karasuyu seçilerek sentezlediğimiz fotokatalizörlerin bu ortamlara ilavesiyle UV ve görünür ışık altında fotokatalitik parçalanmaları çalışıldı.

Boyaların sulu çözeltisi üzerinde fotokatalitik etki her iki durumda da (UV ve Görünür ışık) gözlemlendi. Burada sadece görünür ışık alatındaki etki UV 'ye göre biraz uzun olmasına rağmen sentezlenen maddelerin görünür ışık altında da boyar maddeler üzerine fotokatalitik etki göstermesi fotokatalitik aktivitesinin artmış olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen fotokatalizörler ile trihalometan bileşiklerinin sulu çözeltisinin UV ve görünür ışık altında fotokatalitik olarak parçalanması çalışıldı. Düşük derişimdeki trihalometan bileşiklerinin fotokatalitik parçalanması UV ve görünür ışık altında gerçekleştirilerek Purge & Trap GC/MS cihazında analiz edilerek izlendi. Her iki durumda da trihalometan bileşiklerinin fotokatalitik olarak parçalanması tespit edildi.

Sentezlenen fotokatalizörlerin zeytin karasuyu üzerindeki fotokatalitik etkisi UV ve oksijenli (UV/O₂) ortamda çalışıldı. Sentezlenen maddelerin zeytin karasuyu üzerinde fotokatalitik etkisi olduğu UV-Vis. Spektrometre ve renk değişimi ile de görsel olarak gözlemlendi. Görsel olarakta zeytin karasuyunda renk açılması görülmesi fotokatalitik olarak oksijenli ortamda zeytin karasuyunun parçalanabileceğini göstermiştir.

Zeytin karasuyu arıtmalarında tek bir arıtma yöntemi ile arıtma gerçekleşmemektedir. Fotokatalitik çalışmalar diğer klasik arıtma metoları ile kombine uygulaması, arıtma esnasında atıksu içinden O₃ gazı geçirilmesi durumunda parçalanmanın etkinliğinin artmasına önemli etkisi olacağı düşünülmektedir.

Boyar maddeler ve trihalometan bileşiklerinin üzerindeki fotokatalitik çalışmalar sentezlenen TiO₂ nanokatalizörleri ilavesiyle UV ve görünür ışık altında yapılmış olup iyi sonuçlar alınmıştır. Boyar maddeler üzerinde fotokatalitik etkiyi artırmak için çalışmalar ozon (TiO₂/O₃ /UV ve Görünür ışık) ve oksijen (TiO₂/O₂ /UV ve Görünür ışık) gazı altında yapılması durumunda fotokatalik etki üzerine olumlu katkısı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca kullanılan fotokatalizör miktarlarının en iyi fotokatalitik özelliği verecek şekilde miktarlarının ayarlanması durumunda fotokatalizörden tasarruf sağlanacaktır.

Fotokatalik etkinin dahada iyileştirilmesi için deneysel çalışmalar esnasında numunelerin eşit seviyede ışığa maruz kalması ve dışarıya ılık sızdırmaması önemlidir. Bu amaçla yapılacak fotoreaktör tasarımında bu hususlar dikkate alınmalıdır.



- Akçay, M. U. (2008). "Ozon ve Biyofiltrasyonla Doğal Organik Madde Giderimi ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyellerinin Belirlenmesi", Master's Thesis, Anadolu Üniversitesi.
- Akçay, M. U., İnan, H., ve Yiğit, Z. (2007). İçme suyunda dezenfeksiyon yan ürünleri ve kontrolü. 7. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, 24-27.
- Akdemir, E. O., & Ozer, A. (2008). Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process. *Separation and Purification Technology*, 62(1), 222-227.
- Akdemir, E. O., ve Özer, A. (2009). Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination*, 249(2), 660-666
- Aktas, E. S., Imre, S., ve Ersoy, L. (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research*, 35(9), 2336-2340.
- Alaton, I. A., & Teksoy, S. (2007). Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments*, 73(1), 31-39.
- Al-Malah, Kamal, Mohammed OJ Azzam, and Nehal I. Abu-Lail. (2000). "Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay." *Separation and Purification Technology*, 20.2-3: 225-234.
- Almquist, C.B. & Biswas. P. (2002). Role of S ynthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity, *Journal of Catalysis.*, 212, 145- 156.
- Amiji, M. M. (2007). *Nanotechnology for cancer therapy*/edited by Mansoor M. Amiji.
- Amy, G. L., Chadik, P. A., veChowdhury, Z. K. (1987). Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. *Journal-American Water Works Association*, 79(7), 89-97.
- Angelidaki, I., Ahring, B. K., Deng, H., ve Schmidt, J. E. (2002). Anaerobic digestion of olive oil mill effluents together with swine manure in UASB reactors. *Water Science and Technology*, 45(10), 213-218.
- Arami, M. Limaee, N.Y. Mahmoodi, N.M. ve Tabrizi, N.S., (2006). "Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull", *Journal of Hazardous Materials*, 135: 171-179.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. ve Taga, Y. (2001). "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides". *Science* 293, 269-271.

- Ashokkumar, M. (1998). "An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 427–438.
- Asiltürk, M., Sayılkan, F., Erdemoğlu, S., Akarsu, M., Sayılkan, H., Erdemoğlu, M.ve Arpaç, E. (2006). Characterization of the Hydrothermally Synthesized Nano-TiO₂ Crystallite and the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 164-170.
- Augustynski, J. (1993). "The Role of the Surface Intermediates in the Photoelectrochemical Behaviour of Anatase and Rutile TiO₂", *Electrochimica Acta*, 38, 43.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F. ve Ozer, A. (2004). A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(3), 209-247.
- Azbar, N., Keskin, T. & Yürüyen, A. (2008). Enhancement of Biogas Production from Olive Mill Effluent (OME) By Co-Digestion. *Biomass and Bioenergy*, 32(12), 1195-1201.
- Azbar, N., Tutuk, F., & Keskin, T. (2009). Biodegradation Performance of an Anaerobic Hybrid Reactor Treating Olive Mill Effluent Under Various Organic Loading Rates. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(6), 690-698.
- Azzam, M. O., Al-Malah, K. I. ve Abu-Lail, N. I. (2004). Dynamic Post-Treatment Response of Olive Mill Effluent Wastewater Using Activated Carbon. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(1), 269-280.
- Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J. ve Grätzel, M. (1998). Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells with High Photon-to-Electron Conversion Efficiencies. *Nature*, 395(6702), 583-585.
- Bacsa, R., Kiwi, J., Ohno, T., Albers, P., ve Nadtochenko, V. (2005). Preparation, testing and characterization of doped TiO₂ active in the peroxidation of biomolecules under visible light. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(12), 5994-6003.
- Bagwasi, S., Tian, B., Zhang, J., ve Nasir, M. (2013). Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO₂: a visible light active photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 217, 108-118.
- Bandaranayake, K. M. P., Senevirathna, M. I., Weligamuwa, P. P., ve Tennakone, K. (2004). Dye-sensitized solar cells made from nanocrystalline TiO₂ films coated with outer layers of different oxide materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13-14), 1277-1281.
- Banfield, J., (1998). "Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania", *Journal of Materials Chemistry*, 8: 2073-2076
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., (2001), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York.

- Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., ve Walsh, F. C. (2006). Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 18(21), 2807-2824.
- Bavykin, D. V., Lapkin, A. A., Plucinski, P. K., Friedrich, J. M., & Walsh, F. C. (2005). Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO₂ nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(41), 19422-19427.
- Baytak, D., Sofuoglu, A., Inal, F., ve Sofuoglu, S. C. (2008). Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in Izmir and associated human health risks. *Science of the Total Environment*, 407(1), 286-296.
- Bazzarelli, F., Poerio, T., Mazzei, R., D'Agostino, N., Giorno, L. 2015. Study of OMWWs suspended solids destabilization to improve membrane processes performance. *Separation and Purification Technology*, 149: 183-189.
- Beccari, M., Majone, M., Petrangeli Papini, M., Torrisi, L. (2001) Enhancement of anaerobic treatability of olive oil mill effluents by addition of Ca (OH)₂ and bentonite without intermediate solid/liquid separation, *Water Science and Technology*, 43(11), 275-282.
- Beccari, M., Majone, M., Riccardi, C., Savarese, F., & Torrisi, L. (1999). Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. *Water Science and Technology*, 40(1), 347-355.
- Bellarand, T. A., ve Lichtenberg, J. J. (1974). Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography. *Journal-American Water Works Association*, 66(12), 739-744.
- Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Frades, J., Alvarez, P., ve Gimeno, O. (1999). Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33(3), 723-732.
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Garcia, J., Domínguez, J. R., ve Tierno, J. C. (2001). Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science and Technology*, 44(5), 103-108.
- Ben Sassi, A., Boularbah, A., Jaouad, A., Walker, G., ve Boussaid, A. (2006). A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry*, 41(1), 74-78.
- Benítez, F. J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L., & Pinilla, M. L. (1997). Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewaters from olive oil mills. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), 638-644.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T., Garcia, J. (2001). Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures. *Process Biochemistry*, 37: 257-265.

- Bettazzi, E., Morelli, M., Caffaz, S., Caretti, C., Azzari, E., & Lubello, C. (2006). Olive millwastewater treatment an experimental study. *Water Science and Technology*, 54(8), 17-25.
- Blake, D. (2001). Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air--Update Number 4 to October 2001 (No. NREL/TP-510-31319). *National Renewable Energy Lab.*, Golden, CO (US).
- Bolton, J.R. (2001). *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, 40 p
- Boz, M. (2015). "Katkılandırılmış TiO₂ İnce Filmlerin Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Boya Katkılı Güneş Pili Aygıtlarının Geliştirilmesi" Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,
- Boztoprak, Y., Kahraman, M., Kayaman, A., Güngör, A., (2007). "Sol-Jel Tekniğiyle Kaplanan Polikarbonatların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi". 8. *Uluslararası Kınılma Konferansı*, 7-9 Kasım, İstanbul.
- Bsiri, N., Zrir, M. A., ve Bouaicha, M. (2020). Effect of Cr and Zr doping of TiO₂ on the opto-electrical properties of dye-sensitized solar cells. *Optik*, 207, 163-188.
- Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Lee, J. K., ve Park, D. (2000). Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. *Journal of Hazardous Materials*, 73(2), 199-206.
- Caffaz, S., Caretti, C., Morelli, M., Lubello, C., Azzari, E. (2007) Olive mill wastewater biological treatment by fungi biomass, *Water Science & Technology*, 55(10), 89-97.
- Cai, R., Kubota, Y., Shuin, T., Sakai, H., Hashimoto, K., ve Fujishima, A. (1992). Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO₂ particles. *Cancer Research*, 52(8), 2346-2348.
- Çalışkan, H. (2018). "Zeytin Karasuyunun Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulamaları". Doktora Tezi, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa
- Canci, U., (2009), "Elektrokimyasal Yöntemiyle Hazırlanmış Katkılı ve Katkısız CdS İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi", Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Cañizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M. A., ve Sáez, C. (2007). Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, 67(4), 832-838.
- Carp, O. Huisman, C.L. ve Reller, A., (2004). "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-177.

- Cazla, P., Pelizzetti, E., Mogyrosi, K., Kun, R. & Dekany, I. (2007). "Size Dependent Photocatalytic Activity of Hydrothermally Crystallized Titania Nanoparticles on Poorly Adsorbing Phenol in Absence and Presence of Fluoride Ion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 314-321.
- Chang, E. E., Lin, Y. P., ve Chiang, P. C. (2001). Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs. *Chemosphere*, 43(8), 1029-1034.
- Chatterjee, D. ve Dasgupta, S., (2005). "Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants-Review", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 6: 186-205.
- Chaudhari, G. N., Bende, A. M., Bodade, A. B., Patil, S. S., & Sapkal, V. S. (2006). Structural and gas sensing properties of nanocrystalline TiO₂: WO₃-based hydrogen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115(1), 297-302.
- Chebotareva, N. ve Nyokong, T. (1977). "First-Row Transition Metal Phthalocyanines as Catalysts for Water Electrolysis: A Comparative Study", *Electrochimica Acta*, 42 (23, 24), 3519-3524.
- Chen, C., Wang, Z., Ruan, S., Zou, B., Zhao, M., ve Wu, F. (2008). Photocatalytic degradation of CI Acid Orange 52 in the presence of Zn-doped TiO₂ prepared by a stearic acid gel method. *Dyes and Pigments*, 77(1), 204-209.
- Chen, D., Chen, S., Quan, H., Huang, Z., Lu, L., Luo, X., ve Guo, L. (2015). Synergetic effects of W⁶⁺ doping and Au modification on the photocatalytic performance of mesoporous TiO₂ clusters. *Advanced Powder Technology*, 26(6), 1590-1596.
- Chen, J., Liu, M., Zhang, L., Zhang, J., ve Jin, L. (2003). Application of nano TiO₂ towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method. *Water Research*, 37(16), 3815-3820.
- Chen, J., Zhang, J., Xian, Y., Ying, X., Liu, M., ve Jin, L. (2005). Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research. *Water Research*, 39(7), 1340-1346.
- Chen, Q. and Soutar, A. M., (2009). "Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process", *Key Engineering Materials*, 391, 79-95.
- Chen, X. ve Mao, S. S., (2007). "Titanium dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews*, 107: 2891-2959.
- Chen, X., Shen, S., Guo, L. ve Mao, S. S., (2010), "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation", *Chemical Reviews*, 110(11): 6503-6570.
- Chen, Z., Tang, Y., Yang, H., Xia, Y., Li, F., Yi, T., ve Huang, C. (2007). Nanocrystalline TiO₂ film with textural channels: exhibiting enhanced performance in quasi-solid/solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 171(2), 990-998.).

- Cheng, X., Xu, Y., Gao, S., Zhao, H., & Huo, L. (2011). Ag nanoparticles modified TiO₂ spherical heterostructures with enhanced gas-sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(2), 716-721.
- Chiavola, A., Farabegoli, G., & Antonetti, F. (2014). Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 85, 71-78.
- Choi, J. Park, H. ve Hoffmann, M.R., (2009). "Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114: 783-792.
- Choi, J. H., Kim, S. D., Noh, S. H., Oh, S. J., & Kim, W. J. (2006). Adsorption behaviors of nano-sized ETS-10 and Al-substituted-ETAS-10 in removing heavy metal ions, Pb²⁺ and Cd²⁺. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87(3), 163-169.
- Choi, J., & Valentine, R. L. (2002). Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product. *Water Research*, 36(4), 817-824.
- Choi, W., Termin, A. ve Hoffman. M. R. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation of Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679.
- Choi, W., Termin, A., ve Hoffmann, M. R. (2002). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and chargecarrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51), 13669-13679.
- Chu, S. Z., Inoue, S., Wada, K., Li, D., ve Suzuki, J. (2005). Fabrication and photocatalytic characterizations of ordered nanoporous X-doped (X= N, C, S, Ru, Te, and Si) TiO₂/Al₂O₃ films on ITO/glass. *Langmuir*, 21(17), 8035-8041.
- Corbo, P., Migliardini, F., & Veneri, O. (2007). Experimental analysis and management issues of a hydrogen fuel cell system for stationary and mobile application. *Energy Conversion and Management*, 48(8), 2365-2374.).
- Corradi, A.B., Bondioli, F., Focher, B., Ferrari, A.M., Grippo, C., Mariani, E. and Villa, C. (2005). Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society* 88, 2639-2641
- Coşkun, T., Debik, E., Demir, N.M. (2010). Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*. 259 65– 70.
- Craun, G.F., (1986). Epidemiologic Considerations for Evaluating Associations between the Disinfection of Drinking Water and Cancer in Humans, Water Chlorination. *Environmental Impact and Healt Effects*, 5, 229-236

- Daghrir, R. Drogui, P. ve Robert, D., (2013). "Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Applications: a Review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 3581-3599.
- Daneshvar, N., & Khataee, A. R. (2006). Removal of azo dye CI acid red 14 from contaminated water using Fenton, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe (II), UV/H₂O₂/Fe (III) and UV/H₂O₂/Fe (III)/oxalate processes: a comparative study. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41(3), 315-328.
- Daneshvar, N., Rasoulifard, M. H., Khataee, A. R., ve Hosseinzadeh, F. (2007). Removal of CI Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 95-101.
- Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 111-116.
- Daneshvar, N., Salari, D., Niaei, A., ve Khataee, A. R. (2006). Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: comparison and modeling of reaction kinetics. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 41(8), 1273-1290.
- David, E. (2005). An overview of advanced materials for hydrogen storage. *Journal of Materials Processing Technology*, 162, 169-177.
- De Tacconi, N. R., Chenthamarakshan, C. R., Yogeeswaran, G., Watcharenwong, A., De Zoysa, R. S., Basit, N. A., ve Rajeshwar, K. (2006). Nanoporous TiO₂ and WO₃ films by anodization of titanium and tungsten substrates: influence of process variables on morphology and photoelectrochemical response. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(50), 25347-25355.
- Demirbaş, K. D. (2011). "İçme sularında dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu etkileyen faktörlerin incelenmesi", Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C., & Giamello, E. (2007). N-doped TiO₂: Theory and experiment. *Chemical Physics*, 339(1-3), 44-56.
- Diamantis, V., Erguder, T. H., Aivasidis, A., Verstraete, W., & Voudrias, E. (2013). Wastewater disposal to landfill-sites: A synergistic solution for centralized management of olive mill wastewater and enhanced production of landfill gas. *Journal of Environmental Management*, 128, 427-434.
- Diebold, U. (2003). "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports*, 48, 53-229.

- Ding, Z., Zhu, H. Y., Lu, G. Q., ve Greenfield, P. F. (1999). Photocatalytic properties of Titania pillared clays by different drying methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209(1), 193-199.
- Dondi, D., Albini, A., & Serpone, N. (2006). Interactions between different solar UVB/UVA filters contained in commercial suncreams and consequent loss of UV protection. *Photochemical ve Photobiological Sciences*, 5(9), 835-843.
- Drouiche, M., Le Mignot, V., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A., & Mameri, N. (2004). A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining OF and UV/H₂O₂ techniques. *Desalination*, 169(1), 81-88.
- Du, X., Wang, Y., Mu, Y., Gui, L., Wang, P., & Tang, Y. (2002). A new highly selective H₂ sensor based on TiO₂/PtO–Pt dual-layer films. *Chemistry of Materials*, 14(9), 3953-3957.
- Dutta, S., Patra, A. K., De, S., Bhaumik, A., ve Saha, B. (2012). Self-assembled TiO₂ nanospheres by using a biopolymer as a template and its optoelectronic application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(3), 1560-1564.
- El-Shafey, E. I., Correia, P. F. M., & De Carvalho, J. M. R. (2005). An integrated process of olive millwastewater treatment. *Separation Science and Technology*, 40(14), 2841-2869.
- Ena, A., Pintucci, C., ve Carlozzi, P. (2012). The recovery of polyphenols from olive mill waste using two adsorbing vegetable matrices. *Journal of Biotechnology*, 157(4), 573-577.
- EPA 524.2 Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography /Mass Spectrometry
- EPA. (1998). *Field applications of in situ remediation technologies: Chemical oxidation*. Washington DC, EPA.
- EPA. (2006). Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-products (DBP rule). Federal Register: Washington, DC, 387-493.
- Ergüder, T.H., Güven, E., ve Demirer, G.N. (2000). Anaerobic Treatment of Olive Mill Wastes in Batch Reactors. *Process Biochemistry*, 36(3), 243-248.
- Ergül, F. E., Sargın, S., Öngen, G., ve Sukan, F. V. (2009). Dephenolisation of olive mill wastewater using adapted *Trametes versicolor*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(1), 1-6.
- Eroğlu, E., Eroğlu, İ., Gündüz, U., ve Yücel, M. (2009). Treatment of olive mill wastewater by different physicochemical methods and utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production. *Biomass and Bioenergy*, 33(4), 701-705.
- Eserci, D., (2007). “Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması”. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- Fadil, K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaid, A., ve Borja, R. (2003). Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51(1), 37-41.
- Francioso, L., Presicce, D. S., Epifani, M., Siciliano, P., ve Ficarella, A. (2005). Response evaluation of TiO₂ sensor to flue gas on spark ignition engine and in controlled environment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(2), 563-571.
- Fu, W., Yang, H., Chang, L., Li, M., ve Zou, G. (2006). Anatase TiO₂ nanolayer coating on strontium ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289(1-3), 47-52.
- Fujishima, A., ve Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
- Fujishima, A., ve Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 750-760.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1-21.
- Fujishima, F. (1999). TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications. *A Revolution in Cleaning Technology*, 14-21.
- Gao, B., Yap, P. S., Lim, T. M., ve Lim, T. T. (2011). Adsorption-photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO₂: Effect of activated carbon support and aqueous anions. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1098-1107.
- Garcia-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., ve Drioli, E. (2010). Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Research*, 44(13), 3883-3892.
- Gaya, U. I., ve Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
- Giannis, A., Kalaitzakis, M., Diamadopoulos, E. (2007) Electrochemical treatment of olive mill wastewater, *J Chem Technol Biotechnol*, 82, 663-670
- Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D. (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation-flocculation-H₂O₂ oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, B133: 135-142.
- Giordano, G., Perathoner, S., Centi, G., De Rosa, S., Granato, T., Katovic, A., ve Tripicchio, F. (2007). Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts. *Catalysis Today*, 124(3-4), 240-246.

- Gora, S. L., ve Andrews, S. A. (2017). Adsorption of natural organic matter and disinfection byproduct precursors from surface water onto TiO₂ nanoparticles: pH effects, isotherm modelling and implications for using TiO₂ for drinking water treatment. *Chemosphere*, 174, 363-370.
- Gotsi, M., Kalogerakisa, N., Psillakisa, E., Samaras, P., Mantzavinos, D. (2005) Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters, *Water Research*, 39, 4177-4187.
- Grätzel, M. (2004). Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3), 3-14.
- Grey, C. P., & Dupré, N. (2004). NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 104(10), 4493-4512.
- Guo, W., Lin, Z., Wang, X., ve Song, G. (2003). Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO₂ by hydrolysis of titanium alkoxides. *Microelectronic Engineering*, 66(1-4), 95-101.
- Gurunathan, K., Amalnerkar, D. P., ve Trivedi, D. C. (2003). Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAN/TiO₂) for cathode material in rechargeable battery. *Materials Letters*, 57(9-10), 1642-1648.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., ve Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595-6663.
- Haghighat, F., Khodadadi, A., & Mortazavi, Y. (2008). Temperature-independent ceria-and Pt-doped nano-size TiO₂ oxygen lambda sensor using Pt/SiO₂ catalytic filter. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(1), 47-52.
- Hamal, D. B., veKlabunde, K. J. (2007). Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2), 514-522.
- Han, C. H., Hong, D. W., Han, S. D., Gwak, J., ve Singh, K. C. (2007). Catalytic combustiontype hydrogen gassensor using TiO₂ and UV-LED. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(1), 224-228.
- Haque, K. E. (1999). Microwave Energy for Mineral Treatment Processes—a Brief Review. *International Journal of Mineral Processing*, 57(1), 1-24.
- Harling, A. M., Demidyuk, V., Fischer, S. J., & Whitehead, J. C. (2008). Plasma-catalysis destruction of aromatics for environmental clean up: Effect of temperature and configuration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82(3-4), 180-189.
- Hauch, A., ve Georg, A. (2001). Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 46(22), 3457-3466.
- Henderson, M.A. (2011). A surface science perspective on photocatalysis. *Surface Science Reports* 66, 185-297.

- Hepel, M., Dela, I., Hepel, T., Luo, J., ve Zhong, C. J. (2007). Novel dynamic effects in electrocatalysis of methanol oxidation on supported nanoporous TiO₂ bimetallic nanocatalysts. *Electrochimica Acta*, 52(18), 5529-5547.
- Herrmann, J. M., (1999). "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", *Catalysis Today*, 53: 1, 115-129.
- Hou, W. Liu, Z. Pavaskar, P. Hung, W.H. ve Cronin, S.B., (2011). "Plasmonic enhancement of photocatalytic decomposition of methyl orange under visible light", *Journal of Catalysis*, 277: 149-153.
- Hsiao, P. T., Wang, K. P., Cheng, C. W., ve Teng, H. (2007). Nanocrystalline anatase TiO₂ derived from a titanate-directed route for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188(1), 19-24.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., ve Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 211, 317-331.
- Huang, D. G., Liao, S. J., Liu, J. M., Dang, Z., ve Petrik, L. (2006). Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184(3), 282-288.
- Huang, H., Zhang, W. K., Gan, X. P., Wang, C., & Zhang, L. (2007). Electrochemical investigation of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 61(1), 296-299.
- Hung, W.C., Fu, S.H., Tseng, J.J., Chu, H. ve Ko, T.H. (2007). Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method, *Chemosphere*, 66 (11), 2142-2150.
- HY, Y., ve Yu, J. C. (2005). Photocatalytic bactericidal activity of silver-sensitized titanium dioxide on *Micrococcus lylae*. *Journal of Water and Environment Technology*, 3(1), 47-54.
- Ichikawa, S. (1997). Photoelectrocatalytic production of hydrogen from natural seawater under sunlight. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22(7), 675-678.
- Idakiev, V., Yuan, Z. Y., Tabakova, T., ve Su, B. L. (2005). Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 281(1-2), 149-155.
- İkizoğlu, E., & Haskök, S. (2005). "Zeytin karasuyunun fiziksel, kimyasal ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı". *Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi*, (4), 36-40.

- Ilisz, I., Dombi, A., Mogyorósi, K., ve Dékány, I. (2003). Photocatalytic water treatment with different TiO_2 nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic layer silicate adsorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230(1-3), 89-97.
- Imahori, H., Mori, Y., & Matano, Y. (2003). Nanostructured Artificial Photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(1), 51-83.
- İnan, H., Şimşek, H., Karpuzcu, M., ve Dimoglo, A. (2002). Elektrokimyasal Yöntemler İle Zeytinyağı Endüstrisi Karasuyunun Arıtılabilirliği, *1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı*, 97-107.
- Inerbaev, T. M., Belosludov, V. R., Belosludov, R. V., Sluiter, M., ve Kawazoe, Y. (2006). Dynamics and equation of state of hydrogen clathrate hydrate as a function of cage occupation. *Computational Materials Science*, 36(1-2), 229-233.
- Irie, H., Watanabe, Y., ve Hashimoto, K. (2003a). Carbon-doped anatase TiO_2 powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chemistry Letters*, 32(8), 772-773.
- Irie, H., Watanabe, Y., ve Hashimoto, K. (2003b). Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $\text{TiO}_2 \times \text{N} \times$ powders. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(23), 5483-5486.
- Jin, W., Sun, H., Bai, Y., Cheng, Y., ve Xu, N. (2006). Preparation and characterization of visible-light-driven carbon– sulfur-codoped TiO_2 photocatalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(14), 4971-4976.
- Jing, L., Qin, X., Luan, Y., Qu, Y., ve Xie, M. (2012). Synthesis of efficient TiO_2 -based photocatalysts by phosphate surface modification and the activity-enhanced mechanisms. *Applied Surface Science*, 258(8), 3340-3349.
- Jing, L., Zhou, W., Tian, G., ve Fu, H. (2013). Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9509-9549.
- Jiu, J., Isoda, S., Adachi, M., ve Wang, F., (2007). “Preparation of TiO_2 Nanocrystalline with 3–5 nm and Application for Dye-Sensitized Solar Cell”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189:314–321
- JLim, S. H., Luo, J., Zhong, Z., Ji, W., ve Lin, J. (2005). Room-temperature hydrogen uptake by TiO_2 nanotubes. *Inorganic Chemistry*, 44(12), 4124-4126.
- Johnson, K. S., Needoba, J. A., Riser, S. C., & Showers, W. J. (2007). Chemical sensor networks for the aquatic environment. *Chemical Reviews*, 107(2), 623-640.

- Jui, J., Isoda, S., Adachi, M. ve Wang, F. (2007). Preparation of TiO₂ Nanocrystalline with 3-5 nm an Application for Dye ensitized Solar Cell, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 189, 314-321.
- Junghänel, M. (2007). “Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport model”, Doctoral dissertation.
- Kalbacova, M., Macak, J. M., Schmidt-Stein, F., Mierke, C. T., ve Schmuki, P. (2008). TiO₂ nanotubes: photocatalyst for cancer cell killing. *Physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2(4), 194-196.
- Kalogerakis, N., Politi, M., Foteinis, S., Chatzisyneon, E., ve Mantzavinos, D. (2013). Recovery of antioxidants from olive mill wastewaters: a viable solution that promotes their overall sustainable management. *Journal of Environmental Management*, 128, 749-758.
- Kapusuz, D., Park, J., ve Özturk, A. (2013). Sol–gel synthesis and photocatalytic activity of B and Zr co-doped TiO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(7), 1026-1031.
- Karadağ, S. G. (2013). “Klor Dioksitin Dezenfeksiyon Amaçlı Kullanımında Yan Ürün Oluşumunun Araştırılması: İstanbul Ömerli Ve Büyükçekmece Ham Suları”, Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karunakaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S. J., Velumani, S., ve Suh, E. K. (2007). TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization*, 58(8-9), 680-684.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., ve Niihara, K. (1999). Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, 11(15), 1307-1311.
- Kavan, L., Kalbác, M., Zukalová, M., Exnar, I., Lorenzen, V., Nesper, R., ve Graetzel, M. (2004). Lithium storage in nanostructured TiO₂ made by hydrothermal growth. *Chemistry of Materials*, 16(3), 477-485.
- Kaya, G. (2009). “Zeytin karasuyunun pilot ölçekli tesisler fiziko-kimyasal ve ileri arıtma yöntemleriyle arıtılabilirliğinin araştırılması”, Master's thesis, Uludağ Üniversitesi.
- Keser, O., & Bilal, T. (2010). Zeytin sanayi yan ürünlerinin hayvan beslemede kullanım olanakları. *Hayvansal Üretim*, 51(1).
- Kestioğlu, K., Yonar, T., & Azbar, N. (2005). Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40(7), 2409-2416.
- Khataee, A. R. ve Mansoori, G. A., (2012). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*, World Scientific Publishing, Singapore.

- Khataee, A. R., ve Kasiri, M. B. (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328(1-2), 8-26.
- Khataee, A. R., Aleboyeh, H., ve Aleboyeh, A. (2009). Crystallite phase-controlled preparation, characterisation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 4(2), 121-137.
- Khataee, A., ve Mansoori, G. A. (2011). Nanostructured titanium dioxide materials: Properties, preparation and applications. *World Scientific*.
- Khoufi, S., Aloui, F., ve Sayadi, S. (2006). Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research*, 40(10), 2007-2016.
- Kılıç, M. Y. (2011). "Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile ekonomik artırılabilirliğinin araştırılması". Yayınlanmamış doktora tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kim, S.J., Lee, E.G., Park, S.D., Jeon, C.J., Cho, Y.H., Rhee, C.K. ve Kim. W.W. (2001). Photocatalytic Effects of Rutile Phase TiO₂ Ultrafine Powder with High Specific Surface Area Obtained by a Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22, 63-74.
- Kim, W., Park, J., Jo, H. J., Kim, H. J., & Choi, W. (2008). Visible light photocatalysts based on homogeneous and heterogenized tin porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(2), 491-499.
- Kirner, U., Schierbaum, K. D., Göpel, W., Leibold, B., Nicoloso, N., Weppner, W., ve Chu, W. F. (1990). Low and high temperature TiO₂ oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1(1-6), 103-107.
- Kitano, M., Takeuchi, M., Matsuoka, M., Thomas, J. M., ve Anpo, M. (2005). Preparation of visible light-responsive TiO₂ thin film photocatalysts by an RF magnetron sputtering deposition method and their photocatalytic reactivity. *Chemistry Letters*, 34(4), 616-617.
- Kitano, M., Tsujimaru, K., ve Anpo, M. (2006). Decomposition of water in the separate evolution of hydrogen and oxygen using visible light-responsive TiO₂ thin film photocatalysts: Effect of the work function of the substrates on the yield of the reaction. *Applied Catalysis A: General*, 314(2), 179-183.
- Kitis, M. (2002). Probing chlorine reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product (DBP) formation: Relations with specific ultraviolet absorbance (SUVA) and development of the DBP reactivity profile.
- Kocaer, F. O., Uçaroğlu, S., ve Başkaya, H. S. (2004). Karasuyun arazide arıtım yöntemiyle bertarafı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9(2), 69-77.

- Kocaman, B. (2014). "Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu", Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Komilis, D. P., Karatzas, E., ve Halvadakis, C. P. (2005). The effect of olive mill wastewater on seed germination after various pretreatment techniques. *Journal of Environmental Management*, 74(4), 339-348.
- Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A. (2004). "TiO₂ Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations a Review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1- 14
- Ku, Y., Lee, Y. C., ve Wang, W. Y. (2006). Photocatalytic decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV/TiO₂ process with applied external bias voltage. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 350-356.
- Kuchibhatla, S. V., Karakoti, A. S., Bera, D., ve Seal, S. (2007). One Dimensional Nanostructured Materials. *Progress in Materials Science*, 52(5), 699-913.
- Kwon, S., Fan, M., Cooper, A. T., & Yang, H. (2008). Photocatalytic applications of micro-and nano-TiO₂ in environmental engineering. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38(3), 197-226.
- Larson, R.A. & Weber, E.J., (1994). *Reactions Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, Lewis Publishers, Florida.
- Lebel, G.L., & Williams, D.T. (1995). Differences in chloroform levels from drinking water samples analysed using various sampling and analytical techniques. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 60(2-4), 213-220.
- Lee, H.C., & Hwang, W.S. (2006). Substrate effects on the oxygen gas sensing properties of SnO₂/TiO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 253(4), 1889-1897.
- Lee, S., & Ohgaki, S. (1999). Oxidative degradation of TOC and THMFP by fluidized bed photocatalysis reactor. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34(10), 1933-1944.
- Lee, S.C., Guo, H., Lam, S.M.J., ve Lau, S.L.A. (2004). Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. *Environmental Research*, 94(1), 47-56.
- Legrini, O., Oliveros, E., ve Braun, A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.
- Lewis, N.S. ve Rosenbluth, M.L. (1989). Photocatalysis-Fundamentals and Applications. *Wiley Interscience*: 2, 110
- Li, F.B., ve Li, X.Z. (2002). The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst. *Chemosphere*, 48(10), 1103-1111.

- Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Huo, Y., Li, H., & Lu, Y. (2007). Mesoporous Au/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, 129(15), 4538-4539.
- Li, J., Zheng, L., Li, L., Shi, G., Xian, Y., ve Jin, L. (2007). Photoelectro-synergistic catalysis combined with a FIA system application on determination of chemical oxygen demand. *Talanta*, 72(5), 1752-1756.
- Li, L., Zhu, W., Zhang, P., Chen, Z., ve Han, W. (2003). Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO₂ thin films supported on Al sheet. *Water Research*, 37(15), 3646-3651.
- Li, Y., Hwang, D. S., Lee, N. H., ve Kim, S. J. (2005). Synthesis and characterization of carbon-doped Titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst. *Chemical Physics Letters*, 404(1-3), 25-29.
- Li, Y., Li, X., Li, J., ve Yin, J. (2006). Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂ -coated activated carbon and kinetic study. *Water Research*, 40(6), 1119-1126.
- Lin, J., Chen, X., Ansheng, Z., Hong, H., Liang, Y., Sun, H., ve Chen, J. (2018). Regression models evaluating THMs, HAAs and HANs formation upon chloramination of source water collected from Yangtze River Delta Region, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 160, 249-256.
- Linsebigler, A.L. Lu, G. ve Yates Jr, J.T., (1995). "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviews*, 95: 735-758.
- Liu, L., Liu, Z., Bai, H., ve Sun, D. D. (2012). Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO₂ nanofiber membrane. *Water Research*, 46(4), 1101-1112.
- Liu, S., Gu, G. B., ve Qin, H. L. (2008). Preparation of nitrogen-doped Titania with visible-light activity and its application. *Comptes Rendus Chimie*, 11(1-2), 95-100.
- Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Drikas, M., ve Amal, R. (2008). TiO₂ photocatalysis of natural organic matter in surface water: impact on trihalomethane and haloacetic acid formation potential. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6218-6223.
- López, T., Ortiz, E., Quintana, P., ve González, R. D. (2007). A nanostructured Titania bioceramic implantable device capable of drug delivery to the temporal lobe of the brain. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 300(1-2), 3-10.
- Lubkin, G. B., (1996). "Power Applications of High Temperature Superconductors", *Physics Today*, 49: 48.

- Macak, J. M., Barczuk, P. J., Tsuchiya, H., Nowakowska, M. Z., Ghicov, A., Chojak, M., ve Schmuki, P. (2005). Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochemistry Communications*, 7(12), 1417-1422.
- Machulek Jr, A., Quina, F. H., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C., ve Moraes, J. E. (2012), February). Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. In Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention–Environmental and Analytical Update: *InTech* (pp. 271-292).
- Macwan, D. P., Dave, P. N., ve Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46(11), 3669-3686.
- Makarova, O. V., Rajh, T., Thurnauer, M. C., Martin, A., Kemme, P. A., & Cropek, D. (2000). Surface modification of TiO₂ nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene. *Environmental Science & Technology*, 34(22), 4797-4803.
- Malati, M., (1995). "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environmental Technology*, 16: 1093-1099.
- Mameri, N., Halet, F., Droiche, M., Grib, H., Pauss, A., Piron, D., Belhocine, D. (2000) Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78(3), 590-595
- Mansoori, G.A., Mohazzabi, P., McCormack, P., ve Jabbari, S. (2007). Nanotechnology in cancer prevention, detection and treatment: bright future lies ahead. *World Review of Science, Technology and Sustainable Development*, 4(2-3), 226-257.
- Mantzavinos, D. ve Kalogerakis, N. (2005) Treatment of olive mill effluents part I. organic matter degradation by chemical and biological processes an overview, *Environment International*, 31, 289-295.
- Mao, W.L., & Mao, H.K. (2004). Hydrogen storage in molecular compounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(3), 708-710.
- Mardare, D., Iacomì, F., & Luca, D. (2007). Substrate and Fe-doping effects on the hydrophilic properties of TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 515(16), 6474-6478.
- Martin, S.T., Herrmann, H., Choi, W. ve Hoffmann, M.R., (1994). "Time-Resolved Microwave Conductivity. Part 1. TiO₂ Photoreactivity and Size Quantization", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90: 3315-3322
- Martin, S.T., Morrison, C.L. ve Hoffmann, M.R. (1994). Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13695-13704.

- Masghouni, M., ve Hassairi, M. (2000). Energy applications of olive-oil industry by-products: I. The exhaust foot cake. *Biomass and Bioenergy*, 18(3), 257-262.
- Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., ve Thomas, J.M. (2007). Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catalysis Today*, 122(1-2), 51-61.
- McKeown, N.B. (1998). *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press.
- Mert, E. H. (2006). TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılması askorbik asit ile modifiye edilen TiO₂'in karakterizasyonu ve hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun modellenmesi.
- Metcalf, E. (2004). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, (International Edition).
- Meyssami, B., ve Kasaeian, A. B. (2005). Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource Technology*, 96(3), 303-307.
- Min, B. K., ve Choi, S. D. (2004). SnO₂ thin film gas sensor fabricated by ion beam deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98(2-3), 239-246.
- Minear, R. A., ve Amy, G. L. (1996). *Water disinfection and natural organic matter: history and overview*.
- Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., ve Pelizzetti, E. (2000). Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic anions. 1. Hydroxyl-mediated and direct electron-transfer reactions of phenol on a titanium dioxide fluoride system. *Langmuir*, 16(6), 2632-2641.
- Miyata, T., Tsukada, S. and Minami, T. (2006). "Preparation of anatase TiO₂ thin films by vacuum arc plasma evaporation", *Thin Solid Films*, 496, 136–140.
- Mohapatra, S. K., Misra, M., Mahajan, V. K., ve Raja, K. S. (2007). Design of a highly efficient photoelectrolytic cell for hydrogen generation by water splitting Application of TiO₂ -x C x nanotubes as a photoanode and Pt/TiO₂ nanotubes as a cathode. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(24), 8677-8685.
- Montazer, M., ve Seifollahzadeh, S. (2011). Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment. *Photochemistry and Photobiology*, 87(4), 877-883.
- Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., ve Grimes, C. A. (2006). A review on highly ordered vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011-2075.

- Morikawa, T., Asahi, R., Ohwaki, T., Aoki, K., Suzuki, K., ve Taga, Y. (2005). Visible-light photocatalyst-nitrogen-doped titanium dioxide. *R&D Review of Toyota CRDL*, 40(3), 45-50.
- Munter, R. (2001). Advanced Oxidation Processes—Current Status and Prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50(2): 59–80
- Mylonas, A. ve Papaconstantinou, E., (1994). "Photocatalytic Degradation of Chlorophenols to CO₂ and HCl with Polyoxotungstates in Aqueous Solution", *Journal of Molecular Catalysis*, 92: 261-267.
- Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M.S., ve Madras, G. (2004a). Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO₂. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1600-1604.
- Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M.S., ve Madras, G. (2004b). Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(2), 83-93.
- Nair, R.V., Gayathri, P. K., Gummaluri, V. S., Nambissan, P. M. G., & Vijayan, C. (2018). Large bandgap narrowing in rutile TiO₂ aimed towards visible light applications and its correlation with vacancy-type defects history and transformation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(4)
- Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., ve Murugesan, V. (2002). Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, 46(8), 1173-1181.
- Nergiz, C. (2000). “Zeytinyağı teknolojisi oluşturan sistemleri fenolik bileşikler yönünden karşılaştırılması”, *Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu*, 227-235.
- Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y., ve Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425.
- Niaounakis, M., ve Halvadakis, C. P. (2006). Olive processing waste management: literature review and patent survey. *Elsevier*.
- Niederberger, M. (2007). Nonaqueous sol–gel routes to metal oxide nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, 40(9), 793-800.
- Nogueira, V., Lopes, I., Freitas, A. C., Rocha-Santos, T. A. P., Gonçalves, F., Duarte, A. C., & Pereira, R. (2015). Biological treatment with fungi of olive mill wastewater pre-treated by photocatalytic oxidation with nanomaterials. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 115, 234-242.
- Nosaka, Y., Matsushita, M., Nishino, J., ve Nosaka, A. Y. (2005). Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(2), 143.

- Oğur, R., Tekbaş, Ö.F., Hasde, M., (2004). Klorlama Rehberi-İçme ve Kullanma Sularının Klorlanması, *Gülhane Askeri Tıp Akademisi*, 1, 1-64. Ankara
- Ohno, T., Akiyoshi, M., Umabayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., & Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), 115-121.)
- Oktar B., (2010). “İçme Sularında THM Öncülerinin Ozon/Hidrojenperoksit Prosesi ile Giderimi”. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
- Oktav, E., ve Özer, A. (2002). “Zeytinyağı endüstrisi atıksularının özellikleri ve arıtım alternatifleri”, 1. *Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı*.
- Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K., ve Hattori, T. (2004). Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 67(2-3), 143-150.
- Oskam, G. Nellore, A. Penn, R.L. ve Searson, P.C., (2003). "The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio", *The Journal of Physical Chemistry B*, 107: 1734-1738.
- Oxenford, J.L. (1996). *Disinfection by-products: Current practices and future directions*, in: *Disinfection by-products in water treatment: The chemistry of their formation and control* (Ed: Minear, R.A. ve Amy G.L.). Lewis Publishers, FL, 3-16
- Özdemir, R. (2010). “Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi”. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özyıldız, F. (2006). “TiO₂ ince filmleri ile kaplanmış yüzeylerin escherichia coli'ye karşı fotokatalitik bakterisidal etkilerinin incelenmesi”, Doctoral dissertation, Doktora Tezi, EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Pan, L., Zou, J. J., Zhang, X., ve Wang, L. (2011). Water-mediated promotion of dye sensitization of TiO₂ under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 133(26), 10000-10002.
- Panta, R., ve Ruangpornvisuti, V. (2019). Unusual adsorption behavior of hydrogen molecules on Zr-doped perfect and oxygen-vacancy defective rutile TiO₂ (110) surfaces: Periodic DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(60), 32101-32111.
- Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D. G., ve Koutsoukos, P. G. (2007). Membrane processing for olive millwastewater fractionation. *Desalination*, 213(1-3), 218-229.

- Paraskeva, P., ve Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(9), 1475-1485.
- Park, H., Park, Y., Kim, W., & Choi, W. (2013). Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1-20.
- Park, J. H., Kim, S., ve Bard, A. J. (2006). Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. *Nano letters*, 6(1), 24-28.
- Parmon, V., Emeline, A.V. ve Serpone, N. (2002). "Glosary of terms in photocatalysis and radiocatalysis", *International Journal of Photochemistry*, 4, 91-131.
- Patra, A. K., Dutta, A., ve Bhaumik, A. (2014). Synthesis of cuboid-shaped single-crystalline TiO₂ nanocrystals with high-energy facets {001} and its dye-sensitized solar cell application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16703-16709.
- Peng, T., Zhao, D., Dai, K., Shi, W., ve Hirao, K. (2005). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(11), 4947-4952.
- Petrotos, K. B., Lellis, T., Kokkora, M. I., ve Gkoutosidis, P. E. (2014). Purification of olive mill wastewater using microfiltration membrane technology. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 3(1), 50.
- Philippe, K. K., Hans, C., MacAdam, J., Jefferson, B., Hart, J., ve Parsons, S. A. (2010). Photocatalytic oxidation, GAC and biotreatment combinations: an alternative to the coagulation of hydrophilic rich waters? *Environmental Technology*, 31(13), 1423-1434.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., ve MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84.
- Pillai, P., Raja, K. S., ve Misra, M. (2006). Electrochemical storage of hydrogen in nanotubular TiO₂ arrays. *Journal of Power Sources*, 161(1), 524-530.
- Pirkanniemi, K., ve Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10), 1047-1060.
- Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., ve Grimes, C. A. (2007). A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7235-7241.

- Priya, T., Mohanta, V. L., ve Mishra, B. K. (2017). "Performance Evaluation of Zirconium Oxychloride for Reduction of Hydrophobic Fractions of Natural Organic Matter". *Separation and Purification Technology*, 174, 104-108.
- Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T., ve Zuilhof, H. (2014). Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(25), 6322-6356.
- QCheng, Q., Li, C., Pavlinek, V., Saha, P., ve Wang, H. (2006). Surface-modified antibacterial TiO_2/Ag^+ nanoparticles: Preparation and properties. *Applied Surface Science*, 252(12), 4154-4160.
- Rajabbeigi, N., Elyassi, B., Khodadadi, A.A., Mohajerzadeh, S., Mortazavi, Y., ve Sahimi, M. (2005). Oxygen sensor with solid-state $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ reference. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1-2), 341-345.
- Ramos-Cormenzana, A., Monteoliva-Sanchez, M., ve Lopez, M. J. (1995). Bioremediation of alpechin. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 35(1-3), 249-268.
- Rao, M.V., Rajeshwar, K. ve Verneker, V. R. P. (1980). "Photosynthetic Production of H_2 and H_2O_2 on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions", *Journal of Physical Chemistry*, 84, 1987-1991.
- Reckhow, D. A., ve Singer, P. C. (1990). Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations. *Journal-American Water Works Association*, 82(4), 173-180.
- Rodríguez, E. M., Gordillo, M. V., Rey, A., ve Beltrán, F. J. (2018). Impact of TiO_2 /UVA photocatalysis on THM formation potential. *Catalysis Today*, 313, 167-174.
- Roig, A., Cayuela, M. L., ve Sánchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26(9), 960-969.
- Rook, J.J., (1974). Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters. *Water Treatment and Examination* 23, 234-243.
- Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N., & Sharma, D. K. (1985). Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. *Journal of the American Chemical Society*, 107(26), 8054-8059.
- Saito, Y., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., & Yanagida, S. (2004). I-/I₃⁻ redox reaction behavior on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3), 153-157.
- Sakthivel, S., ve Kisch, H. (2003). *Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide*. Angewandte Chemie International Edition, 42(40), 4908-4911.)
- Samsunlu, A., Tünay, O., Öztürk, Z., & Alp, K. (1998). *Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Karakterizasyonu ve Antılabilirliği*. İTÜ, 6, 93-99.

- Sander, C. S., Chang, H., Salzmann, S., Müller, C. S., Ekanayake-Mudiyanselage, S., Elsner, P., ve Thiele, J. J. (2002). Photoaging is associated with protein oxidation in human skin in vivo. *Journal of Investigative Dermatology*, 118(4), 618-625.
- Sankapal, B. R., Sartale, S. D., Lux-Steiner, M. C., ve Ennaoui, A. (2006). Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ anatase for large-area photon conversion. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 702-707.
- Saquib, M., ve Muneer, M. (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, 56(1), 37-49.
- Sato, S., Nakamura, R., ve Abe, S. (2005). Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping. *Applied Catalysis A: General*, 284(1-2), 131-137.
- Say, R., Birlik, E., Denizli, A., ve Ersöz, A. (2006). Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites. *Applied Clay Science*, 31(3-4), 298-305.
- Sayama, K. and Arakawa, H. (1994). "Effect of Na₂CO₃ addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductors catalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77, 243-247.
- Sayılkan, F. (2007). "Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi". Doktora, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. ve Sayılkan, H. (2007a). Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured mono and double layer thin films for Malachite Green dye degradation under UV and Vis-lights, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 140-144.
- Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. ve Sayılkan, H. (2007b). Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of Malachite Green dye under UV and VIS-irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 735-744.
- Schindler, K. M. & Kunst, M. (1990). "Charge-Carrier Dynamics in TiO₂ Powders", *Journal of Physical Chemistry*, 94: 21, 8222-8226.
- Şengül, F., Oktav, E., Çokay Çatalkaya, E. (2002). Zeytinyağı üretim prosesine bağlı olarak oluşun karasuyun kirlilik karakteristikleri ve arıtım teknolojileri. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 07-09 Haziran 2002, Zeytinli/Edremit-Balıkesir.
- Seo, J.W., Chung, H., Kim, M.Y., Lee, J., Choi, I.H., & Cheon, J. (2007). Development of water-soluble single-crystalline TiO₂ nanoparticles for photocatalytic cancer-cell treatment. *Small*, 3(5), 850-853.
- Serpone, N., Dondi, D., ve Albini, A. (2007). Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. *Inorganica Chimica Acta*, 360(3), 794-802.

- Shang, Y.L., Huo, L., Jia, Y.L., Liao, F.H., Li, J.R., Li, M.X., ve Zhang, S.H. (2008). Electrorheological property of M-doped (M= Na, Zr) nano-sized TiO₂ particle materials, influence of surface composition and microstructure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325(3), 160-165.
- Sharma, D., Rajput, J., Kaith, B. S., Kaur, M., ve Sharma, S. (2010). Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties. *Thin solid films*, 519(3), 1224-1229.
- Shen, B., Scaiano, J. C., ve English, A. M. (2006). Zeolite encapsulation decreases TiO₂ -photosensitized ROS generation in cultured human skin fibroblasts. *Photochemistry and Photobiology*, 82(1), 5-12.
- Sheng, J., Yoshida, N., Karasawa, J., ve Fukami, T. (1997). Platinum-doped Titania film oxygen sensor integrated with temperature compensating thermistor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 41(1-3), 131-136.
- Shirsath, SR, Pinjari DV, Gogate PR, Sonawane SH, Pandit AB (2013) Ultrasound assisted synthesis of doped TiO₂ nano-particles: characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent. *Ultrason Sonochem*, 20:277–286
- Shu, X., Chen, Y., Yuan, H., Gao, S., ve Xiao, D. (2007). H₂O₂ sensor based on the room-temperature phosphorescence of nano TiO₂/SiO₂ composite. *Analytical Chemistry*, 79(10), 3695-3702.
- Signerski, R., Jarosz, G., ve Kościelska, B. (2009). On photovoltaic effect in hybrid, heterojunction formed from palladium phthalocyanine and titanium dioxide layers. *Journal of non-crystalline solids*, 355(24-27), 1405-1407.
- Singer, P. C. (1999). Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science and Technology*, 40(9), 25-30.
- Sivalingam, G., Nagaveni, K., Hegde, M. S., ve Madras, G. (2003). Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45(1), 23-38.
- Sivalingam, G., Priya, M. H., ve Madras, G. (2004). Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(1), 67-76.
- Sklavos, S., Gatidou, G., Stasinakis, A. S., ve Haralambopoulos, D. (2015). Use of solar distillation for olive mill wastewater drying and recovery of polyphenolic compounds. *Journal of Environmental Management*, 162, 46-52.
- Sobana, N., Muruganadham, M., ve Swaminathan, M. (2006). Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258(1-2), 124-132.

- Stathatos, E., Tsiourvas, D., ve Lianos, P. (1999). Titanium dioxide films made from reverse micelles and their use for the photocatalytic degradation of adsorbed dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 149(1-3), 49-56.
- Stevens, A.A., Slocum, C.J., Seeger, D.R., Robeck, G.G., 1976. Chlorination of Organics in Drinking Water, *Journal American Water Works Association*, 68, 615-620.
- Stokes, R. J., & Evans, D. F. (1996). *Fundamentals of Interfacial Engineering*. John Wiley & Sons.
- Su, Y., Zhang, X., Han, S., Chen, X. ve Lei, L. (2007). "F-B-codoping of anodized TiO₂ nanotubes using chemical vapor deposition", *Electrochemistry Communications*, 9, 2291-2298.
- Subramanian, V., Karki, A., Gnanasekar, K. I., Eddy, F. P., ve Rambabu, B. (2006). Nanocrystalline TiO₂ (anatase) for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 159(1), 186-192.
- Subramanian, V., Wolf, E. E., ve Kamat, P. V. (2004). Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 126(15), 4943-4950.
- Sun, T., Fan, J., Liu, E., Liu, L., Wang, Y., Dai, H., ve Jiang, Z. (2012). Fe and Ni co-doped TiO₂ nanoparticles prepared by alcohol-thermal method: Application in hydrogen evolution by water splitting under visible light irradiation. *Powder Technology*, 228, 210-218.
- Sung Lee, J., Ji, S. Jun, H., Jang, J., Son, H. ve Borse, P. (2007). "Photocatalytic hydrogen production from natural seawater", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 141-144.
- Suslick, K.S. Hyeon, T. Fang, Mns. ve Cichowlas, A.A., (1995). "Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts", *Materials Science and Engineering: A*, 204: 186-192.
- Tachikawa, T., Tojo, S., Kawai, K., Endo, M., Fujitsuka, M., Ohno, T., ve Majima, T. (2004). Photocatalytic oxidation reactivity of holes in the sulfur-and carbon-doped TiO₂ powders studied by time-resolved diffuse reflectance spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(50), 19299-19306.
- Takabayashi, S., Nakamura, R., ve Nakato, Y. (2004). A nano-modified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 166(1-3), 107-113
- Tang J., Redl F., Zhu Y., Sigrist T., Brus L.E., Steigerwald M.L., Nanoletter, (2005), (5):543
- Taoda, H. (2008). Development of TiO₂ photocatalysts suitable for practical use and their applications in environmental cleanup. *Research on Chemical Intermediates*, 34(4), 417-426.

- Taurino, A. M., Capone, S., Siciliano, P., Toccoli, T., Boschetti, A., Guerini, L., ve Iannotta, S. (2003). Nanostructured TiO₂ thin films prepared by supersonic beams and their application in a sensor array for the discrimination of VOC. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 92(3), 292-302.
- Tian, Y. ve Tatsuma, T., (2005). "Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, 127: 7632-7637
- Tike, B. (2007). Titanyum dioksit süspansiyon ve ince filmleri ile bakteriyel giderim. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü*.
- Trapalis, C. C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, A., ve Gartner, M. (2003). TiO₂ (Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties. *Thin Solid Films*, 433(1-2), 186-190.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M. G., Calabrò, V., ve Iorio, G. (2002). An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *Journal of Membrane Science*, 209(2), 519-531.
- Tziotzios, G., Michailakis, S., Vayenas, D.V. (2007) Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60, 209-214
- Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H ve Kula, I. (2010). The color removal and photocatalytic degradation of olive mill wastewater by using UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. nanoparticle. *Ekoloji*, 19(77), 97-106.
- Uğurlu, M., Kula, İ., Gürses, A. (2006) Removal of some organic compounds and color from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Fresenius Environmental Bulletin*, 15(10), 1256-1265.
- Un, U. T., Altay, U., Koparal, A. S., ve Ogutveren, U. B. (2008). Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 445-452.
- Ün, Ü. T., Uğur, S., Koparal, A. S., ve Öğütveren, Ü. B. (2006). Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 52(1), 136-141.
- Unal, F. A., Ok, S., Unal, M., Topal, S., Cellat, K., ve Şen, F. (2020). Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112-177.
- US Department of Health and Human Services. (2005). Toxicological Profile for Bromoform and Dibromochloromethane (Update). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry-ATSDR*. Atlanta
- Valencia, S., Marín, J. M., Restrepo, G., ve Frimmel, F. H. (2014). Evaluation of natural organic matter changes from Lake Hohloh by three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy during TiO₂/UV process. *Water Research*, 51, 124-133.

- Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Ong, K. G., ve Grimes, C. A. (2003). Hydrogen sensing using Titania nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 338-344.).
- Velioglu, S. G., Curi, K., & Camlilar, S. R. (1987). Laboratory experiments on the physical treatment of olive oil wastewater. *International Journal for Development Technology*.
- Vlyssides, A. G., Bouranis, D. L., Loizidou, M., ve Karvouni, G. (1996). Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue. *Bioresource Technology*, 56(2-3), 187-193.
- Voukkali, I., ve Zorpas, A. A. (2015). Disinfection methods and by-products formation. *Desalination and Water Treatment*, 56(5), 1150-1161.
- Wahi, R. K., Liu, Y., Falkner, J. C., ve Colvin, V. L. (2006). Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanocrystals with ultrahigh surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(2), 530-536.
- Wan, Y., Guo, Z., Jiang, X., Fang, K., Lu, X., Zhang, Y. ve Gu, N. (2013). Quasi-spherical silver nanoparticles: Aqueous synthesis and size control by the seed-mediated Lee–Meisel method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 263-268.
- Wang, C.C., Zhang, Z. ve Ying. J.Y. (1997). Photocatalytic Decomposition of *Halogenated Organiks over Nanocrystalline Titania, NanoStructured Materials.*, 9(1-8), 583-586.
- Wang, G., Wang, Q., Lu, W., ve Li, J. (2006). Photoelectrochemical study on charge transfer properties of TiO_2 – B nanowires with an application as humidity sensors. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(43), 22029-22034.
- Wang, P., Wenger, B., Humphry-Baker, R., Moser, J. E., Teuscher, J., Kantelehner, W., ve Grätzel, M. (2005). Charge separation and efficient light energy conversion in sensitized mesoscopic solar cells based on binary ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127(18), 6850-6856.
- Wang, Q., Wen, Z., ve Li, J. (2006). Solvent-controlled synthesis and electrochemical lithium storage of one-dimensional TiO_2 nanostructures. *Inorganic Chemistry*, 45(17), 6944-6949.
- Wang, X., Zhou, J., Song, J., Liu, J., Xu, N., ve Wang, Z. L. (2006). Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire. *Nano Letters*, 6(12), 2768-2772.
- Wang, Y., Cheng, H., Zhang, L., Hao, Y., Ma, J., Xu, B. ve Li. W. (2000). The Preparation, Characterization, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Lanthanide Metal-Ion-Doped TiO_2 Nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A*, 151, 205-216.

- Whittingham, M. S., Savinell, R. F., ve Zawodzinski, T. (2004). Introduction: batteries and fuel cells. *Chemical Reviews*, 104(10), 4243–4244,
- Woloschak, G.E., Paunesku, T., Rajh, T., Wiederrecht, G., Maser, J., Vogt, S., Stojicevic, N., Protic, M., Lai, B., Oryhon, J. ve Thurnauer, M. (2003) “Biology of TiO₂ – oligonucleotide nanocomposites”, *Nature Materials* 2, 343–346.
- World Health Organization. (2011). Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization.
- Wu, C.H., ve Yu, C.H. (2009). Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of CI Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 1179-1183.
- Wu, C.H., Chang, H.W., ve Chern, J.M. (2006). Basic dye decomposition kinetics in a photocatalytic slurry reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 336-343.
- Wu, X., Jiang, Q.Z., Ma, Z.F., Fu, M. and Shanguan, W.F. (2005). Synthesis of Titania nanotubes by microwave irradiation. *Solid State Communications* 136, 513- 517.
- Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z., ve Qiu, G. (2007). Sol–gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3), 189-194.
- Xie, M., Jing, L., Zhou, J., Lin, J. ve Fu, H. (2010). “Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO₂ by One-Pot Two-Phase Separated Hydrolysis-Solvothermal Processes and its High Activity for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B”, *Journal of Hazardous Materials*, 176:139–145
- Xie, Y. (2004). Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis, and control. Lewis Publ., Boca Raton, FL. *Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis, and control. Lewis Publ., Boca Raton, FL.*
- Xu, J., Jia, C., Cao, B., ve Zhang, W.F. (2007). Electrochemical properties of anatase TiO₂ nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 52(28), 8044-8047.
- Xu, M.W., Bao, S.J., ve Zhang, X.G. (2005). Enhanced photocatalytic activity of magnetic TiO₂ photocatalyst by silver deposition. *Materials Letters*, 59(17), 2194-2198.
- Xu, Y., Yao, K., Zhou, X., ve Cao, Q. (1993). Platinum-titania oxygen sensors and their sensing mechanisms. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 14(1-3), 492-494.
- Yalılı Kılıç, M. (2011). “Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile ekonomik arıtılabilirliğinin araştırılması”.

- Yamakata, A., Ishibashi, T. ve Onishi, H. (2003). "Kinetics of the photocatalytic water– splitting reaction on TiO_2 and Pt/TiO_2 studied by time–resolved infrared absorption spectroscopy", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 199, 85– 94.
- Yanagida, S., Senadeera, G. K. R., Nakamura, K., Kitamura, T., ve Wada, Y. (2004). Polythiophene-sensitized TiO_2 solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 166(1-3), 75-80.
- Yao, Y., Li, G., Ciston, S., Lueptow, R.M., ve Gray, K.A. (2008). Photoreactive TiO_2 /carbon nanotube composites: synthesis and reactivity. *Environmental Science & Technology*, 42(13), 4952-4957.
- Ye, Q., Liu, P.Y., Tang, Z.F. ve Zhai, L. (2007). "Hydrophilic Properties of Nano- TiO_2 Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering", *Vacuum*. 81, 627-631.
- Yeung, K.L., Yau, S.T., Maria, A.J., Coronado, J.M., Soria, J. & Yue. P.L. (2003). The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 , *Journal of Catalysis*, 219, 107-116.
- Yiğit, Z., (2008). "Fotokatalitik Arıtmanın Doğal Organik Madde Karakterizasyonu ve Dezenfeksiyon Yan Ürünlerine Etkisi". Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir
- Yılmaz, C. (2015). "Zeytin ve zeytin ürünlerinin bazı makro ve mikro inorganik bileşenlerinin analizi", Master's thesis, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z., ve Zhang, L. (2002). Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. *Chemistry of Materials*, 14(9), 3808-3816.
- Yu, J., Zhou, M., Cheng, B., ve Zhao, X. (2006). Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N, S-codoped TiO_2 powders. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246(1-2), 176-184.
- Yuranova, T., Laub, D., ve Kiwi, J. (2007). Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. *Catalysis Today*, 122(1-2), 109-117.
- Zainudin, F. M., Hasan, H. A., ve Abdullah, S. R. S. (2018). An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 1-14.
- Zhang, H.J., ve Wen, D.Z. (2007). Antibacterial properties of Sb– TiO_2 thin films by RF magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 201(9-11), 5720-5723.
- Zhang, J., Cong, Y., Chen, F., Anpo, M., ve He, D. (2007). Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano- TiO_2 co-doped with nitrogen and iron (III). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(28), 10618-10623.).

- Zhang, L., Zhou, J., Li, J., Liu, G., Lin, X., Mao, B., Liu, R., Zhang, S. and Wang, J.-Q. (2014). Surface Structural Reconstruction for Optical Response in Iodine-Modified TiO₂ Photocatalyst System. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 13726-13732.
- Zhang, L., Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Fan, X., ve Zou, Z. (2007). Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3-4), 138-144.
- Zhang, Z., Gong, Z., ve Yang, Y. (2004). Electrochemical performance and surface properties of bare and TiO₂ -coated cathode materials in lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(45), 17546-17552.
- Zhang, Z., Wang, C.C., Zakaria, R. ve Ying. J.Y. (1998). Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalyst, *Journal of Physical Chemistry*, 102, 10871-10878.
- Zhao, Y., Chunzhong Li, Xiuhong Liu ve Feng Gu. (2007). “Highly Enhanced Degradation of Dye with Well-Dispersed TiO₂ Nanoparticles under Visible Irradiation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 440 (1-2),
- Zhu, B., Zhou, Q., Zhen, D., Wang, Y., Cai, Q., ve Chen, P. (2019). Preparation of TiO₂/Bi/Fe/Zr nanocomposite for the highly selective enrichment of phosphopeptides. *Talanta*, 194, 870-875.
- Zhu, H. Y., Orthman, J. A., Li, J. Y., Zhao, J. C., Churchman, G. J., ve Vansant, E. F. (2002). Novel composites of TiO₂ (anatase) and silicate nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 14(12), 5037-5044.
- Zhu, J., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., ve Anpo, M. (2006). Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180(1-2), 196-204.
- Zielińska, A., Kowalska, E., Sobczak, J. W., Łacka, I., Gazda, M., Ohtani, B., ve Zaleska, A. (2010). Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 309-318.
- Zouari, N. (1998a) “Olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion”, *J. Chemical Technology Biotechnology*, 73, 297-303
- Zouari, N. (1998b). “Decolorization of olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion”. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 73(3), 297-303.
- Zyoud, A. H., Zaatar, N., Saadeddin, I., Ali, C., Park, D., Campet, G., ve Hilal, H. S. (2010). CdS-sensitized TiO₂ in phenazopyridine photo-degradation: Catalyst efficiency, stability and feasibility assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 318-325.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

İletişim Bilgisi: abektas18@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. Bektaş, A., Avcıata, O., Avcıata, U. (2018). “Photocatalytic Degradation Of Everzol Yellow Dye by Metal Ion Doped Nano TiO₂ Under Visible Light”, The 3rd GTU Photodynamic Day, International Congress, 9 May 2018, İstanbul, Türkiye.

