



**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**FOTOKATALİZ VE SONOFOTOKATALİZ
PROSESLERİYLE SULARDAN BOYAR
MADDE GİDERİMİ**

Asmaa Ghazi Jameel ALWINDAWI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Ağustos-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Asmaa Ghazi Jameel ALWINDAWI tarafından hazırlanan “Fotokataliz ve Sonofotokataliz Prosesleriyle Sulardan Boyar Madde Giderimi” adlı tez çalışması 06/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ

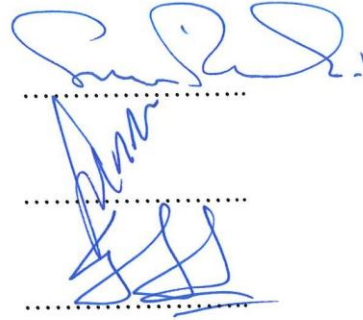
Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Üye

Dr.Öğr.Üyesi Selim DOĞAN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)
Koordinatörlüğü tarafından 18401146 no.lu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

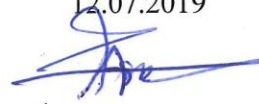
Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Asmaa Ghazi Jameel ALWINDAWI

12.07.2019



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOTOKATALİZ VE SONOFOTOKATALİZ PROSESLERİYLE SULARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ

Asmaa Ghazi Jameel ALWINDAWI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2019, 72 Sayfa

Jüri

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Prof.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ

Dr.Öğr.Üyesi Selim DOĞAN

İleri oksidasyon prosesi (İOP) türlerinden biri olarak tanımlanan fotokatalizin, ekolojik olarak diğer mevcut tekniklere göre büyük avantajları vardır. Bununla birlikte, sonokimya, suya verilen ultrases dalgalarının kimyasal etkileriyle birleşmektedir ve bazı araştırmacılar azo boyaların bozunumu için hidrofilik ara ürünlerin oluşumu, reaksiyon hacmi ve kirliliğin değişkenliğinin bir sonucu olarak bu prosesi kullanmışlardır. Sonofotokataliz, sonoliz ve fotokataliz metotlarının kombinasyonu olan, tercih edilebilir bir seçenektir. TiO_2 (Degussa P25, %75 anataz ve %25 rutil) çevresel ortamlarda farklı kirleticilerin bozunumu amacıyla yaygınlıkla kullanılan bir fotokatalizördür. Ayrıca, her iki yöntemde de etkinliklerini arttırmak için fotokatalizörler birçok metal, metal olmayan ve asil metallerle doplanmaktadır. Bu amaç için farklı metotlar kullanılmaktadır, fakat gümüşün (Ag) fotokatalitik üretim ilişkilerinde en etkili metal olduğu düşünülmektedir. Öte yandan, geri kazanma ve geri dönüşümün yanındaki fotokatalizörlerin aktivitesi göz önünde bulundurulmalıdır. Fotokatalitik/sonokatalitik dejenerasyondan sonra ayrılma ve geri dönüşüm ile ilgili olarak, manyetik TiO_2 bazlı foto katalizörler yeni üretilen ilgi alanlarına sahiptir.

Bu çalışmada, Ag/TiO_2 katalizörünü sentezlemek için hem su-yağ mikroemülsiyon hem de fotokimyasal biriktirme yöntemini kullandık. Bununla birlikte, Ag/TiO_2 katalizöründe katkılı manyetik Fe_3O_4 için ortak çökeltme prosesini kullandık. X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), (EDX) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörünün fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterize edildi. Tekstil endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan kırmızı reaktif 195 boyayı gidermek için $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörleri kullanıldı. Boya giderimi, fotokataliz oksidasyonu ve sonofotokataliz yöntemleri ile, UV-A ve görülebilir ışık kullanılarak incelenmiştir. Optimum şartlarda (UV-A ve görünür ışık yoğunluğu 27 W, 25 mg/L başlangıç RK195 konsantrasyonu, pH 6 ve 0.1 g/L katalizör miktarında), manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ kullanımında fotodegradasyon, görünür ışığın 120 dakikalık ışınımında %92 ve %72 olarak, ancak bozunma UV-A ışınlanmasından 30 dakika sonrası için %92 ve %65 olarak bulunmuştur. Ayrıca, manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ 'nin sonofotodegradasyonu 120 dakikalık görünür ışıkla ışınlanmasında %96 ve %85 olarak bulundu, ancak UV-A 30 dakikalık ışınlanmasında degradasyon %95 ve %85 düzeyinde bulundu. Ayrıca, manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$, 4-5 kez distile su ile yıkadıktan sonra yeniden kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, sonofotokataliz, Ag/TiO_2 katalizörü, $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörü, boya giderimi.

ABSTRACT

MS THESIS

DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH PHOTOCATALYSIS AND SONOPHOTOCATALYSIS PROCESSES

Asmaa Ghazi Jameel ALWINDAWI

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Selçuk University
The Degree of Master of Science in Environmental Engineering**

Advisor: Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2019, 72 Pages

Jury

Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Prof.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ

Asst.Prof.Dr. Selim DOĞAN

Photocatalysis defined as is one of the different types of AOPs, ecologically friendly processes have a major advantage over certain current techniques. Nevertheless, the sonochemistry mostly incorporates the chemical impacts created by ultrasound once the sound wave has expressed through a water solution and several researchers have been planned to the debasement of azo colors by sonochemical process as a result of the generation of hydrophilic intermediate items, reaction volume, and variableness of the contaminate. Sonophotocatalysis it represents the combination of two method sonolysis with photocatalysis that commonly observed as a reasonable choice. TiO_2 (Degussa P25, 75% anatase and 25% rutile) is commonly used as photocatalyst for different contaminant degradation from environmental media . Moreover, to increase their activity in both two methods, photocatalysts have been doped with many metals, non-metals, and noble metals. Through a different metal was used for this aim, silver (Ag) suggested to be the most attractive in relations of photocatalytic production. On the other hand, the activity of photocatalysts next to recover and recycle must be considered. With concern to separation and recycle after photocatalytic/sonocatalytic degeneration, magnetic TiO_2 -based photocatalysts have newly produced interests.

In this study, we used both the water-oil microemulsion and photochemical deposition method to synthesize Ag/ TiO_2 catalyst. Moreover, we used co-precipitation for doped magnetic Fe_3O_4 on Ag/ TiO_2 catalyst. The physical and chemical properties of the Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 catalyst characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), (EDX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses. The Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 catalysts were used to remove the most commonly used reactive red 195 dye in the textile industry. The removal was investigated using photocatalysis oxidation and sonophotocatalysis method with different light types such as UV-A and visible light. In the optimum condition (UV-A and visible light intensity 27 W, 25 mg/L initial RR195 concentration, pH 6 ve 0.1 g/L catalyst dose) of photocatalysis, the photodegradation of magnetic Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 (I) and Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 (II), was found 92% and 72% at 120 min irradiation of visible light but the degradation was 92% and 65% at 30 min irradiation of UV-A light. While in case of the sonophotocatalysis, the degradation of magnetic Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 (I) and Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 (II) was found 96% and 85% at 120 min irradiation of visible light but the degradation was 95% and 85% at 30 min irradiation of UV-A light. However, magnetic Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 (I) and Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 (II) was reused after rinsed 4-5 time with distilled water.

Keywords: Photocatalysis, sonophotocatalysis Ag/ TiO_2 catalyst, Ag/ TiO_2 / Fe_3O_4 catalyst, dye removal.

ÖNSÖZ

Çalışmalarımda öncelikle bana üstün tecrübe ve bilgisiyle ışık tutan, üretken, yapıcı ve hoşgörüsü ile yanımda olan, bana her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a ve katkılarından dolayı Arş.Grv. Mehmet TÜRKYILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen; bütün öğrenim hayatım boyunca desteklerini daima hissettiğim çok kıymetli ve saygıdeğer aileme de teşekkür ediyorum

Asmaa Ghazi Jameel ALWINDAWI
KONYA-2019



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bakış	1
1.2. Tezin Amacı	2
1.3. Tezin Önemi	3
2. LİTERATÜR TARAMASI	4
2.1. Boyar Maddelerin Türleri	4
2.2. Boya İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri	6
2.2.1. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)	7
2.2. TiO ₂ Yarı İletkeni	12
2.2.1. TiO ₂ / UV ışığını etkileyen ana faktörler	15
2.2.2. Ag-bazlı fotokatalizörler	18
2.2.3. Manyetik nanopartiküllerin doplanması	19
2.3. Yapılan Çalışmalar	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Kullanılan Malzemeler	31
3.2. Ag/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ (I) Fotokatalizörünün Hazırlanması	31
3.3. Ag/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ (II) Fotokatalizörünün Hazırlanması	33
3.4. Reaktif Kırmızı 195	34
3.5. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu	34
3.6. Kullanılan Düzenek	35
3.7. Fotokataliz ve Sonofotokataliz Deneylerinin Yapılması	36
3.8. RK195 Konsantrasyonunun Hesaplanması	37
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	38
4.1. X-Işını Kırınımı Analizi ile Faz Tanımlama	38
4.2. SEM ve EDX Analizi ile Faz Tanımlama	40
4.3. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	44
4.4. Fotokataliz Yöntemini Etkileyen Faktörler	46
4.4.1. Zamanın etkisi	46
4.4.2. pH'nın etkisi	47
4.4.3. Boyanın başlangıç konsantrasyonunun etkisi	50
4.4.4. Işık yoğunluğunun etkisi	51

4.4.5. Işıık türü etkisi	53
4.4.6. Fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması	54
4.5. Sonofotokataliz Yöntemi	56
4.5.1. Sonofotokataliz prosesinde zamanın etkisi.....	56
4.5.2 Fotokataliz ve sonofotokataliz proseslerinin karşılaştırılması.....	58
4.6. Geri Kazanım Çalışmaları	59
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	72



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	Başlangıç Konsantrasyonu
C _t	Zamana Bağlı Konsantrasyon
eV	Elektron Volt
e ⁻	Negatif Elektron
h ⁺	Pozitif Denlik
Nm	Nanometre
λ	Dalga Boyu

Kısaltmalar

ANOVA	Varyans Analizi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
EG	Bant Boşluğu Enerjisi
FY	Yarı İletken Fotokatalizör
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
İB	İletim Bantları
İOPs	İleri Oksidasyon Prosesleri
İB	İletim Bantları
VB	Valens Bantları
SFK	Sonofotokataliz
FK	Fotokataliz
MNPs	Manyetik Nanoparçacıklar
NP	Nanopartikül
RK195	Reaktif Kırmızı 195
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı
VB	Valens Bantları

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bakış

Tekstil endüstrisi Çin, Singapur, İngiltere, Bangladeş, İtalya, Türkiye vb. ülkelerin çoğu için temel sektörlerden biridir (Yonar, 2011). Bununla birlikte, bu endüstrilerden kaynaklı atıksu deşarjı, özellikle su kirliliği olmak üzere çevre kirliliğinin başlıca kaynaklarından birisidir (Abul ve ark., 2015). Türkiye’de tekstil, en önemli ve büyük endüstrilerden biridir ve bu sektörde kullanılan çeşitli yöntem ve teknolojilerden dolayı önemli miktarda su tüketmektedir (Cebeci ve Torun, 2017). Ayrıca tekstil atıksuları, içeriğindeki çeşitlilik, yüksek organik ve mineral kirlilik yükü, yüksek toksisite ve zayıf biyolojik parçalanabilirliğe sahip olması nedeniyle arıtma için kompleks atık olarak sınıflandırılmaktadır (Kos ve ark., 2016). Tekstil endüstrisinin çeşitli aşamaları arasında, boyama ünitesi en kirlletici aşamadır. Tekstil endüstrisi, tek başına toplam boya maddesi üretiminin üçte ikisini oluşturmaktadır (Sartape ve ark., 2017). Ayrıca, tekstil endüstrisi atıksuyundaki renklerin temel nedeni, tekstil üretim sürecinin boyama aşamalarında çok miktarda boyar maddenin kullanılmasıdır (Yonar, 2011). Literatürde boyalar sudaki yüksek çözünürlükleri ve çevresel olarak sorunlu bileşikler içeren atık maddeler olmaları nedeniyle çok fazla incelenmiştir. Ayrıca, az miktarda boyanın bulunması (1 ppm'nin altında) açıkça görülebilir ve su ortamını önemli ölçüde etkiler (Zangeneh ve ark., 2015).

Geleneksel yöntemlerden en gelişmiş ileri oksidasyon işlemlerine kadar, boyaların uzaklaştırılması için birçok arıtım işlemi uygulanmıştır (Yasar ve Yousaf, 2012). Boyaların uzaklaştırılması için çeşitli yöntemleri **Şekil 1** göstermektedir. Geleneksel yöntemler genellikle yüksek maliyetler gerektirir ve büyük miktarda çamurun üretilmesinden dolayı sınırlıdır ve sadece organik bileşikleri sıvıdan katıya aktarır, bu da daha fazla arıtım veya depolama gerektirir (Yasar ve Yousaf, 2012). Bu nedenle, atıklardan gelen boyaların giderilmesinde düşük verime sahip olduğu rapor edilmiştir.

○	Ozonlama
○	Biyodegradasyon
○	Fotokatalitik ve elektrokimyasal kombini
○	Foto/demiroksalat sistemi
○	Sono kimyasal prosesi
○	Biyodegradasyon
○	Oksidasyon
○	Nano-filtrasyon
○	Ters osmoz ve ultra-filtrasyon
○	Iyon-değişimi
○	Kimyasal koagülant/flokülent
○	Adsorbsiyon prosesi
○	Elektrokimyasal degradasyonu
○	Foto-fenton prosesi
○	Fenton prosesi
○	Kimyasal biyolojik degradasyon birleştirmesi
○	Fotokatalitik oksidasyon UV/TiO ₂ kullanarak

Şekil.1. Boyaların uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler

Kimyasal metotlar, özellikle fotokatalitik oksidasyon prosesleri gibi ileri oksidasyon prosesleri (İOP), çok çeşitli hedef kirleticilerin ve renk gideriminin spesifik olmayan oksidasyonu için kullanılabilen (Nasirian ve ark., 2017) hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanan gelenekselden daha umut verici ve popüler alternatif bir yöntem gibi görünmektedir (Gözmen ve ark., 2009).

Bununla birlikte, sonokimya, bir ses dalgası sulu bir solüsyondan geçirildiğinde ultrases tarafından yaratılan kimyasal etkileri içerir ve birçok araştırmacı, hidrofilik ara ürünlerin üretimi, reaksiyon hacmi ve kirleticilerin uçuculuğu nedeniyle sonokimyasal proses ile azo boyaların bozulmasını incelemiştir (Aref Shokri, 2016). Bu nedenle, tek başına sonokimyasal bozunma işleminin sınırlamalarını çözmek için sonolizin diğer ileri oksidasyon işlemleriyle kombinasyonu kullanılmıştır. Sonolizin fotokataliz ile birleşimi olan sonofotokataliz genellikle uygun bir seçim olarak kabul edilir (Aref Shokri, 2016).

1.2. Tezin Amacı

Günümüzde çevre kirliliğinin artması, su kaynaklarının azalması gibi nedenlerle su kirliliğinin kontrolü, özellikle birçok kirleticiyi içeren endüstriyel atıksuların arıtımı daha da önem kazanmaktadır. Tekstil, kağıt, plastik, deri, seramik, kozmetik, mürekkep

ve gıda işleme gibi birçok endüstrideki prosesler sonucunda çok çeşitli boyar maddeler atıksulara karışmaktadır. Endüstrinin yapısı ve alıcı ortamın planlanan kullanım amacına bağlı olarak atıksudaki boyar maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Atıksulardan deşarjdan önce boyar maddelerin giderilmemesi durumunda, boyaların sudaki yüksek çözünürlükleri, çevresel açıdan problemli bileşikler içermesi ve düşük konsantrasyonlarda bile (1 ppm'nin altında) görsel kirlilik oluşturmaları nedeniyle su ortamını olumsuz yönde etkilemekte, atıksularda veya ulaştıkları su kütlelerinde oksidasyon, hidroliz veya diğer kimyasal reaksiyonlar yoluyla tehlikeli yan ürünlere dönüşebilmekte ve ötrofikasyonun önemli bir kaynağını oluşturabilmektedir. Dolayısıyla su kaynaklarının korunması amacıyla boyar madde içeren atıksuların arıtımı önem arz eden bir konudur. Bu maksatla tez çalışmasında sulardan boyar maddelerin nanoparçacık içeren katalizör varlığında fotokataliz ve sonofotokataliz ileri arıtım yöntemleriyle giderimi, ortam şartlarının giderim verimine etkileri ve katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

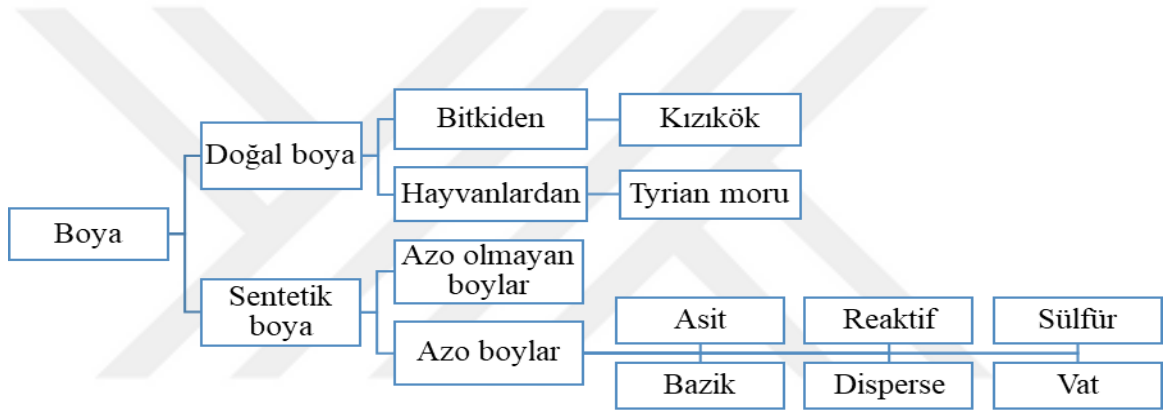
1.3. Tezin Önemi

Nanoparçacıklar sahip oldukları yüzey özellikleri, yüzeyde çeşitli modifikasyonlar yapılabilme olanaklarının olması ve farklı bağlarla zenginleştirilebilmesi nedeniyle pek çok bilim alanında yaygınlıkla kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı sulardan kirleticilerin giderilmesinde de kullanımı söz konusudur. Literatürde boyar maddelerin fotokatalizi ile ilgili bilimsel çalışmalar mevcuttur. Son yıllarda özellikle fotokataliz ile ayrışması zor olan bazı boya türlerinin bozunumunu sağlamak ve süreci daha da hızlandırmak için heterojen fotokataliz sistemlerine sonoliz işlemi de eklenmeye başlamıştır. Bu tez çalışmasında fotokataliz ve sonofotokataliz sistemlerinin boyar madde gideriminde etkinliklerinin kıyaslanması hedeflenmiştir. Bu amaçla UV ve görünür ışık varlığında çalışabilmesi için iki farklı metotla TiO_2 'e gümüş bağlanmış ve ardından sudan ayrılabilirliğini kolaylaştırmak için her iki fotokatalizör de Fe_3O_4 ile birleştirilmiştir. Elde edilen nano ölçekli malzemelerin fotokataliz, sonofotokataliz prosesleriyle boyar madde giderimindeki etkinliği, ortam şartlarının etkisi ve malzemelerin yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Boyar Maddelerin Türleri

Boyar maddeler, 350-700 nm dalga boyunda görünür ışık bölgesinde ışığı absorplayan bir grup karmaşık organik maddedir (Jafarnejad ve Nemati, 2015). Tekstil endüstrisinde boyama ve tamamlama (bitirme) gibi farklı süreçlerden dolayı çevresel ortamlara karışan boyaları kimyasal yapılarına veya renk yapıcı kromoforlarına göre 20-30 gruba ayırabiliriz (Jafarnejad ve Nemati, 2015). **Şekil 2** genel boya sınıflandırmasını göstermektedir.



Şekil.2. Genel boya sınıflandırması (A. Houas ve ark., 2001; F. Gosetti ve ark., 2004)

Yaklaşık 100.000 farklı boya ve pigment üretilip çeşitli endüstrilerde kullanılmış ve dünya çapında yılda 700.000 tondan fazla boya üretilmiştir (Zangeneh ve ark., 2015). Dünya çapında üretilen boyaların yaklaşık %15'inin sentez ve işleme sırasında atıksu ile kaybedildiği tahmin edilmektedir (Zangeneh ve ark., 2015). Bu renkli atıksuların çevresel ortamlara deşarjı atıksularda veya ulaştıkları su kütlelerinde yer alan oksidasyon, hidroliz veya diğer kimyasal reaksiyonlar yoluyla tehlikeli yan ürünler üretebilen estetik olmayan kirliliğin ve ötrofikasyonun önemli bir kaynağıdır (Zangeneh ve ark., 2015).

Boyar maddelerin kaynakları, tekstil, kağıt, plastik, deri, seramik, kozmetik, mürekkep ve gıda işleme gibi kimyasal işlem endüstrilerinin deşarjları olabilmektedir (Zangeneh ve ark., 2015). Boyalar, maruz kalma süresine ve boya konsantrasyonuna

bağlı olarak organizmalar üzerinde akut ve/veya kronik etkilere sahip olabilir ve alerjik dermatite, cilt tahrişine, kansere, mutasyona vb. neden olabilir (Bharathi ve Ramesh, 2013).

Tekstil endüstrileri, boyama ve baskı işlemlerinde sentetik boyaları yoğun olarak kullanır (Kehinde ve Aziz, 2014). Sentetik boyalar, çeşitli endüstriler tarafından yaygın olarak kullanıldığı için hayatımızın önemli bir bölümünü temsil etmektedir (Kehinde ve Aziz, 2014). Sentetik boyaların, özellikle azo boyaların birçoğunun toksik, kanserojen ve mutajenik olduğu bulunmuş ve bu nedenle tüm dünyada yasaklanmıştır (Kehinde ve Aziz, 2014). Azo boyalar, şu şekilde sınıflandırılabilir: anyonik (direkt, asit ve reaktif boyalar), katyonik (bazik boyalar) ve iyonik olmayan (dispersif boyalar) (Mishra G ve Tripathy M, 1993). Endüstride kullanılan boyaların en önemli kısmını azo boyaları oluştururlar, çünkü iki binden fazla azo boyası bilinir ve ticari boyaların yarısından fazlası azo boyadır (Ali ve Ameta, 2013). Azo boyaları tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve ayrıca solvent, mürekkep, boya, vernik, kağıt, plastik, kauçuk, gıda, ilaç ve kozmetik renklerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ali ve Ameta, 2013). Azo boyaların sınıflandırılması ve tanımları **Tablo 1’de** verilmiştir.

Tablo.1. Azo boyaları sınıflandırması ve tanımı

Asit boyalar	Normalde inorganik veya organik asit çözeltilerinde azotlu liflere veya kumaşlara uygulanır.
Bazik boyalar	Çözeltide katyonlar verir. Bu tip boya kağıt, modifiye naylon, polyester ve ilaç için Kullanımları bulunur.
Direkt boyalar	Elektrostatik kuvvetlerle liflere/kumaşlara bağlanan iyonik tuzlar ve elektrolitler içeren sulu bir banyoya uygulanır.
Dispers boyalar	Suda çözünürlüğü düşüktür, ancak dağılmış parçacıklar oluşturarak polyester zincirleriyle etkileşime girebilirler.
Reaktif boyalar	Öncelikle selülozik liflerde, ancak zaman zaman protein liflerinde ve naylonda kullanılırlar ve aynı zamanda uygun tekstil işlevselliği ile kovalent bir bağ oluştururlar
Sülfür boyalar	Lacivert, siyah ve kahverengi gibi mat tonları üretmek için selülozik elyaflarda kullanılır. Çoğu alanda mükemmel haslıkları vardır, ancak klorlara maruz kaldıklarında kaybolurlar.
Vat boyalar	Tüm alanlarda ve özellikle klor ve ağartıcıya maruz kaldığında mükemmel haslığa sahip özel kimya ile çalışır
Mordant boyaları	Bu boyalar, boyanın suya, ışığa ve terlemeye karşı dayanıklılığını artıran bir mordant kullanır. Bunlar temel olarak yün için kullanılır.
Çözücü boyalar	Bu tip boyalar genellikle polar değildir veya küçük polardir ve dolayısıyla suda çözünmezdir. Plastikler, benzin, yağlayıcılar, yağlar vb. için kullanılırlar.

2.2. Boya İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Çevresel ortamlara deşarj edilen boyar maddeler, eğer uygun bir arıtım yapılmazsa, çevreye büyük bir etki yapabilir. Birçok tekstil üreticisi, aromatik aminler (örneğin, benzidin, toluidin) salıveren boyalar kullanır. Boya banyosu atıksuları ağır metaller, amonyak, alkali tuzları, toksik katılar ve büyük miktarlarda pigmentler içerebilir, bunların çoğu toksiktir. Doğal boyalar, kullanılan spesifik boya ve mordantlara (renk sabitleyici) bağlı olarak nadiren düşük etkilidir. Krom gibi mordantlar çok zehirlidir ve yüksek bir etkiye sahiptir (Anonymous, 2006). Birçok araştırmacı tarafından boya içeren atıksuların arıtılmasında etkili ve ekonomik bir yol bulunması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır ve kullanılan yöntemle bağlı olarak üç kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemlerdir. Tekstil boyası içeren atıksu arıtımının mevcut ana yöntemleri **Tablo 2'de** gösterildiği gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerdir.

Tablo.2. Endüstriyel atıksu arıtımında fiziksel ve kimyasal yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Trotman E. R., 1984)

Fiziksel / kimyasal yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Fenton Reaktifi	Hem çözünür hem de çözünmeyen boyaların etkili renk giderimi	Çamur oluşumu
Ozonlama	Gaz halinde uygulanır: hacim alternatifi yoktur	Kısa yarı ömür (20 dk)
Fotokimyasal	Çamur üretimi yok	Yan ürün oluşumu
NaOCl	Azo-bağ bölünmesini başlatır ve hızlandırır	Aromatik amin salınımı
Cucurbituril	Çeşitli boyalar için iyi emilim kapasitesi	Yüksek maliyet
Elektrokimyasal Giderim	Arıtma bileşiği tehlikeli değildir	Yüksek elektrik maliyeti
Aktif Karbon	Çok çeşitli boyaların iyi giderilmesi	Çok pahalı
Turba	Hücresel yapı nedeniyle iyi adsorban	Adsorpsiyon için spesifik yüzey alanı aktif karbondan daha düşüktür
Odun talaşı	Asit boyalar için iyi sorplama kapasitesi	Uzun süre tutma süreleri gerektir
Silika Jel	Bazik boya giderimi için etkili	Yan reaksiyon ticari uygulamayı engeller
Membran Filtrasyonu	Tüm boya tiplerinin giderilmesi	Konsantre çamur oluşumu
İyon Değiştirme	Rejenerasyon: adsorban kaybı yok	Tüm boyalar için etkili değildir
Işınlama	Laboratuvar ölçeğinde etkili oksidasyon	Çok fazla çözünmüş O ₂ gerektirir
Elektrokinetik Koagülasyon	Ekonomik olarak uygulanabilir	Yüksek çamur oluşumu

Geleneksel fiziksel teknikler genellikle verimli bir şekilde kullanılabilir. Bununla birlikte, zararsızdırlar, kirletici maddelerin bozunumundan ziyade başka bir faza veya yere naklederler ve potansiyel olarak tehlikeli ve ikincil bir kirlilik oluştururlar (Zangeneh ve ark., 2015). Biyolojik yöntemler daha doğal ve uygulanması kolay olsa bile, çamurun üretimi büyük bir dezavantajdır ve yavaş reaksiyon hızı ve karmaşıklığı nedeniyle biyolojik tekniklerin kullanımı da sınırlıdır (Gözmen ve ark., 2009).

Sonuç olarak, endüstriyel tekstil atıklarından boyaların giderilmesi, arıtım yöntemlerinin etkinliğini arttırmak için artan bir ilgi görmüştür. Kimyasal metotlar, özellikle fotokatalitik oksidasyon, foto-fenton, elektro-fenton, UV/H₂O₂ ve ozonlama prosesleri gibi ileri oksidasyon işlemleri (İOP) (Neppolian B ve ark., 2002; Kim SH ve ark., 2008; Gözmen ve ark., 2009), hedef kirleticileri tamamen mineralize etme yetenekleri nedeniyle daha ümit verici görünmektedir (Nasirian ve ark., 2017). İOP'ların avantajlarına rağmen, kullanımlarında bazı sınırlamalar vardır (Zangeneh ve ark., 2015):

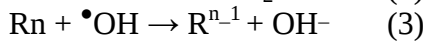
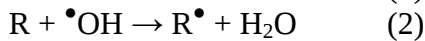
- I. Enerji gereksinimleri nedeniyle maliyetler rakip teknolojilerden daha yüksek olabilir.
- II. Zararlı ara ürünler oluşturulabilir.
- III. UV reaktörünün ve kuvars kılıfların temizliğini ve bakımını en aza indirmek için atıksuyun ön arıtımı gerekebilir.
- IV. Ozon ve hidrojen peroksidin kullanımı ve depolanması, özel güvenlik önlemleri gerektirir.
- V. Fotokatalitik süreç için başlıca zorluklar, katalizör deaktivasyonu, yavaş kinetikler, düşük ışık geçirgenliği ve öngörülemez mekanizmadır (A.K. Ray ve ark., 1998). Bununla birlikte İOP'lar, toksik ve dirençli bileşikler içeren atıksu arıtımı için diğer tekniklerden daha etkilidir.

2.2.1. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)

Pek çok toksik, biyobozunur olmayan, kanserojen ve mutajenik kirleticilerin bozunumu için birçok ileri oksidasyon prosesi (İOP) önerilmiştir ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Aref Shokri, 2016). Geleneksel İOP'lar, tek bir fazda meydana gelip gelmediğine bağlı olarak homojen ve heterojen prosesler olarak sınıflandırılabilirler veya metal destekli katalizörler, karbon malzemeler ya da TiO₂, ZnO ve WO₃ gibi yarı

iletkenler gibi heterojen bir katalizör kullanırlar. Homojen prosesler, kimyasal reaktifler ve sadece hedef bileşikler arasındaki etkileşimlere bağlı olarak kimyasal değişimler ile karakterize edilirken, heterojen prosesler ayrıca reaktiflerin adsorpsiyonuna ve katalizör yüzeyinin aktif bölgelerinde meydana gelen ürünlerin desorpsiyonuna da bağlıdır. Reaksiyon meydana geldiğinde, ürünler desorbe edilir ve yeni türler aktif bölgelere adsorbe olabilir, böylece katalizörün yüzey özellikleri ve gözenek yapısı katalizörlerin etkinliğini ve kararlılığını güçlü bir şekilde etkiler (Ajmal ve ark., 2016).

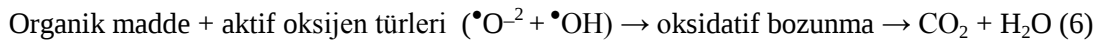
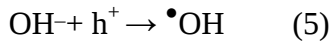
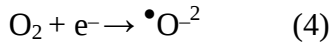
Bunlar arasında, ileri oksidasyon işlemleri (İOPs), pestisitler, yüzey aktif maddeler, renklendirici maddeler, farmasötikler ve endokrin bozucu kimyasallar gibi geri çevrilebilen organik bileşikler içeren atıksuyun arıtılmasında hâlihazırda kullanılmaktadır. Ayrıca, biyolojik atıksu arıtma proseslerini engelleyen toksik organik bileşiklerin konsantrasyonlarını azaltmak için ön arıtma yöntemleri olarak başarıyla kullanılmıştır (Ajmal ve ark., 2016). İOP işlevinin ana mekanizması, yüksek derecede reaktif serbest radikallerin üretilmesidir. Hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) organik kimyasalları tahrip etmede etkilidir, çünkü bunlar hemen hemen tüm elektronca zengin organik bileşiklerle hızlı ve bağımsız bir şekilde reaksiyona giren reaktif elektrofillerdir (elektron tercih edilir). 2.33V oksidasyon potansiyeline sahiptirler ve H_2O_2 veya KMnO_4 gibi geleneksel oksidanlara kıyasla daha hızlı oksidasyon reaksiyonları gösterirler. Bir kere üretildikten sonra, hidroksil radikalleri organik kimyasallara radikal ekleme (denklem 1), hidrojen soyutlaması (denklem 2) ve elektron transferi (denklem 3) şeklinde reaksiyonlar verebilir. Aşağıdaki reaksiyonlarda, R, reaksiyona giren organik bileşiği tanımlamak için kullanılır (Ajmal ve ark., 2016).



Pek çok araştırmacı azo boyalarının bozunumu için ozonlama, fotokataliz, sonoliz, Fenton ve foto-Fenton reaksiyonları gibi AOP yöntemlerini kullanmıştır (Neppolian B ve ark., 2002; Kim SH ve ark., 2008; Gözmen ve ark., 2009). Fotokataliz bazı mevcut teknolojilere göre önemli avantajlara sahip olan çevre dostu bir AOP türüdür ve potansiyel olarak tehlikeli oksidantlar kullanılmadan kirletici maddeler başka bir faza aktarılmak yerine yok edilir; bu da SrTiO_3 , BiTiO_3 , WO_3 , ZnWO_4 , ZnO , CuS/ZnS , $\text{Bi}_{20}\text{Ti}_{20}$, ZnS , Ag_2CO_3 , Bi_2WO_6 , Nb_{205} , Fe_{203} , TiO_2 , vb. yarı iletken metal oksitlerin aktivitesini gerektirir. Yarı iletken fotokatalizör (FY) yapısı, bant boşluğu

enerjisi (E_g) ile ayrılan valens bantları (VB) ve iletim bantlarını (İB) içerir (Khaki ve ark., 2017).

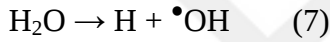
Çeşitli İOP'ler arasında, heterojen fotokatalitik süreçler, zararlı ara ürünler üretmeden, ortam sıcaklığında ve basıncında geniş bir kirletici aralığını başarıyla azaltabilirler. İşlemler, boş İB'ye elektronlarla dolu olan VB'den bir elektronun uyarılması ve aktarılmasıyla başlatılır. Fotokatalizde fotokatalizör, bant boşluğu enerji seviyesine neredeyse eşit olan yeterli enerjiyi emer ve uyarılmış olur. Bu işlem, yüksek reaktif oksijen türleri, yani süperoksit anyonları ($\bullet\text{O}^{-2}$) ve hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretmek için su ve oksijen molekülleri veya hidroksil grupları ile reaksiyona giren bir elektron-boşluk çifti üretir. Daha sonra oksidatif türler hayati organik bileşenleri yakalar ve oksidasyon reaksiyonları yoluyla ayrışmasını sağlar. Genel olarak, bu türler, çevresel kirleticileri ve atıksudaki çok çeşitli çözünmüş organik kirleticileri oksitleyebilir ve yok edebilir, bunları biyolojik süreçler aracılığıyla kolayca ayrıştırılabilen karbon dioksit, su, inorganik bileşikler veya biyolojik olarak parçalanabilen ara maddelere dönüştürebilir, fotokataliz mekanizması denklem 4-6'da verilmiştir. Bu nedenle güneş ışınımı altında yüksek fotokatalitik aktivite gösteren materyallerin geliştirilmesi gerekmektedir (Chung ve ark., 2018). Foto-uyarma, fotokatalizörün bant boşluk enerjisine eşit veya ondan daha yüksek olan foton enerjisinin ($h\nu$) emilimiyle gerçekleşir. Bu nedenle, foto-uyarılmış katalizörün yüzeyinde bir elektron-boşluk çifti ($e^- - h\nu^+$) üretilir (Khaki ve ark., 2017).



Su kirleticilerinin arıtımında yaygın olarak kullanılan fotokatalizörler, ya asılı (toz) ya da hareketsiz (desteklenmiş) fotokatalizörler olarak sınıflandırılabilir. Askıdaki fotokatalizörler, taşıyıcılar üzerinde hareketsizleştirilenlere kıyasla kirletici maddelerin arıtılmasında daha etkilidir. Ancak, askıda bulunan fotokatalizörlerin, işlem karmaşıklığını ve maliyetini artırabilen ikincil kirliliği önlemek için arıtılmış sudan ayrılması ve geri kazanılması gerekir.

2.2.1.1 Sonofotokataliz yöntemi

Son yıllarda, sulu ortamdaki organik kirletici maddelerin sonokimyasal bozulması ilgi çeken bir konudur. Sonokimya, çoğunlukla, bir ses dalgası sulu bir solüsyondan geçirildiğinde ultrases tarafından yaratılan kimyasal etkileri içerir. Ultrases, ultrasonik dalgaların kabarcık üretimi için kullanılmasını içeren sonoliz olarak da bilinen bir İOP olarak gelişmekte olan teknolojilerden biridir. Oluşturulan hidroksil radikallerinin yanı sıra kabarcıkların kavitasyonundaki piroliz, hedeflenen organik bileşikler oksitler (Khan ve ark., 2015). Çözeltide ultrases ışınlandığında, kabarcık oluşturma, büyüme ve şiddetli çöküşü içeren çok sayıda kavitasyon olayı sürekli ve bölgesel olarak ortaya çıkar. Bu, sonokimyasal etkiler ve mikro-jet ve radikal oksidasyon gibi sonofizik etkiler gibi radikal oksidasyona ve aynı zamanda denklem 7’de gösterildiği gibi suyun homolizi yoluyla serbest radikallerin oluşmasına yol açar (Son ve ark., 2010; Yetim ve Tekin, 2012).



Ultrasonik ışınlama, kirlenmiş suyun (ya da tekstil atıklarının) arıtılması için ümit vaat eden ve en azından önemli ölçüde standart hidroksil radikal aracılı zincir oksidasyon işlemlerini içerir (Yetim ve Tekin, 2012). Kirletici maddelerin arıtımı için ultrases ışınlamasının ve aslında diğer herhangi bir İOP'nin etkinliği, sonuçta serbest radikallerin ve diğer reaktif kısımların oluşma hızı ve radikaller ile kirleticiler arasındaki temasın derecesinin her ikisinin de maksimize edilmesiyle belirlenir. Örneğin, heterojen katalitik sistemlerde, ultrases kullanımı sıvıda artan türbülans koşullarını yaratır, böylece kütle aktarım sınırlamalarını azaltır ve katalizör parçalanması ve parçalanmasına bağlı olarak mevcut yüzey alanını artırır (Kavitha ve Palanisamy, 2011). Bununla birlikte, bu sistem, kısa ışınlama süreleri boyunca kapsamlı bir mineralizasyon sağlamaz, çünkü hidrofilik ara ürünlerin üretimi, reaksiyon hacmi ve kirleticilerin uçuculuğu, tek bir yöntem olarak kullanıldığında sonolizini etkisiz kılan temel engellerdir (Khan ve ark., 2015; Aref Shokri, 2016).

Bu nedenle, sonolizin diğer gelişmiş oksidasyon işlemleriyle düzenlenmesi, tek sonokimyasal bozunma sürecinin sınırlamalarını çözmek için kullanılmıştır (Aref Shokri, 2016). Fotokatalitik prosese ultrases ekleyerek, kütle transfer hızı geliştirilir ve fotokatalizör üzerindeki bloke edilmiş alanlar serbest bırakılır (May-Lozano ve ark., 2017). Sonofotokataliz olarak adlandırılan ultrases ve fotokatalizin eşzamanlı kullanımı,

model çözeltilerdeki çeşitli organiklerin bozunumunda etkinliği hakkında çalışmalar yapılmakta olan güçlü bir İOP tekniğidir.

2.2.1.1.1. Sonofotokataliz (SFK) İşleminin Avantajı

Sonofotokatalitik oksidasyon süreci, sonoliz ve fotokataliz arasında sinerjik bir etkinin varlığına bağlı olarak kinetik düzeyde ilgi çekici avantajlar gösterir (Kavitha ve Palanisamy, 2011). Ayrıca, ultrases fotokataliz ile birleştirildiğinde, kirleticilerin uzaklaştırılması aşağıdaki nedenlerden dolayı önemli ölçüde artar (Son ve ark., 2010):

- i. Bir katalizörün yüzeyi aktive veya rejenere edilir.
- ii. $\bullet\text{OH}$ radikallerinin bir kaynağı olarak, ultrases veya UV/katalizörlerin oluşturduğu H_2O_2 'nin tekrar kullanımı maksimuma çıkarılır.
- iii. Kavitasyon olayları, çekirdeğin kaynağı olarak hareket eden küçük katalizörlerin varlığı nedeniyle teşvik edilebilir.
- iv. Bulk faz ile katalizörün yüzeyi arasındaki kütle aktarımı geliştirilir.
- v. Sonolüminesans başka bir UV kaynağı olabilir ve fotokatalizörleri harekete geçirebilir.

İki tekniğin eşzamanlı kullanımının, sıralı kombinasyondan daha etkili olduğu, ancak sadece ekleyici etkilere yol açacak kadar etkili olduğu ve sadece düşük ultrases yoğunluğu kullanılırken sonolizden daha etkili olduğu bildirilmiştir (Kavitha ve Palanisamy, 2011). Bu nedenle, sonofotokataliz heterojen tekniklerdir, yani görünür veya UV ışığı, ultrases ve katalizin kombinasyonudur. Her iki proseste de ($\bullet\text{OH}$) radikali oluşumu, yani fotokataliz ve ultrasonik dalgalar, bu tekniklerin atıksudan boyaların bozulmasını arttırmak için bir araya getirilmesi fırsatını ortaya çıkarmaktadır (Khan ve ark., 2015). Ayrıca, hidrofilik bileşenler fotokataliz ile bozunabilirken, hidrofobik bileşenlerin sonoliz ile parçalanması nedeniyle, SFK genellikle yararlı bir uyum olarak kabul edilmektedir. SFK'nin, sonoliz, fotokataliz gibi tek modlu süreçlerden daha etkili olduğu bildirilmiştir. Birleşik ultrases ve fotokatalitik sistemin, yani SFK'nin performansını tarif eden faktörler şöyledir: Fotokatalizörü aktive eden sonolüminesans sırasında foton emisyonları yoluyla ek ($\bullet\text{OH}$) radikalleri üretimi beklenir (Panda ve Manickam, 2017).

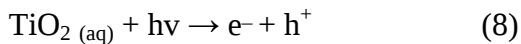
Fotokataliz, sonoliz ve sonofotokataliz testlerinde, titanyum dioksitin (TiO_2), fotostabilitesi, kolay bulunabilirliği, biyolojik olarak inert, düşük çalışma sıcaklığı, düşük enerji tüketimi, yüksek fotokatalitik aktivite, uygun düz (sabit, yatay) bant potansiyeli, nispeten yüksek kimyasal stabilite, çoğu çevre koşulları altında suda çözünmezlik ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmasını engellemesi nedeniyle en etkili fotokatalizör olduğu bilinmektedir (Zangeneh ve ark., 2015).

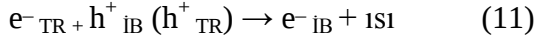
2.2. TiO_2 Yarı İletkeni

TiO_2 hazırlanma kolaylığı, düşük maliyeti ve çoğu uygulama için uygun olması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan katalitik malzemedir. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi, aşağıdaki gibi yarı-iletkenlerin yüzeyine ve yapısal özelliklerine bağlıdır:

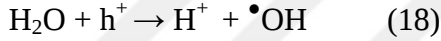
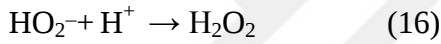
- I. Kristal bileşimi
- II. Yüzey alanı
- III. Parçacık boyutu dağılımı
- IV. Gözeneklilik
- V. Bant aralığı ve yüzey hidroksil yoğunluğu (Zangeneh ve ark., 2015).

Parçacık boyutu, heterojen katalizde birincil öneme sahiptir, çünkü belirli yüzey alanı tanımlaması yoluyla bir katalizörün etkinliği ile doğrudan ilişkilidir. Daha düşük bir parçacık büyüklüğü, spesifik yüzey alanını artırır ve böylelikle, daha yüksek beklenen aktiviteye neden olan, metrekare başına aktif yüzey alanlarının sayısını artırır (Zangeneh ve ark., 2015). Nano boyutlu TiO_2 'nin fotoaktivitesi, partikül büyüklüğünü ve şeklini ayarlayarak, negatif elektron (e^-) ve pozitif boşluk (h^+) çiftinin (e^-/h^+) metal doplama yoluyla rekombinasyonu azaltarak ve kirletici adsorpsiyonu artırarak artırılabilir (Jones, 2017). TiO_2 veya farklı bir fotokatalizörün yüzeyi UV ışını ile ışınlığında, İB ve VB'larında sırasıyla elektron (e^-) ve boşluk (h^+) oluşur. Oluşan elektron ve boşluklar daha sonra yakalanır ve tekrar birleşir (Khaki ve ark., 2017). Kısacası, foto kaynaklı oluşum prosedürü dört adımla tamamlanmaktadır; foto-uyarma (denklem 8), e^- ve h^+ 'nin yük-taşıyıcı yakalanması (denklem 9-10), (denklem 10) ve elektron-boşluk rekombinasyonu (denklem 11):



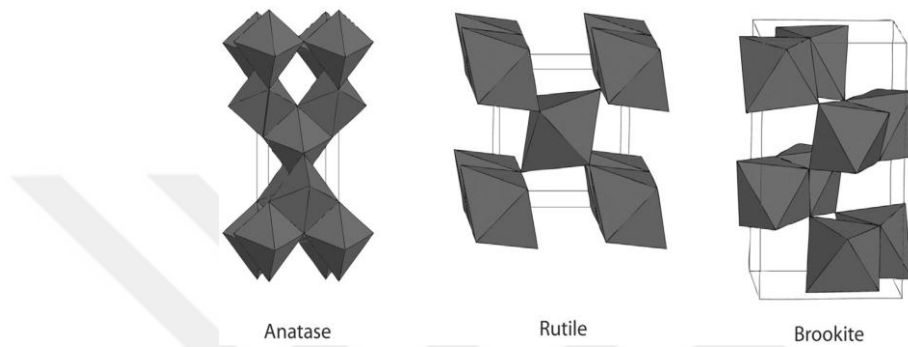


Bir sonraki adımda, İB'deki foto-indüklü elektronlar, sulu adsorbe edilmiş oksijen tarafından tutulur ve azaltma işlemine katılarak, süperoksit radikal anyonları üretir (O_2) (den.12) (Khaki ve ark., 2017).. Süperoksit, üretilen boşluklarda suyun iyonizasyonu ile üretilen H^+ ile protonlanır (denklem 13-14). HOO daha sonra HO_2^- üretimini için uyarılmış başka bir elektronu yakalar (denklem 15), bunun ardından hidrojen peroksit oluşumu için HO_2^- protonlanması gerçekleşir (denklem 16). Son olarak hidroksil radikallerini ($\bullet OH$) üretmek için hidrojen peroksit ayrıştırılır (denklem 17). Bu arada VB'deki foto-indüklenmiş boşluklar fotokatalizör yüzeyine yayılır ve daha sonra adsorplanmış su molekülleri ile reaksiyona girerek başka hidroksil radikali meydana gelir (denklem 18) (Khaki ve ark., 2017).



Titanyumun üç farklı kristal formu vardır: anataz, rutil ve brookite **Şekil 3**, bu şartlarda tüm materyaller kolayca TiO_2 ile oksitlenebilir. Genel olarak, farklı TiO_2 yapıları, suyun oksidasyon potansiyeli için yaklaşık 1.2 eV ve hidrojen referans potansiyeli için yaklaşık 3.0 eV olduğu düşünüldüğünde, çok güçlü oksidasyon gücüne (rutil için 3.0 eV ve anataz TiO_2 için 3.2 eV) sahiptir. Ayrıca, organik bileşikler TiO_2 'nin 400 nm'nin altındaki UV ışığı ile ışınlanmasıyla tamamen karbondioksit ve suya ayrıştırılır. Bunun nedeni, büyük ölçüde neredeyse 300 °C'ye yükselen TiO_2 'nin yüzey sıcaklığıdır (Khaki ve ark., 2017). Toksisite, foto korozyona karşı direnç, kullanılabilirlik, katalitik etkinlik ve maliyet gibi özellikleri göz önünde bulundururken; anataz formu daha çok tercih edilen kristal yapıdır. Anataz formu rutilden daha az termodinamik olarak stabildir; yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüştürülür. Ancak, bu sadece çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir (>600 °C) (Jones, 2017). Anataz TiO_2 katalizörleri oda sıcaklığında kullanılacaktır, bu nedenle sıcaklık üzerinden diğer fazlara dönüşme şansı yoktur. Anataz formu, 0.2 eV ile rutil üzerinde daha yüksek bir Fermi seviyesine sahiptir. Bu, yüzeyde daha düşük oksijen afinitesine ve daha yüksek bir

hidroksil grubuna yol açar. Bu hidroksil grupları, fotokatalitik uygunluğu geliştirmeye katkıda bulunur. Bu, rutil fazın görünür ışık spektrumunda (>410 nm'nin üzerindeki dalga boylarında) uyarılabilirken TiO_2 'nin anataz formunun sadece, 380 nm'nin altındaki dalga boylarında UV ışığının ışınlaması altında uyarılabileceği anlamına gelir. Anataz TiO_2 'nin avantajları nedeniyle, TiO_2 nanokompozitler ile ilgili son zamanlarda yapılan birçok araştırma, sentezinde anataz fazını destekliyor görünmektedir (Jones, 2017).



Şekil.3. TiO_2 kristal yapıları (a) Anataz, (b) Rutil ve (c) Brookite (Khaki ve ark., 2017)

Brookite genellikle anatazdan daha reaktiftir. Bununla birlikte, rutil veya anataz olmadan saf brookite hazırlamak oldukça zordur ve bu nedenle yaygın olarak araştırılmamıştır (Khaki ve ark., 2017). Öte yandan, rutil için, temel bant boşluğu doğrudan ya da dolaylı bant aralığı, doğrudan bant boşluğuna çok benzer. Dolaylı bant boşluğuna sahip yarı iletkenler genellikle doğrudan boşluk malzemelerine kıyasla daha uzun yük taşıyıcı ömürleri sergilerler. Rutil iyi bir fotokatalizör değildir, rutil fazın bu eksikliği için birkaç neden vardır (Zangeneh ve ark., 2015):

- I. Rutil hazırlama için çok yüksek sıcaklıklar gerekir, bu yüzden nanoparçacık boyutlarını artırır.
- II. Rutildeki daha yüksek elektron-boşluk rekombinasyon hızı, sınırlı sayıda hidroksil grubunun yüzeyde aktarımına neden olur.
- III. İletim bandı kenarında bulunan düşük elektron nedeniyle düşük fotokatalitik etkinlik.

TiO_2 'nin tüm avantajlarına rağmen, fotokatalitik aktivitesinde, sadece 387 nm'nin (3.2 eV) altındaki ultraviyole aralığında aktive olması ve yüksek oranda elektron-boşluk rekombinasyonu olmak üzere iki büyük sınırlama vardır. TiO_2 'nin bir

fotokatalizör olarak sınırlamalarının üstesinden gelmek için, fotokatalitik aktivitesini geliştirmek üzere çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu iyileştirme yöntemleri, metal ve non-metallerin doplanması, farklı yarı iletken fotokatalizörlerle kombinasyon, kompozitlerin fotosentezi ve bazı oksidan türlerinin eklenmesini içerir. Her yöntemin kendi güçlü ve zayıf yönleri vardır (Nasirian ve ark., 2017). Ayrıca, UV enerjisini ve görünür ışığı emebilen yüksek aktiviteli fotokatalizörlerin üretimine yönelik araştırma çalışmaları, güneş enerjisinden faydalanmak için şarttır (Chung ve ark., 2018).

Diğer yandan, geri kazanma ve geri dönüşümden sonra fotokatalizörlerin aktivitesi de göz önünde bulundurulmalıdır. Yukarıda bahsedilen kaygıları ele almak ve hem UV hem de görünür ışık ışınımı altında fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için, üstün özelliklere ve yüksek ayrılabilirliğe sahip TiO_2 bazlı varyantlar geliştirmek için çalışmalar devam etmektedir. Fotokataliz/fotokatalitik bozunmadan sonra ayrılma ve yeniden kullanım ile ilgili olarak, manyetik TiO_2 bazlı fotokatalizörler son zamanlarda ilgi çekmiştir. Genellikle, bu tür fotokatalitik kompozitler, harici bir manyetik kuvvet uygulanarak kolayca geri kazanılabilen bir TiO_2 ve manyetik malzemeye sahiptir (Chung ve ark., 2018).

Fe_3O_4 , gamma- Fe_2O_3 veya $NiFe_2O_4$ çekirdeği ve bir TiO_2 kabuğu gibi manyetik kompozitler, TiO_2 ile kombinasyonlarının fotokatalizör geri kazanımı ile ilgili problemleri çözdüğü için kapsamlı bir şekilde rapor edilmiştir. Ayrıca, bu manyetik TiO_2 katalizörleri hala düşük fotokatalitik aktivite ve nanosaniye ölçekli şarj taşıyıcı ömürleri gibi dezavantajlara sahiptir. Aktivitelerini arttırmak için fotokatalizörler farklı metaller, metal olmayan ve asil metaller ile doplanmıştır. Bu amaçla kullanılan çeşitli metaller arasında, gümüş (Ag) fotokatalitik performansı, ekonomi açısından en cazip oluşu, hazırlama kolaylığı, elektron-boşluk çiftlerinin ömrü ve antimikrobiyal aktivitesi nedeniyle tercih edilmektedir (Chung ve ark., 2018).

2.2.1. TiO_2 / UV ışığını etkileyen ana faktörler

- I. Başlangıçtaki organik yük.
- II. Katalizör miktarı: aşırı miktarda katalizör kullanımı, katalizör parçacıkları tarafından sunulan opaklık nedeniyle ortama aktarılan enerji miktarını azaltabilir (Gogate ve Pandit, 2004).
- III. Reaktörün tasarımı: reaktörün tasarımı, katalizör yüzeyinin düzgün ışınlanmasının sağlandığından emin olunmalıdır (Gogate ve Pandit, 2004)

- IV. UV ışınlama süresi
- V. Sıcaklık: 20 ila 80°C arasındaki sıcaklık değerleri için, küçük bir sıcaklık etkisi fark edilmiştir. Bununla birlikte, 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, reaksiyon oranının azaldığı bildirilmiştir (Gogate ve Pandit, 2004).
- VI. Solüsyonun pH'sı: solüsyonun pH'sının fotokatalitik oksidasyon oranları üzerinde karmaşık bir etkisi vardır. Zayıf asitli kirleticiler için reaksiyon hızları daha düşük pH'da artar. Diğer yandan, alkali koşullar altında hidrolize olan kirleticiler, pH artışı ile reaksiyon hızında bir artış gösterebilir (Gogate ve Pandit, 2004).
- VII. Işık yoğunluğu ve iyonik türlerin varlığı: iyonik türlerin varlığı, kirleticilerin adsorpsiyonu, UV ışığının emilmesi ve hidroksil radikalleriyle reaksiyona sokulması yoluyla bozunma işlemini etkileyebilir (Gogate ve Pandit, 2004).

2.2.1.1 TiO₂ tabanlı doplama işlemi

Doplama işlemlerinde hızlı yük rekombinasyonu geciktirilir ve bant boşluğunda oluşturulan eksik bölgeler ile görünür ışık Emilimi sağlanır. İlk durumda, rekombinasyon engellenir ve ara yüzey yük transferi, eksik bölgelerinde VB boşluklarının veya İB elektronlarının yakalanmasıyla arttırılır. İkinci durumda, eksik bölgelerden İB'ye veya VB'den eksik bölgelere elektronik geçişlere, alt bant aralığı ışınlaması altında izin verilir. Metal iyonları (geçiş metalleri ve asil metaller) ve metal olmayan iyonlar iki ana dopant kategorisidir (Khaki ve ark., 2017).

Yukarıda açıklandığı gibi TiO₂'yi metal veya metalik olmayan iyonlar ile doplama, TiO₂ bazlı fotokatalizörler geliştirmek amacıyla, fotojenlenmiş elektronların ve boşlukların rekombinasyonunu azaltmak ve ışık Emilimini görünür bölgeye yaymak için en umut verici yollardan biri olarak kabul edilmiştir. Farklı dopantlar, dopantların ana kafes içindeki farklı pozisyonları nedeniyle, elektronlar ve/veya boşluklarla etkileşimler üzerinde aynı etkiye sahip değildir, katkı maddelerinin koordinasyon ortamları, sadece iyonik yarıçaplar ve konsantrasyon gibi katkı maddelerinin yapısından değil, aynı zamanda sentez yönteminden de etkilenmektedir. Geçiş metali türleri doplama, asil metaller, lantanit iyonu, diğer metal dopantlar ve metal olmayan doplama gibi birçok doplama işlemi vardır (Zangeneh ve ark., 2015).

- I. Geçiş metali doplama

V, Cr, Fe ve Mo gibi geçiş metallerini TiO_2 içerisine doplama, hedef kirleticilerin ve fotojenlenmiş elektron boşluk çiftlerinin adsorpsiyonunun arttırılması nedeniyle görünür ışınlama altında fotokatalitik aktiviteyi geliştirir. Geçiş metallerinin organik bozunma için, uygun ve düşük maliyetli olması gibi avantajlarına rağmen, hazırlanmasında pahalı iyon implantasyon tesisleri gerekliliği ve termal kararsızlıkları nedeniyle zayıf fotokatalitik aktiviteleri uygulamalarında sakıncaları vardır (Zangeneh ve ark., 2015).

II. Soy metaller

Soy metaller, metal katkı maddeleri arasında yüksek Schottky bariyerleri olan ve dolayısıyla elektron yakalama görevi gören, elektron boşluk ayrılmasını kolaylaştıran ve ara yüzey arası elektron transfer işlemini destekleyen Pt, Pd, Au ve Ag'yi içerir. Foto reaksiyon koşullarına bağlı olarak, soy metal doplama ve/veya TiO_2 'de biriktirme için farklı mekanizmalar vardır. Elektron yakalayıcıları gibi hareket ederek elektron boşluk ayırımını arttırabilir, ışık emilimini görünür aralığa genişletebilir ve görünür ışıkla uyarılan plazmon rezonansları ile yüzey elektron uyarımını arttırabilir ve fotokatalizörlerin yüzey özelliklerini değiştirebilirler (Zangeneh ve ark., 2015).

TiO_2 zerine metallerin doplanmasının, yzeeye ait, fotokatalizörün yüzeyini kaplayan metal ile ilgili ve yer değiştirme, TiO_2 kristal kafesine girdiği metal iyonu ile ilgili iki ana bakış açısı vardır (Nasirian ve ark., 2017). Fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için etkili bir yöntem, Au, Ag, Pt, Co, Ni, Fe ve Zn gibi metal iyonlarını TiO_2 'ye doplamak suretiyle yüzey alanını iyileştirmektir (Nasirian ve ark., 2017).

Diğer doplama yöntemleri arasında TiO_2 üzerinde oksidasyon veya korozyona dirençli olan soy metallerin (Au, Ag ve Pt) birlikte biriktirilmesi yer alır. Farklı doplama yöntemleri, sol-jel, hidrotermal, kimyasal buhar biriktirme, plazma veya mikrodalga destekli yöntemler de dahil olmak üzere, görünür bölgede fotokatalizörlerin fotoaktivitesini arttırabilmektedir. Bununla birlikte, reaktantların konsantrasyonu, sıcaklık, yüzey alanı ve enerji, fotokimyasal reaksiyonların hızını etkiler (Nasirian ve ark., 2017).

2.2.1.1.1. Doplayıcıların TiO_2 fotokatalizörü üzerindeki etkileri

Katkı maddelerinin önemli etkisi, ışık hassasiyetini gidermek ve ultraviyole alandan görünür ışığa etkin alanını genişletmek için TiO_2 elektronik yapısını güçlendirmektir. Ayrıca doplama mekanizması ışıl kararsızlığa karşı sorumludur, bu,

çok iyi fizikokimyasal özelliklere, örneğin küçük kristalit büyüklüğüne, belirtilen yüksek yüzey bölgesinin yanı sıra yüksek kristallığe sahiptir. Spesifik yüzey alanı, fotokatalitikte TiO_2 'nin morfolojisini belirleyen önemli bir özelliktir. Organik kirleticilerin fotokataliz bozunma aralığı, TiO_2 'de etkili alanların mevcudiyetine izin veren büyük spesifik yüzey alanına sahip katkılı TiO_2 üretimi ile geliştirilmiştir. TiO_2 'nin kristalit büyüklüğü, TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini artıran belirli bir sınıra kadar büyük kristalit boyutlarıyla TiO_2 'nin kalitesini etkileyen başka bir faktördür. Dopantların TiO_2 katkılı fotokatalizör formülasyonundaki mevcudiyetiyle, anatazdan rutile faz dönüşümü, termal enerji dehidrasyon işlemi sırasında çekirdeklenme bariyerinin üstesinden geldiğinde uzaklaştırılır. TiO_2 'nin kristalit büyüklüğü, TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini artıran belirli bir sınıra kadar büyük kristalit boyutlarıyla TiO_2 'nin kalitesini etkileyen başka bir durumdur. Ayrıca, daha küçük katkılı TiO_2 kristalleri, iyileştirilmiş redoks kapasitesi nedeniyle daha büyük bir bant boşluğu yaratmaktadır. Özetle, yüksek anataz yüzdesi, küçük kristalit boyutu ve belirtilen geniş yüzey alanına sahip katkılı TiO_2 yüksek fotokatalitik aktiviteyi destekler (Khaki ve ark., 2017).

2.2.2. Ag-bazlı fotokatalizörler

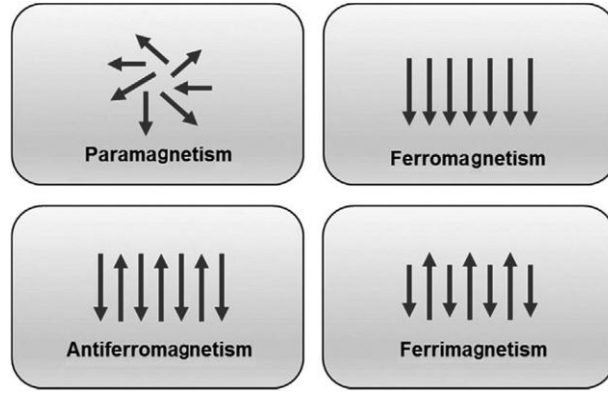
Ag serisi fotokatalizörler, yüksek görünür ışık aktivitesi ve çevresel iyileştirmedeki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük dikkat çekmiştir. Fotokatalitik performansları, diğer fonksiyonel malzemelerle birleştiğinde morfoloji ve görünüşüyle kontrol edilen işlemlerle geliştirilebilir. Örneğin, Ag_2O , Ag_2CO_3 ve $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ TiO_2 içeren core-shell nanopartiküller metilen mavisi bozunması üzerinde test edildiğinde, görünür ışık altında, bu üç malzemenin tümü TiO_2 ve öncüllerinden çok daha yüksek aktivite göstermiştir (Cai ve ark., 2017). Ag-bazlı nanomalzemelerin hiyerarşik heteronan yapıları, uyarılmış elektron boşluk çiftlerinin ayrılmasını kolaylaştırabilir. Ag bazlı fotokatalizörlerle ilgili araştırmalarda önemli gelişmeler kaydedilmiştir, bununla birlikte, daha ileri gelişmelere ihtiyaç vardır ve bunlar hala pratik uygulamalardan uzaktır. Organiklerin fotokatalitik bozunmasındaki ayrıntılı mekanizma belirsizdir ve Ag bazlı fotokatalizörlerin maliyeti yüksektir. Ayrıca, ışınlama altında Ag tuzunun nispeten düşük stabilitesi nedeniyle, yeniden kullanımdan sonra malzeme kütlesi ve fotokatalitik aktivite kaybı iyi değerlendirilmelidir (Cai ve ark., 2017).

TiO₂'nin fotoaktivitesinin arttırılmasının yanı sıra, katalizörlerin dolaylı olarak modifiye edilmesi için, örneğin bozunma oranının arttırılması ve ebatların azaltılması veya manipüle edilmesi ile katalizörlerin yüzey alanının büyütülmesi için katalizör yüzeyinde kirleticilerin adsorpsiyon özelliklerinin arttırılması için birçok başka yöntem uygulanabilir. Bu yöntemler sadece TiO₂ için uygun değildir, aynı zamanda diğer fotokatalizörlerin çoğuna da uygulanabilir. TiO₂ nanoparçacıklarını veya diğer nanomalzemelerin çoğunu yeniden kullanım amacı için su fazından ayırmak büyük bir zorluktur. Sentezlenen TiO₂ morfolojilerinin, örneğin nanotüp, nanosheet'in manipüle edilmesi, TiO₂'nin toplanma özelliklerini ve çöktürülebilirliğini artırabilir; Bununla birlikte, toplama kaçınılmaz olarak faaliyetin azalmasına neden olacaktır (Cai ve ark., 2017).

2.2.3. Manyetik nanopartiküllerin doplanması

Manyetik nanoparçacıklar, (10⁻⁹ m) nano-ölçekte manyetik partikülleri gösterir. En yaygın kullanılan manyetik nanoparçacık, bulunabilirliği, kararlılığı, bağlı atalet (tehlikeli değil) ve yüksek manyetik duyarlılığı nedeniyle manyetittir (demir oksit). Manyetitin sahip olduğu ilginç bir özellik de süper paramanyetizmdir. Bu özellik nanoparçacıkların büyüklüğü 10-20 nm civarında kritik bir değerin altında olduğunda meydana gelir (Jones, 2017). Manyetik nanopartiküller, farklı sektörler ve uygulamalar için ilginç bir araştırma alanı olmuştur. Su arıtımında, ağır metallerin giderimi veya organik bileşiklerin fotokatalitik parçalanması gibi işlemler sonrasında, manyetik nanopartiküller mıknatıs aracılığıyla basit ve etkili bir şekilde sıvıdan ayrılabilir (Jones, 2017).

Demirin kristalizasyonu sırasında ortaya çıkan farklı manyetik durumları **Şekil 4'te** göstermektedir. Paramanyetik kristal rastgele hizalanmış manyetik momentler üretir ve genel yapıda sıfır net mıknatıslanma bulunur. Aparamanyetik durum harici bir manyetik alana maruz kaldığında, momentler küçük bir net kristal mıknatıslanma üretmek için hizalanır. Ferromanyetik ve antiferromanyetik hallerde, bireysel moleküller harici bir manyetik alan olmadan rastgele hizalanır (Mohammed ve ark., 2017).



Şekil.4. Bireysel demir atomlarının manyetik momentinin hizalanması (Mohammed ve ark., 2017).

2.2.3.1 Manyetik nanoparçacık olarak demir oksitin doplanması

Adsorpsiyon işleminde sıkıcı ve ilgilenilmeyen aşamalardan biri de kullanımdan sonra malzeme ayrımı zorluğu ve nano ölçekli bazlı malzemenin farklı ekosisteme gelmesidir. Bu zorluk ve tahakküm basit ve etkili bir şekilde dış manyetik alanlara maruz bırakılarak ayrılabilen manyetik nano ölçekli malzeme kullanılarak çözülebilir, bu nedenle kirletici maddelerin uzaklaştırılması için tekrar kullanılabilirlikte iyileşmeye yol açan uygun çözücüler ile bu malzeme yıkanabilir (Bagheri ve ark., 2017a). Araştırmacılar, ayırt edici yapıları ve özellikleri nedeniyle, onları uygulama için iyi bir materyal ve kimya ve mühendislik alanlarına aday gösteren demir bazlı manyetik nano tozların üretimine artan bir ilgi göstermektedir (Bagheri ve ark., 2017a). Atomik ya da hacimli diğer materyallerle karşılaştırıldığında, nano boyutlu Fe_3O_4 malzemeleri, mezoskopik etkisi, küçük nesne etkisi, kuantum boyutu etkisi ve yüzey etkisi nedeniyle üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Bagheri ve ark., 2017a).

Demir oksit nanoparçacıkları, manyetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) formlarında sentezlenebilir. Boyaların demir okside adsorpsiyonu esas olarak yüzey değişim reaksiyonları yoluyla gerçekleşir ve adsorpsiyon kapasitesi, yüzey fonksiyon gruplarının miktarıyla ilişkilendirilir (Cai ve ark., 2017). Diğer nanomalzemelere benzer şekilde, demir oksit nanopartiküllerinin geniş yüzey alanı, büyük yüzey aktif bölgeleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlar. Bu arada, düşük maliyetli, kolay sentez, zorlayıcı yüksek, düşük Curie sıcaklığı ve süper paramanyetizma özelliği onları ekonomik ve tekrar kullanılabilir malzemeler haline getirir. Bu karakterlere ek olarak, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNP}$ 'ler de toksik değildir. Ayrıca, adsorpsiyonun nano-yapı ve ultrases gibi diğer verimli işlemlerle kombinasyonunun,

verimi arttırmak ve kirletici adsorpsiyon maliyetini düşürmek için başka bir yöntem olduğu anlaşılmıştır (Cai ve ark., 2017).

Bununla birlikte, manyetik nanomalzemeler çözünmüş oksijenle Fe^{+3} iyonuna oksitlenebilir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, ince polimer katmanının veya başka malzemelerin kaplanması incelenmiştir. Manyetitin (Fe_3O_4) TiO_2 bazlı nanomalzemelerle birleştirilmesi, ayırma performansını büyük ölçüde destekleyebilir ve ayrıca nanomalzemelerin su fazından ayrılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sayısal simülasyon son yıllarda hızla gelişmekte olup, yeni malzemeleri tasarlamak, özelliklerini tahmin etmek veya reaksiyon mekanizmalarını göstermek için uygulanabilecektir; bununla birlikte, çok az çalışma TiO_2 esaslı fotokatalizörlerin modifikasyonu için teorik yöntemleri uygulamıştır ve hatta su arıtımı için diğer nanomalzemelerin tasarımı ve modifikasyonu için bile uygulanabilir (Cai ve ark., 2017). Üstün adsorpsiyon performansı ve yüksek ayrılabilirlik, demir oksit nanomalzemelerini boya ile kirlenmiş atıksuların arıtılması için umut verici adsorbanlar yapar. Demir oksit nanomalzemelerinin yeni fiziksel, kimyasal ve manyetik özelliklerinin, geleneksel teknolojilere kıyasla daha düşük maliyetli ve daha verimli adsorptif teknolojilerin üretilmesinde gelişmiş uygulamaları kolaylaştıracağına inanılmaktadır (Cai ve ark., 2017).

2.2.3.1.1. Yapı ve manyetik özellikler

Demir oksit, doğada çeşitli saf demir oksit fazlarına sahiptir, en yaygın manyetik nanopartiküller, nano ölçekli sıfır valent demir, Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 'tür. Demir oksidasyon kutularındaki çeşitlilikten üretilen çeşitli fizikokimyasal özelliklere ve kirleticilerin giderim yeteneklerine sahiptirler. $Fe(II)$ ve $Fe(III)$ 'ün ferromanyetik siyah renkli demir oksidi olan manyetit (Fe_3O_4), en yaygın olarak ele alınmıştır. Manyetit, Fe^{+2} varlığı nedeniyle elektron katkısı olarak hareket etme kabiliyetine sahip olması nedeniyle tercih edilen türdür. Rasgele hizalanmış manyetik instantlardan ve genel yapıdan kaynaklanan paramanyetik kristal, sıfır saf mıknatıslanmaya sahiptir. Bir paramanyetik durum harici bir manyetik alana maruz kaldığında, instantlar küçük bir saf kristal mıknatıslanmasından kaynaklanır. Ferromanyetik ve antiferromayatik durumlarda, bireysel anlar dış manyetik alan olmadan gelişigüzel hizalanır (Mohammed ve ark., 2017).

2.2.3.1.2. Üretim ve modifikasyon yöntemleri

Manyetik nanomalzemelerin üretim ve sentez yöntemleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Net metaller uygun manyetik özelliklere sahip olsalar da, yüksek zehirlilikleri ve oksidatif hassasiyetleri, uygun arıtım olmadan biyomedikal kullanım için kabul edilemez kılmaktadır. Manyetik nanomalzeme üretmek için kullanılan hazırlama teknikleri aşağıdaki gibi üç sınıfa ayrılabilir (Mohammed ve ark., 2017):

- a) Fiziksel yöntemler boyutun nanometre aralığına düşürülmesi ve geleneksel kolloidal yöntemler kullanılarak su ortamında dağıtılması veya her birinin bir sıvı ya da gaz halindeki öncüllerinin yoğunlaştırılması.

Basit kimyasal olmayan "yukarıdan aşağı" dispersiyon tekniğinin ana dezavantajı, istenen partikül boyutunun ve şeklinin üretilmesinin zorluğudur. Bununla birlikte, yeni bir lazer ablasyonu veya buharlaşma sentezi yönteminin, ortalama partikül büyüklüğü 20-50 nm olan ince tozların üretilmesinde ve kaba malzemelerden veya hatta demir bloklardan nispeten dar bir boyut dağılımında etkili olduğu bulunmuştur.

- b) Islak kimyasal hazırlama tekniği: Bunlar kimyasal birlikte çökeltme, kısıtlı ortamlarda etkileşim, hidrotermal, sol-jel etkileşimi, polyol işlemi, akış enjeksiyon sentezlerinin yanı sıra elektro-kimyasal ve aerosol/buhar tekniklerini içerir. Ayrıca sonoliz, termal ayrışma içerir, hidrolitik ve hidrolitik olmayan ıslak kimya yöntemleri, sıvı faz, mikroemülsiyon ve lazer buharlaşma sentezleri mevcuttur. Bu teknikler partikül büyüklüğü üzerinde etkili kontrol sağlar ve yaygın olarak kullanılır

- c) Manyetik nanoparçacıkların bir biyo-mineralizasyon yönteminde olduğu mikrobiyal teknik: Manyetotaktik bakterilerin doğal üretimi, yaklaşık 20-45 nm çekirdek çapı ve tek aralık kristalleri; küçük olanlar süper paramanyetiktir. Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonunun, manyetotaktik bakterilerde manyetit büyümesine benzeyen kinetik büyüme kinetiği halinde birlikte çökertilmesi nispeten büyük magnetit nanoparçacıkları ve hatta çok aralıklı parçacıkları üretebilir. Bu teknikler, yüksek ürün, mükemmel tekrarlanabilirlik ve ayrıca sonuçtaki maddenin partikül boyutunu ve kompozisyonunu kontrol etme yeteneği sağlar.

Sentezlenen manyetik nanoparçacıklar, kolloidal stabilite ve su dağılılırlıklarını arttırmak ayrıca biyoaktif moleküllerin eklenmesi için kimyasal fonksiyonlar sağlamak üzere kaplanır. Uygun kaplama kullanılması ayrıca biyomedikal

uygulamalarda birikmeyi, konglomerat oluşumunu azaltabilir ve dolaşım süresini uzatabilir.

2.3. Yapılan Çalışmalar

Yapılan bir çalışmada, grafen bazlı bir manyetik nanokompozit sentezlenmiş ve boyanın sulu çözeltilerden gidermesi için bir adsorban olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak boyanın giderim oranı %82.2'den %99.4'e yükselmiştir. Grafen manyetik nanokompozitin oldukça verimli bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır ve ayırma amacıyla kolayca kullanılabilirliği tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2011).

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ kompozitleri hetero-aglomerasyonla hazırlanmışlardır. Hazırlanan kompozitlerin fotokatalitik performansı, sulu çözeltide metilen mavisi boyasını çözme kabiliyeti ile incelenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ kompozitlerinin fotokatalitik aktivitesi, bileşikte (demir oksit) aktif olmayan fotokatalitik olması nedeniyle saf TiO_2 numunesininkinden daha düşüktü. UV ışınması altında, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (1:1)'in fotokatalitik aktivitesi, bir kompozitin $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (1:2)'ye nispeten benzer olmasına karşın, güneş ışığı altında, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (1:2) kompozitinin fotokatalitik aktivitesi nispeten artmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ kompoziti, harici bir manyetik alanın uygulanmasıyla bulamaç tipi bir reaktörde artırılmış sudan kolayca geri kazanılabilirliği tespit edilmiştir (Fisli ve ark., 2013).

Core-shell TiO_2 kaplı manyetik nanomalzeme, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (Lucas ve ark., 2013) tarafından hazırlanmış ve malzemeyi reaktif siyah 5 (RS5) boyasının UV-fotokatalitik bir yolla parçalanmasında bir fotokatalizör olarak karakterize ve test etmişlerdir. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fotokatalizörü, UV ışınması ile kombinasyon halinde, 60 dakika sonra 91%'lik bir RS5 bozulmasına neden olmuştur; bu, hazırlanan TiO_2 (%93) ve P25 (%97) ile elde edilen değerlere çok benzemektedir. Ayrıca, manyetik nanokatalizör, reaksiyon ortamından manyetik dekantasyon yoluyla verimli bir şekilde ayrılmış ve fotokatalitik performans azalması olmadan üç kez tekrar kullanılabilmiştir.

Kitosan çinko oksit nanokompoziti numuneden iki reaktif boya giderminde adsorban olarak (Abul ve ark., 2015) tarafından kullanılmıştır. Reaktif siyah ve reaktif magenta tekstil endüstrisi boya endüstrisindeki atıksularda bulunan boyalardır. Kompozitin gösterdiği boya uzaklaştırma etkinliği yaklaşık %95-99'dur. Sonuçlar, renk adsorpsiyonunun kompozit dozajının artmasıyla arttığını göstermiştir. Bu çalışmada, ortam sıcaklığında (50°C) litre atık başına 2 g kompozit kullanılarak ve 60 dakikalık

temas süresinde, atıksuyun orijinal renginin %99'unun gideriminin mümkün olabileceği bulunmuştur.

UV/nano-TiO₂'nin sulu metilen mavisi boyaların fotokatalitik giderimi üzerindeki etkisini (Jafarnejad ve Nematı, 2015) tarafından araştırılmıştır. Sonuçlar, UV/nano-TiO₂ sisteminin, bir saat içinde önemli miktarda metilen mavisi boyasını sulu çözeltiden giderebildiğini göstermiştir. Sonuçlar, sentezlenen TiO₂/zeolit kullanımıyla UV ışıması altında yaklaşık %90 metilen mavisinin giderilebildiğini göstermiştir.

TiO₂'nin performansını güneş ışığı koşullarında fotokatalitik bozunma açısından (Fosso-Kankeu ve ark., 2015) değerlendirmişlerdir. Fotokatalitik bozunmayı test etmek için katyonik, anyonik bir mono-azo ve anyonik diazo boyası kullanılmıştır. TiO₂'nin adsorpsiyon davranışı ve fotokatalitik bozunma kapasitesi, çeşitli boya konsantrasyonları kullanılarak ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Metilen mavisi, katyonik bir boya, anyonik boyalar olan metil oranj ve kongo kırmızısı ile karşılaştırıldığında kolayca bozunmuş; SDS-TiO₂ kullanılarak metilen mavisinin %100'üne kadar giderilmiştir. Katalizör üzerinde önceki adsorpsiyonun bozunmayı arttırdığı ve Freundlich izoterm modeline uygunluğu belirlenmiştir. Daha küçük partikül boyutu ve anataz fazının baskınlığı, çoğu boyamanın etkin bir şekilde giderilmesi için elverişli bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada (Nguyen ve ark., 2015) çinko oksit nanopartikülleri ve kitosan (ZnO/Fe₃O₄/CS) kombinasyonu ile fotokatalizör olarak kullanılan yeni bir manyetik kompozit, basit bir birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenmiştir. Hazırlanan manyetik nanokompozitin rolü, çinko oksit nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesi ve Fe₃O₄ manyetik nanopartiküllerinin yeniden kullanılabilirlik kapasitesinin etkisiyle tekstil boyasının uzaklaştırılma verimliliğini arttırmaktır. Sonuçlar, ZnO/Fe₃O₄/CS nanokompozitin, yüksek fotokatalitik aktivite ve kalıcı bir mıknatısla kolay ayrışmayı içeren reaktif mavi 198 boyasının (RM198) giderilme etkinliğini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir. Genel olarak, renk giderme verimliliği, farklı konsantrasyonlarda belirli bir aydınlatma süresinden sonra %100'e ulaşmıştır. ZnO/Fe₃O₄/CS nanokompozit, üç kez geri dönüştürüldükten sonra bile %70'in üzerine ulaşan yüksek bir giderim verimi göstermiş ve gerçek bir tekstil boyama atıksuyunda gerçekleştirilmiştir.

Kükürtle doplanmış TiO₂ (S-TiO₂) nanopartikülleri kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilen reaktif mavi 19 (RM 19) boyasının etkili bir sonofotokatalitik bozunması üzerine çalışılmıştır (Khan ve ark., 2015). RM 19'un giderilmesi için çeşitli

arıtım süreçlerinin (sonoliz, fotoliz, kataliz, sonokataliz, fotokataliz ve sonofotokatalizin) etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar TiO_2 'nin anataz fazını, gözenekli aglomerat yapısını ve S- TiO_2 'nin absorban spektrumlarında kırmızı bir kaymayı doğrulamaktadır. Boya bozunması UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Sonofotokataliz süreci diğer yöntemlerden üstündür. Bu süreçte ultrases kavitasyonu ve fotokataliz su bölünmesi gerçekleşir ve bu da OH oluşumuna neden olur. Sonuç olarak, reaktif mavi 19 (20 mgL^{-1}) 120 dakika içinde %90 bozunmuştur. S- TiO_2 sonofotokataliz sistemi, ilk kez boya bozulumu için çalışılmış ve RM 19 gibi kompleks ve dirençli boyaların bozunması için pratik, verimli ve uygun maliyetli bulunmuştur.

Fe_3O_4 nanoparçacık çekirdeği demir kumundan birlikte çökeltme yöntemi ile (Mufti ve ark., 2016) tarafından sentezlenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core-shell 38.5 nm ila 72.8 nm arasındaki ortalama çapta parçacık büyüklüğü ile aglomere edilmiştir. Bununla birlikte, ortalama çap parçacık büyüklüğü TiO_2 konsantrasyonunu artırarak artmıştır. TiO_2 konsantrasyonu arttığında, rodamin B'nin bozulması için $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 'nin fotokatalitik özellikleri artmıştır. Rhodam B'nin bozulmasının adsorpsiyonu ve fotokatalitik mekanizmadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Ek gümüş metal içeren $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitleri, sulu çözeltide metilen mavisi giderimi için bir katalizör olarak (Fauzian ve ark., 2017) tarafından kullanılmışlardır. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ çeşitli ağırlık yüzdelerine sahip Ag (ağırlıkça %5, ağırlıkça %15 ve ağırlıkça %25) nanokompozitler sol-jel yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Sonuçlar, gümüş eklenmesinin katalitik performansı önemli ölçüde artırabildiğini göstermiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ (ağırlıkça %25), görünür ışık altında en iyi fotokatalitik aktiviteye sahiptir ve 2 saat içinde metilen mavisini %85'e indirgemıştır. Son olarak, nanokompozitler, dört kez işleminde tekrar kullanıldıktan sonra iyi bir stabiliteye sahip bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada (Umukoro ve ark., 2017), paladyum (Pd), çinko oksit (ZnO) ve eksfolie grafit (EG) içeren bir nanokompozit fotokatalizör sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve asit turuncu 7 boyasının bir model organik kirletici olarak gideriminde uygulanmıştır. Hazırlanan malzemeler, asit turuncu 7 boyasının fotokatalitik olarak bozunması için ayrıca uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Pd- ZnO -EG kompozitinin daha iyi bir fotokatalitik performans sergilediğini, ZnO ile karşılaştırıldığında %87 ile daha iyi bir giderim verimi sağladığını göstermiştir. Pd-

ZnO-EG'nin daha iyi olan fotokatalitik tepkisi, özellikle boya kullanılan endüstrilerde endüstriyel atıksuyun arıtılmasında etkileyici ve faydalıdır.

Yapılan bir çalışmada (Diez ve ark., 2017) iki spinel-tipi oksit, CuMn_2O_4 ve CoMn_2O_4 , basit bir yanma yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen numuneler, fenol ve metil oranjin katalitik bozunmasında test edilmiştir. İki farklı oksidan kullanılmıştır: potasyum persülfat ve peroksimonosülfat. Bozunma verimlerinin yanı sıra katalitik aktivite test edilmiştir. En iyi sonuçlar oksidan olarak ozon kullanılarak bakır ile ikame edilmiş oksitler ile elde edilmiştir. Metil oranj bozunumu için TOK değerleri 120 dakikalık reaksiyondan sonra %47'ye kadar ulaşılmıştır. Bu çalışmada incelenen farklı sistemler için aktivasyon mekanizmaları tartışılmıştır. Katalizörler stabiliteleri üç tekrar döngüsünden sonra değerlendirilmiş ve verim üçüncü devire kadar %90'ın üzerinde korunmuştur.

Yapılan çalışmada Ni-Cu-Zn ferrit/ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ kompozit üzerine yüklenen farklı ağırlık yüzdeli Ag nanopartikülleri sol-jel yöntemi ile başarıyla (Chen ve ark., 2017) tarafından hazırlanmıştır. Metilen mavisi (MM) çözeltilerinde Ni-Cu-Zn ferrit/ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 'in fotokatalitik bozunması gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, MM'nin %83.9'unun ağırlıkça %0.4 Ag-yüklü Ni-Cu-Zn ferrit/ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ile foto-bozulduğunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, kolayca ayrılabilir ve beş kez kullanıldıktan sonra önemli ölçüde fotokatalitik aktivite kaybı olmadan geri dönüştürülebilmiştir. Geleneksel fotokatalizörlere kıyasla, manyetik core-shell fotokatalizör, endüstriyel atıksu sistemindeki büyük ölçekli uygulamalar için uygundur.

Fotoelektrokataliz (FEK), su arıtımında maliyet etkinliği ve yüksek verim nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Yapılan bir çalışmada (Liu ve ark., 2017) F (Fluorine) katkılı TiO_2 (F- TiO_2) fotoelektrotları hazırlanmış ve FEK performansı araştırılmıştır. F- TiO_2 fotoelektrotların FEC performansı, görünür ışık ışınlaması altında metilen mavisi (MM) bozunması ile araştırılmıştır. Sonuçlar F- TiO_2 fotoelektrotlarının F katkısı içeriğinden dolayı mükemmel bir FEK performansı sergilediğini göstermektedir. FT-15 fotoelektrot tarafından 4 saat görünür ışık ışınlamasından sonra maksimum %97.8'lik bir renk giderme yüzdesi elde edilmiştir. Ek olarak MM moleküllerinin %8.2'si diğer oksidatif türler tarafından rengi giderilmiştir ve MM moleküllerinin %3.8'nin kendiliğinden hassaslaştırılmış oksidasyonla rengi giderilmiştir.

Manyetik substrat destekli heterojen nanokatalitler, kataliz alanında yeni ortaya çıkan materyallerdir. Bu çalışmada (Shivaramu ve ark., 2017), manyetik demir oksit destekli çinko oksit-bakır oksit nanopartikülleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve

fotokatalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi, UV-görünür ışık ışınlaması altında Indigo carmine (IC) boyasının bozunması için değerlendirilmiştir. 120 dakika sonra, boya %99 oranında, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ZnO: CuO}$ kullanılarak bozunmuş ve sadece ZnO ile muamele edilen numune için sadece %60 elde edilmiştir. Katalizör harici manyetik uygulanarak kolayca geri kazanılmış ve birkaç kez kullanılmıştır.

Sentezlenen çinko oksit nanopartikülünün fotokatalitik boya bozunum kabiliyeti, bazik mavi 41 (BM41) ve bazik kırmızı 46 (BK46) kullanılarak (Mahmoodi ve ark., 2017) tarafından değerlendirilmiştir. Boyaların fotokatalitik bozunmasının optimizasyonu, yanıt yüzeyi metodolojisi (RYM) ve genetik algoritma (GA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar altında, BB 41 ve BR 46'nın RYM'ye dayalı fotokatalitik bozunma etkinlikleri sırasıyla %72.56 ve %67.89 iken, GA'ya göre optimum boya bozunumları BM41 için %72.36 ve BK46 için %68.34 olmuştur. Ek olarak, RYM ve GA, bozulma sürecinin optimizasyonu için faydalı araçlar olabileceği belirtilmiştir.

Yapılan bir araştırmada (Falak ve ark., 2017), bir manyetik $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ ikili nanokompozit, tek aşamalı bir mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanopartiküllerinin fotokatalitik araştırması, UV ışığı altında metilen mavisi çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanopartiküller ZnO nanopartiküller ile karşılaştırıldığında %40'dan daha fazla fotokatalitik performans göstermiştir. Ayrıca, 100 dakika sonra metilen mavisinin %98'i $\text{ZnO/ZnFe}_2\text{O}_4$ kullanılarak bozunmuştur.

Sulu çözeltiden metilen mavisi (MM) ve brilliant yeşil (BY) katyonik boyaların ultrases destekli adsorpsiyonu için aktif karbon (Cu: ZnS-NPs-AC) adsorbenti üzerine yüklenmiş bakır katkılı (doplu) çinko sülfid nanopartiküller üzerinde çalışılmıştır (Bagheri ve ark., 2017b). MM ve BY boyalar spektral örtüşmesinin üstesinden gelmek için, ikili çözeltilerindeki boyaların eş zamanlı belirlenmesi için türev spektrofotometrik yöntem başarıyla uygulanmıştır. İncelenen faktörler pH (2.5-8.5), adsorban kütlesi (0.006-0.030 g), sonikasyon süresi (1-5 dk) ve başlangıç MM ve BY konsantrasyonu (3-15 mg/L) idi. İstenilebilirlik fonksiyonu, optimum giderimin (sırasıyla, MM ve BY için %99.832 ve %99.423) pH 8.0, 0.024 g adsorban kütlesi, 4 dakika sonikasyon süresi ve her boya için 9 mg/L başlangıç konsantrasyonunda elde edildiğini göstermiştir. Sonuçlar, Cu: ZnS-NPs-AC 'nin, sulu çözeltilerden boyaların eşzamanlı olarak giderilmesi için potansiyel bir alternatif adsorban olabileceğini göstermiştir.

İncelemede, oranj II'nin fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunumu, düşük maliyetli materyallerle sentezlenmiş bir katalizör kullanılarak araştırılmıştır (May-Lozano ve ark., 2017). Demir-doplu TiO_2 fotokatalizör, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve fotokatalitik referans materyal olarak saf titanyum dioksit kullanılmıştır. Ultrases ve fotokatalizör sinerjik etkileri gösterilmiştir. Sonuçlar, ultrases olmadan, görünür ve UV ışığı ile $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fotokatalist ile oranj II fotokatalitik degradasyonun, H_2O_2 'siz her iki prosesin de tüm testlerde en düşük (yaklaşık %24) performansı sergilediğini göstermektedir. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ile fotokatalitik süreç için görünür ışık ve H_2O_2 ilavesi ile, bozunma muameleden 60 dakika sonra %30'a yükselmiştir. Işık UV ile değiştiğinde, boya bozulmasında sadece %35 varan küçük bir artış olmuştur. Son olarak, görünür ışık ile sonofotokatalitik süreç için hız sabiti neredeyse dört kat artmıştır. Dahası, çalışma, sulu ortamdaki oranj II boyasının, görünür ışık kullanılarak, zararlı yan ürünler üretmeden, sonofotokatalitik proses tarafından toplam dekolorizasyonunun mümkün olduğunu göstermektedir. Proses, organik sentetik boyalar bozunması için çevre dostu bir teknik olarak düşünülebilir.

Yapılan bir çalışmada (Porhemmat ve ark., 2017) S-doplu, Cu ve Co doplu TiO_2 bir sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Aktifleştirilmiş karbon üzerine yeni nanoadsorban olarak yüklenen Co/Cu/S- TiO_2 nanokompoziti, metilen mavisi (MM) ve sunset yellow (SY)'nin sulu çözeltiden eşzamanlı olarak giderilmesi için ultrasonik destekli adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Ek olarak, yanıt yüzey metodolojisi (RYM) ile Co/Cu/S- TiO_2/AC nanokompozit üzerinde metilen mavisi (MM) ve sunset yellow (SY) ultrasonik destekli eşzamanlı gideriminde proses değişkenlerinin optimizasyonu için MM ve SY konsantrasyonları, Co/Cu/S- TiO_2/AC nanokompozit doz ve sonikasyon süresi gibi faktörler araştırılmıştır. Deneysel verilerde çeşitli izoterm ve kinetik modeller kullanılmıştır. Sonuçlar, Langmuir izoterminin ve yalancı ikinci mertebeden modelin diğer modellerden daha iyi bir korelasyona sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Yapılan bir çalışmada (Ciocarlan ve ark., 2018), akıllı giderme manyetik nanokompozitler, katalizörün bant boşluk enerjisini azaltma ve katalizörün prosesden sonra atıksudan ayrılmasını sağlayan bir girişim olarak geliştirilmiştir. Ferrit manyetik nanopartiküller $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ($M = \text{Ni, Cu, Mn, Mg}$) (MNP'ler) birlikte çökeltme yöntemi ile elde edilmiştir. Ayrıca, manyetik nanokompozitler $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (anataz) (MNPs- TiO_2), MNP'lere TiO_2 biriktirmesi ile elde edilmiştir. MNPs- TiO_2 'nin, güneş ışığı ışınlaması altında, metil turuncu ve metilen

mavisi gibi farklı boyaların bozulması için çok aktif olduğu kanıtlanmıştır. Fotokatalitik sonuçlar, $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ varlığında güneş ışığı ışınlaması altında MO ve MM boylarının sırasıyla %80'i ve %75'inin etkili bir şekilde mineralize edilebildiğini göstermiştir.

Başka bir çalışmada (Chung ve ark., 2018), Ag, TiO_2 ve Fe_3O_4 'ün tek bir yapıda fiziksel olarak birleştirilmesiyle, manyetik olarak ayrıştırılabilir, yüksek derecede aktif ve geri dönüştürülebilir bir fotokatalizör sentezlenmiştir. Sentezlenen manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizör, TiO_2 (3.138 eV) ve Ag/TiO_2 (2.702 eV) 'den nispeten daha dar bir bant boşluğuna (1.163 eV) sahiptir ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörünün, ticari TiO_2 ve Ag/TiO_2 'den çok daha yüksek bozunma verimi gösterdiği bulunmuştur. Dahası, sentezlenmiş manyetik kompozit beş kez yeniden kullanılmış ve MO bozunması verimliliği sürekli %93'den daha yüksek kalmıştır.

Kombine adsorpsiyon, fotokatalitik ve manyetik özelliklere sahip yeni bir adsorban malzeme başarılı bir şekilde sentezlenmiştir ve metilen mavisi (MM) ile kirlenmiş sudan etkili boya giderimi için test edilmiştir (Kanakaraju ve ark., 2018). TiO_2 /kalsiyum aljinat (TiO_2/Alg) ve manyetit (Fe_3O_4) nanopartiküllerinden (FeNPs) oluşan hibrid bir nanokompoziti sentezlemek için kolay bir termal olmayan yöntem uygulanmıştır. Farklı sentezlenmiş dört $\text{TiO}_2/\text{Alg/FeNPs}$ örneğinin ($\text{TiO}_2/\text{Alg/FeNPs}^{-1}$, $\text{TiO}_2/\text{Alg/FeNPs}^{-2}$, $\text{TiO}_2/\text{Alg/FeNPs}^{-3}$ ve $\text{TiO}_2/\text{Alg/FeNPs}^{-4}$) performansı; MM'nin sulu çözeltiden giderilmesindeki verimliliğine dayalı olarak oldukça karşılaştırılabilir ve stabildir. 120 dakika reaksiyon süresinde ve pH 10'da 5 ppm başlangıç MB konsantrasyonunun %97.2'si ($\text{TiO}_2/\text{Alg/FeNPs}^{-2}$) kullanılarak giderilmiştir. ANOVA sonuçları, MB moleküllerinin giderilmesi için başlangıç MM konsantrasyonunun etkili parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Geri kazanım çalışması, $\text{TiO}_2/\text{Alg/FeNPs}^{-2}$ 'nin reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilirdiğini kanıtlamıştır. Stabilitesi ve sürdürülebilir performansı nedeniyle $\text{TiO}_2/\text{Alg/FeNPs}^{-2}$, tekstil, kozmetik ve kağıt endüstrileri gibi boya atık sularının iyileştirilmesi için uygun bir nanokompozit malzeme olarak kullanılabilir olduğu bulunmuştur.

Yapılan çalışmada (Ayodhya ve Veerabhadram, 2018), basit bir tek kaplamalı hidrotermal yöntemle Ag_2S nanopartiküllerin (NP), SiO_2 ve TiO_2 başlıklı Ag_2S nanokompozitlerinin (NK) sentezi bildirilmiştir. Sentezlenen Ag_2S NP'ler, SiO_2 ve TiO_2 başlıklı Ag_2S NC'ler, görünür bölgelerde güçlü spektral absorpsiyon yeteneklerini göstermiştir. Sonuç olarak, hazırlanan Ag_2S numunelerinin, güneş ışığı ışınlaması altında Eosin Y (EY) ve Safranin O (SO) boyları gibi organik boyların bozunması

için belirgin fotokatalitik davranışları sergilemişlerdir. TiO_2 başlıklı Ag_2S NK'lerin, EY'nin (%96.41) ve SO (%91.38) boya ların bozulmasında, Ag_2S NP'leri ve SiO_2 başlıklı Ag_2S NK'lerinden çok daha mükemmel bir fotokatalitik aktivite sergilediğini göstermektedir. Hazırlanan kompozit malzemeler, çevresel temizlik uygulamaları için oldukça umut verici özelliklere sahiptir.

Etkili fotokatalizör kullanan tüm heterojen fotokataliz, tekstil atıklarının arıtılması için gelişmiş boya bozunma teknolojisidir. Bir çalışmada (Sowmya ve ark., 2018) sentezlenen kongo kırmızısı boyası bozunmasına odaklanmaktadır. Ag katkılı TiO_2 katalizörünün kullanıldığı fotokataliz işleminin, kongo kırmızısı boyasının bozunması için çok etkili ve ekonomik bir teknik olduğu bulunmuştur. Ağırlıkça %0.1'lik dopant konsantrasyonu, 80 dakikada %100 bozunma vermiş; ağırlıkça konsantrasyon %0.2 iken 1 saat içinde %90'dan fazla degradasyon elde edilmiştir. Ağırlıkça %0.5 konsantrasyon, ağırlıkça %0.1 dopant ile karşılaştırıldığında nispeten daha az degradasyon göstermiştir. Katalizörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılması gerçekleştirilir ve katalizörün fotokatalitik aktivitesinde ihmal edilebilir bir değişim ile 3 kez kullanılabileceği, böylece Ag katkılı TiO_2 nanopartiküllerinin maliyet etkin ve yüksek verimli fotokatalizör olduğu bulunmuştur.

On altı organik boyanın fotodegradasyonu için katalizör olarak bir tip TiO_2/WO_3 kaplı manyetik nanoparçacık (Liu ve ark., 2018) tarafından yapılan çalışmada hazırlanmıştır. Test edilen boyalar yedi reaktif boya, bir metal-kompleks boya, iki baz boya, iki direkt boya ve dört asidik azo boyayı içermiştir. Sonuçlar, yeni katalizörün varlığında, test edilen boyaların çoğunun simüle edilmiş görünür bir ışık altında hızlı bir şekilde bozunabileceğini ve tüm boyaların tatmin edici şekilde mineralize edilmiş halde güneş ışığı altında tamamen çözülebileceğini göstermiştir. Ayrıca, rastgele seçilen on boya, odaklanmış bir güneş ışığı altında 77-275 dakikalık bir kısa sürede tamamen çözülmüş ve tatminkar bir şekilde mineralleştirilmiştir. Ek olarak, katalizör iyi bir yeniden kullanılabilirliğe sahip bir miktarda ile kolayca geri dönüştürülebilir olduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Nano boyutlu TiO_2 titanyum (IV) oksit (Degussa P25, $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 75% anataz ve 25% rutil), gümüş nitrat (AgNO_3) ve amonyum hidroksit (NH_4OH , % 30 v/v sulu çözelti) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Heksadesil-trimetilamonyum bromür ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$, CTAB), n-pentan (C_5H_{12}) ve n-hekzan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) Merck KGaA firmasından satın alınmıştır. Demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), demir klorür (FeCl_3) Merck KGaA'dan satın alınmıştır.

3.2. $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (I) Fotokatalizörünün Hazırlanması

$\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (I) manyetik fotokatalizörün hazırlanmasında (Chung ve ark., 2018) tarafından geliştirilmiş metottan faydalanılmıştır. İlk olarak, 5.1 g AgNO_3 , 500 mL distile su içinde çözüldü, daha sonra, renksiz hale gelinceye kadar, kuvvetlice karıştırarak, AgNO_3 çözeltisine amonyum hidroksit (NH_4OH , 0.1M) ilave edildi. Bundan sonra, 0.2 M sodyum dodesilsülfat (SDS) çözeltisinin bir 0.1 M glikoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) çözeltisi ve distile sudan oluşan su-yağ mikroemülsiyon çözeltisi, AgNO_3 çözeltisine ilave edildi. Daha sonra, çözeltinin pH'ını ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ilave edildi ve reaksiyon karışımı 10 dakika karışmaya bırakıldı. Gümüş nanopartiküllerin hazırlama aşaması **Şekil 5a,b'de** verilmiştir. Ag nanopartikülleri (0.1 g), üç kez etanol ile yıkandı ve 2 saat boyunca etanol içerisinde süspanse edildi. Hazırlanan nanopartiküller daha sonra distile suya alındı ve hidroklorik asit ile asitleştirildi. Bu katalizör için sentetik işlem, rapor edilen tekniklere bağlı olarak değiştirildi (Chung ve ark., 2018).



Şekil.5a. Gümüş nanopartikülün hazırlama aşaması



Şekil.5b. Gümüş nanopartikülü

Ag/TiO₂(I) nanopartikülleri, yüzey aktif madde olarak (Heksadesil-trimetilamonyum bromür, CTAB), eş-yüzey aktif madde olarak 1-pentanol ve aynı zamanda yağ fazı olarak dahil olmak üzere su/yağ (S/Y) mikroemülsiyonlarında Ag nanoparçacıklarından hazırlandı. %75 anataz ve %25 rutil, 22.3 nm'lik partikül büyüklüğü ve ~ 55 m²/g'lık yüzey alanına sahip ticari TiO₂ (5 g, P25, Degussa Crop.) mikroemülsiyon çözeltisine ilave edildi ve çözeltiye 30 dakikalık sonikasyon yapıldı. Reaksiyon 10 saat karışmaya bırakıldı. Karışımdan sonra 100 °C'de kurutuldu.

Ortak çökeltme prosesini kullanılarak nanopartiküllere manyetik özellik kazandırıldı. Demir sülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O, 9.34 g, 14 mmol) ve demir klorür (FeCl₃, 7.8 g, 28 mmol), NH₄OH varlığında mikroemülsiyon çözeltisine ilave edildi ve çözelti, 30 dakika boyunca sonikasyona maruz bırakıldı. Mikroemülsiyonun pH'sını

yaklaşık 5-6'ya ayarlamak için sulu nitrik asit çözeltisi (HNO_3) eklenmiştir. Daha sonra, Ag/TiO_2 eklendi ve 30 dk. karıştırıldı. Karıştırma işlemine 10 saat devam edildi. Son olarak, numune 100°C 'de kurutuldu. Bu, manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ nanoparçacık numunesinin hazırlanmasını sağlamıştır (Chung ve ark., 2018).

3.3. $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ Fotokatalizörünün Hazırlanması

Ag katkılı TiO_2 'nin sentezinde (Ko ve ark., 2011) tarafından uygulanan fotokimyasal birikim metodundan faydalanıldı. TiO_2 (Degussa P25) partikülleri 50 mL AgNO_3 çözeltisi içinde dağıtıldı. Sonra karışım kuvvetlice karışmaya bırakıldı. Solüsyonun pH'nı yaklaşık 10 ila 11'e ayarlamak için NH_4OH ilave edildi ve sonra 10 dakika karıştırıldı. Üretilen karışım, karanlıkta oda sıcaklığında 4-5 saat karıştırılarak siyah açık mavi UV lamba (GE, 15 W) kullanılarak ışınladı. Ag yüklü TiO_2 saf suyla durulandı, daha sonra yaklaşık 12 saat 80°C 'de kurutuldu. son olarak koyu morumsu Ag/TiO_2 (II) kompozit tozlar üretildi (Şekil 6).



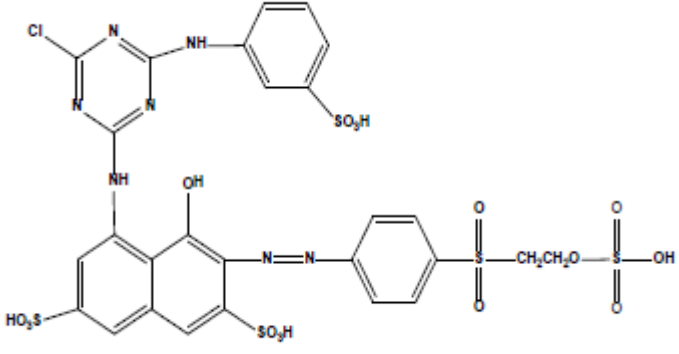
Şekil.6. Ag fotokimyasal birikim yöntemi.

Üretilen malzemeye manyetik özellik kazandırmak için (Chung ve ark., 2018) tarafından geliştirilmiş metottan yararlanıldı. Demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 9.34 g, 14 mmol) ve ferrik klorür (FeCl_3 , 7.8 g, 28 mmol), NH_4OH varlığında mikroemülsiyon çözeltisine ilave edildi ve çözelti 30 dakika boyunca sonikasyon uygulandı. Mikroemülsiyonun pH'sını yaklaşık 5-6'ya ayarlamak için sulu nitrik asit çözeltisi (HNO_3) eklenmiştir. Daha sonra, Ag/TiO_2 eklendi ve 30 dk. karıştırıldı. Daha sonra karıştırılarak 10 saat bekletildi. Son olarak, numune 100°C 'de kurutuldu. Bu işlemler sonucunda manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ nanoparçacık numunesi elde edilmiştir.

3.4. Reaktif Kırmızı 195

Reaktif kırmızı 195, tekstil, kağıt ve mürekkep endüstrisindeki yoğun kullanımı nedeniyle model bir bileşik olarak seçildi. Bir $-N = N-$ (azo) bağı, genellikle yapısal gruplar olarak klorür veya florür, sülfon ve monoklorotriazin ile ikame edilmiş heterosiklik bir aromatik halka olan reaktif bir grup içerir (**Tablo 3**) (Tzikalos ve ark., 2013).

Tablo 3. Reaktif kırmızı 195 karakterizasyonu (Farias ve ark., 2017)

Moleküler formül	$C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$
Dalga boyu λ	540 nm
Moleküler yapı	 C.I. reaktif kırmızı 195 (Farias ve ark., 2017)

3.5. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu

Bu çalışma için hazırlanan katalizörlerin yapısının incelenmesinde kullanılan Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan BRUKER D8 ADVANCE X-Ray Difraktometre ile X ışını kırınım analizi yapılmıştır. Difraksiyon zirveleri 10-90 arasında 2θ aralığında kaydedildi ve örneklerin yapılarını belirlemek için kullanıldı. Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Katalizör bağlarını tanımlamak Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri yapılmıştır.

3.6. Kullanılan Düzenek

Fotokataliz ve sonofotokataliz işlemleri için kullanılan düzenekte karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı veya düşey shaftlı mekanik karıştırma yerine 0-300 rpm aralığında ayarlanabilir bir tabla üzerinde çalkalama işlemi uygulanması düşünülmüştür. Bu ünite paslanmaz çelikten yapılmış bir ultrasonik banyo içerisinde altı adet 1 litrelik beherin yerleşmesine olanak sağlamakta, beherler özel tutucular ile sabitlenmektedir. Ultrases özelliği 35 KHz gücünde ultrasonikasyonu beherlere uygulayabilmektedir. Her bir beher için hazırlanmış kapaklar bulunur ve kapaklarda bulunan UV-A (365 nm) PCB LED, görünür PCB LED lambalar ile maksimum 30 Watt gücünde ışık beherlere uygulanabilmektedir. Işık gücünde kontrol panelinden ayarlanmak suretiyle 0-30 Watt aralığında değişiklik yapılabilir. Kapaklarda bulunan ışık kaynaklarının deney ortamlarını etkilememesi için soğutma yapıları kapaklara eklenmiştir. Zaman ayarlaması ile her bir beher ayrı ayrı zamanlama yapılarak çalışma süreleri kontrolü sağlanabilmektedir (**Şekil 7**).



Şekil.7. UV ve görünür lambaların kontrol paneli ve reaktör düzeneği

3.7. Fotokataliz ve Sonofotokataliz Deneylerinin Yapılması

$\text{Ag/TiO}_2(\text{I})$, $\text{Ag/TiO}_2(\text{II})$, $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ 'ün fotokatalitik özelliğini değerlendirmek için, reaktif kırmızı 195 (RK195) boya, bir model bileşik olarak seçildi. Her foto parçalanma testinde, 0.05 g Ag/TiO_2 ve 0.1 g $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörleri, homojenliği sağlamak için bir çalkalayıcı ile 150 rpm'de sürekli karıştırma altında 250 ml hacminde, 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda

RK195 çözeltisine ilave edildi. Fotokatalizörler ile sulu çözeltideki kirlenici madde (RK195 boya) arasındaki etkileşimi belirlemek için, 27 W gücünde UV-A ve görünür lambalar kullanıldı. Fotokatalitik reaksiyon oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) gerçekleştirildi ve lambaya olan mesafe yaklaşık 15 cm'de tutuldu. RK195 konsantrasyonunun kantitatif analizi için, fotokatalizör ve RK195 karışımından yaklaşık 3 mL numune alındı, ardından fotokatalizör parçacıkların çözeltiden ayrılması amacıyla, Ag/TiO₂(I), Ag/TiO₂(II) için santrifüjleme; Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) için harici bir magnet kullanılmıştır. Elde edilen RK195 çözeltisinin absorbansı daha sonra UV-A ve görünür ışık ışıması altında fotokatalitik reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak bozulma oranını incelemek için UV-Vis spektrofotometre (Hach DR-2800) ile 540 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. Çözelti başlangıç pH değerleri, deneylerin amacına bağlı olarak, HCl veya NaOH çözeltileri ilave edilerek ayarlandı. Foto parçalanma testlerinden önce sulu süspansiyonlar karanlıkta 25 dakika karıştırıldı, böylece adsorpsiyon dengesi sağlandı.

3.8. RK195 Konsantrasyonunun Hesaplanması

Örneklerdeki RK195 konsantrasyonu, numunenin karanlıkta 25 dakika adsorpsiyondan sonra, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık aralıklarla verilen 2 saat boyunca görünür ışık ışıması ve 10, 20, 30 dakikalık UV-A ışık ışımasıyla yapılmıştır. Ardından fotokatalizör parçacıkların çözeltiden ayrılması amacıyla, Ag/TiO₂(I), Ag/TiO₂(II) için santrifüjleme; Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) için harici bir magnet kullanılmıştır. Elde edilen RK195 çözeltisinin absorbansı daha sonra UV-A ve görünür ışık ışıması altında fotokatalitik reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak bozulma oranını incelemek için UV-Vis spektrofotometre (Hach DR-2800) ile 540 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. Son olarak, RK195 fotodegradasyonu ve sonofotodegradasyon etkinliği (%D) kullanılarak hesaplandı. (denk.19).

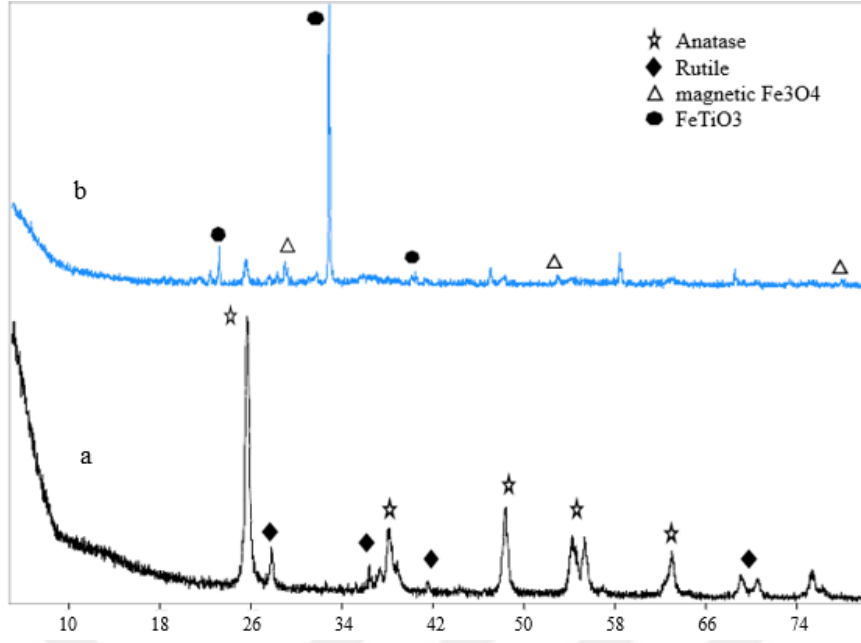
$$\%D = \frac{C - C_t}{C} * 100 \quad (19)$$

Buradaki C ve C_t, degradasyonun öncesi ve sonrası RK195 konsantrasyonudur.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. X-Işını Kırınımı Analizi ile Faz Tanımlama

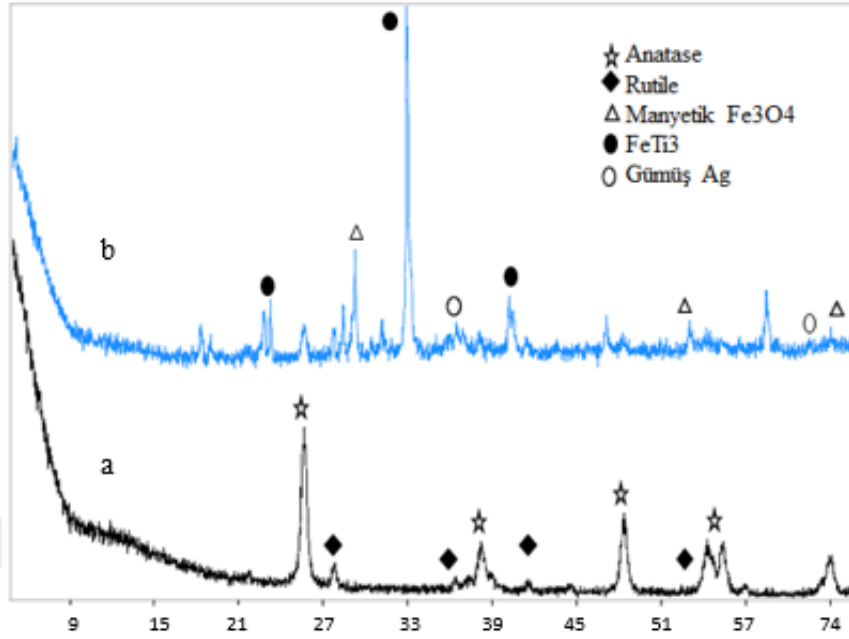
Katkılı katalizörlerle ilgili faz teyitleri, XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilir. **Şekil 8a'da**, $2\theta = 25.65^\circ, 38.2^\circ, 48.32^\circ, 55.40^\circ$ ve 62.42° P25 TiO_2 difraksiyon modellerinin beş anataz fazının XRD'sini göstermektedir (Zhan ve ark., 2014; Chung ve ark., 2018; Sowmya ve ark., 2018). Rutil fazıysa $2\theta = 27.78^\circ, 36.43^\circ, 41.57^\circ$ ve 69.09° göstermektedir (Sowmya ve ark., 2018; Tang ve ark., 2018). Gümüş veya gümüş içeren bileşikler tespit edilmedi. Bu, TiO_2 'de biriken gümüş miktarının, XRD tarafından tespit edilemeyecek kadar düşük olmasından kaynaklanabilir (Ko ve ark., 2011). **Şekil 8b'de** Fe_3O_4 'ün zirveleri açıkça $2\theta = 29.27^\circ, 53.01^\circ$ ve 78.02° 'da gözlemlendi (Abbas ve ark., 2014; Cheng ve ark., 2016); bu, Ag/TiO_2 üzerindeki kaplanmış manyetik nanoparçacık olduğunu ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ kompozitinin başarıyla hazırlandığını gösterir. FeTiO_3 'e karşılık gelen zirveler de $2\theta = 23.27^\circ, 32.97^\circ$ ve 40.26° 'da gözlemlendi (García-Muñoz ve ark., 2016; Tang ve ark., 2018). Dahası, bir Fe/Ti karışık oksit, katyonlar tarafından işgal edilen oktaedrik pozisyonun üçte ikisini içeren altıgen bir yapıya sahiptir (García-Muñoz ve ark., 2016). FeTiO_3 , bir sıvı karışımda sitrat jel tekniğini kullanarak katalizör sentezi sırasında ve $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ azaltma işleminde veya birlikte çökeltme yönteminde olduğu gibi farklı yöntemlerle üretilir. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ içerisindeki iki Fe^{+3} iyonu dikey kristalografik eksen boyunca Fe^{+2} ve Ti^{+4} ile değiştirilir. $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ 'nin daha geniş bir bant aralığına sahip olduğunu ve saf TiO_2 'den daha iyi bir verime sahip olduğunu bildirmişlerdir (Chung ve ark., 2018).



Şekil.8a) Ag/TiO₂(I), b) Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I)'in XRD desenleri

Katkılı katalizörlerle ilgili faz teyitleri, XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilir. Şekil 9a, hazırlanan Ag/TiO₂'nin XRD kırınım desenlerini gösterir; sağa doğru kayma, dopingin TiO₂ moleküllerinde gerçekleştiğini gösterir (Sowmya ve ark., 2018). TiO₂ kafesi üzerindeki gümüş birikimi $2\theta = 37.35^\circ$ ve 63.07° Ag kristal fazlarındaki pik ile de teyit edilir (Zhang ve ark., 2016; Tang ve ark., 2018). Şekil 9b'den, 10° ve 80° aralığındaki 2θ kırılma açıları, P25 TiO₂'nin anataz fazına atfedilen farklı kırınım düzlemleriyle ilişkili 25.66° , 38.14° , 48.38° , ve 55.40° 'te dört baskın tepe göstermektedir. (Zhan ve ark., 2014; Sowmya ve ark., 2018). TiO₂'nin rutil fazına atfedilen farklı kırınım düzlemlerine sahip 27.79° , 36.44° , 41.5° , ve 54.27° tepe noktaları (Sowmya ve ark., 2018; Tang ve ark., 2018). Dahası, $2\theta = 31.05^\circ$, 53.01° ve 73.34° 'da ilave pikler (Abbas ve ark., 2014; Choi ve ark., 2017; Jia ve ark., 2017) hazırlanan Ag/TiO₂ içine demir eklendikten sonra ortaya çıkmış, bu Fe₃O₄ manyetik nanoparçacık varlığına işaret etmiş ve başarıyla Ag/TiO₂ üzerine katlanmıştır. FeTiO₃'e karşılık gelen zirveler de $2\theta = 23.17^\circ$, 32.86° , and 40.19° 'da gözlemlendi (García-Muñoz ve ark., 2016; Tang ve ark., 2018). Dahası, bir Fe/Ti karışık oksit, katyonlar tarafından işgal edilen oktatetik pozisyonun üçte ikisini içeren altıgen bir yapıya sahiptir (García-Muñoz ve ark., 2016). FeTiO₃, bir sıvı karışımında sitrat jel tekniğini kullanarak katalizör sentezi sırasında ve H₂/H₂O azaltma işleminde veya birlikte çökeltme yönteminde olduğu gibi farklı yöntemlerle üretilir. α -Fe₂O₃ içerisindeki iki Fe⁺³ iyonu dikey kristalografik eksen boyunca Fe⁺² ve Ti⁺⁴ ile değiştirilir. FeTiO₃/TiO₂'nin daha geniş bir

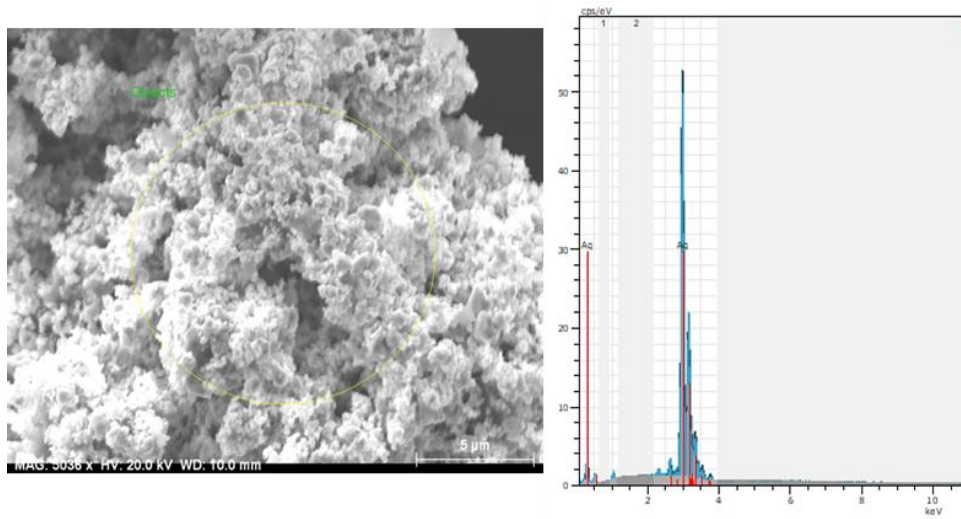
bant aralığına sahip olduğunu ve saf TiO_2 'den daha iyi bir verime sahip olduğunu bildirmişlerdir (Chung ve ark., 2018).



Şekil.9a.) Ag/TiO₂(II), b) Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II)'nin XRD desenleri

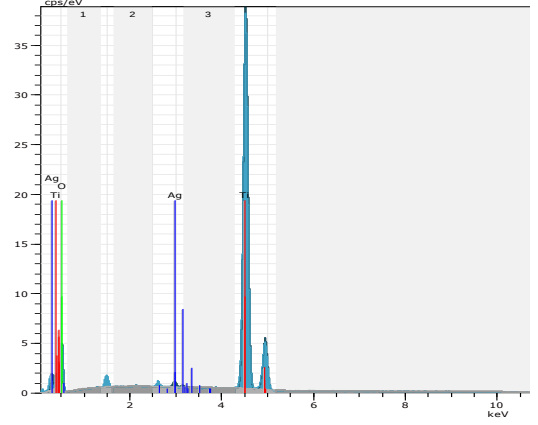
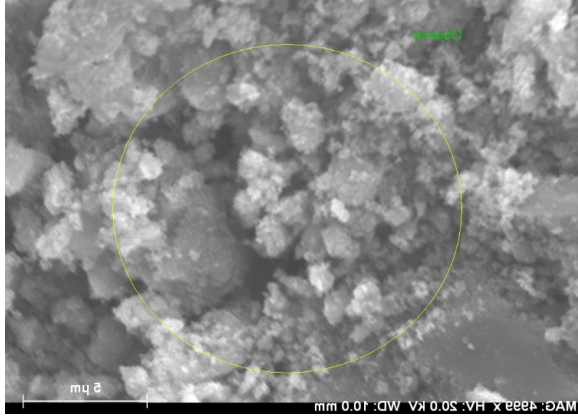
4.2. SEM ve EDX Analizi ile Faz Tanımlama

Nanoparçacık preparasyonunun EDX analizini Şekil 10'da göstermektedir; Ag oranı, %86.89 oranında Nano-Ag başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

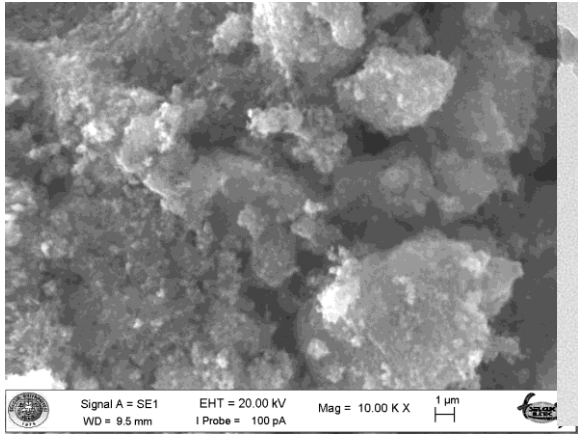


Şekil.10. Hazırlanan Ag nanopartikülün EDX analizi

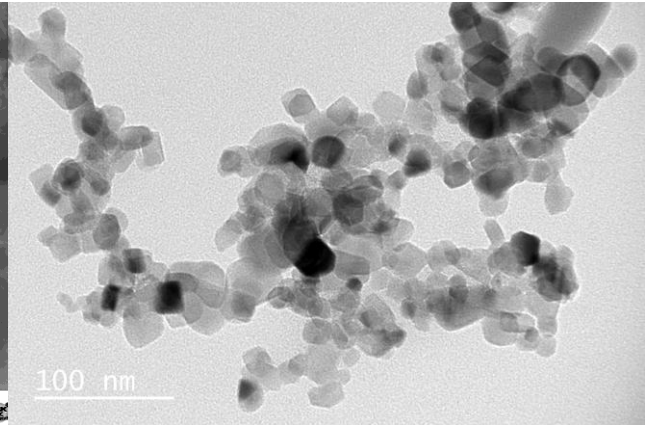
Şekil 11'de Ag/TiO₂(I)'nin TEM, SEM ve EDX analizlerini göstermektedir. SEM analizinde, mikroemülsiyon metodu ile hazırlanan Ag/TiO₂ katalizörü ufak kristal yapıların agregasyonu sonucu oluşan düzensiz partiküllerden oluşmaktadır. Verilen mikroemülsiyon yöntemiyle hazırlanan Ag/TiO₂(I)'in EDX analiz sonucunda da görüldüğü üzere, sırasıyla Ag ve Ti ve O₂ oranı %1.29, %65.57 ve %33.13'tür. Bu, numunedeki Ag nanoparçacık varlığına işaret eder. **Şekil 12'de** Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) TEM, SEM ve EDX analizlerini göstermektedir. SEM analizinde, ortak çökeltme yöntemiyle hazırlanan Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) kompozitinde kristal bir yapı gözlemlenmiş ve Ag/TiO₂(I) no.lu numune ile karşılaştırıldığında daha az pürüzlü bir yüzey, fakat daha yüksek topaklanma görülmüştür. EDX analizi ise verilen sonucunda Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) malzemesi için, demirin yaklaşık 19.41% oranında bulunduğunu göstermektedir. Böylece Ag doplanmış manyetik TiO₂ başarıyla hazırlanmıştır.



(a)

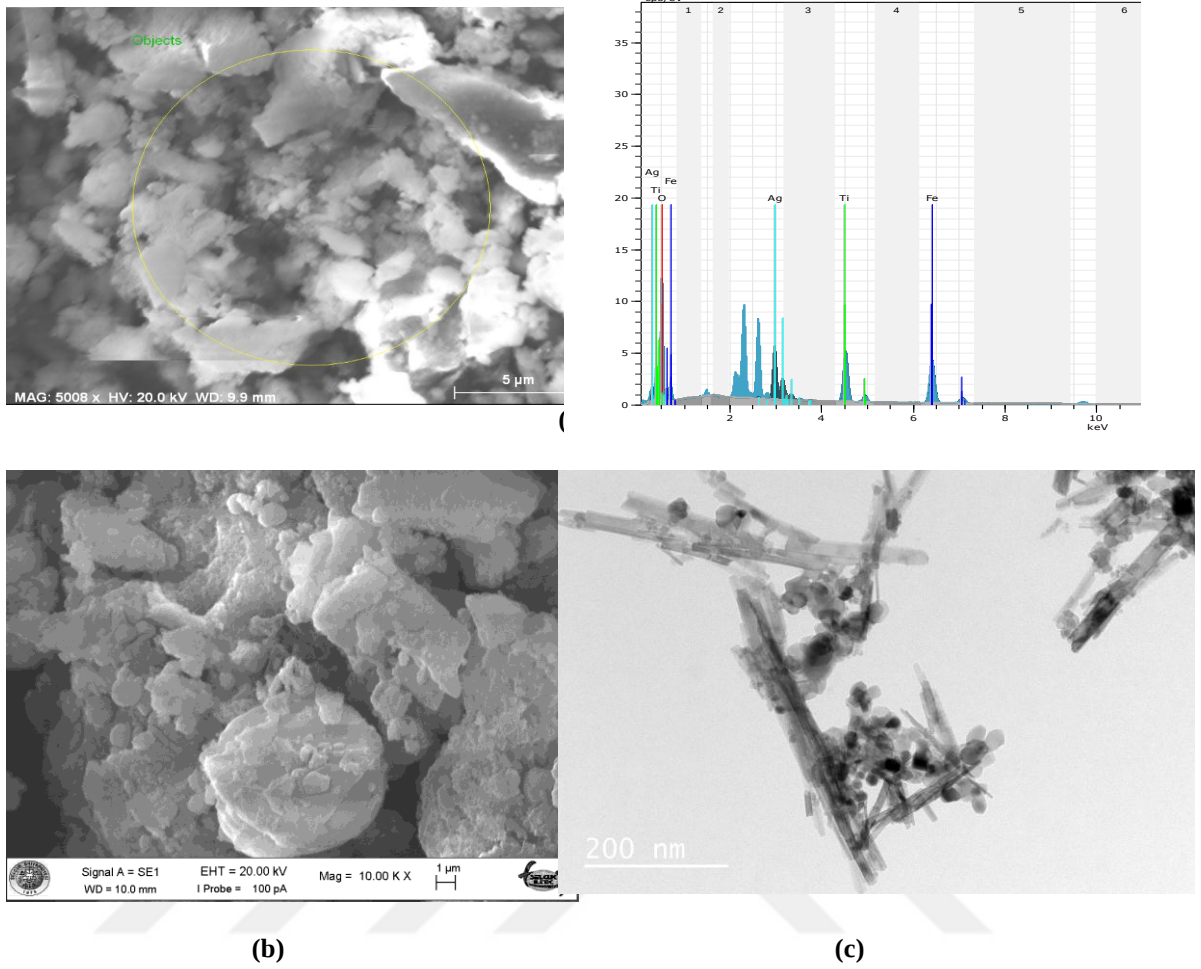


(b)



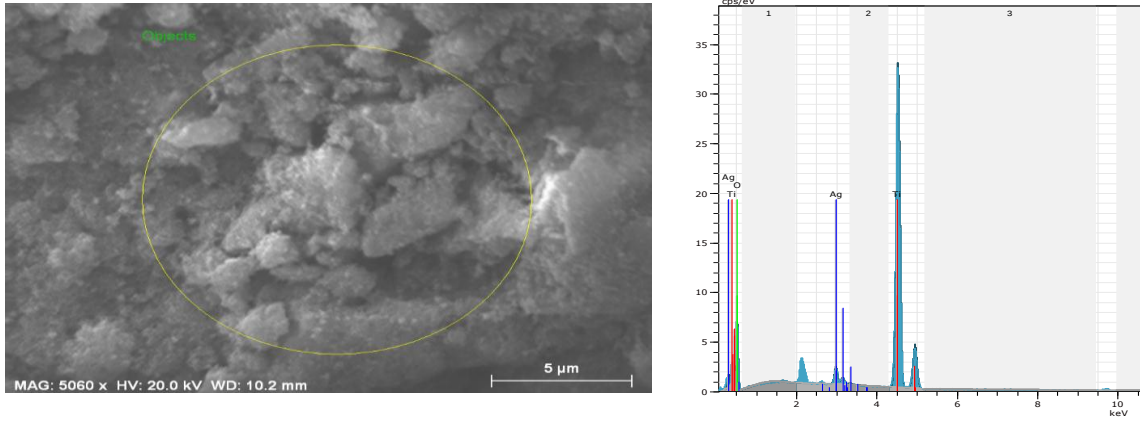
(c)

Şekil.11. Hazırlanan Ag/TiO₂ (I) katalizörünün **a)** EDX analizi, **b)** SEM, **c)** TEM görüntüleri

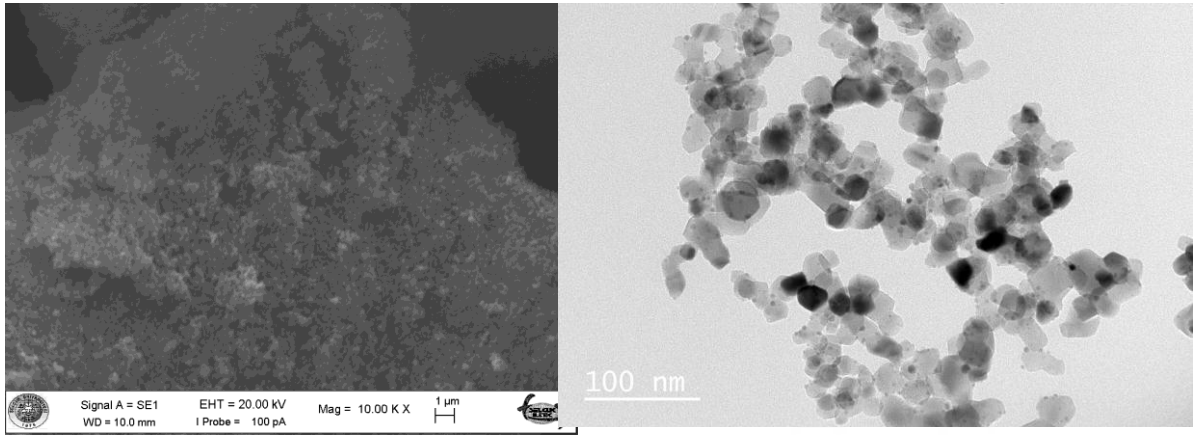


Şekil.12. Ag/TiO₂/Fe₃O₄ (I) katalizörünün **a)** EDX analizi, **b)** SEM, **c)** TEM görüntüleri.

Şekil 13'te, Ag/TiO₂(II)'nin TEM, SEM ve EDX analizlerini göstermektedir. SEM analizinde, fotokimyasal biriktirme metodu ile hazırlanan Ag/TiO₂(II)'nin katalizörü küçük şekilsiz partiküllerden oluşmakta ve Ag/TiO₂ (II) ile karşılaştırıldığında daha düşük topaklanma görülmektedir ve daha düzgün şekil ve ebatla parçacıklar mevcuttur. Hazırlanan Ag/TiO₂(II)'nin EDX analizinde, Ag, Ti ve O₂'nin her birinin oranını %3.00, %54.94 ve %42.06 olarak göstermiş, bu da numunedeki Ag nanoparçacık varlığına işaret etmektedir. **Şekil 14**, Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II)'nin TEM, SEM ve EDX analizlerini göstermektedir. SEM analizinde, ortak çökeltme yöntemiyle hazırlanan Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II), Kompozitinde keskin kenarlı kristal bir yapıya sahiptir ve yüzeyinde çatlaklar ve çıkıntılar mevcuttur. EDX analizinde, %23.33 oranında demiri temsil eden ilave bir pik göstermektedir. Böylece Ag destekli manyetik TiO₂ başarıyla hazırlanmıştır.



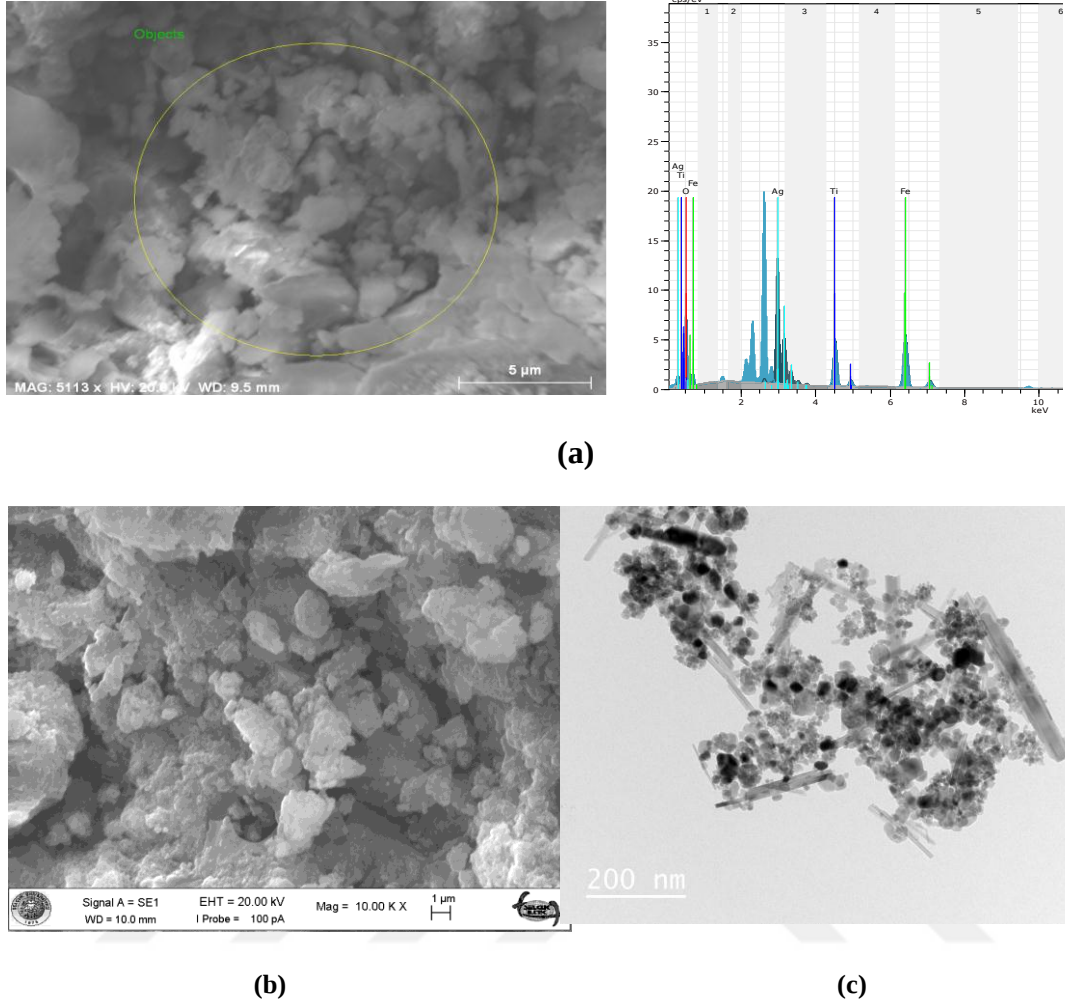
(a)



(b)

(c)

Şekil.13. Hazırlanan Ag/TiO₂ (II) katalizörünün **a)** EDX analizi, **b)** SEM, **c)** TEM görüntüleri

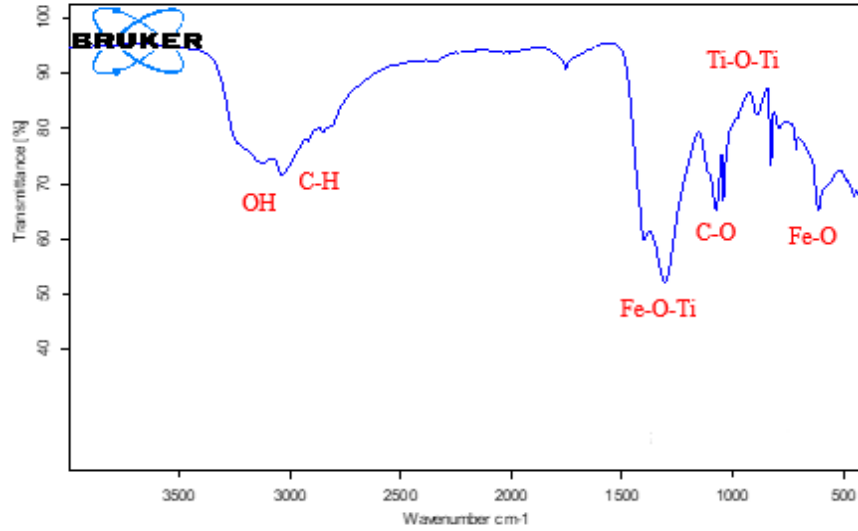


Şekil.14. Ag/TiO₂/Fe₃O₄ (II) katalizörünün a) EDX analizi, b) SEM, c) TEM görüntüleri

4.3. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

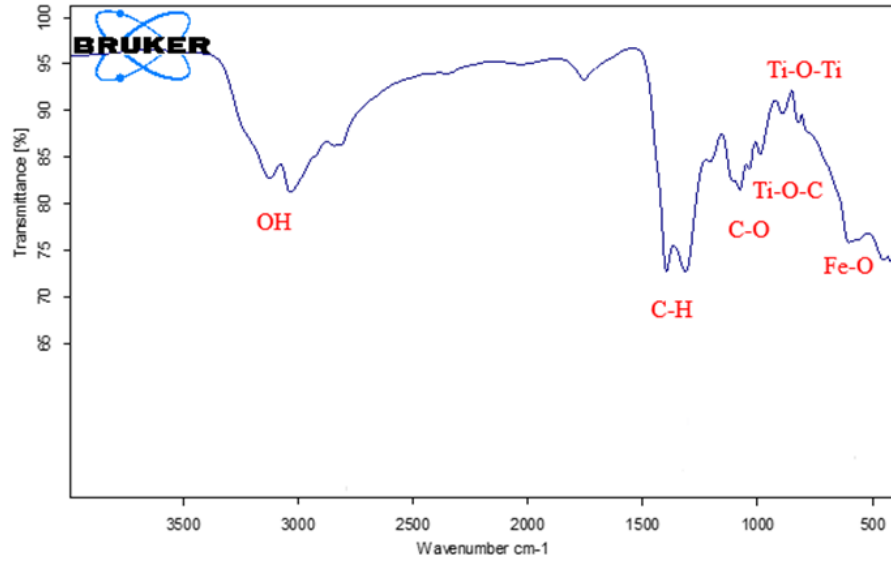
500-3500 cm⁻¹ aralığında manyetik nanopartiküller ile kaplanmış TiO₂ (Ag/TiO₂/Fe₃O₄ (I)) için Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumunu Şekil 15'te göstermektedir. Ti-O-Ti'nin bağı ve 611.08'deki tepe noktası ile ilgili olan 600-900 cm⁻¹ aralığındaki zirveler Fe-O bağına temsil eder (Wei ve ark., 2009; Tedsree ve ark., 2017; Tang ve ark., 2018). 1041.87 ve 1075.66 cm⁻¹'deki iki tepe noktası C-O germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Li ve ark., 2016). TiO₂ kaplı manyetik numune için 1304.63 cm⁻¹'deki zirveler, sadece Fe-O-Ti bağlarının gerilme titreşimlerinin varlığına ve 2849 cm⁻¹'deki emme zirvesinin C-H bağlarına karşılık gelmesine bağlanabilir (Abbas ve ark., 2014; Li ve ark., 2016). Absorpsiyon tepe noktalarının görünümü, 3035 cm⁻¹ ve 3120 cm⁻¹ civarında, sırasıyla -OH grubunun germe ve bükülme titreşimlerinin

karakteristik absorpsiyonudur (Li ve ark., 2016; Kristianto ve ark., 2017; Tedsree ve ark., 2017). Katkılı TiO_2 katalizöründe kullanılan gümüş, FTIR spektrumunda herhangi bir önemli değişiklikle sonuçlanmadı (Sowmya ve ark., 2018).



Şekil.15. Ag/TiO₂/Fe₃O₄ (I) katalizörünün FTIR spektrumu

Fourier dönüşümü 500-3500 cm^{-1} aralığında manyetik nanopartiküller ile kaplanmış TiO_2 (Ag/TiO₂/Fe₃O₄ (II)) için kızılötesi spektroskopisi, Fe-O fonksiyonel grubunun oluşumuyla ilişkili olan ve karakteristik tepe noktası ile iyi eşleşen 601.79 cm^{-1} 'de bir manyatit (Fe₃O₄) pik **Şekil 16'da** göstermektedir (Abbas ve ark., 2014; Tedsree ve ark., 2017). 821.90 ve 890.45 cm^{-1} 'de çevresindeki iki pik Ti-O-Ti bağıyla ilgilidir ve 988.49 cm^{-1} 'deki absorpsiyon zirvesi Ti-O-C germe titreşimine karşılık gelir (Wei ve ark., 2009; Ye ve ark., 2010; Tedsree ve ark., 2017). 1035.76 ve 1076.56 cm^{-1} 'deki iki tepe noktası C-O germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Li ve ark., 2016). TiO_2 kaplı manyetik numune için 1313.53 cm^{-1} ve 1396.53 cm^{-1} etrafındaki pikler, yalnızca C-H germe titreşimlerinin varlığına bağlanabilir (Abbas ve ark., 2014; Li ve ark., 2016). Absorpsiyon tepe noktalarının görünümü 3035 ve 3120 cm^{-1} civarında, OH grubunun germe ve eğilme titreşimlerinin karakteristik absorpsiyonudur (Li ve ark., 2016; Kristianto ve ark., 2017; Tedsree ve ark., 2017). Katkılı TiO_2 katalizöründe kullanılan gümüş, FTIR spektrumunda herhangi bir önemli değişiklikle sonuçlanmadı (Sowmya ve ark., 2018).

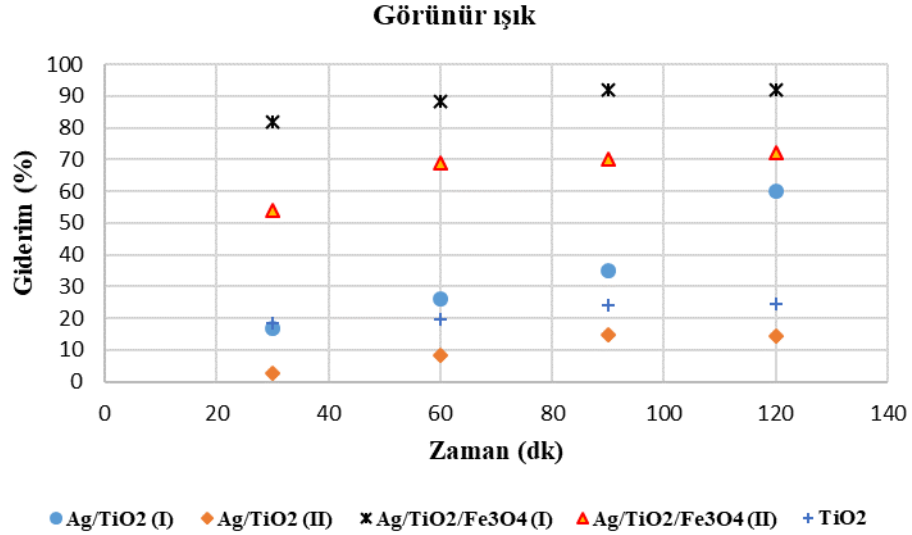


Şekil.16. Ag/TiO₂/Fe₃O₄ (II) katalizörünün FTIR spektrumu

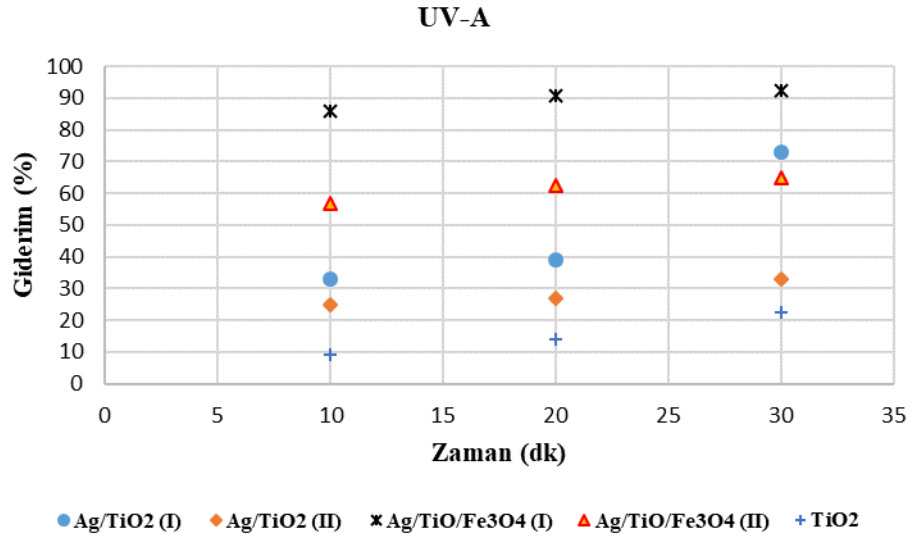
4.4. Fotokataliz Yöntemini Etkileyen Faktörler

4.4.1. Zamanın etkisi

Ag/TiO₂(I), Ag/TiO₂(II), Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) varlığında, RK195 fotodegradasyonu farklı ışınlamada incelenmiştir. Hem görünür hem de UV-A ışığı altında, RK195'in fotokatalitik bozulması, ışınlama zamanının artmasıyla artmıştır. Fotokatalizör olarak Ag/TiO₂(I) ve Ag/TiO₂(II) kullanılması halinde, görünür ışığın 120 dakikalık ışınımında foto parçalanma sırasıyla %60 ve %14.3 olarak bulundu, ancak UV-A ışınlanmasının 30 dakikalık ışınımıyla bozunum sırasıyla %73 ve %33 olarak belirlendi. Manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) varlığında fotodegradasyon, görünür ışığın 120 dakikalık ışınımında sırasıyla %92 ve %72 bulundu, ancak bozunma UV-A ışınlanmasında 30 dakika süresinde sırasıyla %92 ve %65 olarak tespit edildi. Işınlama zamanının RK195'in foto-parçalanması üzerindeki etkisi Şekil 17 ve 18'de gösterilmektedir. Bunun nedeni, fotokatalizörün yüzeyi ile boya molekülü etkileşimidir. Aydınlatma süresinin artması etkileşimin de artmasını sağlamıştır. Sonuç olarak fotokatalizörün fotodegradasyon etkinliği artmıştır (Azad ve Gajanan, 2017).



Şekil.17. Ag/TiO₂(I), Ag/TiO₂(II), Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin zamana karşı değişimi (pH: 6, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, ışık yoğunluğu 27 W)

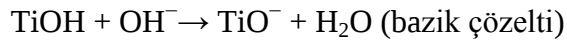
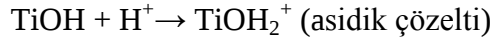


Şekil.18. Ag/TiO₂(I), Ag/TiO₂(II), Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin zamana karşı değişimi (pH: 6, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, katalizör dozu: 0.05 g/L Ag/TiO₂(I) ve Ag/TiO₂(II) için, 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) için, ışık yoğunluğu 27 W)

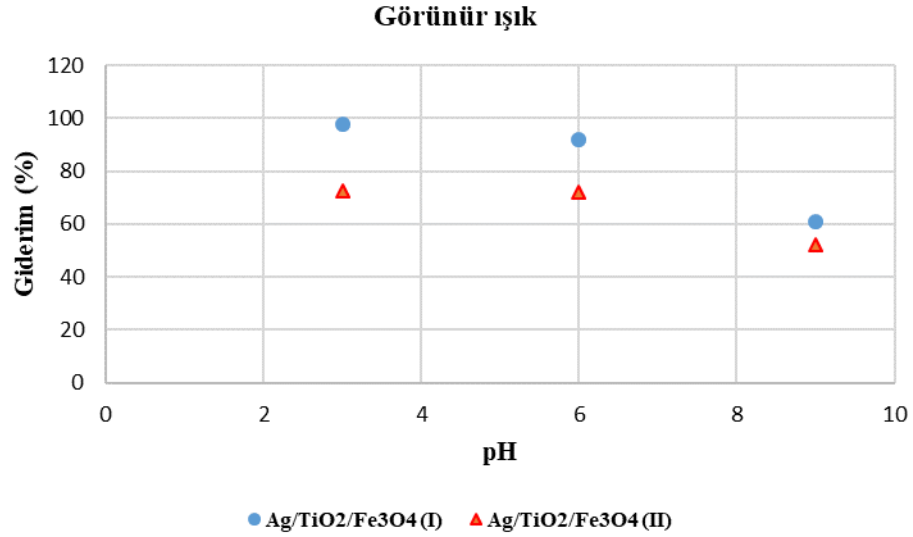
4.4.2. pH'nın etkisi

Çözelti başlangıç pH'sının RK195'in parçalanmasında sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) kompozit fotokatalizörlerinin performansı üzerindeki etkisi değerlendirildi. Rk195 başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L, sıcaklık 25 °C, katalizör miktarı 0.1 g/L, ışık yoğunluğu 27 W için, 3 ila 9 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde fotokatalitik deneyler gerçekleştirildi. UV-A ve görünür ışık

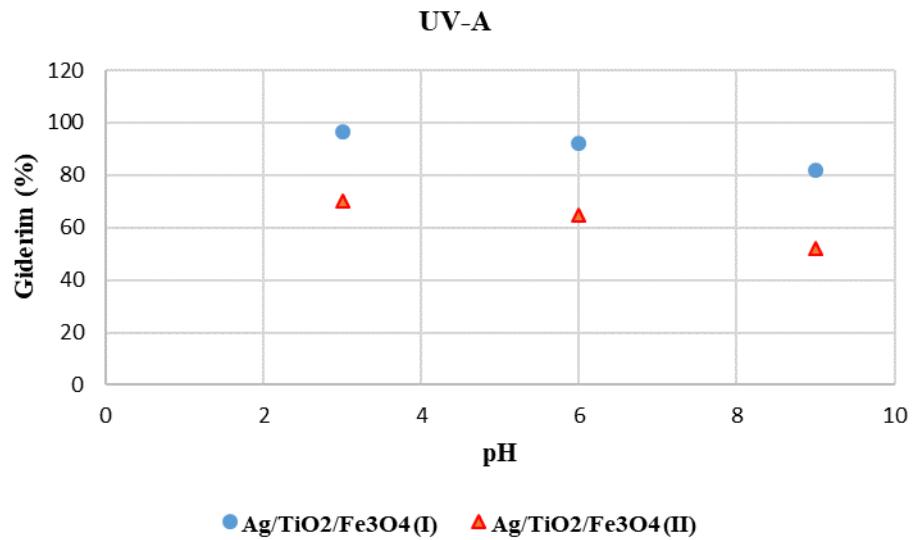
için süre sırasıyla 30 dk ve 120 dk olarak alındı. RK195 çözeltisinin pH'sı, istenen pH değerlerine ulaşmak için 0.1 M HCl ve 0.1 M sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak ayarlandı ve pH ayarından sonra katalizör eklendi. Bu deneylerin sonuçları **Şekil 19 ve 20'de** sunulmuştur. Bulgularımız literatürle de uyumlu olarak aynı deney koşulları altında, düşük başlangıç pH değerlerinde RK195 giderim verimliliğinin daha yüksek olduğunu gösterdi (Chládková ve ark., 2015; Chung ve ark., 2018). Görünür ışık altında, 120 dakika aydınlatıldıktan sonra, sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) fotokatalizörünün RK195 parçalama etkinliği, çözelti pH'sı 3 olduğunda % 98 iken, pH sırasıyla 6 ve 9'da sırasıyla %92 ve % 61'dir. UV-A ışığı altında sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) fotokatalizörü ile 30 dakika sonrasında, RK bozunumu başlangıç çözeltisi pH'ı 3 iken %96 iken pH 6 ve 9 için sırasıyla %92 ve %82 bulunmuştur. Ayrıca, görünür ışıkla 120 dakika aydınlatıldıktan sonra, ikinci metotla sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizörünün RK195 parçalama etkinliği, çözelti başlangıç pH'sı 3 iken %72.5 olarak elde edilmiş, pH sırasıyla 6 ve 9'a yükseltildiğinde %72.1 ve %52 değerlerinde bulunmuştur. 30 dakika süreyle UV-A ışıması altında, sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizörü ile elde edilen bozunma, başlangıç çözelti pH'sı 3, 6 ve 9 için sırasıyla %70, %65 ve %52'dir. Boya foto-parçalanması üzerinde çözelti pH'sının katalizörün yüzey iyonizasyon durumunu etkilemesinin yanı sıra bir diğer etkisi, pozitif boşluklar ve hidroksit iyonları arasındaki reaksiyonla hidroksil radikallerinin oluşmasıdır. Düşük pH'da pozitif boşlukların ana oksidasyon türleri, diğer taraftan, nötrden daha yüksek pH'da, hidroksil radikalleri baskın türlerdir (Chládková ve ark., 2015). Başlangıç çözelti pH'sını düşürerek fotodegradasyon verimliliğindeki artışın üç olası nedeni vardır. İlk olarak, düşük bir pH, çözeltinin foto-ağartmasını ve ışık penetrasyonunu artırabilir. İkincisi, yüksek çözelti pH'sında, yarı iletkenlerin bant kenarları, Nernstian'a maruz kaldığında, daha fazla negatif değere kaymakta ve bu, fotojenlenmiş pozitif yüklü boşlukların (h⁺) azalmış oksidasyon potansiyellerine yol açmaktadır. Üçüncüsü, alkali koşullar altında bir katalizörün yüzeyinde, sulu titanya gibi bir amorf filmin (çözünmeyen hidroksitler) oluşumu, ışık emilimini azaltır (Chung ve ark., 2018). Sonuç olarak, RK195 bozunma etkinliği, başlangıçtaki çözelti pH'sından önemli ölçüde etkilenir; başlangıç çözelti pH'sı azaldıkça ve maksimum degradasyon pH 3'e ulaştığında yükselmiştir. Asidik veya alkali şartlar altında titanya yüzeyi aşağıdaki reaksiyonlara göre sırasıyla protonlanabilir veya sökülüp ayrılabilir:



Böylece titanya yüzeyi asidik ortamda pozitif yüklü ve alkali ortamda negatif yüklü kalacaktır (Rauf ve Ashraf, 2009; Zangeneh ve ark., 2015).



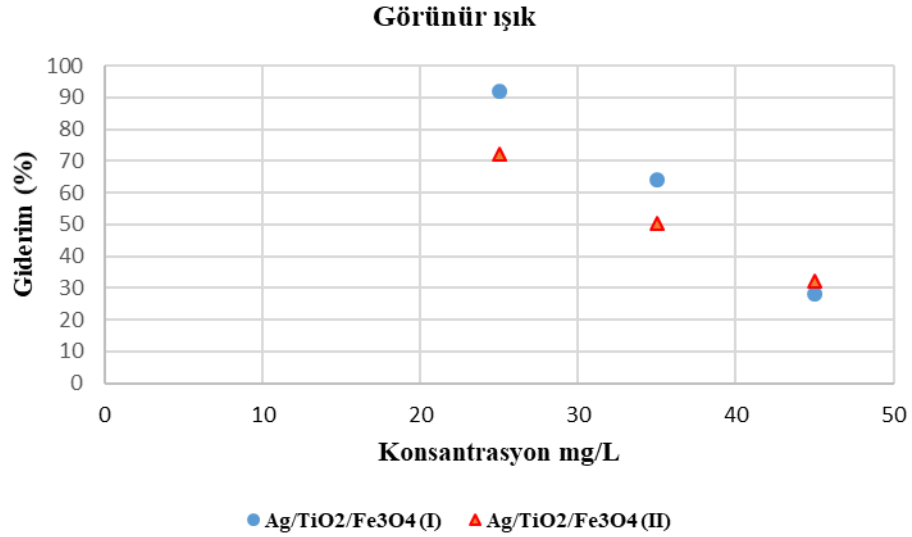
Şekil.19. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin pH'ya karşı değişimi (süre: 120 dk, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, katalizör dozu: 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II), ışık yoğunluğu 27 W)



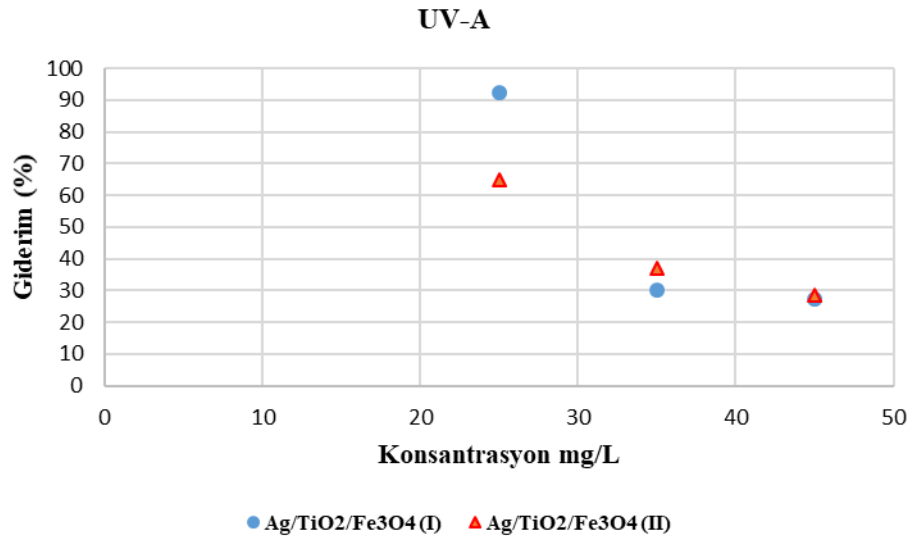
Şekil .20. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin pH'ya karşı değişimi (süre: 30 dk, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, katalizör dozu: 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II), ışık yoğunluğu 27 W)

4.4.3. Boyanın başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizörleri ile RK195'in bozunumunda, başlangıç RK195 konsantrasyonunun etkisini incelemek için 0.25-0.45 g/L arasında değişen konsantrasyonlarda, 25 °C sıcaklık, 0.1 g/L katalizör dozu, 27 W ışık yoğunluğunda, pH 6 değerinde, UV-A ve görünür ışık altında sırasıyla 30 dk ve 120 dk süresinde kesikli deney çalışmaları yapıldı. Fotokatalitik bozunmanın, hem görünür hem de UV-A ışığı için fotokatalizör mevcudiyetinde boyanın başlangıçtaki konsantrasyonuna bağlı değişimi **Şekil 21** ve **22'de** verilmiştir. Bu deneyde, farklı yöntemlerle sentezlenen iki tip manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄ kullanılmıştır. Sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) fotokatalizörünün RK195 parçalama verimi, 0.25, 0.35 ve 0.45 başlangıç boya konsantrasyonları için, görünür ışık altında 120 dakika boyunca aydınlatmadan sonra sırasıyla %92, %64 ve %28 elde edilmiş; 30 dakika boyunca UV-A aydınlatmasından sonra sırasıyla %92, %30 ve %27 olarak bulunmuştur. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) için, 0.25, 0.35 ve 0.45 g/L başlangıç boya konsantrasyonları için, RK195 degradasyon verimi, görünür ışık altında 120 dakika boyunca aydınlatmadan sonra sırasıyla %72, %50 ve %32, 30 dk UV-A aydınlatmasından sonra %65, %37 ve %29 olarak belirlenmiştir. Boya konsantrasyonundaki artış fotokatalitik hız sabitinde bir azalmaya yol açmaktadır (Chládková ve ark., 2015; Azad ve Gajanan, 2017; Chung ve ark., 2018). Daha önceki çalışmalara göre, fotokatalitik bozunmanın hızı, katalizör yüzeyinde oluşturulan hidroksil radikallerinin sayısı ve bu radikallerin boya molekülleri ile reaksiyona girme olasılığı ile ilgilidir. Bu nedenle, yüksek boya konsantrasyonlarında, aktif bölgeler boya molekülleri tarafından işgal edildiğinden, katalizörün yüzeyinde OH radikallerinin oluşumu azalır (Azad ve Gajanan, 2017; Chung ve ark., 2018). Dahası, yüksek konsantrasyonlarda TiO₂ partiküllerinden ziyade boya molekülleri tarafından önemli miktarda UV absorbe edilebildiğinden ve hidroksil radikallerinin oluşumunda ilave bir düşüşe neden olduğundan, UV tarama etkisi boyanın kendisi tarafından gerçekleştirilebilir (Rauf ve Ashraf, 2009; Chládková ve ark., 2015; Azad ve Gajanan, 2017).



Şekil.21. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin boyanın başlangıç konsantrasyonuna karşı değişimi (süre: 120 dk, pH: 6, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, katalizör dozu: 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II), ışık yoğunluğu 27 W)

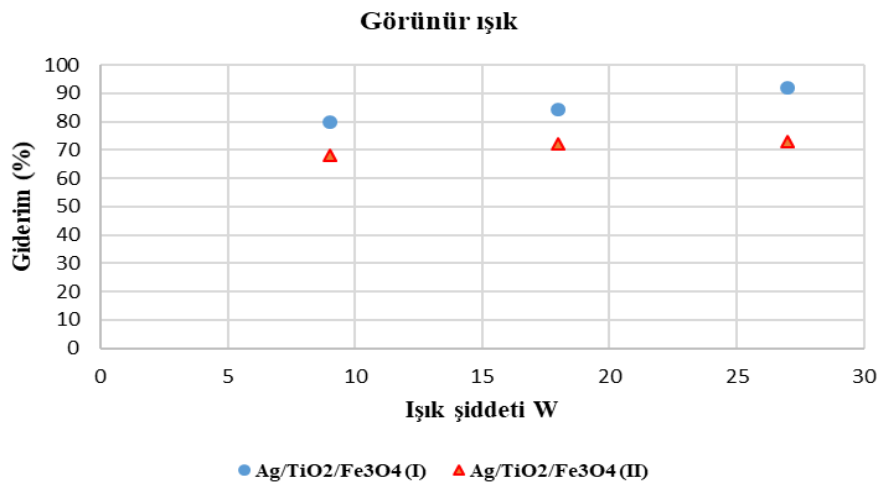


Şekil.22. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin boyanın başlangıç konsantrasyonuna karşı değişimi (süre: 30 dk, pH: 6, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, katalizör dozu: 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II), ışık yoğunluğu 27 W)

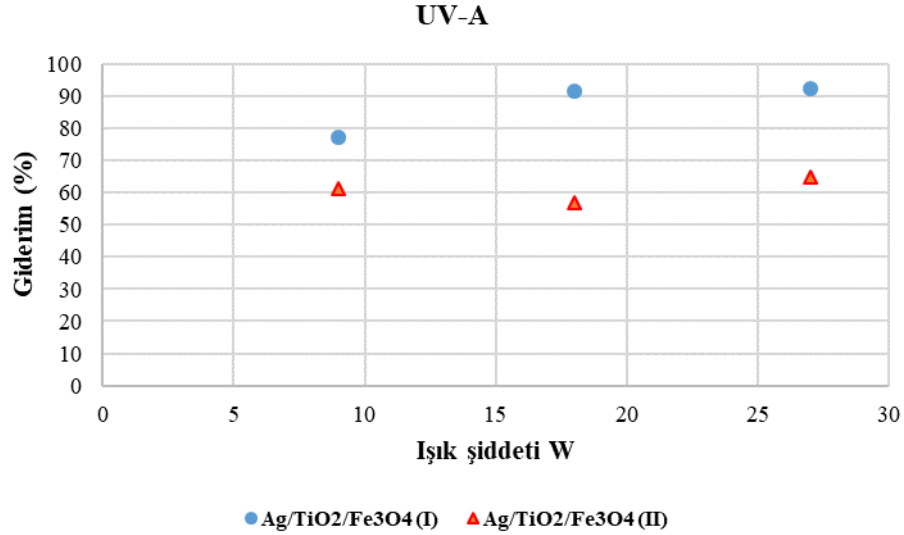
4.4.4. Işık yoğunluğunun etkisi

RK195'in bozunumunda ışık yoğunluğunun etkisi Şekil 23 ve 24'te gösterilmiştir. UV ışığı ışınlama kaynağının gücü, Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) kullanılarak sulu çözeltide boyanın bozulmasını etkilemiştir. UV-A ışığı ile 30 dakika aydınlatmadan sonra, sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I)

fotokatalizörünün RK195 bozunma etkinliği, güç 9 W, 18 W ve 27 W iken sırasıyla %77.1, %91.7 ve %92.4 olarak elde edilmiştir. Sentezlenen manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ fotokatalizörünün UV-A ışığında 30 dakika sonrasında, RK195 bozulma etkinliği, güç 9 W, 18 W ve 27 W olduğunda, sırasıyla %61, %57 ve %65 bulunmuştur. Görünür ışık durumunda, UV gücünün 9 W, 18 W ila 27 W olması halinde, oda sıcaklığında 120 dakika sonra $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ fotokatalizörü için %80, %84 ve %92 olarak elde edilmiştir. $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ fotokatalizör olarak kullanıldığında 9, 18 ve 27 W gücünde 120 dakika görünür ışın etkisinde bozunma sırasıyla %68, %72 ve %73 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, ışık yoğunluğunun RK195'in bozulmasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Temel olarak, bozulma verimi UV radyasyon yoğunluğu ile artar, böylece daha yüksek ışık yoğunluğu elektron boşluğu çiftleri oluşturmak için fotokatalizör parçacıkların uyarılmasını artırır. Boşluklar, fotokatalizörün yüzeyinde emilen kirletici maddeleri ayrıştırır ve serbest radikaller oluşturmak için suyu okside eder. Dahası, hidroksil radikalindeki artış, çözeltideki kontamine olmuş malzemeleri degrade eder. UV radyasyonu yoğunluğu, katalizör tarafından absorbe edilen foton miktarını belirler. UV gücünün artmasıyla, katalizör, katalizör yüzeyinde daha fazla elektron boşluğu çifti üretmesine neden olan daha fazla foton absorbe eder ve bu hidroksil radikal konsantrasyonunu artırır ve sonuç olarak, giderim oranını artırır (Zangeneh ve ark., 2015). Böylece, UV radyasyonunun gücün artırıldığında bozunma verimi artar (Hashemipour ve ark., 2012; Azad ve Gajanan, 2017; Reza ve ark., 2017).



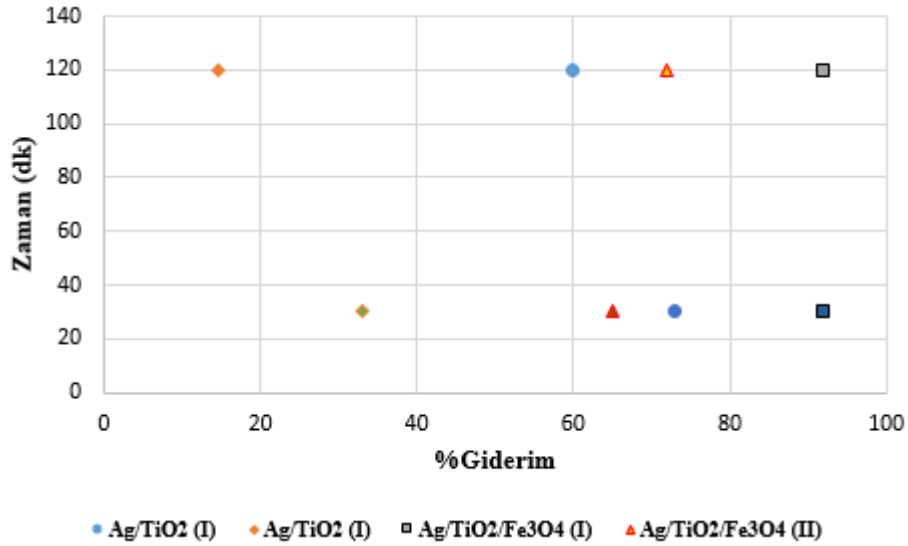
Şekil.23. $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ katalizörleriyle RK195 gideriminin ışık yoğunluğuna karşı değişimi (süre: 120 dk, pH: 6, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsantrasyonu: 25 mg/L, katalizör dozu: 0.1 g/L $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$)



Şekil.24. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin ışık yoğunluğuna karşı değişimi (süre: 30 dk, pH: 6, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, katalizör dozu: 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II))

4.4.5. Işık türü etkisi

UV-A ve görünür ışık tipinin RK195 gideriminin üzerindeki etkisi **Şekil 25 ve 26'da** gösterilmiştir. TiO₂, güneş spektrumunun UV bölgesinde emilimini sınırlayan geniş bir bant boşluğuna (3.2 eV anataz, 3.00 eV rutil ve 3.13 eV brookit) sahiptir. Saf P25 TiO₂, 400 nm altındaki UV bölgesinde geniş bir yoğun absorpsiyona sahiptir. Ag/TiO₂(I), Ag/TiO₂(II), Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizörleri için RK195'in UV-A ile 30 dakika boyunca ışınlama sonrası bozunum etkinliği sırasıyla aşağıdaki gibidir: %73, %33, %92 ve %65. Ancak, 120 dakika boyunca görünür ışıkla ışınlanırken, sırasıyla %60, %14.3, %92 ve %72'dir. UV-A'nın dalga boyu 320 ila 400 nm) aralığındadır, bunun için TiO₂ UV-A ışığı altında aktif olarak çalışır ve bu giderim verimliliğinin yüksek olmasını sağlar. Böylece, hem UV hem de görünür ışıkta TiO₂'nin aktivitesini arttırmak için asil metal (Ag nanoparçacık) TiO₂'nin yüzeyine eklenmiştir. Yüksek fotokatalitik verimlilik, UV ve güneş ışığı altında Ag/TiO₂ tarafından sergilenir ve bu da elektron boşluğu rekombinasyonunu engelleme kabiliyetlerinden kaynaklanabilir. Bu nedenle, Ag/TiO₂ nanopartiküllerinin, görünür ışığa bile duyarlı olduğu ve dolayısıyla UV ve güneş ışığı ışıması altında boyaların fotokatalitik bozunması için verimli katalizörler olduğu sonucuna varılabilir (Khanna ve Shetty, 2014; Zangeneh ve ark., 2015).

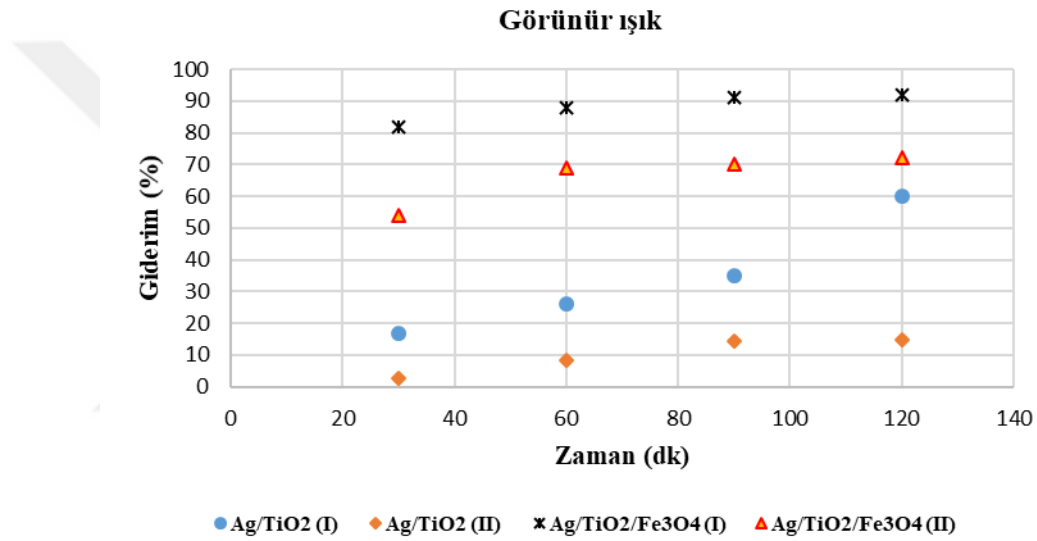


Şekil.25. Ag/TiO₂(I), Ag/TiO₂(II), Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin ışık türüne karşı değişimi (pH: 6, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsantrasyonu: 25 mg/L, katalizörü dozu: 0.05 g/L Ag/TiO₂(I) ve Ag/TiO₂(II), 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II), ışık yoğunluğu 27 W).

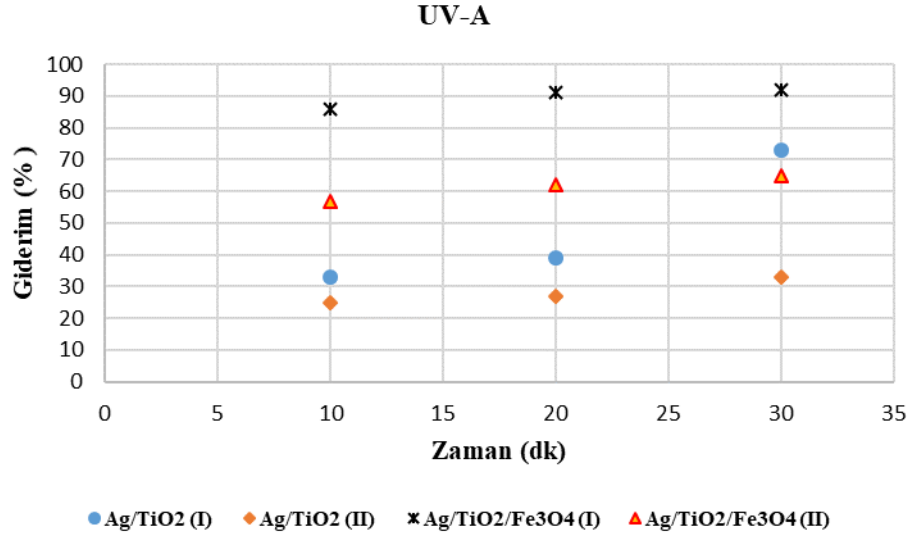
4.4.6. Fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

İki farklı yöntemle sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄ kompozitinin Ag/TiO₂ katalizörlerine kıyasla iyileştirilmiş bir foto parçalanma etkinliği gösterdiğini doğrulamak için, fotokatalitik RK195 bozunma deneyleri, 2 saat boyunca görünür ışık ışıması altında ve 30 dakika UV-A ışık ışıması altında, 25 mg/L sabit başlangıç RK195 konsantrasyonunda, 27 W ışık gücünde, ve pH 6'da gerçekleştirildi. Sonuçlar, ilk 30 dakika boyunca, fotokatalizörü içeren doymuş bir RK195 çözeltisinin karanlıkta (aydınlatma olmadan) karıştırılması durumunda, RK195'in katalizör yüzeyine adsorpsiyonunun önemsiz görüldüğünü gösterdi. Foto-reaktör hem görünür ışık hem de UV-A ışık ile aydınlatıldı, ayrıca fotokatalizörlerin sulu bir RK195 çözeltisinin bozunmasındaki etkinliği, maruz kalma süresi ile orantılı olarak arttı. Hem sentezlenmiş manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) hem de Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) kompozit fotokatalizörün aynı deney koşulları altında RK195'in Ag/TiO₂'den daha hızlı ve daha verimli bir şekilde giderildiği gözlemlendi. Bu, görünür ışık bölgesindeki absorpsiyona tekabül eden bant boşluğu enerjisine bağlandı ve bu da oldukça gelişmiş katalitik bozunma verimliliğine yol açabilir. Örneğin, 120 dakika boyunca görünür ışığa maruz kaldıktan sonra, manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II)'nin RK195 bozunma verimi %92 ve %72'dir, bu değerler Ag/TiO₂(I) için bulunan %60 ve Ag/TiO₂(II) için elde edilen %14.3'ten daha yüksektir. UV-A ışığına 30 dakika maruz kaldıktan sonra, manyetik

$\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ 'nin RK195 bozunma verimi %92 ve %65 idi, bu değerler de $\text{Ag/TiO}_2(\text{I})$ için %73 ve $\text{Ag/TiO}_2(\text{II})$ için %33'tür ve manyetik malzemeler için elde edilen değerler daha yüksektir. **Şekil 27** ve **28'de**, sentezlenen manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ kompozit fotokatalizör, bu çalışmada görünür ışık ışınlamı ve UV-A ışığı altında test edilen farklı katalizörler Ag , TiO_2 ve Fe_3O_4 arasında en yüksek fotokatalitik aktivite ve sinerjistik etkileşimler sayesinde aynı deneysel koşullar göstermiştir. Bu etkileşimler nedeniyle, fotojenlenmiş elektronların ve boşlukların transferi ve ayrılması kolaylaştırılmış ve bu, fotokatalitik performansı önemli ölçüde arttırmıştır.



Şekil.27. $\text{Ag/TiO}_2(\text{I})$, $\text{Ag/TiO}_2(\text{II})$, $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ katalizörüyle RK195 gideriminde fotokatalitik aktivitelerin zamana karşı değişimi (pH: 6, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, katalizörü dozu: 0.05 g/L $\text{Ag/TiO}_2(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2(\text{II})$ için, 0.1 g/L $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ için, ışık yoğunluğu 27 W)



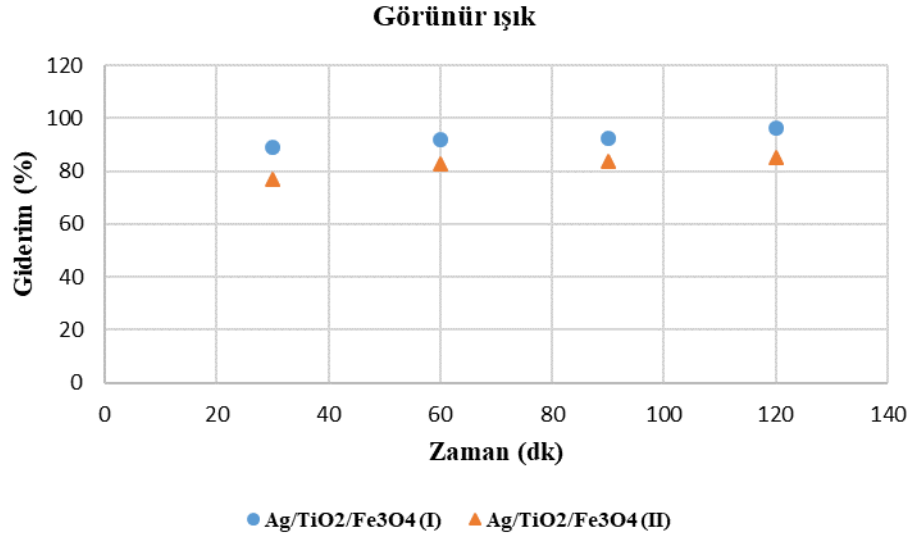
Şekil.28. Ag/TiO₂(I), Ag/TiO₂(II), Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminde fotokatalitik aktivitelerin zamana karşı değişimi (pH: 6, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsantrasyonu: 25 mg/L, katalizörü dozu: 0.05 g/L Ag/TiO₂(I) ve Ag/TiO₂(II) için, 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) için, ışık yoğunluğu 27 W)

4.5. Sonofotokataliz Yöntemi

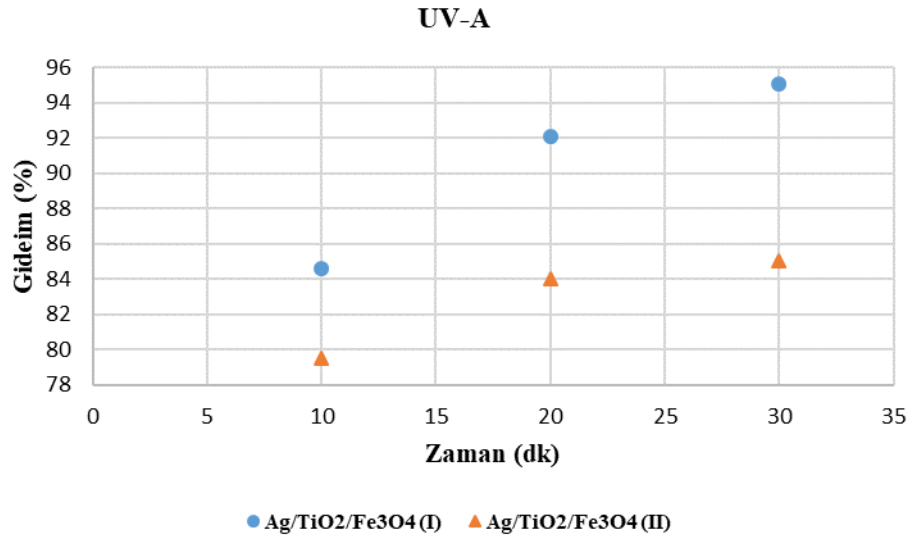
4.5.1. Sonofotokataliz prosesinde zamanın etkisi

Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) varlığında, RK195 boyar maddesinin sonofotodegradasyonu farklı ışınlama etkilerinin altında incelenmiştir. Işınlama süresinin RK195'in sonofotokatalizine etkisi **Şekil 29, 30 ve 31'de** gösterilmektedir. Hem görünür hem de UV-A ışığı altında, RK195'in sonofotokatalitik bozulması, ışınlama zamanının artmasıyla artmıştır. Bu çalışma için seçilen tüm parametreler (boyanın başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, kataliz miktarı, pH, ultrason enerjisinin genliği ve ışık yoğunluğu) sabit tutuldu. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) ile sonofotokataliz deneyi yapıldığında UV-A ışınlama ışığının ilk 10 dakikasında sırasıyla yaklaşık %88 ve %79 bozulma sağlandı, oysa, tek başına UV-A ile yapılan fotokatalitik deney sonucunda 10 dakika içinde %86 ve %57 giderim sağlandı. 30 dakikalık UV ışınlaması sonrasında ise, fotokataliz için sırasıyla %92 ve %65 olarak elde edilen değerler, sonofotokataliz için %95 ve %85 olarak bulundu. Ayrıca, manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II)'nin sonofotodegradasyonu 120 dakikalık görünür ışıkla ışınlanmasında %96 ve %85 olarak bulundu, ancak görünür ışığın tek başına 120 dakikalık ışınlanmasında degradasyon %92 ve %72 idi. Bunun nedeni,

fotokatalizörün yüzeyi ile boya molekülü etkileşimidir. Aydınlatma süresinin artması etkileşimin de artmasını sağlamıştır. Sonuç olarak fotokatalizörün sonofotokataliz etkinliği artmaktadır (Khan ve ark., 2015; Azad ve Gajanan, 2017; Yetim ve Tekin, 2017).



Şekil.29. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin zamana karşı değişimi (pH: 6, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, katalizörü dozu: 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) ışık yoğunluğu 27 W, ultrases şiddeti: 37 kHz)



Şekil.30. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 gideriminin zamana karşı değişimi (pH: 6, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, katalizör dozu: 0.1 g/L Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II), ışık yoğunluğu: 27 W, ultrases şiddeti: 37 kHz)

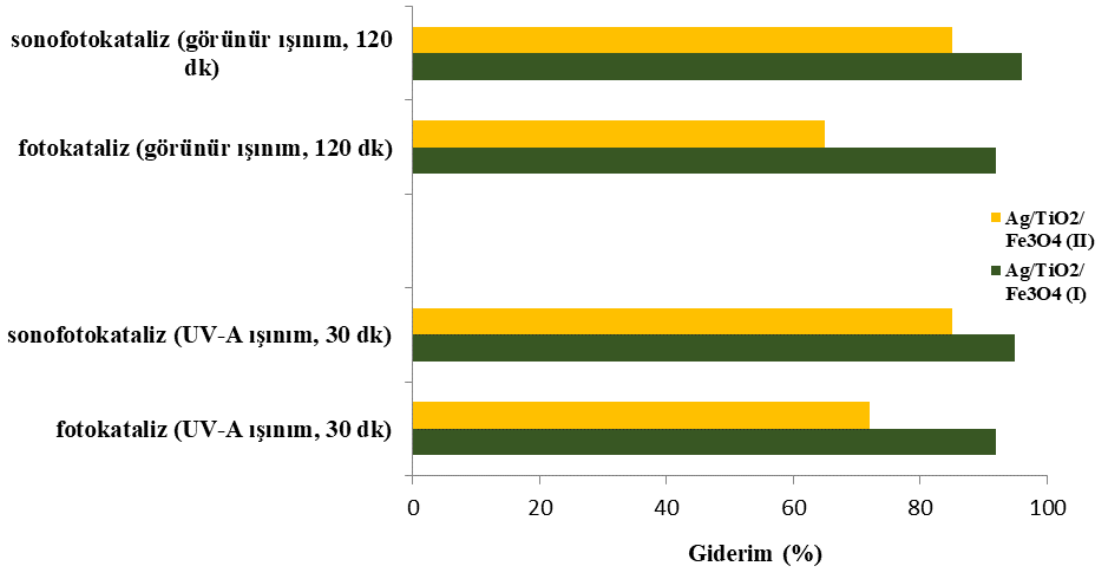


Şekil.31. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörüyle RK195 sonofotodegradasyon sonunda giderimi

4.5.2 Fotokataliz ve sonofotokataliz proseslerinin karşılaştırılması

Fotokataliz ve sonofotokataliz prosesleri birleştirildiğinde, **Şekil.32** kirleticilerin giderimi üzerinde belirgin bir etki görülebilmektedir (Kavitha ve Palanisamy, 2011; Khan ve ark., 2015; Yetim ve Tekin, 2017). Yaptığımız çalışmada Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) kullanımında, RK195 boyar maddesinin sonofotokataliz ile giderimi, 120 dakikalık görünür ışık ışınlamından sonra sırasıyla yaklaşık %96 ve %85 olarak elde edilmiştir. Aynı işlem sono ile birleştirilmeden sadece fotokataliz ile gerçekleştirildiğinde giderim her iki katalizör ile sırasıyla yaklaşık %92 ve %72'dir. 30 dakikalık UV-A ışıması altında ise Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) için fotokataliz değerleri sırasıyla %95 ve %65 iken, sonofotokatalizde bu değer %95 ve %85 olarak tespit edilmiştir. Bu, sonofotokatalizin fotokataliz yönteminden daha hızlı olmasını sağlar. Literatürde RK195'in sonofotokataliz ile giderimi için ana mekanizma, birleştirilen sonoliz ve fotokataliz prosesleri nedeniyle RK195 çözeltisinde •OH üretiminin artmasına neden olmuştur. Diğer bir ana sebep, boya çözeltisinde katalizör yüzey kütle transferinin artırılması olarak belirtilmiştir. Fotokatalizörün ultrasonik dalgalar tarafından uyarılması nedeniyle, görünür veya UV ışığının sonofotokataliz sırasında RK195'in giderimini kolaylaştırması da mümkündür (Kavitha ve Palanisamy, 2011; Khan ve ark., 2015; Yetim ve Tekin, 2017). Katalizör aktivitesinin, katalizörün yüzey alanını artıran nano partiküllerin ultrasesle ayrışmasından dolayı arttığından bahsetmek de önemlidir (Kavitha ve Palanisamy, 2011; Khan ve ark., 2015; Yetim ve Tekin, 2017). RK195'in sonofotokatalitik degradasyonu sırasında UV-görünür

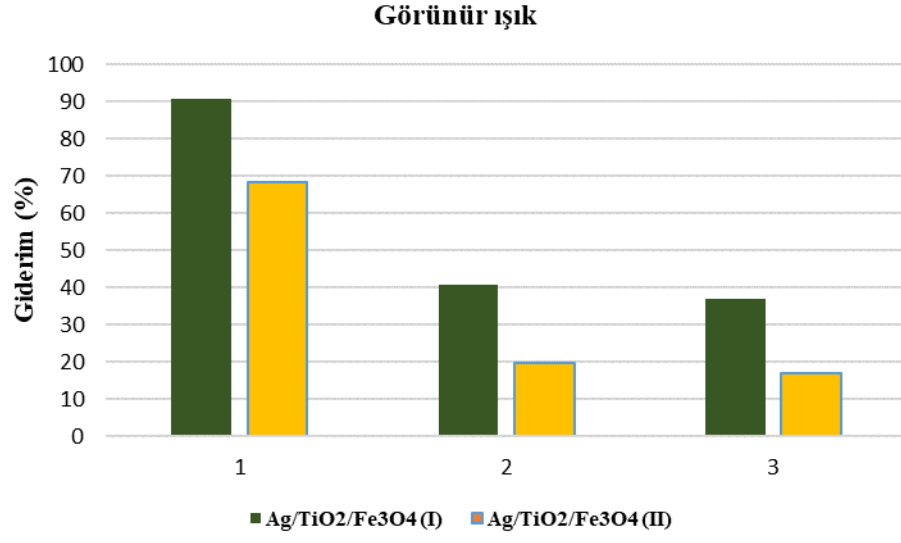
bölgedeki spektral değişiklikler de incelenmiştir. Tüm sonuçlar birleştirildiğinde, RK195 gibi reaktif boyaların bozunmasının, $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, UV-A, görünür ışık ve sonoliz varlığında ileri oksidasyon işlemlerinin kombinasyonu ile etkili bir şekilde elde edilebileceği önerilmektedir (Kavitha ve Palanisamy, 2011; Khan ve ark., 2015; Yetim ve Tekin, 2017)



Şekil.32. $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ katalizörüyle RK195 gideriminin fotokataliz ve sonofotokataliz arasındaki karşılaştırma (pH: 6, sıcaklık: 25 C, karıştırma hızı: 150 rpm, başlangıç boya konsatrasyonu: 25 mg/L, katalizörü dozu: 0.1 g/L $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$, ışık yoğunluğu 27 W, ultrases şiddeti: 37 kHz)

4.6. Geri Kazanım Çalışmaları

Fotokatalizörlerin geri kazanımı ve yeniden kullanımını belirlemek için, önceki bölümlerde belirtilen optimum giderim şartlarında görünür ışık altında RK195 boya maddesinin fotodegradasyonu sağlanmış ve ardından malzeme magnet ile çekildikten sonra 4-5 kez saf su ile yıkandıktan sonra aynı şartlar altında tekrar kullanılmıştır. RK195'in foto parçalanması, Şekil 33'de gösterilmiştir. Sonuç olarak, geri dönüştürülmüş fotokatalizör verimliliğinin bir miktar azaldığını göstermektedir.



Şekil.33. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörlerinin RK195 gideriminde yeniden kullanımı.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, TiO_2 katalizörünün hem UV hem de görünür ışıktaki aktivitesini arttırmak için Ag doplanmış ve çözeltiden ayrılmasını kolaylaştırmak için Fe_3O_4 bağlanmıştır. İki farklı yöntem kullanılarak $\text{Ag/TiO}_2(\text{I})$, $\text{Ag/TiO}_2(\text{II})$, $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ fotokatalizörleri hazırlanmış, hazırlanan her bir fotokatalizörün, UV ve görünür ışınım altında fotokataliz ve sonofotokataliz proseslerinde etkinliği araştırılmıştır. $\text{Ag/TiO}_2(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ katalizörünün hazırlanması için, ilk etapta gümüş nanoparçacık üretildi, sonra su-yag mikroemülsiyonu kullanılarak TiO_2 ile birleştirildi. $\text{Ag/TiO}_2(\text{I})$ 'e manyetik özeliğini kazandırmak için ortak çökeltme yöntemi kullanılmıştır, böylece $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ elde edilmiştir. $\text{Ag/TiO}_2(\text{II})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ katalizörünün hazırlanması için ise, fotokimyasal birikim yöntemi uygulanarak $\text{Ag/TiO}_2(\text{II})$ elde edildi, daha sonra $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ ortak çökeltme yöntemiyle hazırlandı. Fotokimyasal birikim yöntemi, mikroemülsiyon kullanılan birinci yöntemine göre, Ag/TiO_2 'nin tek bir aşamada hazırlanması nedeniyle oldukça avantajlıdır. Ayrıca üretim süresi kısalmış ve daha homojen bir katalizör elde edilmiştir. Bu çalışma için hazırlanan katalizörlerin yapısının incelenmesinde XRD, SEM, EDX ve FTIR analizleri yapılmıştır. XRD analizisinde $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ katalizörünü beş anataz TiO_2 fazı, dört rutil fazı ve üç Fe_3O_4 piki gözlemlendi. Ancak, Ag miktarının az olması nedeniyle XRD analizinde herhangi bir pik gözlenemedi. $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ katalizörünün XRD grafiği ise, dört anataz TiO_2 fazı, beş rutil fazı, iki Ag ve üç Fe_3O_4 piki gözlemlendi.

FTIR analizisinde, Ti-O-Ti, Fe-O, C-O, Fe-O-Ti, C-H ve Fe-O, Ti-O-Ti, Ti-O-C, C-O ve C-H bağları $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ katalizörleri için görülmüştür. Ancak, katkılı TiO_2 katalizöründe kullanılan gümüş, FTIR spektrumunda herhangi bir önemli değişiklikle sonuçlanmadı.

Bu çalışmada farklı faktörlerin fotokataliz ve sonofotokataliz yöntemleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan fotokataliz deneyleri sonucunda, zamana karşı etkisinde RK195'nin fotokatalitik bozulması, ışınlama zamanının artmasıyla artmıştır. Manyetik $\text{Ag/TiO}_2(\text{II})$ ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})$ kullanımı durumunda fotodegradasyon, görünür ışığın 120 dakikalık ışınlamada %92 ve %72 olarak bulundu, ancak bozunma UV-A ışınlamasından 30 dakika sonrası için %92 ve %65 idi. Bunun nedeni, fotokatalizörün yüzeyi ile boya molekülü etkileşimidir ve aydınlatma süresinin artması, etkileşimi artırmıştır. pH'nın etkisi ise, görünür ışık kullanımında, 120 dakika aydınlatıldıktan

sonra, sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) fotokatalizörünün RK195 parçalanma etkinliği, ilk çözelti pH'sı 3 olduğunda, %98 iken, pH sırasıyla 6 ve 9'a yükseltildiğinde %92 ve %61'dir. UV-A ışınımında manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) fotokatalizörün sadece 30 dakika aydınlatma sonrası pH 3, 6 ve 9 için, iken RK195 parçalanma yüzdesi %96, %92 ve %82 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, görünür ışık durumunda, 120 dakika aydınlatıldıktan sonra, ikinci metotla sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizörünün RK195 parçalama etkinliği, ilk çözelti pH'sı 3 iken, %72.5'dir. pH sırasıyla 6 ve 9'a yükseltildiğinde %72.1 ve %52 elde edilmiştir. Manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizörünün 30 dakika süreyle UV-A aydınlatmasından sonra başlangıç çözeltisi pH'sı 3 iken giderim %70 iken, pH 6 ve 9'a yükseltildiğinde %65 ve %52 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, RK195 giderimi, başlangıçtaki çözelti pH'sından önemli ölçüde etkilenir; ilk çözelti pH'sı azaldıkça, maksimum degradasyon pH 3'e ulaştığında yükselmiştir.

Sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) fotokatalizörünün RK195 parçalama verimi, 0.25, 0.35 ve 0.45 başlangıç boya konsantrasyonları için, görünür ışık altında 120 dakika boyunca aydınlatmadan sonra sırasıyla %92, %64 ve %28 elde edilmiş; 30 dakika boyunca UV-A aydınlatmasından sonra sırasıyla %92, %30 ve %27 olarak bulunmuştur. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) için, 0.25, 0.35 ve 0.45 g/L başlangıç boya konsantrasyonları için, RK195 degradasyon verimi, görünür ışık altında 120 dakika boyunca aydınlatmadan sonra sırasıyla %72, %50 ve %32, 30 dk UV-A aydınlatmasından sonra %65, %37 ve %29 olarak belirlenmiştir. RK195'in konsantrasyonundaki artış fotokatalitik hız sabitinde bir azalmaya yol açmaktadır. Dahası, yüksek konsantrasyonlarda TiO₂ partiküllerinden ziyade boya molekülleri tarafından önemli miktarda UV absorbe edilebildiğinden ve hidroksil radikallerinin oluşumunda ilave bir düşüşe neden olduğundan, UV tarama etkisi boyanın kendisi tarafından gerçekleştirilebilir.

UV-A ışığı ile 30 dakika aydınlatmadan sonra, sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) fotokatalizörünün RK195 bozunma etkinliği, güç 9 W, 18 W ve 27 W iken sırasıyla %77.1, %91.7 ve %92.4 olarak elde edilmiştir. Sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizörünün UV-A ışığında 30 dakika sonrasında, RK195 bozulma etkinliği, güç 9 W, 18 W ve 27 W olduğunda, sırasıyla %61, %57 ve %65 bulunmuştur. Görünür ışık durumunda, UV gücünün 9 W, 18 W ila 27 W olması halinde, oda sıcaklığında 120 dakika sonra Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) fotokatalizörü için %80, %84 ve %92 olarak elde edilmiştir. Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) fotokatalizör olarak

kullanıldığında 9, 18 ve 27 W gücünde 120 dakika görünür ışın etkisinde bozunma sırasıyla %68, %72 ve %73 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, ışık yoğunluğunun RK195'in bozulmasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Temel olarak, bozulma verimi UV radyasyon yoğunluğu ile artar, böylece daha yüksek ışık yoğunluğu elektron boşluğu çiftleri oluşturmak için fotokatalizör parçacıkların uyarılmasını arttırır. Aynı zamanda UV türünün etkisi önem taşır, saf P25 TiO₂, 400 nm altındaki UV bölgesinde geniş yoğun bir absorpsiyona sahiptir.

Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) ile sonofotokataliz deneyi yapıldığında UV-A ışınlama ışığının ilk 10 dakikasında sırasıyla yaklaşık %88 ve %79 bozulma sağlandı, oysa, tek başına UV-A ile yapılan fotokatalitik deney sonucunda 10 dakika içinde %86 ve %57 giderim sağlandı. 30 dakikalık UV ışınlaması sonrasında ise, fotokataliz için sırasıyla %92 ve %65 olarak elde edilen değerler, sonofotokataliz için %95 ve %85 olarak bulundu. Ayrıca, manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II)'nin sonofotodegradasyonu 120 dakikalık görünür ışıkla ışınlamasında %96 ve %85 olarak bulundu, ancak görünür ışığın tek başına 30 dakikalık ışınlamasında degradasyon %92 ve %72 idi. Sonoliz ve fotokataliz prosesleri birleştirildiğinde, kirleticilerin giderimi üzerinde belirgin bir etki görülebilmektedir. Literatürde RK195'un sonofotokataliz ile giderimi için ana mekanizma, birleştirilen sonoliz ve fotokataliz prosesleri nedeniyle RK195 çözeltisinde •OH üretiminin artmasına neden olmuştur. Diğer bir ana sebep, boya çözeltisinde katalizör yüzey kütle transferinin arttırılması olarak belirtilmiştir. Fotokatalizörün ultrasonik dalgalar tarafından uyarılması nedeniyle, görünür veya UV ışığının sonofotokataliz sırasında RK195'un giderimini kolaylaştırması da mümkündür. Ayrıca, manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄(I) ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄(II) katalizörleri, 4-5 kez distile su ile yıkadıktan sonra yeniden kullanımı sağlanabilmiştir.

Bu tez çalışmasında iki farklı yöntemle üretilen Ag doplanmış manyetik fotokatalizörün model boya olarak seçilen RK195'in giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Manyetik özellik kazandırılması, fotokataliz/sonofotokataliz işlemi sonrasında katalizörün çözeltiden pratikte ayrılmasını kolaylaştırmış, santrifüj gibi ayrı bir ekipman yerine harici bir mıknatıs vasıtasıyla ayrılmasını sağlamıştır. Malzeme sentezinde uygulanan yöntemlerden fotokimyasal biriktirme-ortak çökeltmenin ardı ardına uygulandığı ikinci sentez yöntemi, birinci metot olan mikroemülsiyon-ortak çökeltme yöntemi ile kıyaslandığında; boya giderimi açısından daha düşük olsa da başarılı olduğu, özellikle sonolizin fotokatalize eklenmesi ile giderim etkinliğinin daha

da arttığı ve daha az kimyasal madde, işlem basamağı, daha kısa hazırlama süresi ve daha düşük maliyete sahip olması üstünlükleri mevcuttur. Bu çalışmanın devamında sentezlenen fotokatalizörlerin farklı kirleticilerin gideriminde etkinliğinin incelenmesi, daha yüksek geri kazanım elde edilebilmesi için farklı metotların (sıcaklık, farklı çözücülerle muamele vb.) denenmesi ile ilgili daha detaylı çalışmaların yapılması uygun olacak ve alandaki literatüre katkı sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Guillard, C. ve J.-M. Herrmann, 2001, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145-157.
- A.K. Ray, A.A.C.M. Beenackers ve Am. Inst, 1998, *Chem. Eng. J*, 44 (477).
- Abbas, M., Rao, B. P., Reddy, V. ve Kim, C., 2014, Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation, *J Ceramics International*, 40 (7), 11177-11186.
- Abul, A., Samad, S., Huq, D., Moniruzzaman, M. ve Masum, M., 2015, Textile dye removal from wastewater effluents using Chitosan-Zno nanocomposite, *J Textile Sci Eng*, 5 (200), 2.
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R., Iqbal, M., Nadeem, M. A., Hussain, I., Yousaf, S., Mustafa, G., Zafar, M. ve Nadeem, M. A., 2016, Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2), 2138-2146.
- Ali, Y. ve Ameta, A., 2013, Degradation and decolouration of amaranth Dye by photo-fenton and fenton reagents: A comparative study, *Int. J. Chem. Sci*, 11 (3), 1277-1285.
- Anonymous, 2006, "Environmental Hazards of the Textile Industry", *Environmental Update*.
- Aref Shokri, 2016, Application of Sonocatalyst and Sonophotocatalyst for Degradation of Acid Red 14 in Aqueous Environment, *Arch Hyg Sci*, 5 (4), 229-235.
- Ayodhya, D. ve Veerabhadram, G., 2018, Hydrothermally generated and highly efficient sunlight responsive SiO₂ and TiO₂ capped Ag₂S nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (1), 311-324.
- Azad, K. ve Gajanan, P., 2017, Photodegradation of Methyl Orange in Aqueous Solution by the Visible Light Active Co: La: TiO₂ Nanocomposite, *J Chem. Sci. J.*, 8, 164.
- Bagheri, A. R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Jannesar, R. ve Goudarzi, A., 2017a, Design and construction of nanoscale material for ultrasonic assisted adsorption of dyes: application of derivative spectrophotometry and experimental design methodology, *J Ultrasonics sonochemistry*, 35, 112-123.
- Bagheri, A. R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Jannesar, R. ve Goudarzi, A., 2017b, Design and construction of nanoscale material for ultrasonic assisted adsorption of dyes: application of derivative spectrophotometry and experimental design methodology, *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 112-123.

- Bharathi, K. ve Ramesh, S., 2013, Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review, *Applied Water Science*, 3 (4), 773-790.
- Cai, Z., Sun, Y., Liu, W., Pan, F., Sun, P. ve Fu, J., 2017, An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater, *J Environmental Science Pollution Research*, 24 (19), 15882-15904.
- Cebeci, M. S. ve Torun, T., 2017, Treatment of Textile Wastewater Using Nanofiltration, *European Scientific Journal, ESJ*, 13 (10).
- Chen, C.-C., Jaihindh, D., Hu, S.-H. ve Fu, Y.-P., 2017, Magnetic recyclable photocatalysts of Ni-Cu-Zn ferrite@ SiO₂@ TiO₂@ Ag and their photocatalytic activities, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 334, 74-85.
- Cheng, L., Zhang, S., Wang, Y., Ding, G. ve Jiao, Z., 2016, Ternary P25–graphene–Fe₃O₄ nanocomposite as a magnetically recyclable hybrid for photodegradation of dyes, *J Materials Research Bulletin*, 73, 77-83.
- Chládková, B., Evgenidou, E., Kvítek, L., Panáček, A., Zbořil, R., Kovář, P. ve Lambropoulou, D., 2015, Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles for Reactive Red 195 removal: effect of humic acids, anions and scavengers, *J Environmental Science Pollution Research*, 22 (21), 16514-16524.
- Choi, K.-H., Park, S.-Y., Park, B. J. ve Jung, J.-S., 2017, Recyclable Ag-coated Fe₃O₄@ TiO₂ for efficient photocatalytic oxidation of chlorophenol, *J Surface Coatings Technology*, 320, 240-245.
- Chung, W. J., Nguyen, D. D., Bui, X. T., An, S. W., Banu, J. R., Lee, S. M., Kim, S. S., Moon, D. H., Jeon, B. H. ve Chang, S. W. J. J. o. e. m., 2018, A magnetically separable and recyclable Ag-supported magnetic TiO₂ composite catalyst: fabrication, characterization, and photocatalytic activity, 213, 541-548.
- Ciocarlan, R.-G., Seftel, E. M., Mertens, M., Pui, A., Mazaj, M., Tusar, N. N. ve Cool, P., 2018, Novel magnetic nanocomposites containing quaternary ferrites systems Co_{0.5} Zn_{0.25} M_{0.25} Fe₂ O₄ (M= Ni, Cu, Mn, Mg) and TiO₂-anatase phase as photocatalysts for wastewater remediation under solar light irradiation, *Materials Science and Engineering: B*, 230, 1-7.
- Diez, A. S., Schlichter, S., Tomanec, V., Miner, E. V. P., Alvarez, M. ve Dennehy, M., 2017, Spinel manganites synthesized by combustion method: Structural characterization and catalytic activity in the oxidative degradation of organic pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (4), 3690-3697.
- F. Gosetti, V. Gianotti, S. Angioi, S. Polati, E. Marengo ve M. C. Gennaro, 2004, *Journal of Chromatography A*, 1054, 379-387.
- Falak, P., Hassanzadeh-Tabrizi, S. ve Saffar-Teluri, A., 2017, Synthesis, characterization, and magnetic properties of ZnO-ZnFe₂O₄ nanoparticles with

- high photocatalytic activity, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 441, 98-104.
- Farias, S., Oliveira, D. d., Souza, A., Souza, S. ve Morgado, A., 2017, Removal of reactive blue 21 and reactive red 195 dyes using horseradish peroxidase as catalyst, *J Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34 (3), 701-707.
- Fauzian, M., Taufik, A. ve Saleh, R., 2017, Photocatalytic performance of Fe₃O₄/TiO₂/Ag nanocomposites for photocatalytic activity under visible light irradiation, *AIP Conference Proceedings*, 030031.
- Fisli, A., Saridewi, R., Dewi, S. H. ve Gunlazuardi, J., 2013, Preparation and characterization of Fe₃O₄/TiO₂ composites by heteroagglomeration, *Advanced Materials Research*, 131-137.
- Fosso-Kankeu, E., Waanders, F. ve Geldenhuys, M., 2015, Photocatalytic Degradation of Dyes using TiO₂ Nanoparticles of Different Shapes, *7th International Conference on Latest Trends in Engineering and Technology (ICLTET'2015)*.
- García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J., Bahamonde, A. ve Casas, J., 2016, Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes, *J Journal of environmental chemical engineering*, 4 (1), 542-548.
- Gogate, P. R. ve Pandit, A. B., 2004, Sonophotocatalytic reactors for wastewater treatment: a critical review, *J AIChE Journal*, 50 (5), 1051-1079.
- Gözmen, B., Turabik, M. ve Hesenov, A., 2009, Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system, *Journal of hazardous materials*, 164 (2-3), 1487-1495.
- Hashemipour, H., Mirzaee, M. ve Salehi, M., 2012, Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO₂ nanopowder, *J American Journal of Environmental Engineering*, 2 (1), 1-7.
- Jafarnejad, E. ve Nemati, J., 2015, Methylene blue dye removal from aqueous solutions and photocatalytic activity using UV/Nano-TiO: operating parameters study, *J Analytical Chemistry Letters*, 5 (4), 192-197.
- Jia, X., Dai, R., Lian, D., Han, S., Wu, X. ve Song, H., 2017, Facile synthesis and enhanced magnetic, photocatalytic properties of one-dimensional Ag@ Fe₃O₄-TiO₂, *J Applied Surface Science*, 392, 268-276.
- Jones, E. W., 2017, Removal of organic pollutants present in water using inorganic-organic Hybrid Multifunctional Nanocomposites, *University of Central Lancashire*.
- Kanakaraju, D., Lim, Y.-C. ve Pace, A., 2018, Magnetic hybrid TiO₂/Alg/FeNPs triads for the efficient removal of methylene blue from water, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 8, 50-62.

- Kavitha, S. ve Palanisamy, P., 2011, Photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of reactive red 120 using dye sensitized TiO₂ under visible light, *J International Journal of Civil Environmental Engineering*, 3 (1), 1-6.
- Kehinde, F. ve Aziz, H. A., 2014, Textile waste water and the advanced oxidative treatment process, an overview, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3 (8), 15310-15317.
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A. ve Daud, W. M. A. W., 2017, Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review, *J Journal of environmental management*, 198, 78-94.
- Khan, M. A. N., Siddique, M., Wahid, F. ve Khan, R., 2015, Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light, *J Ultrasonics sonochemistry*, 26, 370-377.
- Khanna, A. ve Shetty, V. K., 2014, Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@ TiO₂ core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis, *J Solar Energy*, 99, 67-76.
- Kim SH, Ngo HH, Shon HK ve Vigneswaran S, 2008, Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon, *Sep Purif Technol*, 58 (3), 335-342.
- Ko, S., Banerjee, C. K. ve Sankar, J., 2011, Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite, *J Composites Part B: Engineering*, 42 (3), 579-583.
- Kos, L., Sojka-Ledakowicz, J., Michalska, K. ve Perkowski, J., 2016, Decomposition of pollutants in textile wastewater during the Fenton process in the presence of iron nanocompounds, *Environment Protection Engineering*, 42 (3).
- Kristianto, Y., Taufik, A. ve Saleh, R., 2017, Photo-, sono-and sonophotocatalytic degradation of methylene blue using Fe₃O₄/ZrO₂ composites catalysts, *AIP Conference Proceedings*, 030017.
- Li, Z.-D., Wang, H.-L., Wei, X.-N., Liu, X.-Y., Yang, Y.-F. ve Jiang, W.-F., 2016, Preparation and photocatalytic performance of magnetic Fe₃O₄@ TiO₂ core-shell microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash, *J Journal of Alloys Compounds*, 659, 240-247.
- Liu, D., Tian, R., Wang, J., Nie, E., Piao, X., Li, X. ve Sun, Z., 2017, Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F doped TiO₂ photoelectrode under visible light irradiation, *Chemosphere*, 185, 574-581.
- Liu, H., Guo, W., Li, Y., He, S. ve He, C., 2018, Photocatalytic degradation of sixteen organic dyes by TiO₂/WO₃-coated magnetic nanoparticles under simulated visible light and solar light, *J Journal of environmental chemical engineering*, 6 (1), 59-67.

- Lucas, M. S., Tavares, P. B., Peres, J. A., Faria, J. L., Rocha, M., Pereira, C. ve Freire, C., 2013, Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles, *J Catalysis today*, 209, 116-121.
- Mahmoodi, N. M., Keshavarzi, S. ve Ghezelbash, M., 2017, Synthesis of nanoparticle and modelling of its photocatalytic dye degradation ability from colored wastewater, *J Journal of environmental chemical engineering*, 5 (4), 3684-3689.
- May-Lozano, M., Mendoza-Escamilla, V., Rojas-García, E., López-Medina, R., Rivadeneyra-Romero, G. ve Martinez-Delgadillo, S. A., 2017, Sonophotocatalytic degradation of Orange II dye using low cost photocatalyst, *Journal of cleaner production*, 148, 836-844.
- Mishra G ve Tripathy M, 1993, A critical review of the treatment for decolorization of dye wastewater, *Colourage*, 40:35–38.
- Mohammed, L., Gomaa, H. G., Ragab, D. ve Zhu, J., 2017, Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review, *J Particuology*, 30, 1-14.
- Mufti, N., Munfarriha, U., Fuad, A. ve Diantoro, M., 2016, Synthesis and photocatalytic properties of Fe₃O₄@ TiO₂ core-shell for degradation of Rhodamine B, *AIP Conference Proceedings*, 050009.
- Nasirian, M., Bustillo-Lecompte, C. F. ve Mehrvar, M., 2017, Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis, *Journal of environmental management*, 196, 487-498.
- Neppolian B, Choi HC, Sakthivel S, Arabindoo B ve Murugesan V, 2002, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *J Hazard Mater*, 89 (2-3), 303–317.
- Nguyen, V. C., Nguyen, N. L. G. ve Pho, Q. H., 2015, Preparation of magnetic composite based on zinc oxide nanoparticles and chitosan as a photocatalyst for removal of reactive blue 198, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (3), 035001.
- Panda, D. ve Manickam, S., 2017, Recent advancements in the sonophotocatalysis (SPC) and doped-sonophotocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants, *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 481-496.
- Porhemmat, S., Ghaedi, M., Rezvani, A. R., Azqhandi, M. H. A. ve Bazrafshan, A. A., 2017, Nanocomposites: synthesis, characterization and its application to removal azo dyes using ultrasonic assisted method: modeling and Optimization, *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 530-543.
- Rauf, M. ve Ashraf, S. S., 2009, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *J Chemical engineering journal*, 151 (1-3), 10-18.

- Reza, K. M., Kurny, A. ve Gulshan, F., 2017, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review, *J Applied Water Science*, 7 (4), 1569-1578.
- Sartape, A. S., Mandhare, A. M., Jadhav, V. V., Raut, P. D., Anuse, M. A. ve Kolekar, S. S., 2017, Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3229-S3238.
- Shivaramu, P. D., Patil, A., Murthy, M., Tubaki, S., Shastri, M., Manjunath, S., Gangaraju, V. ve Rangappa, D., 2017, Magnetic substrate supported ZnO-CuO nanocomposite as reusable photo catalyst for the degradation of organic dye, *Materials Today: Proceedings*, 4 (11), 12314-12320.
- Son, Y., Cho, E., Lim, M. ve Khim, J., 2010, Effects of salt and pH on sonophotocatalytic degradation of azo dye reactive black 5, *Japanese Journal of Applied Physics*, 49 (7S), 07HE05.
- Sowmya, S., Madhu, G. ve Hashir, M., 2018, Studies on Nano-Engineered TiO₂ Photo Catalyst for Effective Degradation of Dye, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012026.
- Tang, J., Wang, R., Liu, M., Zhang, Z., Song, Y., Xue, S., Zhao, Z. ve Dionysiou, D. D., 2018, Construction of novel Z-scheme Ag/FeTiO₃/Ag/BiFeO₃ photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance for degradation of norfloxacin, *J Chemical engineering journal*, 351, 1056-1066.
- Tedsree, K., Temnuch, N., Sriplai, N. ve Pinitsoontorn, S., 2017, Ag modified Fe₃O₄@TiO₂ magnetic core-shell nanocomposites for photocatalytic degradation of methylene blue, *J Materials Today: Proceedings*, 4 (5), 6576-6584.
- Trotman E. R., 1984, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Sixth Edition,, *New Yourk*.
- Tzikalos, N., Belessi, V. ve Lambropoulou, D., 2013, Photocatalytic degradation of Reactive Red 195 using anatase/brookite TiO₂ mesoporous nanoparticles: optimization using response surface methodology (RSM) and kinetics studies, *J Environmental Science Pollution Research*, 20 (4), 2305-2320.
- Umukoro, E. H., Madyibi, S. S., Peleyeju, M. G., Tshwenya, L., Viljoen, E. H., Ngila, J. C. ve Arotiba, O. A., 2017, Photocatalytic application of Pd-ZnO-exfoliated graphite nanocomposite for the enhanced removal of acid orange 7 dye in water, *Solid State Sciences*, 74, 118-124.
- Wang, C., Feng, C., Gao, Y., Ma, X., Wu, Q. ve Wang, Z., 2011, Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution, *J Chemical engineering journal*, 173 (1), 92-97.

- Wei, J., Leng, C., Zhang, X., Li, W., Liu, Z. ve Shi, J., 2009, Synthesis and magnetorheological effect of Fe₃O₄-TiO₂ nanocomposite, *Journal of Physics: conference series*, 012083.
- Yasar, A. ve Yousaf, S., 2012, Solar assisted photo Fenton for cost effective degradation of textile effluents in comparison to AOPs, *J Global NEST Journal*, 14 (4), 477-486.
- Ye, M., Zhang, Q., Hu, Y., Ge, J., Lu, Z., He, L., Chen, Z. ve Yin, Y., 2010, Magnetically recoverable core-shell nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *J Chemistry-A European Journal*, 16 (21), 6243-6250.
- Yetim, T. ve Tekin, T., 2012, Sonophotocatalytic degradation kinetics of an azo dye amaranth, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 34 (6).
- Yetim, T. ve Tekin, T., 2017, A kinetic study on photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of textile dyes, *J Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 61 (2), 102-108.
- Yonar, T., 2011, Decolorisation of textile dyeing effluents using advanced oxidation processes, In: *Advances in Treating Textile Effluent*, Eds: InTech, p.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A., Habibi, M., Akia, M. ve Isa, M. H., 2015, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review, *J Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 26, 1-36.
- Zhan, J., Zhang, H. ve Zhu, G., 2014, Magnetic photocatalysts of cenospheres coated with Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanoparticles decorated with Ag nanopartilces, *J Ceramics International*, 40 (6), 8547-8559.
- Zhang, L., Wu, Z., Chen, L., Zhang, L., Li, X., Xu, H., Wang, H. ve Zhu, G., 2016, Preparation of magnetic Fe₃O₄/TiO₂/Ag composite microspheres with enhanced photocatalytic activity, *J Solid State Sciences*, 52, 42-48.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : ASMAA GHAZI JAMEEL ALWINDAWI
Uyruğu : IRAK
Doğum Yeri ve Tarihi : Diyala 18.11.1994
Telefon : 05374091874
Faks :
E-Posta : asmaa414aso@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Ararat Lisesi, Kerkük	2012
Üniversite	: Kerkük Teknik Üniv., Çevre Müh. Böl., Kerkük	2016
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniv., Çevre Müh. ABD, Konya	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2016-2017	Kerkük Teknik Üniv., Çevre Müh. Böl., Kerkük	Tekniker
2016-2017	Kerkük Üniv., İnşaat Müh. Böl., Kerkük	Tekniker

YABANCI DİLLER

İngilizce, Türkçe, Arapça

YAYINLAR

Alwindawi A.G.J., Turkeyilmaz M., Kucukcongar S., “The Synthesis of Ag/TiO₂ by Photochemical Depositon Method and Its Photocatalytic Activity”, International Symposium for Emnvironmental Science and Engineering Research, ISESER2019, May 25-27, 2019, Konya (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).