

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

**S KATKILANMIŞ TiO<sub>2</sub> NANOTÜPÜN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU ve HÜMİK ASİT ÜZERİNDE  
FOTOKATALİTİK UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**CEREN İLHAN KURNAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**EKİM 2019**

**Tezin Başlığı** : S Katkılanmış TiO<sub>2</sub> nano tüpün sentezi, karakterizasyonu ve hümik asit üzerinde fotkatalitik uygulanabilirliğinin incelenmesi

**Tezi Hazırlayan:** Ceren İLHAN KURNAZ

**Sınav Tarihi** : 7 Ekim 2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

### **Sınav Jüri yeleri**

**Tez Danışmanı:** **Prof. Dr. Sema Erdemoğlu**  
İnönü Üniversitesi

**Doç. Dr. Funda OKUŐLUK**  
İnönü Üniversitesi

**Dr. Öğretim yesi Harun KAYA**  
Turgut zal Üniversitesi

**Prof. Dr. Kazım TÜRK**

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “**S Katkılanmış TiO<sub>2</sub> nano tıpün sentezi, karakterizasyonu ve hümik asit üzerinde fotokatalitik uygulanabilirliğinin incelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden olduğuunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

**Ceren İlhan KURNAZ**



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### S KATKILANMIŞ TiO<sub>2</sub> NANO TÜPÜN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve HÜMİK ASİT ÜZERİNDE FOTOKATALİTİK UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Ceren İLHAN KURNAZ

İnönü Üniversitesi  
Fen-Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Ana Bilim Dalı

75+ xi sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Suda çözünebilir, büyük molekül ağırlıklı, biyolojik olarak parçalanamayan hümik maddeler (H.A), tatlı su kaynaklarında bulunan doğal organik maddelerin büyük bir bölümünü oluşturur ve su arıtma sistemlerinde giderilmesi istenen temel bileşenlerdendir. H.A içme suyu içinde istenmeyen renk, koku, tat ve organik kirleticilerin adsorpsiyonu, metal iyonlarıyla kompleks oluşturma gibi olumsuz etkiler şeklinde kendini gösterir. Suyun dezenfeksiyonu için kullanılan klor ile reaksiyona girerek kanserojen ürünler olduğu bilinen organoklorür bileşiklerini verir.

Bu nedenle, sudaki hümik madde içeriklerinin güvenilir seviyelerin altında tutmak gerekir. Geleneksel pıhtılaşma ve flokülasyon işleminin ardından filtreleme yöntemleri, TOC'yi % 10-50'den daha fazla çıkaramaz. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, ileri oksidasyon prosesleri incelenmiştir ve heterojen fotokatalizörler, hümik maddelerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için etkin bir alternatif çözüm olarak sunulmuştur.

Bu çalışmada S katkılı TiO<sub>2</sub> nanopartikül (S-TiO<sub>2</sub> NP) ve S katkılı TiO<sub>2</sub> nano tüp (S-TiO<sub>2</sub> NT) sentezlenmiş ve XRD, SEM, BET, FTIR, zeta sizer ile yüzey yükü belirlenerek karakterize edildi. S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'nin fotokatalitik etkinliği UV-C veya UV-A ışık altında sulu ortamda H.A üzerinde değerlendirildi. Fotokatalitik yıkım esnasında sulu ortamda kalan H.A derişimi UV-Vis spektrofotometresi, HPLC ve TOC ile izlendi. HA'nın parçalanması için fotokatalitik koşullar, (katalizör miktarı, ışınlama süresi, pH, ilk H.A derişimi ve matriks etkisi) incelendi. HA sentezlenen fotokatalizörlerle UV-C / S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT ışık altında sırasıyla yaklaşık %98 ve % 35 oranında parçalandı.

**Anahtar kelimeler:** Hümik asit, ileri oksidasyon teknikleri, S katkılanmış TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> nanotüp sentezi

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### **SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of S DOPED TiO<sub>2</sub> NANO TUBE and INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES ON HUMIC ACID**

Ceren İLHAN KURNAZ

Inonu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

75+ xi sayfa

2019

Supervisor: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Humic substances (H.A) a major fraction of natural organic matter present in freshwater sources are a primary target of water treatment. It has been a problem in the water industry due to their water-soluble formation a wide range of distribution in molecular weight and size and their non-biodegradable. Negative effects of H.A in potable water include undesirable colour, odour and taste, absorption and concentration of organic pollutants. They will react with the chlorine used for the disinfection of water to give organochloride compounds which are well known to be carcinogenic products.

It is hence necessary to remove the humic substances content in water below a safety threshold. Conventional coagulation and flocculation process followed by filtration methods are unable to remove TOC by more than 10-50%. To overcome these problems advanced oxidation processes have been studied and heterogen photocatalysis can be an effective alternative solution for the elimination of the humic substances from aqueous solution.

In this study S doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle (S-TiO<sub>2</sub> NP) and S doped TiO<sub>2</sub> nano tube (S-TiO<sub>2</sub> NT) were synthesized and characterized by XRD, SEM, BET, FTIR, zeta sizer. Synthesized of S-TiO<sub>2</sub> NP and S-TiO<sub>2</sub> NT under UV-C or UV-A light were evaluated photocatalytic efficiencies on HA in water. The change of the HA concentration in the solution during the degradation process was monitored by a UV-Vis spectrophotometer, HPLC and TOC. Photocatalytic conditions for degradation of HA were investigated such as amount of the catalyst, irradiation time, pH and initial concentration of H.A. H.A removal rate was achieved to nearly 98% and 35% under UV-C/S -TiO<sub>2</sub> NP and S-TiO<sub>2</sub> NP irradiation respectively.

**Keywords:** Humic acid, advanced oxidation process, S doped TiO<sub>2</sub> synthesis, TiO<sub>2</sub> nanotube synthesis

## TEŐEKKÜR

Bu alıőmayı titizlikle yürüten, her aşamasında bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren danışman hocam Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na,

Sabrı ve yardımseverliğiyle çalıőmalarımnda desteklerini esirgemeyen aynı çalışma ortamını paylaőtıĐım baőtta Öğr. Gör. Emrah AKGEYİK'e, kromatografik çalışmalar da yardımcı olan Hatice ağlar YILMAZ'a, karakterizasyon çalışmalarında yardımcı olan İBTAM personeline,

Hayatımın her anında maddi ve manevi yanımda olan sabır ve özenle desteklerini esirgemeyen babam Ali İLHAN ve annem Elif İLHAN'a,

Tezin hazırlanması aşamasında gösterdiği sabır ve yardımseverliğiyle güvenini, desteğini esirgemeyen eőim Arő. Gör. Gökhan KURNAZ'a ve tez yazım aşamasında zamanımın büyük kısmını beraber geçirdiğim sevgisini ve desteğini esirgemeyen kardeőim Aylin İLHAN'a ve

Çalıőmalarımıza **111T124** nolu proje ile destek sağlayan **TÜBİTAK**'a ve **FYL-2018-1403** no'lu proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araőtırmalar Projeleri Birimi'ne;

Sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	İ
ABSTRACT	İİ
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
3. KURAMSAL TEMELLER	9
3.1 Doğal Organik Maddelerin (Nom) Sınıflandırılması	9
3.2 Hümik Maddeler	10
3.3 Heterojen Fotokatalizör Olarak TiO <sub>2</sub>	12
3.4. Nano TiO <sub>2</sub> 'In Sentez Yöntemleri	15
3.4.1 Reflaks metot	15
3.4.2 Hidrotermal metot	15
3.4.3 Solvotermal metot	15
3.4.4 Sprey piroliz metodu	15
3.4.5 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodu	16
3.4.6 Elektrobirikim metodu	16
3.4.7 Sol-jel yöntemi	16
3.5. Nanotüpler	17
3.5.1 Şablon destekli yöntemi ile TiO <sub>2</sub> esaslı NT sentezi	18
3.5.2 Elektrokimyasal anotlama yöntemi ile TiO <sub>2</sub> esaslı NT sentezi	19
3.5.3 Hidrotermal yöntem ile TiO <sub>2</sub> esaslı nanotüplerin sentezi	20
3.5.4 Solvotermal yöntemle TiO <sub>2</sub> esaslı nanotüplerin sentezi	23
3.6. Sentezlenen fotokatalizörlerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler	26
3.6.1 SEM- EDX tekniği	26

3.6.2	XRD tekniği	25
3.6.3	Zeta sizer tekniği	26
3.6.4	BET tekniği	27
3.6.5	FTIR tekniği	27
4.	MATERYAL ve METOT	28
4.1	Materyal	28
4.1.1	Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	28
4.1.2	Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar	29
4.2.	Metotun Uygulanması	30
4.2.1.	% 1 S -TiO <sub>2</sub> NP ve NT sentezi	30
4.2.2.	Hümik asit (H.A) özeltisinin hazırlanması	31
4.2.3.	Hümik asitin fotokatalitik yıkımı	36
5.	ARAşTIRMA BULGULARI	40
5.1	Sentezlenen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonlarına Ait Bulgular	40
5.1.1	FESEM analizleri	40
5.1.2.	S- TiO <sub>2</sub> NP ve S-TiO <sub>2</sub> NT ait XRD desenleri	44
5.1.3	FTIR analiz sonuçları	45
5.1.4.	S-TiO <sub>2</sub> NP ve S-TiO <sub>2</sub> NT'ün BET yüzey alanları	45
5.1.5.	S-TiO <sub>2</sub> NP ve S-TiO <sub>2</sub> NT'ün yüzey yükü belirlenmesi	46
5.1.6.	S-TiO <sub>2</sub> NP ve S-TiO <sub>2</sub> NT'ün E <sub>bg</sub> enerjilerinin belirlenmesi	49
5.2	Hümik Asitin Fotokatalitik Parçalanmasına İlişkin Araştırma Bulguları	51
5.2.1	Fotoliz	51
5.2.2	Hümik asit'in fotokatalitik yıkımında adsorpsiyon- desorpsiyon dengesi	52
5.2.3	Hümik asit'in fotokatalitik yıkımına ortam Ph'sının etkisi	53
5.2.4	Hümik asit'in fotokatalitik yıkımına katalizör miktarının etkisi	54
5.2.5	Hümik asit'in fotokatalitik yıkımına ışınlama süresinin etkisi	56
5.2.6.	Fotokatalitik yıkıma hümik asit derişiminin etkisi	59

5.2.7. Katyon-Anyon matriksin H.A'in fotokatalitik yıkımına etkisi	60
5.2.8 Organik matriksin S-TiO <sub>2</sub> NP ile H.A'in fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi	61
5.2.9. S-TiO <sub>2</sub> NP ile H.A'in fotokatalitik yıkımının HPLC-DAD ile izlenmesi	63
5.2.10. S-TiO <sub>2</sub> NP ile H.A.'in fotokatalitik yıkımının TOC ile izlenmesi	65
6. TARTIŞMA ve SONUÇ	66
7. KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	75



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	NOM'lerin Sınıflandırılması .....	9
Şekil 3.2.	TiO <sub>2</sub> 'in fotokatalitik süreçleri .....	12
Şekil 3.3.	Sol jel yönteminin işlem basamakları .....	17
Şekil 3.4.	Yapılarına göre nanotüp çeşitleri .....	18
Şekil 3.5.	TiO <sub>2</sub> nanotüplerin elde edilme yöntemleri .....	18
Şekil 4. 1	%1 S katkılanmış nanopartikül ve nanotüp sentez şeması .....	31
Şekil 4. 2	NOM'lerin genel olarak sınıflandırılması .....	32
Şekil 4. 3	Hümkik asitin kimyasal formülü .....	33
Şekil 4. 4	Hümkik asit stok çözeltisinin hazırlanması .....	34
Şekil 4. 5	H.A standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği .....	35
Şekil 4. 6	%0,075 wt/v NP içeren ortamda H.A kalibrasyon grafiği .....	35
Şekil 4. 7	%0,025 wt/v NT içeren ortamda H.A kalibrasyon grafiği .....	35
Şekil 4. 8	Erichsen Solar Box, çözeltilerin konulduğu ışınlama kapları .....	36
Şekil 5. 1	Saf TiO <sub>2</sub> NP'ün FESEM görüntüsü .....	40
Şekil 5. 2	Saf TiO <sub>2</sub> NP'ün'in FESEM- EDX sonuçları .....	40
Şekil 5. 3	S-TiO <sub>2</sub> NP'ün FESEM görüntüsü .....	41
Şekil 5. 4	S-TiO <sub>2</sub> NP'ün FESEM- EDX sonucu .....	41
Şekil 5. 5	S-TiO <sub>2</sub> NT'ün FESEM görüntüsü .....	42
Şekil 5. 6	S-TiO <sub>2</sub> NT'ün FESEM-EDX ölçümü .....	42
Şekil 5. 7	S-TiO <sub>2</sub> NP'lerin FESEM görüntülerinden belirlenen boyutları ...	43
Şekil 5. 8	S-TiO <sub>2</sub> NT'lerin FESEM görüntülerinden belirlenen çapları .....	43
Şekil 5. 9	Sentezlenen saf TiO <sub>2</sub> NP, S-TiO <sub>2</sub> NP ve %1S-TiO <sub>2</sub> NT'ün XRD desenleri .....	44
Şekil 5. 10	Sentezlenen S-TiO <sub>2</sub> NP ve S-TiO <sub>2</sub> NT'ün FTIR spektrumu .....	45
Şekil 5. 11	S- TiO <sub>2</sub> NP'lerinin partikül boyut dağılım oranları .....	47
Şekil 5. 12	S- TiO <sub>2</sub> NT'lerin partikül boyut dağılım oranları .....	47
Şekil 5. 13	S-TiO <sub>2</sub> NP'lerine ait pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği .....	48
Şekil 5. 14	S-TiO <sub>2</sub> NT'lere ait pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği .....	48

<b>Şekil 5. 15</b>	Saf TiO <sub>2</sub> , S-TiO <sub>2</sub> NP, S-TiO <sub>2</sub> NT'ün sulu ortamda UV-Vis spektrumları .....	50
<b>Şekil 5. 16</b>	Katalizörsüz ortamda H.A çözeltisinin fotoliz grafiği .....	51
<b>Şekil 5. 17</b>	H.A adsorpsiyon grafiği.....	52
<b>Şekil 5. 18</b>	pH etkisi (S-TiO <sub>2</sub> NP).....	53
<b>Şekil 5. 19</b>	pH etkisi.( S-TiO <sub>2</sub> NT) .....	53
<b>Şekil 5. 20</b>	S-TiO <sub>2</sub> NP miktarının etkisi.....	55
<b>Şekil 5. 21</b>	S-TiO <sub>2</sub> NT miktarının etkisi .....	55
<b>Şekil 5. 22</b>	Işınlama süresinin etkisi .....	56
<b>Şekil 5. 23</b>	Işınlama süresinin etkisi. ....	56
<b>Şekil 5. 24</b>	H.A'in NP ile fotokatalitik yıkımının UV/Vis ile izlenmesi .....	57
<b>Şekil 5. 25</b>	H.A'in NT ile fotokatalitik yıkımının UV/Vis ile izlenmesi.....	57
<b>Şekil 5. 26</b>	H.A'in S-TiO <sub>2</sub> NP ile UV-C ışınlama öncesi görüntüsü .....	58
<b>Şekil 5. 27</b>	H.A'in S-TiO <sub>2</sub> NP ile UV-C ışınlama sonrası görüntüsü .....	58
<b>Şekil 5. 28</b>	S-TiO <sub>2</sub> NP ile H.A fotokatalitik yıkımına H.A derişiminin etkisi	59
<b>Şekil 5. 29</b>	S-TiO <sub>2</sub> NT ile H.A fotokatalitik yıkımına H.A derişiminin etkisi	59
<b>Şekil 5. 30</b>	Katyon-anyon matriksinin H.A'in fotokatalitik yıkımına etkisi...	61
<b>Şekil 5. 31</b>	Tannik asitin'in fotokatalitik yıkıma etkisi.....	62
<b>Şekil 5. 32</b>	Gallik asit'in fotokatalitik yıkıma etkisi .....	62
<b>Şekil 5. 33</b>	UV-C ışık altında H.A'in yıkımına ilişkin kromatogram .....	64
<b>Şekil 5. 34</b>	UV-A görünür ışık altında H.A'in yıkımına ilişkin kromatogram	64

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 3. 1.</b>	Hümik maddelerin özellikleri .....	11
<b>Çizelge 3. 2.</b>	Şablon yöntemi ile TiO <sub>2</sub> NT'lerin sentezi ve ürün özellikleri .....	19
<b>Çizelge 3. 3.</b>	Elektrokimyasal anotlama yöntemiyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> NT'lerin sentez koşulları ve ürün özellikleri .....	20
<b>Çizelge 3. 4.</b>	Hidrotermal yöntemle hazırlanan TiO <sub>2</sub> NT'lerin sentez koşulları ve ürün özellikleri .....	21
<b>Çizelge 3. 5.</b>	Başlangıç materyallerinin, alkali çözeltisinin ve hidrotermal koşulların nanotüplerin morfolojisi üzerine etkileri .....	22
<b>Çizelge 3. 6.</b>	NT'lerin sentezi için kullanılan mevcut yöntemlerin karşılaştırılması .....	24
<b>Çizelge 4. 1.</b>	Kullanılan kimyasal maddeler .....	28
<b>Çizelge 4. 2.</b>	Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları .....	29
<b>Çizelge 4. 3.</b>	Hümik asitin fiziksel özellikleri .....	32
<b>Çizelge 4. 4.</b>	H.A'in S-TiO <sub>2</sub> NP ile fotokatalitik yıkımında uygulanan parametreler ve optimum değerler .....	37
<b>Çizelge 4. 5.</b>	H.A'in S-TiO <sub>2</sub> NT ile fotokatalitik yıkımında uygulanan parametreler ve optimum değerler .....	38
<b>Çizelge 5. 1.</b>	S-TiO <sub>2</sub> NP ve S-TiO <sub>2</sub> NT'ün BET yüzey alanı ölçüm sonuçları .....	46
<b>Çizelge 5. 2.</b>	Sentezlenen materyallerin hesaplanan Ebg değerleri .....	50
<b>Çizelge 5. 3.</b>	H.A'in UV-C ışık ile fotoliz sonuçları .....	51
<b>Çizelge 5. 4.</b>	H.A'in adsorpsiyon oranı .....	52
<b>Çizelge 5. 5.</b>	H.A'in S-TiO <sub>2</sub> NP ile fotokatalitik yıkımına ortam pH'nın etkisi .....	56
<b>Çizelge 5. 6.</b>	H.A'in S-TiO <sub>2</sub> NT ile fotokatalitik yıkımına ortam pH'nın etkisi .....	56
<b>Çizelge 5. 7.</b>	H.A'in fotokatalitik yıkımına S-TiO <sub>2</sub> NP miktarının etkisi .....	55
<b>Çizelge 5. 8.</b>	H.A'in fotokatalitik yıkımına S-TiO <sub>2</sub> NT miktarının etkisi .....	55
<b>Çizelge 5. 9.</b>	H.A' in NP ile fotokatalitik parçalanmasına sürenin etkisi .....	56
<b>Çizelge 5. 10.</b>	NT ile fotokatalitik yıkımına sürenin etkisi .....	56
<b>Çizelge 5. 11.</b>	S-TiO <sub>2</sub> NP ile fotokatalitik yıkıma H.A derişiminin etkisi .....	59

<b>Çizelge 5. 12.</b>	S-TiO <sub>2</sub> NT ile fotokatalitik yıkıma H.A derişiminin etkisi .....	59
<b>Çizelge 5. 13.</b>	Ortama eklenen anyon katyon miktarları .....	60
<b>Çizelge 5. 14.</b>	Organik matrikslerin H.A' in NP ile fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi.....	60
<b>Çizelge 5. 15.</b>	S-TiO <sub>2</sub> NP ile H.A'in fotokatalitik yıkımına tannik asitin etkisi..	62
<b>Çizelge 5. 16.</b>	S-TiO <sub>2</sub> NP ile H.A'in fotokatalitik yıkımına gallik asitin etkisi ..	62
<b>Çizelge 5. 17.</b>	HPLC- DAD kromatografik koşullar .....	63
<b>Çizelge 5. 18.</b>	H.A'in NP ile fotokatalitik yıkım sonrası TOC derişimleri 51 ....	65
<b>Çizelge 5. 19.</b>	H.A'in S-TiO <sub>2</sub> NT ile parçalanma sonrası TOC derişimleri .....	65
<b>Çizelge 6. 1.</b>	Sentezlenen katalizörlerin bazı karakterizasyon sonuçları .....	66
<b>Çizelge 6. 2.</b>	H.A'in parçalanmasının farklı analitik ölçümlerle gösterilmesi...	69

## SİMGELER ve KISALTMALAR

AOP	İleri oksidasyon prosesi
BET	Spesifik yüzey alanı analizi (Brunauer-Emmett-Teller)
EDX	Enerji dispersif X-ray spektroskopisi analizi
H.A	Hüyük asit
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
NOM	Doğal organik madde
NT	Nanotüp
NP	Nanopartikül
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
THM	Trihalometan
XRD	X ışınları kırılımı yöntemi
TiO <sub>2</sub> NT	Titanyum dioksit nanotüp
TiO <sub>2</sub> NP	Titanyum dioksit nanopartikül
%1S- TiO <sub>2</sub> NP	%1 Kükürt katkılanmış titanyum dioksit nanopartikül
%1S- TiO <sub>2</sub> NT	%1 Kükürt katkılanmış titanyum dioksit nanotüp
TOC	Toplam organik karbon analizi

## 1. GİRİŞ

Sularda problem oluşturan doğal organik madde (NOM) kirlilikleri, özellikle içme suları için önemli sorunlar oluşturmakta ve doğal sularda bulunan NOM'lar içme suyu arıtımında ve dağıtım sistemlerinde bazı problemlere yol açmaktadırlar. NOM kirlilikleri, yan ürünler oluşturabilmeleri, dağıtım sistemlerinde mikrobiyolojik olarak yeniden büyümeye sebep olabilmeleri, hidrofobik sentetik organikleri yapılarına bağlayarak onları arıtılması zor hale getirmeleri, içme suyunda tat ve koku oluşturmaları, arıtma proseslerinin etkinliğine zarar vermeleri ve daha fazla dezenfektan gereksinimine sebep olarak ikincil kirliliklere neden olmaları su kaynaklarında pek çok sorunların oluşmasına yol açmaktadır [1].

NOM'lar, organik asitlerle birlikte az miktarda nötral ve bazik bileşenlerin kompleks bir karışımı olarak tanımlanır. NOM'un fiziko kimyasal kompozisyonu su ortamında meydana gelen bazı biyojeokimyasal süreçlerden etkilenir. Örneğin, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından tutulması, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması, dönüşümü ve sıvı, katı fazlar arasındaki dağılımı, fotodegradasyonu ve oksidasyonu gibi süreçler NOM'lar üzerinde etkilidir [2]. Ayrıca, toprak ve bitki kalıntılarındaki organik maddelerin yağmur ile taşınımı, difüzyon ve çürümüş bitkiler de doğal sulardaki NOM'ların içeriğine katkıda bulunurlar. NOM'un biyolojik olarak parçalanabilen kısımları organizmaların büyüme ihtiyaçları için hızla tüketildiğinden, su ortamında bulunan NOM'lerin çoğu farklı kaynaklı kararlı bileşenlerden oluşmaktadır [3]. NOM'lerin proton alıcı veya verici olması, pH tamponlayıcı olması, kirleticilerin bozunması ve taşınmaları üzerindeki etkileri, minerallerin çözünmesinde yer almasından dolayı, su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlar NOM'ler tarafından kontrol edildiğinden NOM'in varlığı, doğada su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle bu kirliliklerin etkin bir şekilde giderilmesi için uygulanacak yöntemlerin geliştirilmesi ve özellikle içme suyu kalitesinin artırılmasına yönelik çalışmaların sürdürülmesi oldukça önemlidir. Ayrıca NOM'ler, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli substratları da yapılarına bağlayarak farklı etkilere yol açabilirler [2].

NOM kaynaklı kirliliklerin sulardan giderimi için adsorpsiyon, çökeltme ve filtrasyon gibi klasik yöntemlerin yanında ileri oksidasyon teknikleri gibi pek çok yöntem uygulanmaktadır. Bu tez kapsamında sularda bulunan en yaygın NOM'dan olan hümik asitin (H.A) fotokatalitik olarak etkin bir şekilde yıkımı hedeflenmiştir.

H.A' lar sudaki sistemlerde önemli rol oynamaktadır. Ağır metal, pestisit gibi organik kirleticilerle kompleks oluşturabilirler. Bunlar özellikle mutajenik ürünlerin öncülerindedir. Suyun dezenfeksiyonu için kullanılan klor ile reaksiyona girerek kanserojen ürünler olarak bilinen organoklorür bileşiklerini oluştururlar. H.A genellikle çözülmüş organik karbonun %90'ını temsil eden yüzey sularındaki çözülmüş organik maddenin büyük kısmını oluşturur. H.A'in henüz tek bir formülle gösterilmeyen, iyi tanımlanmamış yapıları söz konusudur. Genellikle karboksilik, karbolik, metoksil, hidroksil ve fenolik fonksiyon grupları içerir. Birçok ülkede H.A, klorlama öncesi alüminyum sülfat ile koagülasyon ve filtrasyon yoluyla sudan atılır. Bununla birlikte koagülasyon süreci iki temel dezavantaj getirmektedir. Öncelikle yüksek alüminyum içeren atık çökeltisi oluşmaktadır. İkinci nedeni H.A'nın gideriminden sonra suyun içerisindeki alüminyum derişiminin yüksek kalitede izlenmesi gerekir. Yapılan araştırmalar incelendiğinde H.A'yı sudan uzaklaştırma tekniği olarak heterojen fotokataliz etkili bir alternatif çözüml olarak görölmektedir [4].

Bu amaçla tez kapsamında;

- Heterojen fotokatalizör olarak kükürt katkılanmış TiO<sub>2</sub> nanopartikül sentezlendi. (S-TiO<sub>2</sub> NP)
- S-TiO<sub>2</sub> NP'leri kullanılarak bazik ortamda hidrotermal yöntemle S-TiO<sub>2</sub> nanotüpler sentezlendi. (S-TiO<sub>2</sub> NT)
- Sentezlenen bu heterojen fotokatalizörler X-ışınları difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM ve SEM-EDX), yüzey alanı için BET, yüzey yükü için zeta potansiyeli, gibi farklı teknikler kullanılarak karakterize edildi.
- S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'lerin sulu ortamdan hümik asiti fotokatalitik olarak parçalama koşulları (katalizör miktarı ışınlama süresi, pH, kirlilik derişimi ve ortamda bulunan diğer iyonların etkisi) optimize edildi. Fotokatalitik yıkım oranı, UV-Vis spektrofotometresi, toplam organik karbon analizi (TOC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile belirlendi.

Bilindiği gibi; TiO<sub>2</sub>'e metal veya ametal katkılanarak (doped) sadece UV bölgede değil aynı zamanda görünür bölgede de aktif TiO<sub>2</sub> fotokatalizörlerinin sentezi ve dirençli organik kirliliklerin fotokatalitik yıkımı için kullanımlarına ilişkin pek çok çalışma mevcuttur. Ancak bu araştırmalar incelendiğinde S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'ün H.A'nın fotokatalitik yıkımı için kullanımlarına yönelik çalışmalara rastlanmamıştır.

Bu tez kapsamında ayrıca, nanopartikül ve nanotüp olarak sentezlenmiş S-TiO<sub>2</sub>'in, hümik asit üzerindeki fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

H.A doğal organik maddelerin büyük bir bölümünü oluşturur ve içme suyunun klorlanması sırasında oluşan toksik ve kanserojen trihalometan bileşiklerinin temel öncüsüdür. Bu nedenle H.A'nın muamele edilmeden önce sudan uzaklaştırılması esastır. Yüzey, zemin, toprak sularında bulunan maddelerin bir kısmını doğal organik maddeler (NOM) içerir ve yüzey sularındaki NOM derişimi tipik olarak 0,1 mg/L'den 20 mg/L'ye kadar değişmektedir. H.A ise NOM'un ana bileşeni olarak çözünmüş organik bileşiklerin doğal sulardaki azot fraksiyonunu temsil eder. H.A bitkilerin ve hayvan kalıntılarının mikrobiyolojik, kimyasal ve fotokimyasal dönüşümünün bir ürünüdür. Aslında farklı bileşenlerin kompleks karışımlarıdır ve bunların belirli bir formül ile verilmesi oldukça güçtür. H.A'nın ana bileşenleri aromatik ve alifatik yapıların yanısıra karboksilik ve fenolik OH gruplarının ayrışmasından kaynaklanan bir elektriksiz negatif yük taşırlar. Bu nedenle su şebekelerinde özellikle su arıtım proseslerinde çevre veya sağlıkla ilgili problemler oluşturdukları için giderimleri önem taşır. Ayrıca mikroorganizma oluşumu için bir substrat olabilirler ve bu nedenle filtrasyon ünitesinde pıhtılaşma sorunlarına neden olurlar. İçme suyu taşıyan boru hatlarında biyolojik kirlenmelere de yol açabilirler. Bu nedenle doğal sulardan H.A'nın ortadan kaldırılması büyük önem taşır. 1980'li yıllardan beri toksik ve kirli suyun işlenmesinde etkili bir yöntem olarak önerilmiştir. Bu amaçla kullanılan farklı yarı iletkenlerden TiO<sub>2</sub> yüksek fotokatalitik etkinlik, düşük fiyat, toksik etkisinin olmaması ve kararlı yapısından dolayı birçok araştırmacı tarafından yaygın olarak kullanılan en popüler yarı iletkenlerden biridir.

TiO<sub>2</sub>, band-boşluk enerjisini ( $E_{bg}$ ) aşacak bir ışık enerjisi ile uyarıldığında değerlik bandında  $h^+$  oluşurken, iletkenlik bandında ise negatif yüklü  $e^-$  oluşmaktadır. Bu da sulu ortamda daha güçlü ve seçici olmayan hidroksil ve süper oksit radikallerinin ( $OH^\bullet$ ,  $O_2^\bullet$ ) oluşumuna neden olmaktadır.

Bu güçlü oksitleyiciler çok çeşitli organik kirleticilerin ve doğal organik maddelerin çabuk parçalanmasına ve mineralizasyonuna neden olur. Böyle bir sistemde kirleticiler karbondioksit ve suya kadar parçalanır [5]

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

X.Z. Li ve ark., [6] Kalsiyum ve magnezyum gibi katyonik iyon katkılanmış  $TiO_2$  ile H.A'ın fotokatalitik oksidasyonunu iyileştirmeyi amaçlamışlardır. Karanlıkta, farklı pH aralıklarında, kalsiyum içeren çözeltilerde H.A'ın  $TiO_2$  üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. H.A'ın  $TiO_2$  parçacıkları üzerine adsorpsiyonunda, elektrostatik etkileşim ve kalsiyum iyonu varlığının etkili olduğunu bulmuşlardır. H.A'nın UV ışık altında pH, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının derişimini fotokatalitik parçalanmasının bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar, H.A ve  $TiO_2$  arasındaki adsorpsiyon davranışının oksidasyon sürecinde çok önemli rol oynadığını göstermiştir. Oksidasyonun, katyon derişiminin artırılmasıyla nötr pH'da da artabildiğini göstermişlerdir.

Radwan Al-Rasheed ve ark., [7] Yaptıkları çalışma da ilk kez, H.A'nın fotokatalitik oksidasyonunu, tuz oranı önemli derecede yüksek sularda araştırmışlardır. Katalizörler olarak;  $TiO_2$  (Degussa P25),  $TiO_2$  (Anataz),  $TiO_2$  (Rutil),  $TiO_2$  (mezogözenekli) ve ZnO dispersiyonlarını kullanmışlardır. Işık kaynağı olarak orta basınçlı cıva lambası kullanılmıştır. H.A'nın  $TiO_2$  ile fotokatalitik yıkımının en iyi asidik pH da gerçekleştiği görülmüştür.

Seul-Yi Lee ve ark., [8] son zamanlarda, biyolojik arıtma, pıhtılaşma, çökeltme teknikleri, Fenton oksidasyon prosesi ve ileri oksidasyon teknikleri gibi birçok su arıtma teknolojisinin atık sularda ki etkinliğini karşılaştırmalı olarak değerlendirmişlerdir. Bu makale de Seul-Yi Lee ve arkadaşları ileri oksidasyon tekniğinin daha kullanışlı ve etkili bir yöntem olduğunu savunmuşlardır. Çalışmada özellikle, yarı iletken  $TiO_2$  fotokatalizörüne, metallerin veya ametallerin katkılanmasıyla, farklı morfolojilerde  $TiO_2$ 'ler elde edilmiş ve ayrıca hibrit  $TiO_2$ /nanokarbon kompozitler hazırlanmıştır.

Weronika M. Swiech ve ark., [9] H.A'nın diğer teknolojik alanlarda kullanımını göz önünde bulundurmuşlar ve çevrenin önemli bir bileşeni olan toprak açısından büyük önem taşıdığını göstermişlerdir. Bununla birlikte yapısı, kolloidal özellikleri, büyük ölçüde molekülerin karmaşıklığı ve diğer bileşenlerle oluşturdukları kompleksler tartışma konusu olmaya devam etmektedir. Bir sınıf olarak, H.A'nın heterojen türlerin, supramoleküler yapılar içerdiği kabul edilir.

H.A'nın alt fraksiyonlarına ayrılması için deneyler, Sigma-Aldrich'ten bir ticari H.A örneği, nötr pH'ta deiyonize suda art arda çözülmüştür. Çözelti ve katı hal yaklaşımları ile karakterize edilmiştir. Bulgular, bu basit yaklaşımı kullanarak, H.A'nın farklı polarite ve suda çözünürlüğe sahip kovalent olmayan şekilde bağlanmış türler içerdiğini göstermiştir. Çözünür ve çözünmez fraksiyonlar, özellikle katı hal özellikleri <sup>13</sup>C NMR, IR spektroskopisi ve TGA sonuçları ile karşılaştırılmıştır ve daha yüksek karbonil ve aromatik içeriklerle karakterize edildiği görülmüştür.

H. Joolaei ve ark., [5] H.A, doğal organik maddelerin büyük bir bölümünü oluşturur ve içme suyunun klorlanması sırasında oluşan toksik ve kanserojenik trihalometan bileşiklerinin ana öncüsüdür. Bu nedenle, hümik asidin işlemden önce sudan elimine edilmesi önemlidir. Bu çalışma da, bir foto reaktörde UV ışığı ile ışınlanan perlit granülleri (TIP) üzerinde immobilize edilmiş TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarını kullanarak humik asidin (H.A) fotokatalitik bozunmasını araştırmayı amaçlamışlardır. Kaplanmış perlit örnekleri, bir ticari TiO<sub>2</sub> tozu kullanılarak bir daldırma kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin özellikleri taramalı elektron mikroskopu teknikleri ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, TiO<sub>2</sub>'nin yapısında önemli bir değişiklik olmadığını göstermiştir. Göreceli bir üniform morfolojik yapı gözlemlendiği rapor edilmiştir. Çalışmada pH, ayrıca oksidant ilavesi, H.A derişimi ve ışık yoğunluğu gibi bazı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak nispeten uzun bir sürede önemli miktarda H.A'in parçalanabileceğini göstermiştir. Deneylerden elde edilen en iyi sonuç, 120 dakika ışınlama süresi, pH=4, 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ve 2 mg/L H.A başlangıç derişimi için elde edilmiştir.

Pengkang Jin ve ark., [10] H.A'in farklı pH değerlerinde alüminyumla pıhtılaştırılma süreçlerini araştırmışlardır. Sonuçlar, doğrusal kompleks reaksiyonunun, pH<7'de alüminyum ve hümik asit arasında meydana geldiğini ve pH, <2'den 6'ya yükselirken reaksiyon hızının arttığını ortaya koymuştur.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektrumları analizi ile H.A grupları, pH 5'de düşük Al dozunda seçici bir kompleksleşme olduğunu açıkladı; bunun muhtemelen aktif olan fonksiyonel grupların koordinasyonundan kaynaklandığını rapor etmişlerdir.

Gelecekte H.A ve metal pıhtılaştırıcıları arasındaki etkileşimin mekanizmasını analiz etmek için umut verici bir yol sağlandığını belirtmişlerdir.

Sara Cravanzola ve ark., [11] TiO<sub>2</sub>'nin kükürt katkısı üzerine, 673 K'da kükürtün doğal TiO<sub>2</sub>'ye kıyasla sistemin özelliklerini etkilemedeki rolünü vurgulamak için yapmışlardır.

Bu çalışmanın odağı, numunelerin ayrıntılı kimyasal ve fiziksel karakterizasyonu yoluyla yüzey, yapı ve morfoloji özellikleri arasında bir ilişki bulmaktır. Özellikle, TEM görüntüleri, H<sub>2</sub>S etkisinin TiO<sub>2</sub> partiküllerinin yapısı ve yüzey kusurları üzerindeki etkilerinin doğrudan ve anında kanıtı için basit bir araç sağladığı görülmüştür. Ayrıca, spektroskopi analizlerinden, kükürt katkılı TiO<sub>2</sub> örneklerinin saf TiO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında kendine has yüzey, optik özellikler kazandığını göstermişlerdir. Sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik etkileri metilen mavisi üzerinde başarıyla test edilmiştir.

Ankesh Bansal ve ark., [12] çalışmalarında, hümik asit, saf TiO<sub>2</sub> ve Ag katkılanmış TiO<sub>2</sub> varlığında fotokatalitik olarak giderilmeye çalışılmıştır. X-ışını difraksiyonu (XRD) ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP) analizi, gümüşün TiO<sub>2</sub> üzerinde katıldığını göstermiştir. X-ışını fotoemisyon spektroskopisi (XPS) çalışmaları, tüm Ag-TiO<sub>2</sub> örneklerinde Ag<sup>0</sup> varlığını gösterirken; Ag<sup>+</sup> iyonlarının olmadığını doğrulamıştır. Ag katkılanmış TiO<sub>2</sub> H.A'yı 40 dk içerisinde %90 parçalıyorken, saf TiO<sub>2</sub>'in ancak 60 dakika sonra H.A'i CO<sub>2</sub>'e dönüştürdüğü rapor edilmiştir. Bu sonuçlar Ag katkılanmış TiO<sub>2</sub> üzerinde h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> rekombinasyonlarının azaldığını göstermiştir. Mevcut çalışma % 1,0 Ag katkılanmasının hümik asidin bozunmasında optimum katkılama oranı olduğunu göstermiştir.

Sanly Liu ve ark., [13] UV-ışık altında TiO<sub>2</sub> kullanarak, H.A'nın fotokatalitik yıkımını çözünmüş organik karbon (DOC), moleküler ağırlık dağılımı ve trihalometan oluşum potansiyellerindeki (THMFP'ler) değişiklikler izlenerek incelemiştir. Reçineler kullanılarak fraksiyonlama işlemleri yapılmış ve fotokatalitik işlemlerin bir sonucu olarak H.A'in önemli ölçüde azaldığını ve artan ışınlama süresi fotokatalitik yıkımın daha da arttığı gözlenmiştir.

Yin Chen ve ark., [14] çevre dostu nanopartiküllerin, kararlı dispersiyonu, çevresel iyileştirme dahil çeşitli uygulamalar için önemlidir. Bu çalışmada, anataz ve rutil kristal yapıları olmak üzere iki tür TiO<sub>2</sub> nanopartikülünün (TNP) stabil dağılım mekanizmalarını, doğal olarak çözünmüş H.A içinde ve farklı pH'larda meydana gelen mekanizmalarını sistematik olarak incelemiştir.

Sonuç olarak, test edilen tüm pH'larda TNP'lerin humik asit H.A ile stabil dispersiyonunun ancak ultra-sonikasyon yardımıyla elde edilebileceği görülmüştür.

H.A ile dispersiyonun, test edilen üç pH'ta farklılık gösterdiği görülmüştür. Genel olarak H.A, TNP'lerin hidrodinamik çaplarını çok düşük derişimlerde dahi büyük ölçüde azaltmıştır.

Katalizör dispersiyonu, H.A derişimi 5 mg/L'yi aştığında göreceli olarak kararlı hale gelmiştir, bu da H.A derişiminin önemli olduğunu göstermiştir. TNP'lerin H.A ile dispersiyonunda yer alan mekanizmalar elektrostatik etkileşim, sterik engel ve hidrofobik etkileşimi içerir. Elektrostatik itmenin, baskın mekanizma olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen bulgular, TNP'lerin H.A, pH, ultra sonikasyon ve kristal yapılarının kombine etkilerinin stabil dispersiyonlar üzerindeki etkilerinin anlaşılmasını sağlar.

Peifang Wang ve ark., [15] fotoaktif TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının, UV ışınması altında sulu ortamda davranışlarını incelemişlerdir. UV ışınması olmadığı durumlarda, H.A TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarına bağlanarak, NP'ler arasındaki elektrostatik ve sterik itmelerde etkileşimin artmasına yol açtığından NP'lerin dispersiyon kararlılıklarının arttığı görülmüştür. Bu çalışmada ayrıca UV ışığının, TiO<sub>2</sub> NP'lerinin birikmesini açıkça etkilediğini göstermiştir. Yarım saatlik bir UV ışınımı partiküllerin pH 3,0'da 331,0 nm ila 1505,0 nm arasında toplanmasına neden olmuştur. Benzer şekilde, parçacıklar, pH 6,5'te 533,2 nm ila 1037,0 nm'de ve 9,0 pH'da 319,0 nm ila 930,0 nm'de aralığında dağılmıştır. Işınlama süresi de bu dağılımlarda etkilidir. Ayrıca, H.A'nın fotokatalitik bozulmasının, çalışmada TiO<sub>2</sub>'in sulu ortamdaki davranışlarında etkin olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, UV ışınlamanın, suda aktif bir NP'nin davranışlarını ve böylece biyolojik kullanılabilirliklerini etkilediğini göstermiştir.

Xinhu Tang ve ark., [16] fotokatalizörlerin yüksek fotokatalitik aktivite ve görünür ışık altında da aktif olmalarında NP'lerin yapılarının değiştirilmesinin büyük rol oynadığını göstermişlerdir.

Son zamanlarda, kükürt katkılı, titanyum folyoların potansiyostatik anotlanması ile yüksek dereceli nanotüpleri başarıyla üretmişlerdir. Hazırlanan diziler, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetre, X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak karakterize edilmiştir.

UV diffüz reflektans spektroskopisi (UV-DRS) ve fotoelektrokimyasal ölçümlerin sonuçlarına göre dikey olarak yönlendirilmiş nanotübüler dizilerin, 10 nm'lik bir duvar kalınlığı ile açıkça göstermektedir.

380° C'de kalsinasyondan sonra, orijinal TiO<sub>2</sub> nanotüpüler, amorf bir yapıdan 324.6 J/g'lik bir kristalizasyon enerjisiyle anataz fazına dönüştürülmüştür. Ayrıca H<sub>2</sub>S buharı ile, TiO<sub>2</sub> nanotüplerinde oksijen atomu bölgelerine kısmen S katkılanması yapılmıştır.

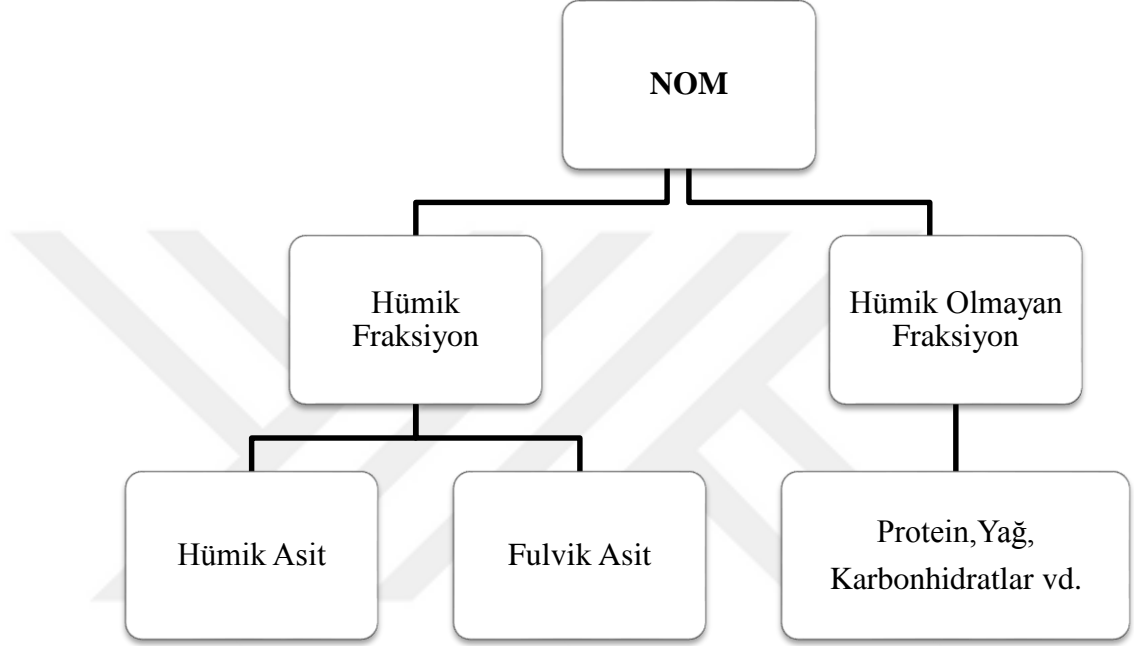
Karakterizasyon çalışmaları O-Ti-S bağları XRD ve XPS analizleriyle desteklenmiştir. kükürt katkılanmış NT'nin düşük enerji bölgesine kayması sağlanmıştır. Çalışmada UV-DRS ve foto-akım ölçümleri ile 650 nm'ye kadar görünür ışık altında aktif oldukları gösterilmiştir.

Xiwang Zhang ve ark., [17] yeni bir TiO<sub>2</sub> nanotel membranı, hidrotermal sentez-filtrasyon yöntemi kullanılarak başarıyla üretilmiştir. Membran üniform kalınlığa sahip olup, başka şekil modülleri oluşturmak için de esnektir. Bu nanotellerin çapı 20-100 nm olup birkaç mikrometre ile onlarca mikrometre arasında değişen tipik uzunluklar gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub> nanotel zarının gözenek büyüklüğü yaklaşık 0,05 m dir. TiO<sub>2</sub> nanotel membranı, sudaki hümik asidin bozunması üzerine ticari TiO<sub>2</sub> partikülleri ile (Degussa P25) ile benzer fotokatalitik aktivite sergilemiştir. TiO<sub>2</sub> nanotel zarı, eşzamanlı bir filtreleme ve fotokatalitik oksidasyon yoluyla sırasıyla %100 ve % 93,6'lık hümik asit parçalanma oranları elde edilmiştir.

### 3. KURAMSAL TEMELLER

#### 3.1 Doğal Organik Maddelerin (NOM) Sınıflandırılması

Kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olan doğal organik maddelerin sınıflandırılmasında, çeşitli yaklaşımlar öne sürülmüş ve bu doğrultuda çalışmalar yapılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. NOM'lerin Sınıflandırılması

Şekil 3.1'deki verilen sınıflandırmada hümkik Asit (H.A) ve fulvik asit (F.A) karboksilik gruplar içeren hidrofobik ve fenolik bileşiklerdir. Diğer taraftan hümkik olmayan fraksiyon daha hidrofiliktir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, aminoasitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal olarak iyi belirlenmiş bileşikleri içerirler [3]. Fulvik asit tüm pH değerlerinde çözünürken, hümkik asit için düşük pH değerlerinde çökme veya pıhtılaşma görülmektedir. Genellikle hümkik asitler, fulvik asitlerden daha fazla hidrojen, karbon, azot, sülfür ve daha az oksijen içerirler. NOM'lerin fraksiyonları ve kimyasal karakteristikleri, çeşitli doğal sular için farklılıklar gösterebilir

### 3.2 Hümik Maddeler

Hümik maddeler genel olarak; doğal yollardan meydana gelen, renk olarak sarıdan siyaha değişebilen yüksek molekül ağırlıklı heterojen, kararlı organik yapılardır [2]. Hümik maddelere ilişkin yapılan tanımlar, yapısının oldukça karmaşık ve değişken olmasından dolayı genel tanımlardır. Hümik maddelerin oluşum mekanizmaları tam olarak bilinmemekle birlikte, geçmişte yapılan çalışmalarla hümik madde yapılarının esas olarak aromatik olduğu kabul edilmiştir. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında C-13 NMR sonuçlarına göre alifatik yapıların da mevcut olduğu görülmüştür [18]. Uzun zincirli hidrokarbon yapılarının olması hidrofobik özelliğini artırır. Hümik maddeler başlıca azot ve oksijen içeren gruplarla çapraz bağlı alkil-aromatik iskeletlerden oluşur. Bu yapılardaki temel fonksiyonel gruplar: karboksilik asit, fenolik ve alkolik hidroksil, metoksil, karbonil, metil, keton ve [3,5] gibi polar fonksiyonel grupların mevcut olması hümik maddelerin sudaki çözünürlüklerini sağlar.

Tatlı su kaynaklarında bulunan NOM'ların en önemli sınıfından olan hümik maddeler, kirletici olarak değerlendirilmemelerine rağmen su arıtma işlemlerinin birincil hedefidir. Çünkü; istenmeyen renk, tat oluşturmaları ve özellikle metal iyonlarını adsorbe etmeleri hümik maddelerin içme suyundaki olumsuz etkileri arasında bulunur. Dahası NOM' un dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunda öncül etkilerinin olduğu yönünde kanıtlar da vardır. Özellikle suların klorlanması sırasında oluşan kompleksler ve bunun sonucunda oluşan toksik etkilerden dolayı birçok ülkede H.A düzeylerinin kontrol altına alınmasına yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır [20].

Çizelge 3.1' de özellikleri verilen H.A renk ve koku sorunlarına katkıda bulunan sudaki hümik maddenin temel bileşenidir. Hümik maddeler de trihalometanlar gibi kanserojenik ürünlerin habercisi olarak bulunur. Bu nedenle belirli bir eşğin altındaki sularda hümik maddelerin giderilmesi gereklidir. H.A biyodegradasyonu ve yüzey aktif karbon adsorpsiyonu nispeten yavaş işlemlerdir ve dolayısıyla verimsizdir. Heterojen fotokataliz, sulu çözeltiden H.A 'nın eliminasyonu için etkili bir alternatif çözümdür. Kirleticileri degrade etmekle kalmayıp aynı zamanda CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve mineral asitleri mineralize eden iyi bilinen bir fotokatalisttir.

Bununla birlikte elektron ve delik çiftlerinin hızlı birleşimi, fotokatalitik etkinliği sınırlar. Üzerindeki metal - ametal yüklenmesi elektron- delik rekombinasyonunu baskılayarak arttırmak için kullanılmıştır [12].

İleri oksidasyon teknikleri (advanced oxidation processes-AOP) sularda bulunan NOM'ları sadece sudan ayıran ve başka bir ortama aktaran veya faza dönüştüren pıhtılaşma, iyon değişimi, filtreleme, membran teknolojileri, adsorpsiyon gibi geleneksel tekniklere kıyasla organik maddeleri tamamen parçalayarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürdüğü için oldukça etkin alternatif yöntemlerdir. İleri oksidasyon teknikleri arasında heterojen yarı iletken fotokatalizörlerin (ZnO, CdS vd..) kullanıldığı teknikler son 20 yıldır oldukça yoğun çalışılmaktadır.

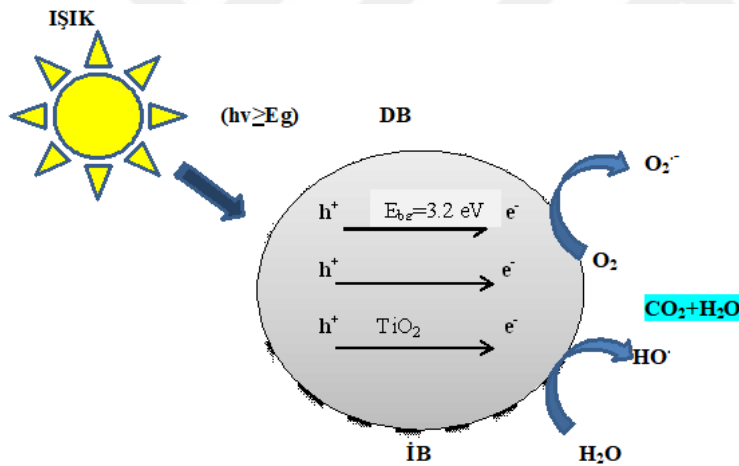
**Çizelge 3. 1.** Hümik maddelerin özellikleri [44]

<i>Element bileşimi</i>	<i>Yaklaşık% 50 C,% 5 H,% 45 O; az miktarda N olup S bulunmamaktadır.</i>
<i>Kül içerik</i>	Tipik olarak %0.5' ten az
<i>Moleküler ağırlık aralığı</i>	1-100 kDa
<i>Saflık</i>	Karmaşık karışım
<i>Yapı</i>	Tam olarak belirlenememiştir.
<i>Fonksiyonel gruplar</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aromatik ve alifatik karboksilik Asitler</li> <li>• Fenolik OH ve alifatik OH</li> <li>• Karbonil grupları</li> <li>• Çok sayıda aromatik halka</li> <li>• Alifatik zincirler</li> <li>• Kinon / hidrokinon mevcut</li> <li>• Özellikle bağlı metallerin izleri Fe ve Al</li> </ul>
<i>Çözünürlük</i>	Suda çözünmez. pH ile çözünürlük artar.
<i>Diğer özellikleri</i>	Yüzey aktiftir. Metallerle kompleks oluşturur.

### 3.3 Heterojen Fotokatalizör Olarak TiO<sub>2</sub>

Fotokatalizör olarak kullanılan TiO<sub>2</sub> yarı iletkenler içerisinde ayrı bir öneme sahiptir. Çünkü; anataz yapıdaki; kimyasal ve biyolojik olarak inerttir, mekanik olarak dayanıklıdır ve uygun band-boşluk enerjisine ( $E_{bg}= 3.2$  eV) sahip olduğu için çok iyi bir fotokatalizördür ve düşük maliyetlerle elde edilebilir. Anataz yapılı, nano boyutlu partiküller halinde kullanıldığı gibi, farklı yüzeylere ince film uygulamaları şeklinde de kullanılmaktadır. Ticari, nispeten küçük yüzey alanı, hacim oranı ve UV-A ışık altında fotokatalitik veriminin düşük olmasından dolayı bazı dezavantajlara sahiptir.

Sudan hidrojen üretimi için bir referans fotokatalizör olarak değerlik bandından iletkenlik bandına elektronik uyarımlar için UV ışığı (290- 400 nm) gerektiren nispeten büyük bir bant boşluğuna ( $E_{bg}$ ) (Anataz için 3,2 eV ve rutil için 3,0 eV) sahiptir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik süreçleri

$E_{bg}$ 'yi aşmak için ışık spektrumunun ancak küçük bir kısmı kullanılır. Özellikle görünür bölgede (400-800 nm) yeni bant boşluğu oluşumu, TiO<sub>2</sub>'nin özelliklerini geliştirmek için büyük önem taşımaktadır.

Bu nedenle nanopartikül olarak sentezlenerek boyutu düşürülmekte ve böylece hem yüzey alanı artırılmaya çalışılmakta hem de farklı metal veya ametal katkıları ile UV ışık altında da etkin TiO<sub>2</sub>'nin sentezi amaçlanmaktadır.

Bununla birlikte artan ciddi enerji krizi ve fosil yakıtların neden olduğu çevre kirliliği, çevre dostu alternatif enerji kaynakları aramaya yol açmıştır. Buna göre  $TiO_2$ 'nin  $E_{bg}$  enerjisini spektrumunu görünür ışık bölgesine kaydırmak ve böylece enerji üretimi amacıyla kullanmak için de çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir.  $TiO_2$ 'e farklı pek çok metal veya ametal katkılanarak güneş ışığı altında farklı amaçlar için kullanımı halen yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [21].

Ankesh vd. [12] da H.A parçalanması gümüş katkılı varlığında fotokatalitik olarak incelenmiştir. Ag-kullanılarak parçalanmanın mümkün olduğu görülmüştür. Bu gözlem, gümüş gibi metallerin kaplamasının bir elektron-hole rekombinasyonunu önleyerek redoks reaksiyonunu arttırabilfiğini doğrulamaktadır. Gümüş yüklemesi arttıkça redoks reaksiyonu için fotokatalizör yüzeyi üzerinde az sayıda aktif alan mevcuttur.

$TiO_2$  anataz, brookit ve rutil olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır ve her bir yapı farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Rutil ve anataz yapılı aynı kristal yapıya sahiptirler ve yaygın olarak kullanılmalarına rağmen atomik düzenleri farklıdır. Rutil daha kompakt yapıdadır, dolayısıyla bağıl yoğunluğu, kırılma indisi yüksektir, opak ve ışığı yüksek oranda saçtıkları için UV koruyucularda kullanılır. Anataz yapıdaki ise; pigment, gaz sensörü, enerji depolama, ışığa maruz kaldığında voltaj/elektrik üretme ve sulu ortamda bulunan dirençli organik kirliliklerin fotokatalitik yıkımı için çevresel arıtmada fotokatalizör olarak kullanılmaktadır ve bu konularda günümüzde çok sayıda çalışma yapılmaktadır [22-24].

$TiO_2$  fotokatalizörünün diğer yarıiletkenlere göre daha fazla tercih edilmesinin sebebi;

- Sulu ortamda ışığın etkisiyle oluştukları  $OH\cdot$  ve  $O_2^{\cdot-}$  radikalleri, ortamdaki organik molekülleri parçalayarak tamamen  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'ya dönüştürebilirler,
- Diğer metal oksit fotokatalizörlere göre toksisitesi daha düşüktür,
- Tekrar kullanılabilir,
- Sentezi aşamasında metal veya ametal katkılanarak etkinliği, UV bölgeden görünür bölgeye kaydırılabilir. Böylece aktivasyon için güneş ışığından faydalanılabilir.
- Sentezi sırasında yüzey özellikleri ve yüzey polariteleri değiştirilebilir,
- Nano boyuta indirgenerek yüzey alanı genişletilebilir ve fotokatalitik aktivitesi iyileştirilebilir.

TiO<sub>2</sub> morfolojisi ağırlıklı olarak nano boyutta partiküller, nano tüp, tel, çubuk ve mezo gözenekli yapılar gibi farklı yapılar içerebilir. Son yıllarda nano yapıları TiO<sub>2</sub>'in sentezinde; hidrotermal, reflaks, solvotermal, sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, elektrobiriktirme, sprey piroliz yöntemi gibi pek çok farklı yöntemler kullanılmaktadır.

Bilindiği gibi malzemenin büyüklüğü nano boyuta indirildiğinde;

- Kuantum davranışları ve fiziksel özellikleri kesikli bir değişim göstermektedir.
- Nano yapılarda elektronlar birkaç nm'lik alana hapsediklerinden, yapının geometrisine bağlı olarak yeni kuantumlaşmalara uğramakta, yapının bilinen mekanik ve elektronik özellikleri değiştirmektedir.
- Yapının büyüklüğüne ve atom geometrisinin ayrıntılarına göre fiziksel ve kimyasal özellikleri sonradan bağlanan metal veya ametal bir atomun cinsine ve bağlanma geometrisine göre çok farklı ve olağanüstü davranışlar sergilemektedir.
- Anataz yapıları, nano boyutlu partiküller halinde kullanıldığı gibi, farklı yüzeylere ince film uygulamaları şeklinde de kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda bir boyutlu nanotüplerin sentezi oldukça önem kazanmıştır. Çünkü nanotüpler,
- Partikül yapıdaki yarı iletkenlere göre daha geniş yüzey alanı sağlayabilir,
- Kristaller arası temasları azaltabilir,
- Daha düzenli elektron aktarımını sağlayabilir,
- Fotokatalitik aktiviteyi artırabilir ve
- Başlangıç malzemesi olarak kullanılan yarı iletkenlere göre daha fazla hidroksil grubu içermelerinden dolayı, daha iyi "iyon adsorpsiyon" özelliklerine sahiptirler.

Nanotüpe dönüştürülmesiyle iyileştirilen bu özelliklerin fotokatalizör, sensör ve solar seller başta olmak üzere daha pek çok farklı alanda uygulanmasına olanak sağlamaktadır. Tek boyutlu yapıda olan nanotüplerin duvar kalınlıkları çoğunlukla 20 ve 80 nm arasında çapları ise 100 nm den daha fazladır [25]

### **3.4.Nano TiO<sub>2</sub> 'in Sentez Yöntemleri**

#### **3.4.1 Reflaks metot**

Reaksiyonun geri soğutuculu bir sistem içerisinde gerçekleştiği bu metotta, çözücünün kaynama noktasına yakın bir sıcaklığa kadar ısıtılan ve bu sıcaklıkta sabit bırakılan bir yağ banyosu içine daldırılmış geri soğutucuya bağlı cam balon içinde gerçekleşir.

Reflaks sistem, oksijeni serbest kalmasına izin verirken, suyun buharlaşmasını önlemektedir. Diğer metotlar arasında (hidrotermal, elektrobirikim, solvotermal, sprej piroliz, sol- jel, kimyasal buhar biriktirme) en büyük avantajı ise düşük sıcaklıkta, kalsinasyon basamağına ihtiyaç duyulmadan nano yapıya sahip taneciklerin elde edilebilmesidir [26].

#### **3.4.2 Hidrotermal metot**

Heterojen kimyasal bir reaksiyonun çözücü ortamında sabit basınç ve sıcaklık altında gerçekleşmesi işlemidir. 150-250 °C arasında gerçekleşir. Sentez kapalı ortamda yapılır. Madde kaybı olmaz [27].

#### **3.4.3 Solvotermal metot**

Solvotermal yöntem hidrotermal yöntemle oldukça benzerdir. Fakat burada reaksiyon sulu ortamda gerçekleştirilmez, organik çözücüler kullanılır. Bununla birlikte reaksiyon hidrotermal yöntemden daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Solvotermal yöntemde nanopartiküllerinin boyut ve şekil dağılımı, kristalinitesi daha iyi kontrol edilebilir [27]

#### **3.4.4 Sprej piroliz metodu**

Nanoyapılı üretmek için bir diğer kimyasal teknik ise sprej piroliz yöntemidir. Sprej piroliz yönteminin en büyük avantajı, oldukça düşük maliyetlerle birkaç nanometreden, birkaç yüz nanometreye kadar çok geniş bir yelpazedeki çap oranına sahip toz halindeki sentezlenebilmesidir. Bu yöntemde parçacıklarının boyutu proses koşullarına ve materyallerine bağlı olarak belirlenmektedir. TiCl<sub>4</sub> ün yanması

ekzotermik bir tepkime olduğundan, başlangıç reaktörünün haricinde reaksiyonun devam etmesi için sadece küçük bir yakıt yeterli olmaktadır [27].

#### **3.4.5 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodu**

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi reaktan gazların kimyasal reaksiyonu ve ayrışmasını içerir. Bu biriktirme yöntemi homojen gaz fazı reaksiyonları içermektedir. Bu metotta termal enerji ile kaplama odasındaki gazlar ısıtılır ve biriktirme reaksiyonu başlatılır; akış oranı, gaz biriktirme, biriktirme sıcaklığı, basınç ve biriktirme odası geometrisi, istenen maddenin nano yapısını elde etmek için birikmenin kontrol edilebilirliğini sağlayan işlem parametreleridir [28].

#### **3.4.6 Elektrobirikim metodu**

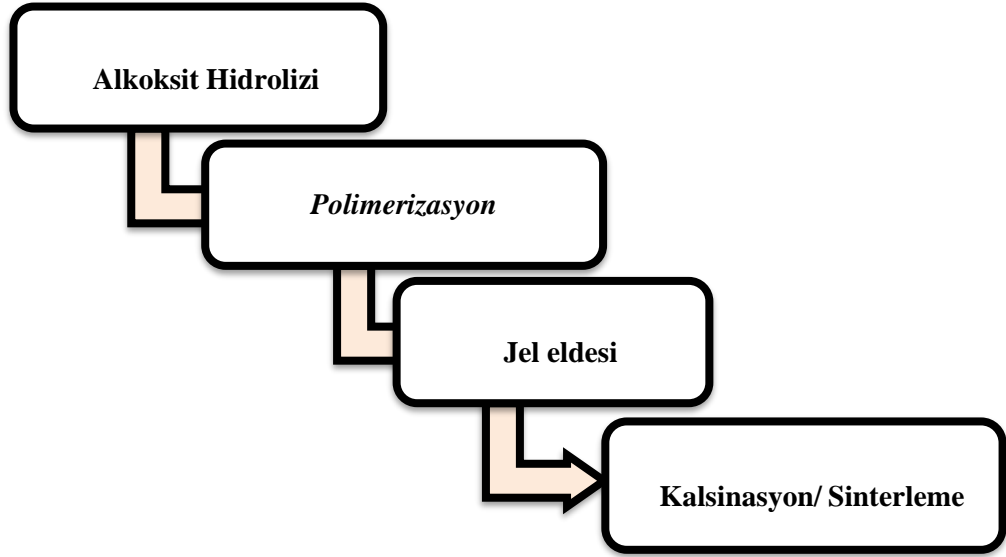
Bu metotta genellikle katotta indirgenme etkisiyle metalik yüzeyin kaplanması için kullanılır. Kaplanacak olan substrat biriktirilecek olan metal tuzunu içeren çözeltiye daldırılır ve katot olarak kullanılır. Metalik iyonlar katota çekilerek metalik forma indirgenir.

Nanotoz sentezini etkileyen parametreler;

- Eklenen asit ve baz katalizör tipleri,
- Solvent tipi,
- Su miktarı
- Reaksiyon sıcaklığı gibi çeşitli deney parametreleri kontrol edilerek izlenebilir [28].

#### **3.4.7 Sol-Jel yöntemi**

Yüksek saflıkta nano boyutlu materyal için başlangıç maddesi olarak metal alkoksit kullanılır. Şekil 3.3' de gösterildiği gibi alkoksit çözeltilerine belli oranlarda asit eklenmesiyle sol, sole su eklenmesiyle jel oluşmaktadır. İnorganik metal tuzlarının hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarıyla oluşturulur. 500 °C' den büyük sıcaklıklarda 30-100 nm boyutunda TiO<sub>2</sub> partikülleri hazırlanabilir [29].



**Şekil 3.3.** Sol jel yönteminin işlem basamakları

### 3.5. Nanotüpler

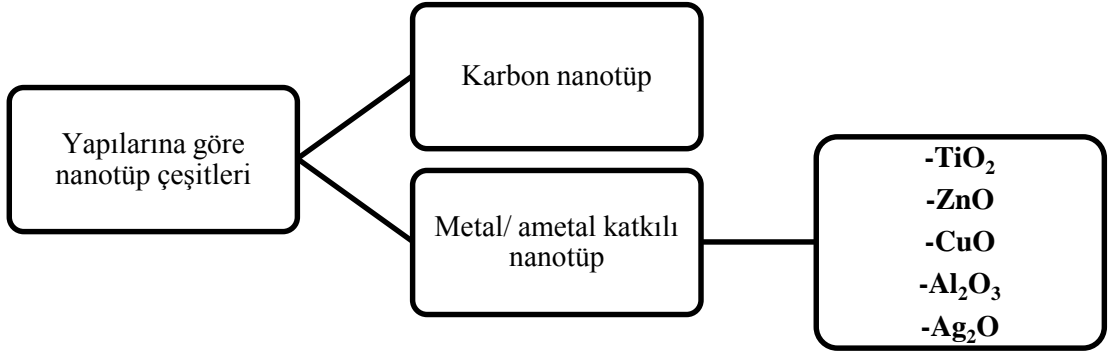
Nanotüpler grafen düzlemi dediğimiz örgülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşmaktadır.

Titanyum dioksit nanotüplerin substrat yardımıyla üretimi ilk kez Hoyer (Mar 1996) tarafından yayınlanmıştır. nanotüpler tek boyutlu yapıda olup duvar kalınlıkları çoğunlukla 20 ve 80 nm arasında çapları ise 100 nm den daha fazladır.

Kristalize nanoparçacıklar arasındaki bağlantıların yapısal düzensizliği serbest elektron saçılımında bir artışa neden olmakta, dolayısıyla da elektron hareketliliği düşmektedir. Bu ise gelişmiş güzel bir şekilde yayılmış olan nanoparçacıkların oluşturmuş olduğu düzensiz yapı boyunca seken elektronlar tarafından sınırlandırılmış bir yük taşımaya yol açmaktadır. Şekil 3.4’de yapılarına göre nanotüp çeşitleri şematik olarak verilmiştir [30].

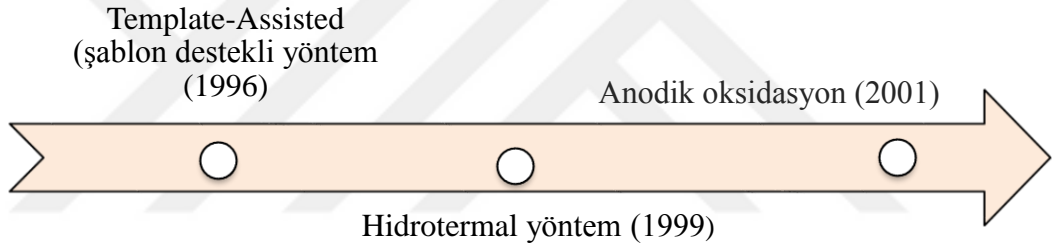
Titanyum dioksit nanotüplerin;

- Mükemmel optik geçirgenliği,
- Yüksek kırılma indisi,
- Kimyasal kararlılığı,
- Yüksek spesifik yüzey alanı
- İyon değiştirilme yeteneği,
- Fotokatalitik gibi özelliklerin nanopartiküle göre iyileştiği öngörülmektedir.



**Şekil 3.4.** Yapılarına göre nanotüp çeşitleri

Literatür çalışmalarına bakıldığında nanotüplerin 3 farklı yöntemle sentezlendiği görülmektedir. Bu yöntemler aşağıda Şekil 3.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 3.5.** TiO<sub>2</sub> nanotüplerin elde edilme yöntemleri

### 3.5.1 Şablon destekli yöntem ile TiO<sub>2</sub> esaslı nanotüplerin sentezi

Bu yöntemle;

- Sert şablon aracılığıyla oluşturulan nanotüplerin boyutları, şablonların boyutu tarafından kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Şablondan üretilen nanotüpler genel olarak seçici kimyasal aşındırma veya termal bozunma ile şablonun çıkarılmasından sonra elde edilir.
- Nanotüpler elektrokimyasal biriktirme metodunda polimetil metakrilat (PMMA) kalıp ile oluşturulmuş ve anodize alüminyum oksit (AAO) zarla çevrelenmiştir. Şablon malzemesi olarak anodik AAO zarı kullanılarak çok duvarlı anataz nanotüpler üretilir [31].

Bu yöntemle elde edilen NT'lerin; gözenek çapı genellikle 10-400 nm arasında olup boyları 50-600 nm dir. Nanotüplerin çapı, uzunluğu, duvar kalınlığı, duvar aralığı sentez koşulları ile ayarlanabilir. Ayrıca çok duvarlı nanotüplerin sentezi de sağlanabilir. Çizelge 3.2'de bu yöntemin uygulanmasıyla elde edilen nanotüplerin özellikleri görülmektedir [31].

**Çizelge 3. 2.** Pozitif ve negatif şablon yöntemi ile TiO<sub>2</sub> NT'lerin sentezi ve ürün özellikleri

Şablon kategorileri	Türleri □ Öncüler □ Şablon	Hazırlama yöntemleri □ Şablon □ Nanotüpler	NT boyutları Do: Dış çap Di: İç çap L: Uzunluk
Pozitif şablon	Amorf  (AAO) (> 3 saat) PMMA çubukları	İki aşamalı anotlama  Şablon tabanlı elektrokimyasal biriktirme işlemi.	Di = 70-100 nm Do = 140-180 nm L = 8 m
Negatif şablon	Titanyum (IV) izopropoksit  AAO	Şablon bazlı gaz fazı Atomik katman birikimi.	Do = 80-100 nm L = 30 m

### 3.5.2 Elektrokimyasal anotlama yöntemi ile TiO<sub>2</sub> esaslı nanotüplerin sentezi

Bu yöntemde nanotüp oluşturması istenen materyal, asidik bir elektrolit içerisine daldırılarak kontrollü olarak oksitlenmeye bırakılır. TiO<sub>2</sub> nanotüplerin anodik oksidasyon ile Ti folyodan, florür iyonları içeren çözeltiden sentezi ilk olarak Grimes ve arkadaşları tarafından 2001 yılında rapor edilmiştir [32]. Grimes ve ekibi bu çalışmaları sonucunda farklı anodizasyon gerilimleri için boyları 200-400 nm, çapları ise 22-76 nm şeklinde değişen farklı ebatlarda nanotüpler üretmişlerdir. Çizelge 3.3'de bu yöntemle sentezlenen nanotüplerin özellikleri verilmiştir [31].

**Çizelge 3. 3.** Elektrokimyasal anotlama yöntemiyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> NT'lerin sentez koşulları ve ürün özellikleri

Anodizasyon kategorileri	Türleri □ Titanyum □ Elektrolitler	Anodizasyon koşulları	NT boyutları Do: Dış çap Di: İç çap L: Uzunluk
Hidroflorik asit (HF) esaslı Elektrolitler (birinci nesil)	Ağırlıkça%0.5-3.5 HF sulu çözelti.  Ağırlıkça% 1 HF sulu çözelti	Voltajlar: 10-40 V Süre: 20 dak - 6 saat  Voltajlar: 20 V Süre: 45 dak.	D=60 nm L=250 nm  D=40-110 nm L=1 m
Su bazlı elektrolit içeren Florür iyonu (ikinci nesil)	1 M'de ağırlıkça % 3 NH <sub>4</sub> F, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi.	Voltaj: 20 V Süre: 30 dak - 3 saat	D = 90 nm L = 0.7-2.5m Duvar kalınlığı = 20 nm
Organik çözücü elektrolit içeren Florür iyonu (üçüncü nesil)	Titanyum folyo ağırlıkça% 0.55 NH <sub>4</sub> F, etilen gliserol içinde %1 H <sub>2</sub> O veya 0,7 ağırlık% 'si NH <sub>4</sub> F, gliserolde % 9,3 H <sub>2</sub> O  Glikol içinde 0.09 M V ve % 2 (v/v) V veya 0.27 M NH <sub>4</sub> F ve etilen içinde % 45 (v / v) H <sub>2</sub> O Glikol	Voltajlar: 5-40 V Süre: 15-300 dak.  Voltajlar: 10-40 V Süre: 1 saat.	Di= 15-53 nm Do= 45-67 nmL= 1-3 m Duvar kalınlığı = 7 nm  D= 30-219 nmL= 0.5-5.9 m Duvar kalınlığı= 10-25 nm

### 3.5.3 Hidrotermal yöntem ile TiO<sub>2</sub> esaslı nanotüplerin sentezi

Bu yöntemle NT'lerin sentezinde; her ne kadar başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de, diğer şartların kontrolü ile birlikte (sıcaklık, pH, basınç) istenilen özellikler elde edilebilmektedir. Bu teknikte sıcaklık, basınç, pH gibi parametreler değiştirilerek istenilen boyutta ve morfolojide nano kristaller üretmek mümkündür. NT'lerin 100-180°C sıcaklıklar arasında elde edildiği bilinmektedir. pH, sıcaklık, süre, başlangıç malzemeleri nanotüp oluşumunu etkileyen diğer önemli parametrelerdir. Çizelge 3.4'te bu teknikte elde edilen nanotüplerin sentez koşulları ve oluşan ürünlerin özellikleri verilmiştir [31].

**Çizelge 3. 4.** Hidrotermal yöntemle hazırlanan TiO<sub>2</sub> NT'lerin sentez koşulları ve ürün özellikleri

Yardımcı yöntemler	Hidrotermal reaksiyon şartları	NT boyutları Do: Dış çap Di: İç çap L: Uzunluk
Konvansiyonel hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"><li>• 10 M NaOH içinde 5 g TiO<sub>2</sub> tozu</li><li>• 150 °C'de 20 saat</li><li>• 0.1 M HCl ile asit yıkama</li></ul>	Do= 9 nm Di= 6 nm L= 0.3-3.0 m
Ultrasonik temelli hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"><li>• 30 mL 10 M NaOH'de 150 mg TiO<sub>2</sub> tozu</li><li>• Karışım 280 W'de 60 dakika sonike edildi</li><li>• 110 °C 4 saat süreyle</li><li>• 0.1 M HCl ile yıkama</li></ul>	Do= 5 nm Duvar kalınlığı= 1.3 nm L= 200-300 nm
Mikrodalga temelli hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"><li>• 25 ml 10 M NaOH içerisindeki 0.5 g rutil TiO<sub>2</sub></li><li>• Mikrodalga gücü, 200 °C'de 45 dakika boyunca</li><li>• 0.1 M HCl ile yıkama</li></ul>	Di = 3-5 nm Do = 8-10 nm L = 100-500 nm

Çizelge 3.5'te ise hidrotermal yöntemle NT'lerin sentezine etki eden parametreler görülmektedir.

**Çizelge 3. 5.** Başlangıç materyallerinin, alkali çözeltisinin ve hidrotermal koşulların nanotüplerin morfolojisi üzerine etkileri

Başlangıç malzemeleri (faz, parçacık boyutu)	Alkali çözeltisi türleri ve derişimleri	Hidrotermal koşullar (Sıcaklık, süre)	NT boyutları Do: Dış çap Di: İç çap L: Uzunluk
Rutil toz, 120-280 nm	10 M NaOH	10 °C, 48 saat	Nanotüpler, Do = 7-11 nm
		125 °C, 48 saat	Nanotüpler, Do = 8-12 nm
		150 °C, 48 saat	Nanotüpler, L = 50-200 nm, Di = 2-3 nm, Do = 8-15 nm
		180 °C, 48 saat	Nanorodlar, D = 40-120 nm
Anataz, >% 95, 112 ± 1 nm	9 M NaOH	160 °C, 2-8 saat	Ortalama Di= 3.7 ± 0.7 nm, Ortalama Do= 9.4 ± 1.7 nm,
Rutil, >% 93, 320 ± 10 nm		160 °C, 4 saat	Ortalama Di= 3.6 ± 0.7 nm, Ortalama Do= 9.8 ± 1.5 nm.

### 3.5.4 Solvotermal yöntemle TiO<sub>2</sub> esaslı nanotüplerin sentezi

Solvotermal yöntem hidrotermal yöntemle oldukça benzerle birlikte, solvotermal yöntemde reaksiyon sulu ortamda gerçekleştirilmez, organik çözücüler kullanılır. Bununla birlikte reaksiyon hidrotermal yöntemden daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Solvotermal yöntemle nanopartiküllerinin sentezinde boyut ve şekil dağılımı, kristalite oranı daha iyi kontrol edilebilir.

Yukarıda verilen sentez yöntemlerinin herbirinin avantaj veya dezavantajları vardır. Bu tekniklerin birbiriyle karşılaştırılması, üstünlükleri ve dezavantajları Çizelge 3.6'da topluca verilmiştir [31].

**Çizelge 3. 6.** NT'lerin sentezi için kullanılan mevcut yöntemlerin karşılaştırılması

Sentez yöntemleri	Avantajları	Dezavantajları	NT'ün özellikleri
Şablon destekli yöntem	Nanotüp ölçeği uygulanan şablon tarafından kontrol edilir.	Üretim süreci karmaşıktır (toz form) Üretim süreci sırasında tüp morfoloji yok olabilir. Şablonun çözünmesi nanotüplerin kirlenmesine neden olabilir.	(Toz form) sıralı diziler
Elektrokimyasal anodik yöntem	Pratik uygulamalar için daha uygun. Yüksek en-boy oranına sahip nanotüpler sentezlenir. Kapsamlı uygulamalar için uygundur. Voltaj, elektrolit, pH ve anodizasyon süresi ayarlanabilir.	Seri üretim sınırlıdır. Üretim aparatlarının gerekliliği. Geniş yüzey alanı iyi gelişmiş değil.	(İnce film) odaklı diziler
Hidrotermal yöntem	Nispeten miktarda büyük nanotüpler elde etmek için kolay bir yoldur. Elde edilen ürünün tamamen saf olması. Düşük sıcaklıklarda uygulanabilir olduğu için enerji tasarrufu sağlanması.	Reaksiyon süresi uzun tutulmalıdır. Yüksek konsantrasyonlu sodyum hidroksit eklenmesi gerekir. Uniform boyutu yakalamak zor.	(toz formu) Rastgele hizalama

### **3.6. Sentezlenen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler**

#### **3.6.1 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dispersif X-ray spektroskopisi**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir numunenin yüzeyinin aydınlatılması için kullanışlıdır. Yüksek enerjili bir elektron ışını, kontrastı ve sinyal-gürültü oranını iyileştirmek için genellikle ince bir altın veya platin filmi ile kaplanmış bir numunenin yüzeyinde tarar. Işın, numunenin yüzeyinde tararken, numune ile elektron ışını arasındaki etkileşimler, numune yüzeyinde veya yakınında yayılan farklı tipte elektron sinyalleriyle sonuçlanır.

Bu elektronik sinyaller, numunenin üç boyutlu görünen yüzey topografyasının bir görüntüsünü oluşturmak için monitörde toplanır, işlenir ve sonunda piksel olarak çevrilir. Numunenin yüzeyinde düşük enerjili ikincil elektronlar, tespit edilen en yaygın sinyaldir. Yüksek enerjili geri saçılmış elektronlar ve X ışınları, örnek yüzeyine ilişkin bilgi sağlayan, örnek yüzeyinden yayılır [36]. Fakat standart ve homojen bir yapı elde edilememiştir. Bu nedenle nanotüpün, nanopartiküle göre fotokatalitik etkinliği düşük sonuçlanmıştır.

SEM'i EDX ile birleştirerek, numune üzerindeki element dağılımını elde etmek mümkündür. Kirişten gelen bir elektron atomun iç kabuğundan bir elektrona çarptığında, boşalma alanını doldurmak için değerlik kabuğundan gelen bir başka elektron düşer. Farkın bir sonucu olarak, X ışını emisyonu olarak enerji açığa çıkar ve her atomun kendine has özellikleri olduğundan, X ışını ile dengelenen enerjiler hangi element olduğunu ortaya çıkarır. SEM EDX ile birleştirildiğinde, incelenen örnekte mevcut olan her element için bir görüntü oluşturulur [37].

#### **3.6.2. X- ışınları kırınım yöntemi (XRD)**

XRD, katı kristalli numunelerin yapısını belirlemek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Atomların kesin pozisyonlarını bilerek, bağlanma uzunluğu ve maddenin bağları arasındaki açı ortaya çıkarılabilir. Her kristal eşsiz kırınımına yol açar (desen). Bu kırınım deseni bir referans veri tabanı ile eşleştirilir ve böylece numunedeki bileşikler belirlenir.

XRD setindeki ana bileşenler, numuneyi ve detektörü tutan rotasyon cihazı olan X-ışını radyasyon kaynağıdır. Tespit edilen ışınlar, Bragg'in denkleminde yapıcı bir girişime neden olmaktadır. Buna Bragg kırınım yasası denir.

$$n\lambda = 2dhkl \sin(\theta)$$

n: Atom katmanlarının sayısıdır (kırınım mertebesi),

$\lambda$ , Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu,

dhkl: Kristal düzlemler arasındaki mesafe

$\theta$ : Düzlemin açısıdır.

Algılanan desenin yoğunluğu, X-ışınlarının kaç kristal düzlemine yansıtılabileceğine ve yapıcı bir girişim oluşturmasına bağlıdır. Numuneyi kristal düzlemlerinde daha derin bir seviyede ışınlamak için, gelen ışınlar açığı değiştirmek için dedektörle senkronize olarak döndürülür. Sonuç, numunenin hangi  $2\theta$  açıda yapıcı girişim verdiğini tanımlayan bir şemadır. Bu diyagram, gelen bileşikleri bulmak için bir referans veri tabanı ile manuel olarak karşılaştırılır. Referans veri tabanı tarafından verilen sonuçlar makul kabul edilmelidir. X – ışını Difraksiyon spektroskopisi (XRD), her bir kristal fazın parmak izi niteliğinde atomik dizilimlerine bağlı X – ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. X – ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numunenin bozunmasına imkan vermez düşük miktarda numunelerin bile ölçümü alınmasına olanak sağlar. Öğütülmüş katı numune üzerine X – ışını gönderilerek, kırılma ve verileri toplanır. Katının atomik düzeni, dalga boyunun büyüklüğüne karşılık gelen boşluklara sahiptir [38].

### 3.6.3 Yüzey yükü ve partikül boyut dağılımının belirlenmesi (Zeta sizer)

Zeta Potansiyel analizi, çözeltideki nanopartiküllerin yüzey yükünü belirlemek için kullanılan bir tekniktir (kolloidler). Nanopartiküller, nanopartikül yüzeyine ince bir ters iyon tabakası çeken bir yüzey yüküne sahiptir. Bu çift iyon katmanı, çözelti boyunca yayıldığı için nanoparçacık ile birlikte hareket eder. Çift katmanın sınırındaki elektrik potansiyeli, parçacıkların Zeta potansiyeli olarak bilinir ve tipik olarak +10 mV ile -10mV - arasında değişen değerlere sahiptir.

Katalizörlü ortamda parçacık ve moleküllerin büyüklük dağılımlarını belirlemek amacıyla dinamik ışık saçılma metodu kullanıldı (dynamic light scattering DLS).

#### **3.6.4. Yüzey alanının belirlenmesi BET ölçümü**

Yüzey alanını karakterize etmek için en yaygın olarak kabul edilen çok tabakalı adsorpsiyon izotermi, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett tarafından geliştirilmiştir. Partiküllerin boyutu küçüldükçe, yüzey alanının partikülün toplam hacmine oranı artar. Çoğu nanomalzemeler ağırlıklı olarak yüzey atomlarından oluşur. Brunauer, Emmett ve Teller'ın çalışması, Langmuir (1918) adsorpsiyon kavramını çoklu moleküler katmanlara genişletmiştir ve adsorpsiyon ölçümlerinin toplam yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı, mikro gözenek analizi gibi bir malzemenin fiziksel olarak ilgili özellikleri ile ilişkilendirilebilmesini sağlamıştır.

Bu yöntem de, sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarda ölçülür. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. ( $m^2 /g$ ) Yüzey alanını belirlemede genellikle  $N_2$  gazı kullanılır ve 77 K'de ölçülür. [52]

#### **3.6.5. Fourier Transform İnfrared Mikrospektroskopi (FTIR)**

FTIR ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin benzerliği, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatikliği belirlenebilir. Bir Fourier transformasyonu (matematiksel metot) uygulanarak veriyi zaman alanından frekans alanına aktarır. Farklı frekanslarda oluşan absorpsiyon sonuçları grafiğe geçirilir.

Absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar [53].

## 4.MATERYAL ve METOT

### 4.1 Materyal

Bu tez kapsamında; öncelikle fotokatalizör materyalleri sentezlendi. Bu amaçla ilk olarak reflaks yöntemle kükürt katkılanmış TiO<sub>2</sub> NP (S-TiO<sub>2</sub> NP) sentezlendi ve ardından bu NP' ler kullanılarak bazik ortamda hidrotermal yöntemle, S katkılanmış TiO<sub>2</sub> nanotüpler (S-TiO<sub>2</sub> NT) elde edildi. Yapıya S katkılanmasının temel amacı sadece UV bölgede değil aynı zamanda görünür ışık altında da (UV-A ışık) aktif TiO<sub>2</sub> NP'lerini elde etmektir. Sentezlenen bu materyallerin, XRD, SEM, EDX, FTIR, BET, partikül boyut dağılım analizleri ve zeta potansiyel ölçümleri yapılarak karakterizasyonları yapıldı. Sentezlenen S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'lerin fotokatalitik aktiviteleri ise doğal sularda bulunan organik kirliliklerden hümik asitin (H.A) fotokatalitik yıkımı için test edildi ve yıkım koşulları optimize edildi. Bu şekilde S-TiO<sub>2</sub> NP ile S-TiO<sub>2</sub> NT'ün H.A üzerinde fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması amaçlandı.

#### 4.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

S katkılanmış TiO<sub>2</sub> nanopartikül ve nanotüp sentezi ve hümik asit'in fotokatalitik parçalanmasında kullanılan reaktifler Çizelge 4.1 'de verilmiştir.

**Çizelge 4. 1.** Kullanılan kimyasal maddeler

Reaktifin adı	Formülü	Markası
Titanyum(IV) izopropoksit	Ti(OPri) <sub>4</sub>	Alfa Aesar
Humik asitin sodyum tuzu	C <sub>43</sub> H <sub>57</sub> O <sub>20</sub>	Sigma- Aldrich
2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck
Potasyum klörür	KCl	Merck
Etanol, (EtOH)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Lab-Kim
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Hidrojen klörür	HCl	Merck

#### 4.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları Çizelge 4.2’te topluca verilmiştir.

**Çizelge 4. 2.** Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

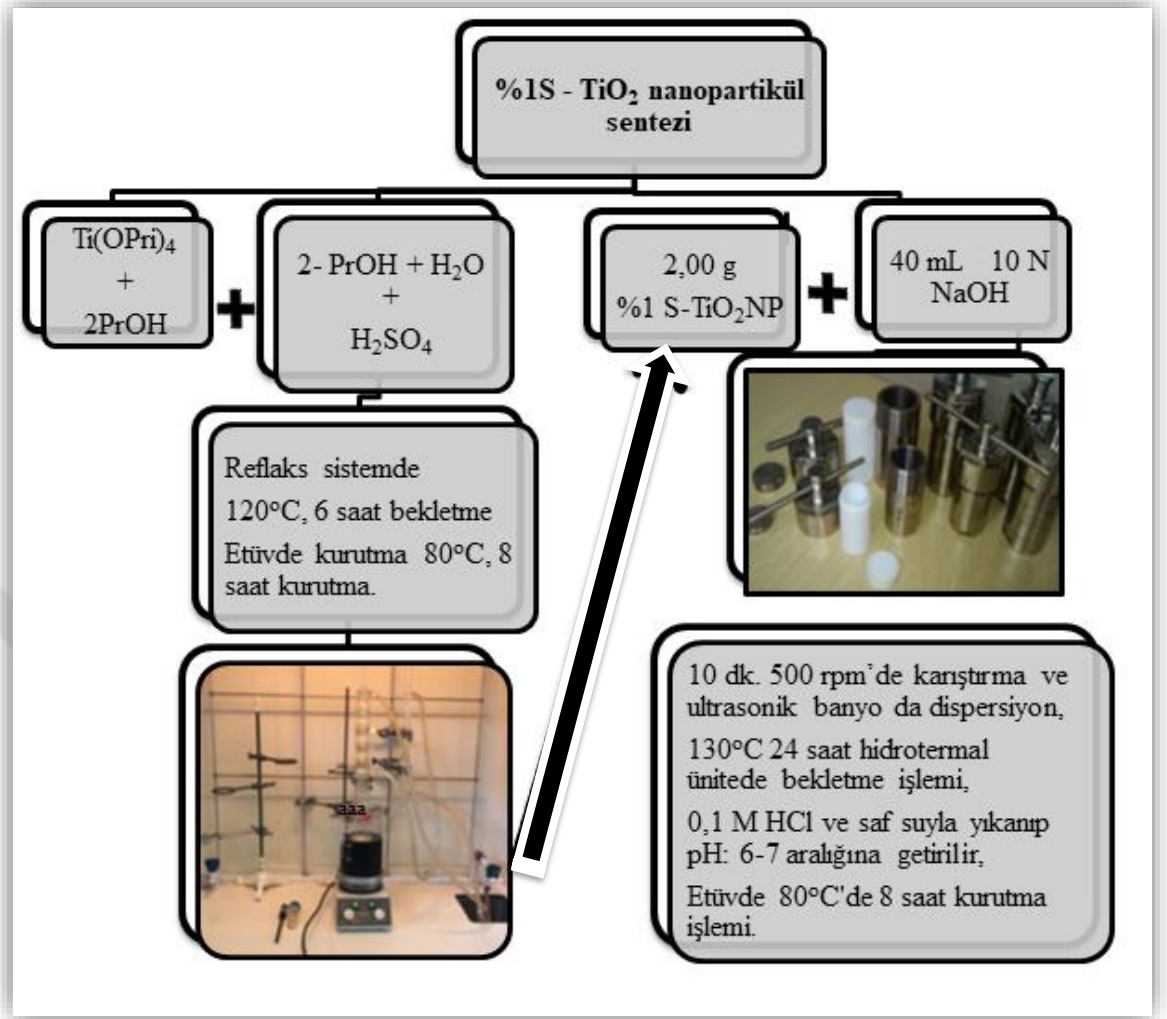
Cihaz adı	Markası	Kullanım amacı
Ultrasonik Banyo	Elma Transsonic-660/H	Sentezlenen nanotoz ve nanotüpün su içerisinde disperse edilmesinde kullanıldı.
Magnetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
pH metre	WTW Series pH 720	pH ölçümü işlemlerinde ve fotokatalitik çalışmalarda H.A’ın pH ayarlanmasında kullanıldı.
Vakum Etüvü	Binder VD 23	Sentezlenen katalizörlerin kurutulmasında kullanıldı.
Hidrotermal ünite	Berghof BTR-2000A	Nanotüplerin sentezi için kullanıldı.
Analitik terazi	Ohyo JL-180	Katalizör ve kimyasalların miktar olarak ölçülmesinde kullanıldı.
Santrifüj cihazı	Hettich Zentrifugen Universal 320R	Sentezlenen fotokatalizörlerin alkollü ortamdan uzaklaştırılması için ve UV-Vis, HPLC ve TOC analizlerinden önce çözeltileri katısından ayırmak amacıyla kullanıldı.
Işınlandırma Ünitesi	Erichsen SolarBox 1500	Fotokatalitik aktivite testlerinde kullanıldı.
Partikül Boyut Analiz Cihazı	Malvern Zeta-sizer Nano series Nano-ZS	Sentezlenen katalizörlerin sulu ortamda parçacık boyut dağılımının belirlenmesinde kullanıldı
UV/VIS Spektrofotometresi	Varian Carry 50	Fotokatalitik parçalanma sırasında H.A derişiminin belirlenmesinde kullanıldı.
BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Asap 2000	Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanıldı.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Dijital LEO-EVO 40	Sentezlenen katalizörlerin tanecik yapısının ve element dağılımının belirlenmesinde kullanıldı
TOC	Teledyne Tekmar TOC Torch	Fotokatalitik parçalanma sonrasında ortamda kalan C derişimini belirlemede kullanıldı.
HPLC	Agilent 1100 Series	H.A’ nın fotokatalitik yıkım sonrası sulu ortamdaki derişiminin izlenmesinde kullanıldı

## 4.2. Metotun Uygulanması

### 4.2.1. %1 S katkılanmış TiO<sub>2</sub> nanopartikül ve nanotüp sentezi

S katkılanmış nanopartiküllerinin sentezinde S kaynağı olarak farklı oranlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldı. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hem NP'lerin sentezinde katalizör olarak hem de S kaynağı olarak kullanıldı. Ancak daha önc (Erdemoğlu vd.,2014)'nin tamamlamış oldukları TÜBİTAK 111T124 nolu proje kapsamında farklı oranlarda S katkılanmış TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik aktivitesine yönelik çalışmalarda, en etkin S katkılama oranının %1 mol oranında sağlandığı görülmüştür. Bu nedenle bu tez kapsamında TiO<sub>2</sub>'e molce %1 S katkılama oranı dikkate alınarak reflaks yöntemle sentezler yapıldı. Daha sonra bu nanopartiküller kullanılarak hidrotermal ünite, bazik ortamda 180°C'de nanotüplerin sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen %1S katkılanmış nanopartikül ve nanotüp sentezi şematik olarak Şekil 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.1'da görüldüğü gibi %1S- TiO<sub>2</sub> NP sentezinde Ti<sup>4+</sup> kaynağı olarak Ti(OPri)<sub>4</sub>, kükürt kaynağı olarak da sülfürik asit kullanıldı. Reflaks sistemde kontrollü karışımı sonrası 120°C' de, 6 saatte NP'ler elde edildi. Bu şekilde yapılan sentez sonrası XRF ölçümlerinde nominal %1 S olacak şekilde teorik olarak hesaplanan S'ün ancak %0,45'nin kütlece TiO<sub>2</sub>'e katıldığı belirlenmiştir.

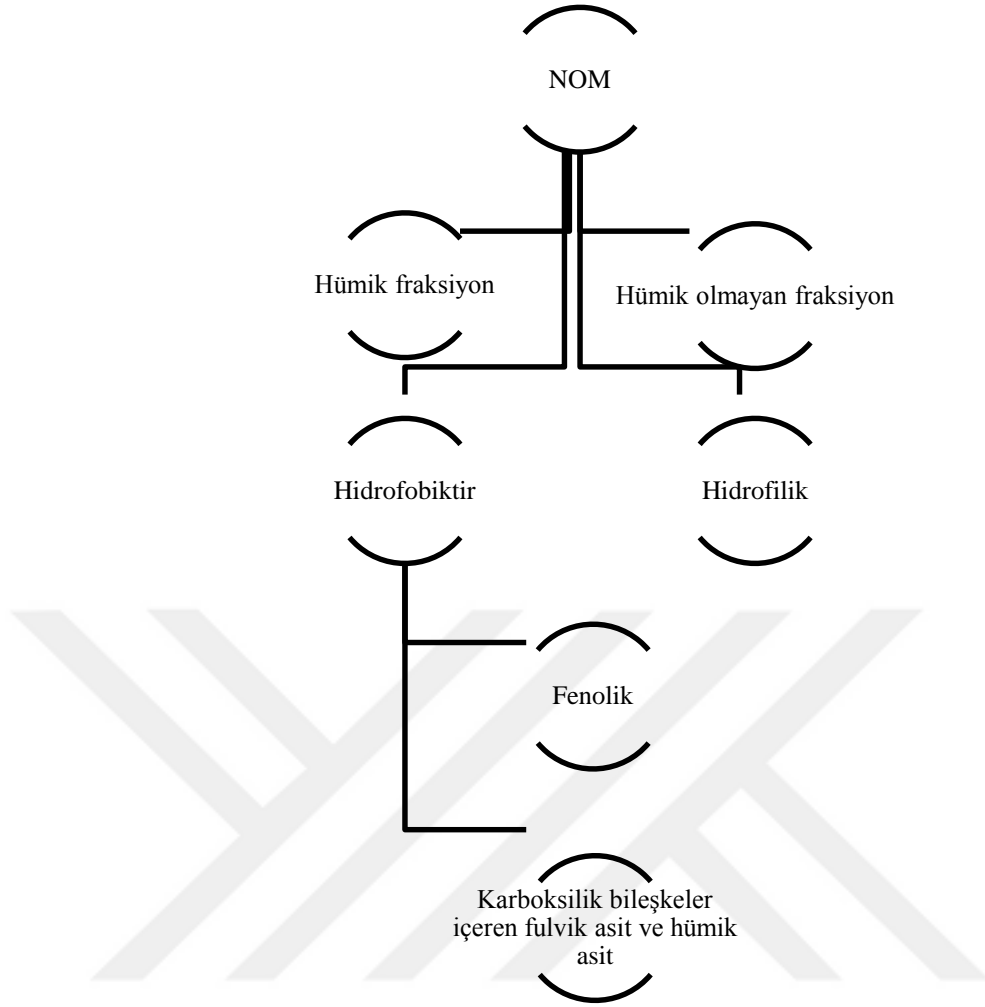


**Şekil 4. 1** %1 S katkılanmış nanopartikül ve nanotüp sentez şeması

Nanotüp sentezi için; sentezlenen %0,45 S katkılanmış TiO<sub>2</sub> NP'leri 40 mL 10 N NaOH içerisinde ultrasonik banyoda disperse edildi. Hidrotermal ünite içerisinde 180°C'de, 48 saat bekletilerek NT'ler sentezlendi ve ardından 0,1 M HCl ile yıkanarak pH: 6-7 aralığına getirildi. Etüv de 80°C'de 8 saat kurutma işleminin ardından S-TiO<sub>2</sub> NT'lerin karakterizasyonu yapıldı (Şekil 4.1).

#### 4.2.2. Hümkik asit (H.A) çözeltisinin hazırlanması

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi doğal organik maddelerden (NOM) olan H.A, sodyum tuzu formunda ticari olarak satılmaktadır. H.A doğrudan saf suda az çözündüğü için; H.A'in stok çözeltisi yüksek pH değerlerindeki suda çözülerek hazırlanmıştır.

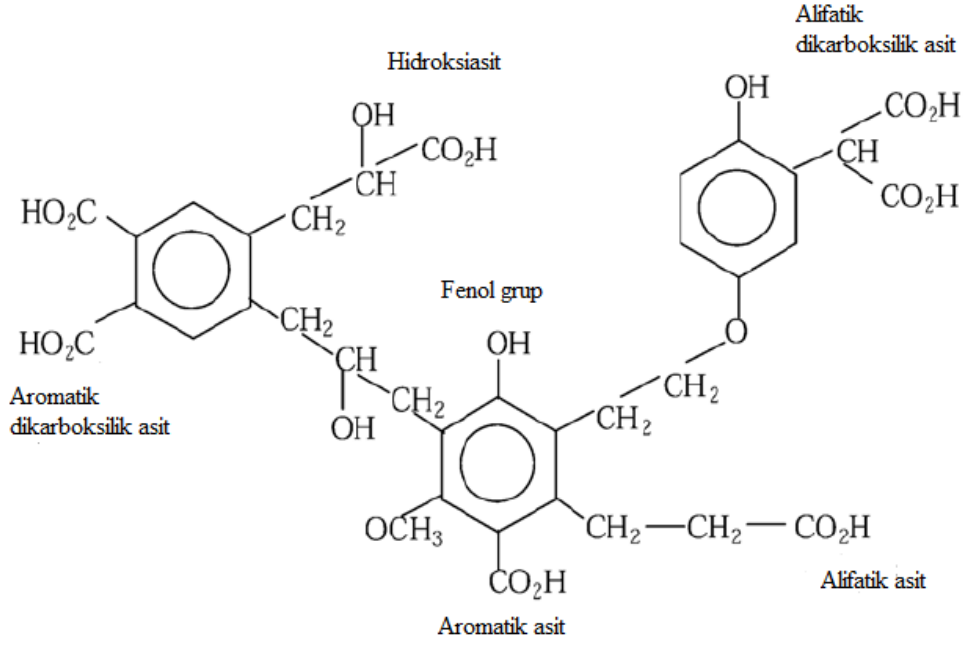


**Şekil 4. 2** NOM'lerin genel olarak sınıflandırılması

Şekil 4.2'de H.A'in de yer aldığı doğal organik maddelerin (NOM)'ların özellikleri şematik olarak verilirken H.A'in açık yapısı Şekil 4.3'de ve fiziksel özellikleri ise topluca Çizelge 4.3'de verilmiştir.

**Çizelge 4. 3.** Hümik asitin fiziksel özellikleri

<i>Yaygın adı</i>	<i>Hümik Asit</i>
<i>Kimyasal formülü</i>	$C_{43}H_{57}O_{20}$
<i>pH</i>	11 - 12
<i>Fiziksel görünümü</i>	Katı
<i>Renk</i>	Siyah – koyu kahverengi
<i>Koku</i>	Karakteristik bir kokusu var
<i><math>\lambda_{max}</math></i>	254 nm



**Şekil 4. 3** Hümik asitin kimyasal formülü [33]

Hümik asitin bütün stok ve standart çözeltileri ultra saf su ( $18,3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  elektrik direnci,  $0,055 \mu\text{S/cm}$   $25^\circ\text{C}$  için iletkenlik değeri) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler koyu renkli cam şişelerde veya koyu renkli polietilen saklama kapları içerisinde buzdolabında  $4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edildi.

Deneyleerde kullanılan tüm cam malzemeler, seyreltik  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ve ardından 3-5 kez saf su ile yıkandıktan sonra kullanıldı. Şekil 4.4' de H.A çözeltisinin hazırlanışı şematik olarak verildi.

1000 mg hümik asit hassas  
terazide tartılır.

1 L 0,1 M NaOH  
çözeltisi içerisinde  
çözülür.

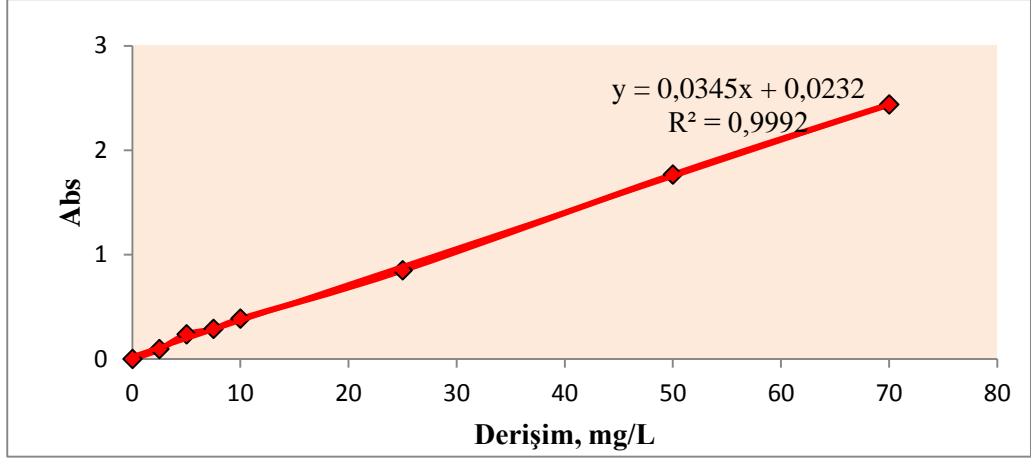
Çözeltide askıda kalan  
H.A varsa önlem amaçlı  
0,45 µm filtreden geçirilir.

Dolapta 4°C 'de  
saklanır.

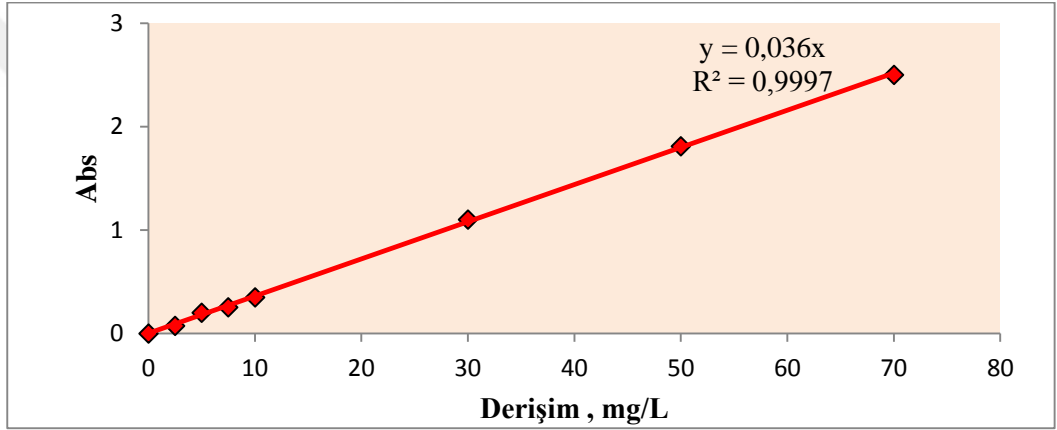


**Şekil 4. 4** Hümik asit stok çözeltisinin hazırlanması [34]

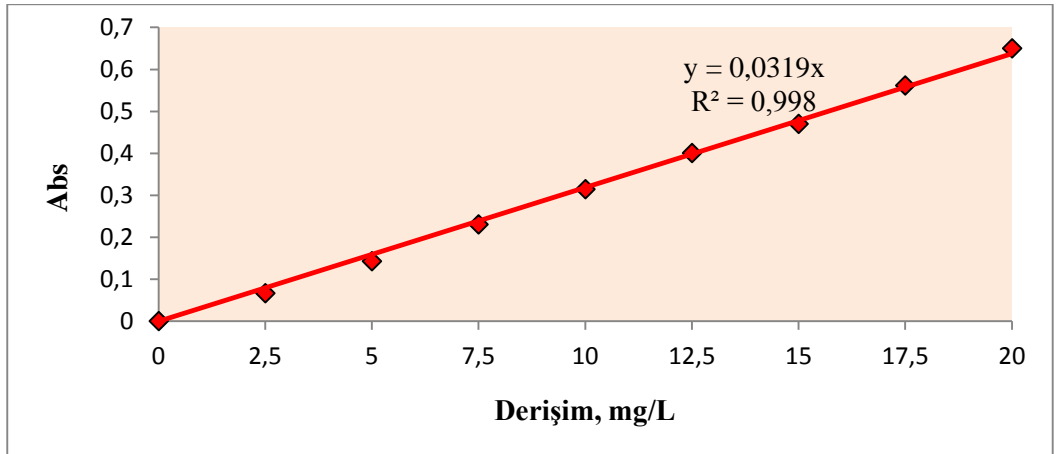
H.A standart çözeltilerini hazırlamak için öncelikle bazik ortamda 1000 mg/L H.A stok çözeltisi hazırlandı (Şekil 4.4). UV/Vis spektrofotometrik ve HPLC-DAD ölçümlerinde sol içermeyen bir seri H.A standart çözeltilerinin dışında; kalibrasyon grafiğini oluşturmak için; S-TiO<sub>2</sub> NP'den %0,075 (wt/v) oranında içeren sollar kullanılarak 2,5- 5,0- 7,5- 10,0- 25- 50- mg/L H.A içeren bir seri H.A standart çözeltileri hazırlandı. Ayrıca %0,025 (wt/v) oranında S-TiO<sub>2</sub> NT'den içeren sollar içerisinde 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 mg/L olacak şekilde H.A standart çözeltileri hazırlandı. Bazik ortamda çözülerek hazırlanan stok H.A çözeltisinin günlük olarak seyreltilmesiyle hazırlanan hümik asit standart çözeltilerinin pH'ı 5 getirildi. Bu şekilde sadece saf su kullanılarak ve ayrıca sentezlenen materyallerin solları içerisinde hazırlanan standart H.A çözeltilerine ait UV-Vis. Spektrofotometrik ölçümlerle elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7' de verilmiştir. Bu şekilde üç farklı kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında amaç; UV-Vis spektrofotometrik ölçümlerinde katalizörden gelen zemin sinyallerinin H.A'in absorbanı üzerine etkisini göstermektir.



Şekil 4. 5 UV-Vis spektrofotometresiyle, saf su içerisinde H.A standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği (pH:5,  $\lambda_{max}$ :254 nm)



Şekil 4. 6 UV-Vis spektrofotometresiyle, %0,075 wt/v S- TiO2 NP içeren ortamda H.A standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği (pH:5,  $\lambda_{max}$ :254 nm)



Şekil 4. 7 UV-Vis spektrofotometresiyle, %0,025 wt/v S- TiO2 NT içeren ortamda H.A standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği (pH:5,  $\lambda_{max}$ :254 nm)

### 4.2.3. Hümik asitin fotokatalitik yıkımı

Fotokataliz işlemleri, Erichsen Solar Box marka 1500 model ışınlama ünitesinde  $670 \text{ W/m}^2$  ışık gücünde yapılmıştır. Işınlama için Xe lamba kullanılmış olup, görünür bölgede yapılan fotokatalitik parçalamalar, örnek hücrelerinin üzerine UV bölgeyi kesen (cut-off) bir sarı filtre kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.8).

Fotokataliz işlemlerinden önce adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için katalizör içeren H.A çözeltileri karanlıkta bekletildi. Hümik asitin fotokatalitik yıkımı için öncelikle yıkım koşulları optimize edildi.

Işınlama işlemlerinden sonra H.A'in ortamda kalan derişimlerinin belirlenmesi amacıyla UV-Vis spektrofotometrik, HPLC-DAD ve TOC ölçümlerinden önce 9000 rpm' de 10 dk santrifüjleme işlemi yapılarak katalizörler çözelti ortamından ayrıldı. Optimum yıkım koşulları belirlenirken UV-Vis spektrofotometrik ölçümleri yapılmış olup; sonra belirlenen optimum yıkım koşullarında ayrıca HPLC-DAD ve toplam organik karbon TOC ölçümleri yapılarak H.A'in % parçalanma oranları karşılaştırıldı.



**Şekil 4. 8** Erichsen Solar Box,1500 model ışınlama ünitesi ve çözeltilerin konulduğu ışınlama kapları

Hümik asitin, öncelikle S-TiO<sub>2</sub> NP ile fotokatalitik parçalanma koşulları optimize edildi ve bu optimum koşullarda ayrıca S-TiO<sub>2</sub> NT ile fotokatalitik parçalanma verimine bakıldı. Bu şekilde sentezlenen katalizörlerin H.A üzerinde fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması amaçlandı. Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te optimum koşulların belirlenmesi için uygulanan deneysel koşullar ve bulunan en uygun değerler verilmiştir.

**Çizelge 4. 4.** H.A'ın S-TiO<sub>2</sub> NP ile fotokatalitik yıkımında uygulanan parametreler ve optimum değerler (Işın şiddeti 670 W/m<sup>2</sup>).

Uygulanan işlem parametreleri	Değerler	Parçalanma, %	Diğer koşullar	Amaç
Fotoliz, dk	30	6	pH: 5 Katalizör yok.	Doğrudan HA ışınlanarak, fotoliz sonucu ne kadar parçalandığı gözlemlendi.
	60	11		
	90	11		
	120	11		
pH etkisi	4	Çökme var.	Işınlama süresi: 240 dk HA: 20mg/L Kat. oranı: %0,075 wt/v	Değişen pH değerlerinin yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
	5	100		
	6	89		
	7	77		
Katalizör miktarı, %	0,025	22	Işınlama süresi: 180 dk pH: 5, HA: 20 mg/L	Farklı katalizör miktarları suda disperse edilerek 180 dk ışınlama yapıldı.
	0,05	61		
	0,075	75		
	0,1	77		
	0,25	Çökme gözlemlendi		
H.A derişimi, mg/L	0,5	Çökme gözlemlendi	Işınlama süresi: 240 dk pH: 5 Kat. oranı: %0,075 wt/v	Farklı HA derişimlerinin yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
	5	100		
	10	100		
	15	100		
	20	100		
UV ışık, süre, dk	25	82	pH: 5 HA: 20 mg/L Kat. oranı: %0,075 wt/v	Farklı ışınlama sürelerinin etkisini görmek amacıyla yapıldı.
	30	65		
	60	58		
	120	69		
Görünür bölge, süre, dk	180	95	pH: 5 HA: 20 mg/L Kat. oranı: %0,075 wt/v	Farklı görünür ışınlama sürelerinin etkisi sarı cam filtre kullanılarak yapıldı.
	240	51		
	360	55		
	480	61		
Organik matriks,- Tannik asit, mg/L	540	69	Işınlama süresi: 240 dk HA: 20 mg/L Kat. oranı: %0,075 wt/v	Organik maddelerin ve anyon katyon iyonlarının yıkım üzerine etkisini görmek için yapıldı.
	10	92		
Organik matriks, Gallik- asit, mg/L	20	70		
	30	29		
	10	100		
	20	89		
	30	15		

**Çizelge 4. 5.** H.A'ın S-TiO<sub>2</sub> NT ile fotokatalitik yıkımında uygulanan parametreler ve optimum değerler (Işın şiddeti 670 W/m<sup>2</sup>).

Uygulanan işlem parametreleri	Değerler	Parçalanma, %	Diğer koşullar	Amaç
Fotoliz, dk	30 60 90 120	6 11 11 11	pH: 5 Katalizör yok.	Doğrudan HA ışınlanarak, fotoliz sonucu ne kadar parçalandığı gözlemlendi.
pH etkisi	4 <b>5</b> 6 7 8	Çökme var <b>15</b> 16 Yıkım yok Yıkım yok	<b>Işınlama süresi:</b> 240 dk <b>HA:</b> 20mg/L <b>Kat. oranı:</b> %0,075 wt/v	Değişen pH değerlerinin yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
Katalizör miktarı, %	<b>0,025</b> 0,05 0,075 0,1 0,25 0,5	<b>19</b> 11 8 8 Yıkım yok Yıkım yok	<b>Işınlama süresi:</b> 240 dk pH: 5, <b>HA:</b> 20 mg/L	Farklı katalizör miktarları suda disperse edilerek 240dk ışınlama yapıldı.
H.A derişimi, mg/L	<b>5</b> 10 15 20 25 30	<b>13</b> 2 3 4 Yıkım yok Yıkım yok	pH: 5 <b>HA:</b> 5 mg/L <b>Kat. oranı:</b> %0,025 wt/v	Farklı HA derişimlerinin yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
UV ışık, süre, dk	120 240 360 <b>480</b>	4 17 33 <b>35</b>	pH: 5 <b>HA:</b> 5 mg/L <b>Kat. oranı:</b> %0,025 w/v	Farklı ışınlama sürelerinin etkisini görmek amacıyla yapıldı.
Görünür bölge, süre, dk	120 240 360 <b>480</b>	8 14 16 <b>2</b>	pH: 5 <b>HA:</b> 5 mg/L <b>Kat. oranı:</b> %0,025 w/v	Farklı görünür ışınlama sürelerinin etkisi sarı cam filtre kullanılarak yapıldı.
Organik matriks,- Tannik asit, mg/L	10 20 30	Yıkım görülmedi	<b>Işınlama süresi:</b> 240 dk <b>HA:</b> 5 mg/L <b>Kat. oranı:</b> %0,025 wt/v	Organik maddelerin ve anyon katyon iyonlarının yıkım üzerine etkisini görmek için yapıldı.
Organik matriks, Gallik- asit, mg/L	10 20 30	Yıkım görülmedi		

Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5. de verilen parametrelerle optimum fotokatalitik yıkım koşulları; fotokatalitik yıkım öncesi ve sonrası çözültide kalan H.A derişimlerinin  $\lambda_{max}=254nm$ 'de UV-Vis spektrofotometre ile ölçümesi ile belirlenmiştir. Optimum parametreler belirlendikten sonra H.A'in yıkım oranı ayrıca HPLC-DAD ve TOC ölçümleriyle desteklenmiştir.

H.A'in % parçalanma oranı; karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden sonra UV-Vis spektrofotometresiyle  $\lambda_{max}$ : 254nm'de belirlenen başlangıç derişimi ve fotokatalitik parçalanma sonrası çözültide kalan derişim ölçülerek aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

X: % fotokatalitik parçalanma

C<sub>0</sub>: Işınlama öncesi başlangıç H.A derişimi

C<sub>i</sub>: Işınlama sonrası H.A derişimi

$$X = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100$$

Işınlama öncesi ve sonrası çözültideki toplam organik karbon ölçümleri (TOC) ise TOC ölçümleri yapıldıktan sonra aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$X = \frac{C_0 - C_i}{C_0 - C_x} \times 100$$

C<sub>0</sub>: adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden sonra H.A çözültisi içerisindeki başlangıç karbon derişimi

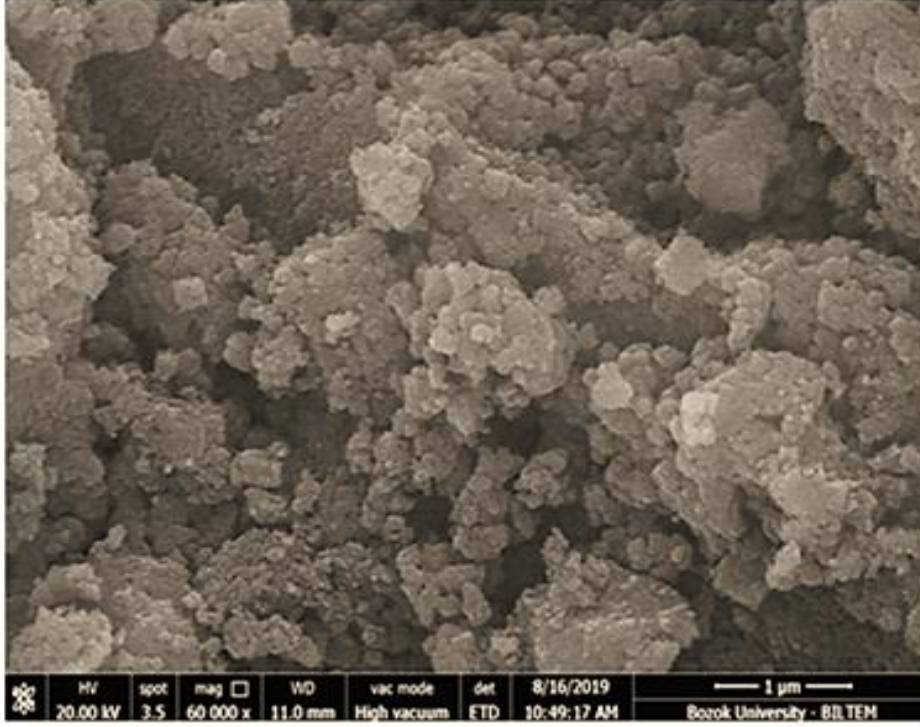
C<sub>i</sub>: H.A çözültisi içerisindeki ışınlama sonrası karbon derişimi

C<sub>x</sub>: Ortam matriksinin karbon derişimi

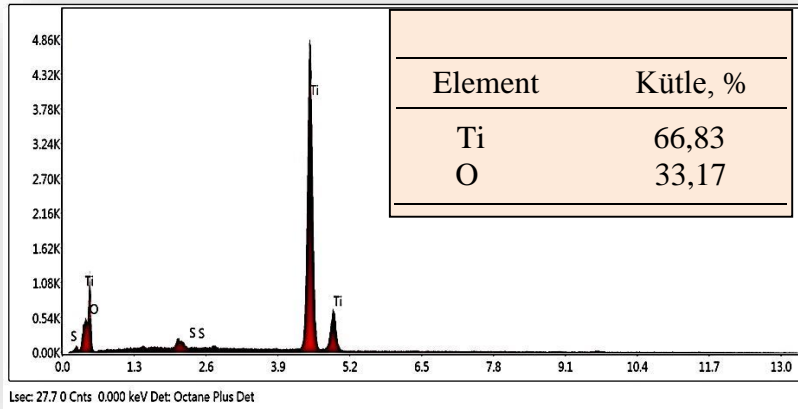
## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 5.1 Sentezlenen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonlarına Ait Bulgular

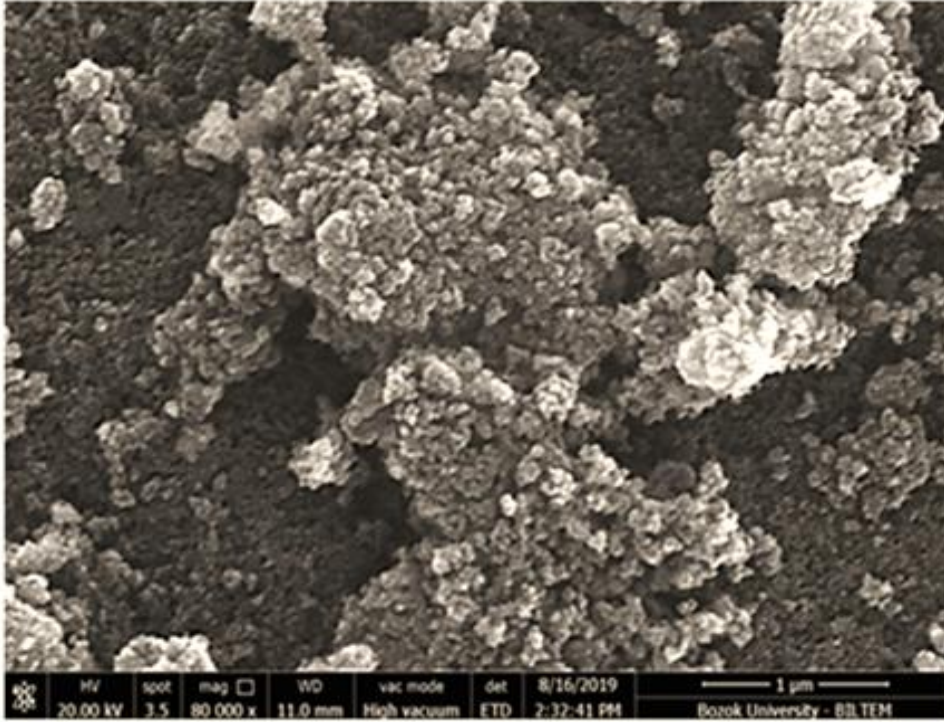
#### 5.1.1 FESEM analizleri



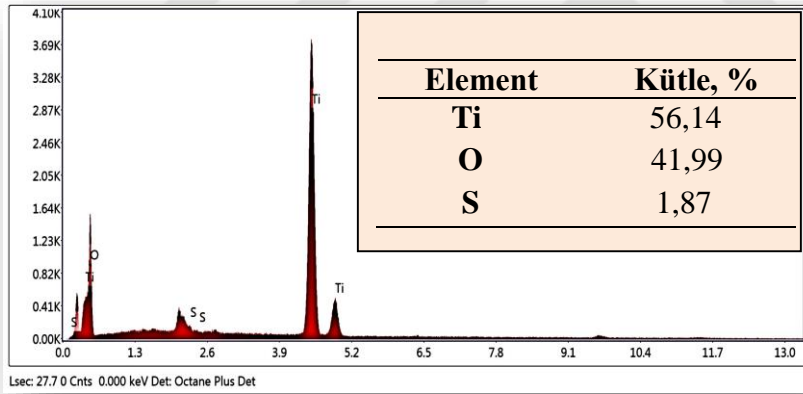
Şekil 5. 1 Saf TiO<sub>2</sub> NP'ün FESEM görüntüsü



Şekil 5. 2 Saf TiO<sub>2</sub> NP'ün'ün FESEM- EDX sonuçları



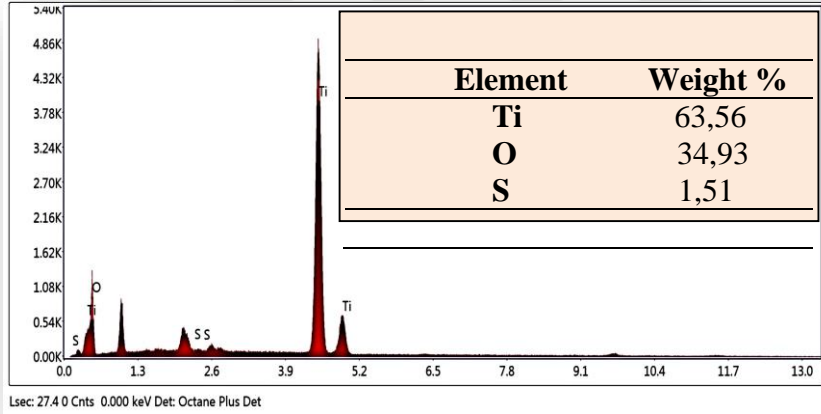
Şekil 5. 3 S-TiO<sub>2</sub> NP'ün FESEM görüntüsü



Şekil 5. 4 S-TiO<sub>2</sub> NP'ün FESEM- EDX sonucu



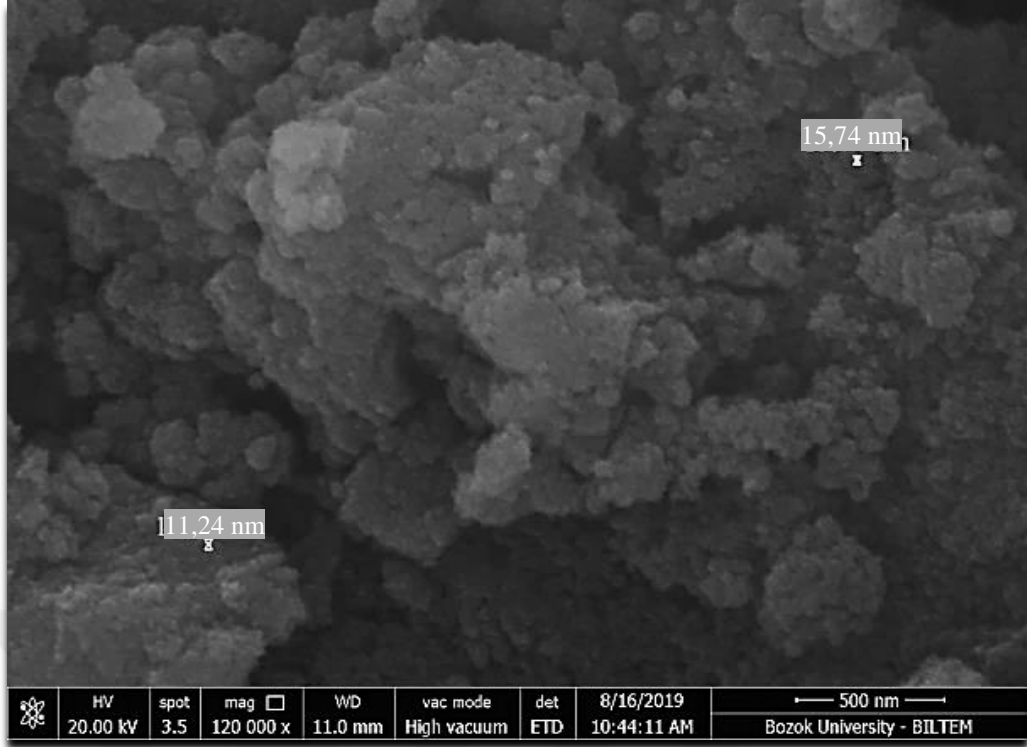
**Şekil 5. 5** S-TiO<sub>2</sub> NT'ün FESEM görüntüsü



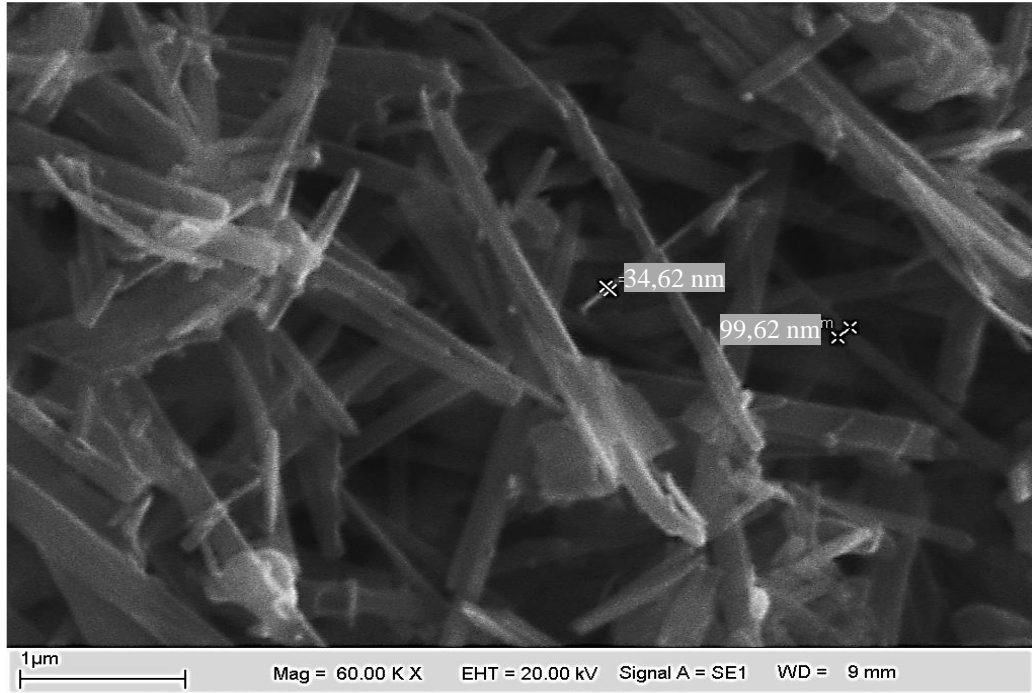
**Şekil 5. 6** S-TiO<sub>2</sub> NT'ün FESEM-EDX ölçümü

Şekil 5.1 de görülen saf TiO<sub>2</sub> NP'nin FESEM görüntüsü, nominal %1S katkılanmış TiO<sub>2</sub> NP ile karşılaştırıldığında; daha homojen ve küresel yapıli partiküllerden oluştuğu görülmektedir. S-TiO<sub>2</sub> NT'lerin sentezi için 130°C -140°C -150°C -160°C -170 °C ve 180 °C gibi farklı sıcaklıklar denendi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen NT'lerin görüntüleri ve fotokatalitik aktivitesi karşılaştırıldığında 130°C'de elde edilen S-TiO<sub>2</sub> NT'ün daha başarılı olduğu görüldü.

130°C'de 24 saatte hidrotermal yöntemle sentezlenen nanotüplerin çaplarının; 34.62 nm-99.62 nm aralığında olduğu belirlendi (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8).



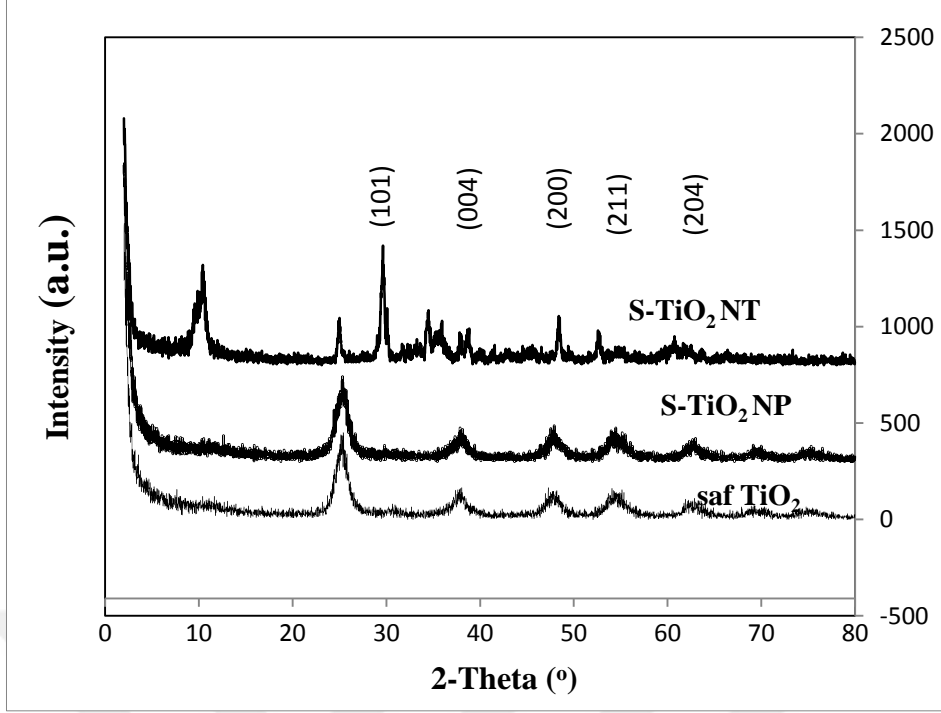
Şekil 5. 7 S-TiO<sub>2</sub> NP'lerin FESEM görüntülerinden belirlenen boyutları



Şekil 5. 8 S-TiO<sub>2</sub> NT'lerin FESEM görüntülerinden belirlenen çapları

Ayrıca Şekil 5.4. ve 5.6'daki EDX ölçümlerinden hem NP'lerde hem de NT'lerde yapıya S'ün katkılanmış olduğu görülmektedir.

### 5.1.2. S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT ait XRD desenleri



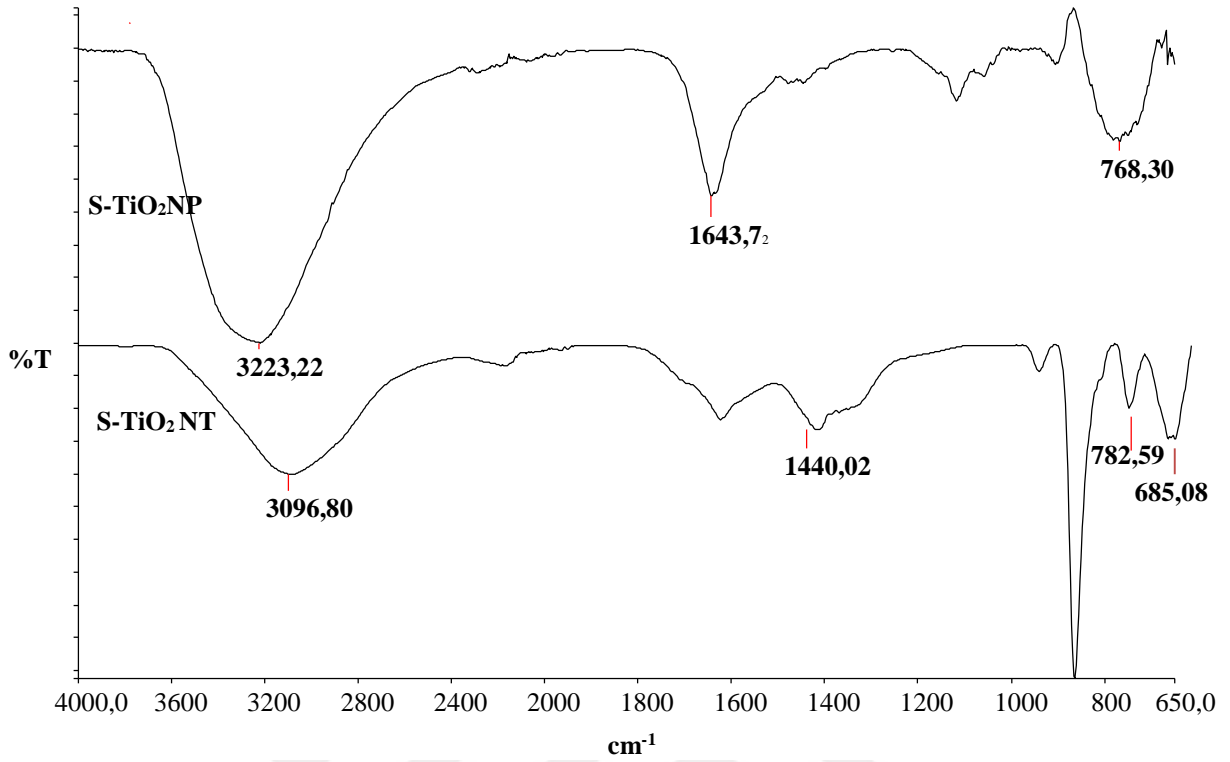
Şekil 5. 9 Sentezlenen saf TiO<sub>2</sub> NP, S-TiO<sub>2</sub> NP ve %1S-TiO<sub>2</sub> NT'ün XRD desenleri

Katalizör	Kristal boyu, nm
Saf TiO <sub>2</sub>	11,2
%1S-TiO <sub>2</sub> NP	12,2
%1S-TiO <sub>2</sub> NT	23,5

Şekil 5.9' da hazırlanan fotokatalizörlerin faz ayrımı ve kristal yapılarına ait XRD desenleri ve Scherrer eşitliğinden bulunan kristal büyüklükleri görülmektedir. Nanotüp sentez sırasında oluştuğu düşünülen safsızlıkların yüzeyden tamamen uzaklaşmamasından dolayı zemin pik yoğunluğu artmıştır. Kükürt içeren kristalit faz, yüksek katkılama oranlarında dahi gözlenmedi. Bu durum, S katkılama kaynağı olarak kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'deki S<sup>6+</sup> yüklü S'ün, küçük iyonik yarıçapından kaynaklanmış olabilir. Ayrıca az miktarda katılanan kükürt iyonlarının nanotüplerde yüksek oranda dağılmasından da kaynaklanabilir [45].

XRD desenlerine göre, S-TiO<sub>2</sub>-NT hem anataz hem de rutil fazlarının karışımını içermektedir. S<sup>6+</sup> katkılanmış TiNT'lerin 30°'deki 2-theta açısına karşılık gelen pikler en yüksek piklerdir. En yüksek görülen iki pikin (30° ve 35°) oranının, NT'lerde azalmasının nedeni; nanotüpte Na<sup>+</sup> içeriğinin, hidrotermal işlemde sonra asit yıkama işlemi sırasında H<sup>+</sup> ile yer değiştirmesinden kaynaklanabilir [43-44].

### 5.1.3 FTIR analiz sonuçları



**Şekil 5. 10** Sentezlenen S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'ün FTIR spektrumu

Şekil 5.10'da, sentezlenen materyallerin 650 cm<sup>-1</sup>- 4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında alınan FTIR spektrumları görülmektedir. 3200 cm<sup>-1</sup> merkezli pikler O-H gruplarına aittir. Bu pik, hidrotermal reaksiyon ile TNT oluşumunun ilk aşamasını belirtir. NaOH'in TiO<sub>2</sub> nanopartikülleriyle reaksiyonu sonucu sodyum titanat oluşmuştur. Bu sonuç ayrıca TNT'lerin yüzeyinde Ti-OH bağının gerilme modundan dolayı büyük miktarlarda O-H grubu olduğunu göstermektedir. Ti-O düzlemlerinin nanotüpe dönüşmeye başlamasıyla TiO<sub>2</sub> yüzeyinde Lewis asit bölgeleri azalıp Bronsted asit bölgeleri oluşmaktadır. Genel olarak, TiO<sub>2</sub>'in anataz, rutil ve brookite fazında Lewis asidi bölgesi büyük ölçüde bulunurken NaOH ile etkileşimden sonra Bronsted asit bölgesi doğrudan oluşmaktadır. 1640'den 1443 cm<sup>-1</sup>'e kadar olan pikler TiO<sub>2</sub> NT varlığını göstermektedir ve Ti-O gerilmesine aittir. 768 cm<sup>-1</sup>'den-668 cm<sup>-1</sup>'e kadar olan gerilim bantları Ti-O-Ti bantlarından kaynaklanır [49-51].

### 5.1.4. S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'ün BET yüzey alanları

Hazırlanan katalizörlerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı bir Micromeritics Asap 2000 cihazı kullanılarak azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinden belirlenmiştir.

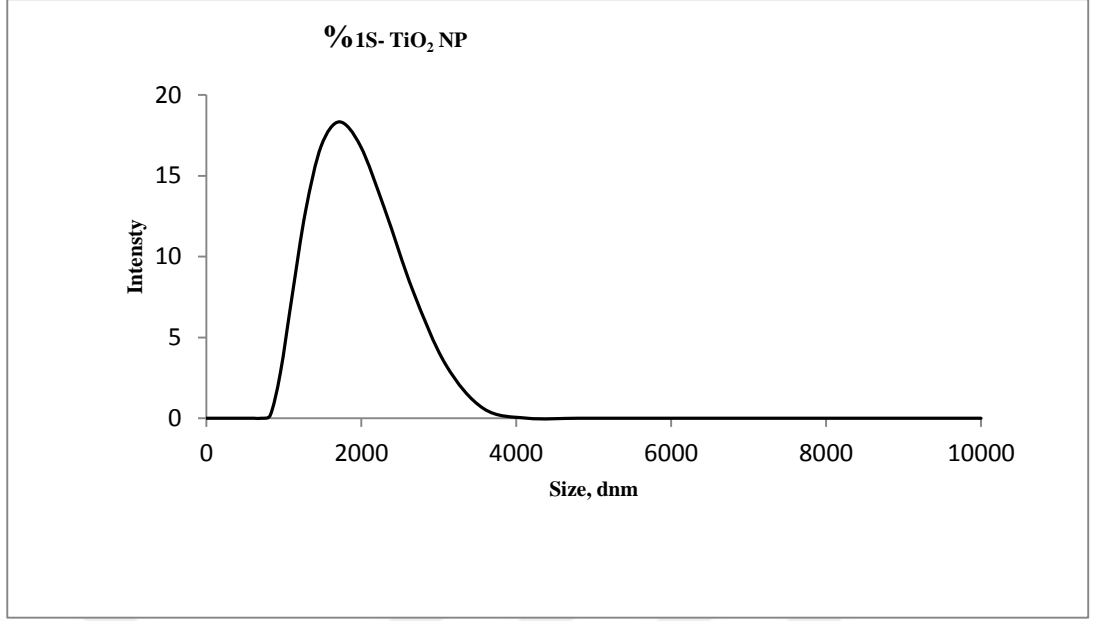
**Çizelge 5. 1. S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'ün BET yüzey alanı ölçüm sonuçları**

Katalizör	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	Toplam gözenek hacmi, cm <sup>3</sup> /g	Ortalama gözenek çapı, nm
Degussa P25	54,500	0,2500	175,00
S-TiO <sub>2</sub> -NP	214,7505	0,368676	6,86706
S-TiO <sub>2</sub> -NT	11,1966	0,027755	9,91544

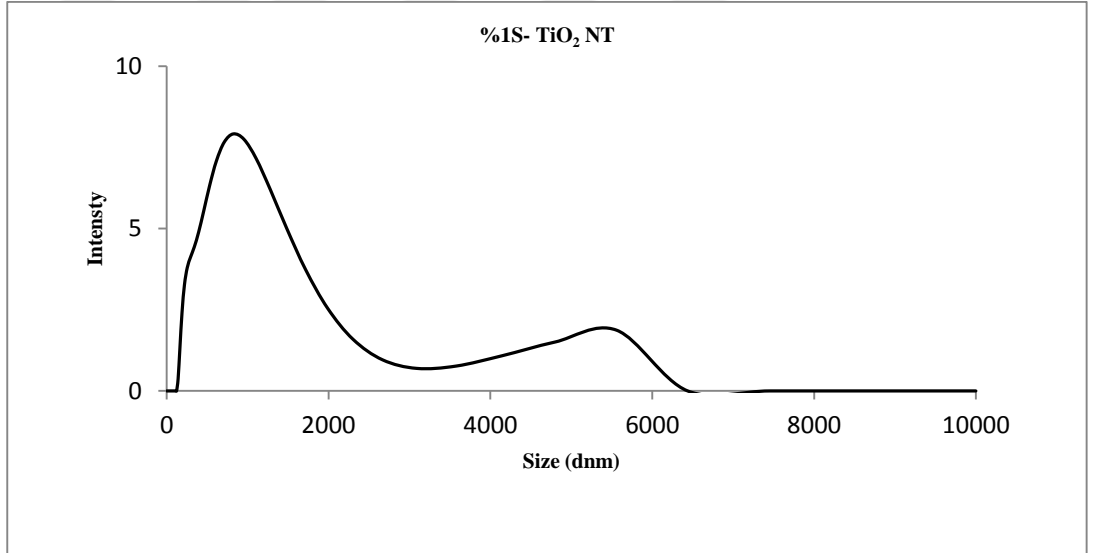
Çizelge 5.1' den de görüldüğü gibi, sentezlenen S-TiO<sub>2</sub> NP'ün yüzey alanı ticari olarak satılan Degussa P25'e göre oldukça yüksektir. Buna karşılık S-TiO<sub>2</sub>-NT'nin BET yüzey alanı S-TiO<sub>2</sub>-NP'den oldukça küçüktür. Yüzey alanı azalmış olmasına rağmen, TiO<sub>2</sub>-NT'ün gözenek çapı artmıştır. Hem S-TiO<sub>2</sub>-NP hem de S-TiO<sub>2</sub>-NT mezo gözenek yapılı materyallerdir.

#### **5.1.5. S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'ün partikül boyut dağılımı ve yüzey yüklerinin belirlenmesi**

Sentezlenen materyallerin, % 0.1 wt/v'lik sol içerisinde dispersiyonu sağlanarak partikül boyut dağılımı-intensity oranları belirlendi. 5 ml' lik santrifüj tüpü içerisine % 0.1 wt/v olacak şekilde şekilde katalizör ve 4 ml distile su eklendi ve ultrasonik banyoda 10 dk bekletildikten sonrasında sulu katalizörlü ortama 3-4 damla HCl eklenerek ultrasonik banyoda şeffaf sol oluşumu sağlandı ve sonrasında saf su eklenerek toplam hacim 5 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde zeta sizer cihazında, sentezlenen katalizörlerin oransal olarak en çok buldukları partikül boyut dağılımları belirlendi ve grafiksel gösterim Şekil 5.11 ve Şekil 5.12' verildi. Nanotüpte en çok bulunan partikül boyut dağılımının nanopartiküle göre düştüğü ve homojen bir dağılım olmadığı görülmektedir. NP'lerde 2000 nm'de monomodal bir dağılım söz konusu iken NT'lerde bimodal dağılım olmuştur. Partikül boyut dağılımlarının bu kadar yüksek olmasında taneciklerin aglomersyonları etkili olabilir.



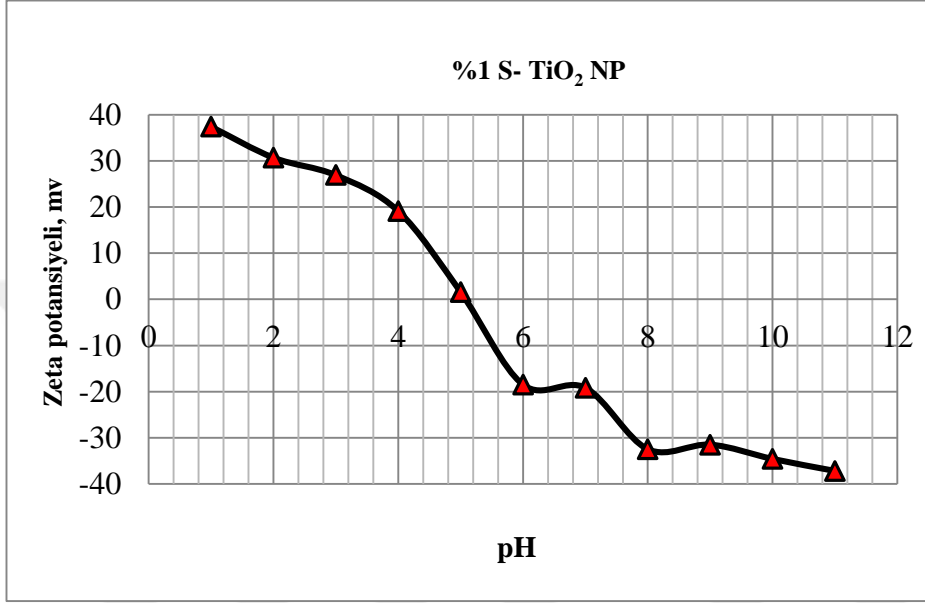
Şekil 5. 11 S- TiO<sub>2</sub> NP'lerinin partikül boyut dağılım oranları



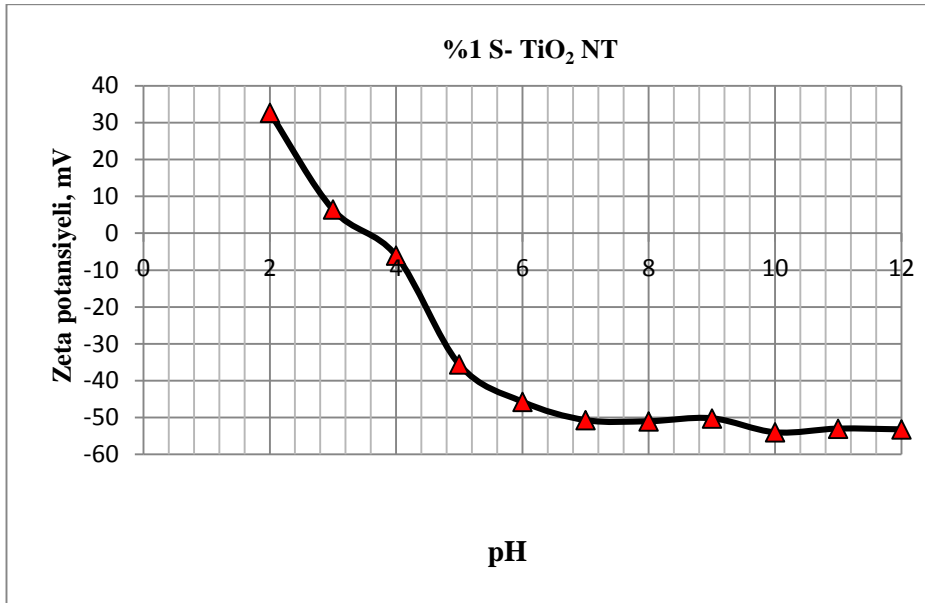
Şekil 5. 12 S- TiO<sub>2</sub> NT'lerinin partikül boyut dağılım oranları

Nano malzemeler de yüzey yükünün değişimi, malzemelerin reaktifliği dolayısıyla fotokatalitik aktivitesi üzerinde oldukça etkilidir. Bu nedenle sentezlenen materyallerin, pH'ya karşı yüzey yük değişimleri zeta potansiyel ölçümleri ile belirlendi. Zeta potansiyeli nanopartikül yüzeyinin durumunu anlamak ve nanopartiküllerin uzun süreli stabilitesini görmek için önemli bir parametredir. Ayrıca nano malzemelerde nano parçacığa yapılan bir yüzey değişikliğinin başarılı olup olmadığını veya bir işlem aşamasının nanoparçacık yüzeyini değiştirip değiştirmediğini belirlemek açısından zeta potansiyel analizlerinin yapılması oldukça önemlidir [39].

Ölçümlerde ortamın iyon şiddetini ayarlamak için  $10^{-3}$  M KCl çözeltisi kullanıldı ve bu çözelti içerisinde %0,1 wt/v oranında katalizör eklenerek, ortamın pH'ı 0,1M HCl veya 0,1M NaOH çözeltisi kullanılarak istenilen pH değerine getirildi ve zeta potansiyel değerleri ölçüldü. Ölçümler sonucu elde edilen grafikler Şekil 5.13 ve Şekil 5.14.' de verildi.



Şekil 5. 13 S-TiO<sub>2</sub> NP'lerine ait pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği



Şekil 5. 14 S-TiO<sub>2</sub> NT'lere ait pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği

Yüklü bir parçacık, iyonlar içeren bir sıvı ortamında süspansiyon edilirse parçacığın yanında olan zıt yüklü iyonlar, parçacığı sıkıca bağlanırlar. İkinci tabaka ise zayıf bağlanan ikincil iyonlardan oluşur. Bu iki tabaka elektriksel çift tabakayı oluştururlar. Çözücü sıvı ile parçacık arasında bir potansiyel ortaya çıkar ki buna zeta potansiyeli denir ve bu parçacık ile çözücü içerisindeki iyonlar arasındaki mesafeye değişir. Zetasizer cihazı, zeta potansiyel değerini parçacıkların elektroforetik hareketliliğini (mobility) belirleyerek ve Henry eşitliğini kullanarak hesaplar.

Eğer süspansiyon içerisindeki parçacıklar çok büyük negatif veya pozitif zeta potansiyele sahipse birbirlerini iterler ve çökme eğilimi göstermezler. Eğer küçük zeta potansiyel değerlerine sahipler ise bir araya gelme eğilimleri ve çökme olasılıkları yüksektir. Bir süspansiyonun kararlı kalabilmesi için zeta potansiyelinin  $\pm 30$  mV'den büyük olması gerekmektedir. Zeta potansiyel değerini etkileyen en önemli faktör pH'dır. Mesela zeta potansiyeli eksi olan bir süspansiyon içerisine baz eklenmesi yapılırsa, süspansiyon daha negatif bir değer alır. Eğer asit eklenirse yüzey yükü nötrleşecek ve bir noktada nötr olur. Eğer asit eklemeye devam edilirse süspansiyon pozitif yüke sahip olur. Bu yüzden kolloidal sistemlerde genellikle zeta potansiyeli yüksek pH'larda negatif veya düşük pH'larda pozitif değer alır.

Zeta potansiyelinin sıfır olduğu yere izoelektrik nokta denir ve süspansiyonun en kararlı olduğu pH'dır. Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de görüldüğü gibi, S-TiO<sub>2</sub> NP'lerde isopoint yani zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta pH 5 iken; S-TiO<sub>2</sub> NT'de bu değer pH 3,8'de elde edilmiştir.

#### **5.1.6. S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT'ün bant-boşluk (E<sub>bg</sub>) enerjilerinin belirlenmesi**

Anataz yapıdaki TiO<sub>2</sub> NP'lerinin sadece UV ışık altında değil görünür bölgede de fotokatalitik aktif olması hedeflendiğinden; yapıya sentez aşamasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılarak, S<sup>6+</sup> iyonlarının kristal örgüye girmesi amaçlanmıştır. Mol oranı dikkate alınarak nominal %1 S eklenmesine rağmen; XRF sonuçları ancak kütlece %0,45 oranında S'ün yapıya girdiğini göstermiştir. Görünür ışık altında fotokatalizörün aktif olabilmesi için E<sub>bg</sub> enerjisinin düşmesi ve ışık enerjisiyle uyarılmadan sonra tekrar h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> boşluklarının birleşmemesi gerekir. Bu nedenle metal veya ametal katkı oranları çok önemlidir. Fotokatalitik çalışmalar da görünür bölge de aktif olması katalizörün bant-boşluk (band-gap, E<sub>bg</sub>) enerjisine bağlıdır.

Tez kapsamında sentezlenen fotokatalizörlerin bant- boşluk enerjilerini belirlemek için; katalizörlerin %0,1 wt/v çözeltileri hazırlanarak 200-800 nm arasında UV-Vis spektrumları alındı (Şekil 5.15). Absorbans piklerinden çizilen teğetlere karşılık gelen dalga boyları bulunarak, Kubelka-Munk eşitliğinden bant- boşluk enerjileri yaklaşık olarak hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.2’ de verildi.

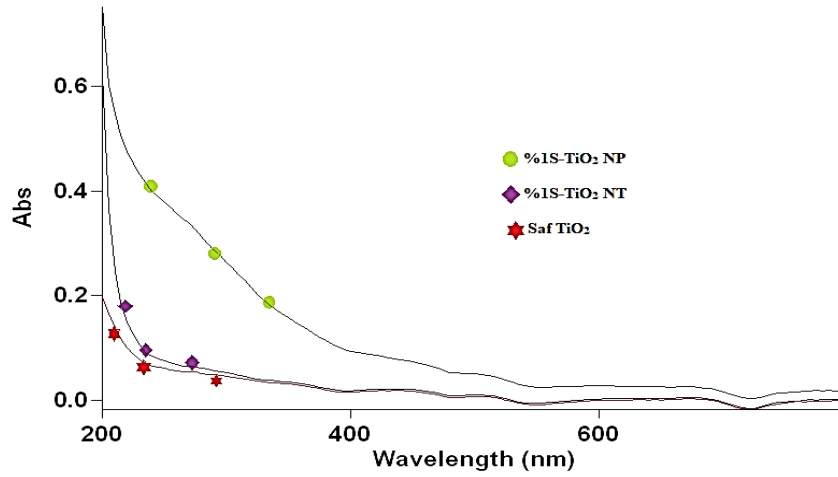
$$Eg = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

Ebg: bant-gap enerjisi, eV

h: Planck sabiti,

c: ışık hızı, m/s

$\lambda$ : Abs pikine teğet geçen dalgaboyu, nm



**Şekil 5. 15** Saf TiO<sub>2</sub>, S-TiO<sub>2</sub> NP, S-TiO<sub>2</sub> NT’ün sulu ortamdaki dispersiyonlarına ait UV-Vis spektrumları

**Çizelge 5. 2. Sentezlenen materyallerin hesaplanan Ebg değerleri**

Katalizör	E <sub>bg</sub> , eV
Degussa P25	3.15
Saf TiO <sub>2</sub>	3.20
S-TiO <sub>2</sub> NP	3.14
S-TiO <sub>2</sub> NT	3.44

Çizelge 5.2’den de görüldüğü gibi S-TiO<sub>2</sub> NT’ün, E<sub>bg</sub> değeri nano partiküllere göre yükselmiştir. Ebg değerinin büyük olması, radikal oluşumunu dolayısıyla fotokatalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyen en önemli parametredir.

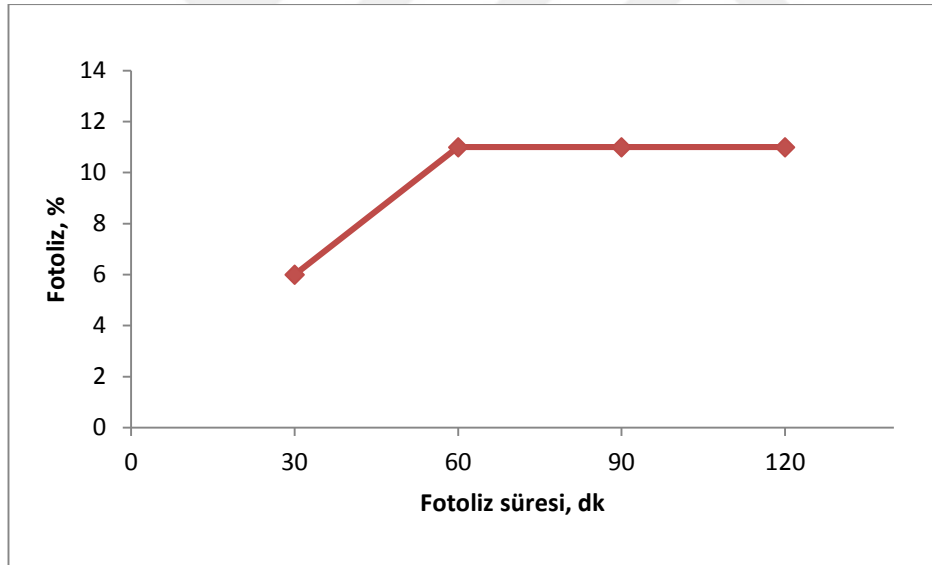
## 5.2 Hümik Asitin Fotokatalitik Parçalanmasına İlişkin Araştırma Bulguları

### 5.2.1 Fotoliz

Katalizör eklenmeksizin hazırlanan 20 mg/L H.A çözeltisinin, UV-C ışık altında ışınlanmasından sonra UV/Vis spektrofotometersiyle bulunan fotoliz oranları Çizelge 5.3 ve Şekil 5.16'de gösterilmiştir. 60.dk'dan sonra H.A'in %11'nin fotolizle yıkıldığı görülmektedir.

Çizelge 5. 3. 20 mg/L H.A'in UV-C ışık ile fotoliz sonuçları

Fotoliz süresi, dk	Parçalanma, %
30	6
60	11
90	11
120	11



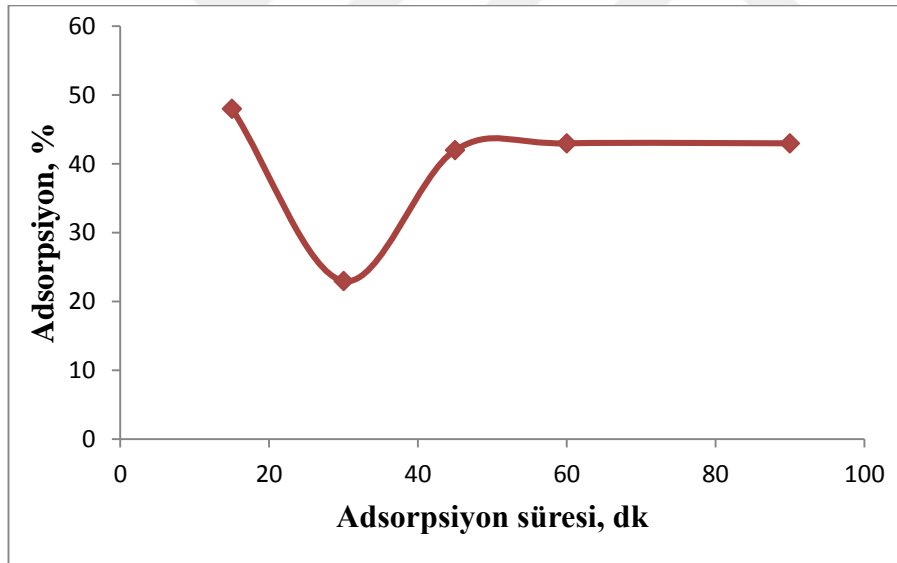
Şekil 5. 16 Katalizörsüz ortamda H.A çözeltisinin zamana bağlı fotoliz grafiği (H.A= 20 mg/L, pH=5, UV-C ışın şiddeti 670 W/m<sup>2</sup>).

### 5.2.2 Adsorpsiyon- Desorpsiyon oranları

% 0.075 wt/v oranında S-TiO<sub>2</sub> NP içeren ortamda 20 mg/L H.A çözeltisi hazırlanarak belirli zaman aralıklarında karanlıkta bekletildi ve H.A derişimi UV/Vis spektrofotometresiyle belirlendi. Sonuçlar Şekil 5.17 ve Çizelge 5.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 4. H.A'in adsorpsiyon oranı

Adsorpsiyon süresi, dk	Adsorpsiyon, %
15	48
30	23
<b>45</b>	<b>42</b>
60	43
90	43,5



Şekil 5. 17 HA adsorpsiyon grafiği.

(H.A=20 mg/L, katalizör miktarı: %0.075 wt/v, pH=5)

Sonuçlara bakıldığında H.A'in %42'nin katalizör yüzeyine adsorbe olduğu görülmektedir. NT içeren ortamda adsorpsiyon-desorpsiyon oranını belirlemek için; % 0.075 wt/v oranında S-TiO<sub>2</sub> NT içeren ortama 20 mg/L HA çözeltisi ilave edilmiş ve UV/Vis spektrofotometresiyle çözeltilde kalan H.A derişimleri ölçülmüştür.

Ancak sonuçlara bakıldığında NT formunda katalizör ile H.A arasında adsorplamanın olmadığı belirlenmiştir. Bunda NT'lerin yüzey alanlarının oldukça düşük olması temel etkindir.

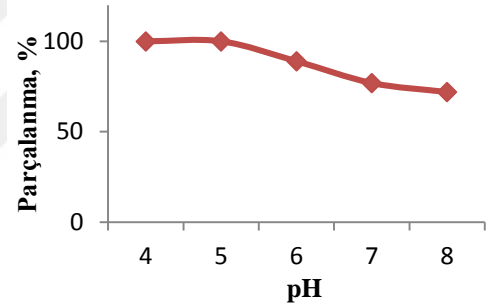
### 5.2.3 Hümik Asit'in fotokatalitik yıkımına ortam pH'sının etkisi

pH, fotokatalitik çalışmalarda yüzey yük özelliklerini etkilediğinden önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir. H.A'nın fotokatalitik yıkımında ortam pH'sının oldukça önemli olduğu görülmektedir. H.A'nın doğal yapısı gereği çözünme problemlerinden ve düşük pH değerlerinde ise çökmesinden dolayı fotokatalitik parçalanma parametreleri belirlenirken öncelik pH'a verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda pH:4 ve altına çökme olduğundan deneyler; pH=4-9 aralığında gerçekleştirildi. Sonuçlar Çizelge 5.5, 5.6 ve Şekil 5.18, 5.19'da verilmiştir.

**Çizelge 5. 5.** H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NP ile yıkımına ortam pH'nın etkisi

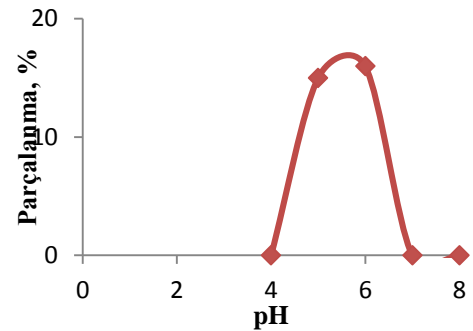
Ortam pH	Parçalanma, %
4	Çökme var.
<b>5</b>	<b>100</b>
6	89
7	77
8	72



**Şekil 5. 18** pH etkisi (20 mg/L HA, %0,075 wt/v S-TiO<sub>2</sub> NP, süre=240 dk, UV-C ışık şiddeti: 670 W/m<sup>2</sup>)

**Çizelge 5. 6.** H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NT ile yıkımına ortam pH'nın etkisi

Ortam pH	Parçalanma, %
4	Çökme var
<b>5</b>	<b>15</b>
6	16
7	Yıkım yok
8	Yıkım yok



**Şekil 5. 19** pH etkisi (5 mg/L HA, %0,075 wt/v S-TiO<sub>2</sub> NT, süre=240 dk, UV-C ışık şiddeti: 670 W/m<sup>2</sup>).

Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da görüldüğü gibi maksimum yıkım oranı hem S-TiO<sub>2</sub> NP hem de S-TiO<sub>2</sub> NT için pH= 5'te gerçekleşmiştir. Sonraki fotokatalitik yıkım çalışmalarının tamamı ortam pH'ı 5'e ayarlandıktan sonra yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda H.A'in en yüksek oranda parçalandığı pH değeri izoelektrik noktaya yakın olan değerdir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir. İzoelektrik noktadaki pH değerlerinde H.A molekülleri partiküllerin yüzeyine daha az adsorbe olup fotokatalitik aktivite gösteren yerleri kapatmamaktadır. H.A molekül kütlesi oldukça yüksek ve büyük bir moleküldür dolayısıyla fotokatalizörlerin yüzeyine elektrostatik çekimle yüksek oranda adsorbe olması durumunda yüzeyin foto aktif bölgelerini kapatma ihtimali de vardır. Bu durum fotokatalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyen bir parametredir.

#### **5.2.4 Hümik Asitin fotokatalitik yıkımına katalizör miktarının etkisi**

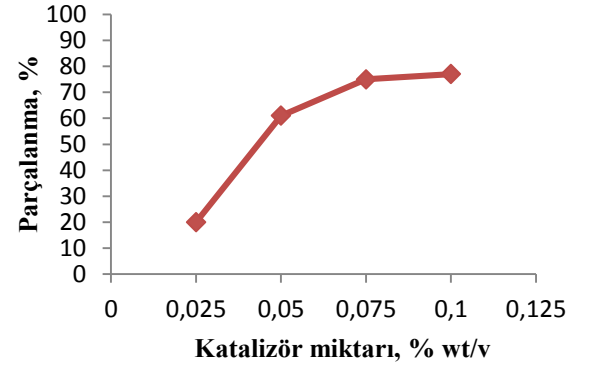
Hümik asit fotokatalitik yıkımında maksimum yıkım için bir diğer önemli parametre katalizör miktarıdır. Uygun katalizör miktarını belirlemek için NP ve NT katalizörleriyle yapılan deneysel sonuçlar sırasıyla Çizelge 5.7, Çizelge 5.8 ve Şekil 5.20, Şekil 5.21' de verilmiştir.

UV-C ışık altında 3 saat ışınlama sonrası çözültide kalan H.A derişimi yine UV/Vis spektrofotometresi ile belirlendi. 0,025 ve 0,5 %wt/v oranında NP içeren çözültülerde parçalanma yüzdesi 100 görünmesine rağmen katalizör yüzeyinde çok az da olsa H.A'in adsorpsiyonundan kaynaklı renk kalmıştır. Bu renk gideriminin olması için daha uzun süre ışınlamaya ihtiyaç vardır. Bu nedenle hem katalizör miktarının az olması hem de 4 saat sonunda %100 parçalanma ile birlikte renk gideriminin gözlenmesinden dolayı % 0,075 wt/v oranı en uygun S-TiO<sub>2</sub> NP oranı olarak kabul edilmiştir.

Kükürt katkılanmış nanopartikül ve nanotüp miktarının H.A paçalanması üzerine etkinliği karşılaştırıldığında; yüksek miktarlardaki fotokatalizör oranlarında H.A'in çokk daha fazla adsorplnsndığı görülmüştür. Çalışılan katalizör miktarları belirli oranlarda düşürüldüğünde nanopartikül fotokatalizörünün miktarca %0,075wt/v 'de %100 fotokatalitik etkinliği görüldü. Nanotüp fotokatalizörüne baktığımızda ise bu oran %0,025 wt/v olarak görülmektedir.

**Çizelge 5.7.** H.A'in fotokatalitik yıkımına S-TiO<sub>2</sub> NP miktarının etkisi

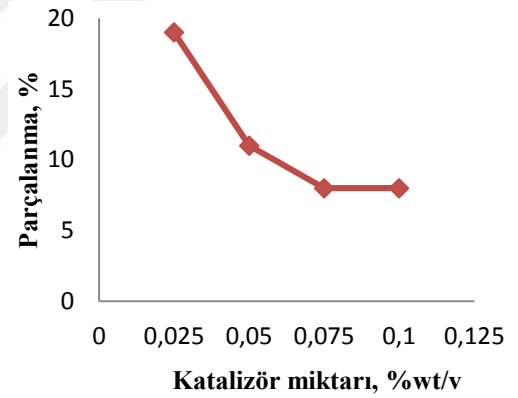
S-TiO <sub>2</sub> NP, %wt/v	Parçalanma, %
0,025	22
0,05	61
0,075	75
0,1	77
0,25	Adsorplandı.
0,5	Adsorplandı.



**Şekil 5. 20** S-TiO<sub>2</sub> NP miktarının etkisi (20 mg/L HA, süre=180 dk, pH=5, UV-C= 670 W/m<sup>2</sup>).

**Çizelge 5.8.** H.A'in fotokatalitik yıkımına S-TiO<sub>2</sub> NT miktarının etkisi

S-TiO <sub>2</sub> NT, % wt/v	Parçalanma,%
0,025	19
0,05	11
0,075	8
0,1	8
0,25	Yıkım yok.
0,5	Yıkım yok.



**Şekil 5. 21** S-TiO<sub>2</sub> NT miktarının etkisi (5 mg/L HA, süre=180 dk, pH=5, UV-C= 670 W/m<sup>2</sup>).

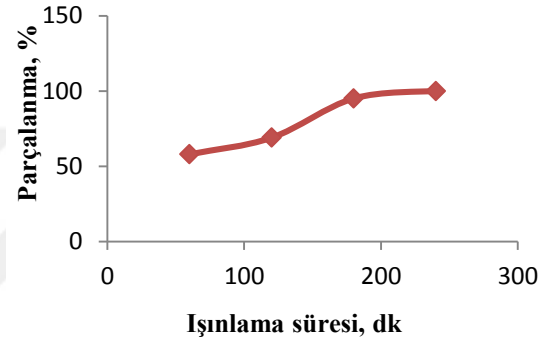
### 5.2.5 Hümik Asit'in fotokatalitik yıkımına ışınlama süresinin etkisi

Belirlenen optimum koşullarda, UV-C ışık altında farklı sürelerde yapılan ışınlama sonrası çözeltilerde kalan H.A derişimleri UV/Vis spektrofotometersiyle bulundu ve sonuçlar

Çizelge 5.9, 5.10 ve Şekil 5.22, 5.23'te gösterildi. Çizelge 5.9 ve Şekil 5.22' de görüldüğü gibi S-TiO<sub>2</sub> NP ile yapılan UV-C ışınlama sonrası süre 240 dk'da giderim oranı % 98 iken; S-TiO<sub>2</sub> NT ile ancak 480 dk'da H.A'in %32'i parçalanmaktadır.

**Çizelge 5.9.** H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NP ile parçalanmasına sürenin etkisi

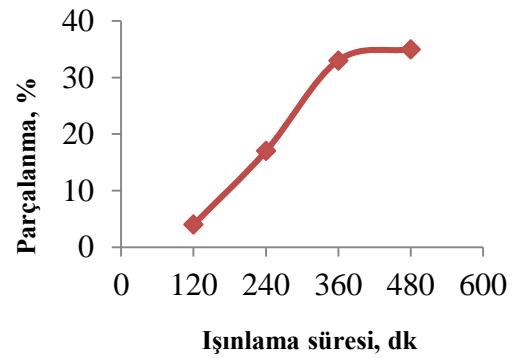
Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
60	58
120	69
180	95
<b>240</b>	<b>100</b>



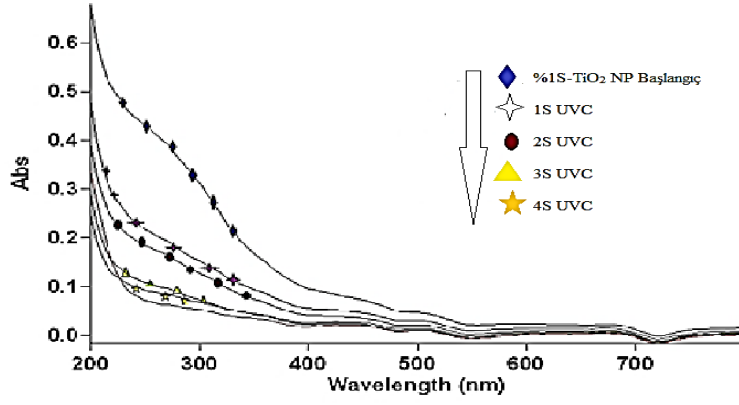
**Şekil 5. 22** Işınlama süresinin etkisi (20 mg/LH.A, %0,075 sol, pH:5,UV-C 670 W/m<sup>2</sup>).

**Çizelge 5.10** H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NT ile parçalanmasına sürenin etkisi

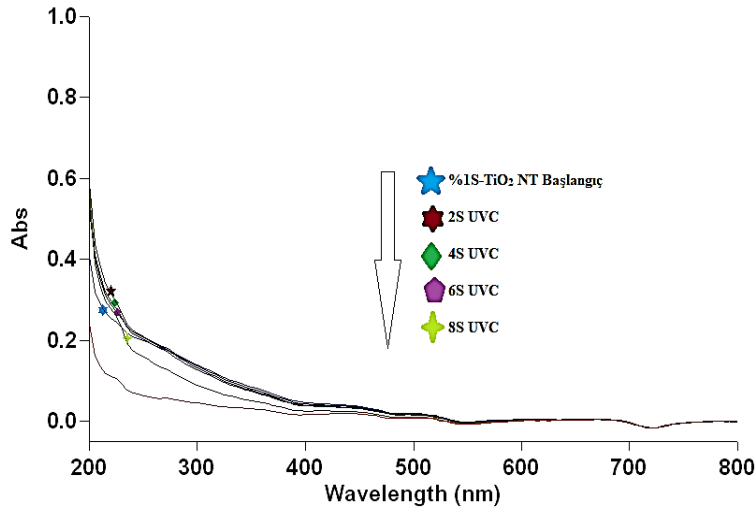
Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
240	17
360	33
<b>480</b>	<b>35</b>



**Şekil 5. 23** Işınlama süresinin etkisi (5 mg/L, H.A, pH:5, %0,025 sol, UV-C 670W/m<sup>2</sup>).



**Şekil 5. 24** H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NP ile fotokatalitik yıkımının UV/Vis spektroskopisi ile izlenmesi



**Şekil 5. 25** H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NT ile fotokatalitik yıkımının UV/Vis spektroskopisi ile izlenmesi

Şekil 5.24' de verilen %1S-TiO<sub>2</sub> NP spektrumlarına bakıldığında ışınlama süresi arttıkça absorbans değerlerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 5.25'de ise NT ile H.A'in fotokatalitik yıkımında 360 dk ile 480 dk arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir.



**Şekil 5. 26** H.A'ın S-TiO<sub>2</sub> NP ile UV-C ışınlama öncesi görüntüsü



**Şekil 5. 27** H.A'ın S-TiO<sub>2</sub> NP ile UV-C ışın ile 240 dk ışınlama sonrası görüntüsü

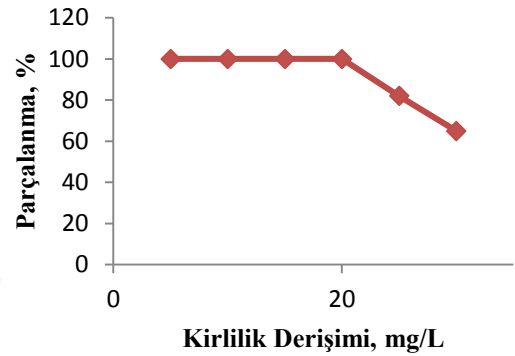
H.A'ın NP yüzeyine adsorplanmasından dolayı ışınlama öncesi katalizör yüzeyi hafif kahverengi iken; 240 dk ışınlama sonrasında kahverengilik hemen hemen tamamen kaybolmuştur.

### 5.2.6. Fotokatalitik yıkıma Hümik Asit derişiminin etkisi

S-TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NT katalizörleri varlığında 4 saat UV ışınlatma sonrası farklı derişimlerdeki H.A'nın parçalanma oranlarını gösteren sonuçlar Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12' de verilmiştir.

**Çizelge 5.11.** S-TiO<sub>2</sub> NP ile fotokatalitik yıkıma H.A derişiminin

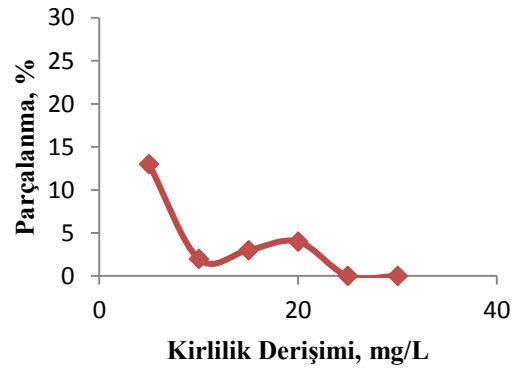
H.A derişimi, mg/L	Parçalanma, %
5	100
10	100
15	100
20	99
25	82
30	65



**Şekil 5.28** S-TiO<sub>2</sub> NP ile fotokatalitik yıkıma H.A derişiminin etkisi (S-TiO<sub>2</sub> NP=%0.075 wt/v, pH=5, süre= 240 dk, UV-C= 670 W/m<sup>2</sup>)

**Çizelge 5.12.** S-TiO<sub>2</sub> NT ile fotokatalitik yıkıma H.A derişiminin etkisi

H.A derişimi, mg/L	Parçalanma, %
5	13
10	2
15	3
20	4
25	Yıkım yok.
30	Yıkım yok.



**Şekil 5.29** S-TiO<sub>2</sub> NT ile fotokatalitik yıkıma H.A derişiminin etkisi (S-TiO<sub>2</sub> etkisi NT=%0.075 wt/v, pH=5, süre= 240 dk, UV-C= 670W/m<sup>2</sup>)

Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12’ de görüldüğü gibi H.A derişiminin artmasıyla birlikte fotokatalitik giderim oranı düşmektedir. Bu H.A’in derişiminin artmasıyla fotokatalizörlerin yüzeyine adsorbe olan H.A derişiminin artması ve hem ışık penetrasyonunun azalması hem de aktif yerlerin H.A tarafından kapatılması nedeniyle radikal oluşumunun azalmasıyla açıklanabilir.

### 5.2.7 Ortama eklenen katyon-anyon matriksinin Hümik Asit’in fotokatalitik yıkımına etkisi

Çizelge 5.13’ de fotokatalitik yıkıma katyon-anyon etkisini görmek için, katalizör ve H.A içeren çözeltilerin bulunduğu ortama eklenen iyonların derişimleri verilmiştir.

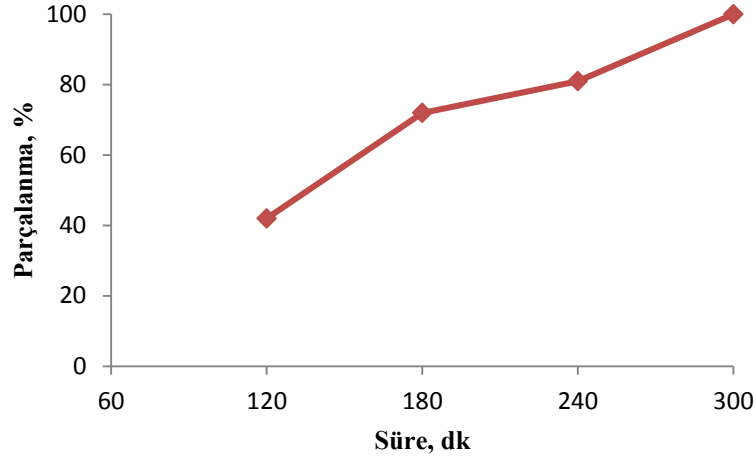
**Çizelge 5.13.** Ortama eklenen anyon katyon miktarları

Anyon	Eklenen derişim, mg/L	Katyon	Eklenen derişim, mg/L
Cl <sup>-</sup>	29,20	Mg <sup>2+</sup>	10,00
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20,87	K <sup>+</sup>	25,00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15,86	Ca <sup>2+</sup>	10,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11,98	Na <sup>+</sup>	10,00
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	11,46		

Çizelge 5.14 ve Şekil 5.30’da anyon ve katyon eklenmiş S-TiO<sub>2</sub> NP’lü ortamda H.A’in fotokatalitik yıkım oranları görülmektedir.

**Çizelge 5.14.** Ortama eklenen katyon-anyon matriksinin H.A’in S-TiO<sub>2</sub> ile fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi

Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
60	0
120	42
180	72
240	81
<b>300</b>	<b>98</b>



**Şekil 5. 30** Ortama eklenen katyon-anyon matriksinin H.A'in fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi

(S-TiO<sub>2</sub> NP %0.075 wt/v, pH=5, H.A= 20 mg/L, süre=240 dk, UV-C=670 W/m<sup>2</sup>).

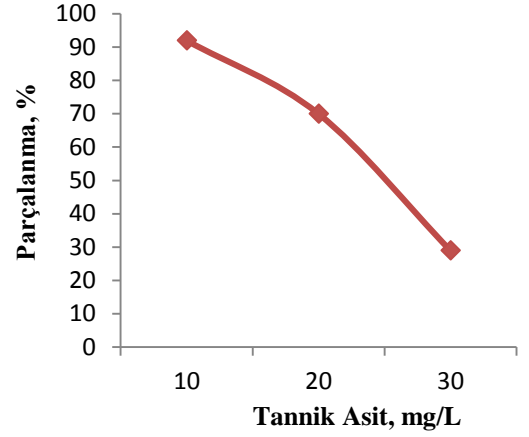
Çizelge 5.14 ve şekil 5.30'da görüldüğü gibi ortama eklenen katyon-anyon matriksi S-TiO<sub>2</sub> NP'lerinin H.A'in ile yıkım oranını azaltmıştır. Ortamda katyon-anyon yok iken 240 dk'da %100'e yakın bir parçalanma olurken; iyonların bulunması durumunda 300 dk'nın sonunda ancak bu yıkım oranına ulaşılmaktadır. Yıkım oranı ve hızı düşmektedir. Bu durum katyon ve anyonların fotokatalitik sürecin yaşandığı çözelti ortamında oluşan serbest radikaller için hem H.A'in hem de diğer iyonların rekabete girmesiyle açıklanabilir.

### 5.2.8 Organik matriksin S-TiO<sub>2</sub> NP ile Hüyük Asit'in fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi

Fotokatalitik yıkım sürecine organik matriksin etkisini görmek için büyük moleküllü tannik asit ve küçük molekül yapıllı gallik asit model çözelti olarak seçildi. Çizelge 5.15 ve Şekil 5.31'de S-TiO<sub>2</sub> NP ile H.A'in fotokatalitik yıkımına optimum koşullarda organik matriksin etkisi görülmektedir.

**Çizelge 5.15.** S-TiO<sub>2</sub> NP ile H.A'nin fotokatalitik yıkımına tannik asitin etkisi

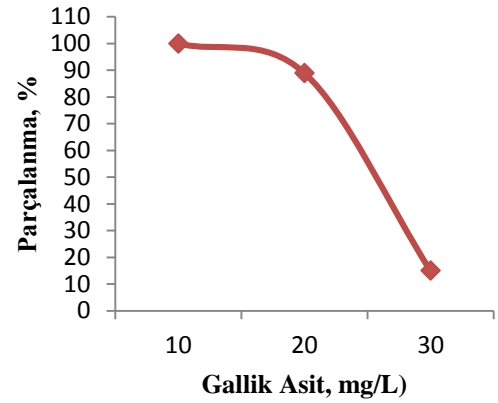
Tannik Asit, mg/L	Parçalanma, %
10	92
20	70
30	29



**Şekil 5. 31** Tannik asitin'in fotokatalitik yıkıma etkisi (S-TiO<sub>2</sub> NP % 0.075 wt/v, pH=5, H.A= 20 mg/L, UV-C=670 W/m<sup>2</sup>)

**Çizelge 5.16.** S-TiO<sub>2</sub> NP ile H.A'nin fotokatalitik yıkımına gallik asitin etkisi

Gallik Asit, mg/L	Parçalanma, %
10	100
20	89
30	15



**Şekil 5. 32** Gallik asit'in fotokatalitik yıkıma etkisi (S-TiO<sub>2</sub> NP % 0.075 wt/v, pH=5, H.A= 20 mg/L, süre= 240 dk, UV-C=670W/m<sup>2</sup>)

Çizelge 5.15 ve Çizelge 5.16'da görüldüğü gibi, organik matriksin H.A'nin fotokatalitik giderimi üzerine olumsuz etkisi olmuştur. Gerek büyük molekül ağırlıklı tannik asit ve gerekse küçük molekül ağırlıklı gallik asitin her ikisinin yüksek derişimleri fotokatalitik aktiviteyi oldukça düşürmüştür. İnorganik matriks varlığında bu etki çok daha az olmasına rağmen, bu organik türlerin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ve oluşan serbest radikalleri kullanmak için H.A ile rekabet halinde olmaları fotokatalitik aktiviteyi oldukça azaltmıştır.

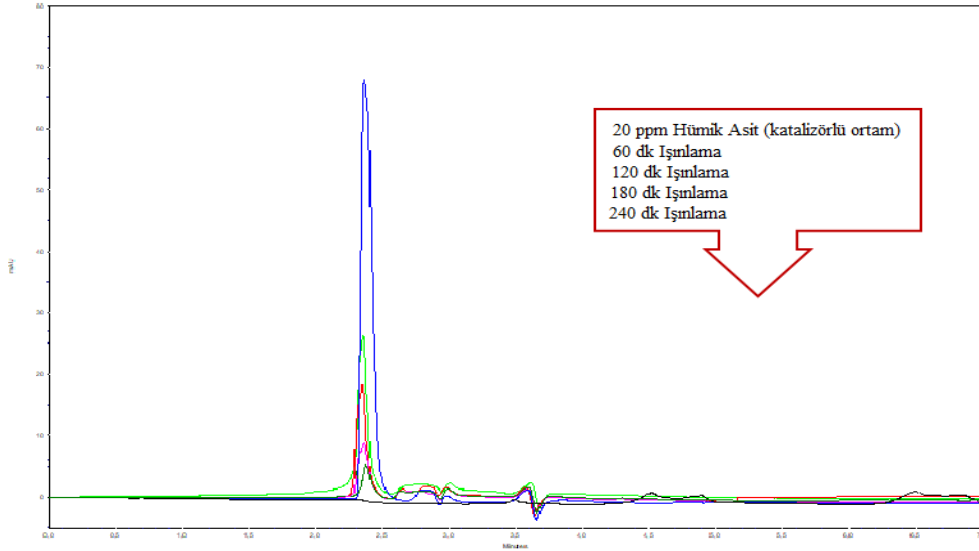
### 5.2.9. S-TiO<sub>2</sub> NP ile Hümik Asit'in fotokatalitik yıkımının HPLC-DAD ile izlenmesi

Deneysel çalışmaların büyük bir kısmında ışınlama öncesi ve sonrası fotokatalitik yıkım oranları UV/Vis spektrofotometresi ile izlenmiştir. Ancak UV/Vis spektroskopik ölçümler daha çok fonksiyonel gruplar üzerinden gerçekleştiği için yıkım oranları optimum koşullar altında ayrıca HPLC-DAD ile belirlenmiştir. HPLC-DAD ölçümleri ayrıca yıkım mekanizmasını görmek açısından da önemlidir.

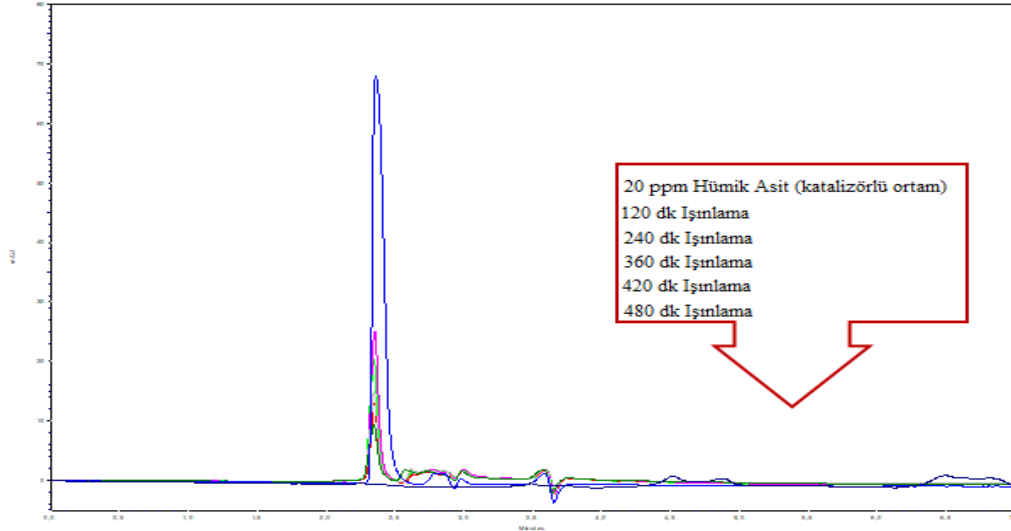
Işınlama öncesi ve sonrası HPLC-DAD ölçümleri için bir Wakosil C<sub>18</sub> RS (250 x 4,6 mm, 5 µm) ayırma kolonu, 25°C'de kullanılmıştır. Mobil faz olarak 20:80 (v/v) asetonitril/aseton karışımı, isokratik sistem olarak kullanılmıştır ve 10 µL örnek hacmi verilmiştir. Ölçümler 254 nm dalga boyunda DAD dedektörden alınmıştır. (Çizelge 5.17) Bu Optimum yıkım koşullarında, UV-C ışık ve UV-A görünür ışık altında H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NP ile farklı sürelerde fotokatalitik yıkımına ilişkin kromatogramlar Şekil 5.33 ve Şekil 5.34'de verilmiştir.

**Çizelge 5.17.** HPLC- DAD kromatografik koşullar

<b>Kromatografik koşullar</b>	
Kolon	Wakosil C18 RS (250 x 4,6 mm, 5 µm)
Dedektör	DAD, λ <sub>max</sub> : 254 nm
Mobil faz	20:80 (v/v) Asetonitril:su ( izokratik elüsyon )
Akış hızı	1 mL / min
Örnek hacmi	10 µL



**Şekil 5. 33** UV-C ışık altında H.A'ın yıkımına ilişkin kromatogram (S-TiO<sub>2</sub> NP % 0.075 wt/v, pH=5, H.A= 20 mg/L =670W/m<sup>2</sup>).



**Şekil 5. 34** UV-A görünür ışık altında H.A'ın yıkımına ilişkin kromatogram (S-TiO<sub>2</sub> NP % 0.075 wt/v, pH=5, H.A= 20 mg/L =670W/m<sup>2</sup>).

Şekil 5.33 ve 5.34'de görüldüğü gibi H.A'ın başlangıç pik şiddetinde zamanla fotokatalitik yıkım sonrası azalma olmuştur. Ölçümün alındığı 254 nm dalga boyunda H.A pikinin dışında yıkım sonrası başka pikler görünmemektedir. Benzer sonuçlar görünür ışık altında gerçekleşen yıkımlar için de söz konusudur, sadece ışınlama süresi UV-C ışıktaki 240 dk iken; UV-A ışık altında 480 dk'ya uzamıştır.

### 5.2.10. S-TiO<sub>2</sub> NP ile Hümik Asit'in fotokatalitik yıkımının TOC ile izlenmesi

Belirlenen optimum koşullarda H.A'in ışınlama öncesi ve sonrası ortamda kalan toplam organik karbon miktarı, TOC analiz cihazı ile belirlenmiştir. UV-C ışık altında S-TiO<sub>2</sub> NP ile alınan sonuçlar Çizelge 5.18'de; S-TiO<sub>2</sub> NT ile alınan sonuçlar ise Çizelge 5.19'da verilmiştir.

**Çizelge 5.18.** H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NP ile fotokatalitik yıkım sonrası TOC derişimleri (S-TiO<sub>2</sub> NP % 0.075 wt/v, H.A=20 mg/L, pH= 5, UV-C ışın şiddeti=670 W/m<sup>2</sup> ).

<b>Işınlama süresi, dk</b>	<b>Işınlanma sonrası, TOC derişimi, mg/L (% <math>\bar{x} \pm sd</math> )</b>	<b>Parçalanma, %</b>
Başlangıç	15,5260±0,6218	0
60	13,0666±1,2110	42
120	8,2909±0,4561	72
180	6,2139±1,1789	81
<b>240</b>	<b>4,2422±0,4212</b>	<b>100</b>

**Çizelge 5.19.** H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NT ile fotokatalitik yıkım sonrası TOC derişimleri (S-TiO<sub>2</sub> NT % 0.025 wt/v, H.A=5 mg/L, pH= 5, UV-C ışın şiddeti=670 W/m<sup>2</sup> ).

<b>Işınlama süresi, dk</b>	<b>Işınlanma sonrası TOC derişimi, mg/L (% <math>\bar{x} \pm sd</math> )</b>	<b>Parçalanma, %</b>
<b>Başlangıç</b>	5,6338±0,0873	0
120	4,0110±0,1844	2
240	5,0976±0,5140	2,6
360	6,2139±1,1789	6,6
<b>480</b>	<b>4,2850±0,1759</b>	<b>8</b>

## 6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez kapsamında S katkılanmış TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin sentezi reflaks yöntemle yapılmıştır. Böylece S katkılanmış TiO<sub>2</sub> sentezlenerek; sadece UV ışık altında değil aynı zamanda görünür ışık altında da fotokatalitik aktivite gösteren heterojen TiO<sub>2</sub> fotokatalizörünün sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra NP'ler kullanılarak hidrotermal yöntemle S-TiO<sub>2</sub> nano tüp sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu fotokatalizörler kullanılarak, doğal sularda renk ve koku değişikliğine yol açan ve ayrıca ortamda bulunan 2<sup>+</sup> değerlikli metal iyonlarıyla kompleks oluşturarak toksik etkiler meydana getiren hümik asitin fotokatalitik yıkımı amaçlanmıştır. Atık sularda bulunan H.A'in, Foto Fenton, fotoliz, O<sub>3</sub>/Fenton, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fenton, TiO<sub>2</sub>, fotoliz gibi "ileri oksidasyon teknikleri" ile yıkımına ilişkin literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Ancak S-TiO<sub>2</sub> NP veya S-TiO<sub>2</sub> NT ile H.A'in yıkımına ilişkin herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Literatürde hidrotermal yöntemle TiO<sub>2</sub> NT'ün sentezi için 130-140-150-160-170 °C gibi farklı sıcaklıklar ve farklı süreler kullanılmıştır. Ancak H.A'in fotokatalitik yıkımına ilişkin ön testlerde H.A için en iyi yıkım oranı 130°C'de 24 saatte 2,0 g NP'ün kullanılmasıyla elde edilen NT'lerde gerçekleşmiştir. Sentezlenen bütün fotokatalizörlerin H.A için fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. S-TiO<sub>2</sub> NP'ler ile H.A'in yıkım oranı neredeyse %100 olmasına rağmen S-TiO<sub>2</sub> NT ile yapılan çalışmalarda H.A için fotokatalitik aktivite maalesef oldukça düşük çıkmıştır. Çizelge 6.1'de fotokatalitik aktivitede önemli olan bazı karakterizasyon sonuçları görülmektedir.

**Çizelge 6. 1.** Sentezlenen katalizörlerin bazı karakterizasyon sonuçları

Özellik	Saf TiO <sub>2</sub>	S- TiO <sub>2</sub> NP	S- TiO <sub>2</sub> NT
Anataz kristal boyut, nm	11,20	12,20	23,50
Yüzey alanı, <i>S</i> <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	217,73	214,7505	11,1966
Bant boşluk enerjisi, <i>E</i> <sub>Bg</sub> , eV	3,20	3,14	3,44

Çizelge 6.1'den de görüldüğü gibi S-TiO<sub>2</sub> NT'lerde yüzey alanı çok düşüktür ve ayrıca NP'den NT'e geçişte E<sub>Bg</sub>, eV değeri yükselmiştir. Bu iki önemli değişim H.A'in yıkımında NT'lerin neden düşük aktivite gösterdiğini açıklamaktadır. Özellikle E<sub>Bg</sub> değerinin yükselmesi, kuantum verimini düşürmekte ve ışık etkisiyle serbest radikallerin oluşum oranı azalmaktadır [48]. Yüzey alanı S-TiO<sub>2</sub> NT'lerde düşmesine rağmen, sentezlenen bütün katalizörler mezo gözenekli yapıya sahiptir

Sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisi ve yapıya katkılanan kükürt oranı FESEM-EDX ile incelendi. Saf TiO<sub>2</sub> NP ve S-TiO<sub>2</sub> NP görüntülerine bakıldığında NP'lerin küresel yapıda olduğu görüldü (Şekil 5.1 ve Şekil 5.3). Ancak Şekil 5.5'te görüldüğü gibi S- TiO<sub>2</sub> NT'ler doğrusal bir yapıda değildir. Homojen büyüklük ve dağılımda nanotüp oluşumu maalesef gözlenemedi. Literatüre bakıldığında hidrotermal yöntemle sentezlerin çoğunda bu durum gözlenirken anadozisyon yöntemi ile yapılan sentezlerde daha homojen ve doğrusal nanotüpler sentezlenmiştir. Sentezlenen NT'lerin çaplarının yaklaşık 30-90 nm arasında olduğu ve S-TiO<sub>2</sub> NT'lerin FESEM görüntülerinde tüp demetleri arasında yüksek karmaşık yapılar olduğu görüldü. Bu, durumun, S-TiO<sub>2</sub> NT'lerin pürüzsüz, düzgün yüzeylerinde Van der Waals etkileşimlerinin meydana gelmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir [46]. Bu nedenle, tüplerin çoğu, tüm uzunlukları boyunca doğrudan Van der Waals etkileşimleri çerisindedir. Ayrıca nanotüplerin dışında daha küçük çaplarda tel oluşumları da gözlemlendi. Bunlar aynı zamanda TiO<sub>2</sub>'in tamamının NT'e dönüşmediğini de gösterir.

Şekil 5.9' da sentezlenen katalizörlerin XRD desenlerine bakıldığında NP'lerin hepsi anataz yapıda olmasına rağmen, NT'e dönüşüm sürecinde anataz oranlarında düşüşler olmuştur. Scherrer eşitliğinden ortalama kristal büyüklükleri 11- 24 nm arasında bulundu. TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin fotokatalitik özellikleri, kristal fazın yapısına büyük ölçüde bağlıdır. Anataz fazı genellikle rutil fazdan daha yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterir ve bu nedenle NT'lere dönüşme esnasında anataz yapının korunması oldukça önemlidir [47].

Zeta potansiyelinin büyüklüğü koloidal stabiliteyi belirlemektedir. NP'ler +30 mV'den yüksek veya -30 mV'den düşük potansiyel değerlere sahipse tipik olarak kararlılığı yüksek sollar oluşturular. Zeta potansiyel değeri düşük olan dispersiyonlar, partiküller arası elektrostatik çekimlerle yani Van Der Waals etkileriyle bir araya toplanırlar ve fotokatalitik aktiviteyi azaltıcı etki gösterebilirler.

Kararlı dipersiyonlar için bu önemlidir ki sentezlenen fotokatalizörlerin Zeta potansiyel değerleri yüksektir [39].

Sentezlenen katalizörlerin Bölüm 5-Araştırma Bulguları'nda verilen karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında S katyonunun kristal örgü içerisine girdiği hem FESEM-EDX, hem de  $E_{bg}$  ölçümlerinden görülmektedir. Hümik asidin mineralizasyonu ve fotokatalitik parçalanma oranları S-TiO<sub>2</sub> NT'lerde oldukça düşmüştür. Bunun S-TiO<sub>2</sub> NT'lerde homojen olmayan boyut ve formlardan dolayı TiO<sub>2</sub> yüzey aktif alanlarının bloke olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. NP'lerin yapısında S<sup>6+</sup> iyonlarının nispeten iyi dağılmış olmasına rağmen; NT'lerde bu durumun olmadığı tahmin edilmektedir.

Fotokatalitik yıkım çalışmaları için 1000 mg/L H.A stok çözeltisi 10 M NaOH içerisinde hazırlandı. Katalizör içeren standart çözeltilerle kalibrasyon grafiği çizildi ve lineerlik sağlandı. Belirlenecek olan optimum koşullarda; pH katalizör miktarı, H.A derişimi gibi parametreler araştırıldı. Hem fotokatalitik yıkımı hem de H.A'in çözünürlüğünü etkilediği için öncelikle pH çalışıldı ve en iyi sonuç bütün katalizörler için pH 5'te elde edildi.

Optimum parametrelerin belirlenmesinden sonra sonuçlar yorumlandığında H.A'in S-TiO<sub>2</sub> NP'leri yüzeyine adsorpsiyon oranının yüksek olduğu söylenebilir. Fotokatalitik giderimin yanında adsorpsiyon ile de giderim söz konusudur. Ancak, ışınlama süresi artırıldığı zaman başlangıçta katalizör yüzeyine adsorbe olan H.A'in tamamının fotokatalitik olarak parçalandığı, katalizör yüzeyinin kahverengi olan yüzeyinin tekrar beyaza dönüşmesinden anlaşılmıştır.

Sonuç olarak S-TiO<sub>2</sub> NP'leri ile H.A'in optimum fotokatalitik yıkım koşulları %0,075 wt/v katalizör miktarı, 20 mg/L H.A derişimi, pH=5 ve UV-C ışık altında 240 dk, UV-A ışık altında ise 300 dk olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında gerek UV-C ışık ve gerekse UV-A ışık altında H.A'in neredeyse tamamının parçalandığı yapılan analitik ölçümlerin sonucunda görülmüştür. Buna karşılık S-TiO<sub>2</sub> NT ile %0,025 katalizör miktarı, pH=5, H.A derişimi 5 mg/L ve UV-C ışık altında 480 dk ışınlama sonrası H.A'in ancak %33'nün UV/Vis spektrofotometrik ölçümlere göre parçalandığı görülmüştür. Sonuçlar Çizelge 6.2'de topluca verilmiştir. Sonuç olarak S-TiO<sub>2</sub> NT'ün fotokatalitik aktivitesi S-TiO<sub>2</sub> NP'e göre oldukça düşüktür.

**Çizelge 6. 2.** Sentezlenen fotokatalizörlerle H.A'ın optimum koşullarda fotokatalitik yıkımlarının farklı analitik ölçümlerle gösterilmesi (UV-C ışık 240 dk; UV-A ışık 480 dk) (%  $\bar{x} \pm sd$ ), n=3

Katalizör	UV-Vis Spek.		TOC		HPLC-DAD	
	UV-C	UV-A	UV-C	UV-A	UV-C	UV-A
Degussa P25	100±0,20	45±2,45	98±1,35	12±1,83	99,27±0,24	21,61±1,06
Saf TiO <sub>2</sub>	48±1,58	34±1,71	61±2,52	45±2,86	65,57±1,98	34,52±2,01
S-TiO <sub>2</sub> NP	100±0,32	70±1,01	87±2,00	65±2,59	98,94±0,17	72,53±0,35
S-TiO <sub>2</sub> NT	35±1,7	33±3,04	5,1±0,33	5,6±0,33	Yıkım gözlenmedi	Yıkım gözlenmedi

## 7. KAYNAKLAR

- [1] J. M. Symons, Stuart W. Krasner and Alicia C Diehl., *Influence of bromide ion on trihalomethane and haloacetic acid formation*, Chapter 4, *Disinfection By-Products in water treatment*, America, 1996, p.91-93.
- [2] G. Aiken and E. Cotsaris, *Soil and hydrology: Their effect on NOM*, **J. / Am. Water Work. Assoc.**, 87:1 (1995) 36-45.
- [3] B. İ. Harman. *Mix® Reçinesi İle İçme Sularından Doğal Organik Madde Giderimi* " Süleyman Demirel Üniversitesi, 2006.
- [4] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, and J. V. Weber, *Photocatalytic decomposition of humic acids on . Part I: Discussion of adsorption and mechanism*, **J. Photochem. Photobiol. A Chem.**, 152:1-3 (2002) 267-273.
- [5] H. Joolaei, M. Vossoughi, A. Rashidi Mehr Abadi, and A. Heravi, *Removal of humic acid from aqueous solution using photocatalytic reaction on perlite granules covered by Nano TiO<sub>2</sub> particles*, **J. Mol. Liq.** 242 (2017) 359-362.
- [6] X. Z. Li, C. M. Fan, and Y. P. Sun, *Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO<sub>2</sub> suspensions by increasing cation strength*, **Chemosphere**, 48:4 (2002) 455-458.
- [7] R. Al-Rasheed and D. J. Cardin, *Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters: Part 2. Effects of various photocatalytic materials*, **Appl. Catal. A Gen.**, 246:1 (2003) 40-45.
- [8] S. Y. Lee and S. J. Park, *TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications*, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19:6 (2013) 1765-1767.
- [9] W. M. Swiech, I. Hamerton, H. Zeng, D. J. Watson, E. Mason, and S. E. Taylor, *Water-based fractionation of a commercial humic acid. Solid-state and colloidal characterization of the solubility fractions*, **J. Colloid Interface Sci.**, 508 (2017) 30-35.
- [10] P. Jin, J. Song, L. Yang, X. Jin, and X. C. Wang, *Selective binding behavior of humic acid removal by aluminum coagulation*, **Environ. Pollut.**, 233 (2018) 295-297.
- [11] F. G. Sara Cravanzola, Federico Cesano, Domenica Scarano, *Sulfur-Doped : Structure and Surface Properties*, **Catalysts**, 7:7 (2017) 2-11.

- [12] A. Bansal, S. Madhavi, T. T. Y. Tan, and T. M. Lim, *Effect of silver on the photocatalytic degradation of humic acid*, **Catal. Today**, 131:1-4, (2008) 250-254.
- [13] S. Liu *et al.*, *Removal of humic acid using photocatalytic process - Fractionation and molecular weight characterisation studies*, **Chemosphere**, 72:2 (2008) 265-270.
- [14] Y. Chen *et al.*, *A mechanistic study of stable dispersion of titanium oxide nanoparticles by humic acid*, **Water Res.**, 135 (2018) 86-94.
- [15] P. Wang, N. Qi, Y. Ao, J. Hou, C. Wang, and J. Qian, *Effect of UV irradiation on the aggregation of in an aquatic environment: Influence of humic acid and pH*, **Environ. Pollut.**, (2016) 178-187.
- [16] X. Tang and D. Li, *Sulfur-doped highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubular arrays with visible light response*, **J. Phys. Chem. C**, 112:14 (2008) 5410-5415.
- [17] X. Zhang, A. J. Du, P. Lee, D. D. Sun, and J. O. Leckie, *nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water*, **J. Memb. Sci.**, 313:1-2 (2008) 44-51.
- [18] M. Weis, G. Abbt-Braun, and F. H. Frimmel, *Humic-like substances from landfill leachates - Characterization and comparison with terrestrial and aquatic humic substances*, **Sci. Total Environ.**, 81-82 (1989) 343-352.
- [19] B. G. Oliver, E. M. Thurman, and R. L. Malcolm, *The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters*, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 47:11 (1983) 2031-2035.
- [20] S. I. Patsios, V. C. Sarasidis, and A. J. Karabelas, *A hybrid photocatalysis-ultrafiltration continuous process for humic acids degradation*, **Sep. Purif. Technol.**, 104 (2013) 333-341.
- [21] S. Sun *et al.*, *Full visible-light absorption of TiO<sub>2</sub> nanotubes induced by anionic S<sup>2-</sup> doping and their greatly enhanced photocatalytic hydrogen production abilities*, **Appl. Catal. B Environ.**, 168:174 (2017) .
- [22] T. Kasuga , *Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties*, **Thin Solid Films**, 496:1 (2006) 141-145.
- [23] Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng, and H. T. Chiu, *Preparing titanium oxide with various morphologies*, **Mater. Chem. Phys.** 81:1 (2003) 39-44.

- [24] J. Tang, X. Zhang, S. Xiao, and F. Zeng, *Application of Nanotubes Gas Sensors in Online Monitoring of SF<sub>6</sub> Insulated Equipment*, in **Nanomaterials Based Gas Sensors for SF<sub>6</sub> Decomposition Components Detection**, (2017.)
- [25] A. El Ruby Mohamed and S. Rohani, *Modified nanotube arrays (TNTAs): Progressive strategies towards visible light responsive photoanode a review*, **Energy and Environmental Science**, 4 (2011) 141-145 .
- [26] J. M. E. Matos *et al.*, *Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO<sub>2</sub> nanopowders at low temperature*, **Mater. Chem. Phys.**, **117:2-3** (2009) 455–459.
- [27] İ. Kütükçü. *Titanyum dioksit nanotüplerin fotoelektrokimyasal etkinliklerinin incelenmesi* " İstanbul Üniversitesi, 2011.
- [28] Gürmen and B. Ebin, *Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri*, **TMMOB Met. Mühendisleri Odası**, (2010) 31-37.
- [29] X. Chen and S. S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications*, **Chemical Reviews**. 107:7 (2007) 2891-2959.
- [30] H. H. Ou and S. L. Lo, *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*, **Sep. Purif. Technol.**,58:1 (2007) 179-191.
- [31] Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong, and W. T. Chong,, *A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of -based nanotubes photocatalysts*, **Applied Catalysis A: General.**, 481 (2014) 127-142.
- [32] H. chao Liang and X. zhong Li, *Effects of structure of anodic nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution*, **J. Hazard. Mater.**, 162:2-3 (2009) 1415-1422.
- [33] J. Duan and J. Gregory, *Coagulation by hydrolysing metal salts*, **Adv. Colloid Interface Sci.**, 100:102 (2003) 475-502.
- [34] M. T. Ghaneian, M. Tabatabaee, P. Morovati, and M. Hassan, *Photocatalytic Degradation of Humic Acid by Ag / ZnO Nanoparticles under UVC Irradiation from Aqueous Solutions*, **J. Community Heal. Res.**, 3:2 (2014) 153-161.

- [35] E. Akgeyik, *İmidazolinon Pestisit Grubu 'İmazamox'un' S Katkılanmış Nano-İle Fotokatalitik Parçalanması Ve Yıkım Ara Ürünlerinin Belirlenmesi* " İnönü Üniversitesi, 2014.
- [36] M. Carter and J. Shieh, *Guide to Research Techniques in Neuroscience Second Edition* " PhD Thesis, Stanford University, 2014.
- [37] R. A. Mackay, *Solution Chemistry*, Chapter 6, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, New Zealand, 2018, p.133-159.
- [38] E. A. Moore and L. E. Smart, *An Introduction to Crystal Structures.*, Chapter 1, *Solid State Chemistry: An Introduction*, New York, 2005, p.1-70.
- [39] R. Xu, *Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement.*, *Particuology*, 6:2 (2008) 112-115.
- [40] X Siladitya Behera, Subhajit Ghanty, Fahad Ahmad, Saayak Santra, and Sritoma Banerjee, *UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation*, **Journal of uoJ Analytical & Bioanalytical Techniques**, 3:6 (2012) 1-6.
- [41] David E. Albert, Chapter 4 *Methods for Verifying Medical Device Cleanliness.*, **Developments in Surface Contamination and Cleaning**, (2015) 109-128.
- [42] J. Asing, N.C. Wong and S. Lau, Optimization of extraction method and characterization of humic acid derived from coals and composts., **J. Trop. Agric. and Fd. Sc.**, 37:2 (2019) 211-223.
- [43] F. C. Wu, R. D. Evans and P. J. Dillon, *Separation and Characterization of NOM by High-Performance Liquid Chromatography and On-Line Three-Dimensional Excitation Emission Matrix Fluorescence Detection.*, **J. Trop. Agric. and Fd. Sc.**, 37:16 (2003) 3687-3693.
- [44] M. Abdullah, S. K. Kamarudin & L. K. Shyuan, *TiO<sub>2</sub> Nanotube-Carbon (TNT-C) as Support for Pt-based Catalyst for High Methanol Oxidation Reaction in Direct Methanol Fuel Cell.*, **Nanoscale Research Letters.**, (2016).
- [45] Yuan R<sup>1</sup>, ZHOU B, Hua D, Shi C, *Enhanced photocatalytic degradation of humic acids using Al and Fe co-doped nanotubes under UV/ozonation for drinking water purification*, **Journal of Hazardous Materials**, 262 (2013) 527-538.

- [46] Paul Clemens<sup>1</sup>, Xin Wei<sup>2</sup>, Bobby L. Wilson<sup>2</sup>, Renard L. Thomas<sup>3\*</sup>, *Anatase Titanium Dioxide Coated Single Wall Carbon Nanotubes Manufactured by Sonochemical-Hydrothermal Technique*, **Scientific Research**. 3 (2013) 21-26.
- [47] M. C. Manique\*, A. Posteral Silva, A. K. Alves and C. P. Bergmann, *Titanete nanotubes produced from microwave- assisted hydrothermal photocatalytic activity*, Vol. 34, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Brezilya, 2017, p.1678-4383.
- [48] Chau thanh nam, Wein- duo yang\* ve Le minh duc, *Study on photocatalysis of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by methanol-thermal synthesis at low temperature*, **Indian Academy of Sciences**. 36:5 (2013) 779-788.
- [49] ZHANG Shunli, ZHOU Jingfang, ZHANG Zhijun, DU Zuliang, A.V. Vorontsov and JIN Zhensheng, *Morphological structure and physicochemical properties of nanotube TiO<sub>2</sub>*, **Chinese Science Bulletin**, 45:16 (2000) 1533-1536.
- [50] Masturah Abdullah<sup>1</sup> and Siti Kartom Kamarudin, *Influence of highly concentrated sodium hydroxide (NaOH) towards formation of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes (tnt) structure*, **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, 20:6 (2016) 1405-1412.
- [51] Larisa B. Arrudaa, Cassio M. Santosb, Marcelo O. Orlandic, Wido H. Schreinerd, Paulo N. Lisboa-Filho, *Formation and evolution of TiO<sub>2</sub> nanotubes in alkaline synthesis*, **Ceramics International**, 41 (2015) 2884-2891.
- [52] Jonathon Brame and Chris Griggs, *Surface Area Analysis Using the BrunauerEmmett-Teller (BET) Method*, Us. army corps of engineer, America, 2016, p.1-10.
- [53] Neslihan TOYRAN, *Fourier Transform Infrared Mikrospektroskopi Tekniği*, **Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi**, 28:5 (2008) 704-14.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Ceren İLHAN KURNAZ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Kadıköy/İSTANBUL, 12.03.1992

**Adres:** İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / Malatya

**E-Posta:** cerenilhan4@gmail.com

**Lisans:** Malatya İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

