



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO OKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Emre ÖZBAY

YÜKSEK LİSANS

Kimya MühendisliğiAnabilim Dalı

Kasım 2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Emre Özbay

13.11.2014

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ÇİNKO OKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Emre ÖZBAY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2014, 68 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Yrd. Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Bu çalışmada çinko oksit nanopartülleri adibik asit ve çinko asetattan kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlendi. ZnO nanopartiküllerinin karakterizasyonu için XRD, FT-IR, SEM, EDS, TEM ve UV-DRS yöntemleri kullanıldı. Elde edilen nanopartiküller metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında kullanıldı. Sentez parametrelerinin (adibik asit konsantrasyonu, kalsinasyon sıcaklığı) karakteristik yapıya ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelendi. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Merkezi Kompozit Tasarımı kullanılarak; katalizör konsantrasyonu, pH, boya konsantrasyonu ve zaman parametrelerinin metilen mavisi boyarmaddesinin renk giderimine etkisinin regrasyon modeli oluşturuldu. Modelin uygunluğu test edilerek en yüksek verim için optimizasyon yapıldı.

Anahtar Kelimeler:Çinko Oksit, Fotokataliz, Metilen Mavisi, Yüzey Yanıt Yöntemi

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES

Emre Özbay

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2014, 68 Pages

Jury
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Yrd. Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

In this study, the zinc oxide nanoparticles was synthesized from adibik acid and zinc acetate by the method of chemicalprecipitation. For characterization of ZnO nanoparticles XRD, FT-IR, SEM, EDS,TEM and UV-DRS methods were used. The obtained nanoparticles are used for photocatalytic degradation of Methylene Blue dye. The effect ofsynthesis parameters (Adibic acid concentration, calcination temperature) on characteristicstructure and photocatalytic activity were investigated. The regression model ofthe effect of parameters, such as catalyst concentration, pH and time ondecolorization of Methylene Blue dye was created by using Central CompositeDesign and Response Surface Method. The suitability of the model was tested andthe model was optimized for highest efficiency.

Keywords: Methylene Blue, Photocatalysis, Respose Surface Methodology, Zinc Oxide

TEŞEKKÜRLER

Yüksek Lisans eğitimim boyunca kendisini tanıdığım günden beri maddi ve manevi desteğini gördüğüm ve çalışmalarımızı yürütebilmemiz için her türlü imkanı bize sağlayan hocam Prof. Dr. Handan KAMIŞ'a,

Hayatımın her anında kendilerini düşünmekle bile şevk kazandığım canımdan öte annem ve ailemin diğer fertlerine,

Yine çalışmalarım boyunca kendi bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen arkadaşım Bircan HASPULAT'a ve Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına,

Ayrıca katkılarından dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (14101003 nolu proje) en içten duygularla teşekkür ederim.

Emre ÖZBAY
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

TEŞEKKÜRLER ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

1.1. Fotokataliz 2

1.2. Fotokatalizörler 3

1.3. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler 5

1.4. Yarı İletken Fotokatalizörler 5

1.5. ZnO Fotokatalizörü 7

1.6. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri 7

1.6.1. Boyar maddeler 8

1.6.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması 10

1.6.3. Metilen mavisi 10

1.7. Deney Tasarımı 10

1.7.1. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) 12

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **14**

2.1. Çinko Oksit 14

2.2. Deney Tasarım Modelleri Kullanılan Fotokataliz Çalışmaları 16

3. MATERYAL VE YÖNTEM **20**

3.1. Deneysel Çalışmalar 20

3.2. Kullanılan Kimyasallar 20

3.3. Kullanılan Cihazlar, Araç ve Gereçler 20

3.4. Yöntem 22

3.4.1. Deney tasarımı 22

3.4.1.1. ZnO nanopartikülleri sentez parametreleri 22

3.4.1.2. Yanıt yüzey modelinin oluşturulması 23

3.4.2. ZnO nanopartiküllerinin üretimi 25

3.4.3. Metilen mavisinin renk giderimi 25

3.4.4. Yeniden Kullanım 26

3.4.5. Karakterizasyon yöntemleri 26
3.4.5.1. X ışınları kırınımı yöntemi (XRD) 26
3.4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 28
3.4.5.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 30
3.4.5.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) 30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 32
4.1. Sentezlenen ZnO Nanopartiküllerinin Yapısı 32
4.1.1. XRD analizisonuçları 32
4.1.2. SEM analizleri 33
4.1.3. TEM analizleri 36
4.1.4. FT-IR analizleri 37
4.1.5. DRS analizleri 38
4.2. Fotokatalitik Bozunma 39
4.2.1. Sentez parametrelerinin fotokatalitik etkisi 39
4.2.1.1. Kullanılan AA konsantrasyonunun fotokatalitik aktiviteye etkisi 39
4.2.1.2. Kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisi 41
4.2.2. İkili etkileşimlerin incelenmesi 47
4.2.3. Model sonuçlarının yorumlanması 54
4.2.4. Modelin uygulanabilirliği 56
4.2.5. Model optimizasyonu 58
4.3. Yeniden Kullanım 59
5. SONUÇLAR 60
6. KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 68

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

h^{+}_{DB} : Yarı iletkenin değerlik bandında meydana gelen (+) yüklü boşluklar

$e^{-}_{İB}$: Yarı iletkenin iletkenlik bandında meydana gelen yükler

Kısaltmalar

AA : Adibik Asit

BM : Moyar Madde

DRS : Diffüz reflektans absorpsiyon

FT-IR : Fourier transform infrared spektroskopisi

MM : Metilen Mavisi

MKT : Merkezi Kompozit Tasarımı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu

YYY : Yanıt Yüzey Yöntemi

XRD : X-Işını Difraksiyon spektroskopisi

ANOVA : Varyans Analizi (Analysis of Varians)

YRG : Yüzde renk giderimi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanların talepleri her geçen gün değişirken, bu taleplere cevap veren endüstri kuruluşları güncel ihtiyaçlara cevap vermenin yanında kalıcı sorunlara da yol açabilmektedir.Bu sorunların başında çevre kirliliği en çok önemsenmesi gerekli olan konulardan biridir. Çevre kirliliğinin en önemli sebeplerinden birisi sanayi tesisleridir (Karadeniz, 2004). Özellikle kağıt, kozmetik, boya, tekstil, içki, petrokimya, çimento ve deri gibi birçok kuruluştan çıkan atıklar suya ve/veya havaya karışmaktadır. Bu da canlı sağlığını tehdit eden bir unsurdur. Bu kirliliklerin çevreye ve insana zararlarının olması bu kirlilikleri ortadan kaldıracak proseslerin geliştirilmesini gerekmektedir.

Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bu kirliliklerin büyük bir kısmı, özellikle boyarmaddeler, genellikle biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Bu nedenle bunların, bilinen biyolojik prosesler ile uzaklaştırılmaları da son derece zor olmaktadır. Buna rağmen, klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde endüstriyel atıkların bulundukları ortamların temizlenmesinde hâlâ yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarında dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, bazılarında maliyetin yüksek olması ve "ikincil bir kirlilik ortamı" oluşturmaları nedeni ile etkin yöntemler olamamaktadırlar. Endüstriyel atıklardaki, canlılara zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin yöntem ve maddelere ihtiyaç bulunduğundan, etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin üretilmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur(Sayılkan, 2007).

Tekstil endüstrisinde ana kirlilik genellikle boyama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Çünkü bu proseslerde pek çok kimyasal madde ve boyarmadde kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Sektörde kullanılan boyarmaddelerin ise yaklaşık % 60'ı reaktif boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler, kolay boyama işlemi ve yıkama prosesi esnasındaki kararlılıklarından dolayı sektörde çok fazla kullanım alana sahiptir (Riga, 2007; Peternel, 2007; Kansal, 2007; Kaur, 2007; Kositzi, 2007).

Atık sulardaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biri "adsorpsiyon" olup, adsorban olarak da genellikle "aktif karbon" kullanılmaktadır. Aktif karbon değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Uygun bir

sentez yönteminin uygulanması ile bazı endüstriyel katı atıklar hammadde olarak kullanıldığında, son derece kullanışlı maddelere dönüştürülebilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ve aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen, önemli sayılabilecek dezavantajlara da sahiptirler. Öncelikle, aktif karbon sentez yöntemi ucuz olmamakla birlikte, seçimli adsorpsiyon özelliğine de sahip değildir. Ayrıca, adsorpsiyon yöntemi ile canlı hayatını tehdit eden kirlilikler tamamen yok edilemediği gibi, kirlilikler sadece yer değiştirerek "ikincil alanda yeni bir kirlilik" oluşturulmaktadır. Bu da kirliliğin başka bir ortamda canlı hayatını tehdit edeceği anlamına gelmektedir (Sayılkan, 2007).

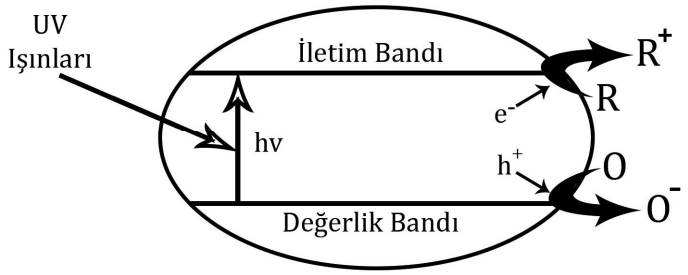
Son yıllarda "fotokataliz" organik kirleticilerin temizlenmesinde en çok ümit vaat edici yöntemlerden biri olarak görülmektedir. Sulardaki organik kirleticilerin bozunmasının incelenmesinde genellikle TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, SiO_2, Nb_2O_5, CdS, SnO_2, kullanılır (Lasa ve ark, 2005;Li, 2013).

Bu çalışmada, tekstil boyalarının zararsız hale getirilebilmesi için örnek teşkil eden fotokatalitik proseslerde kullanılan fotokatalizörlere alternatif, fotokatalitik aktivitesi yüksek ZnO fotokatalizörü üretimi ve sayısal modellemesi planlandı.

1.1. Fotokataliz

Fotokataliz, ışık altında gerçekleşen reaksiyonları inceleyen bir araştırma alanıdır. (Hernandez, 2012). IUPAC, fotokatalizi şu şekilde tanımlamıştır: "Fotokataliz, ışık absorbe ederek katalizör veya substrat ile gerçekleşen reaksiyonlardır."

Geçen yıllar boyunca yüzeyinde ışıma gerçekleşen yarıiletken metal oksitlerin ve sülfürlerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar araştırılmıştı. Yarı iletken bileşikler orta derecede bir bant boşluğuna sahiptir (1-3 eV). Bu boşluk enerjisini karşılayabilecek enerjide bir foton gönderildiğinde değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına geçerek serbest hale geçer (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Bir yarıiletken partikülünde UV ışınları altında elektron geçişi

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas ve Papaconstantinou, 1994).

1.2. Fotokatalizörler

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizör şu özelliklere sahip olmalıdır:

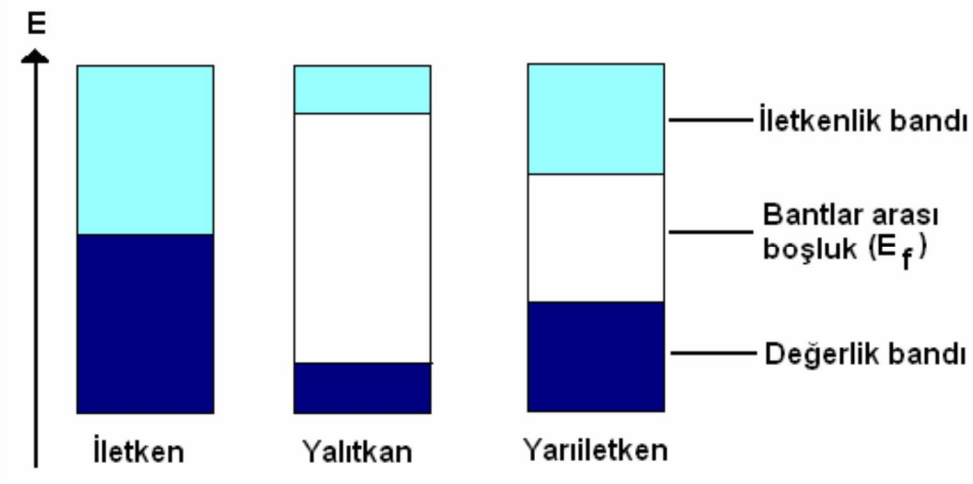
- Görünür ışık veya yakın UV ışınlarıyla aktif hale geçebilmeli,
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Biyolojik ve kimyasal olarak inert olmalı,
- Fotostabil olmalı (fotokorozyona mukavemet gösterebilmeli),
- Fotokatalitik aktivitesi yüksek olmalı,
- Oldukça geniş bir yüzey alanı olmalı,
- Saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı,

Yarı iletkenin inert durumda olması kirletici olmadığını göstermez. Bu yüzden reaksiyon bittikten sonra ortamdan kolay uzaklaştırılabilmesi de fotokatalizör için önemli bir parametredir.

Heterojen fotokatalizörle, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik

tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation technologies–AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler.

Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, "bant teorisi" ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri "bant" adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin, 1996). Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere "fotokatalizör" adı verilir. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin enerji bant diyagramları Şekil 1.2'de görülmektedir.



Şekil 1.2. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin bant enerji seviyeleri

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir.

1.3. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır (Kaneko ve Okura, 2002; Sayılkan, 2007). Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi:

- Yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu,
- Kristal boyutu ve kristal türü,
- İlave edilen metal iyonunun türü,
- Miktarı ve bunlardan oluşan oksitler,
- Uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı,
- Çözeltideki boya derişimi,
- Ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Bu faktörlerin hemen hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki aktif kısımların azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir. Bilindiği gibi elektronların fotokatalizör-çözelti (veya gaz) ara yüzeyine transferi ve $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nin yeniden birleşmesine ilişkin yarışmalı reaksiyon özellikle, katalizörün tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, kristal ve yüzey yapısı ile son derece ilişkilidir. Fotokatalizörün etkinliğini artırmak için ara yüzeye transfer reaksiyonları zenginleştirilmelidir. Yük ayrımını artırmak ve yük taşıyıcıların tekrar birleşme olasılığını azaltmak kuantum etkisi ile ilişkilidir (Jin ve ark., 2007). Kristal yapıda meydana gelebilecek kusurların az olması veya hiç olmaması yük taşıyıcılarının birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların oluşmasına neden olur. Böylece ışın etkisi ile oluşmuş $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nin birbirinden ayrı kalma süresinin uzatılmasını sağlar ve yüzeyde adsorbe olan molekülün yükseltgenerek ve/veya indirgenerek parçalanmasını sağlayan transfer olasılığını artırır.

1.4. Yarı İletken Fotokatalizörler

Yarı iletkenler iletken maddeler ile yalıtkan maddeler arasında yer almaktadır. Yarı iletken maddelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğu küçük olduğundan, oda sıcaklığında yarı iletkenin değerlik bandında bulunan elektronlar termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine olanak sağlayacak kadar enerjiye sahip olurlar. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, komşu atomlar

arasındaki kovalent bağları kırarak katı içerisinde serbestçe hareket edebilirler. Uyarılan elektronların ayrıldığı kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir ve iletkenlik bu boşlukların hareketiyle sağlanır (Mert, 2006).

Yarı iletkenlerin özellikleri:

- İletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar.
- Düşük sıcaklıklarda elektronların termal enerjisi valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğunu aşmaya yetmediğinden iletkenlik sağlanamaz ve madde bir yalıtkan gibi davranır
- Ancak ısı, ışık ve magnetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans elektronu serbest hale geçer, yani iletkenlik özelliği kazanır.
- Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanması geçici olup, dış etki kalkınca elektronlar tekrar atomlarına dönerler. Tabiatta basit element halinde bulunduğu gibi laboratuvarda bileşikolarak da elde edilebilir.
- Yarı iletkenler kristal yapıya sahiptirler. Yani atomları kübik kafes sistemi denilen belirli bir düzende sıralanmıştır.
- Bu tür yarı iletkenler, yukarıda belirtildiği gibi ısı, ışık etkisi ve gerilim uygulanması ile belirli oranda iletken hale getirilebildiği gibi, içlerine bazı özel maddeler katılarak da iletkenlikleri arttırılmaktadır.

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfürler kullanılmaktadır (TiO_2, ZrO_2,Fe_2O_3, SiO_2, Nb_2O_5, CdS, SnO_2, vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+_{DB}) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır.

Bazı fotokatalizörlerin bant enerji seviyeleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı fotokatalizörlerin bant enerji seviyeleri (Thiruvenkatachari ve ark., 2008)

Fotokatalizör	Bant Enerjisi (eV)	Fotokatalizör	Bant Enerjisi (eV)
Si	1.17	**ZnO**	**3.436**
TiO_2 (rutil)	3.1	TiO_2 (anataz)	3.2
WO_3	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	$SrTiO_3$	3.4
SnO_2	3.5	WSe_2	1.2
Fe_2O_3	2.2	α-Fe_2O_3	3.1
PbS	0.286	PbSe	0.165
Cu_2O	2.172	ZrO_2	3.87

1.5. ZnO Fotokatalizörü

Çinko oksit uzun yıllar, güneş hücreleri (Belaidi, 2009), gaz sensörleri (Zong, 2010), dolgu malzemesi olarak tekstil sanayisi, direnç malzemesi olarak seramik ve cam sanayisi, aküvatör olarak lastik sanayisi, antiseptik ve kurutucu özelliği sayesinde ilaç sanayisi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Frederickson, 2005). Çinko oksit üretimi için hidrotermal (Yu, 2008), kimyasal buhar biriktirme (Driess, 2003), sol-jel (Reda, 2010), termal ayrışma (Khalil, 2013), Pechini (Barros, 2006), elektrokimyasal çöktürme (Zi ve ark. 2014), kimyasal çöktürme (Jamali-Sheini, 2012) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında kimyasal çöktürme yöntemi düşük maliyetli ve pratik bir yöntem olduğundan tercih edilmektedir.

1.6. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler genellikle çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılmıştır. Tez kapsamında metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma sonucu renk giderimi incelenmiştir.

1.6.1. Boyar maddeler

Boyar maddeler, uygulandığı yüzeye tutunabilen ve ışığı soğurup belli dalgaboyları aralığını yansıtabilen, farklı kimyasal yapıya sahip maddelerdir. Boyar maddeler, genel olarak kromofor ve fonksiyonel grup (oksokrom) olmak üzere iki bileşenden oluşur. Bir yada birden çok bağ içeren, doymamış karakterdeki kromofor yapı boyaya rengini veren yapıdır. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu azo grubudur. Bunun dışında, karbonil, nitro, etilen, karboamino, tiyokarbonil ve nitrozo grupları da kromofor grubu olarak boyar madde üretiminde kullanılmaktadır. Kromofor gruplarını içeren aromatik yapılar normal şartlarda silik saman rengindedir. Fonksiyonel gruplar (oksokromlar) kromojene bağlanarak elektronları aktif hale getirir ve daha uzun dalga boyundaki ışınları soğurabilme yetisi kazandırır, bu sayede kırmızı, mavi, sarı renk oluşur (Kaykıoğlu ve Debik, 2006; Kurbanova ve ark.,1998; Sağlam, 2008).

Boyaların kirleticiliğin giderilebilmesi için boyaların yapıları ve kirletme şekilleri de önemlidir. Çizelge 1.2'de tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyaların Özellikleri (Birgül, 2006, Eren ve Aniş, 2006, Özdemir, 2007)

Boya Sınıfı	Tanımı	Tipik Uygulama alanı	Fiksasyon derecesi (%)	Boya Elyaf Bağ Mekanizması	Tipik Kirleticiler	Atuk su karakteristiği
Asit Boyalar	Suda çözünebilen anyonik bileşikler	Yün, poliamid	80-93	İyonik Bağ	Renk organik asitler	Asidik, ağır metal tuzları bulunabilir
Bazik Boyalar	Suda çözünebilen, parlak renkli	Akrilik bazı, polyesterler	97-98	İyonik Bağ	Renk	Zayıf asidik
Direkt Boyalar	Suda çözünebilen, anyonik bileşikler	Selüloz, rayon	70-95	İyonik Bağ	Renk, katyonik fiksatör, yüzey aktif madde, köpük kırıcı, egalizör	Nötral, yüksek mitarda tuz, ağır metal tuzları veya formaldehit
Dispert Boyalar	Suda çzöünmez	Polyester, asetat ve diğer sentetikler	80-92	Kolloidal, impregnasyon, adsorpsiyon	Renk, organik asitler, keriyer, egalizör, köpük kırıcı, dispergatör	Nötral, Çevre için zararlı kimyasallar (keriyer)
Reaktif Boyalar	Suda çözünebilen, anyonik bileşikler	Selüloz ve türevleri, yün	60-90	Kovelent Bağ	Renk, tuz, alkali, köpük kırıcı, yüzey aktif madde	Alkali yüksek miktarda tuz
Kükürt Boyalar	Kükürt içeren organik bileşikler	Selüloz ve türevleri	60-70	Boya elyaf üzerine çökelir	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler	Alkali yüksek miktarda tuz, sülfür bileşikler
Vat	Suda çözünmez, karmaşık yapılar	Selüloz ve türevleri	80-95	Boya elyaf üzerine çökelir	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler	Alkali, oksidasyon kimyasalları olabilir

1.6.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler, çözünürlükleri, kimyasal yapıları ve boyama özellikleri dikkate alınarak sınıflandırılabilmektedir. Bu sınıflandırmalar birbirinden bağımsız olarak yapılmakta ve aralarında çok az ilişki bulunmaktadır. Örneğin, boyama özelliklerine göre faklı gruplarda yer alan birçok boya türü kimyasal yapısında azo grubu bulundurabilmektedir. Boyarmaddelerin, çözünürlük özellikleri ve kimyasal yapısından ziyade boyama özellikleri daha önemlidir.

1925 yılında İngiltere'deki SDC ve Amerika'daki AATCC tarafından renklerin sınıflandırması yapılmış ve renk indeksi (Colour Index) oluşturulmuştur. Bu indeks güncellemeler yapılarak genişlettirilmekte ve uluslararası referans olarak kabul edilmektedir (Tutak, 2006). Renk indeksinde boyarmaddelerin yapısı, haslık özellikleri, üreticisi ve uygulamaları ile ilgili bilgiler verilmektedir.

1.6.3. Metilen mavisi

Metilen mavisi (MM) koyu mavi renkli, kokusuz, kristal tozdur. Su, alkol ve kloroformda çözünür. Molekülformülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$'dir. Molekül ağırlığı 319,8522 g/mol'dür.Moleküler yapısı Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Metilen mavisi moleküler yapısı

1.7. Deney Tasarımı

Günümüzde endüstriyel uygulama sahasının genişlemesi, teknolojik gelişmeler, ürün kalitesinin arttırılma çalışmaları, küresel rekabet ve ekonomik koşullar işletme koşullarının bütün bunlara ayak uydurmasını zorunlu kılmaktadır. Özellikle mühendislik alanında yüksek kaliteli ve düşük maliyetli ürün elde etmek temel gereksinimlerdendir. Birçok ar-ge çalışması yürütülürken ürün kalitesine ve maliyetine yansıyacak deneysel çalışmaların da bir maliyet teşkil ettiği bir gerçektir. Deney

girdilerinin ekonomik kullanılabilmesi, kısa zamanda sonuca varılabilmesi, sonuçların doğru yorumlanması ve doğru bir şekilde uygulamaya konması gelişen endüstri kuruluşlarını rekabet sahasında öne çıkaracaktır.

Temel deney tasarımlarında her bir parametrenin sistem performansı üzerine etkisi incelenirken diğer bütün parametreler sabit tutulur ve bir parametre belli bir seviye aralığında değiştirilir.Sistem performansının en uygun olduğu seviye için seçim yapılır. Bu durumda, aynı anda sistem performansına etki eden tüm değişkenlerin farklı seviyelerinin etkisinin incelenmesi mümkün değildir. Deney sayısının azaltılması, kaynakların verimli kullanılması, zamandan ve maliyetten tasarruf, en önemlisi araştırma-geliştirme faaliyetlerinin hızlandırılması için sistemin incelenen cevabının ölçülmesini sağlayacak deneysel tasarımın yapılması zorunlu hale gelmiştir. Bu zorunluluğu ortadan kaldırmak için birçok deney tasarım metodu geliştirilmiştir (Montgomery, 2001).

Deneysel çalışmalar yürütülürken doğru adımların izlenmesi deney sonuçlarını etkilediği gibi, ürün kalitesinde ve farklı şartlara uyum sağlayabilmesi açısından önem arz etmektedir. Ürün kalitesinin arttırılması, aynı kalitenin her şartta uygulanabilir olması, deneysel çalışmaların ekonomik olması ve kısa zamanda optimize edilmesi deneyler için doğru bir planlama gerektirmektedir. Bütün bunları geleneksel yöntemlerle sağlamaya çalışmak artık yeterli gelmemektedir.

Bunun dışında girdilerin birbirlerine olan etkileri de göz önüne alındığında her şartın birbiriyle kombinasyonunun en sağlıklı sonucu vermesi beklenir. Bu da çok fazla zaman kaybına yol açtığı gibi sonuçların optimize edilmesini ve yorumlanmasını da güçlendirir.

Bu amaçla günümüzde iki veya daha çok yanıtı beraber analiz ederek ürünün kalitesi üzerindeki etkileri belirleyen ve buna göre en iyi kombinasyonları ortaya koyan yaklaşımlar önem kazanmıştır. Bu yaklaşımlardan biri de Taguchi Deney Tasarımı Yöntemidir. Bu yöntemde klasik deney tasarımlarının aksine faktör ve seviyeler teker teker değiştirilmek yerine eşzamanlı olarak değiştirilerek deneyler yapılmaktadır.

Taguchi Yöntemi optimizasyon problemlerinde çözüme, ortogonal diziler yardımıyla daha az sayıda deneyle ulaşılmasını sağlamaktadır. Ayrıca ürünün, üretim sırasındaki farklı değişkenlere ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı hassasiyetinin minimum olması, gerekli toleransların en az maliyetle sağlanması yoluyla ürünün toplumda yol açtığı kaybı en aza indirmeye çalışmaktadır. Bütün bunlar da yüksek kalitede ürün ve süreç geliştirilmesini desteklemektedir.

Yöntemde kontrol edilebilen ve edilemeyen faktörlerin çıktı üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılır. Böylece ürün veya süreçteki değişkenlikleri ortadan kaldırabilmek ya da en aza indirebilmek için kontrol edilebilen faktörlerin en iyi değerleri belirlenerek ürün ve süreç değişkenlikten en az etkilenecek duruma getirilmeye çalışılmaktadır. Ürün veya süreç performansına ancak kontrol edilemeyen faktörlere karşı duyarsız hale getirildiğinde robust denilir. Snee (1993), "bir prosesin yüksek kaliteli sayılabilmesi için etkin, yeterli ve robust (sağlam, güçlü) olmalıdır" demektedir. Taguchi Yönteminin robustluğu sağlama, kaliteyi arttırma ve maliyetleri düşürme konusunda etkili olan yaklaşımı ciddi bir kullanım alanı bulmaktadır(Çiftçi, 2010).

Modern kalite kontrol sistemleri içinde yer alan Taguchi metodunun temeldeki amacı, varyans indirgenmesi yoluyla kontrol edilebilen faktörlerin seviyelerinin değiştirilmesi ile zaman ve maliyet açısından etkin, aynı zamanda kontrol edilemeyen faktörlerin etkilerine karşı duyarsız ürün ve süreç tasarımını oluşturmaktır (Çiftçi, 2010).

Deney tasarım yöntemlerinin sayısal olarak modellenmesi çok fazla işlemi gerektirebilir. Bunun elle yapılması çok fazla zaman alabileceğinden çeşitli yazılımlar geliştirilmiştir. Design Expert yazılımı bünyesinde birçok deney tasarım modelini barındıran bir yazılımdır. Genel olarak bu modellere göre deneylerin tasarlanmasına ve sonuçların analiz edilmesine olanak sağlar. Girdi parametrelerinin seviyelerine göre tasarımın çıkartılması, sonuçlara uygun sayısal regrasyonun önerilmesi, önerilen regrasyon modelleri arasındaki farkın incelenmesi, girdi parametrelerinin birbirleriyle olan ilişkileri ve en etkin parametrenin seçimi gibi bir çok işlem bu yazılım üzerinden gerçekleştirilebilmektedir.

1.7.1. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)

Yanıt yüzey yöntemi, ilk defa Box-Wilson tarafından 1951 yılında ortaya atılmış bir metottur. Myers ve Montgomery yüzey yanıt metodunu, *proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem*olarak tanımlamışlardır (Montgomery, 2001).

Bu yöntemde, deneysel planlama dahilinde, prosese etki eden faktörler için ön deneyler yapılarak sınırlar araştırılır, sınırlar belirlendikten sonra programın ön gördüğü

düzende deneysel çalışmalar tamamlanır ve program yardımıyla değerlendirilerek prosesin optimum koşulları ortaya konur.

YYY, prosesi etkileyen parametreler arasında etkileşim olup olmadığını, varsa hangi etkileşimin daha baskın olduğunu, prosesin hangi bağımsız değişkene daha duyarlı olduğunu belirleyebilen ve bu avantajlarından dolayı da sıklıkla birçok alanda kullanılabilen bir yöntemdir (Türkyılmaz, 2011).

Yanıt modellerini oluşturmak için gerekli veriler, tam faktöriyel, kesirli faktöriyel veya merkezi kompozit tasarım gibi bir istatistiksel deney tasarımı yöntemi vasıtasıyla elde edilir.

Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir doğrusal fonksiyonu olarak izah edilebiliyorsa, birinci dereceden polinomiyal denklem, model olarak kullanılabilir. Eğer sistemin yanıt yüzeyinde bir eğrilik varsa, ikinci dereceden polinomiyal denklemler kullanılmalıdır. Birinci dereceden polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği belirlemede yetersiz kalmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çinko Oksit

Giraldi ve ark., çinko asetat, çinko nitrat ve çinko sülfattan ZnO nano parçacıklarını püskürtme ve sitrat yöntemi ile sentezleyip sentez parametrelerinin fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemişlerdir. Fotokatalitik test için Rodamin B boyarmaddesini kullanmışlardır. Farklı yöntemlerle, farklı kimyasallardan sentezledikleri ZnO nanopartiküllerinin yüzey alanlarında, yığılma ve sinterleme derecelerinde önemli ölçüde farklılıklar gözlemlemelerine rağmen fotokatalitik aktivitede önemli bir fark olmadığını tespit etmişlerdir. Sentez yöntemleri arasında fotokatalitik bir fark olmasa da bu yöntemlerle fotokatalizör olarak kullanılabilecek ZnO üretmişlerdir (Giraldi ve ark., 2012).

Aneesh ve ark., hidrotermal yöntemle ZnO sentezlemişlerdir. Karakterizasyon için XRD, TEM, SEAD, DRS yöntemlerini kullanmışlardır. Elde ettiklerin maddenin XRD analizleri sonucu hegzagonal yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığıyla kristal büyüklüklerinde büyüme olduğunu sonucuna varmışlardır (Aneesh, 2007).

Barros ve ark., pechini yöntemiyle ZnO sentezleyip XRD yardımıyla sentezledikleri maddelerin kristal büyüklüklerini incelemişleridir. Kristal büyüklüklerinin sıcaklıkla arttığı sonucuna varmışlarıdır (Barros, 2006).

Lee ve Haneda, Farklı morfolojik yapıya sahip Çinko Oksit'in fotokatalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Bunun için alkali çöktürme, organik çinko hidrolizi ve püskürtme prolizi yöntemini kullanmışlardır. Farklı yöntemlerle sentezlenen ZnO tozlarının farklı yapıya sahip olduklarının ve farklı kristal büyüklüklerinde olduklarını tespit etmişlerdir. Bu yapıların fotokatalitik özelliklerini farklı olduğu sonucuna varmışlardır (Li ve Haneda, 2003).

Eskizeybek ve ark., kimyasal polimerizasyon yöntemi ile ürettikleri yeni Polianilin/ZnO nanokompozitlerinin metilen mavisi ve malahit yeşili boyarmaddesi üzerindeki fotokatalitik aktivitesini UV ve güneş ışığı altında incelemişlerdir. İletken polimer duyarlı ZnO nanokompozitlerinin fotokataliz çalışmaları için ümit vadeden bir katalizör olduğunu tespit etmişlerdir (Eskizeybek ve ark., 2012).

Mukhopadhyay ve ark., ultrasonik çökeltme yöntemi ile çinko asetat ve amonyum hidroksitten çinko oksit çubukları sentezlemişlerdir. Farklı reaksiyon parametrelerini değiştirerek çinko oksit çubuklarındaki büyümeyi takip etmişlerdir. Ürettikleri maddeyi optik ve raman spektroskopisi yöntemi ile karakterize etmişlerdir. Bu maddeyi iyi bir tekstil kitleticisi olan metil moru boyar maddesinin bozunmasında test etmişlerdir. 365 ve 254 nm dalgaboyuna sahip lambalar kullanmışlardır. 365 nm dalgaboyunda daha yüksek bozunma oranına rastlamışlardır. Sonuç olarak doğrudan güneş ışığına kullanılarak 10^{-5} M konsantrasyona sahip metilen moru boyar maddesinin 150 dakikada %88 bozunduğu sonucuna varmışlardır (Mukhopadhyay, 1015).

Chen ve ark., ZnO nanokristallerini, n-bütilamin ve tetrahidrofuran ile çinko asetatın solvotermal reaksiyonlarından üretmiştir. Farklı yöntemlerle sentezledikleri ZnO nanokristallerinin fotokatalitik aktivitesini metil turuncusunun bozunmasında test etmişlerdir. Ürettikleri en aktif madde 180 dakikade metilen turuncusu boyasını %85 bozundurmuştur (Chen, 2015).

Chandran ve ark., Sol-jel yöntemi ile çinko asetat dihidrat ve trietanolaminden ZnO üretmişlerdir. Ürettikleri ZnO fotokatalizörünün aktivitesine hümik asit katkılı 10 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi boyar maddesinin bozunmasında gözlemlemişlerdir. Hümik asitin varlığının fotokatalitik aktiviteyi olumsuz etkilediği sonucuna varmışlardır. Metilen mavisi boyar maddesinin 60 dakikada büyük orandan bozunduğunu saptamışlardır (Chandran, 2014).

He ve ark., solvotermal yöntemle farklı çözücüler kullanarak farklı karakteristik yapıya ve boyutlara sahip ZnO üretmişlerdir. Ürettikleri ZnO fotokatalizörünü 20 mg/L konsantrasyona sahip metil turuncusu boyar maddesinin fotokatalitik bozunması için kullanmışlardır. Karakteristik yapının fotokatalitik aktiviteyi değiştirdiği sonucuna varmışlardır. En yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösteren madde ise çok parçalı (multi-pod) olarak adlandırdıkları ZnO fotokatalizörüdür ve metil turuncuzu boyar maddesini 20 dakikada %44 renk giderimi sağlamıştır (He, 2014).

Pudukudy ve Yaakob, çinko asetat ve sitrik asit kullanarak 400 °C ve 600 °C kalsinasyon sıcaklıklarında sentezledikleri ZnO nanopartikülleri, metilen mavisi boyar maddesinin renk gideriminde kullanmışlardır. 400 °C kalsinasyon sıcaklığında sentelenen ZnO nanopartiküllerinin daha yüksek aktivite gösterdiği ve bunun yüzey alanından kaynaklandığı sonucuna varmışlardır. Matilen mavisi boyar maddesinin renkn giderimini için farklı boya konsantrasyonlarında incelemişlerdir. 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L konsantrasyona sahip boyar maddesini sırasıyla 6,

16, 45, 75, 115, 135 dakikada renk giderimini tamamen sağlamışlardır (Pudukudy, 2014).

Li ve arkadaşları, ZnO/rektorit kompozitlerini kullanarak ile metilen mavisi boyar maddesi renk giderimi incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada metilen mavisi boyar maddesi renk gideriminin %100 oranına ulaşması için 120 dk. beklemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi ve kompozit miktarının renk giderimi üzerinde önemli oranda etkisi olduğu sonucuna varmışlardır. Fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliğini aynı şartlarda test ettiklerinde 5. kullanıma kadar fotokatalizörün aktivitesinde düşüş gözlemlemişlerdir. 120 dk. sonunda MM boyar maddesi %100 bozunma yüzdesinin her defasında daha da azaldığını görmişlerdir. (Li ve ark., 2014).

Jain ve arkadaşları, ticari ZnO ile protein kaplı ZnO nanopartiküllerinin MM boyar maddesi üzerindeki renk giderimini incelemişlerdir. Ticari ZnO kullanılarak 30 dk. sürede %38.08 renk giderimi sağlanırken, protein kaplı ZnO kullandıklarında yine 30 dk. sürede %89.68 renk giderimi sağlamışlardır (Jain ve ark., 2014).

Liu ve arkadaşları, TiO_2, ZnO ve CeO_2 yarı iletkenlere farklı oranlarda Ag nanokompozitleri karıştırarak güneş ışığı altında fotokatalitik aktivitelerine bakmışlardır. Ag katkılı metal oksit nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin MM boyarmaddesindeki renk gideriminde daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri en iyi nanokompozis Ag-TiO_2 nano kompoziti olmuştur ve yaklaşık 2 saatte mm boyar maddesinde %100 renk giderimi sağlamıştır (Liu ve ark., 2015).

Vignesh ve arkadaşları, birlikte çökeltme yöntemiyle toryum (Th) ve nikel (Ni) katkılı ZnO üretmişlerdir. Ürettikleri maddeyi DRS, XRD, SEM, TEM, EDX ve XPS ile karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları fotokatalizörleri, görünür ışık altında MM boyarmaddesinin renk gideriminde kullanmışlardır. XRD ve SEM sonuçlarından maddnin hegzagonal yapıda olduğunu görmüşlerdir. En yüksek fotokatalitik etkiyi Ni–Th–ZnO fotokatalizöründe gözlemlemişlerdir. 1,5 μM konsantrasyona sahip ve pH'ı 10 olan MM boyar maddesinde, 0.375 g/L konsantrasyonda Ni–Th–ZnO fotokatalizörü kullanarak 180 dakikada en fazla %93 renk giderimi sağlamışlardır (Vignesh, 2014).

2.2. Deney Tasarım Modelleri Kullanılan Fotokataliz Çalışmaları

Danion ve arkadaşları; optik fiber reaktöre TiO_2 bağlayarak fotokatalizör üretmişlerdir. Ürettikleri bu fotokatalizörü deney tasarımı metodu ile hidroksibutandioik asit bozunmasını incelemişler. Deney tasarımı için Design Expert paket programın

Yüzey Yanıt Yöntemini (YYY) kullanmışlardır. YYY ile 2 parametrenin hidroksibutandioik asit bozunmasına olan etkisi incelemişler (Danion, 2004).

Ay ve arkadaşları; Direk 28 kırmızısı boyar maddesinin Fe(II) katalizörü ile fotokatalitik bozunmasını akışkan yatak sisteminde deney tasarımı ile incelemişlerdir. Deney tasarımı için Design Expert programın Box–Behnken istatiksel deney tasarımı ve YYY kullanılmışlardır. Deney tasarımında 3 parametrenin (boyar madde konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve Fe(II) katalizör miktarı) boyar madde bozunması ve toplam karbon miktarının uzaklaştırılmasına olan etkisini incelemişlerdir. Deney tasarımı metodu ile hem boyarmadde bozunması hem de toplam karbon miktarının uzaklaştırılması için ANOVA tablosunu oluşturmuşlar ve regrasyon işlemini yapılarak regrasyon eşitliğini türetmişlerdir (Ay ve ark., 2009)

Sakkas ve ark. TiO_2 kullanarak Kongo Kırmızısı ve nehir suyunun fotokatalitik bozunması için kapsamlı bir çalışma yapmışlarıdır. Çalışmalarında pH, katalizör konsantrasyonu, boya konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonunun etkinliklerini incelemişlerdir. Aynı zamanda fotokataliz uygulamalarında deney tasarım yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalar hakkında bir literatür taraması yapmışlarıdır. Bu tarama Çizelge 2.1'de verilmiştir (Sakkas ve ark., 2010).

Çizelge 2.1. Fotokataliz uygulamalarında deney tasarım yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalar (Sakkas ve ark., 2010)

Bileşik	Fotokatalitik Proses	Seçilen parametreler	DOE Ve Optimizasyon Teknikleri	Kullanılan Ölçüm Cihazları	Kaynak
Hidroksi-butandioik asit	TiO_2 kaplanmış fiber/UV	Katman sayısı, kaplama uzunluğu(cm)	2^2 ful faktöriyel tasarım+3 merkez noktalı	HPLC-UV	(Danion, 2004)
Tereftalik asit	TiO_2 (Degussa P25)/UV	Işınlama süresi, TiO_2 kons., tereftalatik asit kons.	3 faktörlü merkezi kompozit tasarım	Florosans spektrofotometresi	(Eremia, 2008)
Asid mavi 7	Nano-TiO_2/UV	pH, ışık yoğunluğu, TiO_2 konsantrasyonu	Box–Behnken design	UV-Vis spektrofotometresi	(Fu, 2008)
Reaktif kırmızısı 239	TiO_2/UV	UV ışık yoğunluğu, TiO_2 başlangıç konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı	2^4 full faktörüyle merkezi kompozit tasarım	UV-Vis spektrofotometresi	(Liu, 2005)
Reaktif mavisi 19	TiO_2/ZnO/UV	pH, boya konsantrasyonu, katalizör miktarı	Faktöriyel tasarım	UV-Vis spektrofotometresi	(Lizama, 2002)
Indol	TiO_2/UV	İndol konsantrasyonu, TiO_2 miktarı, sıcaklık akış hızı	Merkezi kompozit deney tasarımı(CCD)	UV-Vis spektrofotometresi	(Marabet, 2008)
Fenol	TiO_2/ZnO/UV	pH, fenol konsantrasyonu, katalizör miktarı	2^3 faktöriyel tasarım	Lumunisans spektrofotometre	(Bosco, 2008)
Metanil Sarısı Azo boyası	TiO_2/UV	Boya konsantrasyonu, pH, TiO_2 konsantrasyonu, ışık yoğunluğu	Merkezi kompozit tasarım yüz merkezi (CCF)	UV-Vis spektrofotometresi	(Sleiman, 2007)
Fenol	TiO_2/UV	Katalizör partikül boyutu, TiO_2 konsantrasyonu, çözünmeyen oksijen ve fenol konsantrasyonu	Box–Behnken Tasarımı (BBD)	HPLC	(Ray, 2008)
Asit boya	İnce flim TiO_2 /UV	Alkol titanyum oranı, asit titanyum oranı, sol-jel reaksiyon süresi	Plackett–Burman design, 2^3 ful faktöriyel tasarım	UV-Vis spektrofotometresi	(Wu, 2006)
Diuron	H_2O_2/Fe(II)/UV	Pestisit miktarı, H_2O_2 miktarı, Fe(II) miktarı	Box–Behnken Tasarımı (BBD)	HPLC	(Catalkaya, 2007)
Fulvik asit	Ti/TiO_2/UV	pH, potasyum peroksit sülfat ($K_2S_2O_8$) kons., sapma potansiyeli	Box–Behnken Tasarımı (BBD)	Toplam karbon analizi (TOC)	(Fu, 2007)
Etilendiamin tetra asetik asit(EDTA)	TiO_2/UV	EDTA kons., Fotokatalizör kons., pH, ışınlama süresi	Ful faktöriyel ve Doehlert Deney Tasarımı, Yapay Sinir Ağları (ANNs)	UV-Vis spektrofotometresi	(Emilio, 2002)
Asit kırmızısı 14	UV/Fe-ZSM5/H_2O_2	Katalizör kons., H_2O_2başlangıç kons., boyar madde başlangıç kons., pH	Merkezi kompozit tasarımı(CCD),Yapay Sinir Ağları(ANNs)	Toplam karbon (TOC) VCSNanalizi	(Kasiri, 2008)
Bazik kırmızısı 2(BR2)	H_2O_2/UV	BR2 kons., pH ve H2O2 kons.	D-optimal tasarım	UV-Vis spektrofotometresi	(Bahadir, 2008)
Carmine (C.I.Doğal kırmızı 4)	H_2O_2/UV	Carmine kons., H_2O_2 kons.,pH ve reaksiyon süresi	D-optimal tasarım	UV-Vis spektrofotometresi	(Bahadir, 2009)
Atıksu boyası	TiO_2/H_2O_2/UV	TiO_2 ve H_2O_2 konsantrasyonu	Merkezi kompozit tasarımı(CCD)	UV-Vis spektrofotometresi	(Lee, 2005)
Turuncu II (Orange II)	TiO_2/H_2O_2/UV	H_2O_2 konsantrasyonu	Merkezi kompozit tasarımı(CCD), dik çıkış gradyan yöntemi ile optimizasyon	UV-Vis spektrofotometresi	(Betianu, 2008)
Direkt kırmızısı 28	Fe(II)/H_2O_2/UV	Boyarmadde miktarı (mg L^{-1}),Hidrojen peroksit miktarı (mg L^{-1}) ve demir iyonları miktarı (mg L^{-1})	Box–Behnken Tasarımı	UV-Vis spektrofotometresi	(Ay, 2009)
Diuron ve Linuron	Fe(II)/H_2O_2/UV	Hidrojen peroksit miktarı ve demir konsantrasyonu	Merkezi kompozit tasarımı(CCD)	HPLC sistemi	(Farré, 2006)
Alachlor	Fe(II)/H_2O_2/UV	Sıcaklık 20–50 ◦C, demir konsantrasyonu 2–20 mg/L, aydınlatma hacmi 11.9–59.5% toplamın	Merkezi kompozit tasarımı(CCD)	HPLC-UV	(Gernjak, 2006)

Çizelge 2.1. Fotokataliz uygulamalarında deney tasarım yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalar (Sakkas ve ark., 2010) (Devam)

Bileşik	Fotokatalitik Proses	Seçilen parametreler	DOE Ve Optimizasyon Teknikleri	Kullanılan Ölçüm Cihazları	Kaynak
Fenol	US(ultrasonik)/Fe-SBA-15/H_2O_2	Katalizör kons. 0.2'den 1.0'e gL^{-1} ve hidrojen peroksit kons. 1.19'den 4.76'e g L^{-1}	32 faktöriyel deneysel tasarımı	TOC Analizi	(Molina, 2006)
2,4-Dimetil anilin	Fe^{3+}-Değişkenli zeoliteY/H_2O_2/UV	Fe3+ konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonu	2^2 faktöriyel matriks ve Doehlert matriks	HPLC	(Rios, 2004)
Cu(II)	TiO2/UV	Katalizör kütlesi, pH ve reaksiyon süresi	Faktöriyel tasarım	AAS	(Yeber, 2009)
Tetrasiklin	TiO2/UV ve ZnO/UV	TiO2 miktarı ve pH; ZnO miktarı ve pH	Sınırlandırılmış merkezi kompozit tasarımı	UV-Vis spektrofotometresi	(Palominos, 2009)
Flume-quine	saf TiO_2, urea TiO (u-TiO2) thiourea TiO (t-TiO2)/simüle edilmiş güneş ışığı	pH ve katalizör miktarı	Sınırlandırılmış merkezi kompozit tasarımı	UV-Vis spektrofotometresi ve HPLC	(Nieto, 2008)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar aşağıda belirtilen hedefler çerçevesinde gerçekleştirilmiştir:

1. Literatür ve ön deneysel çalışmalar sonucu farklı parametrelerle kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak adibik asit ve çinko asetattan ZnO nanopartiküllerinin sentezlenmesi ve en uygun parametrenin seçilmesi.
2. YYY kullanılarak, merkezi kompozit tasarımı esas olmak üzere literatür araştırmaları ve ön deneysel çalışmalar sonucu belirlenen bağımsız değişkenlerin aralık değerleri kullanılarak deney tasarımının oluşturulması ve deneylerin bu çerçevede gerçekleştirilmesi.
3. YYY için seçilen parametrelere bağlı olarak metilen mavisi boyarmaddesi için renk giderimi kinetik denklemlerinin çıkartılması.
4. Farklı parametrelerin renk giderimine etkisi varyans analizi ile incelenmesi.
5. Metilen mavisi boyar maddesi için regrasyon modeli oluşturulması.

Yüzey cevap metodunu kullanarak deney tasarım çizelgesinin çıkartılması, varyans analizinin yapılması ve regrasyon modellerinin çıkartılması için Design Expert programı kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$), adibik asit($(CH_2)_4(COOH)_2$), amonyak (NH_3), etil alkol(C_2H_5OH), metilen mavisi kimyasalları analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

3.3. Kullanılan Cihazlar, Araç ve Gereçler

Sentez deneylerinde Etüv (Şekil 3.1) ve kül fırın (Elektra, Şekil 3.2), pH metre (inoLab, Şekil 3.3) kullanılmıştır. Sentezlenen ZnO nanopartiküllerin karakterizasyonu için ise XRD, TEM, SEM, FT-IR, UV-DRSyöntemleri kullanılmıştır. Deney tasarımı ve tasarım modellerinin oluşturulması için Design Expertprogramı kullanılmıştır. Fotokatalitik uygulamalar Luzchem marka fotoreaktörde (Şekil 3.4)

gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktörde UV-C labları kullanılmıştır. Analizler ise Ocean Optics marka UV-Visible Spektrofotometre cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.1. Kurutma için kullanılan etüv



Şekil 3.2. Kalsinasyon için kullanılan kül fırını



Şekil 3.3. pH Metre



Şekil 3.4. Fotoreaktör

3.4. Yöntem

3.4.1. Deney tasarımı

3.4.1.1. ZnO nanopartikülleri sentez parametreleri

Bu tez kapsamında ZnO nanopartiküllerinin sentezinde geleneksel optimizasyon yöntemi kullanıldı. Test edilecek parametreler literatür ve ön deneysel çalışmalar sonucu belirlendi. Bu parametreler ve çalışılacak değerler Çizelge'de gösterildiği

gibidir. Adibik asit oda 0,2 mol/L'nin üzerinde çözünmediğinden dolayı en yüksek adibik asit konsantrasyonu 0,2 mol/L olarak alındı.

Çizelge 3.1. ZnO nanopartiküllerinin sentezi için etkinliği incelenen parametreler

Parametre	Seviyeler
Adibik Asit konsantrasyonu (mol/L)	0,05 – 0,1 – 0,2
Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	450 – 550 – 600 – 700 – 800

3.4.1.2. Yanıt yüzey modelinin oluşturulması

Bu çalışmada deney planı olarak ikinci dereceden model oluşturmada en iyi sonucu veren yüzey merkezli kompozit tasarımı (MKT) seçilmiştir. Önerilen modelin uygunluğu için varyans analizi testi yapılmıştır.

Yanıt yüzey modelinin oluşturulması için Design Expert programı kullanıldı. Metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik yüzde bozunma oranı cevap parametresi seçilerek deney tasarımı yapıldı. İncelenen her bir parametrenin düşük, orta ve yüksek seviye değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yüzey yanıt yönteminde kullanılan faktörlerin etkinlik aralıkları

Parametreler	Kod	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Katalizör Kons. (mg/mL)	A	3	4	5	6	7
pH	B	2	4	6	8	10
Boya Kons. (ppm)	C	7	10	13	16	19
Zaman (dk)	D	2	5	8	11	14

Yüzey yanıt metoduyla merkezi kompozit tasarımına göre Design Expert bilgisayar yazılımında tasarlanan deneysel koşulları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Yönteme göre 27 faklı deneyden oluşan bir set ortaya çıkmıştır. Her bir deney en az 2 defa tekrarlanarak deney sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

Çizelge 3.3. Yüzey yanıt metoduyla merkezi kompozit tasarımına göre tasarlanan deneysel koşullar

Deney No	A:Katalizor Kons. (mg/ml)	B:pH	C:Boya Kons. (ppm)	D:Zaman (dk)
1	6	8	10	11
2	4	4	10	5
3	5	6	13	8
4	4	8	16	5
5	5	6	7	8
6	4	4	16	5
7	5	6	13	8
8	7	6	13	8
9	6	8	16	5
10	6	4	10	5
11	6	4	16	11
12	4	8	10	5
13	6	4	10	11
14	6	4	16	5
15	3	6	13	8
16	5	6	13	2
17	5	10	13	8
18	5	2	13	8
19	4	4	16	11
20	4	4	10	11
21	6	8	16	11
22	5	6	13	8
23	4	8	16	11
24	6	8	10	5
25	5	6	19	8
26	5	6	13	14
27	4	8	10	11

Metilen mavisi boyar maddesi, ZnO fotokatalizörü eşliğinde fotokatalitik yüzde bozunma oranı için fotokatalizör konsantrasyonu (mg/mL), pH, boya konsantrasyonu ve zamana bağlı farklı regresyon modelleri (doğrusal, eğrisel.. vs.) oluşturuldu. Her bir parametrenin etkinliği varyans analizi (ANOVA) ile belirlendi. Oluşturulan modellerin deney sonuçlarına uygunluğu Fischer testi (F-testi) uygulanarak belirlendi. Bir modelin uygunluğu regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (Adj-R^2), tahmin edilmiş kalıntı hatalar kareler toplamı (PRESS) ve tahmin edilmiş çoklu belirleme katsayısı (Pre-R^2) kullanılarak test edildi.

3.4.2. ZnO nanopartiküllerinin üretimi

Çinko oksit nanopartikülleri kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlendi. Sentez için Çizelge 3.1'de verilen parametre ve seviyeler seçildi.0.2 mol/L Çinko Asetat, $(CH_3CO_2)_2Zn.2H_2O$), ve farklı konsantrasyonlarda Adibik Asit, ($C_6H_7O_8$), çözeltileri hazırlanıp uygun şartlarda karıştırıldı. Karıştırılan çözeltinin pH'ı 7,0 oluncaya kadar amonyak eklendi. Elde edilen karışım reaksiyonun tamamlanması için 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan Çinko oksit nanopartikülleri süzülerek ortamdan ayrıldı. Süzüntü etil alkol ve su ile birkaç kez yıkandı.

Üretilen madde 4 saat 80 °C de kurutularak 450-800 °C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda (Çizelge 3.1) kül fırınında 1 saat kalsinasyon yapıldı.

3.4.3. Metilen mavisinin renk giderimi

Bu tez kapsamında metilen mavisi (MM) boyar maddesinde renk giderimi fiziksel adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunmadan kaynaklanmaktadır.

Fotokatalitik test, sentez parametrelerinin sınanması ve Çizelge 3.3'de gösterildiği gibi tasarlanan deneylerin gerçekleştirilebilmesi için yapıldı. Modelde verilen farklı konsantrasyonlarda ve farklı pH'larda metilen mavisi boyar maddeleri hazırlanıp karanlık ortamda saklandı.

10 ml'lik kuvarz deney tüplerine 5 mL boya konularak sentez parametrelerinin belirlenmesi aşamasında farklı şartlarda sentezlenen fotokatalizörler, deney tasarım modelinde (Çizelge 3.3) verilen farklı miktarlarda eklendi. Deneylerin tekrar edilebilirliğini sınamak için aynı şartlarda iki deney tüpü hazırlandı. ZnO nanopartiküllerinin deney tüpü içerisinde dağılması için manyetik karışım sağlandı. Fiziksel adsorpsiyon dengesinin sağlanması için ön denemelerin sonucu olarak tespit edilen 30 dakika boyunca karanlık ortamda karıştırıldı. Eş zamanlı 10 dakikada 800 lüks ışık şiddetinde sabit kalan fotoreaktör çalıştırıldı. 30. dakika sonunda kuvarz deney tüpleri, içerisine oksijen beslenecek şekildefotoreaktörün içerisine yerleştirildi.

ZnO fotokatalizörü boyaya eklendikten sonra deney boyunca belli aralıklarla UV-Vis spektrofotometresinde ölçümler alındı. MM boyası, 640 nm ile 670 nm dalgoboyu arasında maksimum pik vermektedir. Alınan numunelerin bu dalgaboyu aralığındaki maksimum absorbans değerleri ölçüldü(Haspulat, Gülce, 2013).

MM boyasının yüzde renk giderimi Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$(yüzde\ renk\ giderimi)YRG = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada C_0, MM boyasına ait başlangıç konsantrasyonu, C_t ise her hangi bir t anındaki konsantrasyondur.

MM boyasının fotokatalitik bozunması 1. Dereceden bir reaksiyon olarak modellenebilir. Bu modele gere kinetik Eşitlik 3.2'de verildiği gibi olur.

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k \cdot t \quad (3.2)$$

Burada k birinci dereceden reaksiyon hız sabiti, t ise reaksiyon süresidir. Eğer $\ln(C_t/C_0)$ ifadesine karşı t grafiğe geçirilirse, grafiğin eğiminden reaksiyon hız sabiti (k) bulunabilir.

3.4.4. Yeniden Kullanım

Elde edilen ZnO fotokatalizörün yeniden kullanımını test etmek için şu adımlar izlendi:

1. 4 mg/mL katalizör konsantrasyonuna sahip ZnO fotokatalizörü kullanılarak, pH'ı 5, boya konsantrasyonu 10 ppm olan metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik test sonucu renk giderimi incelendi.
2. Deneyler sonunda fotokatalizörler deney tüplerinden süzülerek ayrıldı.
3. Saf su ile yıkanarak tekrar kullanım için kurutularak saklandı.
4. Her kullanım için aynı boya ve katalizör miktarı alındı.

3.4.5. Karakterizasyon yöntemleri

3.4.5.1. X ışınları kırınımı yöntemi (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı gibi X-ışını denilen Ultraviyole ışından daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi

temel alır. X ışınları kristallerdeki atomlar arası uzaklıkla kıyaslanabilecek dalgaboyuna (0.01–10 nm) sahip elektromanyetik dalgalardır.

Dalgaboylarının atomlar arası uzaklıkla kıyaslanabilecek boyutta olması nedeniyle kristal yapı X ışınlarına karşı bir kırınım ağı gibi davranır. X ışını kırınımı metodları kristalin farklı düzlemlerinden kırınıma uğramış ışınların girişimi olgusuna dayanır. Aynı fazda iki dalga, kristal atomlarından kırınıma uğrayarak yansıdıklarında aralarındaki yol farkı dalgaboyunun tam katlarına eşitse (faz uyumluysa) yapıcı, buçuklu katlarına eşitse yıkıcı girişime uğrarlar.

1918'de Scherrer, küçük kristal boyutuna sahip yapıların XRD spektrumunun çizgi genişliğini artırdığını gözleyerek, genişlemeye bağlı olarak kristal boyutunu veren Scherrer denklemini elde etmiştir.

Scherrer denklemi ile XDR görüntülerinde maksimum pikin elde edildiği bölgeden maddenin kristal büyüklüğü hesaplanabilir. Kristal büyüklüklerinin hesaplanması için kullanılan Scherrer denklemi, Eşitlik 3.3'te verilmiştir.

$$\beta = \frac{\lambda}{t\cos(\theta)} \tag{3.3}$$

Yukarıda verilen denklemde β x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, t kristal büyüklüğü, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ düzlemin gözlendiği Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve K (1'den çok faklı değil) gibi bir düzeltme faktörü içerir.

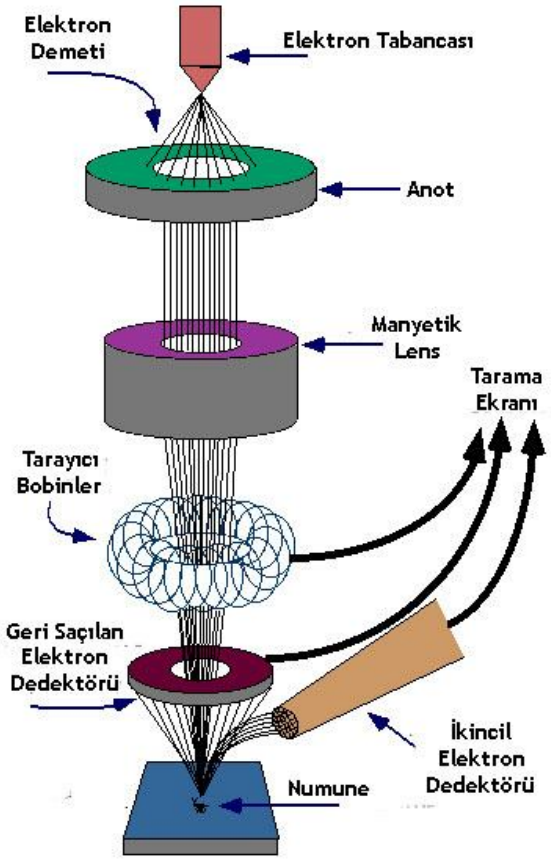
Sonuç olarak Scherrer formülü;

$$\beta = \frac{K\lambda}{t\cos(\theta)} \tag{3.4}$$

şeklini alır. ZnO nanopartikülleri için bu sabit 0,9 gibi bir katsayıdır. Görüldüğü gibi kristal büyüklüğü ve yarı yükseklikteki pik genişliği birbiri ile ters orantılıdır. Geniş pikler oldukça düşük kristal büyüklüğüne sahip olur ki; bu istenmeyen bir duruma karşılık gelmektedir. Dar pikler polikristal bir malzemede tek kristal bölgelerinin büyük olması ile sonuçlanır. Bu aynı zamanda kristalin kalitesi hakkında da bilgi vermektedir (Hammond, 2001).

3.4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi, mikro ve nano yapılı maddeleri yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Görüntü, elektron demetinin odağının numune yüzeyini taramasıyla şekillenir. SEM, elektron demetini oluşturmak için bir elektron tabancası, demeti numune üzerin odaklamak için elektromanyetik lenslerden ve diyaframdan oluşur. Elektron tabancasından yayılan elektronların yörüngesi, manyetik alan üreten bobinlere uygulanan akımlarla ayarlanır ve numuneden yayınlan elektronlar dedektörde toplanıp netleştirilerek görüntü oluşturulur. SEM yapısı Şekil 3.5'de gözükmektedir.



Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi (http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm)

En üstte bulunan elektron tabancasından yüksek sıcaklıklarda çıkan elektronlar, anot-katot arasına uygulanan potansiyel farkla keV enerji mertebesinde hızlandırılır. Elektron demetinin yarıçapı büyüktür, bu nedenle elektromanyetik lensler ve diyaframlar örnek üzerinde 1-100 nm boyutunda bir spot oluşturmak için kullanılırlar. Elektronların aldıkları yol boyunca ortamdaki atomlardan saçılmasını engellemek ve

elektron tabancası ile diğer bileşenlerin kirlenmesini önlemek için sistemin yüksek vakuma alınması gereklidir.

SEM görüntüsünün oluşması, yüksek enerjili elektron demeti ile örneğin elastik ve inelastik etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanmasına bağlıdır. Elektron demeti ve örneğin etkileşmesiyle birçok sinyal üretilir. Etkileşme hacmi, incelenen örneğin atom numarası, elektron demetinin hızlandırılması için uygulanan potansiyel fark ve elektron demetinin örnek üzerine geliş açısına bağlıdır. Bu parametrelerin etkileşim hacmi üzerindeki etkileri aşağıdaki gibidir:

1. Yüksek atom numarasına sahip malzemeler daha fazla elektronu soğurur ya da durdurur, bu nedenle etkileşim hacmi daha küçüktür.
2. Elektron demetinin hızlandırıldığı potansiyel fark artırıldığında demet örnek içerisine daha fazla nüfuz eder ve etkileşim hacmi büyür.
3. Elektron demetinin geliş açısı arttığında etkileşim hacmi küçülür.

Atom numarası küçük numunelerde etkileşim hacmi damla şeklindeyken, atom numarası büyük numunelerde yarı küresel şeklindedir.

Elastik saçılmalar, örnek yüzeyinden enerji kaybına uğramadan geri saçılan elektronları oluştururken; inelastik saçılmalarda demetteki elektron kinetik enerjisini örnek atomunun elektronuna transfer eder ve yeterli kinetik enerjiye sahip ikincil elektron, saçılarak atomun iyonlaşmasına neden olur. Etkileşme boyunca, geri saçılan ve ikincil elektronlar dışında, her element için karakteristik olan Auger elektronları, X-ışınları ve katot ışıması görülür. İyonize olmuş bir atom ışımalı ya da ışımasız olarak kararlı duruma geri döner. Işımasız durumda iç kabuklardan bir elektronun boşluğu daha üst seviyedeki bir elektronla doldurulduğunda seviyeler arasındaki enerji farkı başka bir elektron tarafından soğurulur. Bu enerjiyi soğurarak atomdan yayınlanan elektron Auger elektronudur.

Görüntü oluşturmada kullanılan en yaygın yöntem ikincil elektronların dedekte edilmesidir. İkincil elektronlar, demetteki elektronlardan daha az enerjiyle örnek yüzeyinin birkaç nanometre içerisindeki bir alandan çıkıp Everhart–Thornley dedektörü ile toplanarak yüksek çözünürlükte topografik kontrast elde edilmesini sağlar. Everthart–Thornley dedektörü Faraday Kafesi içerisinde bir sintilatörden oluşur. Düşük enerjili ikincil elektronları çekmek için Faraday Kafesi'ne pozitif potansiyel fark uygulanır ve kV mertebesinde pozitif potansiyel fark uygulanan sintilatör elektronları kendisine çekerek elektronların enerjisini fotona dönüştürür. Sintilatörden çıkan fotonlar bir ışık kılavuzuyla fotoçoğaltıcıya ulaşır ve sinyal yükseltilerek topografik görüntü elde

edilir. Kontrast oluşumu dedektöre ulaşan elektron sayısıyla ilgilidir. Görüntülenecek örnek, yüzeyinde elektrostatik yük birikmesini engellemek için iletken olmalıdır. Aksi takdirde görüntüde örnekten kaynaklanmayan bir parlaklık oluşur. Bu nedenle iletken olmayan örnek altın, platin gibi iletken malzemelerle kaplanır.

Everhart–Thornley dedektörü konumu itibariyle geri saçılan elektronları dedekte etmek için yeterli değildir. Geri saçılan elektronları en iyi şekilde dedekte edebilmek için genellikle numunenin üst tarafında yarıiletken dedektör bulunur. Geri saçılan elektronların üretimi direkt olarak numunenin atom numarasıyla ilgilidir. Atom numarası büyük element daha fazla geri saçılan elektron üreteceği için görüntüsü de daha parlaktır (Leng, 2008).

3.4.5.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobunda (TEM), numune yüksek enerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronların enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan elektronlar kırınım deseni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomlar ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler.

TEM teknikleri ile analiz yapılabilmesi için numunenin elektron geçirgen, <100 nm, ve türdeş (homojen) incelikte olması gerekmektedir. Yeterli incelikte olmayan numuneden sinyal almak mümkün olmazken; eşit şekilde incelmemiş bir numunede ise kalınlık farkından dolayı güvenilir kimyasal analiz yapabilmek mümkün değildir. Ayrıca metal ve seramik gibi farklı aşınma davranışına sahip malzemelerden TEM numunesini hazırlama sürecinde sorunlar yaşanabilir ya da numunede yapılacak analizlere göre farklı numune hazırlama teknikleri farklı etkinlik gösterebilmektedir (Kaya, 2010).

3.4.5.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Madde yapısını ve fonksiyonel grupları analiz etmek için kullanılır. IR spektrometresi ile kullandığınız cihazın aksesuarlarına bağlı olarak gaz, sıvı ve katı haldeki numuneler analiz edilebilmektedir. Bu yöntemle bilinmeyen malzemelerin

yapısı nitel olarak tanımlanabildiği gibi, kompleks bir karışımdaki bileşenlerin nicel ölçümleri de yapılabilir.

IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla da karşılaştırılabilir. Ayrıca cihazlarla birlikte IR kütüphaneleri temin edilebilmekte ve alınan spektrumlar bu kütüphanelerle kıyaslanabilmektedir. Bu şekilde hakkında yapısal bilgi sahibi olunmayan maddelerin yapısal çözümlemesi daha kolay yapılabilmektedir.

FT-IR yönteminin polimerlere uygulanmasıyla daha hassas ve sağlıklı analizler yapılabilmektedir. Bir titreşimin infrared absorpsiyonuna ve raman saçılmasına yol açması farklı olaylara dayandığından raman çalışmaları çoğu kez infrared çalışmaları tamamlayıcı olarak kullanılır. Bu yöntemde benzer ışık kaynaklarının kullanılmasıyla deneysel zorluklar kısmen azaltılır.

Eğer örnek katı ise spektroskopik potasyum bromür (KBr) ile belli oranda karıştırılarak homojenize edilir. KBr'ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü içerdiği nem IR spektrumda hatalı bantların gözlenmesine neden olur.

Çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli faktör, seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesidir. Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, siklohekzan, benzen, tetrakloroetilendir. Ayrıca kullanılan çözücünün infrared hücresinin yapıldığı maddeyi çözmemesine de dikkat edilmelidir. Hücreler genelde tuzdan (NaCl) yapılmış tabletler olduğundan sıvı örnek kesinlikle su içermemelidir. Aksi durumda örnek hücresi fiziki hasar görecektir.

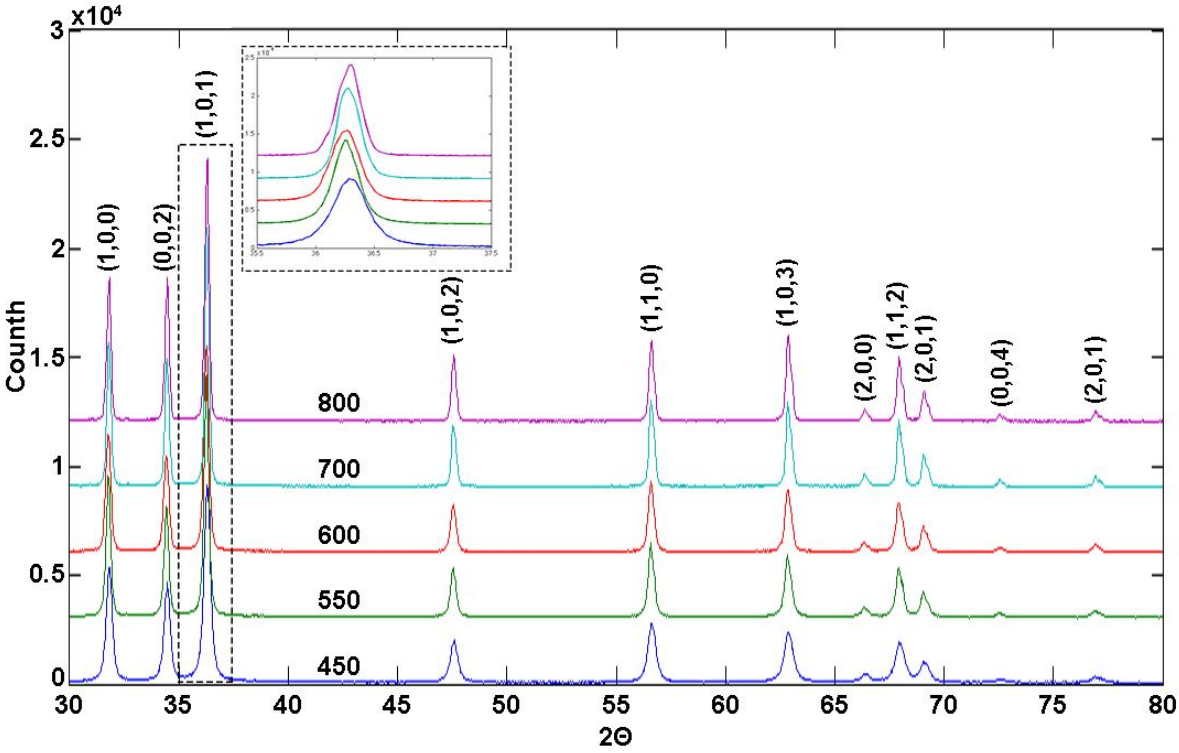
Gazlar için ise havası boşaltılmış hücreler kullanılır. IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Spektrum almadan önce "background" ölçüm almak önemlidir. Örnek eğer katı, sıvı veya gazsa havaya, çözelti ise çözücüye karşı "background" ölçümü alınır (Beşergil, 2003).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen ZnO Nanopartiküllerinin Yapısı

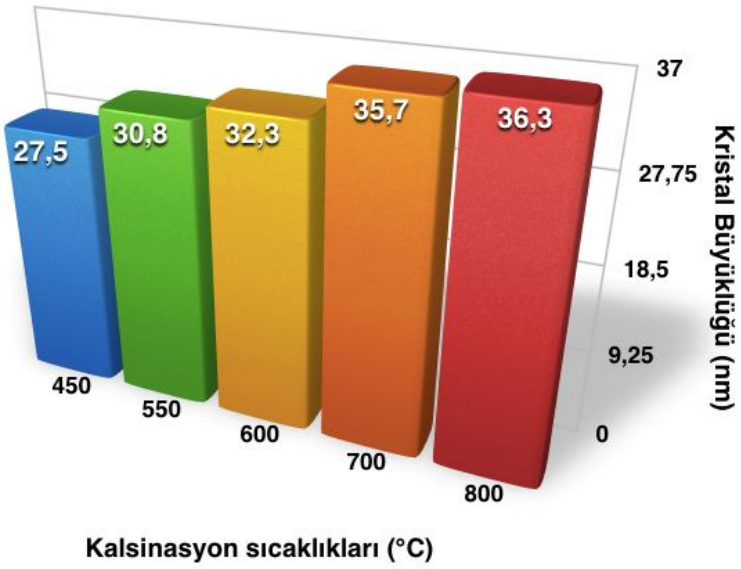
4.1.1. XRD analizisonuçları

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen çinko oksit partiküllerine ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir. 450, 550, 600, 700 ve 800 °C sıcaklıkta elde edilen nanopartiküllerinin tamamının görüntüsü JCPDS kartı ile kıyaslandığında üretilen nanopartiküllerin hegzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir. XRD pikleri JCPDS kartı 89-7102 nolu XRD dosya görüntüleri ile uyuşmaktadır.



Şekil 4.1. 450, 550, 600, 700 ve 800 °C sıcaklıkta sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin XRD görüntüleri

Scherrer denkleminden hesaplanan kristal büyüklükleri Şekil 4.1'de taralı alan ile gösterilen pik için Şekil 4.2'de verilmiştir.

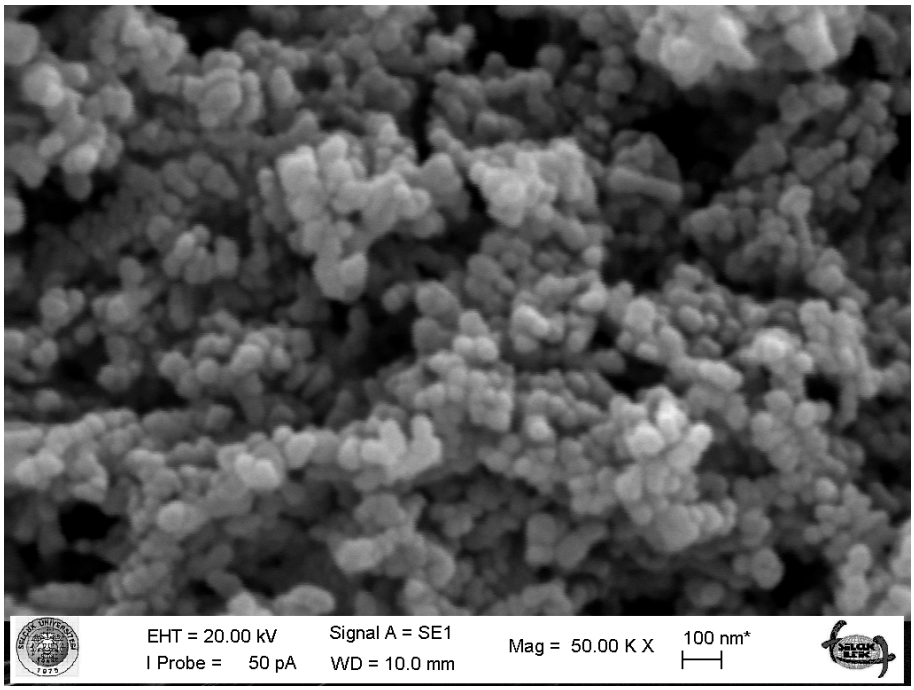


Şekil 4.2. Sentezlenen ZnO Nanopartiküllerinin Kristal Büyüklükleri Histogramı

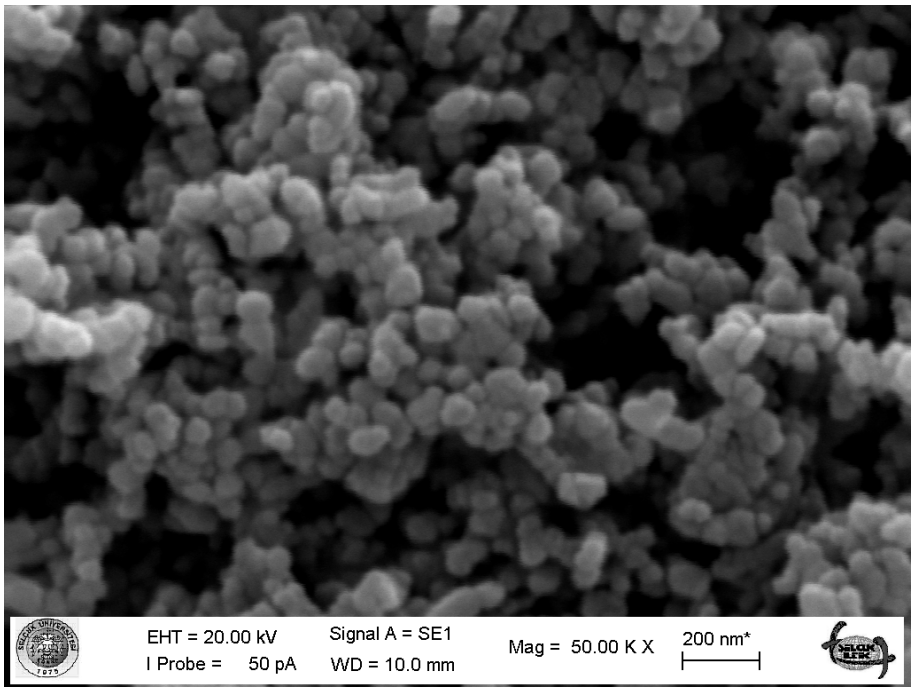
Sonuçlar kalsinasyon sıcaklığı ile kristal büyüklüklerinin arttığını ortaya koymuştur. Bunun nedeni, daha yüksek sıcaklıklarda katı fazın kristallenme hızı, atomların hızlarının artmasıyla faz oluşumunu kolaylaşmasındandır (Barros, 2006).

4.1.2. SEM analizleri

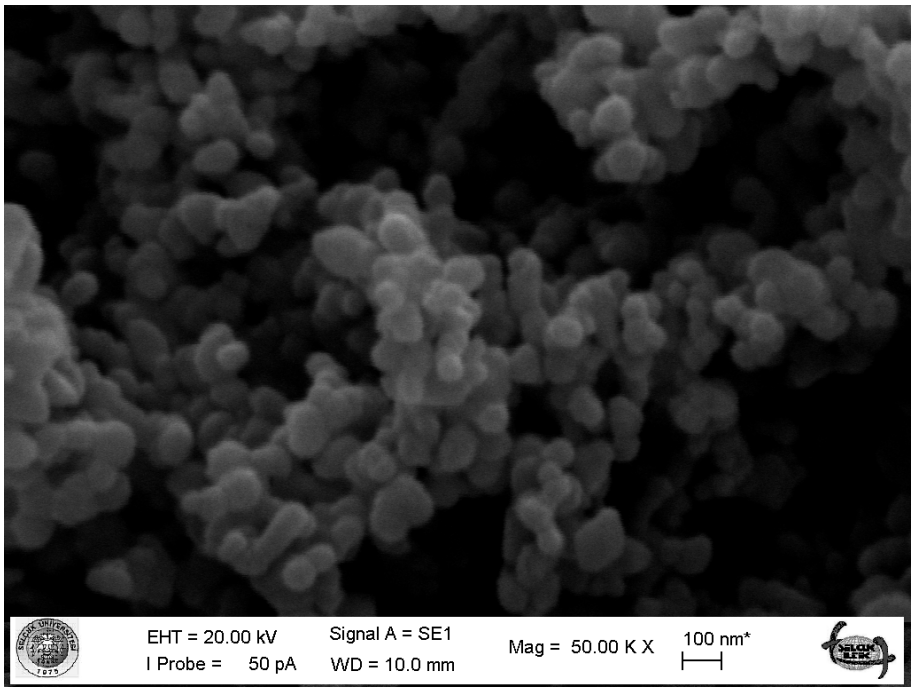
Şekil 4.3'te farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenmiş ZnO nanopartiküllerin SEM görüntüleri görünmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde üretilen ZnO partiküllerinin genel olarak hegzagonal bir morfolojik yapıya sahip oluğu görülmektedir. Ayrıca, 450°C sıcaklıkta sentezlenen ZnO nanopartiküller ortalama 50 nm çapa sahipken, 800 °C sıcaklıkta sentezlenen ZnO nanopartiküller ortalama 200 nm çapa sahiptir. Bu da kalsinasyon sıcaklığı arttıkça partikül büyüklüğünün arttığını göstermektedir.



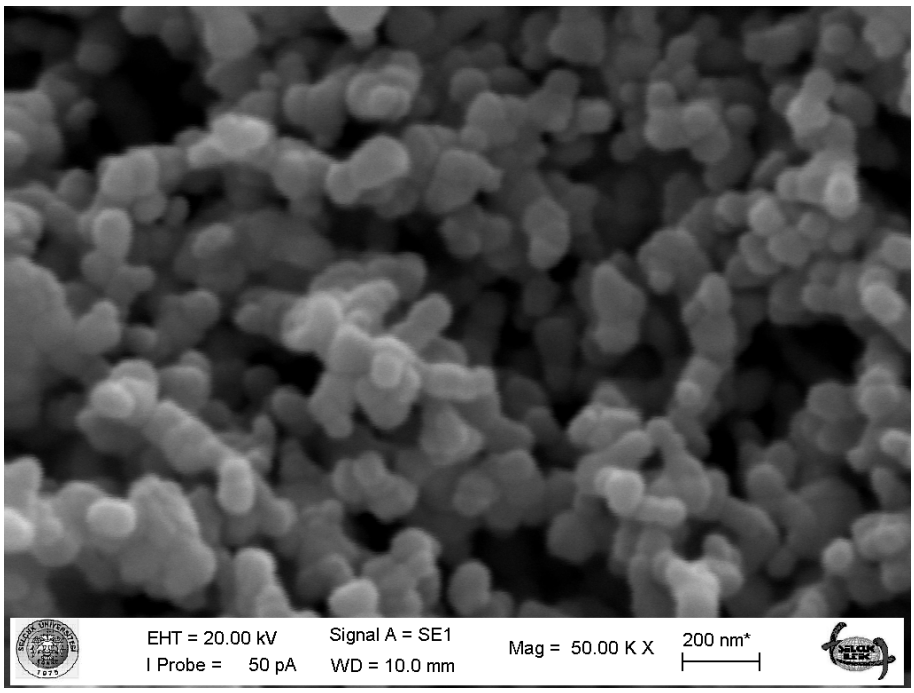
a) 450 °C kalsinasyon sıcaklığında üretilen çinko oksitin SEM görüntüsü



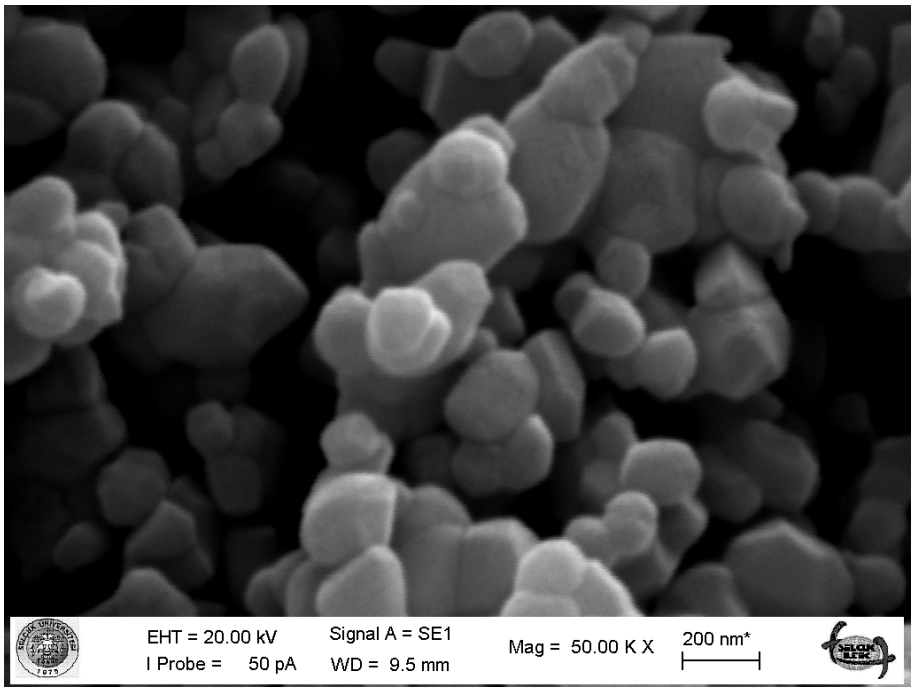
b) 500 °C kalsinasyon sıcaklığında üretilen çinko oksitin SEM görüntüsü



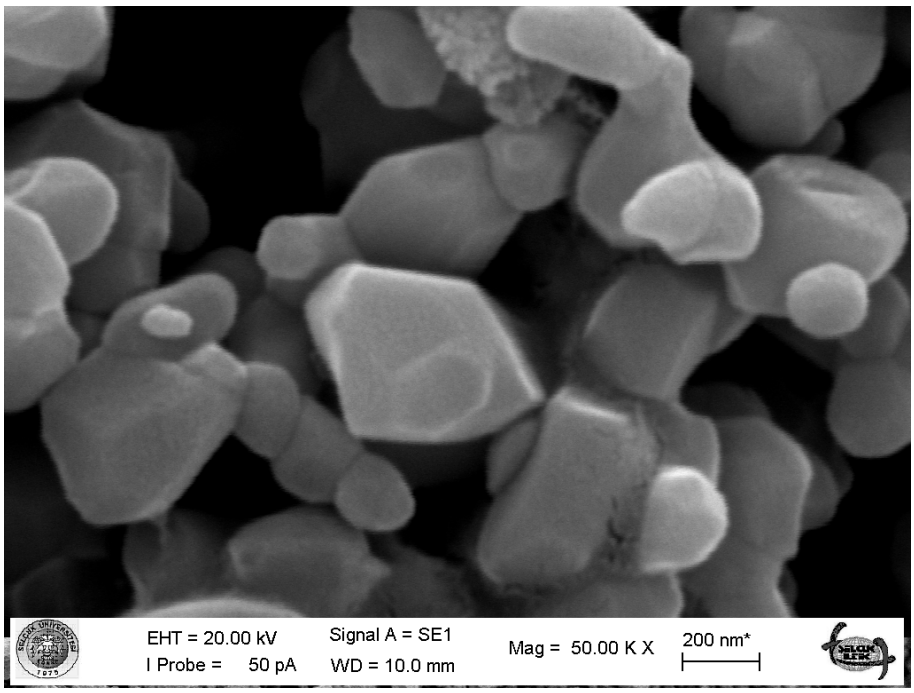
c) 550 °C kalsinasyon sıcaklığında üretilen çinko oksitin SEM görüntüsü



d) 600 °C kalsinasyon sıcaklığında üretilen çinko oksitin SEM görüntüsü



e) 700 °C kalsinasyon sıcaklığında üretilen çinko oksitin SEM görüntüsü



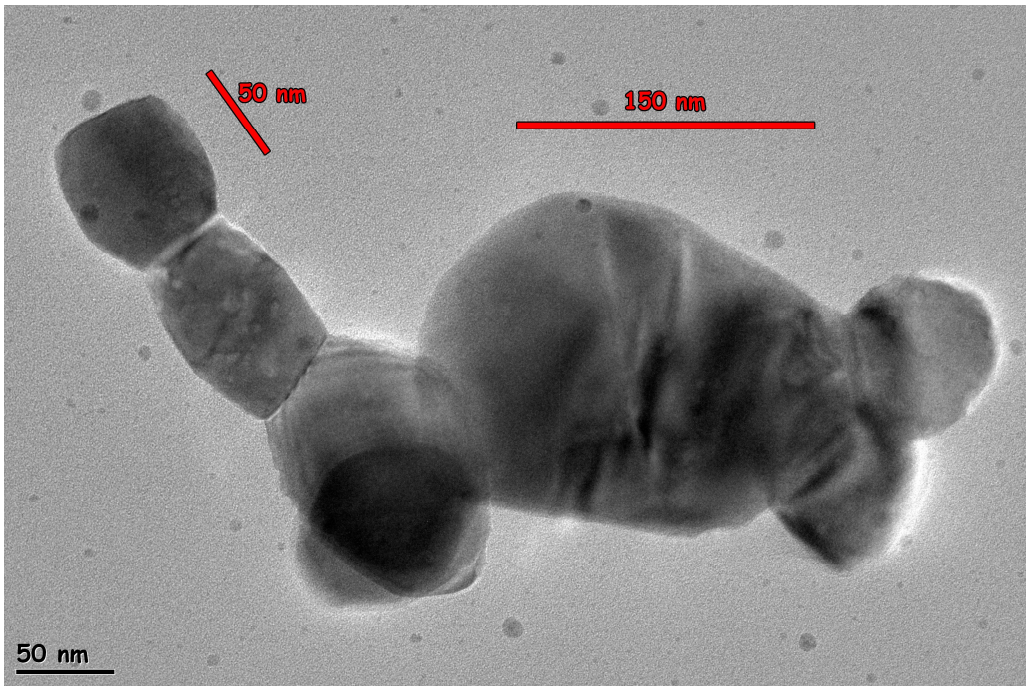
f) 800 °C kalsinasyon sıcaklığında üretilen çinko oksitin SEM görüntüsü

Şekil 4.3. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında süretilen çinko oksitin SEM görüntüleri

4.1.3. TEM analizleri

Farklı sıcaklılarda kalsine edilerek üretilen ZnO partiküllerinin metilen mavisi boyasının fotokatalitik bozunmasındaki aktiviteleri incelenmiş ve en yüksek aktivite

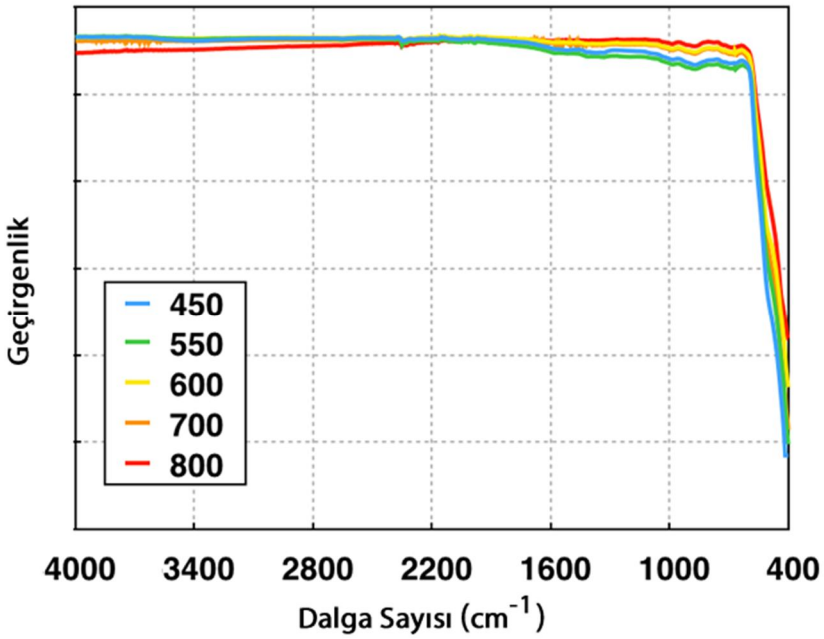
700°C'ta üretilen fotokatalizör için elde edilmiştir. Bu nedenle diğer sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen partiküllerin TEM analizleri yapılmamıştır. 700°C sıcaklıkta kalsine edilerek hazırlanmış ZnO nanopartiküllerinin TEM görüntüsü Şekil 4.4'te gözükmektedir. TEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi partiküller 50-200 nm arasında büyüklüklere sahiptir.



Şekil 4.4. ZnO Nanopartiküllerinin TEM görüntüsü

4.1.4. FT-IR analizleri

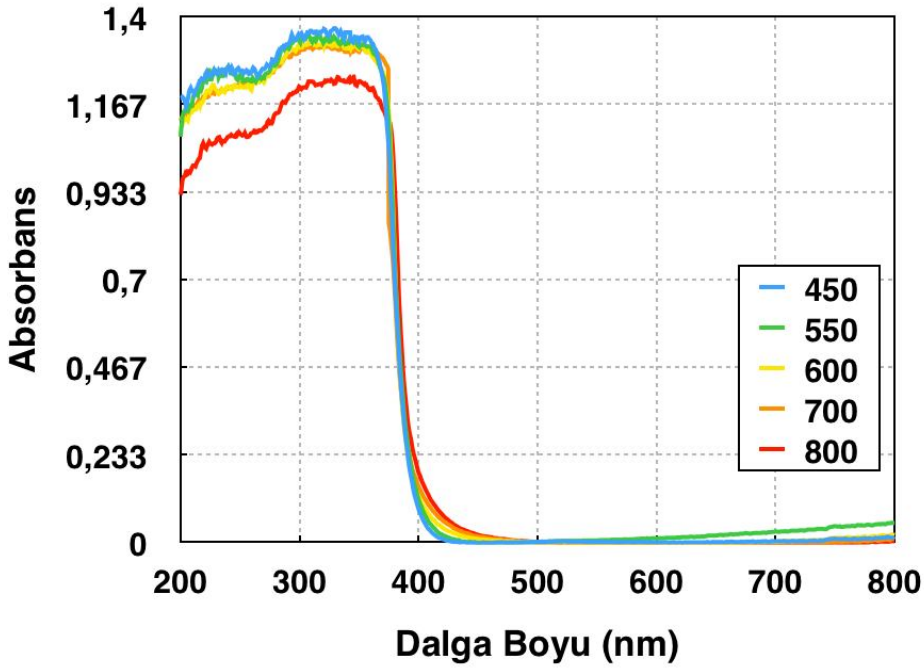
Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen ZnO nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir. Spektrumlardan görüldüğü gibi üretilen maddelerin tümü benzer yapıya sahiptir. Üretilen tüm maddelerin FTIR spektrumlarında 470 cm^{-1}de şiddetli bir bant gözlenmiştir. Literatürde verilen ZnO'ya ait FTIR spektrumları incelendiğinde, elde edilen FTIR spektrumlarının literatürde verilen spektrumlar ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Literatürde bu absorpsiyon bandının Zn-O bağının karakteristik titreşimine ait olduğu bildirilmiştir (Pudukudy, 2014).



Şekil 4.5. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen ZnO FT-IR analizleri

4.1.5. DRS analizleri

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin diffüz reflektans absorpsiyon spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin absorpsiyon spektrumları

Şekilden de anlaşılacağı gibi sentezlenen ZnO nanopartikülleri 400 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında aktifleşmektedir.

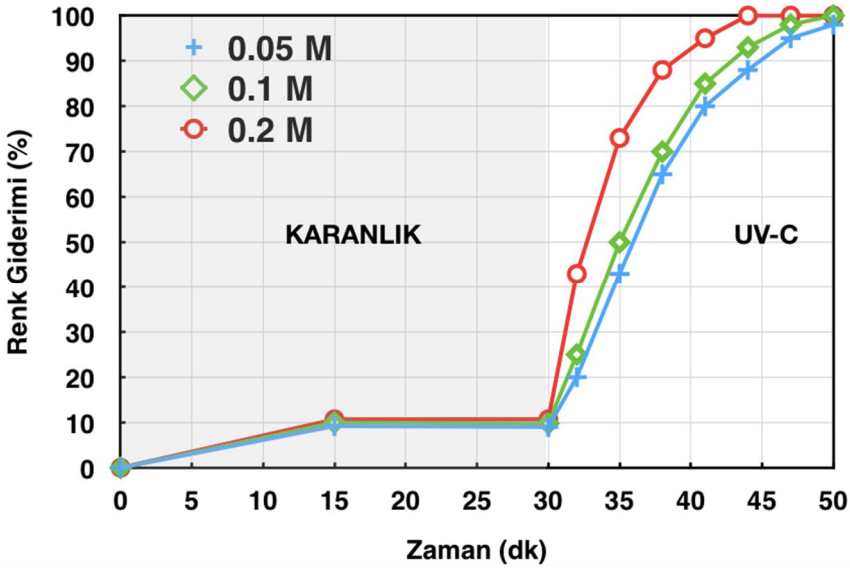
4.2. Fotokatalitik Bozunma

4.2.1. Sentez parametrelerinin fotokatalitik etkisi

Çizelge 3.1'de verilen parametre ve seviyelerde sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin fotokatalitik etkisi incelendi. Bunun için ön denemeler sonucu ön görülen; 10 ppm ve pH'ı 5 olan metilen mavisi boyar maddesi kullanıldı. Her deney tüpüne 4 mg/mL fotokatalizör eklenerek çalışmalar yürütüldü.

4.2.1.1. Kullanılan AA konsantrasyonunun fotokatalitik aktiviteye etkisi

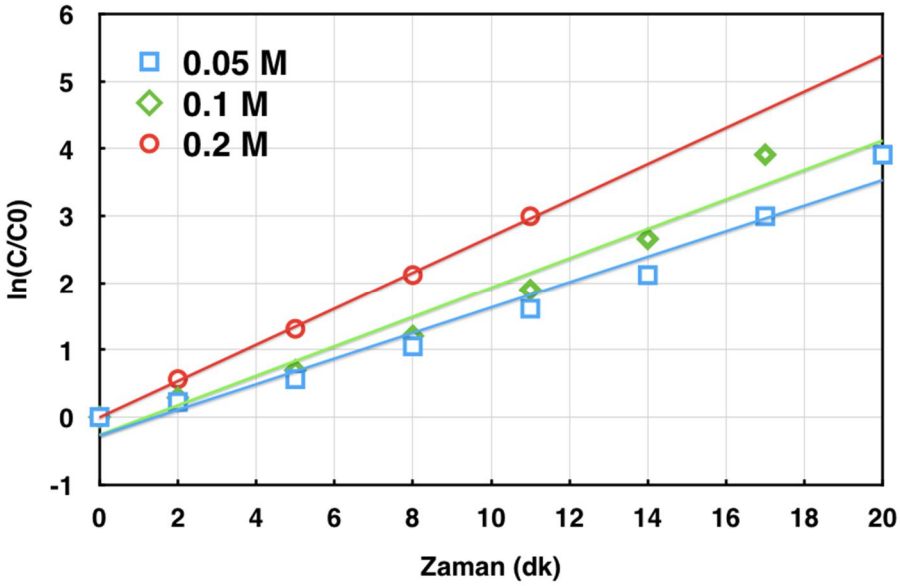
Çizelge 3.1'de verildiği gibi; 0.05, 0.1 ve 0.2 mol/L konsantrasyonlara sahip AA ile 450 °C sıcaklıkta kalsine edilerek sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin metilen mavisi boyar maddesinin yüzde renk giderimi Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı Adibik Asit konsantrasyonlarında sentezlenmiş ZnO nanopartiküllerinin MM boyasındaki zamanla renk giderimi

Şekillerden de anlaşılacağı gibi 0.2 mol/L konsantrasyona sahip Adibik Asit ile üretilen ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik etkisinin daha yüksek görülmektedir.

Farklı AA konsantrasyonlarında sentezlenmiş ZnO fotokatalizörü ile MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiği Eşitlik 3.2'ye göre Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı AA konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO fotokatalizörü ile kataliz edilen MM boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik model ile reaksiyon hız sabitinin çıkarılması

Şekil 4.8'de gösterilen kinetik modelde her bir doğrunun eğimi, o reaksiyona ait reaksiyon hız sabitini göstermektedir. Farklı AA konsantrasyonlarında sentezlenmiş ZnO fotokatalizörü ile MM boyarmaddesinin bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı AA konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO fotokatalizörü ile MM boyarmaddesinin bozunma reaksiyonunun kinetik parametreleri

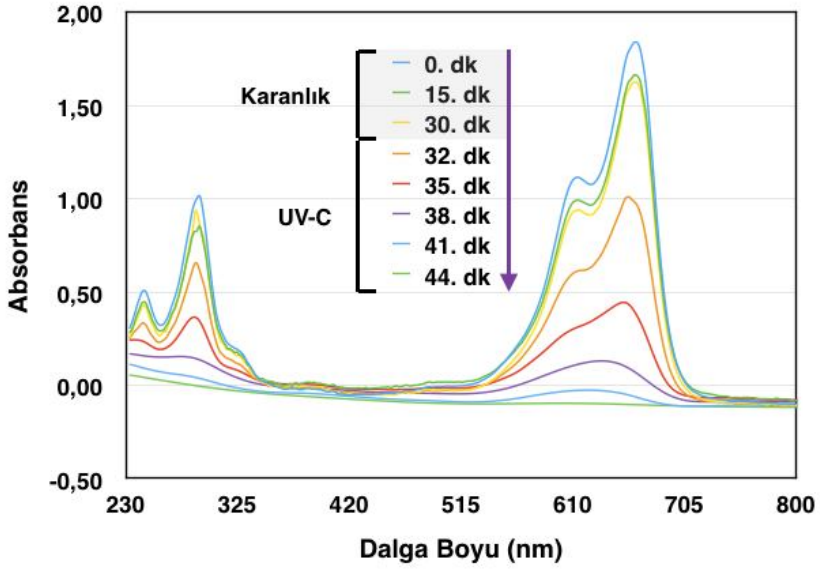
Kinetik	**AA konsantrasyonu (mol/L, M)**		
Parametre	**0,05**	**0,1**	**0,2**
k	0,1905	0,2194	0,2697
R^2	0,9698	0,9601	0,9993

Burada R^2, deneysel verilerin öngörülen kinetik model ile uygunluğunun bir parametresidir. R^2, 0 ile 1 arasındadır. 1 değerine ne kadar yakın olursa kaydedilen veriler ile öngörülen veriler o kadar uyum içerisindedir.

Çıkarılan kinetik parametrelerde R^2 değeri en yüksek olan 0.2 mol/L AA ile kullanılarak sentezlenen ZnO fotokatalizörü ile bozunan MM boyar maddesinin

fotokatalitik bozunma reaksiyonudur. Aynı zamanda reaksiyon hız sabitinin de en yüksek değere sahip reaksiyon yine bu reaksiyondur. Bu durum bu reaksiyonun en hızlı gerçekleşen reaksiyon olduğunu göstermektedir. Bundan sonraki çalışmalarda Adibik Asit konsantrasyonu 0.2 mol/L olarak seçilerek ZnO nanopartikülleri sentezlendi.

Şekil 4.7'de gösterilen 0.2 mol/L Adibik Asit ile sentezlenen ZnO fotokatalizörünün metilen mavisi boyarmaddesinin renk giderimi deneyinde metilen mavisi boyarmaddesinin UV-Vis. spektrumlarının değişimi Şekil 4.9'de verilmiştir.

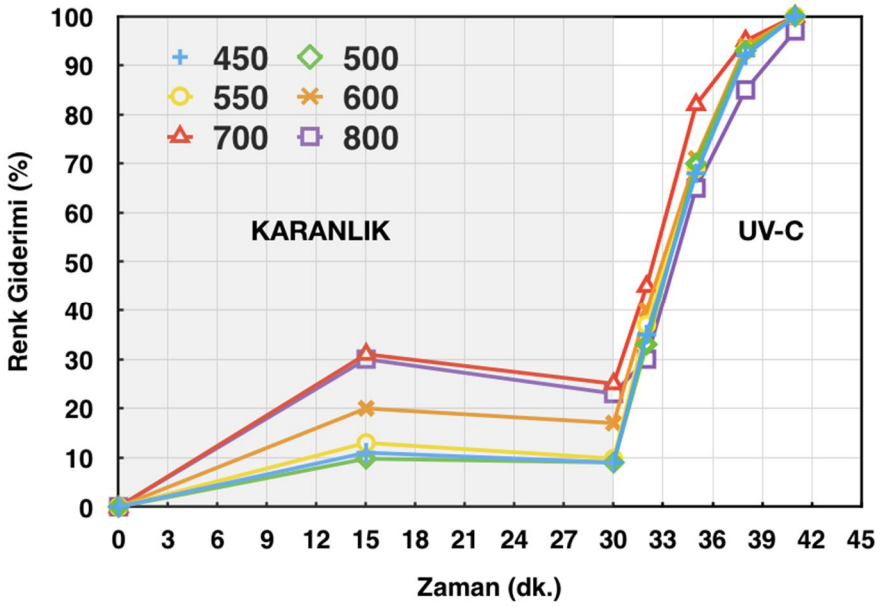


Şekil 4.9. 0.2 mol/L AA ile sentezlenen ZnO fotokatalizörünün MM boyarmaddesindeki renk giderimi deneyindeki MM boyarmaddesinin UV-Vis. spektrumlarının zamanla değişimi

Şekilden de anlaşılacağı gibi adsorpsiyon dengesi sağlanana kadar MM boyarmaddesi spektrumlarının şiddetli bir değişim yoktur. Ortam UV-C ışığına maruz bırakıldıktan sonra spektrumlardaki maksimum pik şiddetlerindeönemli bir azalma vardır.

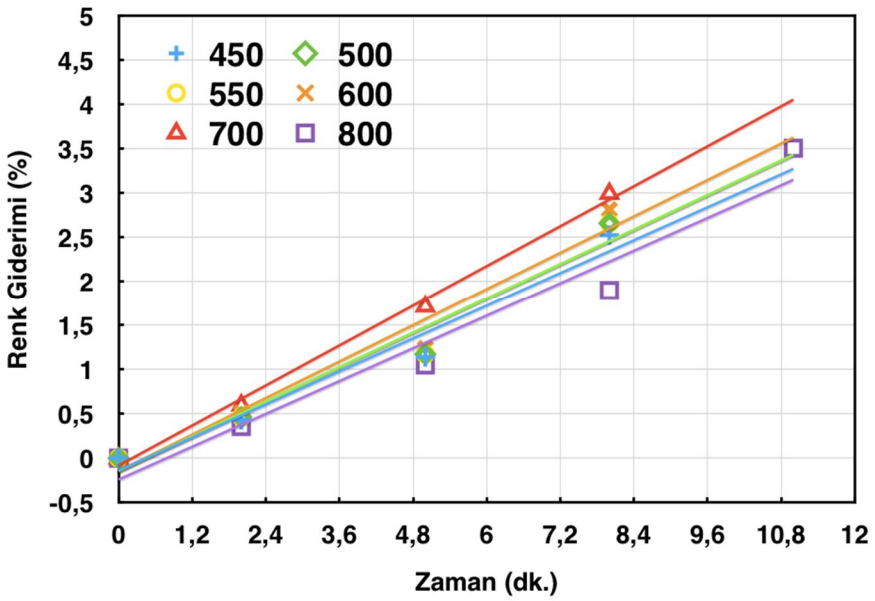
4.2.1.2. Kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisi

Bir sonraki aşamada 0.2 mol/L Adibik asit ile sentezlenen madde, 500, 550, 600, 700 ve 800 °C derece sıcaklıkta kalsine edildi. Elde edilen ZnO fotokatalizörlerin zamanla MMyüzde renk giderimi Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin MM boyasındaki zamanla renk giderimi

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenmiş ZnO fotokatalizörü ile MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiği Eşitlik 3.2'ye göre Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen ZnO fotokatalizörü ile kataliz edilen MM boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik model ile reaksiyon hız sabitinin çıkarılması

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen ZnO fotokatalizörü ile MM boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri Çielge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen ZnO fotokatalizörü ile MM boyarmaddesinin bozunma reaksiyonunun kinetik parametreleri

Kinetik Parametre	Kalsinasyon Sıcaklıkları (°C)					
	450	**500**	**550**	**600**	**700**	**800**
k	0,3103	0,3254	0,3254	0,3431	0,3763	0,3084
R^2	0,9646	0,9605	0,9605	0,9604	0,9955	0,9546

Çıkarılan kinetik parametrelerde R^2 değeri en yüksek olan kalsinasyon sıcaklığı 700 °C alınarak sentezlenen ZnO fotokatalizörü ile fotokatalitik bozunan MM boyar maddesinin fotokatalitik bozunma reaksiyonudur. Aynı zamanda reaksiyon hız sabitinin de en yüksek değere sahip reaksiyon yine bu reaksiyondur. Bu durum bu reaksiyonun en hızlı gerçekleşen reaksiyon olduğunu göstermektedir. Bundan sonraki çalışmalarda 0,2 mol/L AA ile 700 °C sıcaklıkta sentezlenen ZnO fotokatalizörü kullanıldı.

Renk gideriminin yüzey yanıt yöntemi ile sayısal modellenmesi Çizelge 3.3'te tasarlanan deneyler gerçekleştirildiğinde MM boyarmaddesinin ZnO fotokatalizörü ile elde edilen yüzde renk giderimi sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Tasarlanan deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar

Deney No	A:Katalizor Kons. (mg/ml)	B:pH	C:Boya Kons. (ppm)	D:Zaman (dk)	Renk Giderimi (%)
1	6	8	10	11	90
2	4	4	10	5	73,38
3	5	6	13	8	90,03
4	4	8	16	5	77,5
5	5	6	7	8	91,71
6	4	4	16	5	58
7	5	6	13	8	90,05
8	7	6	13	8	92
9	6	8	16	5	77
10	6	4	10	5	79,22
11	6	4	16	11	96
12	4	8	10	5	81,16
13	6	4	10	11	98,58
14	6	4	16	5	72
15	3	6	13	8	79,74
16	5	6	13	2	60
17	5	10	13	8	92
18	5	2	13	8	79,25
19	4	4	16	11	87
20	4	4	10	11	95,47
21	6	8	16	11	95
22	5	6	13	8	90
23	4	8	16	11	98
24	6	8	10	5	76
25	5	6	19	8	79
26	5	6	13	14	99
27	4	8	10	11	96,31

Her deney en az üç defa gerçekleştirilip ortalamaları alınarak sonuçlar kaydedildi. Sonuçlar Design Expert programıyla modellendiğinde önerilen regrasyon modelleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Renk giderimi için model uygunsuzluğu testi (lack of fit)

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D.	Kareler Ortalaması	F Değeri	*p >F*
Doğrusal	525,33	20	26,27	41473,90	< 0.0001
İki Faktörlü Etkileşim	188,42	14	13,46	21250,05	< 0.0001
Kuadratik	44,73	10	4,47	7062,84	0.0001
Kübik	0,62	2	0,31	489,93	0.0020
Saf Hata	1,2667e-3	2	6,333e-4		

Çizelge 4.4, Design Expert programı tarafından öngörülmüş olup en uygun modelin kuadratik model olduğu belirtilmiştir. F değeri en küçük, p/F değeri en büyük olan model, regrasyon modeli için en uygun modeldir. Önerilen modeller arasında en fazla terim kübik modeldedir. Kuadratik ve kübik modeller seçim için tercih edilebilir düzeyde iken yazılım kuadratik modeli önermiştir.

Model için uygun seçimin yapılabilmesi için istatistiksel bazı verilerin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Renk giderimi için modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla Design Expert programı tarafından hesaplanan belirtme katsayısı (R^2), düzeltilmiş belirtme katsayısı (R^2_{adj}), varyasyon katsayısı (C.V), tahmin edilemeyen belirtme katsayısı (Pred-R^2), tahmini kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) gibi istatistiksel sonuçların değerlendirilmesi gerekmektedir.Çizelge 4.5'de renk giderimi için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla önerilen modeller için belirtme katsayısı değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Renk giderimi için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen istatistiksel veriler

Kaynak	R^2
Doğrusal	0,83885
İki Faktörlü Etkileşim	0,94220
Kuadratik	0,98628
Kübik	0,99981

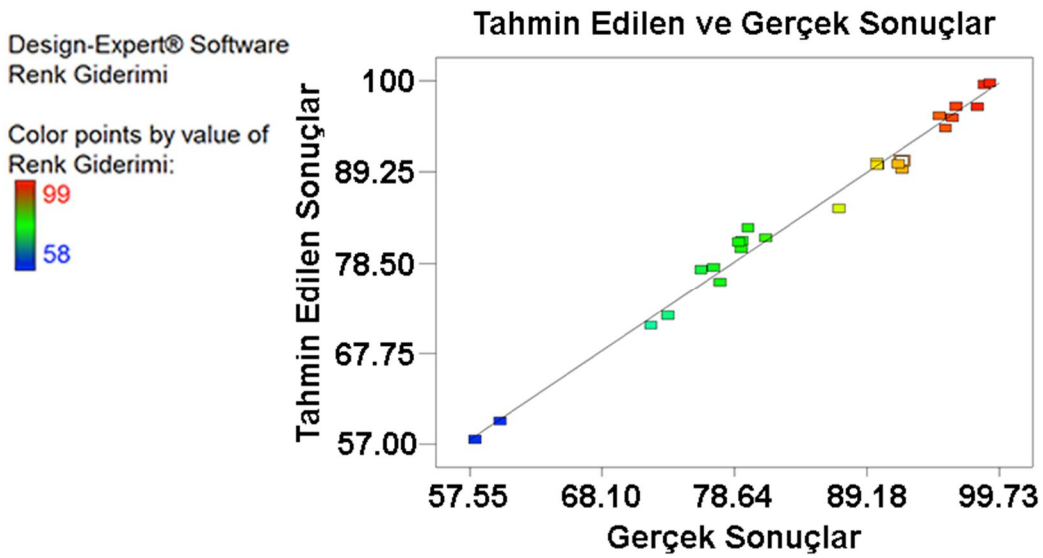
Belirtme katsayısı önerilen modellerin gerçek deneysel sonuçlara ne kadar yakın olduğunu gösterir. R^2 değeri her zaman 0 ile 1 arasındadır ve 1'e ne kadar yakın olursa tahmin edilen regrasyonun gerçek deney sonuçlarına o kadar yakın olması anlamına gelir. Çizelge 4.5'ten de anlaşılacağı kuadratik model ve kübik modeller en yüksek R^2

değerine sahiptir. Önerilecek olan regrasyon modelinin en az terime sahip olması istenilen bir durumdur. Doğrusal ve iki faktörlü etkileşim (FI) modellerinin R^2 değeri kabul edilebilir düzeyde değildir. Önerilen kuadratik modelin R^2 değeri ~0.99 olup % 1 hata ile kabul edilebilir düzeyde olduğundan tercih edilmiştir.

Design Expert programı ile Kuadratik moldelle tahmin edilen yüzde renk giderimi (YRG) regrasyon denklemi kodlanmış değişkenler için Eşitlik 4.1'deki gibidir. Eşitlikte, katalizör konsantrasyonu: A, pH: B, boya konsantrasyonu: C, zaman: D ile kodlanmıştır.

$$\begin{aligned} YRG = {} & 90.0267 + 1.7292xA + 2.3675xB - 2.2933xC \\ & + 10.0042xD - 2.9325xAxB + 1.3763xAxC \\ & - 0.7113xAxD + 2.355xBxC - 1.675xBxD \\ & + 1.3063xCxD - 0.9848xA^2 - 1.046xB^2 \\ & - 1.1135xC^2 - 2.5772xD^2 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Renk giderimi için Eşitlik 4.1 kullanılarak tahmin edilen sonuçlar ve gerçek deney sonuçları arasındaki ilişki Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Renk giderimi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Şekilden de anlaşılacağı gibi Design Expert tarafından tahmin edilen Kuadratik regrasyon modeli ile gerçek deney sonuçları birbirlerine yakındır. Parametrelerin deney tasarım modeli tarafından uygun görülen aralıkta Eşitlik 4.1'i kullanmak uygundur.

Kuadratik modele göre parametrelerin renk giderimine etkisini incelemek amacıyla ANOVA testi sonuçları Çizelde 4.6'da verilmiştir.

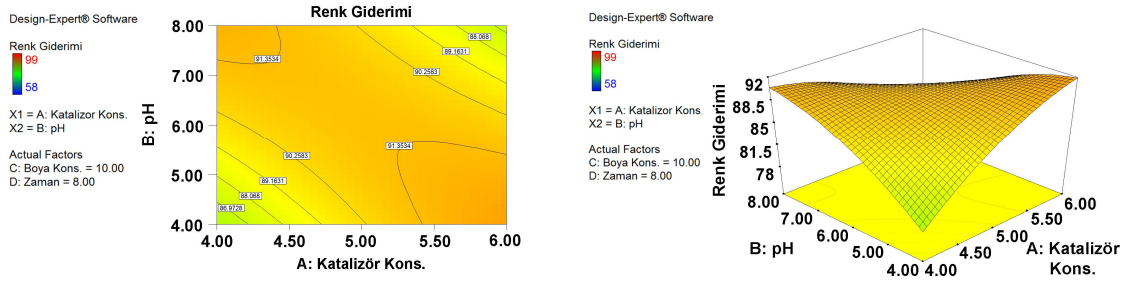
Çizelge 4.6. Renk giderimi için ANOVA testi- kuadratik model

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D.	Kareler Ortalaması	F Değeri	p >F
Model	3215,12	14	229,65	61,61	< 0.0001
A-Katalizor Kons.	71,76	1	71,76	19,25	0.0009
B-pH	134,52	1	134,52	36,09	< 0.0001
C-Boya Kons.	126,23	1	126,23	33,86	< 0.0001
D-Zaman	2402,00	1	2402,00	644,36	< 0.0001
AB	137,59	1	137,59	36,91	< 0.0001
AC	30,30	1	30,30	8,13	0.0146
AD	8,10	1	8,10	2,17	0.1663
BC	88,74	1	88,74	23,80	0.0004
BD	44,89	1	44,89	12,04	0.0046
CD	27,30	1	27,30	7,32	0.0191
A2	20,69	1	20,69	5,55	0.0363
B2	23,34	1	23,34	6,26	0.0278
C2	26,45	1	26,45	7,10	0.0206
D2	141,71	1	141,71	38,01	< 0.0001
Residual	44,73	12	3,73		
Lack of Fit	44,73	10	4,47	7062,84	0.0001
Pure Error	1,27e-3	2	6,33e-4		
Toplam	3259,85	26			

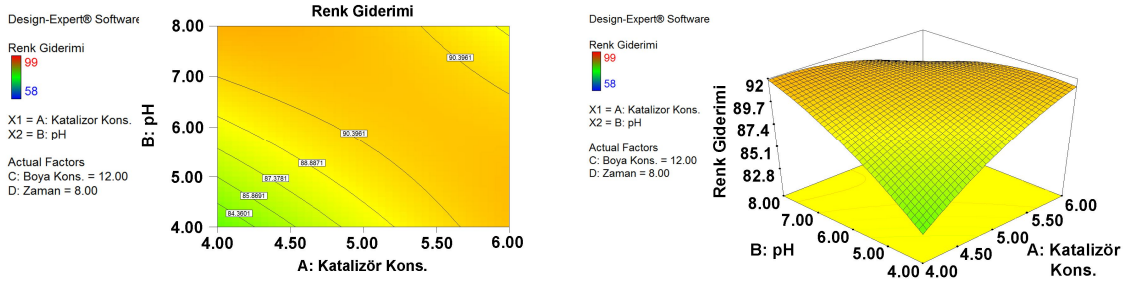
Çizelgeden de anlaşılacağı gibi F değeri en yüksek olan değişken 'Zaman' değişkenidir. ANOVA testine göre en etkin parametre 'zaman'dır ve zaman değişkenin değerinin değişmesi sonuca (YRG) önemli oranda yansımaktadır.

4.2.2. İkili etkileşimlerin incelenmesi

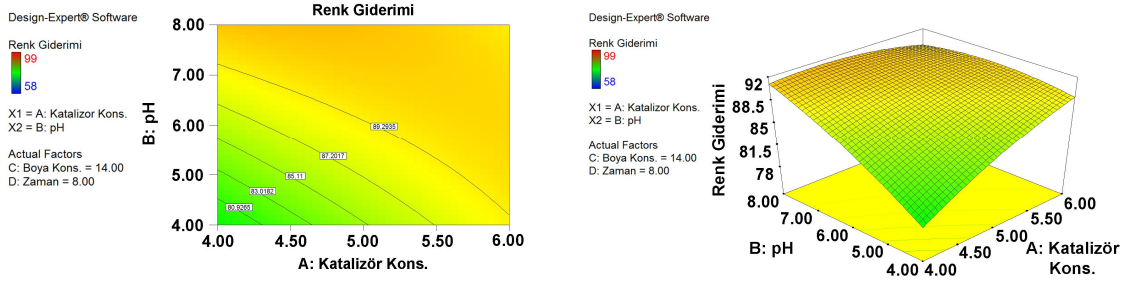
Birden fazla parametrenin ikili etkileşimlerinin yorumlanabilmesi görsel olarak genellikle 3 eksenli grafiklerle ve kontur grafikleri ile sağlanır. Bu çalışmada model 4 parametre üzerinden geliştirildiği için iki parametre belli bir değerde iken diğer iki parametrenin değişiminin sonuca nasıl yansıdığı yorumlanmıştır.



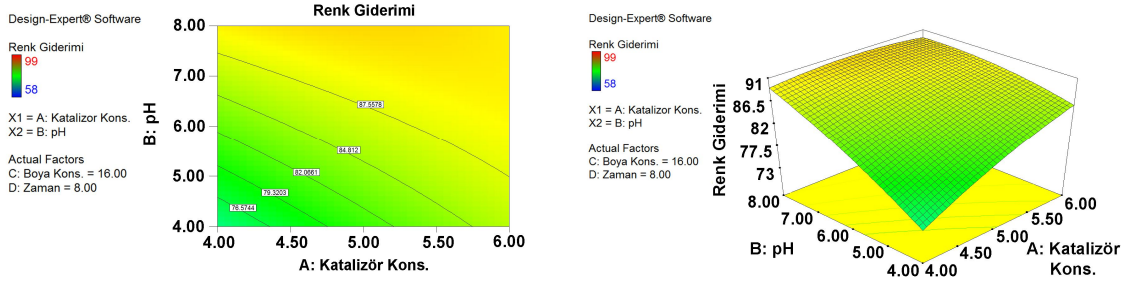
a) Boya konsantrasyonu = 10 ppm



b) Boya konsantrasyonu = 12 ppm



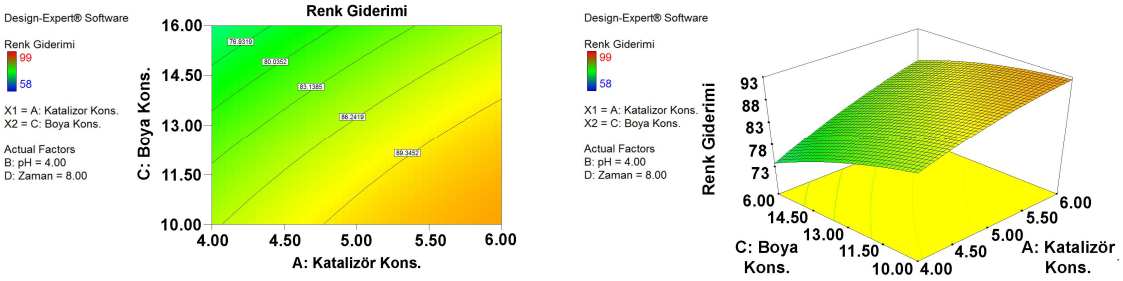
c) Boya konsantrasyonu = 14 ppm



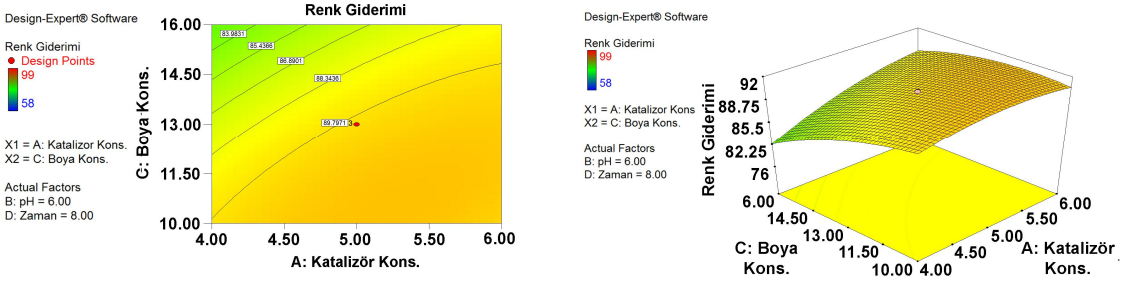
d) Boya konsantrasyonu = 16 ppm

Şekil 4.13. Farklı boya konsantrasyonlarında pH ve katalizör konsantrasyonunun yüzde renk giderimine etkisi

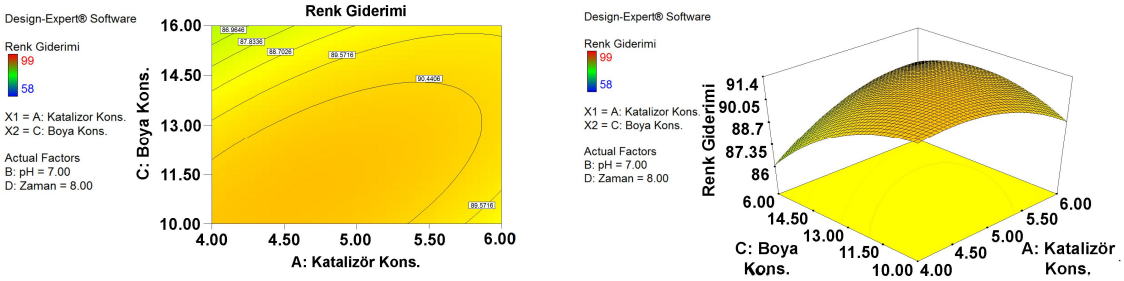
Şekil 4.13'de zaman parametresinin değeri, merkez değer olan 8 (dk.) olarak alınarak (8. dakikada alınacak ölçümlerin tahmini) farklı boya konsantrasyonlarında pH ve katalizör konsantrasyonun yüzde renk giderimine etkisi 3 eksenli ve kontur grafiklerinde göstermektedir.



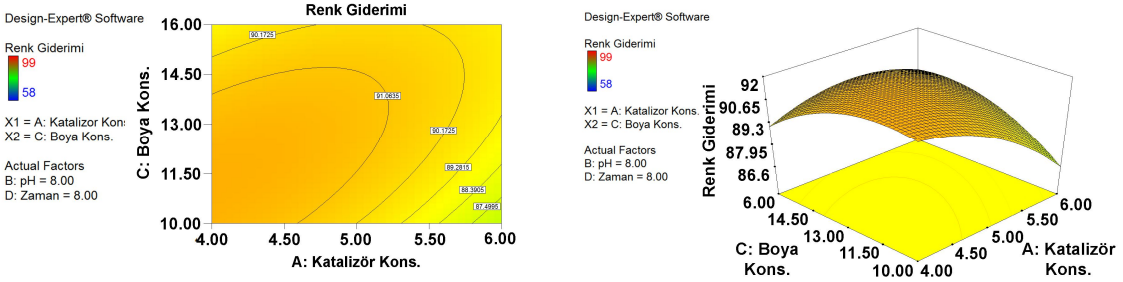
a) pH = 4



b) pH = 6



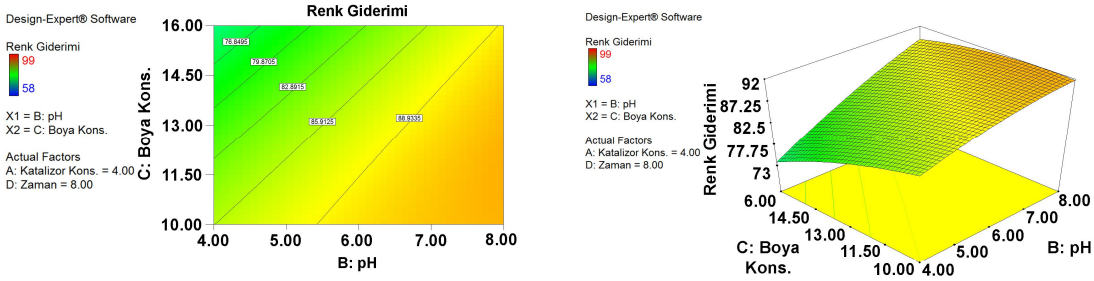
c) pH = 7



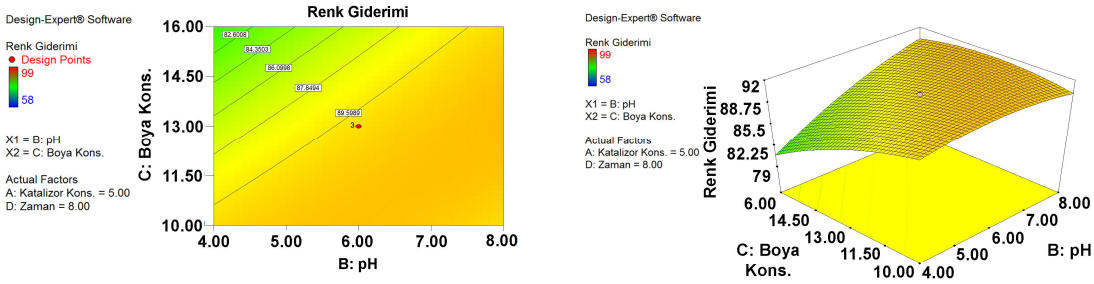
d) pH = 8

Şekil 4.14. Farklı pH değerlerinde boya ve katalizör konsantrasyonunun yüzde renk giderimine etkisi

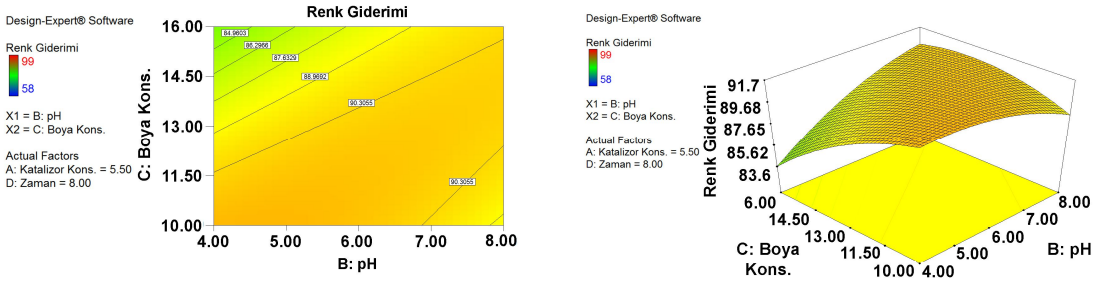
Şekil 4.14'de zaman parametresinin sabit (8 dk.) olduğu durumda farklı pH değerleri için boya ve katalizör konsantrasyonunun yüzde renk giderimine etkisi 3 eksenli ve kontur grafiklerinde gözükmektedir.



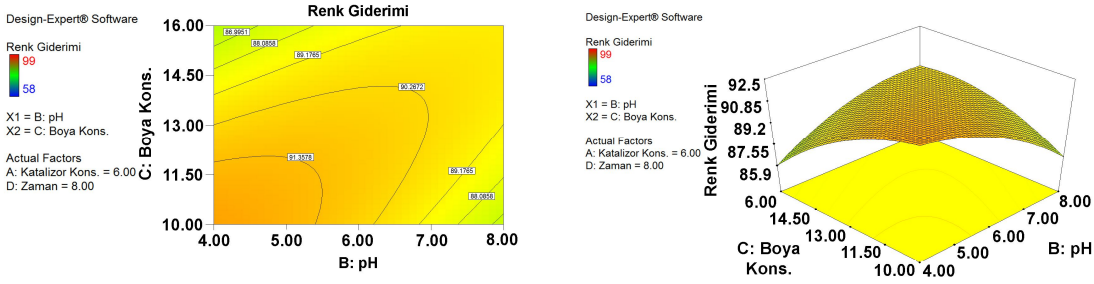
a) Katalizör Konsantrasyonu = 4 mg/ml



b) Katalizör Konsantrasyonu = 5 mg/ml



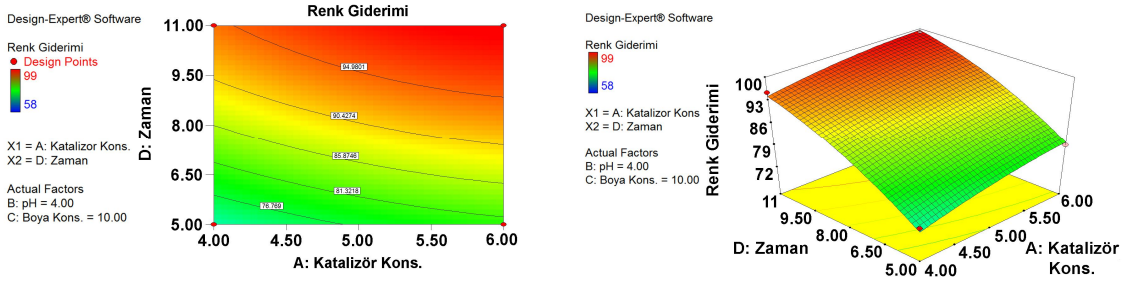
c) Katalizör Konsantrasyonu = 5,5 mg/ml



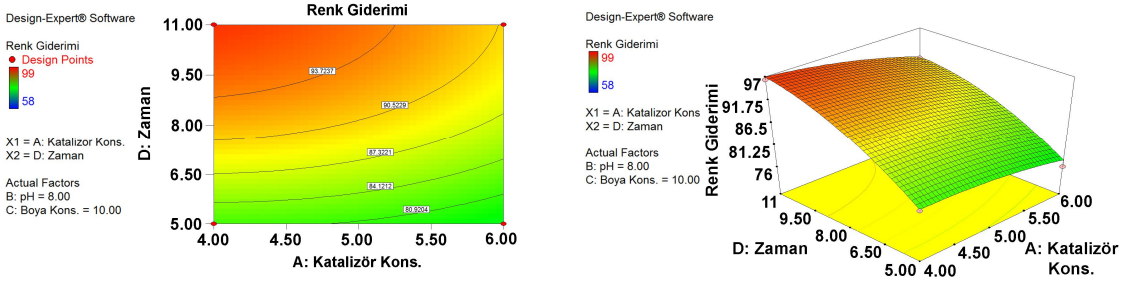
d) Katalizör Konsantrasyonu = 6 mg/ml

Şekil 4.15. Farklı katalizör konsantrasyonlarında, pH ve boya konsantrasyonunun yüzde renk giderimine etkisi

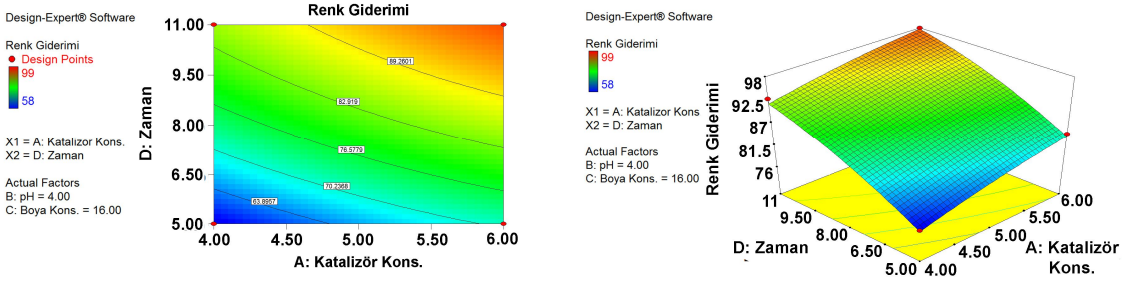
Şekil 4.15'de zaman parametresinin sabit (8 dk.) olduğu durumda farklı boya konsantrasyonlarında, pH ve boya konsantrasyonunun yüzde renk giderimine etkisi 3 eksenli ve kontur grafiklerinde gözükmektedir.



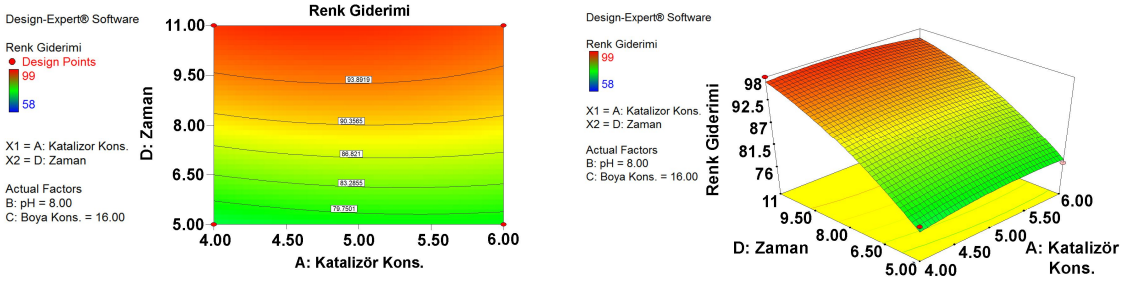
a) pH = 4, Boya Konsantrasyonu = 10 ppm



b) pH = 8, Boya Konsantrasyonu = 10 ppm



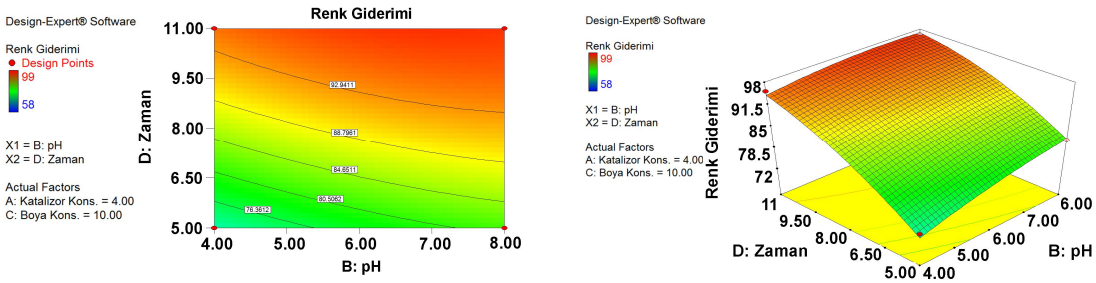
c) pH = 4, Boya konsantrasyonu = 16 ppm



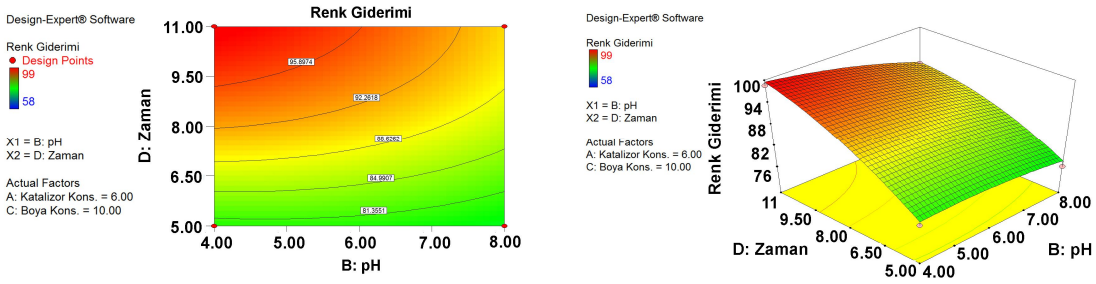
d) pH = 8, Boya konsantrasyonu = 16 ppm

Şekil 4.16. Yüzde renk gideriminin katalizör konsantrasyonu ve zamanla değişimi

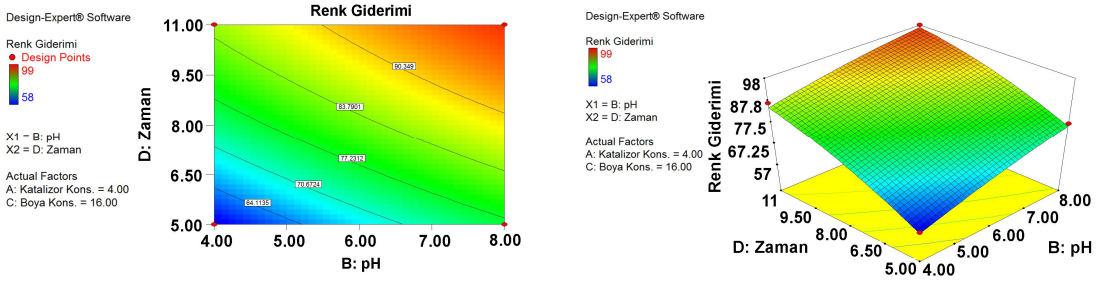
Şekil 4.16'da düşük ve yüksek seviyeler olmak üzere pH ve boya konsantrasyonlarının sınır değerleri alınarak farklı kombinasyonlarında zaman ve katalizör konsantrasyonunun yüzde renk giderimine etkisi 3 eksenli ve kontur grafiklerinde gösterilmiştir.



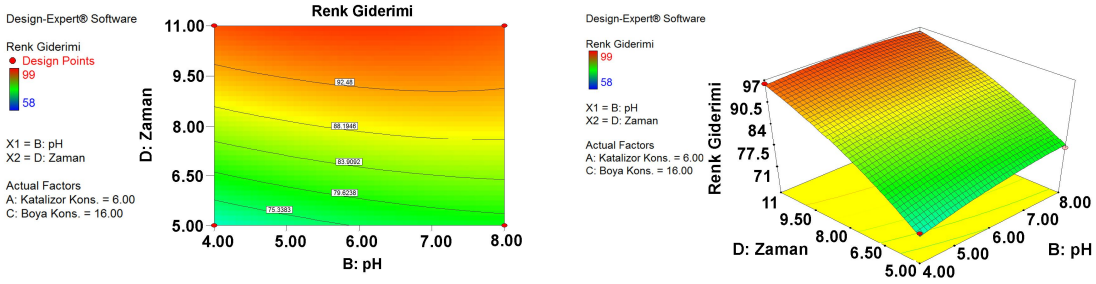
a) Katalizör Konsantrasyonu = 4 mg/ml, Boya Konsantrasyonu = 10 ppm



b) Katalizör Konsantrasyonu = 6 mg/ml, Boya Konsantrasyonu = 10 ppm



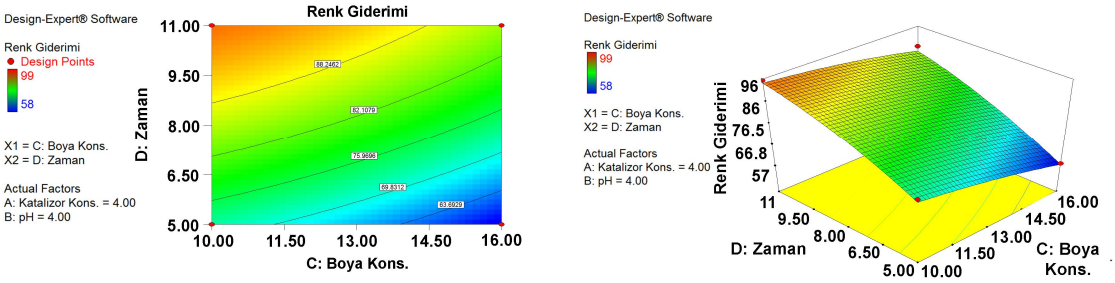
c) Katalizör Konsantrasyonu = 4 mg/ml, Boya Konsantrasyonu = 16 ppm



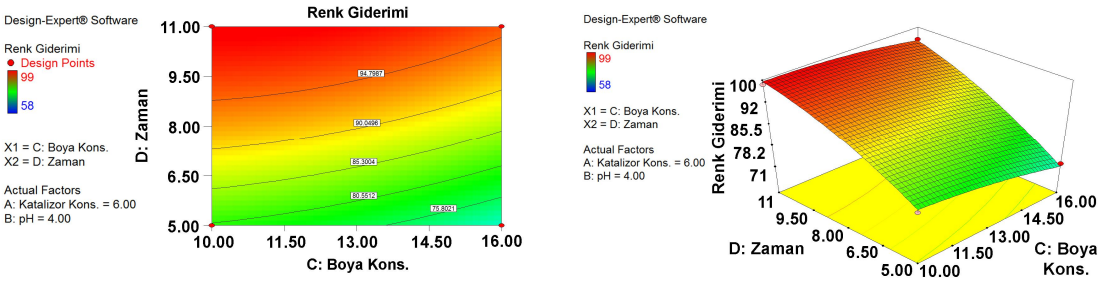
d) Katalizör Konsantrasyonu = 6 mg/ml, Boya Konsantrasyonu = 16 ppm

Şekil 4.17. Yüzde renk gideriminin pH ve zamanla değişimi

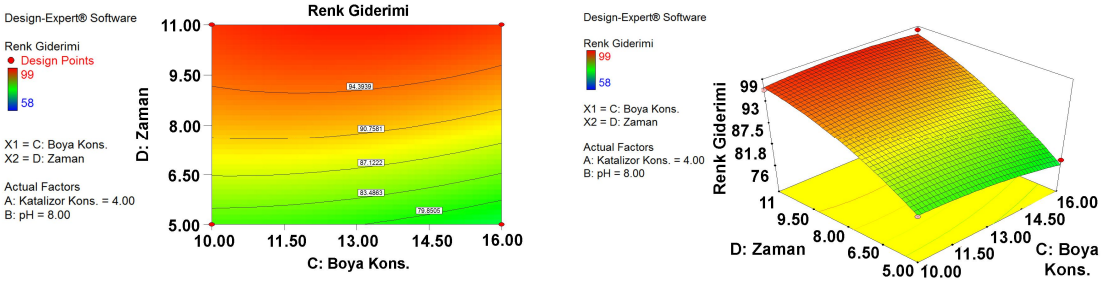
Şekil 4.17'de düşük ve yüksek seviyeler olmak üzere katalizör ve boya konsantrasyonlarının farklı kombinasyonlarında pH ve zamanın yüzde renk giderimine etkisi 3 eksenli ve kontur grafiklerinde gösterilmiştir.



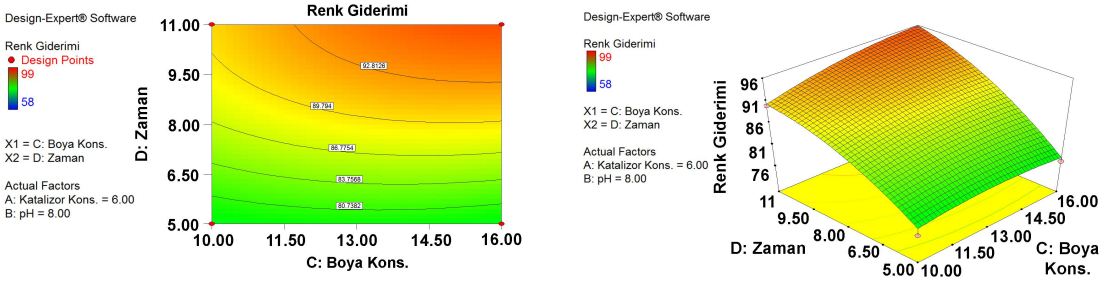
a) Katalizör Konsantrasyonu = 4 mg/ml, pH = 4



b) Katalizör Konsantrasyonu = 6 mg/ml, pH = 4



c) Katalizör Konsantrasyonu = 4 mg/ml, pH = 8



d) Katalizör Konsantrasyonu = 6 mg/ml, pH = 8

Şekil 4.18. Yüzde renk gideriminin zaman ve boya konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.18'de düşük ve yüksek seviyeler olmak üzere pH ve katalizör konsantrasyonlarının farklı kombinasyonlarında zaman ve boya konsantrasyonunun yüzde renk giderimine etkisi 3 eksenli ve kontur grafiklerinde gösterilmiştir.

4.2.3. Model sonuçlarının yorumlanması

Model sonuçları Design Expert programı tarafından verilen 3 eksenli ve kontur grafikleri üzerinden yorumlanmıştır.

MM boyarmaddesinin renk gideriminin en baskın aşaması fotokatalitik aşamadır. Bu aşama MM boyarmaddesinin bozunma reaksiyonundur. Böyle bir bozunma reaksiyonu geri dönüşümsüz olduğundan zamanla renk gideriminde herhangi bir azalma gözlemlenmemiştir. Zamanparametresi belirlenen aralıkta renk gideriminin lehine işlemektedir. Diğer parametrelerin birbirleriyle olan ilişkileri zamanla da değişmemiştir. Bu sebeple zaman parametresi incelenen iki parametrenin dışında olduğu durumlarda (Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15) 8. dakika olarak MKT için merkez değer olduğundan sabit alınmıştır. 8. dakikadaki sonuçlar ile diğer zamanlar arasında sadece renk giderimi şiddetinde bir fark olduğu görülmüştür. Bu da geri dönüşümsüz bir reaksiyondan beklenen bir durumdur.

Model sonuçlarının 3 eksenli ve kontur grafiklerinden çıkartılabilecek yorumlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

- Şekil 4.13'de a'dan d'ye gidildikçe artan boya konsantrasyonunda pH ve katalizör konsantrasyonunun Yüzde Renk Giderimi'ne (YRG) etkisi gösterilmiştir.
- Şekil 4.13.a'da görüldüğü gibi 10 ppm konsantrasyonunda MM boyarmaddesi için YRG düşük pH aralığında katalizör konsantrasyonu ile artmaktadır. Yüksek pH aralığında ise bu durum tersine olup YRG azalmaktadır. Bu durum şu sonucu da getirmektedir; düşük katalizör konsantrasyonunda pH ile MM boyar maddesinin YRG artmakta iken yüksek katalizör konsantrasyonunda azalmaktadır. Şekil 4.13.d'de ise 16 ppm konsantrasyonunda MM boyar maddesi için YRG düşük pH aralığında katalizör konsantrasyonunda artmaktadır. Yüksek pH aralığında ise bu durum ortadan kalkıp YRG değişmemiştir.
- Şekil 4.14'de a'dan d'ye gidildikçe artan pH aralığında boya ve katalizör konsantrasyonunun YRG'ne etkisi gösterilmiştir.
- Şekil 4.14.a'da pH 4 iken MM boyarmaddesi için YRG boya konsantrasyonu azaldıkça, katalizör konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Şekil 4.14.d'de ise pH 8 iken MM boyar maddesi için YRG katalizör konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Bu durum önceki yorumları

destekler niteliktedir.Şekil 4.15'de a'dan d'ye gidildikçe artan katalizör konsantrasyonunda pH ve boya konsantrasyonunun YRG'ne etkisi gösterilmiştir.

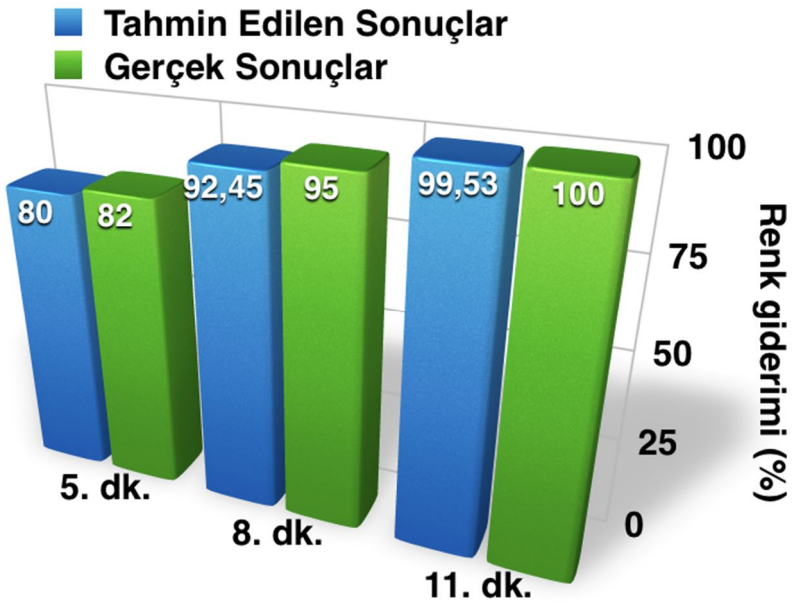
- Şekil 4.15.a'da katalizör konsantrasyonu 4 mg/mL iken MM boyarmaddesi için YRG boya konsantrasyonu azaldıkça, pH arttıkça artmaktadır. Şekil 4.15.d'de ise katalizör konsantrasyonu 6 mg/mL iken MM boyar maddesi için YRG düşük boya konsantrasyonunda pH azaldıkça, yüksek boya konsantrasyonunda ise pH arttıkça artmaktadır. Bu durum da yine yorumları destekler niteliktedir.
- Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de daha önce de ifade edildiği gibi her koşulda YRG'nin zamanla arttığı görülmektedir.

3 eksenli ve kontur grafiklerinin tamamına bakıldığı zaman genel olarak şu yorumlar çıkartılabilir:

- 12 ppm veya daha küçük konsantrasyona sahip MM boyarmaddesinin renk giderimi için düşük pH değerlerinde katalizör miktarının 4 mg/mL den daha fazla arttırmak YRG'ni arttırmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise YRG katalizör konsantrasyonunun artması ile azalmaktadır. 12 ppm konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyona sahip MM boyar maddesi için bu durum ortadan kalkmaktadır.
- Farklı pH, boya konsantrasyonu ve katalizör konsantrasyonlarında zaman arttıkça YRG de artmaktadır.

4.2.4. Modelin uygulanabilirliği

Modelin uygulanabilirliğini test edebilmek için sentez parametrelerinin seçiminde yapılan deney sonuçlarını yüzey yanıt yöntemine göre oluşturulan regrasyon modeline uygulandı. 0,2 mol/L konsantrasyonu sahip AA ile 700°C kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen ZnO fotokatalizöründen 4 mg/mL kullanılarak,pH'ı 6 olan 10 ppm MM boyarmaddesinin 8. dakikadaki yüzde renk gideriminin deneysel sonuçları ile regrasyon eşitliğinden (Eşitlik 4.1) elde edildi. Farklı zamanlarda alınan deneysel sonuçlarla regrasyon eşitliğinden elde edilen sonuçların kıyaslaması Şekil 4.19'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı zamanlarda alınan deneysel sonuçlarla model eşitliğinden alınan sonuçların kıyaslaması

Şekilden de görüldüğü gibi kimyasal çöktürme yöntemiyle 0,2 mol/L konsantrasyona sahip AA ile 700 °C kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen ZnO fotokatalizörünün YYY ile elde edilen katalizör konsantrasyonu, pH, boya konsantrasyonu ve zaman bağımsız değişkenlerinden oluşsan regrasyon eşitliği ile gerçek sonuçlar birbirlerine yakındır.

Literatürde ZnO fotokatalitörün fotokatalitik aktivitesini arttırmaya yönelik bir çok çalışma yapılmıştır: Li ve ark. (2014), 120 dakikada %100, Jain ve ark. (2014), 30 dakikada %89,68, Lui ve ark. (2015), 2 saatte %100, Vignesh ve ark. (2014), 3 saatte %93, MM boyar maddesi renk giderimi sağlamışlardır. Mukhopadhyay ve ark. (2015),

180 dakikada metil moru boyar maddesinde %88 renk giderimi sağlamışlardır. Yine farklı yöntemlerle ürettikleri ZnO fotokatalizörünü metil turuncusu boyar maddesinde; Chen ve ark. (2015), 180 dakikada %85, He ve ark. (2014) ise 20 dakikada %44 renk giderimi elde edtmişlerdir.

Bu çalışmada sadece 11 dakika gibi kısa bir sürede 10 ppm (mg/L) boya konsantrasyonuna sahip MM boyar maddesinde %100 renk giderimi sağlanmıştır. Bu da literartürle kıyaslandığında bu yöntemle üretilen ZnO fotokatalizörünün çok kısa sürede %100 renk giderimi sağladığı ve fotokatalitik prosesler için ümit vaad eden bir madde olduğunu ortaya koymuştur.

4.2.5. Model optimizasyonu

ZnO fotokatalizörü kullanarak MM boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma sonucu renk giderimi için uygun şartların belirlenmesi, işletme şartlara göre değişmektedir. Örneğin eğer boyar maddenin konsantrasyonunu değiştirmek imkanı sağlanamıyorsa en uygun şartlar, geçerli boya konsantrasyonunda seçilmelidir.

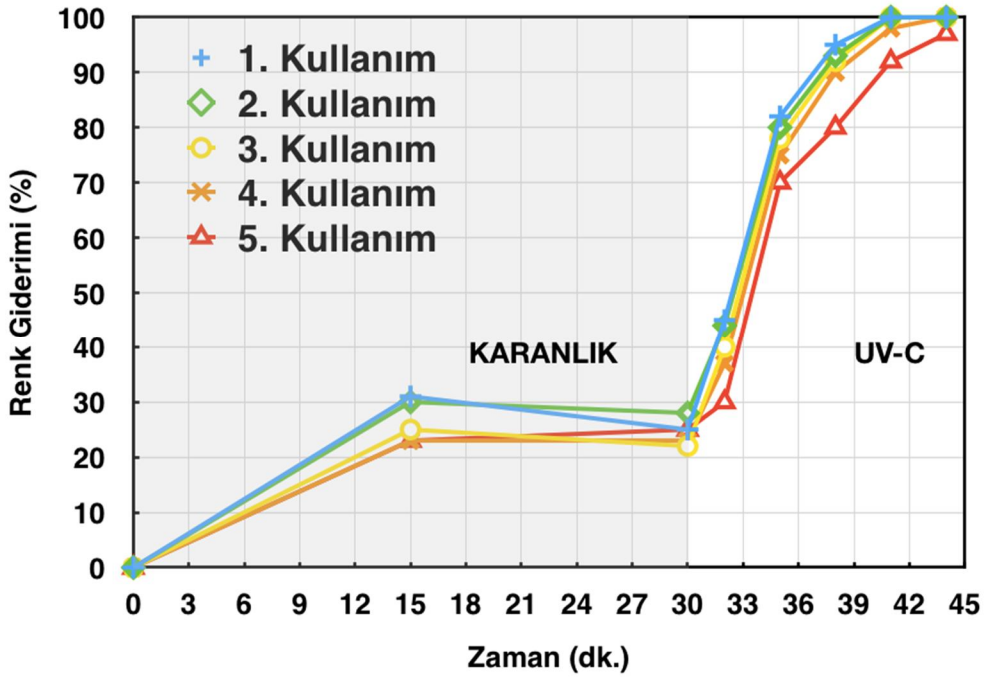
MM boyarmaddesinin renk giderimi için tasarlanan deney modeli sınırları içerisinde en uygun şartlar Design Expert programı ile belirlendi. Bu tez kapsamında zaman parametresi model sınırları içerisinde 11 dk. olarak alınarak YRG 98-100 arası olacak şekilde optimizasyon seçenekleri çıkartıldı. Bu koşulda Design Expert progamı 15 farklı çözüm önerisinde bulunmuştur. Programın belirlediği en uygun şartlar Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. ZnO fotokatalizörü ile MM boyar maddesinin renk giderimini sağlamak için YYY ile belirlenen en uygun şartlar

Çözüm No	Katalizor Kons.	pH	Boya Kons.	Zaman	Renk Giderimi
1	5,99	4,00	10,35	11	99,55
2	5,99	4,00	10,39	11	99,55
3	5,99	4,00	10,29	11	99,55
4	5,99	4,00	10,46	11	99,55
5	5,99	4,00	10,43	11	99,55
6	5,99	4,00	10,51	11	99,55
7	5,99	4,00	10,06	11	99,55
8	5,97	4,00	10,33	11	99,55
9	5,98	4,01	10,48	11	99,55
10	5,84	4,00	10,37	11	99,41
11	4,04	7,99	13,07	11	98,03
12	4,07	7,99	13,18	11	98,03
13	4,00	7,99	13,01	11	98,03
14	4,09	7,99	13,14	11	98,03
15	4,06	7,99	13,12	11	98,02

4.3. Yeniden Kullanım

Elde edilen ZnO fotokatalizörü yeniden kullanım için test edildi (Şekil 4.20)



Şekil 4.20. Metilen mavisi boyar maddesinin renk giderimi için ZnO fotokatalizörlerinin yeniden kullanımı

Şekil 4.20'den de anlaşılacağı gibi üretilen ZnO fotokatalizörleri ilk dörk kullanımda MM boyar maddesi renk giderimi için çok yakın sonuçlar verirken 5. Kullanımdan sonra fotokatalitik aktivitede kısmen düşme olmaktadır. Bulunan sonuç literatürde verilen sonuçlar ile karşılaştırılacak olursa; Li ve ark. (1014), ürettikleri ZnO/rektorin fotokatalizörünü ilk kullanımda 120 dk. sonunda MM boyar maddesinin renk giderimini %100 gerçekleştirmesine rağmen sonraki kullanımlarda bu değer giderek azalmıştır. Pudukudy ve Yaakob (2014), 20 dakika sonunda ilk üç kullanım için MM boyar maddesinin renk giderimini %100 gözlemlemiş ve daha sonraki kullanımlarda bu oranın düştüğünü tespit etmişlerdir (Pudukudy, 2014). Eskizeybek ve ark. (2012), polianilin/ZnO nanokompozitini 5 kez kullanabilmişlerdir.

Bu çalışmada üretilen ZnO fotokatalizörünün kararlılığının oldukça iyi olduğu görülmektedir. İlk dört kullanımda ZnO fotokatalizörünün gösterdiği fotokatalitik aktivite birbirine çok yakınken, aktivitenin ancak 5. kullanımdan sonra azaldığı görülmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında adibik asit (AA)ve çinko asetattan kimyasal çöktürme yöntemi ile ZnO nanopartikülleri sentezlendi. Sentezlenen ZnO nanopartikülleri literatürdeki hegzagonal yapıyla örtüştüğü ve fotokatalitik özellik gösterdiği tespit edildi. Sentez aşamasında AA konsantrasyonunun ve kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etki ettiği bulundu. Kinetik parametrelerin çıkartılması sonucu en uygun AA konsantrasyonunun 0,2 mol/L, kalsinasyon sıcaklığının ise 700 °C olduğu tespit edildi. Bunun yanında kalsinasyon sıcaklığının ZnO karakteristik yapısını değiştirdiği ve sıcaklıkla kristal ve partikül büyüklüğünün arttığı tespit edildi. YYY ile katalizör konsantrasyonu, pH, boya konsantrasyonu ve zaman parametrelerinin MM boyarmaddesi renk giderimine etkisi sayısal olarak modellendi. En uygun modelin kuadratik model olduğu tespit edildi. Modelin uygunluğu test edildi ve model sınırları içerisinde uygulanabilir olduğu tespit edildi. MM boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma ile renk giderimi için en uygun şartlar YYY ile elde edilen sonuçların optimize edilmesi ile bulundu.

Optimizasyon sonunda bir çok farklı şartlarda 11 dakika gibi kısa bir sürede MM boyar maddesinde yaklaşık %100 renk gideriminin olduğu görülmektedir. Modelin uygulanabilirliği testinde de test edildiği gibi %100 renk giderimi bu şartlarda gerçekte de sağlanabilmiştir.

Ürettiğimiz ZnO fotokatalizörü herhangi bir işlemden geçirilmeden, sadece yıkanıp kurutularak MM boyasının renk gideriminde defalarca kullanılmış ve ilk beş kullanımda fotokatalitik aktivitede bir azalmanın olmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürle kıyaslandığında, ürettiğimiz ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesinin önemli oranda yüksek olduğu ve kararlılığının da oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

Aneesh, P.M., Vanaja, K. A., Jayaraj, M.K., 2007, Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method, *Nanophotonic Materials IV, San Diego, California, USA* 6639(2007), 66390J–66390J–9.

Ay, F., Catalkaya, E.C., Kargi, F., 2009, A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of hazardous materials*, 162(1), 230–6.

Betianu, C., Caliman, F.A., Gavrilescu, M., Cretescu, I., Cojocaru, C., Poulios, I., 2008, Response surface methodology applied for Orange II photocatalytic degradation in TiO_2 aqueous suspensions,*Journal of Chemical Technology & Biotechnology,* 83(11), 1454–1465.

Chandran, P., Netha, S., Sudheer Khan, S., 2014, Effect of humic acid on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles, *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology*, 138, 155–9.

Chen, Y., Zhao, H., Liu, B., Yang, H., 2015, Charge separation between wurtzite ZnO polar {001} surfaces and their enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 189–197.

Çiftçi Atekin, A.G., Kalite Geliştirme Sürecinde Eniyileme Problemlerine Deney Tasarımı Yönteminin Uygulanması, Doktora Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi*, 2010.

Bahadir K, Korbahti M.A., Rauf, 2008, Application of response surface analysis to the photolytic degradation of Basic Red 2 dye, *Chemical Engineering Journal*, 138, 166–171.

Bahadir K, Korbahti M.A., Rauf, 2009, Determination of optimum operating conditions of carmine decoloration by UV/H_2O_2 using response surface methodology, Journal of Hazardous Materials, 161, 281–286.

Barros, B. S., Barbosa, R., Santos, N. R., Barros, T. S., Souza, M. a., 2006, Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. *Inorganic Materials*, *42*(12), 1348–1351.

Belaidi, A., Th. Dittrich, D., Kieven, J., Tornow, K., Schwarzburg, M., Kunst, N., Allsop, M., Lux-Steiner C., Gavrilov S., 2009, ZnO-Nanorod Arrays for Solar Cells with Extremely Thin Sulfidic Absorber,*Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7), 1033.

Beşergil B., 2003, Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.

Betianu, C., Caliman, F.A., Gavrilescu, M., Cretescu, I., Cojocaru, C., Poulios, I., 2008, Response surface methodology applied for Orange II photocatalytic degradation

in TiO2 aqueous suspensions, *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 83, 1454–1465.

Birgül, A., 2006, Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa.

Bosco, M., Larrechi, M.S., 2008, Rapid and quantitative evaluation of the effect of process variables on the kinetics of photocatalytic degradation of phenol using experimental design techniques and parallel factor (PARAFAC) analysis,*Analytical and bioanalytical chemistry*, 390(4), 1203–7.

Catalkaya, E.C., Kargi, F., 2007, Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent: a statistical design approach,*Chemosphere* 69(3), 485–92.

Danion, A., Bordes, C., Disdier, J., Gauvrit, J.-Y., Guillard, C., Lantéri, P., Jaffrezic-Renault, N., 2004, Optimization of a single TiO2-coated optical fiber reactor using experimental design. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 168(3), 161–167.

Driess, M., Merz, K., Schoenen, R., Rabe, S., Kruis, F.E., Roy, A., Birkner, A., 2003, From molecules to metastable solids: solid-state and chemical vapour syntheses (CVS) of nanocrystalline ZnO and Zn,*Comptes Rendus Chimie,*6(3), 273–281.

Emilio, C.A., Litter, M.I., Magallanes, J.F., 2002, Semiempirical Modeling with Application of Artificial Neural Networks for the Photocatalytic Reaction of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) over Titanium Oxide (TiO2), *Helvetica Chimica Acta,* 85(3), 799.

Eremia, S., Chevalierlucia, D., Radu, G., Marty, J., 2008, Optimization of hydroxyl radical formation using TiO2 as photocatalyst by response surface methodology. *Talanta,* 77(2), 858–862.

Eren, H.A. ve Aniş, P., 2006, Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1), 83-91.

Eskizeybek, V., Sarı, F., Gülce, H., Gülce, A., Avcı, A., 2012, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 197–206.

Farré, M.J., Doménech, X., Peral, J., 2006, Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water. *Water research* 40(13), 2533–40.

Frederickson C.J., Koh J.-Y., Bush A.I., 2005, The neurobiology of zinc in health and disease, *Nature Reviews Neurosci*, 6, 449–462.

Fu, J., Wu, Q., 2008, Statistical designs of experiments for photocatalytic process of Acid Blue 7 dye wastewater by nano TiO_2, *Taiyangneng Xuebao*, 29, 152–157.

Fu, J., Zhao, Y., Wu, Q., 2007, Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2), 499–505.

Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández-Ibañez, P., Blanco, J., Malato, S., 2006, Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control,*Applied Catalysis B: Environmental* 64(1-2), 121–130.

Giraldi, T.R., Santos, G.V.F., de Mendonca, V.R., Ribeiro, C., Weber, I.T., 2012, Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO,*Materials Chemistry and Physics*, 136(2-3), 505–511.

Gulce, H., Eskizeybek, V., Haspulat, B., Sar, F., Gulce, A., Avci, A., 2013, Preparation of a New Polyaniline / CdO Nanocomposite and Investigation of Its Photocatalytic Activity : Comparative Study under UV Light and Natural Sunlight Irradiation, *Industrial & Engineering Chemisty Resaech,* 52, 10924−10934.

Hammond, C. 2001. The Basics of Crystallography and Diffraction. *Oxford University Press*, Second edition, New York, USA, 213.

Haspulat, B., Gülce, A., Gülce, H., 2013, Efficient Photocatalytic Decolorization of Some Textile Dyes Using Fe Ions Doped Polyaniline Film on ITO Coated Glass Substrate,*Journal of hazardous materials,* 260, 518–26.

He, W., Zhao, H., Jia, H., Yin, J.-J., Zheng, Z., 2014, Determination of reactive oxygen species from ZnO micro-nano structures with shape-dependent photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 53, 246–250.

Manuel, J., Hernandez, G., 2012,*Photocatalytic Reactors for Air Treatment: Energy Efficiencies and Kinetic Modeling*. The School of Graduate and Postdoctoral Studies The University of Western Ontario.

Jain, N., Bhargava, A., Panwar, J., 2014, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles,*Chemical Engineering Journal*, 243, 549–555.

Jamali-Sheini, F., 2012, Chemical Solution Deposition of ZnO Nanostructure Films: Morphology and Substrate Angle Dependency, *Ceramics International,*38(5), 3649–57.

Jin Z., Zhang X., Li Y., Lu G., 2007, 5.1% Apperent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO_2 photocatalyst under visible light irradation, *Catalyst Communication*, 8, 1267-1273.

Kaneko, M., Okura, I., 2002, Photocatalysis: Science and Technology, Kodansha Springer, Tokyo, Berlin, New York.

Kansal, S.K., Singh, M., Sud, D., 2007, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts,*Journal of Hazardous Materials*, 141, 581-590.

Karadeniz, M. 2004, Çevre sorunlarının giderilmesinde endüstriyel hammaddeler. *Kimya Teknolojileri Dergisi Yayınları*, İstanbul Aralık 2004, 90.

Kasiri, M.B., Aleboyeh, H., Aleboyeh, A., 2008, Modeling and Optimization of Heterogeneous Photo-Fenton Process with Response Surface Methodology and Artificial Neural Networks, *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7970–7975.

Kaya, P., 2010, Bor karbür-alüminyum karma yapıların geçirimli elektron mikroskobu ile nitelendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi*, Eskişehir, 87.

Kaykıoğlu, G., Debik, E., 2006, Color Removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes, *Sigma*, 4, 59-68.

Khalil, M.I., Al-Qunaibit, M.M., Al-zahem, A.M., Labis, J.P., 2013, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex,*Arabian Journal of Chemistry*.

Kositzi, M., Poulios, I., Samara, K., Tsatsaroni, E. and Darakas, E., 200, Photocatalytic oxidation of Cibacron Yellow LS-R,*Journal of Hazardous Materials*, 146, 680-685.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E., 1998, Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi, *Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Konya.

Lasa, H. D., Benito S, Salaices M., 2005,*Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer.

Lee, S.-M., Kim, Y.-G., Cho, I.-H., 2005, Treatment of Dyeing Wastewater by TiO_2/H $_2O_2$/UV Process: Experimental Design Approach for Evaluating Total Organic Carbon (TOC) Removal Efficiency,*Journal of Environmental Science and Health*, Part A 40(2), 423–436.

Leng Y., 2008, Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, *John Wiley*, Sons, Asia.

Li, D., Haneda, H., 2003, Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*, *51*(2), 129–37.

Li, J., Zhong, J., He, X., Huang, S., Zeng, J., He, J., Shi, W., 2013, Enhanced photocatalytic activity of Fe_2O_3 decorated Bi_2O_3,*Applied Surface Science*, *284*, 527–532.

Liu,H.-L., Chiou, Y.-R., 2005, Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO2 photocatalytic process coupled with response surface methodology, *Chemical Engineering Jornual,* 112, 173–179.

Liu, T., Li, B., Hao, Y., Han, F., Zhang, L., Hu, L., 2015, A general method to diverse silver/mesoporous–metal–oxide nanocomposites with plasmon-enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental,*165, 378–388.

Lizama C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla HD., 2002, Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO_2 and ZnO suspensions. *Catal Today*. 2(4),235–46.

Lubkin G. B., 1996, Power Applications of High Temperature Superconductors, *Physics Today*, 49, 48.

Merabet, S., Schneider, M., Robert, D., Benkhanouche, S., Bouhelassa, M., Victor Weber, J., 2008, Optimization of the indole photodegradation on supported TiO_2: influences of temperature, concentration, TiO_2 amount and flow rate,*Water science and technology*, 58(3), 549–54.

Mert H., 2006, TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesinin arttırılması askorbik asit ile modifiye edilen TiO_2nin karakterizasyonu ve hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Molina, R., Martínez, F., Melero, J.A., Bremner, D.H., Chakinala, A.G., 2006, Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H2O2 process: Multivariate study by factorial design of experiments, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(3-4), 198–207.

Montgomery, D.C., 2001, Design and Analysis Of Experiment, *John Wiley and Sons Inc*., NewYork.

Mukhopadhyay, S., Das, P.P., Maity, S., Ghosh, P., Devi, P.S., 2015, Solution grown ZnO rods: Synthesis, characterization and defect mediated photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 128–138.

Mylonas A., Papaconstantinou E., 1994, Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO_2 and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 92, 261-267.

Nieto, J., Freer, J., Contreras, D., Candal, R.J., Sileo, E.E., Mansilla, H.D., 2008, Photocatalyzed degradation of flumequine by doped TiO2 and simulated solar light,*Journal of hazardous materials*, 155(1-2), 45–50.

Özdemir, Ö., 2007, Modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Palominos, R.A., Mondaca, M.A., Giraldo, A., Peñuela, G., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., 2009, Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO_2 and ZnO suspensions,*Catalysis Today*, 144(1-2), 100–105.

Peternel, I.T., Koprivanac, N., Božić, A.M.L, KuŠić, H.M., 2007, Comparative study of UV/TiO_2, UV/ZnO and photo- Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*,

Pudukudy, M., Yaakob, Z., 2014, Facile solid state synthesis of ZnO hexagonal nanogranules with excellent photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 292, 520–530.

Ray S., Lalman J.A., Biswas N., 2008, Using the Box–Benkhen technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 150, 15–24.

Reda, S. M., 2010, Synthesis of ZnO and Fe2O3 Nanoparticles by Sol–gel Method and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells,*Materials Science in Semiconductor Processing,* 13(5-6), 417–25.

Riga, A., Soutsas, K., Ntampegliotis, K., Karayannis, V., Papapolymerou, G., 2007, Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparision of H_2O_2/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO_2/UV and TiO_2/UV/H2O2 processes,*Desalination*, 211, 72-86.

Rios-Enriquez, M., Shahin, N., Durán-de-Bazúa, C., Lang, J., Oliveros, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M., 2004, Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology, *Solar Energy*, 77(5), 491–501.

Sağlam, Ç.Ş., 2008, Boyarmadde içeren atıksuların arıtımında farklı fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Gezbe Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Kocaeli.

Sakkas, V. a, Islam, M.A., Stalikas, C., Albanis, T. a., 2010, Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation,*Journal of hazardous materials*, 175(1-3): 33–44.

Sayılkan, F., 2007, Nano-TiO_2 fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi, Doktora tezi,*İnönü Üniversitesi*, Malatya, 1-2.

Sleiman, M., Vildozo, D., Ferronato, C., Chovelon, J.-M., 2007, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach,*Applied Catalysis B: Environmental*, 77(1-2), 1–11.

Thiruvenkatachari, R., Vigneswaran, S., Moon, I. S., 2008, A review on UV/TiO_2 photocatalytic oxidation process. *Korean Journal of Chemical Engineering,* 25, 64-72.

Tutak, M., 2006, Reaktif tekstil boyalarında alternatif reaktif grupların denenmesi, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Türkyilmaz, H., 2011, Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Wu, C.-H., Huang, K.-S., Chern, J.-M., 2006, Decomposition of Acid Dye by TiO_2 Thin Films Prepared by the Sol−Gel Method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(6), 2040–2045.

Vignesh, K., Rajarajan, M., Suganthi, A., 2014, Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye,*Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3826–3833.

Yeber, M.C., Soto, C., Riveros, R., Navarrete, J., Vidal, G., 2009, Optimization by factorial design of copper (II) and toxicity removal using a photocatalytic process with TiO_2 as semiconductor,*Chemical Engineering Journal*, 152(1), 14–19.

Yu, J., Yu, X., 2008, Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. *Environmental science & technology*, 42(13), 4902–7.

Zi, M., Zhu, M., Chen, L., Wei, H., Yang, X., Cao, B., 2014, ZnO photoanodes with different morphologies grown by electrochemical deposition and their dye-sensitized solar cell properties, *Ceramics International*, 40(6), 7965–7970.

Zong, Y., Cao, Y., Jia, D., Bao, S., Lu, Y., 2010, Facile synthesis of Ag/ZnO nanorods using Ag/C cables as templates and their gas-sensing properties. *Materials Letters*, 64(3), 243–245.

İnternet Siteleri:

Kaynak 1: Purdue University Radiological & Environmental Management, Scanning Electron Microscobe**, http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm, [Ziyaret Tarihi: 03.02.2014]**

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emre Özbay
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi : Gaziosmanpaşa / 03.03.1988
e-mail : eozbayirtibat@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**İnsa Lisesi, Avcılar, İSTANBUL**	**2005**
Üniversite	:	**Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ**	**2011**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, KONYA**	**2014**

Yüksek Lisans Semineri

Fotokatalitik Reaktörler, 13.03.2013

Uluslararası Bildiriler

A. A. Ceyhan, **E. Özbay**, O. Baytar, M. Akaslan, The Analysis of Methylene Blue Adsorption With Using Factorial Design, *3rd International Conference of Ecosystems (ICE2013)*, Tirana, Albania, May 31 - June 5, 2013

M. E. Baysal, A. A. Ceyhan, **E. Özbay**, O. Baytar, E. Demir, B. Akdeniz, The Statistical Analysis of The Methylene Blue Removal From Aqueous Solutions by Using Core-Shell of Melon, *3rd International Conference of Ecosystems (ICE2013)*, Tirana, Albania, May 31 - June 5, 2013

M. E. Baysal, A. A. Ceyhan, **E. Özbay**, O. Baytar, S. İçer, B. Emre, The Statistical Analysis of Adsorption between Methylene Blue and Core-Shell of The Watermelon, *3rd International Conference of Ecosystems (ICE2013)*, Tirana, Albania, May 31 - June 5, 2013

Ulusal Bildiriler

Emre Özbay, Handan Kamış, ZnO Üretiminde Sentez Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi, *11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir 2014 (Tezden)

Ulusal Dergilerde Yayınlanan Makaleler

Emre Özbay, Handan Kamış, Çinko Oksit Nanopartikülleri Sentezi Ve Karakterizasyonu, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknik Dergisi*, Cilt 2, Sayı 3, 1-8, Konya 2014 (Tezden)