Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Umut Şafak ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2022

Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Nanoparticles

Umut Şafak ÖZTÜRK

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2022

Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Umut Şafak ÖZTÜRK

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Alime ÇITAK

“Bu Tez ESOGÜ BAP Komisyonu Tarafından “FYL-2021-1609” no’lu proje çerçevesinde desteklenmiştir”

Ocak 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Alime ÇITAK danışmanlığında hazırlamış olduğum "Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygundavrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallarauygun olarak elde ettiğimizi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımıve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

Umut Şafak Öztürk

20/01/2022

ÖZET

Etkili bir fotokatalizör olan titanyum dioksitin (TiO_2) 21. yüzyılla birlikte birçok özelliği keşfedilmiştir. Boya pigmentleri, ilaç ve gıda sanayisi, güneş pilleri, lityum bataryalar gibi çok geniş bir kullanım alanına sahip olan titanyum dioksitin kullanılmasında en büyük etkenlerden biri ise toksikliği çok düşük olmasıdır. TiO_2 etkili bir yarı iletkendir. Bundan yola çıkarak fotokatalitik boya azaltımı için bu tez çalışmasında düşünülmüştür.

Bu tez çalışmasında, yüksek fotokatalitik özellik gösteren titanyum dioksit nanopartiküllerin toksik çözücülerle (Tween-80, asetik asit, potasyum bromat, nitrik asit, hidroklorik asit) sentezlenme yöntemi yerine, ucuz, verimli ve kolay bir sentez yöntemi olan yeşil sentez yöntemi kullanılmıştır. Yeşil sentez ile farklı çeşit bitki yaprağından (Laurus nobilis L. (Defne) ve Olea europaea L. (Zeytin)) elde edilen özütle, titanyum tetraizopropoksit (TTIP) ile sol-jel yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen olan nanopartiküllü fotokatalizörlerin ($LTiO_2$-NP ve $OTiO_2$-NP) karakterizasyonunda, yüzey fonksiyonel gruplarının analizi için FT-IR, kristal yapısı ve boyutu için XRD, morfoloji analizleri için FE-SEM/EDS kullandı.

Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen fotokatalizörler ($LTiO_2$ ve $OTiO_2$ nanopartiküller) metilen mavisi ve malachite yeşili gibi tekstil boyalarını fotokatalitik olay ile yüksek basınçlı UV lambası (15W, 395 nm) altında boya giderimi gerçekleştirildi. Fotokatalitik çalışmada pH, fotokatalizör miktarı, süre ve boya derişimi gibi parametreleri esas alınarak çalışmalar yapıldı. Orijinal pH'larda (pH 7), metilen mavisi ve malachite yeşilinde yapılan boya gideriminde, $LTiO_2$-NP fotokatalizörü için sırasıyla, %95 ve %74 ve $OTiO_2$-NP fotokatalizörü için ise %97 ve %98 sonuçlar elde edildi.

Anahtar Kelime(ler): Sol-jel yöntemi, nanomalzeme, yeşil sentez, boya giderimi, titanyum dioksit, fotokatalizör.

SUMMARY

Many properties of titanium dioxide (TiO_2), which is an effective photocatalyst, have been discovered in the 21st century. One of the biggest factors in the use of titanium dioxide, which has a wide range of uses such as paint pigments, pharmaceutical and food industry, solar cells, lithium batteries, is its very low toxicity. TiO_2 is an effective semiconductor. Based on this, photocatalytic dye reduction was considered in this thesis.

In this thesis, instead of the synthesis method of titanium dioxide nanoparticles with high photocatalytic properties with toxic solvents (Tween-80, acetic acid, potassium bromate, nitric acid, hydrochloric acid), green synthesis method, which is an inexpensive, efficient and easy synthesis method, was used. Extract obtained from different kinds of plant leaves (Laurus nobilis L. (Laurel) and Olea europaea L. (Olive)) by green synthesis was synthesized with titanium tetraisopropoxide (TTIP) by sol-gel method. In the characterization of the synthesized nanoparticle photocatalysts ($LTiO_2$-NP and $OTiO_2$-NP), he used FT-IR for the analysis of surface functional groups, XRD for crystal structure and size, and FE-SEM/EDS for morphology analysis.

Textile dyes such as photocatalysts ($LTiO_2$ and $OTiO_2$ nanoparticles) synthesized by the green synthesis method, methylene blue, and malachite green, were degradation by photocatalytic action under a high-pressure UV lamp (15W, 395 nm). In the photocatalytic study, studies were carried out based on parameters such as pH, amount of photocatalyst, time, and dye concentration. In the original pH (pH 7), dye removal in methylene blue and malachite green, 95%, and 74% results were obtained for the $LTiO_2$-NP photocatalyst and 97% and 98% for the $OTiO_2$-NP photocatalyst, respectively.

Keyword(s): Sol-gel method, nanomaterial, green synthesis, dye removal, titanium dioxide, photocatalyst.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **v**
SUMMARY ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xii**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK BİLGİLER **3**
2.1. Metal Oksit 3
2.1.1. Geçiş metalleri 3
2.1.2. Titanyum dioksitin fiziksel, kimyasal ve toksik özellikleri 4
2.1.2.1. Fiziksel özellikler 4
2.1.2.1. Kimyasal özellikler 5
2.1.2.2. Toksik özellikler 5
2.1.2.3. Antioksidan etki 5
2.2. Fotokatalitik Aktivite 6
2.3. Nanomalzeme 7
2.3.1. Metal oksit nanopartiküllerin sentezlenmesi 7
2.4. Boyalar ve Boya Giderimi Yöntemleri 10
2.4.2. Bazik boyalar 11
2.4.3. Asidik boyalar 12
2.4.4. Metilen mavisi özellikleri 12
2.4.5. Malachite yeşili özellikleri 13
2.5. Bitkiler 13
2.5.1. Defne yaprağı 13
2.5.2. Zeytin yaprağı 14
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **15**
3.1. Fotokatalizörlerle İlgili Araştırmalar 15
3.2. Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Sentezlemenmesiyle İlgili Araştırmalar 15
3.3. Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Uygulamalarıyla İligli Araştırmalar 20
3.3.1. Atık su temizleme 20
3.3.2. Boya giderimi 21

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3.3. Bakteri azaltımı ... 26
3.3.4. Güneş pilleri ... 27
3.3.5. Lityum batarya ... 28
3.3.6. Anti-Kanser çalışmaları ... 28
3.3.7. Mantar önleyici ... 29
3.3.8. Boyaların giderimi araştırmaları ... 30
3.4. Fotokatalitik Boya Azaltım Parametreleri ile İlgili Araştırmalar ... 31
3.5. Fotokatalitik Boya Azaltımında Kullanılan Mekanizmalar ile İlgili Araştırmalar ... 31
3.6. Titanyum Dioksit Karakterizasyonu ile İlgili Araştırmalar ... 33
3.7. Titanyum Dioksitin Tekrar Kullanımı ile İlgili Araştırmalar ... 37
4. MATERYAL VE YÖNTEM ... 38
4.1. Kullanılan Materyaller ... 38
4.1.1. Kimyasallar ... 38
4.1.2. Cihazlar ... 38
4.2. Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Sentezi ... 38
4.2.1. Bitki özütü eldesi ... 38
4.2.2. Sentez yöntemi ... 39
4.2.3. Fotokatalitik çalışma ... 41
4.2.4. Titanyum dioksit nanopartiküllerin karakterizasyonu ... 42
4.3. Fotokatalitik Boya Giderim Çalışmaları ... 43
4.3.1 pH etkisi ... 43
4.3.2. Boya derişimi etkisi ... 44
4.3.3. Fotokatalizör miktarı etkisi ... 44
5. BULGULAR VE TARTIŞMA ... 45
5.1. Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Karakterizasyonları ... 45
5.1.1. FT-IR ... 45
5.1.2. XRD ... 46
5.1.3. FE-SEM-EDS ... 48
5.2. Fotokatalitik Boya Giderimi Sonuçları ... 49
5.2.1. pH etkisi ... 49
5.2.2. Dozaj etkisi ... 54
5.2.3. Boya derişimi etkisi ... 55
6. SONUÇ VE ÖNERİLER ... 56
KAYNAKLAR DİZİNİ ... 59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil **Sayfa**

2.1. Titanyum dioksit formları a) Rutil form, b) Anataz formu, c) Brookit form..... 4
2.2. Titanyum Dioksit nanopartiküllerin UV-ışığı altında gösterdiği tepkime..... 7
2.3. Metilen mavisi kimyasal formülü..... 11
2.4. Asidik boyaların kimyasal yapısı (a) Asidik kırmızı 88 (b) Asidik mavi 80..... 12
2.5. Defne yaprağının içerdiği fonksiyonel grupların gösterimi..... 14
3.1. Sol-jel yönteminin görsel anlatımı (Alsharaeh vd, 2017)..... 17
3.2. Meyan kökü ile sentezlenmiş titanyum dioksit nanopartiküllerle, a) 10 ppm'de metilen mavisinin giderimi b)10 ppm'de asidik kırmızı 88 giderimi c) 10 ppm'de coumarin 80 giderimi (Madadi vd., 2019)..... 22
3.3. *Monsonia burkeana* bitkisiyle sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerle metilen mavisi giderimi..... 23
3.4. Limon kabuğu ekstraktı ile sentezlenen titanyum dioksitin Rhodamine B boyasında giderimi (Nabi vd., 2020)..... 24
3.5 Titanyum oksisülfat ile sentezlenmiş titanyum dioksit nanopartiküllerin metilen mavisi üzerindeki zamana karşı boya giderimi (Saranya vd., 2018)..... 25
3.6. Hidrotermal ve sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş TiO_2-NP'lerin MB boyasında fotokatalitik gideriminin UV-Spektrofotometre sonucu cd..... 26
3.7. *Cassia fistula* bitkisiyle sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerin bakterileri üzerindeki etkisi..... 27
3.8. Portakal kabuğu ekstraktı ile hazırlanın TiO_2-Nplerin A549 hücresinde inhibe/konsantrasyon grafiği (Amunulla ve Sundaram, 2019)..... 29
3.9. Yeşil sentezle sentezlenmiş titanyum dioksit nanopartiküllerin Wheat Rust mantarına karşı mantar önleyici etkisi (Irshad vd., 2020)..... 30
3.10. Metal aşılı titanyum dioksitlerin boya azaltımı mekanizması..... 32
3.11. Aksorbik asitle modifiye edilmiş titanyum dioksitin fotoreaktör tasarımı..... 32
3.12. Havadaki organik kirleticilerin fotokatalitik giderim mekanizması..... 33
3.13. 600^oC'de kalkine edilmiş titanyum dioksitin XRD grafiği..... 34
3.14. Titanyum dioksitin 100 nm'deki SEM görüntüsü..... 35
3.15. Titanyum dioksit nanopartikülün FT-IR grafiği..... 36
a) kimyasal yöntemle sentezlenen b) yeşil yöntemle sentezlenen..... 36
3.16. TiO_2-NP'lerin UV-Spektrum analizi..... 36
3.17. Tekrar kullanım verimliliği..... 37
4.1. Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen TiO_2-NP'lerin fotoğraflandırılması..... 40
4.2. Fotokatalitik boya giderimi deneysel çalışmalarından görüntüler..... 41

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil **Sayfa**

4.3. Fotokatalitik çalışma düzeneği 42
4.4. Boya-fotokatalizör süspansiyonun pH okuması 43
5.1. Sentezlenen TiO_2-NP'lerin FT-IR grafiği a) $LTiO_2$-NP b) $OTiO_2$-NP 46
5.2. Sentezlenen TiO_2-NP nanopartiküllerin XRD grafiği 46
5.3. $LTiO_2$-NP'lerin FE-SEM görüntüleri a) x5,00k (10,0μm yakınlaşma) 48
5.4. $OTiO_2$-NP'lerin FE-SEM görüntüleri a) x5,00k (10,0μm yakınlaşma) 48
5.5. $LTiO_2$-NP ve $OTiO_2$-NP EDS görüntüleri 49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge **Sayfa**

3.1. TTIP ve TiO_2 tozundan yapılan TiO_2-NP'lerin aynı koşullardaki kristal büyüklükleri16
3.2. TTIP ile sentezlenen TiO_2-NP 18
3.3. TiCl4 ile sentezlenen TiO_2-NP 18
3.4. TiO_2 tozu ile sentezlenen TiO_2-NP 18
5.1. Sentezlenen TiO_2-NP'lerin partikül çapları 47
5.2. LTiO_2-NP fotokatalizörün farklı pH'lardaki deneysel çalışmaları 50
5.3. OTiO_2-NP fotokatalizörün farklı pH'lardaki deneysel çalışmaları 51
5.4. OTiO_2-NP fotokatalizörün farklı pH'lardaki deneysel çalışmalar 52
5.5. LTiO_2-NP fotokatalizörün farklı pH'lardaki deneysel çalışmalar 53
5.6. Farklı fotokatalizör miktarına göre boya giderimi (MB) 54
5.7. Farklı fotokatalizör miktarına göre boya giderimi (MG) 54
5.8. Farklı boya derişimlerinde fotokatalitik boya giderimi (OTiO_2 ve LTiO_2) 55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar	Açıklama
nm	nanometre
W	watt
Cm	santimetre
^{o}C	santigrat derece
rpm	dakika başı devir sayısı
kg	kilogram
UV	ultraviolet
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X Işını Kristalografisi
TiO_2	Titanyum dioksit
$LTiO_2$	Defne Titanyum Dioksit
$OTiO_2$	Zeytin Titanyum Dioksit
ZnO	Çinko oksit
pH	Hidrojen kuvveti
L	Litre
FWHM	Maksimum yarısı tam genişlik
ppm	milyonda bir birim

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nanomalzeme, boyutlarından en az bir tanesi 100 nm'den (1 nm = 10^{-9} m) az olan malzemelerdir ve bileşiklerin boyutu küçüldükçe mükemmele yakın özellikler göstermektedirler. Örneğin, grafen nanomalzemesi boyutu küçüldükçe yüksek iletken bir yapı halini almıaktadır. 3 farklı boyutta (0D,1D,2D,3D) nanomalzeme tipi vardır. Nanokristaller (quantum noktalar), nanotüpler, nanosheetler ve nanoteller olarak adlandırılabilirler. Günümüzde çok geniş bir yere sahip olan nanoteknoloji uygulama alanları genişlemekte ve günlük yaşantımıza entegre olmuş durumdadır. Nanomalzemeler kozmetik, güneş pilleri, koruyucu kaplama, ilaç sanayi, kanserli ve tümörlü hücre saptama, boya pigmentleri vb. gibi birçok uygulamada kullanılmaktadırlar (Khan ve d., 2017).

Titanyum dioksit (TiO_2), geniş bir uygulama alanına sahiptir, boya renkleri, kaplama, güneş enerjisi ve diş macunu gibi ürünlerde sıkça kullanılan bir bileşiktir. Titanyum dioksit tekil olarak rutile, anatese ve brookite benzersiz kristal yapı göstermektedirler. İlk olarak 1918'de Norveç, Amerika ve Almanya'da endüstriyel olarak üretime başlanmıştır. Titanyum dioksit, diğer materyaller gibi en az bir boyutu 1-100 nm altına indiğinde mükemmele yakın özellikler göstermeye başlamıştır. Titanyum dioksit, nanosheet, nanofiberler, nanotüpler, nanopartiküller ve nanokompozitler olarak sentezlenebilmişdir ve uygulamaya geçilebilmiştir. Yüksek fotokatalitik özellikler titanyum dioksit nanopartikülleri (TiO_2-NP) araştırmaya değer kılmıştır (Khatee ve Mansoori, 2012).

Günümüzde nanomalzeme sentezi üç farklı ana yöntemle yapılmaktadır (fiziksel, kimyasal ve biyolojik yolarla). Ancak bu yöntemler beraberinde birçok sorun getirmektedir. Fiziksel yöntemler (ezme, litografi vb.) için büyük alanlar, yüksek enerji tüketimi gerekmektedir. Kimyasal yöntemler için ise en büyük sorun toksik çözücü ve toksik kimyasallar kullanılmasıdır. Yeşil sentez yöntemi ise bu noktada diğer iki yöntemden oldukça ayrılmaktadır. Yeşil sentez diğer yöntemlere göre basit, ucuz ve çevre dostudur. Yeşil sentez yöntemlerinde genel olarak, bakteriler, mantarlar veya bitkiler kullanılmaktadır. Kimyasal sentez yöntemindeki bazı temel unsurları (çözücü veya başlatıcı) biyolojik bir malzemeyle değiştirerek yüksek verim ve düşük toksiklik elde edilmesi sağlanmıştır. Son yıllarda bilim insanları bu alana yöneldi ve başarılı uygulamalar eldi ettiler (Pal ve d., 2019).

Tekstil endüstrisi global ticaretin temel taşlarından biridir. Dünyanın toplam ihracatının %7'sini kaplamaktadır, fakat bu sanayi, en büyük küresel kirleticilerinden biri olan boyaları kullanmaktadır. Tekstil boyaları, oldukça toksik ve potansiyel bir kanserojendir, bu nedenle doğada atık halinde bulunması çevresel bozulmaya ve canlıların yaşamına doğrudan etki etmektedir. Halihazırda yasaklı 4000'nin üzerinde boya bulunmasına rağmen, ucuz işçi gücü olan ülkelerde gizli olarak kullanılmakta ve atık olarak doğaya salınmaktadır. Bu boyaların arıtılıp düşük toksite ile saklanması veya geri kazanılması oldukça pahalı ve uzun bir süreçtir (Lellis vd., 2019). Son yıllarda hızla gelişmekte olan nanoteknoloji ise bu alanda, yüksek verimlilik, uygun maliyet ve düşük toksiklik gibi büyük artılar göstermektedir. Metal-oksit nanomalzemelerin gösterdikleri yüksek fotokatalitik özellikler vasıtasıyla, atık boyaların, bakteri ve toksik maddelerin giderilmesi sağlanmaktadır.

Atık boyaların günümüzde temizlenmesi için birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Biyolojik giderim, katalitik oksidasyon, membran filtrasyonu, flokülasyon, farklı yöntemlerin kombinasyonu gibi yöntemler izlenmekte. Biyolojik giderim için *Brevibacterium casei* bakterisi, *Phanerochaete chrysosporium* mantarı ve Lemna minör bitkisinin yaprağı vb. biyolojik malzemeler kullanarak, azo, direkt boya ve reaktif boyalarda başarılı giderim yapılabiliyor. Membran filtrasyonunda yapılan çalışmalarda ultrafiltrasyon membranı kullanılmakta, böylece Kongo kırmızısı, kükürt siyahı gibi asidik, direkt ve reaktif boyalarda %95'in üzerinde bir filtrasyon işlemi görülmüş. Görece daha yeni yöntem sayılan flokülasyon yöntemi, tanen bazlı koagülan-flokülant (Tanfloc) ile flokülasyon işlemi izlenmekte. Pilot arıtma tesislerinde %95'lik bir arıtma hesaplanmış. Katalitik oksidasyonda ise Cu_2O-TiO_2 nanopartiküllerin elektrokinetik sistem ile boya azaltımı, TiO_2'nin bazik boyaları UV ışını altında giderimi gibi birçok farklı çalışma yürütülmüş (Ong vd., 2011).

Bu tez çalışmasının amacı, tekstil sanayisinin potansiyel kanserojen olan organik atıkların (örneğin; C, H,S,N atomlarından oluşan boyalar), yüksek maliyetli ve uzun süreçli işlemler yerine ucuz, hızlı ve etkili bir yöntem olan fotokatalitik bozunma yöntemiyle giderilmesidir. Bu amaç için yarı iletken olan TiO_2-NP'nin yenilenebilir kaynaklarla (bitki yaprakları) yeşil sentezi hedeflenmektedir. Defne ve zeytin bitki yaprağının ekstraktı kimyasal çözücü yerine kullanarak boya (metilen mavisi ve malachite yeşili) giderimidir. Sentezlenen fotokatalizörlerle, fotokatalitik boya giderimi çalışmasında pH, fotokatalizör miktarı, süre ve boya derişimi gibi parametreleri esas alınarak deneysel çalışmalar yapılmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Metal Oksit

Metal oksitler, çok çeşitli özellikleri (optik, elektriksel, manyetik vb.), sertlik, termal kararlılık ve kimyasal direnç gibi genel özellikleriyle birleştiğinden, uzun süredir teknolojik ve endüstriyel ilgi uyandırmaktadır. Silika SiO2, optik özellikleri, elektriksel ve termal yalıtkan özellikleri, sertliği ve kimyasal kararlılığı nedeniyle şu anda dünyada en yaygın kullanılan metal oksit malzemelerinden biridir. Ferrimanyetik demir oksitler (spinel ferrit, Fe2O3) veri depolama ve iletimi için tercih edilen malzemelerdir. Değişken elektron hareketliliğine sahip bazı oksitler, yarı iletkenler (V_2O_5, TiO_2) veya süper iletkenler (YBa2Cu3O7) olarak kullanılır. Yüksek iyon hareketliliğine sahip malzemeler, piller için katı elektrolitler ve katotlar olarak umut verici bir geleceğe sahiptir. Perovskite yapının (BaTiO3) ferroelektrik veya dielektrik oksitleri elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Jolivet vd., 1994)

2.1.1. Geçiş metalleri

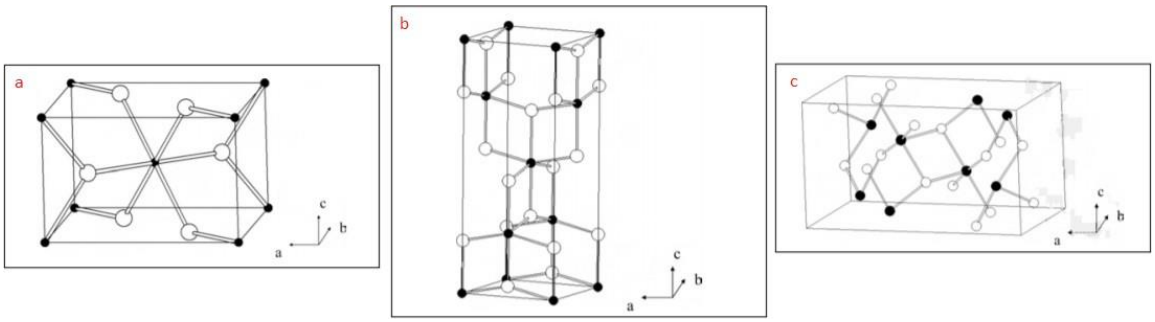
Geçiş metal oksitleri, yalnızca katalitik olarak aktif türler için destek olarak değil, aynı zamanda pigmentlerden yakıt hücrelerine ve kimyasal sensörlere kadar çeşitli uygulamalarda kullanılan çok yönlü malzemelerdir. Bu uygulamaların çoğunda, geçiş metal iyonunun redoks durumu, polikristalin malzemenin veya ince filmin istenen nihai kimyasal, elektriksel veya optik özelliklerinin kontrol edilmesinde etkilidir. Bu nedenle, "aktif" oksit fazının doğasını tam olarak karakterize etmek için çeşitli spektroskopik yaklaşımlar gereklidir. Yine de moleküler düzeyde spesifik olarak birkaç teknik, oksidasyon durumundaki değişikliklerden sorumlu doğal özellikleri araştırabilir veya daha bol olan aktif olmayan bölgelere kıyasla birkaç aktif yüzey bölgesini ayırt edebilir. Son yıllarda TiO_2, ZrO_2, Ce_2, ZnO ve çeşitli V, Cr, Fe ve Cu oksitlerinin gaz-katı ve sıvı-katı ara yüzeyinde çok sayıda çalışma ortaya çıkmıştır (Khler, 1992).

2.1.2. Titanyum dioksitin fiziksel, kimyasal ve toksik özellikleri

Titanyum dioksit, diğer adıyla titanya olarakta kullanıkmakta. Molekül ağırlığı 79,89 g/mol olan titanyanın formülü TiO_2(O=Ti=O)'dir. Fiziksel görünümü beyaz toz halinde, erime noktası ise yaklaşık 1750°C'dir.

2.1.2.1. Fiziksel özellikler

Titanyum dioksit, üç farklı kristal kafes yapılarına sahiptir. Dolayısıyla farklı değişken fiziksel özellikler gösterebilmektedir. Bunlar rutil, anataz ve brookit olarak adlandırılmaktadır. Rutil bunlar arasındaki termodinamik olarak en stabil kristal formdur. Bu nedenle brookite ve anataz çok yüksek sıcaklıklarda rutil formuna dönmektedir. Anatazdan rutile dönüşüm ekzotermiktir ve mol başına 12.6 kJ ısı üretir. Şekil 2.1'de kristal kafes yapıları gösterilmiştir. Siyah noktalar titanyum atomu, beyaz noktalar oksijen atomunu temsil etmektedir.



Şekil 2.1. Titanyum dioksit formları a) Rutil form, b) Anataz formu, c) Brookit form

Rutil ile karşılaştırıldığında, anataz daha düşük bir Mohs sertliğine sahiptir. Bu nedenle, daha düşük sertliğinin teknik bir avantaja sahip olduğu durumlarda ağırlıklı olarak anataz kullanılır (Winkler, 2013).

2.1.2.1. Kimyasal özellikler

Titanyum, oldukça kararlı oksitler oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle titanyum dioksit neredeyse hiç reaktif değildir. Titanyum dioksit, suda çözünmez. Kalsine titanyum dioksit, sıcak ve konsantre asitlerin içinde bile çözünmez veya orta derece çözünmektedir. Ancak eriyik asit ve bazların içinde çözünebilir. Bu yüzden ışın kırıcı camlarda kullanılmaktadır. TiO_2'den az miktarda oksijen kolaylıkla çıkartılabilmektedir. Böylece grimsi bir renkten, koyu mavi bir renk açığa çıkmaktadır. Fakat titanyum oksitler kolaylıkla geri döndürülebilirdir. Havadaki oksijen bile Ti^{4+}'dan geri dönmeyi mümkün kılmaktadır (Winkler, 2013).

2.1.2.2. Toksik özellikler

Titanyanın MSDS raporlarına göre toksik özellik göstermesi düşük olan bu nanopartikül için belirlenen acil durum unsurları şunlardır;

- Akut toksisite; oral 10,000 mg/kg
- Deri aşınması; 3 saat temas

2.1.2.3. Antioksidan etki

T. Santhoshkumar ve arkadaşları Asian Pacific Journal of Tropical Medicine adlı dergide yayınladıkları çalışmada Psidium guajava bitkisiyle birlikte kullandıkları titanyum dioksit nanopartiküllerin antioksidan etksini ölçtüler. Ölçüm için üç farklı test yaptılar Dimethyl sulfoxide (DMSO), toplam fenolik test ve DPPH(2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) yöntemi kullandılar. Bu çalışma sonucu üretilen titanyum dioksitler askorbik asit üzerinde yüksek antioksidan etki gösterdi, DPPH testinde ise titanyum dioksit nanopartiküllerin P. Guajava'dan daha yüksek oranda serbest radikalleri temizlendiği görüldü (Santhoshkumar vd., 2014).

2.2. Fotokatalitik Aktivite

Fotokataliz, yarı iletken bir malzemenin, malzemenin bant aralığı enerjisininkine en az eşit veya daha fazla ışık enerjisi ışıması ile uyarılmasına dayanmaktadır. Elektron dolu bir valans bandındaki (VB) bir elektron, boş bir iletim bandına (CB) ışınlanması üzerine uyarılır ve VB'de pozitif bir delik (h^+) bırakır. Bu elektronlar ve delikler (e^- ve h^+) esas olarak hedef molekülleri bozan aktif türlerin oluşumundan sorumludur, bunlar sırasıyla indirgenmeye ve oksidiyona sebep olurlar (Barakat ve Kumar, 2016).

Yarı iletken mekanizması olarak denklem (1)'de UV-ışınına (<390 nm) maruz kalan TiO_2, elektron (e^-) ve pozitif bir delik (h^+) oluşturur. Denklem (2.1) ve (2.2)'de güçlü pozitif delik su molekülünü ayırarak radikal hidroksil (OH•) grubu oluşturur. Bu radikal hidroksil grubu su içinde dolaşıma başlar. Son olarak denklem (2.5)'de ise radikal hidroksil grubu, organik kirleticilerle (boyalar, tarım ilaçları vb.) birlikte oksitlenerek karbon dioksit ve su açığa çıkartır. Böylece bu kirleticilerin bozulması gerçekleşir. Yarı iletken metal-oksitlerin fotokatalitik aktivitesinin temeli bu denklemlere dayanmaktadır (Viswanathan, 2018).

$$TiO_2 + h\nu(\lambda < 390\ nm) \rightarrow TiO_2(e_{CB}^- + h_{VB}^+) \quad (2.1)$$

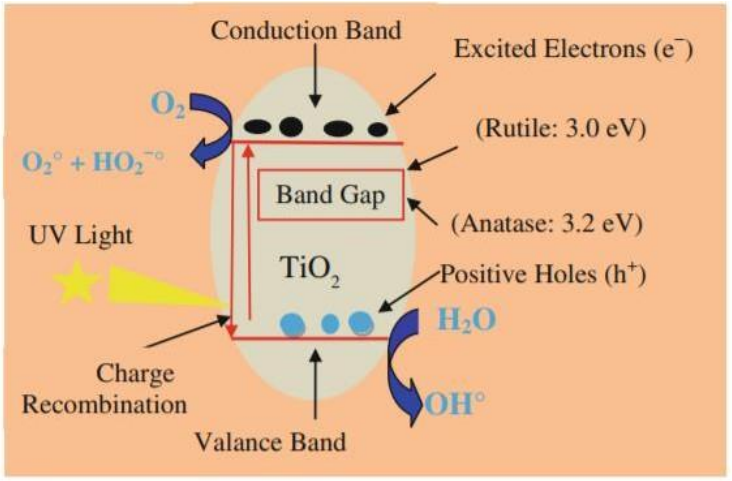
$$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad (2.2)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH\bullet \quad (2.3)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2\bullet \quad (2.4)$$

$$\text{Organik kirletici} + OH\bullet + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{Azaltıcı madde atığı} \quad (2.5)$$

Barakat ve Kumar ise bu fotokatalitik aktivite mekanizmasını Şekil 2.2'deki gibi resmetmişler. VB'ye düşen UV ışınları bu banttan elektron çıkartarak CB'ye göndermekte. Alt bantta elektron azlığından pozitif delikler oluşmakta ve üst bantta ise elektron fazlalığı bulunmaktadır. Ortamda bulunan su molekülleriyle kendini kararlı hale getirmek isteyen titanyum dioksit radikal $O_2\bullet$ ve OH• oluşturmaktadır. Bu alt bant ve üst bant arasındaki aralığa bant aralığı denir (Barakat ve Kumar, 2016).



Şekil 2.2. Titanyum Dioksit nanopartiküllerin UV-ışığı altında gösterdiği tepkime

2.3. Nanomalzeme

Geçtiğimiz yıllarda, nano ölçekli bilim ve teknoloji olarak tanımlanan modern araştırmaların yeni yönleri ortaya çıkmıştır. Bu yeni yönler, özellikleri nanometre düzeyinde kontrol edilen yapay yapıları üretme, karakterize etme ve manipüle etme yeteneğini içerir. Bu tür eğilimler mühendislik, fizik, kimya, malzeme bilimi ve moleküler biyoloji gibi çeşitli araştırma alanlarını kapsar. Bu yöndeki araştırmalar, malzeme özelliklerinin atom seviyesine yakın bir çözünürlükle araştırılmasına olanak sağlayan devrim niteliğindeki araçların ve yaklaşımların son zamanlarda ortaya çıkmasıyla tetiklenmiştir. Nano terimi basitçe 10^{-9} ölçeğini ifade eder. Dolayısıyla nanoteknoloji tanımına giren nesnelerin bir veya daha fazla boyutu (uzunluk/genişlik/yükseklik) nanometre uzunluğunda olması gerekmektedir (Parak vd, 2010).

2.3.1. Metal oksit nanopartiküllerin sentezlenmesi

- Hidrotermal yöntem

Hidrotermal sentez, nanomalzemelerin hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Temelde çözelti reaksiyonu tabanlı bir yaklaşımdır. Hidrotermal sentezde nanomalzemelerin oluşumu oda sıcaklığından çok yüksek sıcaklıklara kadar geniş

bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Hazırlanacak malzemelerin morfolojisini kontrol etmek için reaksiyondaki ana bileşimin buhar basıncına bağlı olarak düşük basınç veya yüksek basınç koşulları kullanılabilir. Bu yaklaşımın kullanılmasıyla birçok nanomalzeme türü başarıyla sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez yönteminin diğerlerine göre önemli avantajları vardır. Hidrotermal sentez, yüksek sıcaklıklarda stabil olmayan nanomalzemeler üretebilir. Yüksek buhar basıncına sahip nanomalzemeler, minimum malzeme kaybıyla hidrotermal yöntemle üretilebilir. Sentezlenecek nanomalzemelerin bileşimleri, sıvı faz veya çok fazlı kimyasal reaksiyonlar yoluyla hidrotermal sentezde iyi kontrol edilebilir (Gan vd., 2020).

- Sol-gel Yöntemi

Sol-jel yöntemi kalay oksit, tungsten oksit, çinko oksit ve titanyum dioksit nanopartiküllerin sentezinde sıkça kullanılmaktadır. Bu yöntem beş ana hattan oluşur; hidroliz, polikondensasyon, yaşlanma, kuruma ve termal ayrışma. Hidroliz aşamasında bir başlatıcı (metal alkoksit) ve bir çözücü (alkol, su veya hidroksil bağına sahip bir çözücü) gerekmektedir. Bu aşamada amaç metali alkoksitten ayırıp -OH bağıyla bir araya getirmektir. Polikondensasyonda ise M-OH bileşiği çözücüden kurtarılıp M-O-M bağı oluşturulmaktadır. Daha sonra yaşlanmaya bırakılmaktadır. Süper kritik kurutma, termal kurutma, dondurarak kurutma gibi farklı kurutma türlerine göre farklı formlarda jel oluşmaktadır ve son olarak kalsinasyonla ürün eldesi yapılmaktadır (Parashar ve d., 2020).

Metal oksit nanopartiküller için uygulanan sol-jel yönteminde metal alkoksitin hidrolozi Denklem (2.6)'de verilmiştir. Daha sonra Denklem (2.7)'da gösterilen, metal hidroksiller M-O-M bağını oluşturarak jelleşmeye başlarlar. Kalsinden sonra MOx/2 elde edilir. Deklem (2.6) ve Denklem (2.7)'nın toplam denkliği Denklem (2.8)'de gösterilmektedir (Lu, 2013).

$$M(OR)x + nH2O \rightarrow M(OR)x\text{-}n(OH)n + nROH \quad (2.6)$$

$$2M(OR)x\text{-}n(OH)n \rightarrow (OH)n\text{-}1(OR)x\text{-}n - M - O - M - (OR)x\text{-}n(OH)n\text{-}1 + H_2O \quad (2.7)$$

$$M(OR)x + x/2H2O \rightarrow MOx/2 + xHOR \quad (2.8)$$

- Solvotermal yöntem

Bu yöntemin hidrotermal yöntemden temel farkı çözücünün susuz olmasıdır. Bunun dışında basamaklar hemen hemen aynıdır. Susuz olmasının avantajı ise yüksek kaynama noktalı organik çözücüler seçilebildiğinden yüksek sıcaklıklarla çalışabilir olmasıdır. Hidrotermal yönteme nazaran TiO_2-NP'lerin boyut, şekil ve kristalliği daha iyi kontrol edilebilmektedir.

- Direkt oksitleme yöntemi

Titanyum metalinin oksidasyonu için oksidantlar kullanılır. Direkt oksitleme yöntemi, genel olarak TiO_2 nanoçubukların sentezi için kullanılmaktadır. Bu yöntem çözünme çökeltme mekanizması ile gerçekleşir. Örneğin, anodize titanyum plaka oksijen ortamında 500 ° C'de 6 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulduğunda kristalize TiO_2 nanotüpler elde edilir. Ayrıca titanyum metalinin hidrojen peroksit ile doğrudan oksidasyonununda TiO_2 nanoçubukların oluşumuna yol açtığı bulunmuştur. Titanyum metalinin oksidasyonu için oksijen kaynağı olarak aseton ve saf su kullanılabilmektedir. Aseton, iyi bir oksijen kaynağıdır ve yüksek sıcaklıklarda kullanıldığında, iyi hizalanmış ve oldukça yoğun nanoçubuklar sentezlenebilmektedir (Nyamukamba vd., 2018).

- Kimyasal ve fiziksel buıhar biriktirme yöntemleri

Buhar biriktirme yöntemleri, buhar haline getirilmiş bir malzemenin yoğunlaştırılarak katı faz malzemesi olarak elde edilen bir yöntemdir. Bu yöntem genellikle çeşitli alt tabakaların mekanik, elektriksel, termal, optik, korozyon direnci ve aşınma direncini değiştirmek için kaplama yapmakta kullanılmaktadır. Fakat son zamanlarda çeşitli nanomalzemelerin sentezinde de sıkça kullanılmaya başlanılmıştır. Buhar biriktirme işlemi vakumlu ortamda gerçekleşmektedir. Kimyasal reaksiyon meydana gelmezse fiziksel buhar biriktirme yöntemi olarak adlandırılır. Bu yöntemle 30 nm altında TiO_2 nanofilmleri ve 10 nm altında TiO_2-NP sentezlenmesi yapılmıştır.

- Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntemin temel amacı, metal yüzeyinde oksit tabakası oluşturmaktır. Titanyumu bir elektrik devresinin anot kısmı olarak kullanıp, oksit tabakasını bu anot üzerinde oluşturma temeline dayanır. Anodizasyon, yüzeyin mikroskobik dokusunu ve yüzeye yakın metalin kristal yapısını değiştirir.

Titanyum, oksitlenmek üzere anot olarak ayarlanır ve katot, platin gibi bir iletken seçilir. Reaksiyon başlayınca, pozitif uçtaki metal elektronlarını geri çeker böylece anot tarafı, suyla reaksiyona girerek yoğun bir oksit tabakası oluşturur. Böylece nanogözenekli bir titanyum dioksit tabakası oluşur.

- Sonokimyasal yöntem

Ultrason, geçiş metalleri, alaşımlar, kolloidler ve karbürler gibi birçok nanoyapılı malzeme sentezinde kullanılmaktadır. Ultrasonun kimyasal etkileri, moleküler olarak işlemez. Bunun yerine kavitasyondan yararlanır. Bu yöntemle TiO_2 nanomalzemeleri sentezlenmiştir.

Mikrodalga destekli yöntemlerde 0,3 ila 300 GHz arasında değişen ve dalga boyları 1mm ila 1 m arası olan elektromanyetik dalgalar kullanılmaktadır. İletken iyonlar gibi hareketli elektrik yükleri içeren herhangi bir malzeme mikrodalgalarla ısıtılır. Polar moleküller hızla değişen alternatif elektrik alanıyla yönlenmeye çalışırken, moleküllerin dönüşü, sürtünmesi ve çarpışması ile ısı üretilir. Çözeltide iyonlar varsa, çözelti boyunca hareket ederler ve elektrik alanın yönüne bağlı olarak sürekli yön değiştirirler ve bu da sürtünme ve çarpışma nedeniyle yerel sıcaklık artışına neden olur. Bu nedenle mikrodalga ısıtma yöntemi, geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla, kısa reaksiyon süresi, daha yüksek reaksiyon hızı ve yüksek verim sağlamaktadır (Nyamukamba vd., 2018).

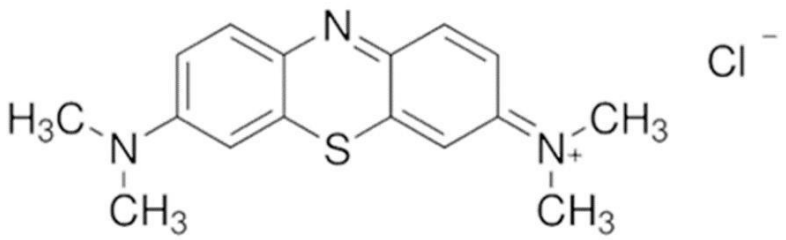
2.4. Boyalar ve Boya Giderimi Yöntemleri

Tekstil endüstrisi global ticaretin temel taşlarından biridir. Dünyanın toplam ihracatının %7'sini kaplamakta. Fakat bu sanayi, en büyük küresel kirleticilerinden biridir. Boyama, yıkama, ağartma gibi birçok doğa kirletici kimyasal süreç geçirmektedir. Tekstil boyaları, oldukça toksik ve potansiyel bir kanserojendir, bu nedenle doğada atık halinde bulunması çevresel bozulmaya ve canlıların yaşamına doğrudan etki eder. Halihazırda yasaklı 4000'nin üzerinde boya bulunmasına rağmen, ucuz işçi gücü olan ülkelerde gizli olarak kullanılmakta ve atık olarak doğaya salınmaktadır. Bu boyaların arıtılıp düşük toksitite ile saklanması veya

geri kazanılması oldukça pahalı ve uzun bir süreç (Lellis ve d., 2019). Uygulama yöntemlerine göre boyalar; reaktif boya, dispers boya, asidik boya, bazik boya, direkt boya, vat boyası olarak sınıflandırılmaktadır (Clark, 2011)

2.4.2. Bazik boyalar

Bazik boyalar olarak da bilinen katyonik boyalar, suda çözünür ve kâğıda, naylona ve polyesterlere uygulanabilir. Bu boya türü moleküllerinde pozitif yük taşır ve çözelti halinde renkli katyonlar verir, bu yüzden katyonik boya olarak adlandırılırlar. Yüksek parlaklık ve yoğunluk gösterirler. Piyasada en çok bilinen boya isimleri; metilen mavisi, kristal viyole, bazik mavi 41, bazik kırmızı 46'dır. Bunlar arasında tekstilde en çok kullanılan bazik boya metilen mavisidir (Şekil 2.3). Fakat bu boyaya fazla maruz kalmak insanlarda, kusma, kalp atış hızı artışı, sarılık ve doku bozulmasına neden olur. Bugüne kadar birçok araştırmacı bu boyayı absorblama üzerine çalışmalar yaptı ve başarılı sonuçlar elde ettiler (Tripathi, 2013).

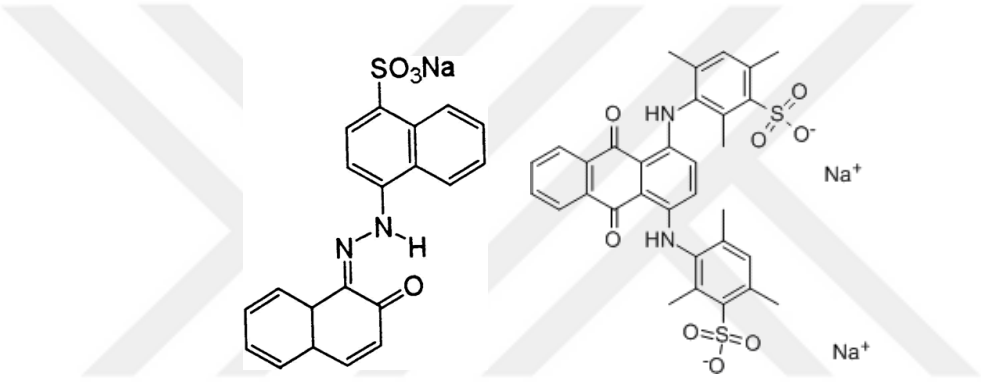


Şekil 2.3. Metilen mavisi kimyasal formülü

Metlien mavisinin azaltılması, absorblanması veya atımı üzerine bazı çalışmalar şunlardır; grafen hidrojeller (Hou ve d., 2012), aktif karbonlar (Ghaedi ve d., 2014), ZnO nanopartikülleri (Hossain ve d., 2015), TiO_2-NP (Madadi ve d., 2019).

2.4.3. Asidik boyalar

Asidik boyalar ise, suda çözünen anyonik boyalardır. Naylon, yün, akrilik, kâğıt, mürekkep baskı, deri, gıda ve kozmetikte kullanılırlar. Ticari olarak satılan asidik boyalar genel olarak azo ve antrakinon boyalardır. Asit boyaların molekül ağırlıkları genel olarak 200 ila 900 arası değişir ve genel olarak -SO_3Na bağına sahiptir. Monoazo ve antrakinon parlak renkler verirler. (Chattopadhyay, 2011) Asidik kırmızı (Şekil 2.4. a), asidik mavi (Şekil 2.4.b), asidik sarı, asidik mor gibi bir çok renk paletinde ve asidik kırmızı 88/ asidik kırmızı 249 gibi renklerin birçok tonunda formu bulunmakta.



(a) (b)

Şekil 2.4. Asidik boyaların kimyasal yapısı (a) Asidik kırmızı 88 (b) Asidik mavi 80

2.4.4. Metilen mavisi özellikleri

Metilen mavisi, bazik bir boyadır. Rengi, mavi ve koksu yoktur. Endüstriyel ve laboratuvar için satışları koyu mavi toz halindedir. Su içinde çözünebilir. Molekül ağırlığı 319,86 g/mol'dür. Metilen mavisi tekstil sektörünün yanı sıra saç boyaları, kumaşlar, kâğıt boyama ve yün gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır.

UV-Spektrofotometresinde, metilen mavisi 665 nm dalga boyunda maksimum pikini vermektedir. Akut toksititesi denizdeki canlılar için ortalama 96 saatte 19000 mg/L'dir. Biyogiderim için su içinde giderimi 20 günde %95'e yaklaşmaktadır. Kimyasal formülü Şekil 2.3'te verilmiştir (Merck MSDS, 2003).

2.4.5. Malachite yeşili özellikleri

Malachite yeşili diğer adıyla bazik yeşil, 364,9 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Kimyasal formülü $C_{23}H_{25}ClN_2$'dir. Endüstriyel ve laboratuvar ölçekli satışları koyu yeşil toz halinde satılmaktadır ve kokusuzdur. Su içinde çözünür. UV-Spektrofotometresinde maksimum absorbans piki 685 nm'de vermektedir. İpek, deri ve kâğıt için bir boyadır. Balık yumurtalarında su küfü adı verilen mantar hastalığını önler. Hücrelerin ve kültür örneklerinin mikroskobik analizi için bir boya olarak kullanılır. Gimenez boyama yönteminde bakteriler boyalarla kırmızıya boyanır (Raducan, 2008).

Akut toksititesi metilen mavisine kıyasla çok yüksektir. Suda yaşayan bitkiler için 11,5 mg/L iken mikroorganizmalar için 3 saatte 1000 mg/L'dir. Su içinde biyogiderimi %75 seviyesi için 10 gündür. Yaklaşık 45^{o}C'de parlama gösterir (Pro-Lab MSDS, 2006).

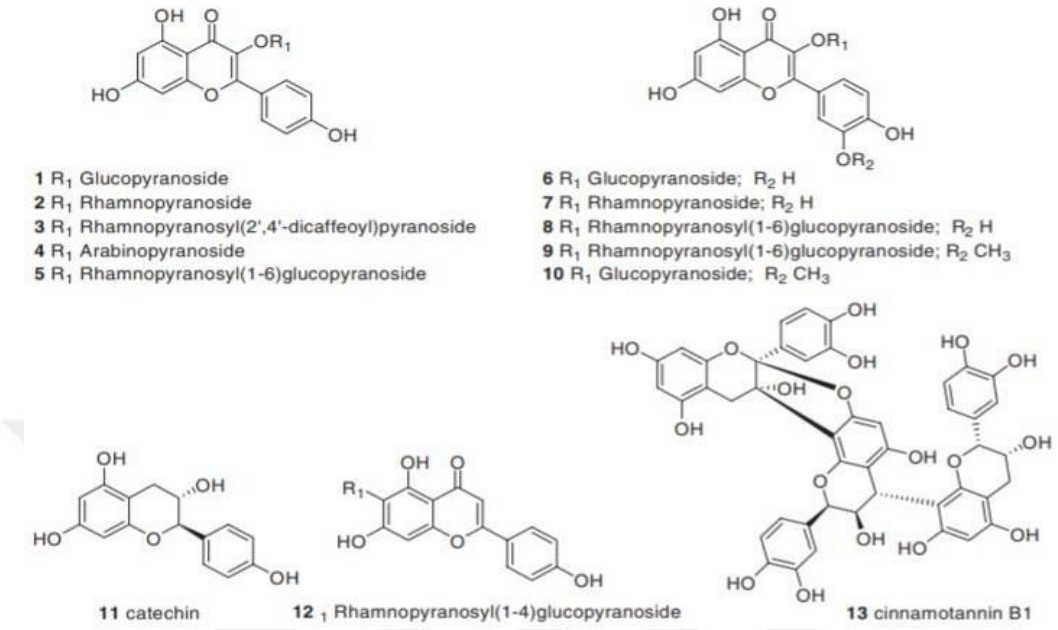
2.5. Bitkiler

Zeytin ağacı yaprağı (Olea europaea L.) ve defne yaprağı (Laurus nobilis L.) içinde çok fazla -OH bağlı esanslar bulundurmaktadır. Geleneksel olarak, her iki bitki içinde yöresel çaylar ve yağlar bilinmektedir. Yöresel mutfakta ise, defne yaprağı kırmızı etin yanında kullanılır. Bunların yanı sıra nanopartikül sentezinde de kullanılmaktadırlar. Zeytin yaprağı ZnO nanopartiküllerinde (Hashemi vd., 2016), defne yaprağı ise gümüş nanopartiküllerin sentezinde kullanılmıştır (Ayışığı vd., 2019). Sol-jel yönteminde başlatıcı olarak kullanılacak olan bu iki bitkinin fitokimyasal özellikleri (yüksek -OH bağlı grupların olması) açısından uygun gözükmekte.

2.5.1. Defne yaprağı

Defnegiller dünyanın dürt bir yanında yetişebilen bir bitki türüdür. Yetiştiğe yere ve doğa şartlarına göre birçok değişik yaprak özelliği gösterebilirler. Akdeniz defne yaprakları, kendine özgün bir kokusu ve fitokimyasal olarak farklı özellikleri vardır. Şekil.2.5 'de gösterilenler, yaprak kurutulduktan sonra sıcak su içerisinde karıştırılması sonrası ortaya çıkan bileşiklerdir. Güçlü bir antioksidant olan defne yaprağı özütü, çok fazla -OH grubu

barındırman gruplardan oluşması, bu bitki yaprağını kullanışlı yapımaktadır (Dall'Acqua vd., 2009)



Şekil 2.5. Defne yaprağının içerdiği fonksiyonel grupların gösterimi

2.5.2. Zeytin yaprağı

Oleaceae familyası veya dikotiledon ailesi, zeytin ağacı ve yaklaşık 600 türe sahip akrabaları da dahil olmak üzere 30 cins yaprak döken ağaç ve çalı içerir. Zeytin yaprakları (Olea europaea L.), üzerinde yapılan fitokimyasal araştırmalar, flavonoidler, flavon glikozitler, flavanonlar, iridoidler, iridan glikozitler, sekoiridoidler, sekoiridoid glikozitler, triterpenler, biyofenoller, benzoik asit türevleri, ksilitol, steroller, izokromanlar, şekerleri barındırdığını göstermektedir (Hashmi vd., 2015)

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Fotokatalizörlerle ilgili Araştırmalar

Fotokatalizörler, belli bir UV-Işınını soğurarak elektron serbest bırakır gibi üstünde bulunan oksijeni serbest bırakırlar. Böylece, kısa süreli yanmalarla proses hızlanır ya da organik maddelerin yanmasına neden olur. Birçok metal-oksit bu özelliği gösterebilir. Rodyum, gümüş, platin, seryum oksit, titanyum dioksit, çinko oksit, bakır bunlardan başlıcalarıdır (Koe vd., 2019)

3.2. Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Sentezlemenmesiyle İlgili Araştırmalar

Titanyum dioksit nanopartiküllerin sentezinde birçok farklı yöntem izlenmektedir; sol-jel yöntemi, hidrotermal yöntem, solvotermal yöntem, direkt oksitleme yöntemi, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme ve elektrokaplama bunlardan sadece birkaçıdır. Bu zengin sentez yöntemlerinden en sık kullanılanı sol-jel yöntemidir (Chen, Mao, 2006).

- Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal yöntem, boyutların kontrol edilebildiği, yüzey kimyası ve morfolojisini özelleştirilebildiği bir sentez yöntemidir. pH farkından yararlanarak uygulanan bu yöntem, metal katkılı TiO_2'de nadiren kullanılmaktadır (Chen ve d., 2013).

Kumar ve arkadaşlarının, 30 Aralık 2016'da Journal of Nanoscience and Technology adlı dergide yayınlanan makalesine göre TTIP (titanyum tetra isopropoksit) ve TiO_2 tozundan hidrotermal yöntemle titanyum dioksit nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Kontrol ve çözücü olarak NaOH kullanılmıştır. Çözücü ve başlatıcı arasındaki pH farkından yararlanarak hidrotermal sentez uygulanmıştır. Kumar ve arkadaşları bu çalışma sonucunda yaptığı analizlerde XRD sonuçlarına göre boyut farklılıkları tespit etmişler (Çizelge 3.1) (Kumar ve d. 2016).

Çizelge 3.1. TTIP ve TiO_2 tozundan yapılan TiO_2-NP'lerin aynı koşullardaki kristal büyüklükleri

S. no.	Sample Name	2θ	FWHM	Crystal Size (nm)
1	TiO_2 hydrothermal (TiO_2)	27.41	0.17311	47.28
2	TiO_2Hydrothermal (TTIP)	25.292	0.7813	10.43

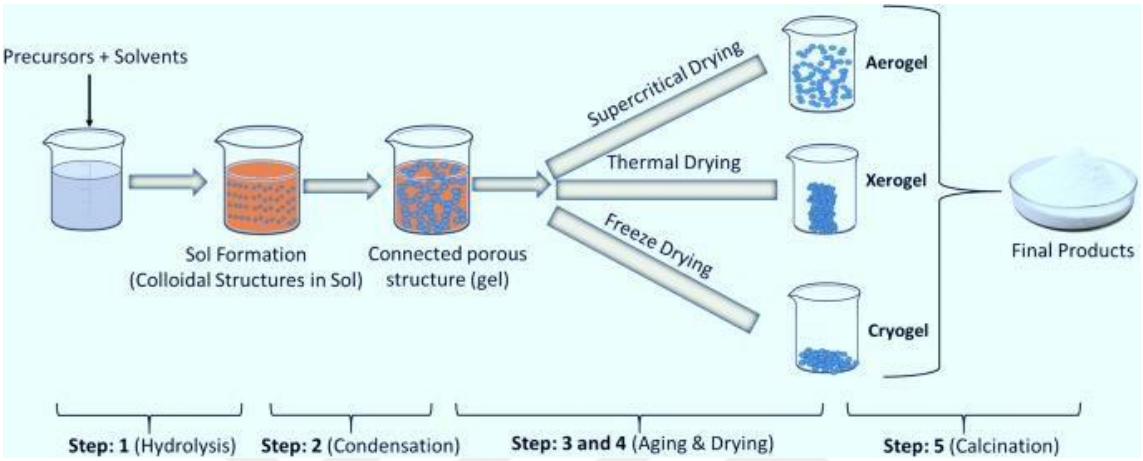
Harikumar ve arkadaşları, Herbert Open Access Journals adlı dergide yayınladığı çalışmada hidrotermal sentez için başlatıcı olarak $TiCl_3$, çözücü olarak HCl ve pH dengesi ve hidrotermal sentezin temeli olarak NaOH kullanılmış. Kalkinasyondan sonra ürün eldesi yapılmış. XRD analizi yapılmadığı için ve SEM analizinde boyut ölçülmediği için ürün nanometresi bilinmese de uygulama alanında başarılı bir fotokatalitik uygulama yapılmış (Harikumar ve d., 2013).

- **Sol-jel sentez yöntemi**

Metal-oksit nanopartiküllerin sentez yöntemlerinden biri ve en yaygın olarak kullanılan sentez yöntemi olan sol-jel yöntemidir. Sol-jel sentez yöntemi, metal-oksit nanopartiküller için önemli bir sentez yöntemidir. Kalay oksit, tungsten oksit, çinko oksit ve titanyum dioksit nanopartiküllerin sentezinde sıkça kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi beş ana hattan oluşur, bunlar hidroliz, polikondensasyon, yaşlanma, kuruma ve termal ayrışmadır. Hidroliz aşamasında bir başlatıcı (metal alkoksit) ve bir çözücü (alkol, su veya hidroksil bağına sahip bir çözücü) karıştırılırmaktadır. Bu aşamada amaç metali alkoksitten ayırıp -OH bağıyla bir araya getirmektir. Polikondensasyonda ise M-OH birleşiği çözücüden kurtarılıp M-O-M bağı oluşturmaktadır. Daha sonra yaşlanma ve kuruma şekilleri (süper kritik kurutma, termal kurutma, dondurarak kurutma) farklı formlarda jel oluşmaktadır ve son olarak kalsinasyonla ürün eldesi yapılmaktadır. Bu yöntem bütün metal-oksit nanopartiküllerin sentezinde kullanılmaktadır (Parashar ve d., 2020).

Titanyum dioksit nanopartiküller için sol-jel yöntemi, titanyum (IV) alkoksit bir başlatıcısının hidroliz tepkimesi ve ardından yoğunlaşması temeline dayanır. Ti-O-Ti zincir

eldesi için az miktarda suyla hidroliz tercih edilir. Başlatıcı olarak genellikle titanyum tetraizopropoksit tercih edilir. Katılaşma için hız sabiti ve çözeltinin viskozitesi, sıcaklığa bağlıdır. Ortalama TiO_2'nin yarıçapı Lifshitz-Slyozov-Wagner modeline uyumlu olarak zamanla artmaktadır. Sol-jel yöntemi yüksek oranda anataz formunda titanyum dioksit sentezlemektedir (Chen, Mao, 2006). Şekil 3.1'de bu yöntem görsel olarak anlatılmaktadır.



Şekil 3.1. Sol-jel yönteminin görsel anlatımı (Alsharaeh vd, 2017)

- **Yeşil sentez yöntemi**

Titanyum dioksit nanopartiküllerin yenilenebilir kaynaklarla sentezi son yılların popüler konularından biridir. Bu alanda yenilikçi birçok araştırma yapılmaktadır. Örneğin betel biberi yaprağından (Hunagund vd., 2016), aloe vera yaprağından (Rao vd., 2015), saman basili (bacillus subtilis) bakterisinden (Kirthi vd., 2011) ve farklı birçok çalışmadan, farklı boyutlarda TiO_2-NP'ler sentezlenmiştir (Nadeem vd., 2018). Titanyum dioksit nanopartiküllerinin yeşil sentez yönteminin bir başka parametresi ise başlatıcı maddesinin seçimidir. Bunun için dört farklı başlatıcı kullanılmaktadır. Bunlar titanyum tetraizopropoksit (TTIP) (Rueda vd., 2020), titanyum klorür ($TiCl_4$) (Maurya vd. 2012), tetra-n-butil ortotitanat (TBT) (Madadi vd., 2019) ve ticari titanyum dioksit tozudur (Thakur vd., 2019). Bu başlatıcıların hepsi ile 1-100 nm arasında nanopartikül sentezlenmektedir. Klasik sol-jel yönteminde de kullanılan TTIP, yeşil sentez yönteminde en çok kullanılan

başlatıcıdır (Shanavas vd., 2019). Başlangıç maddeleri, çözücüleri ve partikül boyutları ele alınarak sırasıyla Çizelge (3.2- 3.4)'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. TTIP ile sentezlenen TiO_2-NP

Yenilenebilir Kaynak	**Tür**	**Kristal Büyüklük**	**Kaynak**
Nyctanthes Arbor-tristis L	Yaprak	~100 nm	Sundrarajan et al. 2011
Acanthophyllum Laxiusculum	Kök	25 nm	Madadi et al. 2016
Chenopodium quinoa	Yaprak	0-50 nm	Irshad et al. 2020
Phyllanthus niruri	Yaprak	32 nm	Shanavas et al. 2019
Citrus reticulata	Peel	50-100 nm	Rueda et al. 2020
Syzygium cumini	Yaprak	10 nm	Sethy et al. 2020
Cymbopogon citratus	Yaprak	10 nm	Solano et al. 2019

Çizelge 3.3. TiCl4 ile sentezlenen TiO_2-NP

Yenilenebilir Kaynak	**Tür**	**Kristal Büyüklük**	**Kaynak**
Cicer arietinum L.	Yaprak	14 nm	Kashale et al. 2016
B. Variegata	Yaprak	3-8 nm	Maurya et al. 2012
Aloe Vera	Yaprak	20-90 nm	Rao et al. 2015
Citrus sinensis	Peel	21 - 61 nm	Amanulla et al. 2018

Çizelge 3.4. TiO_2 tozu ile sentezlenen TiO_2-NP

Yenilenebilir Kaynak	**Tür**	**Kristal Büyüklük**	**Kaynak**
Echinacea purpurea	Yaprak	120 nm	Dobrucka, 2015
Moringa oleifera	Yaprak	100 nm	Sivaranjania et al. 2015
Azadirachta indica	Yaprak	25 - 85 nm	Thakur et al. 2019
Citrus limon	Peel	80 - 120 nm	Nabi et al. 2020
Cassia fistula	Yaprak		Swathi et al. 2019

Rueda ve arkadaşları çözücü olarak seçilen 50 gr mandalina kabuğunu, 150 ml distile su ile 2 saat boyunca 400 rpm manyetik karıştırıcı üzerinde 90 ± 3ºC'de ekstraktını hazırladılar. 1,5 N TTIP solüsyonu hazırlayıp, mandalina kabuğu ekstraktı ile 2 farklı oranda karışırtırdılar. A tipi örnek, 68 ml TTIP ile 1 ml ekstrakt, B tipi örnek ise 68 ml TTIP ve 55 ml ekstrakt karıştırılarak hazırlanmıştıır, iki solüsyonda pH 5'te hazırlanmıştır. Bu iki örnek tipi 3 saat boyunca 700 rpm'de karıştırılıp, santrifüje edilmiştir. Çökeltilen örnekler 8 saat 100 oC'de kurutulup, 600 ºC'de 3 saat kalsine edilmiştir. Bu iki örnekte 50 ila 150 nm arası nanokristallerin oluştuğunu ve sadece kümelenme boyutları arasında belirgin bir fark olduğunu gözlenmişlerdir. A tipi nanokristaller 700nm boyutunda kümelenirken, B tipi nanokristaller 350nm arasında kümelenmiştir (Rueda vd., 2020).

Irshad ve arkadaşları Trianthema portulacastrum ve Chopodium quinoa bitkileriyle TiO_2 nanopartikül sentezlemişdir. Yaprakları diyonize su ile iyice yıkayıp, birkaç gün kurumaya bıraktılar. Kuruyan yaprakları blender ile toz haline getirip, 36 saat diyonize suda beklettiler. Başlatıcı olarak titanyum tetra izopropoksit kullanmışlar. 1:2 oranında çözücü/başlatıcı dengesi ile karıştırıp, hidrolizin reaksiyonunun oluşması sağlanmış ve ürün 450 ºC'de kalsine edilmiştir. Bitkiler çözücü olarak kullanılıp sol-jel yöntemindeki Tween-80, izopropil alkol ve asidik asitin yerini almıştır. Aynı çalışmada karşılaştırma yapmak için kimyasal yöntemle titanyum dioksit sentezlenmiştir. Normal sol-jel ile sentezlenen TiO_2, 10-13 nm, yeşil sentezle sentezlenenler ise 6-8 nm olduğu XRD aracılığı ile belirlenmiştir (Irshad vd.,2020).

Kashale ve arkadaşları, nohut yapraklarıyla (Cicer arietinum L.) titanyum dioksit nanopartikül sentezlemişler. 20 g kuru nohut yapraklarını 100 mL diyonize su içinde 6 saat

oda sıcaklığında bekletip, daha sonra filtreden geçirmişlerdir. 10 mL TiCl4 ile 10 ml nohut ekstratı karıştırılarak 50 mL'ye tamamlanmıştır. pH 7 olana kadar amonyak eklenmiş, Daha sonra 500 ^{o}C kalsine edilip organik birleşiklerden kurtulup, nanopartiküllerin eldesi yapılmıştır. Yaklaşık olarak 14 nm boyutlarında titanyum dioksit nanopartikül sentezleyebilmişlerdir (Kashale vd., 2016).

Madadi ve arkadaşları, 2019 yılında yaptıkları çalışmada titanyum dioksit nanopartiküllerini meyan kökü kullanarak sentezlemişlerdir. Meyan kökünü yıkayıp kuruttuktan sonra küçük parçalara ayırıp sokslet cihazında aseton ve metanol ile yağından arındırılmıştır. Hava ile kurutulup sokslet cihazında metanol ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra santrifüj ile çıkan ekstre flaş buharlaştırıcıda kurutulmuştur. Tetra-n-butil ortotitanat (TBT) başlatıcı olarak kullanılıp klasik sol-jel yöntemlerinden geçerek titanyum dioksit nanopartikülleri oluşturmuştur. XRD sonuçlarından 24 nm çapında bir malzeme elde edilmiştir (Madadi vd., 2019).

Saranya ve arkadaşları, Cochlospermum Gossypium ile titanyum oksisülfat başlatıcısıyla TiO_2-NP sentezlemişlerdir. 0.1 M titanyum oksisülfattın 10 mL'sine 50 mg Cochlospermum Gossypium ekleyerek, 750 rpm'de 90-95 ^{o}C sıcaklıkta karıştırmışlardır. Ürün santrifüjlenerek, yıkanıp kurutulmuştur. Daha sonra 500 ^{o}C'de 4 saat boyunca kalsine edilip ürün eldesi yapılmıştır. Bu sentez yöntemiyle, anataz kristal yapılı 8 ila 13 nm arası titanyum dioksit nanopartiküller elde edilmiştir (Saranya vd., 2018)

3.3. Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Uygulamalarıyla İligli Araştırmalar

TiO_2-NP'ler tek başlarına yüksek fotokatalitik özellik göstermesiyle, antibakteriyel özellik, yüksek absorblama özelliği ve mükemmele yakın bant aralıyla birçok uygulamada kullanılabiliyor. TiO_2-NP'ler aynı zamanda çok fazla farklı nanomalzemeyle uyumlu özellik göstermesiyle nanokompozit olarak da kullanılabiliyor.

3.3.1. Atık su temizleme

Saravanan ve arkadaşları, 2019 yılında Materials Today: Proceedings dergisinde yayınlanan çalışmasında kimyasal yöntemle üretilen titanyum dioksit nanopartiküllerin atık su üzerinde toplam çözülmemiş katı oranı (TDS), biyokimyasal oksijen gereksimi (BOD),

kimyasal oksijen gereksimi(COD) ve pH açısından analizini yapmışlardır. Bu analiz sonuçlarında TDS sonuçlarında 2000 mg/L'lik (%50'lilik) bir düşüş olmuş, pH 11'den 7 seviyesine çekilmiş, COD ve BOD değerleri kayda değer sonuçlar elde etmişler. Atık su temizlemede başarılı bir uygulama göstermişler (Saravanan ve d., 2019).

Irshad ve arkadaşları 2019 yılında Springer Nature Switzerland dergisinde yayınladığı çalışmada atık sudan kadyum azaltma üzerine bir uygulama yürütmüşler. TTIP ve NaOH ile hidrotermal sentez yöntemi izlemişler. Daha önceden hazırlanmış stok çözelti olarak "kirli kadyumlu su" hazırlanmış ve uygulama gerçekleştirilmiş. Uygulama sonunda Cd absorbiyonu yüksek olmuş ve pH 4.3'te optimum absorblama değeri bulunmuş (Irshad ve d., 2019).

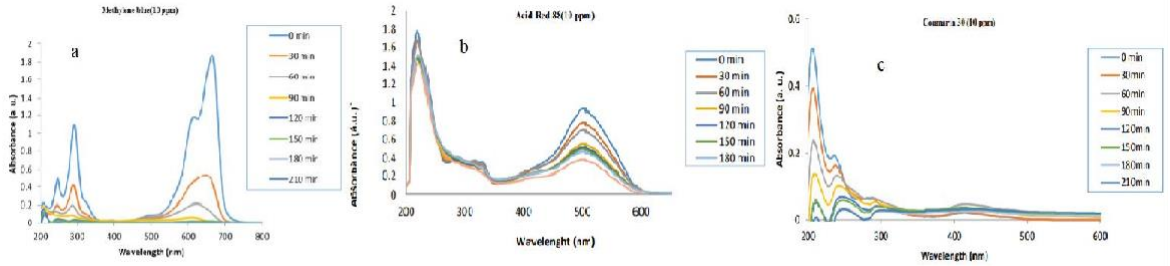
3.3.2. Boya giderimi

Asidik boyaların azaltımı, absorbsiyonu için ise yapılan çalışmalar; polianilin nanokompozit ile azaltımı (Baseri ve d., 2012), düşük maliyetli adsorbanslar ile azaltımı (fındık ekstraktı, badem ekstraktı, ceviz ekstraktı) (Aydın ve d., 2004), neodim (III) oksit ile azaltımı (Ahmadi ve d., 2020), turba(torf) ile azaltma (Poots ve d., 1976) ve yumurta ile sentezlenen TiO_2-NP ile azaltma (El-Kemary ve d., 2017).

Yenilebilir kaynaklarla sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerle boya giderim uygulamaları

Madadi ve arkadaşları, meyan köküyle sentezledikleri titanyum dioksit nanopartiküllerle, metilen mavisi, asidik kırmızı 88 ve coumarin 30 boyalarının giderimi üzerinde uygulama yapmışlardır. 0,03 gr TiO_2-NP, 500 mL içinde 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonlarındaki boyalarla karıştırılmıştır. 5 dakika boyunca ultrasonikde karıştırılmıştır ve 30 dakika boyunca karanlık bölgede bekletilmiştir. Daha sonra stok çözeltiler UV lambası (250 W yüksek basınçlı lamba) altında bekletilmiş ve her 30 dakikada bir 3 mL numune alınmıştır. Numuneler 13000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Sıvı çözeltiler UV-spektrofotometresinde ölçülmüştür. Şekil 3.2'de her 30 dakikada bir boyaların azaltımının UV-spektrofotometersindeki sonucu verilmiştir. Sonuç olarak yeşil sentez ile sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküller metilen mavisinde başarılı sonuç göstermesinin

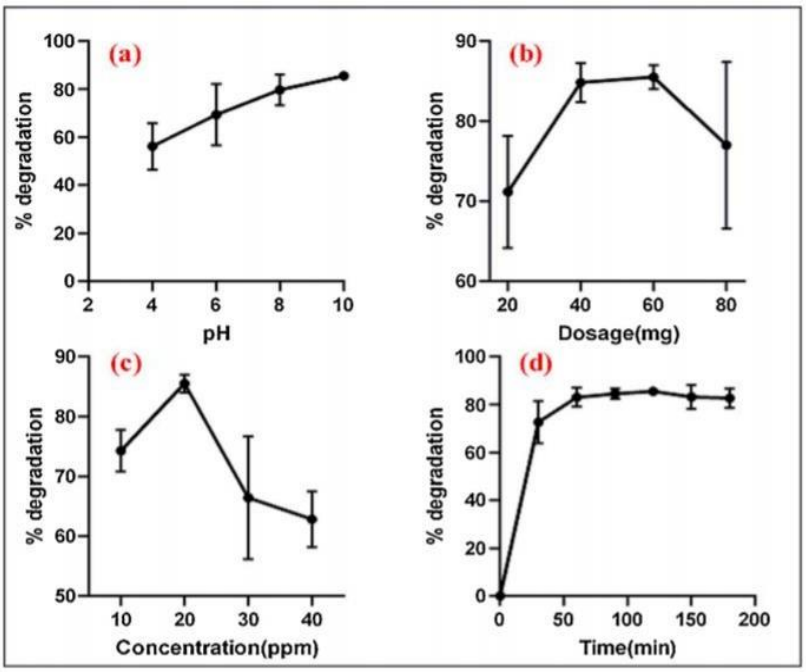
yanında asidik kırmızı 88 ve coumarin 30 boyalarının giderimi uzun vakitler almaktadır (Madadi vd., 2019).



Şekil 3.2. Meyan kökü ile sentezlenmiş titanyum dioksit nanopartiküllerle, a) 10 ppm'de metilen mavisinin giderimi b)10 ppm'de asidik kırmızı 88 giderimi c) 10 ppm'de coumarin 80 giderimi (Madadi vd., 2019)

Ngoepe ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada *Monsonia burkeana* bitkisi ile titanyum dioksit nanopartiküller sentezlemişlerdir ve bu nanopartikülleri metilen mavisinin giderimin için kullanmışlardır. Bu sentez sonucunda 6-10 nm arası nanopartiküller ortaya çıkmıştır. UV lambası için 300 W'lık Ultra-Vitalux tercih edilmiştir. Boya gideriminde pH, konsantrasyon ve dozaj parametlerleri uygulanmıştır. Şekil 3.3'de verilen grafiğin ordinatlarınındaki %azaltım, Denklem 2.1'i kullanarak bulmuşlardır (Ngoepe vd., 2020).

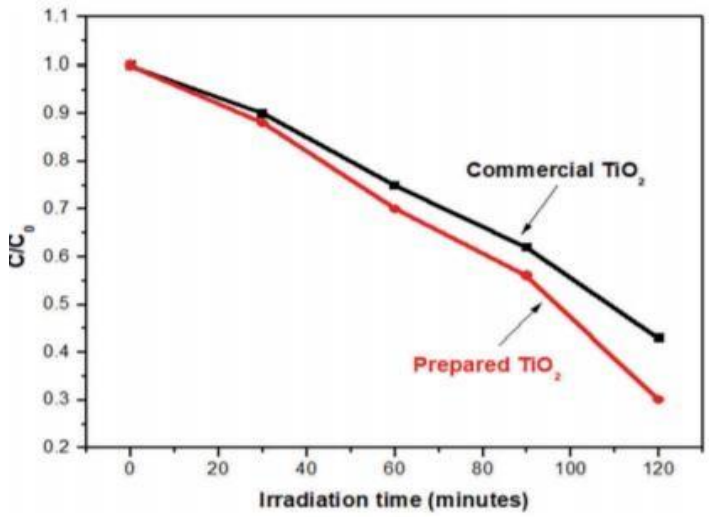
$$C = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} * 100\right) \qquad (2.1)$$



Şekil 3.3. *Monsonia burkeana* bitkisiyle sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerle metilen mavisi giderimi

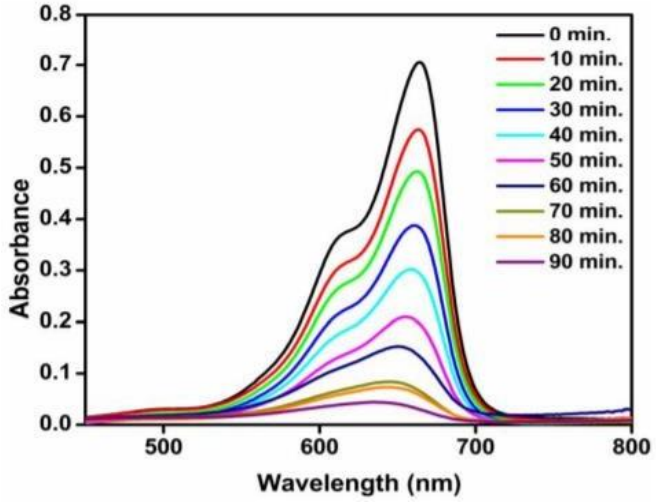
a) pH etkisi b) dozaj etkisi c) konsantrasyon etkisi d) zaman (Ngoepe vd., 2020)

Nabi ve arkadaşları, limon kabuğu ekstraktı ile sentezledikleri titanyum dioksit ile Rhodamine B boyasının giderimi üzerinde çalışma yaptılar. Sentezlenen nanopartiküller 80-120 nm boyutları arasındadır. Bu nanopartiküller ticari olarak satılan titanyum dioksitlerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Şekil 3.4'de C/C_0'a karşı ışınlama süresi grafiğinde gösterildiği gibi %70'e yakın bir boya giderimi göstermiştir (Nabi vd., 2020)



Şekil 3.4. Limon kabuğu ekstraktı ile sentezlenen titanyum dioksitin Rhodamine B boyasında giderimi (Nabi vd., 2020)

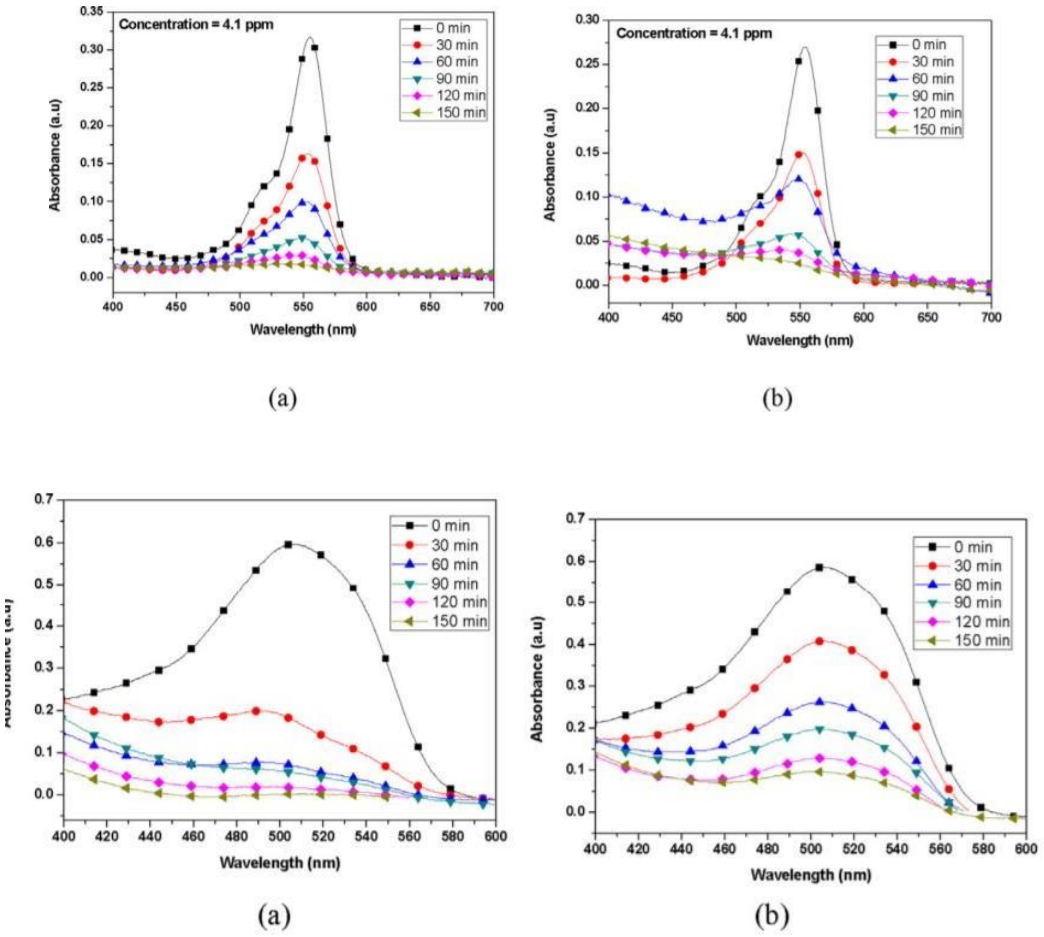
Titanyum oksisülfat ve *Cochlospermum Gossypium* ile sentezlenen TiO_2-NP'ler (anataz, 8-13 nm), organik boyaların giderimi çalışmasında kullanılmıştır. Saranya ve diğerleri, 50 mL boya çözeltisine (1.0×10^{-5} M) 10 mg TiO_2-NP ekleyerek güneş ışığında 600 rpm'de karışıtırmalı ortamda bekletmişlerdir. Her 10 dakikada bir 5 mL örnek alarak UV-spektrofotometrede absorblanma değeri ölçülmüştür. Sonuç olarak Şekil 3.5'de metlien mavisi boyasının giderimi düzeniğinden 10 dakikalık periyotlarla alınan örneklerle boya giderimi gözlenmiştir (Saranya vd., 2018).



Şekil 3.5 Titanyum oksisülfat ile sentezlenmiş titanyum dioksit nanopartiküllerin metilen mavisi üzerindeki zamana karşı boya giderimi (Saranya vd., 2018)

Kimyasal yöntemlerle sentezlenen titanyum dioksit nanopartikülerle boya giderim uygulamarı

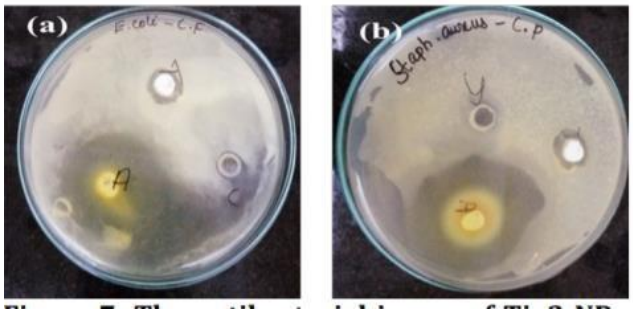
Dodoo-Arhin ve arkadaşları, sol-jel yöntemi ve hidrotermal yöntemi ile sentezlenen iki farklı titanyum dioksit nanopartiküllerle karşılaştırmalı boya giderim uygulamaları yapmışlardır. Hidrotermal yöntem için TCl4, sol-jel yöntemi için TTIP başlatıcısı seçmişlerdir. 330W'lık UV lambası altında çalışmışlardır 0,01g Rhodamine B boyasını, 200 mL demineralize su karıştırmışlar. Daha sonra 0,1 g TiO_2 nanopartikülleri, 50 mL demineralize suda karıştırıp TiO_2 süspansiyonu elde edilmiş. Bu süspansiyona 30 mL rhodamine B boyası ilave edilmiş. Diğer boya deneyin için ise 0,8 g Sudan III boyasının 400 mL izopropil alkol içinde 30 dakika boyunca sonikasyona tabii tutmuşlar. Hazırlanan bu stok çözeltiden 50 mL Sudan III boya çözeltisinin içine 0,1 g TiO_2 nanopartikülü atarak karıştırmışlar. Şekil 3.6'daki grafiklerde ise bu boyaların zamana dayalı giderimi verilmiştir. Sonuç olarak sol-jel yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerin boya giderimi daha verimli olduğu görülmüştür (Dodoo-Arhin et. al, 2018).



Şekil 3.6. Hidrotermal ve sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş TiO_2-NP'lerin MB boyasında fotokatalitik gideriminin UV-Spektrofotometre sonucu cd

3.3.3. Bakteri azaltımı

Swathi ve arkadaşları, *Cassia fistula* (altın yağmur sinamekisi) yapraklarını kullanarak titanyum dioksit nanopartiküller sentezlemişlerdir. Bu nanopartiküllerin gram pozitif ve gram negatif bakteriler üzerindeki giderimini incelemişlerdir. Anti bakteriyel çalışmayı "agar well difüzyon" yöntemi ile yaparak *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterileri üzerinde denenmiştir. Şekil 3.7'de görüldüğü üzere iki bakteri üzerinde de başarılı sonuç elde etmişlerdir (Swathi vd., 2019).



Şekil 3.7. *Cassia fistula* bitkisiyle sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerin bakterileri üzerindeki etkisi

a) E. Coli b) S.aureus (Swathi vd., 2019).

Kumar ve öğrencileri ise yeşil sentezle sentezlenen titanyum nanomalzemeleri ile kimyasal olarak sentezlenmiş titanyum dioksit nanomalzemelerin antibakteriyel özelliklerini karşılaştırmışlardır. *Hibiscus rosa sinensis* adlı bitki kullanıldığında, kimyasal yöntemlerle sentezlenen nanomalzemelerden daha küçük ve dağınık olduğunu görülmüştür. Çiçek özütü ile sentezlenmiş titanyum dioksit nanopartikül patojenik bakterilere karşı hatırı sayılır antimikrobiyal aktivite sergilemiştir. Yeşil sentezli titanyum dioksit nanopartiküller dağılabilirliği, stabilitesi ve yüzey kaplamaları nedeniyle kimyasal olarak sentezlenmiş TiO_2 nanopartiküller ile karşılaştırıldığında potansiyel biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmüştür (Kumar vd., 2014).

3.3.4. Güneş pilleri

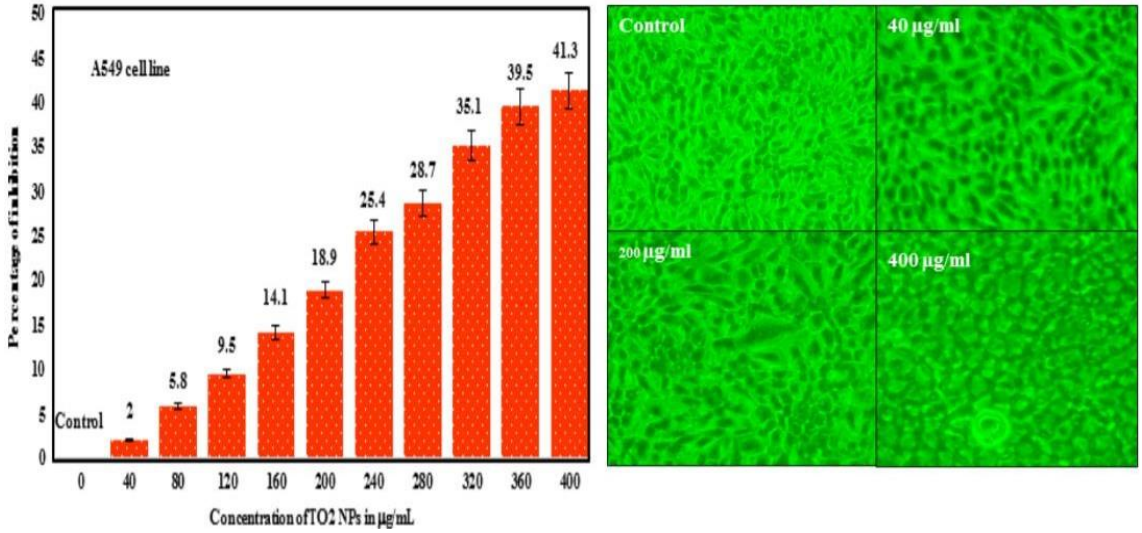
Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO_2-NP, başlatıcı olarak TTIP, çözücü olarak ise etanol kullanılmış. Boyaya duyarlı güneş pilleri sentezinde ise macun haline getirilen TiO_2-NP ve asetilaseton, flor katkılı kalay oksit etrafına kaplanıyor. Elektronlar sinterlenip hazırlandıktan sonra karşı elektrot olarak Platisol T/SP kullanılmış. Son olarak, her iki elektrot da bir hücre oluşturmak için birbirine sıkıştırılır. Hücreye az miktarda elektrolit enjekte edildi. Güneş pillerinin fotovoltaik performansı için Oriel Glass AAA güneş similasyonu kullanıldı. Govindaraj ve arkadaşları bu güneş pillerinin kullanılabilir olduğunu ortaya koymuştur (Govindaraj ve d., 2015).

3.3.5. Lityum batarya

C. Senthil ve arkadaşları, 2017 yılında yayınladıkları çalışmada nitrojen bakımından zengin karbon nanopartikülleri ile titanyum dioksit nanopartiküllerin kompozitini yüksek performanslı lityum-iyon bataryalarda anot olarak kullanılması üzerinde durmuşlar. C_3N_4 nanosheet sentezinden sonra başlatıcı olarak tetraetil ortotitanat (TEOT) ve çözücü olarak da amonyak çözeltisi kullanılan sol-jel yönteminin hidroliz kısmında reaksiyona katılıyor ve karbon nano sheet üzerinde titanyum dioksit nanopartikülleri kaplanıyor. Anot olarak kullanılan bu nano kompozit Li depolamasında yüksek özgül kapasiteye sahip olduğu, iyi stabilitesi olduğunu not etmişler (Senthil ve d., 2017).

3.3.6. Anti-Kanser çalışmaları

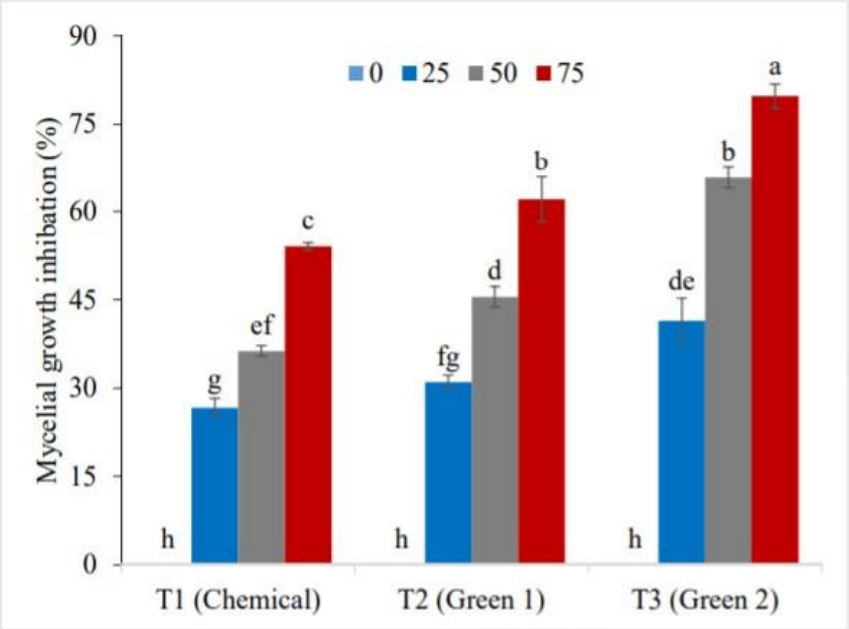
Amanulla ve Sundaram portakal kabuklarının ekstraktı ile sentezledikleri titanyum dioksit nanopartiküllerin kanser hücrelerinin inhibesi üzerine çalışmışlardır. 17,30 ve 21,61 nm büyüklüğünde sentezledikleri titanyum dioksitler, anataz formunda oluşmuşlardır. Bu nanopartiküllerin in-vitro sitotoksisitesi, MTT testi kullanılarak, A549 hücre hattında yapmışlardır. Yeşil sentez ile sentezlenen TiO_2-NPler, 400 µg / mL konsantrasyonunda % 41 inhibisyon sergilemişler. Portakal kabuğu ekstraktında bulunan biyo moleküller, elektron üretir ve bu, hücre ölümü için tercih edilen kanser hücre hatlarının yüzeyinde ROS üretimini artırır. Hücre canlılığı, artan TO_2 NP konsantrasyonuyla kademeli olarak azalmıştır. Şekil 3.8'de inhibe/konsantrasyon grafiği verilmiştir (Amunulla ve Sundaram, 2019)



Şekil 3.8. Portakal kabuğu ekstraktı ile hazırlanın TiO_2-Nplerin A549 hücresinde inhibe/konsantrasyon grafiği (Amunulla ve Sundaram, 2019)

3.3.7. Mantar önleyici

Trianthema portulacastrum ve *Chopodium quinoa* bitkisiyle sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküller mantar önleyici özellikler göstermişlerdir. Irshad ve öğrencileri, 2020 yılında Wheat Rust mantarı üzerinde önleyici etkileri test etmişlerdir. Konsantrasyonlar (25µl, 50µl, 75µl'ye 0.10 mg / ml NP) hazırlanmış ve Patates Dekstroz Agar (PDA) yetiştirme ortamında karıştırılmış ve daha sonra bu besiyerinden 20 ml, çapı 90mm olan steril petri plakalarına dökülmüşlerdir. Petri plakaları bir gece bırakılmış ve kültürortamı oluşması sağlanmış. Petri plakaları parafin ile kapatmışlar ve 25ºC ± 2'de 5 gün inkübe etmişlerdir. Şekil 3.9'de miselyal büyüme inhibisyonun grafiği gösterilmiştir. Bu durumda *Chopodium quinoa* bitkisiyle sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerin iyi birer mantar önleyici olduğunu gözlemlemişlerdir (Irshad vd., 2020).



Şekil 3.9. Yeşil sentezle sentezlenmiş titanyum dioksit nanopartiküllerin Wheat Rust mantarına karşı mantar önleyici etkisi (Irshad vd., 2020).
T1) kimyasal yöntem, T2) *T. portulacastrum* bitkisiyle T3) *C.quinoa* bitkisiyle

3.3.8. Boyaların giderimi araştırmaları

Atık boyalar günümüzün önemli bir sorunu olduğundan beraberinde birçok modern giderim yöntemlerinin keşfedilmesi ihtiyacı taşımaktadır. Bunun için farklı birçok yöntem keşfedilmiştir.

- Biyolojik giderim: *Brevibacterium casei* bakterisi, *Phanerochaete chrysosporium* mantarı ve Lemna minör bitkisinin yaprağı vb. biyolojik malzemeler kullanarak, azo, direkt boya ve reaktif boyalarda başarılı giderim yapılmaktadır.
- Membran filtrasyonu: Yapılan çalışmalarda ultrafiltrasyon membranı kullanılmakta, böylece Kongo kırmızısı, kükürt siyahı gibi asidik, direkt ve reaktif boyalarda %95'in üzerinde bir filtrasyon işlemi görülmüştür.
- Flokülasyon: Görece daha yeni yöntem sayılan flokülasyon yöntemi, tanen bazlı koagülan-flokülant (Tanfloc) ile flokülasyon işlemi izlenmekte. Pilot arıtma tesislerinde %95'lik bir arıtma hesaplanmıştır.

- Katalitik oksidasyon: Cu_2O-TiO_2 nanopartiküllerin elektrokinetik sistem ile boya azaltımı, TiO_2'nin bazik boyaları UV ışını altında giderimi gibi birçok farklı çalışma yürütülmüştür (Ong vd., 2011).

3.4. Fotokatalitik Boya Azaltım Parametreleri ile İlgili Araştırmalar

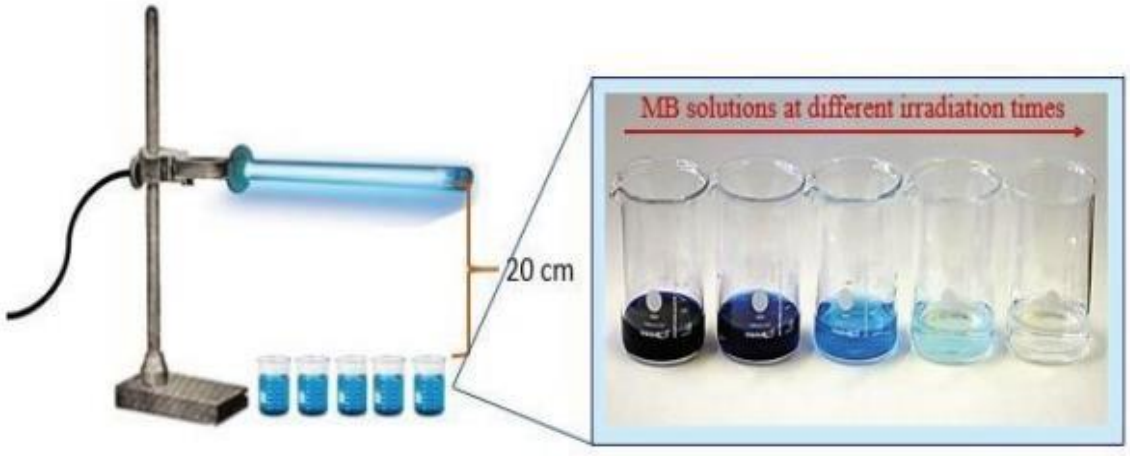
Günümüzde popüler bir konu haline gelen fotokatalizörlerin boya azaltmalarının sonucunu tayin etmek için birçok farklı yöntem kullanılmakta. Bu yöntemler çoğunlukla kinetik çalışmalardan oluşmakta. Farklı pH'larda, farklı absorbanslarda ve farklı dakikalarda testler yapılıp, fotokatalizörlerin optimum koşullarda ne kadar başarılı olduğu saptanmakta. Aşağıdaki 4 farklı çalışmada bununla ilgili bilgiler yer almakta;

- İki farklı boyanın beş farklı konsantrasyonlardaki aynı absorbans miktrayla absorblama (ZnO-NP). (Shahzadi ve d., 2020).
- Farklı sentez yöntemleriyle sentezlenen absorbansın iki farklı boya üzerindeki etkisi ve her otuz dakikada bir alınan sonuçlar (Dodoo-Arhin ve d., 2018).
- Farklı pH'lardaki karışım içinde boyaların absorbansı ve 10,20,40 ve 1 saat içindeki absorblama değeri (Vanaja ve d., 2014).
- Üç farklı boya için dört farklı iyonların olduğu ortamda TiO_2-NP'lerle absorblanması ve üç farklı zamanda analizi (Harikumar ve d., 2016).

3.5. Fotokatalitik Boya Azaltımında Kullanılan Mekanizmalar ile İlgili Araştırmalar

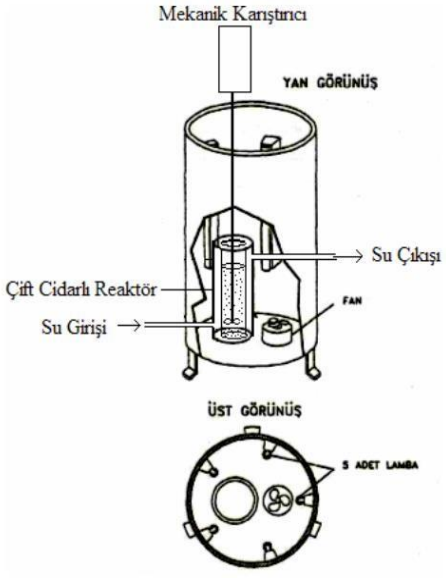
Fotokatalitik boya azaltımında kullanılan birkaç mekanızma;

- Alduran yaptığı tez çalışmasında metal aşıladığı titanyum dioksitlerin boya azaltımında kullandığı mekanizma şekil 3.10'da verildi. 16 wattlık Philips marka TUV model lamba kullanılmış, Lamba ve denekler arası 20 cm uzaklık bulunmakta (Alduran, 2019)



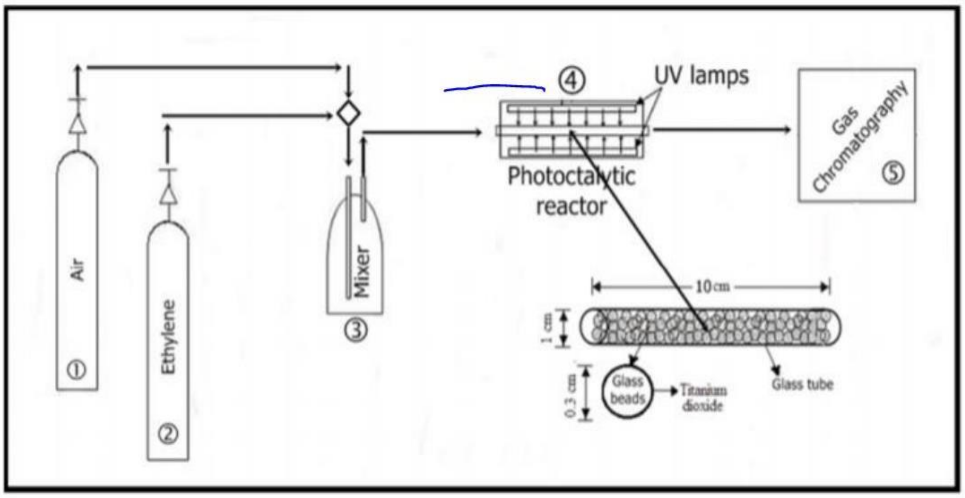
Şekil 3.10. Metal aşılı titanyum dioksitlerin boya azaltımı mekanizması

- Mert 2006 yılında yazdığı tezinde aksorbik asitle modifiye edilmiş titanyum dioksitle fotokatalitik çalışma yapmış. Şekil 3.11.'deki mekanizma kullanılmış. 8 wattlık 5 adet siyah florasan lamba kullanılmış. Isınmayı engellemek için fan yerleştirilmiş (Mert, 2006)



Şekil 3.11. Aksorbik asitle modifiye edilmiş titanyum dioksitin fotoreaktör tasarımı

- Mammadov ve arkadaşları yaptıkları havadaki organik kirlikliklerin fotokatalitik giderimi için sürekli sistem tasarlamışlar. Şekil 3.12.'deki sistemde fotokatalitik reaktör içinde gazların tutunması için titanyum dioksit dolgulu kolon tasarlanmış ve gelen organik kirlilik teşkil eden maddeler ve titanyum dioksit UV ışınına maruz bırakılmış. Taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmış.



Şekil 3.12. Havadaki organik kirleticilerin fotokatalitik giderim mekanizması

3.6. Titanyum Dioksit Karakterizasyonu ile İlgili Araştırmalar

Nanopartiküllerin karakterizasyonlarında belli temel ölçümler vardır. XRD, SEM, TEM, FT-IR, UV-vis, BET gibi analizler bize sentezlenen nanopartiküller hakkında temel bilgi sağlar. Bunun yanı sıra fenol testi DPPH testi gibi testler ise antitoksidanlığı ölçmekte kullanılır.

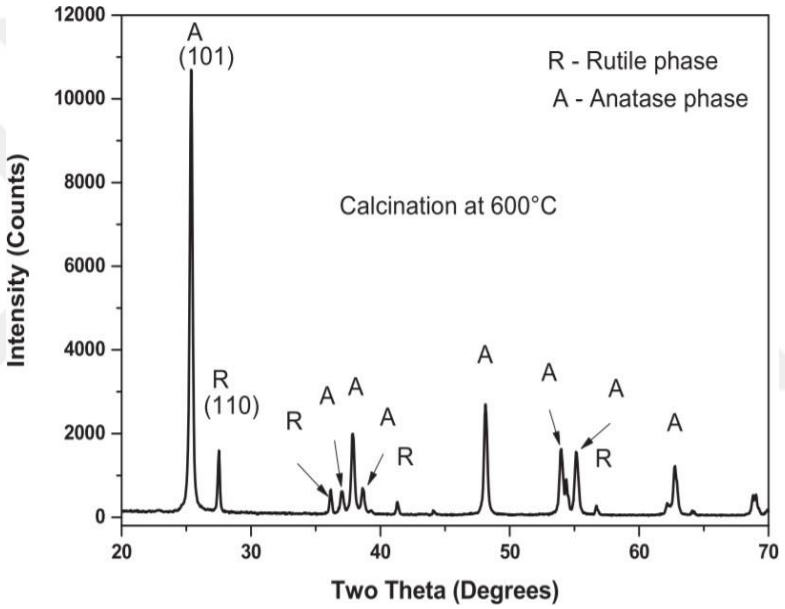
a. XRD

Titanyum dioksit nanopartiküller üç farklı kristal yapıda bulunabiliyor, rutile, anatese ve brookite (Khatee ve Mansoori, 2012). XRD analizi sentezlenmiş titanyum dioksit nanopartiküllerinin kristal boyunu, hangi kristal yapıda olduğu hakkında bilgi veriyor. Dodoo-Arhin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada aldıkları XRD analizi sonucu çıkarttığı

Şekil 3.13'teki grafikte bu kristal yapılar okunmuş ve XRD kütüphanesindeki profillerle karşılaştırmış. XRD'de boyut ölçmek için ise Scherrer eşitliği kullanılır (Denklem 3.2).

$$D = \frac{K\lambda}{ßcos\theta} \tag{3.2}$$

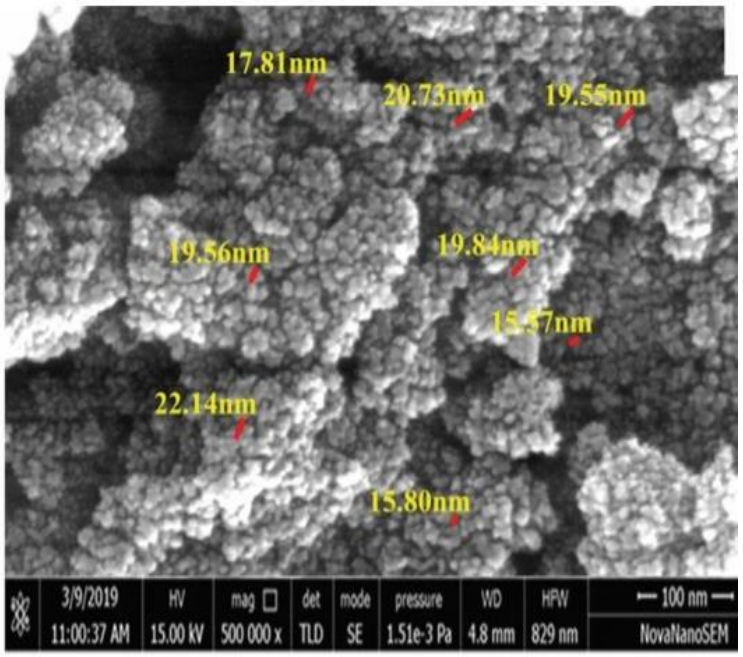
Bu denklemde λ dalga boyu, K sabit, β yarı maksimum yükseklikteki çizgi genişliği, θ ise kırınım açısıdır.



Şekil 3.13. 600°C'de kalkine edilmiş titanyum dioksitin XRD grafiği

b. FESEM-EDS

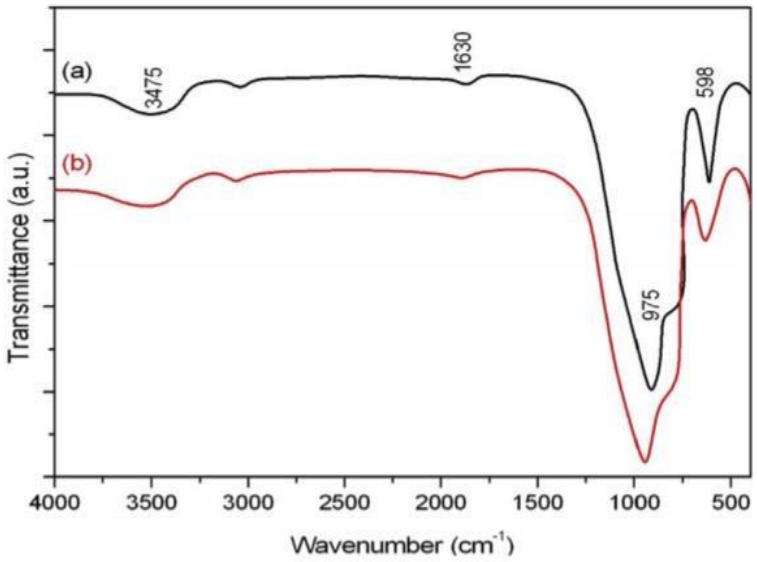
FESEM-EDS analizinde yığın halde ya da dağınık bulunan nanopartiküllerin yüzey analizi ve boyutlarının ölçülmesi esas alınır. Şekil 3.14'teki SEM görüntüsü 100 nm ölçekte titanyum dioksit nanopartiküllerini göstermiştir (Sethy ve d., 2020).



Şekil 3.14. Titanyum dioksitin 100 nm'deki SEM görüntüsü

c. FT-IR

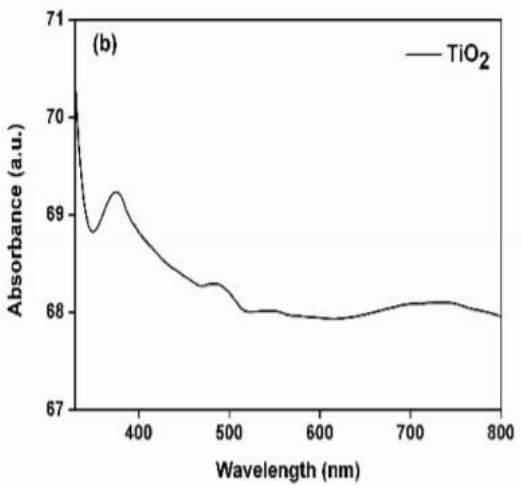
FT-IR analizi malzeme yüzeyindeki aktif maddelerin analizinde kullanılıyor. Subhapriya ve arkadaşları, yeşil sentezle sentezledikleri titanyum dioksitlerin FT-IR grafiği Şekil 3.15'te verildi. 400-4000 cm^{-1} aralığında yapılan analizde 598 cm^{-1} ve 975 cm^{-1} 'de titreşim veren O-Ti-O bağı tespit edilmiş. 3475 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1}'de ise hidroksil ve su pikleri bulunmuş (Subhapriya ve d., 2018).



Şekil 3.15. Titanyum dioksit nanopartikülün FT-IR grafiği
a) kimyasal yöntemle sentezlenen b) yeşil yöntemle sentezlenen

d. UV-Spektrum

Titanyum dioksit nanopartiküllerin UV-spektrum analizinde 350 nm dalga boyunda tepki veren ve 3.5 eV bant aralığında bir nanopartikül saptanmış. Şekil 3.16'da verildiği gibi 300 nm altında farklı sonuçlar vermektedir (Panda ve d. 2018).

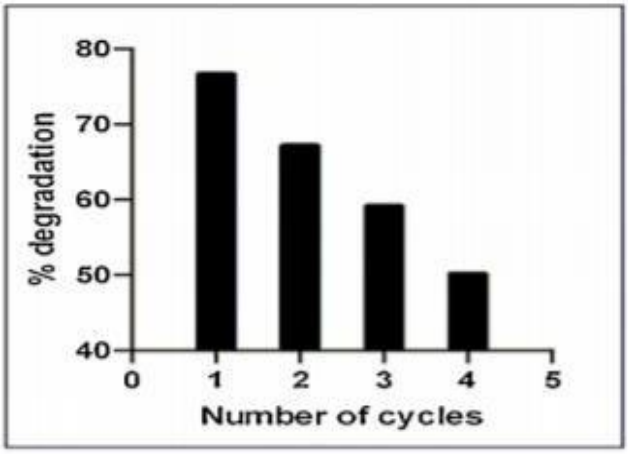


Şekil 3.16. TiO_2-NP'lerin UV-Spektrum analizi

Titanyum dioksitin fotokatalizör olarak kullanılıcağı zaman UV-lambasının 350 nm'den az bir dalga boyunda olması gerektiğini gösteriyor.

3.7. Titanyum Dioksitin Tekrar Kullanımı ile İlgili Araştırmalar

Ngoepe ve arkadaşları yaptıkları yeşil sentez ile sentezledikleri titanyum dioksit nanopartiküllerin fotokatalitik çalışması sonrası tekrar kullanımı üzerine çalıştılar. Fotokatalitik boya azaltımı sonrası santrifüj ile toplanan tortu diyonize su ile yıkanıp, 80^{o}C'de kurutulup tekrar kullanıma sokuıluyor. Şekil 3.17'de verilen döngü başına verimlilik gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Tekrar kullanım verimliliği.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Materyaller

4.1.1. Kimyasallar

Titanyuım dioksit nanopartiküllerin yeşil sentezinde kullanılmak üzere, Bursa, Mudanya'dan toplanan bitki yaprakları (zeytin ağacı yaprağı ve defne ağacı yaprağı), titanyum (IV) izopropoksit (TTIP) (Acros, %99), boyalar (metilen mavisi, MB; malachite yeşili, MG) (Gündüz kimya), pH ayarlamak için NaOH ve HCl (Merk, %37) kullanıldı.

4.1.2. Cihazlar

UV lambası (Phillips 15W UVC, 45 cm, 395 nm), 6'lı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, UV-Spektrofotometresi, santrifüj cihazı (Nüve, NF 800), çalkalamalı su banyo (ViseBath), pH metre (Thermo, Orion Star A211) ve etüv (Heraeus) kullanıldı.

4.2. Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Sentezi

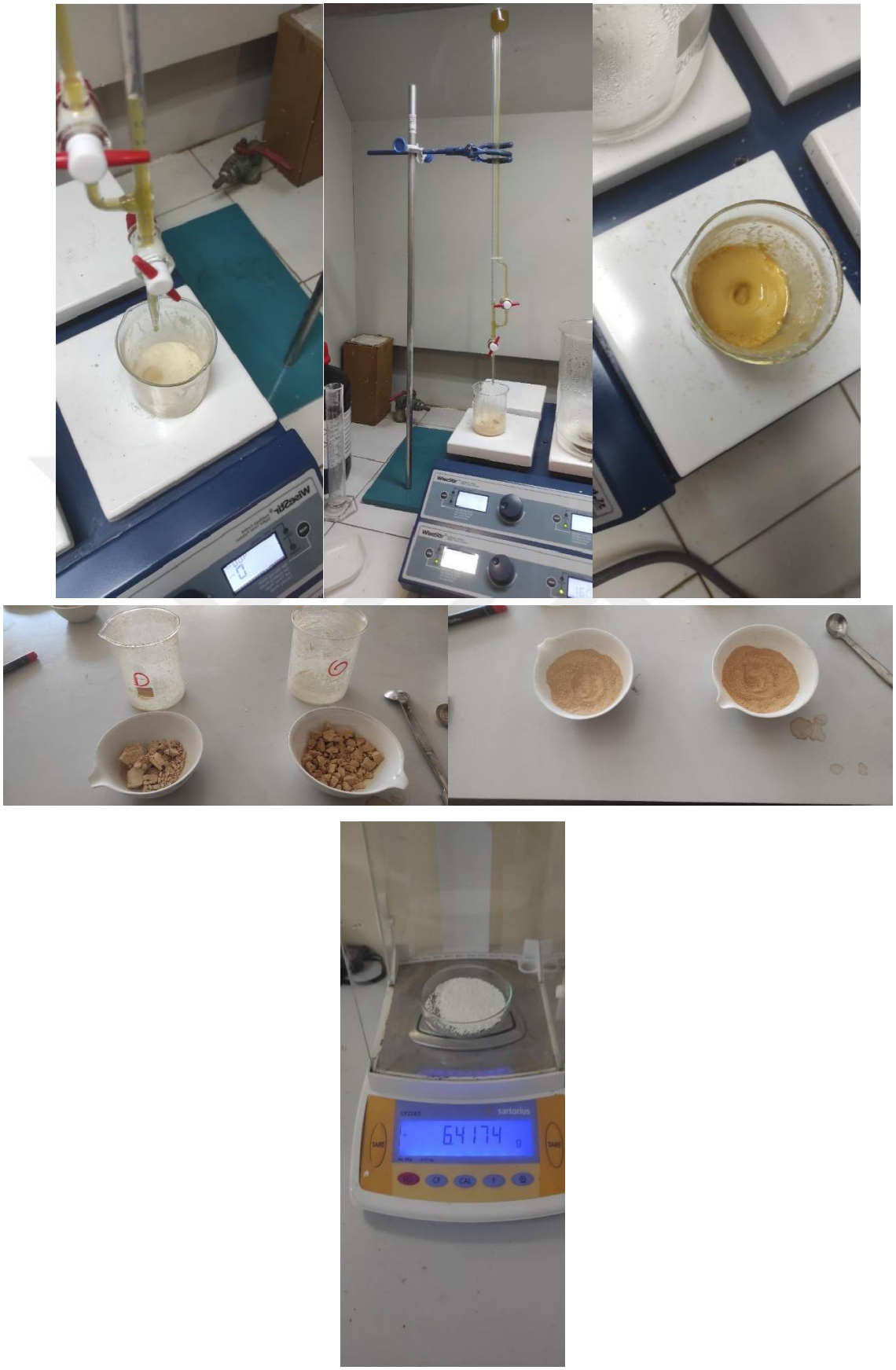
4.2.1. Bitki özütü eldesi

Taze toplanmış *Laurus nobilis L*. (Defne yaprağı) ve *Olea europaea L* (Zeytin yaprağı) ayrı ortamlarda 15 gün boyunca açık havada kurutulmaya bırakıldı. Kuruyan yapraklar, öğütücü yardımıyla toz haline getirilerek ağzı kapalı kaplarda sonraki kullanımlar için buz dolabına saklandı.

Toz halindeki yapraklarla, 1:10 (g toz/mL saf su) oranında olacak şekilde 500 ml'lik süspansiyon hazırlandı. Bu toz halindeki yapraklar 65 ^{O}C'de, 30 dk boyunca karıştırılarak esktraksiyon işlemi yapıldı. Karışırım soğutulduktan sonra filtre kâğıdı yardımıyla süzülerek posasından ayrıldı. Elde edilen özüt yeşil sentez yönteminde çözücü olarak kullanılmak üzere ağzı kapalı şekilde buz dolabında muhafaza edildi.

4.2.2. Sentez yöntemi

Titanyum dioksit nanopartiküllerin sentezi için sol-jel yöntemi kullanıldı. Titanyum hammaddesi olarak titanyum tetra isopropoxide (başlatıcı), çözücü olarak ise zeytin ve defne yaprağı özütü kullanıldı. 1:1 hacimsel oranda 20 ml TTIP 100 mL'lik beherin içine hazırlandı. Sürekli karıştırmalı bir ortamda yavaç bir şekilde 20 ml yaprak özütü damlatılarak sol-jelin ilk hidro basamağı gözlemlendi. Bu işlem sırasında herhangibi bir ısıtma işlemi uygulanmadı. 3 saatlik karıştırma işleminden sonra jel formunu alan karışım, 5 saat boyunca 110 ^{O}C etüvde kurutuldu. Bu işlem sırasında karışım içindeki tüm uçucu sıvılar buharlaştırıldı. 5 saat sonunda elde edilen katı malzeme ezilerek toz haline getirildi ve 500 ^{O}C'de 3 saat kül fırınında kalsine edildi. Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi sentezlenen TiO_2-NP'lerin aşama aşama fotoğrafları verilmiştir. Zeytin yaprağı özütü ile sentezlenen ($OTiO_2$-NP) ve defne yaprağı özütü ile sentezlenen ($LTiO_2$-NP) nanopartiküller (6 g) ışığa maruz kalmayacağı bir şekilde soğuk ortamda muhafaza edildi.



Şekil 4.1. Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen TiO_2-NP'lerin fotoğraflandırılması

4.2.3. Fotokatalitik çalışma

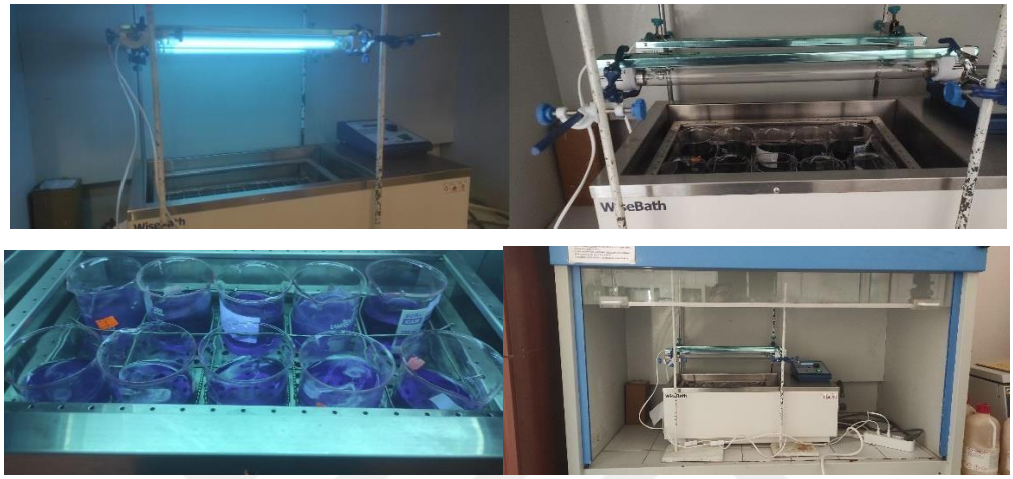
Sentezlenen TiO_2-NP'ler ($LTiO_2$ ve $OTiO_2$) fotokatalitik olayda fotokatalizör olarak kullanıldı. Fotokatalitik yöntemle sentetik boya giderimi için asidik boya olarak malachite yeşil, bazik boya olarak metilen mavisi teğmin edildi. Boya çözeltisi hazırlamak için 25 mg boya tozu tartıldı ve 1000 ml'lik bir balon jojede 1 L'ye su ile tamamlanarak stok çözelti elde edildi. 25 ppm'lik stok çözelti sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5 ppm'lere seyreltilerek UV-Spektrofotometresinde absorbans değerleri okundu. UV-Spektrofotometresinde okununan değerler metilen mavisi için 665 nm dalga boyu, malachite yeşili için ise 685 nm dalga boyuna ayarlandı. Çıkan sonuçlardan kalibrasyon grafiği elde edildi.

Fotokatalitik boya giderimi (metilen mavisi ve malachite yeşili) deneysel çalışmaları; 0,1 g TiO_2-NP 250 ml'lik beher içine konuldu. Üzerine 50 ml demineralize su eklendi ve oda sıcaklığında 400 rpm'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda yarım saat karıştırıldı.25 ppm'lik boya çözeltisinin 30 ml'si ilave edildi. Böylece 4,1 ppm'lik bir boya çözeltisi ve 0,1 g titanyum dioksit nanopartikül süspansiyonu oluşturuldu (Şekil 4.2). Hazırlanan bu süspansiyon çalkalayıcı su banyosu içine yerleştirildi ve ilk 30 dakika karanlık ortamda 100 rpm karıştırma hızında çalkalandı. Örneklerden 7 ml'lik numune alındı ve 6500 rpm hızında 10 dakika santrifüjlendi. Şırınga yardımıyla sulu çözelti küvete alınarak UV-Spektrofotometresinde absorbans değeri okundu. Daha sonra beherlerden 10 cm uzaklıktaki UV-Lambası (15 W) çalıştırıldı. Her 30 dakikada bir numune alınarak aynı işlemler tekrarlandı.



Şekil 4.2. Fotokatalitik boya giderimi deneysel çalışmalarından görüntüler
a) Boya çözeltisi ve fotokatalizör görünümü b) Santrifüj için alınan numuneler

Çalkalayıcı su banyosu, çeker ocağın içine yerleştirildi. Tüm deneysel çalışmalarda UV-Lambasının çözeltiye olan mesafesi 10 cm olarak ayarlandı. 5 beher kapasiteli fotokatalitik düzenek oluşturuldu (Şekil 4.3). Karanlık ortam sağlanması için kalın mukavvalarla çeker ocağa bir perde yapıldı.



Şekil 4.3. Fotokatalitik çalışma düzeneği

4.2.4. Titanyum dioksit nanopartiküllerin karakterizasyonu

Sentezlenen titanyum dioksit nanopartiküllerin karakterizasyonu için XRD, FT-IR ve FE-SEM/EDS analiz cihazları kullanıldı.

XRD analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi araştırma laboratuvarı uygulama ve araştırma merkezindeki (ARUM) Panalytical Empyrian marka XRD cihazı yapıldı. XRD analizi TiO_2 nanopartiküllerin kristal büyüklüğünü ve hangi kristal yapıda (anataz, rutil veya brookite) olduğunu belirlemek için kullanıldı. XRD'de partikül çapını belirlemek için ise Denklem (2.6)'daki Scherrer eşitliği uygulandı.

FT-IR analizi için ARUM'daki Perkin Elmer Spectrum Two marka FT-IR cihazı kullanıldı. Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenmiş TiO_2-NP'lerin, yüzey fonksiyonel gruplarının analizi önemlidir. Bu analiz için FT-IR kullanılmaktadır. Analizler, 400-4000 cm^{-1} aralığında yapıldı.

FE-SEM ve EDS analizi için ARUM'daki Hitachi Regulus 8230 FE-SEM marka FE-SEM cihazı kullanıldı. Fotokatalitik aktivite için bu nanopartiküllerin yığın veya dağınık halde bulunması farklı sonuçlar vermektedir. Morfolojik yapısı ve partikül boyutu ise gelen UV dalgaları için bir parametre olarak ele alınmaktadır.

4.3. Fotokatalitik Boya Giderim Çalışmaları

4.3.1 pH etkisi

Hazırlanan boya-fotokatalizör süspansiyonun (4,1 ppm) orijinal pH'ı 7,06 olarak ölçüldü (Şekil 4.4). NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak sırasıyla 3, 5, 7, 9 ve 11 pH'larda süspansiyon hazırlandı. Bölüm (4.2.3)'de verildiği gibi fotokatalitik boya giderimi çalışmaları ve UV-spektrofotometresindeki absorbans ölçümler yapıldı.



Şekil 4.4. Boya-fotokatalizör süspansiyonun pH okuması

4.3.2. Boya derişimi etkisi

Orijinal hazırlanan (4,1 ppm) fotokatalizör-boya süspansiyonu haricinde farklı derişimlerde 20 ppm, 15 ppm ve 10 ppm boya çözeltileri hazırlandı ve her biri için 0,1 g fotokatalizör kullanıldı. Bölüm (4.2.3)'de verildiği gibi fotokatalitik boya giderimi çalışmaları ve UV-spektrofotometresindeki absorbans ölçümler yapıldı.

4.3.3. Fotokatalizör miktarı etkisi

Orijinal boya derişimi 4.1 ppm olan metilen mavisi ve malachite yeşili için fotokatalizör olarak sırasıyla 0,05 g, 0,1 g ve 0,15 g titanyum dioksit nanopartiküller kullanıldı. Bölüm (4.2.3)'de verildiği gibi fotokatalitik boya giderimi çalışmaları ve UV-spektrofotometresindeki absorbans ölçümler yapıldı.

Bölüm (4.3)'de verilen farklı parametrelerdeki (pH etkisi, süre, boya derişimi ve fotokatalizör miktarı) tüm fotokatalitik boya giderimi deneysel çalışmaları MB ve MG boyaları içinde uygulanmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

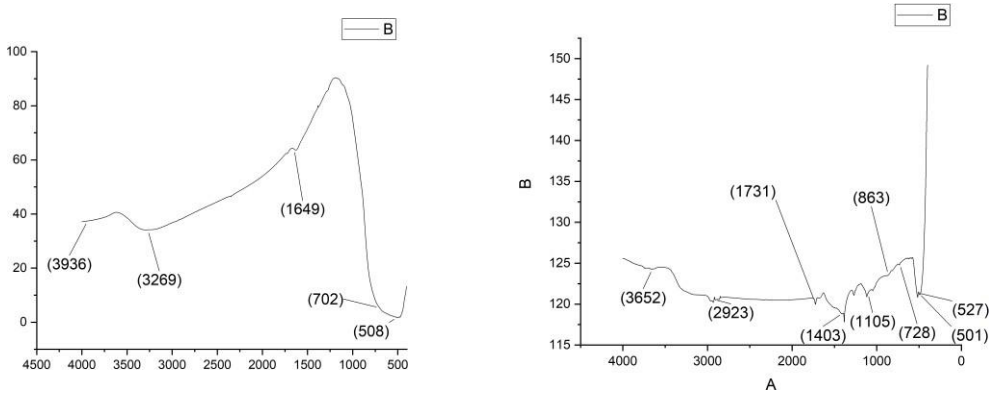
İki farklı bitki yaprağı (defne ve zeytin) ile elde edilen TiO_2 nanopartiküllerin, sırasıyla $LTiO_2$-NP; $OTiO_2$-NP'lerin, ESOGU ARUM'daki karakterizasyon grafikleri ve açıklamaları, ayrıca fotokatalitik olarak boya giderim çalışmalarından elde edilen bulgular ve grafikleri bu bölüm altında verilmektedir.

5.1. Titanyum Dioksit Nanopartiküllerin Karakterizasyonları

Yeşil sentez yöntemiyle elde edilen $LTiO_2$-NP ve $OTiO_2$-NP'lerin normal TiO_2-NP'lerden birtakım farklılıkları olabilir. Aşağıda yeşil sentez yöntemiyle elde edilen fotokatalizörlerin karakterizasyon çalışmaları verilmiştir.

5.1.1. FT-IR

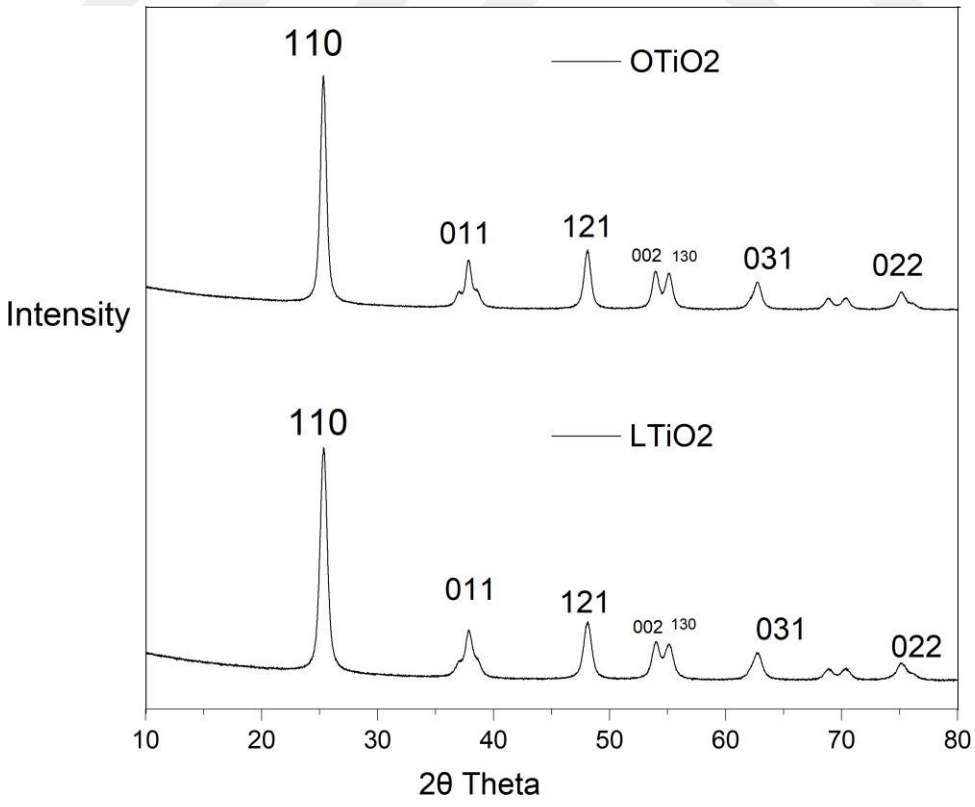
FT-IR analizinde yüzey alanındaki C-H bağları diğer titanyum dioksit nanopartiküllerden farklıdır. $LTiO_2$-NP ve $OTiO_2$-NP'lerin FT-IR analizinde 350-4000 cm^{-1} arasında yüzde geçirgenlik ölçüldü. Şekil 5.1a'da $LTiO_2$-NP için görülen titrasyonu, 508 cm^{-1}ve 702 cm^{-1} 'de Ti-O-Ti absorbans bandı görüldü (Subhapriya ve d., 2018). 3269 cm^{-1}'de kaydedilen titreşimler -OH bağlarını göstermektedir. 1649 cm titreşimleri ise C=C bağlarını taşımaktadır. Şekil 5.1b'de ise $OTiO_2$-NP için 501 cm^{-1} ve 527 cm^{-1} Ti-O-Ti bağlarıdır (Sethy vd., 2020) 1105 cm^{-1}'de C-O bağı gözükmekte. 1403 cm^{-1} 'de görülen pik aldehit grublarındaki C-H bağlarını temsil eder. 3652 cm^{-1} ' de kaydedilen titreşimler -OH bağlarını göstermektedir.



Şekil 5.1. Sentezlenen TiO_2-NP'lerin FT-IR grafiği a) $LTiO_2$-NP b) $OTiO_2$-NP

5.1.2. XRD

$LTiO_2$-NP ve $OTiO_2$-NP'nin kristal formu, yaklaşık kristal boyutu ve dağılımları ölçmek için XRD analizi yapıldı.



Şekil 5.2. Sentezlenen TiO_2-NP nanopartiküllerin XRD grafiği

25,32^{O}(110), 37,86^{O} (011), 48,09^{O}(121), 54^{O}(002), 55,07^{O}(130) ,65,2^{O}, 62,7^{O}(031), ve 76,1^{O} (022) açılarındaki X-ışını kırınımı sentezlenen iki titanyum dioksit nanopartiküllerinde anataz formunda olduğunu göstermekte.

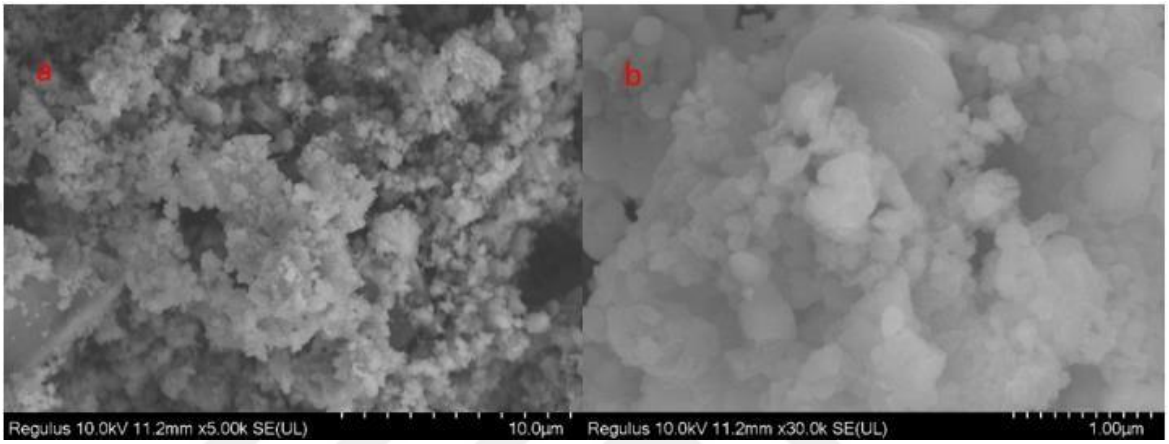
Kristal boyutlarını yaklaşık bir tahminle hesaplayabilmek için Scherrer denkliği Denklem (2.6) kullanılmaktadır. Sentezlenen TiO_2-NP'lerin hesaplanan partikül çapları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen TiO_2-NP'lerin partikül çapları

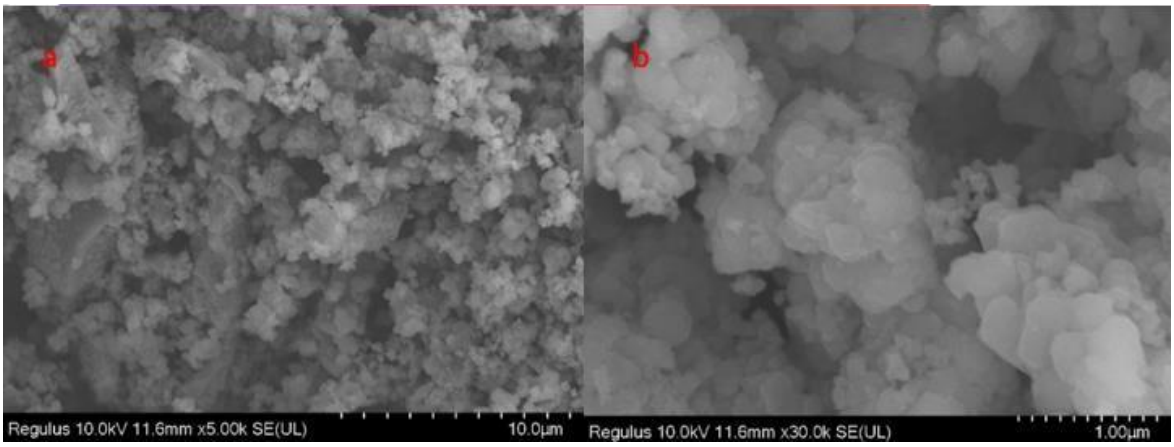
$LTiO_2$, XRD Scherrer			
θ, Theta	FWHM	D (nm)	D_{ort} (nm)
25,32	0,6550	12,43	12
37,86	0,9727	8,63	
48,08	0,7185	12,10	
53,99	0,6426	13,87	
55,08	0,6848	13,08	
62,70	0,7832	11,87	
$OTiO_2$, XRD Scherrer			
31,75	0,8459	9,76	9,32
34,40	1,0172	8,17	
36,20	0,9423	8,86	
47,52	0,9668	8,97	
56,59	0,8246	10,93	
62,85	1,0098	9,21	

5.1.3. FE-SEM-EDS

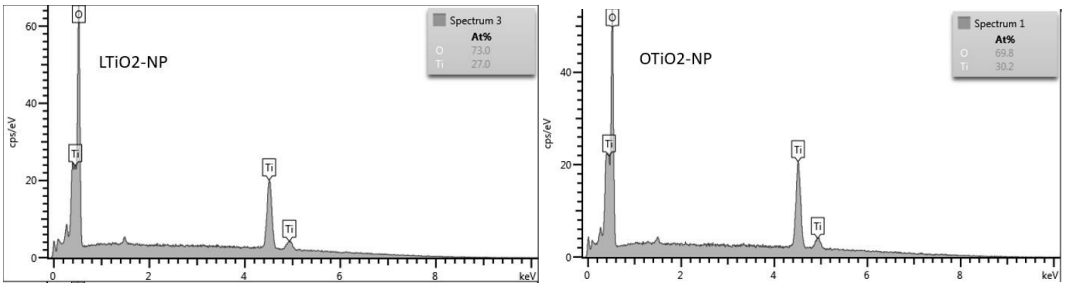
Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen $LTiO_2$-NP ve $OTiO_2$-NPlerin farklı büyüklerde elde edilmiş FE-SEM görüntüleri Şekil (5.3-5.4)'de ve EDS analiz sonuçlarından elde edilen Ti ve O element yüzdeleri Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.3. $LTiO_2$-NP'lerin FE-SEM görüntüleri a) x5,00k (10,0µm yakınlaşma)
b) x30,0k (1 µm yakınlaşma)



Şekil 5.4. $OTiO_2$-NP'lerin FE-SEM görüntüleri a) x5,00k (10,0µm yakınlaşma)
b) x30,0k (1 µm yakınlaşma)



Şekil 5.5. $LTiO_2$-NP ve $OTiO_2$-NP EDS görüntüleri

Sentezlenen TiO_2-NP'lerin EDS sonuçlarına göre;

- $LTiO_2$ için %73 oksijen (O) elementi ve %27 Titanyum (Ti) elementi olduğu ölçüldü.
- $OTiO_2$ için %69,8 oksijen (O) elementi ve %30,2 Titanyum (Ti) elementi olduğu ölçüldü.

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te 10 µm büyüklükteki ve 1 µm büyüklükteki FE-SEM görüntülerinde gözlemlenen partikül boyutları ve dağılımı analiz karşılaştırmasında diğer titanyum dioksit nanopartiküllere yakın olduğu tespit edilmiştir (Sethy ve d., 2020).

5.2. Fotokatalitik Boya Giderimi Sonuçları

Fotokatalizör olarak defne ve zeytin yaprağı özütü ile yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen $LTiO_2$-NP ve $OTiO_2$-NPler kullanılmıştır. Metilen mavisi ve malachit yeşili boyalarının fotokatalitik gideriminde pH, süre, boya derişimi ve fotokatalizör dozaj etkisi çalışmaları yapıldı.

5.2.1. pH etkisi

Fotokatalitik olarak metilen mavisi boyasıyla, pH etkisi deneysel verileri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir. 3, 5, 7, 9 ve 11 pH'larda boya giderimi çalışılmıştır. Bu sonuçlara göre, pH= 9 ve pH= 5'te yüksek fotokatalitik aktivite gözlenmiştir. pH= 7(orijinal

pH)'de ise kabul edilebilir bir boya giderimi olmuştur. pH yükseldikçe boya giderimi artmakta bunun nedeni ise metilen mavisinin ve melacihit yeşilinin adsorblanma katsayısı yüksek pH larda fazla olmasıdır.

Çizelge 5.2. $LTiO_2$-NP fotokatalizörün farklı pH'lardaki deneysel çalışmaları (Metilen mavisinde)

pH	t, dk	% Giderim
3,52	0	1,873935
5,11		41,56729
7,06(orijinal)		29,81261
9,15		73,76491
10,89		68,65417
3,52	30	33,73083
5,11		74,27598
7,06(orijinal)		49,40375
9,15		79,55707
10,89		77,68313
3,52	60	53,83305
5,11		89,60818
7,06(orijinal)		64,05451
9,15		95,40034
10,89		79,21635
3,52	90	68,31346
5,11		93,52641
7,06(orijinal)		73,42419
9,15		95,22998
10,89		90,11925
3,52	120	74,10562
5,11		93,52641
7,06(orijinal)		74,44634
9,15		95,40034
10,89		91,31175

Çizelge 5.3. $OTiO_2$-NP fotokatalizörün farklı pH'lardaki deneysel çalışmaları (Metilen mavisinde)

pH	t, dk	% Giderim
3,52	0	5,38
5,11		3,64
7,06(orijinal)		9,54
9,15		33,33
10,89		65,45
3,52	30	50,86
5,11		18,05
7,06(orijinal)		53,64
9,15		87,84
10,89		84,37
3,52	60	90,97
5,11		51,90
7,06(orijinal)		94,61
9,15		95,31
10,89		89,93
3,52	90	96,52
5,11		70,13
7,06(orijinal)		99,47
9,15		97,22
10,89		87,67
3,52	120	74,65
5,11		97,22
7,06(orijinal)		95,65
9,15		97,04
10,89		87,5

Malechit yeşilindeki fotokatalitik çalışmalar metlien mavisinde yapıldığı gibi aynı pH değerlerinde olduğu gibi yapılmıştır. Değerler ise Çizelge 5.4. Ve Çizelge 5.5.'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. $OTiO_2$-NP fotokatalizörün farklı pH'lardaki deneysel çalışmalar (Malachite yeşilinde)

pH	t, dk	% Giderim
3,23	0	-3,13
4,96		5,00
7,22(orijinal)		18,96
9,30		38,54
11,05		76,04
3,23	30	15,42
4,96		64,58
7,22(orijinal)		79,17
9,30		86,88
11,05		91,04
3,23	60	24,58
4,96		80,21
7,22(orijinal)		93,33
9,30		89,58
11,05		97,50
3,23	90	37,50
4,96		95,83
7,22(orijinal)		97,08
9,30		
11,05		
3,23	120	51,88
4,96		94,58
7,22(orijinal)		
9,30		
11,05		

Çizelge 5.5. $LTiO_2$-NP fotokatalizörün farklı pH'lardaki deneysel çalışmalar (Malachite Yeşilinde)

pH	t, dk	%Giderim
3,23	0	-1,25
4,96		3,75
7,22(orijinal)		16,04
9,30		37,5
11,05		56,25
3,23	30	21,66667
4,96		60,625
7,22(orijinal)		82,91667
9,30		93,33333
11,05		93,75
3,23	60	29,375
4,96		81,04167
7,22(orijinal)		94,16667
9,30		95,83333
11,05		97,70833
3,23	90	28,95833
4,96		81,04167
7,22(orijinal)		98,125
9,30		95,83333
11,05		97,91667
3,23	120	28,95833
4,96		89,58333
7,22(orijinal)		100
9,30		100
11,05		100
3,23	150	33,125
4,96		90,625
7,22(orijinal)		100
9,30		100
11,05		100

Malechit yeşilinde farklı olarak pH 11 ve pH 9'da boya giderimi çok hızlı gerçekleşiyor. Bunun nedeni ise malachit yeşili yüksek pH'larda absorblanmaya meyilli olmasıdır.

5.2.2. Dozaj etkisi

Normal pH ve boya derişimi çalışmalarında yapılan çalışmalarımızda 0,1 g TiO_2-NP kullandık. Düşük ve yüksek gramajlarda boyaya karşı gösterilecek fotokatalitik özelliğin ne olduğunu görmek için 0,05 g ve 0,15 g TiO_2-NP'lerle hem MB'de hemde MG'de dozaj farkı çalışması uyguladık. Boya derişimleri 4,3 ppm'de olacak şekilde, aynı düzenek içinde ilk 30 dakika karanlık ortamda karıştırılarak denge haline gelmesi beklendi sonra 0 ve 90. Dakikalarda numuneler alındı (Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7).

Çizelge 5.6. Farklı fotokatalizör miktarına göre boya giderimi (MB)

Fotokatalizör	Dozaj, g	t, dk	% Giderim
OTiO2	0,05	0	1,96
OTiO2	0,10		29,81
OTiO2	0,15		2,50
LTiO2	0,05		2,14
LTiO2	0,10		9,54
LTiO2	0,15		2,86
OTiO2	0,05	90	91,05
OTiO2	0,10		73,42
OTiO2	0,15		97,31
LTiO2	0,05		98,79
LTiO2	0,10		99,47
LTiO2	0,15		96,38

Çizelge 5.7. Farklı fotokatalizör miktarına göre boya giderimi (MG)

Fotokatalizör	Dozaj, g	t, dk	% Giderim
$OTiO_2$	0,05	0	2,35
$OTiO_2$	0,10		18,96
$OTiO_2$	0,15		7,66
$LTiO_2$	0,05		1,12
$LTiO_2$	0,10		16,04
$LTiO_2$	0,15		9,16
$OTiO_2$	0,05	90	88,29
$OTiO_2$	0,10		97,08
$OTiO_2$	0,15		97,83
$LTiO_2$	0,05		91,11
$LTiO_2$	0,10		98,125
$LTiO_2$	0,15		91,32

5.2.3. Boya derişimi etkisi

Metilen mavisi boyalarında 4,3 ppm için yapılan fotokatalitik giderimler başarılı sonuç verdi. Bunun üzerine 10 ppm, 15 ppm ve 20 ppm için boya derişimi farkı parametresi üzerinde duruldu. 0,1 g $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP içinde 10 ppm için biraz daha başarılı sonuçlar elde edilirken, 15 ppm ve 20 ppm için elde edilen sonuçlar dozajın arttırılması gerektiğini gösterdi (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8. Farklı boya derişimlerinde fotokatalitik boya giderimi ($OTiO_2$ ve $LTiO_2$)

Fotokatalizör	Derişim, ppm	% Giderim
0=30 dk		
$OTiO_2$	10	19,4959
$OTiO_2$	15	1,8080
$OTiO_2$	20	12,8243
$LTiO_2$	10	25,2780
$LTiO_2$	15	5,0902
$LTiO_2$	20	4,8184
90 dk		
$OTiO_2$	10	39,9555
$OTiO_2$	15	34,0993
$OTiO_2$	20	15,4930
$LTiO_2$	10	53,7435
$LTiO_2$	15	36,9162
$LTiO_2$	20	12,3795

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kolay ve maliyetsiz bir yöntemi olan yeşil sentez yöntemini kullanarak sentezlenen TiO_2 nanopartiküller, kimyasal yöntemle sentezlenen diğer TiO_2 nanopartiküllerden daha fonksiyonel olduğu daha önce yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bu tezde defne yaprağı ve zeytin yaprağı ile sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerin, benzer yöntemlerle sentezlenen (Dodoo-Arhin vd., 2020) kimyasal sol jel yöntem ile sentezlenmiş TiO_2 nanopartiküllere kıyasla daha küçük boyutlarda ve fotokatalitik özelliklerin nispeten daha fazla olduğu gözlenmiştir. Doğaya atık olarak ise tween-80 gibi kimyasallar yerine doğal defne yaprağı ve zeytin yaprağı tozları atılmıştır.

Fotokatalitik boya giderimi çalışmalarında, farklı pH, fotokatalizör miktarı, boya türü ve boya derişim parametreleri üzerinde çalışıldı. Boyaların yüksek pH'larda hızlı absorblanma gösterdiği kaydedildi. Orijinal pH'ında ise 2 saat sonunda %95'e yakın boya giderimi gözlendi. Yüksek derişimli boyalar için yapılan çalışmalarda ise fotokatalizör miktarının 20 ppm için çok da yeterli olmadığı gözlendi. 4,1 ppm için başarılı sonuç veren 0,1 g TiO_2-NP, 0,05 g'da ise uzun sürede etki göstereceğini kaydettik.

- Metilen mavisi: $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP'ler ile boya giderimi
  (Orijinal pH): $OTiO_2$-NP için: %95,
  $LTiO_2$-NP için: %74
  Malechite yeşili: $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP'ler boya giderimi
  (Orijinal pH): $OTiO_2$-NP için: %97,
  $LTiO_2$-NP için: %98
- Metilen mavisi: $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP'ler boya giderimi pH çalışması
  pH9: $OTiO_2$-NP için: %97,
  $LTiO_2$-NP için: %95
- Malechite yeşili: $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP'ler boya giderimi pH çalışması
  pH9: $OTiO_2$-NP için: %98,
  $LTiO_2$-NP için: %89

- Metilen mavisi: $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP'ler boya giderimi dozaj farkı
  0,05g: $OTiO_2$-NP için: %91,
  $LTiO_2$-NP için: %92
- Malechite yeşili: $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP'ler boya giderimi dozaj farkı
  0,05g: $OTiO_2$-NP için: %88,
  $LTiO_2$-NP için: %91
- Metilen mavisi: $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP'ler boya giderimi boya derişimi
  10 ppm: $OTiO_2$-NP için: %88,
  $LTiO_2$-NP için: %91
- Malechite yeşili: $OTiO_2$-NP ve $LTiO_2$-NP'ler boya giderimi boya derişimi
  10 ppm: $OTiO_2$-NP için: %53,
  $LTiO_2$-NP giderimi: %40

En optimum boya giderimi 4,1 ppm'de, pH 7'de ve 0,05g $OTiO_2$-NP olmuştur.

Gün geçtikçe doğal kaynakları yok etmeye başlayan atık kimyasal boyalar ve çözücüler, fiziksel olarak artılması yüksek elektrik ve zaman kaybı olarak görülmektedir. fotokatalizör olarak kullanılacak ve doğaya zarar vermeden tekrar kullanılabilen bu titanyum dioksit nanopartiküller, farklı UV-dalga boylarında başka metal oksit nanopartiküllerle değiştirilebilir. Çinko oksit, demir oksit, magnezyum oksit ve tungsten oksit nanopartiküller kendi dalga boylarında tıpkı bu çalışmadaki titanyum dioksit nanopartiküller gibi fotokatalitik özellik gösterebilmektedir.

Doğada var olan birçok yüksek -OH bağlı özlere sahip olan bitki türü bulunmaktadır. Atık olarak görülen, portakal kabukları, zeytin yaprakları, meyan kökleri vb. gibi alkol bağları bulunan bitkiler toplanarak farklı birçok nanopartikül sentezinde kullanılabilir. Böylece doğada kaybolmayacak veya canlılara zarar verecek kimyasallardan kurtulma yolu bulunabilir.

Tekstil sanayisi olarak çok gelişmiş bir ülkede yaşamaktayız. Türkiye tekstil ihracatı olarak dünyanın büyük gereksinimini karşılamaktadır. Bununla birlikte tekstil endüstrisinin atıklarını kontrol altına alma, giderme yollarını geliştirmemiz gerekmektedir. Bu noktada tekstil boyalarının doğaya verdiği büyük hasarı filtrelemek, azaltmak ise çok pahalı ve uzun

süren süreçler olduğunu göz ardı edilmemelidir. Titanyum dioksit nanopartiküller gibi yarı iletken metal-oksit nanopartiküller ucuz, kolay ve zararsız bir şekilde boya azaltma uygulamalarında kullanılmaktadır. Fotokatalitik giderim ile gerek güneş ışığı gerekse özel UV lambalarla tekstil sanayisinin önemli yan etkisi olan organik ve inorganik atıklara bir çözüm bulunabilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ahmadi, S., Mohammadi, L., Rahdar, A., Rahdar, S., Dehghani, R., Igwegbe, C. A., Kyzas, G.Z., 2020, Nanomaterials, 10(3), s. 556

Amini, M., & Ashrafi, M. (2016). Photocatalytic degradation of some organic dyes under solar light irradiation using TiO 2 and ZnO nanoparticles. *Nano. Chem. Res*, *1*(1), 79–86. https://doi.org/10.7508/ncr.2016.01.010

Aydin, A. H., Bulut, Y., & Yavuz, O. (2004). Acid dyes removal using low cost adsorbents. *International Journal of Environment and Pollution*, *21*(1), 97. https://doi.org/10.1504/IJEP.2004.004179

Ayisigi, M., Cokislerel, A., Kucukcobanoglu, Y., Yalcin, T., & Aktas, L. Y. (2020). Green synthesized silver nanoparticles for an effective control on soft rot disease pathogen pectobacterium carotovorum and growth stimulation in pepper. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, *26*(3), 574–584.

Barakat, M. A., & Kumar, R. (2016). *Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles* (pp. 1–29). https://doi.org/10.1007/978-3-319-24271-2_1

Cassaignon, S., Colbeau-Justin, C., & Durupthy, O. (2013). Titanium Dioxide in Photocatalysis. In Nanomaterials: A Danger or a Promise? (pp. 153–188). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4213-3_6

Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, *107*(7), 2891–2959. https://doi.org/10.1021/cr0500535

Chen, Y., Xie, Y., Yang, J., Cao, H., Liu, H., & Zhang, Y. (2013). Double layered, one-pot hydrothermal synthesis of M- TiO_2 (M = Fe3+, Ni2+, Cu2+ and Co2+) and their application in photocatalysis. *Science China Chemistry*, *56*(12), 1783–1789. https://doi.org/10.1007/s11426-013-4938-1

Daneshvar, N., Aleboyeh, A., & Khataee, A. R. (2005). The evaluation of electrical energy per order (EEo) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere*, *59*(6), 761–767. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.012

Daneshvar, N., Salari, D., Niaei, A., Rasoulifard, M. H., & Khataee, A. R. (2005). Immobilization of TiO 2 Nanopowder on Glass Beads for the Photocatalytic Decolorization of an Azo Dye C.I. Direct Red 23. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, *40*(8), 1605–1617. https://doi.org/10.1081/ESE-200060664

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dodoo-Arhin, D., Buabeng, F. P., Mwabora, J. M., Amaniampong, P. N., Agbe, H., Nyankson, E., Obada, D. O., & Asiedu, N. Y. (2018). The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants. *Heliyon*, *4*(7), e00681. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00681

El-Kemary, M. A., El-mehasseb, I. M., Shoueir, K. R., El-Shafey, S. E., El-Shafey, O. I., Aljohani, H. A., & Fouad, R. R. (2018). Sol-gel TiO_2 decorated on eggshell nanocrystal as engineered adsorbents for removal of acid dye. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *39*(6), 911–921. https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1410829

Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X., & Li, M. (2020). Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, *2020*, 1–3. https://doi.org/10.1155/2020/8917013

Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Rajabi, M., & Azizian, S. (2014). Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(4), 2317–2324. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.007

GOVINDARAJ, R., PANDIAN, M. S., RAMASAMY, P., & MUKHOPADHYAY, S. (2015). Sol–gel synthesized mesoporous anatase titanium dioxide nanoparticles for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. *Bulletin of Materials Science*, *38*(2), 291–296. https://doi.org/10.1007/s12034-015-0874-3

Gupta, K., Singh, R. P., Pandey, A., & Pandey, A. (2013). Photocatalytic antibacterial performance of TiO_2 and Ag-doped TiO_2 against *S. aureus*. *P. aeruginosa* and *E. coli*. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *4*, 345–351. https://doi.org/10.3762/bjnano.4.40

Harikumar, P.S., Litty, J., Dhanya, A., 2016, Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles, Journal of Environmental Engineering & Ecological Science, Volume 2

Hashemi, S., Asrar, Z., Pourseyedi, S., & Nadernejad, N. (2016). Green synthesis of ZnO nanoparticles by Olive (*Olea europaea*). *IET Nanobiotechnology*, *10*(6), 400–404. https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2015.0117

Hossain, M. M., Ku, B.-C., & Hahn, J. R. (2015). Synthesis of an efficient white-light photocatalyst composite of graphene and ZnO nanoparticles: Application to methylene blue dye decomposition. *Applied Surface Science*, *354*, 55–65. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.191

Hunagund, S.M., Desai, V.R., Kadadevarmath, J.S., Barretto, D.A., Vootla, S., Sidarai, A.H., 2016. Biogenic and chemogenic synthesis of TiO 2 NPs via hydrothermal route and their antibacterial activities. Royal Society of Chemistry Advances. 6 (99), s. 97438–97444

Hou, C., Zhang, Q., Li, Y., & Wang, H. (2012). P25–graphene hydrogels: Room-temperature synthesis and application for removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, *205–206*, 229–235. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.071

Irshad, M. A., Nawaz, R., Zia ur Rehman, M., Imran, M., Ahmad, J., Ahmad, S., Inam, A., Razzaq, A., Rizwan, M., & Ali, S. (2020). Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles by chemical and green methods and their antifungal activities against wheat rust. *Chemosphere*, *258*, 127352. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127352

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(7), 908–931. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011

Khataee, A., & Mansoori, G. A. (2011). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*. WORLD SCIENTIFIC. https://doi.org/10.1142/8325

Khler, J. (1993). Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties. (Reihe: International Series of Monographs on Chemistry, Vol. 27.) VonP. A. Cox. Oxford University Press, Oxford, 1992. IX, 284 S., geb. ISBN 0-19-855570-9. *Angewandte Chemie*, *105*(3), 477–477. https://doi.org/10.1002/ange.19931050352

Kinghorn, A. D., Falk, H., Gibbons, S., & Kobayashi, J. (Eds.). (2017). *Phytocannabinoids* (Vol. 103). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-45541-9

Kirthi, A.V., Rahuman, A.A., Rajakumar, G., Marimuthu, S., Santhoshkumar, T., Jayaseelan, C., Elango, G., Zahir, A.A., Kamaraj, C., Bagavan, A., 2011. Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using bacterium bacillus subtilis. Royal Society of Chemistry advances Royal Society of Chemistry Advances 65 (17), s. 2745–2747.

Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, *3*(2), 275–290. https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001

Jolivet J., Henry, M., Livage, J., (1994), Metal Oxide Chemistry and Synthesis From Solution to Solid State. John Wiley & Sons

Madadi, Z., Soltanieh, M., Lotfabad, T.B., Nazari, B.S., 2019. Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles with Glycyrrhiza glabra and their photocatalytic activity, AsianJournal of Green Chemistry, 4(3) s. 257-268.

Maurya, A., Chauhan P., Mishra A., Pandey, A. K., 2012, Surface functionalization of T with plant extracts and their combined antimicrobial activities against E. faeca Journal of Research Updates in Polymer Science, 1, 43-51

Ngoepe, N. M., Mathipa, M. M., & Hintsho-Mbita, N. C. (2020). Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles for the photodegradation of dyes and removal of bacteria. *Optik*, *224*, 165728. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165728

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nadeem, M., Tungmunnithum, D., Hano, C., Abbasi, B., Hashmi, S., Ahmad, W., Zahir, A., 2018. The current trends in the green syntheses of titanium oxide nanoparticles and their applications, Green Chemistry Letters and Reviews, s. 492–502.

Ong, S.-T., Keng, P.-S., Lee, W.-N., Ha, S.-T., & Hung, Y.-T. (2011a). Dye Waste Treatment. *Water*, *3*(1), 157–176. https://doi.org/10.3390/w3010157

Pal, G., Rai, P., & Pandey, A. (2019). Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 1–26). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00001-0

Panda, J., Singh, U. P., & Sahu, R. (2018). Synthesis, characterization of TiO_2 nano particles for enhancement of electron transport application in DSSC with Cu-BPCA Dye. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *410*, 012008. https://doi.org/10.1088/1757-899X/410/1/012008

Parak, W. J., Manna, L., Simmel, F. C., Gerion, D., & Alivisatos, P. (2010). Quantum Dots. In *Nanoparticles* (pp. 3–47). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/9783527631544.ch2

Parashar, M., Shukla, V. K., & Singh, R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(5), 3729–3749. https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8

Poots, V. J. P., McKay, G., & Healy, J. J. (1976). The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I peat. *Water Research*, *10*(12), 1061–1066. https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90036-1

Prorokova, N. P., Kumeeva, T. Yu., & Kuznetsov, O. Yu. (2018). Antimicrobial Properties of Polyester Fabric Modified by Nanosized Titanium Dioxide. *Inorganic Materials: Applied Research*, *9*(2), 250–256. https://doi.org/10.1134/S2075113318020235

PS, H., Joseph, L., & A, D. (2013). Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering and Ecological Science*, *2*(1), 2. https://doi.org/10.7243/2050-1323-2-2

Raducan, A., Olteanu A., Puiu, M., Oancea D., (2008). "Influence of surfactants on the fading of malachite green" Central European Journal of Chemistry, Volume 6, pp. 1895–1066 1644–3624 doi:10.2478/s11532-007-0066-0

Rueda, D., Arias, V., Zhang, Y., Cabot, A., Agudelo, A. C., & Cadavid, D. (2020). Low-cost tangerine peel waste mediated production of Titanium Dioxide Nanocrystals: Synthesis and characterization. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *13*, 100285. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100285

Rao, K.G., Ashok, C., Rao, K.V., Chakra, C.S., Tambur, P., 2015. Green synthesis of TiO2 nanoparticles using aloe vera extract. International Journal of Advanced Research in Physical Science, 2 (1A), s. 28–34.

Rao, K. G,. Ashok, C., Rao, K. V., Chakra, C. S.; Rajendar, V., 2015, Synthesis of TiO2 nanoparticles from Orange Fruit waste. Synthesis, 2 (1), 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Santhoshkumar, T., Rahuman, A. A., Jayaseelan, C., Rajakumar, G., Marimuthu, S., Kirthi, A. V., Velayutham, K., Thomas, J., Venkatesan, J., & Kim, S.-K. (2014a). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using Psidium guajava extract and its antibacterial and antioxidant properties. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, *7*(12), 968–976. https://doi.org/10.1016/S1995-7645(14)60171-1

Santhoshkumar, T., Rahuman, A. A., Jayaseelan, C., Rajakumar, G., Marimuthu, S., Kirthi, A. V., Velayutham, K., Thomas, J., Venkatesan, J., & Kim, S.-K. (2014b). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using Psidium guajava extract and its antibacterial and antioxidant properties. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, *7*(12), 968–976. https://doi.org/10.1016/S1995-7645(14)60171-1

Saravanan, N., & Sasikumar, K. S. K. (2020). Waste water treatment process using Nano TiO2. *Materials Today: Proceedings*, *33*, 2570–2572. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.143

Senthil, C., Kesavan, T., Bhaumik, A., Yoshio, M., & Sasidharan, M. (2017). Nitrogen Rich Carbon Coated TiO2 Nanoparticles as Anode for High Performance Lithium-ion Battery. *Electrochimica Acta*, *255*, 417–427. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.001

Sethy, N. K., Arif, Z., Mishra, P. K., & Kumar, P. (2020). Green synthesis of TiO2 nanoparticles from Syzygium cumini extract for photo-catalytic removal of lead (Pb) in explosive industrial wastewater. *Green Processing and Synthesis*, *9*(1), 171–181. https://doi.org/10.1515/gps-2020-0018

Shahzadi, T., Rehman, S., Riaz, T., & Zaib, M. (2020). Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles using *Cannabis sativa* and assessment of its activities as efficient dyes removal and antioxidant agent. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–19. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1789610

Su, C., Hong, B.-Y., & Tseng, C.-M. (2004). Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, *96*(3), 119–126. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.132

Subhapriya, S., & Gomathipriya, P. (2018). Green synthesis of titanium dioxide (TiO2) nanoparticles by Trigonella foenum-graecum extract and its antimicrobial properties. *Microbial Pathogenesis*, *116*, 215–220. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.01.027

Thakur, B. K., Kumar, A., & Kumar, D. (2019). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using Azadirachta indica leaf extract and evaluation of their antibacterial activity. *South African Journal of Botany*, *124*, 223–227. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.05.024

Tripathi, N., 2013, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes, IOSR Journal of Applied Chemistry, 5(3), s. 91-108, ISSN: 2278-5736.

Vanaja, M., Paulkumar, K., Baburaja, M., Rajeshkumar, S., Gnanajobitha, G., Malarkodi, C., Sivakavinesan, M., Annadurai G., 2014, Degradation of methylene blue using biologically synthesized silver nanoparticles, Bioinorganic Chemistry and Applications, Volume 2014

KAYNAKLAR (devam)

Viswanathan, B. (2018). Photocatalytic Degradation of Dyes: An Overview. *Current Catalysis*, *7*(2), 99–121. https://doi.org/10.2174/2211544707666171219161846

Winkler, J., 2014, Titanium Dioxide Production, Properties and Effective Usage, Vincentz Network, 2nd edition, ISBN10: 3866308337