



Optimization of titanium dioxide production process for photocatalytic degradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid

Dilek Duranoğlu*^{ID}, Yeliz Yılmaz^{ID}

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Yıldız Technical University, 34210, Esenler, Istanbul, Türkiye

Highlights:

- Effects of TiO₂ production parameters on photocatalytic degradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid
- Modelling of photocatalytic degradation rate via Box-Behnken experimental design
- High photocatalytic degradation efficiency with the optimization of TiO₂ production process

Keywords:

- Photocatalytic degradation
- 2,4Dichlorophenoxyacetic acid
- Titanium dioxide
- Box-Behnken Experimental Design
- Optimization

Article Info:

Research Article
Received: 15.08.2022
Accepted: 01.02.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1162306

Acknowledgement:

This study was supported by Yıldız Technical University Scientific Research Projects Coordinating Department (Project no:2016-07-01-YL07)

Correspondence:

Author: Dilek Duranoğlu
e-mail: ddduran@yildiz.edu.tr
phone: +90 543 440 3401

Graphical/Tabular Abstract

Table A. TiO₂ production parameters via Box-Behnken matrix and 2,4 D degradation rates

Run (codes) (x1,x2,x3)	x1 (TIP,mL)	x2 (HNO ₃ ,M)	x3 (Aging, h)	k _{exp.} (10 ⁻³ min ⁻¹)	*k _{model} (10 ⁻³ min ⁻¹)	Error (%)
R1 (-1,0,-1)	10	1.8	2	5.70	5.76	1.10
R2 (0,-1,+1)	20	0	2	7.40	7.44	0.51
R3 (0,-1,-1)	20	0	2	5.20	4.94	5.05
R4 (-1,0,-1)	10	0	15	7.60	7.80	2.63
R5(0,+1,+1)	20	3.6	28	3.90	4.16	6.73
R6(-1,0,+1)	10	1.8	28	7.30	7.06	3.25
R7 (-1,+1,0)	10	3.6	1	6.30	6.54	3.77
R8 (+1,-1,0)	30	0	1	5.50	5.53	0.45
R9 (0,+1,-1)	20	3.6	2	7.70	7.66	0.49
R10 (0,0,0)	20	1.8	15	5.40	5.70	5.56
R11 (0,0,0)	20	1.8	15	6.20	5.70	8.06
R12 (0,0,0)	20	1.8	15	5.50	5.70	3.64
R13 (+1,0,-1)	30	1.8	2	6.30	6.28	0.40
R14 (+1,0,+1)	30	1.8	28	4.30	4.24	1.45
R15 (+1,+1,0)	30	3.6	15	6.70	6.50	2.99

$$*k_{model}=10^{-3}(5.7-0.513x_1-0.138x_2-0.25x_3+0.625x_1x_2-0.9x_1x_3-1.5x_2x_3+0.338x_1^2+0.488x_2^2-0.138x_3^2)$$

Purpose: The aim of the study is to optimize TiO₂ production conditions via Box-Behnken experimental design method in order to obtain high photocatalytic efficiency for 2,4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4 D) degradation.

Theory and Methods: TiO₂ samples were produced according to the Box-Behnken Experimental Design matrix by changing three different parameters (Titanium isopropoxide (TIP) amount, HNO₃ concentration and aging time). Produced TiO₂ samples were used for degradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid, then, the relationship between the production parameters and degradation rate is modelled. Table A shows the the design matrix, TiO₂ production conditions, experimental and model degradation rate.

Results: Fifteen TiO₂ samples were synthesized by applying the Box-Behnken Experimental Design method and obtained photocatalysts were used in the photocatalytic degradation of 2,4 Diphenoxyacetic acid (2,4 D). The 2,4 D degradation rates obtained as a result of experiments with TiO₂ produced at different conditions were transferred to the Design-Expert program and a model equation giving the relationship between production parameters and degradation kinetics was developed. The statistical significance of the developed model was evaluated by ANOVA, the model was significant over 95%. The most effective production parameter was the amount of TIP, then the aging time, and finally the amount of acid. As a result of the optimization made by using the Design Expert program, two different optimum process conditions were determined. In the first optimum condition, OPT-1; TIP amount: 24.08mL, HNO₃ concentration: 3.53 M and aging time: 2.29 hours, in OPT-2; TIP amount: 10.33mL, HNO₃ concentration: 0 M and aging time: 19.51 hours. In order to verify these parameters, TiO₂ was synthesized at the optimum conditions, and used in photocatalytic degradation experiments. The highest degradation efficiency (about80%) and rates of 0.0084 and 0.0085 min⁻¹ were obtained. All degradation kinetics data fitted the Langmuir-Hinshelwood kinetic model. XRD, BET surface area and size analyzes of optimum TiO₂ photocatalysts were performed and it was found that they have similar properties with commercial TiO₂.

Conclusion:

By optimizing the TiO₂ production parameters via experimental design methodology, the use of acid amount is reduced to zero or the aging time is reduced to the lowest, then, a very high 2,4D photocatalytic efficiency has been achieved.



2,4 Diklorofenoksiasetik asitin fotokatalitik degradasyonu için titanyum dioksit üretim prosesinin optimizasyonu

Dilek Duranoğlu*^{ID}, Yeliz Yılmaz^{ID}

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34210, Esenler, İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- TiO₂ üretim parametrelerinin 2,4 Diklorofenoksiasetik asitin fotokatalitik bozunmasına etkileri
- Box-Behnken deneysel tasarım metodu ile fotokatalitik bozunma hızının modellenmesi
- TiO₂ üretim prosesinin optimizasyonu ile yüksek fotokatalitik bozunma verimi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 15.08.2022

Kabul: 01.02.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1162306

Anahtar Kelimeler:

Fotokatalitik bozunma,
2,4 diklorofenoksiasetik asit,
titanyum dioksit,
Box-Behnken deneysel
tasarım,
optimizasyon

ÖZ

Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile üretilen titanyum dioksit (TiO₂) fotokatalizörü ile, 2,4 Diklorofenoksiasetik asit (2,4D) pestisitinin fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. Optimum TiO₂ sentezi için, üç farklı parametrenin (Titanium isopropoksit (TIP) miktarı, HNO₃ konsantrasyonu ve yaşlandırma süresi) etkileri Box-Behnken deneysel tasarım metodu ile incelenmiş ve modellenmiştir. Farklı şartlarda üretilen TiO₂ fotokatalizörleri ile 2,4D'nin fotokatalitik bozunma hızları incelenerek, fotokatalizör üretim prosesi optimize edilmiştir. Belirlenen optimum şartlarda üretilen TiO₂ numuneleri XRD (X-ışını kırınımı), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), zeta potansiyeli ve parçacık boyut analizi ile karakterize edilmiş, ayrıca ticari Degussa P25 TiO₂ fotokatalizörü ile kıyaslanmıştır. 2,4D'nin fotokatalitik bozunma hızı belirlenen optimum koşul 1 (TIP miktarı: 24,08mL, HNO₃ konsantrasyonu: 3,53 M ve yaşlandırma süresi:2,29 saat) ve optimum koşul 2 (TIP miktarı:10,33mL, HNO₃ konsantrasyonu: 0 M ve yaşlandırma süresi:19,51 saat) için sırasıyla 0,0084 ve 0,0085 min⁻¹ olarak belirlenmiştir. TiO₂ üretim parametrelerinin deneysel tasarım kullanılarak optimize edilmesi ile asit miktarı kullanımı sıfıra indirilmiş ya da yaşlandırma süresi en aza indirilmiş ve böylece oldukça yüksek fotokatalitik etkinlik elde edilmiştir.

Optimization of titanium dioxide production process for photocatalytic degradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid

H I G H L I G H T S

- Effects of TiO₂ production parameters on photocatalytic degradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid
- Modelling of photocatalytic degradation rate via Box-Behnken experimental design
- High photocatalytic degradation efficiency with the optimization of TiO₂ production process

Article Info

Research Article

Received: 15.08.2022

Accepted: 01.02.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1162306

Keywords:

Photocatalytic degradation,
2,4 dichlorophenoxyacetic
acid,
titanium dioxide,
Box-Behnken experimental
design,
optimization

ABSTRACT

In this study, photocatalytic degradation of 2,4 Dichlorophenoxyacetic acid (2,4D), one of the the most used pesticide, was investigated by TiO₂ photocatalyst produced by sol-gel method. Three different parameters (Titanium isopropoxide (TIP) amount, HNO₃ concentration and aging time) were investigated and modelled by applying Box Behnken Experimental Design method for optimum TiO₂ synthesis. Photocatalyst production process was optimized by examining the 2,4D photocatalytic degradation rate of TiO₂ photocatalysts produced under different process conditions. TiO₂ samples, which were synthesized with the optimum conditions, were characterized by XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), zeta potential, particle size analysis, and also compared with commercial Degussa P25 TiO₂ photocatalyst. 2,4D photocatalytic degradation rate was determined as 0.0084 min⁻¹ for the optimum condition 1 (TIP amount: 24.08 mL, HNO₃ concentration: 3.53 M, aging time: 2.29 hours) and 0.0085 min⁻¹ for the optimum condition 2 (TIP amount:10.33 mL, HNO₃ concentration: 0 M and aging time: 19.51 hours). The amount of used acid was reduced to zero or the aging time was reduced to the lowest value (2.29 h) by optimizing the TiO₂ production parameters via experimental design methodology, hence, a very high photocatalytic efficiency was obtained.

1. Giriş (Introduction)

Klorofenoksi asetik asit türevi bir herbisit olan 2,4 Diklorofenoksiasetik asit ($C_8H_6Cl_2O_3$), bitki büyümesini düzenleyici olarak görev alan ve dünyada en çok kullanılan herbisitlerden biridir. 2,4D bitki büyüme hormonları olan oksinleri taklit ederek bitki dokularında uzun süre kalan bir kimyasaldır [1, 2]. 2,4D maruziyetinin insan ve hayvan sağlığına olumsuz etkilerinin olduğu bilinmektedir. Tarım arazilerinde kullanımları sırasında veya yanlış imha söz konusu olduğu durumlarda sulara karışabilir ve sudaki çözünürlüğü (569 mg/L, 20°C [3]) oldukça fazla olduğundan 2,4D'nin yeraltı sularına karışma potansiyelinin yüksek olduğu söylenebilir. Bu pestisitinin topraktaki yarılanma ömrünün yaklaşık 10 gün [4], suda ise aerobik ortamda 15 gün, anaerobik ortamda ise 41-333 günü [5] bulunduğ bildirilmiştir.

Günümüze dek yapılan çalışmalarda bu gibi kirliliklerin, adsorpsiyon [6, 7], biyobozunma [8] ileri oksidasyon teknikleri [9, 10] ve fotokatalitik bozunma [11-13] gibi çeşitli yöntemler ile giderilmesine yer verilmekte, bu yöntemler arasında, birçok avantaj sağlaması sebebiyle fotokatalitik bozunma yöntemi oldukça tercih edilmektedir [9, 13]. Birçok organik kirliliğin giderilmesinde kullanılan etkili bir yöntem olan heterojen fotokataliz yöntemi katı yüzey üzerinde gerçekleşen fotokimyasal bir tepkimenin çoğunlukla yarı iletken bir madde kullanımıyla katalizlenmesi olarak ifade edilir [14, 15]. Fotokatalitik tepkimeler birçok durumda organik kirliliklerin çok küçük ve zehirsiz türlere kimyasal kullanmaksızın tam bir bozunumunun gerçekleşmesini sağlar [16]. Su içindeki organik kirlilikler fotokatalitik olarak okside olur ve nihayetinde karbondioksit, basit mineral asitler ve su gibi toksik olmayan formlara dönüşür [17, 18].

Bir fotokatalizörün fotokatalitik etkinliği; yarı iletkenin yüzey alanı, partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki organik maddenin konsantrasyonu, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir [19-21]. Biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve ucuz olması gibi özellikleri nedeniyle diğerleri arasında TiO_2 endüstriyel amaçla en çok kullanılan fotokatalizördür [22]. TiO_2 fotokatalizörü kullanılarak 2,4D bozunması ile ilgili yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde [23-26], çalışmaların daha çok katkı maddelerinin TiO_2 'in fotokatalitik etkinliğine etkisi kapsamında olduğu görülmüştür. Fotokatalitik bozunma proseslerinin deneysel tasarımı optimizasyonu ile ilgili olarak literatürde pH, katalizör miktarı, kirlilik konsantrasyonu, sıcaklık gibi fotokatalitik bozunma proses şartlarının optimize edildiği çalışmalar [27-29] bulunmasına karşın etkin bir fotokatalitik bozunma için TiO_2 'in üretim prosesinin deneysel tasarım yöntemi ile modellenmesi ve optimizasyonu konusunda çalışmaya rastlanmamıştır.

TiO_2 sentezi için sol jel yöntemi, hidrotermal yöntem, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, fiziksel buhar biriktirme yöntemi ve elektro biriktirme yöntemi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Uygulanan parametrelerin çeşitli kombinasyonu ile fotokatalitik aktivitesi yüksek nanopartikül elde edilebilmesinin yanı sıra çevre dostu ve ekonomik olması sol jel yönteminin en çok tercih edilme sebeplerindedir [30]. Titanyum dioksitin sol-jel yöntemi ile üretimi sırasında başlangıç titanyum miktarı, asit konsantrasyonu ve yaşlandırma süresinin etkisinin fotokatalitik etkinlikte kritik rol oynadığı bilinmektedir. Bu çalışmada en yüksek fotokatalitik etkinlik için bu parametrelerin optimize edilerek maksimum fotokatalitik bozunma verimine ulaşılabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla deneysel tasarım metodlarından Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak optimum TiO_2

üretim parametreleri belirlenmiştir. Prosese etki eden parametrelerin belirlenmesi, tanımlanması ve prosesin modellenmesi amacıyla kullanılan deneysel tasarım metodu, minimum deney sayısı ile maksimum bilgiyi elde ederek, araştırmacının prosesin davranışını belirlemesine sağlar [31]. Bu çalışmada sol-jel metodu ile sentezlenen titanyum dioksitin üretim şartları Box Behnken deneysel tasarım metodu ile incelenmiş ve üretim şartları en yüksek 2,4D fotokatalitik bozunma yüzdesini verecek şekilde optimize edilmiştir. Teorik olarak belirlenen optimum parametreler ile TiO_2 sentezi gerçekleştirilmiş, elde edilen fotokatalizörler fotokatalitik bozunma deneylerinde kullanılarak parametrelerin doğruluğu saptanmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Deneylerde Sigma-Aldrich marka ve analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. Titanyum isopropoksit %97 ve üzeri; 2,4 Diklorofenoksiasetik asit (2,4D) %5 ve üzeri; NaOH %98 ve üzeri saflıktadır. Kullanılan HNO_3 %70'lik ve HCl %37'lik çözelti formundadır. Tüm seyreltmeler distile su ile yapılmıştır. 2,4D çözeltisinin pH ayarı için, 0,1M sodyum hidroksit (NaOH) ve 0,1M hidroklorik asit (HCl) çözeltileri kullanılmıştır.

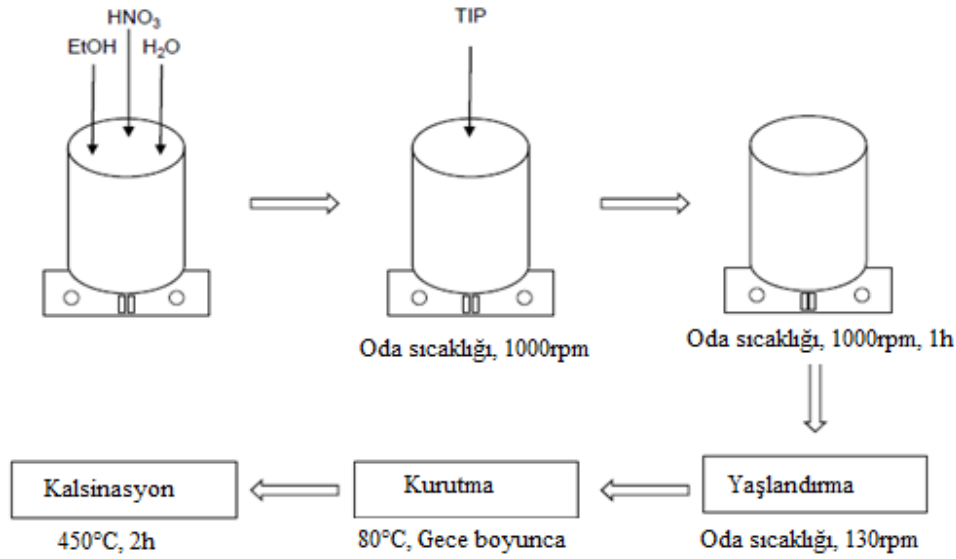
2.2. Titanyum Dioksitin Üretimi (Production of Titanium Dioxide)

Titanyum dioksit fotokatalizör üretimi sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Etanol (20 mL), distile su (50 mL) ve 0 M-3,6M aralığında HNO_3 karıştırılarak çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti üzerine 1 mL/min hızla 10mL-30mL TIP (titanyum izopropoksit) peristaltik pompa yardımı ile damla damla eklenmiş ve 1 saat boyunca 1000 rpm hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım jel oluşumunu başlatmak amacıyla 130 rpm'de oda sıcaklığında 2-28 saat süreyle orbital çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Yaşlandırma olarak tanımlanan bu aşamadan sonra oluşan jel, çözücüsünden uzaklaştırmak amacıyla gece boyunca 80°C'de etüvde tutulmuştur. Ertesi gün etüvden alınan kuru TiO_2 450°C'deki fırında kalsine edilmiştir. 2 saat sonunda fırından alınan kalsine edilmiş TiO_2 , öğütülerek toz hale getirilmiştir. TiO_2 üretim prosesinin şematik diyagramı Şekil 1'de verilmiştir.

2.3. TiO_2 'in Fotokatalitik Etkinliğine Etki Eden Üretim Parametrelerinin Deneysel Tasarım ile İncelenmesi (Investigation of Production Parameters Effected on TiO_2 Photocatalytic Efficiency via Experimental Design Method)

Sol-jel yöntemi ile TiO_2 üretiminde literatürdeki bazı çalışmalarda asit katalizör olarak kullanılmış [32, 33], bir başka çalışmada ise asit kullanılmamış ve yaşlandırma süresi uzun (4 -12 saat) tutulmuştur [34]. Bu çalışmada TIP miktarı, yaşlandırma süresi ve asit katalizör miktarının TiO_2 'in fotokatalitik etkinliğine etkisi Box-Behnken Deneysel Tasarım Metodu uygulanarak incelenmiştir. Bu amaçla, yapılan ön denemeler ve literatür incelemeleri sonucunda her üç parametre için belirlenen seviyeler Tablo 1'de, Box-Behnken deney tasarımına ait deney planı ise Tablo 2'de verilmiştir.

Deneysel tasarım planı doğrultusunda belirlenen parametreler ile 15 adet sentez gerçekleştirilmiş, sentezlenen TiO_2 numuneleri 2,4 Diklorofenoksiasetik asit (2,4 D) pestisitinin fotokatalitik bozunmasında kullanılmış ve bozunma hızları belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Design Expert 13.0 (akademik) yazılım programına aktarılarak model denklemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen model denklemler kullanılarak TIP miktarı, HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresinin 2,4D'nin fotokatalitik bozunmasına etkileri incelenmiş ve amaca en uygun TiO_2 üretim koşulları belirlenmiştir.



Şekil 1. TiO₂ üretim prosesinin şematik gösterimi (Schematic Diagram of TiO₂ Production Process)

Geliştirilen model denklemin istatistiksel açıdan anlamlılığı varyans analiziyle (ANOVA) incelenmiştir.

Tablo 1. Box-Behnken deneysel tasarımı için kodlanmış değerler (Coded values for Box-Behnken experimental design)

Faktörler	Seviyeler		
	-1	0	1
x1 (TIP miktarı, mL)	10	20	30
x2 (HNO ₃ konsantrasyonu, M)	0	1,8	3,6
x3 (Yaşlandırma süresi, saat)	2	15	28

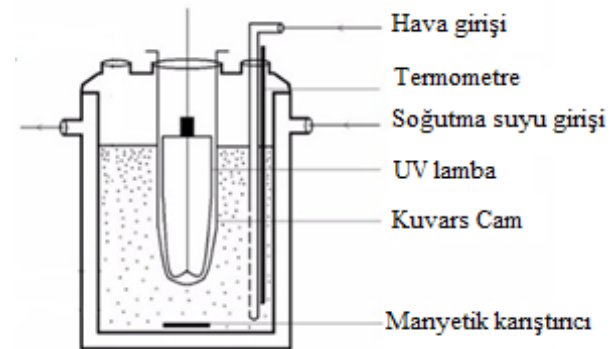
Tablo 2. Box-Behnken deneysel tasarımı matrisi (Box-Behnken experimental design matrix)

Deney No	x1	x2	x3
R1	-1	0	-1
R2	0	-1	+1
R3	0	-1	-1
R4	-1	-1	0
R5	0	+1	+1
R6	-1	0	+1
R7	-1	+1	0
R8	+1	-1	0
R9	0	+1	-1
R10	0	0	0
R11	0	0	0
R12	0	0	0
R13	+1	0	-1
R14	+1	0	+1
R15	+1	+1	0

2.3. Fotokatalitik Bozunma Deneyleri (Photocatalytic Degradation Experiments)

2,4D pestisitinin fotokatalitik bozunma deneylerinde kullanılan düzenek Şekil 2'de görülmektedir. Deneyler; 2x6 W'lık UV lambası (365 nm) ve 1000 mL'lik tepkime kabından oluşan cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. 365 nm dalga boyundaki UV-A ışık kaynağı ile çalışılmıştır. Homojen dağılımı ve sürekli karışmayı sağlamak için kullanılan manyetik karıştırıcı 400 rpm sabit hızdadır. Sabit çalışma sıcaklığını sağlamak için soğutmalı su banyosu kullanılmış, reaktör ceketinden soğutma suyu geçirilerek tepkime ortamının sıcaklığı 20°C'de sabit tutulmuştur. Sıcaklık kontrolü bir termometre yardımıyla periyodik olarak yapılan ölçümlerle gerçekleştirilmiştir.

Deney boyunca kompresör yardımı ile 12 L/h debideki hava düzenli olarak reaktöre beslenmiş ve kontrolü debimetre ile sağlanmıştır. Tepkime ortamına ve/veya ortamından ışık sızmasını önlemek için fotokatalitik bozunma tepkimesi boyunca cam reaktör alüminyum folyo ile kaplı tutulmuştur. 20 ppm 2,4 D çözeltisinin pH değeri 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak 3'e ayarlanmış ve 500mL çözelti hacminde çalışılmıştır. Tablo 2'de verilen şartlarda üretilen her bir TiO₂ numunesi (R1-R15) için ayrı bir bozunma deneyi gerçekleştirilmiştir. Tartılan 0,5 g TiO₂ tepkime kabına alınmış, daha sonra 500 mL hacminde 2,4D çözeltisi (pH 3) reaktöre eklenmiştir. Adsorpsiyon etkisi göz önünde bulundurularak sistem önce 30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra fotokatalitik tepkimelerin başlaması için UV lamba açılmıştır. İlk 60 dakika boyunca her 15 dakikada bir numune alınmış ve 60. dakikadan itibaren numune alımı 30 dakika aralıklarla devam etmiştir. Periyodik olarak alınan örnekler 0,45µm membran filtreden geçirildikten sonra Analytic Jena Specord 200 Plus UV spektrofotometrede 2,4D konsantrasyonları belirlenmiştir. UV-VIS spektrofotometrede 20 ppm 2,4D çözeltisinin maksimum absorbans verdiği dalga boyu olan 265 nm'de ölçümler yapılmıştır. Tüm analizlerde referans çözeltisi olarak distile su kullanılmıştır.



Şekil 2. Fotokatalitik bozunma deney düzeneği (Photocatalytic degradation experimental setup)

2.4. Fotokatalitik Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi (Investigation of Photocatalytic Degradation Kinetics)

Fotokataliz tepkime kinetiği çoğunlukla katalizör tipine, katalizör miktarına, pH, çözünmüş oksijen miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi proses parametrelerine bağlıdır [35]. Fotokatalitik

bozunma tepkimelerinin kinetiği, bozunma oranının zamana bağlı değişimi olarak, Langmuir- Hinshelwood modeline göre izlenmiştir. Langmuir- Hinshelwood modeli Eş. 1'de verilmiştir [36, 37]:

$$r_R = \frac{-dCR}{dt} = \frac{k_1 K C_R}{1 + K C_R} \quad (1)$$

Denklemden yer alan r_R tepkime hızı, t tepkime süresi, C_R çözelti konsantrasyonu, k_1 tepkime hız sabiti ve K adsorpsiyon sabitidir. k_1 ve K sabitleri; hızlı adsorpsiyon- desorpsiyon prosesleri için denge sabiti üzerinde ışık yoğunluğunun etkisini açıklamakta kullanılır [38]. Düşük konsantrasyonlarda $K \cdot C_R$ değerinin genellikle ihmal edildiği gözlemlenmiştir ve bu durumda tepkime hızı yalnızca birinci dereceden modele uygulanabilir. Eş. 1 varsayılan sınır koşullarında ($t = 0$ ve $C_R = C_{R0}$) entegre edilirse Eş. 2 elde edilir:

$$-\ln(C_0/C_t) = k_1 t \quad (2)$$

Bozunma tepkimesi boyunca zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafikleri çizilmiş ve 2,4D'nin bozunma kinetiğinin Langmuir- Hinshelwood modeline uyup uymadığı çizilen grafiklerin determinasyon katsayısı, R^2 , ile belirlenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. 2,4 D'nin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği (Degradation Kinetics of 2,4D)

Box-Behnken deney planında (Tablo 2) belirtilen denemelerle elde edilmiş fotokatalizörler kullanılarak 2,4D fotokatalitik bozunma deneyleri gerçekleştirilmiştir. 2,4D'nin bozunma kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood modeline uyup uymadığı zamana karşı çizilen $\ln(C_0/C_t)$ grafikleri ile incelenmiştir. Bu amaçla zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafikleri çizilmiş ve aralarında lineer bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan hız sabitleri (k_1) ve R^2 değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Tüm bozunma deneyleri için R^2 değerleri 0,94 ile 0,99 arasında bulunmuştur. Bu durumda 2,4D'nin fotokatalitik bozunma kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood modeline uyduğu söylenebilir.

Tablo 3. Fotokatalitik bozunma hızı sabitleri (Photocatalytic degradation rate constants)

Deney no	$k_{deney\text{sel}} (10^{-3} \text{min}^{-1})$	R^2
R1	5,70	0,943
R2	7,40	0,976
R3	5,20	0,946
R4	7,60	0,956
R5	3,90	0,987
R6	7,30	0,984
R7	6,30	0,956
R8	5,50	0,958
R9	7,70	0,941
R10	5,40	0,961
R11	6,20	0,971
R12	5,50	0,991
R13	6,30	0,964
R14	4,30	0,935
R15	6,70	0,986

3.2. Model Denklemin Geliştirilmesi (Developing of Model Equation)

Farklı TIP miktarı, HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresi ile üretilen TiO_2 numuneleri kullanılarak elde edilen hız sabiti, k_1 , değerleri Design-Expert programına aktararak model denklem geliştirilmiştir. Kuadratik model seçilerek geliştirilen model denklem Eş. 3'te verilmiştir.

$$k_{\text{model}} = 10^{-3}(5,7 - 0,513x_1 - 0,138x_2 - 0,25x_3 + 0,625x_1x_2 - 0,9x_1x_3 - 1,5x_2x_3 + 0,338x_1^2 + 0,488x_2^2 - 0,138x_3^2) \quad (3)$$

Model denkleminde sistem üzerinde hangi parametrenin daha etkili hangisinin daha az etkili olduğuna katsayıların mutlak değerine bakılarak karar verilir. Katsayılar ait negatif ve pozitif işaretler ise ilgili parametrenin sistemi hangi yönde etkilediğini gösterir. Eş. 3 incelendiğinde TIP miktarının (x_1) en yüksek katsayı ile en etkili parametre, HNO_3 konsantrasyonunun (x_2) ise en düşük katsayı ile en az etkili parametre olduğu görülmektedir. TIP miktarına ve HNO_3 konsantrasyonuna ait katsayıların negatif olması her iki parametrenin artışı ile elde edilen fotokatalizör ile 2,4D bozunma hızının düştüğünü ifade etmektedir. Yaşlandırma süresi de (x_3) 2,4D bozunma hızı üzerinde negatif yönde bir etkiye sahiptir. Parametrelerin ikili etkileri değerlendirildiğinde ise HNO_3 konsantrasyonu ve yaşlandırma süresinin ikili etkileşiminin (x_2x_3) bozunma hızına olan etkisi diğer parametrelerin ikili etkilerine göre daha yüksek ve azaltıcı yöndedir. TIP miktarı ve HNO_3 konsantrasyonu ikilisinin (x_1x_2) etkisi en az olup bozunma hızını artırıcı yöndedir. Bu durum artan TIP miktarıyla katalizör görevi gören asit ihtiyacının artmasıyla açıklanabilir.

3.3. Geliştirilen Model Denklemin İstatistiksel Analizi (Statistical Analysis of Developed Model)

Geliştirilen model denklemin istatistiksel açıdan anlamlılığı varyans (ANOVA) analiziyle incelenmiştir. Design-Expert programından alınan ANOVA tablosu Tablo 4'te gösterilmektedir.

Tablo incelendiğinde, model denklemin ait F değerinin 13,77 olması model denklemin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Model denklemin p değerinin 0,005 olması geliştirilen modelin %99,5 güvenilirlik seviyesinde olduğunu gösterir. Geliştirilen model denklemin determinasyon katsayısı (R^2) değeri ise 0,9612 olarak bulunmuştur. Elde edilen model denklemin uygunluğunu incelemek amacıyla, deneysel ve teorik bozunma oranları % hata değerleri kullanılarak kıyaslanmıştır. Deneysel olarak ve model denklemden elde edilen hız sabiti, k_1 , değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Tablo 5'te görüldüğü gibi ortalama hata değeri %3,07 olarak bulunmuştur. Tablo, en etkili parametrenin TIP miktarı olduğu göz önünde bulundurularak incelendiğinde, TIP miktarı (x_1) değerinin çok düşük ve çok yüksek olduğu eksenel noktalarda hata değeri en fazla %3,77 değerine ulaşmıştır. Yapılan ANOVA analizi ve hata değerleri beraber değerlendirildiğinde geliştirilen model denklemin, fotokatalizör üretim şartları ile bozunma hızı arasındaki ilişkiyi güzel bir şekilde ifade ettiği söylenebilir.

3.4. Proses Parametrelerinin Optimizasyonu (Optimization of Process Parameters)

Optimum proses parametrelerinin belirlenmesi için Design-Expert programı kullanılmıştır. Çekicilik fonksiyonları elde edilirken 2,4 D

Tablo 4. ANOVA Tablosu (ANOVA Table)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F-Değeri	P değeri
Model	0,00001791	9	0,00000199	13,77	0,005
Kalan	0,00000072	5	0,00000014		
Toplam	0,00001863	14			

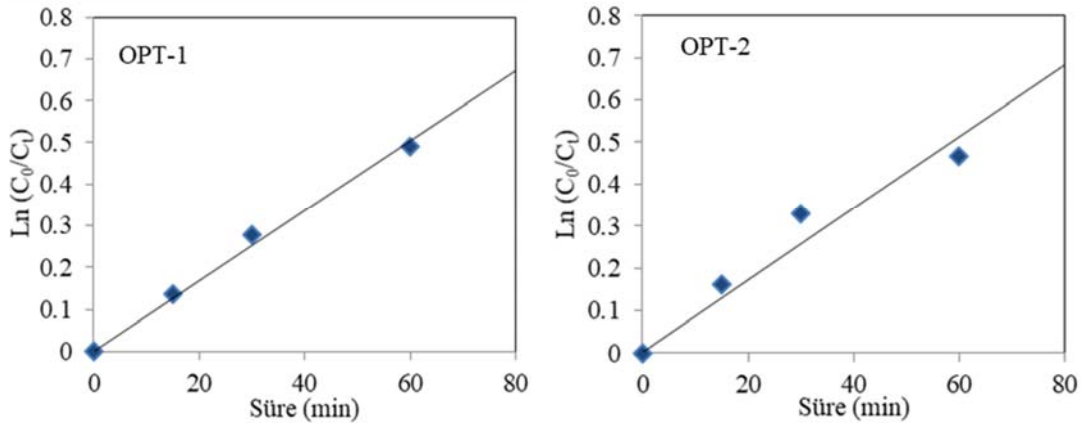
bozunma hız sabitinin (k) maksimum olması hedeflenmiştir. Box-Behnken tasarımı temelinde yapılan optimizasyonda TIP miktarının 10 mL ile 30 mL, HNO_3 'ün 0 M ile 3,6 M ve yaşlandırma süresinin 2 saat ile 28 saat arasında olduğu çalışma aralığında çalışılmıştır. Design-Expert tarafından önerilen çözümler arasında en yüksek çekicilik fonksiyonu değerine (1) sahip olan iki farklı optimum seçenek belirlenmiş ve bu belirlenen optimum şartlar altında üretilen TiO_2 (OPT-1 ve OPT-2) ile fotokatalitik bozunma deneyleri gerçekleştirilerek hız sabitleri bulunmuştur. Optimizasyon sonucu elde edilen OPT1 ve OPT2 numuneleri ile gerçekleştirilen 2,4 D bozunma deneyleri sonucu elde edilen zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafikleri (Şekil 3) ve Tablo 6'da verilen R^2 değerleri incelendiğinde bozunma kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood modeline uyduğu görülmektedir.

Elde edilen optimum proses parametreleri, bozunma deneyleri sonucu elde edilen hız sabitleri model sonuçları ile birlikte Tablo 6'da verilmiştir. Yapılan optimizasyon sonucu maksimum bozunma hız sabitlerine (0,0084 ve 0,0085 min^{-1}) ulaşılmıştır. Daha önce üretilen

15 adet numune arasından en yüksek bozunma hızını veren R2 numunesi (0,0074 min^{-1}) ile kıyaslandığında bozunma hızının ve veriminin yapılan optimizasyon ile ciddi ölçüde geliştirildiği görülmektedir. Elde edilen model denklem doğrultusunda optimum parametreler için verilen teorik bozunma hızı sabitleri (k), deneysel değerler ile karşılaştırılmış ve hata yüzdeleri OPT-1 ve OPT-2 için sırasıyla %4,9 ve %0,51 bulunmuştur (Tablo 6). Sandeep ve arkadaşlarının [39] 265 nm 11W ışık altında, ticari Degussa P25 ve Hombicat TiO_2 ile gerçekleştirdikleri 2,4D fotokatalitik bozunma çalışmasında hız sabitini sırasıyla 0,010 ve 0,0059 min^{-1} olarak bulmuşlardır. Çalışmada verilen değerler ile kıyaslandığında, bu çalışmada üretilen optimum TiO_2 numuneleri ile Hombicat TiO_2 'e göre daha iyi, Degussa P25'e göre ise kıyaslanabilir büyüklükte olduğu görülmektedir. Sandeep ve arkadaşlarının 4M asetik asit ve 24 saat yaşlandırma süresi ile hidrotermal yöntemle ürettikleri fotokatalizör ile elde edilen bozunma hız sabiti ise 0,0197 min^{-1} bildirilmiştir. Bu çalışmada ışık kaynağı olarak 365nm kullanıldığı göz önüne alındığında ise literature kıyasla oldukça yüksek bir fotokatalitik etkinlik elde edildiği görülmektedir. TiO_2 üretim

Tablo 5. Fotokatalitik bozunma hızı ve hata değerleri (Photocatalytic degradation rate and error values)

Deneme	x1 (mL)	x2 (M)	x3 (sa)	$k_{\text{deneysel}} (10^{-3} \text{min}^{-1})$	$k_{\text{model}} (10^{-3} \text{min}^{-1})$	Hata (%)
R1 (-1,0,-1)	10	1,8	2	5,70	5,76	1,10
R2 (0,-1,+1)	20	0	2	7,40	7,44	0,51
R3 (0,-1,-1)	20	0	2	5,20	4,94	5,05
R4 (-1,0,-1)	10	0	15	7,60	7,80	2,63
R5(0,+1,+1)	20	3,6	28	3,90	4,16	6,73
R6(-1,0,+1)	10	1,8	28	7,30	7,06	3,25
R7 (-1,+1,0)	10	3,6	1	6,30	6,54	3,77
R8 (+1,-1,0)	30	0	1	5,50	5,53	0,45
R9 (0,+1,-1)	20	3,6	2	7,70	7,66	0,49
R10 (0,0,0)	20	1,8	15	5,40	5,70	5,56
R11 (0,0,0)	20	1,8	15	6,20	5,70	8,06
R12 (0,0,0)	20	1,8	15	5,50	5,70	3,64
R13 (+1,0,-1)	30	1,8	2	6,30	6,28	0,40
R14 (+1,0,+1)	30	1,8	28	4,30	4,24	1,45
R15 (+1,+1,0)	30	3,6	15	6,70	6,50	2,99



Şekil 3. OPT-1 ve OPT-2 numuneleri ile elde edilen bozunma kinetiği grafikleri
(Graphs of degradation kinetics obtained with the OPT1 and OPT2 samples)

Tablo 6. Optimum TiO_2 üretim parametreleri, deneysel ve kinetik model sonuçları
(Optimum TiO_2 production parameters, results of experimental and kinetic model)

	TIP (mL)	HNO_3 (M)	Yaşlandırma (saat)	$k_{\text{model}} (10^{-3} \text{min}^{-1})$	$k_{\text{deneysel}} (10^{-3} \text{min}^{-1})$	Hata (%)	R^2
OPT-1	24,08	3,53	2,29	7,99	8,40	4,90	0,993
OPT-2	10,33	0	19,51	8,46	8,50	0,51	0,932

parametrelerinin optimize edilmesi ile asit miktarı kullanımı sıfıra indirilerek ya da yaşlandırma süresi düşürülerek oldukça yüksek fotokatalitik etkinlik sağlanmıştır.

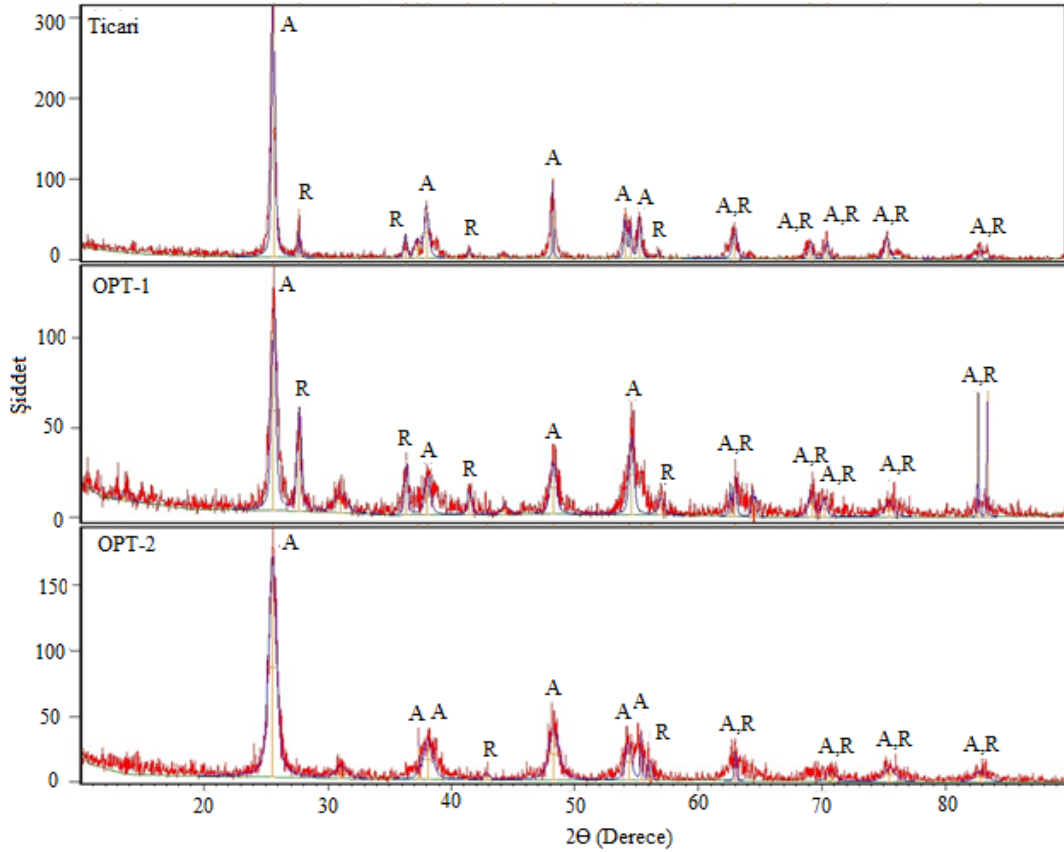
3.5. Optimum TiO₂ Numunelerinin Karakterizasyonu (Characterization of Optimum TiO₂ Samples)

Optimum şartlarda üretilen TiO₂'in kristal yapısı, boyutları incelenmiş, zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Evonik firmasından temin edilmiş ticari Degussa P25 TiO₂ ile karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir (Şekil 4, Tablo 7).

Şekil 4'te görüldüğü üzere A ve R harfleri TiO₂'in anataz ve rutil formlarını ifade etmektedir. Ticari TiO₂ ve optimum şartlarda üretilen TiO₂'ler bünyelerinde anataz ve rutil fazlarını birlikte barındırmaktadır. Her üçü de büyük oranda anataz ve bir miktar rutil faz içermektedir.

Zeta potansiyel yüzey yük yoğunluğu ile ilgili bir parametre olup; büyüklüğü, nanopartikülün potansiyel stabilitesini gösterir. Süspansiyondaki tüm partiküller büyük bir negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahipse, bunlar birbirlerini itme eğiliminde olacak ve partiküller bir araya gelerek toplanmayacaktır. Zeta potansiyeli +30 mV'den daha pozitif veya -30 mV'den daha fazla negatif olan

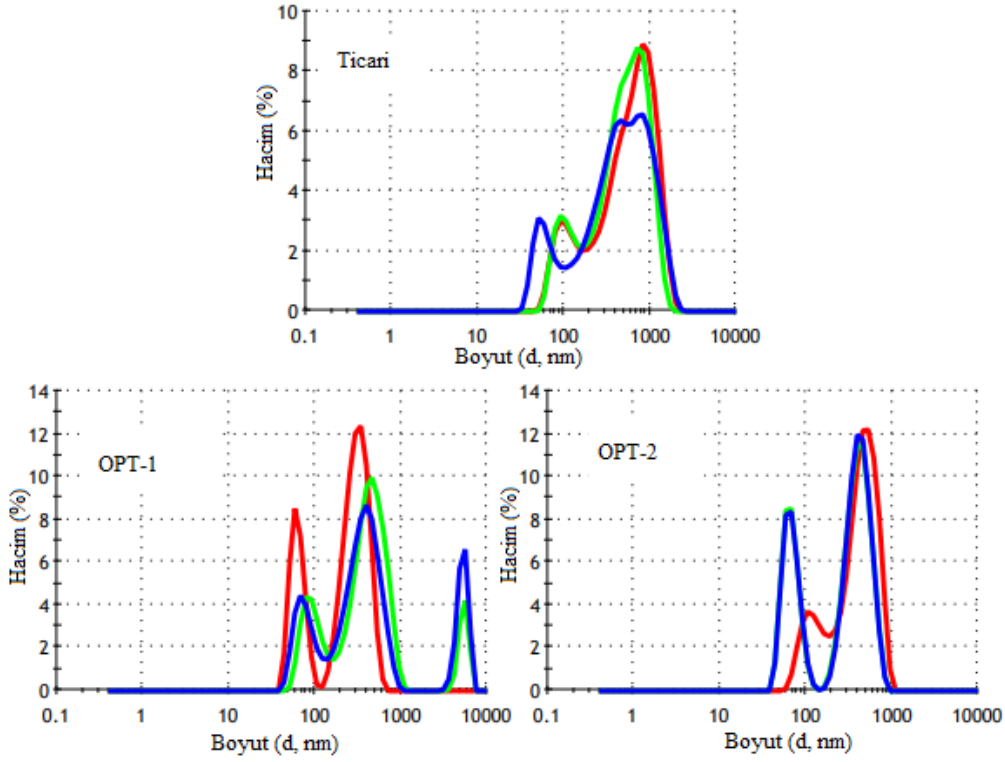
partiküller normal olarak kararlı kabul edilir [40]. Malvern Panalytical Zetasizer cihazı kullanılarak elde edilen zeta potansiyeli değerleri 30 mV'un üzerinde olduğundan (Tablo 7) OPT-1 ve OPT-2 numunelerinin kararlı olduğu söylenebilir. Ayrıca aynı cihazdan elde edilen hacimsel boyut dağılım grafikleri Şekil 5'te verilmiştir. Boyut dağılım analizleri üç tekrarlı yapılmış ve her analiz sonucu şekilde farklı bir renkle gösterilmiştir (Şekil 5). Tablo 7'de yer alan boyut değerleri incelendiğinde optimum şartlarda üretilen fotokatalizörlerin ticari olanla kıyaslanabilir boyutlarda olduğu görülmektedir. Ancak her üç numune için de boyut ölçümleri yüksek değerlerde elde edilmiştir. Analiz sırasında numuneler sıvı içerisinde iyi dağılmadığından bireysel partikül boyutu yerine kümeleşmiş partiküllerin boyutları ölçümlenmiş ve yüksek değerler elde edilmiştir. Ticari TiO₂ için spesifik yüzey alanının 50 m²/g civarında olduğu bilinmektedir [41]. OPT-1, ticari TiO₂ ile benzer yüzey alanına sahip olup, OPT-2'nin yüzey alanı diğerlerine göre biraz daha fazladır (Tablo 7). Yüzey alanının büyük olması, reaktif moleküllerin tutunması için daha fazla aktif yüzey sağladığından fotokatalitik bozunma reaksiyonları için tercih edilen bir özelliktir. Lin ve arkadaşları [42], yüzey alanları farklı yedi farklı TiO₂ kullanarak 2-klorofenol'un fotokatalitik oksidasyonunun reaksiyon kinetiğini inceledikleri çalışmada, en yüksek reaksiyon hızını en büyük yüzey alanına sahip TiO₂ ile elde ettiklerini belirtmişlerdir.



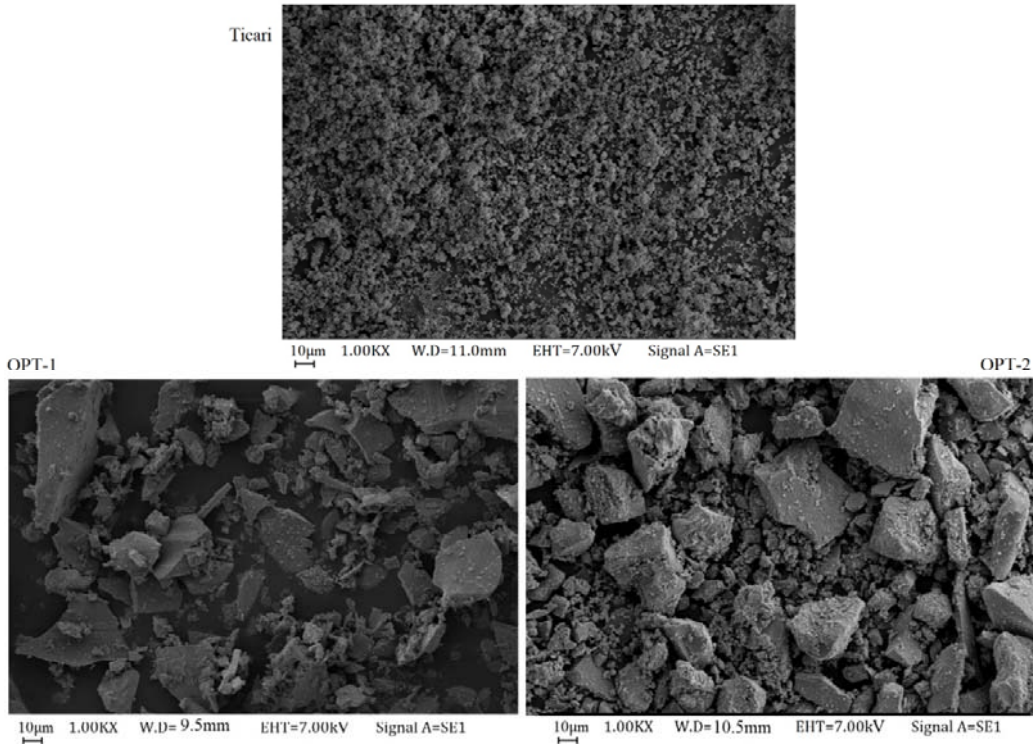
Şekil 4. Ticari (Degussa P25) ve optimum TiO₂ numunelerinin XRD görüntüleri
(XRD Patterns of commercial Degussa 25 and optimum TiO₂ samples)

Tablo 7. Optimum TiO₂ numunelerinin zeta potansiyeli, boyut ve BET yüzey alanı
(Zeta potential, size, BET surface area of optimum TiO₂ samples)

	Zeta Potansiyeli (mV)	Boyut (d.nm)	BET Yüzey alanı (m ² /g)
Ticari TiO ₂	-21,8	258,8	63,101
OPT-1	-37,7	307,8	60,657
OPT-2	-34,7	361,3	91,223



Şekil 5. Ticari (Degussa P25) ve optimum TiO_2 numunelerinin boyut dağılım grafikleri
(Particle size distribution graphs of commercial Degussa 25 and optimum TiO_2 samples)



Şekil 6. Ticari (Degussa P25) ve optimum TiO_2 numunelerinin SEM görüntüleri
(SEM images of commercial Degussa 25 and optimum TiO_2 samples)

Sentez sırasında asit kullanımının karakterizasyon üzerine etkisi değerlendirildiğinde, Ramazani ve arkadaşları [43] yaptıkları çalışmada asit miktarının artmasıyla partikül boyutunun arttığını

bildirmiştir. OPT-1'de asit konsantrasyonu OPT-2'ye göre daha fazla olduğu halde partikül boyutunun daha az olması OPT-2 de yaşlandırma süresinin fazla olması ile ilişkilendirilebilir. Shanini ve

arkadaşları [41] sol jel yöntemi ile sentezledikleri TiO₂ için aynı sıcaklıkta yaşlandırma süresinin artması ile partikül boyutunun arttığını raporlamışlardır. Bu durumda yaşlandırma süresinin partikül boyutuna olan etkisinin asit konsantrasyonunun etkisinden fazla olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, OPT-1 numunesinde ortalama boyut daha küçük olsa da Şekil 5 incelendiğinde yapıda büyük partiküllerin varlığı da görülmektedir. Şekil 6'da Ticari TiO₂, OPT-1 ve OPT-2'ye ait SEM görüntüleri yer almaktadır. 1000 kat büyütme oranı kullanılarak elde edilen görüntülerden ticari TiO₂'in partikül boyutunun OPT-1 ve OPT-2'ye göre daha küçük olduğu ve homojen dağıldığı görülmektedir. Bu sonuç Tablo 7'de verilen boyut ölçümleri ile örtüşmektedir. Ayrıca OPT-1 ve OPT-2 TiO₂ numunelerinde boyutların homojen olmadığı görülmektedir. Bu durum kalsinasyon sırasında sinterleşmiş şekilde elde edilen numunelerin yeterince öğütülememiş olmasıyla açıklanabilir. Şekil 5'teki boyut dağılımları ile uyumlu olarak OPT-1 numunesinde partikül boyutunun oldukça küçük olduğu ancak yapıda büyük toplanmış partiküllerin olduğu açıkça görülmektedir.

4. Simgeler (Symbols)

R	: Deneme
R ²	: Korelasyon katsayısı
n ₀	: Merkezde tekrarlanan deney sayısı
k'	: Tepkime hız sabiti
k	: Fotokatalitik bozunma hız sabiti
r _R	: Tepkime hızı
t	: Tepkime süresi

5. Sonuçlar (Conclusions)

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi uygulanarak on beş adet TiO₂ sentezi yapılmış ve elde edilen fotokatalizörler 2,4 Difenoksiasetik asitin fotokatalitik bozunma deneylerinde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Farklı TIP miktarı, asit (HNO₃) konsantrasyonu ve yaşlandırma süresi ile üretilen TiO₂ ile yapılan deneyler sonucu elde edilen 2,4 D bozunma hızları Design-Expert programına aktarılarak üretim parametreleri ile bozunma kinetiği arasındaki ilişkiyi veren model denklem geliştirilmiştir. Geliştirilen model denklemin istatistiksel açıdan anlamlılığı ANOVA analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05'den küçük bulunan p değeri ile modelin %95 üzerine anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır. Bozunma hızını etkileyen en etkili üretim parametresinin 0,513 katsayısıyla TIP miktarı, daha sonra 0,250 katsayısı ile yaşlandırma süresi ve son olarak 0,138 katsayısı ile asit miktarı olduğu belirlenmiştir. Design Expert programı kullanılarak yapılan optimizasyon sonucu asitin kullanıldığı ve kullanılmadığı durum olmak üzere iki farklı optimum proses şartı belirlenmiştir. OPT-1 olarak isimlendirilen ilk optimum durumda TIP miktarı: 24,08 mL, HNO₃ konsantrasyonu 3,53 M ve yaşlandırma süresi 2,29 saat; OPT-2'de ise TIP miktarı 10,33mL, HNO₃ konsantrasyonu 0 M ve yaşlandırma süresi 19,51 saat olarak belirlenmiştir. Bu parametreleri doğrulamak amacıyla belirlenen optimum şartlarda TiO₂ sentezlenip fotokatalitik bozunma deneylerinde kullanılmış en yüksek bozunma verimi (yaklaşık %80) ve hızları 0,0084 ve 0,0085 min⁻¹ elde edilmiştir. Optimum şartlarda üretilen TiO₂ fotokatalizörlerinin yüzey alanı ve boyut analizleri yapılmış, ticari TiO₂ ile benzer özellikte olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, belirlenen optimum şartlarda sol jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ ile 2,4D pestisiti etkili bir şekilde fotokatalitik olarak bozundurulmuştur.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2016-07-01-YL07 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Hess F.D., Herbicide Effects on Plant Structure, Physiology and Biochemistry, Pesticide Interactions in Crop Production: Beneficial and Deleterious Effects, Boca Raton: CRC Press, Florida, 75, 198–207, 1993.
- Viertel K., Hess D. Shoot tips of wheat as an alternative source for regenerable embryogenic callus cultures, Plant Cell Tiss Organ Cult, 44, 183–188, 1996.
- Qurratu A., Reehan A., A review of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Derivatives: 2,4-D Dimethylamine Salt and 2,4-D Butyl Ester, International Journal of Applied Engineering Research (ISSN 073-4562), 11 (19), 9946-9955, 2016.
- Ekberli İ., Kars N. 2,4-D (Diklorofenoksiasetik Asit) Herbisiti Uygulanan Kil ve Kum Bünyeli Toprakta Katalaz Aktivitesi ve Kinetiğinin İncelenmesi, Anadolu Tarım Bilim. Derg., 27 (2), 89-100, 2012.
- Gervais, J., Luukinen, B., Buhl, K., Stone, D. 2008. 2,4-D Technical Fact Sheet. National Pesticide Information Center. Oregon State University Extension Services. <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/2,4-DTech.html>. Yayın tarihi Kasım 2008. Erişim tarihi Temmuz 2022.
- Ahmad T., Rafatullah M., Ghazali A., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., Removal of Pesticides from Water and Wastewater by Different Adsorbents: A Review, Journal of Environmental Science and Health, Part C, 28 (4), 231-271, 2010.
- Marican A., Durán-Lara E.F., A review on pesticide removal through different processes, Environ Sci Pollut Res, 25, 2051–2064, 2018.
- Porto A. L. M., Melgar G. Z., Kasemodel M. C., Nitschke M., Biodegradation of Pesticides, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2011.
- Saleh I.A., Zouari N., Al-Ghouti M.A., Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches, Environmental Technology & Innovation, 19, 101026, 2020.
- Tandoğan B., Eker Şanlı G., Removal PCBs in soil using of H₂O₂ during UVA applications, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 36 (2), 779-792, 2021
- Khan S.H., Pathak B., Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 13, 100290, 2020.
- Vaya D., Suroli P.K., Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview, Environmental Technology & Innovation, 20, 101128, 2020.
- Hadei M., Mesdaghinia A., Nabizadeh R. et al. A comprehensive systematic review of photocatalytic degradation of pesticides using nano TiO₂, Environ Sci Pollut Res, 28, 13055–13071, 2021.
- Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., Titanium dioxide photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1, 1–21, 2000.
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, Surface Science Reports, 63, 515-582, 2008.
- Uçan Köysüren H., Nagehan Köysüren Ö., Preparation of polyvinyl alcohol composite nanofibers and solid-phase photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 33 (4), 1411-1418, 2018.
- Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A review, Water Research, 44 (10), 2997-3027, 2010.
- Lazar M.A., Varghese S., Nair S.S, Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates, Catalysts, 2 (4), 572-601, 2012.
- Anandan S., Ikuma Y., Niwa K., An Overview of Semi-Conductor Photocatalysis: Modification of TiO₂ Nanomaterials, Solid State Phenomena, 162, 239-260, 2010.
- Barakat A.M., Kumar R., Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles Degradation of Pollutants in Wastewater, Degradation of Pollutants in Wastewater Springer Cham, New York, A.B.D., 2016.
- Dogu D., Karakas G., Methylene blue degradation on praseodymium-doped titanium dioxide photocatalyst, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (2), 859-869, 2019.
- Ibhadon A. O., Fitzpatrick P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, Catalysts, 3 (1), 189-218, 2013.
- Akpan U. G., Hameed B. H., Photocatalytic Degradation of 2,4 D by Ca-Ce-W-TiO₂ Composite Photocatalyst, Chemical Engineering Journal, 173, 369-375, 2011.

24. Abdennouri M., Baala, M., Galadi, A., Makhfouk, M. E., Bensitel, M., Nohair, K., Sadiq, M., Boussaous, A., Barka, N., Photocatalytic degradation of pesticides by TiO₂ and Titanium pillared purified clays, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (1), 313-318, 2011.
25. Abdennouri M., Elhalil A., Farnane M., Tounsad, H., Mahjoubi F.Z., Elmourbarki R., Sadiq M., Khamar L., Galadi A., Baala M., Bensitel M., El Hafiane Y., Smi, A., Barka N., Photocatalytic degradation of 2,4 D and 2,4 DP herbicides on Pt/ TiO₂ nanoparticles, *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 485-493, 2015.
26. Ayala S. L., Rincon M. E., Quiroz Alfaro M. A., Bandala E. R., Mendez Rojas M. A., Castano V.M., Nanocrystalline titania xerogels doped by metal precursors in the photocatalytic degradation of 2,4 D sodium salts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 311, 166-175, 2015.
27. Okçu G. D., Pakdil N. B., Ökten H. E., Yağcı A., A Box-Behnken design (BBD) optimization of the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using TiO₂/H₂O₂, *Desalination and Water Treatment*, 123, 188-195, 2018.
28. Zulfıqara M., Fakhru M., Samsudina R., Sufiana S., Modelling and optimization of photocatalytic degradation of phenol via TiO₂ nanoparticles: An insight into response surface methodology and artificial neural network, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 384, 112039, 2019.
29. Moztahida M., Lee D.S., Photocatalytic degradation of methylene blue with P25/graphene/polyacrylamide hydrogels: Optimization using response surfacemethodology, *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123314, 2020.
30. Kumar A., Pandey G., Different Methods Used for the Synthesis of TiO₂ Based Nanomaterials: A Review, *American Journal of Nano Research and Applications*, 6 (1), 1-10, 2018.
31. Gökçe B., Taşgetiren S., Kalite için Dency Tasarımı, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6, 71-83, 2009.
32. Purcar V., Raditoiu V., Dumitru A., Nicolae C.A., Frone A.N., Anastasescu M., Raditoiu A., Raduly M.F., R.A. Gabor, Caprarescu S., Antireflective coating based on TiO₂ nanoparticles modified with coupling agents via acid-catalyzed sol-gel method, *Applied Surface Science*, 487, 819-824, 2019.
33. Leyva-Porras C., Toxqui-Teran A., Vega-Becerra O., Miki-Yoshida M., Rojas-Villalobos M., García-Guaderrama M., Aguilar-Martínez J.A., Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 627-636, 2015.
34. Shanini S., Askari M., Sadrezaad S. K., Gel- Sol Synthesis and Aging Effect on Highly Crystalline Anatase Nanopowder, *Bull. Mater. Sci.*, 34 (6), 1189-1195, 2011.
35. Ohtani B., Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 16 (5), 1788-1797, 2014.
36. Soltani-Nezhad F., Saljooqia A., Mostafavi A., Shamspur T., Synthesis of Fe₃O₄/CdS-ZnS nanostructure and its application for photocatalytic degradation of chlorpyrifos pesticide and brilliant green dye from aqueous solutions, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189 (022), 109886, 2019.
37. Luna-Sanguino G., Ruiz-Delgado A., Tolosana-Moranchel A., Pascual L., Malato S., Bahamonde A., Fardalos M., Solar photocatalytic degradation of pesticides over TiO₂-rGO nanocomposites at pilot plant scale, *Science of the Total Environment*, 737, 140286, 2020.
38. Badr Y., Abd El-Wahed M. G., Mahmoud M. A., Photocatalytic Degradation of Methyl Red Dye by Silica Nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 245-253, 2018.
39. Sandeep S., Nagashree K.L., Maiyalagan T., Keerthiga G., Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid – A comparative study in hydrothermal TiO₂ and commercial TiO₂, *Applied Surface Science*, 449, 371-379, 2018.
40. Malvern Instrument, Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes, https://www.materials-talks.com/wp-content/uploads/2017/09/mrk654-01_an_introduction_to_zeta_potential_v3.pdf. Access date: July 2022.
41. Ohtani, B., Prieto-Mahaney O. O., Li D., Abe R., What is Degussa (Evonik) P25 Crystalline Composition Analysis, Reconstruction from Isolated Pure Particles and Photocatalytic Activity Test, SP-3 3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, Glasgow UK, 179-182, 12-15 April, 2010.
42. Lin H., Huang C.P., Li W., Ni C., Shah S. I., Tseng Y. H., Size Dependency of Nanocrystalline TiO₂ on Its Optical Property and Photocatalytic Reactivity Exemplified by 2-Chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68 (1-2), 1-11, 2016.
43. Ramazani M., Farahmandjou M., Firoozabadi T. P., Effect of Nitric Acid on Particle Morphology of the Nano- TiO₂, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 (2), 115-122, 2015.