



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



Polivinil borat/TiO₂ nanokompozitlerin UVA ve doğal güneş ışığı altındaki fotokataliz uygulaması

Hafize Nagehan Köysüren*

Ahi Evran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, 40100, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-7115-2250

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 24 Mayıs 2018
Revize gönderi 30 Ekim 2018
Kabul 10 Ocak 2019
Online 16 Mart 2019

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.426920

Anahtar kelimeler:

Fotokatalitik etkinlik,
Polivinil borat,
Titanyum dioksit,
UVA radyasyonu,
Doğal güneş ışığı

ÖZET

Polivinil borat (PVB)/titanyum dioksit (TiO₂) nanokompozitler, polivinil alkol ve borik asit'in TiO₂ nanoparçacık varlığında çapraz bağlanma reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Ağırlıkça %0, 10, 20 ve 30 oranında TiO₂ nanoparçacık içeren nanokompozitler elde edilmiştir ve hazırlanan nanokompozitlerin fotokatalitik etkinliği metilen mavisinin sudaki çözeltisinin UVA ışığı ve doğal güneş ışığı altındaki bozunumu ile ayrı ayrı çalışılmıştır. TiO₂ katkısı ile PVB'nin fotokatalitik etkinliği artmıştır. En yüksek fotokatalitik etkinlik, ağırlıkça %30 oranında TiO₂ içeren nanokompozit ile elde edilmiştir. FTIR analizi ile nanokompozitin kimyasal yapısı incelenmiştir. FTIR analizi ile, PVB ve TiO₂ içeren PVB nanokompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği gösterilmiştir. SEM ve TEM analizleri ile nanokompozitlerin morfolojisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. TiO₂ nanoparçacıklarından oluşan 100 nm civarında kümeler TEM görüntülerinde gözlenmiştir.

Photocatalysis application of polyvinyl borate/TiO₂ nanocomposites under UVA and natural sun lights

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 May 2018
Revised form 30 October 2018
Accepted 10 January 2019
Available online 16 March 2019

Research Article

DOI: 10.30728/boron.426920

Keywords:

Photocatalytic activity,
Polyvinyl borate,
Titanium dioxide,
UVA irradiation,
Natural sun light

ABSTRACT

Polyvinyl borate (PVB)/titanium dioxide nanocomposites were synthesized through the crosslinking reaction of polyvinyl alcohol and boric acid in the presence of TiO₂ nanoparticles. Nanocomposites containing 0, 10, 20 and 30 wt.% TiO₂ nanoparticles were obtained and the photocatalytic activity of the prepared nanocomposites was studied by the degradation of methylene blue in aqueous solution under UVA light and natural sun light, separately. The photocatalytic activity of PVB increased with TiO₂ contribution. The highest photocatalytic activity was obtained with the nanocomposite containing 30 wt.% TiO₂. The chemical structure of the nanocomposite was investigated by FTIR analysis. FTIR analysis reveals that PVB and TiO₂-containing PVB nanocomposites were successfully synthesized. Morphology of the nanocomposites was studied in detail by SEM and TEM analyses. TiO₂ aggregates of about 100 nm were observed on TEM images.

1. Giriş (Introduction)

Tekstil, kağıt, deri ve kozmetik sektörü başta olmak üzere endüstri, üretim proseslerinde önemli miktarda su tüketmekte ve önemli miktarda organik boya içeren atıksu deşarj etmektedir. Organik boyalar, düşük derişimde bile suyu çevreye ve insan sağlığına zararlı hale getirmektedir. Bu nedenle, organik boyaların sudan uzaklaştırılması önem arz etmektedir [1-4]. Atıksu arıtım yöntemleri arasında bulunan, biyolojik arıtım yöntemi, süspansiyon gideriminde etkili olmasına rağmen çoğunlukla boya renginin giderilmesinde etkisizdir. Kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve fotokatalitik

oksidasyon proseslerini içeren fiziko-kimyasal arıtım yöntemi, atıksu arıtımında boya renginin giderilmesi için biyolojik arıtım yöntemine göre etkili bir alternatif olduğu tespit edilmiştir [4]. Yarıiletken fotokatalizör kullanımına dayalı fotokatalitik oksidasyon prosesi, hem su hem de atmosfer ortamındaki organik kirleticilerin parçalanması için etkin bir araç olarak gerçekten ilgi çekmektedir [5]. Etkili fotokatalizörlerin sayısı azdır ve titanyum dioksit, biyolojik ve kimyasal kararlılığı, UV ışığı ve doğal güneş ışığı altındaki yüksek fotokatalitik etkinliği, geridönüşümlü olması ve düşük maliyeti nedeniyle 1972 yılından günümüze kadar fotokatalitik çalışmalarda yoğun bir şekilde yer almaktadır [1,5-7].

*Sorumlu yazar: hkoysoyren@gmail.com

TiO₂ fotokatalizörün yasak bant aralığı 3 ile 3,2 eV aralığındadır. TiO₂ fotokatalizörü, 400 nm dalga boyu değerinin altında UV ışığına ya da doğal güneş ışığına maruz kaldığında, katalizörün değerlilik bandında bulunan bir elektron uyarılarak boş iletim bandına geçmekte ve beraberinde değerlilik bandında elektron boşluğu oluşturmaktadır. İletim bandındaki serbest elektron (e⁻) ve değerlilik bandındaki elektron boşluğu (h⁺), fotokatalitik bozunmaya neden olan aktif radikallerin oluşmasına neden olmaktadır. Her iki yük taşıyıcı (e⁻ ve h⁺), fotokatalizör yüzeyine hareket eder ve yarıiletken yüzeyine tutunan moleküller ile reaksiyona girer. İletim bandına uyarılan serbest elektron (e⁻), indirgenme reaksiyonu ile oksijeni süperoksit ve hidroperoksit radikallerine; değerlilik bandındaki elektron boşluğu (h⁺) ise yükseltgenme reaksiyonu ile suyu hidroksil radikallerine çevirmektedir. Oluşan aktif radikaller (süperoksit, hidroperoksit ve hidroksil radikalleri), TiO₂ fotokatalizörü ile temas eden boya ve benzeri organik maddeleri karbon dioksit ve su moleküllerine ayrıştırarak bozunmasına neden olmaktadır [1,6].

TiO₂ destekli fotokatalitik oksidasyon prosesinin en büyük dezavantajlarından biri, büyük ölçekli arıtım sistemlerinde kullanımının kısıtlı olmasıdır. Sadece TiO₂ nanoparçacıklarından oluşan fotokatalizör, fotokatalitik oksidasyon tepkimesini takiben atıksudan ayırım ve geri kazanım işlemleri gerektirir [1]. Ayrıca, ekosistem ve insan sağlığı üzerindeki etkileri nedeniyle TiO₂ benzeri nanoparçacıkların içme suyu ve sulama suyunda tek başına kullanımında sınırlamalar bulunmaktadır. Fotokatalizör nanoparçacıklarının polimer benzeri matrisler içerisinde tutturularak kompozit halinde kullanımı, TiO₂'nin atıksudan ayırım ve geri kazanım işlemlerinin gerekliliğini ortadan kaldırmakta ve ekotoksikite problemlerini azaltmaktadır [5]. Son yıllarda atıksu arıtımında boya giderimi üzerine yapılan çalışmalarda, TiO₂ fotokatalizörün polimer matrisle tutturularak kullanımının önemine dikkat çekilmiştir. Literatürde, polidisiklopentadien/TiO₂ [8], düşük yoğunluklu polietilen/TiO₂ ve yüksek yoğunluklu polietilen/TiO₂ [7], selüloz/TiO₂ [9], poli(metil metakrilat)/TiO₂ [5], hidroksiapetit/poliakrilat/TiO₂ [10], politetrahidrofuran-üretan dimetakrilat/TiO₂ [11], polipirol/TiO₂ [12] ve poli(3-heksiltiyofen)/TiO₂ [13] kompozit sistemlerinin fotokatalitik etkinliği çalışılmıştır. Belirtilen polimer matrislerindeki TiO₂ fotokatalizörünün fotokatalitik etkinliği, model boyanın su ortamında bozunması ile tespit edilmiştir.

Atıksu arıtımında boya renginin giderilmesi için TiO₂'nin fotokatalizör olarak kullanılmasının bir başka dezavantajı vardır. Fotolitik yükseltgenme sonucu iletim bandına geçen elektronun, değerlilik bandındaki elektron boşluğuna geri dönmesi, yani oluşan elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesi, fotokatalitik bozunum için gerekli olan aktif radikallerin oluşumunu engellemektedir. Bu olay, TiO₂'nin fotokatalizör olarak araştırma ve uygulama potansiyelini kısıtlamaktadır [14,15]. TiO₂'yi çeşitli organik ve inorganik maddelerle birleştirmek,

fotolitik yükseltgenme ile oluşan serbest yük taşıyıcılarının tekrar birleşmesini engelleyerek fotokatalitik etkinliği iyileştirme potansiyeline sahiptir [1]. Organik maddelere örnek olarak, grafen oksit kompozit yapısı içerisinde TiO₂ fotokatalizör ile birleştirilerek, fotolitik yükseltgenme ile oluşan elektronların değerlilik bandına dönmelerini engelleyen transfer kanalları oluşturulmuştur [16]. Karbon fiber yüzeyine TiO₂ kaplanarak, fotokatalizörün serbest yük taşıyıcılarının tekrar birleşme hızı azaltılmıştır ve ışık absorpsiyon kabiliyetinin gelişmesi sağlanmıştır [17]. Ayrıca, karbon nanotüp/TiO₂ kompozit yapısı ile fotokatalitik etkinliğe katkı sağlanmıştır [18]. Organik malzemelere alternatif olarak, titanyum dioksit, SiO₂ [19], MoS₂ [20], BiO₃ [21], WO₃ [22], Bi₂S₃ [23], Cu₂S [24] ve ZnO [25] ile birleştirilerek fotolitik yükseltgenme ile oluşan elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşme hızı azaltılmış ve TiO₂'nin fotokatalitik etkinliği iyileştirilmiştir. Belirtilen metal oksit'lere ek olarak bor oksit (B₂O₃), TiO₂ üzerine kaplanarak [26] ya da katkılanarak [27] fotokatalitik etkinliğin iyileşmesi sağlanmıştır.

Polivinil borat (PVB), zincir yapısında bor oksit (B₂O₃) fonksiyonel grupları içeren çapraz bağlı bir polimerdir [28,29]. Çevre dostu ve ucuz bir polimer olan polivinil alkol'ün (PVA) borik asit ile çapraz bağlanması, PVA'nın mekanik ve ısıl özelliklerini ve neme karşı olan direncini artıran bir yaklaşımdır [30]. PVB, fotolitik bozunmaya karşı olan direnci ve uzun süreli proseslerde gösterdiği mekanik kararlılığı ile TiO₂ fotokatalizör için uygun bir matris malzemesi olabilir [14,30]. Destek malzemesi olmasının yanı sıra B₂O₃'ün TiO₂ ile birleştirilmesi, katalizörün fotokatalitik etkinliğini geliştirmiştir [26,27,31]. Bu çalışmada, TiO₂ nanoparçacıkları PVB matris içerisinde sentez sırasında tutturulmuştur. Hazırlanan nanokompozitlerin fotokatalitik etkinliği, model boyanın fotokatalitik bozunumunun incelenmesi ile çalışılmıştır.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

PVB ve PVB/TiO₂ nanokompozitler, polivinil alkol ve borik asit'in çapraz bağlanma reaksiyonu ile sentezlenmiştir [28,29,31]. PVB/TiO₂ nanokompozitlerin sentezinde, PVB sentezinden farklı olarak çözelti ortamına TiO₂ nanoparçacıklar eklenmiştir. Polivinil borat (PVB) sentezi için Sigma-Aldrich'den temin edilen polivinil alkol (PVA) ve borik asit (H₃BO₃) kullanılmıştır. PVB nanokompozit içerisinde fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂ nanoparçacıkları (anataz, <25 nm) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Metilen mavisi (Sigma-Aldrich), fotokatalitik etkinlik deneyleri için model boya olarak kullanılmıştır. PVB sentezi, 1,4:1 B-OH:PVA-OH mol oranı ile gerçekleştirilmiştir. B-OH:PVA-OH mol oranına uygun miktarda PVA, 50 ml distile su içerisinde 80°C'de 1 saat karıştırılarak çözülmüştür. Belirtilen mol oranına uygun borik asit, oda sıcaklığında sabit karıştırma ile 50 ml distile su içinde çözülerek hazırlanan PVA çözeltisine eklenmiştir ve

yarım saat süre ile karıştırılmıştır. Çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu oluşan jel yapı, 120°C'de fırında kurutulmasının ardından PVB film olarak elde edilmiştir [28,29]. PVB'ye ek olarak, içerisinde ağırlıkça %10, 20 ve 30 oranında TiO₂ içeren nanokompozitler sentezlenmiştir. PVB/TiO₂ nanokompozit sentezi için PVA çözeltisine TiO₂ nanoparçacıkları eklenmiştir ve manyetik karıştırma uygulanmıştır. Hazırlanan PVA-TiO₂ çözeltisine borik asit çözeltisi eklenerek kompozit jel yapı elde edilmiştir. 120°C'de gerçekleştirilen kurutma işlemi takiben PVB/TiO₂ nanokompozitler film halinde elde edilmiştir.

PVB ve PVB/TiO₂ nanokompozitlerin karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Geçirimsiz Elektron Mikroskopisi (TEM) ve UV spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi ile PVB sentezinin başarısı ve TiO₂ nanoparçacıklarının PVB matrisi içerisindeki varlığı ispatlanmaya çalışılmıştır. PVB ve ağırlıkça %20 oranında TiO₂ içeren PVB/TiO₂ nanokompozitin FTIR spektrumları, Nicolet 380 (Thermo Scientific) spektrometresi ile 4000 ve 400 cm⁻¹ aralığında 2 cm⁻¹ çözünürlükte elde edilmiştir. SEM ve TEM analizleri ile TiO₂ nanoparçacıklarının matrisi içerisindeki dağılımı araştırılmıştır. İçerisinde ağırlıkça %10 ve 30 oranında TiO₂ içeren PVB/TiO₂ nanokompozitlerin yüzey yapısı QUANTA 400F model alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ile incelenmiştir. SEM analizi öncesi numuneler Au-Pd ile kaplanmıştır. SEM analizine ek olarak, ağırlıkça %10 ve 30 oranında TiO₂ içeren nanokompozitlerin morfolojik incelenmesi için FEI-Tecnaı G2 Spirit Biotwin model geleneksel transmisyon elektron mikroskopu (CTEM) kullanılmıştır. TEM analizi için film numuneler öğütülerek toz elde edilmiştir. Toz formundaki numuneler karbon kaplı bakır izgaraların üzerinde tutturulmuştur.

PVB ve PVB/TiO₂ nanokompozitlerin fotokatalitik etkinlikleri, model boya olarak seçilen metilen mavisinin UVA ışığı ve doğal güneş ışığı altındaki bozunumunun izlenmesi ile değerlendirilmiştir. Hazırlanan numuneler, metilen mavisinin sudaki çözeltisine (10 mg/L) batırılarak, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için yarım saat boyunca karanlıkta tutulmuştur. Metilen mavisi çözeltisi içerisindeki numuneler, 400-320 nm dalgaboyu aralığında 12 W'lık UVA lambası ile sağlanan UV ışığına maruz bırakılmıştır. Aynı numunelerin fotokatalitik etkinliği doğal güneş ışığı ile de incelenmiştir. Deneyler, güneş şiddeti dalgalanmalarının en az olduğu saat 10:00 ile öğleden sonra 3:00 arasında literatüre uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir [32]. Belirli zaman aralıklarında, boya çözeltisinden örnek alınarak, UV spektroskopisi (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-VIS) ile metilen mavisinin çözelti derişimi belirlenmiştir. Alınan örnek tekrar çözelti ortamına eklenerek, UVA ışığı ve doğal güneş ışığı uygulanmasına devam edilmiştir.

Metilen mavisinin fotokatalitik bozunumu, C_t/C_0 eşitliğinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu eşitlikte

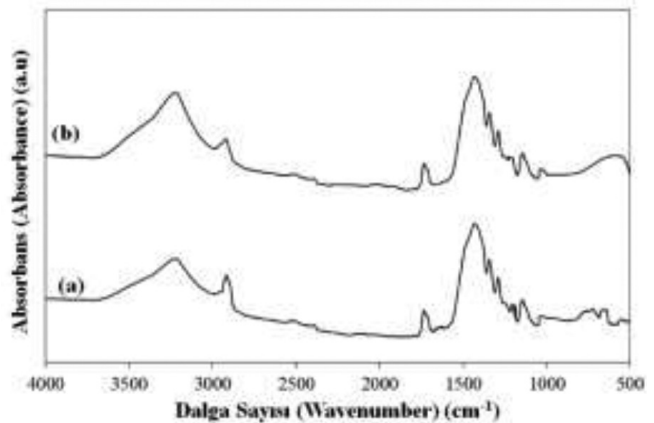
C_0 , metilen mavisinin başlangıç derişimini ve C_t ise metilen mavisinin UVA ışığına ve doğal güneş ışığına maruz kaldıktan sonraki derişimini ifade etmektedir [33]. Tüm boya bozunum deneyleri üç kez tekrarlanmıştır ve sonuçları standart sapmaları ile birlikte verilmiştir. Ayrıca, metilen mavisinin fotokatalitik bozunum verileri aşağıda verilen yalancı (pseudo)-birinci derece kinetik modeli ile incelenmiştir [33].

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (1)$$

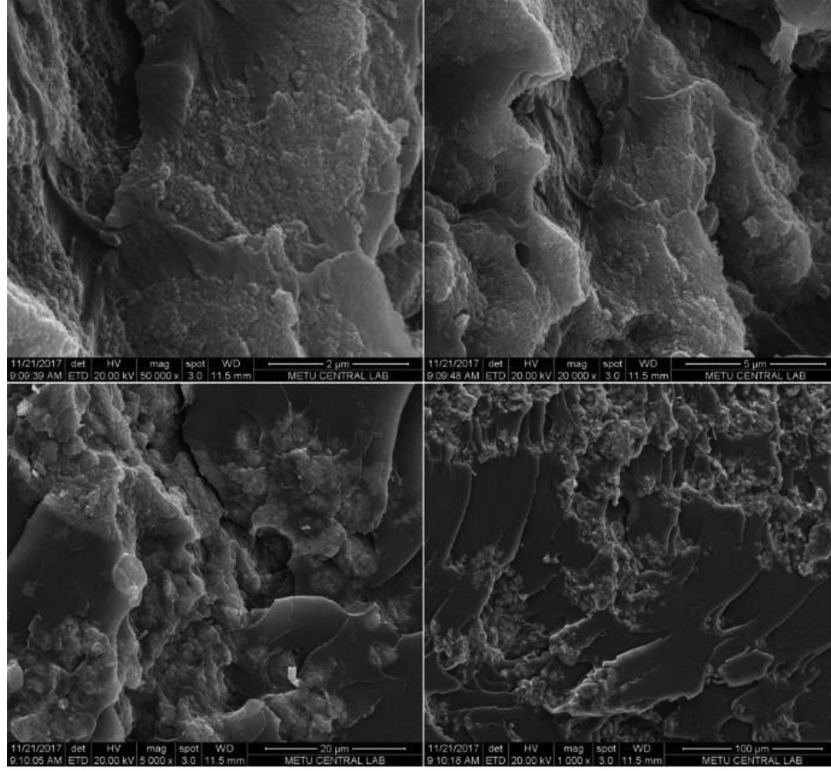
Verilen eşitlikte, t zamanı, k hız sabitini, C_0 başlangıç boya derişimini, C_t ise UVA ve doğal güneş ışığı uygulaması sonrası boya derişimlerini ifade etmektedir. Metilen mavisinin çözelti ortamından giderim hızını gösteren hız sabiti (k), $\ln(C_0/C_t)$ ile zaman grafiğinin eğim çizgisinden hesaplanmıştır.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

PVB ve ağırlıkça %10 oranında TiO₂ içeren nanokompozite ait FTIR spektrumları Şekil 1'de görülmektedir. PVB'nin FTIR spektrumunda, 2980-3670 cm⁻¹ aralığında görülen geniş absorpsiyon pikinin O-H gerilim bandı ile ilgili olduğu düşünülmektedir [28]. Bu pik, PVB sentezi için kullanılan polivinil alkol üzerinde bulunan, reaksiyona girmemiş OH gruplarının varlığını göstermektedir (Şekil 1a) [28]. PVB ve PVB/TiO₂'nin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, O-H gerilim bandına ait absorpsiyon pikinin şiddetinin TiO₂ katkısı ile biraz arttığı görülmektedir. Absorpsiyon pikindeki artışa, TiO₂ nanoparçacıkları üzerinde adsorbe olmuş suyun neden olduğu düşünülmektedir [34]. PVB ve PVB/TiO₂'ye ait spektrumlarda, 2912 cm⁻¹, 1726 cm⁻¹, 1334 cm⁻¹ görülen pikler, sırasıyla C-H, C=O ve C-H bağlarına ait olabilir [28]. Her iki spektrumda, 1286 cm⁻¹ ve 1137 cm⁻¹'de beliren absorpsiyon piklerinin B-O-C bağlarının gerilim bantlarına ait olduğu tahmin edilmektedir. Bu piklerin varlığı çapraz bağlanma reaksiyonu ile PVB'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ortaya koymaktadır [28]. 1415 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli absorpsiyon pikine, B-O gerilim titreşimlerinin neden olduğu düşünülmektedir [28].



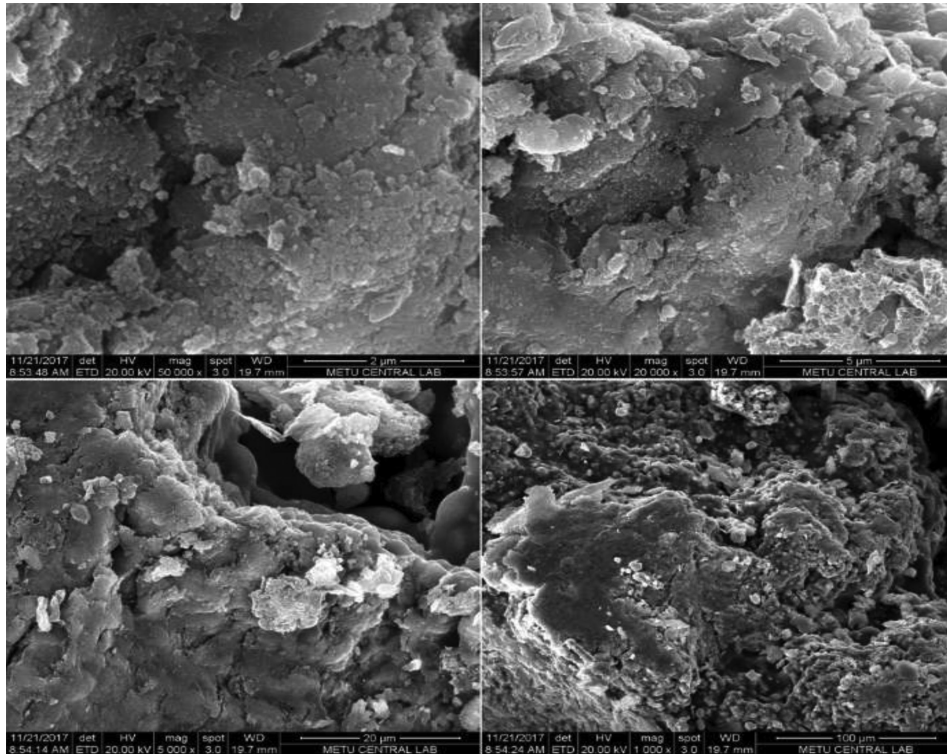
Şekil 1. (a) PVB ve (b) PVB/TiO₂ (ağ. %20) nanokompozite ait FTIR spektrumları (FTIR spectra of (a) PVB and (b) PVB/TiO₂ (20 wt.%) nanocomposite).



Şekil 2. PVB/TiO₂ (ağ. %10) nanokompozite ait SEM görüntüleri (SEM images of PVB/TiO₂ (10 wt.%) nanocomposite).

PVB/TiO₂ nanokompozitlere ait SEM görüntülerine bakıldığında, pürüzlü yüzey morfolojisi görülmektedir (Şekil 2 ve 3). TiO₂ katkısının yüzey pürüzlülüğüne neden olduğu düşünülmektedir. Özellikle, ağırlıkça %30 oranında TiO₂ içeren nanokompozitin yüzey yapısındaki farklılığa ve pürüzlülüğe yüksek fotokatalizör içeriğinin neden olduğu söylenebilir (Şekil 3). SEM görüntüle-

rine bakarak, TiO₂ nanoparçacıklarının PVB matrisi ile iyi etkileşim içinde olduğu ve de matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ifade edilebilir. PVB ve TiO₂ arayüzey etkileşiminin yüksek olması, fotokatalitik etkinlik bakımından önemlidir. PVB zincir yapısında bulunan bor oksit fonksiyonel grubu ile TiO₂ nanoparçacıklarının temasının artması sonucu, UV ışığı ve

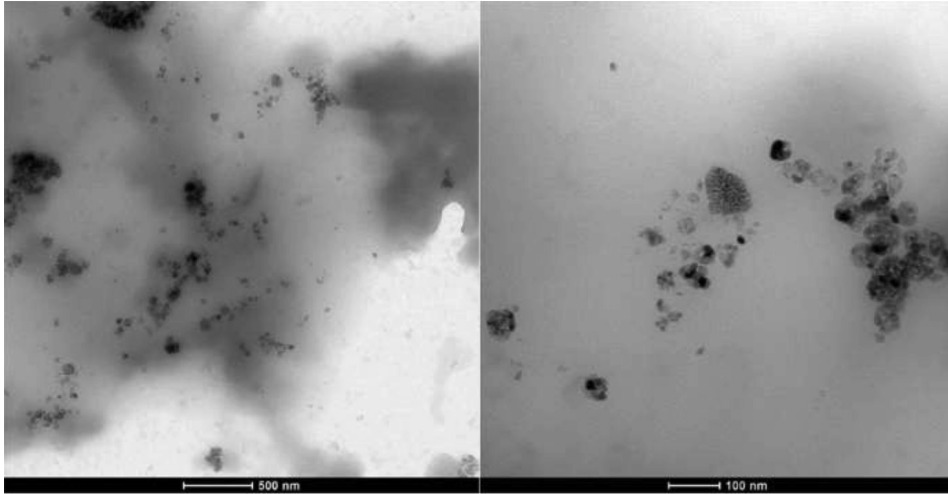


Şekil 3. PVB/TiO₂ (ağ. %30) nanokompozite ait SEM görüntüleri (SEM images of PVB/TiO₂ (30 wt.%) nanocomposite).

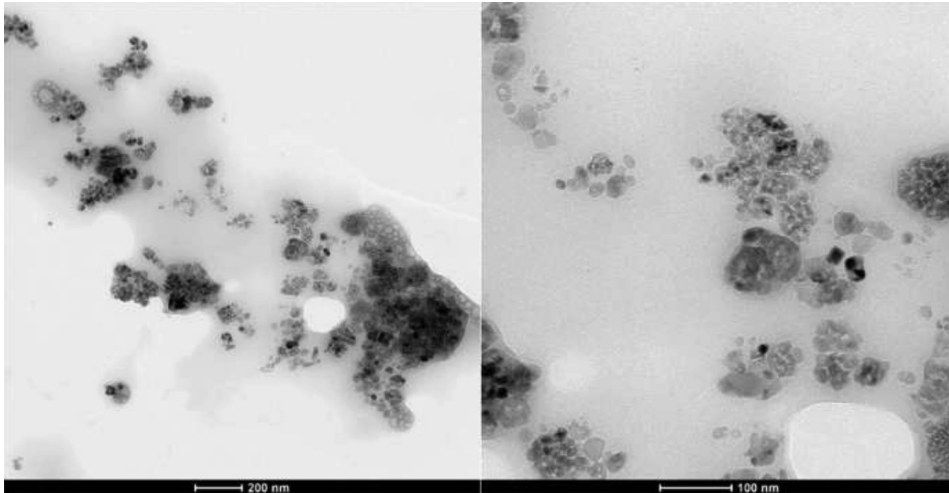
doğal güneş ışığı altında fotokatalizör yüzeyinde oluşan serbest yük taşıyıcılarının tekrar birleşmesi engellenebilir. Böylece, TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliği artırılabilir. PVB içerisinde TiO_2 nanoparçacıklarının iyi bir şekilde dağılması, arayüzey etkileşimini artırmasına rağmen kompozit yüzeyine ulaşarak boyanın fotokatalitik bozunması için gerekli aktif radikallerin oluşma ihtimalini düşürmektedir. Bu durum, UV ışığı ve doğal güneş ışığı altında nanokompozitlere ait boya bozunum değerlerinin çok yüksek çıkmamasına neden gösterilebilir.

Nanokompozitlerin TEM görüntüleri, 100 nm civarında TiO_2 nanoparçacıklarından oluşan küme yapılarını ortaya koymaktadır (Şekil 4 ve 5). TEM görüntülerine bakarak, TiO_2 nanoparçacıklarının kümeleşme eğiliminde olduğu söylenebilir. PVB/ TiO_2 nanokompozit sentezinin her aşamasında yüksek hızda manyetik karıştırma uygulanmıştır. PVB sentezi esnasında, polivinil alkol ve borik asit'in birleştirilmesi ile çapraz bağlanma reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi ile kısa süre içerisinde katı polimer fazı elde edilmiştir. Bu durum, TiO_2 'nin sentez ortamında kümeleşmesini ve de çökmesini belirli oranda engellemiş olabilir.

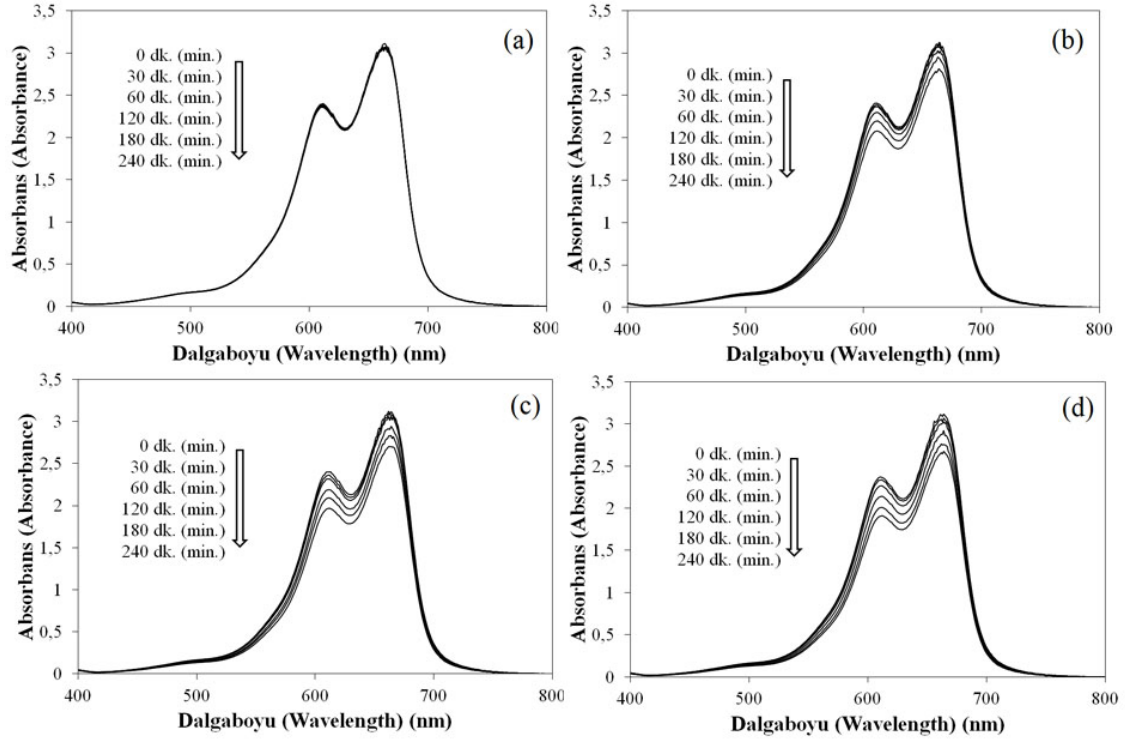
Şekil 6 ve 7'de, UVA ışığına ve doğal güneş ışığına maruz kalma süresine bağlı olarak PVB ve PVB/ TiO_2 nanokompozitlerine ait metilen mavisi çözeltilerinin bozunma eğrileri verilmektedir. Saf PVB içeren metilen mavisi çözeltisinin UVA ışığı altında ve doğal güneş ışığı altında, 240 dk. sonundaki boya bozunum değeri sırasıyla yaklaşık %1 ve %2'dir (Şekil 8 ve 9). Bu sonuç, PVB'nin tek başına TiO_2 nanoparçacıkları olmadan fotokataliz uygulamaları için uygun olmadığını ortaya koymaktadır. Zincir yapısında bor oksit (B_2O_3) fonksiyonel grupları içeren PVB, TiO_2 fotokatalizör nanoparçacıkları ile birlikte kompozit yapısı içerisinde daha yüksek fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Ağırlıkça %10, 20 ve 30 oranında TiO_2 içeren nanokompozitlerin UVA ışığı altında, 240 dk. sonundaki boya bozunum değerleri sırasıyla yaklaşık %10, 13 ve 14'dür (Şekil 8). Ağırlıkça %10, 20 ve 30 oranında TiO_2 içeren nanokompozitlerin doğal güneş ışığı altında, 240 dk. sonundaki boya bozunum değerleri ise sırasıyla yaklaşık %12, 12 ve 14'dir (Şekil 9). TiO_2 içeriğindeki artışa paralel olarak kompozitlerin fotokatalitik etkinliği de artmıştır. Bu artışın temel nedenlerinden bir tanesi, TiO_2 'nin UVA ışığı ve doğal güneş ışığı bölgesinde yüksek fotokatalitik etkinlik göstermesidir [1].



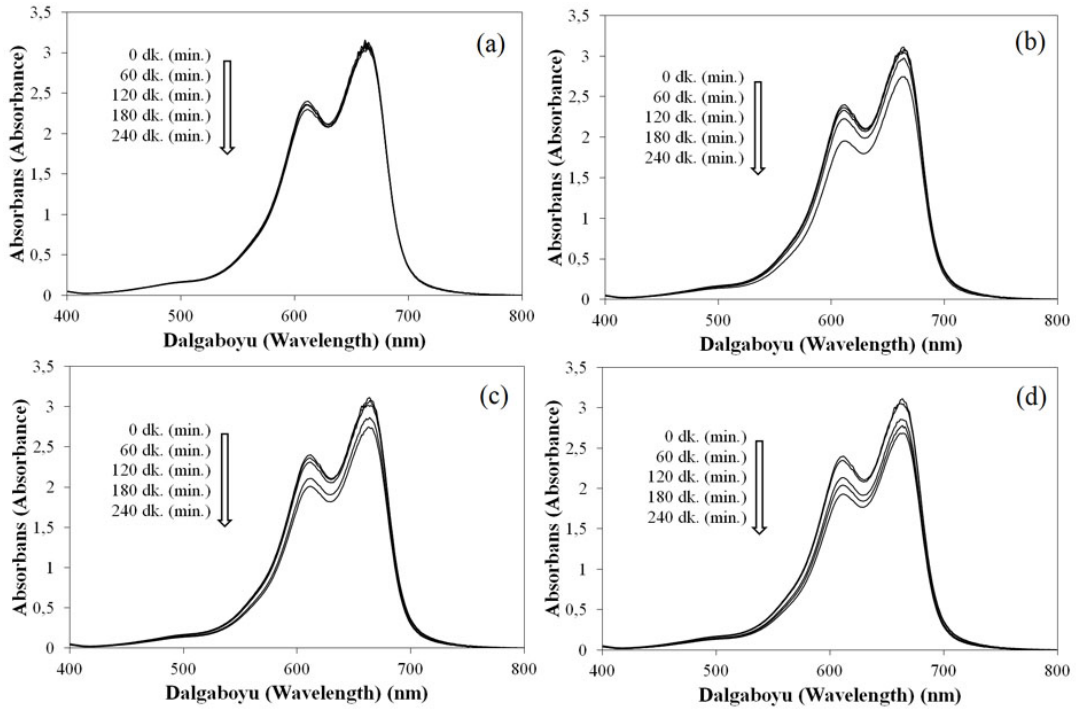
Şekil 4. PVB/ TiO_2 (ağ. %10) nanokompozite ait TEM görüntüleri (TEM images of PVB/ TiO_2 (10 wt.%) nanocomposite).



Şekil 5. PVB/ TiO_2 (ağ. %30) nanokompozite ait TEM görüntüleri (TEM images of PVB/ TiO_2 (30 wt.%) nanocomposite).



Şekil 6. (a) PVB, ve (b) PVB/TiO₂ (ağ. %10), (c) PVB/TiO₂ (ağ. %20) (d) PVB/TiO₂ (ağ. %30) nanokompozitlere ait UVA ışığına bağlı metilen mavisi bozunma eğrileri (UVA light dependent methylene blue degradation curves of (a) pure PVB, and (b) PVB/TiO₂ (10 wt.%), (c) PVB/TiO₂ (20 wt.%) (d) PVB/TiO₂ (30 wt.%) nanocomposites).

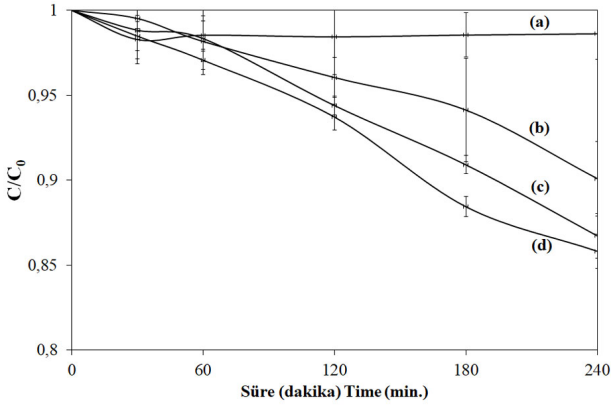


Şekil 7. (a) PVB, ve (b) PVB/TiO₂ (ağ. %10), (c) PVB/TiO₂ (ağ. %20) (d) PVB/TiO₂ (ağ. %30) nanokompozitlere ait doğal güneş ışığına bağlı metilen mavisi bozunma eğrileri (Natural sun light dependent methylene blue degradation curves of (a) pure PVB, and (b) PVB/TiO₂ (10 wt.%), (c) PVB/TiO₂ (20 wt.%) (d) PVB/TiO₂ (30 wt.%) nanocomposites).

Literatürde yapılan çalışmalarda ise bor oksit benzeri metal oksitlerin, TiO₂'nin fotokatalitik etkinliğini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. PVB zincir yapısındaki bor oksit grupları, UVA ışığı ve doğal güneş ışığı altında TiO₂ fotokatalizörü üzerinde oluşan yük taşıyıcılarının (e⁻ ve h⁺) tekrar birleşmesini engellemekte ve

sudaki boya benzeri organik maddelerin bozunmasını sağlayacak aktif radikallerin oluşmasını sağlamaktadır [26,27]. Sudaki boyanın fotokatalitik reaksiyonlar ile bozunması için fotokatalizörün metilen mavisi çözeltisi ile doğrudan temas etmesi gerekmektedir. UVA ışığı ve doğal güneş ışığı sonucu TiO₂ fotokatalizörü

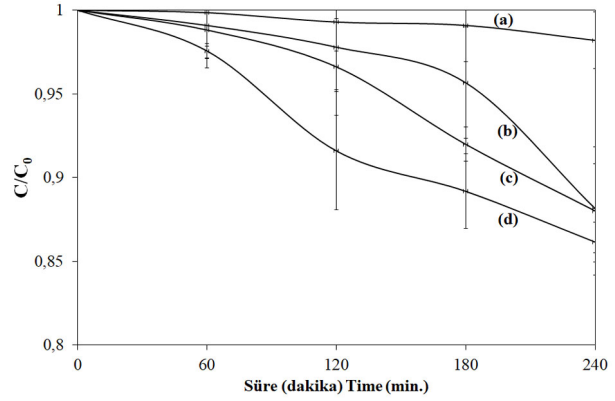
üzerinde oluşan yük taşıyıcılarının su ve suda çözünen oksijen ile tepkimesi sonucunda aktif radikaller oluşmakta ve oluşan aktif radikallerin boya ile teması sonucunda bozunma reaksiyonları tamamlanmaktadır [1]. TiO_2 'nin, PVB matrisi içerisinde boya çözeltisi ile yeterince temas imkanı bulamadığı düşünülmektedir. Kompozit yapısının sadece yüzeyine yakın bölgelerine yerleşen TiO_2 nanoparçacıklarının fotokatalitik reaksiyonlarda etkili olduğu varsayılmaktadır. SEM ve TEM görüntüleri de (Şekil 2-5) bu iddiayı desteklemektedir. TiO_2 nanoparçacıklarının matris yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağılımını göstermektedir. Kompozit yüzeyine yakın ve de boya çözeltisi ile temas imkanı bulabilen fotokatalizör nanoparçacıklarının sınırlı olması, kompozisyonuna bağlı UVA ışığı ve doğal güneş ışığı altındaki boya bozunum değerlerindeki artışı da sınırlamıştır (Şekil 8 ve 9). UVA ışık kaynağı olarak kullanılan lamba 12 W gücünde 400-320 nm dalgaboyu aralığında radyasyon sağlamaktadır. Dünyaya ulaşan UV güneş radyasyonunun %90-95'ini UVA (400-320 nm) radyasyonu oluşturmaktadır. UV güneş radyasyon spektrumunun en düşük enerjisine sahip UVA, canlı hayatı için en az zararlı olanıdır [35]. Fotokatalitik etkinlik deneylerinde UVA ışık kaynağı kullanılması temel nedeni, ortam koşullarına en yakın koşulları sağlayarak atıksu içerisindeki boya benzeri organik maddelerin fotokatalitik bozunumunu sağlayacak nanokompozit numunelerin hazırlanmasıdır. Fakat düşük güce sahip UVA lamba kullanımı, boya bozunum değerlerindeki artışı kısıtlamıştır.



Şekil 8. (a) PVB, ve (b) PVB/ TiO_2 (ağ. %10), (c) PVB/ TiO_2 (ağ. %20) (d) PVB/ TiO_2 (ağ. %30) nanokompozitlerin UVA ışığı altında zamana bağlı boya bozunum değerleri (Time-dependent dye degradation values of (a) pure PVB, and (b) PVB/ TiO_2 (10 wt.%), (c) PVB/ TiO_2 (20 wt.%), (d) PVB/ TiO_2 (30 wt.%) nanocomposites under UVA light).

Çizelge 1. PVB ve PVB/ TiO_2 nanokompozitlerinin boya giderim hızları (The discoloration rate of the dye for pure PVB and PVB/ TiO_2 nanocomposites).

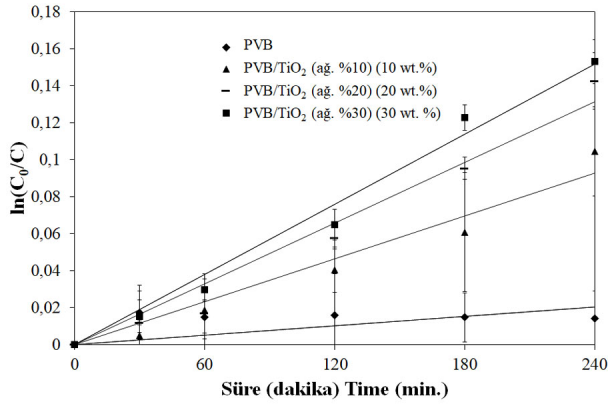
Nanokompozit	UVA ışığı		Doğal güneş ışığı	
	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²
PVB/ TiO_2 (Ağ. %0)	0,00009	-0,9070	0,00006	0,9097
PVB/ TiO_2 (Ağ. %10)	0,0004	0,9599	0,0004	0,7568
PVB/ TiO_2 (Ağ. %20)	0,0005	0,9694	0,0005	0,9147
PVB/ TiO_2 (Ağ. %30)	0,0006	0,9851	0,0006	0,9780



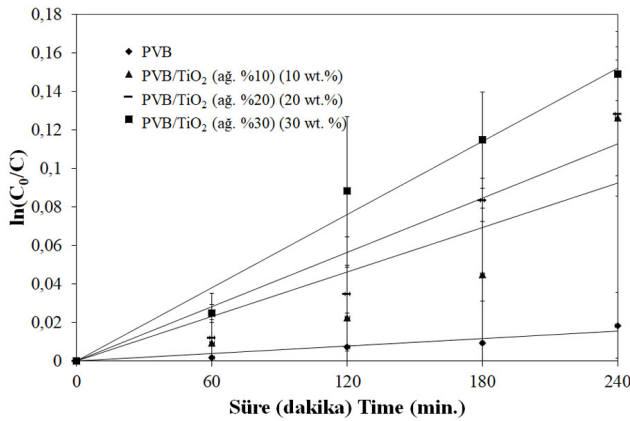
Şekil 9. (a) PVB, ve (b) PVB/ TiO_2 (ağ. %10), (c) PVB/ TiO_2 (ağ. %20) (d) PVB/ TiO_2 (ağ. %30) nanokompozitlerin doğal güneş ışığı altında zamana bağlı boya bozunum değerleri (Time-dependent dye degradation values of (a) pure PVB, and (b) PVB/ TiO_2 (10 wt.%), (c) PVB/ TiO_2 (20 wt.%), (d) PVB/ TiO_2 (30 wt.%) nanocomposites under natural sun light).

Doğal güneş ışığının yaklaşık %7'sini ise UV (UVA+UVB+UVC) radyasyonu oluşturmaktadır [35]. TiO_2 'nin 3 ile 3,2 eV arasında yasak bant aralığına sahip olması nedeniyle güneş ışığının 400 nm dalga boyu üzerindeki kısmı (doğal güneş ışığının yaklaşık %93'ü) fotokatalitik etkinlik için etkili olamamıştır [1]. Bu nedenle, doğal güneş ışığı altındaki boya bozunum değerlerindeki artış da sınırlı kalmıştır. UVA ışık kaynağı ile benzer boya bozunum değerleri elde edilmiştir. Köysüren vd. [31] tarafından daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada PVB/ TiO_2 nanokompozitlerinin fotokatalitik etkinliği metilen mavisinin sudaki çözeltisinin UVC ışığı altındaki bozunumu ile çalışılmıştır. Belirtilen çalışmada daha güçlü (30 W, 254 nm dalgaboyu) ışık kaynağı kullanılmıştır. Işık kaynağının gücüne paralel olarak PVB/ TiO_2 nanokompozitleri ile daha yüksek boya bozunum değerleri elde edilmiştir [38]. Bu durum, kullanılan ışık kaynağının dalgaboyu ve gücünün, fotokatalitik etkinlik üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır.

Şekil 10 ve 11'e göre PVB/ TiO_2 nanokompozitlerine ait UVA ışığına ve doğal güneş ışığına maruz kalma süresine bağlı boya giderim değerleri, birinci derece kinetik modeli ile uyumluluk göstermektedir. Nanokompozitlere ait R² değerlerinin 1'e yakın olması bu görüşü desteklemektedir. Çizelge 1'de PVB ve PVB/ TiO_2 nanokompozitlerinin boya giderim hızları karşılaştırılmaktadır. Beklendiği üzere PVB tek başına çok düşük boya giderim hızı sergilemiştir. UVA ışığı altındaki PVB'ye ait eksi R² değeri, saf polimere ait boya



Şekil 10. (a) PVB, ve (b) PVB/TiO₂ (ağ. %10), (c) PVB/TiO₂ (ağ. %20) (d) PVB/TiO₂ (ağ. %30) nanokompozitlere ait UVA ışığı ile boya bozunum kinetikleri (Dye degradation kinetics of (a) pure PVB, and (b) PVB/TiO₂ (10 wt.%), (c) PVB/TiO₂ (20 wt.%), (d) PVB/TiO₂ (30 wt.%) nanocomposites with UVA light).



Şekil 11. (a) PVB, ve (b) PVB/TiO₂ (ağ. %10), (c) PVB/TiO₂ (ağ. %20) (d) PVB/TiO₂ (ağ. %30) nanokompozitlere ait doğal güneş ışığı ile boya bozunum kinetikleri (Dye degradation kinetics of (a) pure PVB, and (b) PVB/TiO₂ (10 wt.%), (c) PVB/TiO₂ (20 wt.%), (d) PVB/TiO₂ (30 wt.%) nanocomposites with natural sun light).

giderim değerlerinin birinci derece kinetik modeli ile uyumluluk göstermediğini ortaya koymaktadır. TiO₂ katkısı ile boya giderim hızı her iki ışık kaynağı içinde önemli oranda artmıştır. TiO₂ içeriğindeki artışa paralel olarak boya giderim hızları da yükselmiştir. En yüksek boya giderimi hızı hem UVA ışık kaynağı hem de doğal güneş ışığı ile ağırlıkça %30 oranında fotokatalizör içeren nanokompozit ile elde edilmiştir.

4. Sonuçların değerlendirilmesi (Conclusions)

PVB/TiO₂ nanokompozitleri, TiO₂ nanoparçacık varlığında polivinil alkol ve borik asit'in çapraz bağlanma reaksiyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Nanokompozit numuların karakterizasyonu, FTIR, SEM, TEM ve UV spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi, PVB sentezinin başarısını ve kompozit yapısı içerisindeki TiO₂ varlığını ortaya koymuştur. SEM ve TEM görüntülerine göre, TiO₂ nanoparçacıkları PVB matrisi içerisinde iyi bir dağılım göstermiştir. PVB'ye, TiO₂ fotokatalizör eklenmesi ile metilen mavisinin UVA ışığı ve doğal güneş ışığı altındaki fotokatalitik bozunumu artırılmıştır.

Kaynaklar (References)

- [1] Lee S. Y., Park, S. J., TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 1761-1769, 2013.
- [2] Mohamed A., El-Sayed R., Osman T. A., Toprak M. S., Muhammed M., Uheida A., Composite nanofibers for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes from contaminated water, *Environ. Res.*, 145, 18-25, 2016.
- [3] Chequer F. M. D., Oliveira G. A. R., Ferraz E. R. A., Cardoso J. C., Zanoni M. V. B., Oliveira D. P., *Textile dyes: Dyeing process and environmental impact*, Chap. 6: Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, InTech, London, 2013.
- [4] Ashtekar V. S., Bhandari V. M., Shirsath S. R., Sai Chandra P. L. V. N., Jolhe P. D., Ghodke S. A., *Dye Wastewater Treatment: Removal of Reactive Dyes Using Inorganic and Organic Coagulants*, *J. Ind. Pollut. Con.*, 30 (1), 33-41, 2014.
- [5] Cantarella M., Sanz R., Buccheri M. A., Ruffino F., Rappazzo G., Scalese S., Impellizzeri G., Romano L., Privitera V., Immobilization of nanomaterials in PMMA composites for photocatalytic removal of dyes, phenols and bacteria from water, *J. Photoch. Photobio. A*, 321, 1-11, 2016.
- [6] Barakat M. A., Kumar R., Photocatalytic activity enhancement of titanium dioxide nanoparticles: degradation of pollutants in wastewater, Springer, New York, 1-23, 2016.
- [7] Sáez M. R., Jaramillo L. Y., Saravanan R., Benito N., Pabón E., Mosquera E., Gracia F., Notable photocatalytic activity of TiO₂-polyethylene nanocomposites for visible light degradation of organic pollutants, *Express Poly. Lett.*, 11 (11), 899-909, 2017.
- [8] Yuce E., Mert E. H., Krajnc P., Parin F. N., San N., Kaya D., Yildirim H., Photocatalytic activity of titania/polydicyclopentadiene PolyHIPE composites, *Macromol. Mater. Eng.*, 302 (10), 1-8, 2017.
- [9] Wittmar A. S. M., Fu Q., Ulbricht M., Photocatalytic and magnetic porous cellulose-based nanocomposite films prepared by a green method, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5 (11), 9858-9868, 2017.
- [10] Janovak L., Deak A., Tallosy S. P., Sebok D., Csapo E., Bohinc K., Abram A., Palinko I., Dekany I., Hydroxyapatite-enhanced structural, photocatalytic and antibacterial properties of photoreactive TiO₂/HAP/polyacrylate hybrid thin films, *Surf. Coat. Technol.*, 326, 316-326, 2017.
- [11] Chibac A. L., Buruiana T., Melinte V., Buruiana E. C., Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating TiO₂ nanoparticles and their combinations with SiO₂/Fe₂O₃, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8, 272-286, 2017.
- [12] Piewnuan C., Wootthikanokkhan J., Ngaotranwivat P., Meeyoo V., Chiarakorn S., Preparation of TiO₂/(TiO₂-V₂O₅)/polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV/Visible light and in the dark, *Superlattices Microstruct.*, 75, 105-117, 2014.
- [13] Zhang J., Yang H., Xu S., Yang L., Song Y., Jiang L., Dan Y., Dramatic enhancement of visible light photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst by ZnO nanoparticles, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 1761-1769, 2013.

- alysis due to strong interaction between TiO_2 and end-group functionalized P_3H , *Appl. Catal., B*, 174–175, 193–202, 2015.
- [14] Singh S., Mahalingam H., Singh P. K., Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, *Appl. Catal., A*, 462–463, 178–195, 2013.
- [15] Liu Y., Shi Y., Liu X., Li H., A facile solvothermal approach of novel $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{RGO}$ composites with excellent visible light degradation activity for methylene blue, *Appl. Surf. Sci.*, 396, 58–66, 2017.
- [16] Yadav M., Yadav A., Fernandes R., Popat Y., Orlandi M., Dashora A., Kothari D. C., Miotello A., Ahuja B. L., Patel N., Tungsten-doped TiO_2 /reduced graphene oxide nano-composite photocatalyst for degradation of phenol: A system to reduce surface and bulk electron-hole recombination, *J. Environ. Manage.*, 203 (1), 364–374, 2017.
- [17] Tian M. J., Liao F., Ke Q. F., Guo Y. J., Guo Y. P., Synergistic effect of titanium dioxide ultralong nanofibers and activated carbon fibers on adsorption and photodegradation of toluene, *Chem. Eng. J.*, 328, 962–976, 2017.
- [18] Yuan C., Hung C. H., Yuan C. S., Li H. W., Preparation and application of immobilized surfactant-modified PANi-CNT/ TiO_2 under visible-light irradiation, *Materials*, 10 (8), 877–897, 2017.
- [19] Gaidau C., Petica A., Ignat M., Popescu L. M., Piticescu R. M., Tudor J. A., Piticescu R. R., Preparation of silica doped titania nanoparticles with thermal stability and photocatalytic properties and their application for leather surface functionalization, *Arabian J. Chem.*, 10 (7), 985–1000, 2017.
- [20] Guo N., Zeng Y., Li H., Xu X., Yu H., MoS_2 nanosheets encapsulating TiO_2 hollow spheres with enhanced photocatalytic activity for nitrophenol reduction, *Mater. Lett.*, 209, 417–420, 2017.
- [21] Huang Y., Wei Y., Wang J., Luo D., Fan L., Wu J., Controllable fabrication of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction with excellent visible-light responsive photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.*, 423, 119–130, 2017.
- [22] Chen L., Qu Y., Yang X., Liao B., Xue W., Cheng W., Characterization and first-principles calculations of WO_3/TiO_2 composite films on titanium prepared by microarc oxidation, *Mater. Chem. Phys.*, 201, 311–322, 2017.
- [23] Paul S., Ghosh S., Barma D., De S. K., Maximization of photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{Au}$ ternary heterostructures by proper epitaxy formation and plasmonic sensitization, *Appl. Catal., B*, 219, 287–300, 2017.
- [24] Zhang L., Zhao Y., Zhong L., Wang Y., Chai S., Yang T., Han X., $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}-\text{TiO}_2$ mesoporous carbon composites for the degradation of high concentration of methyl orange under visible light, *Appl. Surf. Sci.*, 422, 1093–1101, 2017.
- [25] Boda M. A., Shah M. A., Augmented Photoelectrochemical Efficiency of ZnO/TiO_2 Nanotube Heterostructures, *J. Electron. Mater.*, 46, 6698–6703, 2017.
- [26] Shen S. J., Yang T. S., Wong M. S., Co-sputtered boron-doped titanium dioxide films as photocatalysts, *Surf. Coat. Technol.*, 303, 184–190, 2016.
- [27] Lu X., Tian B., Chen F., Zhang J., Preparation of boron-doped TiO_2 films by autoclaved-sol method at low temperature and study on their photocatalytic activity, *Thin Solid Films*, 519, 111–116, 2010.
- [28] Yanase I., Ogawara R., Kobayashi H., Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor, *Mater. Lett.*, 63, 91–93, 2009.
- [29] Koysuren O., Karaman M., Yildiz H. B., Koysuren H. N., Dinc H., Electrospun Polyvinyl Borate/Poly(methyl methacrylate), *Int. J. Polym. Mater.*, 63, 337–341, 2014.
- [30] Geng S., Shah F. U., Liu P., Antzutkin O. N., Oksman K., Plasticizing and crosslinking effects of borate additives on the structure and properties of poly(vinyl acetate), *RSC Adv.*, 7, 7483–7491, 2017.
- [31] Koysuren O., Koysuren H. N., Photocatalytic activity of polyvinyl borate/titanium dioxide composites for UV light degradation of organic pollutants, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 55, 401–407, 2018.
- [32] Zhao W., Bai Z., Ren A., Guo B., Wu C., Sunlight photocatalytic activity of CdS modified TiO_2 loaded on activated carbon fibers, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 3493–3498, 2010.
- [33] Koysuren O., Koysuren H. N., Photocatalytic activities of poly (methyl methacrylate)/titanium dioxide nanofiber mat, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 54, 80–84, 2017.
- [34] Baskar D., Nallathambi G., Dual functional property of lycopene as a reducing agent to synthesis TiO_2 nanoparticles and as a ligand to form lycopene- TiO_2 nanoparticles complex, *Mater. Lett.*, 209, 303–306, 2017.
- [35] Masschelein W. J., Rice R. G., Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation, CRC Press, Boca Raton, USA., 1–8, 2002.