

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

**BİSFENOL-A' NIN NANO-TiO₂ İLE FOTOKATALİTİK
PARÇALANMASI VE YIKIM ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ**

TAŞKIN MUMCU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
OCAK 2013**

Tezin başlığı: Bisfenol A' nın nano-TiO₂ ile parçalanması ve yıkım ürünlerinin belirlenmesi

Tezi hazırlayan: Taşkın Mumcu

Sınav Tarihi: 18/01/2013

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

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Satılmış Kaya

Prof. Dr. Sema Erdemoğlu

Prof. Dr. Şadiye Şener

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Onayı

Prof. Dr. Mehmet ALPARSLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum ‘‘Bisfenol A’’ nın nano-TiO₂ ile parçalanması ve yıkım ürünlerinin belirlenmesi’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Taşkın MUMCU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİSFENOL A'NIN NANO- TiO₂ İLE FOTOKATALİTİK PARÇALANMASI VE YIKIM ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ

Taşkın MUMCU

İnönü Üniversitesi
Fen-Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

111+xiii sayfa

2013

Danışman: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Bu tez çalışmasında; endokrin bozucu bir kimyasal olan bisfenol A'nın (BPA), Mn katkılanmış ve Mn katkılanmamış TiO₂ ile UV ve görünür bölge ışık altında fotokatalitik parçalanması araştırıldı. Sol-jel metoduyla sentezlenen katalizörlerin kristal büyüklüğü ve yüzey morfolojisi: XRD, SEM, BET ve partikül boyut dağılım analizleri yapılarak belirlendi. Fotodegradasyon etkinliği; katkılanan Mn oranı (%1-10), süspanse edilen katalizör miktarı (%0.05-0.25), ışınlama süresi (60-480 dk), başlangıç BPA derişimi (10-50 mg/L), pH(2-10), ışık şiddeti (10 000-50 000 Lux) ve organik-inorganik matriks etkisi olmak üzere farklı parametreler kullanılarak belirlendi. Optimum koşullar altında hem UV ışık hem de görünür bölge ışık altında yapılan ışınlamalar sonucunda, BPA'nın %90'nın üzerinde mineralize olduğu görüldü. Fotokatalitik parçalanma etkinliği UV-Vis, TOC ve kromatografik ölçümler yapılarak izlendi. BPA'nın Langmuir-Hinshelwood modeline göre yıkım kinetiği birinci dereceden bulundu. Mineralizasyon süresince oluşan ortam ara ürünleri HPLC ve LC-MS analizleri ile tanımlandı ve parçalanmasına ilişkin olası bir model önerildi.

Keywords: Bisphenol-A, nano TiO₂, Mn doped TiO₂, HPLC, LC-MS

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF BISPHENOL-A WITH NANO TiO₂ and DETERMINATION of INTERMEDIATE PRODUCTS

Taşkın MUMCU

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

111+xiii pages

2013

Supervisor: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

In this thesis, the photocatalytic behaviours of bisphenol-A, which has been listed as one of endocrine disrupting chemicals, were carried out in Mn doped and undoped nano-TiO₂ suspensions under UV and visible illumination in solar box. Catalysts synthesized using the sol-gel method and size and morphology were characterized by XRD, SEM, BET and particle size distribution. The photodegradation efficiency has been investigated for under the controlled processes parameters including; amount of doping Mn (1-10%), dosages of catalysts (0.05-0.25%), irradiation time (60-480 min), initial BPA concentration (10-50 mg/L), pH (2-10), intensity of light (10 000-50 000 lux) and organic-inorganic matrix effects. Maximum degradation rate of bisphenol-A under the optimum conditions were higher than 90% either with UV or Visible illumination. According to Langmuir-Hinshelwood model, the results showed that the photodegradation kinetics for the destruction of BPA in water also followed the first order model- well. Efficiency of photocatalytic degradation was monitored UV-Vis spectrophotometric and TOC measurements. Based on the intermediate products identified by HPLC and LC-MS in the study, possible mechanisms for the degradation of BPA in water also proposed in the present study.

Keywords: Bisphenol-A, nano TiO₂, Mn doped TiO₂, HPLC, LC-MS

TEŞEKKÜR

Bu tez alışmasının konusunu öneren, alışmanın her aşamasında benden desteğini esirgemeyen ve alışmamı tamamlamamı sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Sema ERDEMOğLU' na;

alışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteğini gördüğüm Do.Dr Meltem ASİLTÜRK, Uzm. Onur ÖZGÜL, Bülent DURMAZ, Dr. Serkan BAŐGEL ve Emrah AKGEYİK' e,

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Ailem' e ve abim Akın MUMCU' ya

alışmalarımıza 2011/131 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi' ne

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Dirençli organik kirlilikler	6
2.1.1. Pestisitler	8
2.1.2. Sanayi kimyasalları	8
2.1.3. İstenmeden üretilen kimyasallar	9
2.2. Tez çalışmasında kullanılan dirençli organik kirlilik “bisfenol A”	9
2.2.1. Bisfenol A’nın (4,4’-izopropildendifenol) genel özellikleri	9
2.2.2. Bisfenol A’nın toksikolojik özellikleri	10
2.3. Dirençli organik kirliliklerin giderim yöntemleri	10
2.3.1. Fiziksel yöntemler	11
2.3.2. Termal işlemler	12
2.3.3. Fizikokimyasal yöntemler	13
2.3.4. Biyolojik yöntemler	13
2.3.5. Kimyasal yöntemler	14
2.4. İleri oksidasyon yöntemleri(Advanced Oxidation Processes)	14
2.4.1. Homojen katalizörlerin kullanıldığı ileri oksidasyon yöntemleri	15
2.4.1.1. Fotokimyasal homojen ileri oksidasyon yöntemleri	15
2.4.1.2. Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon yöntemleri	18
2.4.2. Heterojen katalizörlerin kullanıldığı ileri oksidasyon yöntemleri	20
2.4.3. Heterojen fotokatalizör olarak neden TiO₂?	23
2.4.4. TiO₂’in kullanımındaki sınırlamalar	25
2.4.5. Yarı iletken fotokatalizörlerin aktivasyon mekanizması	25
2.4.6. Yarı iletken fotokatalizör sentez yöntemleri	27

2.5. Dirençli organik kirliliklerin heterojen fotokatalizörlerle giderilmesine etki eden parametreler.....	31
2.6. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler.....	35
2.7. Organik kirliliğin parçalanmasının izlenmesinde kullanılan tayin metotları.....	39
2.8. Analitik yöntem validasyon parametreleri.....	47
3. KAYNAK ÖZETLERİ.....	50
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	57
4.1. Materyal.....	57
4.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	58
4.1.2. Kullanılan cihazlar.....	59
4.1.3. Sol-jel yöntemiyle nano boyutta Mn katkılanmış ve katkılanmamış TiO ₂ katalizörünün sentezi.....	60
4.1.4. Çalışmada kullanılan çözeltilerin hazırlanışı.....	60
4.1.4.1. BPA standart çözeltilerinin hazırlanışı.....	60
4.1.4.2. UV-Vis standart kalibrasyon grafiğinin hazırlanışı.....	60
4.1.4.3. HPLC analizi için kalibrasyon grafiği.....	61
4.1.4.4. LC/MS ayırma koşulları.....	62
4.2. Yöntemin Uygulanması.....	62
4.2.1. Sol-Jel yöntemiyle nano boyutta Mn katkılanmış ve katkılanmamış TiO ₂ fotokatalizörünün sentezi.....	62
4.2.2. Sentezlenen fotokatalizörlerin fiziksel karakterizasyonu.....	62
4.2.2.1. X-ışınları kırınım yöntemi (XRD).....	62
4.2.2.2. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi (BET).....	62
4.2.2.3. UV-Vis/DRS analizleri.....	62
4.2.2.4. Partikül boyut dağılımının belirlenmesi.....	62
4.2.2.5. SEM analizleri (Taramalı elektron mikroskobu).....	63
4.3 Sentezlenen katalizörlerin Bisphenol-A (BPA) üzerinde fotokatalitik etkisinin belirlenmesi.....	63
4.3.1. Farklı oranlarda Mn katkılanarak sentezlenen fotokatalizörlerin 20 ppm BPA üzerinde fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi.....	63
4.3.2. BPA' nın sentezlenen katalizörler ile yıkımı.....	64
4.3.3. BPA' nın Mn katkılanmış TiO ₂ ile fotokatalitik degradasyonu üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi.....	65
4.3.4. Toplam organik karbon (TOC) ölçümleri.....	67
4.3.5. Kromatografik ölçümler.....	67
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	68
5.1. XRD analizleri.....	68

5.2. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi (BET analizi)	70
5.3. Diffuse Reflektans Analizleri (UV-Vis DRS)	71
5.4. Partikül boyut dağılımının belirlenmesi	72
5.5. SEM/EDX analizleri	73
5.6. Bisphenol-A (BPA)'nın %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanması üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi	79
5.6.1. Sentezlenen katalizörlerin BPA üzerinde fotokatalitik etkisinin belirlenmesi	80
5.6.1.1. Farklı oranlarda Mn katkılanarak sentezlenen fotokatalizörlerin 20 ppm BPA üzerinde fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi	80
5.6.2. BPA'nın %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile parçalanması üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi	81
5.6.2.1. Adsorpsiyon ve fotoliz etkisi	81
5.6.2.2. Katalizör oranının etkisi	81
5.6.2.3. Işınlama süresinin etkisi	82
5.6.2.4. BPA derişiminin etkisi	83
5.6.2.5. Işınlama şiddetinin etkisi	84
5.6.2.6. Ortam pH'ının etkisi	85
5.6.2.7. Organik matriks etkisi	86
5.6.2.8. Çözelti ortamındaki PO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ ve SO ₄ ²⁻ iyonlarının etkisi	86
5.6.2.9. BPA'nın farklı ışınlama sürelerinde fotokatalitik yıkımına ait UV-Vis spektrumları	86
5.6.3. TOC Ölçüm sonuçları	87
5.6.3.1. UV-C bölge yıkım sonuçları	87
5.6.3.2. Visible bölge yıkım sonuçları	88
5.6.4. BPA'nın sentezlenen ve ticari Degussa P-25 fotokatalizörü ile parçalanma oranının karşılaştırılması	88
5.6.5. BPA'nın parçalanma sürecinin kromatografik metotlarla izlenmesi	89
5.6.5.1. HPLC analizi	89
5.6.5.2. LC/MS Ölçümleri	94
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	98
7. KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Heterojen fotokatalizörlerin parçalanma mekanizması.....	21
Şekil 2.2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri.....	22
Şekil 2.3. Elektronların valens bandından iletkenlik bandına taşınması.....	22
Şekil 2.4. Bazı yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri.....	23
Şekil 2.5. TiO ₂ ' nin kristal yapıları a) Anataz, b) Rutil, c) Brookit.....	24
Şekil 2.6. TiO ₂ yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyon mekanizması.....	28
Şekil 2.7. X-ışınlarının elde edilmesi için kullanılan tüp.....	35
Şekil 2.8. HPLC cihazının genel şeması.....	42
Şekil 4.1 BPA'nın %0.15 katalizör içeren ortamda $\lambda_{max}=275$ nm'de UV-Vis spekt. alınan kalibrasyon grafiği.....	60
Şekil 4.2. BPA'nın %0.15 katalizör içeren ortamda $\lambda_{max}=275\pm 8$ nm'de HPLC spekt. alınan kalibrasyon grafiği.....	61
Şekil 4.3. Sol-Jel yöntemiyle Mn katkılanmış TiO ₂ ' in sentez şeması.....	62
Şekil 4.4. Fotokatalitik parçalanma koşullarının şematik gösterimi.....	64
Şekil 5.1. % 1 Mn-doped TiO ₂ katalizörüne ait XRD spektrumu.....	68
Şekil 5.2. % 3 Mn-doped TiO ₂ katalizörüne ait XRD spektrumu.....	68
Şekil 5.3. % 5 Mn-doped TiO ₂ katalizörüne ait XRD spektrumu.....	69
Şekil 5.4. % 7 Mn-doped TiO ₂ katalizörüne ait XRD spektrumu.....	69
Şekil 5.5. % 10 Mn-doped TiO ₂ fotokatalizörüne ait XRD spektrumu.....	69
Şekil 5.6. Farklı konsantrasyondaki Mn-TiO ₂ örneklerine ait XRD spektrumları.....	70
Şekil 5.7. Farklı oranlarda Mn katkılanmış TiO ₂ fotokatalizörlerinin DRS grafiği.....	71
Şekil 5.8. Mn katkılanmamış TiO ₂ fotokatalizörünün DRS grafiği.....	71
Şekil 5.9. Farklı oranlarda Mn katkılanmış fotokatalizörlere ait tanecik boyutları.....	72
Şekil 5.10. % 1 Mn doped TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü.....	73
Şekil 5.11. % 1 Mn doped TiO ₂ taneciklerine ait EDX spektrumu.....	73
Şekil 5.12. % 3 Mn doped TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü.....	74
Şekil 5.13. % 3 Mn doped TiO ₂ taneciklerine ait EDX spektrumu.....	74

Şekil 5.14. %5 Mn doped TiO ₂ taneciğine ait yüzey görüntüsü.....	75
Şekil 5.15. %5 Mn doped TiO ₂ taneciklerine ait EDX spektrumu.....	75
Şekil 5.16. %7 Mn doped TiO ₂ taneciğine ait yüzey görüntüsü.....	76
Şekil 5.17. %7 Mn doped TiO ₂ taneciklerine ait EDX spektrumu.....	76
Şekil 5.18. %10 Mn doped TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü.....	77
Şekil 5.19. %10 Mn doped TiO ₂ taneciklerine ait EDX spektrumu.....	77
Şekil 5.20. Un-doped TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü.....	78
Şekil 5.21. un-doped TiO ₂ taneciklerine ait EDX spektrumu.....	78
Şekil 5.22. Farklı oranlarda Mn katkılanmış TiO ₂ 'in BPA üzerine fotokatalitik etkisi.....	80
Şekil 5.23. BPA' nın %1 Mn katkılanmış katalizörlü ortamda adsorpsiyon ve katalizörsüz ortamda fotoliz grafiği.....	81
Şekil 5.24. Farklı katalizör miktarları ile BPA' nın fotokatalitik parçalanması.....	82
Şekil 5.25. Farklı ışınlama sürelerinin etkisi.....	83
Şekil 5.26. Bisphenol A' nın fotokatalitik parçalanmasının ışınlama süresi ile değişimi.....	83
Şekil 5.27. Değişen kirlilik miktarlarının etkisi.....	84
Şekil 5.28. Değişen ışınlama gücünün etkisi.....	84
Şekil 5.29. Değişen pH'ın etkisi.....	85
Şekil 5.30. Farklı ışınlama sürelerinin etkisi.....	87
Şekil 5.31. Farklı ışınlama sürelerinde TOC ölçüm sonuçları.....	87
Şekil 5.32. Görünür bölgede BPA' nın TOC sonuçları.....	88
Şekil 5.33. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 60dk karanlıkta bekletildikten sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	90
Şekil 5.34. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 60dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	90
Şekil 5.35. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 120dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	91
Şekil 5.36. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 180dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	91
Şekil 5.37. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 240dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	91

Şekil 5.38. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 240dk ışlandıktan sonra parçalanmasına ilişkin grafiksel gösterimi.....	92
Şekil 5.39. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 60dk karanlıkta bekletildikten sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	92
Sekil 5.40. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 60dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	93
Sekil 5.41. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 120dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	93
Sekil 5.42. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 180dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	93
Sekil 5.43. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 240dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	93
Sekil 5.44. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 360dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	94
Sekil 5.45. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 480dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	94
Şekil 5.46. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 480dk ışlandıktan sonra parçalanmasına ilişkin grafiksel gösterimi.....	94
Şekil 5.47. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 60dk bekletildikten sonraki LC/MS kromatogramı.....	95
Şekil 5.48. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 60dk ışlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.....	95
Şekil 5.49. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 120dk ışlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.....	95
Şekil 5.50. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 180dk ışlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.....	96
Şekil 5.51. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 240dk ışlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.....	96

Şekil 5.52. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 60dk karanlıkta bekletildikten sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı.....	96
Şekil 5.53. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 180dk ışlandıktan sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı.....	97
Şekil 5.54. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 240dk ışlandıktan sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı.....	97
Şekil 5.55. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 360dk ışlandıktan sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı.....	97
Şekil 5.56. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 480dk ışlandıktan sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı.....	97
Şekil 6.1. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 60dk karanlıkta bekletildikten sonraki elde edilen HPLC kromatogramı.....	102
Şekil 6.2. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile 240 dk ışlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	103
Şekil 6.3. %0.15 katalizörün 240 dk ışlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	103
Şekil 6.4. Bisfenol-A' nın tahmin edilen fotokatalitik yıkım süreci.....	104

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Literatürde en çok karşılaşılan dirençli organik kirliliklerin sınıflandırılması	7
Tablo 2.2. BPA' nın fiziko-kimyasal özellikleri	10
Tablo 2.3. Dirençli organik kirliliklerin giderim yöntemleri	11
Tablo 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler	57
Tablo 4.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı	58
Tablo 4.3. UV-Vis analizi için sulu kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanışı	60
Tablo 4.4. Kromatografik ayırma koşulları	61
Tablo 4.5 LC/MS ayırma koşulları	61
Tablo 4.6. BPA' nın optimum yıkım parametrelerinin belirlenmesi	66
Tablo 5.1. XRD spektrumlarından faydalanarak Scherrer eşitliğinden hesaplanan kristal boyutları	70
Tablo 5.2. Mn katkılanmış ve katkılanmamış fotokatalizörlerin yüzey alanları	70
Tablo 5.3. TiO ₂ 'in DRS sonuçlarına göre hesaplanmış band-gap enerjileri	72
Tablo 5.4. Sol halindeki tozların partikül boyut sonuçları	72
Tablo 5.5. %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ' in EDX spektrumundan ve teorik olarak hesaplanan kütlece ve atomik yüzde değerleri	78
Tablo 5.6. Nanometrik boyuta sahip TiO ₂ taneciklerinin EDX spektrumundan hesaplanan (%) element analiz değerleri	79
Tablo 5.7. UV-Vis spektrofotometre LOD ve LOQ değerleri	80
Tablo 5.8. Farklı oranlarda Mn doped TiO ₂ 'in BPA' üzerine fotokatalitik aktivitesi	80
Tablo 5.9. BPA' nın katalizörsüz ortamda solarboxda ışınlanmasına ait fotoliz sonuçları	81
Tablo 5.10. BPA' nın %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile parçalanmasına farklı katalizör miktarlarının etkisi	82
Tablo 5.11. BPA' nın %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile parçalanmasına farklı ışınlama süresinin etkisi	82
Tablo 5.12. Farklı derişimlerde BPA' nın fotokatalitik parçalanma üzerine etkisi	83
Tablo 5.13. BPA' nın parçalanması üzerine farklı ışın gücünün etkisi	84
Tablo 5.14. BPA' nın parçalanmasına farklı pH'ın etkisi	85
Tablo 5.15. Çözelti ortamına eklenen büyük ve küçük organik moleküllerin etkisi	86
Tablo 5.16. Çözelti ortamındaki PO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ ve SO ₄ ²⁻ iyonlarının etkisi	86

Tablo 5.17. BPA'nın UV-C bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra TOC ölçüm sonuçları.....	87
Tablo 5.18. Görünür bölgede BPA'nın %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile görünür bölgede farklı ışınlama sürelerinden sonra TOC ölçüm sonuçları	90
Tablo 5.19. %0.15 katalizör içeren sulu ortamda 20 ppm BPA'nın pH 4.64' te 50000 lux ışık şiddeti altında UV-C bölgede farklı ışınlama sürelerindeki parçalanma oranları	89
Tablo 5.20. %0.15 katalizör içeren sulu ortamda 20 ppm BPA'nın pH 4.64' te 50000 lux ışık şiddeti altında visible bölgede farklı ışınlama sürelerindeki parçalanma oranları	89
Tablo 5.21. HPLC, LOD ve LOQ değerleri.....	89
Tablo 5.22. BPA'nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra HPLC ile ölçüm sonuçları.....	90
Tablo 5.23. BPA'nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO ₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra HPLC ile ölçüm sonuçları.....	92
Tablo 6.1. Sentezlenen katalizörlerin yüzey özellikleri.....	98
Tablo 6.2. Optimum koşullarda yapılan 5 tekrarlı deney sonuçları.....	102
Tablo 6.3. Bisphenol-A'nın parçalanma ürünleri.....	104

SİMGELER VE KISALTMALAR

- POPs** : Dirençli organik kirlilikler
BPA : Bisfenol-A
FR : Fenton reaktifi
DDT : Diklorodifeniltrikloroetan
HCB : Hekzaklorbenzen
HCH : Hekzaklorhekzan
PCB : Poliklorlu bifenil
XRD : X-Işınları Kırınımı Yöntemi
BET : Spesifik Yüzey Alanı Analizi
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu analizi
TEM : Transmisyon elektron mikroskobu analizi
EDX : Enerji dispersif X-ray spektroskopisi analizi
XPS : X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
HPLC : Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

1.GİRİŞ

Atık sularda, dirençli-toksik organik kirleticiler (persistant organic pollutants POPs) olarak bilinen kimyasallar (pestisitler, endokrin bozucular, bisfenol A, azo boyar maddeleri, çeşitli endüstriyel kimyasallar vb.) fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç gösteren toksik bileşiklerdir. Bu nedenle son yıllarda, insanlarda özellikle endokrin sistemi bozucu etki gösteren ve biyoteknolojik veya klasik yöntemlerle giderilemeyen bu toksik maddeler üzerine çok sayıda araştırma görülmektedir. Pestisitler, bisfenol A, azo boyar maddeleri, dioksin vb. kimyasallar, bütün dünyada dayanıklı ve toksik organik kirleticiler arasında gösterilmelerine rağmen, yaygın olarak kullanılan kimyasallardır. Bilinçsiz kullanıldıklarında etki ettikleri organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri (böceklerde direnç sorunu gibi) ve kalıntılar yoluyla insan sağlığına, çevreye ve doğal dengeye olumsuz etkileri nedeniyle günümüzde önemli bir çevre kirleticisi olarak görülmekte ve kullanımına bazı sınırlamalar getirilmeye çalışılmaktadır. Bu kimyasallar, özellikle sentetik olarak üretildikleri için fabrika atık suları içerisinde yer almakta ve karsinojen, nörotoksik ve endokrin sistemi bozucu etkiler göstermektedirler. Kararlı organik kirleticiler, canlı organizmaların yağ içeren dokularında biyolojik olarak birikir ve derişimleri zamanla artar. Biyolojik birikim nedeniyle hem akut hem de kronik toksik etkiler meydana getirebilirler. Ayrıca bu kirleticiler, besin zinciriyle insanlara geçip, anne aracılığıyla çocuğa aktarılmakta ve bağışıklık, sinir ve üreme sistemi üzerinde olumsuz etkiler gösterip, öğrenme bozuklukları, davranış bozuklukları ve kansere neden olmaktadır [1, 2].

Dirençli organik kirleticilerden olan bisfenol A fabrikalarda büyük oranlarda üretilen ve polikarbonat, epoksi reçineleri ve doymun olmayan poliester-stiren reçinelerin yapımında monomer olarak kullanılan endokrin sistemi etkileyen bir kimyasaldır. Bu monomerin kullanılmasıyla oluşan ürünler, konserve kapların kaplanmasında, toz boyalarda, termal kağıtlarda, diş dolgularında, plastiklerde antioksidant olarak kullanılmaktadır. Ayrıca üretilen polikarbonatlar, bebek ürünlerinde, içme suyu tanklarında, yeniden kullanılabilir malzemeler olarak da kullanılmaktadır. Laboratuvarlarda yapılan hayvan denemelerinde çok az derişimdeki BPA'nın dahi çok zararlı etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Yine sıcaklığın artmasıyla suya geçme oranı artan BPA, plastik atıklarda, polikarbonat tüplerde saklanmış plazmada ve akuatik çevrede tayin edilmiştir. Sudaki pek çok canlı için BPA'nın, 1-10 mg/L düzeyi dahi akut toksiktir. Yine BPA üretimi yapan fabrikaların atık sularında yüksek BPA derişimine rastlanmıştır. BPA mikroorganizmalar tarafından yıkıma uğratılmasına rağmen, biyolojik metotların uzun zaman aldığı ve özellikle yüksek derişimde BPA içeren sular için yetersiz kaldığı görülmüştür. Bu nedenle atık sularda bulunan BPA'nın yıkımı için etkin çözüm önerileri günümüzde halen araştırılmaktadır [2, 3].

Çeşitli su kaynaklarında farklı derişimlerde bulunan bu organik kirliliklerin giderilmesi ve içme suyu kalitesinin artırılması için dayanıklı toksik kimyasalların ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla fiziksel, kimyasal, biyolojik ve oksidasyon işlemleri olmak üzere pek çok metot uygulanmaktadır. Kararlı organik kimyasalları içeren atık sular biyolojik tekniklerle etkin olarak muamele edilemezler. Çünkü bu kimyasallar, mikroorganizmalar için de toksiktir ve bu nedenle biyo-yıkımları mümkün değildir, daha etkin yıkım ve taşınma metotlarının geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca biyolojik giderim yöntemlerinin reaksiyon oranı düşüktür ve sıkı bir sıcaklık –pH kontrolüne ihtiyaç vardır. Su kaynaklarından, ppb düzeyinde veya ppb düzeyinin altındaki pestisit kirliliğinin uzaklaştırılması için pahalı olmayan yöntemler kullanılabilir. İçme suyunun üretilmesinde farklı yaklaşımlar (klorlama, filtrasyon, koagülasyon vb...) uygulanmaktadır, özellikle ozonlama, pestisitlerin taşınması için etkin bir yöntem olarak tanımlanmaktadır.

Kirliliğin kaynağına bağlı olarak fiziksel işlemler (aktif karbon teknolojisi, membran teknolojisi, vb...) biyoyıkım veya kimyasal reaksiyonlar da uygulanabilir. Ancak özellikle adsorpsiyon ve filtrasyon işlemlerinde, kirlilik su ortamından uzaklaştırılmasına rağmen “ikincil bir kirlilik “ olarak başka bir ortama geçmektedir. Ayrıca, ziraat veya endüstriyel aktivitelerle kirlenmiş atık sular düşük düzeyde kirlenici içeren musluk suyuna benzemez. Kirlenicilerin tamamıyla CO₂ ve H₂O’ya parçalanması için daha ileri ve gelişmiş işlemler gereklidir [1].

Kimyasal oksidasyon ise bütün organik kirlenicilerin parçalanması için uygun olmayabilir ve yüksek derişimdeki kirlenicilerin yıkımı için ekonomik değildir. Bu nedenle sularda bulunan bu dayanıklı organik kirlenicilerin giderilmesi veya bozunması için çeşitli oksidatif parçalama yani yıkım işlemleri geliştirilmiştir. Giderim (degradasyon-yıkım) metotları iki ana gruba ayrılır:

- Fotokimyasal İleri Oksidasyon Süreçleri (Advanced Oxidation Processes- AOP), TiO₂/UV, Foto Fenton Reaktifi (FR)
- Ozonlama işlemi O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂.

Sulardan organik kirlenicilerin yıkılması için, “ileri oksidasyon prosesleri AOPs” olarak bilinen metotlarda, ortamda yüksek reaktivite gösteren serbest radikaller oluşturularak çeşitli kimyasal oksidatif işlemler yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda bu organik kirlenicilerden olan pestisitlerin, ileri oksidasyon metotlarıyla dahi, tamamen parçalanma olamadığı, sınırlı sayıda pestisit CO₂ ve H₂O’ya dönüştüğü görülmüştür. Çoğunlukla parçalanmalar sonucunda yeni ara ürünler oluşmaktadır. Dirençli organik kirliliklerin giderimi amacıyla kullanılan fotokimyasal metotlar; direkt fotoliz ve fotokataliz olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. AOP; OH• radikalinin oluşumu üzerine kuruludur. Oluşan hidroksil radikalleri, çoğu organik moleküle

seçici olmayan reaktivite göstererek, tamamen veya kısmen parçalar. Ancak bazı durumlarda parçalanma tamamen gerçekleşmez, fotooksidasyon süresince daha toksik türler veya kararlı ara ürünler oluşabilir ki, bunlar çevre için daha ciddi problemler oluşturabilirler [4].

Günümüzde, ileri oksidasyon teknikleri ile organik kirliliklerin giderilmesinde; heterojen fotokatalizörler, ozonlama, Fenton Reaktifi (hidrojen peroksit ile Fe^{3+} veya Fe^{2+} 'nin karışımında oluşur), H_2O_2/UV gibi homojen katalizörlerin kullanıldığı sistemlere göre daha çok tercih edilmektedirler. Çünkü homojen katalizörlerde sulu H_2O_2 'in, hidroksil radikallerine dönüşmesi için 210-230 nm dalga boylarında ışık kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Sudaki diğer atıklar, peroksit ile birlikte yüksek enerjili fotonları absorbe etmek için yarışır ki, bu da hidroksil radikallerinin oluşumunu azaltır. Ozonlama tekniği ise oldukça pahalı bir sistemdir. Homojen katalizörlerin kullanımındaki diğer bir zorluk, peroksit derişimindeki dalgalanmalardır. Hidrojen peroksit ile Fe^{3+} veya Fe^{2+} 'nin karışımında oluşan Fenton Reaktifi (FRs) hidroksil radikalleri sağlayan diğer bir kaynaktır. Ancak bu reaktifler, pH'ın 3-5 olduğu asidik koşullarda organik maddeler için başarılı bir yükseltgeyicidir [1].

Işığın etkisiyle serbest radikal oluşturmak üzere pek çok yarı iletken heterojen fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bunlar içinde TiO_2 en yaygın kullanılan fotokatalizördür. Çünkü TiO_2 , normal pH aralıklarında suda çözülmez, fotoaktif, fotokararlıdır, inerttir, kirleticileri hem oksidatif hem de redüktif yolların her ikisi ile de parçalamaktadır. TiO_2 , ideal bir band-gap (band-boşluk) enerjisine sahiptir. Anataz kristal formundaki TiO_2 , 385 nm' den daha düşük dalga boylarındaki ışığı absorbe ettiğinde, değerlik bandındaki elektronu iletkenlik bandına çıkarır. Bu uyarılma sonucu değerlik bandında pozitif yüklü boşluklar (h^+) oluşur. Bu boşluklar kuvvetli oksitleyicidirler. Suyun ve moleküler oksijenin varlığında hidroksil radikalleri oluştururlar [5].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaları şu başlıklar altında toplamak mümkündür:

- ✓ Yaygın kullanılan bir fotokatalizör olmasına rağmen; TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi öncelikle kristal yapısına ve yüzey morfolojisine bağlıdır ve aktivite normal koşullarda ancak UV ışık ile mümkündür. Yapılan çalışmalarda daha çok; UV ışık ile uyarılabilen ve ticari adıyla Degussa P25 veya Hombikat UV-100 olarak bilinen TiO_2 suda süspansiyon haline getirilerek kullanılmaktadır. Bu nedenle ticari TiO_2 'yi kullanmak yerine; hem UV bölgede hemde görünür bölgede aktive olabilen nano- TiO_2 'in sentezi yapıldı. Katalizörün band-boşluk enerjisini düşürerek görünür bölgede de aktif olan ve ışık etkisiyle değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların uyarılmasıyla oluşan elektron/boşuk çiftinin daha kararlı hale gelebilmesi için nano- TiO_2 'in sentezi aşamasında kristal yapısına belli oranlarda Mn^{2+} iyonları katılarak sol-jel yöntemiyle sentezler yapıldı. Sentezlenen fotokatalizörlerin XRD, SEM, EDX, BET ve partikül boyut dağılım ölçümleri yapılarak fiziksel özellikleri karakterize edildi.

Bu şekilde sentezlenen tozların, güneş ışığından da faydalanmayı sağlayacak fotoreaktör sistemelere uygulanması ve ekonomik bir değerinin olması amaçlanmıştır.

✓ Sol-jel yöntemiyle sentezlenen Mn katkılanmış nano TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi yaygın olarak kullanılan bisfenol A gibi dirençli bir organik kirlilik üzerinde denendi. Etkin olan Mn katkılama oranı belirlendikten sonra; bisfenol A'nın parçalanma koşulları farklı katalizör miktarı, ışınlama süresi, kirlilik derişimi, pH, ışık şiddeti gibi farklı parametreler kullanılarak optimize edildi. Parçalanmanın en yüksek olduğu deney koşullarında ayrıca bisfenol A'nın organik ve inorganik matriks içerisindeki yıkım oranlarına bakıldı. Bu denemelerin hepsinde su içerisinde disperse edilen katalizörlü ortamda bulunan bisfenol A'nın derişimi ışınlamadan önce ve ışınlama ünitesinde ışınılandıktan sonra filtrelerden geçirilerek UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlendi. Bu çalışmalarla bisfenol A'nın parçalanma kinetiği aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca suda bulunan çözülmüş organik ve inorganik maddelerin hidroksil radikallerini tükettikleri çok iyi bilinmektedir ve bu da kirleticilerin parçalanma oranını azaltmaktadır. Laboratuardaki pek çok çalışmada, çoğunlukla distile su ve saf madde kullanıldığından bu koşullar altında yıkım etkinliğinin gerçek olarak değerlendirilmesi zorlaşmaktadır. Bu nedenle matriks etkisinin araştırılması ayrıca önemlidir.

✓ Yıkım sürecinin sadece UV-Vis spektrofotometre ile izlenmesi yeterli değildir. Çünkü zamanla parçalanmayla oluşan ortam ara ürünleri, ölçümlerin alındığı bisfenol A'ya ait maksimum dalga boyunda absorbans yapmayabilirler. Dolayısıyla parçalanmanın derecesi için esas belirleyici olan ışınlamadan sonra ortamda kalan toplam organik karbon (TOC) miktarıdır. Bu nedenle bisfenol A içeren katalizörlü ortamda belirli sürelerde yapılan ışınlamalardan sonra, TOC ölçümleri yapılarak parçalanma oranı belirlendi.

✓ Literatür araştırmalarına bakıldığında yıkım oranı ve fotokatalitik aktivite daha çok toplam organik karbon ölçümleri üzerinden (TOC) belirlenmektedir. Ancak, tam parçalanmanın gerçekleşmediği durumlarda, fotokatalitik yıkım sonucu meydana gelen ara ürünler için sadece TOC analizleri yeterli değildir. Yıkım sırasında ortamda oluşan ara-ürünlerin bileşim ve formüllerinin tanımlanmasına ve parçalanma ürünlerinin toksisitesinin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bu nedenle fotokatalitik yıkım süresince reaksiyon kinetiğinin aydınlatılmasında TOC analizinin yanı sıra, ayrıca yıkım sonucu oluşan ara ürünler HPLC ve LC-MS kullanılarak belirlendi. Böylece parçalanma-yıkım yolu belirlenmeye çalışıldı. Bu bileşenlerin aydınlatılması, yıkım yolunun anlaşılması açısından da önemlidir. Literatür araştırmalarına bakıldığında bütün bu çalışmaları içeren bibliyografik çalışmaların oldukça az olduğu görülmektedir.

✓ Bu çalışmalarda karşılaşılan en önemli analitik problem ölçüm esnasında katalizörün ortamdaki uzaklaştırılması problemidir. Kirlilik derişiminin izlenmesinde kullanılan bütün analitik ölçümlerde nano boyuttaki katalizörün mikromembran filtrelerde uzaklaştırılması en

önemli sorunlardan birisi olmuştur. Çünkü katalizörün absorban yaptığı dalga boyu, bisfenol A'nın absorban yaptığı dalga boyuna çok yakındır. Katalizörün iyi ayrılmaması durumunda katalizör piki, bisfenol A'nın pikini kapatmakta veya yüksek zemin sinyaline neden olmaktadır. Ayrıca ışık saçılmalarından dolayı tekrarlanır olmayan sonuçlar ele geçmektedir. Bu nedenle organik kirliliklerin yıkım sürecinin izlenmesinde analitik metotların iyileştirilmesi, bu konudaki çalışmalar için oldukça önemlidir.

✓ Kromatografik çalışmalarda parçalanma süresince oluşan ortam ara ürünlerinin belirlenmesi önemli bir analitik problemdir. Bu nedenle öncelikle HPLC ile kromatografik ayırma koşulları belirlendi. Özellikle oluşan ara ürünlerin çoğunlukla standartlarının olmayışı, yapı aydınlatılmasını ve yıkım yolunun belirlenmesini zorlaştırmaktadır. LC-MS sonuçlarına göre m/z oranlarından ortam ara ürünleri tahmini olarak belirlenmeye çalışıldı.

Sonuç olarak; mevcut çalışmalara bakıldığında bisfenol-A'nın daha çok ticari satılan TiO₂ ile UV ışık altında parçalanması çoğunlukla UV-Vis spektrofotometre ile ve/veya TOC ölçümleri ile izlenmiştir. Görünür bölgede aktive olan nano- TiO₂ ile parçalanması, yıkım yolu ve buna ilişkin ayrıntılı analitik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu teze bu alandaki çalışmalara katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Dirençli Organik Kirlilikler

Dirençli organik kirleticiler (persistent organic pollutants (POPs)) fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç gösteren, toksik, küresel taşınım özelliğine sahip, doğaya salındığında çok uzun süre boyunca bozunmadan kalabilen belirli kimyasal ve fiziksel özellikler taşıyan, çoğunlukla sentetik karbon kökenli organik bileşiklerdir. Pestisitler, bisfenol-A, azo boyar maddeleri, dioksin vb. kimyasallar, bütün dünyada dayanıklı ve toksik organik kirleticiler arasında gösterilmelerine rağmen, yaygın olarak kullanılan kimyasallardır. Bilinçsiz kullandıklarında etki ettikleri organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri (böceklerde direnç sorunu gibi) ve kalıntılar yoluyla insan sağlığına, çevreye ve doğal dengeye olumsuz etkileri nedeniyle günümüzde önemli bir çevre kirleticisi olarak görülmekte ve kullanımlarına bazı sınırlamalar getirilmeye çalışılmaktadır. Bu kimyasallar, özellikle sentetik olarak üretildikleri için fabrika atık suları içerisinde yer almakta ve karsinojen, nörotoksik ve endokrin sistemi bozucu etkiler göstermektedirler [1]. İkinci Dünya savaşından sonra bilim adamları bu kimyasal kirliliklerin uzun süre çevrede bozunmadan kalabildiğini hava, su ve toprak aracılığıyla taşıyıp, insan ve ekolojik yaşamı tehdit ettiğini farketmişlerdir. 1945’ de tarımda zararlı kemirgenlerle ve böceklerle mücadele etmek için yeni bir endüstri başladı ve gelişti. Diklorodifeniltrikloroetan (DDT) ve diğer benzer kimyasallar uzun yıllar böceklerle ilgili problemleri çözüp tarımda rahatlamaya yol açtı. Fakat DDT, yok edilmesi amaçlanan böceklerden daha fazla, canlı organizmalar için ölümcül hale geldi. Özellikle kuşların beslendiği böceklerin sayıları azaldı ve bu da dünyada kuş popülasyonunda azalmaya neden oldu. Bu kimyasalların üretimi, kullanımı, pazarlanması özellikle ikinci dünya savaşından sonra dikkat çekici bir şekilde arttı. Kullanımdaki bu artışın; daha fazla miktarda ve daha kaliteli besin üretimi, kamu sağlığını koruması ve endüstriyel gelişmelere yol açması bekleniyordu. 1960 ve 1970’ lerde bu kimyasallar, hastalıkları engellemek ve ürünleri korumak amacıyla daha geniş alanlarda ve çok miktarlarda kullanıldı. Hezoklorbenzen (HCB), hezoklorhekzan (HCH) ve DDT en yaygın kullanılan böcek öldürücüler arasında yer almaktadır. Dirençli organik kirleticilere, pestisitlere ek olarak; evsel atıklar, plastikler, endüstriyel atıklar, bisfenol-A, ağır metaller ve nonyfenoller örnek verilebilir. Bu bileşiklerin bir kısmı suda çözünürken büyük bir çoğunluğu da yağlar içerisinde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Ayrıca yarı uçucu özelliklerinden dolayı atmosferde uzak mesafelere taşınabilirler ve bu da yeryüzünde çok geniş alanlara yayılmalarına neden olduğundan hiç kullanılmadıkları yerlerde dahi ortaya çıkabilmektedirler. Yapılan araştırmalarda dirençli organik kirliliklerin (POP) Antartikadaki seviyesi birçok insanı şaşırtmıştır. Çünkü Amerika ve Kanadada bu kimyasalların bazılarının kullanılması uzun yıllardır yasaklanmıştır. Atmosferdeki POP’ lar, Alaska gibi soğuk alanlara hareket ederler ve soğuk havayla karşılaşınca yoğunlaşarak zeminde uzun süre bozunmadan kalırlar. Çünkü düşük

sıcaklık bu kimyasalların çabuk ve kolayca bozunmasını önler. Bu nedenle bu kimyasallar su ve havadan toprak ve bitkilerin yapısına girer oradan da insan ve hayvanlara rahatlıkla geçebilirler. 1970' lerin sonlarında Antartikadaki kutup ayılarının yağ dokularında pestisit kalıntısı bulunduğu, atmosferik taşınımlarla POP' ların, insan ve ekolojik yaşamı ne kadar etkilediğinin farkına varıldı [2]. Dirençli organik kirleticiler, canlı organizmaların yağ içeren dokularında biyolojik olarak birikir ve derişimleri zamanla artar. Biyolojik birikim nedeniyle hem akut hem de kronik toksik etkiler meydana getirebilirler. Ayrıca bu kirleticiler, besin zinciriyle insanlara geçip, anne aracılığıyla çocuğa aktarılmakta ve bağışıklık, sinir ve üreme sistemi üzerinde olumsuz etkiler gösterip, öğrenme bozuklukları, davranış bozuklukları ve kansere neden olmaktadır. Bu maddeler atık sularla akarsulara boşaltılmakta veya hava aracılığıyla sulara karışmakta ve taşınmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı dirençli organik kirlilikler hiç kullanılmadıkları yerlerde dahi, geniş bir dağılım göstermektedirler. Stockholm Sözleşmesi'nde yaklaşık 50 ülkede, 12 adet dirençli organik kirleticinin üretimi üzerinde denetim yapılmasına karar verilmiştir. Belirtilen 12 organik kirletici, üç ana başlık altında değerlendirilmekte ve bunlar pestisitler, sanayi kimyasalları ve istenmeden üretilen kararlı organik kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır (Tablo 2.1) [6].

Tablo 2.1. Literatürde en çok karşılaşılan dirençli organik kirliliklerin sınıflandırılması

Pestisitler	Sanayi kimyasalları	İstenmeden üretilen POPs
İnsektisit		
Fungusit	Poliklorlu Bifeniller	
DDT	Hekzaklorbenzen	Dioksinler
Herbisit	Mireks	Furanlar
Rodentisit	Bisfenol A	Hekzaklorbenzen
Nematisit	Azo boyar maddeleri	
Akarisit	Tekstil boyaıarı	
Mireks		
Toksafen		

Dirençli organik kirleticiler, hava ve suda eser düzeyde bulanmalarından dolayı, insanlar için doğrudan temastan ziyade, organizmalarda biyolojik birikim yapabilme özellikleri nedeniyle zamanla derişimleri arttığı için insanlar açısından risk oluşturmaktadır. Bunlara ek olarak, elde bulunan kanıtlar bu maddelere uzun süreli ve yüksek dozda maruz kalan insanlarda, doğuştan gelen kusurlarda artış, kısırlık sorunları, hastalıklara karşı direnç zayıflığı, zeka düzeyinde düşüş, endokrin sistemde bozukluklar ve bazı kanser türlerinin ortaya çıktığı görülmüştür.

2.1.1. Pestisitler

Tarımsal kimyasalların genel adı olan “pestisitler” besin maddelerinin üretimi, tüketimi, depolanmaları sırasında besinlere zarar veren ve değerini bozan mikroorganizma ve zararlıları uzaklaştırmak, yok etmek ve ayrıca bitki büyümesini düzenlemek amacıyla kullanılan kimyasallardır. Tarım ürünlerini, hastalıkların, böceklerin, yabancı otların ve diğer zararlıların olumsuz etkilerinden koruyarak verim ve kaliteyi artırmak amacıyla kullanılmakta ve bu nedenle tarımsal mücadelede çok önemli bir yer tutmaktadırlar. Fakat ekonomik bir şekilde üretilmeleri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle yoğun ve bilinçsiz bir şekilde kullanılmaktadırlar [7]. Pestisitlerin eski zamanlardan itibaren kullanıldığı bilinmektedir. İlk pestisit kullanımı 4500 yıl önce Sümer’ ler tarafından böcek ve kenelerin öldürülmesinde kullanıldığı rapor edilmiştir. 15. Yüzyılda Çin bahçe haşerelerini kontrol altına almak için Civa ve Arsenik kullanılmaya başlamıştır [8]. Pestisitlerin suyu kirletmesinde dört temel sebep vardır. Zira uygulamaların bir sonucu olarak suda 10 µg/L’nin üzerinde pestisit kirliliği oluşmaktadır. Pestisitlerin konulduğu kaplar veya sprey ekipmanlarının su ile çalkalanması sonucu 10-100 mg/L düzeyinde kirlilik oluşabilmektedir. Ziraat endüstrisinden kaynaklanan atık sularda kirlilik düzeyleri 10-100 mg/L iken pestisitlerin oluşturulduğu ve üretildiği fabrikaların atık sularında ise bu oran 1-1000 mg/L dir. Bu kaynaklarla kirletilen atık sularda pestisit kirliliği 500 mg/L gibi yüksek değerlere kadar ulaşabilmektedir [1].

İnsanlar sıklıkla kanser içeren hastalıklara neden olan kimyasallara maruz kalmaktadırlar. Epidemiyolojik kanıtlar, pestisit içeren çeşitli çevresel kirleticilere maruz kalınmasının kanser riskini artırdığını göstermektedir. Bu nedenle toksikolojik çalışmalarda yeni stratejiler canlı organizmalar üzerinde pestisitlerin yan etkilerini ortaya çıkarmak için gereklidir [5]. Bu çalışmalar bize, pestisitlerin kanserojenik etkilerinin arkasındaki mekanizmayı anlamamızı sağlayacaktır. Dünya genelinde 2008 yılında 12.7 milyon kanser vakası tespit edilmiş ve 7.6 milyon insanın da kanserden öldüğü tahmin edilmektedir. Kanseri vakalarının %56’ sının ve ölümlerin %64’ ünün pestisit kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir. Kanseri vakalarının 2020 yılında 16 milyonu bulması beklenmektedir. Su kaynaklı kanserlerin en büyük nedeni, ağır metaller ve toksik organik kimyasallardır. Bazı pestisitler ise, oldukça toksik olup, çevre şartlarında biyo-bozunmaları mümkün olmayan kimyasallardır [9].

2.1.2. Sanayi Kimyasalları

Çevresel kirletici olarak ilk kez 1960’larda keşfedilmiş poliklorlubifeniller (PCB), Dünya genelinde su kaynakları, kuş ve balık dokularında bulunmuştur. Poliklorlu bifenillerde; 2-10 klor atomu bifenil molekülüne bağlanmıştır. Teorik olarak 209 çeşit PCB bulunmaktadır. Bunların çoğu bozunmaya karşı dirençlidir ve bu özellikleri PCB’ lere çevrede uzun süre bozunmadan kalmasına, su ve atmosfer sayesinde uzak mesafelere taşınmalarına olanak sağlar.

PCB' ler 1930'lerden 1970'lerin sonuna kadar endüstriyel işlemlerde büyük miktarlarda kullanılmıştır. Bunların üretimi 1970'lerin sonunda durdurulmasına rağmen, halen çevrede büyük miktarlarda bulunmaktadır. Bu kimyasallar alüminyum, bakır, demir, çelik üretimi işlemlerinde, yumuşatıcı olarak, doğal ve sentetik kauçuk üretiminde, yapıştırıcı yalıtım materyalleri, alev geciktirici, yağlama maddesi, kıyafet, kağıt, boya sanayi ve asbest üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

2.1.3. İstenmeden Üretilen Kimyasallar

Üretilen bu kirlilikler, sanayide yanma veya kimyasal işlemler sırasında yan ürün olarak ortaya çıkan çoğunlukla klorlu bileşenlerdir. Bu kimyasallar: polisiklik aromatik hidrokarbonlar, dioksinler ve furanlar olmak üzere üç tipte sınıflandırılırlar [6].

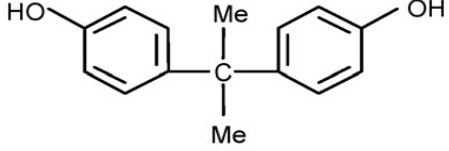
2.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Dirençli Organik Kirlilik “bisfenol A”

2.2.1. Bisfenol A'nın (4,4'-izopropilendifenol) genel özellikleri

Bisfenol A, ilk olarak 1891 yılında Rus kimyager Aleksandr P.Dian'in tarafından sentezlenmiştir. Dünyada en çok kullanılan kimyasallardan biri olup, 2006 yılında dünya genelinde 3.9 milyon ton, 2010 yılında yaklaşık 5 milyon ton kullanıldığı tahmin edilmektedir. Amerika, Almanya, Çin gibi endüstriyel anlamda gelişmiş ülkelerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. 2000 yılında Batı Avrupa ülkelerinde kullanılan miktarının yıllık 850 milyon ton olduğu tahmin edilmekte ve bu rakam her geçen yıl artmaktadır. BPA temel olarak polikarbonat plastik ve epoksi reçinelerinin yapımında monomer olarak kullanılan başlıca kimyasaldır. Bisfenol A, fabrikalarda büyük oranlarda üretilen ve üretimin %90'dan fazlasının, polikarbonat, epoksi reçineleri ve doymuş olmayan poliester-stiren reçinelerinin yapımında monomer olarak kullanıldığı endokrin sistemi etkileyen bir kimyasaldır. Bu monomerin kullanılmasıyla oluşan ürünler, konserve kapların kaplanması, toz boyalarda, termal kağıtlarda, diş dolgularında, plastiklerde antioksidant olarak kullanılmaktadır. Ayrıca üretilen polikarbonatlar, bebek ürünlerinde, içme suyu tanklarında, yeniden kullanılabilir malzemeler olarak kullanılmaktadır [10]. Polikarbonat plastikler içecek şişeleri, biberon, saklama kapları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Epoksi reçineleri ayrıca, mühendislik uygulamaları ve boyaların yapısında da yaygın olarak kullanılmaktadır [11]. BPA'nın bu geniş kullanım alanları, çevre kirliliğine yol açmaktadır. Sağlığa zararlı olan bu kimyasalın büyük miktarlarda tüketilmesi ve çevreye bilinçsiz olarak salınması nedeniyle doğal yaşamda çok küçük miktarlara maruz kalan kuş, kemirgen ve balıkların üremesinde olumsuz etkilere neden olduğu belirlenmiştir [88]. Yapılan çalışmalarda BPA miktarının nehir sularında 5-320 ng/L, lagım sularında 20-700 ng/L, havada 2-208 ng/L ve besinlerde 0.1-384 ng/L düzeyinde olduğu rapor edilmiştir. Avrupa' da düzenlenen besin katkı maddeleri üzerine bir panelde, 6-12 aylık

bebeklerin vücutlarında 1.5µg/kg, yetişkin çocukların vücutlarında 5.3µg/kg ve yetişkinlerin vücutlarında ise 13µg/kg BPA bulunduğu rapor edilmiştir. Ayrıca kan ve idrarda da sırasıyla ortalama 0.3-4.4µg/L ve 0.47-9.5µg/L BPA bulunduğu rapor edilmiştir [11]. Aşağıdaki tabloda BPA'nın genel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. BPA'nın fiziko-kimyasal özellikleri

Kimyasal yapı	Molekül ağırlığı	Sudaki çözünürlüğü	Log Kow ^b	pKa
	227g/mol	89 mg/L	3.25	9.7

2.2.2. Bisfenol A'nın Toksikolojik Özellikleri

Laboratuvarlarda yapılan hayvan denemelerinde çok az derişimdeki BPA'nın dahi çok zararlı etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Yine sıcaklığın artmasıyla suya geçme oranı artan BPA, plastik atıklarda, polikarbonat tüplerde saklanmış plazmada ve akuatik çevrede tayin edilmiştir. Sudaki pek çok canlı için BPA'nın, 1-10 mg/L düzeyi dahi akut toksiktir [12].

BPA'nın östrojenik etkisi ilk olarak 1993 yılında rapor edilmiştir. BPA'nın östrojenik etkisi estradolden daha zayıf olmasına rağmen çok yüksek miktarlarda kullanılması nedeniyle bir tehdit olarak görülmektedir. Son yıllarda yapılan açıklamalarda BPA'nın primer endokrin bozukluğu, endojen östrojenlerin aktivitesinde değişiklikler, tiroid hormon fonksiyonunda bozukluklar, merkezi sinir sistemi fonksiyonunda farklılıklar, immün sistemin baskılanması ve ayrıca erkeklerde testosteron hormonunun sentezlenmesini engelleme ve prostat kanserine neden olabildiği rapor edilmiştir [13].

Bu geniş ve kapsamlı çalışmalar ışığında; BPA'nın limit değerinin tekrar gözden geçirmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Son yapılan düzenlemelerde günlük vücuda alınan miktarın 0.01 mg/kg/gün; sularda bulunabilecek maksimum limitin 100 ng/L ve besin maddelerinde bulunabilecek maksimum değer 600 ng/g olması gerektiği vurgulanmıştır [8, 9].

2.3. Dirençli Organik Kirliliklerin Giderim Yöntemleri

Derişimleri hangi düzeyde olursa olsun, su kaynaklarımızın korunması ve içme suyu kalitesinin artırılması için dayanıklı toksik kimyasalların ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Bu dayanıklı organik kirleticilerin giderilmesi veya bozunması için çeşitli fiziksel, biyolojik

veya kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Tablo 2.3’de bu yöntemlere ait genel bir şema verilmiştir.

Tablo 2.3. Dirençli organik kirliliklerin giderim yöntemleri

DİRENÇLİ ORGANİK KİRLİLİK GİDERİM YÖNTEMLERİ	
FİZİKSEL YÖNTEM	<ul style="list-style-type: none"> • SEYRELTME • ÇÖKTÜRME • YÜZDÜRME • FİLTRASON
TERMAL YÖNTEM	<ul style="list-style-type: none"> • DİSTİLASYON • YAKMA • PİROLİZ
FİZİKO-KİMYASAL YÖNTEM	<ul style="list-style-type: none"> • NÖTRALİZASYON • ÇÖKTÜRME(ADSORPSİYON) • FLOKASYON
BİYOLOJİK YÖNTEM	<ul style="list-style-type: none"> • AEROBİK • ANAEROBİK
KİMYASAL YÖNTEM	<ul style="list-style-type: none"> • KOAGULASYON
İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ (AOPs)	
<i>HOMOJEN AOPs</i>	<i>HETEROJEN AOPs</i>
FOTOKİMYASAL HAOPs <ul style="list-style-type: none"> • Yüksek pH’ da ozonlama • H₂O₂/UV prosesi • O₃/UV prosesi • O₃/H₂O₂/UV prosesi FOTOKİMYASAL OLMAYAN HAOPs <ul style="list-style-type: none"> • Foto-fenton prosesi • O₃/H₂O₂ prosesi 	<ul style="list-style-type: none"> • UV/YARI İLETKEN

2.3.1. Fiziksel Yöntemler

Seyreltme

Seyreltme atık suyun organik yükünün azaltılmasının en basit yoludur, ancak çok büyük miktarlarda suya ihtiyaç duyulması bu işlemin en büyük dezavantajıdır [14].

Çöktürme

Atık su arıtımında kullanılan en yaygın ön arıtma yöntemlerinden biridir. Atık su içerisinde organik maddelerin çoğu askıda bulunur ve buda daha iyi çöktürme sağlar. Ancak işlem genellikle yavaştır ve floklaştırıcı maddelerin kullanılması da işlemin maliyetini artırmaktadır [14].

Yüzdürme

Yüzdürme, sıvı veya katı partiküllerin sıvı fazdan giderildiği işlemdir. Sisteme alttan hava verilerek işlem hızlandırılır. Hava kabarcıkları askıdaki katı maddeye yapışır ya da sürtükleyerek katı maddenin özgül ağırlığını düşürerek katı maddenin yüzeye hareket etmesini sağlar [14].

Filtrasyon/Süzme

Filtrasyon ve çöktürme prensip olarak birbirine benzemektedir. Askıda ve kolloidal yapıdaki maddelerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Süzme işlemi ise ters ozmoz veya ultrafiltrasyon olarak bilinir. Bu işlemde atık su iki faza ayrılır, kimyasal/fiziksel işlemler yoluyla ön arıtmadan geçirilmiş atık su süzme işleminden sonra arıtılmış su ve çamur fazlarına ayrılır. Bu işlemi kısıtlayan en önemli unsur, atık suyun yoğunluğudur. Buna ek olarak giderilmesi gereken yan ürünlerin oluşumu yöntemin diğer bir dezavantajıdır [14].

2.3.2. Termal İşlemler

Distilasyon

Atık suda bulunan organik madde konsantrasyonu suyun buharlaştırılmasıyla artmaktadır. Suyun buharlaştırılması için gereken enerji ya güneş enerjisi ya da ısı-elektrik enerjisinden sağlanmaktadır. Bu yöntemin en önemli dezavantajları; oluşan emisyonlar ve emisyonların arıtımıdır. İlk sorun konsantre hale getirilmiş olan katı kısmın uzaklaştırılmasıdır. İkinci sorun tamamen saf olmayan uçucu yağ asitleri ve alkol gibi uçucu bileşenler içeren sıvı kısım alakalıdır. Bu nedenle sıvı kısmın deşarjından önce ek arıtım yapılması gerekmektedir [14].

Yakma

Yakma atık su ve oksijenin karbondioksit, su ve ısıya dönüştüğü işlemdir. Bu yöntem atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan maliyeti yüksek bir işlemdir. Yöntemin diğer dezavantajları ise ön kurutma işlemlerine gerek duyulması, yakma sırasında oluşan atmosfere salınan gaz içerisinde bulunan toksik maddelerden dolayı kirletici etkisinin olmasıdır [14].

Piroliz

Bu işlem organik içeriğe sahip atık suyun havasız ortamda, ısı yardımıyla termal olarak parçalanması işlemidir. Piroliz işlemi öncesinde atık suyun özelliklerine bağlı olarak kurutma gibi maliyetli bir ön işlem gerektirdiğinden kullanım alanı kısıtlıdır [14].

2.3.3. Fiziko-Kimyasal Yöntemler

Bu yöntemler su arıtmada etkili olabilmelerine rağmen, kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesi veya bu işlemler sırasında uzaklaştırılması gereken yeni ara ürünler meydana geldiği için pek tercih edilmemektedir [14].

Nötralizasyon

Nötralizasyon, çözültideki iyon dengesinin H^+ ve OH^- iyonları ilavesiyle kurulması işlemidir. Nötralizasyon, atık su içindeki kolloidal ve askıda katı madde gideriminde ön arıtma işlemi olarak kullanılmaktadır [14].

Çöktürme

Askıda katı madde ve yağ giderimi için atık suya bazı kimyasallar eklenerek giderme işlemine verilen addır. Çok miktarda kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmasından dolayı pahalı bir yöntemdir [14].

Flokasyon

Flokasyon, tanım olarak sıvı faz içinde askıda katı maddeleri daha büyük partiküllere dönüştürme işlemidir. Diğer bir tanım olarak çeşitli kimyasalların ilavesiyle kolloidal yapının kararlılığını bozma işidir. Bu işlemin en önemli dezavantajı; çökeltinin uzaklaştırılması zorunluluğudur. Kimyasal olarak inorganik flokleştiriciler ($FeCl_3$, $FeSO_4$, $FeCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ ve $MgSO_4$) ve organik flokleştiriciler kullanılmaktadır [14].

2.3.4. Biyolojik Yöntemler

Organik kirleticilerin gideriminde biyolojik arıtmanın genellikle fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre daha ucuz olduğu söylenebilir. Bir kimyasalın biyolojik parçalanması canlı organizmaların metabolik aktiviteleri tarafından kirliliğin atılmasıdır. Genellikle mikroorganizmalar özellikle de bakteriler ve funguslar tarafından gerçekleştirilir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ortamda oksijen varlığına göre havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak sınıflandırılan bu sistemler kullanılan mikroorganizmaların sistemdeki durumuna göre askıda ve sabit film işlemleri olarak da sınıflandırılabilirler. Ancak birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin kimyasal olarak bozunması sonucunda ise daha toksik maddelerin meydana gelmesi nedeniyle biyolojik giderim yöntemlerinin tek başlarına kullanılması halinde yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır [15].

2.3.5. Kimyasal Yöntemler

Koagülasyon

Askıda katı madde ve organik madde gideriminde iyi sonuçlar verir ancak çözünen maddeler üzerine fazla bir etkisi olmamaktadır. Partiküllerin bir araya getirilmesi ve partikül boyutunun artırılması için koagülantlar kullanılır. Koagülantların ilavesinden sonra, partiküller arası temasın gerçekleşmesine yardımcı olmak amacıyla bir flokülatör içerisinde yavaşça karıştırılır. Yöntemin bir diğer dezavantajı maliyetinin yüksek olmasıdır [16].

2.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri (Advanced Oxidation Processes AOPs)

Sulardan organik kirleticilerin parçalanması için “ileri oksidasyon yöntemleri” olarak bilinen yöntemlerle ortamda yüksek reaktivite gösteren serbest radikaller oluşturularak çeşitli kimyasal oksidatif işlemler yapılmaktadır. Amaç organik kirliliğin CO₂ ve H₂O’ya dönüştürülmesidir. Geçtiğimiz yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar, kuvvetli, seçici olmayan, aktif bir oksidatif tür olan hidroksil radikallerinin (•OH) üretimine dayalı “ileri oksidasyon işlemlerinin” su ve atık sularda bulunan çok sayıda organik kirleticinin giderilmesinde alternatif yöntemler olabileceğini göstermiştir. Bu işlemlerin en önemli özelliği, endüstriyel kaynaklı atık suların toksisitelerini azaltmaları ve biyolojik olarak arıtılabilmelerine olanak sağlamalarıdır [15].

Hidroksil radikalleri (•OH), ortamdaki organik maddelerin oksidasyonunu sağlayan major bileşendir. Serbest radikal (•OH) yanında konjuge O₂^{•-} de yıkım prosesinde yer alabilir. Hidroksil radikali, çoğu organik maddelerle hidrojen vererek veya çift bağlara elektrofilik etki yaparak kuvvetlice reaksiyona girer. Serbest radikaller peroksi radikali vermek için oksijen molekülleri ile tepkimeye girer ve kirliliklerin parçalanmasını tamamlamak için reaksiyona katılırlar. Ayrıca hidroksil radikalleri, aromatik halkada holojenlerle yer değiştirmek için yarışır. Hidroksil radikalleri bilinen en reaktif radikaller arasında yer almasına rağmen, klorlu alkan bileşikleriyle yavaş reaksiyona girerler [4].

Sulardan organik kirliliklerin giderilmesinde geleneksel metotlar yerine ileri oksidasyon tekniklerinin kullanılması gerekebilir. Çünkü:

Kararlı organik kimyasalları içeren atık sular biyolojik tekniklerle etkin olarak muamele edilemezler. Çünkü bu kimyasallar, mikroorganizmalar için de toksiktir ve bu nedenle biyoyıkımları mümkün değildir, daha etkin yıkım ve taşınma metotlarının geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Su kaynaklarından, ppb düzeyinde veya ppb düzeyinin altındaki pestisit kirliliğinin uzaklaştırılması için pahalı olmayan yöntemler kullanılabilir. İçme suyunun üretilmesinde farklı yaklaşımlar (klorlama, filtrasyon, koagülasyon vb...) uygulanmaktadır, özellikle ozonlama, pestisitlerin taşınması için etkin bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Kirliliğin kaynağına bağlı

olarak fiziksel işlemler (aktif karbon teknolojisi, membran teknolojisi, vb...) biyoyıkım veya kimyasal reaksiyonlar da uygulanabilir. Ancak, ziraat veya endüstriyel aktivitelerle kirletilmiş atık sular düşük düzeyde kirletici içeren musluk suyuna benzemez. Kirleticilerin tamamıyla CO₂ ve H₂O'ya yıkımı için daha ileri işlemler gereklidir [17].

Organik kirletici içeren suların işlenmesinde bazı biyolojik işlemler tercih edilebilir. Biyolojik işlem teknikleri nispeten daha ucuzdur, ancak bu biyolojik metotlarda kullanılan mikroorganizmalar, toksik maddelere karşı çoğunlukla hassastır ve inaktif hale gelebilirler. Ayrıca reaksiyon oranı oldukça düşüktür, oldukça sıkı pH ve sıcaklık kontrolü gereklidir. Kimyasal oksidasyon ise bütün organik kirleticilerin parçalanması için uygun olmayabilir ve yüksek derişimdeki kirleticilerin yıkımı için ekonomik değildir. Bu durumda toksik atıklar, oksidasyon teknolojisi uygulandıktan sonra biyoyıkım için daha uygun hale getirilebilir. Bu amaçla foto-kimyasal yıkımın da dahil olduğu pek çok oksidasyon prosesi mevcuttur [5].

Sulardan organik kirleticilerin yıkılması için, "ileri oksidasyon prosesleri" olarak bilinen metotlarda, ortamda yüksek reaktivite gösteren serbest radikaller oluşturularak çeşitli kimyasal oksidatif işlemler yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda bu organik kirleticilerden olan pestisitlerin, AOP metotlarıyla dahi, tamamen parçalanmadığı, sınırlı sayıda pestisit CO₂ ve H₂O'ya dönüştüğü görülmüştür. Çoğunlukla parçalanmalar sonucunda yeni ara ürünler oluşmaktadır. Bu nedenle eğer AOP ile tam bir parçalanma sağlanamamışsa bu işlemlerin ardından biyoteknolojik giderim yöntemlerinin uygulanması gerekebilir.

Çevre sularından bisfenol A'nın da dahil olduğu pekçok organik kirliliğin yıkımı için uygulanan oksidatif parçalama yani yıkım prosesleri aşağıda kısaca verilmiştir.

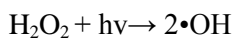
Giderim metotları homojen ve heterojen ileri oksidasyon teknikleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. AOP'de fotokimyasal parçalanmanın etkinliği, homojen ve heterojen katalizörlerin kullanılması ile artar. Homojen katalizör olarak, H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV gibi tek faz oluşturan sistemler kullanılır. Heterojen katalizör olarak ise, yarı iletken katalizörleri içeren süspansiyonlar (TiO₂/UV, ZnO/UV vb.) kullanılır. Fotokimyasal AOP de vakum UV fotoliz hariç; başlangıçta yarı iletken veya oksidant, ışık ile etkileştirilerek hidroksil radikalleri oluşturulur ve bu radikaller kirleticilerle tepkimeye girer [5].

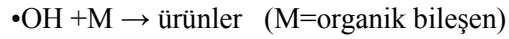
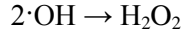
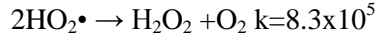
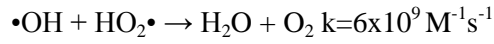
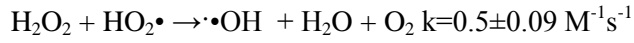
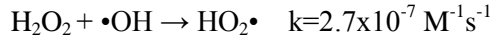
2.4.1. Homojen Katalizörlerin Kullanıldığı İleri Oksidasyon Yöntemleri

2.4.1.1. Fotokimyasal homojen ileri oksidasyon yöntemleri

H₂O₂/UV prosesi

300 nm altındaki UV ışık ile H₂O₂'de bulunan HO-OH bağlarının etkileşmesi sonucu •OH radikali oluşumuna dayanır.

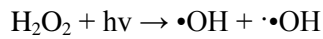
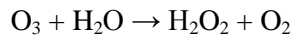
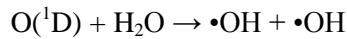
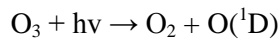




H₂O₂ sulu çözeltisi UV ışığa tabii tutulduğunda arıtılması hedeflenen organik kirlilik ile bir dizi zincir reaksiyonları sonucunda hidroksil radikalleri oluşur. Oluşan hidroksil radikalleri H₂O₂ ile reaksiyona girerek perhidroksil (HO₂•) radikallerinin oluşumuna neden olur. Oluşan perhidroksil radikalleri hedeflenen organik kirlilikler ve çözelti içindeki diğer bileşenlerle reaksiyona girebilir, ancak bu hidroksil radikallerinden daha yavaş bir orandadır. Zincirleme reaksiyonlar hidroksil ve perhidroksil radikallerinin oluşumuyla durdurulur ve rekombinasyon (tekrar birleşme) reaksiyonlarıyla H₂O₂ tekrar oluşturulur [18].

UV/O₃ işlemi

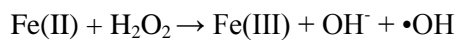
Bu işlem ileri oksidasyon işlemlerinin en yaygın olarak kullanılan metotlarından biridir. Bunun temel nedeni de ozonun su ve atık su tedavi işlemlerinde iyi bilinen bir işlem olmasıdır. Ozon UV ışık ile ışınlandığında hidroksil radikali oluşumuyla sonuçlanan bir zincir reaksiyon meydana gelmektedir. UV/O₃ işlemi diğer yöntemlerden daha daha komplekstir. Çünkü hidroksil radikalleri farklı reaksiyon yollarıyla üretilirler [18].



Protonlar ozon ile oksijen ve süperoksit iyonlarını oluşturmak amacıyla reaksiyona girerler ve arkasından hidroksil radikalleri oluşturulur. Sulu çözeltide ozonun UV ışık ile ışınlanmasından sonra hidroksil radikalleri üretilir.

Foto-Fenton işlemi

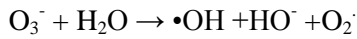
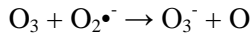
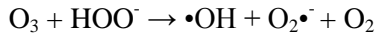
Fe⁺² iyonu ile H₂O₂'in reaksiyonu Fenton reaksiyonu olarak bilinir.



Yukarıda görülen demirin yükseltgenmesiyle sonuçlanan reaksiyon ile hidroksil radikali oluşturulur. Bu işlem pH seviyesinin 3 veya daha küçük olduğu durumlarda etkindir. Organik kirlilikleri giderme oranı ve parçalanma derecesi görünür ışın ve yakın UV bölge ışınlanmasıyla artırılır ve işlem Foto-Fenton reaksiyonu olarak bilinir [18].

O₃/H₂O₂/UV işlemi

Hidrojen peroksit ek olarak hidroksil radikal üretimini artırdığı için yaygın olarak kullanılmaktadır [18].



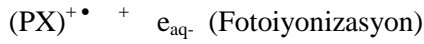
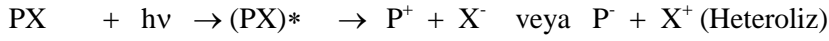
H₂O₂/UV prosesi Fenton ve ozonlama reaksiyonu ile karşılaştırıldığında:

- UV/H₂O₂ işleminin sonrasında yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve işlem sonrasında sulu çamur oluşmaması açısından avantajlı olduğu söylenebilir.
- Hidrojen peroksitin taşınımı ve depolanması kolaydır, ozonla karşılaştırıldığında suyla neredeyse tamamen çözünebilme yeteneğine sahiptir.
- Ozon kararlı bir gaz değildir ve işlem sırasında üretilmelidir.
- UV/H₂O₂ işleminde buhar emisyonu neredeyse yoktur ancak O₃/UV işleminde buhar emisyonu olduğu için bu özellik uçucu organik moleküllerin gideriminde önemli bir sorun oluşturmaktadır.
- Ancak hidrojen peroksit kullanımının en büyük dezavantajı işlem sırasında molar katsayısının düşük olmasıdır. Molar katsayısının düşük olması ışık absorplama yüzdesini düşürmekte ve verimi kirliliği parçalama katsayısı düşmektedir. Bu dezavantaj ise hidrojen peroksitin yüksek yüzdeleri çalışılarak giderilmektedir, bu ise maliyeti artmaktadır.

Katalizör kullanmaksızın doğrudan foto yıkım:

Organik moleküllerin çoğu nispeten kısa UV dalga boylarında, UV-Vis absorpsiyon bandı gösterirler. Güneş ışığı yeryüzüne ulaştığı zaman (çoğunlukla UV-A, UV-B'nin değişen miktarlarıyla) yalnızca az miktarda kısa dalga boylu UV radyasyonu içerirler. Organik moleküllerin güneş ışığı ile doğrudan foto yıkımları beklenebilir. Pestisitlerin doğrudan foton ile muamelelerinde; homoliz, heteroliz ve fotoiyonizasyon olmak üzere üç uyarılmış hal görülür.



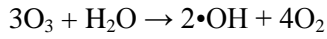


Literatür araştırmaları yapıldığında; amidinhidrazon insektisitleri, anilid herbisitleri, bipyridinyum herbisitleri, karbamat insektisitleri, kloronikotinoid insektisitleri, klorofenol pestisitleri ve dikarboksiimid fungusitleri üzerine pek çok fotoyıkım çalışmalarına rastlanmaktadır. Genellikle 240-290 nm dalga boyu aralığında veya 290 nm den daha büyük UV ışınları ile direkt ışınlama sonucunda bu pestisitlerin yıkım ürünleri, yıkım mekanizması ve kinetiği aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ancak çalışmada yıkım çok uzun süreli olup, parçalanma çok az verimle gerçekleşmekte tamamen CO₂ ve H₂O'ya dönüşüm olmamaktadır [17].

2.4.1.2 Fotokimyasal Olmayan İleri Oksidasyon Yöntemleri

Yüksek pH da ozonlama

Ozonun, hidroksil radikalleri ile olan net reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



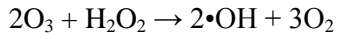
Reaksiyon etkinliği uygulanan ozon dozunun bir fonksiyonudur. Ozon suda düşük çözünürlüğe sahip olduğundan, suya ozonun kütle transferi sınırlıdır ve bu ozonlama sürecinde pek çok sıkıntılara neden olmaktadır. Bu problem; kolon içerisinde ozonun alıkonma zamanını artırarak veya basınç artırılarak giderilmeye çalışılmaktadır. Ozon su kaynaklarına tek başına veya O₃/H₂O₂ ile/veya aktif karbon filtrasyonu ile uygulanabilir. Ozon başarılı bir oksidanttır (elektrokimyasal oksidasyon potansiyeli 2.07 V; hidroksil radikallerinin ise 2.8 V). Havanın veya oksijenin varlığında elektriksel boşalım ile oluşturulur. Ozonlamanın en büyük dezavantajı pahalı bir yöntem olmasıdır. Ozonlamada yeni maddeler sulu ortama girmez. Su içerisinde çözünmüş organik maddelerle ozonun iki reaksiyonu oldukça tipiktir. Düşük pH değerlerinde organik moleküller üzerine ozonun yüksek seçiciliğine rağmen, ozonun bozunmasıyla serbest radikaller oluşur ve organik moleküllerle seçici olmayan reaksiyonlar meydana gelebilir. Ayrıca serbest hidroksil radikalleri, sulu ortamda pH'ın modifiye edilmesiyle veya hem ozon hem de H₂O₂'in kullanılmasıyla sağlanabilir ya da yüksek basınçlı civa lambası ışınlanmasıyla oluşturulabilir. Ozonlama ile 10-100 mg/L derişim aralığındaki atrazin, syanazin, karbofuran ve malathion gibi bazı pestisitlerin derişimlerinde %90 oranında azalma bulunmuştur [17].

Staehlin ve Hoigne [19] ozonlama işleminin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştirdiğini göstermişlerdir. Kompleks zincir reaksiyonlar sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik bileşenlerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti moleküllerinin oluşması ve hidroksil radikallerinin oluşumuyla reaksiyon gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucunda ortamdaki kirleticilerin •OH ile reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Nötral pH

değerlerinde kirletici maddenin hem ozonla hemde •OH radikalleri ile aynı anda reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde (pH>11) karbonat iyonlarının varlığında hidroksil radikalleri 20 kat daha fazla oluşmaktadır [19].

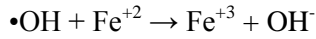
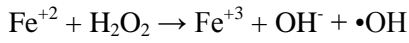
O₃/H₂O₂ işlemi

Glaze ve arkadaşları [16], yürüttükleri çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve •OH radikallerinin oluşumuyla olan reaksiyonu hızlandırdığını belirtmişlerdir. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂'in aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etkisi olduğunu belirtmişlerdir.

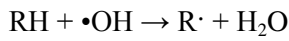


Fenton işlemi

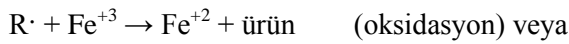
pH 2-5 arasındaki değerlerde, Fe(II) iyonlarının ve organik kirleticilerin bulunduğu ortama hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.



Oluşan hidroksil radikalleri ortamdaki organik türlerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşmasına neden olmaktadır.



Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali vardır:



Fenton reaksiyonunun temel avantajı, fotokimyasal oksidasyon yöntemlerinden daha uzun süredir kullanılıyor olması ve kullanılan ışın kaynağının etkisine bağımlı olmaksızın kirlilik kaynaklarıyla etkileşebilmesidir. Ancak işlemin düşük pH değerlerinde meydana gelmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması zorunluluğu bu yöntemin en önemli dezavantajıdır [18].

Fenton ve Foto Fenton reaksiyonu karşılaştırıldığında; reaksiyonun etkinliği Fe³⁺-Fe²⁺ ve H₂O₂'nin derişimlerine ve ışık şiddetine bağlıdır. Fe³⁺ veya Fe²⁺ genellikle 5-15 mg/L aralığındadır ve FeSO₄, Fe(ClO₄)₃ veya FeCl₃ tuzları kullanılarak sağlanır. Tuzların %0.05 (v/v) H₂O₂ çözeltisine eklenmesi tavsiye edilir. Yüksek yıkım etkinliği için 300-400 nm dalga

boyunda ışık kaynağına ihtiyaç vardır. pH 5'in üzerindeki değerlerde Fe^{3+} çökeceği ve degradasyon reaktivitesini azaltacağı için ortam asitliğinin kontrol edilmesi gerekmektedir. Triazin ve kloroasetanilid herbisitlerinin yıkımı için, Fenton reaktifi kullanılmıştır. Genellikle 30 dk. içinde yıkımın tamamlandığı ve $FeSO_4/H_2O_2$ 'nin molar oranı dikkatli bir şekilde optimize edildiği zaman 30 sn içerisinde ışınlama olmaksızın dahi, sözkonusu herbisitlerin dedeksiyon limitinin altına düşecek kadar parçalandığı görülmüştür. Ancak bu metotta, yıkımdan sonra demir tuzlarının, kirletici oluşturmalarından dolayı ortamdaki uzaklaştırılmaları önerilmektedir. Reaksiyon pH 2-3 arasında olduğundan yıkımdan sonra, çözünmüş demirin nötralizasyonla $Fe(OH)_3$ şeklinde ortamdaki uzaklaştırılması şarttır. Ayrıca pestisit kirliliği içeren suyun pH'ı 5' den büyük ise Fenton reaktifinin çökme tehlikesi olacağından yıkım gerçekleşmeyebilir. Düşük pH değerlerinde çalışma zorunluluğu yine yöntemin sınırlı uygulanmasına neden olmaktadır [17].

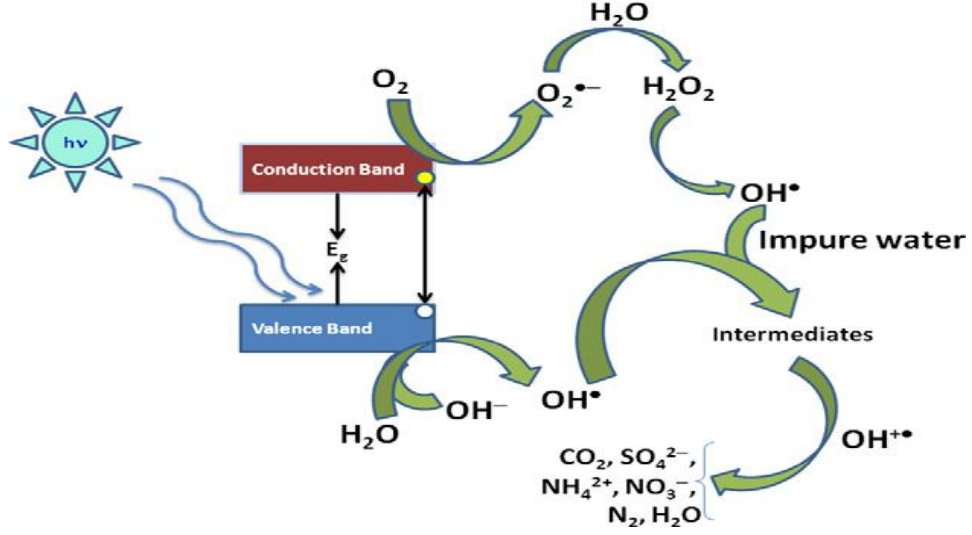
Dirençli organik kirleticilerle kirlenmiş atık suların, detoksifikasyonu için homojen katalizörler az kullanılır. Bunun nedenleri aşağıda sıralanmıştır:

Sulu H_2O_2 'in, hidroksil radikallerine dönüşmesi için 210-230 nm dalga boylarında ışık kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Sudaki diğer atıklar, peroksit ile birlikte yüksek enerjili fotonları absorbe etmek için yarışır ki, bu da hidroksil radikallerinin oluşumunu azaltır. Homojen katalizörlerin kullanımındaki diğer bir zorluk, peroksit derişimindeki dalgalanmalardır. Hidrojen peroksit ile Fe^{3+} veya Fe^{2+} 'nin karışımında oluşan Fenton Reaktifi (FR) hidroksil radikalleri sağlayan diğer bir kaynaktır. Ancak bu reaktifler, pH'ın 3-5 olduğu asidik koşullarda organik maddeler için başarılı bir yükseltgeyicidir. Yıkım oranı, UV-Vis ışınlamasının sağlanmasıyla önemli ölçüde artmaktadır. Çok şiddetli ışınlama değerlerinde POP'ların eliminasyonu, ışınlama şiddetinin karekökü ile orantılıdır [17].

2.4.2. Heterojen Katalizörlerin Kullanıldığı İleri Oksidasyon Yöntemleri

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı "ileri oksidasyon yöntemleri" çevresel, dayanıklı organik kirleticilerin gideriminde ışık ve yarı iletken metallerin kullanımını içeren bir işlemdir [20]. Fe_2O_3 , CdS, GaP, ZnS, TiO_2 gibi yarı iletken katalizörler, özellikle 400 nm dalga boyunun altındaki ışığı absorbe ettiklerinde serbest hidroksil radikalleri oluştururlar ve organik kirleticilerin yıkımı için kullanılırlar. İleri oksidasyon teknikleri arasında heterojen fotokataliz sulu ve atmosferik ortamda kirleticilerin gideriminde etkin bir araç olarak görülmektedir. Heterojen fotokataliz yarı iletken bir fotokatalizörün varlığında fotokatalitik reaksiyonun hızlandırılması içerir. Heterojen fotokatalizin en büyük uygulamalarından biri gaz ya da sıvı fazdaki kirleticilerin tamamen veya kısmen fotokatalitik yıkımıdır [15]. Bu katalizörlerin kullanılmasının pek çok avantajı vardır. Bunlar:

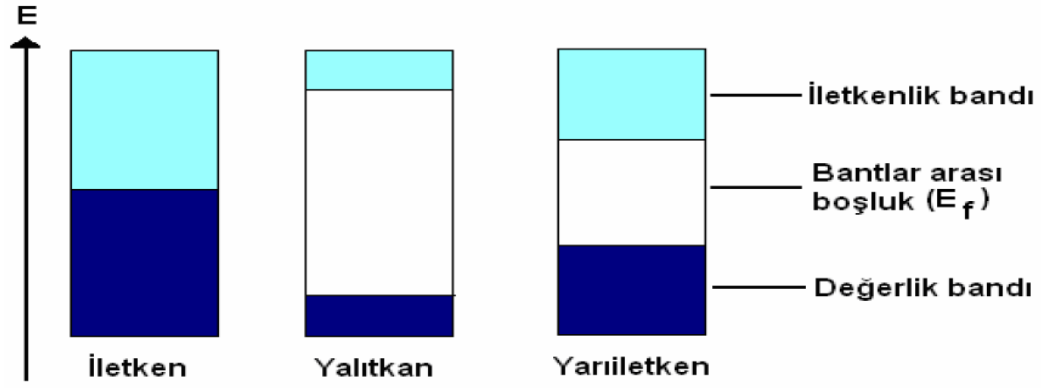
- Yıkım ortam sıcaklığında ve herhangi bir basınç gerektirmeden gerçekleşir,
- Oksidasyon tam olarak gerçekleştiğinde ortamda CO₂ ve diğer inorganik türler oluşur,
- Reaksiyon için gereken oksijen doğrudan atmosferden karşılanır,
- Katalizörler nispeten ucuzdur, aralarında zararsız olanlar ve yeniden kullanılabilenler vardır,
- Katalizörün ışıkla uyarılması için gereken enerji güneşten karşılanabilir [17].



Şekil 2.1. Heterojen fotokatalizörlerin parçalanma mekanizması

Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır.

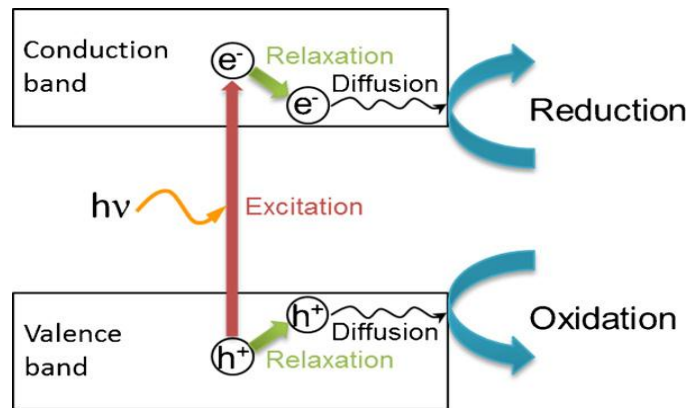
İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda bu mesafe oldukça büyüktür. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde meydana gelir. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramı aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 2.2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri

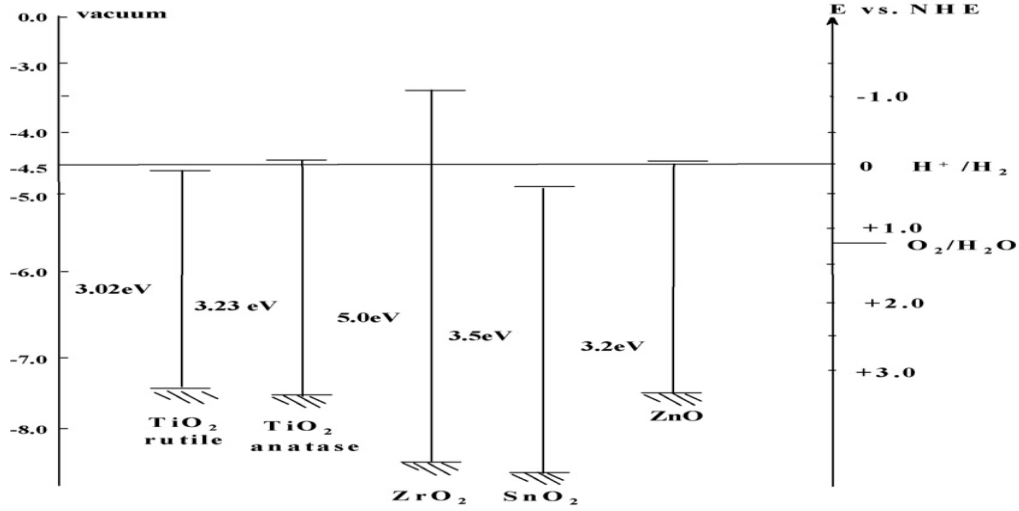
Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise elektronlar uyarılınca kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir. Bir yarı iletken bant boşluğu enerjisinden daha yüksek enerjili bir ışık ile uyarıldığında, elektronlar valens bandındaki holleri terk ederek iletkenlik bandına uyarılır. Bu uyarılmış elektronlar ve holler katalizör yüzeyinde yer alan adsorbentlerin okside veya deokside olmasına yardım eder [21].

Çevresel uygulamalarda kullanılan yarı-iletken fotokatalizörler oldukça fazla sayıdadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır [22].



Şekil 2.3. Elektronların valens bandından iletkenlik bandına taşınması

Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi: yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Aşağıdaki şekilde bazı yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri görülmektedir [20].



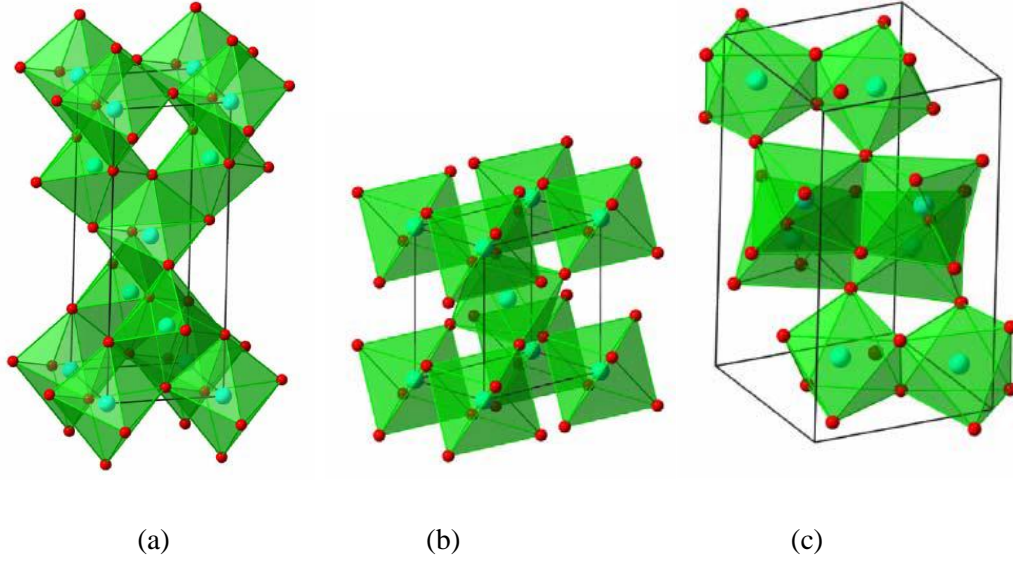
Şekil 2.4. Bazı yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri

2.4.3. Heterojen Fotokatalizör Olarak Neden TiO₂?

Birçok basit oksit ve sülfid yarı iletkenler geniş aralıkta kimyasal reaksiyonları artıracak veya katalizleyecek yeterli bant boşluk enerjisine sahiptir. Su içerisindeki dirençli organik kirleticilerin giderilmesinde, yukarıda adı geçen yarı iletkenler içerisinde TiO₂, fotokatalizör olarak en popüler ve en yaygın kullanılan materyaldir. Honda-Fujishima etkisi olarak bilinen titanyum fotokataliz ilk kez Honda ve Fusijhima adlı araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur [21]. Bu araştırmacılar rutil titanyum anot ve inert bir katoda sahip fotoelektrokimyasal hücrenin suyu parçalayabilme olasılığını ortaya çıkardılar. Frank ve Bard güneş ışığı altındaki sulu bir sistemde CN⁻ ve SO₃²⁻ nin fotokatalitik oksidasyonunda TiO₂ uygulamalarını ilk kez rapor ettiler [21]. TiO₂, fotokatalizör olarak birçok araştırmacı tarafından ilgiyle çalışılmıştır. Çünkü:

TiO₂ dışındaki diğer yarı iletkenler parçalanma sonucunda toksik türlere dönüşmektedir ve sulu ortamda uzun süre kararlı değildir. TiO₂, normal pH aralıklarında suda çözülmez, fotoaktiftir, fotokararlıdır, inerttir, kirleticileri hem oksidatif hem de redüktif yolların her ikisiyle de parçalamaktadır. TiO₂, ideal bir bant boşluğu enerjisine sahiptir. Genellikle anataz kristal yapısı diğer iki (rutil ve brookit) kristal yapısından daha aktiftir. Anataz formundaki TiO₂, $\lambda < 385$ nm dalga boylarındaki ışığı absorbe ettiğinde, değerlik bandındaki elektronu iletkenlik bandına çıkarır. Bu uyarılma sonucu değerlik bandında pozitif yüklü boşluklar (h⁺) oluşur. Bu boşluklar kuvvetli oksitleyicidirler. Suyun ve moleküler oksijenin varlığında hidroksil radikalleri oluştururlar. Anataz TiO₂ için E_{bg} 3.2 eV iken; rutil TiO₂ için E_{bg} 3.0 eV

olup bu değerler kullanılan UV ışığı sırasıyla 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Rutil kristal formunun kullanılması daha uygun gibi görülse de kristal bozuklukları anataz-TiO₂ ile kıyaslanmayacak kadar fazladır ve elektronu iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır. Bundan dolayı etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamaktadır. Anataz ve rutil formları solar bölgede bant boşluğu enerjisine sahip olmalarına rağmen, solar bölgedeki fotonların absorpsiyonu zayıftır [4-5].



Şekil 2.5. TiO₂' nin kristal yapıları a) Anataz, b) Rutil, c) Brookit

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmasına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin: ZrO₂' in bant boşluk enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan ışının dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymakta, buda fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır.

CdS' ün bant boşluk enerjisi 2.5eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır. Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün etkin bir biçimde kullanılamayacağı söylenebilir. Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi sadece TiO₂, SrTiO₃, ZnO' de görülmektedir. Bu oksitler bazı organik kirliliklerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır [23].

2.4.4. TiO₂ 'in Kullanımındaki Sınırlamalar

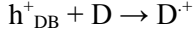
Saf anataz yapısındaki TiO₂' in fotokatalitik özelliği sadece UV ışık altında olmaktadır. Bu durumun en temel nedeni geniş bant boşluğu enerjisine (3.2 eV) sahip olmasıdır. Bu geniş bant boşluğu enerjisi fotokatalizör olarak uygulamalarını sınırlamaktadır. Fotokatalitik olarak işlevselliği arttırmak, bant boşluğunu daraltmak ve görünür ışıkta aktif hale getirebilmek için metal veya ametal atomların yapıya katılmasıyla ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. İdeal bir katkılama materyali fotokatalizörde ışık etkisiyle oluşan (h_{DB}⁺)/(e_{IB}⁻)(elektron/boşuk) çiftinin rekombinasyonunu azaltarak yüksek bir fotoaktivite özelliği sağlamalıdır. Yükseltgenme ve indirgenmenin izlediği yol pH'a bağlıdır. Heterojen fotokatalizörler genellikle sulu süspansiyonlar halinde kullanılır. Bazı durumlarda kullanım kolaylığı açısından cam, fiber veya reaktör yüzeyine ince film şeklinde kaplanabilirler. Ancak bu şekilde hazırlanmış katalizörün etkisi, süspansiyon halinden daha azdır. Elektrokimyasal olarak hazırlanan TiO₂ elektrotlarıyla yapılan uygulamalar da mevcuttur. Son zamanlarda aktif karbon gibi adsorban destekleyicilerin kullanılması ile TiO₂'in, fotokatalitik olarak propyamid' in parçalanma oranını artırdığı görülmüştür [4, 24].

Yüksek basınçlı civa lambası, ksenon ark lambası veya güneş ışığı genellikle kullanılan ışık kaynaklarıdır, ancak laboratuvar ortamında yapay ışık kaynaklarıyla ve küçük su hacimleri ile çalışılmaktadır. Endüstriyel ölçekli çalışmalar ne yazık ki, sınırlı sayıdadır. TiO₂ süspansiyon çözeltisi yerine TiO₂ ile kaplanmış fiberler kullanılarak; atrazin ve metolaklor ile yapılan bazı çalışmalarda; TiO₂/UV ile 24 saatten daha uzun ışınlama süresiyle dahi parçalanmanın gerçekleşmediği görülmüştür. Daha sonraki çalışmalarda oksidasyonu artırmak için ortama peroksidisülfat katılmış ve yıkım oranı artırılmaya çalışılmıştır. Heterojen katalizörlerle gerçekleştirilen fotoyıkım işlemlerinde en önemli sınırlama, yıkım süresince veya sonrasında bazı ölçümlerin yapılabilmesi için katalizörün ortamdan filtrasyonla uzaklaştırılması zorunluluğudur. Bu işlem ise zor ve pahalıdır. Çünkü sub-mikron filtrelere ihtiyaç vardır. Alternatif olarak partiküllerin sedimentasyonu önerilmektedir [4-5].

2.4.5. Yarı İletken Fotokatalizörlerin Aktivasyon Mekanizması

Işın etkisi ile fotokatalitik aktivite gösterecek olan maddenin değerlik elektronları, iletkenlik bandına geçmekte ve böylece elektriksel iletkenlik oluşmaktadır. Eğer $h\nu = E_b$ veya $h\nu > E_b$ yarı iletken tarafından soğrulursa değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bantına geçerek yarı iletken uyarılır. Uyarılma sonucunda değerlik bandında pozitif elektron boşluğu (h_{DB}⁺) oluşurken; iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}⁻) oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterirler. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte redoks tepkimelerinde yer alırlar. Bunlar (h_{DB}⁺)/(e_{IB}⁻)-(elektron/boşuk) çifti olarak tanımlanır ve gösterdikleri redoks özellikleri sayesinde yarı

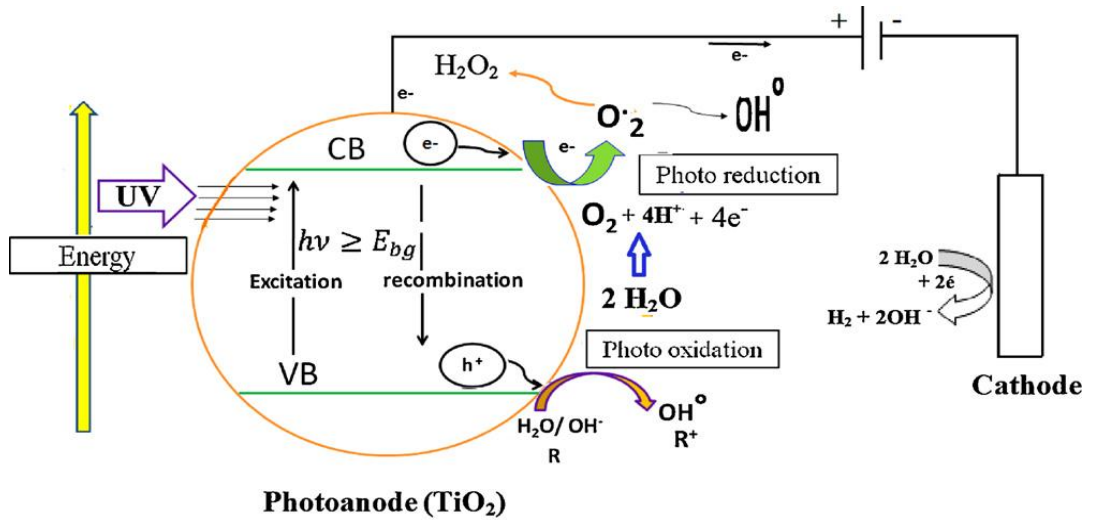
iletkenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemli rol oynarlar. Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda, boşluk ise yükseltgenme reaksiyonunda yer alır. Ancak redoks tepkimeleri dışında (h_{DB}^+) ve (e_{IB}^-) birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale dönmesine de neden olabilirler ve böylece katalizörün aktivitesi düşer [24]. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,



şekilde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar. Yani, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgenme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Bu açıklamalara göre, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

- Fotokatalizörün ışını absorplaması sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan fotokatalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder. Yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektronun değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [25].



Şekil 2.6. TiO₂ yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyon mekanizması

Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisi demektir. Bu enerji yarı iletkenlere özgül sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden adsorplanan maddeye elektron transferi yarı iletken bant boşluk enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır (Şekil 2.7). Bununla birlikte, pratikte yenilenebilir solar enerji kaynaklarının kullanılarak, yapay UV radyasyon kaynaklarına göre daha ucuz yollarla fotokatalitik etkinin artırılmasına ilişkin gelişmeler devam etmektedir.

Fotokatalizör, absorbladığı UV veya güneş ışığının etkisi ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksid, peroksit ve hidroksi radikalleri) oluşturarak; zararlı organik moleküllerin parçalanmasına, su ve korbondioksit gibi zararsız türlere dönüşmesini sağlar. Fotokatalitik yolla TiO_2 yüzeyinde oluşturulan süperoksit (O_2^-) ve hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) seçici davranmadan organik yapıların parçalanmasında son derece aktif rol oynarlar [24].

2.4.6. Yarı İletken Fotokatalizör Sentez Yöntemleri

Degussa P25 (%80 anataz ve %20 rutil karışımından oluşmuştur) ve Hombikat UV-100 gibi ticari isimlerle satılan TiO_2 , etkin bir şekilde kullanılıyor olmasına rağmen; parçalama işleminden sonra gerekli ölçümlerin yapılabilmesi için bu fotokatalizörün ortamdan uzaklaştırılması gerektiğinden bunların direkt kullanımına olan ilgi giderek azalmaktadır. Filtrasyonla bu katalizör ortamdan uzaklaştırılsa dahi, zamanla miktarlarında ve fotokatalitik etkilerinde azalma meydana gelmektedir. Bu zorluğu yenmek için ince film katalizörleri oluşturulmaktadır. Böylece TiO_2 içeren ince filmler, UV ışık ile ışımlandıklarında organik kirleticileri parçaladıklarından, antibakteriyel ve kendi yüzeyini temizleyen malzemelerin yapımında da çok kullanılmaktadır. İnce filmlerin oluşturulmasında; nano boyuta sahip TiO_2 partikülleri uygun bir çözen içerisinde şeffaf sol oluşturması temel şarttır. Oysa ticari TiO_2 partikül yapılarından dolayı şeffaf yani ışığı geçiren filmlerin yapımında kullanılmak için uygun değildir [26].

TiO_2 'in bant boşluk enerjisini düşürmek için son yıllarda geçiş grubu metalleri ilave edilerek sentezler yapılmaktadır. Ayrıca C, N, F ve S (2p) gibi anyonların katkılanması, TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini genişletmektedir [4, 26].

Diğer yandan bazı katkılama materyalleri bant boşluğu enerjisini azaltmasına rağmen rekombinasyonu önleyemediği için yüksek bir fotoaktivite sağlamaz. Bu sebeplerden dolayı TiO_2 için uygun katkılama elementi hala belirlenememiştir. Literatürde en yaygın çalışma alanı bulan katkılama materyalleri; Fe, Cr, Co, Mn, V ve Ni dir. Yapılan teorik modellemelerde

Mangan'ın UV, görünür ve hatta IR ışıkta optik absorpsiyon potansiyeli gösterdiği bilinmektedir. Mn sayesinde bant boşluğu daralır ve yük taşınmasına elverişli hale gelir. Böylelikle uyarılan elektronların iletkenlik bandında kalma süreleri uzar ve optik absorpsiyon UV' den görünür bölgeye kaydırılmış olur [21]. Bir fotokatalizör olarak TiO_2 ve Mn katkılanmış TiO_2 ' un spesifik avantajları bu alanda birçok çalışmayı teşvik etmiştir. Son zamanlarda, çalışmalar sulu çözeltilerdeki kirliliklerin gideriminde, hava kirliliğinin temizlenmesinde, kanser hücreleri ve zararlı bakterilerin yok edilmesi gibi uygulamalarda fotokatalizör olarak TiO_2 ' in kullanıldığı sistemler üzerine yoğunlaşmıştır. TiO_2 üzerine olan bu ilgi çeşitli amaçlar için farklı metotlarla katalizör hazırlama tekniklerinin gelişmesine yol açmıştır. Fakat, şimdiye kadar yapılan birçok uygulama UV ışık ile sınırlı kalmıştır. Çünkü saf titanyum 380 nm' nin altındaki ışığı absorplamaktadır. Yeryüzüne ulaşan güneş ışığının %96' dan fazlası görünür ışık aralığında yani 400-600 nm aralığındadır. Bunun nedeni UV ışığın büyük bir kısmının ozon katmanı tarafından filtrelenmesidir. Dolayısıyla görünür ışıktan tam olarak yararlanmak için görünür ışığa karşı duyarlı fotokatalizörlerin üretilmesi önem kazanmaktadır. Fotokatalitik yarı iletken çalışmaları arasında, titanyum tabanlı katalizörler sunduğu spesifik avantajlarından ötürü geniş yer bulmaktadır. TiO_2 ' nin bant boşluk enerjisi 3.2eV ve uygun katkılama ile görünür bölgeye kaydırılabilmektedir. Üstelik non-toksik, fotokimyasal olarak kararlı ve nispeten ucuzdur. TiO_2 tabanlı fotokatalizörlerin üretilmesi için sol-jel metoduna benzerlikleri ve farklılıkları olan çok sayıda yöntem bulunmaktadır [27]. Nano boyuta sahip, TiO_2 partiküllerinin sentezi için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar çok kısa olarak aşağıda özetlenmiştir.

Klorür yöntemi:

$TiCl_4$ buharının oksijenli ortamda termal bozunmasıyla TiO_2 oluşturulur ve yan ürün olarak da klorür gazı oluşmaktadır. Sentez tepkimesi yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği için koşullara bağlı olarak anataz, rutil veya tek veya karışık formdaki kristal olarak elde edilir. Degussa P25 bu yöntem ile elde edilmektedir. Sıcaklık ve ürünün geri kazanım koşullarını kontrol etmek oldukça zordur [28].

Sülfat yöntemi:

TiO_2 ' nin ticari olarak sentezlenip piyasaya sürüldüğü bir sentez yöntemi olup, öncelikle hidrat titanyum oksitini sentezlenmesini içermektedir. İlmenit ($FeTiO_3$), sülfürik asit içerisinde çözülür ve ardından bir baz ile nötrleştirme yapılarak hidrathlı TiO_2 oluşturulur. Süzme işleminden sonra elde edilen $TiO_2 \cdot nH_2O$ kalsinasyon işlemine tabii tutularak kullanım amacına uygun kristal formundaki TiO_2 elde edilir. Kalsinasyon basamağı içeren bu yöntemde ara ürün olarak çıkan sülfat ortamdan uzaklaştırılmamaktadır. Sentezlenen TiO_2 tanecikleri büyük yüzey

alanına sahip olmalarına rağmen kristal yapılarında çok fazla bozukluk olmasından dolayı (h_{DB}^+) ve (e_{IB})'nin tekrar birleşmesinden dolayı yüksek fotokatalitik etki gösterememektedir [28].

Ultrasonik yöntem:

Nano boyutta tek fazlı saf anataz elde edebilmek için sol-jel yöntemi ile birlikte kullanılmaya başlanmıştır. Diğer karıştırma tekniklerine alternatif olarak ultrasonik karıştırma ile yapılmaktadır. Ancak sadece saf anataz formu değil rutil fazı da oluştuğundan istenen etki görülememektedir [28].

Ultrasound, yüksek yüzey alanına sahip geçiş metalleri, alaşım, karpit, oksit ve kolloid nanomateriyallerin sentezinde çok kullanışlı bir yöntemdir. Ultrasound' un kimyasal etkisi moleküler türler ile direkt etkileşmesinden gelmez. Aksine, sonokimya akustik boşlukların oluşumuna dayanır. Akustik boşluk, bir sıvıda baloncukların oluşturulması, bu baloncukların büyümesi ve patlamasından sonra oluşan yüksek sıcaklık ve basınca dayanır. Yöntem, yüksek fotoaktiviteye sahip nano materyaller oluşturmak için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [28].

Mikro-Plazma Oksidasyon yöntemi:

Bu yöntem ince filmlerin hazırlanmasında uygulanmaya başlayan yeni bir yöntemdir. Anodik yükseltgenmenin gerçekleştiği bir yöntem olup, yükseltgenme anot yüzeyinde oluşan oksit filmlerinin bozunmasına neden olan voltajın üstündeki potansiyellerde oluşmaktadır [28].

Sol-jel yöntemi

Sol-jel teknolojisi neredeyse 1800' lerin başlarından bu yana varlığını sürdürmektedir. Sol-jel işlemi yüksek saflıkta nano boyutlu materyaller hazırlamak için kullanılan pek çok metottan biridir. Başlangıç maddesi olarak metal alkoksitler kullanılır ve oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Alkoksit çözeltisine belli oranlarda asit eklenmesiyle sol; sole su eklenmesiyle ise jel oluşmaktadır. 500 °C'den büyük sıcaklıklarda kalsinasyon yapıldığında 30-100 nm boyutunda TiO₂ partikülleri hazırlanabilir. Bu yöntem; hidroliz-kondenzasyon tepkimelerinin gerçekleşmesinde düşük sıcaklık kullanılması, organik çözücülerin kullanılabilmesi, moleküler seviyede homojenlik sağlanması, deneysel çalışmaların atmosferik koşullarda ve basit cam malzemelerle gerçekleşmesi gibi pek çok avantaja sahiptir. Ancak hidroliz-kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşan jel, metal alkoksit, oksit hidroksit yapısına sahiptir. Bu ürünün, anataz formuna dönüştürülmesi için, oksijen atmosferinde yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine uğratılması gerekmektedir. Ancak bu durumda da partikül yüzeyinde herhangi bir polar veya apolar grup bulunmaz ve sadece toz şeklinde saf TiO₂ elde edilir. Bu tozun foto katalitik işlem sonrasında, gerekli ölçümlerin yapılabilmesi için ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir ki, bu da ortamdan ayrılan katalizörün yüzey özellikleri ve başlangıç miktarında değişiklikler meydana getirebilir.

Sol-jel yönteminin uygulama alanlarına bakıldığında; Sol-jel prosesiyle malzeme alanında cam, seramik ve nano-toz üretimi yapılabilmektedir. Sol-jel prosesi ile çok bileşenli camların hazırlanması 1950 yıllarına kadar uzar. Çok bileşenli oksit cam kompozitlerin hazırlanmasındaki temel amaç, tüm bileşenlerin çözülmüş öncü bileşenlerden oluştuğu bir çözelti halinde olması ve çözelti içerisindeki karışımın moleküler seviyede olmasından dolayı homojen ürünlerin elde edilebilmesidir. Sol-jel yöntemi ile düşük sıcaklıklarda cam eldesi; çeşitli element katkıları ile yeni seramik malzeme eldesi mümkündür. Sol-jel ile sentezlenen ürünler yüksek saflıktadır. Karıştırma moleküler olduğu için homojendir. Isıl işlem sıcaklığı 1000 °C' nin altında olur, ekonomiklik sağlar. Jelleşmede ve kurutmada por boyutları ve dağılımı kontrol edilebilir. Sol-jel yönteminin dezavantajlarından birisi sentez hammadde fiyatlarının yüksek olmasıdır. Proses süresi uzundur; kullanılan organik hammaddeler sağlığa zararlıdır; sinterleşmede büzülme ile hatalar oluşması bu yöntemin dezavantajlarıdır [29].

Hidrotermal yöntem

Sol-jel yönteminin modifiye edilmiş hali olarak kabul edilir. Heterojen kimyasal bir reaksiyonun çözücü ortamında sabit basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilmesi işlemidir. En önemli farkı yarı iletken tanecik sentez tepkimesinin yüksek basınçta 150-200 °C gibi nispeten düşük sıcaklıkta sonlandırılmasıdır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar aglomere olmayan homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur ve son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Taneciklerin yapıları kontrol edilebilmekte, nano partikül büyüklüğüne sahip tanecikler amaca uygun ince filmler için gereken özelliklere sahip olmaktadır. Sentez kapalı ortamda yapıldığından sentez için kullanılan çözücülerde kayıplar olmamaktadır. Ayrıca sentez tepkimesi basınç altında 150-250 °C de gerçekleştiğinden elde edilen nano boyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar ile nano tanecikler amaca göre polar veya apolar çözücü sistemlerinde kolayca şeffaf soler oluşturmaktadır. Bu nano tanecikler sadece fotokatalizör olarak değil, “antibakteriyel” özellik taşıyan ince filmlerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Tepkimede elde edilen son ürün yüzeyinde bulunan alkoksit (OR-) gruplarının yapısına ve hidroksil gruplarına bağlı olarak; polar, apolar veya her iki grubun da bulunduğu ortamlarda şeffaf soler oluşturabilirler. Hidrotermal ünitenin en büyük dezavantajı; sentezlerin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır [30].

Reflux yöntem

Reflux metotta, reaksiyon geri soğutuculu bir sistem içerisinde oluşur. Kap çözücünün kaynama noktasına yakın, nispeten düşük bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve kaba monte edilen geri soğutucu sistem yardımıyla açık atmosferde, çözücü tekrar reaksiyon ortamına alınır. Bu işlem reaksiyon süresinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Düşük sıcaklık, düşük maliyet ve kalsinasyon basamağına ihtiyaç duyulmadan nano kristal yapıya sahip taneciklerin elde edilmesi

bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstünlükleri arasında sayılabilir. Bu yöntem daha çok film çalışmaları için kullanılmaktadır [31].

Solvotermal metot

Solvotermal metot neredeyse hidrotermal metodun aynısıdır. Kullanılan yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücüler nedeniyle çalışılan sıcaklıklar hidrotermal yöntemle göre daha yüksektir. Bu metot istenilen şekil, büyüklük ve dağılıma sahip TiO₂ nanomateryal üretimine imkan sağlaması sebebi ile hidrotermal metoda göre daha avantajlıdır. Yüzey aktif maddelere gerek duyulmaksızın istenilen fiziksel özelliklere sahip nanopartikül ve nanorod sentezi için oldukça elverişli ve çok yönlü bir metottur [29].

2.5.Dirençli Organik Kirliliklerin Heterojen Fotokatalizörlerle Giderilmesine Etki Eden Parametreler

Organik kirleticilerin yıkımı için heterojen katalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik tepkimelerin hızı veya oranı pek çok parametreye bağlıdır. Bunlar: yarı iletkenin yüzey alanı, partikül büyüklüğü, kristal türü ve kristal boyutu, uygulanan ışık şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki substrat derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyon derişimi ve pH gibi bir çok faktördür. Bu faktörlerin hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyinde aktif kısımların azlığı veya çokluğu ile yakından ilgilidir. Organik kirleticilerin fotokatalitik olarak parçalanması, katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için; katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlıdır. Ancak fotokatalitik aktivitenin yüzey alanı ve tanecik boyutundan nasıl etkilendiğine dair farklı görüşler söz konusudur. Bazı çalışmalarda taneciğin boyutu çok küçük olduğu zaman (h_{DB+}) ve (e_{IB-})'nin birbirine çok yakın olacağı, dolayısıyla bunların yeniden birleşme olasılığının olacağı ya da yüklerin yüzeye daha kolay göç etmesinde dolayı foto katalitik aktivitenin artacağına dair farklı görüşler söz konusudur. Tanecik boyundaki azalmayla yüzeyler ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon artacağından, ara yüz taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı da etkin bir fotokatalitik aktivite söz konusu olacaktır. Ancak tanecik boyutu belli bir değerin altına düştüğü zaman (örneğin 6 nm'nin altına) yüzey çiftleşmesi tehlikesi de vardır [28].

Anataz formundaki TiO₂ güneş ışığının yalnızca küçük bir kısmının (yaklaşık %2-3' ünün) kullanılmasına neden olmaktadır. Geçiş grubu elementlerinin yanında bazı anyonların ve ametallerin da sentez ortamında TiO₂'in kristal yapısında yer almasıyla; sadece UV bölgede değil görünür bölgede de aktif olan katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Ametallerin TiO₂'nin kristal yapısına girmesiyle; ticari olarak kullanılan TiO₂'den fotokatalitik aktivitesi çok daha yüksek ve görünür bölge ışığında etkin olan yarı iletken materyaller üretilmiştir.

Bir yarı iletkenin, görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için; sahip olduğu bant enerji aralığının değiştirilmesi gerekir. Bu amaçla genellikle yarı iletkenin sentez aşamasında geçiş grubu elementleri veya ametaller değişik oranlarda ortama ilave edilir. Kristal yapısı oluşturulurken ikinci bir madde yarı iletkenin katalitik aktivitesini değiştirmektedir. Yarı iletken başka bir faz ile temas ettiği zaman yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımı olmaktadır. Hareketli yük taşıyıcıları, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transfer olduğunda, yarı iletkenin bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine ve/veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Sonuçta, bantlar yukarı yüzeye doğru (n-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) veya aşağı yüzeye doğru (p-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) yaklaşabilmektedir. Yeterli miktarda ışın ile uyarılan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktivite göstermek üzere katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bunun sonucunda (h_{DB}^+) ve (e_{IB}^-)'nin bir araya gelerek çiftleşmesini engelleyerek oldukça etkin bir fotokatalitik aktivitenin gerçekleşmesine neden olurlar. Bu potansiyel değişimi yüzeye ilave edilen metal iyonu (genellikle metal tuzları), aracılığı ile önemli ölçüde değiştirilebilmektedir. Uygun potansiyel değişimi oluşarak, katalizör yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir bölge meydana gelmiş olur [4].

Uygun derişimlerde metal veya iyon ilave edilmesinin en büyük avantajlarından birisi, yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu UV bölgeden geniş bir aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) yaymasıdır. Örneğin Sn^{4+} ve Cr^{3+} ilave edilerek sentezlenen TiO_2 yarı iletkenlerin, görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesinin saf TiO_2 'ye göre son derece büyük olduğu görülmüştür. Burada amaç; farklı bant enerji seviyelerine sahip iki veya daha fazla yarı iletkenin birleşerek yük taşıyıcıların birbirinden ayrı ve kararlı olarak kalmasını sağlayarak (h_{DB}^+)-(e_{IB}^-)'nin yeniden birleşmesini engellemektir [4, 22]. Uyarılmış ve temel halde bulunan tanecikler, henüz fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbiri ile çarpışarak, fotokatalitik aktivite gösterecek taneciklerin deaktive olmasına neden olacaktır. Ayrıca taneciklerin aglomerasyonu ve çökmesi de olumsuz yönde etki eden faktörlerdir. Dirençli organik kirliliklerin fotokatalizörle parçalanması üzerine etki eden parametreler aşağıda kısaca verilmiştir. Bunlar:

Katalizör miktarı etkisi

Fotokatalitik yıkım üzerine katalizör miktarının etkisi yaygın olarak çalışılan parametrelerden biridir. Bunun nedeni fotokatalitik performansı maksimum düzeye çıkarıp maliyeti minimum düzeye çekme düşüncesidir. Belli bir değere kadar katalizör miktarının artması hidroksil radikali oluşumunu arttırdığı ve aynı zamanda fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan kirlilik miktarını arttırdığı bilinmektedir. Ancak fotokatalizör dozajı optimum seviyenin üzerine çıktığında gölge etkisi ve çözeltinin bulanıklığı yüzünden ışığın katalizör ile etkileşmemesi, aşırı bulanık çözeltilerde ışığın saçılması nedeniyle fotokatalitik aktivite düşer. Ek olarak katalizör miktarının optimum seviyenin üzerine çıkması katalizörün deaktive

olmasına neden olabilir [32]. Kongo kırmızısı boyasının giderimi üzerine bir çalışmada katalizör miktarının belli bir değere kadar artması degradasyon oranını arttırdığı, belli bir değerden sonra keskin bir şekilde azalttığı görülmüştür. Bu negatif etkinin sebebinin ise ışığın TiO₂ yüzeyine ulaşmaması nedeniyle katalizör üzerindeki aktif merkezlerin deaktive olması şeklinde açıklanmıştır [33].

Işık yoğunluğu etkisi

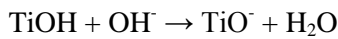
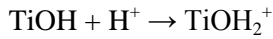
Fotokatalitik parçalanmayı etkileyen parametrelerden bir diğeri ışık yoğunluğudur. Yapılan çalışmalarda fotokatalitik yıkım esnasında ışık yoğunluğundaki artış ile parçalanma oranında paralel bir artış görülmüştür. Işığın doğal ya da yapay olması reaksiyon mekanizmasını etkilemez. Katalizör ışık ile etkileşirken saçılmalardan dolayı ışığın gücü azalır. Bu istenmeyen etki ışık yoğunluğu ya da şiddeti artırılarak giderilebilir [34].

Kirlilik derişiminin (reaktant) etkisi

Belli katalizör miktarında kirlilik konsantrasyonunun bir değere kadar artışı ile parçalanma oranı artar. Ancak substrat konsantrasyonu aşırı olduğunda reaksiyon oranı azalır. Bunun nedeni' de katalizör yüzeyinde oluşan hidroksil radikallerinin substrat ile reaksiyona girebilme oranının azalmasıdır. Ek olarak hidroksil radikali üretimi engellenir. Çünkü katalizör üzerindeki aktif merkezler substrat ile sarılır. Başka bir neden ise yüksek kirlilik derişiminde ışık katalizör yerine kirlilik tarafından absorbe edilir ve bu durum parçalanma yüzdesini azaltır [33].

pH etkisi

Atık su gideriminde, fotokatalizör yüzey yükü özellikleri, valens bandın oksidasyon potansiyelini etkileyen en önemli parametrelerden biri pH dır [93]. Çünkü fotokatalizörün yüzey yükü özelliği reaksiyonu etkiler. Asidik veya alkali koşullar altında TiO₂ yüzeyi protonlanabilir ya da deprotonlanabilir [32].



Böylece titanyum yüzeyi asidik ortamda pozitif yüklü, alkali ortamda (pH>6.9) negatif yüklü olacaktır. TiO₂' in düşük pH değerlerinde yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği bilinmektedir. Ancak çok düşük pH değerlerinde reaksiyon oranı azalabilir. Organik bileşiklerin fotokatalitik reaksiyonları ve TiO₂ üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmış ve çalışmalar hala devam etmektedir. Ancak sonuçlardan elde edilen bilgilere dayanarak pH 3-10 arasında reaksiyon mekanizmasını etkilemeksizin degradasyon oranını arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca yapılan bir çalışmada yüksek pH değerlerinde çözeltilerde jelleşme ve kirliliğin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu gözlenmiştir [33].

Kalsinasyon sıcaklığı etkisi

TiO₂' in fotokatalitik etkisini ve anataz kristal yapısını arttırmak amacıyla kalsinasyon işlemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat optimum kalsinasyon sıcaklığı üzerinde fotokatalitik aktivite azalır, aglomerasyon ve sinterleşmenin yüksek sıcaklıkta katalizöre zarar vermesinden dolayı fotokatalitik aktivite azalır. Yapılan çalışmalarda kalsine edilen katalizörlerin, edilmeyenlere oranla daha fazla fotokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Kalsinasyon işlemi hazırlanan katalizörün yüzey alanı, yüzey morfolojisi, optik adsorpsiyon özelliğini etkileyebilir. Çok yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında anataz kristal yapısının rutil' e dönmesi de başka bir negatif etkidir. Metilen mavisinin degradasyonu üzerine yapılan bir çalışmada kalsine edilmemiş TiO₂ katalizörünün yüksek bir spesifik yüzey alanına sahip olduğu, ancak anataz kristal yapısının az bir yüzde de olduğu görülmüştür [32]. Kalsine edilen TiO₂ ile karşılaştırıldığında yüksek adsorptif özellik, düşük fotokatalitik özellik gösterdiği görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalizörün adsorptif özelliği azalır ve fotokatalitik özelliği artar. Ek olarak optimum kalsinasyon sıcaklığı ortalama bir adsorptif özellik ve mükemmel bir fotokatalitik özellik sağlar. Diğer yandan kalsinasyon sıcaklığının artması fotokatalitik performansı düşürür. Vinil klorür' ün fotodegradasyonu üzerine yapılan bir çalışmada düşük sıcaklıkta kalsinasyon yapılmış katalizörlerin, yüksek sıcaklıkta kalsine edilenlere oranla daha iyi aktivite gösterdiği belirlenmiştir [32]. Ayrıca düşük kalsinasyon sıcaklıklarında kalsinasyon süresinin artması partiküller üzerinde az bir etkiye neden olurken, yüksek kalsinasyon sıcaklığında süre katalizörler üzerine daha fazla etki göstermektedir [35].

Doping etkisi

TiO₂' in kullanımını içeren heterojen fotokataliz yöntemi organik kirliliklerin giderilmesinde en etkin yöntemlerden biri olarak görülmektedir. Fakat katalizör olarak TiO₂ kullanımının en büyük dezavantajlarından biri elektronlar ve boşluklar arasındaki hızlı rekombinasyonlardır. Buna ek olarak titanyum dioksitin büyük bant boşluğu nedeniyle görünür ışık altında aktifliği azdır. TiO₂' in bant boşluğunun azaltılması ve görünür ışığın daha fazla absorplanmasını sağlamak için katyon veya anyonlar yapıya katılır. Bu şekilde yüzey ve bant boşluğu modifikasyonları oluşturulur. Geçiş metalleri gibi dopantlar TiO₂ katalizörüne eklenerek; hızlı rekombinasyonların önlenmesi, görünür ışık fotonlarının absorplanması ve katalizör etkinliğinin artırılması amaçlanmaktadır.

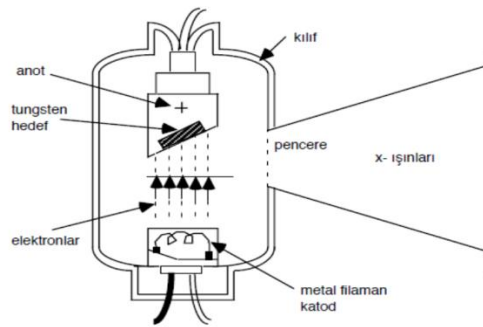
Fotokatalitik aktivite üzerine metal iyonu katılmanın etkisi karmaşık bir problemdir. Dopant olarak uygun metallerin kullanımı TiO₂' in performansını arttırdığı bilinmektedir. Geçiş metallerinin d enerji seviyeleri ile Ti(3d) iletkenlik bandının üst üste çakışması sonucu TiO₂' in görünür bölgede absorpsiyon yapabilme yeteneğine sahip olmasına imkan sağlamaktadır. Bu durum dopant olarak kullanılan metalin yapısı ve konsantrasyonuna bağlıdır. Ni⁺², Zn⁺², Cr⁺³,

Fe^{+3} ve Mn^{+2} gibi çeşitli geçiş metalleri benzer iyon çapları nedeniyle TiO_2 ' in yapısına kolayca katılabilmektedir [34].

2.6. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)

XRD analizi, UVışınından daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf bir ışın olan X ışınlarının kullanılmasıyla yapılan bir analizdir. Daha çok katı maddelerin tanımlanması ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Katı maddelerin atomik ve molekül şekilleri ve moleküler düzenlenmelerin ve düzlemler arası uzaklıkların aydınlatılmasında kullanılır. Katı numuneye X-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneye karşılaştığı zaman kırılma gerçekleşir. Katının atomik düzeni dalgayı dağıtma ya da dalga boyunun büyüklüğüne karşılık gelen boşluklara sahiptir. Farklı atomik yapıya sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak belirli doğrultulara yönelirler. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın belirli bir Q açısına sahiptir. Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristal boyutu hesaplanabilir [36].



Şekil 2.7. X-ışınlarının elde edilmesi için kullanılan tüp

Spesifik Yüzey Alanı Analizi (BET)

BET, gaz moleküllerinin katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonunu açıklamada ve materyallerin spesifik yüzey alanlarının ölçülmesinde kullanılan oldukça önemli bir analiz tekniğidir. Yüzey alanının ölçülebilmesi için belirli basınç altında adsorplanan gaz molekülleri miktarı bulunur.

Araştırmacılar Brunauer, Emmet ve Teller'in baş harfleri ile isimlendirilmiş olan bu yöntem, oldukça ucuz, hızlı ve güvenilir olmasının yanında pek çok alanda kullanılmaya da elverişlidir. BET yöntemi, çoklu tabaka moleküler adsorpsiyona dayanır. Bu sebeple tek tabaka adsorpsiyonu yöntemine göre gerçek adsorpsiyon olayını tanımlamak için daha uygundur ve doğruluğu daha fazladır. Yüzeyde adsorplanan gaz olarak genellikle azot gazı kullanılır. Birçok farklı endüstride yüzey alanının belirlenmesinde BET yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca bilimsel araştırmalar için de oldukça önemli olan yüksek doğruluk ve güvenilirliğe sahip olması da BET'in sıklıkla kullanılmasının sebeplerindedir. Özellikle yeni sentezlerde yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi açısından büyük önem taşıyan bir yöntemdir [37].

Partikül Boyut Dağılımının Belirlenmesi için Zetasizer

Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerdeki elektrokinetik potansiyeldir. Bir madde, sıvı içine yerleştirildiğinde etrafında çifte tabaka adı verilen bir yapı görülür. İlk tabaka, maddenin yüzeyine adsorbe edilmiş iyonlardan oluşur. İkinci tabaka, bu yüzey yüküne coulomb kuvvetleriyle bağlı olan iyonlardan oluşan bir bulut halindedir. Tanecik hareket ettiğinde bu tabaka da taneciğin bir parçası gibi hareket eder ve tanecik etrafında bir kayma düzlemi oluşur. Zeta potansiyeli bu kısma ait elektrik potansiyelidir. Yüksek zeta potansiyeline sahip aynı yüklü tanecikler birbirini iterler. Yüksek bir zeta potansiyeli pozitif ya da negatif olarak yüksek olabilir. Yüksek zeta potansiyeli, yeterince küçük boyutlu ve düşük yoğunluğa sahip olan molekül ve tanecikler için kararlılığın bir göstergesidir. Zeta potansiyelinin ölçülebilmesi için dispersiyona bir elektrik alan uygulanır. Tanecikler, zeta potansiyellerine bağlı olarak belli bir hızla zıt yönlü elektroda doğru ilerlerler. Bu hız ölçülerek zeta potansiyelinin büyüklüğü ölçülebilir [37]. Ayrıca sulu ortamda disperse edilen katalizörler su molekülleri ile sarılacakları için aglomere olacaklardır ve kristal büyüklüklerinden daha büyük partiküller halinde görüneceklerdir. Kristaller su içerisinde homojen dağılmışlarsa partikül boyut dağılımı oran olarak da homojen olacaktır. Ancak bu çok mümkün olamamaktadır. Genellikle suda disperse edilmiş katalizörlerde farklı oranlarda partikül boyut dağılımı görülmektedir [37].

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

Sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisini aydınlatmak için kullanılır. Taramalı elektron mikroskobu ölçümlerinin genel prensibi, birincil elektron ışınları tarafından uyarılan yüzeyden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkarılması ile yüzey şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasına dayanır. Elektron ışınları örnek üzerine gelir, ışının pozisyonuna göre dedektörler tarafından saptanan sinyaller ile bir şekil oluşturulur. Tipik bir SEM'de elektronlar tungstenden lantanyum heksaboridinden (LaB₆) yapılmış bir katottan anoda doğru hızlı bir şekilde ve de termoiyonik olarak yayılırlar. Katotlarda tungsten kullanılma nedeni, tungstenin metaller içinde en yüksek erime noktasına ve en düşük buhar basıncına sahip olan metal olmasıdır. Bu nedenle katot, elektron emisyonunun gerçekleştirilebilmesi için yüksek sıcaklıklara dek

ısıtılabilir. Kullanılan elektron ışını genellikle 100 eV ile 50 keV arasında bir enerjiye sahiptir ve bu ışın, bir veya iki adet kondansatör mercekle 1-5 nm aralığında değişen boyutlarda odaksal bir noktaya toplanır. Işın objektif mercekler içinde bulunan bir çift bobinin üzerinden geçer. Bu bobinler ışının dikdörtgen bir alana sahip kafes biçiminde örnek yüzeyinden sapmasına neden olur. Birincil elektronlar yüzeye çarpmaları ile birlikte, örneğin atomları tarafından elastik olmayan bir şekilde saçılırlar. Saçılma sonucunda birincil elektron ışınları yayılarak etkileşim hacmi olarak bilinen ve gözyaşı damlası şeklinde olan bir hacmi doldurur, yüzeyde bulunan ve 100 nm den küçük olan derinlikleri 5µm ye kadar genişletirler. Bu bölgede meydana gelen etkileşimler, sonradan ortaya çıkan ve detektörler tarafından bir şekil tasvir etmek üzere kaydedilen elektron emisyonlarına öncülük ederler [38].

Enerji dispersif X-ray spektroskopisi (EDX) analizi

Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan üçüncü bir ürün X-ışınları fotonlarıdır. Hem karakteristik çizgi hem de sürekli spektrum oluşturularak katı yüzeyinden ışın yayınlanır. Bu ışın elektron mikroskopun temelini oluşturur. EDX spektrumlarında verilen piklerin altında kalan alanlar ile numune içerisindeki elementlerin yüzde miktarları arasında yakından bir ilişki vardır. SEM cihazından faydalanılarak analizler yapılabilir. Numune yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalar nedeniyle, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar çekirdeğe yakın orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybeder. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldurur. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi ve dalga boyu sadece atomla ilgili olmayıp o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile yakından ilgili karakteristik bir özelliğidir [40].

Difüz reflektans spektroskopisi (DRS) analizleri

DRS analizleri UV bölgeden IR bölgeye kadar geniş bir aralıkta, katı-toz numunelere gönderilen ışığın yansımaları üzerine kurulmuş olan bir analiz türüdür. Işın yansımaları, spekulatif yansımalar, difüzyon yansımaları (DRS), iç yansımalar ve azaltılmış yansımalar (ATR) olmak üzere dört çeşittir. Spekulatif yansımalar yüzeyi düz ve parlak ise meydana gelir. Bu yansımada yansımalar açısı gelen ışın demetinin gelme açısına eşittir. DRS’ da ışın demetinin toz numuneye çarpmasıyla yansımalar, bu yüzeylerin çok olmasından ve onların rastgele yönlendirilmesinden dolayı ışın tüm yönlerde yansır. Genellikle yansıyan ışının şiddeti gelme açısından bağımsızdır. Bağımlı Yansımalar şiddeti Kubelka ve Munk tarafından geliştirilen modellerle verilmektedir. Yansımalar şiddeti; numuneden yansıyan ışının şiddetinin, ışığı absorplamayan bir referans maddeden yansıyan ışığın şiddetine oranlanmasıyla verilir. UVVis Diffuse reflektans spektroskopisinde referans madde olarak beyaz bir madde ($BaSO_4$ ve MgO) kullanılır. Toz örneklerde hazırlamak için herhangi bir

standart yöntem yoktur. Öğütülmüş standart ya da numunenin bant boşluğu enerjisini hesaplamak amacıyla DRS aparatına yerleştirilir ve UV-Vis spektrofotometrede ölçüm yapılır. İç yansıma spektroskopisi, çözünürlüğü sınırlı katılar, filmler, lifler, pasta halindeki maddeler, yapıştırıcı maddeler ve tozlar gibi değişik maddelerin analizi için kullanılır. [41].

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS tekniği, yüzey karakterizasyonlarında yaygın olarak kullanılan bir spektroskopik tekniğidir. Bu teknikte, örnek üzerine gönderilen elektronların kinetik enerjileri önemlidir. Teknik 1981 yılında K. Siegbahn tarafından geliştirilmiştir. XPS tekniği, örneğin atomik bileşimi hakkında bilgi vermenin yanı sıra aynı zamanda incelenen elementin yapısı ve yükseltgenme basamağı hakkında bilgi verir. Örneğe düşük vakum altında (10^{-8} - 10^{-9} torr) gönderilen monokromatik X-ışını demeti, atomun bağlanma enerjisi (E_b) seviyesindeki K kabuklarından bir elektron koparır. Elektronun koparılmasından sonra pozitif yüklü ve uyarılmış atomlar meydana gelir. Koparılan elektron atomun iç orbitalinden çıktığı için bu işlem sırasında oluşan iyon uyarılmış haldedir. Koparılan elektronun kinetik enerjisi (E_k) spektrometre yardımıyla ölçüldükten sonra bağlanma enerjisi $E_b = h\nu - E_k - w$ eşitliğinden hesaplanır. Eşitlikteki w , spektrometrenin iş fonksiyonu olup elektronun oluşturulduğu ve ölçüldüğü elektrostatik ortam için düzeltme faktörüdür. Hesaplanan bağlanma enerjisi, elektronun koparıldığı atoma özgü bir değerdir. Her elementin elektronları için bağlanma enerjileri önceden belirlenmiş olup, nitel analizlerde bu değerler kullanılır. E_b değerleri -1500 eV ile +1500 eV arasında değişir. Uyarılan bir elektronun iç orbital boşluğu, dış orbital elektronu tarafından doldurulurken bir enerji ortaya çıkar. Bu enerji, iyondan bir elektron daha koparılıp fırlatılırsa, bu fırlatılan elektronlara Auger elektronu denir. Auger elektronlarının kinetik enerjilerinin hesaplanmasına dayanan spektroskopik tekniğine ise Auger elektron spektroskopisi denir [42]. XPS spektroskopisi ile bir yüzeydeki atomların birbirine oranları deneysel olarak hesaplanabilir [42]. Bu oran, teorik olarak hesaplanan oran ile karşılaştırılarak istenen yüzeyin elde edilip edilmediği hakkında bilgi edinilebilir. Deneysel oran hesabı için karşılaştırılacak atomların bağlanma enerjisi bölgesi XPS ile tarama, fit programları ile pik bölgesi altındaki alanlar hesaplanarak elementler arası bir oran elde edilebilir [38].

2.7. Organik Kirliliğin Parçalanmasının İzlenmesinde Kullanılan Tayin Metotları

UV-Vis Moleküler spektrofotometresi

UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisi; çevresel, biyolojik, farmakolojik örneklerdeki kromofor yapıdaki organik bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılan kolay, maliyeti düşük, yıkıcı olmayan, kesinliği yüksek bir tekniktir. Kantitatif analizlerde, özellikle pH, metal ve ametal iyon derişimleri, spesifik organik bileşenlerin derişimleri gibi parametreler belirlenmektedir. Kalitatif tanımlamalar ise, kromofor yapı içeren

analitlerin vermiş oldukları absorpsiyon spektrumlarının referans spektrumlarla karşılaştırılması ile yapılmaktadır. UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisi genel özellikleri şu şekilde tanımlanmıştır [41].

Kullanım alanları:

- Organik moleküllerdeki bazı fonksiyonel grupların kalitatif tayini
- İnorganik, organik ve biyolojik türlerin kantitatif tayini
- Analit karışımlarının kantitatif tayini
- Kimyasal reaksiyonların stokiyometrisinin tayini
- Kompleksleşme, pH ve redoks sistemlerindeki denge sabitlerinin tayini
- Çevresel ve endüstriyel proseslerin kalite kontrolü
- Reflektans ölçümleri ile yüzey analizleri

Örneklerin özellikleri:

- Katı, sıvı veya gaz örneklerin tayinine uygundur.
- Reflektans tekniği ile opak katı ve sıvıların tayini yapılabilir.
- Genellikle mL veya mg düzeyinde örneklerle çalışmaya daha uygundur.
- Örnek absorbansının çoğunlukla 2'nin altında olması istenir.
- Örnekler yüksek saflıkta ve berrak çözümlerle çözülmelidir.
- Sulu sistemlerde ise tampon çözeltiye gerek duyulabilir.
- Bulanık örnekler için mutlaka filtrasyon gereklidir.

Analiz süresi:

- Tipik olarak örnek başına analiz süresi 2-30 dk arasındadır.
- Otomatik analiz sistemleri ile çalışıldığında (akış enjeksiyon teknikleri gibi) bu süre birkaç saniyeye kadar düşürülebilir.
- Saflaştırma işlemi (clean-up) gerektiren örnekler söz konusu ise analiz süresi toplamda birkaç saat alabilmektedir.

Kullanılan ışın kaynakları:

- Bu teknikte döteryum, tungsten, H₂, civa buhar, ksenon, kuvars lamba gibi sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır.
- Tungsten flaman lamba, görünür IR bölgede tungstenin elektrik akımıyla ısıtılmasıyla 320-3000 nm arasında siyah cisim ışıması yapar.
- Hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambaları; 5 mm Hg gibi düşük basınçta H₂ veya D₂ gazı 40 voltluk doğru akım uygulandığında 180-380 nm'de ışık

yayabilmektedir. D₂ lambası H₂ lambasından daha pahalı, daha uzun ömürlü ve daha şiddetli ışık yayar.

- Ksenon ark lambası 150-700 nm aralığında, civa buhar lambası ise UV-Görünür bölgede ışımaya yapar.
- Civa buhar lambası, her iki bölgede ışımaya yapabilen bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir.
- Kuvars 200-320 nm arasında UV ışığını geçirdiğinden; bu bölgede çalışmak için lambaların pencereleri, mercekler, örnek kaplarının duvarları ve dedektörün giriş penceresi kuvarstan yapılır. 320-700 nm arasında ise cam kullanılabilir.

UV/VIS spektrometrisinin analitik uygulamaları

Kalitatif analiz

UV/VIS spektrometrisi, kalitatif analizde sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Çünkü, absorpsiyon maksimum ve minimumlarının sayısı oldukça sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuyla yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak zordur. Bir organik bileşiğin görünür ve ultraviyole bölgelerdeki bir absorpsiyon spektrumu kromofor olarak davranan belirli fonksiyonel grupların varlığını belirtmek için kullanılmaktadır. Örneğin; artan çözücü polarlığı ile küçük dalga boylarına kayan, 280-290 nm arasındaki zayıf bir absorpsiyon bandı oldukça belirgin biçimde bir karbonil grubunun varlığını gösterir. Titreşimsel ince yapının belirtilerini taşıyan 260 nm civarındaki zayıf bir absorpsiyon bandı bir aromatik halkanın varlığına kanıt oluşturur.

Kantitatif analiz

UV/VIS spektrometrisi, kromofor grupları içeren organik moleküllerin kantitatif tayini oldukça için elverişli bir tekniktir. UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisinde kantitatif ölçümlerdeki derişim hesaplarının temelinde Lambert-Beer yasası yer almaktadır. Bu yasaya göre; bir çözülden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde aldığı yol ve çözelti derişimi ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır. Maddenin ışığı absorblama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, absorpsiyon ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalgaboylu ışımaya) ve I₀ şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözültideki herhangi bir molekül tarafından absorblandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terkeder. Moleküllerin seçilen dalgaboyundaki ışımaya absorblanması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c = \log I_0/I \quad (2.7.1)$$

I₀: Örnek kabına giren ışık şiddeti,

I : Örnek kabını terkeden ışık şiddeti

ε : Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)

b: Örnek kabının kalınlığı (cm)

c: Derişim (mol/L)

Örnek hüresini terkeden ve hücreye giren ışık şiddetleri arasındaki orana “geçirgenlik” (T) adı verilmektedir.

$$T = I / I_0 = 10 \quad A = -\log T = 2 - \log \% T \quad (2.7.2)$$

UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisinin önemli avantajları aşağıda verilmiştir.

Hem organik hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik

10^{-6} M'a kadar değişen tipik duyarlık değerleri

İyi bir doğruluk

Veri toplama kolaylığı ve elverişliliği

Yukarıda sayılan avantajlara rağmen her analitik teknikte olduğu gibi UV/VIS moleküler absorpsiyon tekniğininde sınırlamaları bulunmakta olup bu sınırlamalar aşağıda sıralanmıştır.

Genellikle absorpsiyon değeri 2'nin altında ve derişimi 0,01 M'dan az olan örneklerle çalışılmaktadır.

- Işığa duyarlı örneklerin tayininde zorluklar bulunmaktadır.
- Örnekten veya kullanılan hücreden kaynaklanan saçılmalar ölçüm kesinliğini olumsuz etkileyebilmektedir.
- Kompleks karışımlarda absorpsiyon bandlarının çakışması sonucunda kesinlik yine olumsuz etkilenmektedir.
- Floresans ve kemilüminesans tekniklerine göre tayin sınırı daha yüksektir [41].

Kromatografik teknikler:

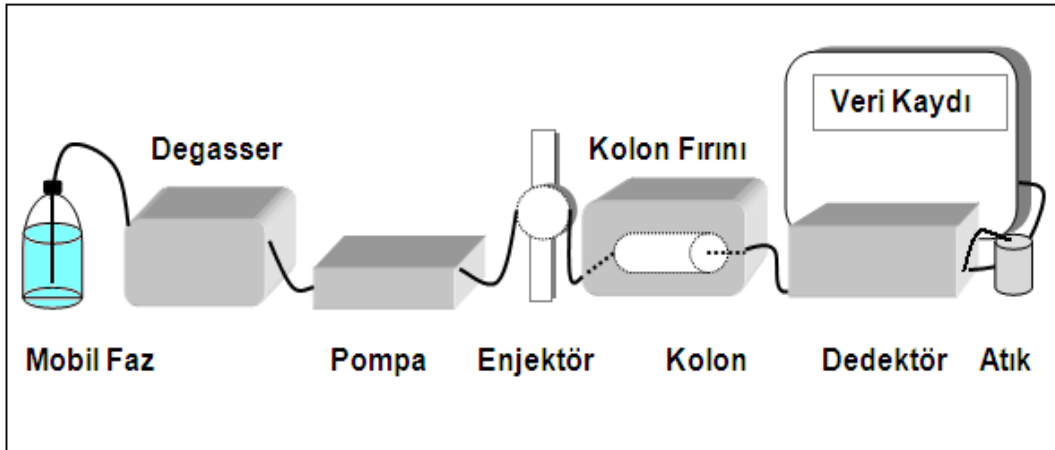
Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

HPLC tekniği sabit bir faz üzerinde, çeşitli maddelerin bir hareketli faz yardımıyla değişik hızlarda sürüklenmesi esasına dayanır. Sabit faz ile hareketli faz arasında karışımdaki maddelerin her biri için bir denge kurulur. Hareketli faz sürekli olarak yenilendiği için, söz konusu denge, defalarca tekrarlanır. Bu yüzden belirli bir zaman sonra, karışımdaki maddelerin her biri, sabit faz üzerinde ayrı ayrı bölgeler de yer alır. Kantitatif tayinlerde HPLC sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Bu tekniğin tercih edilmesinin başlıca nedenleri, duyarlılığı, kantitatif tayinlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen bileşiklerin ayrılmasına uygunluğudur. HPLC'nin başlıca kullanım alanları aşağıda verilmiştir [43].

- Organik, inorganik ve biyolojik bileşenler, polimerler, kiral bileşenler, küçük iyonlar ve makromoleküllerin ayrılması
- Safsızlık tayini
- Buharlaşılabilen ve buharlaşmayan yapıların tayini
- Nötral, iyonik ve çift iyonik türlerin tayini
- Bileşen izolasyonu ve saflaştırılması

HPLC'nin yaygın uygulamaları ise;

- Fizyolojik örneklerdeki bazı aminoasit, nükleik asit ve protein miktarlarının tayini
- İlaç aktif maddelerinin, sentetik biyoürünlerin yada farmasötik ilaçlardaki bozunma ürünlerinin tayini
- Pestisit ve insektisit ve diğer çevresel örneklerin tayini
- Karışımlardaki bileşenlerin ayrılması
- Kalite kontrolü
- Bir karışımdaki polimerlerin moleküler ağırlık dağılımının belirlenmesidir.



Şekil 2.8. HPLC cihazının genel şeması

Tipik bir HPLC cihazı sekiz üniteden meydana gelmektedir. Bunlar; çözgen tankı, örnek giriş ünitesi, pompa, kolon, dedektör atık toplama ünitesi, bağlantı tüpü ve bilgi işlemcidir. Sıvı kromatografisinde en önemli olan aparatlar şüphesiz kolonlar ve dedektörlerdir [44]. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi tekniğinin düzgün bir şekilde uygulanabilmesi için çalışma koşulları ve parametreleri oldukça iyi ayarlanmalıdır (Kolon dolgu maddesi, kolon boyu ve iç çapı, kolon sıcaklığı ve hareketli fazın akış oranı gibi) Enjeksiyonun yapılabilmesi için örnekler mutlaka sıvı olmalıdır. Katı örnekler ise durgun ve hareketli faza uyumlu olan bir çözgenle çözüldükten sonra yada ekstraksiyon işlemi yapıldıktan sonra enjekte edilebilmektedir. Enjeksiyon hacmi ise analit için kullanılan dinamik dedektör aralığına ve duyarlılığına bağlı olarak 1-100 μL arasındadır. Bu teknikte analiz süresi genellikle 5 ile 120 dakika arasında değişmektedir.

Kolonlar:

Modern HPLC donanımının 4 temel yapı taşından birisi olan kolon, karmaşık örneklerde bileşenlerin birbirinden iyi çözünürlükle ayırımından sorumlu olan sabit fazdır. Kolon üretiminde yapı materyali olarak 316 paslanmaz çelik, teflon, cam veya PEEK en sık tercih edilenlerdir. Kolonun ayırım gücü ve performansı yapıldığı materyalden çok iç yüzeyine yapılan kaplamada kullanılan malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden etkilenmektedir. Kullanılan bu tür kaplama malzemeleri çok çeşitli olup kullanılacak hareketli fazın ve uygulanacak HPLC metodunun özelliklerine ve analizi yapılacak örneğin bilinen kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre seçilmelidir. Seçilecek kolonun HPLC uygulamasında kullanılacak akış hızı ve dolayısıyla oluşacak basınçta dayanıklı olmasına dikkat edilmelidir. Birçok analitik kolonun iç çapı 2-5 mm aralığında değişmektedir. Kolon iç çapı arttıkça akış hızı ve iç doldurma hacmi artmakta ama oluşacak piklerin çözünürlüğü ve dolayısıyla duyarlılık azalmaktadır. Kolonların boyları çok çeşitli olup genellikle 30-300 mm aralığında değişmektedir. Kolon uzunluğu arttıkça örnek bileşenlerinin ayırımı daha iyi olmakta fakat analiz süresi uzadığı için daha fazla mobil faz harcanmaktadır [45].

Dedektörler:

HPLC donanımında 4 temel bileşenden birisi olan dedektörler, çözünenin veya hareketli fazın bazı özellikleri ile doğru orantılı olarak bir elektriksel sinyal üretirler. Dedektörleri “genel dedektörler” ve “seçici dedektörler” olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Kullanılan dedektör hem solutun hemde hareketli fazın özelliklerini ölçüyorsa (refraktif indeks dedektörü gibi) buna genel dedektör, eğer sadece solutun özelliklerini ölçüyorsa (UV dedektörleri gibi) buna seçici dedektör denilmektedir. Seçici dedektörler, genel dedektörlerine göre yaklaşık 1000 kat daha duyarlıdır.

İyi bir HPLC dedektöründe aranan özellikler ise duyarlılık, güvenilirlik, kolay kullanım, düşük ölü hacim ve lineerliktir [46]. Dedektörler, örnek bileşenlerini tayin ederken ölçtükleri fiziksel özelliklere göre başlıca 6 çeşittir.

Ultraviyole-görünür bölge dedektörü

Absorbans ölçen dedektörler olup HPLC’de kullanılan dedektörlerin yaklaşık % 80’ini oluşturmaktadırlar. Lambert-Beer yasası geçerlidir. Spektrum taraması yapmak, farklı dalga boyunda çalışmak veya dalga boyunu zamana karşı programlamak mümkündür. Hareketli faz, UV/VIS fotometre ya da spektrofotometrenin bulunduğu küçük bir akış hücresinden geçirilir. Hücreden geçen çözünen, bir miktar UV ışını absorblar ve dedektör tarafından bu absorpsiyona bağlı olarak bir sinyal oluşturulur. Bu sinyal, çözünen derişimi ile orantılıdır. Bu dedektörler ile sadece alkenler, aromatik yapılar, C-O, C-N, C-S bağı içeren bileşenlerin tayin edilebilmektedir [47].

UV/VIS dedektörler içerisinde fotodiyot array dedektör son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. UV/VIS dedektörden farkı, her elementin ayrı bir dalga boyundaki absorpsiyonunu eş zamanlı olarak ölçebilmesidir. Bu sayede üç boyutlu kromatogramlar almak ve istenilen her pikin çok hızlı spektrum taramasını görebilmek ve farklı dalga boyunda absorpsiyon yapan türleri aynı anda tayin etmek olasıdır. Ayrıca istenilen dalga boyu aralığında çalışabilmesi bu dedektörün sağladığı bir diğer önemli avantajdır. Kullanılan ışık kaynağı döteryum veya tungsten lambadır.

Fluoresans dedektörü

Organik maddelerin yaklaşık % 15'i fluoresans oluşturma yeteneğine sahiptir. Oluşan fluoresans ölçülmektedir. Kullanılan ışık kaynağı ksenon lamba olup duyarlılığı UV/VIS dedektöre göre yaklaşık 10^3 kat fazladır [48].

İletkenlik dedektörü

İletkenlik ölçülür. Daha çok anyon ve katyon analizlerinde ve iyon kromatografisinde kullanılır. Sıcaklık kontrolü çok önemlidir, bu sebeple kolon fırını içerisinde çalışmalıdır. Kullanılan mobil fazın iletkenliği ne kadar düşük olursa oluşan gürültü de o kadar düşük olmaktadır [49].

Kırılma indisi dedektörü

Kırılma indisi ölçülür. Sıcaklıktan etkilenir. Örnek bileşenlerinin bulunduğu ortamda yoğunluk artacağından gelen ışık kırılarak hücreyi terkeder. Işığın ölçülen kırılma oranından (kırılma indisi) kantitatif tayin yapılır.

Elektrokimyasal dedektör

Elektroaktif maddeler analizlenebilir. Yani bileşenler belirli potansiyel değerlerinde yükseltgenebilir veya indirgenebilir olmalıdır. Ölçülen fiziksel özellik tayin sırasında oluşan elektrik akımıdır.

Kütle dedektörü (MS)

Hareketli iyonları kütle/yük oranlarına göre hızlı biçimde ayırabilen bir cihazdır. Sıvı kromatografi cihazına MS entegre edilerek LC/MS elde edilir. MS, numuneyi gaz halinde yüklü ve hareketli bileşenlerine dönüştürerek, bunları kütle/yük oranına göre ayırma ve ayırmadan yararlanarak da numuneyi teşhis ve tayin etmede kullanılan oldukça etkin bir tekniktir. Kütle/yük oranı genellikle m/z şeklinde gösterilir. Burada m yüklü bir taneciğin kütlesi, z ise yüküdür. Bir numuneden m/z oranları birbirinden farklı birçok tanecik meydana

gelebilir. Cihaz, m/z değerleri aynı olan tanecik demetleri için birer pik çizer ve bu piklere kütle pikleri denir. İyonların çoğu tek yüklü olduklarından, oran basitçe iyonun kütesine eşittir. Bu dedektörün kullanımı ile örnek bileşenlerine ait çok özgün kromatogramlar elde edilir, dolayısıyla kalitatif tayinlerde teşhis amaçlı kullanımlarda çok önemli bir dedektördür. İyon kaynağı, kütle analizörü ve iyon dedektör sistemi olmak üzere başlıca üç kısımda incelenebilir [50].

Ion Max API Kaynağı: Analizi yapılacak numuneye bağlı olarak ESI (Electrospray Ionization) veya APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) iyonizasyon teknikleri kullanılabilir. Her iki teknikte atmosferik basınçta gerçekleşir. Genel olarak aminler, peptidler ve proteinler gibi polar bileşikler ESI tekniği ile steroidler gibi apolar bileşikler ise APCI tekniği ile analiz edilir.

Kütle Analizörü: İyon kaynağından gelen iyonlar, kütle analizöründe değişen elektrik alana tabi tutularak m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayrılırlar.

MS İyon Dedektör Sistemi: MS dedektörü yüksek duyarlılığa sahip, pozitif ve negatif iyon modlarında çalışan bir iyon dedektör sistemidir. MS ünitesi ile aynı bileşik He gazı kullanılarak MS^n modunda dokuz kez parçalanabilir. Bu şekilde analizde daha kesin sonuçlar elde etmek mümkündür.

HPLC tekniğinde sistem türleri:

İzokratik sistem: Bu sistemde tek pompa ve tek çözügen kullanılır. Kullanılan çözügen bir karışım olabilir. Bu sistemdeki ayırım yetersizdir.

Düşük basınçlı gradient sistem: Bu sistemde tek pompa, polariteleri önemli derecede birbirinden farklı maksimum dört farklı mobil faz vardır. Ayırım, izokratik sistemden daha iyidir.

Yüksek basınçlı gradient sistem: Bu sistemde iki yada üç pompa ve polariteleri önemli derecede birbirinden farklı iki yada üç mobil faz vardır. Karışma pompadan sonra meydana gelir.

HPLC'de ayırma teknikleri:

Normal faz HPLC: İlk geliştirilen teknik olup kolon polar, mobil faz apolardır. Kullanılan kolonlar silica jel, cyano, amino, diol veya nitro kolonlardır.

Ters faz HPLC: En sık kullanılan teknik, olup kolon apolar, mobil faz polardır. Kullanılan kolonlar C18, C8, C4, phenyl, TMS, siyanodur.

Ters faz iyon çifti kromatografisi: İyonik türlerin ayrılması için kullanılan bir tür ters faz dağılma kromatografisidir. Hareketli faz, metanol ve asetonitril gibi bir organik çözügen içeren

sulu bir tampon ve tayin edilecek analit ile zıt yüklü “karşıt iyon” içeren bir iyonik bileşikten meydana gelmiştir. Karşıt iyon, analit ile birleşerek ters faz dolgu maddesi ile alıkonulabilen nötral iyon çifti oluşturan bir iyondur.

İyon değişim kromatografisi: İyon kromatografisi olarak da bilinmektedir. Yüklü bir maddenin ters yükle yüklenmiş katı bir sabit fazla tutulması prensibine dayanır. İyonların ayrılması ve tayini için modern bir yöntemdir.

Boyut eleme kromatografisi (GPC/GFC): Analizlenecek maddelere ait moleküller boyutlarına göre ayrılmaktadır. Bu işlem için çok değişik por çapları içeren dolgu maddesiyle doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır. Böylece değişik çaplardaki porlar birer elek gibi davranarak maddeleri boyut çaplarına göre alıkoymaktadır.

Kiral ayırım kromatografisi: Optikçe aktif izomerleri ayırmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu teknik, gaz kromatografide uygulansa da, kolon ve düzlemsel yüksek performanslı sıvı kromatografisine daha uygundur.

HPLC tekniğinde sınırlamalar

- Bileşenlerin tanımlanması, bazı durumlarda kütle spektrometresi ile kombine edilmemiş olan HPLC kullanıldığında yeterli olmayabilmektedir.
- Karmaşık örneklerde iyi çözünürlük sağlamak zor olabilmektedir.
- Aynı anda sadece bir örnek analizlenebilmektedir.

Toplam organik karbon analizörü (TOC ölçümleri)

TOC tekniği, sulandırılmış ve homojenize edilmiş örneğin asit yardımıyla inorganik karbonlarının ayrılıp, yüksek sıcaklıkta (750⁰C) katalitik yakma sonucu oluşan CO₂ gazının ölçülmesi prensibine dayanır. Yüksek sıcaklıkta yakmanın amacı örneğin yapısında bulunabilecek inorganik karbonatların uzaklaştırılmasıdır. TOC aletinde kalibrasyon grafiği 100 ppm KHP standart çözeltisinden yararlanılarak, belirlenen derişim değerleri cihaz tarafından seyreltme işlemi otomatik olarak yapılarak kalibrasyon grafiği çizilir. Seyreltme işleminde kullanılan saf su ultra saf sudur. Çünkü ölçümlerde hataya sebep olmaması için içerisinde hiçbir organik kirlilik barındırmaması gerekmektedir. Analiz işleminden sonra cihaz, örneğin geçtiği tüm aksamaları %21’ lik H₃PO₄ ve ultrapure saf su geçirilerek temizlenir [51].

2.8. Analitik Yöntem Validasyon Parametreleri

Seçicilik

Yöntemin seçimliliği, örnekte varlığı tespit edilmiş analit ile girişim yapabilen diğer bileşenlerden farklı olarak analiti spesifik olarak ölçme yeteneğidir [52]. İki şekilde gerçekleştirilir:

Safsızlıklar ve bozunma ürünleri gibi girişim yapabilecek maddelerin standartları mevcutsa, geliştirilen yöntemde bu maddelerin etken maddeden uygun bir ayrılma gücü değeriyle ayrıldığı ispatlanmalıdır. Girişim yapan maddelerin standartları elde edilemiyorsa; ısı, ışık, nem, asit, baz, oksidasyon gibi stres şartlarına maruz bırakılıp sonuçlar referans madde ile karşılaştırılır.

Kesinlik

Yöntemin kesinliği, aynı homojen örnekten yapılan ardışık ölçüm serilerinin birbirine yakınlığı olarak tarif edilir. Üç bölümden oluşur [52]. Bunlar:

Gün içinde tekrarlanabilirlik: Tekrarlanabilirlik çok kısa bir zaman diliminde aynı işlem şartları, aynı gün, aynı analist ve aynı cihaz altındaki kesinliği ifade eder. Tekrarlanabilirliğin sağlanabilmesi için analitik prosedürde belirlenen konsantrasyon aralığında en az üç farklı konsantrasyonda üç tekrar ile elde edilen dokuz veriye ihtiyaç duyulur.

Laboratuvarlar arası tekrarlanabilirlik: Farklı laboratuvarlarda yöntemin tekrarlanmasıdır. Elde edilen verilerin standart sapması hesaplanır. Çevre koşullarında oluşan değişikliklerin analitik prosedürü nasıl etkilediğitayin edilir [52].

Tekrar elde edilebilirlik: Çalışmalar arasındaki kesinliği belirlemek için yapılır. Aynı anda yapılan işlemler esnasında metodu standardize etmek için başvuru olan bir metottur. Standart sapma, bağıl standart sapma, güven aralığı her kesinlik parametresi için hesaplanmalıdır [52]. Elde edilen RSD değeri %2.0' den küçük olmalıdır.

Doğruluk

Bir yöntemin doğruluğu, ölçülen miktarın gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır. Genellikle geri kazanım çalışması yapılmakla beraber, bu test üç yöntemle gerçekleştirilir.

Standart ile karşılaştırma: Analiz edilecek madde karışık bir matriks içinde değilse bu yöntemden yararlanılır. Saf standart madde sağlayan kuruluşlardan analiz maddesinin standardı satın alınır. Farklı tartımla hazırlanmış en az 3 farklı konsantrasyonda ki çözeltilerden 3 defa ölçüm yapılır, çıkan sonuçlar başka bir yöntemle elde edilen sonuçlarla kıyaslanır ve rapor edilir.

Geri kazanım: Analiz edilecek madde karışık bir matriks içinde ise bu yöntemden faydalanılır.

Standart katma yöntemi: Analiz edilecek madde karışık bir matriks içinde ise ve matriks hazırlamak imkansız ya da çok zor ise bu yöntem kullanılır.

Kalibrasyon/Standart eğrisi

Metodun doğruluk, kesinlik, doğrusallık testlerini geçtiği konsantrasyon aralığıdır ve doğrusallık çalışmalarından metodun sınırları belirlenir. İncelenen konsantrasyon aralığı metodun kullanımına göre değişir. Etken madde ya da bitmiş üründe metod validasyonunda %80-%120 konsantrasyon aralığı olarak kabul edilir. Etken madde ve safsızlık tayini tek bir metod ile yalnızca %100 standart kullanılarak yapılıyor ise konsantrasyon aralığı safsızlığın dedekte edildiği en küçük değer ile % 120 konsantrasyon arası olarak kabul edilir[52].

Dedeksiyon tayin sınırı (LOD)

Etken madde ya da safsızlığın dedekte edilebileceği en düşük konsantrasyon değeridir [52]. Dedeksiyon limitinin hesaplanmasında yöntemin enstrümental olup olmamasına göre birkaç yaklaşım vardır:

Görsel değerlendirmeye yarayan yöntem: Genellikle enstrümental olmayan miktar tayini yönteminde kullanılır. Örneğin bilinen konsantrasyonları hazırlanır ve güvenilir bir şekilde ölçülebileceği minimum konsantrasyon aralığı bulunur.

Sinyal/Gürültü oranına dayanan yöntem: Düşük konsantrasyonda hazırlanan örnek çözeltisiyle elde edilen sinyalin baseline gürültüsüne oranı 3:1 olmalıdır.

Kantitatif tayin sınırı (LOQ)

Uygun kesinlik ve doğrulukta etken maddenin kantitatif olarak tayin edilebileceği en küçük limitidir. Kantitatif tayin limitinin hesaplanmasında yöntemin enstrümental olup olmamasına göre birkaç yöntem kullanılır:

Görsel değerlendirmeye yarayan yöntem: genellikle enstrümental olmayan miktar tayini yönteminde kullanılır. Örneğin bilinen konsantrasyonları hazırlanır ve örneğin doğru ve kesin olarak tayin edilebildiği minimum konsantrasyon hesaplanır. Sinyal/Gürültü oranına dayanan yöntem: Düşük konsantrasyonlarda hazırlanan örnek çözeltisiyle elde edilen sinyalin baseline gürültüsüne oranı 10:1 olmalıdır.

3. KAYNAK ÖZETLERİ

- *Sol-jel yöntemi ile Mn katkılanmış TiO₂ ile ilgili kaynak özetleri*

L. Gomathi Devi ve ark. [53] sol-jel metodu ile nano boyuta sahip Mn katkılanmış TiO₂ sentezlemiş, mangan kaynağı olarak MnC₂O₄ ve başlangıç maddesi olarak TiCl₄ kullanmışlardır. Sentezlenen tozların karakterizasyonu XRD, DRS, SEM, EDX, BET teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozlar ve ticari olarak satılan Degussa P-25' in oldukça kanserojen ve tekstilde yaygın olarak kullanılan BR Violet boyası üzerindeki etkileri karşılaştırılmış, λ_{max} 370 nm' de yapılan ölçümlerden önce 15 dk adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulması için beklenmiş ve 15 saat ışınlama sonrasında 10ppm Br Violet boyasının tamamen parçalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörün BET ölçümü sonucu yüzey alanının 52 m²/g olduğu, XRD analizi sonucunda anataz kristal yapısına sahip tozların elde edildiği görülmüştür. Deneyle sonrasında sentezlenen tozların ticari olana göre daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

V.D. Binas ve ark. [54] sol-jel metodu ile nano boyutta Mn katkılanmış TiO₂ sentezlemişler ve görünür ışık altında sentezlenen tozların fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Başlangıç maddesi olarak [Ti(OCH(CH₃)₂)₄], mangan kaynağı olarak da Mn(CH₃COO)₂.4H₂O kullanmışlardır. Sentezlenen tozların karakterizasyonu ve yüzey morfolojisi XRD, SEM, TEM teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozlar metilen mavisi tekstil boyası üzerinde denenmiştir. 100 mg katalizör 100 ml sulu boya çözeltisi üzerine eklenmiş, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Farklı ışınlama sürelerinden sonra λ_{max} 645 nm' de UV-Vis spektrofotometrede ölçümler alınmıştır. Elde edilen veriler ışığında sentezlenen katalizörlerin boya üzerinde etkin bir parçalanmaya neden olduğu sonucuna varılmıştır.

C.Vassileios Papadimitriou ve ark. [55] Mn katkılanmış ve katkılanmamış TiO₂ katalizörlerinin asetaldehit üzerine fotokatalitik etkisini incelemişlerdir. Sol-Jel tekniği ile saf ve Mn katkılanmış TiO₂ tozlarını sentezlemişler, başlangıç maddesi olarak TiOSO₄.H₂O ve Mn kaynağı olarak Mn(CH₃COO)₂.4H₂O kullanılmıştır. Sonuç olarak Mn katkılanmasıyla TiO₂' in fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştiği, 38m²/g yüzey alanına sahip, anataz kristal yapısında olduğu gözlenmiştir. λ_{max} 664 nm' de görünür ışık ve UV ışık altında ölçümler alınmadan önce 30 dk adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması beklenmiş 10 ppm boyanın degradasyonunda saf TiO₂' e göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Farklı Mn katkılanma miktarları denenmiş ve en iyi sonuç %0.1 Mn katkılanmış TiO₂' te görülmüştür. Yapılan tüm bu çalışmalar ışığında katkılanan manganın TiO₂' in bant boşluğu enerjisini düşürerek görünür bölgede etkin bir katalizör olmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

R. Chauhan ve ark. [56] Mn katkılanmış nano boyuttaki TiO₂ taneciklerinin fotokatalitik etkileri üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Mn katkılanmış TiO₂ tanecikleri sol-jel metodu ile sentezlenmiş, başlangıç maddesi olarak [Ti(OC₃H₇)₄], mangan kaynağı olarak MnSO₄.H₂O kullanılmıştır. Sentezlenen tozların karakterizasyonu XRD, SEM, TEM teknikleriyle yapılmıştır. Mn katkılanmış TiO₂ nano partiküllerinin görünür ve UV ışık altında metilen mavisi üzerindeki fotokatalitik etkisi incelenmiş (pH 6.5 ve boya konsantrasyonu 10 mg/L) , 50 ml sulu boya çözeltisi içine 0.05 g katalizör eklenmiş ve ışınlama yapmışlardır. 300 dakika ışınlamadan sonra λ_{\max} 665 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile adsorpsiyon ölçümü yapmışlardır. Sonuç olarak Mn katkılanmış TiO₂' in fotokatalitik aktivitesi metilen mavisi tekstil boyası üzerine araştırılmış ve çok etkin bir parçalanmaya neden olduğu vurgulanmıştır.

L. Gomathi Devi ve ark. [57] sol-jel metodu ile Mn, Ni, Zn katkılanmış TiO₂ sentezlemişler ve güneş ışığı altında anilin mavisi boyası üzerine fotokatalitik etkilerini incelemişlerdir. Başlangıç maddesi olarak TiCl₄, Mn kaynağı olarak Mn₂O₃, Zn kaynağı olarak ZnO, Ni kaynağı olarak da NiO kullanmışlardır. Yapılan XRD analizinde Ni⁺²-TiO₂ ve Zn⁺²-TiO₂ tamamen anataz fazı gösterirken, Mn⁺²-TiO₂' de anataz ve rutil fazı görülmüştür. λ_{\max} 365 nm ve 665 nm' de 10ppm boyanın 5 saat ışınlanması yapılmış sonuçlar değerlendirilmiştir. Kullanılan fotokatalizörler arasında Mn⁺²-TiO₂ anataz ve rutil form karışımının sinerjistik etkisinden dolayı hem UV hem de görünür ışık altında en iyi aktiviteyi gösterdiği sonucuna varılmıştır.

I. Othman ve ark. [58] sol-jel yöntemi ile sentezledikleri Mn katkılanmış TiO₂ tozunun fotokatalitik etkisini indigo kramin boyasının giderimi ile test etmişlerdir. Başlangıç maddesi olarak Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, mangan kaynağı olarak ise Mn(NO₃)₂ kullanmışlardır. Sentez işleminden sonra 550 °C' kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Sentezlenen tozun karakterizasyonu XRD, FT-IR, yüzey alanı ölçümü ve zeta potansiyel ölçüm teknikleri ile yapılmıştır. XRD analizi sonucunda elde edilen katalizörlerin 23.6 nm kristal boyutuna sahip olduğu scherrer eşitliğinden hesaplanmıştır. 140 dakika UV ışık altında λ_{\max} 380 nm' de 20ppm boya ışınlama yapıldıktan sonra elde edilen sonuçlardan sentezlenen katalizörün etkin bir renk giderimi ve parçalanmasına imkan verdiği sonucuna varılmıştır.

D.Kaijao ve ark. [59] sol-jel yöntemi ile sentezledikleri Cu ve Mn katkılanmış TiO₂ nano kristallerinin düşük sıcaklıkta amonyağın seçici katalitik oksidasyonu üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Islak emdirme, birlikte çöktürme ve sol-jel metotları ile katalizör sentezlemişlerdir. Cu ve Mn kaynağı olarak Cu(NO₃)₂.3H₂O ve Mn(CH₂COOH)₂.4H₂O kullanmışlar, sentezden sonra 6 saat 400 °C' de kalsinasyon işlemi yapmışlardır. Deney ortamını oksijen ile beslediklerinde amonyağın seçici olarak ayrılmasında artışın olduğunu, sıcaklığın artmasıyla da oksijenin desorpsiyon olması nedeniyle seçici ayırma oranının düştüğünü

görmüşlerdir. Sonuç olarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş Cu-Mn katkılanmış TiO₂ düşük sıcaklıklarda amonyağın seçici olarak ayrılmasında etkin bir katalizör olduğu, ortamdaki oksijenin ve katalizör sentez yönteminin çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

C. Cacho ve ark. [60] sol-gel metodu ile hazırladıkları Mn katkılanmış TiO₂ nano kristal büyüklüğüne sahip fotokatalizörleri UV ışık altında NO' in gideriminde kullanmışlardır. %1 Mn katkılanmış TiO₂ sentezini GR-20090100724 patentli sentez yöntemine göre gerçekleştirmişlerdir. BET analizinden sentezlenen fotokatalizörün 375 m²/g gibi yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. λ_{max} 365 nm' de 100 ppm NO' in giderimi incelenmiştir. Deneysel aşamada adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulması için hazırlanan çözelti 30 dakika karanlıkta bekletilmiş, NO' in tek başına ışınlanması sonucunda doğrudan fotoliz etkisinin neredeyse hiç olmadığı görülmüştür. Uv ışık altında 6 saat ışınlama sonrasında neredeyse tamamen NO ortamdan uzaklaştırılmış, uygun dopant maddesi ve miktarında sentezlenen katalizörün havada bulunan eser miktardaki kirliliklerin gideriminde etkin bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Bolton üniversitesinde yapılan bir çalışmada Guosheng Shao ve ark. [61] Fe ve Mn katkılanmış TiO₂ nin bant boşluğunda meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Eklenen metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak TiO₂' in kafes örgüsünde önemli değişiklikler meydana gelmiş, bu değişiklikler sonucunda katalizörün daha uzun dalga boyunda absorban yapabilecek kapasiteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

N.Venkatachamal ve ark. [62] sol-jel metodu ile Mn ve Ba katkılanmış TiO₂ sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin yüzey karakterizasyonları XRD, BET, UV-Vis, SEM ve TEM teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Başlangıç maddesi olarak [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] kullanılmıştır. BET sonuçlarından spesifik yüzey alanının 112 m²/g, XRD analizinden partikül boyutlarının 8-10 nm olduğu görülmüştür. Sentezlenen tozlar ticari olarak satılan TiO₂ ile karşılaştırıldığında; λ_{max} 365 nm' de UV-Vis spektrofotometrede 100 ppm BPA' nın mangan katkılanan TiO₂ ile 420 dk' da, Ba katkılanmış TiO₂ ile 600 dk' da ve ticarii olarak satılan TiO₂ ile 660 dk' da tamamen giderildiği görülmüştür. Katkılanan mangan' ın partikül büyümesi baskılayarak bant boşluğu enerjisini düşürdüğü ve etkin bir fotokatalitik özellik kazandırdığı, Baryum kaynağı olarak kullanılan BaCO₃' ın sulu ortamda az çözünmesinden dolayı yapıya katılamadığı ve mangana göre daha düşük bir fotoaktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır.

J.Yang ve ark. [63] sol-jel metodu ile Pr-N co-doped TiO₂ sentezlemişlerdir. Başlangıç maddesi olarak Tetrabutil titanat, N kaynağı olarak üre, Pr kaynağı olarak PrNO₃ kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel karakterizasyonları; XRD, TEM, UV-Vis, XPS, FTIR ve BET teknikleri ile yapılmıştır. Katalizörün kristalite boyutunun 11 nm, spesifik yüzey alanının ise 166 m²/g olduğu görülmüştür. λ_{max} 280 nm' de 8 saat ışınlama yapılmış ve 45ppm BPA' nın

parçalanması incelenmiştir. Yapılan uygulamada; Pr-N katkılanmış katalizörün, sadece N katkılanmış TiO₂, saf TiO₂ ve ticari olarak satılan TiO₂ ile karşılaştırılması yapılmıştır. Pr-N katkılanmış TiO₂' in daha yüksek fotoaktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır.

- ***Bisphenol A' nın giderimi ile ilgili kaynak özetleri***

Ma Xiaoying ve ark. [64] koagulant olarak PACl-Al₁₃ kullanarak koagülasyon prosesinde, koagulan dozajı, pH gibi çeşitli parametrelerin optimize edildiği Bisphenol A' nın sulardan giderimine yönelik bir çalışma sunmuşlardır. Optimum koşullarda pH 9 ve optimum koagulant dozunun 13 mg/L olduğu ve bu koşullarda BPA' nın koagulant üzerine maksimum adsorbe olduğu belirlenmiştir. Ek olarak ortama ilave edilen hümitik madde ve bulanıklık verici maddelerin BPA' nın giderimi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Jin Zhang ve ark. [65] indium-tin oxide elektrotunu kullanarak süpürme voltametri tekniğiyle elektrokimyasal olarak Bisphenol A' nın parçalanması üzerine uygulamalar yapmışlardır. Sonuç olarak süpürme voltametri tekniğiyle indium-tin oxide elektrotu üzerine BPA birikimini başarılı bir şekilde uygulamışlardır. Uygulamada yüksek iyonik-elektronik iletkenlik ve düşük potansiyel aralığında redoks aktivitesi görülmüştür. Çalışmada kullanılan elektrokimyasal yöntemin BPA gideriminde etkili olmanın yanında çok da basit bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

H.Yin ve ark. [66] Fe₃O₄ ve PAMAM (polyamidoamide) ile modifiye edilmiş cam karbon elektrot kullanarak süt numunelerinde BPA' nın belirlenmesi için amperometrik çalışmalar yapmışlardır. Elektrot modifikasyonlarından sonra BPA' nın oksidasyonun önemli derecede arttığı görülmüş ve süt numunelerinde BPA' nın belirlenmesinde bu duyarlı ve güvenilir yöntem önerilmiştir. Bu yeni yöntemin yüksek duyarlılık, basit hazırlık işlemleri, hızlı yanıt verme, düşük maliyet ve yüksek geri kazanım gibi bazı belirgin avantajlara sahip olduğu sonucuna varıldı.

Yi Dong ve ark. [67] sürfaktan modifiye edilmiş zeolit kullanarak bisphenol A' nın sulardan adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapılan optimizasyon çalışmasında pH 5' in altında BPA' nın adsorpsiyon miktarının önemli derecede azaldığı, bazı değerlerde ise daha iyi sonuçlar alındığı görülmüştür. Buna ek olarak zeolit diğer adsorbentler ile karşılaştırılmış ve sürfaktan modifiye edilmiş zeolitin daha iyi sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır.

C.Petrier ve arkadaşları [68] ortamda bikarbonat iyonlarının varlığında bisphenol A' nın sonokimyasal olarak degradasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapılan bu deneysel çalışmada sularda bulunan mikro düzeyde kirleticilerin giderimine bikarbonat iyonlarının etkisi incelenmiş, BPA' nın düşük konsantrasyonlarında (<0.1µmol/L) ortama eklenen bikarbonat iyonlarının sonodegradasyon etkinliğini arttırdığını açıkça görmüşlerdir. Diğer ileri oksidasyon

işlemleri ile karşılaştırıldığında sularda bulunabilen CO_3^- iyonlarının degradasyon etkinliği engellenebildiği görülmüş ve bu yönüyle sonokimyasal degradasyonun üstün olduğu vurgulanmıştır.

Amerikada çevre koruma ajansında yapılan bir başka çalışmada D.P. Mohapatra ve ark. [69] ultrasonikasyon ve fenton yöntemlerini kullanarak bisphenol A' nın atık su çamurundan giderimi üzerine bir uygulama gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneyler sonunda ultrasonikasyon ve fenton işlemleri öncesi yapılan ön işlemlerle çamurun çözünürlüğü artırılmış, viskozitesi düşürülmüş, zeta potansiyeli artırılmış ve dolayısıyla daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip olması sağlanmış, 180 dakika sonunda fenton işleminin BPA gideriminde daha etkin bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

I. Bautista- Toledo ve ark. [70] aktif karbon yardımıyla bisphenol A' nın sulardan giderimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarda farklı aktif karbon konsantrasyonlarında bisphenol A' nın adsorpsiyon ve giderimini analiz etmeyi amaçlamışlardır. NaCl varlığında aktif karbonun BPA' nın adsorpsiyonunu arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Y. Ji. Xuan ve ark. [71] arkadaşları çeşitli sebze ve meyvelerden sentezledikleri bir enzim sayesinde BPA' nın oksidatif degradasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yapılan uygulamada pH 8' de 30 dakikada en iyi aktivite patatesten elde edilen enzimde görülmüştür. Sentezlenen enzimlerin çeşitli meyve sebzelerden ekstrakte edilen BPA' nın gideriminde güçlü bir oksidatif etki gösterdiğini belirlemişlerdir.

H.Maruyama ve ark, [72] dietilftalat ve BPA' nın sulardan gideriminde ultrasonik atomizasyon tekniğini kullanmışlardır. Yapılan çalışmalarda bu tekniğin endokrin bozucu kimyasalların düşük derişimlerinde etkin bir giderim sağladığını belirlemişlerdir.

J Erik, Rosenfeldt ve ark, [73] tarafından doğal sularda bulunan BPA, etilin estradiol ve estradiolün ileri oksidasyon teknikleri ve UV fotoliz teknikleriyle giderimi üzerine çalışmalar yapmıştır. İleri oksidasyon tekniği olarak UV/ H_2O_2 tekniği kullanılmıştır. Ortama eklenen H_2O_2 ' in endokrin bozucu kimyasalların gideriminde iyileşmeye neden olduğu ve UV/ H_2O_2 tekniğinin daha etkin bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır.

R. A. Torres ve ark. [74] sularda bulunan BPA' nın giderimi üzerine oksijence doyurulmuş Ultrasound-UV-Fe tekniği ile parçalanma uygulamaları yürütmüşlerdir. Ortama eklenen Fe iyonlarının ileri oksidasyon tekniklerinde önemli bir sorun oluşturan hidroksil radikallerinin rekombinasyon oranını düşürdüğü ve parçalanma oranını arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. Maliyet açısından bakıldığında da diğer tekniklere oranla daha düşük maliyete sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Jing Xu ve ark. [75] Grafen adsorpsiyon tekniğiyle BPA' nın sulu çözeltilerden dekontaminasyonu üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Dirençli organik kirliliklerin gideriminde etkin bir işlem olmasına rağmen degradasyon sürecinin yavaş ilerlediğini farketmişler, önlem olarak da çözeltili ortamını oksijence doğgun hale getirip bozunmayı hızlandırmışlardır. Ek olarak literatürde çalışılan diğer adsorbentler ile karşılaştırma yapılmış ve Grafen' in daha etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

C. Wang ve ark. [76] eşzamanlı görünür bölge ışınlama ve Bi₂WO₆ katalizörü yardımıyla BPA' nın degradasyonu ve parçalanması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Işınlama esnasında ortama katılan katalizörün BPA' nın degradasyon ve parçalanmasında önemli bir atışa neden olduğunu tespit etmişlerdir.

S.Rodriguez ve ark. [77] kaynak ve içme sularında BPA, pestisit ve östrojenlerin katı faz ekstraksiyon ve HPLC-MS teknikleri ile giderimi ve parçalanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. İçme suyu şebekesinden değişik zamanlarda aldıkları örneklerde bulunan pestisitlerin mevsimlere göre farklılık gösterdiğini, BPA' nın ise mevsimsel olarak değişmediği görülmüştür. Çalışılan örneklere SPE-HPLC-MS tekniğini uygulamışlar, kirliliklerin neredeyse tamamen ve etkin bir şekilde giderildiğini görmüşlerdir.

R.Wang ve ark. [78] ticari olarak satın aldıkları TiO₂'i poliüretan köpüğe tutturarak çözeltili ortamının pH' ının BPA giderimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. pH 3.4-12.3 arasında uygulamalar yapılmıştır. UV bölgede 6 saat ışınlama yapılmış ve 10 ppm BPA' nın giderimi HPLC ve TOC cihazlarında izlenmiştir. Yapılan çalışmada pH' ın yüksek değerlerinde yapılan TOC ölçümlerinde BPA' nın %95 gibi yüksek bir oranda giderildiği görülmüştür.

B.Gao ve ark, [79] sol-gel yöntemi ile Zr katkılanmış TiO₂ sentezlemişler ve BPA giderimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Sentezlenen tozlar XRD, XPS, BET, TEM, UV-Vis teknikleri ile fiziksel olarak karakterize edilmiştir. Başlangıç maddesi olarak [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] kullanılmıştır. XRD analizinden kristal yapısının anataz ve rutil yapısında olduğu, BET sonuçlarında ise spesifik yüzey alanının 61.1 m²/g olduğu belirlenmiştir. UV ışık altında 15 ppm BPA 2 saat ışınlanmış ve TOC sonuçlarına göre %95 giderim sağladıkları görülmüştür.

N.Watanabe ve ark, [80] ticari TiO₂ ile sulu ortamda BPA giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Katalizörün spesifik yüzey alanı 53 m²/g, partikül boyutu 20-30 nm ve %100 anataz kristal yapısına sahipti. λ_{max} 360 nm' de 10ppm BPA 2 saat ışınlandıktan sonra sonuçlar TOC ve LC/MS cihazları ile belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda BPA' nın %80 oranında giderildiği belirlenmiştir.

X. Wang ve ark. [81] solvotermal yöntem ile C-N co-doped TiO₂ sentezlemişler ve LED fotoreaktör yardımıyla BPA' nın giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. BET

ölçümleri sonucunda 102 m²/g olduğu belirlenmiştir. Görünür bölgede LED fotoreaktör ile 5 saat ışınlama sonrasında 10 ppm BPA' nın %70 oranında parçalanmaya uğratıldığı TOC sonuçlarından görülmüştür.

G.Wang ve ark, [82] ticari olarak satın aldıkları TiO₂ ile BPA' nın giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Satın alınan alman TiO₂' in spesifik yüzey alanı 120 m²/g idi. λ_{max} 365 nm' de UV-Vis spektrofotometre' de ölçümler alınmıştır. Çözelti ortamına eklenen modülatörün etkisi incelenmiş, 1 saat ışınlama sonrasında çözelti ortamına eklenen β -siklodekstrin modülatörünün 10 ppm BPA' nın parçalanma oranını %37' den %60' a çıkardığı görülmüştür.

P.Seng Yap ve ark. [83] sol-gel yöntemi ile N katkılanmış TiO₂ ile BPA' nın giderimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. BET ölçümlerinden sentezlenen katalizörün spesifik yüzey alanı 599 m²/g olduğu belirlenmiştir. Visible bölgede yapılan ışınlamalardan önce çözelti ortamına aktif karbon eklenmiştir. Uygulamalar sırasında 36 ppm BPA' nın 3 saat ışınlama sonrasında tamamen parçalandığı TOC sonuçlarından belirlenmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaları aşağıda verilen başlıklar altında toplamak mümkündür.

Görünür bölgede aktif katalizörlerin sentezlenmesi;

- Bu amaçla sol-jel yöntemi kullanılarak saf TiO_2 ve farklı oranlarda Mn katkılanmış TiO_2 sentezlendi.

Sentezlenen fotokatalizörlerin karakterizasyonu;

- XRD, BET, SEM, EDX, Partikül boyut dağılımı, UV-Vis/DRS analizleri yapılarak belirlendi.

Farklı oranlarda Mn katkılanarak sentezlenen fotokatalizörlerin Bisfenol A üzerindeki fotokatalitik etkilerinin belirlenmesi;

- Öncelikle farklı oranlarda Mn katkılanmış fotokatalizörlerden hangi oranın etkili olduğu belirlendi.

Fotokatalitik parçalanma koşullarının belirlenmesi amacıyla farklı optimizasyon parametreleri denendi;

- Bu amaçla; farklı katalizör miktarı, ışık şiddeti, kirlilik derişimi, matriks etkisi vb... parametreler denendikten sonra BPA' nın en uygun parçalanma koşulları belirlendi. BPA derişiminin izlenmesinde UV-Vis spektrofotometre kullanıldı.
- Farklı ışınlama sürelerinde ortamda kalan toplam organik karbon analizi TOC ölçümleri ile belirlendi.
- Fotokatalitik yıkım yolunun izlenmesinde ve mekanizmanın aydınlatılmasında HPLC ve LC/MS teknikleri kullanıldı.

4.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışma sırasında kullanılan kimyasallar Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal adı	Formülü	Firma adı
Titanyum(IV) izopropoksit, %97	Ti(OPr ^t) ₄	AlfaAesar
2-propanol, %99.5	C ₃ H ₈ O	Sigma-Aldrich
Hidroklorikasit	HCl	Riedel-de-Haen
Mangan(II)Sülfat	MnSO ₄ H ₂ O	Sigma-Aldrich
Potasyum Klorür	KCl	Sigma-Aldrich
Sodyum Fosfat	Na ₂ PO ₄ 2H ₂ O	Merck
Magnezyum Klorür	MgCl ₂ 6H ₂ O	Merck
Potasyum Nitrat	KNO ₃	Carlo Erba
Kalsiyum Sülfat	CaSO ₄	Sigma-Aldrich
Asetonitril	C ₂ H ₃ N	Carlo Erla
Bisfenol-A, %99	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	Sigma-Aldrich

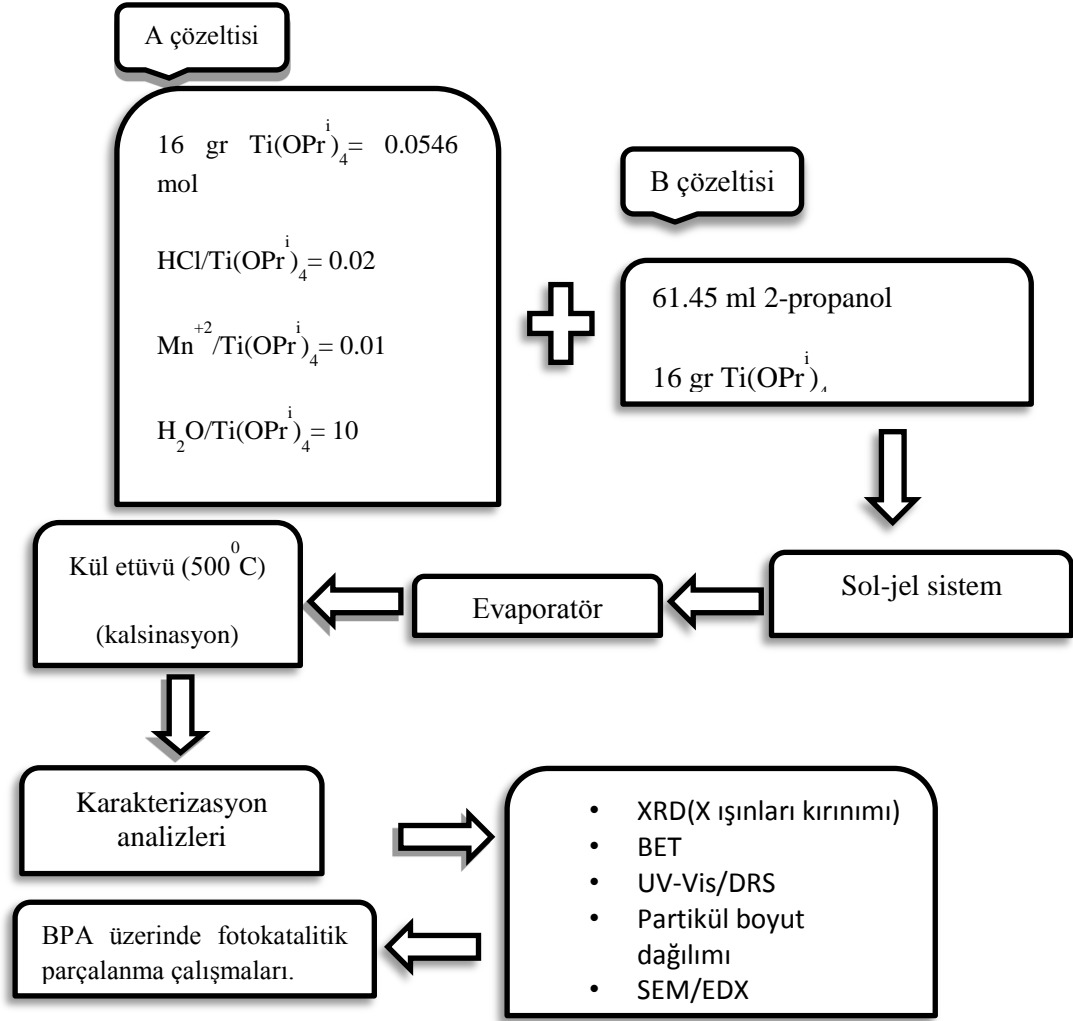
4.1.2. Kullanılan cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

Cihazın Adı	Markası	Kullanım amacı
Ultrasonik banyo	Elma transsonic-660/H	Sentezlenen TiO ₂ ’lerin su içerisinde disperse edilmesinde kullanıldı.
Manyetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Sentez işlemlerinde kullanıldı.
Vakum Etüvü	Binder VD23	Sentezlenen TiO ₂ ’lerin kurutulmasında kullanıldı.
Işınlama Ünitesi	Luzchem	Fotokatalitik aktivite testlerinde kullanıldı.
UV/VIS/ spektrofotometresi	Varian Carry 100	Fotokatalitik parçalanma sırasında kirlilik derişiminin izlenmesinde kullanıldı.
Partikül Boyut Analizi Cihazı	Malvern Zeta-sizer Nano series Nano-ZS	Sentezlenen TiO ₂ ’lerin parçacık boyut dağılımının belirlenmesinde kullanıldı.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	LEO-EVO-40 series	TiO ₂ ’lerin taneçik yapısının ve element dağılımının belirlenmesinde kullanıldı.
BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Asap 2000	TiO ₂ ’lerin yüzey alanlarının ve gözenek dağılımlarının belirlenmesinde kullanıldı.
X-Ray Difraktometre	Rigaku Geigerflex D Max/B Model	Sentezlenen TiO ₂ ’lerin kristal sistemlerinin ve birim hücre boyutlarının hesaplanmasında kullanıldı.
HPLC	Agilent1100 Series	Bu çalışma kapsamında yapılan fotokatalitik reaksiyonların ürün dağılımı analizlerinde kullanıldı.
LC-MS	Agilent1100 Series	Piklerin molekül ağırlıklarını belirlemek amacıyla kullanıldı.
UV-Vis/DRS	Carry Varian 5000	Sentezlenen katalizörlerin Bant boşluğu enerjilerinin hesaplamak için kullanıldı.

4.1.3. Sol-Jel yöntemiyle nano boyutta Mn katkılanmış ve katkılanmamış TiO₂ fotokatalizörünün sentezi



Şekil 4.3. Sol-Jel yöntemiyle Mn katkılanmış TiO₂' in sentez şeması

Yukarıdaki şekilde mol oranları verilen çözeltiler hazırlandıktan sonra 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. B çözeltisi A çözeltisine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi sona erdikten sonra karıştırma işlemine 24 saat daha devam edildi ve evaporatörde çözenler uzaklaştırıldı. Ardından kül etüvünde 500⁰ C' de 2 saat bekletilerek kristal yapısını kazanması sağlandı. Böylece nano boyuta sahip Mn katkılanmış TiO₂ tanecikleri elde edildi. Metal tuzu ilave edilmeden sentezlenen saf TiO₂ aynı yöntemle, sadece Mn tuzu ilave edilmeden sentezlendi.

4.1.4. Çalışmada Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

4.1.4.1. BPA standart çözeltilerinin hazırlanışı

1000 mg/L' lik BPA stok çözeltisinden derişimi 100 mg/L olan ara stok çözelti hazırlandı. UV-Vis analizinde kullanılacak olan kalibrasyon çözeltileri ise; bu ara stok çözeltiden BPA derişimi 1-50 mg/L derişim aralığında olacak şekilde hazırlandı. BPA' nın UV-Vis spektrofotometrede $\lambda_{max} = 275$ nm olarak belirlendi. Farklı derişimlerde BPA' nın %1 Mn katkılanmış TiO₂' in sulu

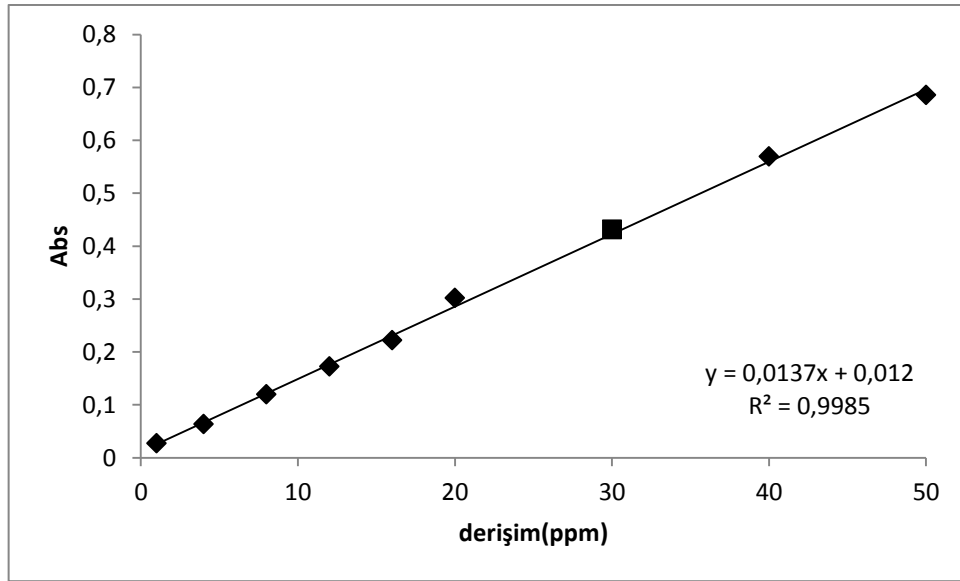
ortamda %0.15 oranında (0.075 gr) disperse edilmesiyle hazırlanan soller içerisindeki absorbans değerleri yardımıyla çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.3. UV-Vis analizi için sulu kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanışı

Standart çözelti derişimi (mg/L)	Stok çözelti derişimi (mg/L)	Alınan hacim (ml)	Son hacim (ml)
1	100	0.25	25
2	100	0.5	25
4	100	1	25
8	100	2	25
12	100	3	25
16	100	4	25
20	100	5	25
40	100	10	25
50	100	12.5	25

4.1.4.2. UV-Vis analizi için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması

Tablo 4.3’de verilen sulu standart çözeltileri kullanılarak oluşturulan BPA’ ya ait kalibrasyon grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir.



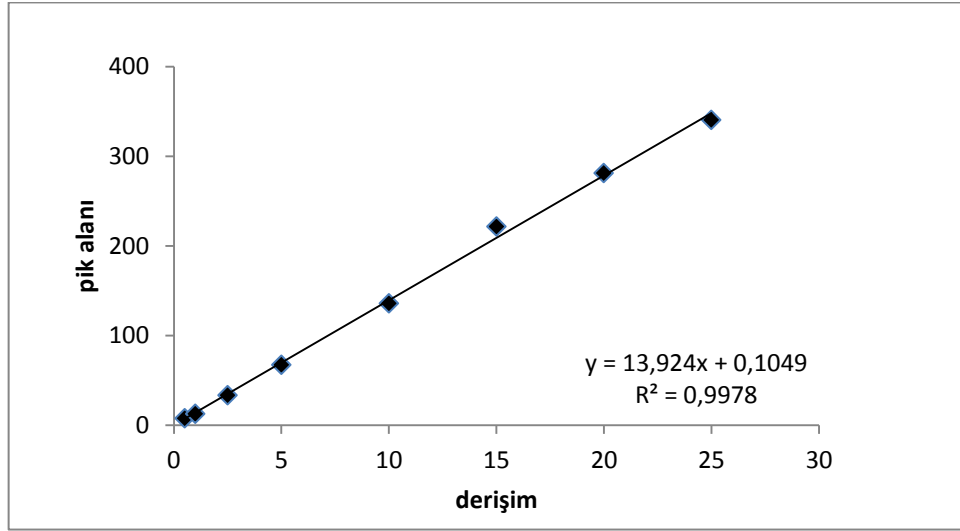
Şekil 4.1 BPA'nın %0.15 katalizör içeren ortamda $\lambda_{max}=275 \text{ nm}$ 'de UV-Vis spekt. alınan kalibrasyon grafiği

4.1.4.3 HPLC analizi için kalibrasyon grafiği

Tablo 4.4. Kromatografik ayırma koşulları

Eluent	% 50 asetonitril:% 50 su
Kolon	ACE 5 C ₁₈ S/N-A20810 (250×4.6 mm)
Program	İzokratik ayırım
Akış hızı	1 ml/dk
dedektör	UV-Vis DAD ($\lambda = 275$ nm)

Tablo 4.3' de verilen sulu standart çözeltileri kullanılarak oluşturulan BPA' ya ait kalibrasyon grafiği Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2. BPA'nın %0.15 katalizör içeren ortamda $\lambda_{max}=275\pm 8$ nm'de HPLC spekt. alınan kalibrasyon grafiği

4.1.4.4. LC/MS ayırma koşulları

Tablo 4.5 LC/MS ayırma koşulları

Eluent	% 50 asetonitril:% 50 su
Kolon	ACE 5 C ₁₈ S/N-A20810 (250×4.6 mm)
Program	İzokratik ayırım
Akış hızı	1 ml/dk
dedektör	UV-Vis DAD ($\lambda = 275$ nm)
İyonlaştırma ünitesi	ESI

4.2. Yöntem' in Uygulanması

Yöntemin uygulaması bölümü; fotokatalizörlerin sentezi, karakterizasyonu, fotokatalitik parçalanma koşullarının belirlenmesi ve ortam ara ürünlerinin aydınlatılması olarak üç kısımdan oluşmaktadır.

4.2.1. Sentezlenen fotokatalizörlerin fiziksel karakterizasyonu

4.2.1.1. X-ışınları kırınım yöntemi (XRD)

Mn katkılanmış ve katkılanmamış TiO_2 ' lerin kristal yapısının belirlenmesi için X-ışınları difraktometresi kullanıldı. Analiz süresince CuK_{α} ışını kullanılmış olup 2θ değerleri $0-80^{\circ}$, tarama hızı $0.04cm/s$ olarak yapılmıştır. 2θ değerleri uluslararası standart PDF#21-1272 verileri ile karşılaştırıldı. Taneciklerin XRD spektrumlarında görülen piklere ait 2θ değerleri anataz kristal formdaki TiO_2 için belirlenen (101), (004), (200), (211) kristal yansımalarına karşılık geldiği belirlendi. Nano TiO_2 ' lerin kristal büyüklüğü ise SCHERRER eşitliğinden hesaplandı.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \times \cos \theta}$$

4.2.1.2. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi (BET)

Bu amaçla BET analiz tekniği kullanılmıştır. Yüzey alanı ölçülecek numuneler %70 Helyum-%30 Azot gazı içeren bir karışımda 15 dakika bekletildi ve bu sırada $105^{\circ}C$ ' de kurutuldu. Daha sonra analiz için BET cihazına verildi. Bu analiz azot gazının numune üzerinde sabit sıcaklıkta fiziksel adsorpsiyonu temeline dayanmaktadır.

4.2.1.3. UV-Vis/DRS analizleri

Toz numune UV-VIS-DRA aparatının ilgili numune kabına kalınlığı yaklaşık 1 mm çaplı olacak şekilde yayılır. Tamamlayıcı aparat ile toz sabitlendikten sonra, DRA örnek bölmesine yerleştirilir. $BaSO_4$ referans maddesine karşı 200-800 nm aralığında ölçüm yapılır. Ölçüm sonuçları absorpsiyon-dalgaboyu, geçirgenlik-dalgaboyu veya reflektans-dalgaboyu şeklinde alınabilir. İlgili spektrumdaki sonuçlar absorpsiyon-enerji grafiği formatına dönüştürüldükten sonra, sigmoidal eğrinin dönüm noktasından çizilen teğetin x eksenini kestiği noktadan band boşluğu enerjisi okundu.

4.2.1.4. Partikül boyut dağılımının belirlenmesi

Sentezlenen nano- TiO_2 fotokatalizörlerinin sulu ortamda disperse edilmesiyle hacimsel tanecik boyut dağılımları Zeta-Sizer ile belirlenmiştir. Fotokatalizörlerin su ve asit(HCl) yardımıyla hazırlanan şeffaf solları ölçümler için kullanılmıştır.

4.2.1.5. SEM analizleri (Taramalı elektron mikroskobu)

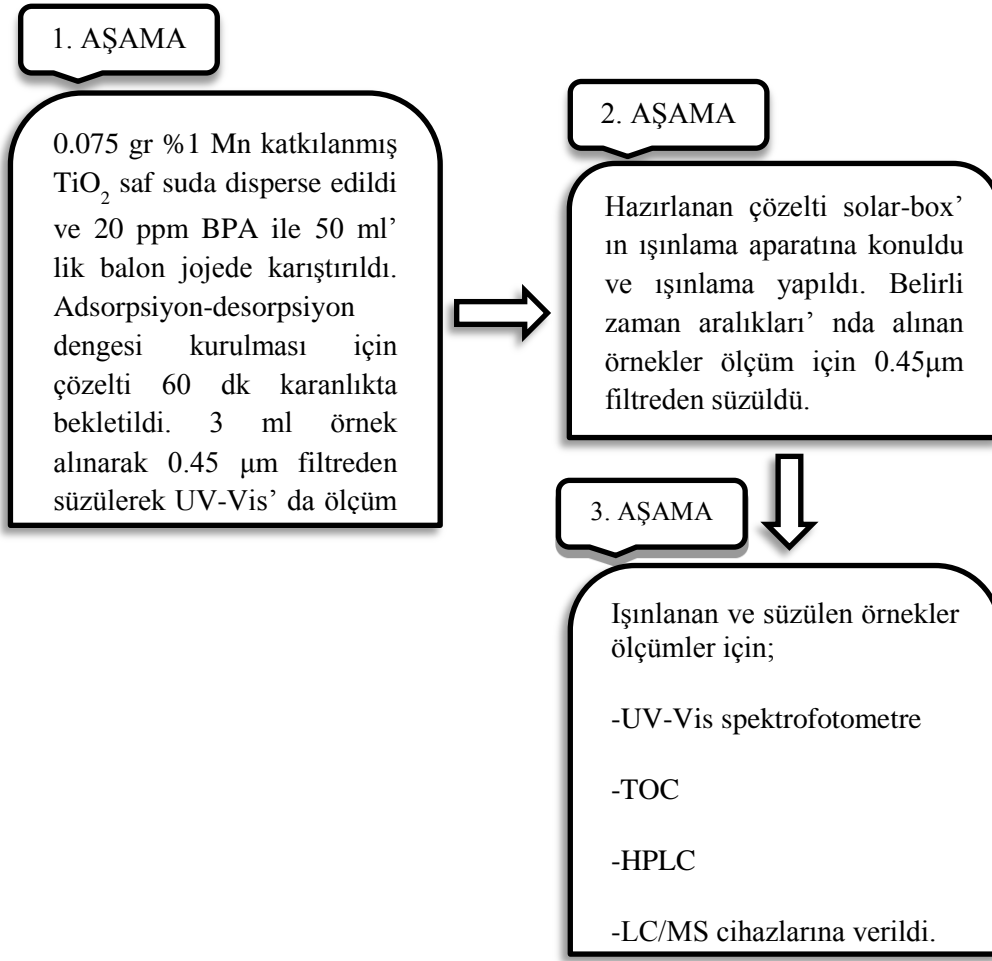
Sentezlenen tozlar iletkenliği sağlamak ve iyi görüntü elde etmek için altın ile kaplandıktan sonra elektron mikroskobunda incelemeye hazır hale getirilmiştir. 10^{-4} Pa vakum altında ve numunelerin yapısına göre değişen vakum sürelerinde yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklandı ve ortalama 30 dakika tarama işlemi yapıldı. Vakum tamamlandıktan sonra numunenin yüzey şeklinin resmi alındı. Elde edilen veriler sonuçlar kısmında verildi.

4.3. Sentezlenen katalizörlerin Bisphenol-A (BPA) üzerinde fotokatalitik etkisinin belirlenmesi

4.3.1. Farklı oranlarda Mn katkılanarak sentezlenen fotokatalizörlerin 20 ppm BPA üzerinde fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi

Bu amaçla; UV ışık altında 240 dakika ışınlama sonrasında UV-Vis spektrofotometre kullanılarak ortamda kalan BPA' nın derişimi izlendi. Farklı oranlarda Mn katkılanmış TiO_2 ' lerin BPA üzerinde fotokatalitik aktivitelerine bakıldığında; en iyi sonuç %1 Mn katkılanmış TiO_2 için alındı. Bu nedenle daha sonraki deneysel çalışmalarda %1 Mn katkılanmış TiO_2 kullanılarak optimum parçalanma koşulları belirlendi.

4.3.2. BPA' nın %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile parçalanması



Şekil 4.4. Fotokatalitik parçalanma koşullarının şematik gösterimi

BPA ortamda katalizör olmadan doğrudan ışın etkisiyle çok az da olsa parçalanabilir. Bu nedenle fotoliz etkisini görmek için 20 ppm BPA doğrudan solar-box içerisinde belli ışık şiddetinde ışınlandı. Ayrıca ortama katalizör olarak konulan %1 Mn katkılanmış TiO₂ üzerine ışınlama olmadan BPA' nın bir kısmı adsorbe olabilmektedir. Dolayısıyla süzülen çözeltilerde BPA' nın derişimi ışınlamadan dolayı değil adsorpsiyon etkisiyle azalmaktadır. Işınlamadan önce bu adsorpsiyon etkisini gözlemleyebilmek için katalizör içeren 20 ppm BPA karanlıkta bekletilmiş ve belirli zaman aralıklarında alınan çözeltideki BPA derişimi UV-Vis spektrofotometresi ile izlenmiştir. Bu şekilde adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulduğu zaman dikkate alınarak, çözeltideki BPA derişimi başlangıç derişimi olarak kabul edilmiştir. Böylece hem fotolizin hem de adsorpsiyonun etkisi fotokatalitik parçalanma etkisinden çıkarılmış ve sadece fotokatalitik parçalanmaya ait sonuçlar verilmiştir. Parçalanma koşullarının belirlenmesi için, katalizör oranının etkisi, ışınlama süresi, BPA derişimi, ışınlama şiddeti, pH'

in ve ortamda bulunan organik türlerin etkisinin incelenmesi sonucunda elde edilen değerler tablo ve grafiksel olarak sonuçlar kısmında verildi.

4.3.3. BPA' nın Mn katkılanmış TiO₂ ile fotokatalitik yıkımı üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi

Parçalanma koşulları belirlenirken; bir parametre değiştirilirken (örneğin katalizör miktarı), diğer parametreler (ışınlama süresi, pH, ışık şiddeti...vb) sabit tutuldu. Sulu ortamda bulunan BPA' nın başlangıç ve belirli işlemlerden sonraki derişimlerinin izlenmesinde UV-Vis spektrofotometre ile elde edilen kalibrasyon grafiği kullanıldı. BPA' nın %1 Mn katkılanmış ve katkılanmamış katalizörler içerisinde UV-C ışık altında parçalanma koşulları belirlendikten sonra; deneyler ayrıca ışınlama yapılan Solar-box içerisindeki lambaya filtre takılarak görünür bölgede de yapıldı. Bu şekilde sadece UV bölgede değil aynı zamanda görünür bölgede aktif olan fotokatalizör sentezinin amacına ulaşıp ulaşmadığı kontrol edildi. Parçalanma koşulları belirlenirken kullanılan parametreler aşağıda Tablo 4.6' da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. BPA' nın optimum yıkım parametrelerinin belirlenmesi

İşlem parametreleri	Değerler	Diğer koşullar	Amaç
Mn miktarının etkisi (mol oranı)	%1 %3 %5 %7 %10	Işınlama: 240 dk Işık gücü: 50000 lux pH: 4.68 BPA:20ppm	Hangi Mn katkılama oranının daha etkin olduğunu belirlemek için yapıldı.
Fotoliz dengesi	240 dk ışınlama	Işınlama: 240 dk Işık gücü: 50000 lux pH: 4.65	Doğrudan BPA ışınlanarak fotoliz ile ne kadar parçalandığı gözlemlendi.
Katalizör miktarı (%)	0.05 0.1 0.15 0.2 0.25	Işınlama: 240 dk Işık gücü: 50000 lux pH: 4.67 BPA: 20ppm	En etkin katalizör miktarını belirlemek için farklı katalizör miktarları suda disperse edilerek 240 dk ışınlama yapıldı.
Işınlama süresi (dk)	60 120 180 240	Işık gücü: 50000 lux pH: 4.67 BPA: 20ppm Katalizör Oranı: %0.15	Farklı ışınlama sürelerinin etkisini görmek amacıyla yapıldı.
BPA derişiminin etkisi (ppm)	10 20 30 40 50	Işınlama: 240 dk Işık gücü: 50000 lux pH: 4.68 Katalizör Oranı: %0.15	Farklı BPA konsantrasyonlarının parçalanma üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
Işık şiddeti (lux)	10000 20000 30000 40000 50000	Işınlama: 240 dk pH: 4.66 BPA: 20ppm Kat. Oranı: %0.15	Farklı ışık şiddetlerinin parçalanma üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
pH etkisi	2 4 6 8 10	Işınlama: 240 dk Işık gücü: 50000 lux BPA: 20ppm Kat. Oranı: %0.15	Değişen pH değerlerinin parçalanma üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
Matrik etkisi (Gallik-Tannik asit) (ppm)	10 20 30	Işınlama: 240 dk Işık gücü: 50000 lux BPA: 20ppm pH: 4.98 Kat. Oranı: %0.15	Küçük ve büyük molekül büyüklüğüne sahip organik maddelerin parçalanma üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ KNO_3 Ca_2SO_4	10 ppm	Işınlama: 240 dk Işık gücü: 50000 lux BPA: 20ppm pH: 4.66 Kat. Oranı: %0.15	Çözelti ortamındaki PO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} iyonlarının etkisini görmek amacıyla yapıldı.

4.3.4. Toplam organik karbon (TOC) ölçümleri

UV-Vis spektrofotometre kullanılarak; BPA' nın %1 Mn katkılanmış nano TiO₂ ile parçalanma koşulları belirlendi. Optimum koşullar belirlenirken; değiştirilen her parametreden sonra çözültide kalan BPA derişimi UV-Vis spektrofotometre ile izlendi. Ancak bu ölçümler tam anlamıyla parçalanma olduğunu göstermez. Bunun için ayrıca TOC ölçümlerinin yapılması gereklidir. Bu amaçla; belirlenen optimum parçalanma koşullarında BPA ışınlanmadan önce ve sonra ortamda kalan toplam organik karbon analizleri TOC analizörü ile tayin edildi. Ele geçen sonuçlar araştırma bulguları kısmında verildi ve UV-Vis spektrofotometrik ölçüm sonuçları ile karşılaştırıldı.

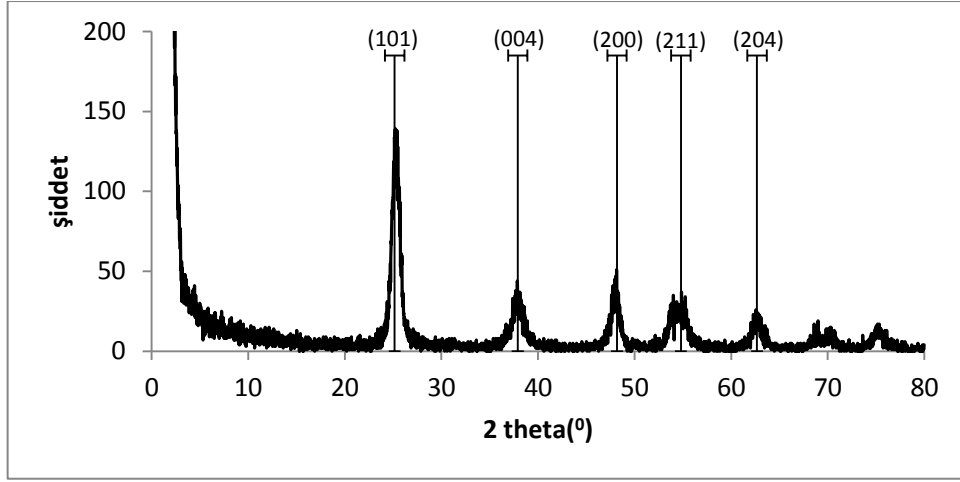
4.3.5. Kromatografik ölçümler

Fotokatalitik olarak parçalanmış BPA' nın yıkım yolunun izlenmesi ve ışınlama sırasında meydana gelen ara ürünlerin tespit edilmesi amacıyla kromatografik ölçümler yapıldı. Öncelikle BPA ve BPA' nın parçalanması esnasında oluşan ara ürünlerin kolondan ayırma koşullarının belirlenmesi için HPLC ölçümleri yapıldı. Kromatografik ayırma koşulları Tablo 4.4 ve Tablo 4.5' de verildi. Optimum parçalanma şartlarında ışınlamadan önce ve sonra belirli zaman aralıklarında alınan örnekler HPLC' ye verildi ve ortamda kalan BPA derişimi tayin edildi. Bu ayırma koşullarında LC/MS analizleri yapılarak parçalanma süresince ortamda oluşan ara ürünlerin m/z oranına bakılarak neler olabileceği tespit edilmeye çalışıldı. Bu şekilde tam olarak parçalanmanın gerçekleşip gerçekleşmediği kontrol edildi. Sonuçlar ‘’araştırma bulguları ve tartışma’’ kısmında verildi.

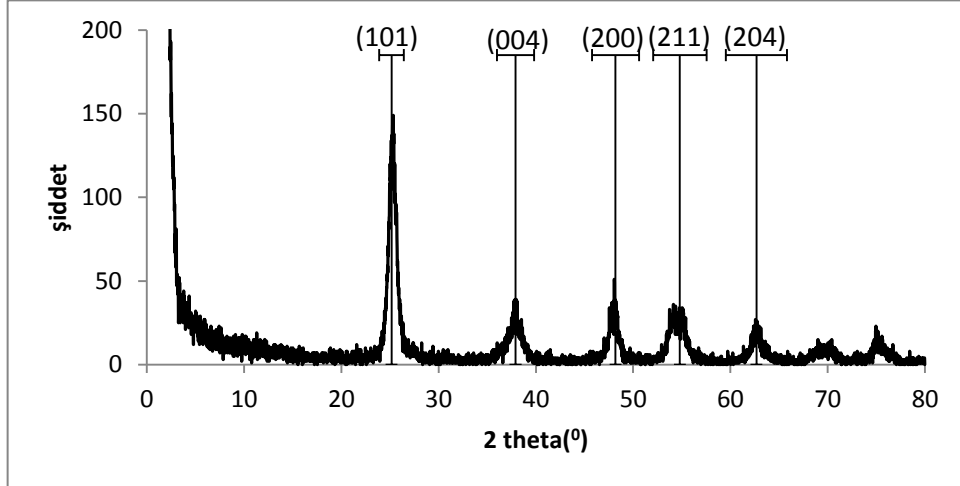
5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. XRD analizleri

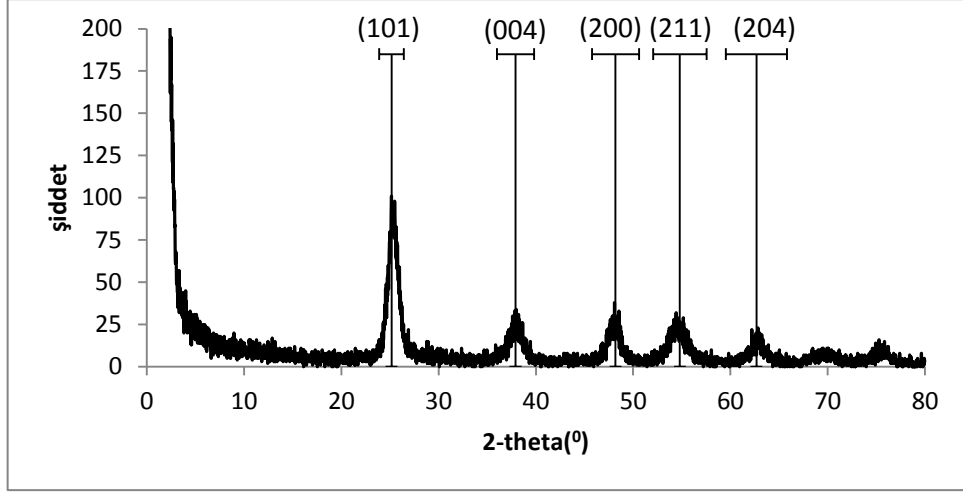
Mn katkılanmış ve katkılanmamış TiO_2 ' lerin kristal yapısının belirlenmesi için X-ışınları difraktometresi kullanıldı. Analiz süresince CuK_{α} ışını kullanılmış olup 2θ değerleri $0-80^{\circ}$, tarama hızı 0.04 cm/s olarak yapılmıştır. 2θ değerleri uluslararası standart PDF#21-1272 verileri ile karşılaştırıldı. Taneciklerin XRD spektrumlarında görülen piklere ait 2θ değerleri anataz kristal formdaki TiO_2 için belirlenen (101), (004), (200), (211) kristal yansımalarına karşılık geldiği belirlendi [28].



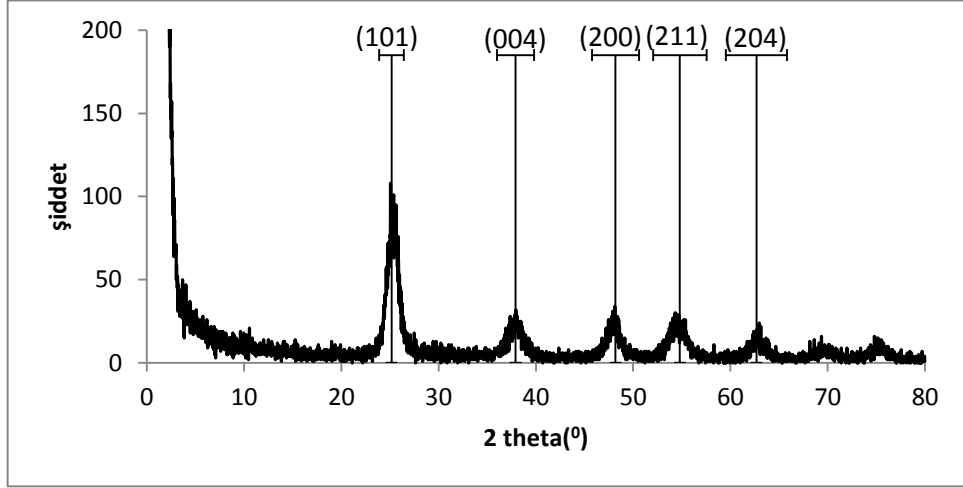
Şekil 5.1. %1 Mn-katkılanmış TiO_2 katalizörüne ait XRD spektrumu



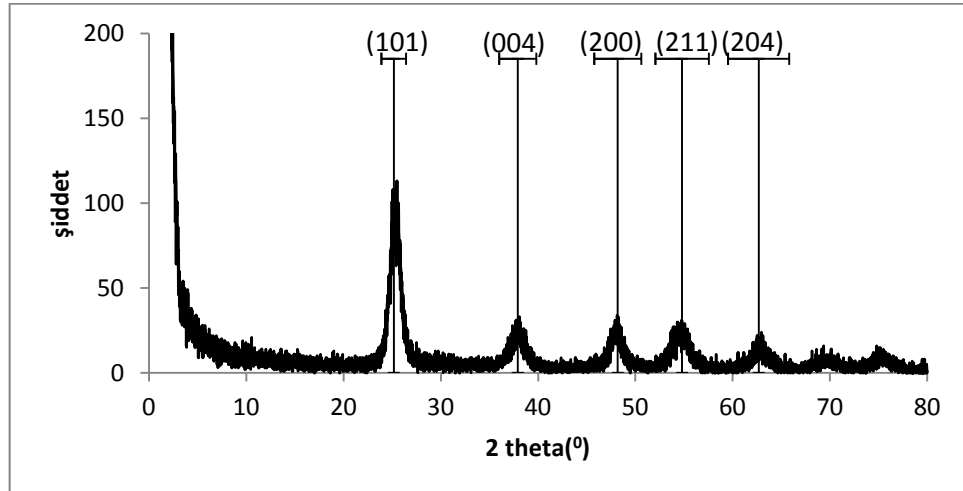
Şekil 5.2. %3 Mn-katkılanmış TiO_2 katalizörüne ait XRD spektrumu



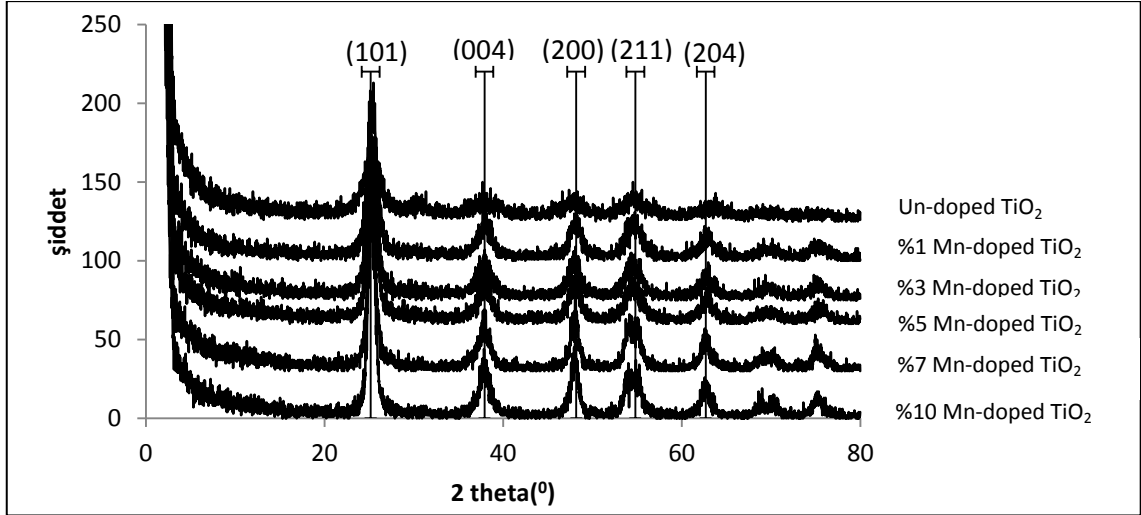
Şekil 5.3. %5 Mn-katkılanmış TiO₂ katalizörüne ait XRD spektrumu



Şekil 5.4. %7 Mn-katkılanmış TiO₂ katalizörüne ait XRD spektrumu



Şekil 5.5. %10 Mn-katkılanmış TiO₂ fotokatalizörüne ait XRD spektrumu



Şekil 5.6. Farklı konsantrasyondaki Mn-TiO₂ örneklerine ait XRD spektrumları

Tablo 5.1. XRD spektrumlarından faydalanarak Scherrer eşitliğinden hesaplanan kristal boyutları

% Mn-katkılanmış TiO ₂	Kristal boyutu(nm)
Saf TiO ₂	9.2
1	11.1
3	11.2
5	8.6
7	7.3
10	7.8

5.2. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi (BET analizi)

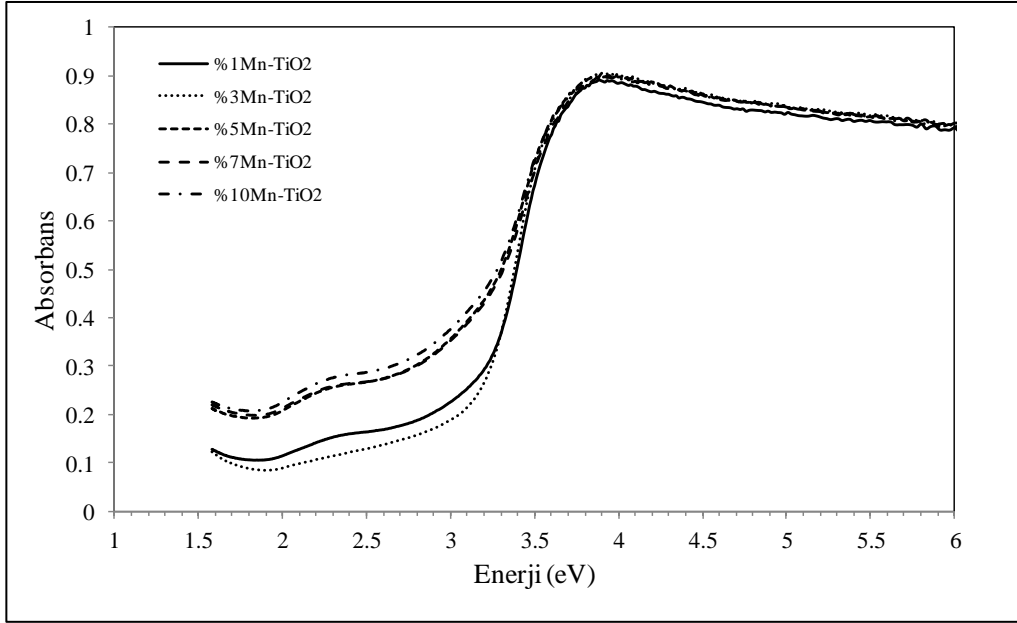
Tablo 5.2. Mn katkılanmış ve katkılanmamış fotokatalizörlerin yüzey alanları

% Mn katkılama miktarı	Yüzey alanı (m ² /g)
Saf TiO ₂	204.92
1	284.56
3	275.61
5	109.8
7	94.28
10	95.97

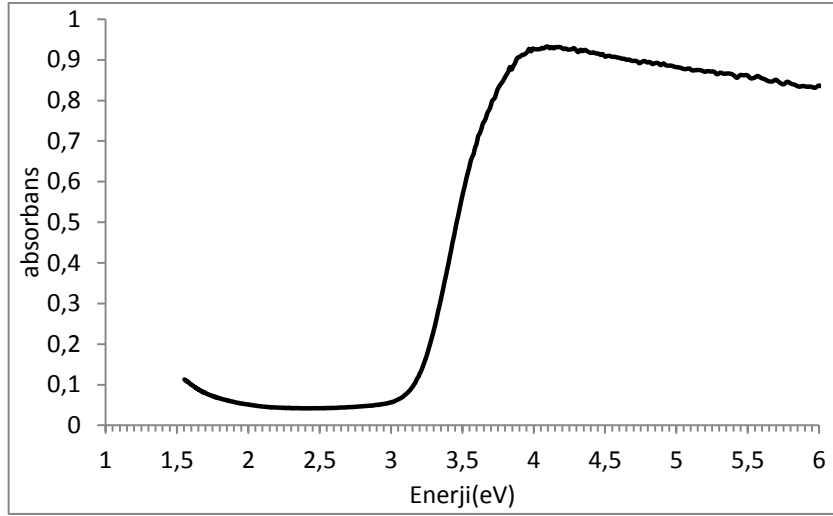
Yarı iletken bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi ile yüzey alanı arasında yakın bir ilişki vardır. Bu nedenle sentezlenen katalizörlerin BET analizleri yapılarak yüzey alanları belirlendi.

5.3. Diffuse Reflektans Analizleri (UV-Vis DRS)

Sentezlenen katalizörlerin bant boşluk enerjilerini belirlemek için DRS kullanıldı.



Şekil 5.7. Farklı oranlarda Mn katkılanmış TiO₂ fotokatalizörlerinin DRS grafiği



Şekil 5.8. Mn katkılanmamış TiO₂ fotokatalizörünün DRS grafiği

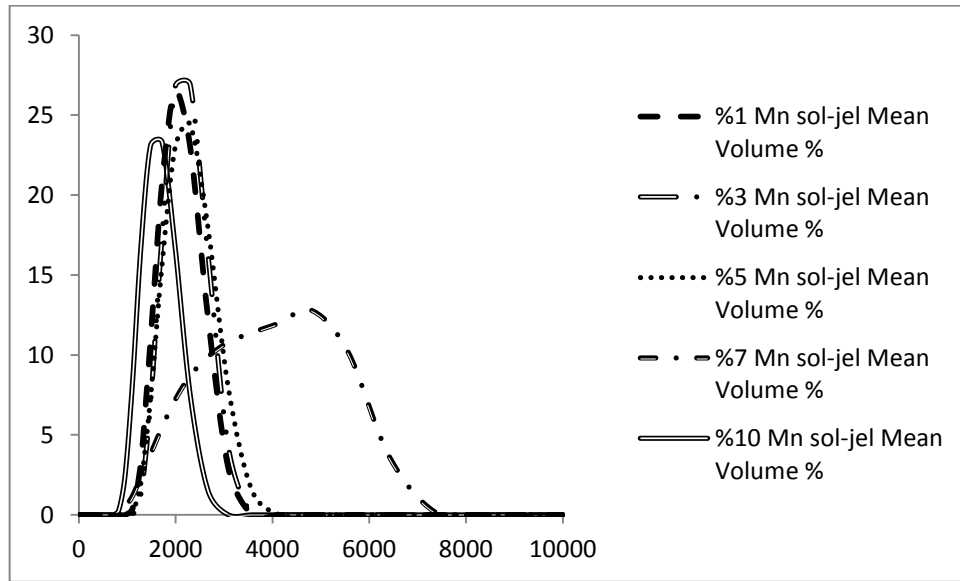
Şekil 5.7 ve şekil 5.8' e göre hesaplanan bant boşluk enerjileri Tablo 5.3' de verilmiştir.

Tablo 5.3. TiO₂'in DRS sonuçlarına göre hesaplanmış band-gap enerjileri

Örnekler	E _g (eV)
saf-TiO ₂	3.20
% 1Mn-TiO ₂	3,08
% 3Mn-TiO ₂	3,11
% 5Mn-TiO ₂	2,91
% 7Mn-TiO ₂	2,90
% 10Mn-TiO ₂	2,86

Anataz yapısında band-gap enerjisi 3.2 eV olan TiO₂'in, farklı oranlarda Mn katkılanmasıyla band-gap enerjilerinde değişiklik olduğu görülmektedir. Değişen bu band-gap enerjilerinin fotokatalitik aktiviteyi etkilediği Bisphenol-A üzerine olan etkileriyle de görülmüştür.

5.4. Partikül boyut dağılımının hacimce belirlenmesi



Şekil 5.9. Farklı oranlarda Mn katkılanmış fotokatalizörlere ait tanecik boyutları

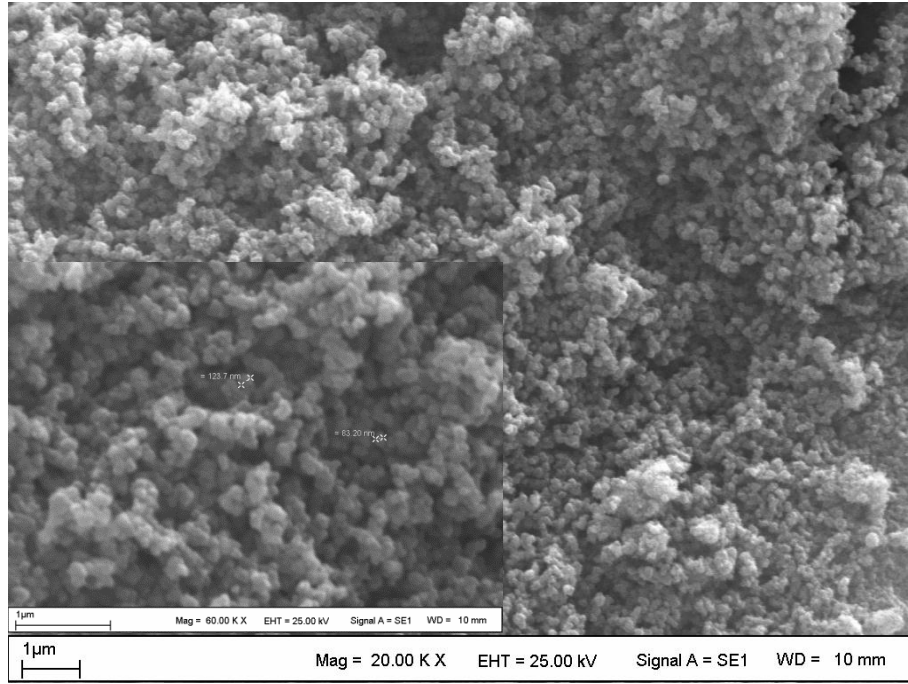
Tablo 5.4. Sol halindeki tozların partikül boyut sonuçları

%Mn-katkılanmış TiO ₂	Volume×10 ³ (nm)
Saf TiO ₂	1.4
1	1.9
3	2.0
5	2.3
7	4.8
10	1.5

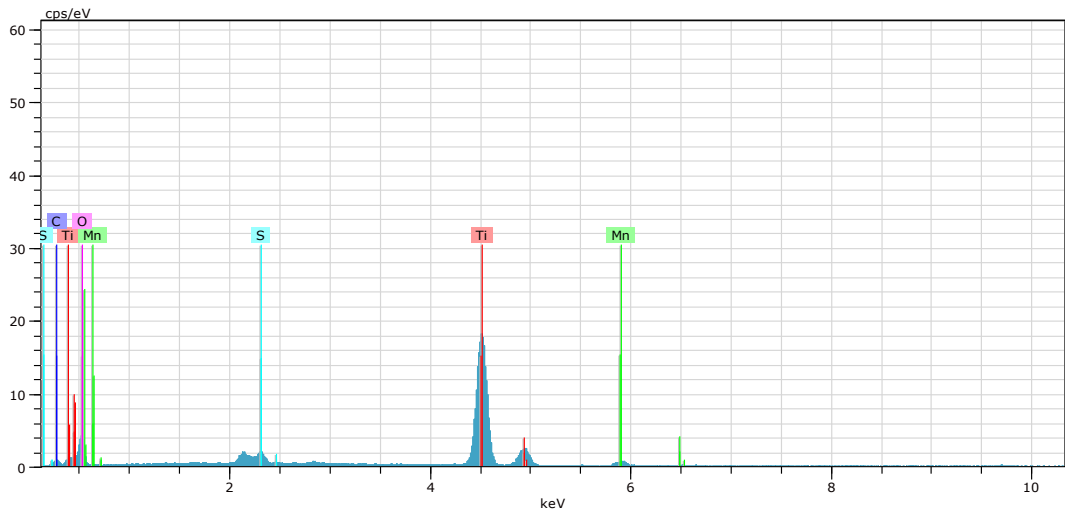
Bütün örneklerin hacimce (%) dağılımlarına bakıldığında, tanecik boyutlarının $1.4-4.8 \times 10^{-3}$ arasında olduğu Tablo 5.4' de görülmektedir.

5.5. SEM/EDX analizleri

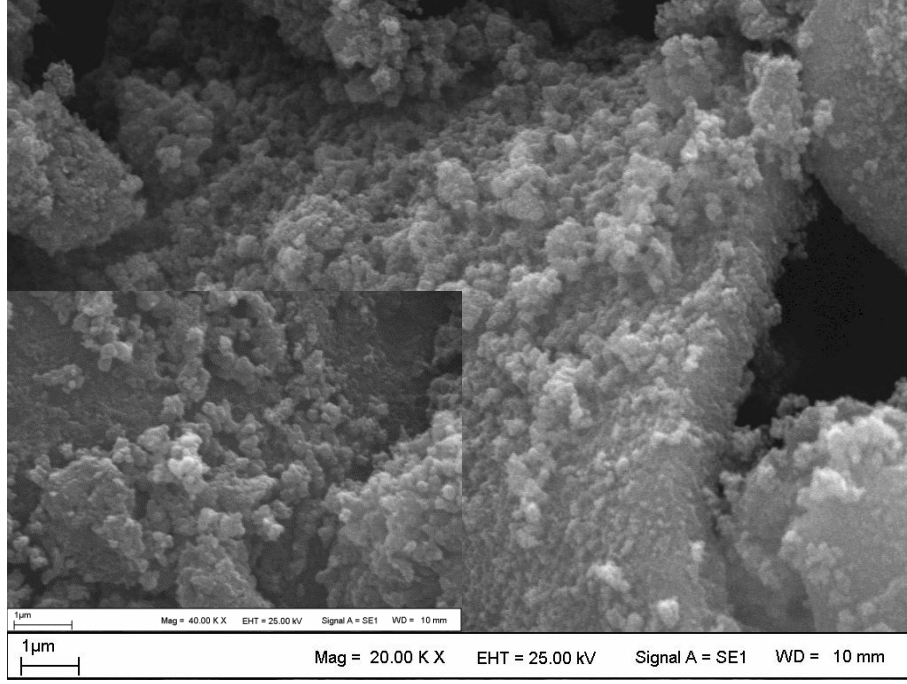
Sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisini belirlemek için SEM ve EDX sonuçları aşağıda verilmiştir.



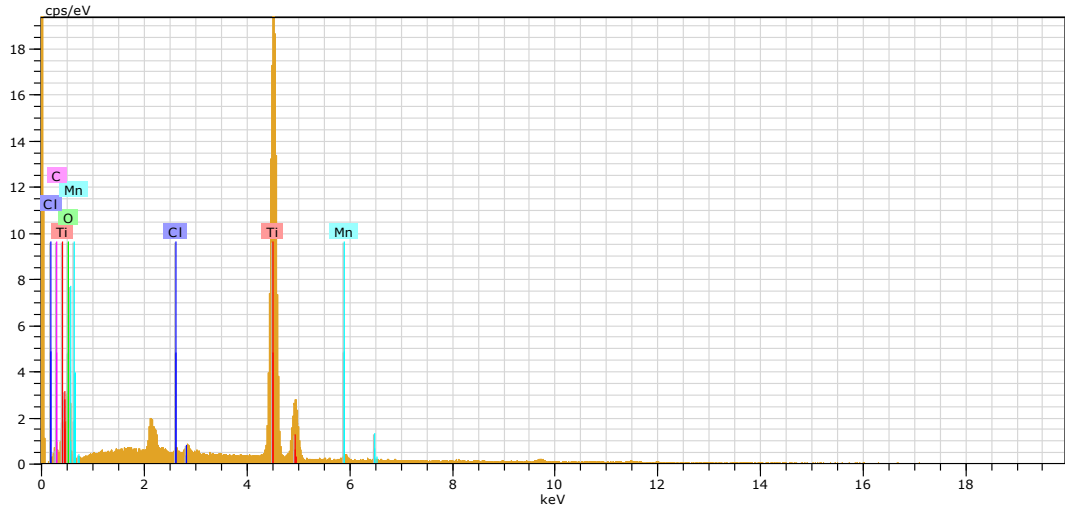
Şekil 5.10. %1 Mn katkılanmış TiO_2 taneciklerine ait yüzey görüntüsü



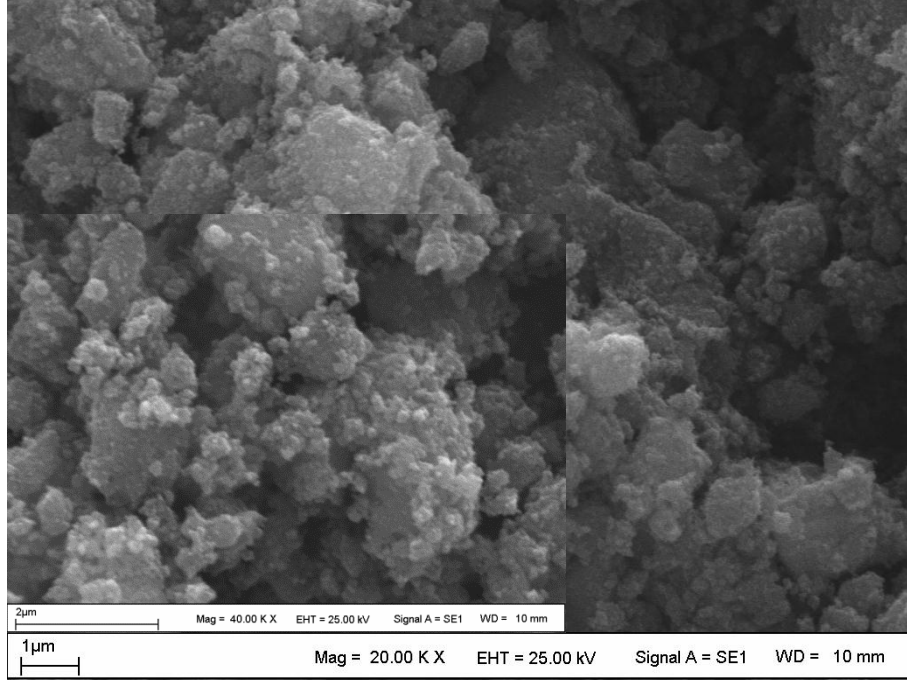
Şekil 5.11. %1 Mn katkılanmış TiO_2 taneciklerine ait EDX spektrumu



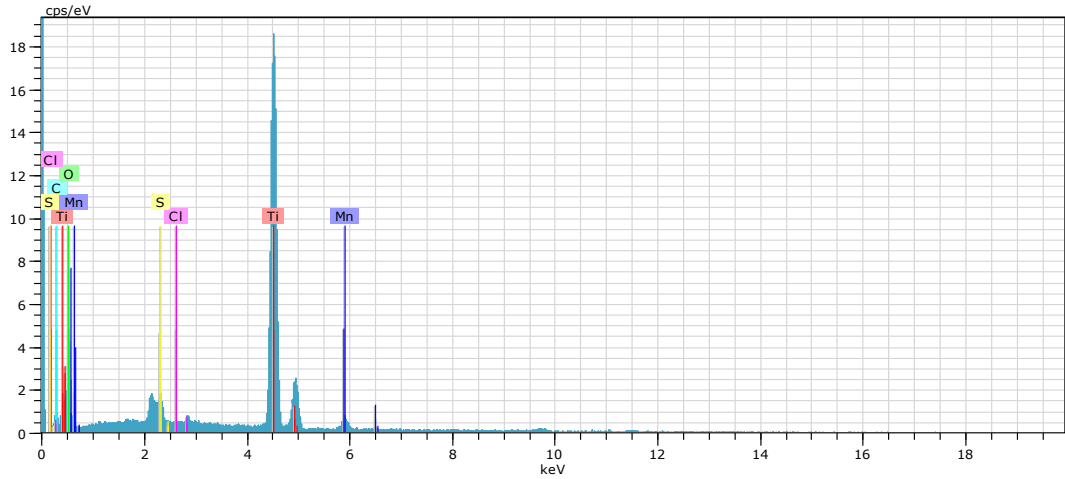
Şekil 5.12. %3 Mn katkılanmış TiO₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü



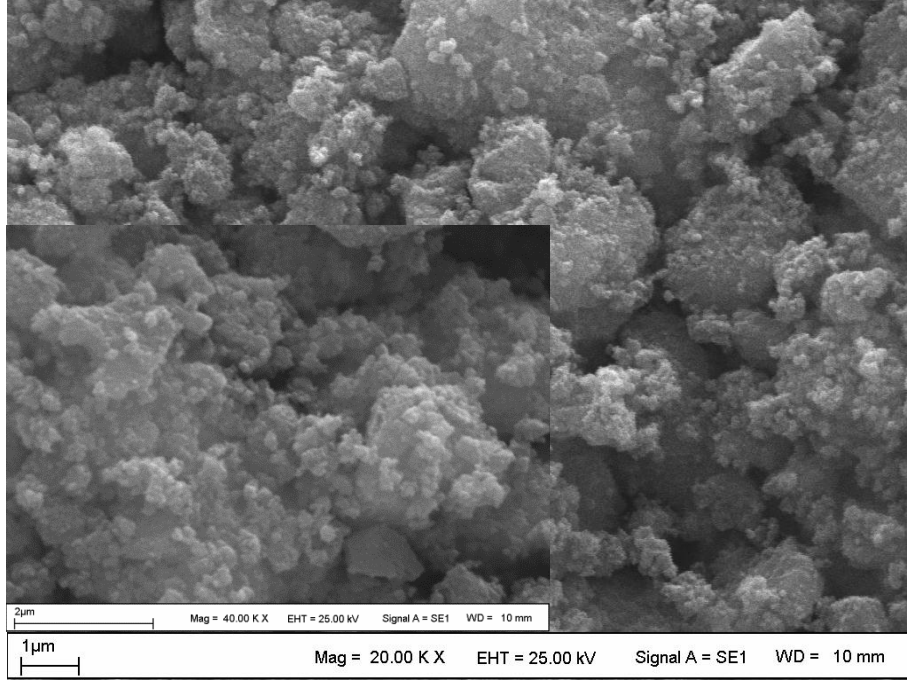
Şekil 5.13. %3 Mn katkılanmış TiO₂ taneciklerine ait EDX spektrumu



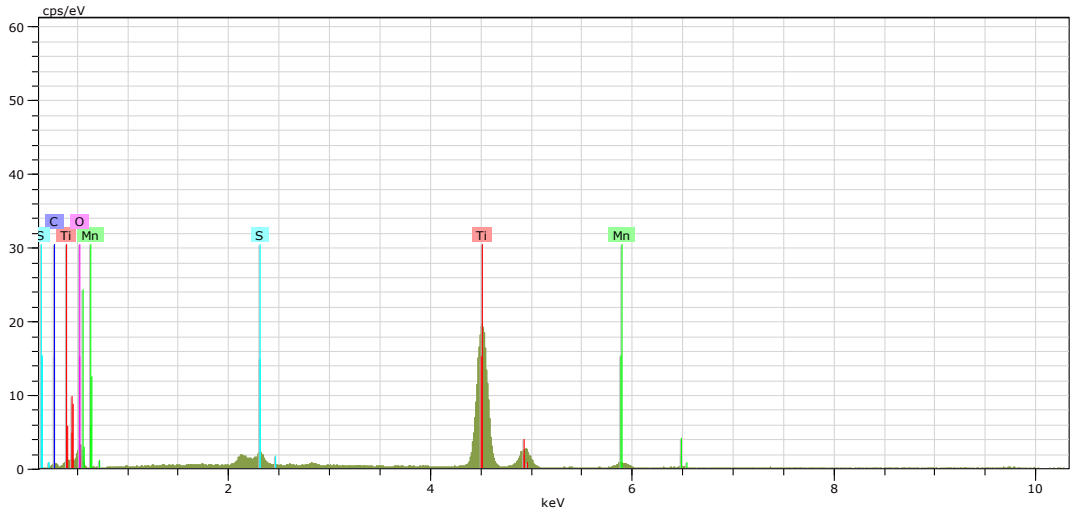
Şekil 5.14. %5 Mn katkılanmış TiO_2 taneciğine ait yüzey görüntüsü



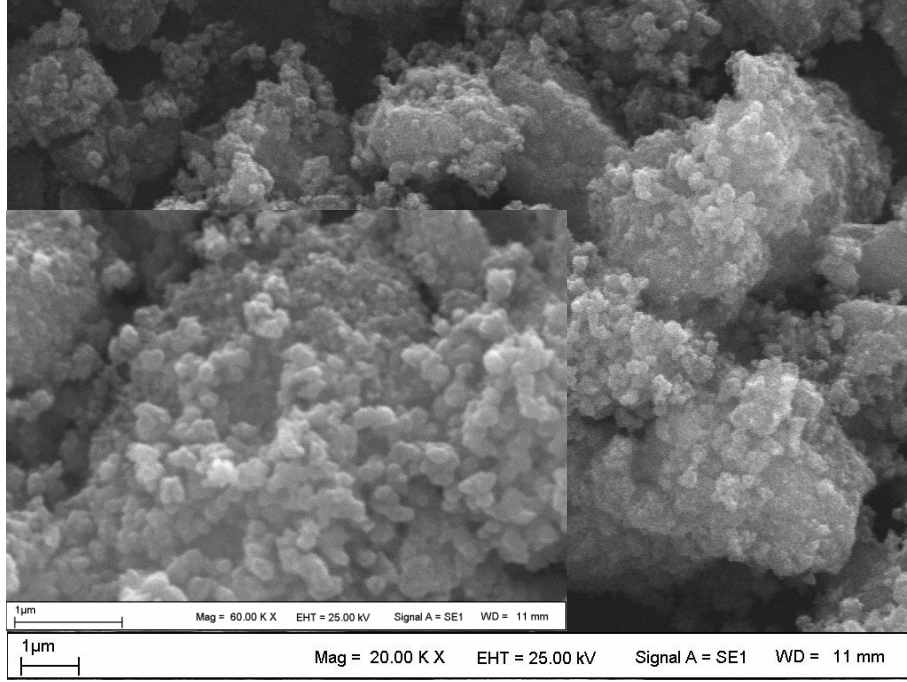
Şekil 5.15. %5 Mn katkılanmış TiO_2 taneciklerine ait EDX spektrumu



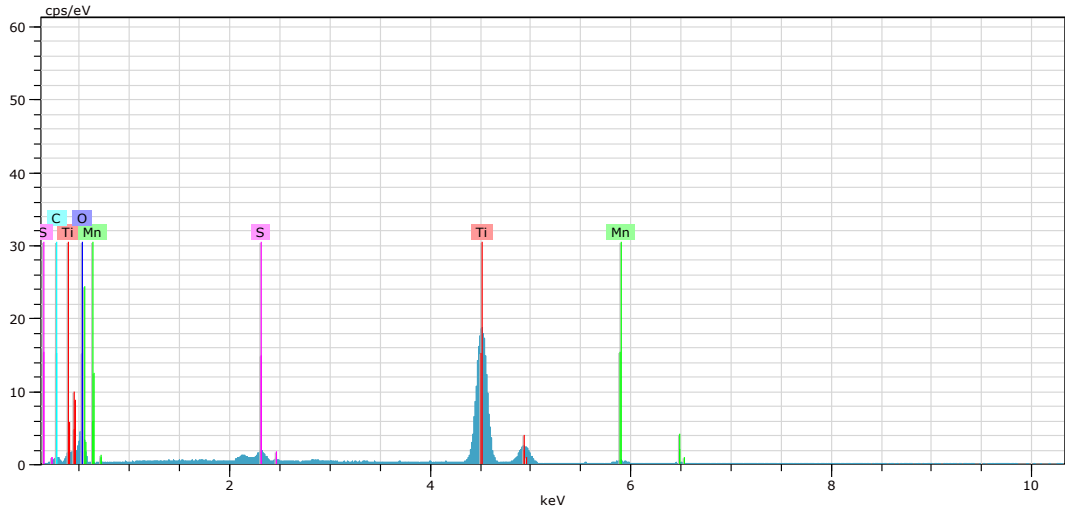
Şekil 5.16. %7 Mn katkılanmış TiO_2 taneciğine ait yüzey görüntüsü



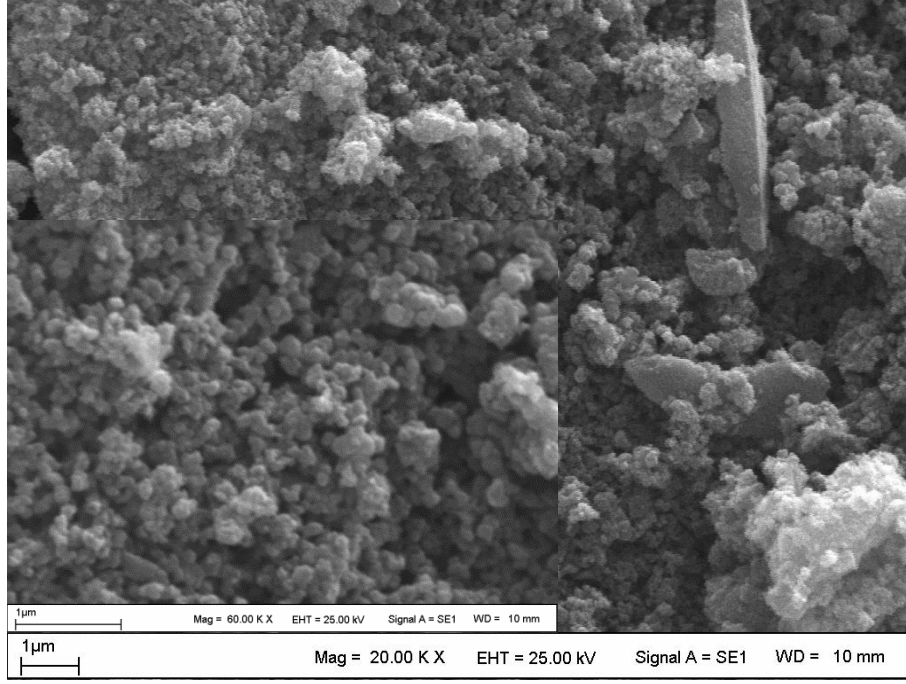
Şekil 5.17. %7 Mn katkılanmış TiO_2 taneciklerine ait EDX spektrumu



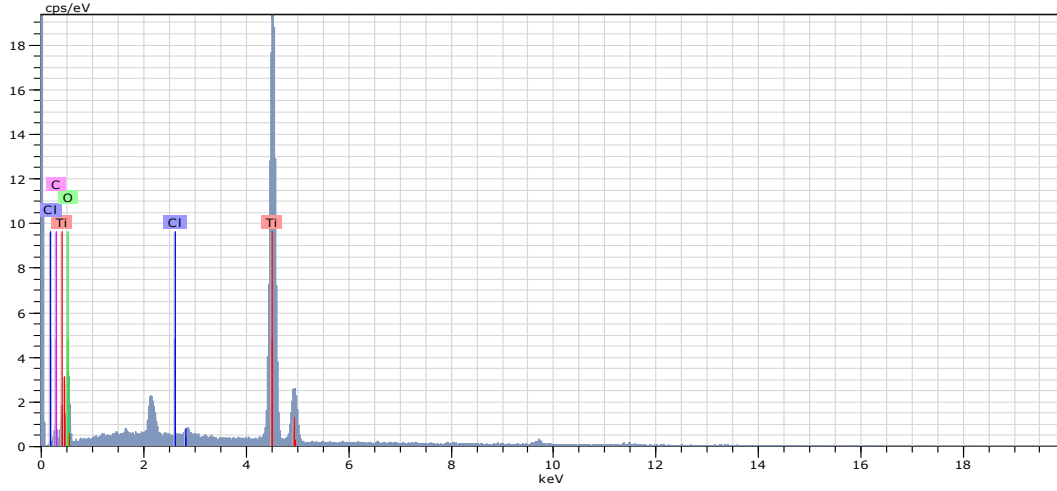
Şekil 5.18. %10 Mn katkılanmış TiO_2 taneciklerine ait yüzey görüntüsü



Şekil 5.19. %10 Mn katkılanmış TiO_2 taneciklerine ait EDX spektrumu



Şekil 5.20. Saf TiO₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü



Şekil 5.21. Saf TiO₂ taneciklerine ait EDX spektrumu

Tablo 5.5. %1 Mn katkılanmış TiO₂' in EDX spektrumundan ve teorik olarak hesaplanan kütlece ve atomik yüzde değerleri

Element	EDX spektrumu		Teorik hesaplama	
	Kütlece %	Atomik %	Kütlece %	Atomik %
Ti	50.57	25.20	59.5	33.2
O	43.03	64.18	39.8	66.4
Mn	0.87	0.38	0.7	0.33

Tablo 5.6. Nanometrik boyuta sahip TiO₂ taneciklerinin EDX spektrumundan hesaplanan (%) element analiz değerleri

Tanecik	Element	Kütlece %
%1 Mn katkılanmış TiO ₂	Mn	0.87
	Ti	50.57
	O	43.03
%3 Mn katkılanmış TiO ₂	Mn	0.99
	Ti	49.38
	O	45.79
%5 Mn katkılanmış TiO ₂	Mn	2.85
	Ti	51.75
	O	39.26
%7 Mn katkılanmış TiO ₂	Mn	3.82
	Ti	56.3
	O	34.31
%10 Mn katkılanmış TiO ₂	Mn	1.92
	Ti	51.80
	O	42.09
Saf TiO ₂	Mn	0
	Ti	62.55
	O	32.77

5.6. Bisfenol-A (BPA)'nın %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile fotokatalitik parçalanması üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi

BPA'nın UV-Vis spektrofotometre ile ölçümleri için lineer çalışma aralığı, LOD ve LOQ değerleri belirlendi. Kalibrasyon grafiği kullanılarak standart BPA'nın derişimi kademeli olarak azaltılarak S/N (kütle/yük) oranının 3 olduğu derişime karşılık gelen değer LOD, S/N oranının 10 olduğu derişime karşılık gelen değer ise LOQ olarak belirlendi.

Tablo 5.7. UV-Vis spektrofotometre LOD ve LOQ değerleri

$X_i(\text{ppm})$	$X_{\text{ort}}(\text{ppm})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$\sum (x_i - \bar{x})^2$
0.8	0.84	1.6×10^{-3}	0.012
0.8		1.6×10^{-3}	
0.8		1.6×10^{-3}	
0.9		3.6×10^{-3}	
0.9		3.6×10^{-3}	
ölçüm sayısı (n) = 5			
Standart sapma (s) = ± 0.05477			
LOD= 0.1643		LOQ= 0.5477	

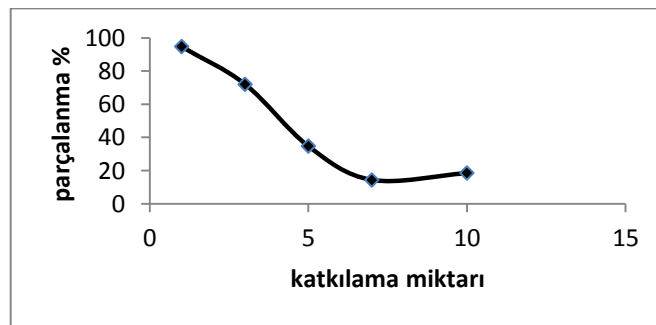
5.6.1. Sentezlenen katalizörlerin BPA üzerinde fotokatalitik etkisinin belirlenmesi

5.6.1.1. Farklı oranlarda Mn katkılanarak sentezlenen fotokatalizörlerin 20 ppm BPA üzerinde fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi

Bu amaçla; UV ışık altında 240 dakika ışınlama sonrasında UV-Vis spektrofotometre kullanılarak ortamda kalan BPA' nın derişimi izlendi. Bu şekilde katalizörler için en etkin Mn katkılama oranı belirlendi.

Tablo 5.8. Farklı oranlarda Mn katkılanmış TiO_2 'in BPA' üzerine fotokatalitik aktivitesi

Katkılama miktarı (%)	Parçalanma(%)
Saf TiO_2	89.24
1	94.7
3	72.1
5	34.7
7	14.4
10	18.5



Şekil 5.22. Farklı oranlarda Mn katkılanmış TiO_2 'in BPA üzerine fotokatalitik etkisi (240 dk ışınlama süresi, 50 000 lux ışın gücü, pH: 4.68, 20 ppm BPA)

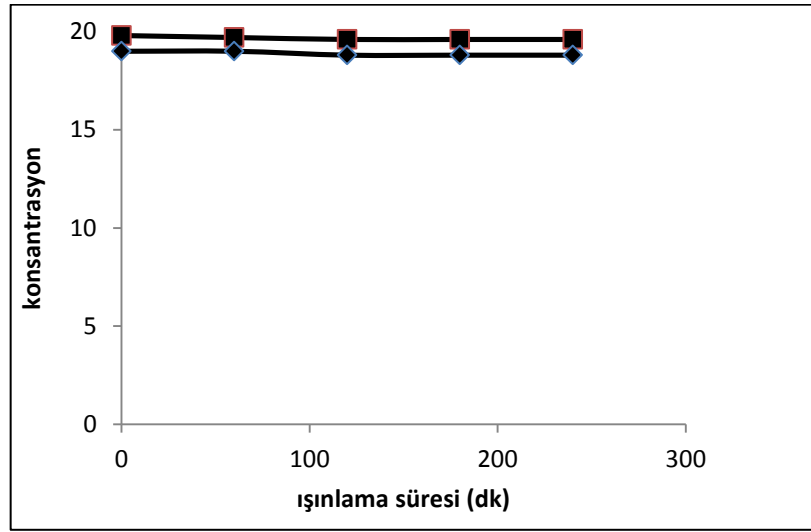
Sonuç olarak %1 Mn katkılanmış TiO_2 'in BPA üzerine fotokatalitik aktivitesinin daha etkin olduğu görülmektedir. Bu nedenle optimizasyon çalışmalarında ve diğer deneysel çalışmalarda %1Mn katkılanmış tozlar kullanılmıştır.

5.6.2. BPA' nın %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile fotokatalitik parçalanması üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi

5.6.2.1. Adsorpsiyon ve fotoliz etkisi

Tablo 5.9. BPA' nın katalizörsüz ortamda solarboxda ışınlanmasına ait fotoliz sonuçları

	Süre, dk	Derişim (ppm)	Parçalanma (%)
20 ppm BPA	Başlangıç	20	0
	60	19.9	0.5
	120	19.7	1.5
	240	19.6	2



Şekil 5.23. BPA' nın %1 Mn katkılanmış katalizörlü ortamda adsorpsiyon (%0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, pH 4.65, ışınlama yok) ve katalizörsüz ortamda fotoliz grafiği (ışın şiddeti 50 000 lux)

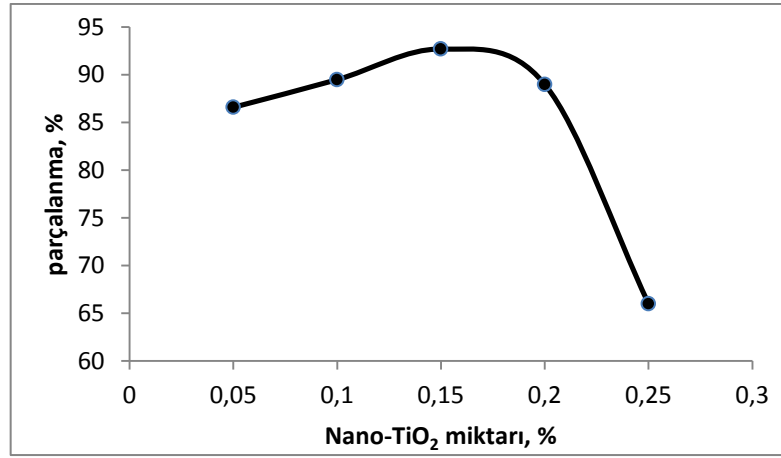
Sonuç olarak Tablo 5.9 ve Şekil 5.23' den % 0.15 katalizör içeren ortamda BPA' nın adsorpsiyonunun çok az olduğu ve fotoliz etkisinin ise % 2 oranında olduğu görülmektedir.

5.6.2.2. Katalizör oranının etkisi

Parçalanma üzerine fotokatalizör oranının etkisini belirlemek amacıyla 0.05-0.25 oranları arasında suda disperse edilen katalizör ortamına 20 ppm BPA ilave edilerek ortam pH'ında (4.67) ışınlama ünitesinde ışınlama yapıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki Tablo 5.10 ve Şekil 5.24' de gösterilmektedir.

Tablo 5.10. BPA'nın %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile parçalanmasına farklı katalizör miktarlarının etkisi

Katalizör miktarı, %	BPA başlangıç derişimi, mg/L	60 dk karanlıkta adsorpsiyondan sonra derişim (Co), mg/L	240 dk ışınlamadan sonra kalan derişim, mg/L	Parçalanma, %
0.05 sol	20.0	20.2	2.7	86.6
0.1 sol	20.3	20.1	2.1	89.5
0.15 sol	20.9	20.5	1.5	92.7
0.2 sol	20.2	20	2.2	89
0.25 sol	22.4	21.2	7.0	66.9

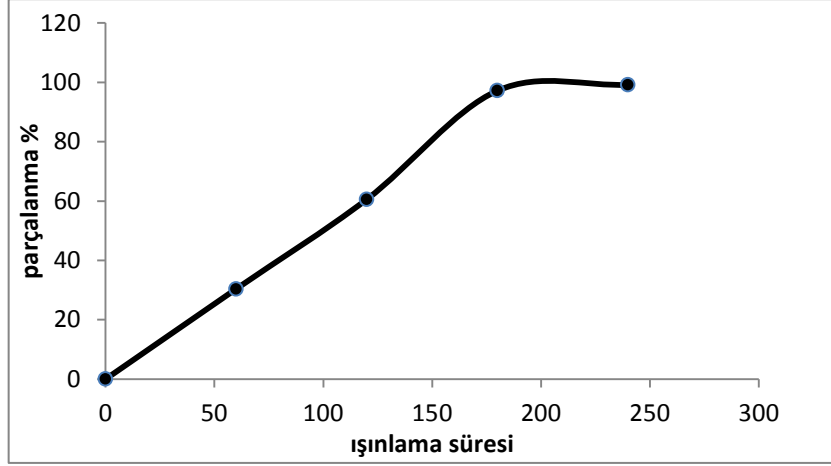


Şekil 5.24. Farklı katalizör miktarları ile BPA'nın fotokatalitik yıkımı (20 ppm BPA, ışınlama süresi 240 dk, ortam pH: 4.67, ışın şiddeti 50 000 lux)

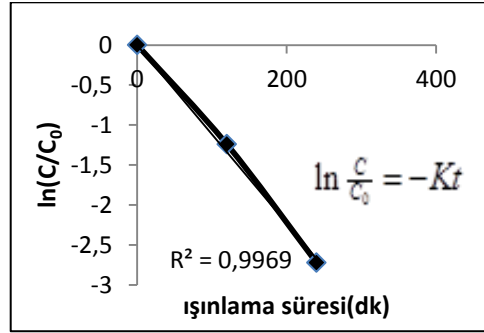
5.6.2.3. Işınlama süresinin etkisi

Tablo 5.11. BPA'nın %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile yıkımı üzerine farklı ışınlama süresinin etkisi

Katalizör oranı %	Işınlama süresi, dk	Işınlamadan sonra BPA'nın derişimi, mg/L	Parçalanma, %
0.15 sol	Başlangıç	21	0
	60	15.2	27.6
	120	9.8	53.3
	180	6.2	71.0
	240	1.1	94.7



Şekil 5.25. Farklı ışınlama sürelerinin etkisi (% 0.15 oranında disperse edilmiş katalizör, 20 ppm BPA ve katalizör 60 dk karanlıkta adsorpsiyon, ortam pH: 4.67, ışın şiddeti 50 000 lux)



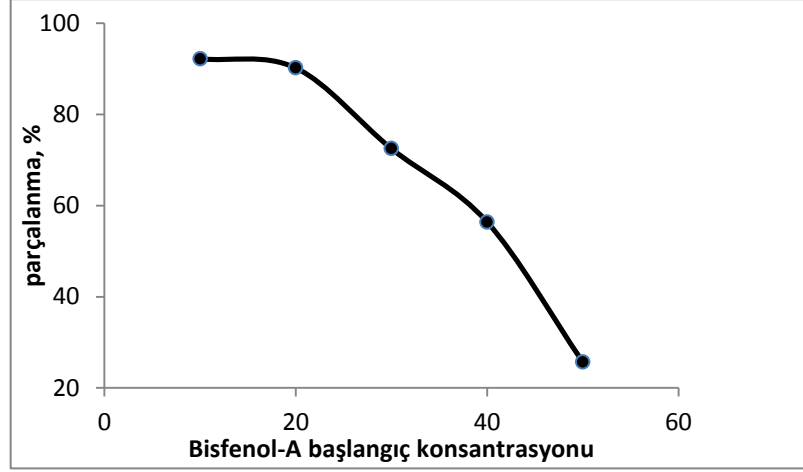
Şekil 5.26. Bisfenol A'nın fotokatalitik parçalanmasının ışınlama süresi ile değişimi (20 ppm BPA, % 0.15 oranında disperse edilmiş katalizör, ışın gücü 50 000 lux, ortam pH 4.62)

5.6.2.4. BPA derişiminin etkisi

BPA'nın başlangıç konsantrasyonu 10-50 mg/L arasında değiştirilerek başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik parçalanma üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki Tablo 5.12 ve Şekil 5.27' de gösterilmiştir.

Tablo 5.12. Farklı derişimlerde BPA'nın fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi

BPA derişimi, mg/L	60 dk, adsorpsiyon sonrası BPA derişimi, mg/L	ışınlama sonrası BPA derişimi, mg/L	Parçalama, %
10	10.0	0.78	92.2
20	18.4	1.8	90.2
30	28	7.7	72.5
40	39.2	17.1	56.4
50	48.9	36.3	25.7

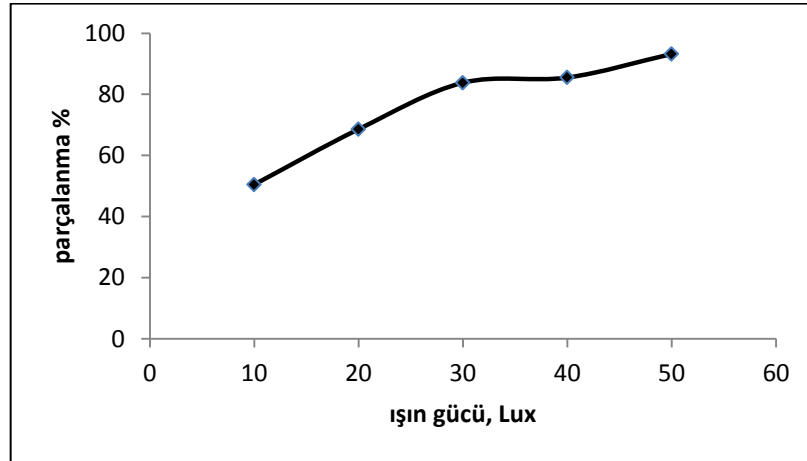


Şekil 5.27. Değişen kirlilik miktarlarının etkisi (% 0.15 oranında disperse edilmiş katalizör, ışın gücü 50 000 lux, ışınlama süresi 240 dk, pH: 4.68)

5.6.2.5. Işınlama şiddetinin etkisi

Tablo 5.13. BPA'nın parçalanmasına farklı ışın gücünün etkisi

Işın şiddeti, lux	Parçalanma, %
10 000	50.5
20 000	68.6
30 000	83.8
40 000	85.5
50 000	93.2

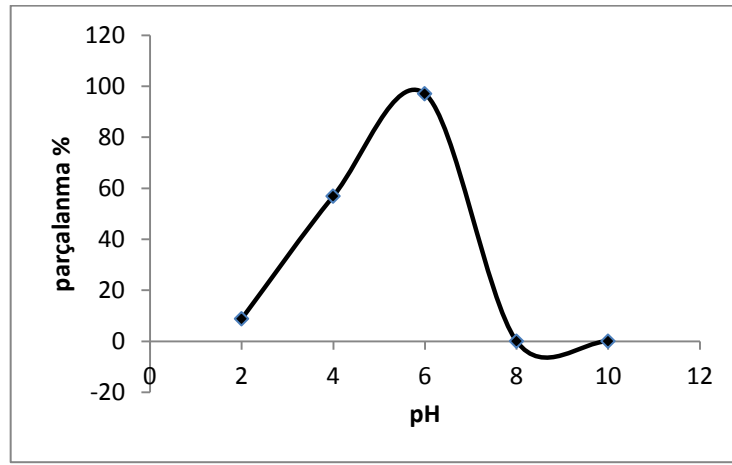


Şekil 5.28. Değişen ışınlama gücünün etkisi (% 0.15 oranında disperse edilmiş katalizör, 20 ppm BPA, ışınlama süresi 240 dk, ortam pH: 4.66)

5.6.2.6. Ortam pH'ının etkisi

Tablo 5.14. BPA'nın parçalanmasına farklı pH'ın etkisi

pH	60 dk, adsorpsiyon sonrası derişim, mg/L	Parçalanma,%
2	19.5	8.8
4	18.6	56.9
6	18.1	100
8	18.8	3
10	20.9	3



Şekil 5.29. Değişen pH'ın etkisi (% 0.15 oranında suda disperse edilmiş katalizör, 20 ppm BPA, ışın gücü 50 000 lux, ışınlama süresi 240 dk)

Fotokatalitik reaksiyonlarda önemli bir parametrede çözeltinin pH'ıdır. Fotokatalizörün yüzey yükü özellikleri fotokatalitik degradasyon oranını etkiler. Şekil 5.29' da görüldüğü gibi optimum pH değerinin 6 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 düşük pH' larda yüksek aktiviteye sahiptir ancak düşük pH' da yüksek pozitif yük ve yüksek pH' da yüksek negatif yük reaksiyon oranını düşürebilir. Asidik pH değerlerinde katalizörün yüzeyi pozitif yüklenir. Bisfenol A' nın yapısında iki tane negatif oksijen ve dört tane negatif karbon iyonu bulunmaktadır. Dolayısıyla pozitif pH değerlerinde bisfenol A' nın fotokatalizör üzerine adsorpsiyonu ve böylece fotokatalitik yıkım oranı artar [90].

5.6.2.7. Organik matriks etkisi

Tablo 5.15. Çözelti ortamına eklenen büyük ve küçük organik moleküllerin etkisi (BPA derişimi 20 ppm, ışık gücü 50000 lux, katalizör miktarı % 0.15, pH 4.98)

Gallik asit(ppm)	Başlangıç BPA derişimi, mg/L (Gallik asit içerisinde)	240 dk, ışınlama sonrası BPA derişimi, mg/L	Parçalanma, %
10	20.8	1.6	92.3
20	21.2	2.1	90.1
30	20.6	4.8	76.7
Tannik aist (ppm)	Başlangıç BPA derişimi, mg/L (Tannik asit içerisinde)	240 dk, ışınlama sonrası BPA derişimi, mg/L	Parçalanma, %
10	21.2	4.2	80.18
20	20.8	4.8	76.9
30	21.9	5.1	76.6

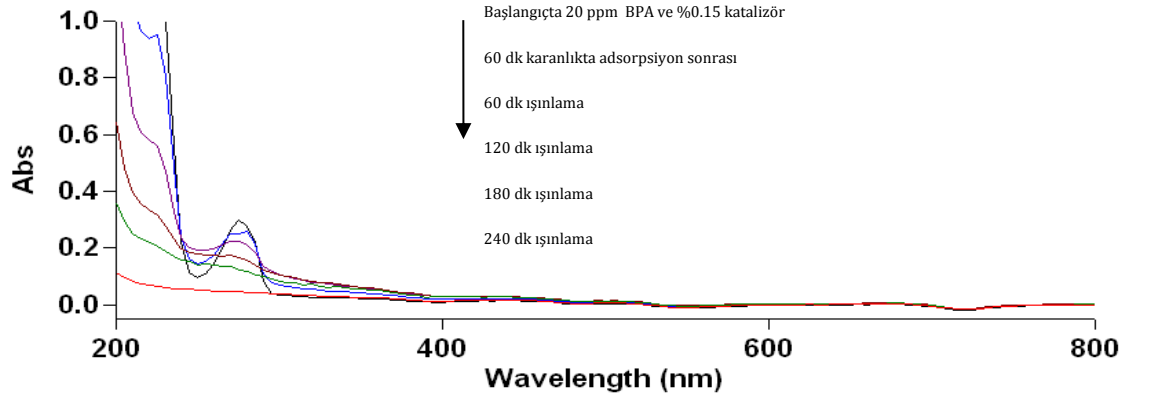
5.6.2.8. Bisfenol A' nın fotokatalitik yıkımı üzerine iyonların etkisi

Tablo 5.16. Çözelti ortamındaki PO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} iyonlarının etkisi (BPA derişimi 20 ppm, ışık gücü 50000 lux, katalizör miktarı % 0.15, pH 4.66)

$Na_2PO_4 \cdot 2H_2O$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ KNO_3 Ca_2SO_4 (10ppm)	Başlangıç BPA derişimi, mg/L	240 dk, ışınlama sonrası BPA derişimi, mg/L	Parçalanma, %
	20.6	10.92	47

5.6.2.9. BPA'nın farklı ışınlama sürelerinde fotokatalitik parçalanmasına ait UV-Vis spektrumları

Sentezlenen nano-TiO₂ taneciklerinin absorpsiyon özellikleri, UV-Vis spektrofotometresi ile, 200-800 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. Örnek olarak %1 Mn katkılanmış taneciklerin absorpsiyon spektrumları Şekil 5.30' da gösterilmiştir.



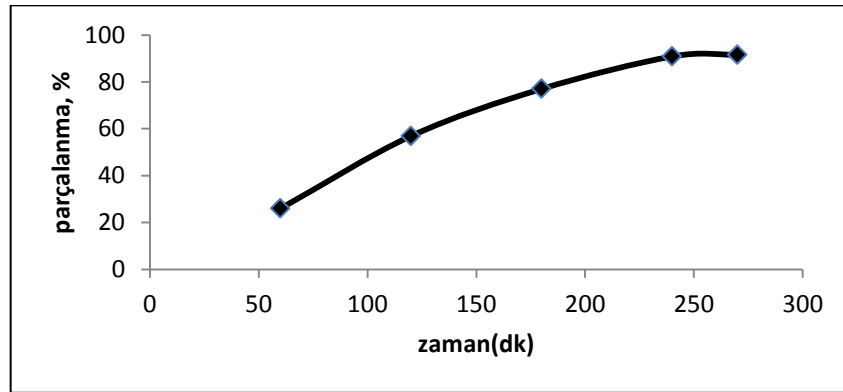
Şekil 5.30. Farklı ışınlama sürelerinin etkisi (% 0.15 oranında %1 Mn katkılanmış TiO_2 , 20 ppm BPA ve katalizör 60 dk karanlıkta adsorpsiyon, ortam pH 4.67, ışın şiddeti 50 000 lux)

5.6.3. TOC Ölçüm sonuçları

5.6.3.1. UV-C bölge parçalanma sonuçları

Tablo 5.17. BPA'nın UV-C bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile farklı ışınlama sürelerinden sonra TOC ölçüm sonuçları (% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ışın şiddeti 50 000 Lux, ortam pH 4.67)

60 dk, adsorpsiyon sonrası TOC derişimi, mg/L	Işınlama süresi, dk	Işınlama sonrası TOC derişimi, mg/L	Parçalanma, %
21.62	60	15.59	26.0
	120	12.01	56.9
	180	4.67	77.0
	240	1.98	90.84
	270	1.81	91.6

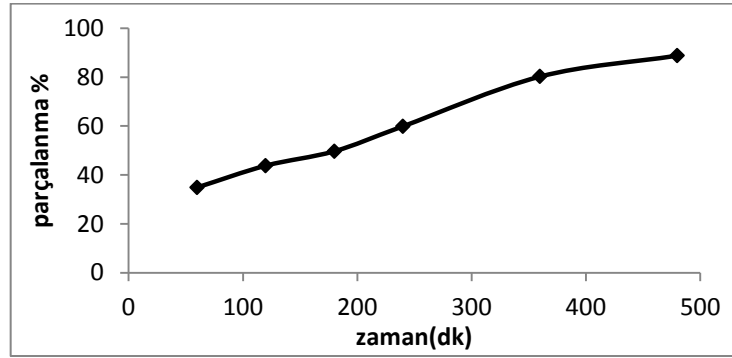


Şekil 5.31. Farklı ışınlama sürelerinde TOC ölçüm sonuçları (% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ışın şiddeti 50 000 Lux, ortam pH 4.67)

5.6.3.2. Görünür bölge parçalanma sonuçları

Tablo 5.18. Görünür bölgede BPA'nın %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile görünür bölgede farklı ışınlama sürelerinden sonra TOC ölçüm sonuçları (% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ışın şiddeti 50 000 lux, ortam pH 4.67)

Zaman(dk)	Konsantrasyon(ppm)	Parçalanma(%)
60dk K	17.61	
60dk F	11.46	34.9±0.22
120dk F	9.89	43.8±0.10
180dk F	8.85	49.7±0.27
240dk F	7.06	59.9±0.28
360dk F	3.48	80.24±0.32
480dk F	1.96	88.8±0.25



Şekil 5.32. Görünür bölgede BPA'nın TOC sonuçları (%0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ışın şiddeti 50 000 lux, ortam pH 4.67)

Sonuç olarak sulu ortamda % 0,15 oranında %1 Mn katkılanmış TiO₂ içeren, 20 ppm bisfenol A, UV-C ışık altında 50 000 lux ışın şiddetinde, 4.67 ortam pH'da; ışınlama sonrasında UV-Vis spektroskopik ölçüm sonuçlarına göre; %95 oranında parçalanmaktadır. Aynı koşullarda TOC ölçüm sonuçları ise 270 dk ışınlama sonrasında %91.6 oranında BPA'nın parçalandığını göstermektedir. Solarbox içerisinde lambaya filtre takılarak yapılan görünür bölgedeki, ışınlamadan sonra TOC sonuçlarına göre 240 dk sonrasında ancak %59.9'u parçalanmaktadır. Işınlama süresi 480 dk çıkartıldığında ise bu oran %88.8'e çıkmaktadır. Görünür bölgede parçalanma için sürenin artırılması gerektiği görülmektedir.

5.6.4. BPA'nın sentezlenen ve ticari Degussa P-25 fotokatalizörü ile parçalanmasının karşılaştırılması

Sentezlenmiş katalizörlerin, fotokatalitik aktivitesinin ticari TiO₂ ile karşılaştırılması amacıyla; optimum parçalanma koşullarında BPA'nın Degussa P-25 içerisindeki fotokatalitik aktivitesine hem UV-C ışık altında hem de görünür bölge ışık altında bakıldı.

Tablo 5.19. %0.15 katalizör içeren sulu ortamda 20 ppm BPA' nın pH 4.64' te 50000 lux ışık şiddeti altında UV-C bölgede farklı ışınlama sürelerindeki parçalanma oranları

Işınlama süresi (dk)	Degussa P-25 içerisinde % parçalanma	Saf TiO ₂ içerisinde % parçalanma	%1 Mn katkılanmış TiO ₂ içerisinde % parçalanma
60	44.14	24.45	27.6
120	65	51.9	56.2
180	91.8	73.22	76.3
240	93.6	89.24	84.6
360	97.7	92.7	93.5
480	98.1	95.5	94.8

Tablo 5.20. %0.15 katalizör içeren sulu ortamda 20 ppm BPA' nın pH 4.64' te 50000 lux ışık şiddeti altında visible bölgede farklı ışınlama sürelerindeki parçalanma oranları

Işınlama süresi (dk)	Degussa P-25 içerisinde % parçalanma	Saf TiO ₂ içerisinde % parçalanma	%1 katkılanmış TiO ₂ içerisinde % parçalanma
60	34.8	15.5	13.2
120	40.2	27.5	42.6
180	47.6	29.4	58.24
240	52.6	43	75.5
360	55.9	60.5	84.6
480	61.2	60.9	90.8

5.6.5. BPA' nın fotokatalitik yıkım sürecinin kromatografik metotlarla izlenmesi

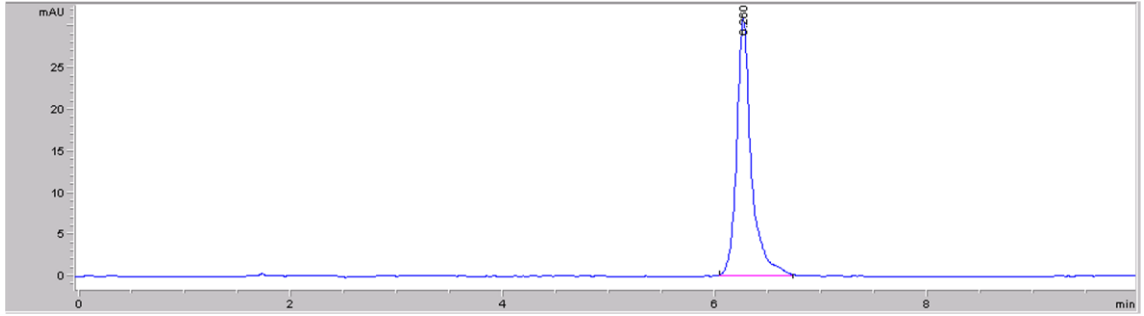
5.6.5.1. HPLC analizi

Tablo 5.21. HPLC, LOD ve LOQ değerleri

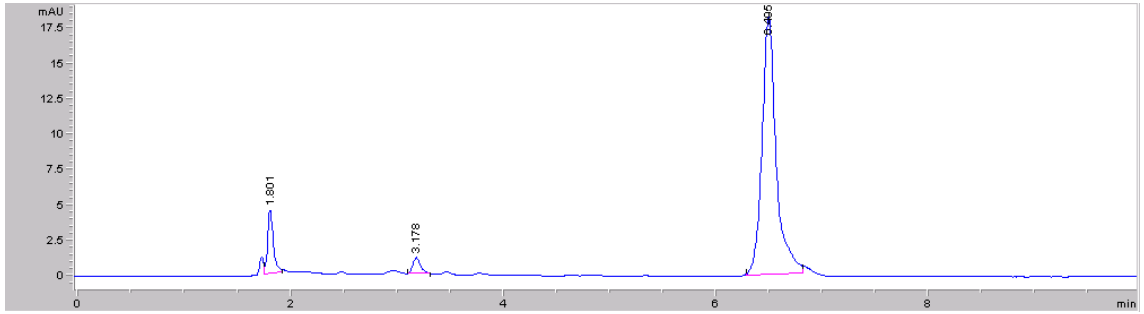
X _i (ppm)	X _{ort} (ppm)	$\left(x_i - \bar{x}\right)^2$	$\sum\left(x_i - \bar{x}\right)^2$
0.53	0.536	3.6×10^{-5}	0.00052
0.55		1.96×10^{-4}	
0.52		2.56×10^{-4}	
0.54		1.6×10^{-5}	
0.54		1.6×10^{-5}	
ölçüm sayısı (n) = 5			
standart sapma= ± 0.0114			
LOD= 0.0342		LOQ= 0.1140	

Tablo 5.22. BPA'nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra HPLC ile ölçüm sonuçları (% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ışın şiddeti 50 000 lux, ortam pH 4.62)

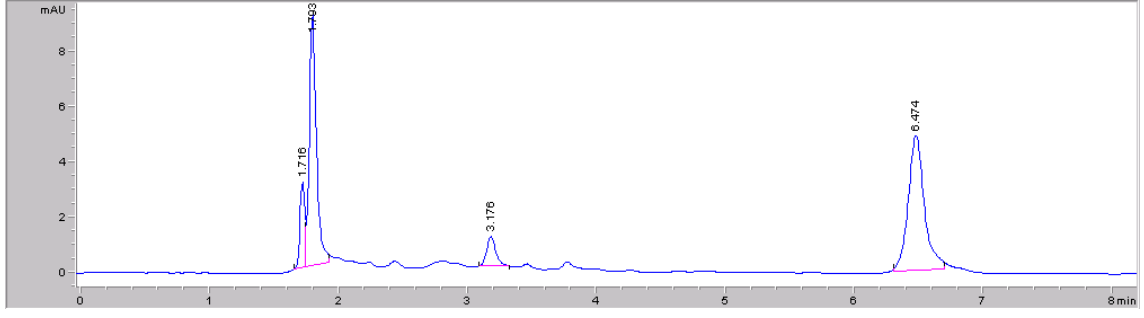
60 dk, adsorpsiyon sonrası BPA'nın derişimi mg/L	UV-C ile Işınlama süresi, dk	Işınlama sonrası BPA'nın derişimi, mg/L	Parçalanma, %
19.25	60	12.13	36.98
	120	3.1	83.89
	180	0.44	97.7
	240	Tayin edilmedi	



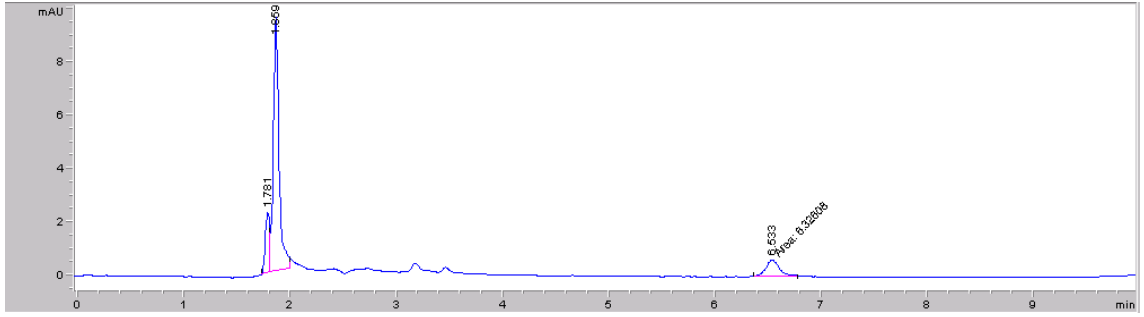
Şekil 5.33. BPA'nın %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 60 dk karanlıkta bekletildikten sonraki elde edilen HPLC kromatogramı(% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ortam pH 4.67, dalga boyu 275 nm, tüm kromatogramlar aynı koşullarda alındı)



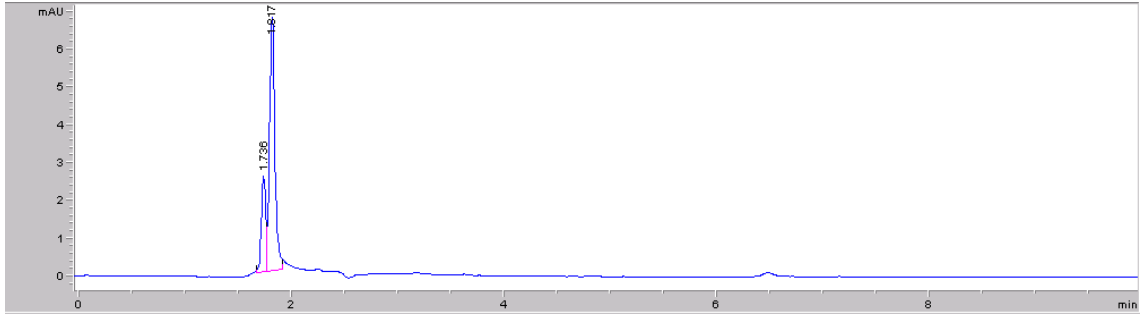
Şekil 5.34. BPA'nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 60 dk ışlandıktan sonraki HPLC kromatogramı



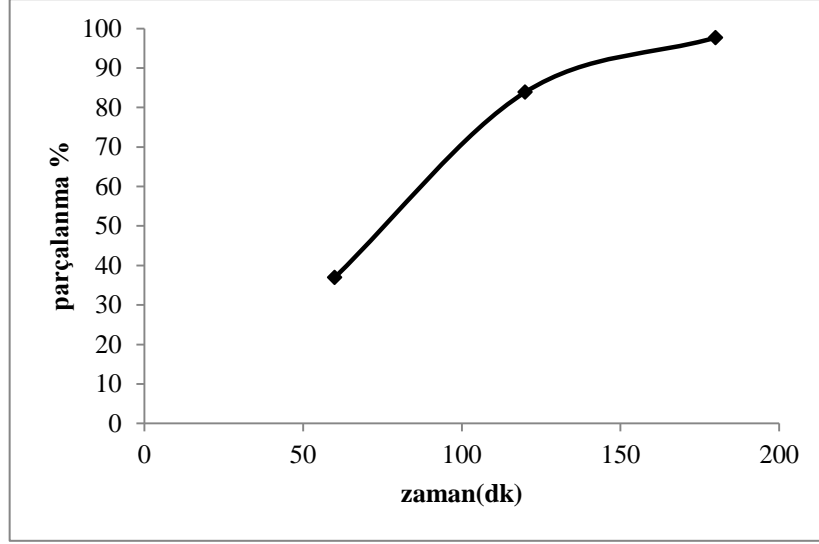
Şekil 5.35. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 120 dk ışınılandıktan sonraki HPLC kromatogramı



Şekil 5.36. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 180 dk ışınılandıktan sonraki HPLC kromatogramı



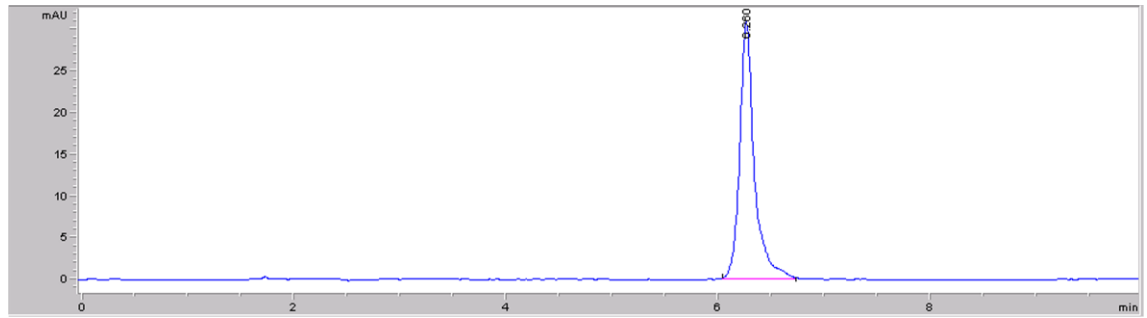
Şekil 5.37. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 240 dk ışınılandıktan sonraki HPLC kromatogramı



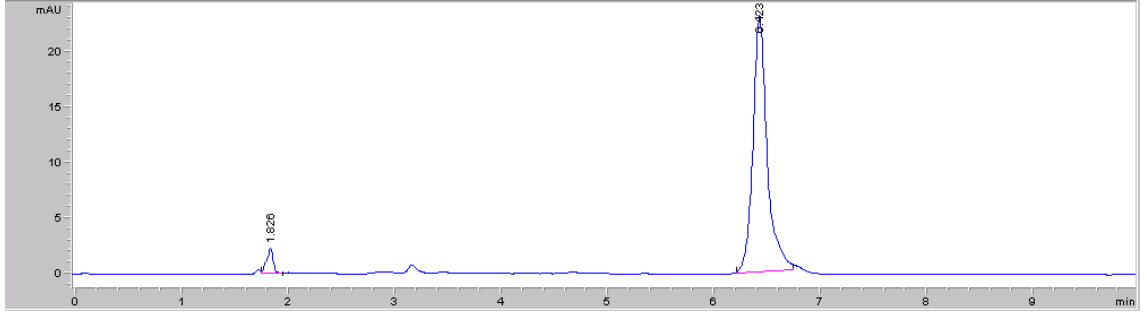
Şekil 5.38. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 240 dk ışlandıktan sonra parçalanmasına ilişkin grafiksel gösterimi

Tablo 5.23. BPA'nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra HPLC ile ölçüm sonuçları (% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ışın şiddeti 50 000 lux, ortam pH 4.67)

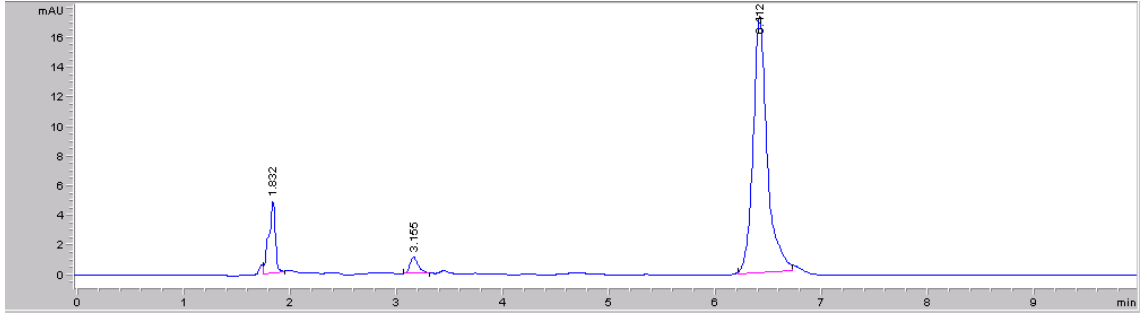
60 dk, adsorpsiyon sonrası BPA'nın derişimi mg/L	UV-C ile Işınlama süresi, dk	Işınlama sonrası BPA'nın derişimi, mg/L	Parçalanma, %
21.5	60	15.48	27.9
	120	11.52	46.4
	180	5.7	73.5
	240	1.71	92.1
	360	0.48	97.7
	480	tayin edilemedi	



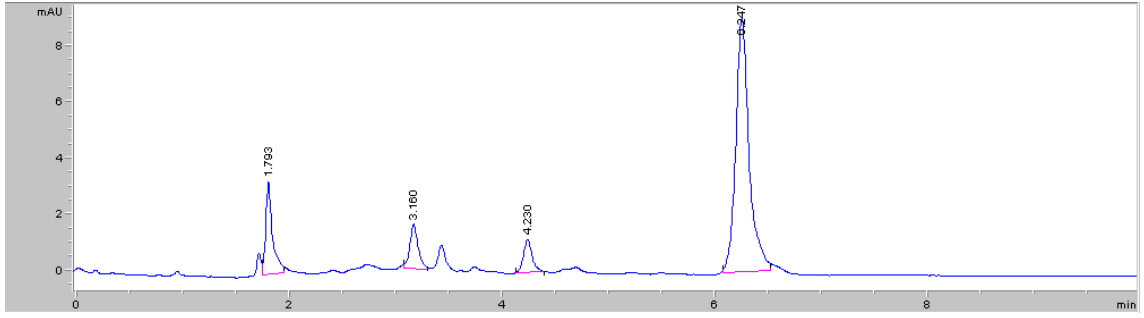
Şekil 5.39. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 60 dk karanlıkta bekletildikten sonraki elde edilen HPLC kromatogramı (% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ortam pH 4.67, dalga boyu 275 nm, tüm kromatogramlar aynı koşullarda alındı)



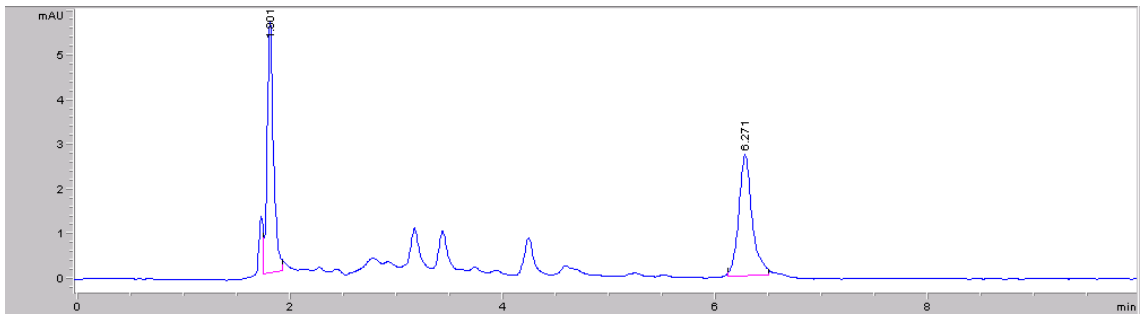
Sekil 5.40. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 60 dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı



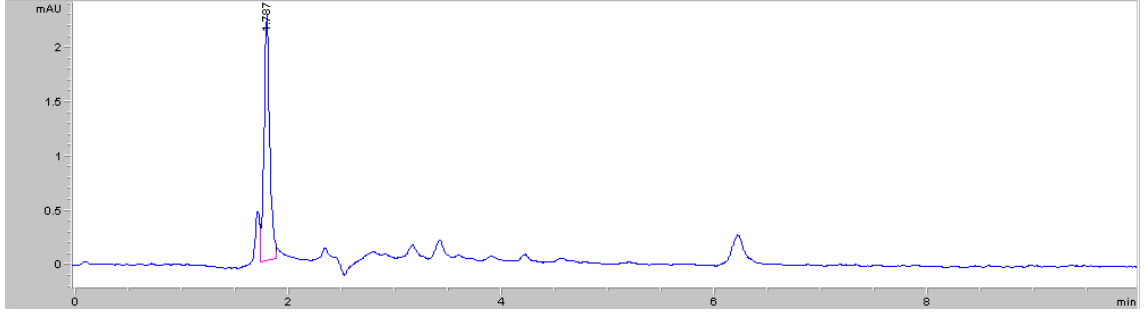
Sekil 5.41. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 120 dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı



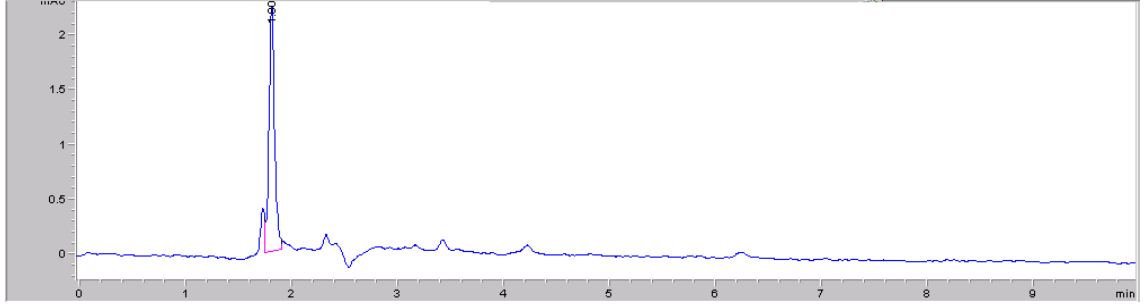
Sekil 5.42. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 180 dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı



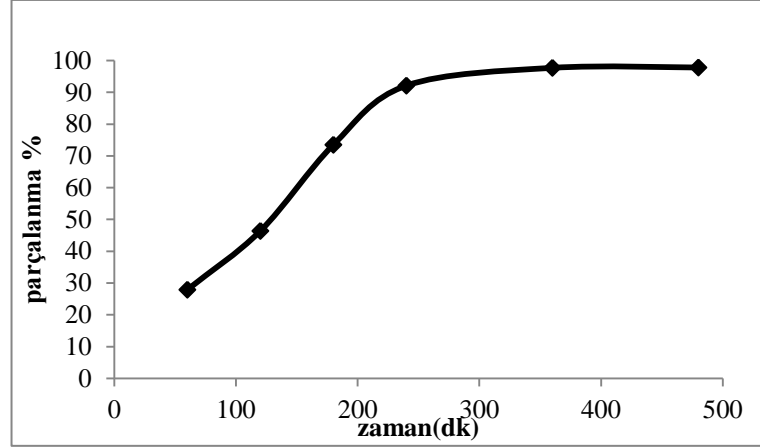
Sekil 5.43. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 240 dk ışlandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı



Sekil 5.44. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 360 dk ışınılandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı



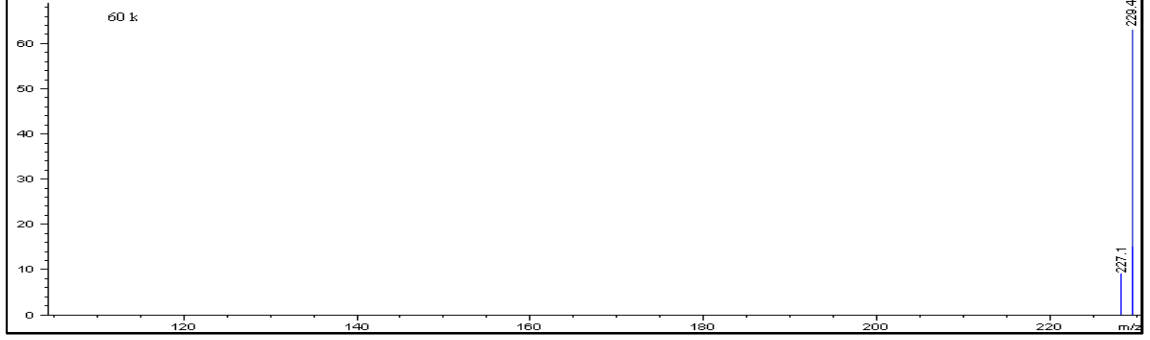
Sekil 5.45. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 480 dk ışınılandıktan sonraki elde edilen HPLC kromatogramı



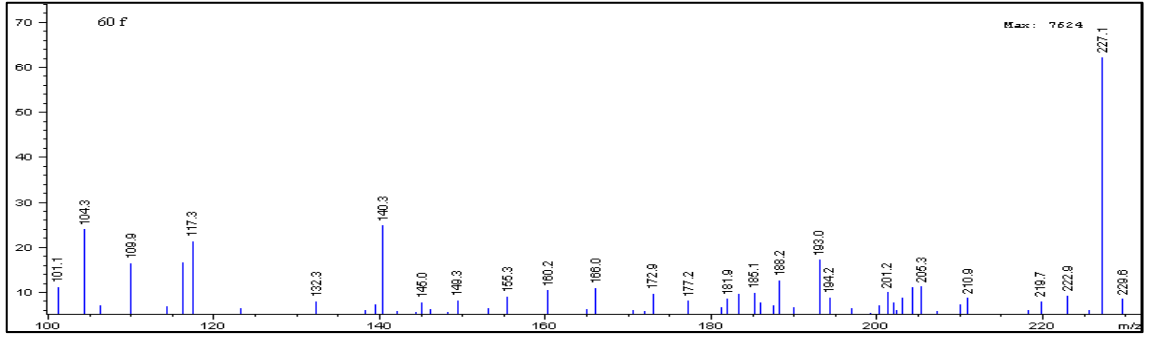
Şekil 5.46. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 480 dk ışınılandıktan sonra parçalanmasına ilişkin grafiksel gösterimi

5.6.5.2. LC/MS Ölçümleri

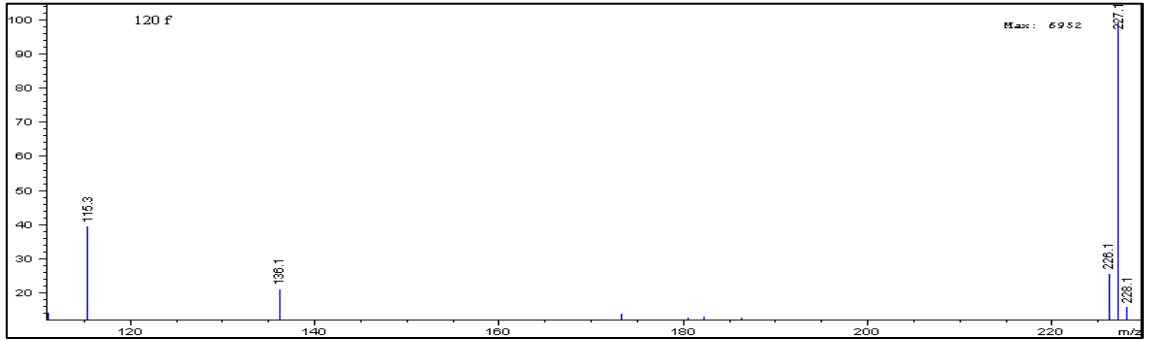
1. UV bölgede Bisfenol A' nın yıkımına ait LC/MS sonuçları



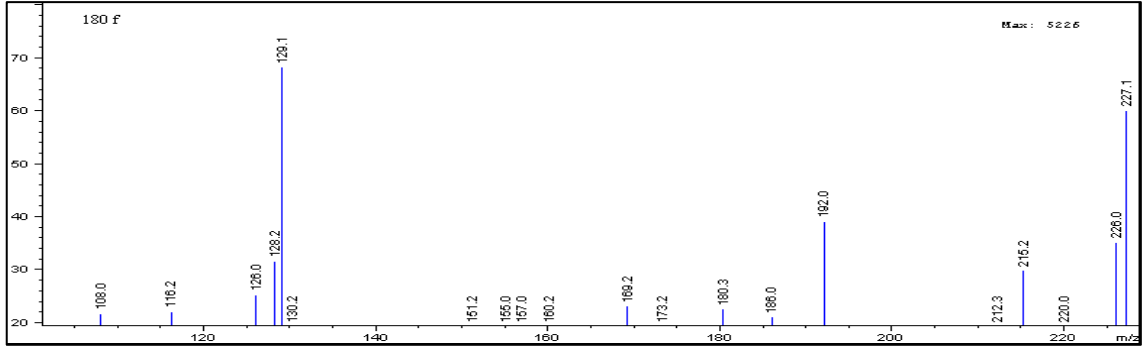
Şekil 5.47. BPA' nın %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 60 dk bekletildikten sonraki LC/MS kromatogramı (% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ortam pH 4.62, tüm kromatogramlar aynı koşullarda alındı)



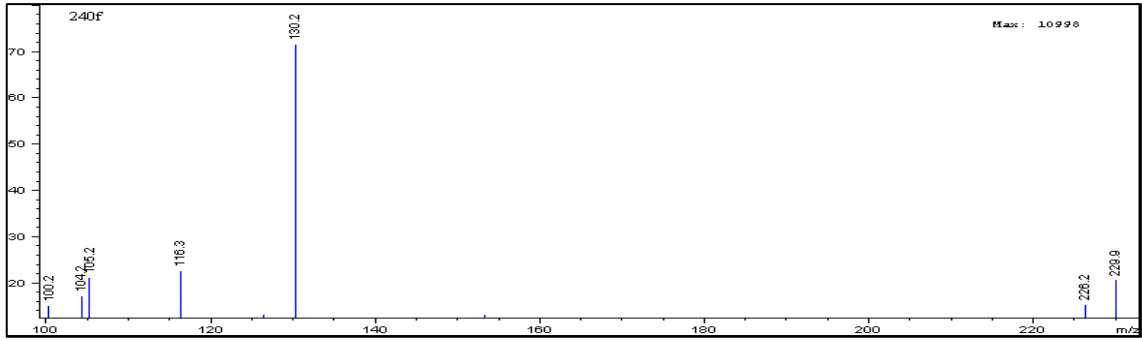
Şekil 5.48. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 60 dk ışlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı



Şekil 5.49. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 120 dk ışlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı

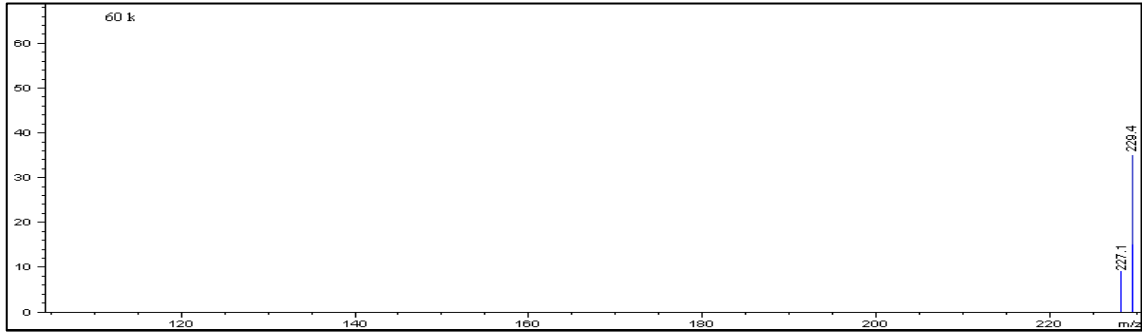


Şekil 5.50. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 180 dk ışlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı

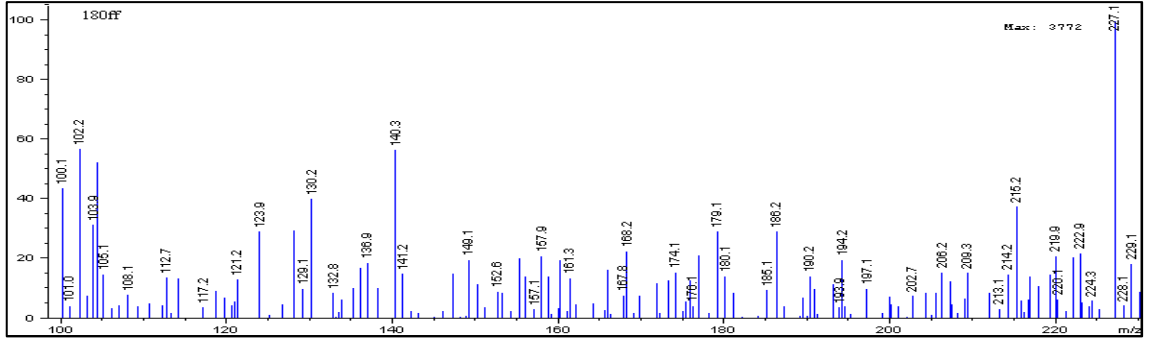


Şekil 5.51. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 240 dk ışlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı

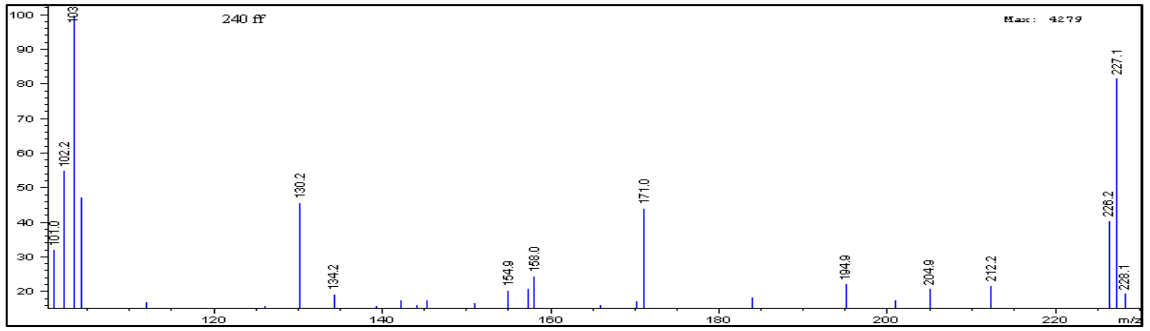
2. Görünür bölgede Bisfenol A' nın yıkımına ait LC/MS sonuçları



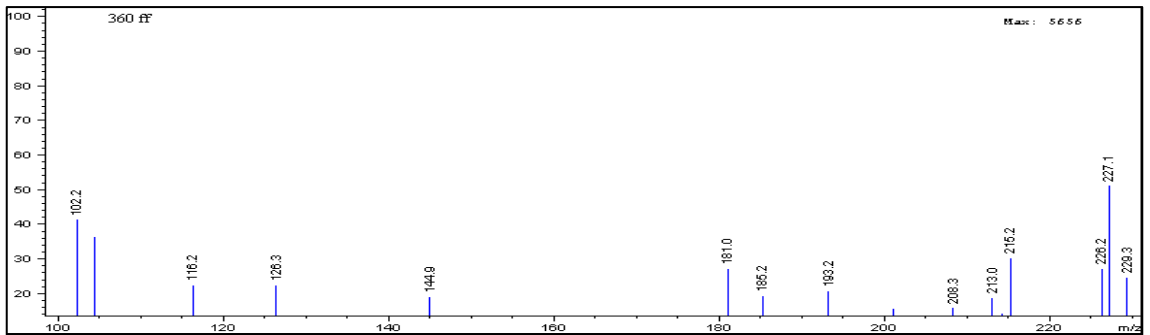
Şekil 5.52. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 60 dk karanlıkta bekletildikten sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı (% 0.15 katalizör oranı, 20 ppm BPA, ortam pH 4.67, tüm kromatogramlar aynı koşullarda alındı)



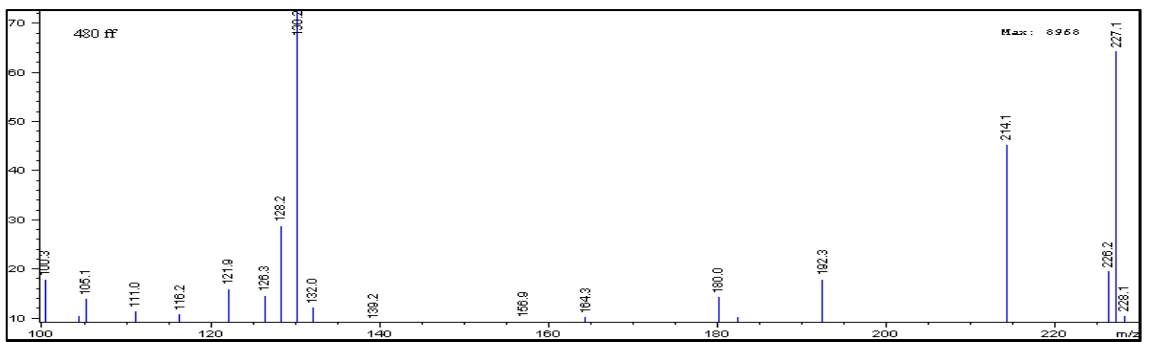
Sekil 5.53. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 180 dk ışınılandıktan sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı



Sekil 5.54. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 240 dk ışınılandıktan sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı



Sekil 5.55. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 360 dk ışınılandıktan sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı



Sekil 5.56. BPA' nın görünür bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 480 dk ışınılandıktan sonraki elde edilen LC/MS kromatogramı

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Çalışmanın ilk basamağında görünür bölgede aktif fotokatalizörler sentezlendi ve yüzey karakterizasyonları yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.1’ de verildi.

Tablo 6.1. Sentezlenen katalizörlerin yüzey özellikleri

% katkılama	Saf TiO ₂	%1 Mn	%3 Mn	%5 Mn	%7 Mn	%10 Mn
XRD(anataz) Kristal boyut(nm)	9.2	11.1	11.2	8.6	7.3	7.8
BET (m₂/g)	204.92	284.56	275.61	109.8	94.28	95.97
Band-gap (eV)	3.20	3.08	3.11	2.91	2.90	2.86
Maksimum boyut dağılımı (nm)	1.4×10 ³	1.9×10 ³	2.0×10 ³	2.3×10 ³	4.8×10 ³	1.5×10 ³

Yapılan XRD analizlerinden sentezlenen tüm tozların, yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip anataz kristal yapısında olduğu Şekil 5.6’ da görülmektedir. XRD sonuçlarına göre; TiO₂ ve Mn katkılanmış TiO₂’ lerin Scherrer eşitliğinden hesaplanan ortalama kristal büyüklükleri 7.3-11.2 nm aralığında bulunmuştur (Tablo 6.1). L. Othman ve ark. [53] sol-jel yöntemiyle sentezledikleri anataz kristal yapısına sahip katalizörlerin 20 ppm tekstil boyası üzerinde UV bölgede etkin bir fotokatalitik özellik gösterdiğini ve 140 dakika da boyayı tamamen parçaladığı vurgulamışlardır. C. Vassileios ve ark. [50] sol-jel metodu ile sentezledikleri, anataz kristal yapısına sahip katalizörlerin 10 ppm tekstil boyası üzerinde etkin bir parçalanmaya neden olduğu sonucuna varmışlardır.

Yarı iletken bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi ile yüzey alanı arasında yakın bir ilişki vardır. Çünkü katalitik aktivitede ilk basamak olan ‘‘adsorpsiyon’’ katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Geniş yüzey alanında adsorplanan organik molekül miktarı da fazla olacaktır. Böylece fotokatalitik olarak parçalanan molekül miktarı da artacaktır. Deneysel çalışmalarda elde edilen BET analizi sonucunda yüzey alanı büyük olan %1 Mn katkılanmış TiO₂’ den daha yüksek parçalama yüzdesi elde edildiği görülmüştür. L. Gomathi Devi ve ark. [48] sol-jel metodu ile 52 m²/g yüzey alanına sahip Mn katkılanmış TiO₂ sentezleyerek 10 ppm tekstil boyasının parçalanması üzerine bir çalışma gerçekleştirmiş ve 15 saatte tamamen parçalanma gerçekleştirmişlerdir. N. Venkatachamal ve ark. [57] sol-jel metodu ile 112 m²/g yüzey alanına sahip Ba katkılanmış TiO₂ sentezlemişler ve 100 ppm BPA’ nın 10 saatte

parçalanmasının gerçekleştiği UV-Vis sonuçlarından görülmüştür. J. Yang ve ark. [58] sol-gel metodu ile 166 m²/g yüzey alanına sahip Pr-N co-doped TiO₂ sentezlemişler ve 8 saat ışınlama yaparak 45 ppm BPA' nın UV-Vis ölçümleri sonucunda tamamen parçalandığı görülmüştür. B. Gao ve ark. [74] sol-jel metodu ile yüzey alanı 61.1 m²/g olan Zr doped TiO₂ sentezlemişler ve 15 ppm BPA' nın 2 saat ışınlama yaparak etkin bir şekilde gideriminin sağlandığı TOC sonuçlarından elde edilmiştir. P. Seng ve ark. [78] sol-jel metodu ile 599 m²/g yüzey alanına sahip N doped TiO₂ sentezlemişler ve 3 saatte 36 ppm BPA' nın TOC sonuçlarına göre tamamen parçalandığı görülmüştür.

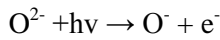
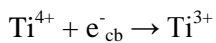
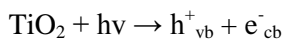
Spesifik yüzey alanı katalizörün yüzey morfolojisini belirleyen faktörlerden biridir. Büyük yüzey alanı fotokatalizörün aktivitesini genişletir, çünkü organik kirliliklerin parçalanma oranı katalizörün aktif yüzey alanının artmasıyla artar. Yapılan SEM analizlerinden, sentezlenen tozların 11-80 nm boyuta sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca SEM analizi sonuçlarından, taneciklerin yapı itibarı ile birbirlerine benzedikleri ve küresel bir yapıda oldukları görülmektedir. Ancak uygulanan ısı işleme (kalsinasyon) bağlı olarak bir yığılma görülmektedir. Yığılma oluşumunda, ısı işleme ek olarak ilave edilen metal iyon derişimi, bileşimi veya sentez koşullarının etkili olduğu düşünülebilir. Bu durum tanecik boyutunun büyümesine neden olmasına rağmen tanecik boyutundaki büyüme tozların fotokatalitik etkinliği üzerinde olumlu bir rol oynamaktadır. Mangan katkılama oranı (molce) %1'in üzerindeki tozlarda aglomerasyonun daha yoğun olduğu ve genel olarak 100 nm'nin altında tanecik boyutuna sahip oldukları SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Bu, sol-jel sentez yöntemi ile elde edilen tanecikler için beklenen bir sonuç olup, çalışmanın amacına uygundur. Fotokatalitik tozlar aracılığıyla bisfenol A' nın yıkımının amaçlandığı tez çalışmasında, daha küçük boyuta sahip (50 nm ve altı) fotokatalizör taneciklerinin model kirlilik ortamından ayırma problemleri yaşanmaktadır. Tamamen ayrılamayan tanecikler ve kirliliğin UV absorpsiyon piklerinin aynı bölgede gelmesi yani girişim yapması ise fotokataliz sürecinin izlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, SEM görüntülerinde gözlenen yapı, daha büyük boyutlara sahip taneciklerin sentezlenmesinin amaçlandığı tez çalışması için beklenen büyüklükte olduğu söylenebilir. SEM üzerinden yapılan EDX analiz sonuçlarının %1-3 aralığında bir hata oranına sahiptir. Teorik hesaplar ile analiz sonuçlarında gözlenen uyumsuzluk buradan kaynaklanmaktadır. Mangan katkılanmış tüm yapılar için Ti, O ve Mn gözlenmiştir. Tüm oranlarda eklenenden daha düşük oranda mangan tespit edilmiştir. Özellikle %10 katkılama oranındaki değişim çok farklıdır.

DRS sonuçlarından yapıya katılan mangan iyonunun TiO₂' in bant boşluk enerjisini düşürdüğü görülmektedir. Ancak bant boşluğunun aşırı düşmesi istenmeyen bir durumdur. %10 mangan katkılanmış TiO₂' in bant boşluk enerjisi daha düşük olmasına rağmen yüksek bir fotoaktivite göstermemiştir. Bunun nedeni bant boşluk enerjisinin çok düşük olması nedeniyle

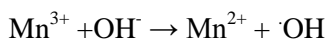
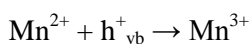
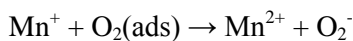
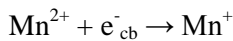
uyarılan elektronun hızlı bir şekilde temel hale dönmesidir (rekombinasyon). Hidroksil radikallerinin oluşumu için uyarılan elektronun iletkenlik bandında bir süre oyalanması gerekir. Rekombinasyon nedeniyle elektron hızlı bir şekilde temel hale döndüğü için hidroksil radikali oluşumu sınırlanmış olur.

- Çalışmanın ikinci basamağında dirençli bir organik kirlilik olan BPA' nın fotokatalitik parçalanması üzerine etki eden parametreler incelendi. BPA' nın maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda (λ_{\max} 275 nm) UV-Vis spektrofotometrede ölçümler yapıldı.

İlk olarak katkılanan mangan oranının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi belirlendi. Yapılan uygulamalar sonucunda %1 Mn katkılanmış TiO_2 ' in daha etkin bir fotokatalitik aktivite gösterdiğini açığa çıkardı. Metal katkılama materyalleri nano TiO_2 ' nin fotokatalitik etkisini ve yüzey morfolojisini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Bu iyileştirme daha çok nano TiO_2 ' in absorpsiyon spektrumunu daha düşük enerjili görünür bölgeye kaydırmak şeklinde olmaktadır. Ayrıca ışınlama ile oluşan elektron boşluklarının tekrar birleşmesini sınırlandırarak fotokatalitik aktivitenin iyileşmesine olanak sağlamaktadır. Metal iyonu miktarına bağlı olarak fotokatalitik aktivitede gözlenen azalmanın nedeni olarak şu açıklama yapılabilir. Geçiş metali iyonu miktarı arttıkça, süspansiyon içerisine gönderilen ışık etkisiyle uyarılarak aktif hale geçen geçiş metali iyonu veya oksidin yanında, ışın ile etkileşmediği için temel halde kalanlar da olacaktır [28]. Uyarılmış ve temel halde duran bu iyon veya oksitler, fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbirleri ile çarpışarak, fotokatalizör yüzeyinde kataliz tepkimesinin başlaması ve sonlandırılmasında önemli rol oynayan oksit veya iyonların deaktive olmasına neden olabilmektedir [28]. Mn katkılanmış TiO_2 yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik parçalanma basamakları aşağıda gösterilen mekanizma ile açıklanabilir.



Mn^{2+} varlığında aşağıdaki reaksiyonların oluşması mümkün olabilir.



Alternatif olarak, Mn^{3+} iletkenlik bandında ya da valens bandında tutulabilir. Üretilen süper oksit ve hidroksil radikalleri oldukça reaktif ve organik kirlilikleri etkin bir şekilde parçalayabilmektedir. Ek olarak valens bandında meydana gelen pozitif oksijen boşlukları elektronları kolaylıkla yakalayabilir ve böylece rekombinasyon oranı azalmış olur [89]. Sonuç olarak %1 Mn katkılanmış TiO_2 optimum katkılama miktarı olarak belirlendi ve bu doğrultuda diğer parametrelerin belirlenmesi, optimum Mn katkılama miktarında sürdürüldü.

Daha sonra optimum katalizör miktarının etkisini gözlemlemek amacıyla %0.05' den %0.25' e kadar değişen katalizör miktarlarında uygulamalar yapıldı. Şekil 5.24' den görüldüğü gibi parçalanma verimi karşılaştırıldığında %0.05-%0.15 değerleri arasında verim artışı açıkça görüldü. Ancak daha fazla katalizör miktarlarında verim düştü. Yüksek katalizör miktarında ortamda çok fazla TiO_2 kristali bulunduğu için çözelti ortamı bulanıklaşmakta, gelen ışığın saçılmasına ve katalizör ile etkin bir şekilde etkileşmesine engel olmaktadır [84].

Fotokatalitik parçalanma üzerine etki eden diğer bir parametre başlangıç BPA derişimidir. 10-50 ppm arasında BPA derişimi incelendi ve 20 ppm BPA derişimi optimum derişim olarak belirlendi. Sonuç olarak kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir değere kadar arttığı zaman, yükseltgeyici türler ile kirlilik oluşturan moleküller arasında gerçekleşen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız türlerin oluşumu kolayca gerçekleşmektedir. Şekil 5.27' den görüldüğü gibi kirliliği oluşturan molekül derişimi belli bir değerin üzerinde olduğu zaman, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma ortaya çıkmaktadır. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olarak, kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan $\cdot OH$ radikallerinin oluşmasını engellemektedir [84].

Fotokatalitik parçalanmaya etki eden en önemli parametrelerden biri pH etkisidir. Bu nedenle pH 2-10 değerleri arasında uygulamalar yapılarak sonuçlar izlendi. Şekil 5.29' dan görüldüğü gibi optimum pH değerinin 6 olduğu görülmüştür. TiO_2 düşük pH' larda yüksek aktiviteye sahiptir ancak çok düşük pH değerlerinde yüksek pozitif yük ve yüksek pH değerlerinde yüksek negatif yük reaksiyon oranını düşürebilir [33]. Bunun nedeni de bisfenol A' nın yapısında bulunan negatif yüklü iyonlar ile fotokatalizör yüzeyinde oluşan negatif ve pozitif yüklerin adsorpsiyonu artırması veya azaltmasıdır [90].

Diğer bir parametre olarak organik matriks etkisi çalışıldı. Fotokatalizör yüzeyine etkin bir şekilde bağlanabilen organik moleküllerin fotokatalitik parçalanma oranı, bu moleküllere bağlanan gruplarla yakından ilişkilidir. Kloroaromatik bileşiklerin parçalanmasında Hugul ve arkadaşları [28] monoklorlu fenollerin parçalanmasının di veya triklorlu fenollerden daha hızlı olduğunu vurgulamışlardır. Genellikle nitrobenzen ve benzoikasit gibi elektron çekici grupların

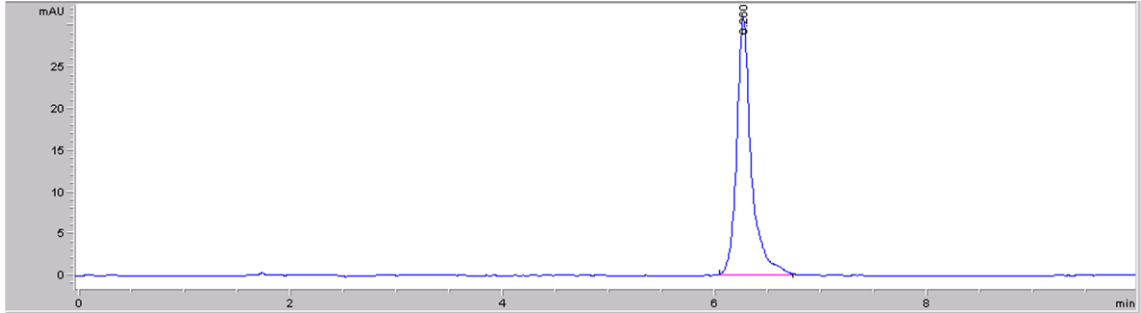
bağlı olduğu moleküllerin parçalanma hızı adsorpsiyonu arttırdığı için elektronca zenginleştirilmiş gruplar bağlı olan moleküllerden daha hızlıdır [28].

Tablo 6.2. Optimum koşullarda yapılan 5 tekrarlı deney sonuçları (% parçalanma±s, n=5)

	20 ppm BPA' nın parçalanma sonuçları	
	UV bölge % parçalanma	Visible bölge % parçalanma
UV-Vis spektrofotometre	94.6±0.27	90.88±0.08
TOC	88.6±0.32	90.75±0.09
HPLC	97.4±0.33	94.72±0.13

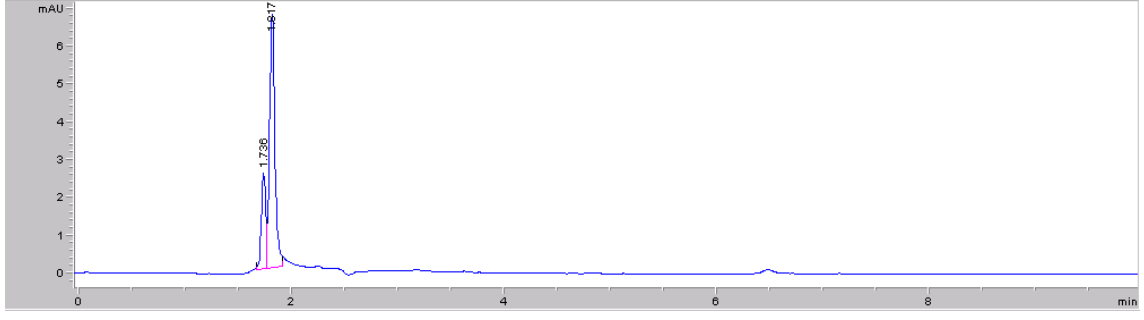
$C_0 - C / C_0 \times 100 =$ % parçalanma formülüne göre bulunan sonuçlardan parçalanma kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

- Çalışmanın üçüncü basamağında fotokatalitik yıkım basamaklarının izlenmesi ve aydınlatılması yer almaktadır. Bu amaçla belirlenen optimum koşullar altında BPA ışınlanarak belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak HPLC' de tayin edildi. Daha sonra ara ürünlerin ne olabileceğini tahmin edebilmek için aynı örnekler LC/MS cihazına verildi.



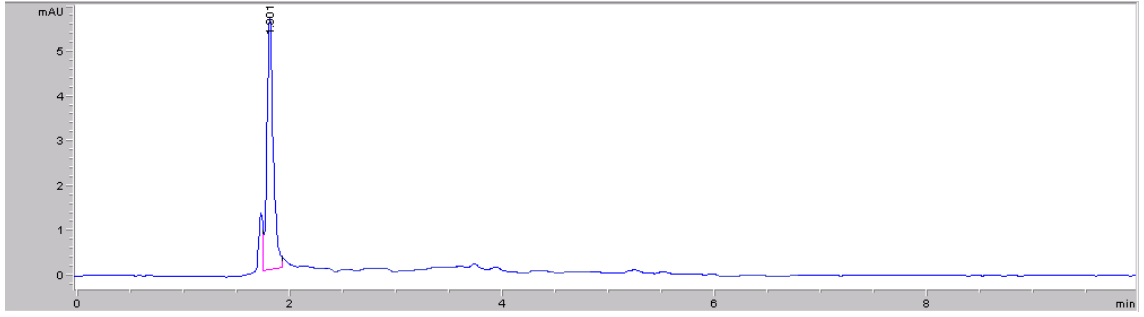
Şekil 6.1. BPA' nın %1 Mn katkılanmış TiO₂ ile 60 dk karanlıkta bekletildikten sonra elde edilen HPLC kromatogramı

Yukarıdaki kromatogramda ışınlama yapılmayan BPA' nın piki belirgin bir şekilde görülmektedir. Daha sonra UV bölgede 240 dk ışınlama yapılarak aynı örnek HPLC' ye verilmiş ve aşağıdaki kromatogram elde edilmiştir.



Şekil 6.2. BPA' nın UV bölgede %1 Mn katkılanmış TiO_2 ile 240 dk ışınılandıktan sonraki HPLC kromatogramı

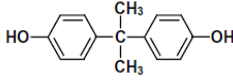
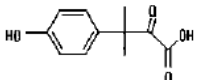
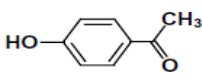
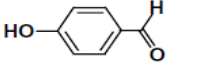
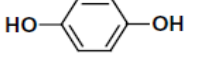
Şekil 6.2' den de görüldüğü gibi BPA' nın piki neredeyse tamamen yok olmuştur. Oluşan yeni piklerin ne olduğunu bulmak amacıyla % 0.15 katalizör içeren sol 240 dk ışınlanmış ve bu yeni piklerin TiO_2 ' den kaynaklandığı ve BPA ile ilgili olmadığı görüldü.



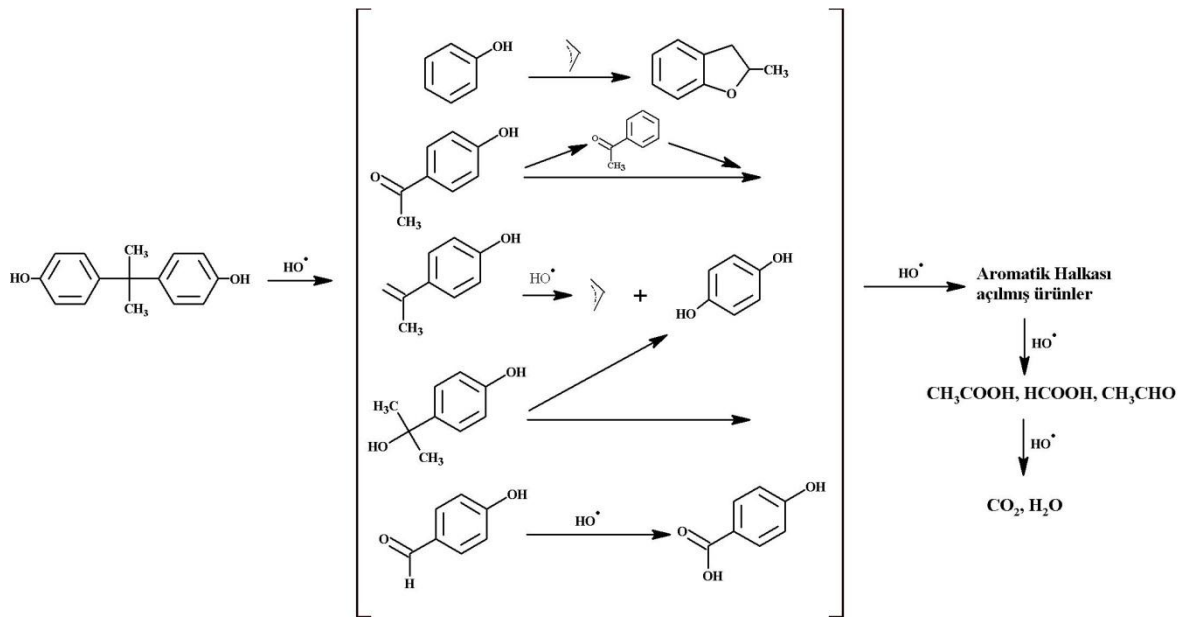
Şekil 6.3. % 0.15 katalizörün 240 dk ışınılandıktan sonraki HPLC kromatogramı

Yapılan HPLC ölçümleri sonrasında BPA' nın hem UV hemde görünür bölgede neredeyse tamamen giderildiği görüldü. BPA' nın parçalanma ürünlerini tanımlamak amacıyla LC/MS cihazında m/z oranı 100-240 arasında tarama yapıldı. Elde edilen LC/MS kromatogramları ile BPA' nın literatürdeki parçalanma ürünleri karşılaştırıldı.

Tablo 6.3. Bisphenol-A' nın parçalanma ürünleri

m/z	Açık formül	UIPAC ismi	Kaynak
228		2,2-bis(4-hidroksifenil)propan (BPA)	86
208		4-hidroksifenil	85
136		<i>p</i> -Hidroksiasetofenon	86
122		<i>p</i> -Hidroksibenzaldehit	86
110		<i>p</i> -Hidroksikinon	86

Sonuç olarak sol-jel yöntemiyle sentezlediğimiz katalizörün yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hem UV hem de visible bölgede aktivite gösterdiği ve dirençli bir organik kirlilik olan Bisphenol-A' yı parçalamakta oldukça etkin olduğu UV-Vis, TOC ve kromatografik ölçümlerden açıkça görülmektedir. Ancak yapılan HPLC ve LC/MS analizlerinden Bisfenol-A' nın tamamen giderildiği fakat parçalanma sonrası çok az da olsa küçük ortam ara ürünlerine dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 6.4. Bisfenol-A' nın tahmin edilen fotokatalitik yıkım süreci

7.KAYNAKLAR

- [1] S.Chiron, A.R. Fernandez-Alba, A.Rodriguez, *Pesticide chemical oxidation processes: an analytical approach*, **Trends in Analytical Chemistry**, 16,9,(1997) 518-527.
- [2] H.D.Burrows, M. L.Canle, J.A.Santaballa, S.Steenken, *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*, **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology** 67 (2002) 71-108.
- [3] G.Wang, F.Wu, X. Zhang, M Luo, N Deng, *Enhanced TiO₂ photocatalytic degradation of bisphenol A by β -cyclodextrin in suspended solutions*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 179 (2006) 49-56.
- [4] S.Malto, P.Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J.Blanco, W.Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, **Catalysis Today**, 147 (2009) 1-59.
- [5] S.Devipriya, S.Yesodharan, *Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water*, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 86 (2005) 309-348.
- [6] M.S. El-Shahawi and A. Hamza, *An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants*, **Talanta**, 80 (2010) 1587–1597.
- [7] T.Nakashima, Y. Ohko,, D.A.Tryk, A.Fujishima,, *Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO₂ photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 151 (2002) 207-212.
- [8] M. LeDoux, *Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades*, **Journal of Chromatography A**, 1218 (2011) 1021–1036.
- [9] G. C. Harding, R. J. LeBlanc, W. P. Vass, R. F. Addison and B. T. Hargrave, *Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine pelagic food web, based on a seasonal study in the southern Gulf of St. Lawrence, 1976-1977*, **Marine Chemistry** 56 (1997) 145-179.
- [10] C. Yin Kuo and C. Hsin Wu, *Photocatalytic degradation of bisphenol A in a visible light/TiO₂ system*, **Desalination**, 256 (2010) 37-42.
- [11] A. Ballesteros-Gomez, S. Rubio, *Analytical methods for the determination of bisphenol A in food*, **Journal of Chromatography A**, 1216 (2009) 449–469.
- [12] T.Nakashima, Y. Ohko,, D.A.Tryk, A.Fujishima,, *Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO₂ photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 151 (2002) 207-212.
- [13] A. Ballesteros-Gomez, S. Rubio, *Analytical methods for the determination of bisphenol A in food*, **Journal of Chromatography A**, 1216 (2009) 449–469.
- [14] S. Güneysu “ *Zeytinyağı endüstrisinde atıksularının farklı yöntemlerle arıtılmasının araştırılması* ” Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Türkiye, 2009.

- [15] M. Goel and C. Ferronato, *The remediation of waste water containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment*, **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, 98(2010) 1-6.
- [16] F. Renault, B. Sancey, P.-M. Badot, G. Crini, *Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach*, **European Polymer Journal** 45 (2009) 1337–1348.
- [17] S.Chiron, A.Fernandez-Alba, A.Rodriguez, E. Garcia-Calvo, *Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art*, **Wat. Res.**, 34, 2 (2000) 366-377.
- [18] E. Çakır “ *Disinfection and oxidation of Paşaköy advanced biological treatment plant effluent by advanced oxidation techniques*” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Türkiye, 2010.
- [19] G. Tezcanlı Güler “ *Degradability of synthetic dyestuff by acoustic cavitation : impacts of system conditions and physical/chemical agents* ” Doktora tezi, Bogaziçi Üniversitesi Türkiye, 2003.
- [20] J. Yang J. Dai, J. Li, *Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO₂ with highly visible light activity*,
- [21] Q.R. Deng and X.H. Xia, *Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity*, **Materials Letters**, 65 (2011) 2051–2054.
- [22] M.Bellardita, M.Addamo, A.Di Paola, L.Palmisano, *Photocatalytic behavior of metal-loaded TiO₂ aqueous dispersions and films*, **Chemical Physics**, 339 (2007) 94-103.
- [23] H. Kato and A. Kudo, *Visible –Light response and Photocatalytic activities of TiO₂ and Sr-TiO₃*, **Journal of Physical Chemistry B**, 106 (2002) 5029-5034.
- [24] X. Chen and S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and applications*, **Chem. Rev** 107 (2007) 2891-2959.
- [25] R. Daghrir, P. Drogui and D. Robert, *Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 238 (2012) 41-52.
- [26] W.Ho, C.J.Yu, S.Lee, *Low- temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity*, **Journal of Solid State Chemistry**, 179 (2006) 1171-1176.
- [27] S. Kaneco, M. A. Rahmana, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta, *Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 163 (2004) 419–424.
- [28] F.Sayıllan, *Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi*, (Doktora tezi), **İnönü Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü., Kimya Anabilimdalı**, Malatya, (2007)
- [29] X. Chen and S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and applications*, **Chem. Rev** 107 (2007) 2891-2959.
- [30] M. Asilturk, F.Sayıllan, S.Erdemoğlu, M.Akarsu, H.Sayıllan, M. Erdemoğlu, E. Arpaç. *Characterization of The Hydrothermally Synthesized Nano-TiO₂ Crystallite and The Photocatalytic Degradation of Rhodamine B*”, **J Hazardous Mater.**, 129(1-3) (2006) 164-170.

- [31] J.M.E. Matos, F.M. Anjos Júnior, L.S. Cavalcante, V. Santos, *Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO₂ nanopowders at low temperature*, **Materials Chemistry and Physics**, 117 (2009) 455–459.
- [32] Y. Nian Tan and C. Leng Wong, *An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-doped-TiO₂ in the degradation of Organic Pollutants*, **Materials Science**, (2011) 1-13.
- [33] S. Erdemoğlu and S. Karaaslan, *Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS*, **Journal of Hazardous Materials** 155 (2008) 496-476.
- [34] S. Kaneco and M. Arifur Rahman, *Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide*, **Journal of Photochemistry and Photobiology**, 163 (2004) 419-424.
- [35] B. Li and X. Wang, *Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder*, **Materials Chemistry and Physics**, 78 (2002) 184–188.
- [36] Ö. Barlay Ergü “ *Sol-jel yöntemiyle farklı asit oranlarında alümina-zirkonya kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu*” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [37] D. Metinyurt “ *Salisilik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak 4-nitrofenolün heterojen fotokatalitik degradasyonu*” Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye, 2011.
- [38] P. Atillasoy “ *Yük boşalımı tekniğiyle hazırlanan akıllı jel materyallerinin karakterizasyonu*” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [39] A. Kambur “ *Nano boyutlu metal oksit katalizörlerinin hazırlanması ve fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi*” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Türkiye, 2010.
- [40] O. Avcıata “ *Nano tozların sentezi ve karakterizasyonu*” Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye, 2009.
- [41] F.A. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1997, 481-500.
- [42] S. Sever “ *İkili Ametal katkılı görülmüş ışık duyarlı TiO₂ fotokatalizörlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesi*” Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye, 2011.
- [43] [D.A. Skoog, F.J. Holler, A. Nieman, *Principle of Instrumental Analysis*, Saunders Publishing, Philadelphia, 1998, 729.
- [44] L.R. Snyder, J.L. Glacjch, J.J. Kirkland, *Practical HPLC method development*, John Wiley & Sons, (1988) ISBN 0-471-62782-8, 1-13.
- [45] J.H Knox, and B. Kauer, *High Performance Liquid Chromatography*, Brown. P.R. and Hartwick, R.A. Eds.; Wiley Interscience, New York, (1989), Chapter 4.
- [46] P. Brown, K. DeAntonis, *High Performance Liquid Chromatography*, University of Rhode Island Department of Chemistry.

- [47] R.P.W. Scott, *Liquid Chromatographic Detectors*, Amsterdam, Elsevier, 1986.
- [48] E.S. Yeung and R.E. Synovec, **Anal. Chem.**, 1986, 58, 1237A.108.
- [49] C.A. Dorschel, J.L. Ekmanis, J.E. Oberholtzer, F.V. Jr. Warren, B.A. Bidlingmeyer, **Analytical Chemistry**, 1989, Vol. 61, pp. 952.
- [50] İstanbul Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Kromatografik Analiz Lab. Çalışma Notları, 2004
- [51] G. Visco, L. Campanella, V. Nobili, *Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements*, **Microchemical Journal**, 79 (2005) 185– 191.
- [52] S. Sakarya ‘ ‘ Film kaplı finasterit tabletleri’nde safsızlık metodunun analitik validasyonu’ ’ Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Türkiye, 2005.
- [53] L. G. Devi and N. Kottam, *Preparation and Characterization of Mn-Doped Titanates with a Bicrystalline Framework: Correlation of the Crystallite Size with the Synergistic Effect on the Photocatalytic Activity*, **J. Phys. Chem. C**, 113(2009), 15593–15601.
- [54] V.D. Binasa and K. Sambani, *Synthesis and photocatalytic activity of Mn doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light*, **Applied Catalysis B: Environmental**, 113– 114 (2012) 79– 86.
- [55] V. C. Papadimitriou and V. G. Stefanopoulos, *Determination of photo-catalytic activity of un-doped and Mn-doped TiO₂ anatase powders on acetaldehyde under UV and visible light*, **Thin Solid Films**, 520 (2011) 1195–1201.
- [56] R. Chauhan and A. Kumar, *Structural and photocatalytic studies of Mn doped TiO₂ nanoparticles*, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 98 (2012) 256–264.
- [57] L. Gomathi Devi and Nagaraju Kottam, *Enhanced photocatalytic activity of transition metal ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/solar light*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 328 (2010) 44–52.
- [58] I. Othmana, and R.M. Mohamedb, F.M. Ibrahim, *Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO₂*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 189 (2007) 80–85.
- [59] K. Duan and X.Tang, *Rare earth oxide modified Cu-Mn compounds supported on TiO₂ catalysts for low temperature selective catalytic oxidation of ammonia and in lean oxygen*, **Journal of earths**, Vol. 28, Spec. Issue, Dec. 2010, p. 338.
- [60] C. Cacho, O. Geissa, *Studies on photo-induced NO removal by Mn-doped TiO₂ under indoor-like illumination conditions*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 222 (2011) 304– 306.
- [61] G. Shao, *Red Shift in Manganese- and Iron-Doped TiO₂: A DFT+U Analysis*, **J. Phys. Chem. C** 113 (2009), 6800–6808.
- [62] N. Venkatachalam and M. Palanichamy, *Alkaline earth metal doped nanoporous TiO₂ for enhanced photocatalytic mineralisation of bisphenol-A*, **Catalysis Communications**, 8 (2007) 1088–1093.

- [63] J. Yang and J. Dai, *Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO₂ with highly visible light activity*, **Applied Surface Science**, 257 (2011) 8965–8973.
- [64] M. Xiaoying and Z. Guangming, *Characteristics of BPA removal from water by PACl-Al₁₃ in coagulation process*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 337 (2009) 408–413.
- [65] J. Zhang and Q. Li, *Electrochemically monitoring the removal of bisphenol A based on its anodic deposition at an ITO electrode*, **Sensors and Actuators B**, 160 (2011) 784–790.
- [66] H. Yin and L. Cui, *Amperometric determination of bisphenol A in milk using PAMAM-Fe₃O₄ modified glassy carbon electrode*, **Food Chemistry**, 125 (2011) 1097–1103.
- [67] Y. Dong and D. Wu, *Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 348 (2010) 585–590.
- [68] C. Pétrier, R. Torres-Palma, *Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions*, **Ultrasonics Sonochemistry**, 17 (2010) 111–115.
- [69] D.P. Mohapatra and S.K. Brar, *Concomitant degradation of bisphenol A during ultrasonication and Fenton oxidation and production of biofertilizer from wastewater sludge*, **Ultrasonics Sonochemistry**, 18 (2011) 1018–1027.
- [70] I. Bautista-Toledo and M. A. Ferrero - Garcia, *Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry*, **Environmental Science and Technology**, 39 (2005), 6246–6250.
- [71] Y. Ji Xuan and Y. Endo, *Oxidative Degradation of Bisphenol A by Crude Enzyme Prepared from Potato*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50 (2002) 6575–6578.
- [72] H. Maruyama and H. Seki, *Removal of Bisphenol A and Diethyl Phthalate from Aqueous Phases by Ultrasonic Atomization*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45(2006), 6383–6386.
- [73] E. J. Rosenfeldt and K. G. Linden, *Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes*, **Environ. Sci. Technol.**, 38(2004), 5476–5483.
- [74] R. Torres and C. Peatrier, *Bisphenol A Mineralization by Integrated Ultrasound-UV-Iron (II) Treatment*, **Environ. Sci. Technol.**, 41 (2007), 297–302.
- [75] J. Xu and L. Wang, *Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption*, **Langmuir**, 28 (2012), 8418–8425.
- [76] C. Wang and H. Zhang, *Degradation and Mineralization of Bisphenol A by Mesoporous Bi₂WO₆ under Simulated Solar Light Irradiation*, **Environ. Sci. Technol.**, 44(2010), 6843–6848.
- [77] S. Rodriguez-Mozaz, M. J. López de Alda, D. Barceló, *Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction–liquid chromatography–mass spectrometry*, **Journal of Chromatography A**, 1045 (2004) 85–92.
- [78] R. Wang, D. Ren, *Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR)*, **Journal of Hazardous Materials**, 169 (2009) 926–932.
- [79] B. Gao, T. M. Lim, *Zr-doped TiO₂ for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A*, **Applied Catalysis A: General**, 375 (2010) 107–115.

- [80] N. Watanabe and S. Horikoshi, *Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces*, **Chemosphere**, 52 (2003) 851–859.
- [81] X. Wang and T. Lim, *Solvothermal synthesis of C–N codoped TiO₂ and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor*, **Applied Catalysis B: Environmental**, 100 (2010) 355–364.
- [82] G. Wang and F. Wu, *Enhanced TiO₂ photocatalytic degradation of bisphenol A by cyclodextrin in suspended solutions*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 179 (2006) 49–56.
- [83] P. Yap and T. Lim, *Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂/AC composite for the adsorption–photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light*, **Catalysis Today**, 151 (2010) 8–13.
- [84] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 9 (2008) 1–12.
- [85] Y. Ohko and I. Ando, *Degradation of Bisphenol A in water by TiO₂ Photocatalyst*, **Environ. Sci. Technol.**, 35 (2001) 2365–2368.
- [86] S. Fukahiro and H. Ichiura, *Capturing of Bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂-zeolite sheets*, **Applied Catalysis B: Environmental**, 46 (2003) 453–462.
- [87] R. Dagherir, P. Drogui and D. Robert, *Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 238 (2012) 41–52.
- [88] G. C. Harding, R. J. LeBlanc, W. P. Vass, R. F. Addison and B. T. Hargrave, *Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine pelagic food web, based on a seasonal study in the southern Gulf of St. Lawrence, 1976–1977*, **Marine Chemistry** 56 (1997) 145–179.
- [89] T. J. Kemp and R. A. McIntyre, *Influence of transition metal doped titanium (IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene*, **Polymer Degradation and Stability**, 91 (2006) 3010–3019.
- [90] U. I. Gaya, A. H. A., *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide*, **Journal of photochemistry and Photobiology**, 9 (2008) 1–12.

ÖZGEÇMİŞ

Taşkın MUMCU, 15.10.1984 tarihinde MALATYA' da doğdu. 2009 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2010 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

e-posta adresi : taskinmumcu@gmail.com

