

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN KÜKÜRT KATKILANMIŞ NANO
TiO₂ ile FOTOKATALİTİK PARÇALANMASININ HPLC ve LC-MS ile
İZLENMESİ

Ayla KAÇMAZ

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

TEMMUZ 2016

Tezin Başlığı : Bazı Tekstil Boyar Maddelerinin Kükürt Katkılanmış Nano TiO₂ ile Fotokatalitik Parçalanmasının HPLC ve LC-MS ile İzlenmesi

Tezi Hazırlayan : Ayla KAÇMAZ

Sınav Tarihi : 29.07.2016

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

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU**
İnönü Üniversitesi

: **Prof. Dr. Ayten ATEŞ**
Cumhuriyet Üniversitesi

: **Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL**
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “**Bazı tekstil boyar maddelerinin kükürt katkılanmış nano TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasının HPLC ve LC/MS ile izlenmesi**” 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.

Ayla KAÇMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN KÜKÜRT KATKILANMIŞ NANO
TiO₂ ile FOTOKATALİTİK PARÇALANMASININ HPLC ve LC-MS ile
İZLENMESİ

Ayla KAÇMAZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

137 + xii sayfa

2016

Danışman: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Bu tez çalışmasında dirençli organik kirlilikler arasında olan ve diazo gruplarına sahip Reactive Black 5 (RB 5) ve Reactive Red 120 (RR 120) tekstil boyar maddelerinin, katalizör olarak S katkılanmış nano TiO₂ varlığında UV ışık ve görünür ışık altında fotokatalitik parçalanma koşulları araştırıldı. Bu boyar maddelerin, çevreye salınımı renklenmeden dolayı istenmez ve bunların toksik parçalanma ürünleri, mutajenik olabilir. Reflux yöntemle sentezlenen S katkılanmış nano TiO₂ XRD, SEM, XRF, UV-vis/DRS ve partikül boyut dağılım analizi ile karakterize edilmiştir. Fotokatalitik parçalanma koşulları her iki boya için de katalizör miktarı, ışınlama süresi, kirlilik derişimi, ortam pH'si, organik matriks ve katyon/anyon etkisi gibi parametreler kullanılarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda RB 5 ve RR 120'nin S katkılanmış TiO₂ varlığındaki fotokatalitik parçalanma oranları UV/vis spektrofotometre, TOC ve HPLC analizleri ile belirlendi. RB 5, S-TiO₂ ile UV ışık altında 60 dk'da; görünür ışık altında ise 100 dk'da % 95'in üzerinde parçalanırken; RR 120, aynı katalizörle UV ışık altında 100 dk'da, görünür ışık altında ise 150 dk'da % 95'in üzerinde parçalanmaktadır. Fotokatalitik parçalanma işlemi sırasında oluşabilecek ortam ara ürünleri HPLC ve LC/MS ile izlenerek parçalanma mekanizması bulunmaya çalışılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Reactive Black 5, Reactive Red 120, S katkılı nano TiO₂, HPLC, LC/MS

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

**MONITORING with HPLC and LC/MS of PHOTOCATALYTIC DEGRADATION
by S DOPED NANO TiO₂ of SOME TEXTILE DYESTUFFS**

Ayla KAÇMAZ

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

137 + xii pages

2016

Supervisor: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

In this thesis, photocatalytic degradation conditions of textile dyestuffs such as Reactive Black 5 (RB 5) and Reactive Red 120 (RR 120) with diazo groups, which are categorized, therefore, as persistent organic pollutants were investigated by using S-doped nano-TiO₂, as catalyst (S-TiO₂) under visible light. Release of these compounds into the environment is unwanted because of coloring effect and their toxic breakdown products might be mutagenic. S-doped Nano-TiO₂ synthesized through the reflux method was characterized using XRD, SEM, XRF, UV-vis/DRS and particle size distribution analysis. Photocatalytic degradation conditions for both of the dyes were determined by investigating the parameters such as amount of the catalyst, irradiation time, pH of the medium, pollutant concentration, organic matrix and anion/cation effect. Photocatalytic degradation ratios of RB 5 and RR 120 in the catalysis of S-doped nano-TiO₂ were determined at optimum conditions, by using UV/vis spectrophotometer, Total Organic Carbon (TOC) and HPLC analyses. While RB 5 was degraded more than 95 % by S-TiO₂ under UV light in 60 min and under visible light in 100 min, RR 120 was degraded more than 95 % under UV light in 100 min and under visible light in 150 min with the same catalyst. Degradation mechanism was tried to be determined by means of monitoring by HPLC and LC/MS by-products or intermediates that can occur during the photocatalytic degradation process.

KEY WORDS: Reactive black 5, Reactive red 120, S doped nano TiO₂, HPLC, LC/MS

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐması sűresince rehberliĐi, danıŐmanlıĐı, ngrűsű ve teŐviĐi için Prof. Dr. Sema ERDEMOĐLU'na teŐekkűr ederim.

YaŐamım boyunca sonsuz desteĐini esirgemeyen aileme teŐekkűr ederim; onların sevgi ve desteĐi olmadan hedeflerimi gerçekleŐtirmem műmkűn olmazdı.

Samimi, keyifli, eŐsiz bir çalıŐma ortamıyla beni destekleyen deĐerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa Sinan KAYNAK'a teŐekkűr ederim.

Her an sevgi, destek, gűven ve dostluĐunu hissettiĐim deĐerli çalıŐma arkadaşlarım, Emrah AKGEYİK, Ali LEKİ, AyŐe GRGE, Azize DEMİRPOLAT, Emel KARAASLANOĐLU, Esra PORGALI, Fatma BAHŐİ, Hatice aĐlar YILMAZ, İrfan BAHŐİ, İsmet GŪRHAN, Mehmet AKGŪL, Műge ATEŐ, Naile ZTŪRK, TaŐkın MUMCU ve Zeynep ÖZDEMİR'e özel olarak teŐekkűr ederim.

ÇalıŐmalarımıza 111T124 nolu proje ile destek saĐlayan TŪBİTAK'a ve ayrıca 2013/40 numaralı proje ile maddi destek saĐlayan İnnű Ūniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri Birimi'ne teŐekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tez Çalışmasının Amacı.....	5
1.2. Kapsam ve Yöntem.....	5
1.3. Literatür Özeti.....	6
1.3.1. S katkılı TiO ₂ ile ilgili kaynak özetleri.....	6
1.3.2. Reactive Black 5 ile ilgili kaynak özetleri.....	8
1.3.3. Reactive Red 120 ile ilgili kaynak özetleri.....	10
2. KURAMSAL TEMELLER.....	19
2.1. Boyar Maddeler.....	19
2.1.1. Boyar maddenin tanımı	
2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması ve genel kullanım alanları.....	19
2.2. Tekstil Atık Suları.....	24
2.3. Tekstil Atıksularındaki Kirleticilerin Giderim Yöntemleri.....	25
2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	28
2.4.1. Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....	28
2.4.2. Sonokimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....	30
2.4.3. Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....	30
2.4.4. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....	31
2.5. TiO ₂ 'in Fotokatalitik Aktivitesini Etkileyen Faktörler.....	38
2.6. Fotokatalitik Çalışmayı Etkileyen Çalışma Faktörleri.....	40
2.7. Nano TiO ₂ Sentezinde Kullanılan Yöntemler.....	42
2.8. Sentezlenen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler.....	44
2.9. Boyar Maddelerin Fotokatalitik Parçalanma Süreçlerinin İzlenmesinde Kullanılan Analitik Teknikler.....	50

2.10.	Analitik Yöntemlerin Validasyon Parametreleri.....	57
3.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	60
3.1.	Materyal.....	60
3.1.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktifler.....	62
3.1.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	65
3.1.3.	Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan ışınlama çözeltisi.....	66
3.2.	Yöntem.....	67
3.2.1.	Reflux yöntem ile Skatkılı nano-TiO ₂ katalizörünün sentezi.....	67
3.2.2.	Sentezlenen fotokatalizörün, Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 üzerinde fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesine ilişkin uygulamalar....	68
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	72
4.1.	Sentezlenen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonuna İlişkin Araştırma Bulguları.....	72
4.2.	Sentezlenen Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Aktivitelerine İlişkin Araştırma Bulguları.....	80
4.2.1.	RB 5'in UV ışık altında fotokatalitik parçalanmasına ilişkin araştırma bulguları.....	80
4.2.2.	RB 5'in Degussa P25, TiO ₂ ve S-TiO ₂ ile UV ve görünür ışık altında fotokatalitik parçalanmasının karşılaştırılması.....	92
4.2.3.	RB 5'in S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanma sürecinin kromatografik izlenmesi.....	93
4.2.4.	RR 120'nin UV ışık altında fotokatalizine ilişkin araştırma bulguları....	102
4.2.5.	RR 120'nin görünür ışık altında fotokatalitik parçalanmasına ilişkin araştırma bulguları.....	110
4.2.6.	Reactive Red 120'nin Degussa P25, TiO ₂ ve S-TiO ₂ ile UV ve görünür ışık altında fotokatalitik parçalanmasının karşılaştırılması.....	112
4.2.7.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanma sürecinin kromatografik izlenmesi.....	113
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	122
6.	KAYNAKLAR.....	132
	Özgeçmiş.....	137

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Dayanıklı organik kirleticilerin ekosisteme etkileri.....	2
Şekil 2.1.	TiO ₂ fotokatalizörünün çalışma mekanizmasını gösteren şematik diyagram.....	34
Şekil 2.2.	Görünür ışık altında katkılama ile indüklenen TiO ₂ ara bant bölgeleri.....	39
Şekil 3.1.	Işınlamanın yapıldığı solar box (A) ve çözeltilerin bulunduğu üzeri kapaklı şeffaf, bölmeli polistiren çözelti kabı (B).....	66
Şekil 3.2.	Reflux yöntemle S-TiO ₂ 'nin sentez şeması.....	67
Şekil 4.1.	Saf TiO ₂ ve nominal %1S katkılı TiO ₂ 'ye ait XRD spektrumları.....	72
Şekil 4.2.	Saf TiO ₂ partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu.....	73
Şekil 4.3.	Nominal %1 S katkılı TiO ₂ partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu.....	74
Şekil 4.4.	Farklı oranlarda S katkılanan TiO ₂ fotokatalizörlerinin UV-vis/DRS spektrumu.....	76
Şekil 4.5.	Saf TiO ₂ ve S katkılı TiO ₂ fotokatalizörlerine ait partikül boyut dağılımı grafiği.....	78
Şekil 4.6.	RB 5'in UV/vis spektrofotometre ile oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	80
Şekil 4.7.	RB 5'in S-TiO ₂ yüzeyine adsorpsiyon grafiği.....	83
Şekil 4.8.	Fotokatalitik parçalanmaya katalizör miktarının etkisi.....	83
Şekil 4.9.	a) RB 5'in ışınlama süresiyle değişen fotokatalitik parçalanma eğrisi b) RB 5'in fotokatalitik parçalanmasına ışınlama süresinin etkisi.....	85
Şekil 4.10.	Işınlama sürelerine bağlı olarak RB 5'in fotokatalitik Parçalanmasına ait spektrum.....	85
Şekil 4.11.	a) Işınlama öncesi, b) 60 dk fotokatalitik parçalanma sonrası RB 5 çözeltilerinin görüntüsü.....	85
Şekil 4.12.	Fotokatalitik parçalanmaya RB5 derişiminin etkisi.....	86
Şekil 4.13.	pH etkisi.....	87
Şekil 4.14.	RB 5'in S-TiO ₂ ile zamana bağlı fotokatalitik parçalanma grafiği.....	90

Şekil 4.15.	RB 5'in S-TiO ₂ ile görünür bölge ışık altında parçalanma oranları.....	91
Şekil 4.16.	RB5'in HPLC'de oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	94
Şekil 4.17.	RB 5'in S-TiO ₂ ile UV ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranlarına ilişkin grafik.....	95
Şekil 4.18.	RB 5'in S-TiO ₂ ile görünür ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranlarına ilişkin grafik.....	96
Şekil 4.19.	RB 5'in S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin HPLC kromatogramları.....	99
Şekil 4.20.	RB5'in S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin LC/MS kromatogramları.....	101
Şekil 4.21.	RR 120'nin S-TiO ₂ yüzeyine adsorpsiyon grafiği.....	103
Şekil 4.22.	Fotokatalitik parçalanmaya katalizör miktarının etkisi.....	104
Şekil 4.23.	a) RR120'nin ışınlama süresiyle değişen fotokatalitik parçalanma eğrisi b) RR120'nin fotokatalitik parçalanmasına ışınlama süresinin etkisi.....	105
Şekil 4.24.	Işınlama sürelerine bağlı olarak RR 120'nin fotokatalitik parçalanmasına ait spektrum.....	106
Şekil 4.25.	(a) Işınlama öncesi, b) 100 dk fotokatalitik parçalanma sonrası RR 120 çözeltilerinin görüntüsü.....	106
Şekil 4.26.	Fotokatalitik parçalanmaya RR 120 derişiminin etkisi.....	107
Şekil 4.27.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına pH etkisi..	108
Şekil 4.28.	RR 120'nin görünür bölgede fotokatalitik parçalanmasına ışınlama süresinin etkisi.....	111
Şekil 4.29.	RR 120'nin HPLC'de oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	114
Şekil 4.30.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile zamana bağlı, HPLC ile bulunan parçalanma oranları.....	115
Şekil 4.31.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile zamana bağlı, HPLC ile bulunan parçalanma oranları.....	116
Şekil 4.32.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin HPLC kromatogramları.....	119

Şekil 4.33.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin LC/MS kromatogramları.....	121
Şekil 5.1.	RB 5'in LC/MS sonuçlarına göre olası parçalanma mekanizması.....	128
Şekil 5.2.	RR 120'nin LC/MS sonuçlarına göre olası parçalanma mekanizması.....	130

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	S katkılı TiO ₂ 'ye ait literatür özeti.....	13
Çizelge 1.2.	RB 5'e ait literatür özeti.....	15
Çizelge 1.3.	RR 120'ye ait literatür özeti.....	17
Çizelge 2.1.	Tekstil atık sularının arıtımında kullanılan yöntemler.....	26
Çizelge 2.2.	Geleneksel ve fotokatalitik su arıtma tekniklerinin karşılaştırılması.....	27
Çizelge 2.3.	TiO ₂ 'nin genel fotokatalitik mekanizması.....	35
Çizelge 3.1.	Kullanılan kimyasallar.....	62
Çizelge 3.2.	Reactive Black 5 tekstil boyar maddesinin özellikleri.....	63
Çizelge 3.3.	Reactive Red 120 tekstil boyar maddesinin özellikleri.....	64
Çizelge 3.4.	Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.....	65
Çizelge 3.5.	Fotokatalitik parçalanma sürecinde boyar maddelere uygulanan işlemler.....	69
Çizelge 3.6.	RB 5 ve RR 120'nin S-TiO ₂ ile optimum fotokatalitik parçalanmasının belirlenmesinde uygulanan parametreler ve bulunan optimum değerler.....	70
Çizelge 4.1.	XRF analiz ölçüm koşulları.....	75
Çizelge 4.2.	Saf TiO ₂ ve S-TiO ₂ fotokatalizörlerine ait XRF sonuçları.....	75
Çizelge 4.3.	Saf TiO ₂ ve S-TiO ₂ fotokatalizörlerinin yüzey alanları.....	76
Çizelge 4.4.	Sentezlenen katalizörlerin bant-boşuk enerjileri.....	77
Çizelge 4.5.	Sentezlenen katalizörlerin 0.1 M KCl içersinde disperse edilerek ölçülen pH ve Zeta Potansiyel değerleri.....	78
Çizelge 4.6.	RB 5'in standart çözeltileri ve absorpsiyon değerleri	80
Çizelge 4.7.	UV/vis spektrofotometrede RB 5'e ait LOD ve LOQ değerleri...	81
Çizelge 4.8.	RB 5'e ait fotoliz sonuçları.....	82
Çizelge 4.9.	RB 5 ve RR 120'nin parçalanma parametrelerinin tayini.....	82
Çizelge 4.10.	RB 5' in S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına katalizör oranının etkisi.....	83
Çizelge 4.11.	RB 5' in S-TiO ₂ ile fotokatalizine ışınlama süresinin etkisi.....	84
Çizelge 4.12.	S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmaya RB 5 derişiminin etkisi...	86
Çizelge 4.13.	RB 5 çözeltisi ve S-TiO ₂ sulu disperse ortamının orjinal pH'si.....	87

Çizelge 4.14.	Reactive Black 5'in S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına pH etkisi.....	87
Çizelge 4.15.	RB 5'in S-TiO ₂ ile parçalanmasına organik matriks etkisi.....	88
Çizelge 4.16.	RB 5'in S-TiO ₂ ile parçalanmasına anyon/katyon etkisi.....	89
Çizelge 4.17.	RB5'in S-TiO ₂ ile TOC içeriğine parçalanma oranları.....	90
Çizelge 4.18.	RB 5'in S-TiO ₂ ile görünür bölge ışık altında parçalanma oranları.....	91
Çizelge 4.19.	RB 5'in farklı katalizörlerle UV ışık altında parçalanma oranları.....	92
Çizelge 4.20.	RB 5'in farklı katalizörlerle görünür ışık altında parçalanma oranları.....	92
Çizelge 4.21.	RB 5 için HPLC ve LC/MS analiz koşulları.....	93
Çizelge 4.22.	RB 5 için HPLC LOD ve LOQ değerleri.....	94
Çizelge 4.23.	RB 5'in S-TiO ₂ ile UV ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranları.....	95
Çizelge 4.24.	RB 5'in S-TiO ₂ ile UV ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranları.....	96
Çizelge 4.25.	RR120'ye ait fotoliz sonuçları.....	102
Çizelge 4.26.	RR 120'in S-TiO ₂ yüzeyine adsorpsiyon oranı.....	103
Çizelge 4.27.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına katalizör oranının etkisi.....	104
Çizelge 4.28.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile fotokatalizine ışınlama süresinin etkisi...	105
Çizelge 4.29.	S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmaya RR 120 derişiminin etkisi.....	107
Çizelge 4.30	RR 120 çözeltisi ve S-TiO ₂ sulu disperse ortamının orjinal pH'si.....	108
Çizelge 4.31.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına pH etkisi.....	108
Çizelge 4.32.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile parçalanmasına organik matriks etkisi....	109
Çizelge 4.33.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile fotokatalitik parçalanmasına anyon/katyon etkisi.....	110
Çizelge 4.34.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile görünür ışık altında parçalanma oranları.....	110

Çizelge 4.35	RR 120'nin farklı katalizörlerle UV ışık altında parçalanma oranları.....	112
Çizelge 4.36.	RR 120'nin farklı katalizörlerle görünür bölge ışık altında parçalanma oranları.....	112
Çizelge 4.37.	RR 120 için HPLC ve LC/MS analiz koşulları.....	113
Çizelge 4.38.	Reactive Red 120 için HPLC LOD ve LOQ değerleri.....	113
Çizelge 4.39.	RR 120'nin S-TiO ₂ ile UV ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranları.....	114
Çizelge 4.40.	RR120'nin S-TiO ₂ ile görünür ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranları.....	115
Çizelge 5.1.	Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon özellikleri.....	122
Çizelge 5.2.	S-TiO ₂ optimum fotokataliz koşulları.....	122
Çizelge 5.3.	RB 5'in parçalanma ürünleri.....	127
Çizelge 5.4.	RR 120'nin parçalanma ürünleri.....	129
Çizelge 5.5.	Optimum koşullarda RB 5'e ait fotokatalitik parçalanma oranları.....	131
Çizelge 5.6.	Optimum koşullarda RR 120'ye ait fotokatalitik parçalanma oranları.....	131

SİMGELER ve KISALTMALAR

·OH	Hidroksil radikali
BET	Brunauer-Emmett-Teller (Spesifik Yüzey Alanı Yöntemi)
e⁻	Elektron
EDX	Enerji Dağılımı X Işını Spektroskopisi
H₂O₂	Hidrojen peroksit
HO₂⁻	İyonik hidrojen peroksit
HO₂•	Perhidroksi radikali
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
LC/MS	Sıvı Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi
LOD	Minimum Tayin Limiti
LOQ	Minimum Ölçüm Limiti
O₂^{-•}	Süperoksit radikali
O₃	Ozon
R•	Karbon merkezli organik radikal
RB 5	Reactive Black 5
RR 120	Reactive Red 120
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TOC	Toplam Organik Karbon
UV-vis	Mor ötesi-görünür bölge
UV-Vis/DRS	Mor ötesi-görünür bölge/Difüz Yansıma Spektrometrisi
XPS	X Işınları Fotoelektron Spektrometrisi
XRD	X Işınları Toz Kırınımı
XRF	X Işınları Floresans Spektrometrisi

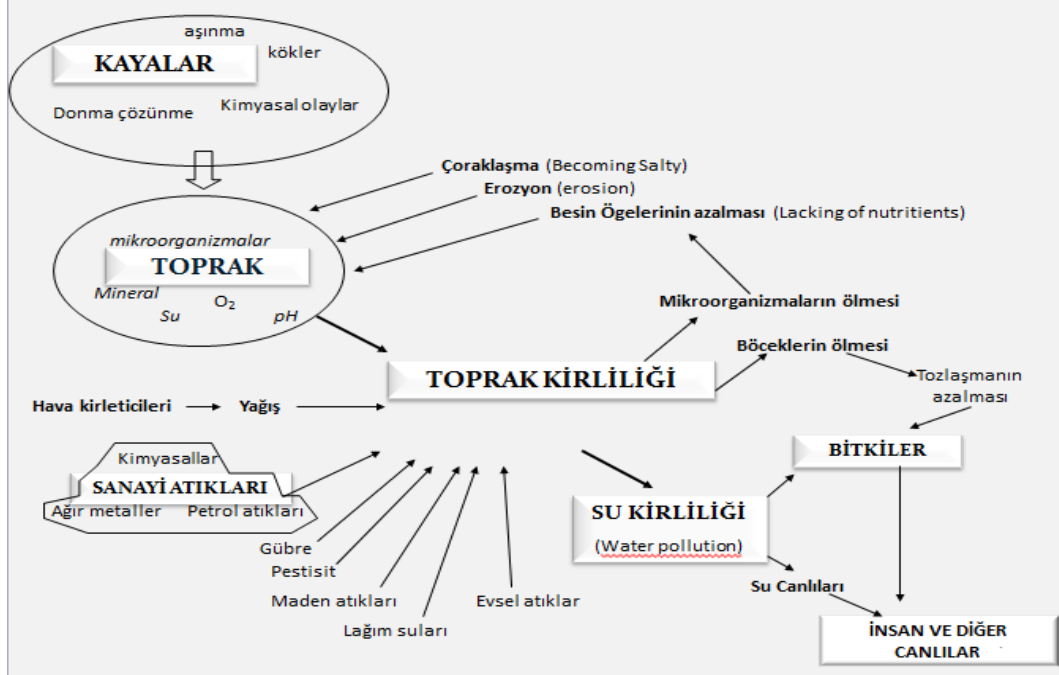
1. GİRİŞ

Yaşam için gerekli olan su yeryüzünde bolca bulunmasına rağmen, suların büyük bir kısmını denizler ve okyanusların tuzlu suları (toplam su miktarının % 97.2'si) ile buzullar (% 2.15) gibi insanlar tarafından doğrudan kullanılabilir olmayan su kaynakları oluşturmaktadır. Su toplam miktarının sadece % 0.65'i insanlar tarafından doğrudan kullanılabilir. Dahası suyun coğrafik açıdan dağılımı eşit değildir; bazı bölgeler çöl gibidir ve dünyanın en değerli ve en önemli doğal kaynağı olan su, çeşitli kirleticilerin tehdidi altındadır. 20. Yüzyılda dünya nüfusu üçe katlanırken yenilenebilir su kaynaklarının kullanımı altı kat artmıştır. Küresel nüfusun gelecek 50 yıl içinde % 40-50 oranında artması beklenmektedir. Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre 2015 yılında 6 kişiden biri, yani dünya nüfusunun % 17'si olan 1.1 milyar insan güvenli içme suyuna erişimden yoksundur. Dahası 2.6 milyar insan, yani dünya nüfusunun % 46'sı en temel hijyen imkanlarına sahip değildir.

Temiz içme suyu ve hijyen eksikliği sadece 149 ülkede 1.5 milyardan fazla insanı etkilemektedir, her gün yaklaşık 1000 çocuğun ölümüne sebep olmaktadır, dünya çapında 161 milyon çocuk üzerinde geri dönüşümsüz fiziksel ve bilişsel hasara sebep olmaktadır ve çocukların aileleri hastalığın, kirliliğin, kalıcı sefaletin sebebi olarak bu eksikliği göstermektedirler. Bu rakamların sadece çok kötü şartlarda yaşayan insanların durumunu temsil ettiğini belirtmek gerekir, gerçekte rakamlar çok daha yüksektir (Oturam ve Aaron, 2014; Teh ve Mohamed, 2011; WHO, 2015) Bu nedenle sadece istatistik ve rapor hazırlamak mevcut sorunların çözülmesi için yeterli değildir.

2009 yılında uluslararası anlaşma olarak imzalanan Stockholm Sözleşmesi ile dirençli organik kirleticilerin zehirli özelliklere sahip olduğu, doğada ayrışmaya karşı direnç gösterdikleri, biyolojik olarak birikim yaptıklarını, hava, su ve göçmen türler aracılığıyla uluslararası sınırların ötesine taşındıklarını ve karasal ve su ekosistemlerinde birikerek, salıverilme noktalarından çok uzaklarda birikim yaptıkları teşhis edilmiş ve başta gelişmekte olan ülkelerde olmak üzere, dirençli organik kirleticilere maruz kalmalardan kaynaklanan sağlık sorunlarının, özellikle kadınlar üzerindeki ve onlar aracılığıyla gelecek nesiller üzerindeki olumsuz etkilerinin bilincine varılmış, dünyanın çeşitli bölgelerinin ekosistemlerinin ve buralarda yaşayan yerli toplumların, kalıcı organik kirleticilerin biyo-büyütme özellikleri nedeniyle risk altında oldukları ve geleneksel gıdalarının kirlenmesinin bir

kamu sağlığı sorunu olduğu kabul edilmiştir (Stockholm Sözleşmesi, 2009). şekil 1.1.'de dirençli organik kirleticilerin ekosisteme etkileri kabaca görölmektedir.



şekil 1.1. Dirençli organik kirleticilerin ekosisteme etkileri

Henry ve Perkin, 1856'da Mauevin'de yanlışlıkla dünyanın ilk ticari sentetik boyasını keşfettiler. şu anda yaklaşık olarak 10.000 farklı boya ve pigment çeşitli endüstriler tarafından üretilmekte ve kullanılmaktadır. Dünya çapında her yıl 7×10^5 tonun üzerinde boya üretilmektedir. Boyalar tekstil endüstrisinin çeşitli dallarında önemli rol oynar; bu endüstride kullanılan, çoğunlukla sentetik boyalar iki kaynaktan elde edilirler ki bunlar; kömür katranı ve petrol bazlı ara ürünlerdir. Sentetik boyalar tekstil endüstrisi dışında kağıt, gıda teknolojisi, saç boyası, plastik, kozmetik, kauçuk, baskı, boya imalat, deri tabaklama endüstrisi gibi geniş kullanım alanına sahiptir. Çeşitli endüstrilerde kullanılan boyaların yarısından fazlası bir ya da daha çok azo bağlarla (-N=N-) karakterize edilen azo boyalardır; suda çözünebilir ve kararlı olduklarından gideriminde 0.1-1.0 mg/L aralığındaki güvenlik seviyesine ulaşmak kolay değildir. Renk giderimi sonrası atık sularda boya derişiminin 1 mg/L'nin altında olduğu koşullarda dahi sucul ortamda önemli ölçüde olumsuz etkisi olduğundan, atık sulardan boya maddelerin giderimi, diğer organik maddelerin gideriminden daha önemli olabilmektedir. Dünya çapında üretilen boyaların yaklaşık olarak % 15'i, sentezlenmesi ve işlenmesi sırasında atık sularla çevreye salınmaktadır (Zangeneh vd., 2015).

Boyar maddelerin su ortamında biyo-yıkımı, mantarlar, kabuklu deniz hayvanları ve balıklar tarafından yapılabilir. Ayrıca balıklar ve kabuklu deniz canlıları bu toksik maddeleri vücutlarında depo etmektedirler. Balıkların bu toksik maddelere maruz kalan en önemli kısımları derileridir. Bunun yanında, karaciğer, iskelet ve solungaçlar da bu maddelere yüksek oranlarda maruz kalmaktadır. Kabuklu deniz canlıları ise özellikle sindirim, boşaltım ve solunum epitel hücreleri, üreme kanalları ve kardiyovasküler sistemlerde toksik madde biriktirmekte ve bu maddeler bu kısımlardaki hücre ve dokularda değişimlere sebebiyet vermektedirler. İnsanların ise genotoksik kimyasallara maruz kalmasının temel yolu besinlerdir. Bu noktada balıklar ve kabuklu deniz hayvanları, bu toksik kimyasalların insana ulaşmasında en önemli vektörlerdir. Besin zincirinin en üst basamağında bulunan insan, enerji akışı yönü itibarıyla bu genotoksik maddelerden en fazla etkilenecek canlıdır (Senel vd., 2012).

Son yıllarda atık sulardan başta tekstil boyar maddeleri olmak üzere dirençli organik kirleticilerin giderimi için, ZnO, Fe₂O₃, TiO₂ gibi yarı iletken heterojen fotokatalizörlerin kullanıldığı ileri oksidasyon tekniklerine ilişkin çok sayıda araştırma dikkat çekmektedir. Bu heterojen fotokatalizörler, özellikle 400 nm'nin altındaki ışığı absorbe ettiklerinde serbest hidroksil radikalleri oluştururlar ve oluşan bu serbest radikaller organik kirleticilerin yıkımı için kullanılırlar. Bu katalizörlerle yıkım; ortam sıcaklığında, herhangi bir basınç gerektirmeden gerçekleştiği, reaksiyon için gereken oksijen doğrudan atmosferden karşılandığı ve yeniden kullanılma olasılıkları olduğu için oldukça popülerdir. Bunlar içinde TiO₂ en yaygın kullanılan fotokatalizördür. Çünkü: TiO₂, normal pH aralıklarında suda çözünmez, fotoaktif, fotokarardır, inerttir, kirleticileri hem oksidatif hem de redüktif yolların her ikisi ile de parçalamaktadır ve ideal bir bant-boşluk enerjisine (E_{BG}) sahiptir. Anataz kristal 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. Su ve moleküler oksijen varlığında kirleticilerin yıkımı için gerekli olan hidroksil radikalleri oluştururlar (Devipriya vd., 2005).

Bütün bunlara rağmen literatür araştırmaları yapıldığında, son yıllarda özellikle "TiO₂ fotokatalizörüne" ilişkin çok sayıda çalışma göze çarpmaktadır. Bunun nedenleri kısaca şu şekilde özetlenebilir:

• TiO_2 , UV ışık altında iyi bir fotokatalitik aktivite göstermesine rağmen, görünür bölgede dirençli organik kirleticilere karşı düşük fotokatalitik aktivite gösterir. Saf TiO_2 'in bant boşluk enerjisi 3.2 eV dur ve sadece UV ışıkta (< 387 nm dalga boyunda) aktiftir. Anataz formundaki TiO_2 , güneş ışığının sadece küçük bir kısmını (yaklaşık % 2-3) kullanmaktadır. 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 (katkılama-doping). Böylece katalizörün uyarılması için gereken ışık UV ışık dışında güneşten de karşılanabilir. **TiO_2 'in, yenilenebilir enerji formlarından biri olan güneş enerjisiyle birlikte kullanımını amaçlayan, atık sularda bulunan dirençli organik kirleticilerin yıkımına ilişkin çalışmalar her geçen gün daha da önem kazanmaktadır.** Bu amaçla yapılan metal veya ametal katkılanmasının avantajı, ışınlama sırasında (h_{DB}^+) ve (e_{IB}^-)'nin yeniden birleşmesini engelleyen, ara yük transferinin yani elektron tutulma hızının artırılmasıdır. Işığın etkisiyle, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılan elektronların, iletkenlik bandında kalma süreleri uzar ve fotokatalitik aktivite artar. Bu nedenle özellikle güneş ışığı altında aktive olabilen TiO_2 'in sentezi teknolojik çevre uygulamaları açısından önem kazanmıştır (El-Shahawi ve Hamza, 2010). Temiz ve masrafsız bir enerji kaynağı olan güneşin en önemli özelliği bol ve sınırsız olmasıdır. Ülkemiz, coğrafi konumu nedeniyle yüksek güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. Türkiye'nin Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlasına (GEPA) göre, yıllık toplam güneşlenme süresi 2.737 saat (günlük toplam 7,5 saat) olduğu tespit edilmiştir (ETKB, 2015). Ülkemizin iklim koşulları düşünüldüğünde, atık sulardaki organik kirleticilerin gideriminde güneş enerjisinden etkin bir şekilde yararlanmanın önemi daha iyi anlaşılmaktadır.

• Ayrıca 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, çözeltildeki kirletici derişimi ortamda bulunan anyon ve katyon derişimi, pH gibi pek çok faktördür. Kristal boyutu ve kristal fazı TiO_2 'in bant boşluk enerjisini değiştirir. İşte bütün bu parametreleri değiştirerek, TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek ve sadece toz halinde değil, film halinde de uygulamalar yapabilmek için nano TiO_2 'in sentezi büyük önem kazanmıştır. Dolayısıyla son yıllarda güneş ışınları ile de etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip nano TiO_2 'in sentezi

bu alandaki temel amaçlardan birisi olmuştur. Bu durum, katalizörün ekonomik değerini artırmakta ve sularda organik kirleticilerin giderimi için teknolojik olarak da daha ekonomik bir yol sunmaktadır.

- Yaygın kullanılan bir fotokatalizör olmasına rağmen; TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi öncelikle kristal yapısına ve yüzey morfolojine bağlıdır ve aktivite normal koşullarda ancak UV ışık ile mümkündür. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek için yapılan araştırmaların merkezinde nano TiO_2 sentezi vardır.

Literatürde yapılan çalışmalar daha çok, UV ışık ile uyarılabilen ve ticari adıyla Degussa P25 ve Hombikat UV-100 olarak bilinen TiO_2 'in süspansiyon halinde kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu ticari katalizörlerin yüzey alanlarının 40-60 m²/g aralığında olması, UV ışıkla uyarılabilmesi ve güneş ışığının sadece % 5'ine cevap vermesi gibi dezavantajları vardır (Nakashima vd., 2002). Ayrıca ticari TiO_2 , sadece süspansiyon halinde kullanılmakta olup, yüzeye şeffaf film olarak kaplanması mümkün olamamaktadır.

1.1. Tez Çalışmasının Amacı

Dirençli organik kirleticilerin ekosisteme verdiği zararları en aza indirmek için çok çeşitli yöntemlerle sentezlenen katalizörler kullanılmaktadır. S katkılanmış nano TiO_2 'in sentez yöntemleri ve fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesine ilişkin bazı bilgiler, 1.3.Literatür Özeti bölümünde verilmiştir. Organik kirleticilerin yıkımında kullanılan ve diğer katalizörlere karşı bazı önemli üstünlükleri bulunan TiO_2 'nin bütün fotokatalizörler gibi en önemli eksikliği sadece UV bölge ışınlarıyla etkin olmasıdır. Bu nedenle sözkonusu tezde ticari TiO_2 'in kullanılması yerine; hem UV bölgede hem de görünür bölgede aktive olabilen S katkılanmış (doped-incorporation) nano TiO_2 kullanılarak; Reactive Black 5 (RB 5) ve Reactive Red 120 (RR 120) tekstil boyar maddelerinin fotokatalitik yıkım koşulları araştırılmış ve kromatografik olarak yıkım mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

1.2. Kapsam ve Yöntem

S katkılanmış nano TiO_2 , laboratuvar koşullarında, çok fazla ekipman ve maliyet gerektirmeyen reflux yöntem kullanılarak tez danışmanı Prof.Dr.Sema Erdemoğlu'nun yürütücülüğünü yaptığı ve tamamlanmış olan TÜBİTAK 111T124 nolu proje kapsamında sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin XRD, SEM, EDX, BET, XRF ve partikül boyut dağılım ölçümleri yapılarak fiziksel özellikleri

karakterize edilmiştir. Tez çalışması kapsamında, kükürt katkılı nano TiO₂ (S- TiO₂) fotokatalizörü kullanılarak sulu çözeltilerde bulunan Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 tekstil boyar maddelerinin model çözeltileri hazırlanarak fotokatalitik yıkım koşulları;

➤ Adsorpsiyon süresi, katalizör miktarı, ışınlama süresi, kirletici derişimi, ortam pH'sı, organik ve inorganik matriks etkisi gibi parametreler dikkate alınarak optimize edilmiştir. Işınlama öncesi ve sonrası ortamda kalan boya derişimi UV-Vis spektrofotometre kullanılarak, toplam organik karbon içeriği ise TOC analizleri yapılarak belirlenmiştir.

➤ Bu fotokatalitik süreçte temel amaç organik kirleticilerin CO₂ ve H₂O'a yıkımı olmakla beraber, zamana bağlı olarak gerçekleşen yıkım sürecinde ara ürünler de oluşabilmektedir. Bazı toksikolojik çalışmalar fotokatalitik yıkım süreçlerinde oluşan bu ara ürünlerin başlangıç maddesinden daha toksik olabileceğine işaret etmektedir. Bu nedenle tez kapsamında zamana bağlı olarak ışınlama sonrası alınan örneklerin kromatografik analizleri de yapılmıştır. Bu amaçla yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve kütle analizörlü sıvı kromatografisi (LC/MS) kullanılmış ve analiz koşulları oluşturulmuştur. Ancak oluşan ara ürünlerin standartları olmadığı için, yıkım mekanizması sadece m/z oranlarına göre tahmin edilebilmiştir.

1.3. Literatür Özeti

1.3.1. S katkılı TiO₂ ile ilgili kaynak özetleri

Wingkei Ho ve ark., S-TiO₂ (S katkılanmış TiO₂) sentezi için TiS₂ ve HCl kullanarak tek aşamalı düşük sıcaklıkta (180 °C'da 6 saat) hidrotermal yöntem kullanmışlardır. TiS₂ konsantrasyonu artırıldığında katkılanan S içeriğinin ve görünür bölgede optik absorpsiyonun arttığı görülmüştür. Sentezlenen S-TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi 4-klorofenolün görünür ışık altında parçalanması üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen yöntemin (6 saat sonunda 4-klorofenolün parçalanma oranı % 86), geleneksel bir yöntem olan yüksek sıcaklıkta bağlanma yöntemine (6 saat sonunda 4-klorofenolün parçalanma oranı % 66) göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip S-TiO₂ sentezine sebep olduğunu göstermiştir. (Ho vd., 2006)

Nishijima ve ark., sol-jel yöntemiyle sentezledikleri S ve N katkılı TiO₂ fotokatalizörünü ikinci kez Fe₂O₃ ile katkılanmışlardır. Bu fotokatalizörlerin geniş bir dalga boyu aralığında fotokatalitik etkinlik gösterdiği görülmüştür. Asetik asit

üzerinde yapılan fotokatalitik etkinlik çalışmalarında Fe₂O₃-S- TiO₂ katalizörünün S-TiO₂ katalizörüne göre 2.8 kat daha etkin olduğu görülmüştür (Nishijima vd., 2007).

Liu ve Chen, S katkılanmış TiO₂ katalizörünü, görünür ışık altında kükürt kaynağı olarak tiyoüenin kullanıldığı katalizlenmiş asit hidroliz yöntemi ile hazırlamışlardır. Katalizörün aktivitesi, suni görünür ışık ve güneş ışığı altında sulu çözeltideki fenolün parçalanması üzerinden incelenmiştir. En yüksek fotokatalitik etkinliğe tiyoüre/TiO₂ kütle oranının 1 ve kalsinasyon sıcaklığının 600 °C olduğu koşullarda ulaşıldığı görülmüştür. Bu koşullarda 100 ppm fenolün % 0.1 fotokatalizör tarafından 60 dakikada % 100 parçalandığı görülmüştür. Bu oran TiO₂ için % 21’de Degussa P25 için ise % 17’de kalmıştır (Liu ve Chen, 2008).

Tian ve ark., hidrotermal yöntem ile 180 °C’de nanokristal yapıda S katkılanmış TiO₂ fotokatalizörü için basit bir sentez yolu geliştirmişlerdir. Elde edilen tozların fotokatalitik aktivitesi metil oranjin parçalanması incelenerek belirlenmiştir. Katkılanan kükürt miktarının artmasıyla anataz/rutil oranı ve katalizörün fotokatalitik aktivitesi artmıştır. % 1.5 oranında S-TiO₂ 30 nm çapındaki tanecik yapısıyla en yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğu görülmüştür. 20 mg/L metil oranjin % 0.1 oranında S-TiO₂ ile 40 dakika sonunda yaklaşık olarak % 96 oranında parçalandığı spektrofotometrik ölçümlerle belirlenmiştir (Tian vd., 2009).

Nam ve ark., termal hidroliz yöntemine kullanarak 50 nm çapında S katkılı TiO₂ sentezlemişlerdir. 600 °C’de 70 dakika kalsine ettikleri katalizörün fotokatalitik aktivitesini metilen mavisi üzerinden değerlendirmişlerdir. 2,5x10⁻⁵ M metilen mavisinin suni görünür ışık altında 6 saatlik ışınlama sonucunda yaklaşık olarak % 70 oranında giderildiği görülmüştür. Karşılaştırma amacıyla katalizör olarak Degussa P25’in kullanıldığı deneyler sonucunda ise bu oranın % 20’den daha az olduğu, UV-Vis spektrofotometrik ölçümlerle belirlenmiştir (Nam vd., 2012).

Lee ve ark., sol-jel yöntemini kullanarak S katkılı TiO₂ ve C katkılı TiO₂ sentezlemişlerdir. *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerinin sterilizasyonunda antibakteriyel aktivite gösterdiği ve S-TiO₂’nin 3 saatlik ışınlama sonunda *E.coli*’nin % 95’inden fazlasının öldüğü belirlenmiştir. Her iki katalizörün fotokatalitik aktivitesi, Rhodamin B ve Reactive Black 5 azo boyaları üzerinden belirlenmiştir. C-TiO₂ ve S-TiO₂

katalizörleri ile her iki boyanın UV ışık altında 70 dakika sonunda % 100 renk giderimi gerçekleşmiştir. Görünür ışık altında ise 70 dakika sonunda renk giderimi % 92 oranında gerçekleşmiştir (Lee vd., 2013).

Ramacharyulu ve ark., kükürlü hardalın güneş ışığı destekli fotokatalitik parçalanmasını gerçekleştirmek için, S katkılı TiO₂ nanokatalizörü kullanmışlardır. Nanokatalizör üzerinden elde ettikleri parçalanma verilerini nano-TiO₂ ve ticari TiO₂ ile karşılaştırmışlardır. Kükürlü hardalın, güneş ışığı altında S-TiO₂ tarafından 120 dakika sonunda % 100, TiO₂ tarafından 240 dakika sonunda ve ticari TiO₂ tarafından 420 dakika sonunda asetaldehit, karbondioksit disülfid, sülfoksite parçalandığı gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ölçümleriyle belirlenmiştir (Ramacharyulu vd., 2014).

McManamon ve ark., kirletici gideriminde kullanılan etkili yöntemlerin yüksek maliyetli olması dezavantajını sentez tekniği üzerinden gidermeye çalışmışlardır. Bu amaçla basit bir teknik olan scaffold template (iskele şablonu) tekniği ile nano-TiO₂ katalizörünü sentezlemişlerdir ve daha sonra katalizörün fotokatalitik aktivitesini artırmak için katalizöre kükürt dahil etmişlerdir. 115 m²/g yüzey alanına sahip olan S-TiO₂ katalizörü ile pH 9'da UV ışık altında 30 dakika boyunca ışınlanan 20 mg/L malahit yeşilinin % 100 parçalandığı görülmüştür. Karşılaştırma amacıyla kullanılan Degussa P25 katalizörü ile % 50 oranında parçalanma görülmüştür (McManamon vd., 2015).

1.3.2. Reactive Black 5 ile ilgili kaynak özetleri

Tantak ve Chaudhari, Fenton oksidasyonunu aerobik biyolojik arıtmanın izlediği iki kademeli sistemi, Reactive Black 5 (RB 5), Reactive Blue 13 (RB 13), Acid Orange 7 (AO 7) azo boyalarının dekolizasyonunu sağlamak ve mineralizasyonunu artırmak için kullanmışlardır. Çalışmada, ayrıca Fenton oksidasyon sürecine pH etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, Fenton işlemleriyle aromatik yapının yıkımı ve renk giderimi elde etmek için en uygun ortam pH değerinin 3 olması gerektiğini ortaya koymuştur. Boyaların parçalanması, Kimyasal Oksijen İhtiyacında (COD) azalma ve aromatik aminlerin indirgenmesi ile değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler, aromatik aminlere ait dalga boyu olan 200 nm'de alınan absorbans ölçümleriyle belirlenmiştir. Üç boyanın da Fenton süreci ile renk giderimi % 95'in üzerinde gerçekleşmiştir. Genel

olarak, arıtma serisinde RB 5, RB 13, ve AO 7 boya için COD sırasıyla % 81.95, % 85.57, % 77.83 oranında azalmıştır. Naftalen grubundaki indirgeme ise sırasıyla, % 81.34, % 68.73, % 92 oranında artmıştır (Tantak ve Chaudhari, 2006).

Constapel ve ark., ozonlama ile tekstil endüstrisinde kullanılan dört reaktif boyanın (Reactive Black 5, Reactive Orange 96, Reactive Blue 49 and Reactive Red 35) yıkımını sağladıktan sonra elde edilen kompleks karışımın LC-MS ile analizini gerçekleştirmişlerdir. Ozonlanmış çözeltiler, orta düzeyde polar yıkım ürünlerinden, polaritesi yüksek ya da iyonik maddelerin ayrıldığı katı faz ekstraksiyonu kullanılarak ayrılmışlardır. İkinci olarak, birincil yıkım ürünleri LC-MS sonuçlarına göre belirlenmiştir. Çoğu durumda tam değerinden 5 ppm bir sapma gösterdiği tespit edilmiş, sonuçlar bu duruma göre değerlendirilmiştir. Ek olarak aynı anda ürünlerin UV-vis spektrumunu sağlamak için kütle analizöründen önce diode-array dedektörü yerleştirilmiştir. Belirlenen makül yapılar ¹H NMR sonuçları ile teyit edilmiştir (Constapel vd., 2009).

Bradı ve ark., başlangıç ıslak emdirme (incipient wetness impregnation) yöntemi ile hazırladıkları CuO/Al₂O₃ ve NiO/Al₂O₃ katalizörlerini Reactive Black 5'in oksidasyonu için kullanmışlardır. Boyanın yıkımı HPLC ve TOC ölçüm sonuçlarıyla, prostedeki hidroksil radikallerinin oluşumu ise kemilüminesans ölçüm sonuçlarıyla değerlendirilmiştir. Oksidasyon sırasında katalizör üzerinde oluşan yüzey türleri ve katalizör-boya etkileşimi Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) analizi ile ortaya koyulmuştur. Katalitik sistemlerin iki farklı davranışı, adsorpsiyon ve oksidasyon deneylerinden elde edilen verilerin karşılaştırmalı analizi ile ortaya çıkarılmıştır. Reactive Black 5'in parçalanmasında sadece CuO/Al₂O₃ katalizörünün etkili olduğu, NiO/Al₂O₃ katalizörünün ise basit bir adsorban olarak hareket ettiği görülmüştür. Reactive Black 5 azo boyasının 40 mM H₂O₂ ve CuO/Al₂O₃ katalizör yüzeyinden ve çözeltiden % 90'dan fazlasının giderildiği görülmüştür (Bradı vd., 2010).

Türgay ve ark., azo boya (Reactive Black 5 ve Procion Red MX-5B) içeren tekstil atık sularını, anaerobik biyolojik yöntem ve CWPO (catalytic wet peroxide oxidation process) yöntemini kullanarak arıtmayı ve bu iki yöntemin etkisini, karşılaştırma yolu ile belirlemeyi hedeflemişlerdir. Optimize edilen reaksiyon koşullarında boyanın

yaklaşık olarak % 93'ü giderilmiştir. Gerçek tekstil atık suyunda ise bu oran % 50 olarak gerçekleşmiştir (Türgay vd., 2011).

Goharshadi ve ark., herhangi bir yüzey aktif madde ve yüksek sıcaklıkla muamele olmaksızın ultrasonik ışınlama altında 2 nm partikül boyutuna sahip ZnS nanopartiküllerini sentezlemişler ve sentezlenen katalizörle Reactive Black 5'in parçalanması üzerinden ZnS'nin fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Nötral pH'da 0.2 g ZnS nanopartikülleri ile 25 ppm Reactive Black 5'in UV ışık altında 10 dakika sonunda % 95 oranında giderildiği UV-vis spektrofotometre ölçüm sonuçlarıyla belirlenmiştir (Goharshadi vd., 2013).

Kaneva ve ark., damıtılmış ve deniz suyunda bulunan Reactive Black 5 tekstil boyasının Ln katkılanmış ZnO katalizörü ile UV ışık altında fotokatalitik olarak parçalanmasını incelemişlerdir. Ağartma işlemi, nadir toprak elementi çeşidi, La³⁺ derişimi ve bağlanma sıcaklığı gibi parametreler üzerinden incelenmiştir. Gözlenen parçalanma oranı La³⁺ içeriği % 0.2 mole kadar artmış, % 2.5 ve üzerinde ise azalmıştır. La katkılı ZnO fotokatalizörü 30 dakika gibi kısa bir ışınlama süresi sonunda kirleticiyi tamamen mineralize etmeyi başarmıştır. La³⁺ katkılanma oranının % 0.2 mol, bağlanma sıcaklığının 100 °C olduğu optimum koşullarda, Reactive Black 5'in parçalanmasının, Ce³⁺ ve Eu⁺ katkılı fotokatalizöre göre daha etkili olduğu görülmüştür (Kaneva vd., 2015).

1.3.3. Reactive Red 120 ile ilgili kaynak özetleri

Zhang ve ark., oksidatif arıtma süresince ticari azo boyalardaki sentetik öncüller, yan ürünler, tuzlar ve disperse edilen ajanlar gibi boya katkı maddeleri ve safsızlıklar tarafından üretilen yan ürünlerin ozonlama ile giderimi üzerine çalışmışlardır ve bu amaçla ticari olarak kullanılmakta olan azo reaktif boya, Reactive Red 120 seçilmiştir. Deneyle, içerisinde safsızlık bulunan ve bulunmayan Reactive Red 120'nin 200 mg/L'lik sulu çözeltisinde yürütülmüştür. Saflaştırılmış ve saflaştırılmamış boyar maddenin arıtımının etkinliği COD, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOD₂₈), absorbans ve başlangıç renk giderim oranları açısından değerlendirilmiştir. Ek olarak organik ve inorganik anyonların HPLC analizleri yapılmıştır. 28 günlük kuluçka döneminden sonra BOD₂₈/COD oranı saflaştırılmış ve saflaştırılmamış Reactive Red 120 için sırasıyla 0.22'den 0.48'e ve 0.05'ten 0.26'ya çıktığı görülmüştür. Bu sonuçlar, ticari

boyar maddelerdeki katkı maddeleri ve safsızlıkların boyanın biyo-yıkımının yanı sıra mikrobiyal aktivitesini de etkilediği ve ozonlamanın etkili, bütünlleştirici oksidatif-biyolojik bir arıtma sistemi olduğunu göstermiştir (Zhang vd., 2004).

Kusvuran ve ark., Reactive Red 120 azo boyar maddesinin yıkımı için UV/TiO₂, elektro-Fenton (EF), ıslak-hava oksidasyonu (WAO) ve UV/elektro-Fenton (UV/EF) ileri oksidasyon proseslerinin etkinliğini karşılaştırdılar. Uygulanan prosesler arasında WAO'nun, en etkili yöntem olduğu görülmüştür. TOC ölçüm sonuçlarına göre 250°C'de, 180 dakika sonunda Reactive Red 120 için parçalanmanın % 90 olduğu görülmüştür. İkinci etkin proses UV/TiO₂ olup, Reactive Red 120 için TOC parçalanma oranı %52 olarak bulunmuştur. EF prosesinin bu çalışmadaki etkinliğinin çok düşük olduğu görülmüştür (Kusvuran vd., 2004).

Paździor ve ark., nanofiltrasyon yöntemi ile yoğunlaştırılan gerçek tekstil atık sularındaki azo boyaları ve bu boyalardan salınan aromatik aminlerin anaerobik süreci izleyen aerobik oksidasyonla yıkımını amaçlamışlardır. İlk aşamada, tek ünite anaerobik ve aerobik fazı birleştiren ardışık kesikli reaktör kullanılmıştır. İkinci aşamada anaerobik basamak, aerobik basamaktan ayrılmıştır. Anaerobik basamakta dekolorizasyon amaçlanmış ve bu amaca her iki sistem sonunda % 90'ın üzerinde ulaşılmıştır. İlk aşamada aerobik süreç boyunca ortanilik asit yıkımı gerçekleşmemişken aerobik reaktörde (iki çamur sistemi) aromatik aminler tamamen parçalanmıştır. COD redüksiyonunun iki çamur sisteminin, ardışık kesikli reaktörün kullanıldığı sistemden daha yüksek olduğu görülmüştür (Paździor vd., 2009).

Kavitha ve Palanisamy, ultrason ile aktive edilmiş boya duyarlıklılı TiO₂ kullanarak görünür ışık altında Reactive Red 120'nin sonofotokatalitik parçalanmasına ve sonoliz, fotokataliz ve sonofotokatalizin görünür ışık altındaki parçalanmaya etkisine, farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki substratla pH ve katalizör oranına, parçalanma tekniklerine sinerjistik etkiyi anlamak için çalıştılar. Ultrasonik aktivasyon fotokataliz ve sonolizin her ikisi tarafından üretilen hidrojen peroksitin (H₂O₂) yarımalarına yol açan kavitasyonla, oksijenin varlığında süperoksit (O₂^{-•}), hidroksil radikali ve singlet oksijen gibi oksidatif türlerin oluştuğu ve bu radikaller üzerinden ara ürünlerin ve Reactive Red 120'nin parçalanmasının gerçekleştiği görülmüştür. Bu parçalanma oranının, sonoliz ve fotokatalizin ayrı ayrı kullanıldıkları parçalanma oranlarının

toplamından daha büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca bu çalışma ZnO ve Hombikat UV 100 katalizörleriyle de yapılarak TiO₂ katalizörü ile karşılaştırılması yapılmış, katalizör etkinliği ZnO>TiO₂-P25>UV-100 sıralaması ile sonuçlanmıştır (Kavitha ve Palanisamy, 2011).

Velmurugan ve ark., nano-TiO₂ katalizörünü sol-jel yöntemiyle sentezlediler. Katalizör XRD, SEM, TEM, BET yüzey alanı ölçümleri ve DRS analizleri ile karakterize edilmiştir. Nano-TiO₂'nin anataz fazda olduğu XRD ölçümleriyle doğrulanmıştır ve kristal boyutu 15.2 nm olarak belirtilmiştir. BET yüzey alanı ticari TiO₂-P25'ten daha yüksek olarak 86.5 m²/g olarak belirlenmiştir. Anataz fazdaki TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi Reactive Red 120 ve Trypan Blue azo boyar maddelerinin parçalanmasına bağlı olarak incelenmiştir. Güneş ışığı altında nano-TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin TiO₂-P25'ten daha yüksek olduğu görülmüş ve boyar maddelerin parçalanması COD ölçümleri ile onaylanmıştır (Velmurugan vd., 2012).

Sathishkumar ve ark., CoFe₂O₄ ve CoFe₂O₄/TiO₂ nanokatalizörlerini birlikte çöktürme yöntemiyle sentezleyerek; Reactive Red 120'nin fotokatalitik olarak parçalanması üzerinde, ayrıca Reactive Red 120'nin parçalanmasında ortama ayrı ayrı eklenen elektron tutucularının [peroksomonosülfat (PMS), peroksodisülfat (PDS) ve hidrojen peroksit (H₂O₂)] rolünü manyetik nanokatalizörlerin varlığında belirlemeye çalışmışlardır. 1x10⁻⁵ M Reactive Red 120'nin % 0.4 oranında CoFe₂O₄/TiO₂ katalizörü ile parçalanmasında elektron tutucularının varlığı artışa sebep olmuştur; diğer elektron tutucularıyla karşılaştırıldığında PMS varlığında parçalanma oranı, maksimum artış göstermiştir (Sathishkumar vd., 2013).

Das ve Basu, sol-jel yöntemiyle hazırladıkları ve yüzey alanı 190 m²/g olarak belirlenen, 250 mg/L TiO₂/ZrO₂ kompozit fotokatalizörünü kullanarak Reactive Red 120'yi, pH 3'te, UV bölgede 75 dakika süresince ışınlamışlardır. Işınlama sonrası COD değerleri üzerinden boyanın % 90 oranında yıkıma uğradığını belirtmişlerdir (Das ve Basu, 2015).

Çizelge 1.1. S katkılı TiO₂'ye ait literatür özeti

Sentezlenen katalizör	Partikül boyutu (XRD)	Kirletici	Giderim	Kaynak
S-TiO ₂ Hidrotermal yöntem (180 °C'da 6 saat kalsinasyon)	6.5-8.2 nm anataz	2.5×10 ⁻⁴ M 4-klorofenol çözeltisi	Görünür ışık altında 6 saat sonunda % 86 giderim (% 0.1 w/v katalizör)	Ho vd., 2006
S-TiO ₂ Fe ₂ O ₃ -S-TiO ₂ Sol-jel yöntemi	anataz	0.05 mmol/L Asetik asit	Görünür bölgede 30 dakika ışınlama sonunda Fe ₂ O ₃ -S-TiO ₂ ile S-TiO ₂ 'ye göre 2.8 kat fazla giderim (30 mg/L katalizör)	Nishijima vd., 2007
S-TiO ₂ Hidroliz yöntemi (600 °C'da 2 saat kalsinasyon)	14 nm rutil	100 mg/L fenol	Güneş ışığı altında 1 saat sonunda % 100 giderim (% 0.1 w/v katalizör)	Liu ve Chen, 2008
S-TiO ₂ Hidrotermal yöntem (180 °C'da 20 saat kalsinasyon)	30 nm anataz/rutil	20 mg/L Metil oranj	UV ışık altında 40 dakika sonunda % 96 giderim (% 0.1 w/v katalizör)	Tian vd., 2009
S-TiO ₂ Termal hidroliz yöntemi (600 °C'da 70 dakika kalsinasyon)	50 nm anataz	2,5x10 ⁻⁵ M Metilen mavisi	Görünür ışık altında 6 saat sonunda % 70 giderim (% 0.02 w/v katalizör)	Nam vd., 2012

Çizelge 1.1. (devam)

Sentezlenen katalizör	Partikül boyutu (XRD)	Kirletici	Giderim	Kaynak
C-TiO ₂ ve S-TiO ₂ Sol-jel yöntemi	C-TiO ₂ : 5.7 nm anataz S-TiO ₂ : 5.5 nm anataz	<i>E.coli</i> 3 mg/L Rhodamin B 3 mg/L Reactive Black 5	<i>E.coli</i> : görünür ışık altında 3 saat sonunda % 96, Rhodamin B ve Reactive Black 5: görünür ışık altında 70 dakika sonunda % 92 giderim (25 µg/mL katalizör)	Lee vd., 2013
Hidrotermal yöntemi takip eden sol-jel yöntemi (80 °C’da 24 saat kalsinasyon)	S-TiO ₂ : 4.8 nm anataz	Kükürtlü hardal	120 dakika sonunda % 100 giderim	Ramacharyulu vd., 2014
Scaffold temlate (iskele yapı) yöntemi (700 °C’da 6 saat kalsinasyon)	S-TiO ₂ : 10 nm anataz/rutil	20 mg/L Malahit yeşili	UV ışık altında 30 dakikada % 100 giderim (% 0.5 w/v katalizör)	McManamon vd., 2015

Çizelge 1.2. Reactive Black 5'e ait literatür özeti

Kirlenici	Arıtma Yöntemi	Analiz Yöntemi	Giderim	Kaynak
Reactive Black 5	Fenton oksidasyonu Aerobik biyolojik yöntem	UV-Vis spektrofotometri COD	% 81.95 giderim	Tantak ve Chaudhari, 2006
Reactive Black 5	Ozonlama	UV-Vis spektrofotometri LC-MS ¹ H NMR		Constapel vd., 2009
Reactive Black 5	CuO/Al ₂ O ₃ NiO/Al ₂ O ₃	TOC HPLC	% 91 giderim	Bradu vd., 2010
200 mg/L Reactive Black 5	Anaerobik biyolojik yöntem CWPO (Katalitik ıslak peroksit oksidasyon)	UV-Vis spektrofotometri	% 93 giderim	Türgay vd., 2011

Çizelge 1.2. (devam)

Kirletici	Arıtma Yöntemi	Analiz Yöntemi	Giderim	Kaynak
25 mg/L Reactive Black 5	% 0.2 w/v ZnS	UV-vis spektrofotometri	UV ışık altında 10 dakika ışınlama sonunda % 95 giderim	Goharshadi vd., 2013
20 mg/L Reactive Black 5	0.125 g Ln (La ³⁺ , Ce ³⁺ , Eu ³⁺)-ZnO	UV-vis spektrofotometri	UV ışık altında 30 dakika ışınlama sonunda % 100 giderim <u>La³⁺-ZnO</u> > Eu ³⁺ -ZnO > Ce ³⁺ -ZnO	Kaneva vd., 2015

Çizelge 1.3. Reactive Red 120'ye ait literatür özeti

Kirletici	Arıtma Yöntemi	Analiz Yöntemi	Giderim	Kaynak
200 mg/L Reactive Red 120	Ozonlama	COD, BOD ₂₈ HPLC		Zhang vd., 2004
Reactive Red 120	WAO (250 °C) UV/TiO ₂ Elektro-Fenton (EF) UV/EF	TOC	180 dakika sonunda WAO: % 90, UV/TiO ₂ : %52	Kusvuran vd., 2004
Reactive Red 120	Nanofiltrasyon Anaerobik/aerobik sistem	UV-Vis spektrofotometri COD HPLC		Paździor vd., 2009
50 mg/L Reactive Red 120	Sonoliz Fotokataliz Sonofotokataliz ZnO Hombikat UV 100	UV-Vis spektrofotometri TOC	ZnO>TiO ₂ -P25>UV-100	Kavitha ve Palanisamy, 2011

Çizelge 1.3. (devam)

Kirletici	Arıtma Yöntemi	Analiz Yöntemi	Giderim	Kaynak
2×10^{-4} M Reactive Red 120	4 g/L nano-TiO ₂ 4 g/L TiO ₂ -P25	UV-Vis spektrofotometri COD	Güneş ışığı altında Nano-TiO ₂ : 70 dakika sonunda % 100, TiO ₂ -P25: 90 dakika sonunda % 100 giderim	Velmurugan vd., 2012
1×10^{-5} M Reactive Red 120	4 g/L CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	UV-Vis spektrofotometri		Sathishkumar vd., 2013
1400 mg/L Reactive Red 120	250 mg/L TiO ₂ /ZrO ₂	COD	UV ışık altında 75 dakika sonunda % 98 giderim	Das ve Basu, 2015

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyar Maddeler

2.1.1. Boyar maddenin tanımı

Cisimleri renkli hale getirmede kullanılan maddelere boya maddesi denir, ancak her renk veren veya renkli olan madde boya maddesi değildir. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler, boya maddesi ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Boya maddesi, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girer.

Boyar maddeler organik yapıdadır. Organik bir bileşiğin renkli olması için yapısal şartlar gereklidir. Bu şartların ilki, molekülde π elektronlarının varlığı ve sayısıdır; ikincisi, konjuge çift bağlardır, konjuge çift bağlar delokalize π elektron sistemi oluştururlar, π elektronlarının sayısının artmasıyla delokalizasyon artar ve uyarılma için gereken enerji azalır. Bu da seçimli ışık absorpsiyonunun görünmeyen UV bölgeden uzun dalga boylu yeşil-siyah bölgeye kaymasına neden olur. Üçüncü şart, doymamış karakterdeki gruplar olan renk verici anlamına gelen kromoforlardır. Doymamış karakterdeki bu atom grupları, karşılıklı etkileşime girerek görünür bölgeye doğru bir absorpsiyon kaymasına neden olurlar. Dördüncü yapısal şart ise renk artırıcı anlamına gelen π elektron sisteminin delokalizasyonunu kuvvetlendiren gruplar olan oksokromlardır. Oksokromların kromoforlarla etkileşmesi sonucu molekülün absorpsiyon bantları daha büyük dalga boylu bölgeye kayar ve renklilik kazanılır.

2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması ve genel kullanım alanları

Boyar maddeler sınıflandırılırken çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, renk indeksindeki uygulama yöntemi, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Burada boyar maddelerin çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırmaları ele alınmıştır.

➤ Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

• *Suda çözünen boyar maddeler*

Boya maddesi molekülü, en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır ve bu grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a) Anyonik, suda çözünen boyar maddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerir. Asit ve direkt boyar maddeler bu gruptandır.

b) Katyonik, suda çözünen boyar maddeler: Çözünürlüğü sağlayan, amino gibi bazik bir grup ve karboksilik asit veya hidroklorik asit gibi asidik bir grubun oluşturduğu tuzdur.

c) Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: Moleküllerinde asit ve baz gruplarını birlikte bulundururlar ve bu gruplar çözünürlüğü iç tuz oluşturarak sağlar.

- ***Suda çözünmeyen boyar maddeler***

a) Substratta çözünen boyar maddeler: Suda çok ince süspansiyon halinde dağılırlar. Dispers boyalar bu gruba dahildir.

b) Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Her çeşit organik çözücüde çözünürler; matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanırlar, elyaf içindeyken tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Bu gruba örnek küpe ve kükürt boyar maddeleridir.

d) Polikondensasyon boyar maddeleri: Elyaf üzerinde birbiriyle veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluştururlar. İnthon boyar maddeleri bu gruptandır ve elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

e) Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: Elyaf içinde, iki ayrı bileşenden kimyasal reaksiyonla oluşturulurlar. Azoik boyar maddeler ve fitalosiyanimler bu sınıfa girerler.

f) Pigmentler: Elyafa afinitesi olmayan boyar maddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonlar halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

➤ **Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması**

• ***Bazik (katyonik) boyar maddeler***

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler.

• ***Asit (anyonik) boyar maddeler***

Moleküllerinde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Bu boyar maddeler yün, ipek, poliamit, katyonik modifiye akrilonitril ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından bu sınıfa girmez.

• ***Direkt boyar maddeler***

Genellikle sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından asit boyar maddelerle arasında kesin bir sınır yoktur sadece boyama yöntemi bakımından farklıdırlar.

• ***Mordan boyar maddeler***

Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Fe, Al, Sn, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

• ***Reaktif boyar maddeler***

Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır.

• ***Küpe boyar maddeleri***

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. İndigo boyalar bu gruba örnektir.

• ***İnkişaf boyar maddeleri***

Azoik boyar maddeler ile ftalosiyanın grubu boyar maddeler bu gruptandır.

- ***Metal kompleks boyar maddeler***

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturdıkları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamit, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır.

- ***Dispers boyar maddeler***

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Poliester, poliamit ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

- ***Pigment boyar maddeler***

Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar.

➤ **Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması**

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve kromofor kısmı da esas kabul edilebilir. Burada boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının gözönüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

- ***Azo boyarmaddeleri***

Organik boyarmaddelerin en geniş sınıfı olan azo boyarmaddeleri (%60–70) yapılarındaki benzen ya da naftalin halkalarının her ikisine veya en az birine bağlı kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Moleküldeki azo grubu sayısına göre di, mono, triazo olarak adlandırılır ve boyarmadde, tekstil, kâğıt, halı, deri, gaz yağı, baskı, plastik, gıda katkı, kozmetik, lazer malzemeleri gibi birçok endüstride, renk sağlayıcı olarak kullanılır (Rauf vd., 2011; Yagub vd., 2014).

- ***Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri***

Bu sınıf boyarmaddeler, kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo ile birlikte elektron verici grup içerirler. Nitrozo bileşikleri çoğu kez diğer boyarmaddelerin sentezinde kullanılır. Yalnız başlarına boyarmadde özelliği taşımazlar. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterir. Yün, ipek, deri, poliamit ve kâğıt boyamada kullanılır.

- ***Polimetin boyar maddeleri***

Renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Poliakrilonitril boyamada, fotoğrafçılıkta ve gıda boyar maddesi olarak kullanılır.

- ***Arilmetin boyar maddeleri***

Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklinde olup X, $-CH=$ veya $-NH-$ olabilir. Bütün arilmetin boyar maddelerinde X ile gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyar maddelerin sayısız karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofil özelliğine dayanır. Arilik, kâğıt, deri, mürekkep ve vaks boyamada kullanılır.

- ***Aza [18] annulen boyar maddeleri***

Bu boyar madde sınıfı, 18 π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları ihtiva eden siklik bir renk verici yapıya sahiptir. Annulen tipi boyar maddelerin en önemlileri olarak kanın (hemoglobinin) ve yeşil yaprakların (klorofil) boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri verilebilir.

- ***Karbonil boyar maddeleri***

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir. Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar meydana getirebilirler; fakat yapılarına elektron verici grupların katılmasıyla görünür bölgede absorpsiyon yapan bileşikler elde edilir. İndigo ve antrakinin yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılır.

- ***Kükürt boyar maddeleri***

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı renkli organik bileşiklerdir (Başer ve İnancıcı, 1990).

2.2. Tekstil Atık Suları

Tekstil endüstrisi tarafından üretilen atık suları, proses suyu, temizleme suyu, temassız soğutma suyu ve yağmur suyu içerir. Üretilen tekstil atık su toplam miktarına en büyük katkısı, temizleme, boyama, baskı, terbiye ve yıkama sağlar. Atık suların bileşimi ve hacmi, işlenen kumaşa kazandırılan karakteristik kalite, kullanılan boyanın kimyasal ve fiziksel özellikleri, terbiyeleme işleminin özelliği, kullanılan cihaz, kullanılan suyun modellendiği prensipler gibi bir dizi faktöre bağlı olarak geniş bir heterojenlik gösterir. Örneğin, büyük hacimli atıkların önemli üreteçleri, elyaf hazırlamadan kaynaklanan atık su, büyük miktarlarda boya kalıntısı, tuz, asit, alkali ve daha az miktarda zararlı katkı maddeleri içeren boya banyosu atık suyu içerir (Dasgupta vd., 2015; Bansal vd., 2010).

Tekstil endüstrisinde su, hammadde temizliği için ve üretim boyunca gerçekleşen birçok yıkama basamağı için kullanılır. Tekstil atık sularında oluşan kirliliğin önemli bir kısmı terbiye, bitirme ve boyama işlemlerinden kaynaklanır. Tekstil terbiyesi, tekstil ürünlerinin (elyaf, iplik, kumaş vs.) işlenmesi sırasında yapılan ağartma, boyama, baskı ve kolalama işlemleridir. Tekstil endüstrisinin çevreye etkisi hem kirliliğin boşaltımı hem de su ve enerji tüketimi yönündendir (Oller vd., 2011).

Sentetik boyar maddeler, endüstriyel su atıklarının önemli bir kısmını oluşturan tekstil endüstrisi tarafından boşaltılan atık sulardaki en önemli kirlilik sebebidir. Bu boyar maddelerin çevreye etkisi, potansiyel kanserojen özelliklerinden dolayı önemli bir sorundur. Bazı boyar maddeler, potansiyel kanserojenleri oluşturacak şekilde anaerobik renk giderimine uğrayabilir. Bu boyaların varlığında renklenmiş atık su, sudaki yaşam için temel olan oksijen çözünmesini ve güneş ışığı nüfuzunu engelleyebilir (Rauf, vd., 2011; Verma vd., 2012; Pinheiro, vd., 2004).

Bazı boyalar, yüksek yoğunlukta renklere sahiptir, çok düşük konsantrasyonlarda dahi kolaylıkla görünür. Kompleks boyalar, genellikle krom temellidir ve kanserojendir. Boyalar, ışık penetrasyonunu engelledikleri için sucul yaşamda fotosentetik aktiviteyi etkileyebilir ve yapılarında bulunan metallerin, aromatik bileşiklerin vs. varlığından dolayı sucul yaşam için toksik olabilir. Boyalar, çeşitli mikrobiyolojik balık türlerinde kanserojenik, mutajenik ya da teratojenik etkiye sahiptir; ayrıca insanlarda beyinde ve merkezi sinir sisteminde, karaciğerde, üreme sisteminde, böbrek fonksiyonlarında ağır hasara sebep olabilir. Azo boyalar,

atık-sularındaki toksik aminlerin varlığından dolayı toksiktir; örneğin anilin, 2-naftilamin, 2-aminobifenil, N-nitrozodifenilamin gibi ara ürünler insan sağlığı ve sucul yaşam için toksik, kanserojen, genotoksik etkiye sahiptir. Antrakininon temelli boyalar parçalanmaya karşı çok dirençlidir ve atık suları uzun zaman renkli kalır. Reaktif boyalar suda kolay çözünür ve boya banyosunda % 5-10 oranında kalır, fakat son derece renkli atık su oluşturarak çevre için ciddi sorunlara sebep olur. Reaktif boyalar kimyasal olarak kararludur, çok az biyo-parçalanmaya sahiptir ve parçalanmaları büyük önem taşımaktadır (Yagub vd., 2014; Senel vd., 2012; Pinheiro vd., 2004).

Toksik etkilerinden dolayı boyaların kullanımına ilişkin ciddi kaygılar oluşmuştur ve mutageneze, kromozomal kırıklara, karsinogeneze ve solunum toksisitesine sebep oldukları bildirilmiştir. Bu nedenle spesifik yöntemler ve teknolojiler farklı türlerdeki atık sulardan boyayı tamamen parçalamaya odaklanmıştır (Yagub vd., 2014; Hasanbeigi ve Price, 2015).

2.3. Tekstil Atıksularındaki Kirleticilerin Giderim Yöntemleri

Günümüzde de mevcut olan adsorpsiyon ya da koagülasyon gibi su arıtma teknikleri, kirliliği tamamen gidermez ya da yok etmez, sadece bir fazdan diğerine taşır. Sedimentasyon, filtrasyon, kimyasal ve membran teknolojiler gibi diğer geleneksel yöntemler ise çok yönlü ve faydalıdır; fakat hepsi daha fazla arıtmanın gerekli olduğu ikincil atık ürünlerin üretimine kadar sürer ve biter (Rauf vd., 2011; Chong vd., 2010). Biyolojik işlem teknikleri nispeten daha ucuzdur, ancak biyolojik yöntemlerde kullanılan mikroorganizmalar toksik maddelere karşı oldukça hassastır ve inaktif hale gelebilir. Biyolojik yöntemlerde ayrıca reaksiyon oranı düşüktür, sıcaklık ve pH kontrolü gerekir, ayrıca klorlu organik türlerin giderimi yetersizdir.

Tekstil atık sularındaki kirleticilerin giderimi için kullanılan teknikler genel olarak Çizelge 2.1'de şematik olarak verilirken; Çizelge 2.2'de ise kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tekstil atık sularının arıtımında kullanılan yöntemler

Geleneksel Yöntemler	
Fiziksel Yöntemler	<ul style="list-style-type: none">• Seyreltme• Çöktürme• Yüzdürme• Filtrason
Termal Yöntemler	<ul style="list-style-type: none">• Distilasyon• Yakma• Piroliz
Fiziko-Kimyasal Yöntemler	<ul style="list-style-type: none">• Nötralizasyon• Çöktürme (Adsorpsiyon)• Flokasyon
Biyolojik Yöntemler	<ul style="list-style-type: none">• Aerobik• Anaerobik
Kimyasal Yöntemler	<ul style="list-style-type: none">• Koagülasyon
İleri Oksidasyon Yöntemleri (İOP)	
	Fotokimyasal Homojen (İOP)
Homojen Katalizörlü İOP	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek pH’de ozonlama• H₂O₂ Fotolizi (H₂O₂/UV)• O₃ Fotolizi (O₃/UV)• Foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV)• O₃/H₂O₂/UV prosesi
	Kimyasal Homojen (İOP)
	<ul style="list-style-type: none">• Fenton Prosesi• Peroksonlama (O₃/H₂O₂) Prosesi• Sonokimyasal Proses• Elektrokimyasal Proses
Heterojen Katalizörlü İOP	<ul style="list-style-type: none">• UV/Yarı iletken

Çizelge 2.2. Geleneksel ve fotokatalitik su arıtma tekniklerinin karşılaştırılması (Lee ve Park, 2013)

Kullanılan Teknik	Avantajları	Dezavantajları
Biyolojik arıtma tekniği	Yöntemin yüksek güvenilirliği, Aşırı yüklü çalışmaların işlenebilirliği,	Çalışmanın verimliliğini etkileyen istikrarsız güvenlik, Yüksek düzeyde çamur oluşumu, Uzmanlık gerektiren işletme yönetimi,
Koagülasyon/çöktürme	Yüksek verimliliği Düşük bölgeler	Aşırı çamur oluşumu, Bakımının zorluğu,
Fenton teknolojisi	Kapsama alanının genişliği, Arıtma işleminin basit, yönetimin kolay olması, Atık suda etkili renk giderimi,	Demir tuzlarını kaldırmak için ekipman gerekliliği, Yüksek işletme maliyeti.
Fotokatalitik ileri oksidasyon teknolojisi	Biyolojik arıtma teknolojileriyle arıtılmayan atık su arıtımının mümkün olması, Kurulum ve çalışma maliyetinin düşük olması, Profesyonellik gerektirmeyen, insansız işlemin mümkün oluşu, Ön-işlemin basit olup doğrudan atık su arıtımının gerçekleşmesi, Arıtma olanaklarına bağlı olarak daha az alanın yeterli olması, Arıtmada, su kalitesi ve miktarındaki değişikliklere göre kısmi yükleme seçiminin yapılabilmesi. Fotokatalizörün geri dönüşümünün mümkün olması	UV lamba kullanıldığında, lamba ömrünün sınırlı olması,

2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

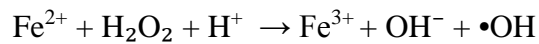
Su kaynaklarının kullanılabilir olan önemli bir kısmı az ya da çok kirlidir. Bu nedenle kirlenmiş suların arıtımı, kirleticilerin indirgenmesi ya da tamamen ortadan kaldırılması için çevre dostu yöntemlere ve bu yöntemlerin veriminin geliştirilmesine hayati derecede ihtiyaç vardır (Oturan ve Aaron, 2014).

Bu yöntemler arasında önemli bir yere sahip olan ileri oksidasyon proseslerinde organik kirleticilerin CO₂ ve H₂O'ya indirgenmesi sağlanır. Su arıtımında dirençli organik kirleticilere etkili bir şekilde İOP' nin uygulanabilmesi için oda sıcaklığında, normal basınçta, yeterli derişimlerdeki hidroksil radikalleri ([•]OH) veya süperoksit (O₂^{•-}) gibi güçlü radikallerin in situ ortamda oluşması gereklidir (Rauf vd., 2011; Oturan ve Aaron, 2014). İleri oksidasyon prosesleri, kimyasal, fotokimyasal, sonokimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar başlıkları altında açıklanmıştır.

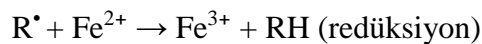
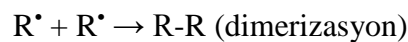
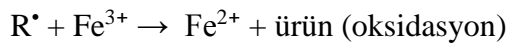
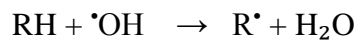
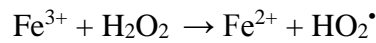
2.4.1. Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri

➤ *Fenton reaktifi*

Fenton süreci, Fenton reaktiflerinin (H₂O₂ ve Fe²⁺) asidik ortamda hidroksil radikali oluşturması esasına dayanır. Fenton prosesinin verimli bir şekilde uygulanabilmesi için atık su ortam pH' sının yaklaşık olarak 2.8-3.0 olması gerekmektedir.



Bu koşullarda Fenton reaksiyonu Fe³⁺/Fe²⁺ çiftinin katalitik davranışıyla gerçekleşir.



Oluşturulan HO₂[•] (perhidroksi) radikali, [•]OH radikaline nazaran daha düşük oksidasyon gücüne sahiptir ve bu nedenle organik bileşiklere karşı önemli ölçüde daha az reaktiftir.

Fenton prosesi su/atık su arıtımında birçok önemli avantaja sahiptir:

- (i) Mevcut işletmelerde, kolaylıkla uygulanmasına izin veren basit ve esnek çalışma koşulları;
- (ii) Kullanımı kolay ve nispeten ucuz kimyasal maddeler;
- (iii) Enerji kullanımı gerektirmemesidir.

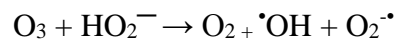
Bununla birlikte şu sakıncaları da gözlenmiştir:

- (i) Oldukça yüksek maliyet ve H₂O₂ (hidrojen peroksit)'nin taşınması ve depolanmasından dolayı oluşacak riskler;
- (ii) Arıtmadan önce pH 2-4'te asitlendirilen atık sular için ve/veya atık suların salınımından önce arıtılmış çözeltilerin nötralizasyonu için önemli miktarlarda kimyasala ihtiyaç duyulması;
- (iii) Arıtma sonunda biriken demir çamurunun giderilmesinin gerekliliği;
- (iv) [•]OH radikaliyle etkili bir şekilde parçalanamayan Fe³⁺- karboksilik asit komplekslerinin oluşumundan dolayı genel olarak mineralizasyonun imkânsızlığıdır.

➤ **Peroksonlama**

Peroksonlamanın ilkesi, oksitleyici radikallerin oluşumuyla sonuçlanan, O₃ (ozon) ve H₂O₂'nin arasındaki reaksiyon temeline dayanır. H₂O₂, son derece reaktif olan [•]OH radikallerinin daha fazla üretilmesine neden olan sudaki O₃'un ayrışmasını artıran etkiye sahiptir.

Reaksiyon, ozon ve hidrojen peroksitin iyonik formu olan HO₂⁻ (iyonik hidrojen peroksit) arasında [•]OH ve O₂^{-•} (süperoksit) radikallerini oluşturmak üzere gerçekleşir.

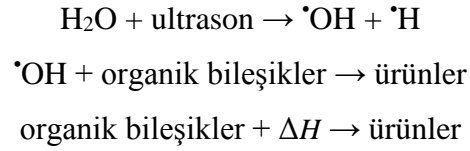


Peroksonlama işlemi, endüstriyel sularda, içilebilir sularda ve yeraltı sularında bulunan mikrokirleticiler ve toksik bileşiklerin (hidrokarbonlar, pestisitler,..) gideriminde başarıyla uygulanmaktadır; fakat bu prosesin işe yararlılığı, O₃'nun

sudaki çözünürlüğünün düşük olmasını, önemli miktarda enerji tüketimini, mikokirleticinin çeşidini, pH'ı, sıcaklığı ve diğer ileri oksidasyon proseslerinde olduğu gibi $\cdot\text{OH}$ radikallerinin tüketimine neden olan yan reaksiyonların oluşumunu içeren birçok faktöre karşı hassasiyetiyle sınırlıdır.

2.4.2. Sonokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Ultrason, sulu ortamda gerçekleşen, kimyasal (dolaylı) veya fiziksel (doğrudan) iki farklı mekanizma üzerinden devam eden özel bir İleri Oksidasyon Prosesidir. Dolaylı mekanizma, yüksek frekansta gerçekleşir. Su ve oksijen molekülleri homolitik bölünerek $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ ve $\cdot\text{O}$ radikalleri oluşturur. Sonikasyon olarak adlandırılan doğrudan mekanizma, son derece yüksek sıcaklıkta ($T= 2000\text{-}5000\text{ K}$) ve basınçta (yaklaşık olarak $6\times 10^4\text{ kPa}$) güçlü kırıcı kuvvetler oluşturularak önce büyüyen, sonra çöken kaviteasyon baloncuklarının ultrason tarafından oluşumunu içerir. Bu olağanüstü koşullarda, su molekülü sonolizi ile sulu ortamda mevcut olan organik kimyasal türler ile reaksiyona girebilen reaktif türler oluşur ve buna bağlı olarak organik bileşiklerin parçalanması gerçekleşir.



Ultrason, son yıllarda sulardaki, atık sulardaki ve lağım sularındaki organik kirleticilerin yıkımında ve parçalanmasında kullanılmaktadır; ancak genellikle $\cdot\text{OH}$ radikallerinin üretiminin yetersiz oluşu ultrasonla atık su arıtımının önemli bir dezavantajıdır. Bu nedenle daha çok Fenton reaktiflerini içeren çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ve UV ışınlarıyla kombinasyon halinde oksijen ve H_2O_2 gibi diğer yükseltgenlerin varlığında uygulanır.

2.4.3. Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Elektrokimya, elektronların transferine dayalı bir tekniktir. Toksik ve dirençli organik kirleticilerin parçalanabilmesinde önemli rol oynayan in situ hidroksil radikali üretimi için etkili ve temiz bir yoldur. Bu durum, elektrokimyayı özellikle çevresel bakış açısından ilgi çekici yapıyor. $\cdot\text{OH}$ radikalleri, elektrokimyasal olarak

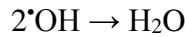
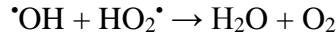
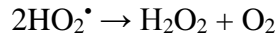
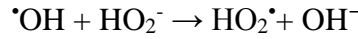
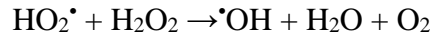
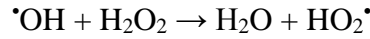
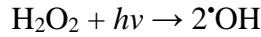
ya doğrudan ya da Fenton reaktifinin elektrokatalitik olarak in situ oluşturulması yoluyla dolaylı olarak üretilir.

2.4.4. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokimyasal teknolojiler, basit, temiz, nispeten ucuz avantajlar sunar ve genel olarak kimyasal teknolojilerden daha etkilidir.

➤ *H₂O₂ fotolizi (H₂O₂/UV)*

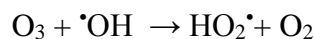
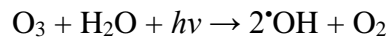
Hidrojen peroksit, 200-300 nm dalgaboyu aralığındaki UV ışınlarıyla fotolize uğrar. Sonuçta, ikincil reaksiyonlar tarafından H₂O₂'in ayrışmasına katkıda bulunan •OH radikalinin oluşumuna yol açan H₂O₂ molekülünün O-O bağının homolitik bölünmesi sağlanır. Bu koşullarda ardı ardına ve bir yarış halinde gerçekleşen reaksiyon basamakları:

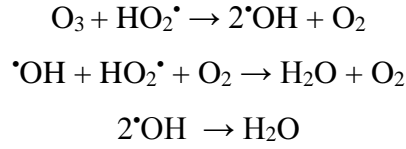


H₂O₂ / UV İOP' i yeraltı sularının arıtımında, trikloretilen, tetrakloretilen, benzen benzeri organik kirleticilerin ve siyanürün giderilmesinde, bazı azo ve antrakinin boyaların renk gideriminde ve parçalanmasında kullanılmaktadır.

➤ *O₃ fotolizi (O₃/UV)*

Sudaki ozon fotolizi, maksimum 253.7 nm ile 200-360 nm arasındaki UV ışınları absorbe ederek aşağıdaki ardışık ve rekabetçi basamaklara göre çok reaktif ve etkili okside edici türler olan •OH radikallerinin oluşumuna yol açar. O₃/UV prosesi ile pestisitler, endokrin bozucular, farmasötikler bileşikler, antibiyotikler, sürfaktanlar, boyar maddeler ve nitrobenzen gibi organik kirleticilerin çeşitli türlerini içeren atık sular arıtılır.





➤ **Foto-fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)**

Fenton reaksiyonu, $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumunu artıran, H_2O_2 (hidrojen peroksit) sulu çözeltisinde Fe^{3+} iyonundan Fe^{2+} iyonunun katalitik indirgenmesini uyarmak için UV ışınları kullanılarak foto destekli olarak gerçekleştirilir.

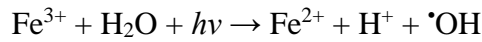


Foto-Fenton prosesinde pH 2.8-3.5 aralığında Fe^{3+} iyonunu oluşmasında anahtar rol oynayan $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ iyonudur. Bu proses, birçok UV bölgeyi (UVA ($\lambda = 315\text{--}400$ nm), UVB ($\lambda = 285\text{--}315$ nm) ve UVC ($\lambda < 285$ nm) ışık enerjisi kaynağı olarak kullanabilir.

Klasik foto-Fenton prosesi, çeşitli kirleticilerin mineralizasyonu ya da parçalanması için birçok çalışmada başarıyla uygulanmıştır. Boyar maddeler, pestisitler, antibiyotikler, klorofenoller ve diğer klorlanmış bileşikler ve TNT kalıntıları; ayrıca kirlenmiş atıksuların ve depo sızıntı sularının arıtımında ve yıkımında geniş ölçüde kullanılmıştır (Oturun ve Aaron, 2014).

➤ **Heterojen fotokatalizörler (TiO_2/UV)**

Fotokataliz; termodinamik olarak mümkün, ancak kinetik hızı çok düşük bir tepkimenin, fotonlar tarafından sağlanan enerjinin reaktiflere aktarılması yoluyla hızlandırılması işlemidir. Fotokatalitik tepkimeler gaz ya da sıvı fazda katalizör tarafından üretilen serbest radikal tepkimeleridir ve birçok redoks tepkimesi fotokatalitik yöntemle gerçekleştirilebilir. Fotokimyasal tepkimeler genellikle oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçekleşebilmeleri, sterik ve şekil seçici olmamaları nedeniyle birçok farklı reaktifin oksitlenme, indirgenme tepkimesini gerçekleştirebilmeleri ve dışarıdan ısı enerjisine gerek duymamaları nedeniyle oldukça önemli avantajlar sağlamaktadır. Fujishima ve Honda, foto-elektrokimyasal bir güneş pilinde, ışınla uyarılmış TiO_2 kullanılarak suyun, hidrojen ve oksijene ayrılması olanağını kanıtladı. Onların bu temel çalışması sayısız çevresel ve enerji uygulamaları için yarı iletken fotokatalizör temelli yeni bir İOP teknolojisinin

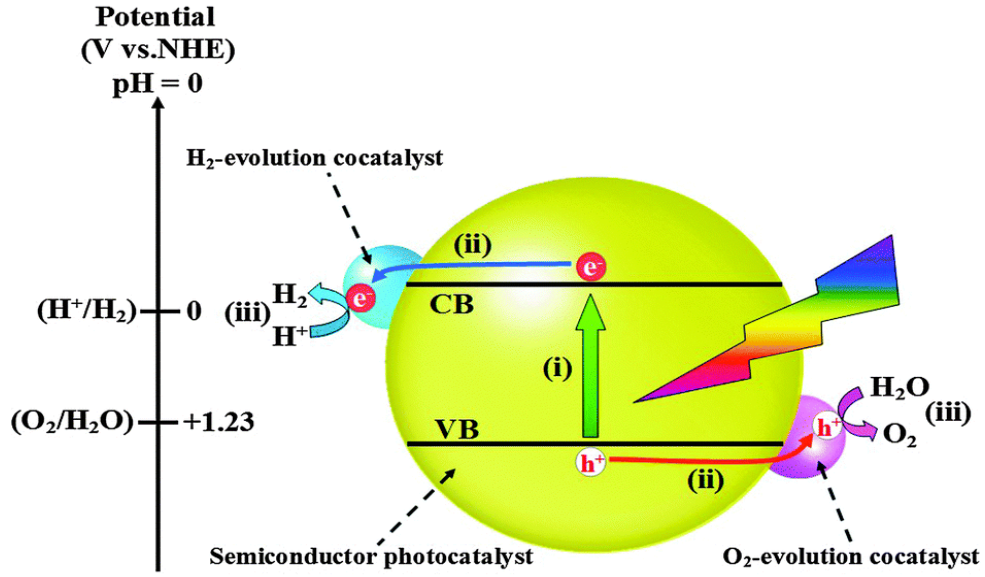
gelişimine yol açtı. *Heterojen fotokataliz;* yarı iletken bir fotokatalizörün varlığında, fotokatalitik reaksiyonun hızlandırılmasını içerir. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. Değerlik bandıyla iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyelerinin çok yüksek olması nedeniyle ametallar, UV ve görünür dalga boylarındaki ışıkla uyarılamazlar. Benzer şekilde değerlik bandıyla iletkenlik bandı arasındaki elektronların enerji farkı negatif olan metaller UV veya görünür bölgedeki fotonları soğurarak sadece ısıya çevirebilirler (Goel ve Ferronato, 2010). Heterojen fotokatalizörler ise yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına olanak veren, elektron veren ve elektron alan konumları oluşturmak üzere, yakın UV bölge ışınlarıyla kolaylıkla uyarılan yarı iletkenlerdir. Heterojen fotokatalizin en büyük uygulamalarından biri gaz ya da sıvı fazdaki kirleticilerin tamamen veya kısmen fotokatalitik degradasyonudur (Goel ve Ferronato, 2010). Fotokatalitik proseslerde TiO_2 'in, rutil yapısından daha çok anataz yapısı kullanılmaktadır. Yarı iletkenin değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki bant boşluk enerjisinden (E_{BG} , band gap) daha büyük bir enerjiye sahip fotonlar absorbe edilerek ya yeniden birleşen ya da yarı iletken yüzeyine göç ederek yüzeyde adsorbe edilmiş kimyasal türlerle reaksiyona giren (e_{IB^-})/(h_{DB^+}) (elektron/boşluk) çiftleri oluşur.

TiO_2 , heterojen fotokatalizör prosesi, atık su arıtımında birçok açıdan ideal fotokatalizör tanımına uygun olduğu için çoğunlukla tercih edilir.

- ✓ İlk olarak TiO_2 , kimyasal olarak son derece karalıdır ve biyolojik olarak inerttir,
- ✓ Üretimi kolay ve ucuzdur,
- ✓ Toz halinde veya şeffaf bir yüzey üzerine kaplanarak da kullanılabilir,
- ✓ Metal veya ametal katkıları ile sentezlenen anataz yapıdaki TiO_2 , sadece UV ışık altında değil, aynı zamanda görünür ışık altında da aktif hale getirilebilir.

Sulu ortamda bulunan TiO_2 , E_{bg} enerjisine eşit veya daha yüksek enerjili bir ışık ile uyarıldığında değerlik bandındaki elektronun iletkenlik bandına uyarılması ile oluşan h_{DB^+} , güçlü yükseltgendirler. İletkenlik bandına uyarılan elektronlar ise e_{IB^-} dioksijenden yeterince $O_2^{\bullet-}$ radikali oluşturacak kadar indirgendirler. Işıklı oluşturulan boşluklar, adsorbe edilmiş kirleticileri ya doğrudan yükseltger ya da TiO_2 yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarını yükseltger. Atık sulardaki kirleticilerin parçalanması ya yarı iletken yüzeyinde doğrudan gerçekleşir ya da en çok tercih edilen parçalanma yolu olan radikallerle dolaylı etkileşim sonucu gerçekleşir. Ayrıca

katalizörün bulunduğu fotoreaktöre UV ışınlarıyla fotoliz olabilen H_2O_2 ya da O_3 eklenerek $\cdot OH$ radikallerinin sayısını daha çok artırmak mümkündür. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu oluşan reaksiyonlar Şekil 2.1.'de şematik olarak, Çizelge 2.3'te ise radikallerin oluşumu ve bu radikallerin birbirleriyle ve kirlenici ile reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 2.1. TiO_2 'in fotokatalitik süreçlerini gösteren şema (Ran vd., 2014)

Çizelge 2.3. TiO₂'in genel fotokatalitik mekanizması (Teh ve Mohamed, 2011).

Süreç	Reaksiyon basamakları
Fotonla uyarılan TiO ₂ 'de (e _{IB} ⁻)/(h _{DB} ⁺) çifti oluşur ($h\nu \geq E_G$)	$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$
Fotonla oluşturulan boşluk (h ⁺) katalizör yüzeyine göç eder ve katalizör yüzeyine adsorbe olan su molekülleriyle reaksiyona girer.	$TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + \cdot OH + h^+$
Fotonla oluşturulan elektronlar, katalizör yüzeyine doğru göç eder ve moleküler oksijen elektron transfer reaksiyonunda alıcı bir tür olarak hareket eder.	$TiO_2(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{\cdot-}$
Süperoksit anyonlarının reaksiyonları, O ₂ ^{•-}	$O_2^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\cdot}$ $O_2^{\cdot-} + 3 HO_2^{\cdot} \rightarrow \cdot OH + 3 O_2 + H_2O + e^-$ $2HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + H_2O_2$
Hidrojen peroksit, HO [•] serbest radikallerinin fazlasını oluşturmak üzere fotodönüşüme uğrar.	$H_2O_2 + TiO_2(e^-) \rightarrow TiO_2 + \cdot OH + OH^-$
TiO ₂ yüzeyine adsorbe olan kirleticilerin K _{ads} [•] OH tarafından oksidasyonu	$\cdot OH + K_{ads} \rightarrow \text{araürünler}$
Bütün reaksiyon	$TiO_2/h\nu$ organik kirletici \rightarrow araürünler \rightarrow CO ₂ + H ₂ O

Heterojen fotokatalitik proses süresince TiO_2 katalizörü, disperse edilerek veya ince film şeklinde (sabit TiO_2 katalizör tabakası) kullanılabilir. Disperse edilen TiO_2 katalizörü birçok avantaja sahiptir;

✓ Kullanımı kolaydır,
✓ Önemli bir spesifik yüzeye sahiptir ve elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmesini engellemek ve katalizörün etkinliğini artırmak için havalandırılabilir. Ancak;

⌵ Disperse edilen TiO_2 katalizör çamuru, UV ışınlarının etkinliğini azaltabilir ve böylece fotoreaktör performansının etkinliği düşebilir. Süspansiyon yerine TiO_2 filmlerinin kullanıldığı durumlarda fotokatalitik parçalama sonrası katalizör taneciklerini ayırmaya gerek yoktur. Ancak katalizör tabakası çok kararlı ve aktif olmalıdır;

⌵ Ayrıca ışınlama kaynağına bağlı olarak kullanılan katalizör tipi ve miktarı, kirleticinin yapısı, derişimi ve fotoreaktör uygulaması doğru bir şekilde belirlenmelidir.

⌵ Ortam pH'si fotokatalizörün etkinliğinde önemli rol oynar ve yıkılacak olan organik kirleticinin çeşidine göre başlangıç basamağında optimize edilmelidir. Örneğin zayıf asidik kirleticilerin parçalanması sürecinde, pH azaldıkça kirleticinin polaritesinin azaldığı görülür ve katalizör yüzeyine daha kolay adsorbe olur, dolayısıyla fotokatalizörün etkinliği artar.

Heterojen TiO_2 fotokatalizörü, son yıllarda özellikle boyar maddeler, kükürt içeren organik kirleticiler, dodesilbensensülfonat gibi sürfaktanlar, farmasötikler, pestisitler gibi organik kirleticilerin parçalanmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Virüsleri, bakterileri ve küfü içeren hastalık yapıcı biyolojik kirleticileri tamamen yok edebilmektedir. Bu teknoloji, organik kirleticiler kadar inorganik kirleticileri arıtmada da çok etkilidir; örneğin, siyanür, bromat, nitrit ve sülfid gibi toksik inorganik iyonları, toksik olmayan veya zayıf toksik bileşiklere okside etmektedir. (Rauf vd., 2011; Oturan ve Aaron, 2014; Cho ve Zoh, 2007; Velmurugan v.d., 2012).

TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi,

- ✓ Yarı iletkenin kristal bileşimi,
- ✓ Yüzey alanı,
- ✓ Parçacık boyut dağılımı,
- ✓ Gözeneklilik,
- ✓ E_{BG} bant aralığı ve hidroksil yoğunluğu gibi

yüzey ve yapısal özelliklerine bağlıdır. Partikül boyutu heterojen katalizörlerde birincil önem taşımaktadır, çünkü partikül boyutu, aynı zamanda katalizörün yüzey alanını belirler ve bu katalizörün verimliliği ile doğrudan ilişkilidir. Küçük partikül boyutu spesifik yüzey alanını artırır; böylece metrekare başına düşen yüzey aktif bölgelerin sayısı artar.

TiO₂'nin üç farklı kristal formu vardır: anataz, rutil ve brokit. Anataz formun fotokatalitik oksidasyon için en uygun özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Anataz TiO₂'in, rutil TiO₂'e kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktivite sağlaması şu şekilde açıklanabilir:

Rutil TiO₂'e göre daha geniş bant aralığına sahip olan anataz TiO₂, ışığı absorbe eder ve bu durum elektronların oksidasyon gücünü artırır ve TiO₂ tarafından adsorbe edilen moleküllere e⁻ transferini kolaylaştırır.

Yüzey özellikleri moleküllerin adsorpsiyonunda ve sonrasında moleküle yük transferinde önemli rol oynayabilir. Yüzey özelliklerini etkileyen parametreler:

- Kimyasal etkiler; örneğin molekül adsorpsiyonunun kontrol edildiği yüzey koordinasyon yapısı,
- Yüzeyde yükün yakalanması ve ayrılması için hayati önem taşıyan yüzeyin elektronik yapısı,
- Yüzey kusurları ile moleküllerin etkileşimi,
- Fotokatalizörden moleküllere yük transferini etkileyebilen yüzey potansiyel farkı şeklinde açıklanabilir.

Belirtmek gerekir ki rutil ve anatazdaki minimum iletkenlik bandının konumu hala tartışma konusudur. Son araştırmalarla bugüne kadar minimum iletkenlik bandının anatazda, rutil göre daha yüksek olduğu algısını oluşturan önermelere bir yenisi eklenmiştir, o da gerçekte anatazın iletkenlik bandının rutilinkinden daha

düşük olduğudur. Buna göre anataz doğrudan bant aralığından daha küçük olan dolaylı bir bant aralığı gösterir. Diğer taraftan rutil için temel bant aralığı ya doğrudandır ya da dolaylı bant aralığı doğrudan bant aralığına çok benzer. Dolaylı bant aralığı ile yarı iletkenler doğrudan bant aralığına sahip maddelere kıyasla daha uzun yük taşıma ömrü gösterir.

Rutil kristal yapılı TiO_2 'in iyi bir katalizör olmamasının nedenleri şunlardır;

- Rutil faza geçiş için gerekli olan daha yüksek sıcaklık ve artan nanopartikül boyutu,
- Daha yüksek e^-/h^+ birleşme oranı, yüzeyinde sınırlı sayıda hidroksil grubu taşınması,
- e^- konumunun daha aşağıda olmasının sonucu (katalizör yüzeyine adsorbe olan kirleticinin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır) olarak daha düşük fotokatalitik etkinliğe sahip olması.

Fakat bazı durumlarda rutilin küçük bir kısmıyla anatazın kombinasyonu, mükemmel bir fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Degussa P25'in tipik kristal bileşimi % 78 anataz, % 14 rutil ve % 8 amorf faz olarak tespit edilmiştir.

Katalizörün bant boşluk enerjisi sadece kristal yapısına bağlı değildir, aynı zamanda morfolojisine ve yüzey kusurlarına da bağlıdır (Zangeneh vd., 2015).

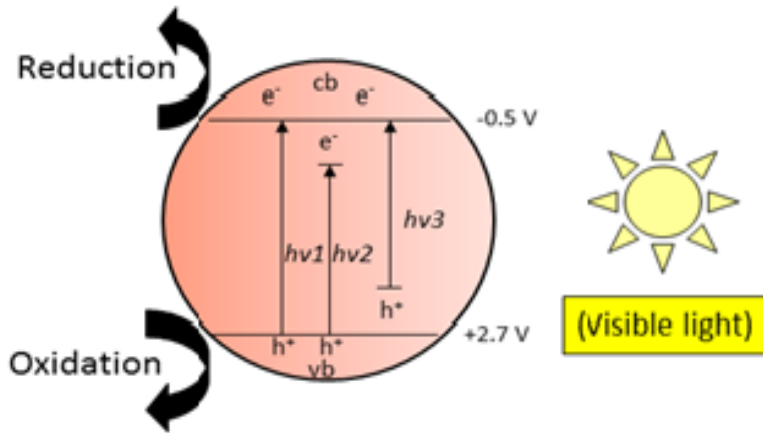
2.5. TiO_2 'in Fotokatalitik Aktivitesini Etkileyen Faktörler

TiO_2 'in bant boşluk uyarımı, toplu difüzyonu ve fotoaktivite tayininde büyük önem taşıyan fotoindüklenmiş yük taşıyıcılarının yüzeye transferini kapsar. TiO_2 'in yüzey özellikleri, sonraki redoks reaksiyonları için tuzaklanan ve transfer edilen elektronlar ve boşluklardan oluşan yük taşıyıcılarının yüzeye transferini ve yüzey ayrımını belirler. TiO_2 'in en büyük sakıncası, güneş spektrumunun görünür kısmı altında katalitik etkisinin sınırlı olmasından dolayı katalitik etki için pahalı olan UV ışığın gerekli olmasıdır. Bu nedenle araştırmaların büyük bir kısmı güneş ışığında da aktive olabilen TiO_2 üzerine odaklanmıştır. Fotokatalitik süreçte istenmeyen reaksiyon olan elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmesi, elektron alıcısının ya da vericisinin yokluğunun baskın olduğunu gösterir ve bu durum çok düşük fotokimyasal verim ile büyük enerji kaybı olarak sonuçlanır. Görünür bölgede TiO_2 'in güçlü ara yüzey yük taşıyıcı transfer süreci ve elektronik bant boşluk

yapısını değiştirmek için yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bant boşluk absorpsiyonunu görünür bölgeye kaydırmak için metal/ametal iyon katkılama, soy metal biriktirme, kendini katkılama gibi pek çok strateji geliştirilmiştir.

şekil 2.3.'te gösterildiği gibi, fotokatalitik mekanizma, TiO₂ yüzeyinde (e_{IB}⁻)/(h_{DB}⁺) çiftini oluşturmak üzere TiO₂'nin bant boşluk enerjisine (anataz faz için yaklaşık 3.2 eV) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahip olan $h\nu_1$ fotonunun absorpsiyonuyla başlar. Değerlik bandında pozitif boşluk oluşurken bir e⁻ iletkenlik bandına geçer. Uyarılmış bölge elektronları veya boşluklar yeniden birleşebilir ve orta kararlı yüzey bölgelerinde sıkışıp ısı enerjisi olarak dağılabilir ya da yarı iletken yüzeyinde adsorbe olan e⁻ alıcı ve verici türlerle reaksiyona girebilir ya da yüklü partiküllerin çevresinde elektriksel çift tabaka oluşturabilir.

Metal katkılı TiO₂'in görünür ışıktaki fotoaktivitesi, TiO₂ matriksinde metal nanopartiküllerin dağılmasıyla TiO₂'in bant boşluğunda yeni bir enerji seviyesinin oluşmasıyla açıklanabilir. şekil 2.3.'te gösterildiği gibi elektron, eşit enerjili $h\nu_2$ fotonu tarafından yüzey kusurlarında TiO₂ iletkenlik bandına uyarılabilir TiO₂ (S. Tanvir vd., 2015; Rauf vd., 2011).



şekil 2.2. Görünür ışık altında katkılama ile indüklenen TiO₂ ara bant bölgeleri $h\nu_1$: saf TiO₂, $h\nu_2$: metal-katkılı TiO₂ ve $h\nu_3$: ametal-katkılı TiO₂

Ametallerle katkılanan TiO₂'in görünür bölge ışık altında aktive olmasına ilişkin görüşler ise aşağıda kısaca belirtilmiştir.

➤ Bant boşluk daralması: Ametalin 2p hibrit orbitali ile anataz ametal katkılı TiO₂'deki oksijenin 2p orbitalinin birbirine çok yakın olmasından dolayı ametal-TiO₂ bant boşluğu, görünür ışığı absorbe edebilecek kadar daralır.

- Safsızlık enerji düzeyi: TiO_2 'de yer alan oksijen boşlukları, değerlik bandı üzerindeki izole safsızlık enerji düzeyindeki ametal atomlar tarafından doldurulur. UV ışıkla yapılan ışınlama ile hem değerlik bandında hem de safsızlık enerji düzeyindeki elektronlar uyarılır. Görünür ışıkla yapılan ışınlama ile sadece safsızlık enerji seviyesindeki elektronlar uyarılır.
- Oksijen boşlukları: Tanecik sınırlarında oluşturulan oksijen boşlukları görünür bölge aktivitesini ortaya çıkarmak için ve ametal katkılanan bu bölgeler yeniden birleşmeyi engelleyici olması açısından önemlidir.

Ayrıca,

- Herhangi bir fotokatalitik reaksiyon için elektron ve boşlukların ömrü fotokatalizörün yüzeyine ulaşacak kadar uzun olmalıdır. Katkılama ile yük taşıyıcılarının ömrünü etkileyen yeni tuzaklama bölgeleri oluşturulur. Kükürt, diğer ametallerle karşılaştırıldığında (N, F) daha büyük iyon yarıçapına sahip olduğundan, oksijen bölgelerine kükürtün katkılanması TiO_2 'in elektronik yapısını önemli ölçüde değiştirebilir (A. Zaleska, 2008; L.G. Devi ve R. Kavitha, 2013).

Fotokatalitizi etkileyen bir diğer önemli faktör katalizörün gözenek boyutudur. Mezogözenek (2-50 nm) yapısına sahip TiO_2 , bulk halindeki TiO_2 ile karşılaştırıldığında, düşük maliyeti, düzgün gözenek kanalları, büyük gözenek boyutu, yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacmi, alternatif gözenek şekilleri, kontrol edilebilir yapı bileşimleri, kimyasal ve ısıl kararlılığı, mükemmel elektronik ve optik özellikleri nedeniyle aktif bölgelerin yoğunluğunu artırmanın yanı sıra tepkenlerin ve ürünlerin kolay yayılmasını da sağlar; yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmi, yüklenen boyanın ve kirleticinin adsorpsiyon kapasitesini artırır (W. Li vd., 2013).

2.6. Fotokatalitik Parçalanmayı Etkileyen Çalışma Faktörleri

- ***Katalizör miktarının etkisi***

Heterojen sistemlerde reaksiyon hızı, katalizör miktarıyla doğru orantılıdır. Ancak belirli bir seviyenin üstünde parçalanma oranı azalır ve katalizör miktarından bağımsız hale gelir. Katalizör miktarının optimizasyonu, TiO_2 yüzeyindeki aktif sitelerin kullanılabilirliği ve ışık penetrasyonu için gereklidir. Katalizör miktarı arttıkça aktif bölge sayısı artar; katalizör miktarı aşırı olduğunda ise aktif

moleküllerin temel hâl molekülleri ile çarpışarak aktivitesini kaybetmesinden dolayı parçalanma oranı düşer. Ayrıca bulanıklık oluşmaya başlar, UV/Vis ışınları bloklanır ve katalizör tanecikleri tarafından foton saçılması meydana gelir, böylece parçalanma azalır. Katalizörün optimum miktarının belirlenmesi, gereksiz katalizör fazlasından kaçınmak ve etkili bir foto-yıkım için önemlidir (Rauf vd., 2011; Rauf vd., 2009; Konstantinou ve Albanis, 2004; Kavitha ve Palanisamy, 2011).

- ***Kirletici derişiminin etkisi***

Kirletici derişiminin belirli bir seviyeye kadar artışı, genellikle parçalanma oranını artırır, ancak fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan yüksek derişimlerdeki kirleticinin, fotokatalizörün yüzey yükünü ve oksijen adsorpsiyon kapasitesini azalttığı görülür. Kirleticinin parçalanma oranı, katalizör yüzeyinde, $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşma olasılığı ve kirletici molekülleriyle $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaksiyonuna bağlıdır. Kirletici molekülleri UV-vis bölge ışınlarının belirli bir miktarını TiO_2 'den daha fazla absorbe edebilir; bu durum $\cdot\text{OH}$ ve $\text{O}_2^{\cdot-}$ radikallerinin derişimini azaltacağından katalitik reaksiyonun etkinliği düşer. Bundan dolayı kirletici derişimi arttıkça parçalanma oranı artışı için katalizör yüzeyi gereksinimi de artış gösterir (Rauf vd., 2011; Rauf vd., 2009; Konstantinou ve Albanis, 2004).

- ***Işık şiddeti ve ışınlama zamanı etkisi***

i) Düşük ışık şiddetinde ($0\text{-}20 \text{ mW/cm}^2$) hız, ışık şiddetinin artışıyla doğrusal olarak artacaktır.

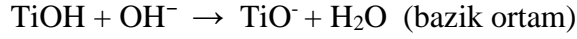
ii) Orta dereceli ışık şiddetinde (yaklaşık olarak 25 mW/cm^2) belirli bir değerin üstünde doğrusaldır.

iii) Yüksek ışık şiddetinde hız ışık şiddetinden bağımsızdır. Bu durum muhtemelen düşük ışık şiddetinde ($e_{\text{IB}^-}/(h_{\text{DB}^+})$) (elektron-boşluk) oluşumunu içeren reaksiyonların baskın ve ($e_{\text{IB}^-}/(h_{\text{DB}^+})$) yeniden birleşmesinin de ihmal edilebilir olmasındandır.

Işınlama süresinin artışıyla parçalanma yüzdesi artar. Reaksiyon hızı birinci dereceden kinetiklerde ışınlama zamanıyla azalır ve ek olarak ara ürünlerle reaktantlar arasında parçalanma için bir yarış gerçekleşebilir (Konstantinou ve Albanis, 2004; Rauf vd., 2011).

- *pH etkisi*

Parçalanma verimini etkiler. Çözelti pH'sındaki değişimler katalizörün yüzey yükünü değiştirir. Çözelti pH'sı izoelektrik noktadayken kirletici adsorpsiyonu minimumdur. Fotokatalizör yüzeyi izoelektrik noktanın üstünde pozitif olarak yüklenir ve üzerine negatif yükler taşınır.



Parçalanma oranı kirleticinin yapısına bağlı olarak asidik ve bazik ortamda düşük veya yüksek olabilir (Rauf vd., 2011).

- *Organik matriks etkisi*

Gallik asit, tannik asit, hümitik asit gibi organik maddeler, çözücüler, doğal olarak meydana gelen iyonlar TiO₂ yüzeyinde aktif bölgeler için yarışır ya da fotokatalizörü deaktive ederek hedef kirleticinin parçalanma oranını düşürür. Bu maddeler alternatif ışık ekranları gibi hareket ederek katalizörün foton alma etkinliğini azaltır. Geciktirici etkisi vardır. Asetonitril, etanol gibi çeşitli çözücüler, çok düşük derişimlerde bile belirli bir yavaşlatıcı etkiye sahiptir; fenoller ve aromatik ürünler için de bu ifade geçerlidir (Konstantinou ve Albanis, 2004).

2.7. Nano-TiO₂ Sentezinde Kullanılan Yöntemler

TiO₂ morfolojisi ağırlıklı olarak nano boyutta tüp, tel, çubuk ve mezo gözenekli yapılar gibi nano yapıları içerir. Son yıllarda nano yapılı TiO₂'nin sentezinde, hidrotermal, reflux, solvotermal, sol-jel, direkt oksidasyon, kimyasal buhar biriktirme, elektrobirikim, sonokimyasal, mikrodalga gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

- *Reflux yöntem*

Bu yöntemde reaksiyon, çözücünün kaynama noktasına yakın bir sıcaklığa kadar ısıtılan ve bu sıcaklıkta sabit bırakılan bir yağ banyosu içine daldırılmış geri soğutucuya bağlı cam balon içinde gerçekleşir. Reflux sistem, oksijenin serbest kalmasına izin verirken, suyun buharlaşmasını önlemektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı düşük sıcaklıkta (örneğin bizim çalışmamızda 110 °C), kalsinasyon basamağına ihtiyaç duyulmadan nano yapıya sahip taneciklerin elde edilebilmesidir.

- ***Hidrotermal yöntem***

Hidrotermal sentezde, sulu çözültideki reaksiyon, sıcaklık ve basıncın kontrol altında tutulduğu otoklavda gerçekleşir. Sıcaklık, buhar doyma basıncına ulaşan suyun kaynama noktasının üzerine yükseltilebilir. Oluşan iç basıncı, otoklava ilaveten çözültinin miktarı ve sıcaklığı da belirler.

- ***Solvotermal yöntem***

Solvotermal yöntem, kullanılan çözücünün susuz olması haricinde hidrotermal yöntemle hemen hemen aynıdır. Bununla birlikte bu yöntemde, yüksek kaynama noktasına sahip çok çeşitli çözücülerin seçilebilir olmasından ötürü sıcaklık, hidrotermal yöntemdekinden çok daha yükseğe çıkarılabilir. Solvotermal yöntemde, TiO₂'in kristalitesi, boyutu ve şekil dağılımı hidrotermal yönetime göre daha iyi kontrol edilir.

- ***Sol-jel yöntemi***

Tipik bir sol-jel işleminde bir sol ya da kolloidal süspansiyon, başlangıç maddesi olarak kullanılan metal alkoksitler gibi metal organik bileşiklerin ya da inorganik metal tuzlarının hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarıyla oluşturulur. Bu proses genellikle kondenzasyonu takip eden Ti (IV) alkoksitin asit katalizörlü ortamda hidroliz basamağı üzerinden devam eder.

- ***Direkt oksidasyon yöntemi***

Nano boyutta TiO₂, anodizasyon altında ya da oksidanlar kullanılarak titanyum metalinin oksidasyonu ile elde edilebilirler. Kristalize TiO₂ nano çubukları, hidrojen peroksit ile bir titanyum metal plağının direk oksidasyonu ile elde edilebilmektedir. Kristal TiO₂'in oluşumu çözünme çöktürme mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir.

- ***Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi***

Katı faz materyali oluşturmak için buhar halindeki maddenin yoğunlaştırılması işlemidir. Bu işlem genellikle çeşitli yüzeylerin mekanik, elektriksel, termal, optik, korozyona karşı direnç ve aşınma direnci özelliklerini değiştirmek için yapılır. CVD işleminde termal enerji ile kaplama odasındaki gazlar ısıtılır ve biriktirme reaksiyonu başlatılır; akış oranı, gaz biriktirme, biriktirme sıcaklığı, basınç ve biriktirme odası

geometrisi, istenen maddenin nano yapısını elde etmek için birikmenin kontrol edilebilirliğini sağlayan işlem parametreleridir.

- ***Elektrobiriktirme yöntemi***

Elektrobiriktirme, yaygın olarak katotta indirgenme etkisiyle metalik yüzeyin kaplanması için kullanılır. Kaplanacak olan substrat biriktirilecek olan metal tuzunu içeren çözelti içine daldırılır ve katot olarak kullanılır. Metalik iyonlar katota çekilir ve metalik forma indirgenir.

- ***Sonokimyasal yöntem***

Ultrason, büyük yüzey alanına sahip geçiş metalleri, alaşımlar, karbürler, oksitler ve kolloitleri içeren nano yapıları materyallerin sentezinde çok yararlı olmaktadır. Ultrasonun kimyasal etkisi moleküler türlerle doğrudan etkileşimle ortaya çıkmaz; bunun yerine sonokimya, akustik kavitasyon (sıvı içinde baloncukun oluşumu, büyümesi ve içten patlayarak yok olması) oluşturmaktadır.

- ***Mikrodalga yöntemi***

Bir dielektrik materyal yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalardan gelen enerji (900-2450 MHz) ile işleme tabi tutulur ve iyonik bileşiklerin hareketinden dolayı mikrodalga alanından materyale enerji aktarılır. Mikrodalga destekli sentezlerle (örneğin; mikrodalga-hidrotermal sentez) nano yapıda TiO_2 sentezi yapılabilmektedir. (Byranvand vd., 2013)

2.8. Sentezlenen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

- ***X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)***

X-Işını Difraksiyon spektroskopisi (XRD) isminden de anlaşılacağı üzere X-ışını denilen, ultraviyole ışınından daha kuvvetli, fakat gama ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizlerdir. XRD, optik mikroskopi yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip minerallerin kristal yapı özelliklerine göre tanımlanmasında kullanılan bir tekniktir. Öğütülmüş katı numune üzerine X-ışını gönderilerek, kırılma ve dağılma verileri toplanır. Katının atomik düzeni, dalga boyunun büyüklüğüne karşılık gelen boşluklara sahiptir. Farklı atomik yapılara sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katı bir örneğe

çarpıtığında kırılarak belirli doğrultulara yönelirler. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın belirli bir θ açısına sahiptir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde ve çok kısa sürede izlenebilmektedir. 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. XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır (Settle, 1997; Skoog vd.,1998; <http://www.jal.itu.edu.tr/>). Sentezlenen TiO₂ fotokatalizörlerinin ortalama kristal boyutları, anataz yapının saçılma karakteristiğinin Scherrer eşitliğine uygulanması ile hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta^{1/2} \times \cos \theta}$$

Eşitlikte D; nanometre cinsinden ortalama kristal boyutunu, K; kristal form faktörünü (0,94), λ ; X ışınının dalga boyunu, β ; maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişliği, θ ; pik noktasını (Bragg açısı) ifade etmektedir.

- ***Spesifik Yüzey Alanı Analizi Brunauer–Emmett–Teller (BET)***

BET, gaz moleküllerinin katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonunu açıklamada ve gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. 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 adsorpsiyonuna dayanır. Bu sebeple tek tabaka adsorpsiyonu yöntemine göre gerçek adsorpsiyon olayını tanımlamak için daha uygundur ve doğruluğu daha fazladır. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu yöntemle bulunan alan m²/g olarak ifade edilir. Yüzey alanını belirlemede genellikle azot (N₂) gazı kullanılır ve 77 K'de ölçülür. Kullanılan diğer bir yöntem, oda sıcaklığında (10-25°C) karbondioksit adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemde CO₂'in tüm yüzeylere ulaşabilmesinden dolayı daha

yüksek yüzey alanları saptanmaktadır. 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 (Metinyurt, 2011; Karaman, 2010).

- ***Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)***

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 oluşturulması esasına 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. Birincil elektronlar yüzeye çarptıkları anda 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 doldurup, yüzeyde bulunan ve 100 nm'den küçük olan derinlikleri 5µm ye kadar genişletirler. Bu bölgede meydana gelen etkileşimler, sonradan ortaya çıkan ve dedektörler tarafından bir şekil tasvir etmek üzere kaydedilen elektron emisyonlarına öncülük ederler (Settle 1997). Numune boyutu en fazla 0,5 cm çapında ve 1,5 cm yüksekliğinde ve vakuma dayanıklı olmalıdır. İletken olmayan numunelerin kaplanması gereklidir. Numune tutucu ile numune arasında iyi bir elektrik iletkenliği olmalıdır.

- ***Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)***

Geçirimli elektron mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikro yapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelerde malzemenin kristalografik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. TEM analizleri, boyutu 200 nm'den daha

küçük bir katı numunenin yüksek enerjili elektronlarla bombardımana tutulması temeline dayanır. Bu yüksek enerjili elektronlar enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler ya da kırılmaya uğrarlar. Kırılmaya uğrayan elektronlar kendine özgü difraksiyon deseni oluşturarak analizi yapılan malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Numuneden geçen elektronlar ise numune içerisindeki atomlar ile etkileşime girerek hem atomik yapı hem de malzeme hakkında bilgi verir (Settle 1997).

- ***X-Işınları Floresans (XRF)***

X-ışınları floresans tekniği, genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine bağlı olarak uygulanan bir tekniktir. Katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilmektedir. XRF tekniği ile hızlı, duyarlı ve güvenilir bir şekilde malzemeye zarar vermeden düşük maliyetle kısa sürede ölçüm yapılabilmektedir. Bu nedenle bilimsel ve teknolojik araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. XRF sistemleri ile farklı formlardaki numunelerde sodyum-uranyum aralığındaki elementlerin analizleri numune matrisine bağlı olarak, ppm - % konsantrasyon mertebesinde, tahribatsız, hızlı ve güvenilir bir şekilde yapılmaktadır. Portatif μ -XRF cihazı ile 70 μ m çaplı alanlarda tarama ve haritalandırma yapılabilmekte, element analizleri herhangi bir numune hazırlama işlemi gerekmeden gerçekleştirilebilmektedir (Settle 1997; Skoog vd., 1998).

- ***Enerji Dispersif X-ray Spektroskopisi (EDX)***

Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan X-ışınlarına ait fotonlar, hem karakteristik çizgi hem de sürekli spektrum oluşturularak katı yüzeyinden ışın yayarlar ve EDX spektrumlarını oluştururlar. 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 (Settle 1997).

- ***X- Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)***

X-ray fotoelektron spektroskopisi, katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Yöntem, katı örnekleri uyaran bir X-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar. Farklı kimyasal çevrelerle ilişkili atomlar, kimyasal kayma olarak adlandırılan küçük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji pikleri üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır. XPS'nin uygulama alanları;

- ✓ Elektronik yük yoğunluğu hesaplamaları,
- ✓ Yüzey üzerindeki bir ya da daha fazla tabakanın kalınlıklarının (1-10 nm) belirlenmesi,
- ✓ Bir ya da daha fazla elektron durumlarının bağlanma enerjilerinin hesaplanması,
- ✓ Numunedeki elementlerin bir ya da bir kaçının kimyasal durumunun belirlenmesi,
- ✓ Numune yüzeyinin 1-12 nm üstündeki elementlerin miktarlarının belirlenmesi,
- ✓ Numune yüzeyinde ya da numune bakiındaki kirletici oranının belirlenmesi gibi uygulama alanları bulunmaktadır (Settle 1997).

- ***Difüz reflektans spektroskopisi (DRS)***

DRS analizleri UV bölgeden IR bölgeye kadar geniş bir aralıkta, katı-toz numunelere gönderilen ışığın yansımaları üzerine kurulmuş olan bir analiz türüdür. Işın yansımaları, spekular, difüz yansımalar (DRS), iç yansımalar ve azaltılmış yansımalar (ATR) olmak üzere dört çeşittir. Spekular yansımalar, yüzey düz ve parlak ise meydana gelir. Bu yansımada yansımalar açısı gelen ışın demetinin gelme açısına eşittir.

DRS'de ışın demetinin toz numuneye çarpmasıyla yansımalar, bu yüzeylerin çok olmasından ve onların rastgele yönlendirmesinden dolayı tüm yönlerde gerçekleşir.

Genellikle yansıyan ışının şiddeti gelme açısından bağımsızdır. Bağlı yansıma şiddeti Kubelka ve Munk tarafından geliştirilen modelle verilmektedir. Yansıma şiddeti; numuneden yansıyan ışının şiddetinin, ışığı absorplamayan bir referans maddeden yansıyan ışığın şiddetine oranlanmasıyla verilir. UV/vis Diffuse Reflektans Spektroskopide referans madde olarak beyaz bir madde ($BaSO_4$ ve MgO) kullanılır. Toz örnekleri hazırlamak için herhangi bir standart yöntem yoktur. Öğütülmüş standart ya da numune, bant boşluk enerjisini hesaplamak amacıyla DRS aparatına yerleştirilir ve UV-vis spektrofotometrede numunenin ölçümü yapılır (Settle 1997).

- ***Partikül Boyut Dağılımının Belirlenmesi için Zetasizer***

Zeta potansiyeli, koloidal 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 ve 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. 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 (Metinyurt, 2011).

2.9. Boyar Maddelerin Fotokatalitik Parçalanma Süreçlerinin İzlenmesinde Kullanılan Analitik Teknikler

- *Ultraviyole-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometrisi*

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 spektroskopisinde örnekte ultraviyole veya görünür ışık geçirilir. Işın demetinin bir kısmı olduğu gibi geçerken bir kısmı ise örnek tarafından absorplanır. Geçirgenlik (T), P/P_0 ile; absorpsiyon ise $-\log T$ ile belirtilir. Normal olarak absorpsiyon, absorpsiyon yapan analit derişimi ile doğrusal olarak değişir. Bunun sonucu Beer yasası aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$A = -\log T = \log (P_0/P) = \epsilon bC$$

C= Analit derişimi,

b= Işın yolu,

ϵ = Absorplayıcı türün molar absorptivitesi

P_0 = Örnek hücreğine gelen ışık şiddeti,

P= Örnek hücreğinden geçen ışık şiddeti

Bu teknikte döteryum, tungsten, hidrojen, civa buhar, ksenon, kuvars lamba gibi sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır. UV-vis spektrofotometresinde absorpsiyon genellikle bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır; bunun sonucu olarak absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türdeki bağların tipleri ile ilişkilendirilebilir. Bu yüzden moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımak için yararlıdır; ancak daha önemlisi UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinin ışık absorplayan gruplar taşıyan bileşiklerin kantitatif tayininde uygulanmasıdır (Skoog vd., 1998).

- ***Kromatografik Teknikler***

- ***Yüksek Performanslı 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 bölgelerde 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 (Settle 1997).

- Organik, inorganik ve biyolojik bileşenler, polimerler, kiral bileşenler, küçük iyonlar ve makromoleküllerin ayrılması
- Safsızlık tayini
- Buharlaştırılabilir 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 ya da farmasötik ilaçlardaki parçalanma ürünlerinin tayini
- Pestisit ve insektisit ve diğer çevresel örneklerin tayini
- Karışımlardaki bileşenlerin ayrılması
- Kalite kontrolü
- Bir karışımdaki polimerlerin moleküler ağırlık dağılımının belirlenmesidir.

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. HPLC 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 çözümlenle çözüldükten sonra ya da 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 yönteminin 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.

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 çözünenin hemde hareketli fazın özelliklerini ölçüyorsa (refraktif indeks dedektörü gibi) buna genel dedektör, eğer sadece çözünenin 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. 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 ışınını absorplar 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 bileşenler tayin edilebilmektedir.

UV-vis dedektörler içerisinde fotodiyot array dedektör son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. UV-vis dedektörden farklı, her elementin ayrı bir dalga boyundaki absorbansını eş zamanlı olarak ölçebilmesidir. Bu sayede üç boyutlu kromatogramlar almak ve istenilen her pikin çok hızlı spektrum taramasını görebilmek ve farklı dalga boyunda absorbans yapan türleri aynı anda tayin etmek mümkündür. Ayrıca istenilen dalga boyu aralığında çalışılabilmesi 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.

- ***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.

- **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 kütlesine 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.

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 değişken 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 ya da 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, 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 farklı gözenek çapları içeren dolgu maddesiyle doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır. Böylece değişik çaplardaki gözenekler birer elek gibi davranarak maddeleri çap boyutlarına 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.

(Scott, 1986; Knox vd., 1989; Settle, 1997; Özdemir, <http://docplayer.biz.tr/335653-Kromatografi-nedir-hplc.html>; Ünlü , <http://bys.trakya.edu.tr/file/open/20607229>).

- ***Toplam organik karbon analizörü (TOC ölçümleri)***

TOC tekniği, sulandırılmış ve homojenize edilmiş örneğin asit yardımıyla inorganik karbonlarının ayrılıp, yüksek sıcaklıkta (750°C) katalitik yakma sonucu oluşan CO₂ gazının ölçülmesi prensibine dayanır. Yüksek sıcaklıkta yakmanın amacı örneğin yapısında bulunabilecek inorganik karbonatların uzaklaştırılmasıdır.

TOC aleti, belirli organik kirleticileri tespit etmez. Fakat ortamda bulunan karbonların tamamını algılar, böylece ürünün molekül yapısına bakılmaksızın her türlü organik kirleticinin varlığını belirler. TOC analizörleri, proses suları, arıtma suları, yarı mamul numuneleri, atık numuneleri, ilaç numuneleri ve benzeri numunelerin içerisindeki karbon türlerinin miktarlarının hesaplanması için kullanılmaktadır.

Tüm ülkelerde, toplam organik karbon (TOC) analizi, evsel ve endüstriyel atıkların kontrolü için en uygun bilgi veren ölçüm olarak kabul edilmektedir. TOC, organik maddenin yapısı ve niteliği hakkında hiçbir bilgi olmaksızın sularda organik karbon atomlarının dolaylı olarak ölçülmesi esasına dayanır. Kirli sularda TOC; gübre, pestisit, yüzey aktif maddeler ve yetersiz kanalizasyon arıtma tesisleri gibi insan kaynaklı nedenlerden dolayı oluşmaktadır. TOC değeri, araştırılan çözeltilerde bulunan organik maddenin kantitatif oksidasyonuna dayalıdır. Ancak çeşitli organik moleküller farklı kararlılıklarından dolayı farklı deneysel şartlarda tamamen oksitlenir. Su kirleticileri içerisinde inorganik karbonlar da (çözünmüş CO₂, karbonat ve bikarbonat) bulunmaktadır. Bu nedenle organik moleküllerin oksidasyonu sonucunda; ortaya çıkan inorganik karbon ve CO₂ arasında bir ayırım gerekmektedir (Visco vd., 2005).

TOC ölçmek için 2 genel yaklaşım vardır;

1. İnorganik karbon ve organik karbon toplamı olan toplam karbon (TC) ölçülerek, toplam inorganik karbondan (TIC) çıkarılarak TOC belirlenir.

$$TOC = TC - TIC$$

2. Herhangi bir organik karbon ölçümü yapılmadan önce örnekten TIC temizlenir. Fakat bu TIC temizleme adımında bazı organik moleküller de temizlenir (benzen, toluen, sikloheksan, kloroform). Temizlenen organik yapılar ve uzaklaşan organik karbon (POC) olarak ölçülür. Örnekte kalan organik madde CO₂'e yükseltgenir ve temizlenemeyen organik karbon olarak (NPOC) olarak ölçülür. Bu yaklaşımda TOC, POC ve NPOC'nin toplamıdır.

TOC ölçümü için iki kısımdan oluşan bir cihaz gereklidir. İlk kısımda, sıvı örnekteki organik içeriğin mineralizasyonu sağlanır. Bu da 680-1000 °C sıcaklık aralığında oksijenin kullanıldığı indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile yapılır. Örnekler seramik ya da cam tüpe yüklenir, sonra tüp fırının sıcak kısmına taşınır. Yakım analizlerinin ilk uygulamalarından biri, deniz suyu örnekleridir. İlk yakım yöntemi kobalt oksit katalizörüyle yüksek sıcaklıklarda (950 °C) yapılmıştır. TOC analizörlerinde yakma için sabit akışta yüksek saflıkta O₂ gereklidir. Oksijen, bir partikül filtresi üzerinden ısıtılmış katalizör üzerine akar, böylece hidrokarbonlar tamamen yakılır. Karbon dioksit ve su, kurutucu sistem ile kaldırılır.

İkinci kısımda CO₂'i ölçmek için dedektöre ihtiyaç vardır. Dedektör, örnek matrisine bağlı olarak seçilmelidir. CO₂ tespiti için birçok analitik yöntem mevcuttur. Bunlar; IR dedektörleri, İletkenlik dedektörü, CO₂ elektrot dedektörü, alev iyonizasyon dedektörüdür (FID) (Urbansky, 2001).

2.10. Analitik Yöntemlerin Validasyon Parametreleri

- **Seçicilik**

Seçicilik, ölçülmesi hedeflenen bileşiğin, analiz edileceği matriste doğru olarak tespit edilmesidir. Aranılan analitle aynı özellikleri gösteren (aynı dalga boyu, aynı alıkonma zamanı vb.) bileşenlerin olmadığı kanıtlanmaya çalışılır. Bu amaçla analiti içermeyen kör örnekler hazırlanarak analiz edilir.

- **Kesinlik**

Kesinlik ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ifadesidir. Bağımsız analiz sonuçları arasındaki tutarlılığı gösterir. Kesinlik doğruluğun gerçeklik dışındaki diğer bir bileşeni olup rastgele hataların dağılımını gösterir.

Kesinlik ölçümünü 4 faktör etkilemektedir. Bunlar zaman (kısa ve uzun zaman aralığı), kalibrasyon, operatör (aynı veya değişik operatörler) ve ekipman (ölçümlerde aynı veya farklı ekipmanların kullanılıp kullanılmadığı) olup bunların değişkenliğine göre kesinlik değişmektedir. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik olarak iki genel kesinlik ölçümü bulunmaktadır.

- ***Doğruluk***

Doğruluk bir ölçüm sonucunun gerçek değere ve birbirlerine yakınlığını ifade etmek için kullanılır. Doğruluğun kesinlik ve gerçeklik olmak üzere iki bileşeni vardır. Hata çeşitleri sistematik ve rastgele hata olmak üzere ikiye ayrılır. Rastgele hata, miktarları etkileyen ve öngörülemeyen varyasyonlardan doğar. Bu rastgele etkiler, bir ölçülenin tekrarlanan gözlemlerinde varyasyonda artışa neden olur. Bir analitik sonucun rastgele hatası telafi edilemez, fakat gözlem sayısı artırılarak azaltılabilir. Sistematik hata, bir ölçülenin bir seri analizinde sabit kalan veya tahmin edilebilir şekilde değişen hatadır.

- ***Kalibrasyon Eğrisi***

Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal (linear) olması, yani cihaz cevabıyla hemen hemen orantılı olması istenir. Kalibrasyon eğrisi kullanabilmek için analitin konsantrasyon aralığı tahmin edilebilmeli, örneğin matriks koşulları değerlendirilmelidir. Örneğin matriks koşullarına benzer koşullarda bir takım standart hazırlanır; standartlar, tahmin edilen konsantrasyon aralığını kapsayacak seviyelerde olmalıdır.

- i. Analit içermeyen bir şahit çözelti hazırlanır.
- ii. Standartlar ve şahit analiz cihazında ölçülür ve elde edilen değerlerle bir kalibrasyon grafiği çizilir.
- iii. Bir kalibrasyon eğrisinin çizilebilmesi için normal olarak, en az 3 standart ve bir şahit kullanılır.
- iv. Örneğin (analit konsantrasyonu bilinmiyor) ölçümü yapılır; alınan cevaplar kalibrasyon eğrisinin dinamik aralığı içindeyse, konsantrasyon hesaplanır (Tekin vd., 2012).

- ***Minimum Tespit Limiti (LOD)***

Analitin ayırt edilebildiği en düşük konsantrasyondur. Kromatografik bir yöntemde analit sinyalinin gürültüden ayrılabilmesi için gereken minimum analit

miktardır. LOD çalışması ile; validasyonu yapılan yöntem ve belirlenen matrikste ölçülebilen ancak miktarı kesin olarak tayin edilemeyen konsantrasyon bulunmaktadır. Üç farklı hesaplama yöntemi bulunmaktadır:

- i. Yöntemin standart sapması üzerinden.
- ii. Kör örnek 10 kere ölçülür veya kör örneğe tayin limitine yakın derişimde örnek ilave edilir ve 10 ölçme yapılır. Ölçüm değerlerinin standart sapması (s) hesaplanır. $x_{LD} = x_{kör} + 3 \times s$ veya kör örneğe ilave edilen derişim + 3s olarak hesaplanır.
- iii. Tespit limiti hesabındaki üçüncü yöntem sinyal/gürültü oranı üzerinden hesaplama olup, bunun için hazırlanan en düşük konsantrasyondaki ‘*spike örneğinin*’ “Sinyal / Gürültü (S/N)” oranı bulunur. Kullanılan ‘*spike konsantrasyonu*’ (Cspk) bu orana bölünerek 3 katı alınır.

$$x_{LD} = (C_{spk} / S/N) \times 3$$

- **Minimum Tayin Limiti (LOQ)**

Tayin limiti; analitin güvenilir bir şekilde ölçülebildiği, kabul edilebilir doğrulukta ve kesinlik değerlerindeki en düşük konsantrasyon seviyesidir. LOQ hesaplaması için kullanılan farklı yöntemler bulunmaktadır:

- i. Kör örnek ölçüm değerlerinin standart sapmasının 5, 6 veya 10 katı alınarak hesaplanır.
- ii. Kör örnek 10 kere ölçülür veya kör örneğe tespit limitine yakın derişimde örnek ilave edilir ve 10 ölçme yapılır. Ölçüm değerlerinin standart sapması hesaplanır. Standart sapmanın 5, 6 veya 10 katı alınarak hesaplanır.
- iii. ISO/TS 13530’da tayin limitinin tespit limitinin 3 katı olarak hesaplanabileceği belirtilmiştir. Burada kullanılan “k faktörü” yani 3, %33 maksimum kabul edilebilir bağıl belirsizlik karşılığı olarak katsayıdır.

$$x_{LOQ} = k \times x_{LOD}$$

k= kabul edilebilir bağıl belirsizlik katsayısı

(Skoog vd., 1997; Akdağ, 2014)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez kapsamında; reflux yöntem ile sentezlenen nano TiO₂ ve S katkılı nano TiO₂ (S-TiO₂) fotokatalizörleri kullanılarak tez çalışmasının materyallerini oluşturan Reactive Red 120 ve Reactive Black 5 tekstil boyar maddelerinin fotokatalitik yıkımı sağlanmıştır. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalar aşağıda verilen başlıklar altında toplanabilir:

- Reflux yöntemi kullanılarak, nano TiO₂ ve S katkılı nano TiO₂ sentezlenmiştir. S-TiO₂ katalizörü, tez danışmanı Prof.Dr. Sema Erdemoğlu'nun yürütücülüğünü yaptığı Tübitak 111T124 no'lu proje kapsamında pestisitlerin gerek UV bölgede ve gerekse görünür bölgede fotokatalitik yıkımı için sentezlenmiş olup, bu tez kapsamında ise Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 tekstil boyar maddelerinin fotokatalitik yıkımı için ayrıca test edilmiştir.

- Sentezlenen fotokatalizörlerin karakterizasyonu XRD, BET, SEM, EDX, XRF, TEM, partikül boyut dağılımı, UV-vis/DRS analizleri yapılarak belirlenmiştir.

- Her iki boya için de optimum fotokatalitik yıkım koşulları solar box ünitesi içerisinde UV ışık altında belirlendikten sonra, UV ışık, cut-off filtre (sarı filtre) kullanılarak kesilmiş ve görünür bölge ışık altında çalışmalar sürdürülmüştür. Boyaların S katkılı nano TiO₂ ile fotokatalitik gideriminde optimum koşullar belirlenirken ortamda kalan boya derişimi UV-vis spektrofotometre kullanılarak, toplam organik karbon içeriği ise TOC analizörü kullanılarak belirlenmiştir.

Boyalarla çalışılırken en temel sorun, boyanın başlangıç derişimindeki belirsizliktir. Çünkü teorik olarak belli derişimde hazırlanan boya çözeltileri katalizörle temas ettiğinde büyük oranda fotokatalizör yüzeyine adsorbe olmakta ve böylece sulu ortamda kalan boya derişimi sürekli değişmektedir. Bu nedenle fotokatalitik yıkım öncesi, adsorpsiyonun etkisiyle ortamda kalan boya derişiminin UV/vis spektrofotometre ile tayini ya mümkün olamamakta ya da derişim değerleri sürekli değişmektedir. Çalışmada kullanılan Reactive Red 120 katalizör yüzeyine büyük oranda adsorbe olduğu için optimum koşullar, UV/vis spektrofotometresi yerine TOC ölçümleri alınarak belirlenmiştir. Reactive Black 5 için ise UV/vis ölçüm sonuçları esas alınmıştır.

- Her iki boya için; fotokatalitik aktiviteye adsorpsiyon süresi, katalizör miktarı, kirletici derişimi, pH, organik matriks ve anyon-katyon etkisi ışınlama ünitesi içerisindeki UV ışık altında ışınlamalar yapılarak araştırılmış ve optimum fotokatalitik yıkım koşulları belirlenmiştir. Bu süreçte başlangıçta ve fotokatalitik yıkım sonrası ortamda kalan boya derişimi TOC analizleri ve UV/vis spektrofotometrik ölçümleri yapılarak izlenmiştir.

- Her iki boya kendilerine ait optimum koşullarda, S-TiO₂, nano-TiO₂ ve ticari Degussa P25 ile fotokatalitik ışınlamaya maruz bırakılarak katalizörlerin kendi aralarındaki fotokatalitik etkinlikleri TOC, UV/vis spektrofotometrik ve HPLC analiz sonuçlarına göre karşılaştırılmıştır.

- Fotokatalitik parçalanma sürecinde oluşması muhtemel ara ürünlerin ve muhtemel yıkım mekanizmalarının izlenmesinde HPLC ve LC/MS-MS yöntemleri kullanılmıştır.

3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktifler

Sentez ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılan kimyasallar çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar

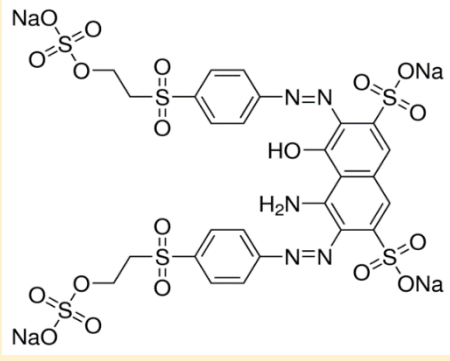

Kimyasal	Formülü	Firma adı
Titanyum(IV) izopropoksit,%97	Ti(OPri) ₄	Alfa Aesar
Reactive Red 120	C ₄₄ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₄ O ₂₀ S ₆	Sigma-Aldrich
Reactive Black 5	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆	Sigma-Aldrich
2-Propanol, %99,5	C ₃ H ₇ OH	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	Merck
Potasyum klorür	KCl	Merck
Etanol, %96 (EtOH)	C ₂ H ₅ OH	Lab-Kim
Potasyum Nitrat	KNO ₃	Merck
Magnezyum klorür	MgCl ₂ .6H ₂ O	Merck
Disodyum hidrojen fosfat	Na ₂ HPO ₄ .6H ₂ O	Merck
Kalsiyum sülfat	Ca ₂ SO ₄	Merck
Hidrojen klorür	HCl	Merck
Potasyum nitrat	KNO ₃	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Fosforik asit, %85	H ₃ PO ₄	Merck
Patasyum hidrojen ftalat,	PHF	Sigma-Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich

Sentezlenen nano TiO₂ ve S katkılanmış nano TiO₂ (S-TiO₂) in hem UV bölgede hem de görünür bölgede fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan tekstil boyar maddeleri ve özellikleri Çizelge 3.2 ve 3.3’te verilmiştir. Bu boyar maddelerden Reactive Black 5, yapısında diazo grubu bulunduran, karaciğer enzimleri ile metabolize olmadığı durumda 400 µg/mL ve üzeri konsantrasyonda mutajen etkiye sahip olduğu, metabolize olduğu durumda da aynı konsantrasyonda

mutajen etkisini devam ettirdiği tespit edilmiş olan tekstil endüstrisinde en çok kullanılan 3000 sentetik tekstil boyar maddesinden biridir (Senel vd., 2012).

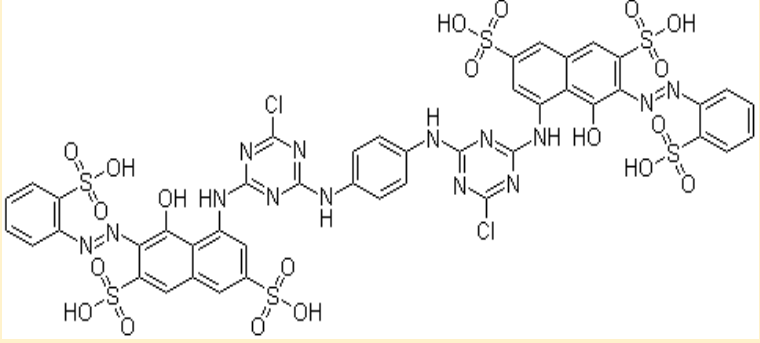

Çizelge 3.2. Reactive Black 5 tekstil boyar maddesinin özellikleri

(<http://www.sigmaaldrich.com>)

Adı	Reactive Black 5
Sinonimleri	Remazol Black B; Diamira Black B; Sumifix Black B; Cavalite Black B; Celmazol Black B; Primazin Black BN; ...
Moleküler Yapısı	
Molekül Formülü	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Molekül Ağırlığı	991.82 g/mol
Suda	200 g/L
Çözünürlüğü	
CAS Kayıt Numarası	17095-24-8
EINECS	241-164-5
Tehlike Sembolleri	
Tehlike Kodları	GHS08
Güvenlik tanımı	P261-P280-P342 + P311

Reactive Red 120, yapısında diazo grubu bulunduran, parçalanma sürecinde oluşan ara ürünleri son derece tehlikeli olan sentetik bir tekstil boyar maddesidir (Pinheiro vd., 2004).

Çizelge 3.3. Reactive Red 120 tekstil boyar maddesinin özellikleri (<http://www.lookchem.com>)

Adı	Reactive Red 120
Sinonimleri	4,4'-[1,4-phenylenebis(imino(6-chloro-1,3,5-triazine-4,2-diy)imino)]bis[5-hydroxy-6-[(2-sulphophenyl)azo]naphthalene-2,7-disulphonic acid
Moleküler Yapısı	
Molekül Formülü	$C_{44}H_{30}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$
Molekül Ağırlığı	1469.98 g/mol
Suda Çözünürlüğü	140 g/L
CAS Kayıt Numarası	61951-82-4
EINECS	263-351-0
Tehlike Sembolleri	 Xn
Tehlike Kodları	R4/43
Güvenlik tanımı	S36

3.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Uygulamalarda kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Cihazın adı	Markası	Kullanım amacı
Magnetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Ultrasonik Banyo	Elma Transsonic-660/H	Çözelti hazırlığında ve süspansiyonların hazırlanmasında kullanıldı.
Santrifüj cihazı	Hettich Zentrifugen Universal 320R	Sentezlenen fotokatalizörlerin alkollü ortamdan uzaklaştırılması ve boyanın katalizörden ayrılması için kullanıldı.
pH metre	WTW Series Ph 720	pH ölçümlerinde kullanıldı.
Analitik terazi	Ohyo JL-180	Katalizör ve kimyasalların miktar olarak ölçülmesinde kullanıldı.
Vakum Etüvü	Binder VD 23	Sentezlenen TiO ₂ ’nin kurutulmasında kullanıldı.
Işınlama Ünitesi	Erichsen SolarBox 1500 (Xe lamba içermektedir).	Fotokatalitik aktivite testlerinde kullanıldı.
UV/Vis Spektrofotometre	Varian Carry 50	Fotokatalitik parçalanma sırasında boya derişimlerinin belirlenmesinde kullanıldı.
Partikül Boyut Analiz Cihazı	Malvern Zeta-sizer Nano series Nano-ZS	Sentezlenen TiO ₂ ’nin parçacık boyut dağılımının belirlenmesinde kullanıldı.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Dijital LEO-EVO 40	TiO ₂ ’nin tanecik yapısının ve element dağılımının belirlenmesinde kullanıldı.
BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Asap 2000	TiO ₂ ’nin yüzey alanının belirlenmesinde kullanıldı.
X-Ray Difraktometre	Rigaku Geigerflex D Max/B Model	Sentezlenen TiO ₂ ’nin kristal yapılarının belirlenmesi, kristal boyutlarının hesaplanmasında kullanıldı.
XRF	PANalytical Axios XRF Spectrometer	Sentezlenen fotokatalizördeki Ti, O ve katkılanan S oranlarını belirlemek için kullanıldı.
TOC	Teledyne Tekmar TOC Torch	Fotokatalitik parçalanma sonrasında kalan C derişimini belirlemede kullanıldı.
HPLC	Termo Finnigan	Her iki boyanın fotokatalitik yıkım sürecinde oluşan ara ürünlerinin tespitinde kullanıldı.
LC-MS	Agilent	Fotokatalitik yıkım süresince oluşan ortam ürünlerinin m/z oranlarını belirlemede kullanıldı.

3.1.3. Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan ışınlama ünitesi

Fotoreaktör (solar-box) sistem olarak Erichsen Solar Box marka 1500 model ışınlama ünitesi kullanılmıştır (Şekil 3.1). Reaktörün üst kısmında UV bölgede ışınlama kaynağı olarak Xe lamba bulunmaktadır; görünür bölgede ışınlama, çözelti kabının üzerine yerleştirilen ve sadece görünür ışığı geçiren şeffaf filtre (sarı) ile gerçekleştirilmiştir. Böylece hem UV-C hem de UV-A ışık altında çalışmak mümkün olmaktadır.

Fotoreaktör içerisinde ışınlama süresince çözeltilerde bir miktar buharlaşma olabileceğinden soğutma amacıyla reaktöre ait su girişini ve çıkışını sağlayan iki kılcal hortum bulunmaktadır, bu hortumlarla reaktörün çözelti kabının temas ettiği alt kısmından devamlı surette su geçirilerek soğutma sağlanmakta ve çözeltinin buharlaşması engellenmektedir. Ayrıca reaktör içinde bulunan soğutucu bir fanla da ortam sıcaklığının hemen hemen sabit kalması sağlanmaktadır.



(A)

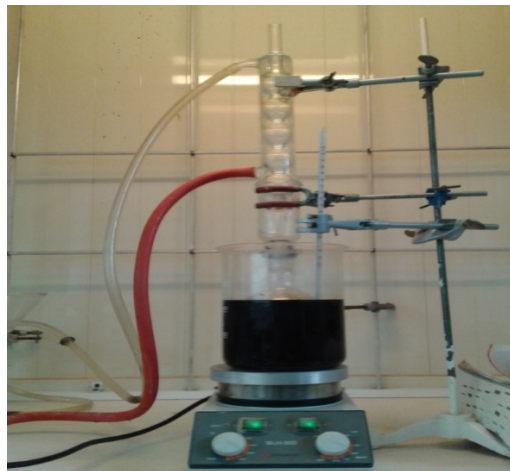
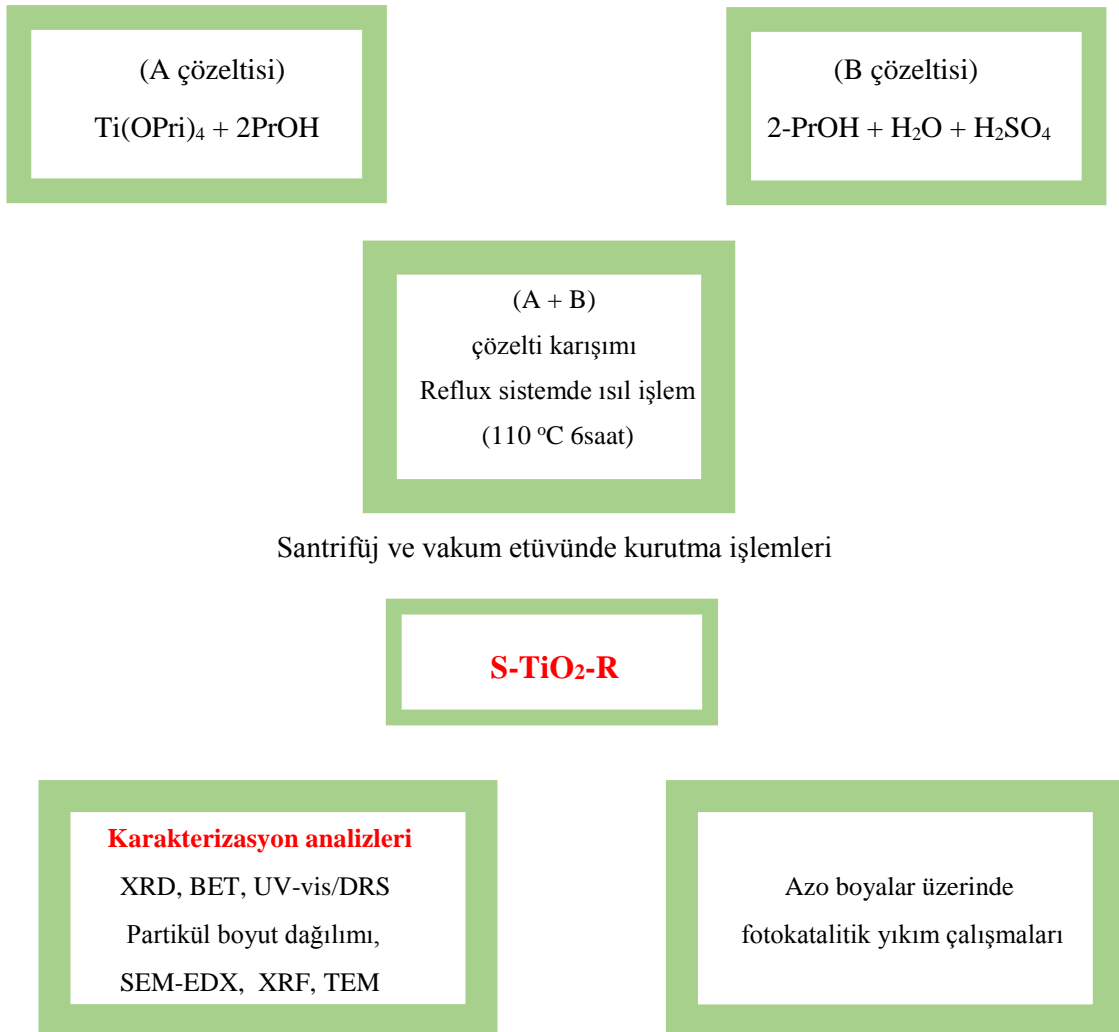


(B)

Şekil 3.1. Işınlamanın yapıldığı solar box (A) ve çözeltilerin bulunduğu üzeri kapaklı, şeffaf, bölmeli polistiren çözelti kabı (B)

3.2. Yöntem

3.2.1. Reflux yöntem ile S katkılı nano-TiO₂ katalizörünün sentezi



Şekil 3.2. Reflux yöntemle S-TiO₂'nin sentez şeması

A çözeltisi: Mol oranları, 2-PrOH/Ti(OPri)₄ (n/n=10) olacak şekilde Ti(OPri)₄, 2-PrOH içerisinde, manyetik karıştırıcı üzerinde 500 rpm’de çözülünceye kadar karıştırıldı.

B Çözeltisi: 500 mL’lik balon içerisinde H₂O/Ti(OPri)₄ (n/n=10) ve H₂SO₄/Ti(OPri)₄ (n/n=0.01) olacak şekilde hazırlanan karışım yine 500 rpm’de manyetik karıştırıcı üzerinde en az 15 dk karıştırıldı. Aynı şekilde S katkılanmamış (undoped) nano TiO₂ sentezinde ortama H₂SO₄ eklenmemiştir.

A çözeltisi çok yavaş bir şekilde damla damla B çözeltisi üzerine ilave edilerek, manyetik karıştırıcı üzerinde homojen bir karışım oluşuncaya kadar karıştırıldı. Bu şekilde oluşan sol, reflux sistemde (yağ banyosu içerisinde geri soğutucu altında) 110 °C de 6 saat bekletilerek ısı işlem uygulandı. Isıtmadan sonra karışım oda sıcaklığında bırakılarak soğuması için bekletildi. Sonrasında ortamda bulunan alkolü uzaklaştırmak için 9000 rpm’de santrifüjleme işlemi yapıldı ve 50 °C de en az iki gün tam kurutma sağlanıncaya kadar vakum etüvünde bekletildi (Akgeyik, 2014).

Ancak molce %1 olacak şekilde ilave edilen S derişiminin tamamı sentez esnasında TiO₂ kristal yapısına (incorpore) girmeyecektir. Dolayısıyla teorik olarak ortama katılan S oranları “**nominal değerler**” dir. Gerçekte %1-10 aralığında S ortama ilave edilmiş fakat ön testlerde en etkin fotokatalitik yıkım; nominal %1 S katkılanan nano TiO₂ ile elde edilmiştir. Gerçekte yapıya giren S oranları yaklaşık olarak EDX, ayrıntılı olarak ise XRF analizlerinden sonra kesin olarak belirlenmiştir. Bu nedenle karakterizasyon sonuçlarının hepsinde sonuçlar “nominal değerler” dikkate alınarak verilmiştir. Fotokatalitik yıkım sonuçları ise, en etkin fotokatalitik aktivite gösteren nominal %1 S’ün deneysel olarak yani “gerçek oranda” yapıya katkılanan S oranı dikkate alınarak verilmiştir.

3.2.2. Sentezlenen fotokatalizörün, Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 üzerinde

fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesine ilişkin uygulamalar

Çalışmada kullanılan tekstil boyar maddeleri, Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 bundan sonraki bölümlerde sırasıyla (RB 5) ve (RR 120) kısaltmalarıyla gösterilecektir. Çizelge 3.5’te RB 5 ve RR 120 boyar maddelerinin S-TiO₂

fotokatalizörü ile fotokatalitik yıkımı süresince uygulanan bütün işlemler kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. Fotokatalitik yıkım sürecinde boyar maddelere uygulanan işlemler

✚ 0.06 g % 0.45 S katkıli TiO₂ az miktarda distile su ile disperse edildi ve 50 mg/L **Reactive Black 5** çözeltisiyle toplam hacim 20 mL olacak şekilde balon jodede disperse edildi.

✚ Disperse edilmiş katalizör içeren çözelti belli sürelerde karanlık bir ortamda adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için bekletildi ve berrak süzüntüdeki başlangıç boya derişimleri belirlendi.

✚ Çözeltiler bölmeli ışınlama kabına konularak solar box ışınlama ünitesine yerleştirildi. Farklı ışınlama süreleri sonunda çözeltiler 6000 rpm'de 7 dk santrifüjlendi.

Her bir parametre için ışınlama ortamından alınan süzüntünün;

✚ RB5'in, UV/Vis Spekt. λ_{max} 596 nm'de derişimi belirlendi.

✚ Ortamda kalan toplam organik karbon miktarı için üzere TOC analizleri yapıldı.

✚ Oluşan tahmini ara ürünlerin izlenmesi için HPLC'de tayin koşulları oluşturularak analizleri yapıldı.

✚ Süzüntülerin LC/MS analizleri yapılarak yıkım mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

✚ 0.05 g % 0.45 S katkıli TiO₂ az miktarda distile su ile disperse edildi ve 50 mg/L **Reactive Red 120** çözeltisiyle toplam hacim 20 mL olacak şekilde balon jodede disperse edildi.

✚ Disperse edilmiş katalizör içeren çözelti belli sürelerde karanlık bir ortamda adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için bekletildi ve berrak süzüntüdeki başlangıç boya derişimleri belirlendi.

✚ Çözeltiler bölmeli ışınlama kabına konularak solar box ışınlama ünitesine yerleştirildi. Farklı ışınlama süreleri sonunda çözeltiler 6000 rpm'de 7 dk santrifüjlendi.

Her bir parametre için ışınlama ortamından alınan süzüntünün;

✚ RR120'in, UV/Vis Spekt. λ_{max} 513 nm'de derişimi belirlendi.

✚ Ortamda kalan toplam organik karbon miktarı için üzere TOC analizleri yapıldı.

✚ Oluşan tahmini ara ürünlerin izlenmesi için HPLC'de tayin koşulları oluşturularak analizleri yapıldı.

✚ Süzüntülerin LC/MS analizleri yapılarak yıkım mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

Çizelge 3.6. RB 5 ve RR 120'nin S-TiO₂ ile optimum fotokatalitik yıkımının belirlenmesinde uygulanan parametreler ve bulunan optimum değerler

İşlem parametreleri	Değerler	Amaç
Adsorpsiyon dengesi, dk	0	Boya çözeltileri karanlıkta bekletilerek adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulduğu an belirlendi
	30	
	60	
	90	
	120	
	150	
	180	
	210	
Katalizör miktarı, %	0.1	En etkin katalizör miktarını belirlemek için farklı katalizör miktarlarının kirletici üzerindeki etkisi incelendi.
	0.15	
	0.2	
	0.25	
	0.3	
	0.35	
Işınlama süresi, dk (UV ışık altında)	30	Farklı ışınlama sürelerinin etkisini görmek amacıyla yapıldı.
	45	
	60	
	75	
	90	
	100	
	120	
Başlangıç derişiminin etkisi, mg/L	40	Farklı boya derişimlerinin yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
	50	
	60	
	70	
	80	
pH etkisi	4	Değişen pH değerlerinin yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
	4.81	
	5	
	5,52	
	6	
	7	
	8	
	9	
	10	
Matriks etkisi (Gallik veya Tannik asit, mg/L)	50	Küçük ve büyük molekül büyüklüğüne sahip organik maddelerin parçalanma üzerine ayrı ayrı etkisini görmek için yapıldı.
ayrıca		
Na ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	Mg ²⁺ ,	Çözelti ortamındaki anyon ve katyon iyonlarının yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Ca ²⁺ ,Na ⁺ ,K ⁺	
KNO ₃	(15 mg/L)	
CaSO ₄	PO ₄ ²⁻ , NO ₃ ,	
	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ ,	
	,CO ₃ ²⁻	
	(15 mg/L)	

Çizelge 3.6.'da belirtilen parametreler denenirken, RR120 için adsorpsiyon dengesinin belirlenmesinde; $\lambda_{\max} = 513 \text{ nm}$ 'de yapılan UV-Vis spektrofotometre ölçümleri esas alınmıştır. Fakat fotokatalitik yıkıma ilişkin parametrelerin belirlenmesinde boyanın adsorpsiyonuna bağlı olarak UV/Vis spektrofotometrik ölçümlerinde yüksek tekrarlanır sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle optimum fotokatalitik yıkım şartları oluşturulurken, çalışılan farklı parametrelerden sonra TOC ölçümleri esas alınmıştır. RB5 için bütün optimizasyon çalışmaları $\lambda_{\max} = 596 \text{ nm}$ 'de UV-Vis spektrofotometre ölçümleri esas alınarak yapılmıştır.

Renk giderimi derecesine bağlı olarak % parçalanma, boyanın λ_{\max} absorpsiyon dalga boyunda başlangıç ve fotokatalitik işlem sonrası bulunan derişiminden aşağıdaki formülden hesaplanmıştır

C_o : Boya çözeticisinin ışınlamadan önceki derişimi

C_i : Işınlama sonrası derişimi

$$\% \text{ parçalanma} = \left[\frac{C_o - C_i}{C_o} \right] \times 100$$

Toplam organik karbon (TOC) derişimi yüzdesi, aşağıdaki eşitliğe göre boya çözeltilisindeki karbon derişiminin azalmasından hesaplanır.

C_o : Boya çözeticisinin ışınlamadan önceki karbon derişimi

C_i : Boya çözeticisinin ışınlama sonrası karbon derişimi

C_x : Matriksin ışınlama sonrası karbon derişim

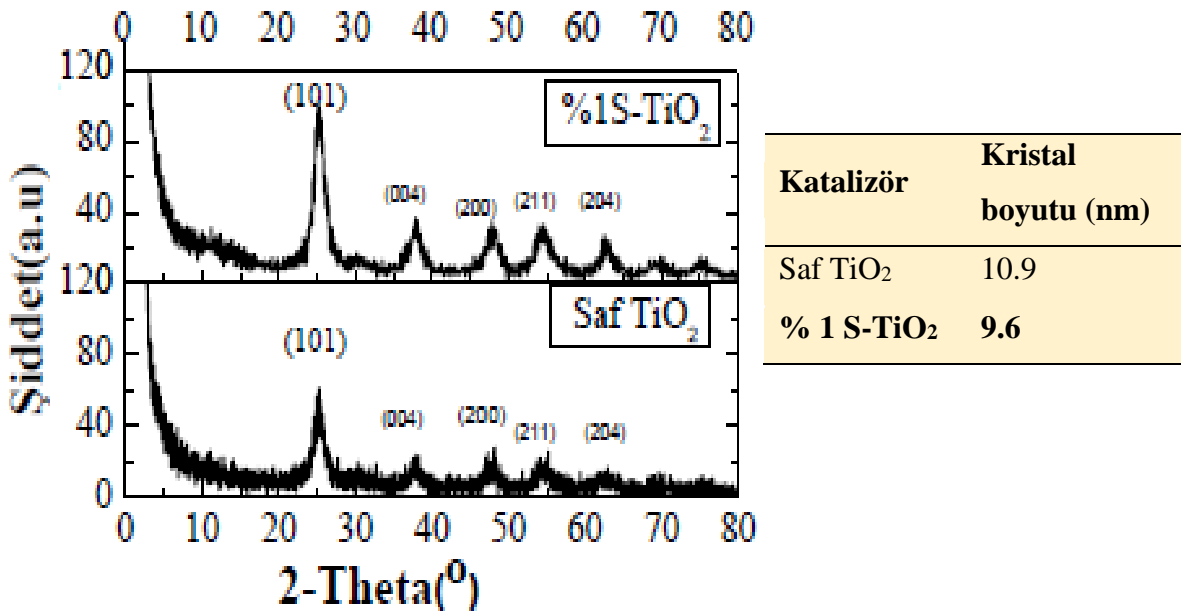
$$\% \text{ parçalanma} = \left[\frac{C_o - C_i}{C_o - C_x} \right] \times 100$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Sentezlenen Fotokatalizörlerin Karakterizasyonuna İlişkin Araştırma Bulguları

- *X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD) Sonuçları*

Saf TiO₂ ve nominal %1 S katkılanmış katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesi için XRD difraktogramları; Cu K α ışını ($\lambda = 1.5418$ Å), uyarıcı voltaj 45 kV ve emisyon akımı 40 mA olacak şekilde tarama aralığı 20-80° (2 θ) ve tarama derecesi 3 min⁻¹ olacak şekilde alınmıştır.



Şekil 4.1. Saf TiO₂ ve nominal %1S katkılı TiO₂'ye ait XRD spektrumları

Saf TiO₂ ve S katkılanmış TiO₂'in XRD spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Elde edilen spektrumlarda en şiddetli pik yaklaşık 2 $\theta = 25.28^\circ$ de olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca gözlemlenen diğer belirgin pikler ($\sim 37.86^\circ$, 47.82° ve 54.54°) de anataz yapıyı ifade etmektedir. Ortamda sadece anataz fazına ait spektrumlar bulunup, rutil fazına ait spektrumlar bulunmadığı için saf TiO₂ ve S katkılı TiO₂ katalizörlerinin tamamen anataz yapıda olduğuna karar verilmiştir. Sentezlenen TiO₂ örneklerinin ortalama kristal boyutları, anataz yapının saçılma karakteristiğinin Scherrer eşitliğine uygulanması ile hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos Q}$$

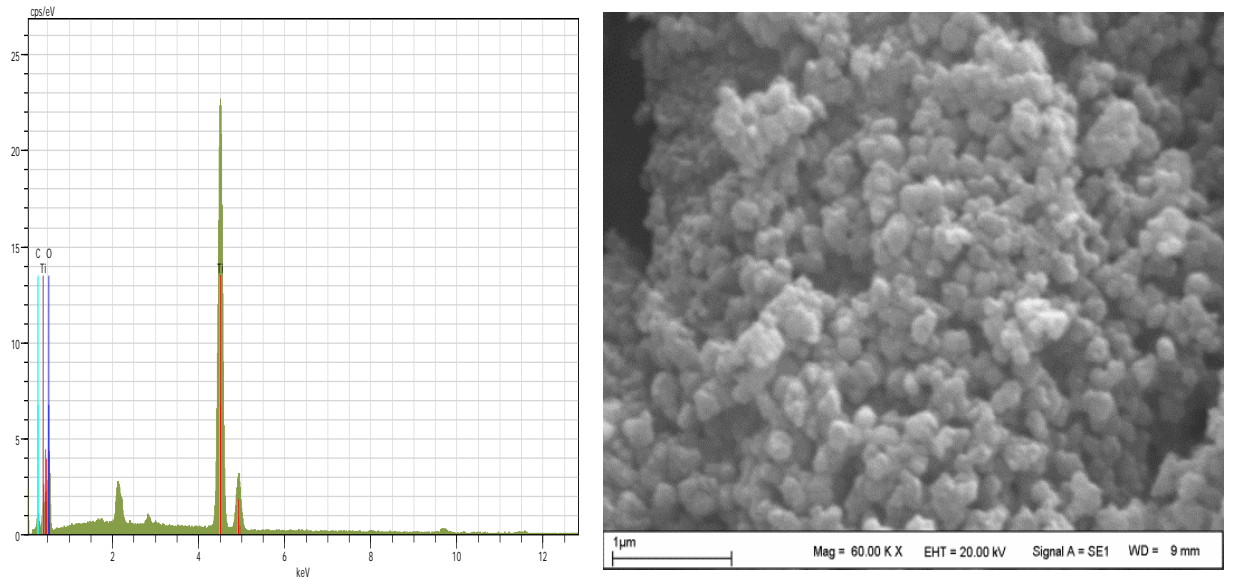
Eşitlikte D, nanometre cinsinden ortalama kristal boyutunu; K, kristal form faktörünü (0.94); λ , X-Ray ışınının dalga boyunu (Cu K α radyasyonu için 0.1548

nm'dedir); β , maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişliği; θ , pik noktasını (Bragg açısı) ifade etmektedir Katalizörlerin Scherrer eşitliğinden hesaplanan kristal boyutları yukarıda verilmiştir.

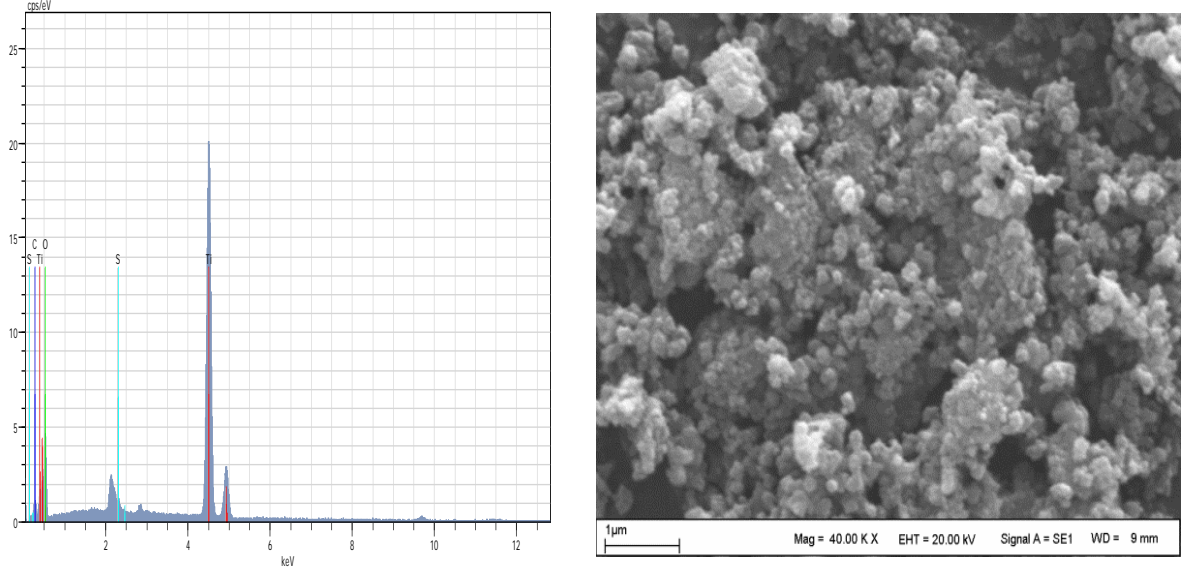
Tablodan da görüldüğü gibi TiO_2 tanecikleri yapıya S'un katılanmasıyla küçülmüştür.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları**

S katkılı ve katkısız olarak sentezlenen TiO_2 'in mikrokristal yapısı ve yüzey morfolojisi SEM analizleri ile belirlenmiştir. Katalizörlerin iletkenliğini sağlamak ve iyi görüntü elde etmek için altın kaplama yapıldıktan sonra elektron mikroskobunda incelenmeye alınmıştır. 10^{-4} Pa vakum altında ve numunelerin yapısına göre değişen vakum sürelerinde yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanarak ortalama 30 dakika tarama işlemi yapıldı ve katalizörlerin SEM görüntüleri alındı (Şekil 4.2 ve 4.3). Ayrıca kristal yapısında bulunan element içerikleri yarı kalitatif olarak EDX ölçümleri ile verildi.



Şekil 4.2. Saf TiO_2 partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu



Şekil 4.3. Nominal %1 S katkılı TiO₂ partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu

Şekil 4.2’de SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi saf nano TiO₂ homojen bir şekilde küresel tanecikler halinde görülmektedir. Şekil 4.3’te ise molce nominal %1 S katkılanmış nano TiO₂ yine küresel olup ancak yığın şeklinde görülmektedir. Az da olsa aglomerasyon vardır, yapıya S katkılanması ile yüzey morfolojisinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

- ***X-Işınları Floresans Spektroskopisi (XRF) Sonuçları***

Sentezlenen fotokatalizörlerdeki Ti, O ve katkılanan S oranlarını belirlemek için XRF analizi yapılmıştır. Sentezlenen katalizöre teorik hesaplama yapılarak molce S/Ti: 0.01 (n/n) olacak şekilde S katkılanarak (% 1 S) sentez yapılmıştır. Ancak bu orandaki S’ün tamamı yapıya giremez ve gerçek katkılanma oranının bulunması gerekir. Bu amaçla homojen toz halindeki katalizörlerden 5.000 g alınarak üzerine bağlayıcı olarak 1.000 toz parafin eklenmiştir. Homojen bir karışım haline getirilen örnekler 10 ton basınç uygulanarak pelletler hazırlanmış ve vakumlu ortamda XRF analizleri yapılmıştır. XRF çalışma koşulları Çizelge 4.1.’de, sonuçlar ise Çizelge 4.2.’de verimiştir. Çizelge 4.3.’ten de görüldüğü gibi S kütlece % 0.45 oranında yapıya (incorpore) girmiştir.

Çizelge 4.1. XRF analiz ölçüm koşulları

Analitik Koşullar	
Analysis Medium	Vacuum
Vacuum Level	12.60 Pa
Dedector Flow Gas	Ar-CH ₄ (Mix P-10)
Gas Flow Ratio	1.1 L/h
Gas Pressure	819.0 hPa
Medium Gas	He
X-Ray Tube	Rhodium
Collimator	300 µm
Mask Diameter	30
Cabinet Temperature	29.99 °C

Çizelge 4.2. Saf TiO₂ ve S katkılı TiO₂ fotokatalizörlerine ait XRF sonuçları

Element	Saf TiO₂'de bulunan kütlece element, (wt %)	S-TiO₂ de bulunan kütlece element, (wt %)
Ti	59.73	59.19
O	40.10	40.28
S	---	0.45

- **Yüzey alanı (BET) ölçüm sonuçları**

Fotokataliz gibi yüzey reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörlerden biri, kullanılan katı malzemenin yüzey alanıdır. Nanopartiküllerin en önemli özelliklerinden biri yüzey alanı/hacim oranlarının yüksek olmasından yani küçük miktarlarının büyük yüzey alanına sahip olmalarıdır. Bu nedenle, nanopartiküllerin tanımlanmasında yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenmesi önemlidir.

Saf TiO₂ ve S katkılanmış TiO₂ katalizörleri statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla BET ölçümleri yapılmıştır. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek m²/g veya cm²/g birimi üzerinden yüzey alanını hesaplamaktadır. Bu amaçla 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonu sağlanmış, daha sonra BET ölçümleri için örneklerden 130 °C'de 4 saat boyunca geri salınan N₂ gazı ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

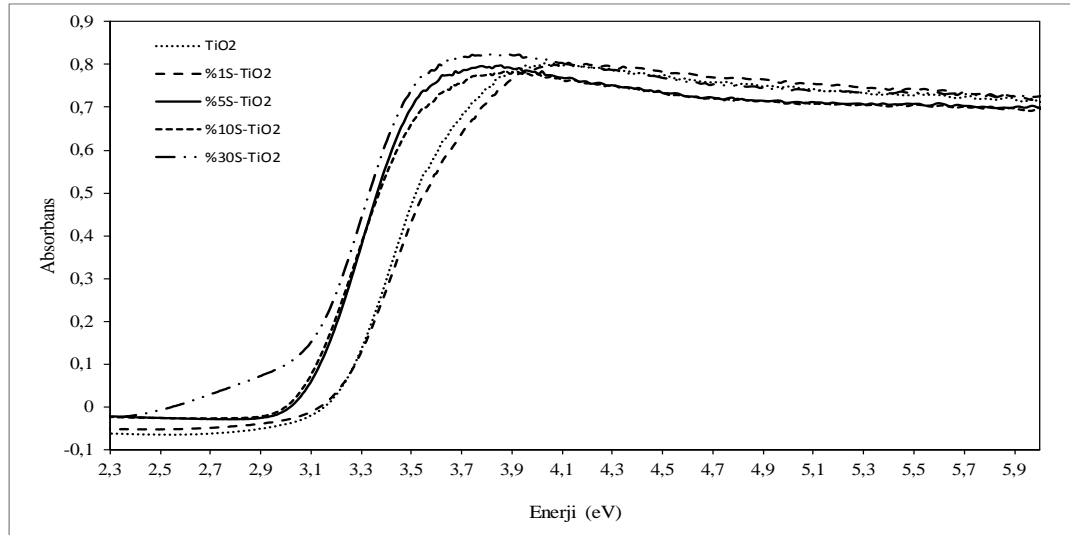
Çizelge 4.3. Saf TiO₂ ve S katkılı TiO₂ katalizörlerinin yüzey alanları

Katalizör	Yüzey alanı (m ² /g)
Saf TiO ₂	217.73
% 1 S-TiO ₂	221.33

Çizelgeden de görüldüğü gibi yapıya S'ün katkılanması az da olsa yüzey alanını artırmıştır. Gerek sentezlenen TiO₂ ve gerekse S katkılanmış TiO₂ ticari satılan TiO₂'e (Degussa P25) oldukça büyük yüzey alanına sahiptirler. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip katalizörler, kirleticilerin daha iyi adsorpsiyonu, yüksek yüzey asiditesi, ve yüzeydeki hidroksil radikallerinin bolluğu gibi avantajları nedeniyle daha yüksek fotokatalitik etki gösterirler ve bu nedenle oldukça ilgi çekmektedirler.

- **UV-vis/DRS analiz sonuçları**

Sentezlenen katalizörlerin ışık soğurma özelliklerinin belirlenmesi için UV-vis/DRS analizleri yapılmış ve ayrıca bant-boşluk enerjileri hesaplanmıştır. Sentezlenen katalizörler, UV-vis/DRS aparatının ilgili numune kabına, kalınlığı yaklaşık 1 mm çaplı olacak şekilde yayılır. Tamamlayıcı aparat ile toz sabitlendikten sonra, DRS örnek bölmesine yerleştirilir. BaSO₄ referans maddesine karşı 200-800 nm aralığında ölçüm yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı oranlarda S katkılanan TiO₂ fotokatalizörlerinin UV-vis/DRS spektrumu

Ölçüm sonuçları absorbands-dalgaboyu, geçirgenlik-dalgaboyu veya refleks-dalgaboyu şeklinde alınabilir. Spektrumdan da görüldüğü gibi S katkı oranı arttıkça bant-boşluk enerjileri düşmekte bu da katalizörlerin görünür bölgede de aktif olmasına yol açmaktadır. İlgili spektrumdaki sonuçlar absorbands-enerji grafiği formatına dönüştürüldükten sonra, sigmoidal eğrinin dönüm noktasından çizilen teğetin x eksenini kestiği noktadan band boşluğu enerjisi okunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

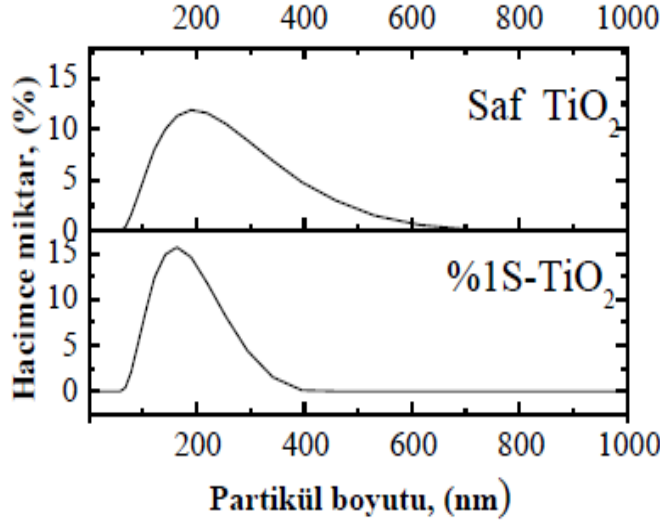
Çizelge 4.4. Sentezlenen katalizörlerin bant-boşluk enerjileri

Katalizör	E _{BG} , (eV)
Saf TiO ₂	3.16
%1 S-TiO₂	3.14

• *Sentezlenen Katalizörlerin Partikül Boyut Dağılımlarının ve Zeta Potansiyellerinin Belirlenmesi*

Nanoparçacık dispersiyonlarının yüzey yük değişikliklerinin ve aglomerasyon davranışlarının nanometeryallerin reaktivliği ve kirlilik giderme etkinliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Saf TiO₂ ve S katkılanmış TiO₂'in partikül boyut dağılımlarını belirlemek için dinamik ışık saçılma metodu (DLS-dynamic light scattering) kullanıldı. Bu amaçla, 5 mL'lik santrifüj tüpü içerisine % 0.1-1 w/v katalizörler alındı ve katalizörler saf su + HCl çözeltisi içerisinde dağıtıldı. En iyi dağılıma % 0.1'lik çözeltide gerçekleştiğinden partikül boyut dağılımının belirlenmesi % 0.1'lik dispersiyon için yapıldı. 5 mL'lik santrifüj tüpü içerisine % 0.1 oranında dağılacak şekilde katalizör ile 4 mL distile su eklendi ve ultrasonik banyoda 10 dk disperse edildi. Sonrasında sulu katalizörlü ortama 3-4 damla HCl eklenerek ultrasonik banyoda şeffaf çözelti oluşuncaya kadar tutuldu. Saf su eklenerek hacim 5 mL'ye tamamlandı. Zeta Sizer cihazında, DLS ölçümü yapılarak, sentezlenen katalizörlerin hacimsel olarak en çok buldukları partikül boyutları belirlendi ve sonuçlar Şekil 4.5.'te verildi.

Gerek TiO₂ ve gerekse S-TiO₂ monomodal dağılım göstermektedir. S katkılanmış TiO₂'in sulu ortamdaki partikül boyutu, saf TiO₂'ye göre daha düşüktür.



Katalizör	En çok bulunan hacimsel partikül boyutu, nm
Saf TiO ₂	190
%1 S-TiO ₂	164

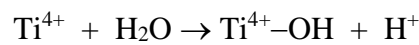
Şekil 4.5. Saf TiO₂ ve S katkılı TiO₂ fotokatalizörlerine ait partikül boyut dağılımı grafiği

Zeta potansiyel ölçümleri hem tanecik yüzeyindeki yükün belirlenmesi hem de kolloidal sistemin kararlılığı hakkında fikir vermesi açısından önemlidir. Bu nedenle sentezlenen nanoparçacıklar iyon şiddetini ayarlamak üzere 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde disperse edilerek pH değerleri ve Zeta potansiyel ölçümleri yapılarak sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

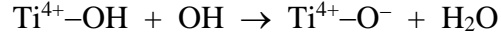
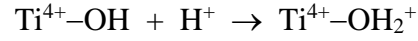
Çizelge 4.5. Sentezlenen katalizörlerin 0.1 M KCl içerisinde disperse edilerek ölçülen pH ve Zeta Potansiyel değerleri

Katalizör	pH	Zeta Potansiyeli, (eV)
Saf TiO ₂	6.15	-13
%1 S-TiO ₂	5.35	30.5

Bir nanopartikül sulu bir ortamda disperse edildiğinde yüzeyin iyonlaşması ve kation veya anyonların adsorpsiyonu yüzey yükünün oluşmasıyla sonuçlanır ve parçacık yüzeyi ile dispersiyon ortamı arasında bir elektrik potansiyeli ortaya çıkar. Suda disperse edilen nanoparçacıkların yüzeyi aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi hidroksil grupları ile kaplanır.



Çözelti pH'nın bir fonksiyonu olan yüzey yükü parçacık yüzeyinde oluşan tepkimelerden etkilenir.



Böylece nanopartikül pozitif veya negatif yüzey yüküne sahip olmaktadır. Partikül yüzeyinin negatif olması katyonik kirleticilerin, pozitif olması ise anyonik kirleticilerin giderilmesinde olumlu bir etki yaratır (Suttiponparnit vd.,2011). Zeta potansiyel değerlerinin +30 mV'tan daha pozitif veya -30 mV'tan daha negatif olan kolloidal sistemlerin kararlı oldukları bilinmektedir. Büyük negatif veya büyük pozitif Zeta potansiyeline sahip olan parçacıklar arasında itme kuvveti büyük olacağından bu türler suda biraraya toplanmadan iyi bir şekilde dağılır. Aksi halde parçacıkların su içerisinde dağılımları zorlaşır.

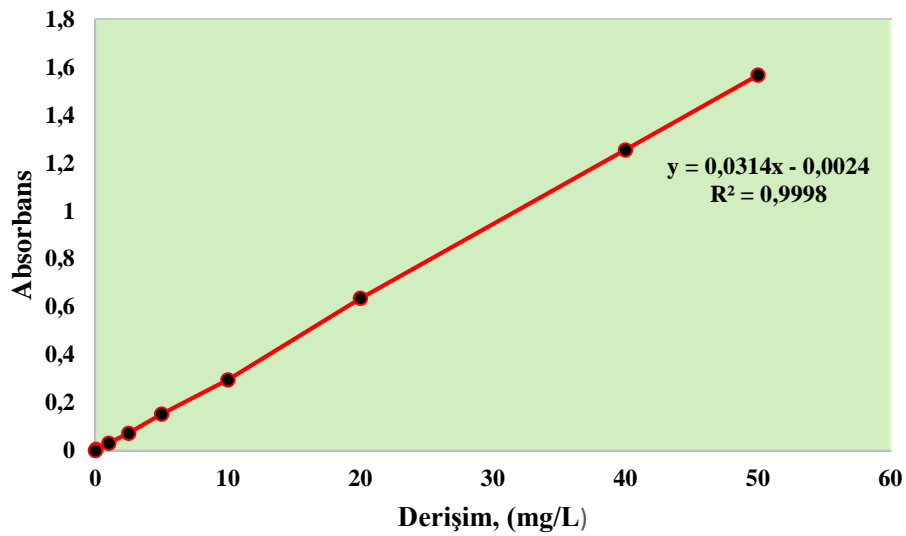
4.2. Sentezlenen Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Aktivitelerine İlişkin Araştırma Bulguları

4.2.1. Reactive Black 5'in UV ışık altında fotokatalitik parçalanmasına ilişkin araştırma bulguları

Reactive Black 5'e ait optimizasyon çalışmaları, UV/vis spektrofotometrede gerçekleştirildi ve optimizasyon çalışmalarına ait bütün hesaplamalar sulu ortamda kalan boya derişimi üzerinden yapıldı. Kantitatif ölçümler için; % 0.3 oranında S-TiO₂ içeren sulu ortamda 0.5-50 mg/L derişim aralığında bir seri boya çözeltisi hazırlandı, santrifüjlendi ve UV/vis spektrofotometrede 596 nm'de sadece % 0.3 oranında katalizör içeren reaktif körüne karşı absorbans değerleri okunarak kalibrasyon grafiği hazırlandı. Bu şekilde hazırlanmış olan kalibrasyon değerleri ve grafiği Çizelge 4.6 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. RB 5'in standart çözeltileri ve absorbans değerleri

Reactive Black 5 Derişim, mg/L	Absorbans
0,5	0,0060
1	0,0313
2,5	0,0726
5	0,1529
10	0,2960
20	0,6357
40	1,2549
50	1,5669



Şekil 4.6. RB 5'in UV/vis spektrofotometre ile oluşturulan kalibrasyon grafiği (% 0.3 w/v katalizörlü ortamda, λ_{\max} :596 nm)

Böylece zemin sinyalinin kantitatif ölçüme olan etkisi giderilmiş oldu. Grafikten R^2 değerinden de görüldüğü gibi derişim-yanıt sinyali doğrusaldır. Ayrıca aynı grafik kullanılarak ölçülebilen dedeksiyon limiti ve en küçük kantitasyon miktarı bulunmuştur. LOD ve LOQ değerleri, ölçülebilen minimum RB 5 derişiminin standart sapması dikkate alınarak bulunmuştur. Ölçümler esnasında katalizörün varlığından kaynaklanan zemin problemlerini gidermek için; reaktif körü için okunan absorbans değeri sıfırlanmıştır. Bu amaçla boya derişimi kademeli olarak düşürülerek kalibrasyon grafiğinden okunabilen en küçük boya derişiminin 10 kez okutulması sonucu, bulunan standart sapmanın 3 katı alınarak LOD değeri, aynı derişimin 10 katı alınarak LOQ değeri bulunmuştur (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. UV/vis spektrofotometrede RB 5'e ait LOD ve LOQ değerleri

Okunan en küçük RB 5 derişimi (mg/L)	0.436
Standart sapma (s), n=10 tekrar için	± 0.0219
LOD (gözlenebilme limiti: $3 \times s$)	0.0657
LOQ (tayin limiti= $10 \times s$)	0.2191

Fotokatalitik aktivite belirlenirken; organik kirleticinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu sonucu ya da sadece sadece ışığın etkisiyle fotolize bağlı olarak sulu ortamda kalan boya derişimi düşebilir. Yani giderimde sadece fotokatalitik aktivite değil adsorpsiyon ve/veya fotoliz de etkili olabilir. Bu nedenle fotokatalitik süreçlerde bu etkilerin belirlenmesi ve fotokatalitik aktiviteye ne kadar katkıda bulunduğunun araştırılması da gereklidir. Deneysel çalışmalarda bu parametreler ayrıca çalışılmıştır.

- **Fotoliz**

Katalizörsüz ortamda hazırlanan 50 mg/L RB 5 çözeltisi, solar box ışınlama ünitesi içerisinde farklı sürelerde UV ışık ile ışınlanmış ve boya derişimi UV/vis spektrofotometre ile belirlenmiştir. Sadece fotoliz etkisiyle zamana bağlı olarak bulunan % parçalanma oranları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Reactive Black 5'e ait fotoliz sonuçları (RB 5: 50 mg/L, ortam pH: 4.81, ışın şiddeti: 670 W/m²)

Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
0	0
30	4.8
60	4.8
90	6.2
120	7
150	7

Çizelgeden de görüldüğü gibi UV ışık altında sadece fotolizin etkisiyle 120 dk'dan sonra boyanın ancak % 7'si parçalanmaktadır.

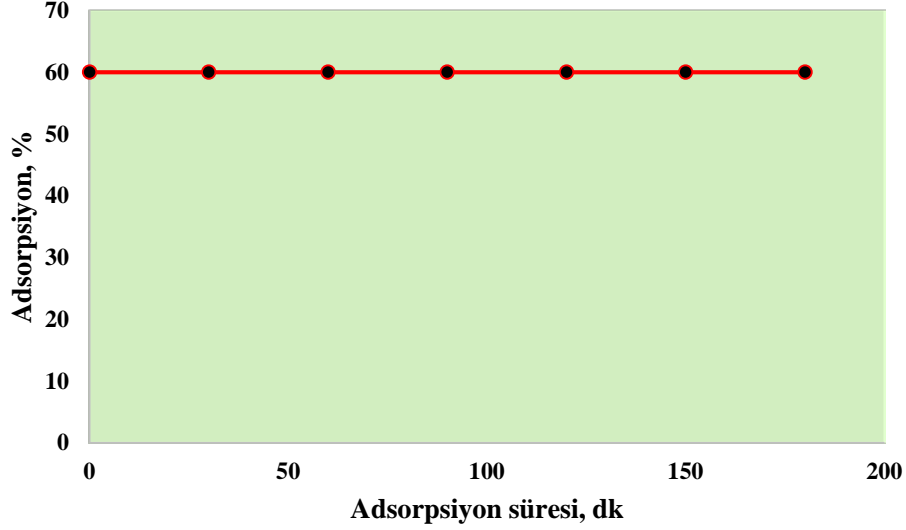
- **Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi**

RB 5'in, % 0.2 S-TiO₂ w/v içeren sulu ortamda, 50 mg/L çözeltisi hazırlanarak karanlıkta bekletilmiş ve belirli zaman aralıklarında alınan çözeltilerdeki boya derişimi UV/vis spektrofotometresiyle belirlenmiştir. Böylece adsorpsiyon etkisi ve adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulduğu zaman belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.9. ve Şekil 4.7.'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.9'dan da görüldüğü gibi boya büyük oranda katalizör yüzeyine adsorbe olmaktadır. Üstelik başlangıç adsorpsiyon süresinden 180 dk'nın sonuna kadar da bu oran neredeyse hiç değişmemektedir. Boyanın katalizör yüzeyine adsorpsiyonu gözle de çok rahat bir şekilde görülebilmektedir. Fotokatalitik işlem öncesi adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için çözeltiler karanlıkta 30 dk bekletilmişlerdir.

Çizelge 4.9. RB 5' in S-TiO₂ katalizör yüzeyine adsorpsiyon oranı

Adsorpsiyon süresi, dk	Adsorpsiyon, %
0	60
30	60
60	60
90	60
120	60
150	60
180	60



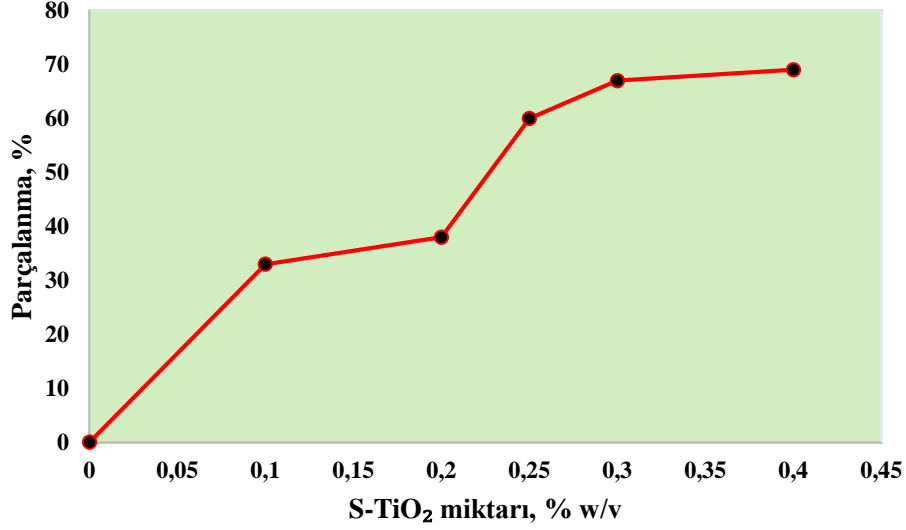
Şekil 4.7. RB 5'in S-TiO₂ yüzeyine adsorpsiyon grafiği (RB 5: 50 mg/L, katalizör miktarı: % 0.2 w/v, ortam pH: 4.81)

- ***RB 5'in Fotokatalitik Parçalanmasına Katalizör Miktarının Etkisi***

RB 5'in fotokatalitik parçalanması üzerine sulu ortamda disperse edilen katalizör oranının etkisini belirlemek için yapılan deney sonuçları Çizelge 4.10. ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu çalışmalarda boyanın tamamen yıkıldığı süre değil de sulu ortamda bir miktar boyanın parçalanmadan kaldığı süre dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.10. RB 5' in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına katalizör oranının etkisi

S-TiO ₂ miktarı, % w/v	Parçalanma, %
0,1	33
0,2	38
0,25	60
0,3	67
0,4	69



Şekil 4.8. Fotokatalitik parçalanmaya katalizör miktarının etkisi (RB 5:50 mg/L, pH: 4.81, UV-ışınlama süresi: 20 dk, ışın şiddeti: 670 W/m²)

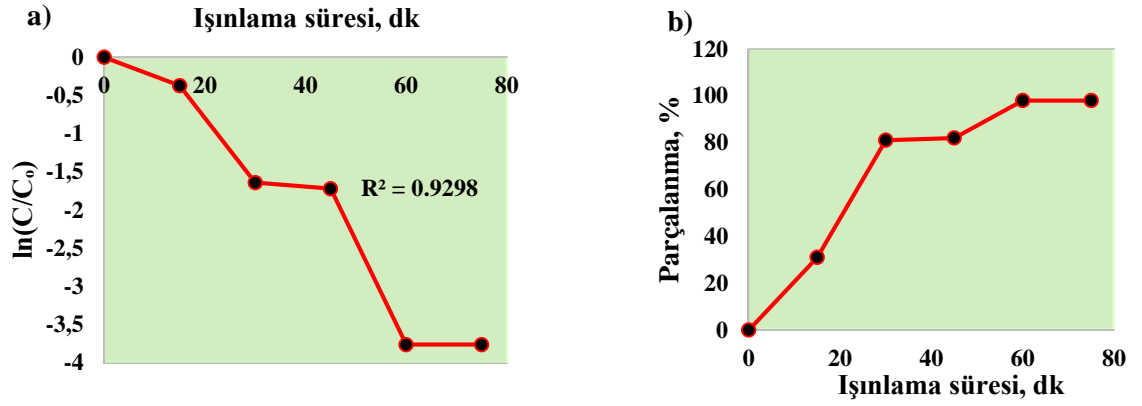
Çizelge 4.10'dan da görüldüğü gibi % 0.3 katalizör oranından sonra fotokatalitik parçalanmaya katalizör oranının etkisi fazla değişmemektedir. Fazla katalizör miktarında çözelti ortamına UV ışığın penetrasyonu azalabileceğinden nispeten düşük katalizör miktarları tercih edilebilir.

- ***RB 5'in Fotokatalitik Parçalanmasına Işınlama Süresinin Etkisi***

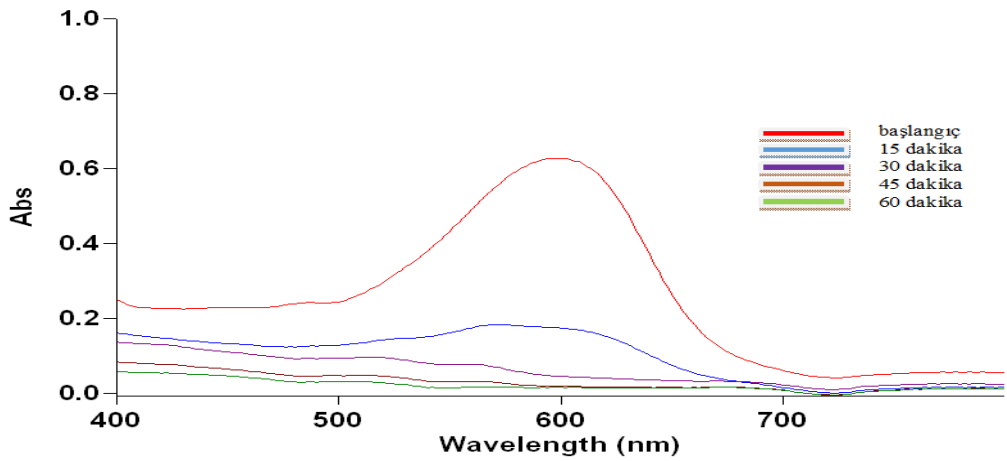
50 mg/L derişimindeki RB 5'in, optimum miktardaki S-TiO₂ (% 0.3 w/v) katalizörü ile fotokatalitik aktivitesine ışınlama süresinin etkisi çalışılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.11. ve Şekil 4.9.'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.10'da farklı ışınlama süreleri sonunda UV/vis spektrofotometrede kromofor grupların parçalanmaya bağlı olarak azalmayı gösteren spektrum verilmiştir. Şekil 4.11.'de ise fotokatalitik işlem sonrası çözeltilerdeki renk gideriminin görüntüsü verilmiştir.

Çizelge 4.11. RB 5' in S-TiO₂ ile fotokatalizine ışınlama süresinin etkisi

Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
15	31
30	81
45	82
60	98
75	98



Şekil 4.9. a) RB 5'in ışılama süresiyle değişen fotokatalitik parçalanma eğrisi b) RB 5'in fotokatalitik parçalanmasına ışılama süresinin etkisi (RB 5: 50 mg/L, katalizör miktarı: % 0.3 w/v ortam pH: 4.81, UV ışıl şiddeti: 670 W/m²)



Şekil 4.10. Işılama sürelerine bağlı olarak RB 5'in fotokatalitik parçalanmasına ait spektrum



Şekil 4.11. a) Işılama öncesi, b) 60 dk fotokatalitik parçalanma sonrası RB 5 çözeltilerinin görüntüsü

Çizelge 4.10'da ve şekillerde görüldüğü gibi UV ışık altında maksimum parçalanma oranına 60 dk'da ulaşılmış ve süre artırıldığında bu oran değişmemiştir.

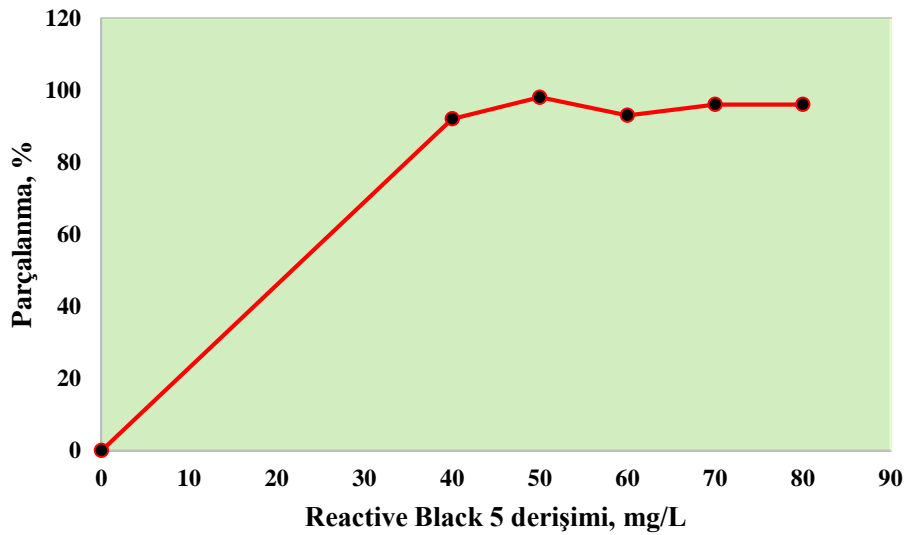
- **Fotokatalitik Parçalanmaya RB 5 Derişiminin Etkisi**

% 0.3 S-TiO₂ içeren ortamda 60 dk UV bölge ışınlama sonrası farklı derişimlerdeki RB 5'in parçalanma oranlarını gösteren sonuçlar Çizelge 4.12 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmaya RB 5 derişiminin etkisi

Kirletici Derişimi, mg/L	Parçalanma, %
40	92
50	98
60	93
70	96
80	96

Çizelge 4.12'den de görüldüğü gibi en iyi fotokatalitik sonuç 50 mg/L RB 5 derişiminde gözlenmiş olmasına rağmen, boya derişimi 80 mg/L'ye çıkarıldığı durumlarda dahi oldukça yüksek parçalanma oranlarına ulaşılabilir. S-TiO₂ UV bölgedeki ışınlamalarda yüksek boya derişimlerinde dahi oldukça etkindir.



Şekil 4.12. Fotokatalitik parçalanmaya RB 5 derişiminin etkisi (katalizör miktarı: % 0.3 w/v, ortam pH: 4.81, UV ışınlama süresi: 60 dk, ışın şiddeti: 670 W/m²)

- **RB 5'in Fotokatalitik Parçalanmasına Ortam pH'sının Etkisi**

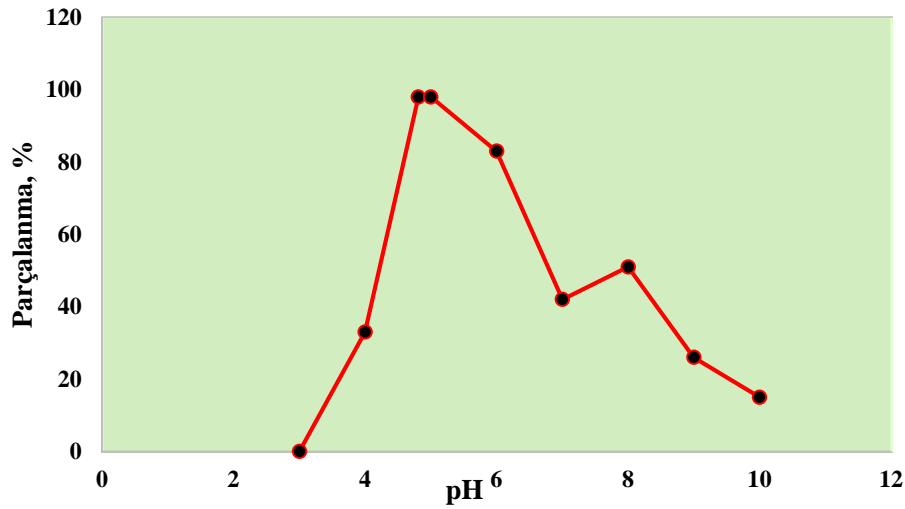
Geniş bir pH aralığında RB 5'in fotokatalitik parçalanmasına ilişkin sonuçlar Çizelge 4.13 ve Şekil 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. RB 5 çözeltisi ve S-TiO₂ sulu disperse ortamının orjinal pH'si

Çözelti	pH
50 mg/L Reactive Black 5	5.23
S-TiO ₂ sulu ortamda (% 0.3 w/v)	4.15
50 mg/L Reactive Black 5 + 0.45 S-TiO ₂ (% 0.3 w/v)	4.81

Çizelge 4.14. Reactive Black 5'in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına pH etkisi

pH	Parçalanma, %
3	0
4	33
4.81 (Orjinal ortam pH)	98
5	98
6	83
7	42
8	51
9	26
10	15



Şekil 4.13. pH etkisi (RB 5: 50 mg/L, katalizör miktarı: % 0.3 w/v, UV ışınlama süresi: 60 dk, ışık şiddeti: 670 W/m²).

Çizelge 4.18'den görüldüğü gibi RB 5'in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanması pH 4-5 aralığında en yüksek düzeye ulaşmaktadır. pH arttıkça katalizör yüzey yükü değiştiği için boyanın katalizör yüzeyine adsorpsiyonu azalmakta ve ayrıca yüzey üzerinde aktif radikaller azaldığı için fotokatalitik aktivite düşebilmektedir.

- ***RB 5'in Fotokatalitik Parçalanmasına Ortamda Bulunan Diğer İyonların Etkisi***

Organik Matriks Etkisi

Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesinde ortamda bulunan katyon, anyon veya organik matriksin varlığı önemlidir. Literatür çalışmalarına bakıldığında fotokatalitik aktivite organik kirleticinin sulu model çözeltileri içerisinde belirlenmiş olup, diğer iyonların etkisi genellikle ihmal edilmiştir. Oysa aktivite belirlenirken sadece ideal koşullar değil, gerçek sulu ortam koşulları da dikkate alınmalıdır.

Bu nedenle deneysel çalışmalarda belirlenen optimum fotokatalitik parçalanma koşullarında ortama katyon/anyon veya organik matriks eklenerek RB 5'in yüzde parçalanma oranları karşılaştırılmıştır. Organik matriks olarak düşük molekül ağırlıklı gallik asit ve büyük molekül ağırlıklı tannik asit ortama eklenmiştir. Ortama bu bileşenler eklendikten sonra S-TiO₂'in RB 5 üzerindeki fotokatalitik aktivitesi UV/vis spektrofotometrik ölçümleriyle ve TOC sonuçlarıyla ayrı ayrı Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. RB 5'in S-TiO₂ ile parçalanmasına organik matriks etkisi (RB 5: 50 mg/L, ortam pH: 4.81, katalizör miktarı: % 0.3 w/v, ışılama süresi: 60 dk, UVışın şiddeti: 670 W/m²)

Eklenen organik matriks	UV/Vis Spek.'ye göre parçalanma, % $X_{ort} \pm s (n=5)$	TOC ölçümüne göre parçalanma, % $X_{ort} \pm s (n=5)$
Gallik asit, 50 mg/L	99.83±0.29	73.41±0.64
Tannik asit, 50 mg/L	95.59±0.50	65.12±0.76

RB 5'in fotokatalitik işlem öncesi ve sonrası iki teknikle yapılan ölçüm sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 4.15) TOC'ye göre yüzde parçalanma oranı daha yüksek görünmektedir ki bu daha anlamlıdır. Çünkü UV/vis spektrofotometresiyle yapılan ölçümlerde λ_{max} üzerinden dolayısıyla kromofor gruplar üzerinden ölçüm

yapılmaktadır; oysa TOC ölçümleriyle ortamda kalan toplam organik derişimi verildiği için daha anlamlıdır.

Anyon/Katyon Etkisi

RB 5'in bulunduğu sulu ortama eklenen katyon/anyon ve derişimleri Çizelge 4.16.'da verilmiştir. RB 5'in S-TiO₂ ile optimum fotokatalitik aktivite gösterdiği koşullarda ortama katyon/anyon eklenmiş ve UV ışık altında fotokatalitik aktivitesine bakılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.16.'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. RB 5'in S-TiO₂ ile parçalanmasına anyon/katyon etkisi (RB 5: 50 mg/L, ortam pH: 4.81, katalizör miktarı: % 0.3 w/v, ışınlama süresi: 60 dk, UVışın şiddeti: 670 W/m²)

Eklenen anyon/katyon	UV/Vis Spek.'ye göre parçalanma, % X_{ort} ± s (n=5)	TOC ölçümüne göre parçalanma, % X_{ort} ± s (n=5)
Anyon, 15 mg/L	22.65±0.17	28.92±0.01
Katyon, 15 mg/L	41.92±0.30	37,60±0,15

Çizelge 4.16'da görüldüğü gibi ortamda boya dışında katyon ve anyonların bulunması RB 5'in fotokatalitik parçalanma verimini oldukça düşürmüştür. Dolayısıyla bu iyonların bulunması durumunda UV ışık altında 60 dk ışınlama yetmemektedir. Verimin artması için sürenin de artırılması gerekebilir.

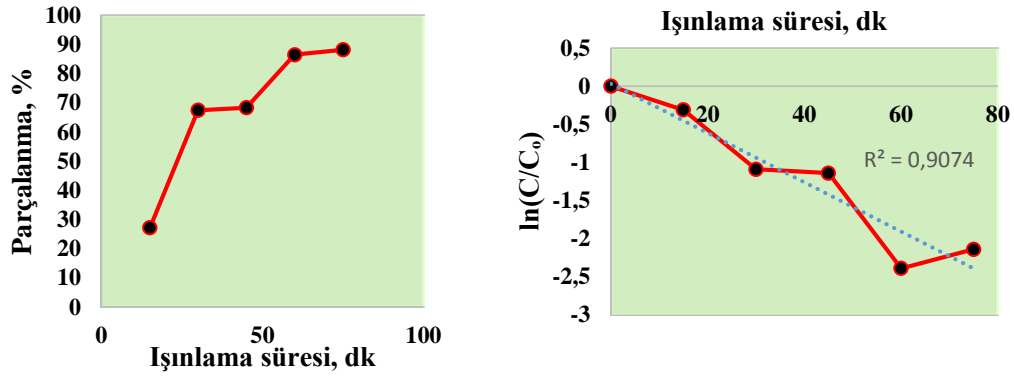
- **RB 5'in Fotokatalitik Parçalanma Sürecinin TOC Ölçümleriyle İzlenmesi**

RB 5'in UV ışık altında fotokatalitik parçalanmasına ait TOC sonuçları

RB 5'in, S-TiO₂ fotokatalizörü ile optimum koşullarda UV ışık altında belirli zaman aralıklarında ölçülen TOC sonuçları Çizelge 4.17.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçların UV-vis spektrofotometrik ölçüm sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Parçalanma kinetiğine ait grafik ise Şekil 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. RB 5'in S-TiO₂ ile TOC içeriğine göre parçalanma oranları

Işınlama süresi, dk	TOC ölçümüne göre parçalanma, %
15	27,22
30	67,45
45	68,34
60	X_{ort} ± s (n=5) 98.20 ± 2,21
75	98,82



Şekil 4.14. RB 5'in S-TiO₂ ile zamana bağlı fotokatalitik parçalanma grafiği (TOC sonuçlarına göre)

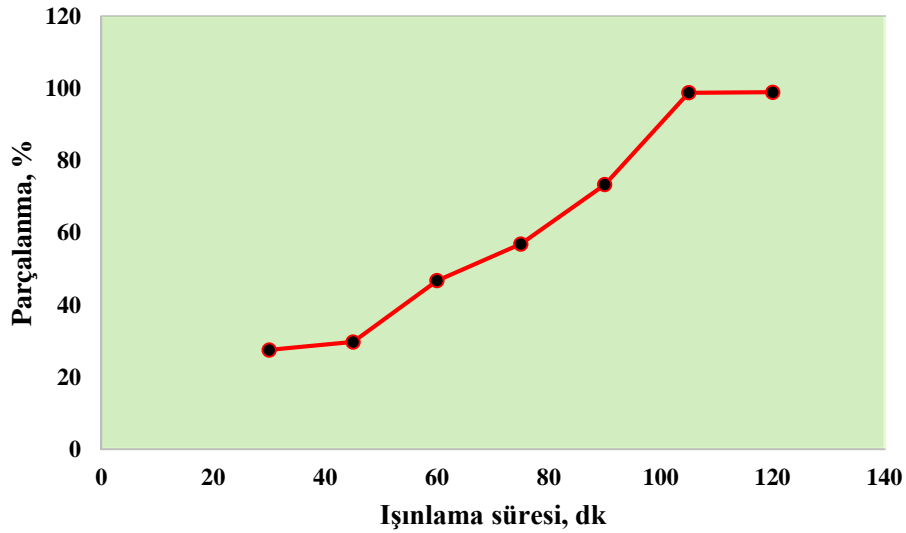
- **Reactive Black 5'in görünür bölge ışık altında fotokatalitik parçalanmasına ait TOC sonuçları**

RB 5'in S-TiO₂ fotokatalizörü ile UV ışık altında optimum parçalanma koşulları belirlendikten sonra, aynı koşullar altında bu kez görünür ışık altında fotokatalitik yıkılma oranları TOC analizleri ile belirlendi. Fotokatalitik parçalanma koşullarının (katalizör miktarı, kirletici derişimi, pH gibi) belirlenmesinde daha kısa sürede parçalanma gerçekleştiği ve zamandan tasarruf sağlandığı için öncelikle UV ışık altında belirlendi. Aynı koşullarda örnek kaplarının üzerine UV cut-off filtre

konularak solar box ünitesinde ışınlama yapıldı ve belli zaman aralıklarında alınan örneklerde TOC analizleri yapıldı. Işık enerjisi düştüğü için doğal olarak parçalanma süresi uzadı. Sonuçlar Çizelge 4.18.'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. RB 5'in S-TiO₂ ile görünür bölge ışık altında parçalanma oranları

Işınlama süresi, dk	TOC ölçümüne göre parçalanma, %
30	27.52
45	29.76
60	46.76
75	56.92
90	73.42
105	$X_{ort} \pm s$ (n=5) 98.93 ±3.06
120	99.02 ±3.99



Şekil 4.15. RB 5'in S-TiO₂ ile görünür bölge ışık altında parçalanma oranları (RB 5: 50 mg/L, katalizör miktarı: % 0.3 w/v, ortam pH: 4.81)

UV ışık altında 60 dk'da RB 5'in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanma oranı TOC ölçümlerine göre % 90'dan fazla iken Çizelge 4.18.'den de görüldüğü gibi görünür bölgede % 98'e kadar ulaşabilmektedir. Bu da S katkılı nanoTiO₂'in görünür bölgede aktif olduğunu sadece parçalanma süresinin uzadığını göstermektedir.

4.2.2. Reactive Black 5'in Degussa P25, TiO₂ ve S-TiO₂ ile UV ve görünür ışık altında fotokatalitik parçalanmalarının karşılaştırılması

Optimum koşullarda, UV ışık altında 60 dk'lık ışınlama süresi sonunda ticari olarak kullanılan TiO₂ (Degussa P25) ve sentezlenen kükürt katkılanmış ve katkılanmamış nano TiO₂ ile RB 5'in parçalanma oranları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.23'te, görünür bölge ışık altında 105 dk sonrası parçalanma verimleri ise Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.19. RB 5'in farklı katalizörlerle UV ışık altında parçalanma oranları (katalizör miktarı: % 0.3 w/v, RB 5: 50 mg/L, pH: 4.81, ışınlama süresi: 60 dk)

Ölçüm metodu	Katalizör		
	Degussa P25 parçalanma, %	Nano TiO ₂ parçalanma, %	S -TiO ₂ parçalanma, %
	X _{ort} ± s (n=5)		
UV-Vis Spektr.	73.13±1.11	64.76±0.81	98.46±0.79
TOC	62.89±5.48	53.41±5.73	98.53±2.21

Çizelge 4.20. RB 5'in farklı katalizörlerle görünür ışık altında parçalanma oranları (katalizör miktarı: % 0.3 w/v, RB 5: 50 mg/L, pH: 4.81, ışınlama süresi: 105 dk)

Ölçüm metodu	Katalizör		
	Degussa P25 parçalanma, %	Nano TiO ₂ parçalanma, %	S -TiO ₂ parçalanma, %
	X _{ort} ± s (n=5)		
UV-Vis Spektr.	63.12±2.66	58.24±3.05	99.92±2.47
TOC	59.64±1.23	57.61±2.49	98.93±3.21

Çizelge 4.19. ve 4.20'den de görüldüğü gibi, sentezlenen S-TiO₂'in RB 5 üzerinde fotokatalitik aktivitesi Degussa P25 ve saf TiO₂'ye göre gerek UV bölgede ve gerekse görünür bölgede oldukça yüksektir. Görünür bölgede diğer katalizörlerin aktivitesi düşerken S-TiO₂'ninki yine yüksektir.

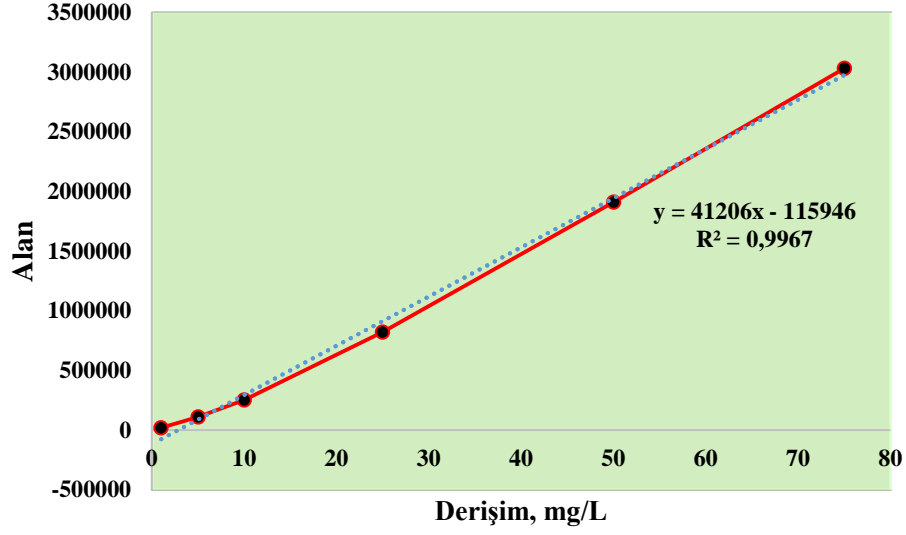
4.2.3. Reactive Black 5'in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanma sürecinin kromatografik izlenmesi

Kirleticinin fotokatalitik parçalanma sürecinde yıkım yolunun ve bu süreçte oluşan ara ürünlerin belirlenmesi için kromatografik ölçümler yapıldı. Öncelikle HPLC ile fotokatalitik parçalanma sürecinde oluşan ara ürünlerin kolondan ayrılma koşulları belirlendi (Çizelge 4.21). Optimum parçalanma koşullarında ışınlanmadan önce (başlangıç) ve ışınlanma süresinin sonuna kadar belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin HPLC ölçümleri yapıldı ve ortamda kalan RB 5 derişiminden parçalanma oranları kromatografik olarak da belirlendi. HPLC'de tayin koşulları koşulları belirlendikten sonra LC-MS analizleri yapıldı ve fotokatalitik parçalanma sürecinde oluşan ara ürünlerin m/z oranlarına bakılarak yapıları aydınlatılmaya çalışıldı.

Çizelge 4.21. Reactive Black 5 için HPLC ve LC/MS analiz koşulları

Parametre	HPLC	LC/MS
Mobil faz	50:50 Su:Asetonitril	90:10 Su:Asetonitril
Kolon	Fortis 5 µm UniverSil C18 250×4.6 mm	Agilent 10 µm Hypersil 100×2.1 mm
Sistem	İzokratik	Gradient
Akış hızı	0.7 mL/dk	0.5 mL/dk
Dedektör	UV	Mass Q-TOF
Dalga boyu	$\lambda = 596 \text{ nm}$	$\lambda = 596 \text{ nm}$

RB 5'in yine % 0.3 w/v katalizör içeren ortamda, 1-75 mg/L derişim aralığında bir seri standart çözeltileri hazırlanmış ve belirlenen kromatografik koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir. Çizelge 4.22'de ise HPLC için LOD ve LOQ değerleri verilmiştir.



Şekil 4.16. RB5'in HPLC'de oluşturulan kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.22. Reactive Black 5 için HPLC LOD ve LOQ değerleri (n=5)

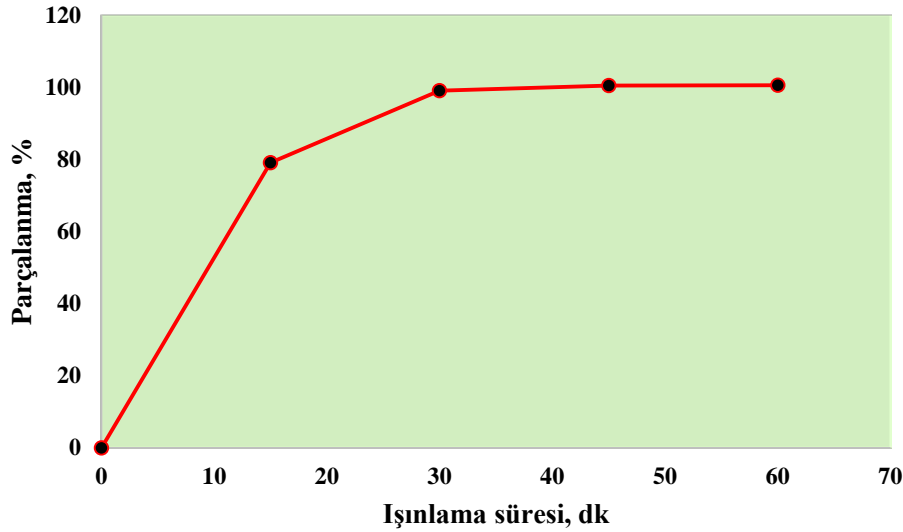
Reactive Black 5	
En düşük örnek derişimi Spike konsantrasyon [C_{spk} (mg/L)]	0.2
LOD (tespit limiti: $3 \times C_{spk} / S/G$)	$3 \times 0.2 / 10.2 / 3.2 = 0.19$
LOQ (tayin limiti= $10 \times C_{spk} / S/G$)	$10 \times 0.2 / 10.2 / 3.2 = 0.63$

- **RB5'in UV ışık altında S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasının HPLC ile izlenmesi**

Fotokataliz süresince örnek kaplarından 15 dk aralıklarla alınan örneklerin kromatogramları alındı ve HPLC'de oluşturulan kalibrasyon grafiğinden fotokataliz sonrası kalan derişimleri bulundu. HPLC analizleriyle bulunan parçalanma sonuçları Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. RB 5'in S-TiO₂ ile UV ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranları

Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
0 (başlangıç)	0
15	79,13
30	98,10
45	98.40
60	X_{ort} ± s (n=5) 98.90±1.12



Şekil 4.17. RB 5'in S-TiO₂ ile UV ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranlarına ilişkin grafik (RB 5 derişimi: 50 mg/L, katalizör oranı: % 0.3 w/v, pH: 4.81, şiddeti: 670 W/m²).

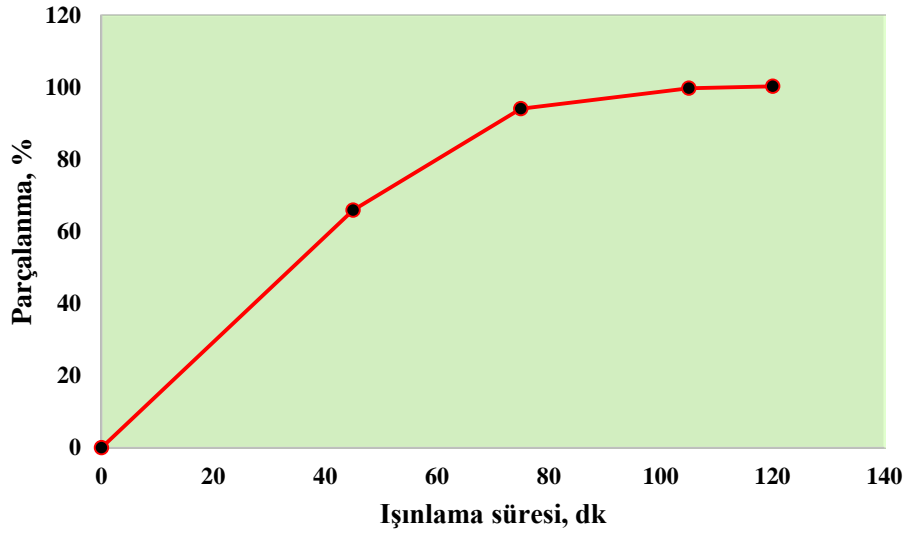
- **RB 5'in görünür ışık altında S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasının HPLC ile izlenmesi**

Optimum koşullarda görünür bölgede yapılan fotokatalitik işlemlerde 30'dakika aralıklarla alınan örneklerde çözeltide kalan RB 5 boya derişimleri HPLC ile bulunmuş ve parçalanma oranları hesaplanmıştır. Sonuçları Çizelge 4.24 ve Şekil 4.20.'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. RB5'in S-TiO₂ ile görünür ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranları

Işılama süresi, dk	Parçalanma, %
0 (başlangıç)	0
45	65.88
75	94.11
105	$X_{\text{ort}} \pm s$ (n=5) 99.79±1.42 (n=5)
120	100

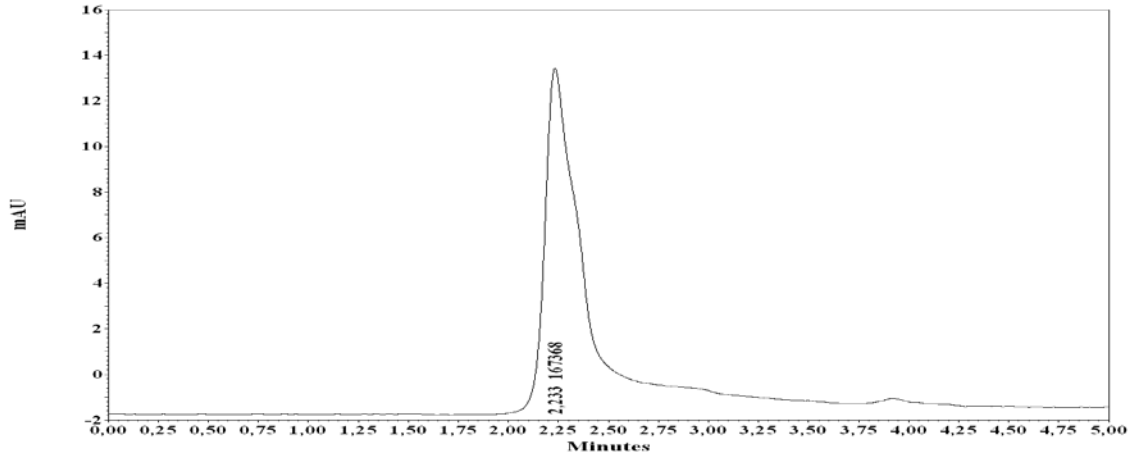
Çizelgeden de görüldüğü gibi görünür ışık altında sadece fotokataliz süresi uzamış ve 105 dk dan sonra değişmemiştir. Yüksek boya derişiminde, görünür bölgedeki ışınlamalarda dahi S-TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi yüksektir.



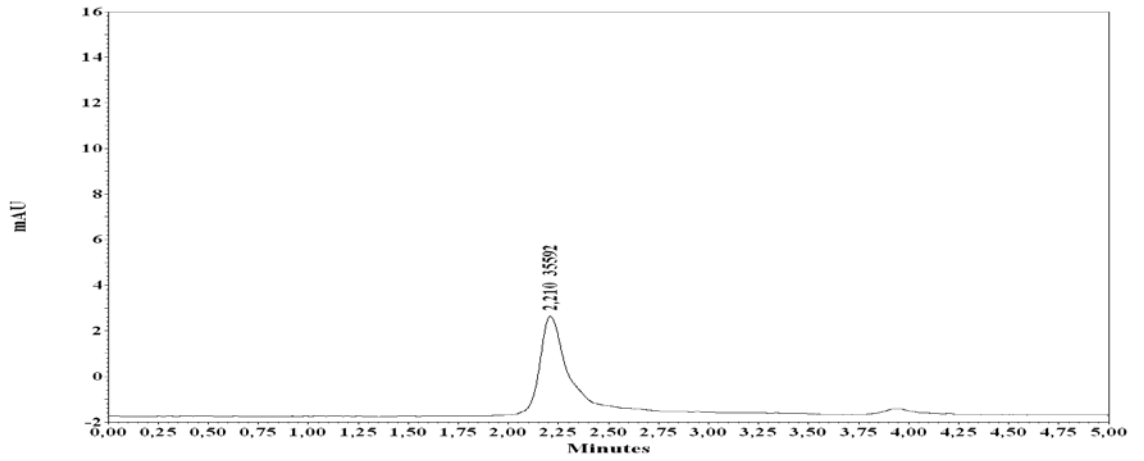
Şekil 4.18. RB 5'in S-TiO₂ ile görünür ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranlarına ait grafik (RB 5 derişimi: 50 mg/L, katalizör oranı: %0.3 w/v, pH: 4.81)

- *RB 5'in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ait HPLC kromatogramları*

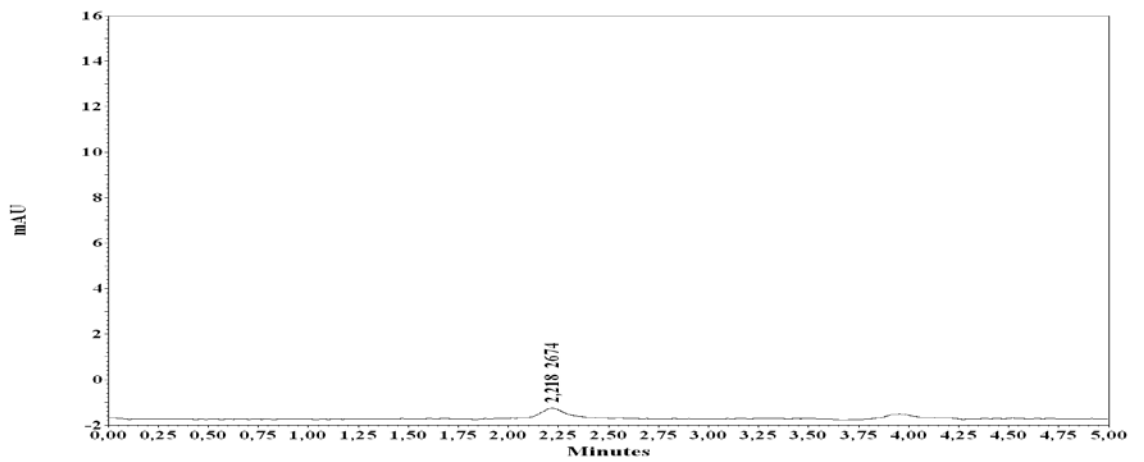
Işınlama öncesi



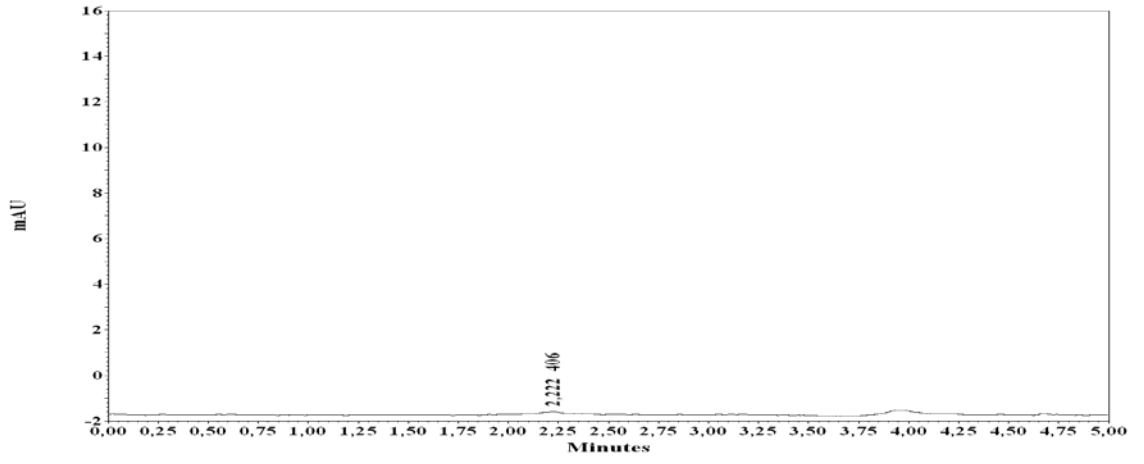
15 dakika UV ışık ile kataliz



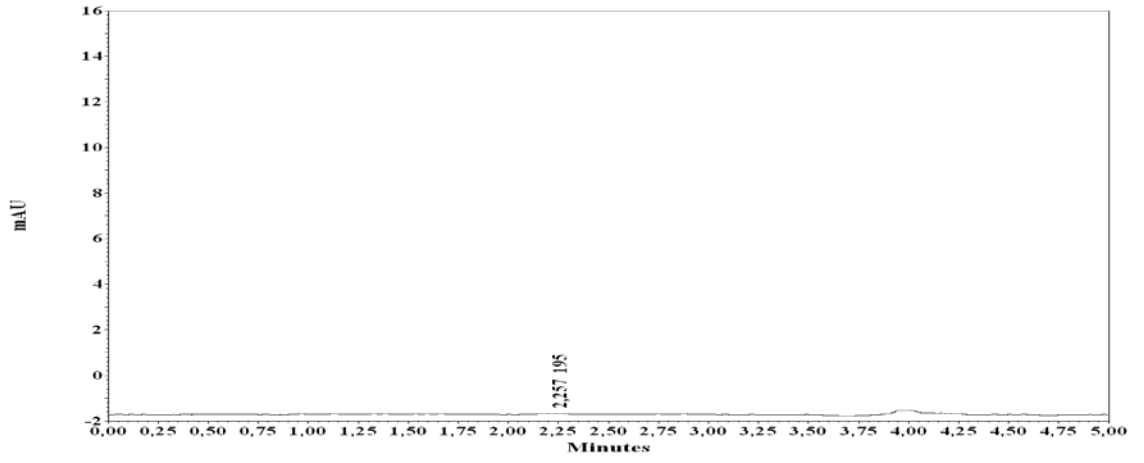
30 dakika UV ışık ile kataliz



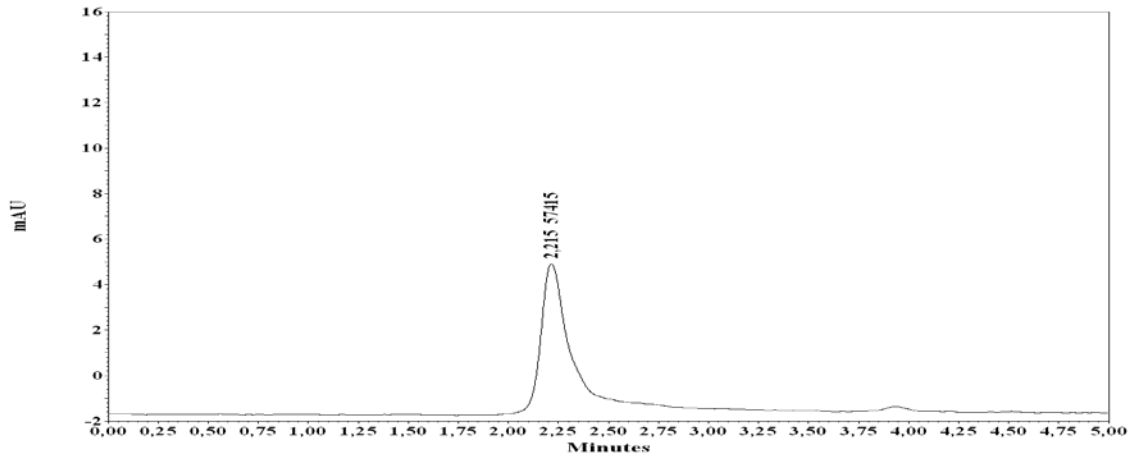
45 dakika UV ışık ile kataliz



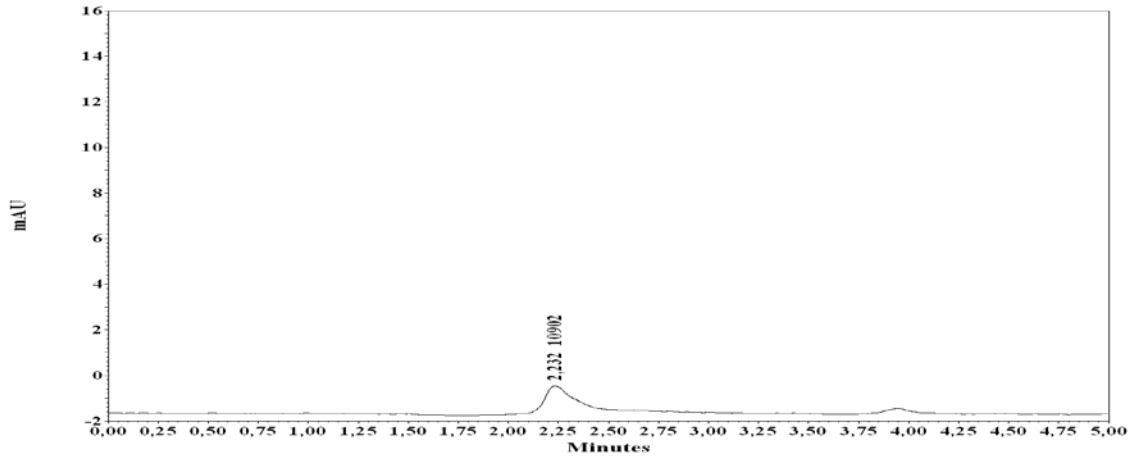
60 dakika UV ışık ile kataliz



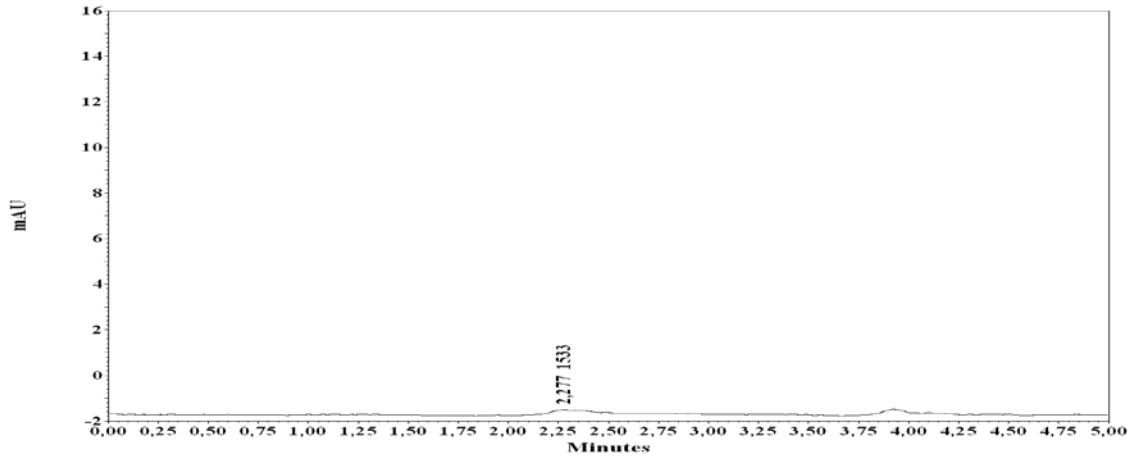
45 dakika görünür ışık ile kataliz



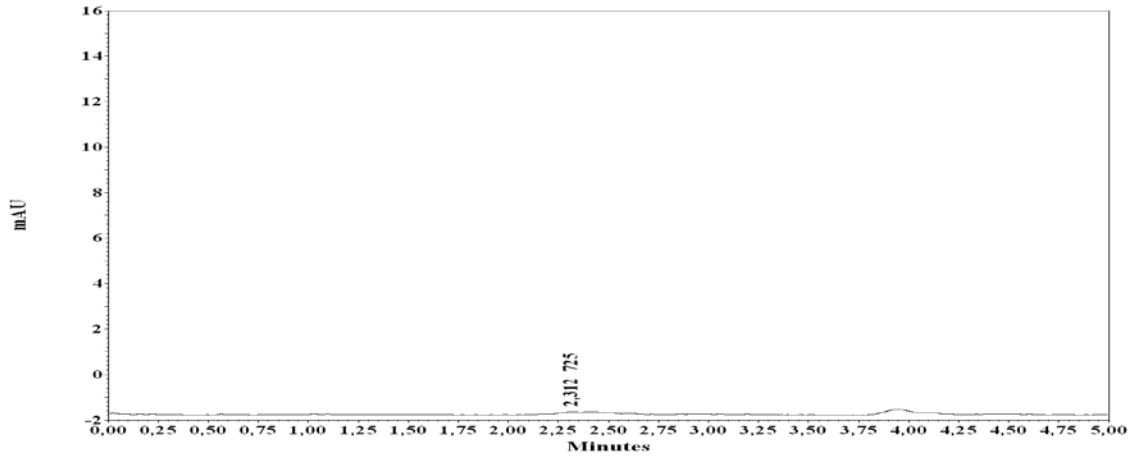
60 dakika görünür ışık ile kataliz



75 dakika görünür ışık ile kataliz



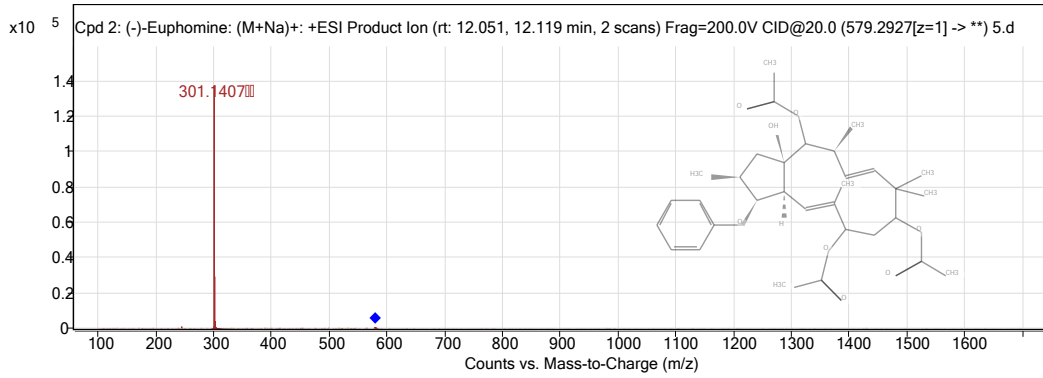
120 dakika görünür ışık ile kataliz



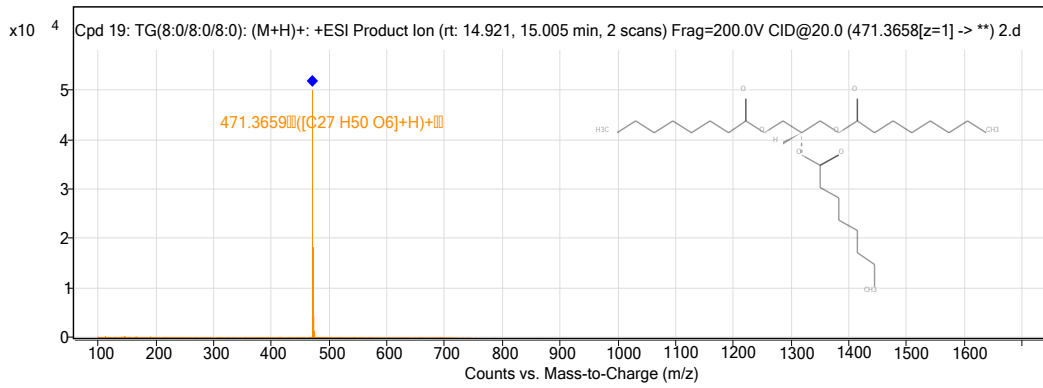
Şekil 4.19. RB 5'in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin HPLC kromatogramları (RB 5 derişimi: 50 mg/L, katalizör oranı: % 0.3 w/v, pH: 4.81)

- **RB 5'in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ait LC/MS kromatogramları**

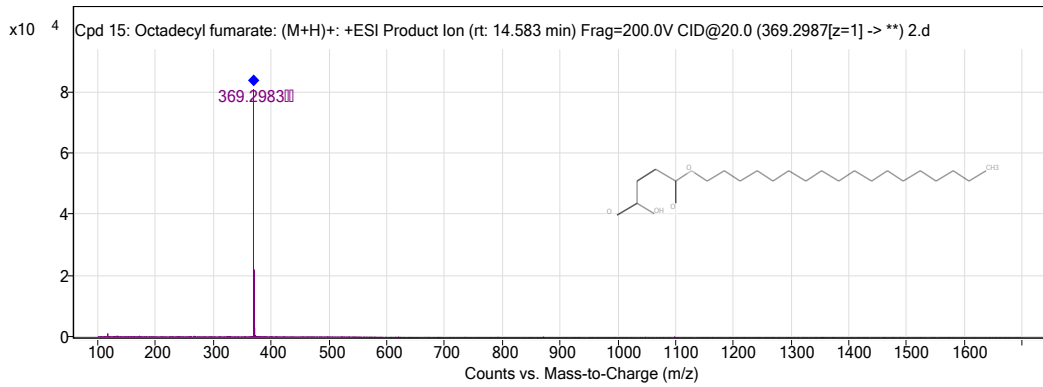
Işınlama öncesi (a)



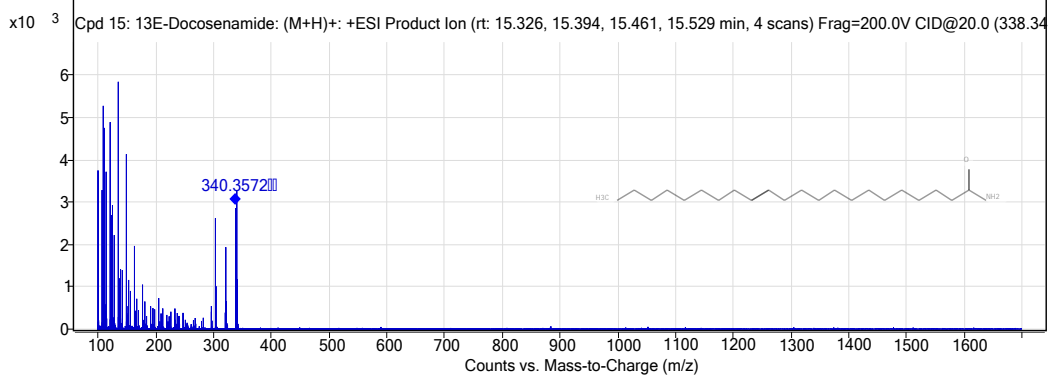
Işınlama öncesi (b)



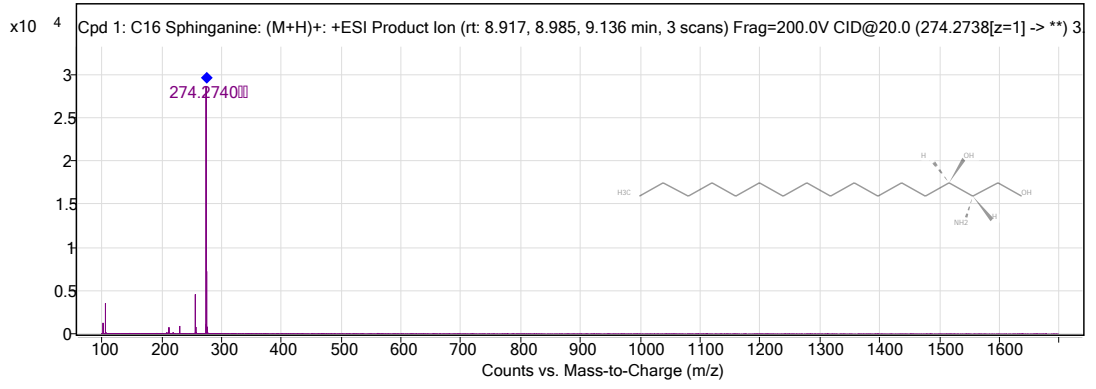
Işınlama öncesi (c)



30 dakika UV ışık ve 60 dakika görünür ışık ile kataliz (a)



30 dakika UV ışık ve 60 dakika görünür ışık ile kataliz (b)



Şekil 4.20. RB 5'in S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin LC/MS kromatogramları (RB 5 derişimi: 50 mg/L, katalizör oranı: % 0.3 w/v, pH: 4.81)

4.2.4. Reactive Red 120'nin UV ışık altında fotokatalitik parçalanmasına ilişkin araştırma bulguları

Reactive Red 120'nin (RR 120) S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin optimizasyon çalışmaları yine süreden kazanç sağlamak amacıyla öncelikle UV ışık altındaki parçalanma oranlarından belirlenmiştir. RR 120, katalizör yüzeyine büyük oranda adsorbe olduğundan fotokatalizörün etkinliğini UV/Vis spektrofotometri ölçümleriyle yani kromofor grup üzerinden takip etmek oldukça zor olmaktadır. Bu nedenle RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanma oranları TOC ölçümleriyle belirlenmiştir.

- **Fotoliz**

Katalizörsüz ortamda hazırlanan 50 mg/L RR 120 çözeltisi, solar box ışınlama ünitesi içerisinde farklı sürelerde UV ışık ile ışınlanmış ve boya derişimi TOC ile belirlenmiştir. Sadece fotoliz etkisiyle zamana bağlı olarak parçalanma oranları Çizelge 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.25. Reactive Red 120'ye ait fotoliz sonuçları (RR 120: 50 mg/L, ortam pH: 5.52, UV ışın şiddeti :670 W/m²)

Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
0	0
30	0.9
60	1.4
90	2.4
120	2.9
150	3.0

Çizelgeden de görüldüğü gibi UV ışık altında sadece fotolizin etkisiyle, UV ışık altında 150 dk'dan sonra boyanın ancak % 3'ü parçalanmaktadır.

- **Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi**

RR 120'nin % 0.2 S-TiO₂ w/v içeren sulu ortamda, 50 mg/L çözeltisi hazırlanarak karanlıkta bekletilmiş ve belirli zaman aralıklarında alınan çözeltilerde TOC analizleri yapılmıştır. Böylece adsorpsiyon etkisi ve adsorpsiyon-desorpsiyon

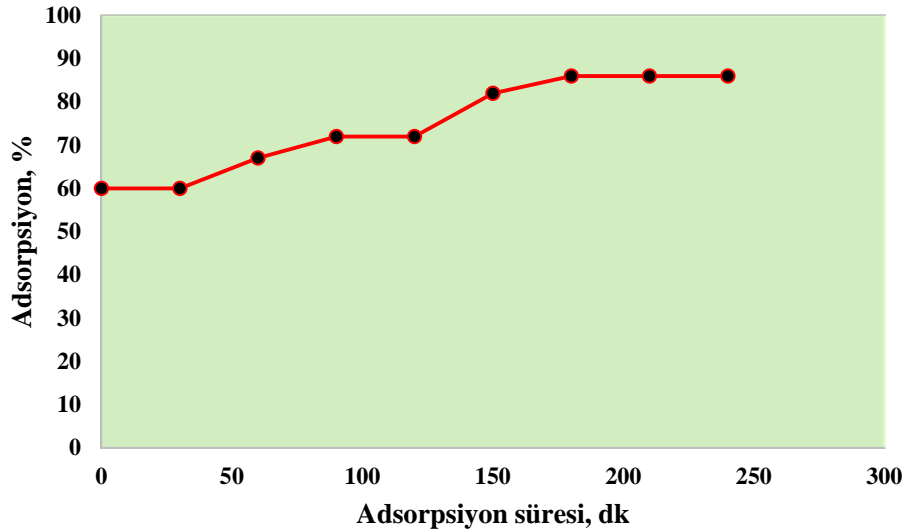
dengezinin kurulduğu zaman belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.26.'da ve Şekil 4.21.'de verilmiştir.

Çizelge 4.26'dan da görüldüğü gibi boya büyük oranda katalizör yüzeyine adsorbe olmakta ve 180 dk'nın sonuna kadar da bu oran % 86'ya kadar çıkmaktadır. Boyanın katalizör yüzeyine adsorpsiyonu gözle de çok rahat bir şekilde görülebilmektedir.

Çizelge 4.26. RR 120'nin S-TiO₂ yüzeyine adsorpsiyon oranı

Adsorpsiyon süresi, dk	Adsorpsiyon, %
0	60
30	60
60	67
90	72
120	72
150	82
180	86
210	86
240	86

Çizelge 4.26.'dan da görüldüğü gibi % 0.25 katalizör oranından sonra fotokatalitik parçalanmaya katalizör oranının etkisi fazla değişmediğinden daha sonraki deneyler bu katalizör miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



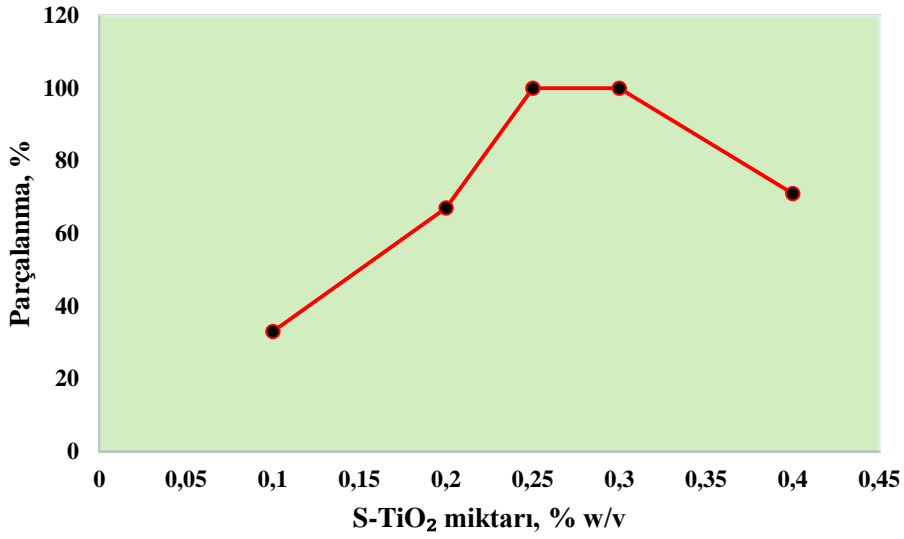
Şekil 4.21. RR 120'nin S-TiO₂ yüzeyine adsorpsiyon grafiği (RR 120: 50 mg/L, katalizör miktarı: % 0.2 w/v, ortam pH:5.52)

- **RR 120'nin Fotokatalitik Parçalanmasına Katalizör Miktarının Etkisi**

RR 120'nin fotokatalitik parçalanması üzerine sulu ortamda disperse edilen katalizör oranının etkisini belirlemek için yapılan deney sonuçları Çizelge 4.27. ve Şekil 4.22.'de verilmiştir. Bu çalışmalarda boyanın tamamen yıkıldığı süre değil de sulu ortamda bir miktar boyanın parçalanmadan kaldığı süre dikkate alınmıştır ve TOC ölçümleri yapılarak parçalanma oranları hesaplanmıştır.

Çizelge 4.27. RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına katalizör oranının etkisi

S-TiO ₂ miktarı, % w/v	Parçalanma, %
0,1	33
0,2	67
0,25	100
0,3	100
0,4	71



Şekil 4.22. Fotokatalitik parçalanmaya katalizör miktarının etkisi (RR 120: 50 mg/L, pH: 5.52, UV ışınlama süresi: 80 dk, ışın şiddeti: 670 W/m²)

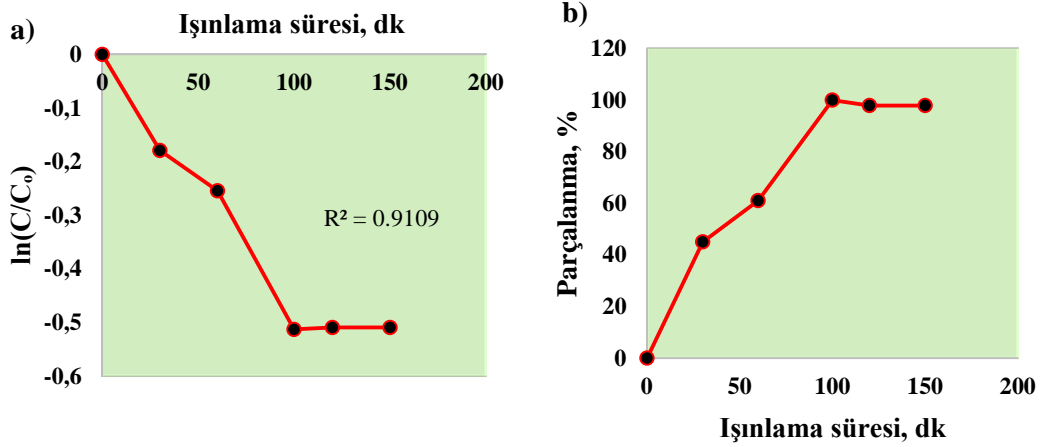
Çizelge 4.27.'den de görüldüğü gibi % 0.25 katalizör oranından sonra fotokatalitik parçalanmaya katalizör oranının etkisi fazla değişmediğinden daha sonraki deneyler bu katalizör miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- **RR 120'nin Fotokatalitik Parçalanmasına Işınlama Süresinin Etkisi**

50 mg/L derişimindeki RR 120'nin, optimum miktardaki S-TiO₂ (%0.25 w/v) katalizörü ile fotokatalitik aktivitesine ışınlama süresinin etkisi çalışılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.28 ve Şekil 4.23'te verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.24'te farklı ışınlama süreleri sonunda UV/Vis spektrofotometrede λ_{max} 513 nm dalga boyunda kromofor grupların parçalanmasına bağlı olarak azalmayı gösteren spektrum verilmiştir. Şekil 4.25'te ise fotokatalitik işlem sonrası çözeltilerdeki renk giderimine ait fotoğraf verilmiştir.

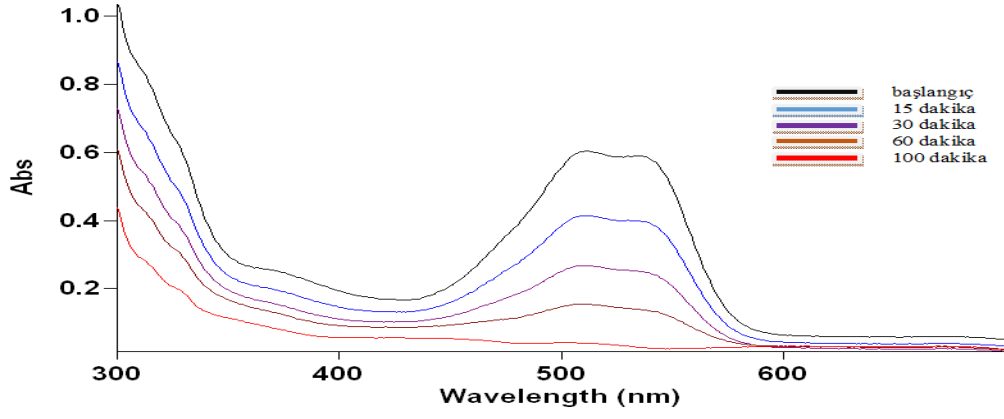
Çizelge 4.28. RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalizine ışınlama süresinin etkisi

Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
30	45
60	61
100	98
120	98
150	97

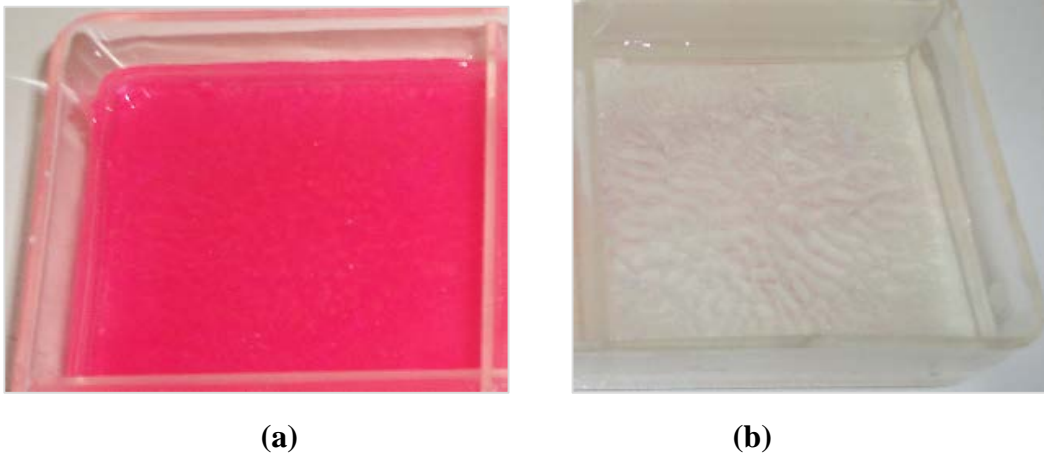


Şekil 4.23 a) RR 120'nin ışınlama süresiyle değişen fotokatalitik parçalanma eğrisi
b) RR 120'nin fotokatalitik parçalanmasına ışınlama süresinin etkisi (RR 120: 50 mg/L, katalizör miktarı 0.25 w/v, pH: 5.52, UVışın şiddeti = 670 W/m²)

Çizelge 4.28.'ten de görüldüğü gibi 100 dk'nın sonunda boyanın neredeyse tamamı parçalanmış olup, oldukça yüksek bir verim elde edilmiştir.



Şekil 4.24. Işınlama sürelerine bağlı olarak RR 120'nin fotokatalitik parçalanmasına ait spektrum



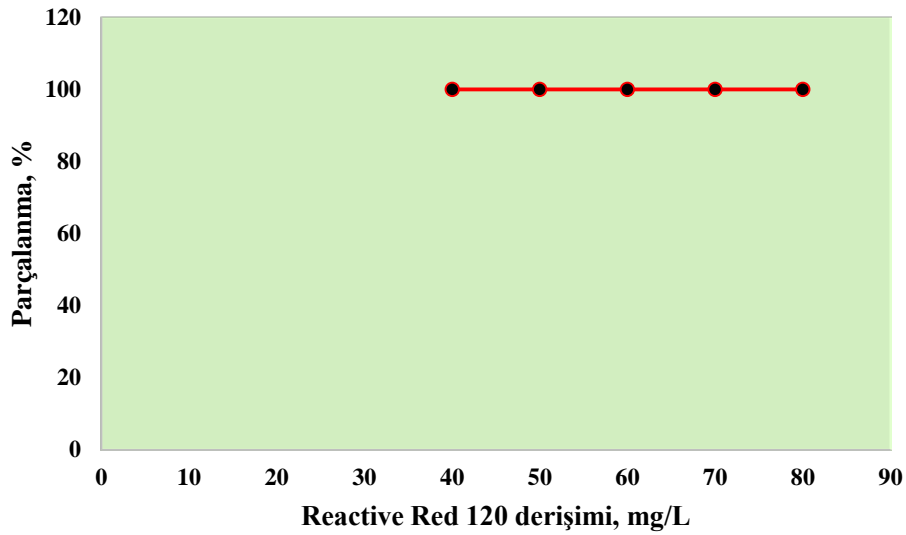
Şekil 4.25. (a) Işınlama öncesi, (b) 100 dk fotokatalitik parçalanma sonrası RR 120 çözeltilerinin görüntüsü

- **Fotokatalitik Parçalanmaya RR 120 Derişiminin Etkisi**

% 0.25 S-TiO₂ içeren ortamda 100 dk UV ışınlama sonrası farklı derişimlerdeki RR 120'in parçalanma oranlarını gösteren sonuçlar Çizelge 4.29. ve Şekil 4.26.'da verilmiştir.

Çizelge 4.29. S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmaya RR 120 derişiminin etkisi

Kirletici Derişimi, mg/L	Parçalanma, %
40	98
50	98
60	98
70	98
80	98



Şekil 4.26. Fotokatalitik parçalanmaya RR 120 derişiminin etkisi (katalizör miktarı: % 0.25 w/v, ortam pH: 5.52, UV ışınlama süresi: 100 dk, ışın şiddeti: 670 W/m²)

Çizelge 4.29.'dan da görüldüğü gibi 40-80 mg/L derişim aralığında RR 120'nin UV ışık altında TOC ölçümlerine göre neredeyse tamamı parçalanmaktadır. Bu durum S-TiO₂'nin UV bölgedeki ışınlamalarda yüksek boya derişimlerinde dahi oldukça etkin olduğunu göstermektedir.

- **RR 120'nin Fotokatalitik Parçalanmasına Ortam pH'sinin Etkisi**

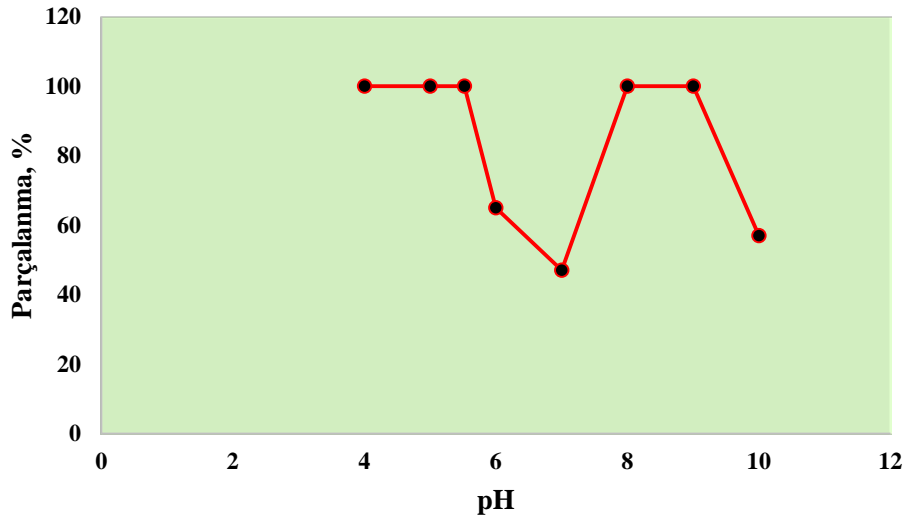
Geniş bir pH aralığında RR 120'nin UV ışık altında fotokatalitik parçalanmasına ilişkin sonuçlar Çizelge 4.31. ve Şekil 4.27.'de verilmiştir.

Çizelge 4.30. RR 120 çözeltisi ve S-TiO₂ sulu disperse ortamının orjinal pH'si

Çözelti	pH
50 mg/L Reactive Red 120	5.99
0.45 S-TiO ₂ (% 0.25 w/v)	4.15
50 mg/L Reactive Red 120 + 0.45 S-TiO ₂ (% 0.25 w/v)	5.52

Çizelge 4.31. RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına pH etkisi

pH	Parçalanma, %
4	98
5	98
Orjinal pH (5.52)	98
6	65
7	47
8	98
9	98
10	57



Şekil 4.27. RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına pH etkisi (RR 120: 50 mg/L, katalizör miktarı: % 0.25 w/v, UV ışınlama süresi: 100 dk, ışın şiddeti: 670 W/m²)

Çizelge 4.31.'den de görüldüğü gibi düşük pH ve yüksek pH değerlerinde RR 120'nin parçalanması en yüksek değere ulaşmaktadır. Bu durum, asidik ve bazik pH'larda katalizör yüzeyindeki yüke bağlı olarak boyanın yüzeye daha iyi adsorbe olmasıyla açıklanabilir.

- ***RR 120'nin Fotokatalitik Parçalanmasına Ortamda Bulunan Diğer İyonların Etkisi Organik Matriks Etkisi***

RR 120 için belirlenen optimum fotokatalitik parçalanma koşullarında ortama anyon/katyon veya organik matriks eklenerek RB 5'in yüzde parçalanma oranları karşılaştırılmıştır. Organik matriks olarak düşük molekül ağırlıklı gallik asit ve büyük molekül ağırlıklı tannik asit ortama eklenmiştir. Ortama bu bileşenler eklendikten sonra S-TiO₂'in RR 120 üzerindeki fotokatalitik aktivitesi TOC sonuçlarıyla ayrı ayrı Çizelge 4.32.'de verilmiştir.

Çizelge 4.32. RR 120'nin S-TiO₂ ile parçalanmasına organik matriks etkisi (RR 120: 50 mg/L, ortam pH: 5.52, katalizör miktarı: % 0.25 w/v, ışınlama süresi: 100 dk, UV ışın şiddeti: 670 W/m²)

Eklenen organik matriks	TOC ölçümüne göre parçalanma, % X_{ort} ± s (n=5)
Gallik asit, 50 mg/L	98.2±0.3
Tannik asit, 50 mg/L	98.5±0.52

Çizelgeden de görüldüğü gibi ortama eklenen organik bileşikler RR 120'nin fotokatalitik aktivitesini etkilememiştir.

Anyon/Katyon Etkisi

RR 120'nin bulunduğu sulu ortama eklenen anyon/katyon ve derişimleri Çizelge 3.6'da verilmiştir. RR 120'nin S-TiO₂ ile optimum fotokatalitik aktivite gösterdiği koşullarda ortama katyon/anyonlar eklenmiş ve UV ışık altında fotokatalitik aktivitesine bakılmış ve ortamda kalan TOC içeriklerine göre parçalanma oranları hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.33.'te verilmiştir.

Çizelge 4.33. RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına anyon/katyon etkisi (RR 120: 50 mg/L, ortam pH:5.52, katalizör miktarı: % 0.25 w/v, ışınlama süresi: 100 dk, UVışın şiddeti: 670 W/m²)

Eklenen katyon/anyon	TOC ölçümüne göre parçalanma, %	
	X _{ort} ± s (n=5)	
Anyon, 15 mg/L	97.4±0.71	
Katyon, 15 mg/L	98.1±0,82	

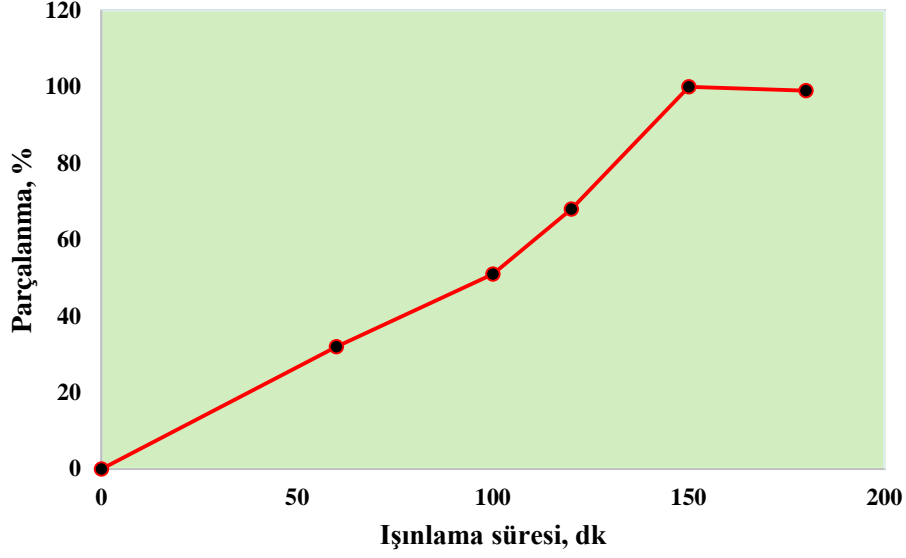
Çizelge 4.33.'te de görüldüğü gibi ortamada boya dışında katyon veya anyonların bulunması RR 120'nin fotokatalitik parçalanma verimini RB 5'in aksine etkilememiştir.

4.2.5. Reactive Red 120'nin görünür ışık altında fotokatalitik parçalanmasına ilişkin araştırma bulguları

RR 120'nin S-TiO₂ fotokatalizörü ile UV ışık altında optimum parçalanma koşulları belirlendikten sonra, aynı koşullar altında bu kez görünür ışık altında fotokatalitik yıkılma oranları TOC analizleri ile belirlendi. Örnek kaplarının üzerine UV cut-off filtre konularak solar box ünitesinde ışınlama yapıldı ve belli zaman aralıklarında alınan örneklerde TOC analizleri yapıldı. Işık enerjisi düştüğü için doğal olarak parçalanma süresi uzadı. Sonuçlar Çizelge 4.34.'te verilmiştir.

Çizelge 4.34. RR 120'nin S-TiO₂ ile görünür ışık altında parçalanma oranları

Işınlama süresi, dk	TOC ölçümüne göre parçalanma, %	
60	32	
100	51	
120	68	
150	X _{ort} ± s (n=5)	98 ±2,60
180	99 ±2.87	



Şekil 4.28. RR 120'nin görünür bölgede fotokatalitik parçalanmasına ışınlama süresinin etkisi (RR 120: 50 mg/L, ortam pH: 5.52, katalizör miktarı: % 0.25 w/v)

Çizelge 4.34'ten de görüldüğü gibi Reaktive Red 120 üzerinde S-TiO₂ görünür bölgede de oldukça aktif olup, sadece parçalanma süresi uzamıştır. UV ışık altında 100 dk'da parçalanma gerçekleşirken, görünür bölge ışık altında 150 dk'ya uzamıştır.

4.2.6. Reactive Red 120'nin Degussa P25, TiO₂ ve S-TiO₂ ile UV ve görünür ışık altında fotokatalitik parçalanmalarının karşılaştırılması

Optimum koşullarda, UV ışık altında 100 dk'lık ışınlama süresi sonunda ticari olarak kullanılan TiO₂ (Degussa P25) ve sentezlenen kükürt katkılanmış ve katkılanmamış nano TiO₂ ile RR 120'nin parçalanma oranları TOC ölçümlerine göre karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.35.'te verilmiştir. Görünür bölge ışık altında 150 dk ışınlama sonrası parçalanma verimleri ise Çizelge 4.36.'da verilmiştir.

Çizelge 4.35. RR 120'nin farklı katalizörlerle UV ışık altında parçalanma oranları (katalizör miktarı: % 0.25 w/v, RR 120: 50 mg/L, pH: 5.52, ışınlama süresi: 100 dk)

Ölçüm metodu	Katalizör		
	Degussa P25 Parçalanma, %	Nano TiO ₂ Parçalanma, %	S -TiO ₂ Parçalanma, %
	X _{ort} ± s (n=5)		
TOC	43.24±5.02	89.67±2.03	98.33±1.79

Çizelge 4.36. RR 120'nin farklı katalizörlerle görünür bölge ışık altında parçalanma oranları (katalizör miktarı: % 0.25 w/v, RR 120: 50 mg/L, pH: 5.52, ışınlama süresi: 150 dk)

Ölçüm metodu	Katalizör		
	Degussa P25 parçalanma, %	Nano TiO ₂ parçalanma, %	S -TiO ₂ parçalanma, %
	X _{ort} ± s (n=5)		
TOC	14.84±3.91	41.55±2.70	97.09±2.98

RR 120 üzerinde, Degussanın P25'te gerek UV bölge de ve gerekse görünür ışık altında, fotokatalitik aktivitesi oldukça düşüktür. Buna karşılık sentezlenen S katkılanmış ve katkılanmamış nano TiO₂'lerde UV bölgede oldukça yüksek bir fotokatalitik aktivite göstermektedir. Yukarıdaki çizelgelerden S-TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin görünür bölgede yüksek olmasına rağmen, TiO₂'in aktivitesinin düştüğü görülmektedir.

4.2.7.Reactive Red 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanma sürecinin kromatografik izlenmesi

Kirleticinin fotokatalitik parçalanma sürecinde yıkım yolunun ve bu süreçte oluşan ara ürünlerin belirlenmesi için RR 120 için de kromatografik ölçümler yapıldı. Çizelge 4.42'de RR 120 için HPLC'de analiz koşulları verilmiştir. HPLC'de tayin koşulları koşulları belirlendikten sonra LC-MS analizleri yapıldı ve fotokatalitik parçalanma sürecinde oluşan ara ürünlerin m/z oranlarına bakılarak yapıları aydınlatılmaya çalışıldı.

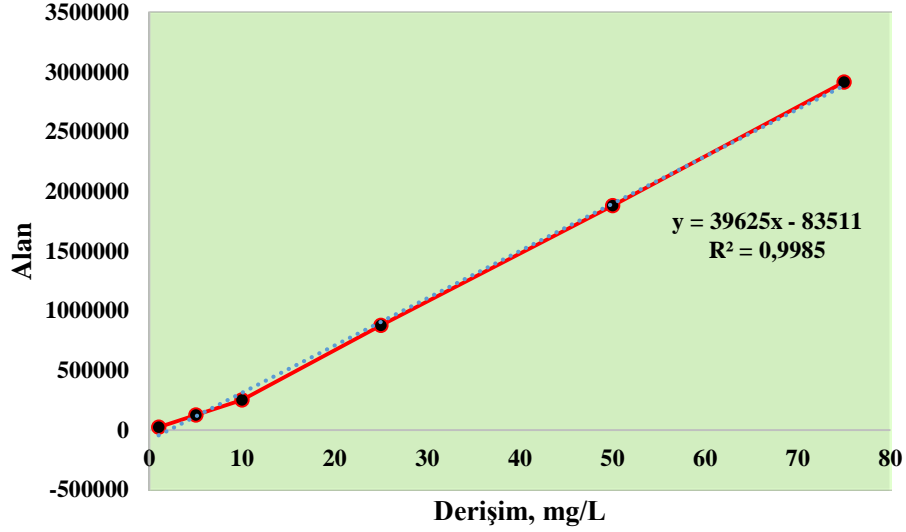
Çizelge 4.37. Reactive Red 120 için HPLC ve LC/MS'de analiz koşulları

Parametre	HPLC	LC/MS
Mobil faz	50:50 Amonyum asetat:Asetonitril	90:10 Amonyum asetat:Asetonitril
Kolon	Fortis 5 µm UniverSil C18 250×4.6 mm	Agilent 10 µm Hypersil 100×2.1 mm
Sistem	İzokratik	Gradient
Akış hızı	0.7 mL/dk	0.5 mL/dk
Dedektör	UV	Mass Q-TOF
Dalga boyu	$\lambda = 513 \text{ nm}$	$\lambda = 513 \text{ nm}$

RR 120'in yine % 0.25 w/v katalizör içeren ortamda, 1-75 mg/L derişim aralığında bir seri standart çözeltileri hazırlanmış ve belirlenen kromatografik koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.31'da verilmiştir. Çizelge 4.38.'te ise HPLC için LOD ve LOQ değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.38. Reactive Red 120 için HPLC LOD ve LOQ değerleri (n=5)

	Reactive Red 120
En düşük örnek derişimi Spike konsantrasyon [C_{spk} (mg/L)]	0.05
LOD (tespit limiti: $3 \times C_{\text{spk}} / S/G$)	$3 \times 0.05 / 5.7 / 1.8 = 0.047$
LOQ (tayin limiti= $10 \times C_{\text{spk}} / S/G$)	$10 \times 0.05 / 5.7 / 1.8 = 0.16$



Şekil 4.29. RR 120'nin HPLC'de oluşturulan kalibrasyon grafiği

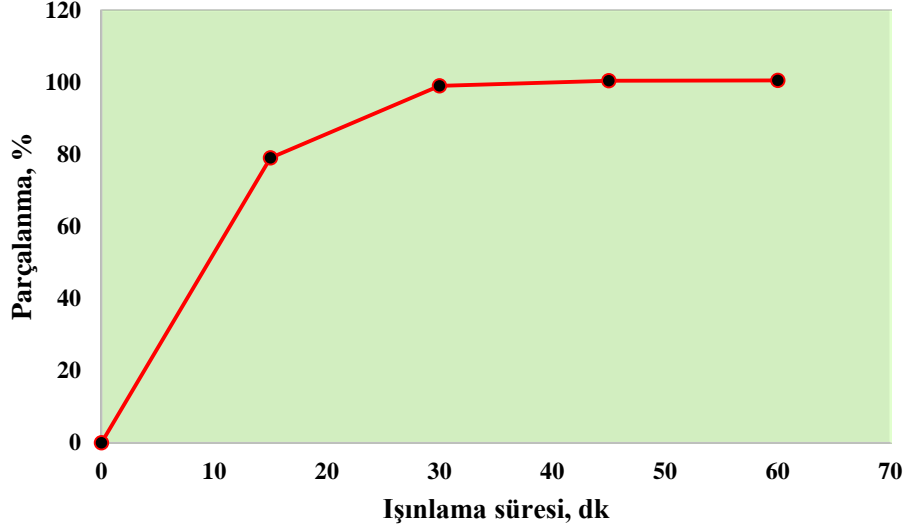
- *RR 120'nin UV ışık altında S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasının HPLC ile izlenmesi*

Fotokataliz süresince örnek kaplarından belirli aralıklarla alınan örneklerin kromatogramları alındı ve HPLC'de oluşturulan kalibrasyon grafiğinden fotokataliz sonrası kalan derişimleri bulundu. HPLC analizleriyle bulunan parçalanma sonuçları Çizelge 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.39. RR 120'nin S-TiO₂ ile UV ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranları

Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
0 (başlangıç)	0
15	43.46
30	70.95
60	86.31
100	X_{ort} ± s (n=5) 98.91±2.11

Çizelge 4.39.'dan da görüldüğü gibi HPLC analizi ile bulunan sonuçlar TOC ile alınan analiz sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.30. RR 120'nin S-TiO₂ ile zamana bağlı, HPLC ile bulunan parçalanma oranları (RR 120 derişimi: 50 mg/L, katalizör oranı: %0.25 w/v, pH: 5.52, UV ışık şiddeti: 670 W/m²).

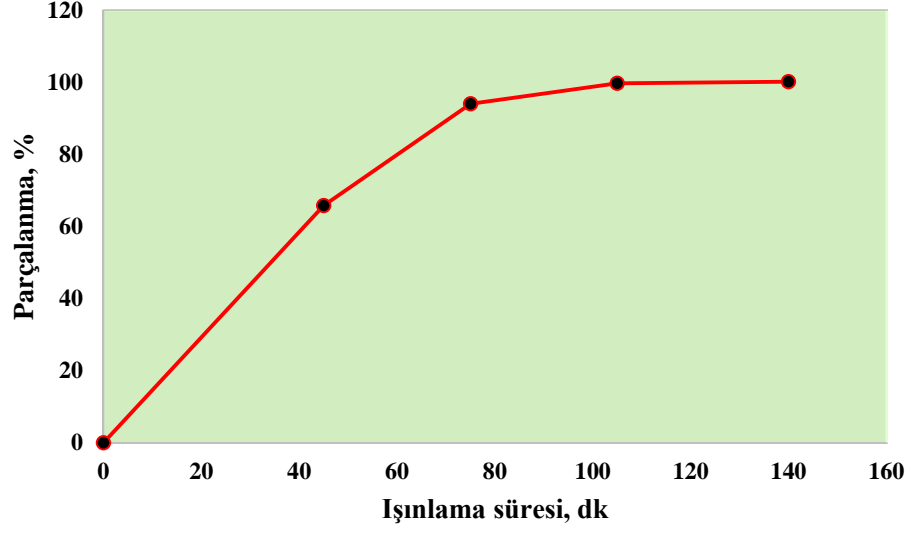
- **RR 120'nin görünür ışık altında S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasının HPLC ile izlenmesi**

Optimum koşullarda görünür bölgede yapılan fotokatalitik işlemlerde yine belirli aralıklarla alınan örneklerde çözeltide kalan RR 120 boya derişimleri HPLC ile bulunmuş ve parçalanma oranları hesaplanmıştır. Sonuçları Çizelge 4.40 ve Şekil 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.40. RR 120'nin S-TiO₂ ile görünür ışık altında HPLC ile bulunan parçalanma oranları

Işınlama süresi, dk	Parçalanma, %
0 (başlangıç)	0
60	80.65
100	86.72
120	87.75
150	X_{ort} ± s (n=5) 98.26±1.87

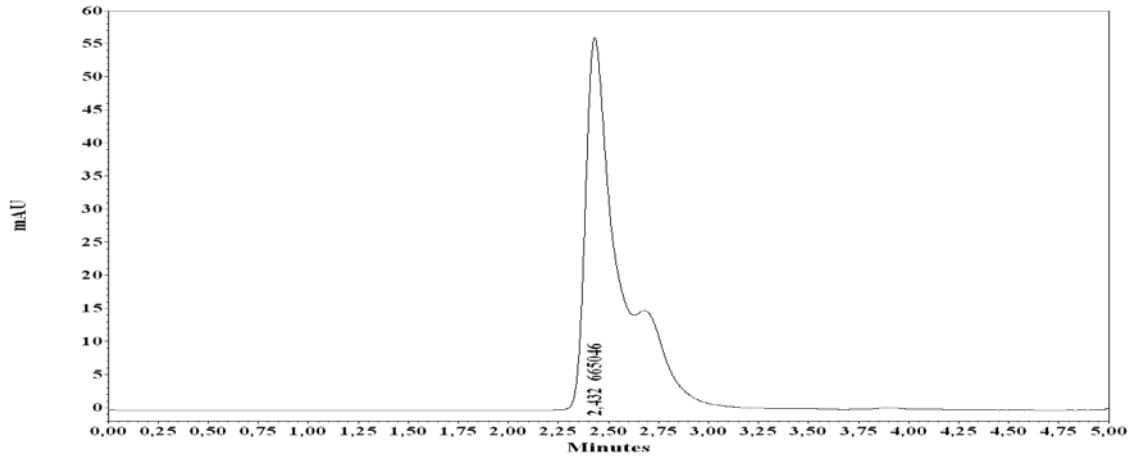
Çizelgeden de görüldüğü gibi görünür ışık altında ışınlama sonrası bulunan parçalanma oranları aynı koşullarda, TOC ölçümleriyle uyumlu çıkmıştır.



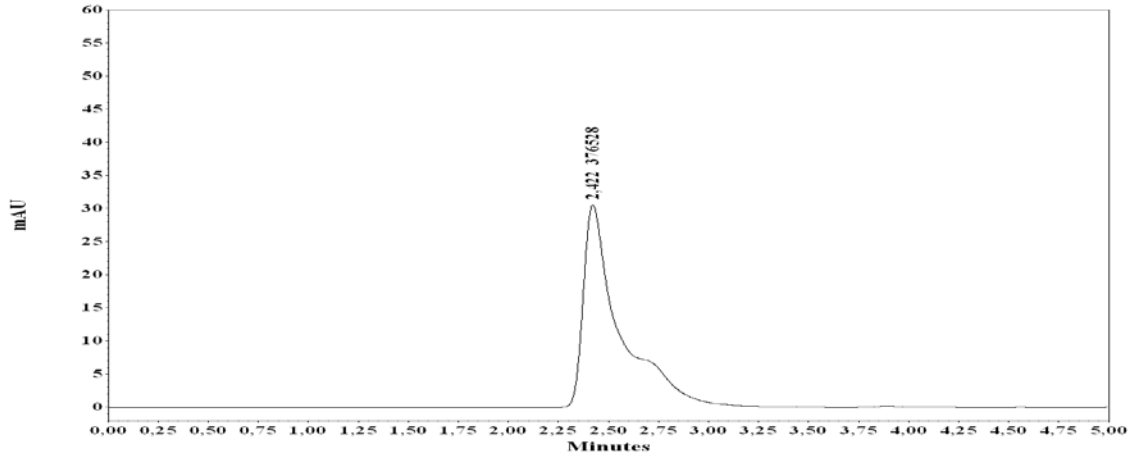
Şekil 4.31. RR 120'nin S-TiO₂ ile zamana bağlı, HPLC ile bulunan parçalanma oranları (RR 120 derişimi: 50 mg/L, katalizör oranı: % 0.25 w/v, pH: 5.52)

• *RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ait HPLC kromatogramları*

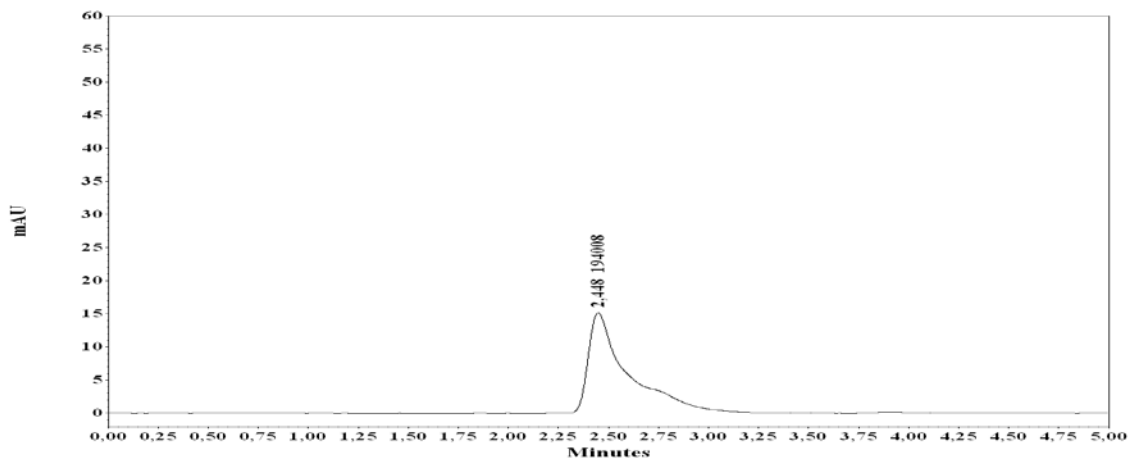
Işınlama öncesi



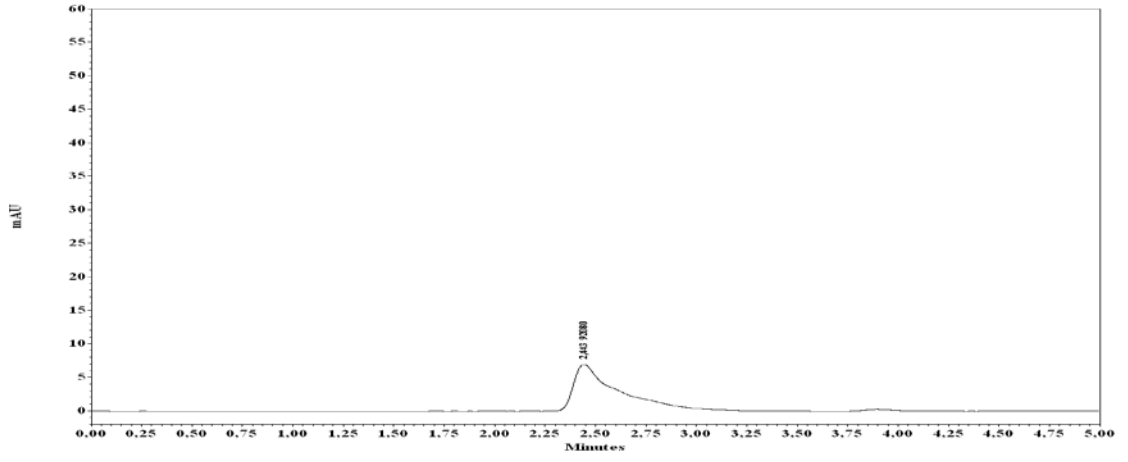
15 dakika UV ışık ile kataliz



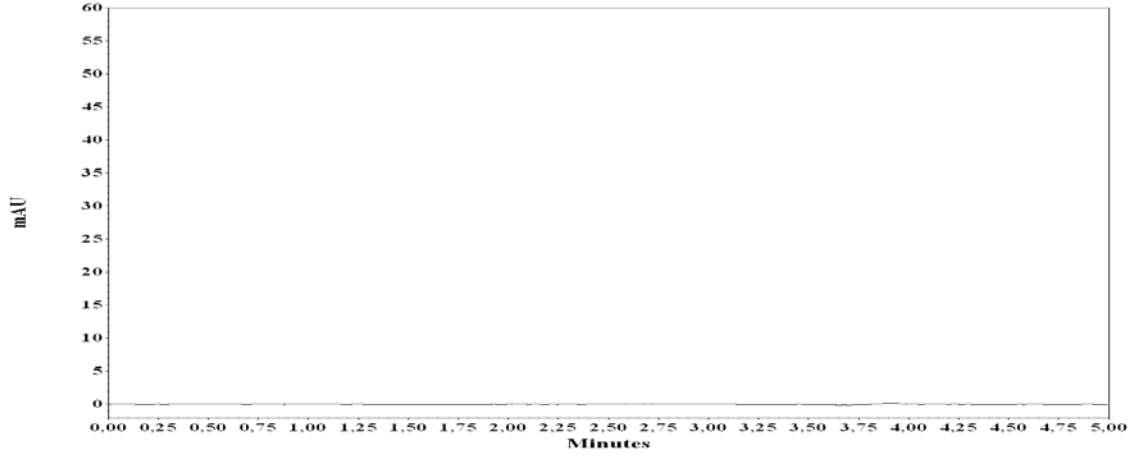
30 dakika UV ışık ile kataliz



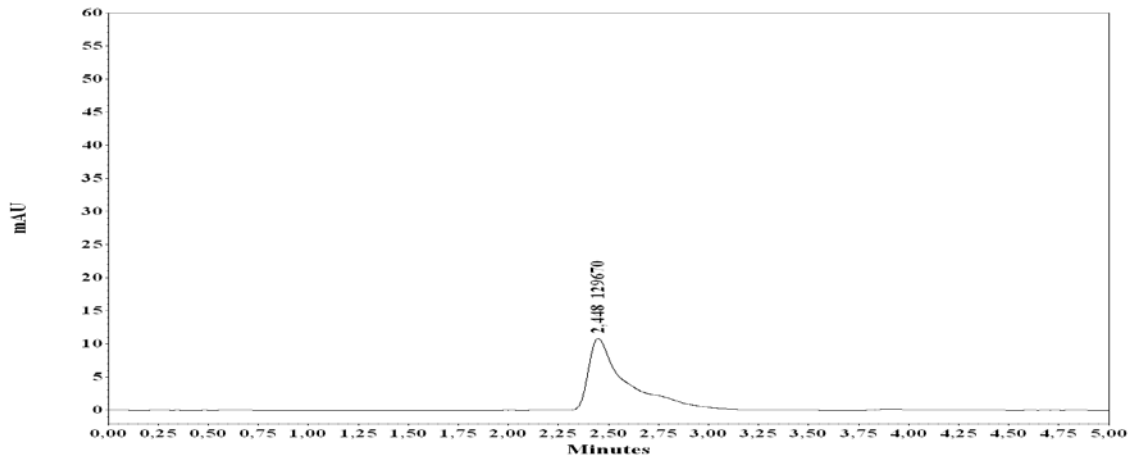
60 dakika UV ışık ile kataliz



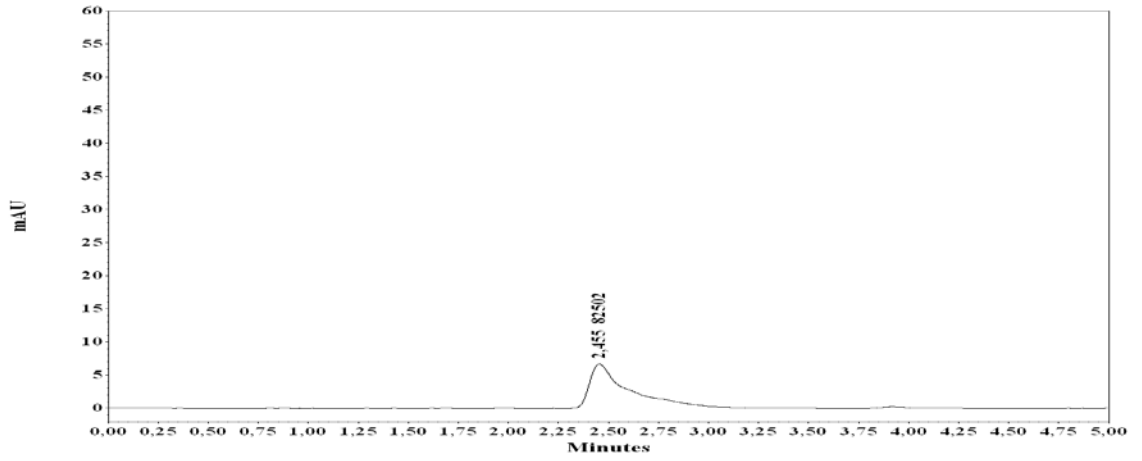
100 dakika UV ışık ile kataliz



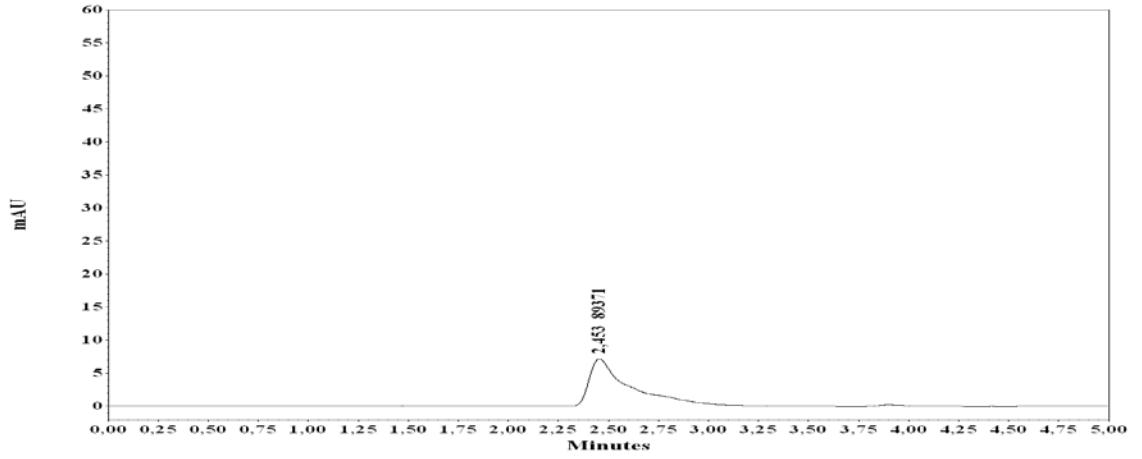
60 dakika görünür ışık ile kataliz



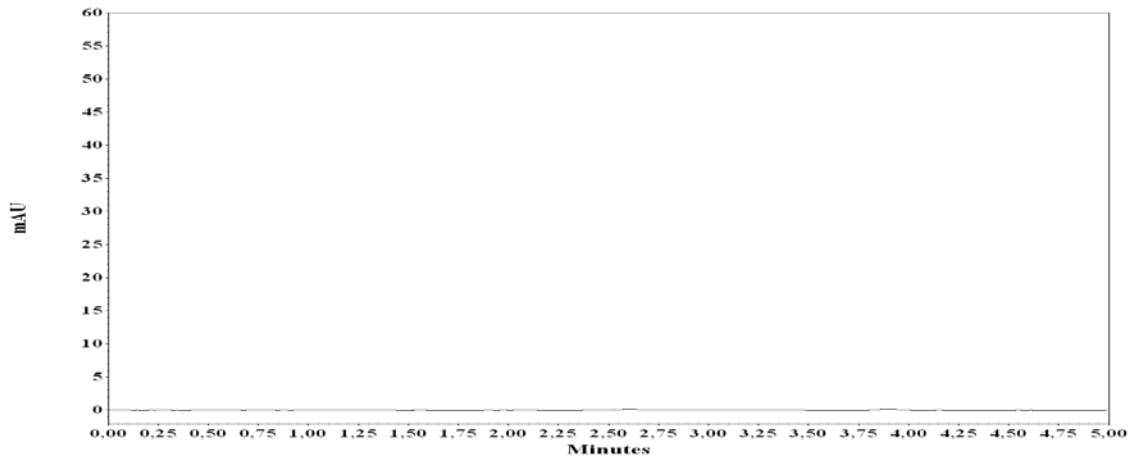
100 dakika görünür ışık ile kataliz



120 dakika görünür ışık ile kataliz



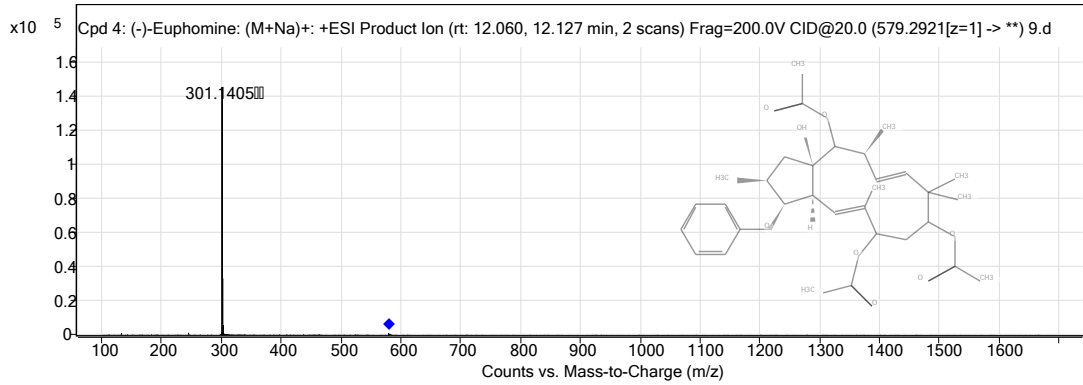
150 dakika görünür ışık ile kataliz



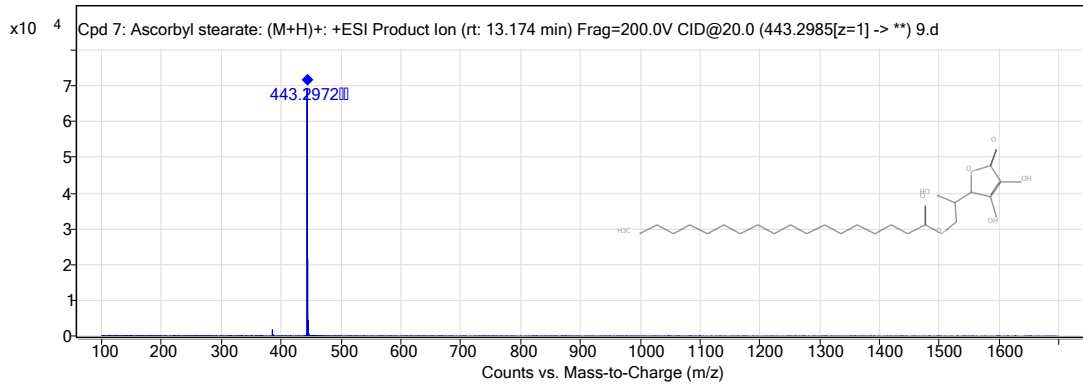
Şekil 4.32. RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin HPLC kromatogramları (RR 120 derişimi: 50 mg/L, katalizör oranı: % 0.25 w/v, pH: 5.52)

- *RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ait LC/MS kromatogramları*

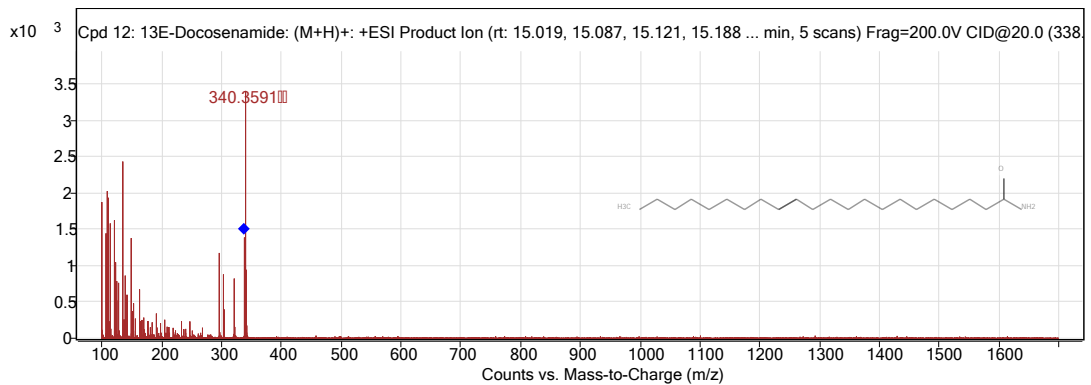
Işınlama öncesi(a)



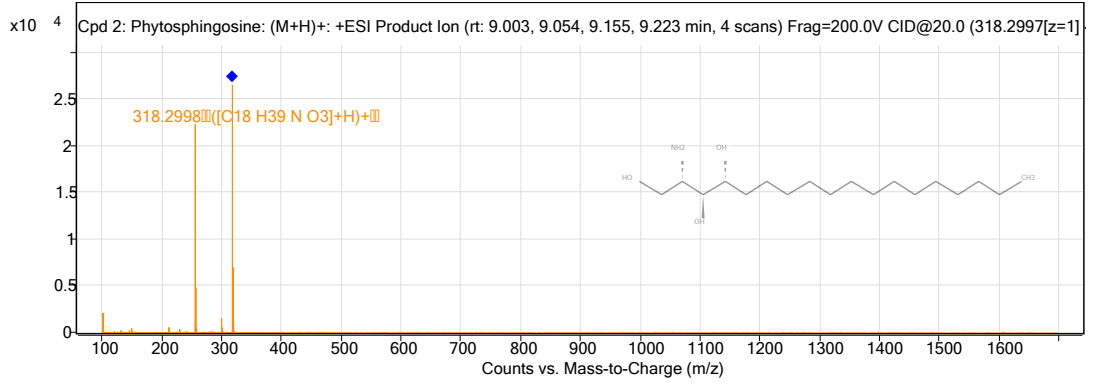
Işınlama öncesi(b)



45 dakika UV ışık ile kataliz (a)



45 dakika UV ışık ile kataliz (b)



Şekil 4.33. RR 120'nin S-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanmasına ilişkin LC/MS kromatogramları

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez kapsamında reflux metotla sentezlenen S katkılı nano TiO₂ kullanılarak (Akgeyik 2014) Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 gibi tekstil sanayiinde kullanılan diazo gruplarına sahip iki boyanın fotokatalitik parçalanma koşulları oluşturularak, parçalanma mekanizmaları kromatografik olarak izlenmeye çalışılmıştır. Kullanılan katalizörlerin karakterizasyon özellikleri Çizelge 5.1.'de özet olarak verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon özellikleri (Akgeyik, 2014)

Özellik	Saf TiO ₂	%1 S-TiO ₂
XRD (anataz) Kristal boyut (nm)	10.9	9.6
XRF (wt % S)	--	0.45
BET (m²/g)	217.73	221.33
Band-gap (eV)	3.16	3.14
Maksimum boyut dağılımı (nm)	190	164

A) Fotokatalitik parçalanma koşullarının optimizasyonuna ilişkin analiz sonuçları;

RB 5 ve RR120 için gerek UV ışık altında ve gerekse görünür ışık altında bulunan optimum fotokatalitik parçalanma koşulları Çizelge 5.2.'de topluca verilmiştir.

Çizelge 5.2. S-TiO₂ optimum fotokataliz koşulları

Parametre	Reactive Black 5	Reactive Red 120
Katalizör miktarı, w/v	0.3	0.25
UV ışık ile ışınlama süresi, dk	60	100
Görünür ışık ile ışınlama süresi, dk	105	150
Ortam pH	4.81	5.52
Kirlilik derişimi, mg/L	50	50

Fotoliz, kirliliğin katalizörsüz ortamda sadece ışınlama ile giderilmesi işlemidir; ancak dirençli birer kirlilik olan Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 boyarmaddelerinin fotoliz işlemi ile parçalanma oranı, sırasıyla sadece % 7 ve % 3 düzeyinde gerçekleşmiştir. Çizelge 4.8. ve Çizelge 4.25.'te ışınlama süresi ile fotoliz yüzdesinin değişimi verilmiştir.

Reactive Black 5 ve Reactive Red 120'nin S-TiO₂ fotokatalizörlü çözeltileri hazırlanmış ve ışınlama öncesinde ortamdaki boyarmaddelerin S-TiO₂ üzerine adsorbe olması ve çözeltideki boyarmadde derişimi ile S-TiO₂ üzerindeki boyarmadde derişimi arasındaki dengenin kurulması için süreye bağılı olarak karanlıkta bekletilmiştir. Reactive Black 5'in S-TiO₂ ile karıştırıldıktan hemen sonra ölçülen UV-vis spektrofotometri sonuçlarına göre boyarmaddenin, katalizör yüzeyine adsorpsiyonu % 60 düzeyindedir ve bu oran 180 dakika boyunca değişmemiştir; bu durum bize adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin ilk dakikalarda kurulduğunu göstermektedir (Çizelge 4.9.). Reactive Red 120 için ise adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi 180 dakika sonunda kurulabilmiştir, bu süreye kadar adsorpsiyon devam etmiştir ve çözelti ortamındaki boyarmaddenin % 86'sı S-TiO₂ üzerine adsorbe olmuştur (Çizelge 4.26.). Bu sonuçlara göre Reactive Red 120 için UV-vis spektrofotometrik ölçüm yapmak olanaksızlaştığından, diğer parametreler üzerinde çalışmaya TOC analizörü kullanılarak devam edilmiştir.

İlk dakikalarda gözlenen hızlı adsorpsiyonun nedeni S-TiO₂ üzerinde zamanla azalan aktif bölgelerin yüksek derecede kullanılabilirliğidir. İlk dakikalardan sonra adsorpsiyon süreci yavaş ilerlemiştir, bu durum ise boya molekülleri arasındaki sterik itmeden kaynaklanmaktadır. Aktif bölgelerin zamanla kademeli olarak azalması sonucu belli bir süre sonunda adsorpsiyon sabit kalmıştır (Rauf v.d., 2009).

Katalizör miktarı belirleme çalışması sonuçlarına göre iki boya için iki farklı durum ortaya çıkmıştır. Reactive Black 5 için fotokatalitik yıkım, katalizör miktarı belirli bir orana kadar arttıkça artmış, bu orandan sonra ise sabit kalmıştır (Çizelge 4.10). Reactive Red 120 için ise fotokatalitik yıkım, katalizör miktarı arttıkça artmış, belirli bir orandan sonra sabit kalmış ve son olarak azalmıştır (Çizelge 4.27.). Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Katalizör miktarının artması aktif bölge sayısını ve böylece HO[•] radikallerinin sayısını artıracığından boyarmadde yıkımı artar, ancak belirli bir sınırın ötesinde i) TiO₂ partiküllerinin yüksek konsantrasyonlarda

agregasyonu ile yüzey aktif bölge sayısı azalır ii) bulanıklık oluşmaya başlar ve UV ışınları bloklanır, buna bağlı olarak da yıkım azalır (Rauf vd., 2011; Kavitha ve Palanisamy, 2011).

Işınlama süresi çalışması iki ayrı boya için UV ve görünür bölgede hem UV-vis spektrofotometrik ölçümle hem de TOC ölçümüyle gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.11., Çizelge 4.17., Çizelge 4.28.). Işınlama süresinin artışıyla yıkım ve renk giderimi yüzdesinin her iki boya için de arttığı görülmüştür. UV bölgede yapılan ışınlama sonunda Reactive Black 5, 60 dk., Reactive Red 120 ise 100 dk. sonunda tamamen yıkıma uğramıştır. Her iki boyanın tam olarak yıkımı için görünür bölgede ışınlama süresi, UV bölgeye göre çok daha uzamıştır. Görünür bölge ışınlama süresi sonuçlarına göre Reactive Black 5 105 dk., Reactive Red 120 ise 150 dk. sonunda tamamen parçalanmıştır. Reaksiyon hızı, birinci dereceden kinetiklerde olduğu gibi ışınlama zamanıyla azalmıştır. Belirli bir zamandan sonra reaksiyon hızının yavaş kinetiği a) HO[•] radikalleriyle kısa zincirli alifatiklerin yavaş reaksiyonuna b) aktif bölgelerin, bu bölgelerde biriken güçlü ara ürünler tarafından deaktive edilmesiyle fotokatalizörün kısalan ömrüne dayandırılır (Konstantinou ve Albanis, 2004; Rauf vd., 2011).

Boya derişiminin fotokatalitik sürece etkisi 40-80 mg/L aralığında incelenmiş, her iki boya için de bu aralıkta parçalanma oranında büyük bir değişim gözlenmemiştir (Çizelge 4.12. ve Çizelge 4.29.). Tekstil endüstrisinde boya derişiminin en yüksek 50 mg/L olması gerekliliğinden, 50 mg/L optimum boya konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. TiO₂ yüzeyi boya ve oksijenle optimum konsantrasyonlarda kaplandığında e⁻ transfer oranı dolayısıyla HO[•] radikallerinin oluşumuna bağlı olarak parçalanma oranı maksimumdur (Kavitha ve Palanisamy, 2011).

pH, fotokatalitik çalışmalarda parçalanma verimini etkileyen önemli bir etkidir. Çözelti pH'sındaki değişimler TiO₂'nin yüzey yükünü değiştirir (2.5.). Çözelti pH'sı izoelektrik noktadayken boya adsorpsiyonu minimumdur. S-TiO₂'nin yüzeyi izoelektrik noktanın altında pozitif yüklendiğinde güçlü bir Lewis asidi gibi davranır. Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 zayıf asidik boyalardır (Çizelge 4.13. ve Çizelge 4.30.). Anyonik olan bu boyalar bir Lewis bazı gibi hareket eder ve pozitif yüklü katalizör yüzeyine kolayca adsorbe olur. Çizelge 4.14. ve Çizelge 4.31.

incelendiğinde izoelektrik noktanın hemen altındaki pH derecesinde yani zayıf asidik bölgelerde Reactive Black 5 ve Reactive Red 120'nin parçalanma yüzdesinin maksimum olduğu görülür, izoelektrik noktanın üstünde ise Reactive Red 120'nin parçalanma verimindeki düşüş ancak pH 10 gibi oldukça alkali ortamda gerçekleşirken. Reactive Black 5'in parçalanma verimi izoelektrik noktanın üstündeki ilk pH derecesinden itibaren düşmeye başlar. Her iki boyanın da pH 10 noktasında parçalanma yüzdesi minimumdur. Alkali ortamda, asidik ortamdaki kompleksleşme süreci, anyonik boya molekülleriyle negatif yüklü katalizör arasındaki Coulombic itmeye bağlı olarak boya molekülleri ile OH⁻ grupları arasındaki adsorpsiyon yarışından dolayı tercih edilmez. Bu çalışmadan da örneklendirilebileceği gibi aynı grupta olmalarına rağmen, boyalar, doğalarına bağlı olarak pH değişimlerine karşı farklı hareket edebilir. (Rauf vd., 2009; 2011)

Tekstil endüstrisi atık suları, boyar madde, tuz, noniyonik, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeleri, asit, dispergator gibi boyama işlemlerinde kullanılan birçok organik ve inorganik madde içermektedir. Laboratuvar koşullarında hazırlanan boya çözeltisini tekstil atık suyu özelliklerine yaklaştırmak amacıyla çözeltiliye organik ve inorganik maddeler ilave edilmiş ve bu maddelerin fotokatalize etkisi incelenmiştir. Organik matriks olarak gallik ve tannik asit belirlenmiş, bu iki maddenin ayrı ayrı fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Gallik asit ve tannik asitin, S-TiO₂'nin fotokatalitik etkisi ile Reactive Black 5 ve Reacive Red 120'nin parçalanma oranı üzerinde herhangi bir yavaşlatıcı etkisi görülmemiştir (Çizelge 4.15. ve Çizelge 4.32.). İnorganik madde etkisi, çözelti ortamına ilave edilen anyonik ve katyonik tuzlar ile belirlenmeye çalışılmış, 15mg/L derişimde dört ayrı tuzla çalışılmış ve S-TiO₂'nin 50 mg/L Reactive Black 5 üzerindeki fotokatalitik etkisini 1:4 oranında azalttığı görülmüştür (Çizelge 4.16.). Adsorbe edilen anyon ve katyonların inhibisyon etkileri, ışık ekranları gibi hareket edebilmelerinden dolayı foton alma etkinliğinin azalması ve yüzeydeki fotoooksitleyici türlerle reaksiyona girmesi olarak açıklanabilir. Muhtemelen bu iyonlar fotoooksitleyici türler için boyayla yarışır ve boyaların fotokatalitik parçalanması önlenir. Aynı şekilde 50 mg/L Reactive Red 120'nin S-TiO₂ tarafından parçalanma oranı anyon ve katyon etkisi incelenmiş ve boyanın parçalanması üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Konstantinou ve Albanis, 2004).

S katkılı TiO₂ ve nano-TiO₂ katalizörleri (Çizelge 5.1.) ile ticari Degussa P25 katalizörünün Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 üzerindeki fotokatalitik etkisi UV ve görünür bölgede her iki boyaya ait optimum ışınlama süresi sonunda boyaların UV-vis spektrofotometri ve TOC ölçüm sonuçlarıyla belirlenen parçalanma oranlarına göre karşılaştırılmıştır. (Çizelge 4.19., Çizelge 4.20.; Çizelge 4.35., Çizelge 4.36.). Sonuçlar nano-TiO₂'e göre daha küçük kristal boyuta ve bant boşluk enerjisine ve daha büyük yüzey alanına sahip olan S-TiO₂'in, fotokatalitik etkinliğinin nano-TiO₂ ve Degussa P25'e göre oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Bölüm 2.4.'te kristal boyutun, bant boşluk enerjisinin, geniş yüzey alanının ve ametal katkılamının katalizörün kirlilik üzerindeki fotokatalitik etkinliğini hangi sebeplerle artırdığı ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

B) HPLC ve LC/MS analizleri ile fotokatalitik parçalanma basamaklarının izlenmesi ve aydınlatılması

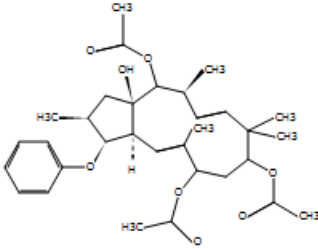
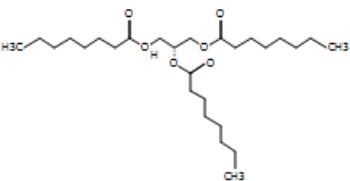
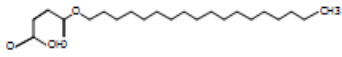
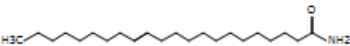
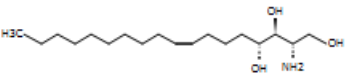
Çalışmanın bu kısmında fotokatalitik parçalanma basamaklarının izlenmesi ve aydınlatılması yer almaktadır. Bu amaçla optimum koşullar altında ışınlanan Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 boyar maddelerinden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin HPLC analizi ve sonrasında, parçalanma ürünlerinin yapı tayini için LC/MSMS analizi yapıldı. Her iki analize ait kromatogramlar Reactive Black 5 için Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de, Reactive Red 120 için ise Şekil 4.32. ve Şekil 4.33.'te verilmiştir.

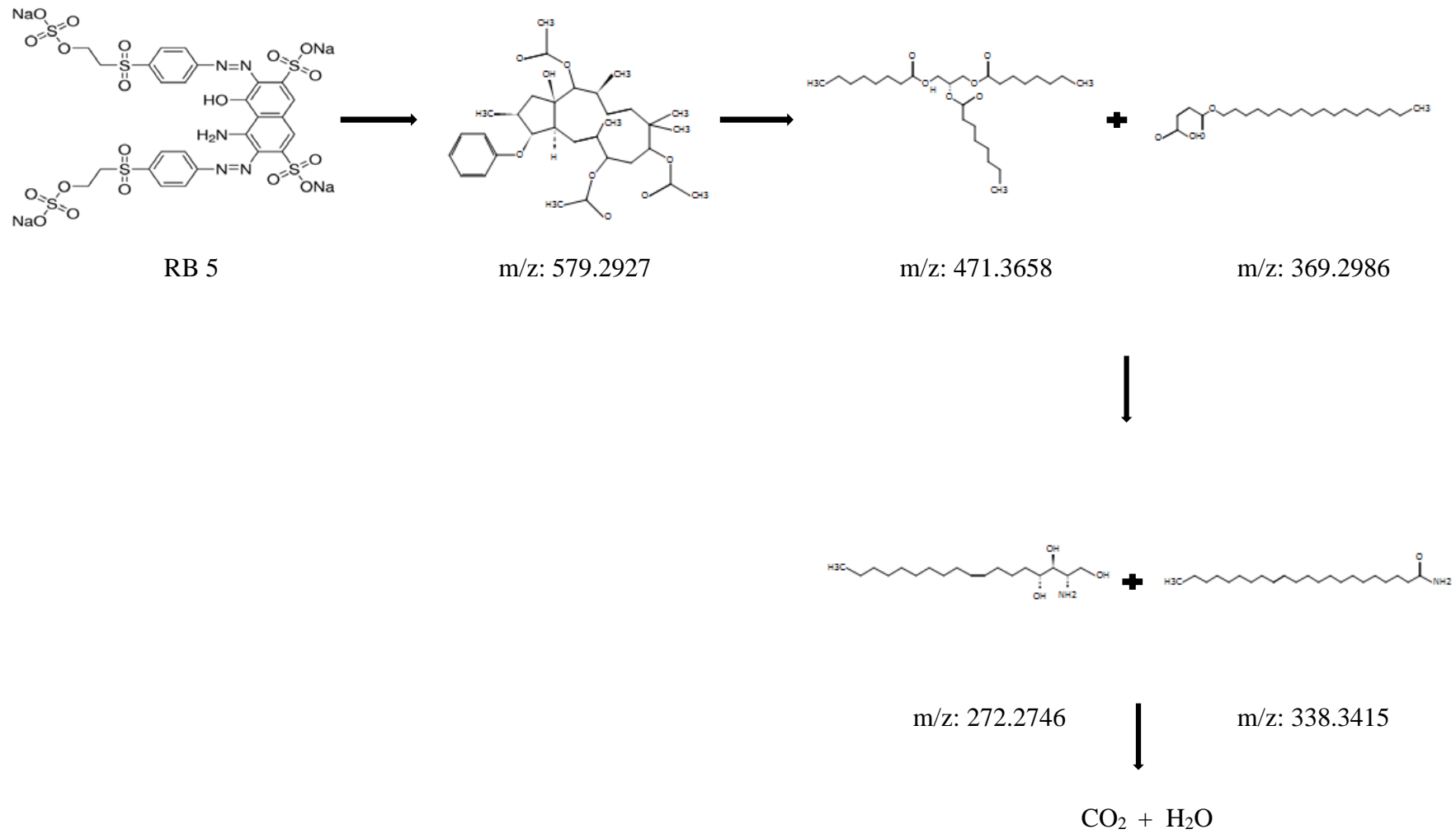
HPLC analiz sonuçlarına göre Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 boyar maddelerinin her ikisinin de hem UV hem de görünür bölgede tamamen giderildiği görülmüştür.

LC/MSMS analiz sonuçları ile olası parçalanma mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı. Reactive Black 5'in ışınlama öncesi ve 30 dakika UV bölgede ışınlama ile yapılan fotokatalizin LC/MSMS sonucuna göre oluşan parçalanma ürünleri Çizelge 5.4.' te olası parçalanması mekanizması ise Şekil 5.1.'de verilmiştir.

Bu sonuçlara göre Reactive Black 5 UV bölgede 60 dk., görünür bölgede ise 105 dk. ışınlama sonrasında tamamen parçalanmıştır.

Çizelge 5.3. RB 5'in parçalanma ürünleri

m/z	Açık formül	IUPAC ismi
579.2927		Euphomin
471.3658		TG(8:0/8:0/8:0)
369.2986		Octadecyl fumarate
338.3415		Docosamide
274.2746		Sphinganine

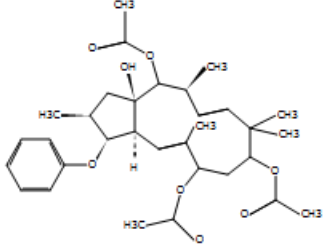
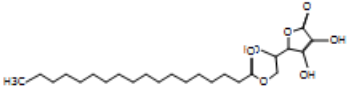
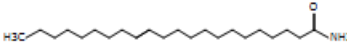
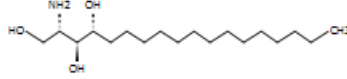


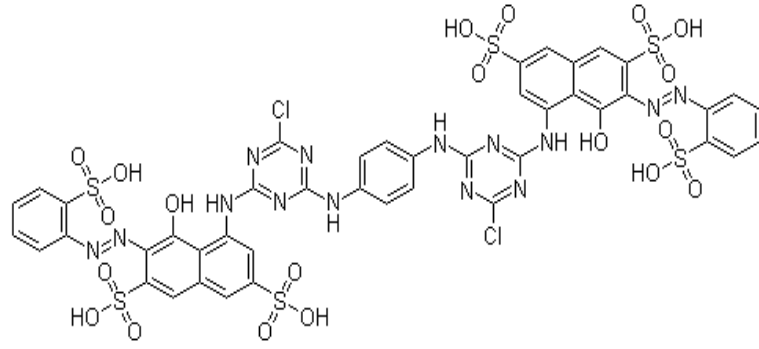
Şekil 5.1. RB 5'in LC/MS sonuçlarına göre olası parçalanma mekanizması

Reactive Red 120'nin ışınlama öncesi ve 45 dakika UV bölgede ışınlama ile yapılan fotokatalizin LC/MSMS sonucuna göre oluşan parçalanma ürünleri Çizelge 5.5.'te olası yıkım mekanizması ise Şekil 5.2.'de verilmiştir.

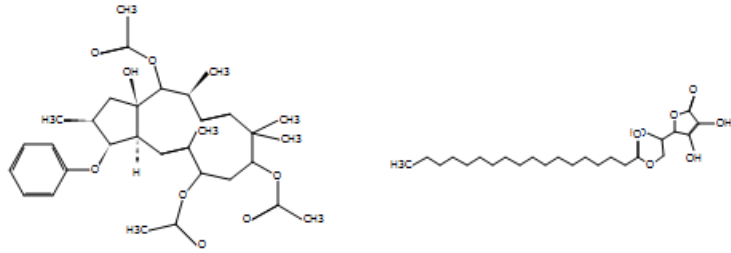
Bu sonuçlara göre Reactive Red 120'nin UV bölgede 100 dk., görünür bölgede ise 150 dk. ışınlama sonrasında CO₂ ve H₂O'ya parçalandığı görülmüştür.

Çizelge 5.4. RR 120'nin parçalanma ürünleri

m/z	Açık formül	IUPAC ismi
579.2927		Euphomin
443.2985		Ascorbyl stearate
338.3415		Docosenamide
318.3003		Phytosphinganine

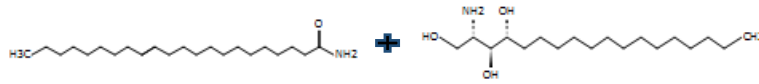


Reactive Red 120



m/z: 579.2927

m/z: 443.2985



m/z: 338.3415

m/z: 318.3003



CO₂ + H₂O

Şekil 5.2. RR 120'nin LC/MS sonuçlarına göre olası parçalanma mekanizması

Sonuç olarak, nominal % 1 gerçekte % 0.45 katkılı, 9.6 nm kristal boyutuna ve 221.3 m²/g yüzey alanına sahip olan, anataz formunda, bant boşluk enerjisi 3.14 eV olup reflux metotla sentezlenmiş olan TiO₂ katalizörünün, yapılarında diazo grubu bulunduran Reactive Black 5 ve Reactive Red 120 tekstil boyar maddelerinin fotokatalitik parçalanmasında hem UV hem de görünür bölgede aktivite gösterdiği

UV/vis spektrofotometri, TOC, HPLC ve LC/MS analiz teknikleriyle ölçülerek belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Çizelge 5.5'te ve Çizelge 5.6'da özet halinde verilmiştir.

Çizelge 5.5. Optimum koşullarda, RB 5'e ait fotokatalitik parçalanma oranları

RB 5 + S-TiO₂	UV-Vis spektrofotometri	TOC	HPLC
UV bölge 60 dk ışınlama sonrası fotokatalitik parçalanma, % (n=5)	98.46±0.79	98.20±2.21	98.90±1.12
Vis bölge 105 dk ışınlama sonrası fotokatalitik parçalanma, % (n=5)	99.92±2.47	98.93±3.24	99.79±1.42

Çizelge 5.6. Optimum koşullarda RR 120'ye ait fotokatalitik parçalanma oranları

RR 120 + S-TiO₂	TOC	HPLC
UV bölge 100 dk ışınlama sonrası fotokatalitik parçalanma, % (n=5)	98.33±1.79	98.91±2.11
Vis bölge 150 dk ışınlama sonrası fotokatalitik parçalanma, % (n=5)	97.09±2.98	98.26±1.87

6. KAYNAKLAR

Akdağ, İ. (2014). Metot validasyonu ve önemi (5N+1K). *2.Ulusal laboratuvar Akreditasyonu ve Güvenliği Sempozyumu ve Sergisi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, October 30-31, İSTANBUL.

Akgeyik E. (2014). *İmidazolinon pestisit grubu "imazamox'un" S katkılanmış nano-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanması ve yıkım ara ürünlerinin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, MALATYA.

Anonymous (2015) <http://www.lookchem.com/Reactive-Red-120/>. (on-line access on 2 Nov, 2015).

Anonymous.(2015). <http://www.sigmaaldrich.com/>. (on-line access on 2 Nov, 2015).

Bansal, P., Singh, D., Sud, D. (2010). Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology*, **72**, 357-365.

Başer, İ., İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Yayın No: 482, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 2. İstanbul, Türkiye.

Bradu, C., Frunza, L.Mihalche, N., Avramescu, S.-M., Neață, M., Udrea, I. (2010). Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al₂O₃ and NiO/ Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*. **96**, 548–556.

Byranvand, M.M., Kharat, A.N., Fatholahi, L., Beiranvand, Z.M. (2013). A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods. *Journal of Nanostructures*. **3**, 1-9.

Cho, I.-H., Zoh, K.-D. (2007). Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. *Dyes and Pigments*. **75**, 533-543.

Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. **44**, 2997-3027.

Colm McManamon, C., O'Connell, J., Delaney, P., Rasappa, S., Holmes, J.D., Morris, M.A. (2015). A facile route to synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **406**, 51–57.

Constapel, M., Schellenträger, M., Marzinkowskib, J.M., Gäba, S. (2009). Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. *Water Research*. **43**, 733–743.

Das, L., Basu, J.K. (2015). Photocatalytic treatment of textile effluent using titania–zirconia nano composite catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **24**, 245–250.

Dasgupta, J, Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., Drioli, E. (2015). Remediation of textile effluents by membrane based on treatment techniques: A state of the art review. *Journal of Environmental Management*. **147**, 55-72.

- Devi, L.G., Kavitha, R. (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **140-141**, 559-587.
- Devipriya, S., Yesodharan, S. (2005). Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **86**, 309-348.
- El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A.S., Al-Saggaf, W.T., (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*. **80**, 1587–1597.
- G. Visco, L. Campanella, V. Nobili, *Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements*, *Microchemical Journal*, **79**. 185– 191.
- Goel, M. and Ferronato, C., (2010). The remediation of waste water containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology B*. **98**, 1-6.
- Goharshadi, E.K., Hadadian, M., Karimi, M., Azizi-Toupanloo, H. (2013). Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **16**, 1109–1116.
- Hasanbeigi, A., Price, L. (2015). A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*. **95**, 30-44.
- Ho, W., C.Yu, J., Lee, S. (2006). Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*. **179**, 1171–1176.
- Kaneva, N., Bojinova, A., Papazova, K., Dimitrov, D. (2015). Photocatalytic purification of dye contaminated sea water by lanthanide (La³⁺, Ce³⁺, Eu³⁺) modified ZnO. *Catalysis Today*. **252**, 113–119.
- Karaman İpek. (2010). *Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, ANKARA.
- Kavitha, S.K., Palanisamy, P.N. (2011). Photocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Reactive Red 120 using Dye Sensitized TiO₂ under Visible Light. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. **5**, 01-24.
- Knox, J.H and Kauer, B., (1989). *High Performance Liquid Chromatography*. Brown, P.R. and Hartwick, R.A. Eds.; Wiley Interscience, New York, USA, Chapter 4.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. **49**, 1-14.

- Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Atanur, O.M., Yavuz, H.I., Erbatur, O. (2004). Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. **109**, 85-93.
- Lee, H.U., Lee, S.C., Cho, S.H., Son, B., Lee, S.J., Kim, H.J., Lee, J.(2013). Highly visible-light active nanoporous TiO₂ photocatalysts for efficient solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. **129**, 106– 113.
- Lee, S.-Y., Park, S.-J. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **19**, 1761–1769.
- Li, W., Wu, Z., Wang, J. Elzatahry, A.A., Zhao, D. (2013). A perspective on mesoporous TiO₂ materials. *Chemistry of Materials*, **26**, 287-298.
- Liu, S., Chen, X. (2008). Visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation. *Journal of Hazardous Materials*. **152**, 48–55.
- Metinyurt, D. (2011). *Salisilik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak 4-nitrofenolün heterojen fotokatalitik degradasyonu*. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Nakashima, T., Ohko, Y., Tryk, D.A., Fujishima, A., (2002). 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**, 207-212.
- Nam, S-H., Kim, T.K., Boo, J-H. (2012). Physical property and photo-catalytic activity of sulfur doped TiO₂ catalysts responding to visible light. *Catalysis Today*. **185**, 259– 262.
- Nishijima, K., Ohtani, B., Yan, X., Kamai, T., Chiyoya, T., Tsubota, T., Murakami, N., Ohno, T. (2007). Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO₂ photocatalysts. *Chemical Physics*. **339**, 64–72.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review. *Science of the Total Environment*. **409**, 4141-4166.
- Oturan, M.A., Aaron, J.-J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **44**, 2577-2641.
- Pazdzior, K., Klepacz-Smołka, A., Ledakowicz, S., Jadwiga Sojka-Ledakowicz, J., Mrozinska, Z., Zylła, R. (2009). Integration of nanofiltration and biological degradation of textile wastewater containing azo dye. *Chemosphere*. **75**, 250–255.
- Pinheiro, H.M., Touraud, E., Thomas, O. (2004). Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*. **61**, 121-139.

- Ramacharyulu, P.V.R.K., Kumar, J.P., Prasad, G.K., Sreedhar, B. (2014). Sulphur doped nano TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of a toxic chemical in presence of sunlight. *Materials Chemistry and Physics*. **148**, 692-698.
- Ran, J., Zhang, J., Yu, J., Jaroniec, M., Qiao, S.Z. (2014). Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. *Chemical Society Review*, **43**, 7787-7812.
- Rauf, M.A., Meetani, M.A., Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*. **276**, 13-27.
- Rauf, M.A., Qadri, S.M., Ashraf, S., Al-Mansoori, K.M. (2009). Adsorption studies of Toluidine Blue from aqueous solutions onto gypsum. *Chemical Engineering Journal*. **150**, 90-95.
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R.V., Anandan, S., Ashokkumar, M. (2013). CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors. *Chemical Engineering Journal*. **220**, 302–310.
- Scott R.P.W. (1986). *Liquid Chromatographic Detectors*. Elsevier, Amsterdam, HOLLAND.
- Senel, U., Sur, H.İ., Demirtas, M. (2012). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Bazı Sentetik Reaktif Boyarmaddelerin Mutajenik Etkisinin Umu-Test ile Araştırılması. *Ekoloji*, **21**, **85**, 49-56.
- Settle, F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, USA, 481-500.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, A. (1998). *Principle of Instrumental Analysis*. Saunders Publishing, Philadelphia, USA, 729 p.
- Stockholm Convention (2009). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
- Suttiponpanit, S.K., Jiang, M., Suvachittanot, S., Charinpantikul, T., Biswas, P., (2011). Role of surface area, primary particle size and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties *Nanoscale Res.Lett.* **6**:27
- Tantak, N.P., Sanjeev Chaudhari, S. (2006). Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*. **136**, 698–705.
- Tanvir, S., Pulvin, S., Anderson, W.A. (2015). Toxicity associated with the photocatalytic and photo stable forms of titanium dioxide nanoparticles used in sunscreen. *Toxicology*. **2**, 00011.
- Teh, C. M., Mohamed, A.R. (2011). Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic

compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. **509**, 1648–1660.

Tian, H., Ma, J., Li, K., Li, J. (2009). Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. *Ceramics International*. **35**, 1289–1292.

Türgay, O., Ersoz, G., Atalay, S., Forss, J., Welander, U. (2011). The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Separation and Purification Technology*. **79**, 26–33.

Urbansky, E.T. (2001). Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. *J. Environ. Monit.* **3**, 102–112.

Ünlü, A. (2016). <http://bys.trakya.edu.tr/file/open/20607229>. (on-line access on 28 Jun, 2016).

Velmurugan, R., Krishnakumar, B., Kumar, R., Swaminathan, M. (2012). Solar active nano-TiO₂ for mineralization of Reactive Red 120 and Trypan Blue. *Arabian Journal of Chemistry*. **5**, 447–452.

Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. **93**, 154–468.

WHO (2015). Final MDG progress report on water and sanitation released.

Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid And Interface Science*. **209**, 172–184.

Yılmaz A. (2016). http://turklab.org/tr/TURKLAB_Rehber_01_Rev.2.pdf (on-line access on 28 Jun, 2016).

Zaleska, A., (2008). Doped-TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering*, **2**, 157–164.

Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A.L., Habibi, M., Akia, M., Hasnain Isa, M. (2015) Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **26**, 1–36.

Zhang, F., Ayfer Yediler, A., Liang, X., Kettrup, A. (2004). Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed. *Dyes and Pigments*. **60**, 1–7.

ÖZGEÇMİŞ

- Ad Soyad:** Ayla KAÇMAZ
- Doğum Yeri ve Tarihi:** Malatya, 22.12.1976
- Adres:** Zafer Mahallesi Pırılı Sokak Nusret Bey Apt. No: 14
Battalgazi/MALATYA
- E-posta:** ayla.kacmaz@inonu.edu.tr
- Lisans:** İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü 1997-2001