T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# KOMPOZİT FOTOKATALİZLERİN AZO BOYAR MADDE (BY 28) OKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

BAŞAK OTSUKARCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. YASEMEN KALPAKLI

İSTANBUL, 2016

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# KOMPOZİT FOTOKATALİZLERİN AZO BOYAR MADDE (BY 28) OKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Başak OTSUKARCI tarafından hazırlanan tez çalışması 28.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

İstanbul Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2014-07-01-YL05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

# ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında ilk defa sentezlenen kompozit fotokatalizörlerden Nd $TiO_2$-Montmorillonitin ve Pr $TiO_2$-Montmorillonitin Basic Yellow 28 adlı katyonik azo boyar madde yardımıyla adsorpsiyon ve toplam degredasyon üzerindeki etkileri kinetik çalışmalardan yararlanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmam süresince her türlü yardım ve fedakarlığı sağlayan, bilgi ve tecrübesiyle çalışmamı aydınlatan, ayrıca bana bu çalışmayı vererek vizyonumu geliştiren ve tecrübe olarak da beni öğrenci akranlarımdan birkaç adım öteye taşıyan, çalışmamın yöneticisi Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Yasemen Kalpaklı'ya, deneysel çalışmalarımızda ve konu ile ilgili sorularımızda bize yol gösteren Sayın Hocam Prof. Dr. Mesut Akgün'e,

Çalışmamda kullanmış olduğum veri karakterizasyon ve analiz programlarında (TOC, FT-IR) benden desteğini esirgemeyen okulumuz Araştırma Görevlileri Sayın Demet Özaltun'a, Sayın Meral Yıldırım'a ve Yüksek Kimya Mühendisi Sayın Nevin Karamahmut Mermer'e,

Tezimin hazırlanması sırasında beni cesaretlendiren ve manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim canım arkadaşlarım Yüksek Kimya Mühendisleri Özge Ulu'ya, Çağla Çıbuk'a ve Murat Alper Cedimağar'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı yetiştirmemde emeği geçen ve benden maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen annem Fatma Neslihan Otsukarcı'ya, babam Ahmet Levend Otsukarcı'ya, kız kardeşim Burçak Otsukarcı'ya, özellikle hiçbir zaman dualarını esirgemeyen anneannem Zehra Nesrin Şener'e ve şu an aramızda bulunmayan çok sevgili dedem Mustafa Hulusi Şener'e ithaf ederim.

Mayıs, 2016

Başak OTSUKARCI

**İÇİNDEKİLER**

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..... vii

KISALTMA LİSTESİ ..... viii

ŞEKİL LİSTESİ ..... ix

ÇİZELGE LİSTESİ ..... xi

ÖZET ..... xii

ABSTRACT ..... xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ ..... 1
1.1 Literatür Özeti ..... 1
1.2 Tezin Amacı ..... 2
1.3 Hipotez ..... 2

BÖLÜM 2

KATALİZÖR ..... 3
2.1 Katalizör Çeşitleri ..... 4
2.1.1 Homojen Katalizörler ..... 4
2.1.2 Heterojen Katalizörler ..... 5
2.1.2.1 Fotokatalizörler ..... 6
2.1.3 Biyokatalizörler ..... 9

BÖLÜM 3

ATIK SU ARITMA YÖNTEMLERİ ..... 10
3.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri ..... 10
3.1.1 Adsorpsiyon ..... 10
3.1.2 Membran Filtrasyonu ..... 11
3.1.3 İyon Değiştirme ..... 12
3.2 Kimyasal Yöntemler ..... 12
3.2. Kimyasal Oksidasyon ..... 12
3.2.2 Kimyasal Flokülasyon ve Çöktürme Yöntemi ..... 12

3.2.3 Cucurbituril ile Arıtım ..... 13
3.2.4 Sodyum Hipoklorit (NaOCl) ..... 13
3.2.5 Elektrokimyasal Yöntem ..... 13
3.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri ..... 14
3.4 İleri Oksidasyon Prosesleri ..... 15
3.4.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri ..... 15
3.4.1.1 UV Radyasyonu / Hidrojen Peroksit (UV/$H_2O_2$) Yöntemi: ..... 15
3.4.1.2 Ozon / UV ($O_3$/UV) Yöntemi: ..... 15
3.4.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri ..... 17
3.4.2.1 $TiO_2$ Fotokatalizörü ..... 17
3.4.2.1.1 $TiO_2$'nin Yapısal Özellikleri ..... 20

BÖLÜM 4

KULLANILAN DOPANTLAR ve ÖZELLİKLERİ ..... 23
4.1 Nadir Toprak Metalleri (Lantanitler) ..... 24
4.1.1 Neodimyum (Nd) Elementinin Özellikleri ..... 24
4.1.2 Praseodim (Pr) Elementinin Özellikleri ..... 25

BÖLÜM 5

FOTOKATALİTİK DEGRADASYONDA ETKİLİ FAKTÖRLER ..... 27
5.1 Besleme Akış Hızı ..... 27
5.2 Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonu ..... 27
5.3 Katalizör Miktarı ..... 28
5.4 Çözelti reaksiyon pH'ı ..... 28
5.5 Çözelti Reaksiyon Sıcaklığı ..... 29
5.6 Çözünmüş Oksijen Miktarı ..... 29
5.7 İyonların Varlığı ..... 29
5.8 Işığın Dalgaboyu ..... 30
5.9 UV Işık Şiddeti ..... 30
5.10 UV Işıma Süresi ..... 31
5.11 Hava Akış Hızı ..... 31
5.12 Oksidasyon Ajanları / Elektron Yakalayıcıları ..... 31
5.13 Kalsinasyon Sıcaklığı ..... 31
5.14 Doplama ve Kompozit Yarıiletkenler ..... 32
5.15 Reaktör Tasarımı ..... 32

BÖLÜM 6

KİNETİK ..... 33
6.1 Fotodegradasyon Kinetiği ..... 33
6.1.1 Sıfırıncı Dereceden Reaksiyonlar ..... 33
6.1.1.1 Sıfırıncı Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi ..... 34
6.1.2 Birinci Dereceden Reaksiyonlar ..... 34
6.1.2.1 Birinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi ..... 36
6.1.3 İkinci Dereceden Reaksiyonlar ..... 37
6.1.3.1 İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi ..... 38
6.1.4 Yarı Ömürlerin Belirlenmesi ..... 39
6.2 Adsorpsiyon İzotermleri ..... 39

6.2.1 Brunaur-Emmett-Teller BET) Modeli ..... 40

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMA ..... 41
7.1 Kullanılan Kimyasallar ..... 41
7.2 Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler ..... 41
7.2.1 Hassas Terazi ..... 41
7.2.2 Etüv ..... 42
7.2.3 Fotoreaktör ..... 42
7.2.4 pH Metre ..... 43
7.2.5 Toplam Organik Karbon (TOC) Miktarı Tayin Cihazı ..... 43
7.2.6 UV-vis Spektrofotometresi ..... 44
7.2.7 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FT-IR) ..... 45
7.3 Yöntem ..... 46
7.3.1 Adsorpsiyon ..... 46
7.3.2 Fotokatalitik Bozunma ..... 47
7.3.3 pH Denemeleri ..... 47

BÖLÜM 8

BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 48
8.1 %1 Nd ve %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Optimizasyon Deneyleri ..... 48
8.1.1 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT Adsorpsiyon Deneyleri ..... 48
8.1.2 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT Degradasyon Deneyleri ..... 49
8.1.3 UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi Sonuçları ..... 51
8.1.4 FT-IR Sonuçları ..... 54
8.1.5 %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Adsorpsiyon Deneyleri ..... 55
8.1.6 %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Degradasyon Deneyleri ..... 56
8.1.7 UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi Sonuçları ..... 57
8.1.8 FT-IR Sonuçları ..... 60
8.2 %1 Nd Doplu ve %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Kinetik Optimizasyon Deneyleri ..... 61
8.2.1 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT Kinetik Optimizasyon Deneyleri ..... 61
8.2.2 %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Kinetik Deneyleri ..... 64
8.3 %1 Nd Doplu ve %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT pH Optimizasyon Deneyleri ..... 67
8.3.1 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT pH Kinetiği ..... 67
8.3.2 pH Değerleri için UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi Sonuçları ..... 69
8.3.3 pH Değerleri için FT-IR Sonuçları ..... 70
8.3.4 %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT pH Kinetiği ..... 71
8.3.5 pH Değerleri için UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi Sonuçları ..... 73
8.3.6 pH Değerleri için FT-IR Analiz Sonuçları ..... 74
8.3.4 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT pH Optimizasyon Kinetiği ..... 75

BÖLÜM 9

SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 78

KAYNAKLAR ..... 80

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| $hv$ | Işık fotonundaki enerji |
| $e^-_{İB}$ | İletkenlik bandındaki elektron |
| $e^-_{YA}$ | Yüzeyde yakalanmış değerlik bandı elektronu |
| $h^+_{DB}$ | Değerlik bandında oluşan boşluk |
| $h^+_{YA}$ | Yüzeyde yakalanmış iletkenlik bant boşluğu |
| $(O_2)_{ads}$ | İletkenlik bandına adsorbe olmuş oksijen molekülü |
| $A_0$ | Başlangıçtaki reaktan toplam komsantrasyonu |
| $A_t$ | Herhangi bir t zamanında reaktandan geriye kalan konsantrasyon |
| $K$ | Boyar madde moleküllerinin fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyon sabiti |
| $k_0$ | Sıfırıncı dereceden hız sabiti |
| $k_1$ | Birinci dereceden hız sabiti |
| $k_2$ | İkinci dereceden hız sabiti |
| $t_{1/2}$ | Reaksiyonun yarılanma süresi |
| $t'_{1/2}$ | Reaksiyonun yarılanma süresinin tekrar yarılanması için geçen zaman |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| BY 28 | Basic Yellow 28 |
| BB 41 | Basic Blue 41 |
| FT-IR | Fourier Kızılötesi Absorbsiyon Spektroskopisi |
| BET | Brunaur-Emmett-Teller Modeli |
| MMT | Montmorillonit |
| Nd | Neodimyum |
| Pr | Praseodim |
| TOC | Toplam Organik Karbon |
| TN | Toplam Azot |

# ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 a) Anataz, b) Rutil, c) Brokit ..... 20
Şekil 3.2 $TiO_2$'nin anataz ve rutil formalarının OH radikali oluşturma mekanizması .. 22
Şekil 7.1 Hassas Terazi ..... 42
Şekil 7.2 Kullanılan etüv ..... 42
Şekil 7.3 Deneylerin gerçekleştiği kesikli reaktör ..... 43
Şekil 7.4 pH metre ..... 43
Şekil 7.5 TOC – TN analiz cihazı ..... 44
Şekil 7.6 UV-vis Spektrofotometresi ..... 45
Şekil 7.7 FT-IR ..... 46
Şekil 8.1 Nd doplu fotokatalizörün karanlıkta karıştırma süresinin adsorpsiyon verimine etkisi ..... 49
Şekil 8.2 Nd dopantlı katalizör miktarının adsorpsiyon ve oksidasyon verimine etkisi. 50
Şekil 8.3 Karanlıkta karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi değişimi ..... 50
Şekil 8.4 Nd doplu fotokatalizörün renk ve toplam kirlilik degradasyon verimleri üzerinde etkisin karşılaştırılması ..... 51
Şekil 8.5 BY 28 için %1 Nd %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü kullanılarak renk giderim spektrumuları ..... 53
Şekil 8.6 FTIR spectrumları (a) Basic Yellow 28 toz boya, (b) 15 dak adsorpsiyon, (c) 15 dak adsorpsiyon + 15 sa UV-A ışıması, (d) %1 Nd %25 $TiO_2$-MMT katalizörü ..... 55
Şekil 8.7 Pr doplu fotokatalizörünün karanlıkta karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi ..... 56
Şekil 8.8 Pr dopantlı katalizör miktarlarının oksidasyon ve adsorpsiyon verimlerine etkisi ..... 57
Şekil 8.9 Pr doplu fotokatalizörünün UV-A ışıma süresi cinsinden renk ve toplam kirlilik degradasyon verimlerinin karşılaştırılması ..... 58
Şekil 8.10 BY 28 Pr fotokatalizörü için adsorpsiyon spektrum değerleri ..... 59
Şekil 8.11 FTIR spectrumları (a) Basic Yellow 28 toz boya, (b) 15 dak adsorpsiyon, (c) 15 dak adsorpsiyon + 2 sa UV-A ışıması, (d) %1 Pr %25 $TiO_2$-MMT katalizörü ..... 61
Şekil 8.12 85, 100, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarının kinetik incelenmesi ..... 62
Şekil 8.13 85, 100, 125 ppm için degradasyon hızının UV-A süresine bağlı değişimi .. 62
Şekil 8.14 1. dereceden kinetik modelinin 85,100, 125ppm başlangıç kirlilik konsantrasyonlarıyla uyumu ..... 63

Şekil 8.15 2. dereceden kinetik modelinin 100, 115, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla uyumu ..... 3
Şekil 8.16 100, 115, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarının kinetik incelemesi ..... 64
Şekil 8.17 100, 115, 125 ppm başlangıç konsantrasyonları için degradasyon hızının UV-A ışıma süresine bağlı değişimi ..... 65
Şekil 8.18 1. dereceden kinetik modelinin 100, 115, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla uyumu ..... 66
Şekil 8.19 2. dereceden kinetik modelinin 100, 115, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla uyumu ..... 66
Şekil 8.20 4.48, 6.48, 7.48, 9.48 pH değerleri ve ortam koşullarında pH değeri 5.30 olan çözelti analiz sonuçlarının karşılaştırılması ..... 69
Şekil 8.21 100 ppm model kirliliğin çeşitli pH değerlerindeki FT-IR sonuçları: (a) BY 28 model kirletici, diğerleri 15 dak karanlıkta karıştırma süreleri (b) pH: 4.48 için, (c) pH: 5.30 için, (d) pH: 6.48 için, (e) pH: 7.48 için, (f) pH: 9.48 için, (g) %1 Nd %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü..... 70
Şekil 8.22 100ppm model kirliliğin çeşitli pH değerlerindeki FT-IR sonuçları: (a) BY 28 model kirletici, diğerleri 15 dak + 1sa için karıştırma süreleri (b) pH: 4.48 için, (c) pH: 5.30 için, (d) pH: 6.48 için, (e) pH: 7.48 için, (f) pH: 9.48 için, (g) %1 Pr %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü..... 71
Şekil 8.23 4.48, 6.48, 7.48, 9.48 pH değerleri ve ortam koşullarında pH değeri 5.30 olan çözelti analiz sonuçlarının karşılaştırılması ..... 73
Şekil 8.24 100 ppm model kirliliğin çeşitli pH değerlerindeki FT-Ir sonuçları: (a) BY 28 model kirletici, diğerleri 15 dak için karıştırma süreleri (b) pH: 4.48 için, (c) pH: 5.30 için, (d) pH 6.48 için, (e) pH: 7.48 için, (f) pH: 9.48 için, (g) %1 Pr %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü85, 100, 125 ppm başlangıç konsantrasyonları için degradasyon hızının pH değeri 7.48 olarak sabit tutulduğunda UV-A ışıma süresine bağlı değişimi ..... 74
Şekil 8.25 100 ppm model kirliliğin çeşitli pH değerlerindeki FT-IR sonuçları: (a) BY 28 model kirletici, diğerşeri 15 dak + 1 sa için karıştırma süreleri (b) pH: 4.48, (c) pH: 5.30 için, (d) pH: 6.48 için, (e) pH: 7.48 için, (f) pH: 9.48 için, (g) %1 Pr %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü..... 75
Şekil 8.26 85, 100, 125 ppm başlangıç konsantrasyonları için degradasyon hızının pH değeri 7.48 olarak sabit tutulduğunda UV-A ışıma süresine bağlı değişimi.. 76
Şekil 8.27 1. dereceden kinetik modelinin 85, 100, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla pH değeri 7.48 olarak belirlendiğindeki uyumu ..... 76
Şekil 8.28 2. dereceden kinetik modelinin 85, 100, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla pH değeri 7.48 olarak belirlendiğindeki uyumu ..... 77

# ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Fotokatalizörlerin çeşitli uygulama alanları ..... 8
Çizelge 8.1 Fonksiyonel kromofor grupları ve maksimum absorpsiyon dalgaboyları ... 52
Çizelge 8.2 Asit sol-jet yöntemiyle sentezlenen fotokatalizörlerin BET yüzey alanları 56
Çizelge 8.3 85, 100, ve 125 ppm giriş konsantrasyonları için hesaplanan $k_{gözlemlenen}$ ve yarılanma süreleri..... 64
Çizelge 8.4 100, 115 ve 125 ppm giriş konsantrasyonları için hesaplanan $k_{gözlemlenen}$ ve yarılanma süreleri..... 67
Çizelge 8.5 Nd dopantlı fotokatalizörün pH değişimi ile adsorpsiyon, toplam karbon (TC), ve toplam azot (TN) verimlerinin karşılaştırılması ..... 68
Çizelge 8.6 Nd dopantlı fotokatalizörün pH değişimi ile reaksiyon hız ve yarılanma ömürlerinin karşılaştırılması ..... 68
Çizelge 8.7 Pr dopantlı fotokatalizörün pH değişimi ile adsorpsiyon, toplam karbon (TC), ve toplam azot (TN) verimlerinin karşılaştırılması ..... 71
Çizelge 8.8 Pr dopantlı fotokatalizörün pH değişimi ile reaksiyon hız ve yarılanma ömürlerinin karşılaştırılması ..... 72
Çizelge 8.9 Pr dopantlı fotokatalizörün 7.48 pH değeri ile reaksiyon hız ve yarılanma ömürlerinin karşılaştırılması ..... 77

# ÖZET

## KOMPOZİT FOTOKATALİZÖRLERİN AZO BOYAR MADDE (BY 28) OKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Başak OTSUKARCI

Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Günümüzde özellikle tekstil endüstrisi kaynaklı atık suların oluşturduğu kirlilik çevre açısından tehlike arz etmektedir. Bunun yanında kağıt sanayisi ve mürekkep sanayisinin de eklenmesiyle karşılaşılan durum gittikçe daha da tehlikeli hale gelmektedir. Bu durumu önlemek için yeşil kimyasal prosesler kullanılarak zararsız kimyasalların doğaya deşarjını sağlamak için ve yer altı sularına karışmasını önlemek amacıyla çeşitli yöntemler veya kombine yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında her ne kadar kimyasal oksidasyon, ozonlama, biyokimyasal prosesler, adsorpsiyon, ve kimyasal çöktürme yöntemleri geliştirilmiş olsa da ortaya çıkan ikincil atıklar, oluşan yan ürünlerin toksikliği ve giderim yöntemlerinin yüksek maliyeti araştırmacıları ve sanayiyi gelişmekte olan İleri Oksidasyon Proseslerine (İOP) yönlendirmiştir.

Bu amaçla kullanılan ileri oksidasyon yöntemleri ışık varlığında okside etme kapasitesine sahip katalizörlerin kullanımı amaçlamaktadır. Bu katalizörler fotokatalizör olarak adlandırılmakta ve en çok $TiO_2$'nin fotokatalitik özelliklerinden faydalanılmaktadır. $TiO_2$ dışında fotokatalitik özellik gösteren birkaç katalizör daha vardır. Ancak mühendislik açısından düşünüldüğünde $TiO_2$ güçlü oksidasyon kapasitesine sahiptir, toksik değildir ve uzun süre fotostabilite gösterebilmektedir. Ayrıca projede kullanılan fotokatalitik yöntem kütle transferinde rol oynamamakta, ortam koşullarında gerçekleşebilmekte (oksidan olarak havadaki $O_2$ kullanımı) ve organik karbonları $CO_2$'ye kadar mineralize edebilmektedir.

Her yöntemde olduğu gibi bu prosesin de bazı kısıtlamaları vardır. Örneğin $TiO_2$ görünür ışıkta sadece %5 civarında etkinlik göstermekte ve de bu durum İOP yönteminin kullanılmasını sınırlandırmaktadır. $TiO_2$'nin etkinliğini arttırmak için çeşitli metaller ve ametaller $TiO_2$ yapısına entegre edilmiştir. Doplama ajanı olarak kullanılan bu metallerden geçiş metallerinin f-orbitali Lewis bazları olarak adlandırılan organik asitlerle, aminlerle, aldehitlerle, ve alkollerle etkileşime girerek boyar madde giderimini doplanmamış $TiO_2$ fotokatalizörlerine göre iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada asit sol jel yöntemiyle sentezlenmiş montmorillonit (MMT) kiliyle desteklenmiş Neodimyum (Nd) ve Praseodim (Pr) doplu $TiO_2$ fotokatalizörü etkinlikleri ve aralarındaki farklılıklar katalizör miktarı, zaman ve pH açısından incelenemiştir. MMT bentonit kilinin mineral halidir. MMT ile desteklemekteki amaç fotokatalizörün yüzey alanını arttırarak elde edilen giderim verimini yükseltmektir. Boyar madde olarak katyonik yapılı bir azo boyar madde olan Basic Yellow 28 (BY 28) seçilmiştir.

Tezde farklı iki dopant kullanılmasıyla birlikte her iki dopant içinde ayrı ayrı karanlıkta karıştırma süresi ve katalizör miktarı optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Buna göre Nd dopantı kullanılmasıyla 15 dak karanlıkta karıştırma süresi ve 2.5 g/L optimum değerler olarak belirlenirken Pr dopantı için ise 15dak karanlıkta karıştırma süresi ve 1.0 g/L optimum değerler olarak belirlenmiştir. Böylece Nd dopantı kullanıldığında 2.5 g/L için 15 dak sonunda %57.52 adsorpsiyon verimi ve 120 dak UV-A ışıması sonucunda % 73.99'lık degradasyon verimi (% adsorpsiyon + % oksidasyon) elde edilmiştir. Pr dopantı kullanıldığında ise 1.0 g/L için 15 dak sonunda % 52.50'lik adsorpsiyon verimi ve % 75.86'luk degradasyon verimi (% adsorpsiyon + % oksidasyon) elde edilmiştir. Dopantların farklı kirlilik konsantrasyonları üzerine kinetik etkileri Langmuir-Hinshelwood modeline uyarlanarak incelendiğinde Nd için 85, 100, ve 125 ppm başlangıç konsantrasyonları için uygunluğu tespit edilerek $k_{gözlemlenen}$ değerleri sırasıyla 0.0021, 0.0017, ve 0.0015 $dak^{-1}$ olarak yarılanma ömürleri sırasıyla 330.1, 407.7, ve 462.1 dak olarak hesaplanmıştır. Pr içinse 100, 115 ve 125 ppm başlangıç konsantrasyonları için uygunluğu tespit edilerek $k_{gözlemlenen}$ değerleri sırasıyla 0.0071, 0.0046, ve 0.0045 $dak^{-1}$ olarak yarılanma ömürleri sırasıyla 97.6, 150.7 ve 154.0 dak olarak hesaplanmıştır. pH ayarlamaları gerçekleştirildiğinde Nd dopantı için pH değeri 7.50 olarak ayarlandığında çözeltinin kendi pH değeri olan 5.30'dan daha iyi sonuç verdiği degradasyon verimindeki ve reaksiyon hızındaki artış ile yarılanma süresini düşürerek iyileştirdiği belirlenmiştir. Öyle ki, pH değeri 7.50'ye ayarlandığında 100 ppm başlangıç konsantrasyonu için % 61.97'lik adsorpsiyon verimi ve %80.12'lik degradasyon verimi elde edilmiştir. pH değeri 7.50'de optimize edildikten sonra incelenen 85, 100, ve 125 ppm başlangıç konsantrasyonları için $k_{gözlemlenen}$ değerleri sırasıyla 0.0025, 0.0053, 0.0047 $dak^{-1}$ olarak yarılanma ömürleri sırasıyla 277.3, 130.8, ve 147.5 dak olarak hesaplanmıştır. Böylece pH değerinin optimizasyonu yapıldığında reaksiyon hızında artış ve yarılanma ömürlerinde azalma tespit edilmiştir. Pr dopantı için ise pH değeri 5.30'dan daha yüksek değerlere ayarlandığında ise katalizörün adsorpsiyon verimi %82.16'ya degredasyon verimi ise %89.49'a çıkmıştır. Böylece Pr dopantlı fotokatalizörün daha çok adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Bulgular spektrofotometrik ve FT-IR analiz verileriyle desteklenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Nanoteknoloji, su arıtımı, $TiO_2$ fotokatalizörü, Neodimyum, Praseodim, Basic Yellow 28

# ABSTRACT

## INVESTIGATION OF COMPOSITE PHOTOCATALYSTS' OXIDATION KINETICS ON AZO DYE MATERIAL (BY 28)

Başak OTSUKARCI

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI

In view of today's environment, textile industries' unconverted wastes increase the toxic effects of hazardous materials discharged to the surroundings. In addition to that, ink and paper industries add up to the production of waste materials and make everything more complicated. Therefore, various or combined green engineering processes are used in order to degrade and discharge non-toxic chemicals to the ecosystem before they are mixed with underground waters. Even though among these processes chemical oxidation, ozonation, biochemical processes, adsorption and chemical precipitation methods are flourished, production of secondary wastes, toxicity of side products and high operating expenses directed scientists, engineers and industries to Advance Oxidation Processes (AOPs) that is under development.

AOPs used for this purpose, is in charge of the oxidation of waste material with adopting catalysts under specific irradiation time. These catalysts are known as photocatalysts and among all the photocatalsyts $TiO_2$ ranks as the first most used. Except $TiO_2$ there are some other photocatalysts used. However, from the chemical engineering point of view $TiO_2$ has high oxidation capacity, non-toxic, and photostable which make it the most preferable. Also, the method does not have a role in mass transfer, it can be conducted in ambient conditions ($O_2$ as an oxidation agent from the surrounding air), and it can mineralize organic carbons to $CO_2$.

Like in every process this method has some restrictions too. To illustrate, $TiO_2$ can only use 5% of visible spectrum. To extend the visible light treatment of $TiO_2$, $TiO_2$'s band gap was modified with different metals and nonmetals. It has been found out that lanthanide group elements can be used as doping agents to broaden control of visible light spectrum range by interaction of its f-orbitals with the Lewis basic that are known as organic acids, amines, aldehydes, and alcohols. According to the literature, doping mechanism increased the uptake compared to non-doped $TiO_2$ photocatalyst.

In this study, photocatalyst supported with montmorillonite (MMT) mineral was doped with Neodymium (Nd) or Praseodymium (Pr) $TiiO_2$ composite photocatalysts' effectiveness are defined. These efficiencies are consisted of photocatalyst amount, adsorption and irradiation time, and pH parameters. MMT is a form of bentonite clay. Aim of MMT support was to improve surface are in order to increase adsorption and degradation efficiencies. Aqueous form of cationic basic azo dye Basic Yellow 28 (BY 28) was used as a model pollutant.

In the thesis each doping agent are optimized according to the duration of stirring in the dark and the amount of photocatalyst used. According to that Nd doping agent is reached its optimum values under 15min of dark with using 2.5 g/L of photocatalyst whereas Pr doping agent reached its optimum values under 15 min of dark with using 1.0 g/L of photocatalyst. At the end of the experiments optimization yielded 57.52 % adsorption efficiency and 73.99 % total degradation (adsorption % + oxidation %) under 120 min of UV-A irradiaton using Nd doping agent. Under the same conditions Pr doping agent yielded 52.50 % adsorption and 75.86 % total degradation (adsorption % + oxidation %). Investigating adopted kinetic results to Langmuir-Hinshelwood model Nd had 85, 100, and 125 ppm adequate $k_{apparent}$ of 0.0021, 0.0017, 0.0015 $min^{-1}$ besides of 330.1, 407.7, and 462.1min in order considering Pr had 100, 115, and 125 ppm adequate $k_{apparent}$ of 0.0071, 0.0046, and 0.0045 $min^{-1}$ besides of 97.6, 150.7, and 154.0 min. Moreover, when pH of Nd dopant is adjusted to 7.50 it has been concluded that degradation efficiency and reaction rate was increased whereas half life values were decreased due to the remediation. Thus, adjustment of pH value to 7.50 adsorption yield of 61.97% and degradation yield of 80.12% achieved for 100 ppm initial concentration. Also, after adjustment of 7.50 for 85, 100, 125 ppm initial concentrations $k_{apparent}$ of 0.0025, 0.0053, 0.0047 $min^{-1}$ and half life values of 277.3, 130.8, ve 147 min were achieved. When pH values were adjusted to higher magnitudes for Pr dopant adsorption yield of 82.16% and degradation yield of 89.49% was achieved. Thus, it is concluded that Pr doped photocatalyst can be used as a adsorbent. Results are supported with spectrophotometric and FT-IR analyses.

**Keywords:** Nanotechnology, waste water treatment, $TiO_2$ photocatalyst, Neodymium, Praseodymium, Basic Yellow 28

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Dünya'da artan sanayileşmenin ve gelişen teknolojinin ekoloji üzerindeki etkileri de gün geçtikçe artmaktadır. Çevremizde ekolojik dengenin bozulması sonucu gittikçe artan toprak, su ve hava kirlilikleriyle baş etme yolları aranmaktadır. Özellikle su kirliliğinin başı çektiği bu kirliliklerden arınmak için sanayide çeşitli mekanizmalar ve prosesler geliştirilip kullanılmaktadır. Bu proseslerin kullanıldığı sektörlerden biri de tekstil endüstrisidir. Teksil endüstrisinde en büyük kirlilik kaynaklarından birini fiber boyamaları sonrasında ortaya çıkan atık boyalar oluşturmaktadır. Bu boyar maddelerin giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana kategoriye ayrılan arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak yeni bir atığın oluşması, verim ve maliyet gibi dezavantajları açısından değerlendirildiğinde bu yöntemler yetersiz kalmakta ve bu nedenle son yıllarda gelişmekte olan ileri oksidasyon prosesleri önem kazanmaktadır.

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan fotokatalitik oksidasyon adından da anlaşılacağı gibi ışık kaynağı varlığında fotokatalizör özelliği gösteren kimyasallardan birinin seçilimiyle atığın parçalanarak bertarafının sağlanmasından oluşmaktadır. Bu işlem için her ne kadar farklı farklı katalizörler kullanılsa da avantajlarından dolayı en yaygın olarak kullanılanı $TiO_2$ fotokatalizörüdür.

Bu nedenle bu çalışmada daha önceden sentezlenen $TiO_2$ fotokatalizör kullanılmaktadır. $TiO_2$ fotokatalizör olarak kullanılarak zararlı organik birleşikler UV ışığı varlığında su, oksijen ve karbondioksit gibi zararsız birleşiklere parçalanmaktadır. $TiO_2$ yüksek fotoaktivitesi, kararlılığı, geniş bant aralığı (3.0 - 3.2 eV), düşük dalga boyunda bile

etkinliği (388 nm anataz, 413 nm rutil), biyolojik ve kimyasal açıdan inert oluşu, düşük maliyeti, fotokorozyona ve kimyasal korozyona karşı dayanıklı olması gibi nedenlerden dolayı en çok kullanılan yarı iletkendir.

Çalışmada kullanılan $TiO_2$ 19.22$m^2$/g yüzey alanına sahip, montmorillonit (MMT) mineralinden oluşan -45 μm boyunda bentonit kili ile desteklenmiş fotokatalizördür. $TiO_2$'nin foto-oksidatif özelliği ise neodimyum (Nd) ve praseodim (Pr) elementleriyle doplanmasıyla arttırılmıştır.

Fotokatalizörün etkinliği azo boyar madde grubuna ait tekstil endüstrisinde de kullanılmakta olan Basic Yellow 28 (Catonic Gold Yellow X-GL) sulu atığı üzerinde kinetik davranışı incelenerek yorumlanmıştır. Çözelti pH değerinin arıtım ve renk giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

## 1.2 Tezin Amacı

Nd ve Pr doplu $TiO_2$-MMT fotokatalizörleri kullanılarak başlangıç kirlilik konsantrasyonunun ve çözelti pH değişimi ile toplam degradasyon ve renk giderim verimlerinin üzerindeki etkisinin nedenlerinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir.

## 1.3 Hipotez

Fotokatalitik degradasyon verimini arttırmak için önce karanlıkta adsorpsiyon, sonrasında katalizör miktarı ve en son da ışıma süresi incelenmelidir. Bu aşamalar ayrı ayrı optimize edildikten sonra degradasyon veriminde artış elde edilecektir. Böylece, hem Nd dopantı hem de Pr dopantı kullanıldığında kirlilik konsantrasyonu artışıyla birlikte degrade olacak kirlilik miktarı için ışıma süresinde artış meydana gelecektir. Ayrıca, BY 28 katyonik yapılı boya olduğu için de adsorpsiyon ve degradasyon verimlerinin alkali çözeltilerde artış gösterdiği sonuçlarına ulaşılacaktır.

# BÖLÜM 2

# KATALİZÖR

Katalizör, reaksiyonda az miktarda bulunan, istenen reaksiyonun gerçekleşme hızını arttıran, reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisini azaltan ve bu işlem sırasında ihmal edilebilinecek kadar değişen kimyasal bir maddedir. Katalizörler büyüklük derecelerine göre tepkimenin daha uygun termodinamik koşullar altında gerçekleşmesini sağlayarak daha düşük basınç ve sıcaklıklarda reaksiyonu hızlandırmaktadır. Katalizörün çalışma prensibi kısaca:

- Reaktif maddelerin katalizör yüzeyindeki aktif bölgelere bağlanması,
- Katalizör yüzeyi ile reaktif moleküller arasındaki zayıf etkileşimlerle reaktiflerin daha aktif hale gelmesi,
- Tepkimenin gerçekleşmesi,
- Oluşan ürünün katalizör yüzeyinden ayrılmasıdır.

İyi bir katalizörün reaktifleri katalizör yüzeyine reaksiyon gerçekleşecek kadar kuvvetli ama ürünlerin yüzeyden kolaylıkla ayrılacağı kadar zayıf bağlaması gerekmektedir [1].

Katalizörün üç önemli görevi vardır. Bunlar katalitik etkinlik, seçicilik ve dayanıklılıktır. Katalizörün etkinliği arttıkça hacimce reaktör başına üretim hızı artacağından reaktör hacmi katalizörsüz gerçekleşen tepkimeye göre azaltılabilir. Katalizör seçiciliği sayesinde bir reaktana özgü olarak bir çeşit ürün oluşturabilir ya da bir reaktan kullanılarak tek tip katalizör ile birden farklı ürün elde edilebilir. Aynı katalizör uzun bir süre birden fazla reaksiyon içerisinde kullanıldığında katalizörün

dayanıklılığı azalarak alınan verim yavaşlar. Bunu gidermek için katalizör tekrar aktifleştirilmeli ya da yeni bir katalizör ile değiştirilmelidir [2].

İlk kullanılan katalizörlerin varlığı bundan 2000 yıl öncesine dayanmaktadır. Gözlemlenen ilk katalizörler şarap, peynir ve ekmek mayalamak için kullanılmıştır. Her zaman sonraki ürünü oluşturmak için ilk üründen bir miktar alınması gerektiği bulunmuştur. Ancak 1835 yılında Berzelius önceki kimyagerlerin gözlemlerini bir araya getirerek küçük miktarlardaki yabancı maddenin kimyasal reaksiyonları etkilediğini belirlemiştir. Bu gizemli güç katalitik adlı maddeye atfedilmiştir. 1894 yılında Ostwald Berzelius'un önerisine açıklama getirerek "katalizörlerin harcanmadan ve denge pozisyonunu değiştirmeden kimyasal reaksiyonları hızlandıran bir madde" olduğunu bulmuş ve bu açıklama günümüzde kullanılmaya devam edilmiştir [3].

Katalizörler katı, sıvı ve gaz hallerinde bulunabilirler. Günümüzde kimyasal reaksiyonların %75'i ve yeni geliştirilen kimyasal reaksiyonların % 90'ı katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Buna ek olarak dünya ekonomisinin % 20'si doğrudan veya dolaylı olarak katalizörlere bağlıdır. Plastiklerin, sentetik liflerin, ilaçların, boyaların, ekin koruyucu ajanların, reçinelerin ve pigmentlerin üretilmesinde kullanılan birçok ara ürün katalitik prosesler sayesinde elde edilmektedir.

Katalizörler homojen, heterojen ve biyolojik katalizörler olmak üzere bulundukları ortama göre üç ana sınıfa ayrılırlar. Yaklaşık olarak katalitik proseslerin %80'i heterojen katalizörlerle, %15'i homojen katalizörlerle ve %5'i biyokatalizörlerle gerçekleşmektedir. Çevre katalizörleri 1970 yılından itibaren kimya sanayisinde önem kazanmıştır. Bu tür katalizörler varlık getiren bir prosesin parçası olmayıp, çevreyi korumaya katkıda bulunmaktadırlar [4].

## 2.1 Katalizör Çeşitleri

### 2.1.1 Homojen Katalizörler

Homojen katalizörlerde reaktanlar ve katalizörler aynı fazda bulunmaktadır. Bu katalizörler çözelti reaksiyonlarında sıvı, gaz reaksiyonlarında ise gaz olmalıdır. Homojen katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerdeki molekül hareketliliğinin yüksek olması, katalizör ile reaktan moleküllerinin çarpışma sayısını arttırmaktadır. Böylece

reaktanlar aktif merkezlere her yönden yaklaşabilir ve aktif merkezlerde gerçekleşen bir tepkime komşu merkezleri etkisiz hale getiremez. Böylece düşük homojen katalizör derişimleriyle daha basit tepkime koşullarında çalışma mümkün olabilmektedir.

Bu tür katalizörlerin avantajları arasında reaksiyon seçiciliğinin yüksek olması sonucu atık probleminin az olması ve reaktanların katalizöre kolayca difüze olmasından dolayı tepkimenin kontrolü kinetik ve kütle transferi ile sağlanması başta gelmektedir. Dezavantajları ise pahalı katalizörlerin geri kazanımında zorluklar, toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması ve homojen geçiş metal katalizörlerinin ürünlerden ayrılmasının güç olmasıdır. Bu tür katalizörlerin çoğu termal olarak hassastırlar ve genellikle 150$^{o}$C sıcaklığın ve 20 atm basıncın üzerinde bozunurlar. Bunun nedeni sıvı fazda olan metal organik komplekslerin ısıl kararlılığının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayırma yöntemlerinden biri olarak kullanılan distilasyon ise pahalı katalizörleri üründen ayırırken uygulanan basıncın katalizörün bozunmasına neden olmasından dolayı tercih edilmemektedir. Kromatografi ve ekstrasyon yöntemleri ise katalizör kaybına neden olduğu için kullanılmamaktadır [1], [5].

En çok kullanılan homojen katalizör çeşitleri pahalı olmayan mineral asitler ($H_2SO_4$ v.b.) ve sulu KOH çözeltisi gibi bazlardır. $AlCl_3$ ve $BF_3$ gibi asidik katalizörler, ticari organiklerin klasik organik reaksiyonlar (esterifikasyon, yeniden düzenlemeler, alkilasyonlar, açilasyonlar, hidrasyonlar, dehidrasyonlar, kondenzasyonlar gibi) kullanılarak üretilmesidir. Son zamanlarda bu reaksiyonlarda organometalik katalizörler de kullanılmaktadır [6].

### 2.1.2 Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörlerde reaktanlar ve katalizörler farklı fazlarda bulunmaktadır. Bu nedenle bu tür sistemler en az iki fazlıdır ve reaksiyonlar iki fazın ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Duruma göre heterojen katalizörler katı, sıvı ve gaz fazında bulunabilirler. Bu katalizörlerin spesifik yüzeyleri çok büyüktür ve yüzey alanı geniş olan bu maddelerin adsorban özellikleri vardır. Bu kataizörlerin avantajları arasında faz farkından dolayı katalizörün geri kazanımındaki kolaylık varken reaksiyon koşullarının yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı zor olması ve seçiciliğinin düşük olması dezavantajları arasındadır [1], [5].

Homojen katalizörlere göre tepkime ortamında daha etkin hareket ederler. Ayrıca homojen katalizörlere göre üründen gaz fazı reaksiyonları ve sabit yataklı reaktörler sayesinde veya filtrasyon ve santrifüj gibi basit yöntemlerle kolayca ayrılabilirler [3], [4].

Geniş bir endüstriyel proseste kullanılan bu tür katalizörler bileşimleri ve yapılarıyla kompleks materyallerdir. Genel birleşenlerini katalitik olarak aktif fazlar, destekler, bağlayıcılar ve ilerleticiler oluşturur. Kullanılmadan önce kalsinasyon gibi bazı metodlar kullanılarak aktif hale getirilirler. Bu katalizörlerin aktif yerleri çoğunlukla metal merkezleridir. Yüzeyleri ligand çevreleri ve koordinasyon geometrilerindeki değişiklikten dolayı birbirlerinden farklılık gösterebilmektedir. Genellikle metal yüzeyleri, metal komplekslerine karşı yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Örneğin; desteklenmiş paladyum, vinil asetatların üretiminde çözünebilir paladyum birleşiklerinin yerini almıştır [6].

#### 2.1.2.1 Fotokatalizörler

Fotokatalizörler ışık yoluyla aktifleşen katalizörlerdir. Işığı adsorbe ederek yüksek enerjiye ulaşır ve elektronların iletkenlik bandından değerlik bandına geçmesiyle değerlik bandında boşluklar oluşur ($h^+$). Bu boşluklar yüksek derecede oksitleyici özelliğe sahiptirler ve burada organik bileşiklerin parçalanma işlemi gerçekleşir. Bu işlem de fotokataliz olarak adlandırılmaktadır. Fotokataliz tanım olarak fotoreaksiyonun katalizör varlığında hızlandırılması anlamına gelmekte ve kesinlikle ışık ile kataliz anlamına gelmemektedir.

İdeal bir fotokatalizörde bulunması gereken koşullar:

- Kimyasallardan, dış etkenlerden etkilenmemeli (stabilite) ve görünür ışık veya ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli,
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktivite göstermeli,
- Geniş yüzey alanı olmalı,

- Saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır.

Fotokatalizör olarak yarı iletken özelliğe sahip birleşiklerden faydalanılmaktadır. Bunun nedeni yarı iletkenlerde değerlik ve iletkenlik bant boşluğunun yalıtkandan daha fazla ve iletkenden daha az olmasıdır. Böylece daha düşük enerjide bant uyarılması ve bantlar arası elektron transferi gerçekleşebilmektedir.

Fotokatalizör olarak CdS, $Fe_2O_3$, $WO_3$, ZnO, $ZrO_2$, $SrTi_3$, CdS, $CeO_2$ ve ZnS kullanılmaktadır. Fotokatalizörün uyarılması için gerekli enerji arttıkça onu uyaracak fotonun dalga boyu küçülür, elektromanyetik uzak ultraviyole bölgesine doğru kayar ve böylece fotokatalizörün uygulama alanı daralır. Bu nedenle fotokatalizörlerden $ZrO_2$'nin bant boşluk enerjisi suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi için büyüktür (5 eV) [7]. Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artmaktadır. CdS fotokatalizörünün bant boşluk enerjisi 2.5 eV'tur ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını oluşturmak için yeterlidir. Ancak, CdS'nin ışık ile uyarılması sonucu iletkenlik bandına geçen elektronun iletkenlik bandında kalma süresi çok kısadır. Bazı yarı iletkenler ise sulu ortamda uzun süre kararlı olamamaktadır. Hatta bazen fotoyükseltgenme kinetikleri de zayıf olabilmektedir [8]. Örneğin $Fe_2O_3$ fotokatodik korozyona uğrarken, metal sülfürler fotoanodik korozyona uğradıkları için kararsızlardır [9]. $WO_3$ yarıiletken olarak kullanıldığında ise W'nin okside olması zordur ve fotooksidasyonun gerçekleşmesi için gerekli oksijen yakalama kabiliyeti azdır [10].

Bunlar arasında en çok kullanılanları ZnO ve $TiO_2$'dir. ZnO sulu ortamlarda uzun süre kararlı olmadığı ve hidroksitine dönüşerek ($Zn(OH)_2$) toksik bir ürün oluşturduğu için çoğu zaman kullanılamamaktadır. $TiO_2$ yarı iletken fotokatalizörü 3.2 eV bant boşluk enerjisine sahiptir ve en çok kullanılmasının nedeni:

- Fotokararlılığa sahip olması,
- Kimyasal ve biyolojik olarak inert bir madde olması,
- Kolay bulunabilirliği,
- Düşük maliyeti
- Uygun fotonik aktivasyon eşliğinde reaktanları adsorplayabilme özellikleridir.

Fotokatalitik reaksiyonların uygulama alanları çok geniştir (Çizelge 2.1) [11], [12].

Çizelge 2.1 Fotokatalizörlerin çeşitli uygulama alanları

| Özellik | Kategori | Uygulama |
|---|---|---|
| Kendi kendini temizleme | İç mekan ve açık hava aydınlatmaları ve ilgili sistemler | İç mekan lamba kapağı olarak yarısaydam kağıtlar, floresan lambaların kaplamaları, otoyol tünel lambalarının cam kapakları. |
| | Yol malzemeleri | Tünel duvarları, ses geçirmeyen duvar, trafik lambaları ve reflektör. |
| | Konut ve ofis binaları için malzemeler | Dış cephe seramikleri, mutfak ve banyo bileşenleri, iç mobilyaları, plastik yüzeyler, alüminyum dış cephe kapalamaları, kağıt pencere güneşlikleri. |
| Hava temizleme | İç mekan hava temizleyicileri | Oda havası temizleyicileri, fotokatalist teçhizatlı hava şartlandırıcılar, |
| Suyun arındırılması | İçme suyu | Nehir suyu, yer altı suyu, su deposu tanklar. |
| | Diğerleri | Balık besleme tankları, drenaj suyu ve endüstriyel atık sular. |
| Tümor karşıtı faaaliyetler | Kanser tedavisi | Endoskopi gibi araçlar |
| Sterilizasyon | Hastane | Ameliyat odalarını kaplayan seramikler, tıbbı sondalar için silikon kauçuklar. |

### 2.1.3 Biyokatalizörler

Canlı organizmalardaki reaksiyonların çoğu biyolojik katalizörler olarak bilinen enzimler tarafından katalizlenen reaksiyonlardır. Genel olarak 36-37$^{o}$C arasında optimum sıcaklık gösterirler. Enzimler, biyolojik ve katalitik etkinliklerini kaybetmeden ayrılabildiği için laboratuar koşullarında ve endüstriyel ortamlarda kullanılabilmektedir. Günümüzde bilinen 400 enzimden yaklaşık olarak 400'üde ticari olarak kullılabilinir olmasına rağmen ancak 40 enzim türü endüstriyel proseslerde aktif olarak kullanılmaktadır. Örneğin, besinlerin kalitesini arttırmada, meyve sularının bulanıklılığının giderilmesinde, nişasta ve selülozdan glikoz elde edilmesinde, süt endüstrisi atık sularında bulunan laktozun değerlendirilmesinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca besinlerin işlenmesi sırasında oluşan koku ve tat yapıcı maddeler (aromalar), enzim özelliklerinde değişmeler sonucu ortaya çıkmaktadır.

Enzimler, bazı organik veya inorganik maddelere bağlanarak doğal enzimlere göre daha kararlı yapıya dönüştürülebilirler. İmmobilize veya tutuklanmış olarak isimlendirilen bu tür enzimler besin, ilaç ve kimya sanayisinde kullanılmaktadır çünkü genellikle biyokatalizörlerden kimyasal katalizörlere göre daha yüksek verim elde edilebilmektedir [4], [5].

Enzimler fonksiyonlarına göre apoenzim ve koenzim olarak ikiye ayrılırlar. Enzimlerin protein kısmı olan apoenzim hangi reaktanla etkileşime girileceğini saptamaktadır. Koenzim ise apoenzimin küçük parçalarını ve metal iyonlarını (Ca, K, Mg, Zn) içererek tepkimenin katalitik kısmından sorumludurlar. Homojen katalizörlerden farkı bir veya birden fazla protein ile sarılmış olmasıdır. Genellikle seyreltik çözeltilerde aktif hale geçerler ve dezavantajları ise hassas olmaları ve saf halde elde edilmesinin güçlüğüdür [4].

# BÖLÜM 3

# ATIK SU ARITMA YÖNTEMLERİ

Günümüzde gittikçe artan çevre kirliliği ve beraberinde getirdiği olumsuzluklar sonucunda endüstriyel atık sularının renginin ve organik kirliliğinin giderilmesi amacıyla yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Bu problemlerden en büyüğünü atık boyarmaddeler oluşturmaktadır. Boyarmaddeler genellikle deşarj edildikleri su kaynaklarında mikrobiyal bozunmalara ve sıcaklığa karşı yüksek kararlılık ve direnç gösterirler. Bu nedenle boyarmaddelerin giderilmesi gerekmektedir. Çevre kirliliğine neden olan maddeleri ayırmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin başlıcaları fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleridir.

## 3.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Bu yöntemler katı materyalin hiçbir kimyasal veya biyolojik değişikliğe uğramadan çeşitli mekanik proseslerle ayrılma işlemine tabi tutulmasını kapsamaktadır.

### 3.1.1 Adsorpsiyon

Kirleticilerin moleküller arası bir çeşit Van der Waals Kuvveti olan London Dispersiyon Kuvvetleri yardımıyla yüzey üzerinde tutunma işlemidir. Bir maddenin adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanına, gözenek miktarına, tanecik büyüklüğüne, sıcaklığına, pH'ına, temas süresine bağlı olarak değişmektedir [13].

Bu yöntemde elde edilen yüksek verimden dolayı en çok kullanılan adsorban granüler ya da toz halindeki aktif karbondur. Ancak yüksek dozlarda kullanılması sonucu maliyet artışı getirdiği için kullanımı atık su hacminin az olduğu sektörlerle sınırlıdır ve bundan dolayı genellikle içme–kullanma sularının arıtımında uygulanmakta ve endüstriyel arıtım için farklı adsorbanlar veya yöntemler kullanılmaktadır. Adsorban olarak aktif karbon yerine ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal

killer, mısır koçanı gibi malzemelerde boya giderimi için adsorban olarak sınırlı miktarda kullanılabilmektedirler [14].

### 3.1.2 Membran Filtrasyonu

Günümüz teknolojisinde kullanılan bir diğer fiziksel arıtma yöntemi de membran filtrasyonudur. Bazı organikler membrandan geçebilecek kadar küçükken bazıları membran dışında kalırlar. Hidroliz olan boyanın ve renk veren kısımların birbirinden ayrılmasıyla renk giderimi gerçekleştirilmektedir. Böylece membran filtrasyonu gerçekleşmiş olur. Ticari amaçlarla kullanılan filtrasyon yöntemleri: ters ozmos, mikrofiltrasyon, ultra filtrasyon ve nanofiltrasyondur. Bu filtrasyon yöntemlerinden hangisinin kullanılacağı denge halinde su debisine ve çözünenin birikiminin maliyetine bağlıdır.

Ultrafiltrasyon membranları düşük molekül ağırlığına sahip boyaları ayıramadıkları için teksil edüstrisinde çoğunlukla tercih edilmemektedirler. Filtrelerden geçemeyen boya miktarı %30 - %90 arasında olduğu için sonrasında ters ozmoz veya nanofiltrasyon membranlarına ihtiyaç duyarlar.

Ters ozmoz filtrasyon yöntemlerinde yoğun polimerik malzemeli filtrasyona bağlı olarak düşük debili akış sağlandığı için ayırım oranı azdır ve buna bağlı tıkanmalar ortaya çıkabilmektedir. Bunun yanında besleme atık suyunda tuz konsantrasyonunun birikmesiyle oluşan ozmotik basınç ancak ekstra hidrolik basınç uygulanmasıyla organikleri birbirinden ayırabilmektedir. Bu nedenle nanofiltrasyon daha iyi bir alternatif olarak görünmektedir.

Nanofiltrasyon membranları ise, boyama banyolarından tuz bileşenlerinin ayrılması için kullanılmaktadır. Çalışma prensibi elektrolitlerin geçişine ve boyanın tutulması işlemine dayanmaktadır. Ancak bu yöntemden en yüksek verimi alabilmek için küçük eletrolitlerin kullanılması gerekmektedir. İki aşamalı olarak gerçekleştirilen nanofiltrasyon yönteminde %85-%95 arasında verim elde edilebilmektedir.

Membran filtrasyonu teknolojileri genel olarak ayırma işleminden sonra kalan atığın bertarafı, yöntemin pahalılığı, membranın tıkanması ve yenisiyle değiştirilmesi nedeniyle dezavantaj oluşturmaktadır [15].

### 3.1.3 İyon Değiştirme

İyon değişimi yönteminde, boyarmadde içeren atık sular hidrojen katyonunu ve asitli bileşikleri uzaklaştırmak için anyonik iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilerek çinko, bakır, nikel, gümüş ve krom gibi hem anyonik hem de katyonik iyonlar boyadan uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları: iyon değiştiri reçinelerin çeşitli yöntemlerle rejenerasyonunundan dolayı adsorban kaybının olmaması, çüzücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin olarak giderilebilmesidir. Yöntemin dezavantajları ise, kullanılan organik çözücünün pahalılığı ve çevreye olan zararlı etkileridir [16] .

## 3.2 Kimyasal Yöntemler

Kimyasal arıtım yöntemleri çeşitli reaktifler kullanımı sonucunda çözünmeyen çökeltiler oluşturup bunları ortamdan uzaklaştırmayı veya doğaya zararı olmayan basit yapılı bileşiklere indirgemeyi içermektedir.

### 3.2. Kimyasal Oksidasyon

Proses kimyasal türler arasındaki elektron transferine dayanmaktadır. Buradaki amaç meydana gelen toksik bileşiklerin oksitlenerek biyolojik olarak parçalanabilir hale getirmektir. Oksidan olarak hidrojen peroksit ($H_2O_2$), potasyum permanganat ($KMnO_4$), ozon ($O_3$), klor ($Cl_2$) gibi oksitleyici özelliğe sahip maddeler kullanılır [17], [18].

Kimyasal oksidasyon atık sularda bulunması istenmeyen $Mn^{+2}$, $Fe^{+2}$, $S^{-2}$ ve $SO_3^{-2}$ gibi iyonları, humik asitleri, fenolleri, toksit maddeleri, koku, tat ve renk meydana getiren maddeleri, bakteri ve alg gibi canlıları zararsız hale dönüştüren bir yöntemdir. Dezenfekte etmek, siyanür gidermek, amonyak gidermek, krom gidermek ve korozyonu kontrol etmek de diğer uygulama alanları arasındadır. Bu yöntemin dezavantajları arasında ara ürünlerin oluşması ikincil atık oluşumu gerçekleşmektedir. Bunun yanında işletim maliyetlerinin yüksek olmasıyla beraber karbon içerikli atıklar üzerinde etkinlikleri sınırlıdır [19].

### 3.2.2 Kimyasal Flokülasyon ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde kimyasal maddeler kullanılarak flokülasyon ve çöktürme işlemleri gerçekleştirilmektedir. Atık suya atılan kimyasal maddeler ile floklar oluşur. Boyarmaddeler çöktürme esnasında floklara tutunarak çökerler. Bu yöntemle çözünmüş

maddeler: (Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II)) ve kolloidler giderilebilmektedir [20]. Yöntemde uygun koagülant kullanımıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlanır. Yöntem için en etkili kimyasal $Al_2(SO_4)_3$'tür. Yöntemin dezavantajlarının nedenleri arasında oluşan flokun yüksek konsantreli toksik ağır metaller içermesi ve bu çamurun bertaraf işlemlerinin maliyetli yer almaktadır [13].

### 3.2.3 Cucurbituril ile Arıtım

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir ve içeriğinde üre monomeri de bulunmaktadır. Şekli Cucurbitaceae bitki sınıfının üyesi olan balkabağına benzediği için bu isim verilmiştir. Bileşik çeşitli tipteki tekstil boyarmaddeleri için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahiptir ve aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir. Sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine endüstriyel açıdan gereksinim duyulmaktadır. Böylece adsorpsiyonun yıkanması ve cucurbiturilin katyonların varlığında bozulması engellenebilmektedir. Yöntemin en büyük dezavantajı ise yüksek maliyetidir [21].

### 3.2.4 Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Bu metotta, $Cl^+$ boya moleküllerinin amino grubuna ($-NH_2$) etki ederek azo bağının kırılmasını sağlar. Böylece ortamda bulunan klor konsantrasyonunun artışıyla birlikte boyalardaki renk giderimi de artmaktadır. Son zamanlarda verici ortama olan olumsuz etkilerinden dolayı (kanserojenik yapılı aminler veya toksik moleküllerin oluşması) boyar madde giderimi için kullanımı azalmıştır [21].

### 3.2.5 Elektrokimyasal Yöntem

Bu yöntemde yüklü elektrot ile iletken sıvı arasındaki reaktif türler ara yüzeye transfer olur. Katot diye adlandırılan pozitif yüklü eletrotta redüklenme meydana gelirken anot diye adlandırılan negatif yüklü elektrotta oksitlenme meydana gelir. Yöntemin bazı önemli avantajları vardır. Kimyasal madde tüketimi çok azdır ve çamur oluşumu meydana gelmez. Ekonomik boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim elde edilir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında bileşikler anotta su ve karbondioksite okside olurlar. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılsada son zamanlarda soy metallerle (platin, rutenyum v.b.) kaplanımış titanyum elektrodlarının kullanımı gittikçe

yaygınlaşmıştır. Ancak yöntem tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığına ve yüksek akım hızları nedeniyle rengin açılmasında azalmaya neden olmaktadır [22], [23].

### 3.2.6 Nötralizasyon

Asidik ve alkali atıkları birbiriyle karıştırmak birçok eşitleme sistemleri için gerekmektedir. Böylece pH ayarlanarak biyolojik arıtıma gönderilmeden önce nötralize olur. pH aralığındaki değişiklikler organik maddeler üzerinde beslenen mikroorganizmaları öldüreceğinden yapılması gerekli bir prosestir [13].

## 3.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtım, organik maddeler için en önemli giderim prosesidir. Biyolojik arıtmada atık suda bulunan organik maddeler bakteriler, mantarlar, algler, virüsler, protozoalar, rotiferler ve kabuklular tarafından besin ve enerji kaynağına dönüştürülmektedirler. Arıtımın gerçekleşebilmesi için ortamda yeterli miktarda organik atık bulunmalı ve atık su ağır metaller içermemelidir. Oksijen kullanımına göre aerobik veya anaerobik ortamlarda arıtma gerçekleşmektedir [24].

Aerobik yöntem kokun giderilmesi için etkilidir. Ancak, aerobik arıtımda mikroorganizmalar boya maddelerini mikrobiyal olarak parçalayamamaktadırlar. Bunun nedeni üretilen boya maddelerinin kimyasal ve ışık kaynaklı etkilere karşı renginin solmamasına yönelik sentezlenmesidir. Bir diğer faktör ise moleküler ağırlıklarının fazla olması sonucunda biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [25].

Anaerobik arıtımda ise aerobik arıtımda parçalanamayan boyarmaddelerin giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ekstra karbon kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Eklenen karbon bakteriler tarafından metan ve karbondioksite dönüştürülür ve elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar azo bağını indirgeyecek niteliktedirler. Böylece renk giderimi sağlanabilmektedir. Fakat, bu olay oksijen varlığında inhibitasyona uğramaktadır [24]. Bu nedenle atık boyaları renksizleştirmek için ilk önce anaerobik koşullar altında arıtım ve sonrasında aerobik koşullar altında verim artırılması için kombine prosesten faydalanmak gerekmektedir. Ancak biyolojik atıksu arıtma tesisleri hem kurulum açısından hem de işletim açısından pahalıdır.

Kombine proses yardımıyla anaerobik arıtımda kullanılmak üzere yüksek ölçekli sistemler için iyi renk giderim verimi elde edilemez, sülfat ve nitrat giderimini tam olarak gerçekleştiremez. Bunun dışında yan ürün olarak çıkan $H_2S$ gazı da önemli bir problem oluşturmaktadır [26].

## 3.4 İleri Oksidasyon Prosesleri

Sentezlenilen ve kullanılan kimyasalların gittikçe karmaşıklaşan yapıları atık suların arıtma yöntemlerinden olan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmanın yetersiz kaldığı durumlar meydana getirmektedir. Bunun için ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu proseste yüksek oksidatif özelliği olan hidroksil radikalleri (OH·) oluşturulur. İleri oksidasyon prosesleri kendi arasında homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri olarak iki ayrılırlar.

### 3.4.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Homojen oksidasyon prosesleri genellikle boyaların kromoforik yapılarının parçalanmasında etkili olmakta ve böylece boyaların renkli kısmı solmaktadır. Ancak, çoğunlukla boyalar mineralizasyon aşamasına kadar gelememektedir [27].

#### 3.4.1.1 UV Radyasyonu / Hidrojen Peroksit ($UV/H_2O_2$) Yöntemi:

$H_2O_2$'nin UV radyasyonuyla fotolizi sonucunda iki tane OH· radikali oluşur. $H_2O_2$'nin 200-300 nm dalgaboyları arasında absorplama kapasitesi düşüktür. Bu nedenle su içerisinde bulunan askıda katı maddelerin ve organik bileşiklerin UV ışınları absorplama kapasitesine sahip değildir.

Bu yöntemin avantajları arasında oksidanın ticari olarak bulunabilirliği, termal kararlılığı, dayanıklılığı ve sudaki yüksek çözünürlüğü vardır. Dezavantajları arasında ise kirliliğin kimyasal oksidasyon hızının hidroksil radikal oluşum hızından dolayı sınırlanmasıdır. Ayrıca aşırı $H_2O_2$ dozu radikal parçalanmaları engelleyebilmektedir [28].

#### 3.4.1.2 Ozon / UV ($O_3$/UV) Yöntemi:

Ozonizasyon işleminin bilinen bir teknoloji olması ve içme suyu arıtımında kullanılmasından dolayı $O_3$/UV yöntemi birçok kimyasala uygulanabilen en sık

kullanılan yöntemdir. Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi sonucu $H_2O_2$ oluşmakta ve sonra $H_2O_2$'nin ışık ile etkileşimi sonucunda OH· radikali oluşmaktadır.

Absorpsiyon spektrumu $H_2O_2$'ninkinden daha yüksek ve maksimim dalgaboyu olarak 253.7 nm'ye sahiptir. Bu nedenle ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kola sarılı orta basınçlı civa lambalar kullanılır. Bu lambalar 200-280 nm dalgaboylarında ultraviyole ışık üretirler.

Ozonun suda çözünürlüğünün düşük olması ve kütle aktarım sınırlamaları bu tekniğin iyileştirilmek için uğraşılan dezavantajıdır [29].

#### 3.4.1.3 Ozon / Hidrojen Peroksit / UV Radyasyonu ($O_3/H_2O_2/UV$) Yöntemi:

$O_3$'ün oksitleme kapasitesi $H_2O_2$ varlığında artarak OH· ve $O_2$· radikalleri oluşturur ve böylece iki ajan birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses OH· radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır. Ayrıca bu yöntem günümüzde atıksuların arıtılmasında kullanılarak prosese uygun pilot ölçekli reaktörler işletilmektedir [30].

#### 3.4.1.4 Fenton Yöntemi:

Fenton reaksiyonunda UV ışımasıyla etkileşim gerçekleşmez. Onun yerine $H_2O_2$ demirle ($Fe^{+2}$) tepkimeye girerek OH· radikallerini oluşturmaktadır. Avantajları arasında daha az enerji kullanımı varken dezavantajları arasında artık demirin reaksiyondan ayrılması ve pH ayarlayıcılarının maliyetli olmasıdır. Demirin etkinliği pH < 2.5 olduğu zaman gerçekleşmektedir [30]. Her ne kadar sistemin etkinliği son flok oluşumu ve çökelme kalitesine bağlı olsa da asit, vat, mordan, direk ve reaktif boyalar koagüle olmasına rağmen oluşan flok düşük kalitededir ve katyonik boyalar koagüle olamamaktadır [21].

#### 3.4.1.5 Yüksek pH'ta Ozonlama (pH>11):

Ozonlama prosesinin mekanizması yüksek pH değerlerinde değişmektedir. Ozonla gerçekleşen reaksiyonlarda pH seviyesi 9'un üzerinde olduğunda ozon suda ayrışarak ·OH radikallerini oluşturur. ·OH radikallerini oluşturduğu için de İOP yöntemlerinden biri olarak sayılmaktadır. $O_3$ ayrışması pH dışında ortamda bulunan inorganik ve organik yapılara da bağlıdır [22].

#### 3.4.1.6 Ozon-Hidrojen Peroksit ($O_3/H_2O_2$) Prosesi:

UV ışığının olmadığı ozonun hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucunda oksitleme kapasitesi yüksek $HO_2$, $O_2^-$, $HO_3$, $HO_2^-$, $O_2^-$, $O_2$, ve ·OH gibi ara ürünler oluşur. Genellikle bu proseste oluşan iki ·OH radikali için üç oksidan işleme girmesi gerekmektedir. Bu açıdan bire bir giren ve üretilen yöntem olan UV/$H_2O_2$'ye yöntemine göre daha dezavantajlıdır. Bunun dışında bu yöntemin kullanılabilinmesi için kirletici konsantrasyonu düşük tutulmalıdır [31].

#### 3.4.1.7 Vakum Ultraviyole (VUV)Prosesi:

Bu proses havayı içinde bulunduran ultraviyole spektral alanından meydana gelmektedir. Vakum Ultraviyole Prosesi'ni (VUV) oluşturan bant 100-200 nm aralığındaki dalgaboyuna sahiptir. Böylece düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji kullanılarak suyun fotoliziyle OH· ve ·H radikallerinde artış meydana gelmektedir.

VUV yöntemi yoğunlaşmış veya gaz fazındaki organik birleşiklerin parçalanması amacıyla kullanılmaktadır. Klorlu bileşikler ve/veya hidrokarbonlar bu yöntemle oksidatif olarak parçalanabilmektedir [32].

### 3.4.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Heterojen ileri oksidasyon teknolojileri arasında $TiO_2$'yi fotokatalizör olarak kullanmak bilinen en etkin yıkıcı yöntemdir. Bunun en büyük nedenleri arasında prosesin kütle transferinde rol almaması, ortam koşullarında gerçekleşebilmesi (atmosferdeki oksijen oksidant olarak kullanılır), ve organik karbonların mineralizasyonunu sağlayarak $CO_2$'ye dönüştürebilmesidir [33].

#### 3.4.2.1 $TiO_2$ Fotokatalizörü

Fotokatalitik amaçlı kullanılan titanyum dioksit ($TiO_2$) ile diğer sektörlerde kullanılan titanyum dioksit arasında yapısal farklılıklar bulunmaktadır.

$TiO_2$'nin fotokatalitik etkisi ışıkla bir araya gelerek organik kirlilikleri, organik asitleri, boyaları ve mikropları (virüsler de dahil olmak üzere) parçalama şeklinde olmaktadır. Böylece çevremizde bulunan istenmeyen birleşikler daha az zararlı birleşiklere dönüştürülebilmektedir. $TiO_2$ fotokatalizörünün fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olması, fotokorozyona karşı dayanıklı olması, görünür veya yakın UV ışığını

kullanabilmesi, maliyetinin düşük olması ve düşük toksisite miktarı onu fotokatalitik yarı iletken materyal olarak araştırılmasına teşvik etmiştir [34], [35].

$TiO_2$ yarı iletkeni yasak bant aralığında veya daha yüksek enerji ile uyarıldığında değerlik bandında bulunan bir elektron iletkenlik bandına çıkarak değerlik bandında pozitif yüklü boşluk oluşturur. Bu boşluklar etrafında bulunan su molekülleri ile reaksiyona girerek reaktif olan ·OH radikallerini oluştururlar. ·OH radikalleri normal hidrojen elektrotuna göre 2.8 V gücünde oksitleme kapasitesine sahiptir. Diğer oksitleme gücüne sahip $O_3$ ve $H_2O_2$ ise ancak sırasıyla 2.07 ve 1.78 V oksitleme kapasitesine sahiptir ve bu durum ·OH radikallerinin güçlü oksidatif kapasiteye sahip olmasını sağlamaktadır [36], [37]. Böylece ·OH radikalleri geniş bir aralığa sahip organik kirlilikleri hızla ve ayırt etmeden oksitleyebilmektedir [38].

Diğer taraftan iletkenlik bandındaki elektronlar havadaki oksijeni redükleyerek anyonik oksijen radikallerini oluştururlar ($O_2{\cdot}^-$) [39]. Sonrasında $O_2{\cdot}^-$ radikali proton alarak hidroperoksil radikaline ($HO_2{\cdot}$) ve ardından hidrojen peroksite ($H_2O_2$) dönüşür [40]. Oluşan oksitleyici ajanlar sayesinde e-/h+ çiftinin tekrar birleşmesi önlenir ve böylece fotokatalizör ışık altında daha uzun süre etkinlik gösterir. Bu çiftin tekrar bir araya gelmesinde ise enerji açığa çıkmaktadır. Denklemler (3.1) – (3.11) arasında $TiO_2$ fotokatalizörün ışıkla etkileşimi sonucun gerçekleşen indirgenme – yükseltgenme tepkimeleri gösterilmiştir.

Fotouyarılma: $$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (3.1)$$

$e^-$ yük-taşıyıcı yakalaması: $$e^-_{İB} \rightarrow e^-_{YA} \quad (3.2)$$

$h^+$ yük-taşıyıcı yakalaması: $$h^+_{DB} \rightarrow h^+_{YA} \quad (3.3)$$

Elektron – boşluk çiftinin birleşmesi: $$e^-_{YA} + h^+_{DB}(h^+_{YA}) \rightarrow e^-_{İB} + ısı \quad (3.4)$$

Fotouyarılmış e- yakalanması: $$(O_2)_{ads} + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-} \quad (3.5)$$

Hidroksillerin oksidasyonu: $$OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH \quad (3.6)$$

·OH ile fotodegradasyon: $$R - H + \cdot OH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \quad (3.7)$$

Direkt Fotoboşluklar: $$R + h^+ \rightarrow R^{+\cdot} \rightarrow Yan\ Ürünler/SonDegradasyon\ Ürünleri \quad (3.8)$$

Süperoksitlerin protonlaşması: $$O_2^{\cdot-} + \cdot OH \rightarrow HOO\cdot \quad (3.9)$$

$e^-$ birlikte yakalanması: $$HOO\cdot + e^- \rightarrow HO_2^- \quad (3.10)$$

$H_2O_2$ oluşumu: $$HOO^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (3.11)$$

Denklem (3.4)'te gösterilen $e^-_{YA}$ ve $h^+_{YA}$ yüzeyde yakalanmış değerlik bandı elektronunu ve iletkenlik bant boşluğunu temsil etmektedir. Bu yakalanmış taşıyıcılar genellikle $TiO_2$ yüzeyine bağlı bulundukları için fotonla uyarılmalarına rağmen hemen etkinlik göstermezler. $h^+_{YA}$ (+1.0) – (+3.5V) arasında güçlü oksitleme kapasitesine sahipken, $e^-_{YA}$ (+0.5) – (-1.5V) arasında güçlü indirgeme kapasitesine sahiptir [41].

Sulu çözeltide bulunan organik birleşikler önce yan ürünlerine degrade olur ve yeterince ışımaya maruz kalırsa en son mineralizasyona uğrayarak karbondioksite ve suya dönüşür (Denklem (3.12)) [42].

$$Organik\ Kirleticiler \rightarrow Yan\ Ürün(ler) \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (3.12)$$

Elektron yakayıcılar olmazsa ((Denklem(3.4)) ışıkla uyarılan elektronlar değerlik bandında bulunan boşluklarla nanosaniye içerisinde birleşmesiyle enerji açığa çıkarır. Bu nedenle elektron yakayalıcıları elektron ve boşlukların birbirinden ayrı geçen sürelerini arttırmak ve fotokatalitik etkinliğin süresini uzatmak açısında oldukça önem taşımaktadır. Ayrıca ortamda yeterince oksijen ve su bulunmaması durumunda hidroksil radikalleri oluşmadığı için fotokataliz engellenmekte veya ihmal edilebilinecek derecede az gerçekleşmektedir [43].

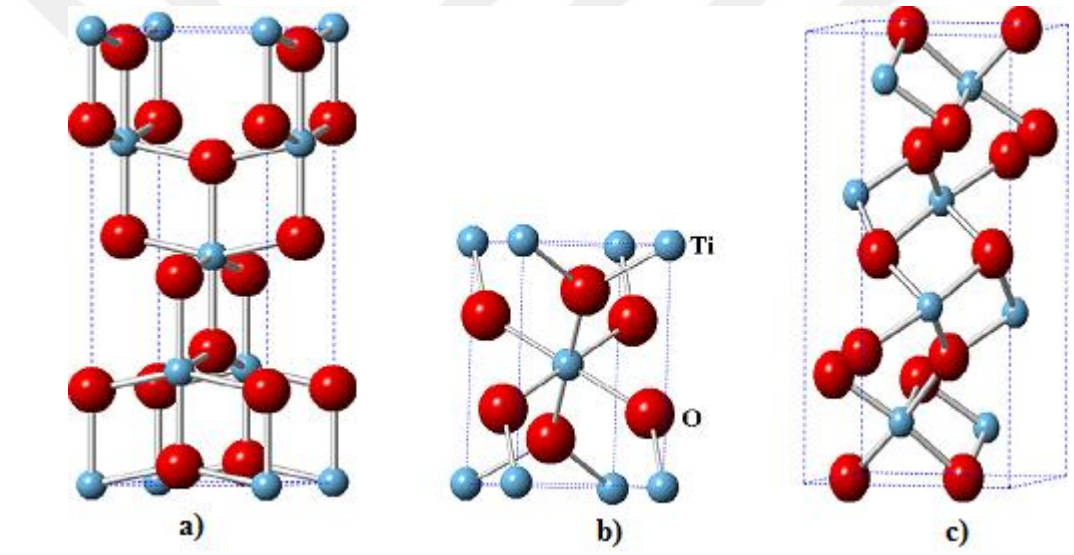
Son on yıldır yapılan araştırmalarda $TiO_2$ yarı iletken partiküllerin UV ışığı altında fotokatalitik prosesinde su kirliliğinin arıtımında yararları ve avantajları olduğu belirlenmiştir. Buna göre alkanlar, aklenler, aromatikler, yüzey aktif maddeleri, ve pestisitlerin mineralizasyonu $TiO_2$ fotokatalizörü ve oksijen varlığında gerçekleştirilebilmektedir [44], [45].

Organik kirleticinin degradasyonunun niteliğine göre nitrojen içeren moleküller genellikle $NO_3^-$, $NH_4^+$ ve $N_2$'ye mineralize olurlar. Amonyum iyonları daha kararlıdır, ve iyonların birbirine olan oranları genellikle organik azotun oksidasyon aşamasına ve ışıma süresine göre değişiklik gösterir. Ama oluşma sırası karşılaştırıldığında $NH_4^+$ ilk ürün ve $NO_3^-$ ikinci ürün olarak oluşmaktadır. Amino gruplarındaki azot atomları hidrojen içeren bileşiklerin saldırısı sonucunda $NH_4^+$ iyonlarına dönüşmektedir [46].

Kükürt içeren kirlilikler sülfat iyonlarına mineralize olurlar. Işıkla indirgenen ·OH radikalinin saldırısı sonucunda $SO_4^{2-}$ açığa çıkar. Organik ürünlerin hala bulunduğu ortamlarda $SO_4^{2-}$ iyonuna rastlamak mümkündür [47].

#### 3.4.2.1.1 $TiO_2$'nin Yapısal Özellikleri

İnorganik bir birleşik olan $TiO_2$ kristalleri doğada brokit, amorf, anataz ve rutil şeklinde 4 farklı formda bulunur. Fotokatalizör olarak en çok tercih edilen formu anataz olmakla birlikte brokit ve rutil de fotokatalitik etki göstermelerine rağmen etkinlikleri anataz formu kadar değildir. Amorf formun bilinen fotokatalitik etkinliği yoktur. Brokit formu ise doğada az bulunduğu için tercih edilmemektedir. Rutil, anataz ve brokitin yoğunlukları sırasıyla 4.250, 3.894 ve 4.120 g/cm$^3$'tür. Anataz ve rutil aynı tetragonal yapıya sahip olmalarına rağmen farklı uzay gruplarına aittir. Patterson simetrisine göre anataz yüzey grubu olarak $I4_1/amd$ ve birim hücrede 4 $TiO_2$ formül birimine sahipken rutil $P4_2/mnm$ grubuna dahil olarak birim hücrede iki $TiO_2$ formül birimine sahiptir [48]. Şekil 3.1'de anataz, rutil ve brokit formlarının kristal yapıları gösterilmektedir.




Şekil 3.1 a) Anataz, b) Rutil, c) Brokit

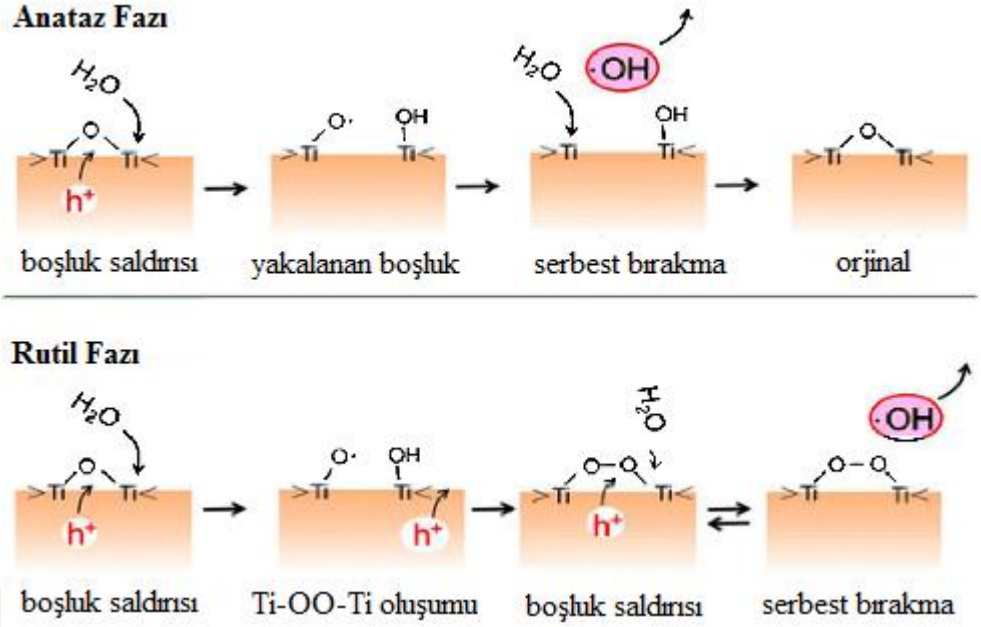
Rutil fazında titanyum ve oksijen atomları birbirleriyle daha sıkı sıkıya bağlıdır. Her $Ti^{+4}$ iyonu oktahedron yapıya sahip 6 $O^{-2}$ iyonu ile çevrilidir. Ti-Ti bağının mesafesi anataz fazında daha fazlayken Ti-O bağının uzunluğu rutil fazından kısadır. Rutil fazında her bir oktahedron 10 komşu oktahedronla etkileşim halindedir. Anatazda ise her bir oktahedron 8 komşu oktahedron ile etkileşim halindedir. Anataz paralel oktahedron yapısından oluşmaktayken rutilde bazı oktahedronlar 90$^o$ dönmüştür. Bu farklılıklar sonucunda rutil ve anataz fazın latis sabitleri de farklılıklar göstermekte ve iki fazın farklı karakteristik özelliğini ortaya çıkarmaktadır. Öyle ki, rutilin latis sabitleri a=4.59, c=2.96 iken anatazın latis sabitleri a=3.79, c=9.51'dir. Brokitte ise a=5.43,

b=9.16 ve c=5.13 şeklindedir. Anataz ve rutil fazlarındaki bu farklılıklar fotokatalitik özellikleri üzerinde belirgin rol oynamaktadır [49], [50], [51], [52].

Ayrıca bant enerji özellikleri de farklılıklar göstermektedir. Anatazın yasak bant enerjisi 3.2 eV ve dalga boyu 388nm iken rutilin yasak bant enerjisi 3.0 eV ve dalga boyu 413 nm'dir. Bu durum anatazın 388 nm'den rutilin ise 413 nm'den daha düşük dalga boylarındaki ışınları adsorplaması anlamına gelmektedir Her ne kadar rutil görünür ışıkta etkinliğini gösterse de indirgeme potansiyeli anataz fazına göre daha düşüktür ve $h^+/e^-$ çiftleri daha hızlı tekrar birleşmektedirler [53] .

Düşük yoğunluğa sahip katı fazlar daha az kararlıdır ve rutile daha kolaylıkla dönüşür. Rutile dönüşme sıcaklığı 450-1200$^oC$ arasında değişmektedir [54]. Bu dönüşüm başlangıç tanecik boyutu, kullanılan dopant konsantrasyonu, reaksiyon atmosferi ve kalsinasyon sıcaklığı gibi birçok parametreye bağlıdır [55], [56]. Rutilin ergime sıcaklığı 1850$^oC$'dir. Kristal formun kararlılığının farklılığı kristal boyutlarına bağlı değişiklik gösterir. 11 nm'nin altındaki tanecik formunda anataz, 11-35 nm brokit ve 35 nm'nin üzerinde rutil kararlıdır. $TiO_2$ oldukça yüksek kırılma indisine sahiptir. $TiO_2$ kırılma indisi 380-700 nm dalga boyu arasındadır. Rutil için kırılma indisi 2.7 ve anataz için kırılma indisi 2.55'tir. Bu indis farklılığı dalga boylarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Yüksek kırılma indisi ise kristal kafesteki bağlayıcı elektronların kolay polarize olmasının sonucudur [57], [58].

$TiO_2$'nin bu yapısal özelliklerinin yanında rutil ve anataz fazlarının ışıkla etkileşimleri sonucunda oluşturdukları ·OH radikallerinin miktarları ve oluşma mekanizmaları da birbirinden farklılık göstermektedir. Öyle ki, rutil fazının irradiasyonu sonucu oluşan OH radikalleri anataz fazının irradiasyonu sonucunda oluşan miktardan daha azdır. Anataz yüzeyinde ·OH radikal oluşumu yakalanan boşlukların dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Ancak rutil fazda $TiO_2$ yüzeyinde katalizör gibi davranan iki yakalanmış boşluğun Ti-perokso (Ti-OO-Ti) ve su ile etkileşimi sonucunda ·OH radikalleri oluşmaktadır [59]. Şekil 3.2'de bu mekanizma gösterilmiştir.




Şekil 3.2 $TiO_2$'nin anataz ve rutil formalarının OH radikali oluşturma mekanizması [59]

# BÖLÜM 4

## KULLANILAN DOPANTLAR ve ÖZELLİKLERİ

$TiO_2$ fotokatalizörü sadece UV ışıması altında etkinlik göstermektedir ($\lambda \leq 385$ nm) [60]. Fotokatalizörün güneş ışınlarından bu kadar az faydalanmasının en büyük nedeni bant boşluk genişliğinin fazla olmasıdır (anataz için 3.2 eV ve rutil için 3.0 eV). Bu nedenle bant boşluğunun 3.0 eV'dan daha aza çekilmesi ve görünür ışık altında etkinliği arttırmak (400-700 nm) mühendislik açısından önem taşımaktadır ve maliyeti düşürmektedir [61], [62]. Bu amaçla genellikle doplama yönteminden faydalanılmaktadır. Doplama işlemi metaller veya ametaller yardımıyla yarı iletkenin düşük enerji ile uyarılarak elektron boşluk çiftinin birbirinden ayrı kaldığı süreyi arttırıp fotokatalitik verimi yükseltmeye yönelik bir yöntemdir. Böylece fotokatalizörün dar alanda %5 olan UV ışını etkisi görünür bölgeye çekilerek güneş tayfından %43 kullanım sağlar [63].

Bu metotta doplama ajanı olarak kullanılacak elementler ya $TiO_2$ yüzeyinde ayrı olarak bulunurlar ya da kafes yapısı içine entegre olurlar [64]. Farklı doplama ajanlarının elektron ve boşluk çiftleriyle etkileşimleri aynı değildir. Bunun nedeni dopantların ev sahibi madde üzerinde farklı pozisyonlarından meydana gelmesidir. Dopantlar çevreyle uyumları yarıçap ve konsantrasyonları dışında sentezlenme metotlarıyla da değişiklik göstermektedir [65]. Lantanitler aldehitler, alkoller ve aminlerle kompleks yapı kurup kirlilik degradasyonunu sağladıkları için tercih edilen elementlerdendir [66], [67].

Bunun yanında civarda bulunan lantanit iyonları Ti-O-Ln bağı kurarak $TiO_2$'nin anatazdan rutile faz transferini engellemektedirler. Öte yandan, $Ln_2O_3$ kafes yapısı $TiO_2$ katalizöründeki Ti-O bağlı türleri ara yüzeye kilitleyerek gene aynı şekilde anataz formun rutile dönüşmesini engeller [68].

## 4.1 Nadir Toprak Metalleri (Lantanitler)

Nadir toprak metalleri periyodik tabloda atomik numaraları 57'den 71'e kadar olan elementleri kapsamaktadır. Bu gruptaki elementlere başlangıç elementi lantandan dolayı lantanitler de denilmektedir. Lantanitler hafif ve orta ve ağır nadir toprak elementleri olarak ikiye ayrılırlar. Hafif olanları lantan (La), seryum (Ce), praseodim (Pr) ve neodimyum (Nd) iken orta ve ağır olanları samaryum (Sm), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), hormiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (TM), iterbiyum (Yb) ve lütesyum (Lu)'dur.

İsimlerinin tersine yer kabuğunda bol miktarda bulunurlar. 34 ülkede nadir toprak metalleri rezervi bulunmaktadır. 2009'da yapılan araştırmaya göre dünyada 99,000,000 ton nadir toprak metalleri rezervi vardır. Çin %36'lık oranla başı çekmekle beraber sırasıyla Rusya %19, ABD %13 ve Brazilya %0.05 endüstriyel rezervlere sahip ilk dört ülkedir [69].

Nadir toprak metallerinin $TiO_2$ yüzeyine doplanmasının avantajları arasında: (i) lantanitlerin kompleks kurma yetileri organik kirleticilerin $TiO_2$ yüzeyinde adsorbe olma verimini arttırması; (ii) $TiO_2$ yüzeyinde iletkenlik bandında bulunan elektronların etkili bir şekilde yakalanması; (iii) lantonit iyonlarının elektronik yapısı farklı optik özelliklere neden olur ve karasız oksijen boşluklarını oluşturarak oksijen gruplarına yüksek oranda hareketlilik kazandırırlar [70].

Bu nadir toprak metallerinden lantanitler grubuna ait Neodyum (Nd) ve Praseodim (Pr) elementlerinin çeşitli organik kirleticilerle adsorpsiyon kompleksleri kurarlar ve boyaların renk kısmını parçalama özelliğine sahiptirler. Bunun yanında kristal boyutunu küçülterek $TiO_2$'nin yüzey alanını arttırmada montmorillonit kiline katkıda bulunurlar [71]. Yapılan deneyler sonucunda bu iki elementin aromatik boyaları aminlere, asitlere, aldehitlere, ve alkollere parçalamak için Lewis Bazları oluşturdukları bilinmektedir [72], [73].

### 4.1.1 Neodimyum (Nd) Elementinin Özellikleri

Neodimyum (Nd), f bloğu elementlerinden lantanitler grubuna ait $Nd^{3+}$ sembolüyle gösterilen atomik numarası 60, atom ağırlığı 144.24 olan, oksidasyon durumunda $2^+$, $3^+$ değerliklerinde olabilen, $1020^oC$'de eriyen, $3074^oC$'de kaynayan ve yoğunluğu 7.00 $g/cm^3$ olan nadir toprak geçiş elementlerinden biridir [74].

İlk olarak 1885 yılında minerallere ilgi duyan Avusturyalı Carl Auer von Welsbach adlı baron tarafından izole edilmiş ve bulunmuştur. Welsbach bu elementi adlandırmak için iki Yunan kelimesinin birleşiminden faydalanmıştır. Neos yeni ve didymos ikiz anlamına gelmektedir. Nd elementini cevherden ayırıp saflaştırmak için iyon değişim yönteminden faydalanılmaktadır.

Saf halde Nd elementi 1925 yılına kadar izole edilememiştir. Element parlak gümüş renginde bulunmakta ancak havayla temas ettiğinde mor renge dönüştüğü için ağzı sıkıca kapalı plastik kaplarda saklanmaktadır [75].

İlk olarak yeşil lazerlerde ışık oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Genellikle yüksek performanslı mıknatısların devir daiminde kullanılmaktadır. Böylece rüzgar tribünlerinin ve elektrikle çalışan arabaların motorlarını döndürür çünkü hafiftirler ve manyetik alanları güçlüdür. Bunun dışında demir ve bor ile karıştırıldığında demir mıktanıslardan 12 kat daha güçlü mıknatıslar üretilmektedir ve bu mıknatıslar adından da anlaşılacağı üzere NIB diye adlandırılmaktadır. Bu da kompakt ve hafif diz üstü bilgisayarlar üretilebilmesini sağlamaktadır [76]. Bunun yanında Nd elementi ve okside olmuş hali özel amaçlar için kullanılmak üzere renkli cam yapımında kullanılmaktadır. Çelik alaşımlarının yapılması için kullanılan Mischmetal bileşiğinde %18 oranında Nd bulunmaktadır [77].

Nd oksit halinin fotokatalizör yapımında hammade olarak kullanımı yaygındır. İyonik yarıçapı 0.99Å $Nd^{3+}$ ile doplama işlemi $Nd^{3+}$ iyonunun $TiO_2$'ye kıyasla daha büyük olması ($Ti^{4+}$ = 0.68Å) $Nd^{3+}$'nın $TiO_2$'nin kafes yapısına girerek $Ti^{4+}$ iyonuyla yer değiştirmesini önlemektedir. Ancak $Ti^{4+}$ iyonları kalsinasyon sonucunda oluşan neodyum oksitin kafes yapısına girerek tetrahedral Ti boşluklarını oluşturur. Bu sırada yerel yük düzensizliğini arttırarak daha çok hidroksil iyonunun yüzeye adsorbe olmasını sağlayarak yüzeyin yük dengesini kurmaya çalışır [78]. Bu durum fotokatalitik etkinliği arttırıcı yönde rol oynamaktadır. Nd elementinin yüksek aktivitesi d veya f orbitallerinin yarı dolu olmasıyla açıklanabilir [79].

### 4.1.2 Praseodim (Pr) Elementinin Özellikleri

Praseodim (Pr), f bloğu elementlerinden lantanitler grubuna ait Pr sembolüyle gösterilen atomik numarası 59, atom ağırlığı 140.91 olan, oksidasyon durumunda $2^+$, $3^+$, $4^+$ değerliklerinde olabilen, 930$^o$C'de eriyen, 3250$^o$C'de kaynayan, 6.78g/cm$^3$ yoğunluğa sahip olan nadir toprak geçiş elementlerinden biridir [75].

İlk olarak 1885 yılında minerallere ilgi duyan Avusturyalı Carl Auer von Welsbach adlı baron tarafından izole edilmiş ve bulunmuştur. İki Yunan birleşik sözcüğünden meydana gelmektedir. Prasios yeşil anlamına didymos ikiz anlamına gelmektedir. Pr'yi de cevherden ayırmak için iyon değişim prosesi kullanılarak saflaştırılması gerekmektedir.

Pr saf metal halinde 1931 yılına kadar hazırlanamamıştır. Yumuşak, gümüş-beyaz renke dövülerek kolay şekillendirilebilen bir elementtir. Havada okside olup yeşil renge dönüşmemesi için genellikle ağzı kapalı plastiklerde saklanmaktadır.

Bir çok nadir alkali metallerde olduğu gibi Pr'nin oksit hali projektörler için yüksek şiddete sahip karbon ark lambalarının ve haraketli projektörlerin elektrotlarının yapımında kullanılır. Pr metalinin küçük bir miktarı magnezyum ile karıştırılarak oluşan alaşım daha dayanıklı ve korozyona dayanıklı olur. Bu alaşım otomobil ve uçak parçalarının yapımında kullanılmaktadır. Bunun yanında Mischmetal diye adlandırılan ve %5 oranında Pr içeren alaşım ise çakmakların çakmaktaşı kısmını oluşturur [75].

Bunun yanında praseodim oksitlerin fotokatalizör hammadesi olarak kullanılmasını sağlayan özellikleri de vardır. Öyle ki, $Pr^{3+}$'ün de $Nd^{3+}$ gibi iyonik yarıçapı (1.01Å) $Ti^{4+}$'nin iyonik yarıçapından (0.68Å) büyüktür. Bu nedenle $Nd^{3+}$ iyonunda olduğu gibi $Pr^{3+}$ iyonunda da praseodim oksit kafes yapısında oluşan tetrahedral Ti düzensizliklere yüzeye daha fazla hidroksil iyonlarının tutunmasını sağlayarak oluşan yük düzensizliğini ortadan kaldırmaya çalışır. Böylece daha çok hidroksil radikali oluşarak fotokatalitik etkinlik artar [78].

Pr dopantı $TiO_2$ fotokatalizörüyle sentezlendiğinde $Pr^{3+}$ iyonları elektron yakalayıcı olarak görev alırlar. Böylece süperoksit türlerle reaksiyona girerek $e^-/h^+$ çiftlerinin tekrar birleşmesini engelleyerek fotooksidasyon verimini arttırır. Denklem (4.1)'de oluşabilecek reaksiyon mekanizması gösterilmiştir.

$$Pr^{3+} + O_2{}^- (adsorpsiyon) \rightarrow Pr^{2+} + O_2 (adsorpsiyon) \quad (4.1)$$

Bunun yanında dopant olarak kullanılan Pr konsantrasyonundaki artış anatazdan rutil faza değişim sıcaklığını düşürür ve $PrTiO_3$ bileşiğinin oluşmasına neden olmaktadır [79].

# BÖLÜM 5

# FOTOKATALİTİK DEGRADASYONDA ETKİLİ FAKTÖRLER

Fotokatalitik reaksiyonların degradasyon üzerindeki verimi birçok parametreye bağlıdır. Bazıları fotokatalitik degradasyonu arttırıcı yönde rol oynarken bazıları azaltıcı yönde rol oynamaktadır.

## 5.1 Besleme Akış Hızı

Besleme akış hızı ile birikim zamanı arasında reaksiyon hızını etkileyen ters bir ilişki vardır. Kısacası besleme hızı arttıkça reaksiyon hızı azalmaktadır. Başlangıç besleme hızının yüksek olması her ne kadar kirlilik ile katalizör yüzeyi arasında difüzyon hızını arttırsada ortamda kalma süresi artacağından ve desteklenmemiş katalizörlerin taneciklerinin aglomerleşmesine sebep olacağından kirlilik degradasyon verimini azaltıcı yönde rol oynamaktadır [80].

## 5.2 Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonu

Fotokatalitik reaksiyon çoğunlukla fotokatalizör yüzeyinde gerçekleştiği için reaktanların fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonu, bu reaktanlarla etkileşime girecek fotonların varlığı ve bunlara bağlı olarak ·OH oluşumu prosesin gerçekleşmesi için önem taşımaktadır.

Artan kirlilik konsantrasyonunun ışık huzmelerinin kirlilik çözeltisine dağılımını etkilemektedir. Bu nedenle yüksek başlangıç kirlilik konsantrasyonları ışık huzmelerinin daha derinlere ulaşmasını engellyerek daha az fotonun katalizör yüzeyine ulaşmasını sağlar. Öyle ki, fotokatalitik prosesin gerçekleşmesi için fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan kirlilik miktarı (çözeltide serbest bulunan fotokatalizör değil) önem taşıdığından proses için dezavantaj oluşturmaktadır [81].

## 5.3 Katalizör Miktarı

Hem $TiO_2$ katalizörünün miktarı hem de konsantrasyonu fotokatalitik degradasyon prosesinde önemli rol oynamaktadır. Katalizör miktarındaki artış katalizör yüzeyindeki aktif sitelerde artışa neden olacağı için ·OH artışına neden olur. Fotoreaksiyonun başlangıç hızı çözeltide bulunan katalizör miktarıyla orantılıdır. Yüksek dozlarda katalizör bulanıklığına bağlı olarak UV ışımasının engellenmesi ve katalizörün topaklanması neden olabileceğinden (tanecik-tanecik etkileşimi) degradasyon verimi sınırlıdır. Bu nedenle optimum katalizör miktarı seçilmesi büyük önem taşımaktadır [81]. Optimum katalizör miktarı seçilen her kirlilik modeline ve sentezlenme yöntemine göre çeşitlilik gösterir. Ancak, optimum katalizör miktarı üç önemli koşula bağlıdır. Bunlar fotokatalizörün geometrik yapısı, fotoreaktörün çalışma koşulları ve seçilen lambadır (güç, dalgaboyu). Ayrıca optimum katalizör miktarı başlangıçta degrade olacak kirlilik modelinin konsantrasyonuna göre de değişiklik göstermektedir [82].

## 5.4 Çözelti reaksiyon pH'ı

Oluşacak topaklanmaların boyunu ve fotokatalizör yüzeyinin yük dağılımını etkilediği için pH fotokatalitik reaksiyon için önemli bir yere sahiptir. Atık suların pHları çok çeşitlilik göstermektedir. Bu nedenle fotokatalizörün yüzey yükü ve iyonizasyonu ciddi olarak etkilenmektedir.

Asidik veya alkali ortamlarda $TiO_2$ yüzeyinde ya proton fazlalığı ya da proton eksikliği Denklemler (5.1)'de ve (5.2)'de gösterildiği gibi görünür.

$$TiOH + H^+ \leftrightarrow TiOH^{2+} \quad (5.1)$$

$$TiOH + OH^- \leftrightarrow TiO^- + H_2O \quad (5.2)$$

Öyle ki üretilmiş en iyi $TiO_2$ fotokatalizör çeşidi Degussa P-25'i baz olarak aldığımızda katalizör yüzeyi asidik ortamda (pH < 6.9) pozitif yüklü olarak kalacak, alkali ortamlarda ise (pH > 6.9) yüzey negatif yüklü kalacaktır. Bunun yanında fotokatalizörün negatif yüklü yüzeyi ile hidroksit anyonları arasında aynı yük etkileşiminden dolayı Coulombic itme gerçekleşmektedir. Bu nedenle ·OH radikal üretimi engellenerek fotooksidasyon azalacaktır. $TiO_2$ düşük pH aralıklarında ise daha yüksek oksitleme kapasitesine sahip olmasına rağmen $H^+$ iyon fazlalığı çok düşük pHlarda reaksiyon hızını azaltabilmektedir. Pozitif boşluklar düşük pH değerlerinde temel oksitleyicilerken nötr veya yüksek pH değerlerinde ·OH radikalleri temel

oksitleyici olarak görev alırlar. Çünkü alkali ortamlarda $TiO_2$ yüzeyinde yer alan hidroksit iyonları daha kolay okside olmaktadır. Yarı iletken yüzey, çözücü moleküller, reaktanlar ve fotokatalitik oksidasyon sırasında oluşan yüklü radikaller arasındaki elektrostatik etkileşim çözelti pH'ına bağlıdır [83], [84].

## 5.5 Çözelti Reaksiyon Sıcaklığı

Sıcaklık arttıkça fotokatalitik reaksiyon hızı da artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla boşluk oluşumu artacağından ·OH radikal oluşumunu arttırmaktadır. Ayrıca elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşip birleşmemesi arasında mücadeleye yol açıp ara yüzeydeki oksidasyon hızını arttırıcı yönde rol oynamaktadır. Ancak bu durum organik bileşiklere ve çözünen oksijen miktarıyla ilintili olan adsorplama kapasitesinde azalmaya neden olacaktır.

Fotokatalitik degradasyonun oluşması için en iyi sıcaklık aralığı 20-80$^oC$ arasında değişmektedir. 0$^oC$'ye eşit veya daha düşük sıcaklıklarda yük taşıyıcılar bir araya gelerek organik bileşiklerin adsorpsiyonunu engeller ya da 80$^oC$'den daha yüksek sıcaklıklarda ürünün katalizör yüzeyinden desorpsiyonu ve kirliliğin katalizör yüzeyine ekzotermik adsorpsiyonu oluşacağından sıcaklık proseste sınırlayıcı etken olmaktadır [81].

## 5.6 Çözünmüş Oksijen Miktarı

Çözünmüş oksijen $TiO_2$ fotokatalitik reaksiyonlarında elektron yakalayıcı olarak görev yapar. Kirlilik degradasyonuna bağlı olarak ortamda oksijen varlığının fotodegradasyon hızını engellediği ya da arttırdığı bulunmuştur. Oksijen, $TiO_2$ katalizör yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının olduğu yer farklı bölgeler olduğu için adsorpsiyona etki etmez. Çözünen oksijen miktarı elektron-boşluk çiftinin ayrımını uzatır ve böylece ·OH oluşumunu etkiler. Literatürde saf oksijeninin havadan daha iyi arıttığına dair sonuçlar elde edilmiştir [80].

## 5.7 İyonların Varlığı

Suda doğal olarak oluşan inorganik anyonlar $Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^-$, $CO_3^-$, ve $HCO_3^-$ boşluk ve hidroksil yakalayıcısı olarak rol alırlar. Bunun sonucunda inorganik anyon radikalleri ($NO_3$·, $CO_3$·- v.b.) oluştururlar. Bu oluşan anyonik radikallerin oksitleme kapasiteleri düşünüldüğünde boşluk ve ·OH radikalleri kadar reaktif değillerdir. Bu nedenle,

inorganik iyonların katalizör yüzeyine tutunmaları nedeniyle fotokatalitik degradasyon veriminde azalmalar gözlenmektedir [85].

## 5.8 Işığın Dalgaboyu

En çok kullanılan fotokatalizörlerden $TiO_2$ görünür ışığın altındaki dalgaboylarında ışımayı absorbe eder. Bu nedenle yakın UV ışığına gerek duyulmaktadır. Genellikle kullanılan UV ışık kaynakları UV-A için $\lambda_{maks}$ 355-365 nm arasında veya UV-C için $\lambda_{maks}$ 254 nm dalgaboyları arasında değişen yapay lambalardan oluşmaktadır. Bunun nedeni yapay ışık kaynaklarının daha fazla foton akısına sahip olmasıdır [85].

## 5.9 UV Işık Şiddeti

Fotokatalizin başlaması ve fotokimyasal reaksiyon sonucunda elektron-boşluk oluşumu ışık şiddetiyle oldukça etkilenmektedir. UV ışık şiddeti UV lambalarının mesafesi değiştikçe değişmektedir. Fotokatalitik reaksiyon hızı fotokatalizörün radyasyonu absorplamasıyla ilintilidir. Ancak reaksiyon mekanizması ışığın doğası ve formuyla değişiklik göstermemektedir. UV radyasyonu katalizör tarafından ne kadar foton absorbe olacağını belirlemektedir. UV şiddeti arttırıldıkça katalizör daha fazla foton yakalayacağı için elektron-boşluk oluşumu arttırarak daha fazla hidroksil radikalini oluşturacaktır. Buna bağlı olarak da giderim verimi artacaktır. Işık şiddetinin fotokatalitik reaksiyon kinetiği üzerine etkileri dört şekilde karakterize edilebilir. İlk durumda ışık şiddeti 0-20 $mW/cm^2$ arasında düşük seyrettiğinde reaksiyon hızı ışık şiddetiyle doğru orantılı olacak şekilde artar (birinci dereceden) ve bu durum elektron-boşluk oluşumunun ana mekanizma olduğunu ve elektron-boşluk çiftinin bir araya gelmesinin ihmal edilebilecek kadar küçük olduğunu göstermektedir. İkinci durumda ışık şiddeti yaklaşık 25 $mW/cm^2$ civarına ayarlandığında reaksiyon hızı ışık şiddetinin yarısı olacak şekilde ilerler, çünkü elektron-boşluk çiftinin ayrımı birleşmeleriyle rekabet göstermekte ve böylece reaksiyon hızını etkilemektedir. Üçüncü durumda ışık şiddeti yüksek olduğunda reaksiyon hızı ışık şiddetinden bağımsız olarak gerçekleşmektedir. Son durumda ise ışık şiddeti daha da arttırıldığında katalizör yüzeyinden oksijene elektron transferiyle eksi yüklü oksijen radikalini oluşturur. $O_2^{\cdot -}$ burada özellikle daha büyük fotokatalizör taneciklerinin ve aglomerlerinin olduğu durumlarda hız sınırlayıcı olarak rol alır [83].

## 5.10 UV Işıma Süresi

Fotokatalitik reaksiyon çoğunlukla birinci dereceden yürüdüğü için ışıma süresi arttırıldıkça reaksiyon hızı düşer ve reaktanlar ile oluşan ara ürünler arasında mücadele oluşabilir. Belli bir süre sonunda boya degradasyon hızının yavaşlaması kısa zincirli alifatik bileşiklerin ·OH radikalleriyle etkileşime girmesinin zorlaşmasından ve güçlü ara ürünlerin katalizörün aktif yüzeyini bloke etmesinden kaynaklanmaktadır [80].

## 5.11 Hava Akış Hızı

Hava akış hızının kirliliklerin arıtılması üzerinde belli bir aralıkta olumlu etkileri vardır. Böylece, $TiO_2$ katalizörü ile kirlilik arasındaki karışım artacak ve daha yüksek kütle transfer hızına neden olacaktır. Daha hızlı hava akışı gerçekleştirildiğinde oluşan baloncuklar oksijen içerdiğinden elektron-boşluk çiftinin birbirinden uzun süre ayrı kalmasına neden olacaktır. Ancak akış hızı daha büyük baloncuklar oluşturduğunda UV ışığının fotokatalizör tarafından tutulması engellenebilmektedir. Bu nedenle optimum hava akışının sağlanması önem taşımaktadır [80].

## 5.12 Oksidasyon Ajanları / Elektron Yakalayıcıları

Enerji israfına yol açtığı için elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşmesi $TiO_2$ fotokatalizörünün uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Uygun elektron verici veya yakalayıcının yokluğunda tekrar birleşme kaçınılmazdır. Öyle ki bu durum kuantum verimini sınırlandırmaktadır. Genellikle heterojen fotokatalitik reaksiyonlarda moleküler oksijen elektron yakalayıcı olarak kullanılmaktadır. Ancak dışarıdan oksidasyon ajanları / elektron yakalacıları eklendiğinde organik kirliliklerin fotokatalitik degradasyonları (1) iletkenlik bandındaki elektronları tuttuğu için elektron-boşluk çiftinin birleşmesini engeller, (2) ·OH radikal konsantrasyonunu ve ara ürünlerin oksidasyon hızını arttırır, (3) daha fazla OH radikali ve diğer oksitleme kapasitesine sahip türler oluşturduğu için ara ürünlerin degradasyon verimini hızlandırır. Oksidasyon ajanları arasında $H_2O_2$, $KBrO_3$ ve $(NH_4)_2S_2O_8$ yer almaktadır [83].

## 5.13 Kalsinasyon Sıcaklığı

$TiO_2$ kristallerinin yapısı ve boyutu kalsinasyon sıcaklığına önemli ölçüde bağlıdır.$TiO_2$ jellerinin yüksek sıcaklıklarda termal işlem görmesi $TiO_2$'nin termadinamik stabil faz olan anatazdan daha stabil ve yoğun rutil fazına dönüşmesini sağlar. Isıyla işlem

görmesi sırasında dehidrasyon prosesinin oluşması kristallerin orijinal tanecik boyutundan daha büyük boyuta sahip olmasına yol açar. Nanokristal yapılı $TiO_2$ sol-jel, solvotermal, hidrotermal ve elektrokimyasal sentez yöntemleriyle elde edilebilir [83].

## 5.14 Doplama ve Kompozit Yarıiletkenler

Fotokatalitik aktivitenin düşük olmasının nedeni elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşmesidir. $TiO_2$ kafes yapısında oluşan yapısal bozukluklar tekrar birleşim yeri olan tuzak alanları oluşturarak elektron ve boşluk miktarlarında kayba neden olur. $TiO_2$ fotokatalizörünün verimini arttırmak ve onu görünür ışık altında etkin kılmak için katalizör belli başlı geçiş metalleriyle, ametallerle, ve iyonik bileşiklerle doplanır. Doplanan iyonlar aynı zamanda elektron yakalayıcı olarak görev aldıkları için elektron-boşluk çiftinin tekrar bir araya gelmesini engellerler. Doplamanın fotokatalitik etkinlik üzerindeki etkisi doplama ajanının türü ve kompozisyonu, hazırlanma yöntemi, başlangıç kirlilik konsantrasyonu ve yapısı, ve katalizörün fiziksel-kimyasal özelliklerine bağlıdır [83].

## 5.15 Reaktör Tasarımı

Fotoreaktörler iki ana gruba ayrılabilirler: (a) sabit tabanlı fotoreaktörler, (b) çamur kesikli fotoreaktörler. Her iki yapılandırmanın da avantajları ve dezavantajları vardır. Taşıyıcı materyal üzerine sabitlenmiş katalizör (cam, kuartz, sünger taşı, paslanmaz çelik, titanyum metal, zeolitler vb.) fotokatalitik aktif yüzeyi indirgeyerek fotokatalitik etkinliği azaltabilir. Bu reaktörler yüzey alanı hacim oranının düşüklüğüne göre karakterize edilirler ve reaksiyon ortamında verimdeki düşüşleri absorpsiyon ve ışık dağılımının etkilerinden kaynaklanmaktadır. Sabit tabanlı reaktörlerle karşılaştırıldığında süspansiyon halindeki katalizörden elde edilen verim daha yüksek olmasına rağmen toksik etkiler giderildikten sonra katalizör tanelerinin sudan ayrıştırılması gerekmektedir. Bu nedenle kullanılacak reaktör ışıma etkilerinin bütün katalizör yüzeyine ulaşacağı, gelen ışık etkilerinin her yerde aynı kalacağı ve engellenmeyeceği şekilde tasarlanmalıdır [85].

# BÖLÜM 6

# KİNETİK

## 6.1 Fotodegradasyon Kinetiği

Reaksiyonda gerçekleşen aşamaların oluşum hızının, reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin konsantrasyon değişimleri reaksiyon kinetiğiyle açıklanır. Işık varlığında gerçekleşen kinetik reaksiyonlar için ise fotodegradasyon kinetiği kullanılır.

Reaksiyon hızı ölçülürken reaksiyona giren ve çıkan maddelerden konsantrasyon farkı en kolay saptanabilenlerden biri seçilir [86]. Kimyasal reaksiyonda hız reaksiyona giren maddelerin veya reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin molar değişimi ile orantılı olarak gerçekleşir. Kimyasal reaksiyonlarda atomlar birbirleriyle çarpışarak bir veya birden fazla ürün oluşturmaktadır.

Bir reaksiyonun hızı reaksiyona giren maddelerin nitelikleri, sıcaklık ve reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarıyla birlikte değişiklik göstermektedir.

Heterojen reaksiyonlarda, reaksiyoun gerçekleşeceği yüzey önemli rol oynadığı için belli sıcaklıktaki reaksiyon hızı reaktanların basıncına, derişimine, yüzeyin büyüklüğüne ve yüzeyin durumuna bağlıdır [87].

### 6.1.1 Sıfırıncı Dereceden Reaksiyonlar

Sıfırıncı dereceden reaksiyonlarda reaksiyona hızı reaksiyona giren reaktanların konsantrasyonundan bağımsız olarak gerçekleşir. Bu türdeki reaksiyonlar katalizörler üzerinden gerçekleşir ve reaksiyonun gerçekleşmesini sınırlandırıcı etken örneğin çözünürlük veya bazı fotokimyasal reaksiyonlarda ışığın soğurulması gibi etkenlerden

kaynaklanmaktadır. Bu durumda süspansiyon halindeki bir çözeltide sadece çözünen miktarda madde reaksiyona girerek bozunmaktadır (Denklem 6.1).

$$A_{katı} \rightarrow A_{çözelti} \overset{k}{\rightarrow} B \tag{6.1}$$

Sıfırıncı dereceden reaksiyonlar genellikle ilaçların bozulma koşullarını belirlemek ve içeriklerindeki etkin maddelerin salınım sürelerini incelemek amaçlı kullanılmaktadır. Öyle ki, çözeltideki ilaç miktarı çözünmeye devam ettikçe çözeltinin ilaç konsantrasyonu katı halde bulunan ilaç bitip çözeltiye geçene kadar devam etmektedir. İlacın toplam konsantrasyonu ile bozunma reaksiyonu arasında bir ilişki yoktur. Bozunma reaksiyonu sadece çözeltiye geçen miktara bağlıdır. Bu reaksiyonun hız eşitliği Denklem (6.2) ile gösterilmektedir.

$$-\frac{dA}{dt} = k\left[A_{çözelti}\right] = k_0 \tag{6.2}$$

İlaç bitene kadar çözeltideki çözünen madde derişimi $\left[A_{çözelti}\right]$ ve bozunma hızı sabittir.

#### 6.1.1.1 Sıfırıncı Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi

Reaksiyona giren maddenin konsantrasyonu 1 iken bu maddenin konsantrasyonunun değişme hızına hız sabiti denilmektedir [87].

Sıfırıncı dereceden reaksiyonlarda hız ve hız değişmezi birbirine eşittir. Denklemler (6.3) – (6.6) arasında sıfırıncı dereceden hız sabitinin çıkarımı adım adım gösterilmiştir [83].

$$\int_{A_0}^{A_t} dA = -k_0 \int_0^t dt \tag{6.3}$$

$$A_t - A_0 = -k_0(t - 0) \tag{6.4}$$

$$A_t = A_0 - k_0 t \tag{6.5}$$

Sıfırıncı dereceden hız sabiti: $k_0 = \frac{A_0 - A_t}{t}$ (6.6)

### 6.1.2 Birinci Dereceden Reaksiyonlar

Sabit koşullarda (sıcaklık, basınç v.b.) bir reaksiyonun hızı reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları ile orantılıdır.

Birinci dereceden reaksiyonlarda reaksiyon hızı reaktanlardan birinin konsantrasyonuna bağlıdır (a=1, b=0, c=0). Reaksiyon hız çıkarımı Denklemler (6.7) – (6.10) arasında gösterilmiştir [83].

$$aA + bB + cC \rightarrow \text{Ürünler} \tag{6.7}$$

$$V = k_1[A]^a[B]^b[C]^c \tag{6.8}$$

Reaksiyon derecesi: $n = a + b + c$ (6.9)

$$V = k_1[A]^1[B]^0[C]^0 \tag{6.10}$$

Eğer sadece bir reaktan reaksiyon giriyorsa bu eşitlik Denklem (6.11)'e dönüşür.

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} B \tag{6.11}$$

Reaksiyon eşitliği ise Denklem (6.12) ile gösterilmektedir.

$$V = \frac{dA}{dt} = -k_1[A] \tag{6.12}$$

Birinci dereceden reaksiyonların fotokatalitik reaksiyonlara uyarlanmasıyla ortaya çıkan Langmuir-Hinshelwood kinetiği heterojen fotokatalitik proseslerin açıklanmasında en çok kullanılan mekanizmadır. Langmuir – Hinshelwood eşitliği Denklem (6.13)'te gösterilmiştir.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1+KC} \tag{6.13}$$

Denklem (6.13)'te $r$ reaktanın oksidasyon hızını, $k_r$ reaksiyonun hız sabitini, $K$ reaktanın yarı iletken yüzeyine adsorpsiyondan kaynaklanan adsorpsiyon katsayısını belirtirken, $C$ $t$ zamanındaki konsantrasyon miktarını gösterir. Denklem (6.13)'te r başlangıç konsantrasyonuna bağlı $(r_0)$ başlangıç reaksiyon hızı $(C_0)$ Denklem (6.14), veya karanlık deneylerinin sonucunda çözeltideki boya denge konsantrasyonu $(C_e)$ Denklem (6.15) olarak da gösterilebilinir.

$$r_0 = \frac{k_r KC_0}{1+KC_0} \tag{6.14}$$

$$r_0 = \frac{k_r KC_e}{1+KC_e} \tag{6.15}$$

Bu denklemin lineerleştirilmesiyle ise Denklem (6.16) elde edilir.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r KC_0} \tag{6.16}$$

Araştırmacıların çoğu KC ≪ 1 olduğu zamanlarda Langmuir-Hinshelwood denklemini birinci dereceden mekanizmalara uygulamışlardır. $k_r$ ve $K$ sabitleri integral yoluyla hesaplanabilmektedirler. Bu durumda $t = 0$ anında $C = C_0$ olur ve $t = t$ anında ise $C = C$ olacak şekilde sınırlar belirlenir. Böylece Denklem (6.17)' ye dönüşür.

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K(C_0 - C) = k_r K t \tag{6.17}$$

KC ≪ 1 olduğu için de Denklem (6.13) önce Denklem (6.18)'e sonra Denklem (6.19)' a dönüşür.

$$\boldsymbol{r = k_r KC} \tag{6.18}$$

$$-ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{gözlenlenen} t \quad \text{veya} \quad C = C_0 exp\left(-k_{gözlenlenen} t\right) \tag{6.19}$$

ln(C/$C_0$)' a karşı zaman grafiği lineerdir. Bu lineer denklem üzerinden elde edilen eğim birinci dereceden hız sabiti olan $k_{gözlemlenen}$'e eşittir. Langmuir - Hinshelwood modeli başlangıç çözünen konsantrasyonun etkisiyle gözlemlenen reaksiyon hızını belirlemek için kullanılmıştır [88], [89].

### 6.1.2.1 Birinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi

Birinci dereceden reaksiyonlarda sabit koşullarda bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarıyla orantılıdır. Denklemler (6.20) – (6.25) arasında birinci dereceden hız sabitinin çıkarımı adım adım gösterilmiştir [86].

$A \overset{k_1}{\rightarrow} B$

$$V = \frac{dA}{dt} = -k_1[A_t] \tag{6.20}$$

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{dA}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt \tag{6.21}$$

$$lnA_t - lnA_0 = -k_1(t - 0) \tag{6.22}$$

$$lnA_t = lnA_0 - k_1 t \tag{6.23}$$

$$A_t = A_0 e^{-k_1 t} \tag{6.24}$$

Birinci dereceden hız sabiti: $k_1 = \frac{lnA_0 - lnA_t}{t}$ (6.25)

Böylece birinci dereceden hız sabitininin fotokatalitik reaksiyonlara uyarlanmasını belirlemek için Denklem (6.19)'dan $-ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ 'ye karşı $t$ grafiği çizildiğinde $k_{gözlemlenen}$ değeri degradasyona uğrayan boyanın hız sabitini verecektir.

### 6.1.3 İkinci Dereceden Reaksiyonlar

İkinci dereceden reaksiyonlarda reaksiyon hızı reaksiyona giren reaktanlardan iki aynı veya iki farklı bileşiğin konsantrasyonuna bağlıdır. Buna göre iki aynı reaktan reaksiyona girdiğinde denklemler (6.26) ile (6.27) veya iki farklı reaktanlar reaksiyona girdiğinde (6.28) ve (6.29) denklemleri ele alınmaktadır [86].

$$2A \rightarrow \text{Ürünler} \tag{6.26}$$

$$V = -\frac{1}{2}\frac{dA}{dt} = -k_2[A]^2 \tag{6.27}$$

$$A + B \rightarrow \text{Ürünler} \tag{6.28}$$

$$V = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = -k'_2[A][B] \tag{6.29}$$

Langmuir – Hinshelwood denklemi ikinci dereceden reaksiyonlara uyarlandığında ise buraya fotokatalitik mekanizmadayı ilerletici etkilerinden dolayı $O_2$ moleküllerinin etkisi de katılmalıdır. Böylece Langmuir-Hinshelwood denklemi Denklem (6.30)'daki halini alır.

$$r = k_2 \frac{K_{O_2}P_{O_2}KC_0}{(1+K_{O_2}P_{O_2})(1+KC_0)} \tag{6.30}$$

Elde edilen deneyler sonucunda havadan aldığı $O_2$'nin kısmi basıncı deney süresince sabit olduğundan dolayı Denklem (6.30) önce Denklem (6.31)'e sonrasında Denklem (6.32)'e dönüşür [87].

$$r = \frac{K_{O_2}P_{O_2}}{1+K_{O_2}P_{O_2}} = sabit = k_c \tag{6.31}$$

$$r = k_c'' \frac{KC_0}{1+KC_0} = k_{gözlemlenen}C_0 \tag{6.32}$$

Denklem (6.32) lineerleştirilirse Denklem (6.33) elde edilir.

$$\frac{1}{k_{gözlemlenen}} = \frac{1}{k_c''K} + \frac{C_0}{k_c''} \tag{6.33}$$

#### 6.1.3.1 İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi

İkinci dereceden reaksiyonlarda ise reaksiyon hızı reaksiyona giren iki aynı veya farklı molekülün konsantrasyonuna bağlıdır. Bu da iki farklı hız sabitinin belirlenmesine neden olmaktadır [86].

Reaksiyona giren iki maddenin başlangıç konsantrasyonları birbirine eşitse Denklemler (6.34) – (6.38):

$2A \xrightarrow{k_2} \text{Ürünler}$

$$V = \frac{dA}{dt} = -k_2[A]^2 \tag{6.34}$$

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{dA}{[A]^2} = -k_2 \int_0^t dt \tag{6.35}$$

$$\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} = k_2(t - 0) \tag{6.36}$$

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_0} + k_2 t \tag{6.37}$$

İkinci dereceden eşit konsantrasyon için hız sabiti: $k_2 = \frac{A_0 - A_t}{t A_0 A_t}$ (6.38)

Reaksiyona giren iki maddenin başlangıç konsantrasyonları birbirinden farklıysa Denklemler (6.39) – (6.41):

$A + B \xrightarrow{k'_2} \text{Ürünler}$

$$V = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = -k'_2[A][B] \tag{6.39}$$

$$ln\left[\frac{B_t}{A_t}\right] = ln\left[\frac{B_0}{A_0}\right] + (B_0 - A_0)k'_2 t \tag{6.40}$$

İkinci dereceden farklı konsantrasyonlar için hız sabiti: $k'_2 = \frac{1}{t(B_0 - A_0)} ln\left[\frac{A_0 B_t}{A_t B_0}\right]$ (6.41)

Böylece ikinci dereceden hız sabitini belirlemek için Denklem (6.33)'den yararlanılarak $1/k_{gözlemlenen}$'e karşı $C_0$ grafiği çizildiğinde $k_c''$ değeri ikinci dereceden degradasyona uğrayan boyanın hız sabitini verecektir [90].

### 6.1.4 Yarı Ömürlerin Belirlenmesi

Reaksiyona giren ve kinetik hesaplamalar için seçilen maddelerden birinin başlangıç konsantrasyonunun yarıya inmesi için geçer süre olarak tanımlanmaktadır. Sıfırıncı dereceden reaksiyonlarda reaksiyon süresince yarı ömür değişiklik göstermektedir (Denklem (6.42)).

$$t_{1/2} = \frac{(A_0 - 0.5A_0)}{k_0} \tag{6.42}$$

Bu nedenle ikinci yarı ömür hesaplamalarının da yapılması gerekmektedir. (6.43)'te gösterilen ikinci yarı ömür reaksiyona giren reaktanlardan birinin konsantrasyonu yarıya indikten sonra o konsantrasyonun tekrar yarıya inmesi için geçen süredir.

$$t'_{1/2} = \frac{0.5A_0 - 0.25A_0}{k_0} = \frac{A_0}{4k_0} \tag{6.43}$$

Birinci dereceden reaksiyonlarda yarı ömür başlangıç konsantrasyonundan farklılık göstermektedir [85]. Eşitlik (6.44) birinci dereceden yarı-ömür hesaplamaları için kullanılmaktadır.

$$t_{1/2} = \frac{ln\left[\frac{A_0}{A_t}\right]}{k_1} = \frac{ln\left(\frac{A_0}{0.5A_0}\right)}{k_1} = \frac{ln2}{k_1} \tag{6.44}$$

(6.45) eşitliği ikinci dereceden reaksiyonların eşit konsantrasyonlara sahip reaktanlar için ve (6.46) ile (6.47) eşitlikleri ise farklı konsantrasyonlara sahip reaktanların yarı-ömür hesaplamaları için kullanılmaktadır [86].

$$t_{1/2} = \frac{A_0 - 0.5A_0}{k_2 A_0 0.5A_0} = \frac{1}{A_0 k_2} \tag{6.45}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2(B_0 - A_0)} ln\left[\frac{A_0(B_0 - 0.5A_0)}{0.5A_0 B_0}\right] \tag{6.46}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'_2(A_0 B_0)} ln\left[\frac{2B_0 - A_0}{B_0}\right] \tag{6.47}$$

## 6.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorplayıcı, adsorplanan miktarları ve sıcaklıklar sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu duruma bağlı olarak gaz fazı ve çözelti ile basınç ve sıcaklık arasındaki bağlantıyı gösteren denklemlere adsorpsiyon izotermleri denilmektedir. Bu

izotermlerden bizim deneylerimiz için yararlandığımız Brunaur—Emmett-Teller (BET)'tir.

### 6.2.1 Brunaur-Emmett-Teller (BET) Modeli

Brunaur, Emmett ve Teller (BET) gaz adsorpsiyonunu altı farklı gaz olan $N_2$, Ar, $O_2$, $CO_2$ ve $C_4H_{10}$'un kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı hesaplaması için kullanmıştır.

BET izotermleri birbirinden farklı üç durum için S şeklinde bulunmuştur. Bu izotermler basınç düşük olduğunda basınç ekseninde konkav, basınç yüksek olduğunda konveks ve ortalama basınçlarda ise doğrusala yakındır. Yüzey alanı A ve B noktasında bulunan adsorplanan miktardan hesaplanır. B noktası tek tabaka durumundan çok tabakaya geçişin ilk gözlenlendiği noktadır. Bu modelde Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modeli genişletilmiştir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen izotermin $P/P_o$ bağıl denge basıncında adsorplanan gaza bağlı denklem (6.48)'de verilmiştir:

$$\frac{P}{V(P_o-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_o} \tag{6.48}$$

Burada c sabiti ise (6.49)'da gösterilmiştir.

$$c = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT} \tag{6.49}$$

$P/P_o$'a karşı $P/V(P_o-P)$ grafiği çizilirse doğrusal bir grafik elde edilir. Bu grafikte $(c-1)/V_m c$ doğrunun eğimini $1/V_m c$ ise doğrunun kesim noktasını verir.

Bu izoterm kritik sıcaklığın altında bulunan buharlara uygulanırken gazlara uygulanamaz. Burada etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleridir ve kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon gerçekleşir [91], [92].

# BÖLÜM 7

# DENEYSEL ÇALIŞMA

## 7.1 Kullanılan Kimyasallar

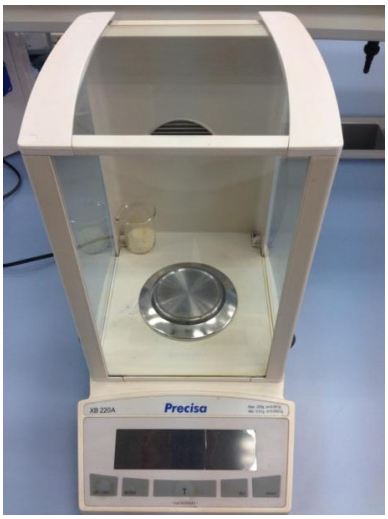
%25 $TiO_2$-Montmorillonit / UV, %1 Nd %25 $TiO_2$-Montmorillonit / UV ve %1 Pr %25 $TiO_2$-Montmorillonit deneylerinde Alptekin Boya ve Kimyevi Maddeler A.Ş.'den temin edilen ve ticari adı Acryla Golden Yellow GL olan Basic Yellow 28 (BY 28) kullanılmıştır. BY 28 azometin boyası (-CH=N-) veya hidrazon boyası (=N-N(H,R)-) olarak da bilinmektedir [93]. Kompleks azo-boya yapısından dolayı suda çözünmeyen BY 28 sulfonat ($SO_4$) grubuna sahip olmasından dolayı [94] suda çözünebilen katyonik yapılı azo boyar maddedir.

Fotokatalizör olarak kullanılan $TiO_2$ laboratuar koşullarında sentezlenmiştir. $TiO_2$'yi doplamak için kullanılan neodimyum (III) nitrat heksahidrat %99.9 iz metal bazlı ve praseodim (III) nitrat heksahidrat %99.9 iz metal bazlı kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

## 7.2 Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler

### 7.2.1 Hassas Terazi

Kimyasalları ölçmek için kullanılan hassas terazi (Şekil 7.1) Ohaus marka AS 200 modeldir. 0.01 – 200 g arasındaki ağırlıklarda ölçüm yapabilmektedir.




Şekil 7.1 Hassas Terazi

### 7.2.2 Etüv

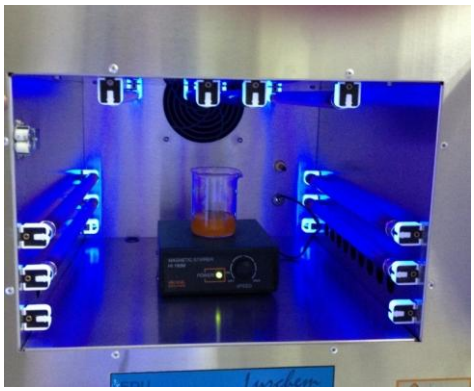
Gerek cam ekipmanın kurutulmasında gerekse sentez sırasında kullanılan etüv Binder marka TS 6073'e uygun bir cihazdır (Şekil 7.2).




Şekil 7.2 Kullanılan etüv

### 7.2.3 Fotoreaktör

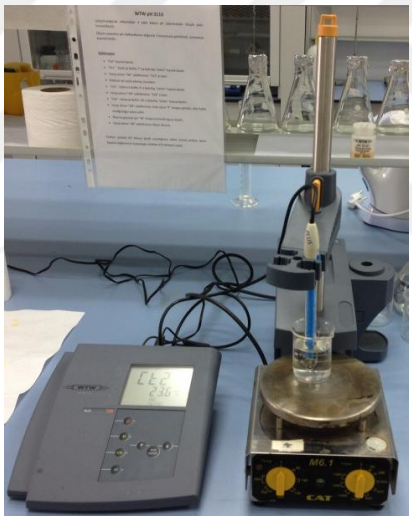
Fotokatalitik reaksiyonun gerçekleştiği reaktör süreksiz tip bir fotoreaktör olan, Luzchem fotoreaktör sistemine göre tasarlanmıştır (Şekil 7.3). Reaktörün içinde her biri 8W'lık 365 nm dalga boyunda ışık yayan 8 adet UVA-W siyah ışık floresan lamba bulunmaktadır. 365 nm doğal (güneş) ışık kaynağına en yakın UVA lambalardandır.



Şekil 7.3 Deneylerin gerçekleştiği kesikli reaktör

### 7.2.4 pH Metre

Deneyler sonucunda oluşan çözelti katalizör arasındaki asit-baz yüzey uyumsuzluğunu gidermek için kullanılmıştır. Bu ölçümler WTW model pH metre ile yapılmıştır (Şekil 7.4



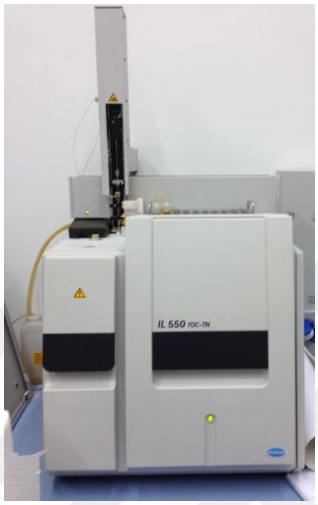
Şekil 7.4 pH metre

### 7.2.5 Toplam Organik Karbon (TOC) Miktarı Tayin Cihazı

Toplam organik karbon bir birleşikte bulunan karbon miktarı anlamına gelmektedir. Bu ölçüm için Hach Lange IL TOC – TN cihazı kullanılmaktadır (Şekil 7.5). Cihazdaki iğne önce hidroklorik asite sonrasında sırasıyla vialler içindeki numunelere daldırılarak içerisindeki inorganik karbon uçurulur. Sonrasında iğne ucuyla alınan 200µL'lik numune cihaza aktarılarak 950$^{o}$C'de termokatalitik yüksek sıcaklık oksidasyonu sayesinde özel katalizör yardımıyla (platiunyum (Pt) ya da seryum (IV) oksit ($CeO_2$)) oksidasyona uğrar. Yakma sonucunda ortaya çıkan karbondioksit ($CO_2$), NDIR

sensörüne iletilir. $CO_2$ konsantrasyonuyla sinyaller sonucunda pik grafiği elde edilir. Bu grafiğin alanı ölçülen karbon ve azot konsantrasyonuyla orantılıdır.

TOC için bu cihaz 0.05-30,000 mg/L aralığında ve TN için 0.1-100 mg/L aralığında ölçüm yapabilmektedir. Ayrıca 20 mL'ye kadar şırıngayla numune çekebilmektedir. TOC NDIR adlı 4 odalı dedektörlerle, TN ise kemiluminesans (CLD) ve elektrokimyasal (ECD) dedektörlerle belirlenmektedir [95].




Şekil 7.5 TOC – TN analiz cihazı

### 7.2.6 UV-vis Spektrofotometresi

Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnek yüzeyden geçtikten veya yansıtıldıktan sonra ışık şiddetinin azalma miktarının ölçümesi amacıyla kullanılmaktadır. Işık şiddetindeki bu azalma absorplanmanın arttığını göstermektedir. Seçilen ışık bölgesi moleküllerin farklı dalgaboylarında absorplamalarından kaynaklanmaktadır. Genellikle çözeltideki moleküller için veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır [96]. Bu ışık bölgelerinden elektronik spektrum 100-700 nm aralığını, vakum UV 100-200 nm aralığını, UV 200-400 nm aralığını ve 400-700 nm arası yakın UV aralığını kapsamaktadır [95].

Spektrofotometre tek veya çift ışık yollu spektrofotometre diye adlandırılan ışık kaynağı, dalgaboyu seçicisi (monokromatör), dedektör ve dedektörden elektrik sinyaline çevrilen kaydedici veya galvanometre yardımıyla bilgisayara aktarılır [96].

Işık oluşturmak için döteryum ($D_2$), tungsten (W), hidrojen ($H_2$), ksenon (Xe), civa buhar lambası (Hg) gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede (320-3000 nm) ışık yayar. UV bölgesinde en çok $H_2$ ve $D_2$

deşarj lambaları kullanılır ve bu lambaların yaydığı ışık 180-380 nm dalgaboyu arasında değişmektedir. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü $D_2$ deşarj lambasının yaydığı ışık şiddeti $H_2$ lambasında daha fazladır. Xe ark lambası ise 150-700 nm arasındaki dalgaboylarında kullanılabilinecek şiddetli ve sürekli bir ışık kaynağıdır. Civa buhar lambası ise her iki bölgede de ışıma yapabilen bir ışık kaynağıdır. UV bölgesinde en uygun ışık kaynağı $H_2$ deşarj tüpü ve görünür bölgede tungsten lambasıdır [97].

Biz deneyler için 190-1100 nm dalgaboyu aralığına sahip PelkinElmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometresi Şekil 7.6'da gösterildiği üzere kullanılmıştır.



Şekil 7.6 UV-vis Spektrofotometresi

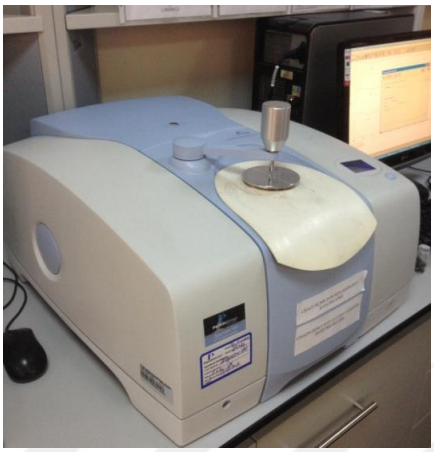
### 7.2.7 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FT-IR)

FT-IR cihazı organik bileşiklerin tanımlanması, içerdiği bileşik miktarı ve kalitesinin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Optik izomere sahip moleküler dışındaki bütün bileşikler farklı IR spektrumlarına sahiptirler. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alan 4000-450 $cm^{-1}$ dalgaboyunu kapsamaktadır. IR ışınları molekülün titerşim hareketine bağlı olarak soğurulmaktadır. Işıma şiddeti zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir. Böylece moleküllerin bağ karekterizasyonu yapılarak katı, sıvı ve gaz halinde bulunan organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik halkalı mı yoksa alifatik halkaya mı sahip olduğu belirlenmektedir. IR spektrometresi de UV-vis spektrofotometresi gibi ışık kaynağı, monokromatör ve alıcıdan meydana gelmektedir.

Kaynaktan çıkan ışının yarısı referanstan geçerken diğer yarısı da örnekten geçer. Monokromatörden geçen ışın dalgaboylarına ayrıldıktan sonra dedektör üzerine düşer. Böylece elektrik sinyaline çevrilmiş olur. Çözelti hazırlamanın zor olduğu bileşikler için ATR yöntemi kullanılırken zor olmayan bileşikler için pelletleme yöntemi tercih edilir.

Pellet yönteminde KBr ile katı çözelti belli oranda karışıtırılır. KBr kullanılmasının nedeni ışığa karşı inert bir çözelti olmasından kaynaklanmaktadır [98].

Deneyler sırasında Şekil 7.7'de gösterilen PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır.



Şekil 7.7 FT-IR

## 7.3 Yöntem

Fotokatalizörleri elde etmek için asit sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Adının asit sol-jel olmasının nedeni sentez sırasında kullanılan katalizörün asidik yapıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Sol-jel yöntemi, nanokristal yapılı metalik oksit maddelerin elde edilmesi için ucuz, kolay işlenebilir, ve ortam koşullarında uygulanabilir başarılı proseslerden bir tanesidir [99]. Ayrıca metod sayesinde çözeltide homojenlik, konsantrasyonu yüksek miktarda doplama ajanlarının entegresi, ve stokiometrik kontrol sağlanmaktadır [100]. Genellikle sol- jel yönteminde hidroliz ve polimerleşme tepkimeleri sonucunda kolloid yapılı süspansiyon veya sol yapısını oluşturur. Polimerizasyon işleminin tamamlanması ve solventin uçurulması sonucunda sol katı jel fazına dönüşür. Islak haldeki bu jel sonrasında kurutma işleminden geçirilerek nanokristal yapıya dönüştürülür. Sentezlediğimiz sol-jel yöntemimizde ise nanokristal yapılı metal organik olan tetra n-butil titanat başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [101].

### 7.3.1 Adsorpsiyon

Fotokatalitik etkinlik organik substratların iyi bir şekilde fotokatalizör yüzeyine adsorbe olup arayüzeyde yük transferini gerçekleştirmeleriyle olmaktadır. Arayüzey yük

transferi ancak verici ya da alıcı ortamın fotokatalitik reaksiyon gerçekleşmeden önce yüzeye adsorbe olmasıyla gerçekleşmektedir. Bu nedenle substratların öncelikle adsorbe olması gerekmektedir ve adsorbe olmuş madde miktarı fotokatalitik degradasyon verimini arttırmak için oldukça önem taşımaktadır [102], [73].

Adsorpsiyon çalışmaları 100 ppm BY 28 giriş konsantrasyonu ve 1.00, 1.25, 1.50, 2.00, 2.50, ve 3.00 g/L katalizör miktarları için fotokatalitik reaktör kullanılarak karanlıkta 15, 25, 35, 45 ve 60 dak seçilerek optimum adsorpsiyon süresi Nd ve Pr dopantlı fotokatalizörler için ayrı ayrı belirlenmiştir.

### 7.3.2 Fotokatalitik Bozunma

Adsorpsiyonda belirlenen optimum karanlıkta karıştırma süresi baz alınarak ayrı ayrı dopantlar kullanılarak hazırlanan fotokatalizörlü çözeltiler reaktörde 1,2, 3, 5, 7, 10 ve 15 sa boyunca ışımaya maruz bırakılmıştır. Fotokatalitik bozunma deneyleri için 85, 100, 125 ppm giriş kirlilik konsantrasyonları kullanılmıştır. 150 ppm'den daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında gereken fotokatalizör miktarı artacağından ve bu da maliyet artışı getireceğinden daha yüksek konsantrasyonlar üzerinde durulmamıştır.

Reaktör içerisindeki çözeltinin dikine konulan lambalara uzaklığı 12.2 cm ve enine yerleştirilen lambalara uzaklığı 12.7 cm olarak ölçülmüştür.

### 7.3.3 pH Denemeleri

%1 Nd ve %1 Pr doplu %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörlerinin her iki pH karşılaştırma deneyleri 100ppm'lik BY(28) katyonik azo boyar madde üzerinden gerçekleştirilmiştir. 250mL'lik balon jojede sulu çözeltisi hazırlanan BY 28'in ilk ölçüm pH değeri 5.30 olarak ölçüldüğü için seçilen pH değerleri sırasıyla 4.50, 6.50, 7.50, ve 9.50'dir. Bunun yanında çevresel ve ekonomik nedenlerden ötürü atık su çalışması yapıldığı için pH 4-10 arasında belirlenmiştir [47].

%1 Nd doplu fotokatalizör için kirlilik modeli 15 dak karanlıkta karıştırma ve 30, 60, 90 ve 120 dakkikalarda UV-A ışıma sürelerine maruz bırakılmıştır. %1 Pr doplu fotokatalizör ise %1 Nd doplu fotokatalizörüne göre daha hızlı reaksiyona girdiği için sadece 15 dak karanlıta karıştırma ve 35 dak UV-A ışığına maruz bırakılmıştır. pH ayarlamaları için seyreltik NaOH ve $HNO_3$ kullanılmıştır.

# BÖLÜM 8

# BULGULAR VE TARTIŞMA

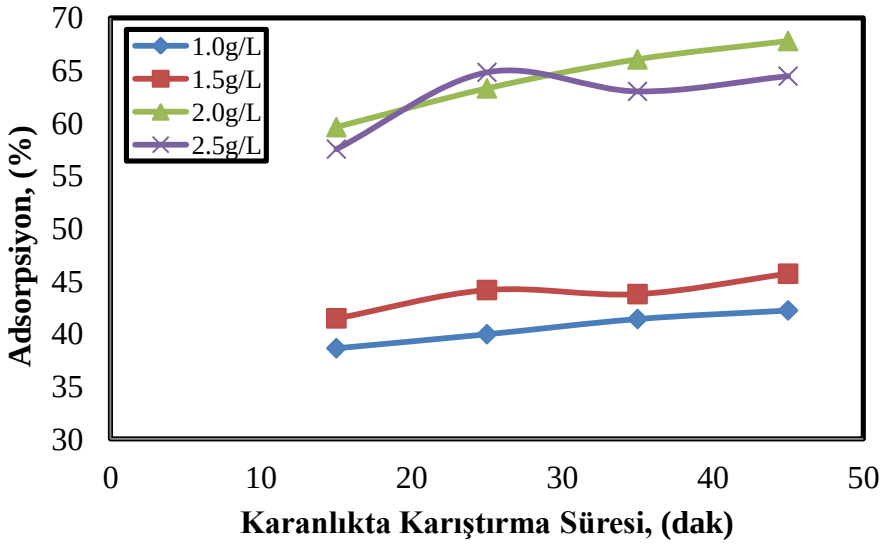
## 8.1 %1 Nd ve %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Optimizasyon Deneyleri

İki farklı geçiş metali ile doplanmış kompozit fotokatalizörde adsorpsiyon ve oksidasyon denemeleri 25 mL reaktör içinde 100 ppm BY 28 model boya başlangıç konsantrasyonu seçilerek gerçekleştirilmiştir.

### 8.1.1 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT Adsorpsiyon Deneyleri

%1 Nd doplu fotokatalizörün adsorpsiyon denemeleri için katalizör miktarı olarak 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, ve 3.0 g/L aralığı incelenmiştir. Optimum adsorpsiyon süresini belirlemek amacıyla 15, 25, 35, ve 45 dak seçilerek çalışılmıştır.

Doplama ajanı olarak kullanılan Nd'nin degradasyon verimi üzerindeki etkisi incelenirken, öncelikle katalizör miktarının üzerindeki etkisi belirlenmiştir. %1 Nd doplu %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü kullanarak karanlıkta karıştırma süresinin katalizör miktarıyla değişimi ve adsorpsiyon verimine etkisi Şekil 8.1'de gösterilmiştir. Bu grafiğe göre 15dak karanlıkta karıştırma sonucunda katalizör miktarı 1.0 g/L'den 2.5 g/L'ye çıkartıldığında adsorpsiyon verimlerinde sırasıyla %38.61, %41.45, %51.48, ve % 57.52'lik bir artış gerçekleşmiştir. Zhang vd. [103] yaptıkları çalışmada belirtildiği gibi nadir toprak elementleri grubuna ait olan Nd elementinin kristal boyutunu azalttığı için yüzey alanını arttırıcı özelliği bulunduğu ve buna bağlı olarak da adsorpsiyonda önemli bir yere sahip olduğu belirtilmiştir.




Şekil 8.1 Nd doplu fotokatalizörün karanlıkta karıştırma süresinin adsorpsiyon verimine etkisi

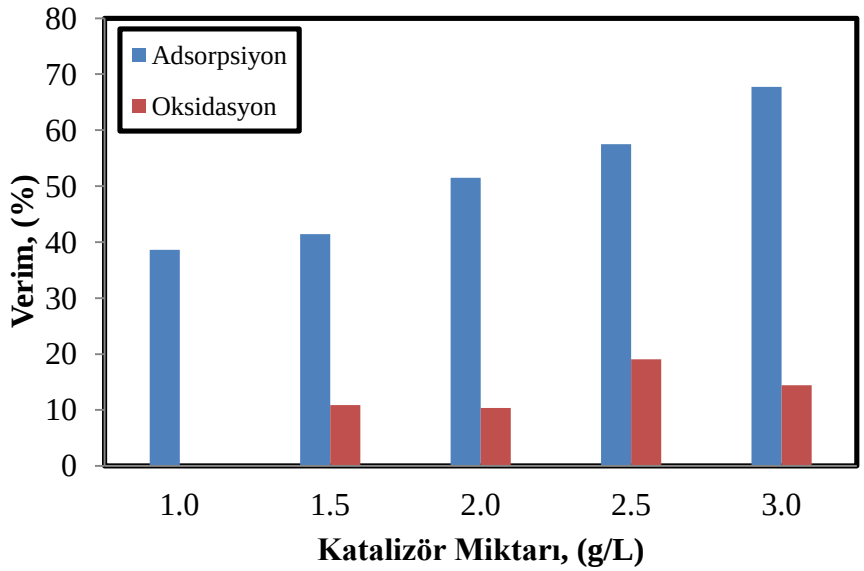
Teh ve Mohamed vd. [104] ise Zhang vd. [103]'e ek olarak katalizör yüzey alanının artması sonucu daha fazla reaktanın fotokatalizör yüzeyine bağlanması ve böylece elektron-boşluk çiftinin tekrar bir araya gelmesini engelleyerek adsorpsiyon veriminin arttırılması şeklinde yorumlamıştır.

Adsorpsiyonda amaç adsorplanan ve fotokatalizör miktarını minimum tutup oksidasyona ağırlık vermektir.

### 8.1.2 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT Degradasyon Deneyleri

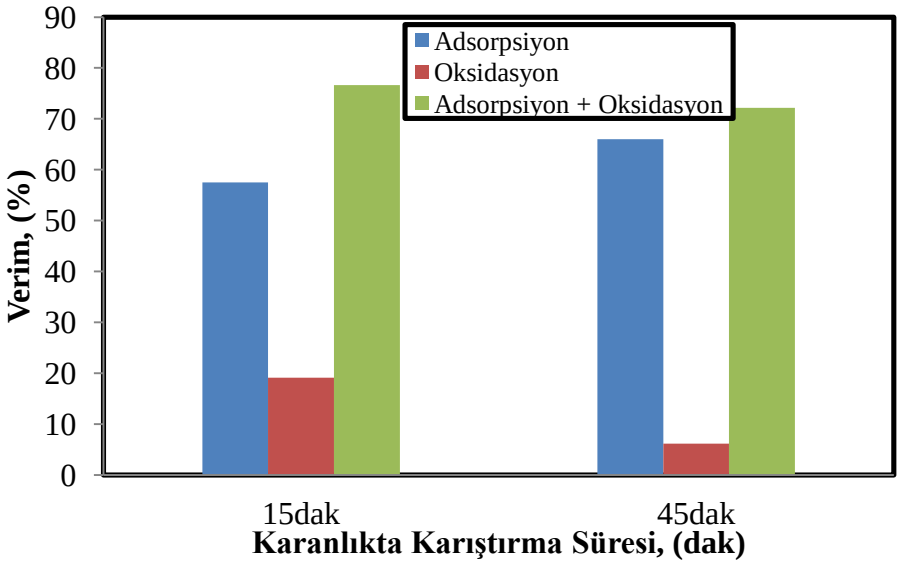
%1 Nd doplu fotokatalizin adsorpsiyon işlemi sonrasında 15 dak karanlıkta karıştırma ve 1 sa UV-A ışığı altında 1.0, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, ve 3.0 g/L aralığı incelenerek katalizör miktarının adsorpsiyon ve oksidasyon verimleri üzerine etkisi Şekil 8.2'de belirlenmiştir. Bunun sonucunda optimum katalizör miktarının 2.5 g/L olduğu denemeler sonucunda görülmüştür. Buna göre 15 dak karanlık ve 1 sa UV-A ışıması sonucunda 2.5 g/L kullanılarak oksidasyon verimi %19.09 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında katalizör miktarının degradasyon üzerindeki etkileri incelendiğinde 1.0g/L'den 2.5 g/L'ye kadar katalizör miktarındaki artışla birlikte oksidasyon veriminde de dalgalı bir artış gözlenmiştir. Buna göre sırasıyla oksidasyon verimleri %0, %10.87, %10.37, ve %19.09 olarak hesaplanmıştır. Ancak katalizör miktarı 3.0 g/L'a kadar arttırılıdığında ise oksidasyon veriminde %14.40'a kadar gerileme gerçekleşmiştir. Bunun nedeni Chong vd. [40]'e göre miktarı arttırılan fotokatalizörün perdeleme etkisi yaratmasıyla

ışığa maruz kalan fotokatalizör alanını azaltması ve buna bağlı fotokatalitik verimdeki düşmedir.




Şekil 8.2 Nd dopantlı katalizör miktarının adsorpsiyon ve oksidasyon verimine etkisi

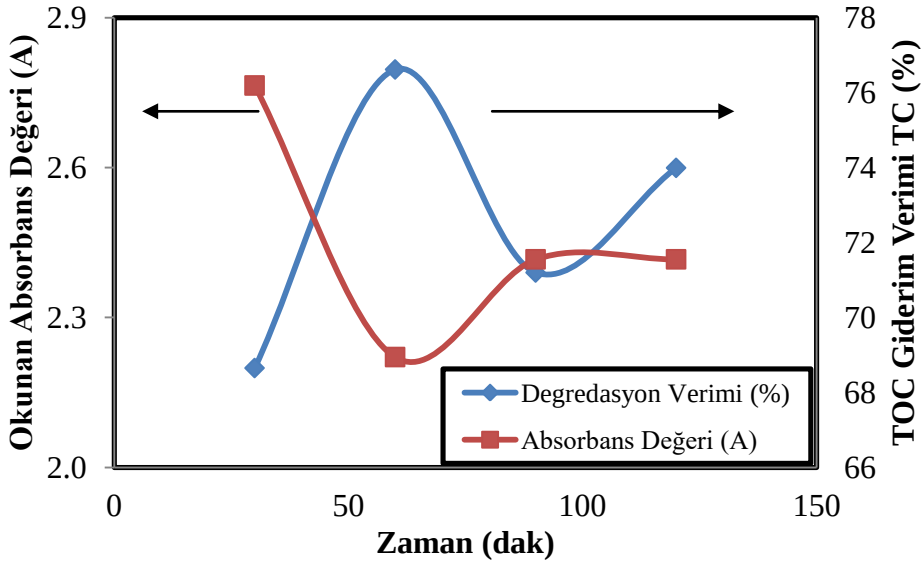
Daha detaylı bir incelemeyle 1 sa UV-A ışığı ışıması sabit tutularak en az ve en çok karanlıkta karıştırma süresi olan 15 ve 45 dak için adsorpsiyona, oksidasyona ve toplam degradasyona etkileri karşılaştırmalı olarak incelenerek Şekil 8.3'te gösterilmiştir. 15 dak karanlıkta karıştırma sonucunda adsorpsiyon verimi %57.52, oksidasyon verimi %19.09 ve toplam verim (% adsorpsiyon + % oksidasyon) %76.61 olarak hesaplanırken 45 dak karanlıkta karıştırma süresi için bu değerlerler sırasıyla %66.01, %6.16, ve %72.18 olarak hesaplanmıştır.




Şekil 8.3 Karanlıkta karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi değişimi

### 8.1.3 UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi Sonuçları

BY 28 azo boyar maddesinin bu bölümde kirletici madde giderimi yanı sıra renk giderim üzerindeki etkileri UV-A ışıma süresi cinsinden 15 dak karanlıkta karıştırma ve 2.5 g/L katalizör miktarı kullanılarak degradasyon verimiyle karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve Şekil 8.4'te gösterilmiştir. 30 – 120 dak arası renk giderim verimleri incelendiğinde en yüksek renk giderimi %25.61 ile 60. dakikada gerçekleşmiştir. 60. dakikadan sonra renk ve degradasyon verimindeki düşüşler oluşan yan ürünlerden kaynaklandığı belirlenmiştir [105].




Şekil 8.4 Nd doplu fotokatalizörün renk ve toplam kirlilik degradasyon verimleri üzerinde etkisin karşılaştırılması

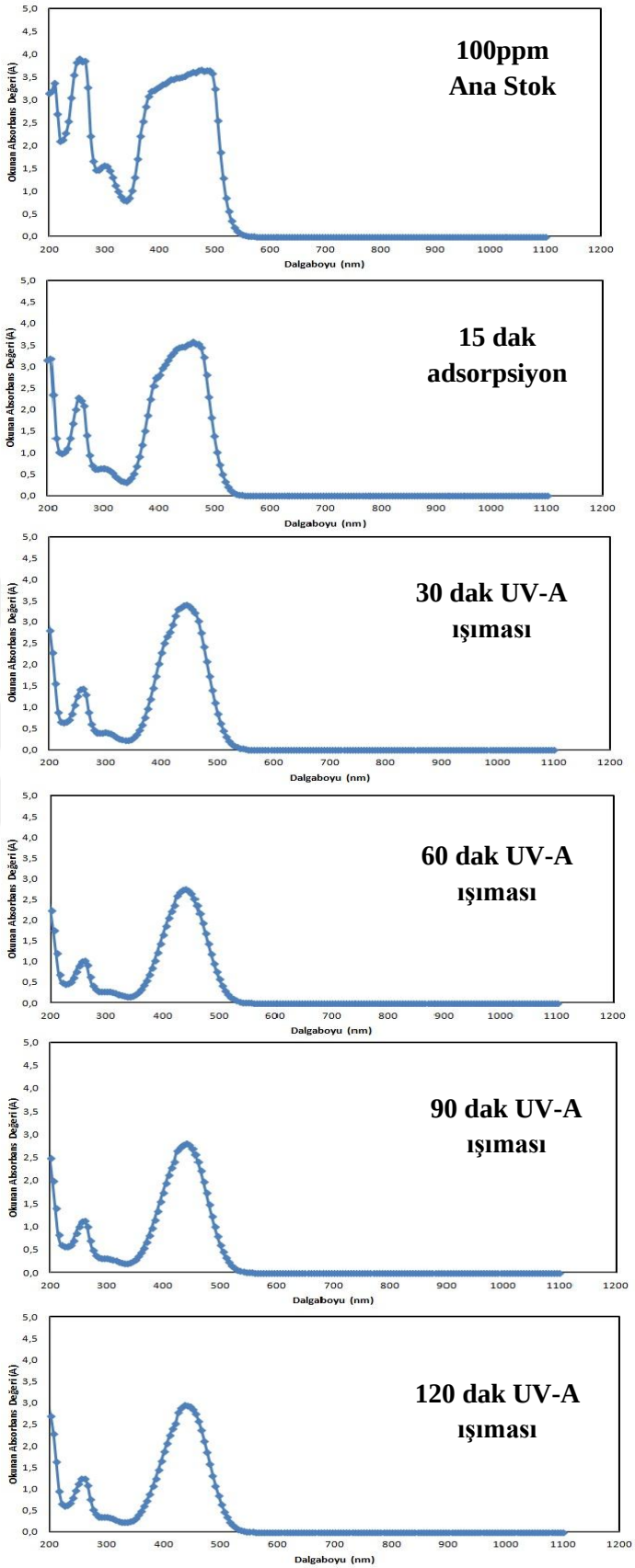
Organik bileşiklerin absorpsiyon spektrum analizleri onların molekül yapılarıyla orantılı olarak değişiklik göstermektedir. Azo boyaların renk veren kısımları azo bağlarına ve onlara bağlanan veya molekül yapısında bulunan kromofor ve oksokromoforlara bağlıdır. Kromoforlar, UV/Görünür bölge ışığını absorplayabilen ve bileşiklere renk veren fonkisyonel gruplardır [106]. Renk şiddeti yüksek olan bileşikler birçok doymamış karbon-karbon bağı içerirler. Hidroksil grupları aromatik karbon halkalı bileşiklerde bulunan elektronları yakalamaya daha yatkındır [107]. Öyle ki boyaların farklı renk giderim verimleri kimyasalların azo bağı içeren azot atomlarına farklı farklı bağlanmaları ve boyar maddedeki yerleriyle alakalıdır. Çizelge 8.1'de kromofor foksiyonel grupları ve kromoforların maksimum adsorpsiyon dalga boyları gösterilmiştir [106].

Çizelge 8.1 Fonksiyonel kromofor grupları ve maksimum absorpsiyon dalgaboyları

| Kromofor | Maksimum Dalgaboyu |
|---|---|
| C-C or C-H | <180 |
| C=C | 180 |
| C=C-C=C | 220 |
| N=N | 350 |
| Benzene | 260 |
| Phenol | 275 |
| $NH_2$ | 195-200 |
| $SO_4^{2-}$ | |

Bunun yanında oksokromoforlar kromoforun moleküle verdiği rengin şiddetini arttıran gruplardır. Bu çalışmada önemli olan kromofor grupları $-CH_3$, ve $-OCH_3$ olarak tespit edilmiştir [108].

Spektrum olarak 190-1100 nm aralığı incelenerek absorblanmış foksiyonel grupların ablsorplanma değerlerinin zamanla azalarak yok edilmesi Şekil 8.5'te gösterilmiştir.




Şekil 8.5 BY 28 için %1 Nd %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü kullanılarak renk giderim spektrumuları

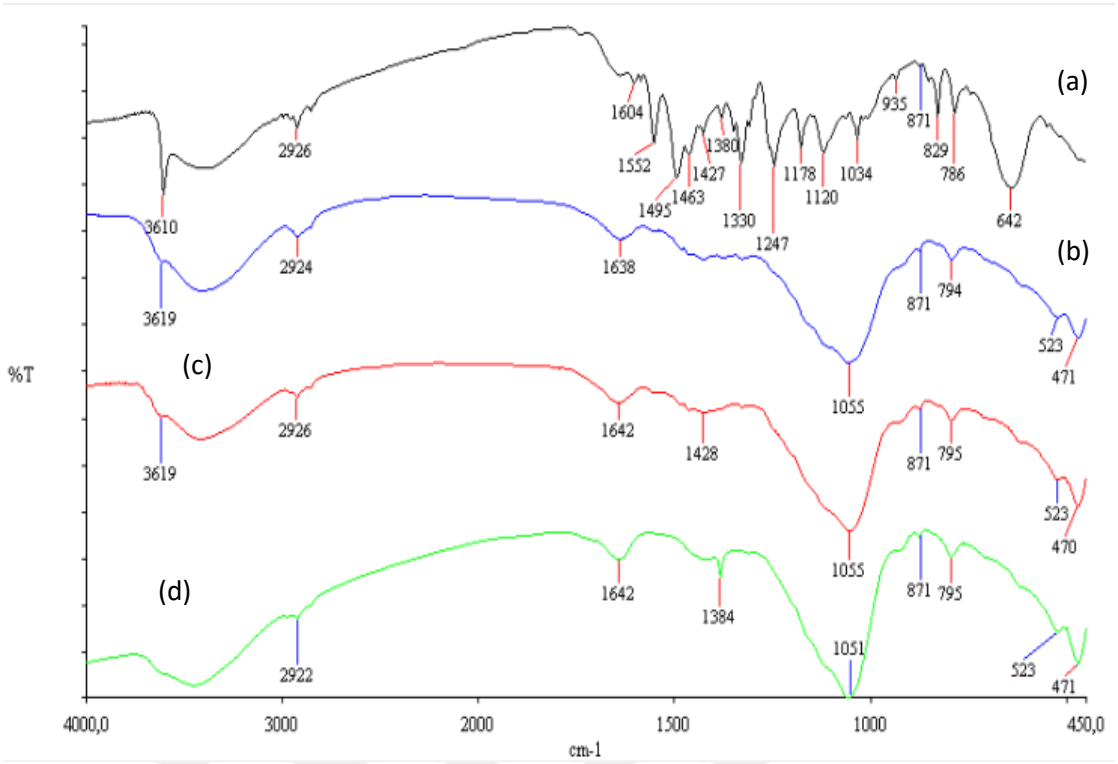
### 8.1.4 FT-IR Sonuçları

Çalışmada araştırma konusu olan azo boyar madde BY 28'in karakteristik pikleri FTIR incelemesi sonucunda belirlenmiştir. Bu karakteristik pikler 1604, 1552, 1495, 1463, 1330, 1247, 1178, 1120, 1034, 935, 829, 786, ve 642 $cm^{-1}$ dalgaboylarına aittir. Bu dalgaboyları sırasıyla 1604 $cm^{-1}$ boyanın hidrazin formunda dolayı C=N grubunun titreşimine [109], 1552 $cm^{-1}$ N-H eğimine ve –N=C geriliminin birleşik titreşimi olan NH-N=C grubuna [110], 1550-1300 $cm^{-1}$ aralığından 1495, 1463, ve 1330 $cm^{-1}$ alkan ve alkenlere [111], 1300-1000 $cm^{-1}$ aralığından 1247 $cm^{-1}$ eterlere [111], 1178, 1120, ve 1034 $cm^{-1}$ pikleri RO-$SO_3^-$ grubundan S=O gerilimine [111], 935 ve 829 $cm^{-1}$ pikleri 950-780 $cm^{-1}$ dalga boyu aralığına denk gelen C-H eğilim titreşimleri [112], [113] ile 800-400 $cm^{-1}$ dalgaboyu aralığına karşılık gelen aromatik bileşiklere aittir [111] (Şekil 8.6 (a)).

Boyanın 1250-935 $cm^{-1}$ aralığına ait dalga boyunda gözlemlenen ve ardı ardına adsorpsiyon-oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle bu aralıkta bulunan aromatik bileşiklerin katalizör yüzeyinden uzaklaştığı belirlenmiştir. Bunun yanında, BY 28'in karakteristik piklerinden biri olan 935 $cm^{-1}$'in degrade olduğu anlaşılmıştır. 1700-1200 $cm^{-1}$ aralığında belirlenen aromatik bileşiklerin, aminlerin, alkan ve aklenlerin simgesi olan C=N titreşimine ait 1604 $cm^{-1}$ pikinin, hidrazin formuna ait NH-N=C grubunun titreşimine ait 1552 $cm^{-1}$ pikinin, alkan ve aklenlere ait 1495, 1463, ve 1330 $cm^{-1}$ piklerinin oksidasyon sonucunda arıtıldığı tespit edilmiştir (Şekil 8.6).

15 dak süreli adsorpsiyon işlemiyle TOC analizi sonucunda boyar maddenin %57.52'lik bir verimle katalizör yüzeyine tutunduğu tespit edilmiştir (Şekil 8.6 (b)). BY 28 boyar maddesinde 642 $cm^{-1}$ olarak tespit edilen pik ardı ardına yürüyen adsorpsiyon ve oksidasyon işlemleri sonucunda kaybolmuştur (Şekil 8.6 (c)). Toplam oksidasyon verim ise %84.71 olarak elde edilmiştir.

Katalizör yapısındaki karakteristik piklerden (Şekil 8.6 (d)) olan ve 3610$cm^{-1}$ de bulunan OH gerilmesinin aynı zamanda boya yapısında da C-H titreşiminin eğimine karşılık gelen 3610 $cm^{-1}$ pikini adsorpsiyon ve oksidasyon işlemleri sonucunda şiddetinin azalttığı belirlenmiştir (Şekil 8.6 (c)).



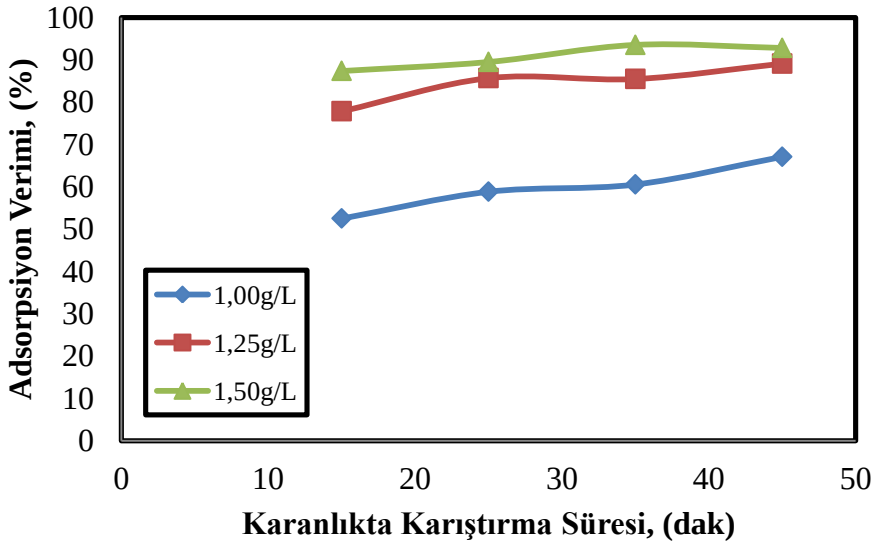

Şekil 8.6 FTIR spectrumları (a) Basic Yellow 28 toz boya, (b) 15 dak adsorpsiyon, (c) 15 dak adsorpsiyon + 15 sa UV-A ışıması, (d) %1 Nd %25 $TiO_2$-MMT katalizörü

### 8.1.5 %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon denemeleri için seçilen katalizör miktarları 1.00, 1.25, ve 1.50 g/L olarak belirlenmiş ve katalizörün optimum dengeye gelip adsorplama kapasitesi hesaplamaları için 15, 25, 35, ve 45 dak reaktör içerisinde karanlıkta karıştırma işlemleri yapılmıştır.

Liang vd. [71]'a göre $TiO_2$'yi modifiye ederek absorplama kapasitesi görünür ışık bölgesine kaydırma son zamanda yapılan araştırmaları bu yöne kaydırmıştır.

$TiO_2$-MMT'nin %1 Pr ile doplanması adsorpsiyon verimini arttırıcı yönde katkıda bulunmuştur. Katalizör miktarı sadece 15 dak karanlıkta karıştırma boyunca 1.00 g/L'den 1.25 g/L'ye arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesi de %52.50'den %77.83'e çıkmıştır. Katalizör miktarı 1.25 g/L'den 1.50 g/L'ye daha da arttırıldığında ise adsorplama kapasitesi %77.83'ten %87.36'a kadar artmıştır. Sonuçlar Şekil 8.7'de gösterilmektedir.




Şekil 8.7 Pr doplu fotokatalizörünün karanlıkta karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

%1 Pr doplu fotokatalizörün %1 Nd doplu fotokatalizörle karşılaştırıldığında adsorplama kapasitesindeki artış BET yüzey alanı sonuçlarında da açıkça görülmektedir. Çizelge 8.2'de Pr dopantlı fotokatalizör yüzeyinin 202.25 $m^2/g$'a sahipken Nd dopantlı fotokatalizörde ise bu miktar 195.51 $m^2/g$'da kalmıştır. Bunun yanında sadece MMT ile sentezlenen fotokatalizörün yüzey alanının 19.22 $m^2/g$'dan 180.38 $m^2/g$'a çıktığı da açıkça görülmektedir.

Çizelge 8.2 Asit sol-jet yöntemiyle sentezlenen fotokatalizörlerin BET yüzey alanları

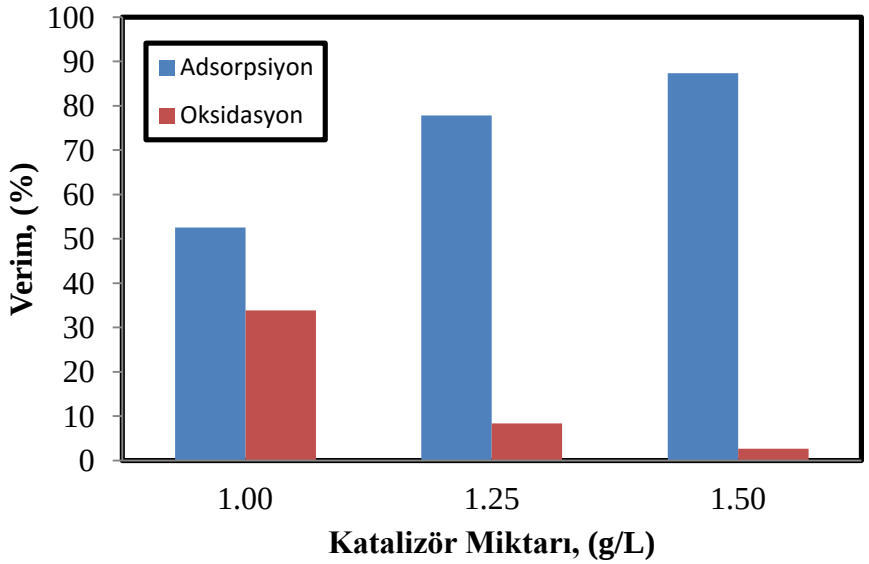
| Fotokatalizör | BET Yüzey Alanı ($m^2/g$) |
|---|---|
| Pr-$TiO_2$-MMT | 202.25 |
| Nd-$TiO_2$-MMT | 195.51 |
| $TiO_2$-MMT | 180.38 |
| $TiO_2$ | 19.22 |

### 8.1.6 %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Degradasyon Deneyleri

Pr dopantlı fotokatalizör kullanıldığında elde edilen sonuçlar doğrultusunda 15 dak karanlıkta karıştırma adsorpsiyon için optimum değer belirlenmiş ve degradasyon deneyleri bu değer üzerinden yürütülmüştür. Degradasyon veriminde en yüksek değeri elde etmek için karanlık denemelerinde de kullanılan 1.00, 1.25, ve 1.50 g/L fotokatalizör miktarları UV-A ışığı altında denenmiştir. Fotokatalitik degradasyonda

amaç adsorpsiyon verimini minimum tutarak degradasyon verimini arttırmak olduğu için denemeler sonucunda Şekil 8.8'de de gösterildiği üzere 1.00 g/L optimum katalizör miktarı olarak belirlenmiştir.

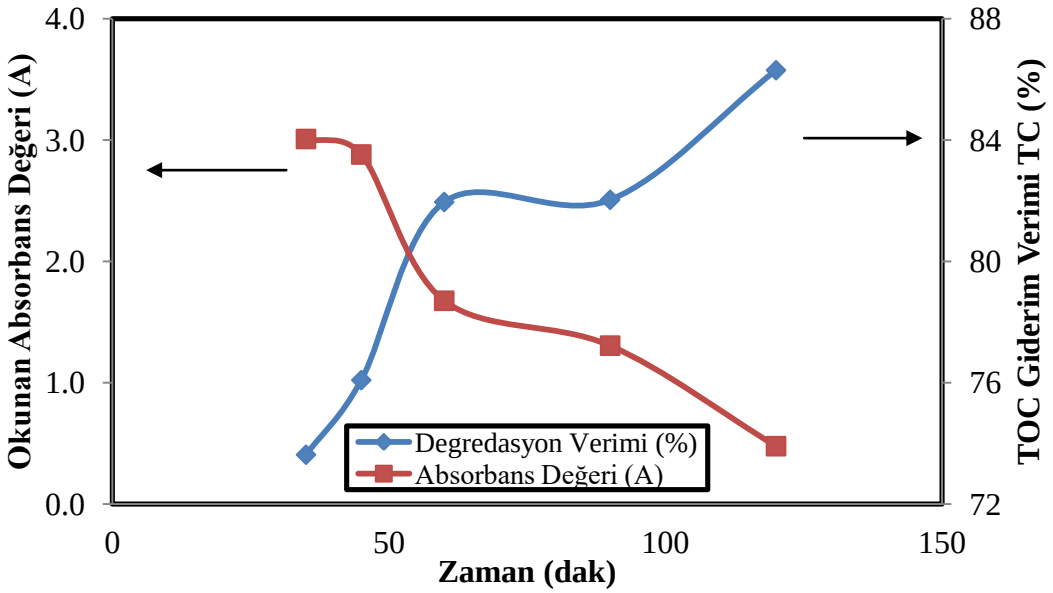
Doplama ajanı olarak kullanılan Pr de katalizörünün yüzey alanını arttırıcı yönde rol oynamaktadır. Böylece yüzey alanındaki artış yüzeye tutunan kirlilik miktarını arttırmış ve bunun sonucunda degrada olan kirlilik miktarında da artış gerçekleştirmiştir. Buna bağlı olarak, 15 dak içinde 1.00 g/L katalizör miktarı kullanılarak UV-A ışıması altında ışık süresi 35 dakikadan 120 dakikaya çıkartıldığında adsopsiyon verimi sabit kalacak şekilde oksidasyon verimi %21.13'ten %33.81'e ulaşmış ve toplam verim (% adsorpsiyon + % oksidasyon) ise %73.62'den %86.30'a çıkmıştır.




Şekil 8.8 Pr dopantlı katalizör miktarlarının oksidasyon ve adsorpsiyon verimlerine etkisi

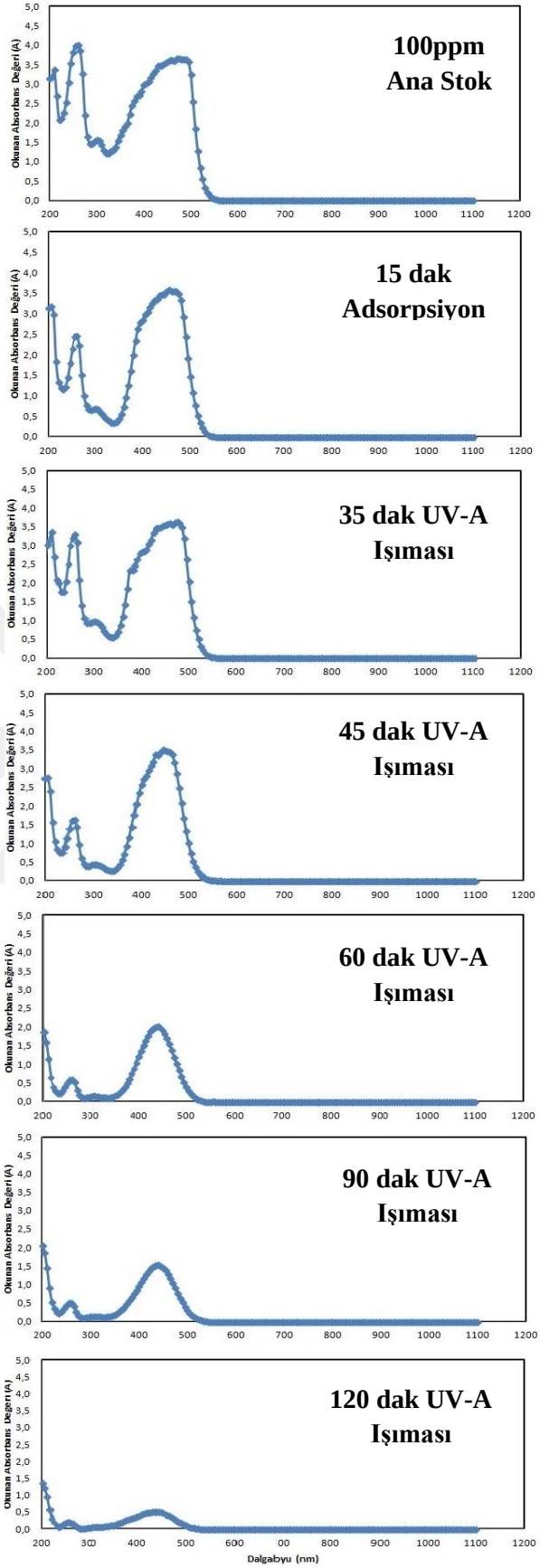
### 8.1.7 UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi Sonuçları

Pr doplu fotokatalizör UV/Görünür bölge spektrofotometresi ile incelendiğinde 15 dak karanlıkta karıştırma ve 1.0 g/L fotokataizör miktarı kullanılarak 120 dakika sonunda %84.05'lik renk giderim verimi elde edilmiş ve UV-A ışıma süresi cinsinden renk giderim verimi ile degradasyon verimi karşılaştırmalı olarak Şekil 8.9'da gösterilmiştir.




Şekil 8.9 Pr doplu fotokatalizörünün UV-A ışıma süresi cinsinden renk ve toplam kirlilik degradasyon verimlerinin karşılaştırılması

Spektrum olarak 190-1100nm aralığı incelendiğinde Şekil 8.10'da da gösterildiği üzere renk gideriminin okunan absorbans piklerinin gittikçe azalmasıyla daha da belirginleşmektedir.




Şekil 8.10 BY 28 Pr fotokatalizörü için adsorpsiyon spektrum değerleri

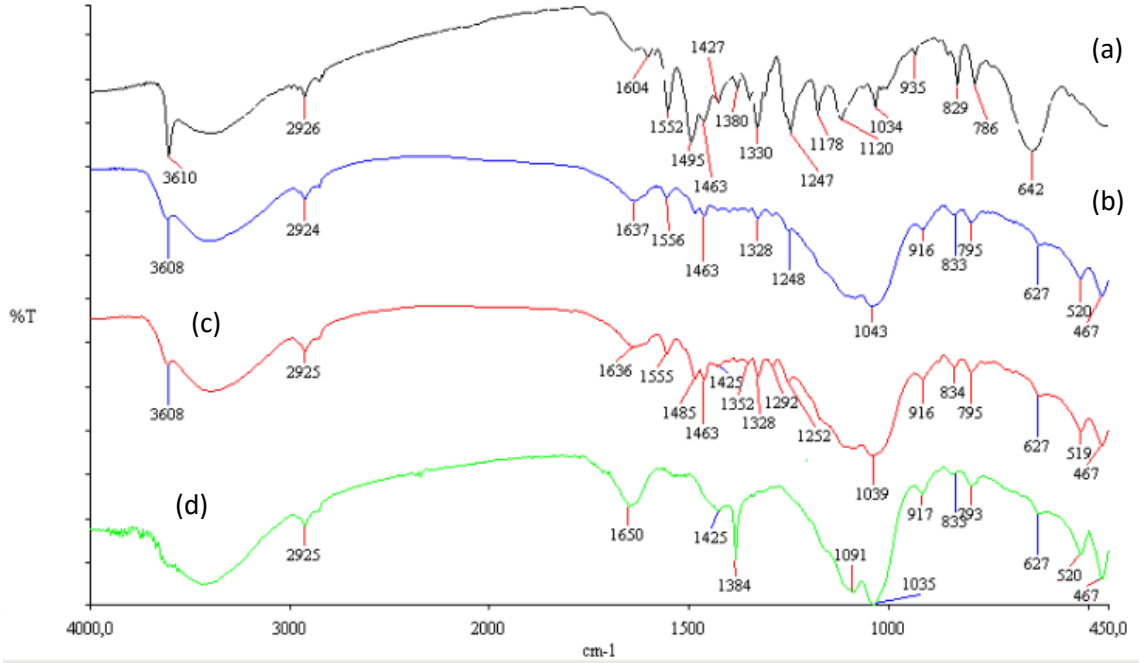
### 8.1.8 FT-IR Sonuçları

Çalışmada araştırma konusu olan azo boyar madde Basic Yellow 28 (BY 28)'in karakteristik pikleri FTIR incelemesi sonucunda belirlenmiştir. Bu karakteristik pikler 1638, 1604, 1552, 1328, 1178, 935, 829, 786, ve 642 $cm^{-1}$ dalgaboylarına aittir. Bu dalgaboyları sırasıyla 1638 $cm^{-1}$ piki boyanın hidrazin formundan dolayı C=N grubunun gerilmesine [114], 1604 $cm^{-1}$ C=N grubunun titreşimine [109], 1552 $cm^{-1}$ N-H eğimine ve –N=C geriliminin birleşik titreşimi olan NH-N=C grubuna [110], 1550-1300 $cm^{-1}$ aralığından 1463, ve 1330 $cm^{-1}$ alkan ve aklenlere [111], 1300-1000 $cm^{-1}$ aralığından 1247 $cm^{-1}$ eterlere [111], 1178, 1120, ve 1034 $cm^{-1}$ pikleri $RO\text{-}SO_3^-$ grubundan S=O gerlimine [111], 935 ve 829 $cm^{-1}$ pikleri 950-780 $cm^{-1}$ dalga boyu aralığına denk gelen C-H eğilim titreşimleri [113], [114] ile 800-400 $cm^{-1}$ dalgaboyu aralığına karşılık gelen aromatik bileşiklere aittir (Şekil 8.11 (a)) [111].

Boya yapısında 1300-900 $cm^{-1}$ arasında gözlemlenen ve ardı ardına yürüyen adsorpsiyon-oksidasyon işlemleriyle bu aralıkta bulunan aromatik bileşiklerin çözelti yapısında uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Ayrıca, BY 28'in karakteristik piklerinden olan 935 $cm^{-1}$'in degradasyona uğradığı tespit edilmiştir. 1700-1300 $cm^{-1}$ aralığında yer alan aromatik bileşiklerin, aminlerin, alkan ve aklenlerin simgesi olan C=N titreşimine ait 1604 $cm^{-1}$ pikinin oksidasyon sonucu arıtıldığı belirlenmiştir (Şekil 8.11 (c)).

15 dak adsorpsiyon işlemi sonunda boyar maddenin TOC analizi sonucunda %52.50'lik bir verimle katalizör yüzeyinde tutunduğu tespit edilmiştir (Şekil 8.11 (b)). BY 28 boyar maddesinde 642 $cm^{-1}$'de tespit edilen pik ardı ardına yürüyen adsorpsiyon ve oksidasyon işlemleri sonucunda kaybolmuştur (Şekil 8.11). Toplam oksidasyon verim ise %86.30 olarak elde edilmiştir.

Boyanın, %1 Pr doplu %25 $TiO_2$-MMT katalizör (Şekil 8.11 (d)) OH gerilmesi karakteristik piki olan 3610 $cm^{-1}$'nın boyada bulunan C-H eğimine ait 3610 $cm^{-1}$ pikini adsorpsiyon ve oksidasyon işlemleri sonucunda şiddetini azalttığı belirlenmiştir (Şekil 8.11 (a),(b)).




Şekil 8.11 FTIR spectrumları (a) Basic Yellow 28 toz boya, (b) 15 dak adsorpsiyon, (c) 15 dak adsorpsiyon + 2 sa UV-A ışıması, (d) %1 Pr %25 $TiO_2$-MMT katalizörü

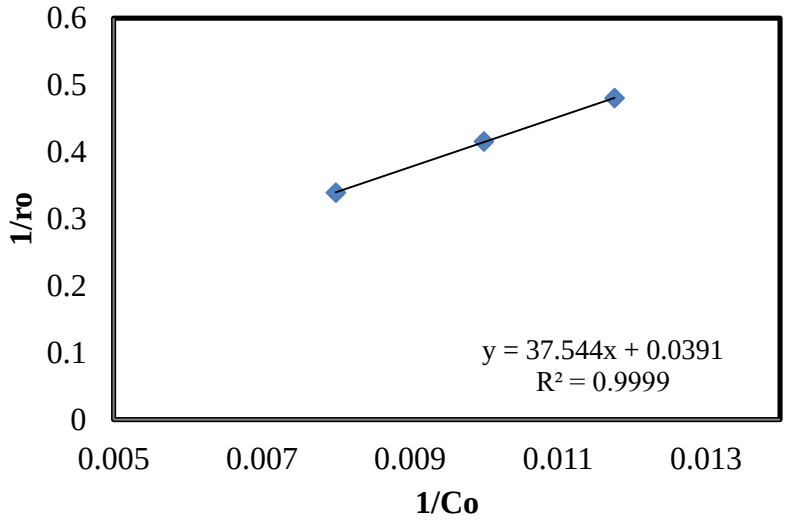
## 8.2 %1 Nd Doplu ve %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Kinetik Optimizasyon Deneyleri

Denemeler için 100 ppm giriş konsantrasyonu esas olarak alınmış ve en iyi degradasyon verimi sağlanan diğer iki en yüksek konsantrasyonla birlikte kinetik çalışmalar gerçekleştirilerek Langmuir – Hinshelwood bozunma kinetiğine uygun olup olmadığı ve uygunsa kaçıncı dereceden kinetik bozunmaya uygun olduğu belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda ışımaya maruz kalan boyaların Langmuir-Hinshelwood modeline uygunluğu 4 şekilde belirlenmektedir: (a) reaksiyon iki adsorbe olmuş madde arasında gerçekleştiğinde, (b) reaksiyon çözeltide bulunan radikal ile adsorbe olmuş substrat molekülü arasında gerçekleştiğinde, (c) reaksiyon yüzeye bağlı radikal ile çözeltideki substrat molekülü arasında gerçekleştiğinde, ve (d) reaksiyon her iki tür de çözeltide bulunup aralarında gerçekleştiğinde [115]. Elde edilen lineerleştirilmiş denklemlerden görünen hız sabitleri ve yarılanma ömürleri hesaplanmıştır.

### 8.2.1 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT Kinetik Optimizasyon Deneyleri

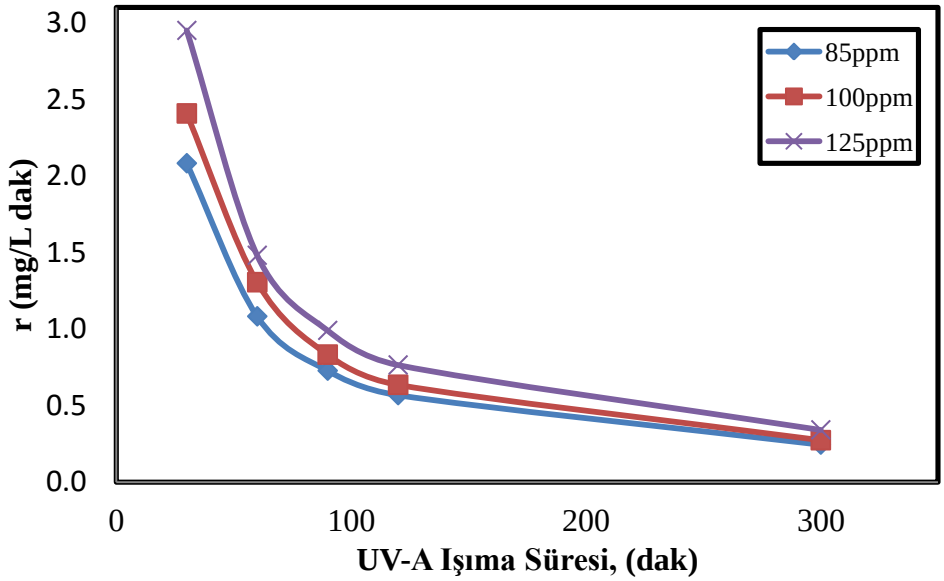
100 ppm adsorpsiyon ve degradasyon analiz sonucunda Nd dopantı için elde edilen optimum değerler olan 15 dak karanlıkta karıştırma ve 2.5 g/L katalizör miktarı üzerinden kinetik deneyleri gerçekleştirilerek diğer iki en uygun konsantrasyonun 85 ve 125 ppm olduğu üzerinde karar kılınmıştır. Şekil 8.12'de 15 dak karanlıkta karıştırma

ve 35 dak UV-A ışımasına maruz kalan 85, 100, ve 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarının kinetik uygunluk karşılaştırması yapılmıştır.




Şekil 8.12 85, 100, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarının kinetik incelenmesi

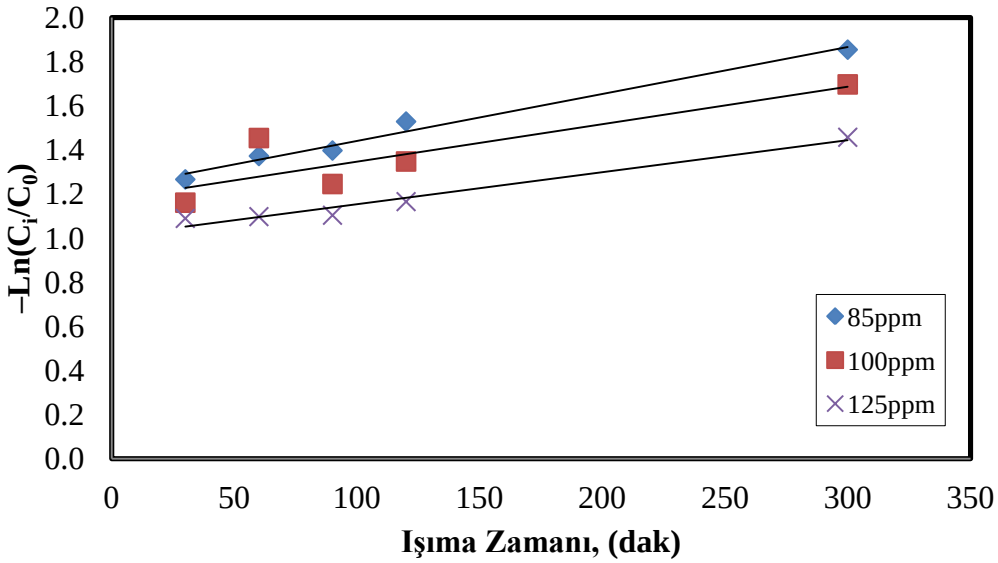
Şekil 8.12'de çizilen grafiğin lineer bir doğru olması ve $R^2$ değerinin 0,9999 olması dolayısıyla fotokatalitik kinetiğinin incelenmesi için uygun olduğu belirlenmiştir. Sonrasında ışıma süresi 300 dakikaya kadar uzatılarak 85, 100, ve 125 ppm başlangıç kirlilik konsantrasyonlarının degradasyon hızının zamana bağlı değişimi çizilmiştir.




Şekil 8.13 85, 100, ve 125 ppm için degradasyon hızının UV-A ışıma süresine bağlı değişimi

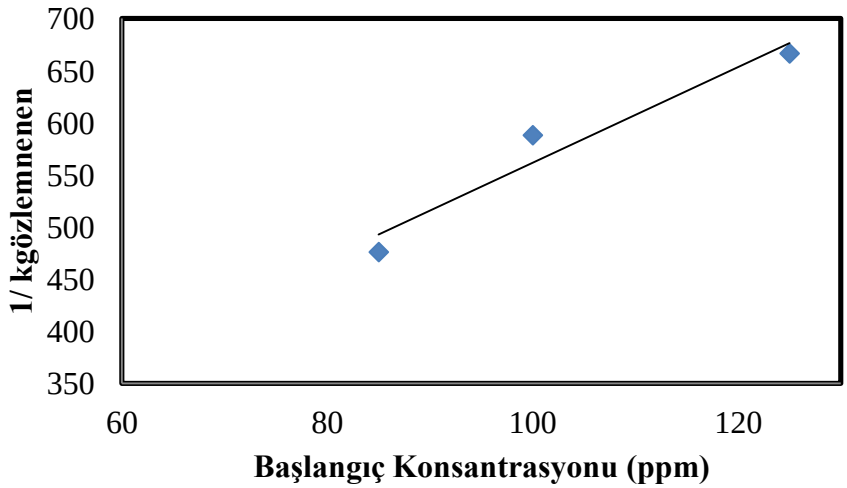
Yapılan hesaplamalar sonucunda %1 Nd doplu %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörümüzün 85, 100, ve 125 ppm kirlilik konsantrasyonları için regrasyon sabiti değerleri sırasıyla 0.9825, 0.7491, ve 0.9681 olarak hesaplanmıştır. Yapılan reaksiyon sisteminin dinamik

dengesi, reaksiyonun yüzeyde gerçekleşmesi, aktif yüzeylerin yan ürünler ve diğer reaktif oksijen türleri tarafından sınırlanmadığı varsayımında bulunularak fotokatalizörün kinetik modelinin Langmuir-Hinshelwood 1. dereceden kinetik degradasyonuna uygun olduğunu göstermektedir (Şekil 8.14) [116].




Şekil 8.14 1. dereceden kinetik modelinin 85, 100, 125 ppm başlangıç kirlilik konsantrasyonlarıyla uyumu

Şekil 8.15'te ise Langmuir-Hinshelwood kinetiğinin 2. dereceden kinetik model uyarlaması çizilmiştir. Grafikte regresyon katsayısı 0.9412 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu grafikten hesaplanan ikinci dereceden hız sabiti ($k_c$) ve boyar madde moleküllerinin Nd dopantlı fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyon sabiti (K) değerleri ise sırasıyla 0.218 $dak^{-1}$ ve 22.2 mg/g olarak hesaplanmıştır.




8.15 2. dereceden kinetik modelinin 85, 100, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla uyumu

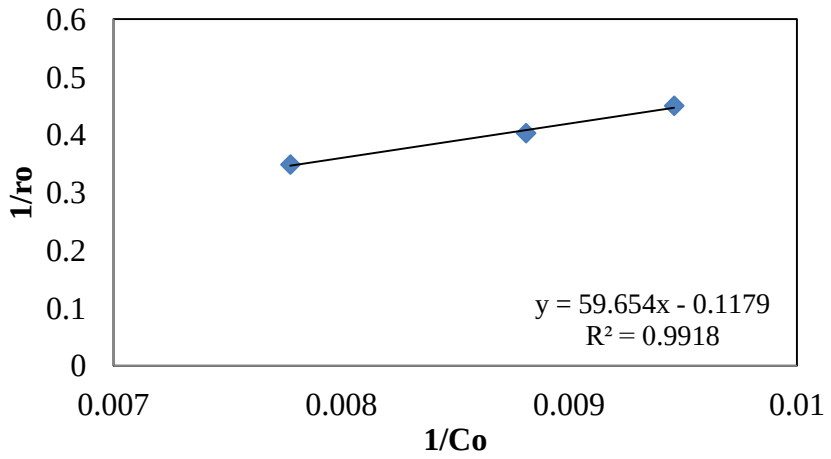
Şekil 8.13'de elde edilen grafikten yararlanılarak gözlemlenen sabit değerleri ve yarılanma sürelerini hesaplanmıştır. Buna göre yarılanma süresinde bağlı olarak en hızlı gerçekleşen reaksiyon 85 ppm kullanılarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Kirlilik miktarındaki artışla doğru orantılı olacak şekilde hesaplamalar sonucunda $k_{gözlemlenen}$ değerleri gittikçe azalırken yarılanma süreleri de gittikçe artmıştır (Çizelge 8.3). Bunun nedeni aktif sitelerin boya molekülleri ile kaplanmasından ve devamında yüzeyde oluşan ·OH radikallerinin ışık şiddeti ve katalizör miktarı sabit tutulduğu için azalmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında bir diğer sebep de UV ışık geçirgenliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır [116].

Çizelge 8.3 85, 100, ve 125 ppmler için hesaplanan $k_{gözlemlenen}$ ve yarılanma süreleri

| **Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonu (ppm)** | **$k_{gözlemlenen}$ ($dak^{-1}$)** | **$t_{1/2}$ (dak)** |
|---|---|---|
| **85** | 0.0021 | 330.1 |
| **100** | 0.0017 | 407.7 |
| **125** | 0.0015 | 462.1 |

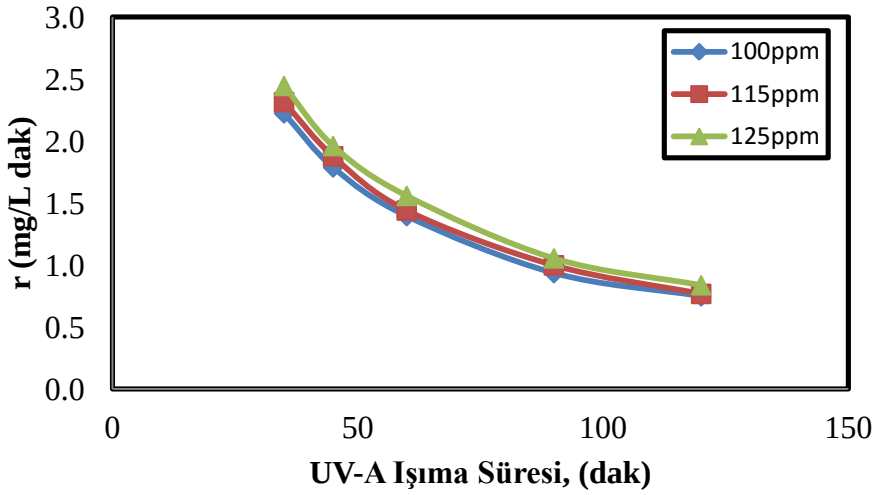
### 8.2.2 %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT Kinetik Deneyleri

Pr dopantı kullanıldığında 100 ppm adsorpsiyon ve degradasyon deney verileri sonucunda 15 dak karanlıkta karıştırma süresi ve 1.0 g/L katalizör miktarı üzerinden 115 ve 125 ppm kinetik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.15'te 15 dak karanlıkta karıştırma ve 35 dak UV-A ışımasına maruz kalan 100, 115 ve 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarının kinetik uygunluk karşılaştırması yapılmıştır.



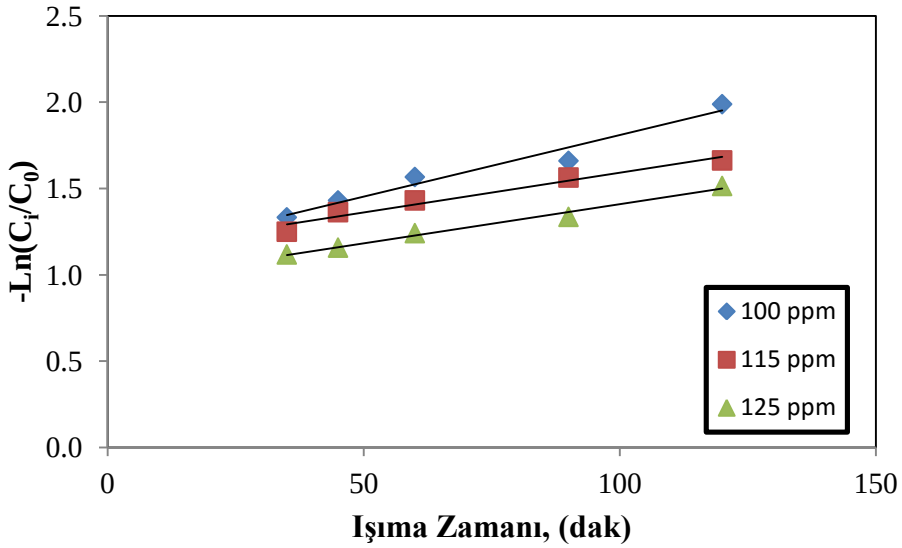

Şekil 8.16 100, 115, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarının kinetik incelenmesi

Şekil 8.16'de çizilen grafiğin lineer bir doğru olması ve $R^2$ değerinin 0,9918 olması fotokatalitik kinetik analizi için ugun olduğunu göstermektedir. Devamında BY 28 120 dakika boyunca UV-A ışımasına maruz bırakılarak 100, 115 ve 125 ppm başlangıç kirlilik konsantrasyonlarının degradasyon hızının zamana bağlı değişimi çizilmiştir. Beklendiği üzere kirlilik konsantrasyonundaki artışla boya degradasyon hızı da bir noktada artmakta ve sonrasında düşmeye başlamaktadır. Bunun nedeni boya başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında oluşan ara ürünlerle ana konsantrasyon arasındaki hidroksil radikali yakalama yarışı hidroksil radikalinin ayrım gözetmeden reaktif yapısından kaynaklanmaktadır [117].



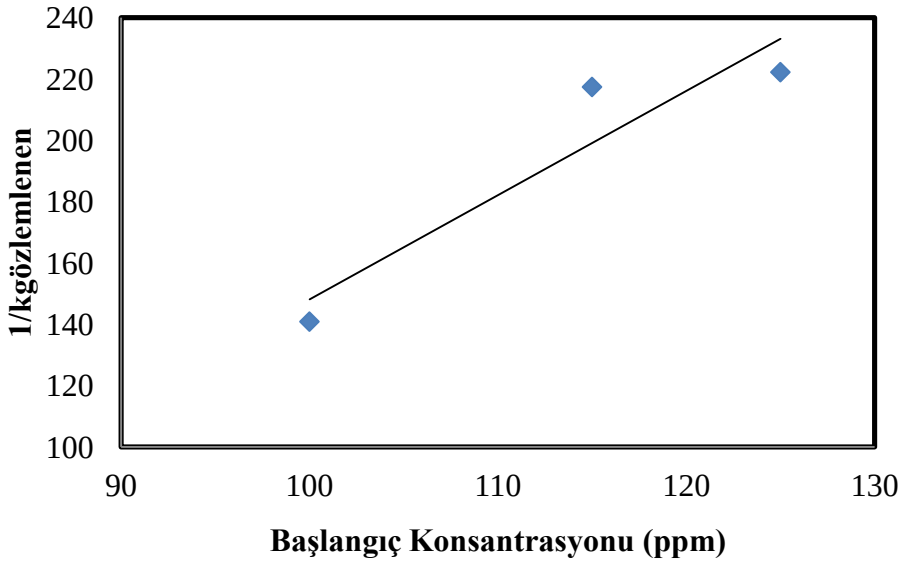

Şekil 8.17 100, 115, 125 ppm başlangıç konsantrasyonları için degradasyon hızının UV-A ışıma süresine bağlı değişimi

Pr dopantı kullanılmasıyla BY 28 boya modelinin 100, 115 ve 125 ppm kirlilik konsantrasyonları için regrasyon sabiti değerleri sırasıyla 0.9626, 0.9648, ve 0.9879 olarak hesaplanmıştır. Bu da fotokatalizörün kinetik modelinin Langmuir-Hinshelwood 1. dereceden kinetik degradasyonuna uygun olduğunu göstermektedir (Şekil 8.18).




Şekil 8.18 1. dereceden kinetik modelinin 100, 115, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla uyumu

Elde edilen sonuçlar ikinci dereceden kinetik modeline uyarlandığında ise Şekil 8.19'da gösterilen grafiğin regresyon katsayısı 0.8787 olarak belirlenmiş ve ikinci dereceden kinetik için uyumunun daha az olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak $k_c$ ve K değerleri sırasıyla 0.2940 $dak^{-1}$ ve 56.4 mg/g olarak hesaplanmıştır.




Şekil 8.19 2. dereceden kinetik modelinin 100, 115, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla uyumu

Şekil 8.18'de elde edilen model grafikten yararlanılarak gözlemlenen sabit değerleri ve yarılanma sürelerini hesaplanmıştır. Buna göre yarılanma süresinde bağlı olarak en hızlı gerçekleşen reaksiyon 100 ppm kullanılarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Konsantrasyon

artışıyla birlikte doğru orantılı olacak şekilde hesaplamalar sonucunda $k_{gözlemlenen}$ değerleri gittikçe azalırken yarılanma süreleri de gittikçe artmıştır (Çizelge 8.4).

Çizelge 8.4 100, 115 ve 125 ppmler için hesaplanan $k_{gözlemlenen}$ ve yarılanma süreleri

| **Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonu (ppm)** | **$k_{gözlemlenen}$ ($dak^{-1}$)** | **$t_{1/2}$ (dak)** |
|---|---|---|
| **100** | 0.0071 | 97.6 |
| **115** | 0.0046 | 150.7 |
| **125** | 0.0045 | 154.0 |

## 8.3 %1 Nd Doplu ve %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT pH Optimizasyon Deneyleri

Fotokatalitik degradasyon deneylerinde boyaların degradasyonunda pH önemli bir yere sahiptir. Çünkü pH ile birlikte yüzeyde adsorplanan kirlilik miktarı çeşitlilik göstermektedir [119]. Bu nedenle BY 28'in farklı pH değerleri üzerindeki etkileri için 4.48, 6.48, 7.48, ve 9.48 aralığı seçilerek çözeltinin başlangıç (hazırlanma) pH değeri olan 5.30 ile karşılaştırmalı olarak adsorpsiyon ve toplam verim açısından incelenerek değerlendirilmiştir.

### 8.3.1 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT pH Kinetiği

Çözelti pH'ının degradasyon üzerine etkisi katı-elektrolit arayüzey çift katmanının modifikasyonundan ileri gelmektedir. Böylece pH adsorpsiyon-desorpsiyon proseslerini ve fotoışımayla katalizör yüzeyinde oluşan $e^-/h^+$ çiftlerinin birbirinden ayrımını etkilemektedir [119].

Çizelge 8.4'te %1 Nd doplu %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizör için 4.48, 6.48, 7.48, ve 9.48 pH değerlerinde elde edilen toplam giderim sonuçları ve buna bağlı renk giderim verimleri 15 dak karanlıkta karıştırma ve 60 dak UV-A ışıması için gösterilmiştir.

Çizelge 8.5 Nd dopantlı fotokatalizörün pH değişimi ile adsorpsiyon, toplam karbon (TC), ve toplam azot (TN) verimlerinin karşılaştırılması

| pH Değeri | (ADS) TC Verimi (%) | (ADS) TN Verimi (%) | (ADS+OKS) TC Verimi (%) | (ADS+OKS) TN Verimi (%) |
|---|---|---|---|---|
| **4.48** | 59.74 | 22.30 | 76.17 | 22.07 |
| ***5.30*** | 57.52 | 57.49 | 76.61 | 77.42 |
| **6.48** | 63.90 | 58.09 | 77.20 | 69.65 |
| **7.48** | 61.97 | 62.27 | 81.73 | 80.40 |
| **9.48** | 65.69 | 73.04 | 77.79 | 84.45 |

Çözeltinin pH değerleri asidik ortamdan alkali ortama doğru değiştirildikçe karbon ve azot cinsinden degradasyon değerlerinde dalgalı bir artış görülmekle beraber pH değeri en yüksek karbon ve azot giderimleri olan %81.73 ve %84.45 sırasıyla 7.48 ve 9.48 pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Sonuçlar adsorpsiyon verimi cinsinden incelendiğinde ise en yüksek karbon ve azot verimleri %65.69 ve %73.04 ile 7.48 pH değerinde elde edilmektedir.

Çizelge 8.5'te verilen en yüksek degradasyon verimleri belirlendikten sonra farklı pH değerelerinin 60 dak sonunda reaksiyon hızı ve yarılanma ömürlerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 8.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 8.6 Nd dopantlı fotokatalizörün pH değişimi ile reaksiyon hız ve yarılanma ömürlerinin karşılaştırılması

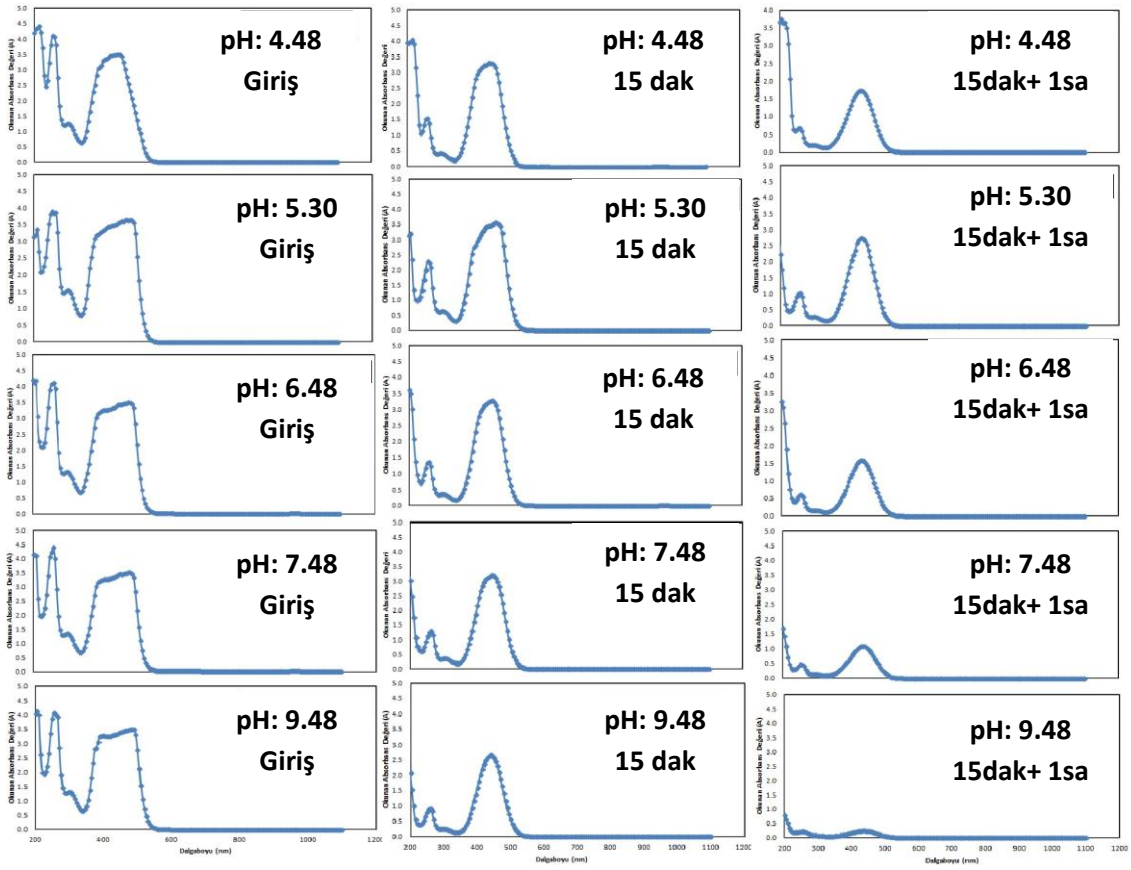
| pH Değeri | Reaksiyon Hızı r (mg/Ldak) | Yarılanma Ömrü $t_{1/2}$ (dak) |
|---|---|---|
| **4.48** | 1.268 | 29.0 |
| ***5.30*** | 1.305 | 28.6 |
| **6.48** | 1.292 | 28.1 |
| **7.48** | 1.451 | 24.5 |
| **9.48** | 1.508 | 27.6 |

Elde edilen sonuçlara göre her ne kadar 9.48'lik pH değeri reaksiyon hızında 1.508 mg/Ldak ve 27.6 dak yarı ömre sahip olsa da toplam adsorpsiyon değerleri

karbon ve azot cinsinde sırasıyla %65.69 ve %73.04'e varan bir artışla gerçekleşmektedir. Bu nedenle adsorpsiyonda %61.97 ve %62.27'lik karbon ve azot verimleriyle 1.451 mg/Ldak ve 24.5 dak'ya denk gelen 7.48 pH değeri diğer pH değerleri arasından uygun görülmüştür.

### 8.3.2 pH Değerleri için UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi Sonuçları

100ppm'lik çözelti için pH değerleri olan 4.48, 6.48, 7.48 ve 9.48 ile çözeltinin kendi pH'ı olan 5.30 pH değeri için giriş, 15 dak adsorpsiyon ve 15 dak adsorpsiyon + 1 sa UV-A ışıması analiz sonuç karşılaştırmaları yapılmıştır. Sonuçlar 8.20'de gösterilmiştir.

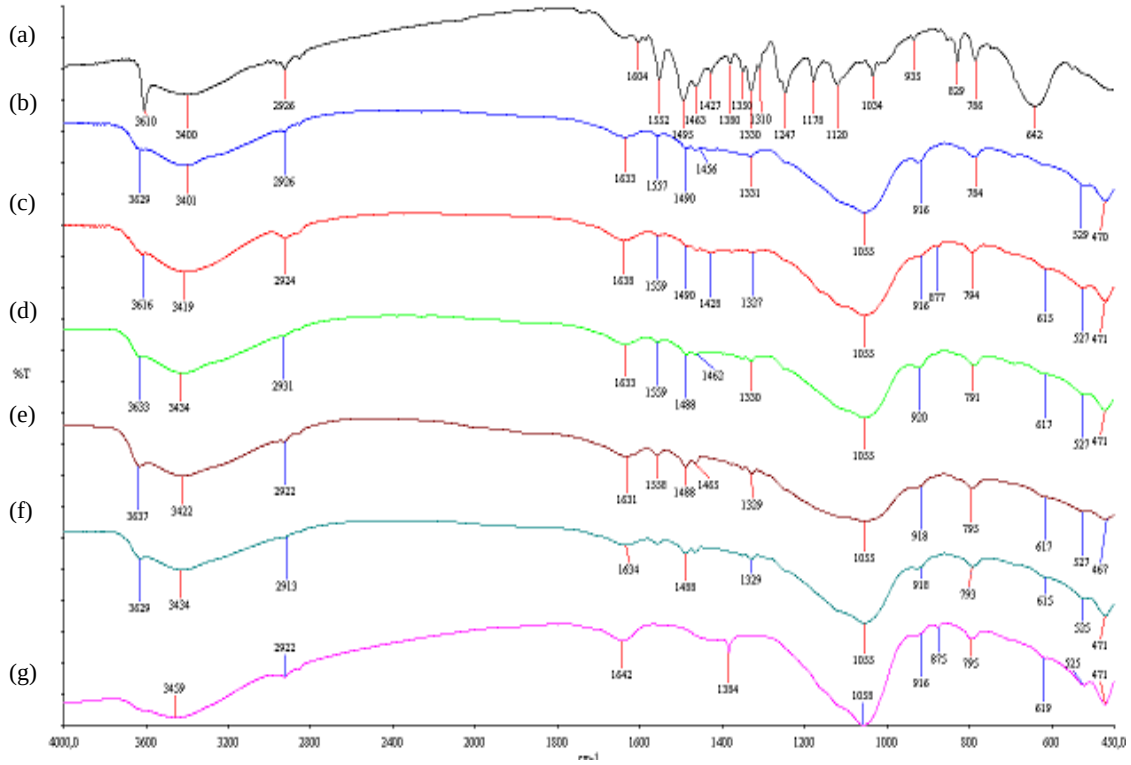



Şekil 8.20 4.48, 6.48, 7.48, 9.48 pH değerleri ve ortam koşullarında pH değeri 5.30 olan çözelti analiz sonuçlarının karşılaştırılması

pH değeri arttıkça tutulan ve degrade olan boya gideriminde artış gözlenmiştir. Buna göre Çizelge 8.5'e ve Şekil 8.18'e bakıldığında en yüksek giderim verimi pH değeri 9.48'in 15 dak + 1 sa boyunca reaktörde kaldığı süre boyunca elde edilmiştir.

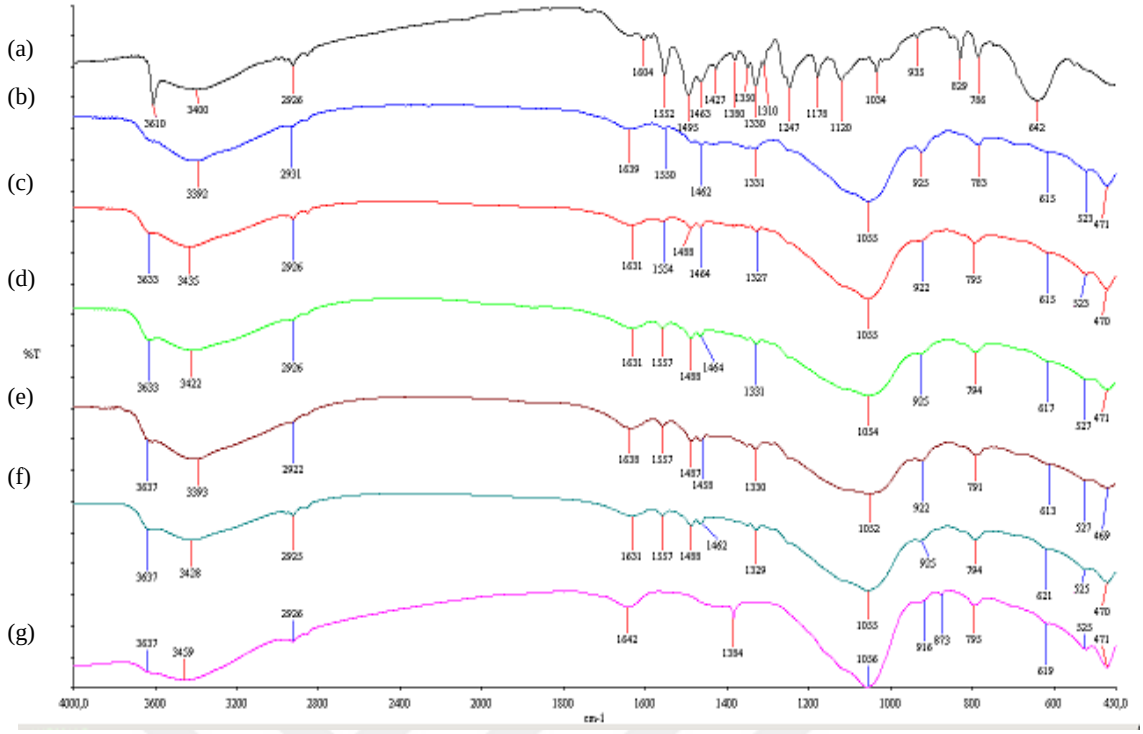
### 8.3.3 pH Değerleri için FT-IR Sonuçları

Çeşitli pH değerleri ayarlanıp BY 28 ve Nd doplu fotokatalizör ile incelendiğinde 15 dak karanlıkta karıştırma sonucunda pH değeri arttıkça özellikle 7.48'de 1300-1000 $cm^{-1}$ aralığına denk gelen eter grubundan 1055 $cm^{-1}$ dalga boyunda yayvanlaşıp şiddetinin azaldığı ve bu dalgaboyunun fotokatalizörden meydana geldiği Şekil 8.21'de belirlenmiştir. Bunun dışında fotokataliör yüzeyine tutunan 1550-1300 $cm^{-1}$ aralığında bulunan alkan ve aklenlerin şiddetinde bir değişiklik gözlenmemiştir.




Şekil 8.21 100ppm model kirliliğin çeşitli pH değerlerindeki FT-IR sonuçları: (a) BY 28 model kirletici, diğerleri 15 dak karanlıkta karıştırma süreleri (b) pH: 4.48 için, (c) pH: 5.30 için, (d) pH: 6.48 için, (e) pH: 7.48 için, (f) pH: 9.48 için, (g) %1 Nd %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü

Aynı pH değerleri 15 dak karanlık ve 1 sa UV-A ışımasına maruz bırakıldığında ise 15 dak karanlık analiz sonucundan farklı bir sonuç elde edilmemiştir. 15 dak karanlık ve 1 sa UV-A ışıması için FT-IR sonuçları Şekil 8.22'de gösterilmiştir.




Şekil 8.22 100ppm model kirliliğin çeşitli pH değerlerindeki FT-IR sonuçları: (a) BY 28 model kirletici, diğerleri 15 dak + 1sa için karıştırma süreleri (b) pH: 4.48 için, (c) pH: 5.30 için, (d) pH: 6.48 için, (e) pH: 7.48 için, (f) pH: 9.48 için, (g) %1 Nd %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü

### 8.3.4 %1 Pr Doplu %25 $TiO_2$-MMT pH Kinetiği

%1 Pr doplu %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü ise Çizelge 8.6'da da görüldüğü gibi pH değeri alkali bölgeye geçtikçe karbon cinsinden en yüksek giderim verimi %89.49 ile pH 7.54'te azot cinsinden en yüksek giderim %85.98 ile pH 9.48'de gerçekleşmektedir. Karşılaştırma 15 dak karanlıkta karıştırma ve 35 dak UV-A ışıması için yapılmıştır.

Çizelge 8.7 Pr dopantlı fotokatalizörün pH değişimi ile adsorpsiyon, toplam karbon (TC), ve toplam azot (TN) verimlerinin karşılaştırılması

| pH Değeri | (ADS) TC Verimi (%) | (ADS) TN Verimi (%) | (ADS+OKS) TC Verimi (%) | (ADS+OKS) TN Verimi (%) |
|---|---|---|---|---|
| **4.48** | 72.87 | 68.03 | 80.62 | 70.64 |
| ***5.30*** | 52.50 | 46.07 | 73.62 | 66.92 |
| **6.48** | 76.67 | 75.96 | 83.90 | 82.54 |
| **7.54** | 82.16 | 60.59 | 89.49 | 63.61 |
| **9.48** | 81.43 | 82.65 | 84.99 | 85.98 |

Karbon ve azot cinsinden belirlenen adsorpsiyon ve degradasyon verimleri sonucunda pH değişikliğinin 35 dak sonunda reaksiyon hızına ve yarı ömür hesaplamalarına etkileri Tablo 8.7'te gösterildiği gibi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çizelge 8.7 'de bakıldığında reaksiyon hızının en yüksek 2.718 mg/Ldak ile yarılanma ömrünün en kısa olduğu 10.8 dak pH 7.54'te gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 8.8 Pr dopantlı fotokatalizörün pH değişimi ile reaksiyon hız ve yarılanma ömürlerinin karşılaştırılması

| **pH Değeri** | **Reaksiyon Hızı r (mg/Ldak)** | **Yarılanma Ömrü $t_{1/2}$ (dak)** |
|---|---|---|
| **4.48** | 2.488 | 14.8 |
| ***5.30*** | 2.223 | 18.2 |
| **6.48** | 2.680 | 13.3 |
| **7.54** | 2.718 | 10.8 |
| **9.48** | 2.678 | 12.8 |

Yapılan %1 Pr doplu deneyler sonucunda bu katalizörün %1 Nd doplu ile karşılaştırıldığında daha çok adsorplama kapasitesine sahip olduğu ve adsorban olarak kullanılabileceği belirlendi. Karbon ve azot adsorpsiyon verimlerinin Pr doplu fotokatalizörde daha yüksek olmasının nedeninin fotokatalizör taneciklerinin daha büyük olmasından kaynaklandığı söylenebilir [120].

BY 28 giderim veriminin %1 Nd ve %1 Pr doplu %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörünün kullanılmasıyla bazik ortamda adsorpsiyon ve toplam degradasyon verimlerini arttırıcı yönde rol oynamasının nedeni BY 28'in katyonik yapılı boya molekülleri içermesinden kaynaklanmaktadır. Bu sayede pH değerleri alkali olduğunda fotokatalizör yüzeyi $OH^-$ iyonlarının varlığında dolayı negatif yükle yüklüdür. Bu durum ·OH radikallerinin oluşması için zemin hazırlamaktadır [121], [122], [123]. Ayrıca alkali ortamda yüksek olan reaksiyon hızı BY 28'in degradasyonunun alkali ortamlarda daha hızlı olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

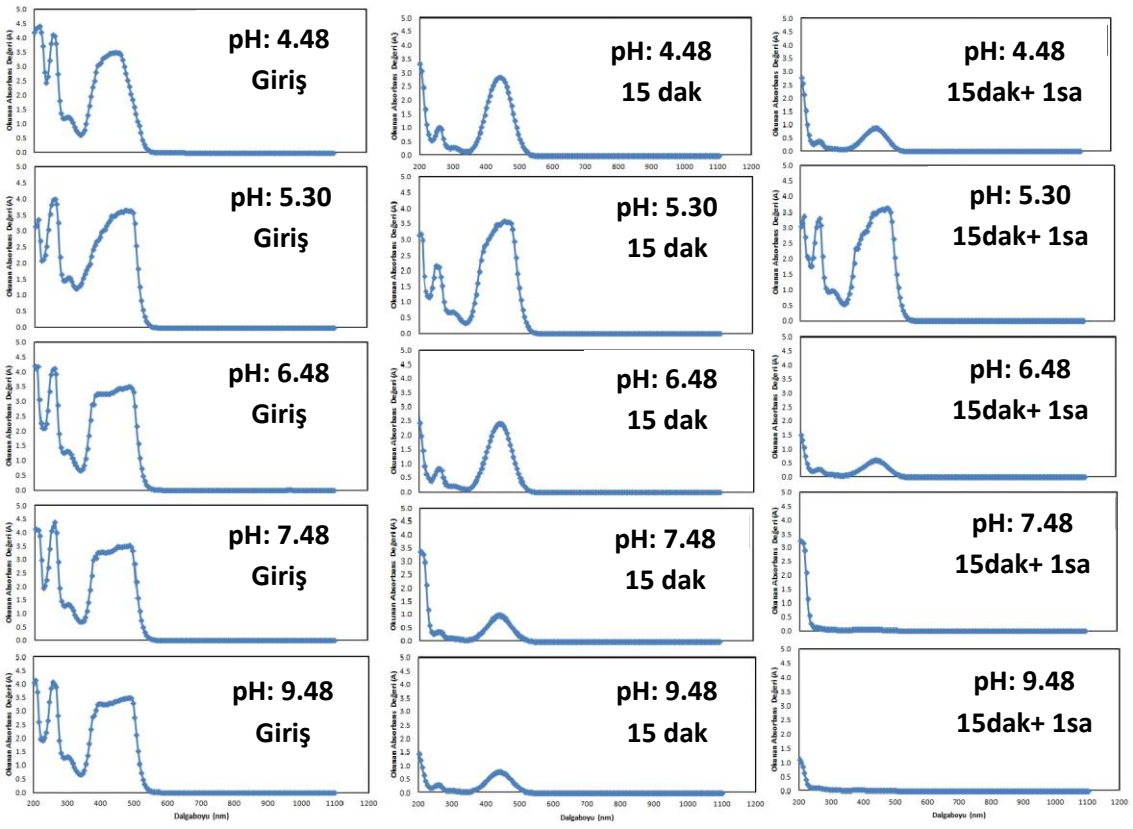
%1 Nd ve %1 Pr doplu fotokatalizörlerin degradasyon sonucunda çıkış pH'ları ölçülmüştür. Ayarlanan 7.48 ve 9.48 çalışma pH'ları için, Nd dopantı kullanıldığında çıkış pH değeri sırasıyla 5.81 ve 9.18, Pr dopantı kullanıldığında ise çıkış pH değeri 6.84 ve 7.36 olarak elde edilmiştir. Çalışma pH değeri olarak seçilen 7.48 değeri için

“Su Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğine” göre 1. Kalite içme suyu kalite kriteri olan “6.5-8.5” aralığını kapsamındadır [124].

Çözelti pH değerlerinin başlangıç değerlerinden daha düşük olmasının nedeni farklı fonksiyonel gruba sahip yan ürünlerin çözelti pH değerini farklı etkilemesinden kaynaklanmaktadır [125].

### 8.3.5 pH Değerleri için UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi Sonuçları

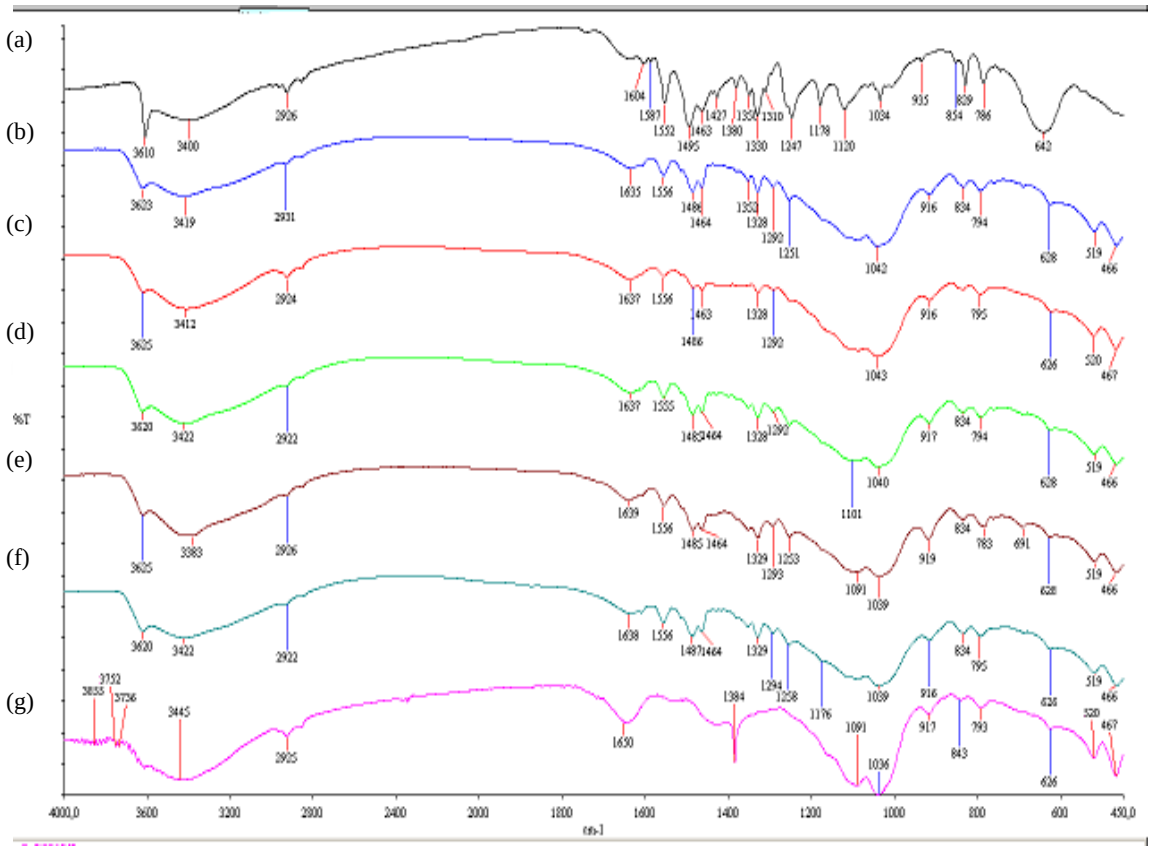
Nd dopantlı fotokatalizörden farklı olarak Pr dopantlı fotokatalizör incelendiğinde renk giderim verimindeki yüksek oran pH değeri arttırıldıkça daha da belirginleşmektedir. Öyle ki, hem adsorplama miktarı hem de adsorpsiyon + degradasyon renk giderim miktarında gözle görülür şekilde pik yüksekliğinde azalma meydana gelmiş, pH değerleri 7.48’e ve 9.48’e ayarlanınca adsorpsiyon + degradasyon renk giderim verimi %90’ın üzerine çıkmıştır (Şekil 8.23). Böylece Pr dopantının ortam koşullarındaki pH değeri olan 5.30’da en iyi oksidasyon sonucunu verdiği ve daha düşük veya daha yüksek pH değerlerinde ise iyi bir adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.




Şekil 8.23 4.48, 6.48, 7.48, 9.48 pH değerleri ve ortam koşullarında pH değeri 5.30 olan çözelti analiz sonuçlarının karşılaştırılması

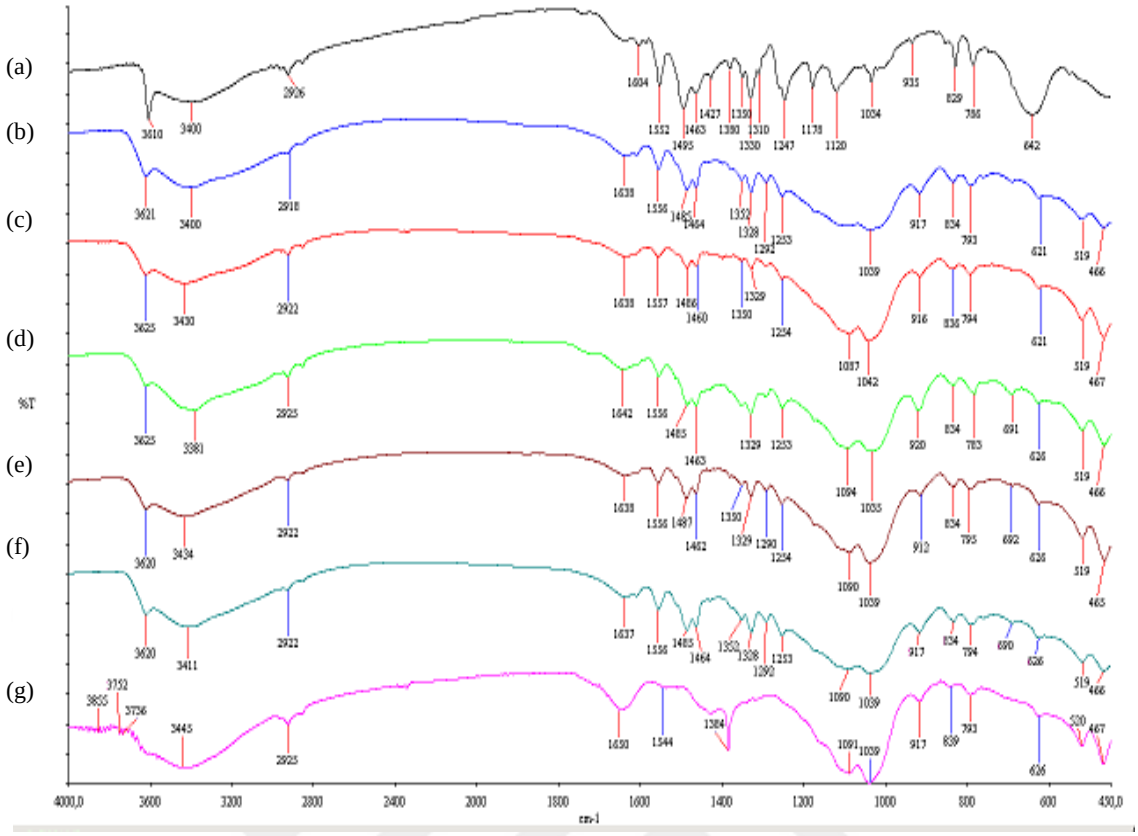
### 8.3.6 pH Değerleri için FT-IR Sonuçları

Pr dopantlı fotokatalizörde FT-IR analiz incelemesi yapıldığında tutunan piklerde ve şiddetlerinde ortam koşullarındaki pH değeri olan 5.30'a göre artış gözlemlenmiştir. Sonuçlar Şekil 8.24'de gösterilmiştir.




Şekil 8.24 100 ppm model kirliliğin çeşitli pH değerlerindeki FT-IR sonuçları: (a) BY 28 model kirletici, diğerleri 15 dak için karıştırma süreleri (b) pH: 4.48 için, (c) pH: 5.30 için, (d) pH: 6.48 için, (e) pH: 7.48 için, (f) pH: 9.48 için, (g) %1 Pr %25 $TiO_2$-MMT fotokatalizörü

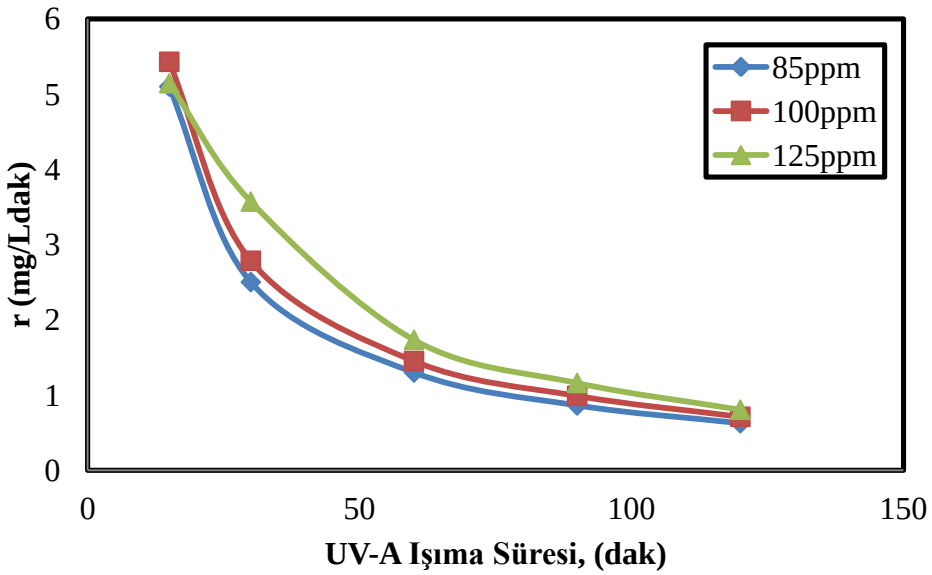
Bunun yanında 15 dak karanlık + 1 sa FT-IR analiz sonuçlarına bakıldığında ve özellikle de 1050 $cm^{-1}$ ve 1039 $cm^{-1}$ piklerinin pH değerleri 4.48 ve 9.48 olarak ayarlandığında Şekil 8.25'te düzleşmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla $RO\text{-}SO_3^-$ grubundan S=O gerlimine aittir.




Şekil 8.25 100 ppm model kirliliğin çeşitli pH değerlerindeki FT-IR sonuçları: (a) BY 28 model kirletici, diğerleri 15 dak + 1 sa için karıştırma süreleri (b) pH: 4.48 için, (c) pH: 5.30 için, (d) pH: 6.48 için, (e) pH: 7.48 için, (f) pH: 9.48 için, (g) %1 Pr %25 TiO2-MMT fotokatalizörü

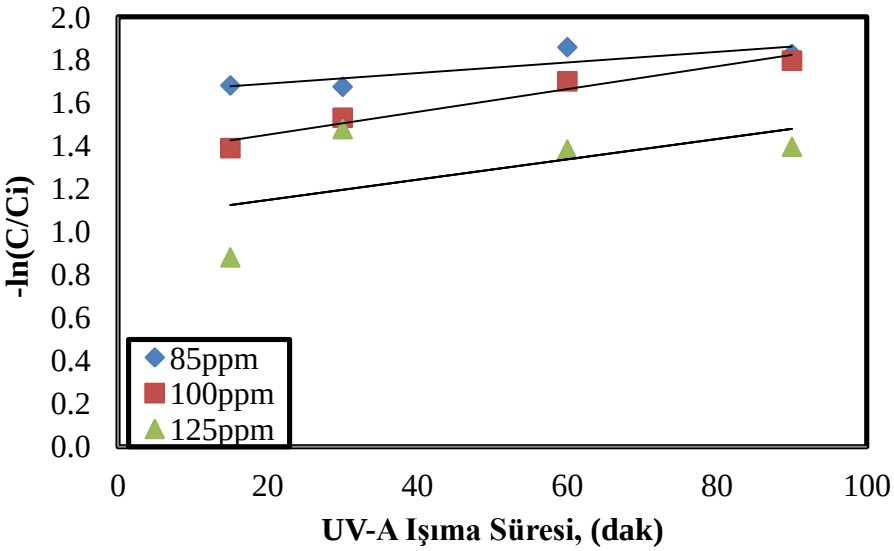
### 8.3.4 %1 Nd Doplu %25 $TiO_2$-MMT pH Optimizasyon Kinetiği

Nd dopantı kullanılarak 100ppm BY 28 model kirliliğinde belirlenen pH değeri 7.48 olarak ayarlandığında zamana bağlı hız değerinin konsantrasyon artışıyla arttığı ve 120 dakika sonunda hızın yavaşlayarak 1 mg/ Ldak'nın altında dengelendiği Şekil 8.26'da gözlemlenmiştir.



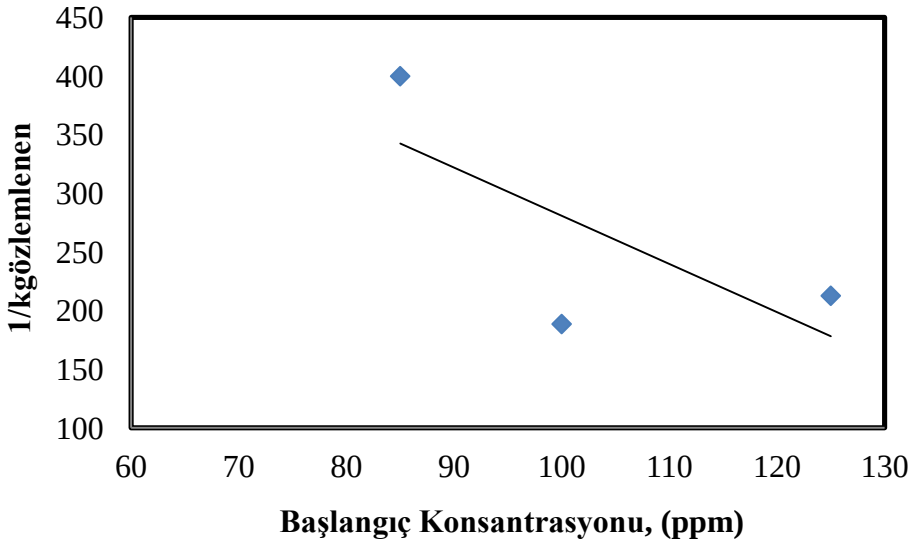

Şekil 8.26 85, 100, 125 ppm başlangıç konsantrasyonları için degradasyon hızının pH değeri 7.48 olarak sabit tutulduğunda UV-A ışıma süresine bağlı değişimi

Nd dopantlı fotokatalizör pH değeri 7.48 olarak ayarlanıp BY 28 model kirliliğinin giderimi için kullanıldığında 100, 115 ve 125 ppm kirlilik konsantrasyonları için regrasyon sabiti değerleri sırasıyla 0.7207, 0.9595, ve 0.3333 olarak hesaplanmıştır. Böylece fotokatalizörün kinetik modelinin Langmuir-Hinshelwood 1. dereceden kinetik degradasyonuna uygunluğu ispatlanmıştır olamsına rağmen 125ppm'den daha yüksek konsantrasyonlarda etkinliği tartışma konusudur (Şekil 8.27).




Şekil 8.27 1. dereceden kinetik modelinin 85, 100, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla pH değeri 7.48 olarak belirlendiğindeki uyumu

Şekil 8.28'de gösterilen grafiğin regresyon katsayısı çok düşük olmakla birlikte 0.5142 olarak belirlenmiştir. Bu grafiğe göre elde edilen kc ve K değerleri sırasıyla şöyledir: 0.244 $dak^{-1}$ ve 168.4 mg/g.




Şekil 8.28 2. dereceden kinetik modelinin 85, 100, 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla pH değeri 7.48 olarak belirlendiğindeki uyumu

Şekil 8.27'de elde edilen model grafikten yararlanılarak gözlemlenen sabit değerleri ve yarılanma sürelerini hesaplanmıştır. Buna göre yarılanma süresinde bağlı olarak en hızlı gerçekleşen reaksiyon 100 ppm kullanılarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Konsantrasyon artışıyla birlikte doğru orantılı olacak şekilde hesaplamalar sonucunda $k_{gözlemlenen}$ değerleri gittikçe azalırken yarılanma süreleri de gittikçe artmıştır (Çizelge 8.9). Ancak bun rağmen en iyi $k_{gözlemlenen}$ değeri ile yarılanma ömürleri 0.0053$dak^{-1}$ ve 130.8 $dak^{-1}$ ile 100ppm için elde edilmiştir.

Çizelge 8.9 Pr dopantlı fotokatalizörün 7.48 pH değeri ile reaksiyon hız ve yarılanma ömürlerinin karşılaştırılması

| **Başlangıç Kirlilik Konsantrasyonu (ppm)** | **$k_{gözlemlenen}$ ($dak^{-1}$)** | **$t_{1/2}$ (dak)** |
|---|---|---|
| 85 | 0.0025 | 277.3 |
| 100 | 0.0053 | 130.8 |
| 125 | 0.0047 | 147.5 |

# BÖLÜM 9

# SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen adsorpsiyon, katalizör miktarı ve degradasyon deneylerinde Pr dopantlı katalizör için 15 dakika karanlıkta karıştırma sonucunda 100 ppmlik kirlilik konsantrasyonu için %52.50'lik adsorpsiyon verimi ve 120 dak UV-A ışığına maruz bırakma sonucunda %75.86'lık verim 1.0 g/L kullanılması ile elde edilir. Ancak aynı süreler altında %57.52'lik adsorpsiyon verimi ve %73.99'luk degradasyon verimi 2.5 g/L Nd dopantlı fotokatalizör kullanılarak gerçekleştirilir. İki farklı dopant kullanılarak gerçekleştirilen denemelerdeki bu farklılık fotokatalizörlerin farklı redoks potansiyalinden kaynaklanmaktadır.

Renk giderim verimleri 100 ppm model kirlilik konsantrasyonu incelendiğinda Nd dopantı için %25.61 ile 60. dakikada gerçekleşmiştir. Pr dopantı kullanıldığında ise 120 dakika sonunda %84.05'lik renk giderim verimi elde edilmiştir.

100 ppm kirlilik için normal laboratuar koşullarında 5.30 pH değeri asidik ve alkali yüzey modifikasyonları gerçekleştirilerek incelendiğinde BY 28'in karakteristik yapısından dolayı pH değeri Nd ve Pr dopantları için 7.48 için oksidasyon lehine 7.54 için adsorpsiyon lehine iyileşme gözlemlenmiştir. Böylece Nd dopantı için %61.97 ile %81.73 artışla gerçekleşirken Pr dopantı için %82.16 ile %89.49'luk artışla sonuçlanmıştır. Hız ve yarılanma süreleri açısından karşılaştırıldığında ise Nd dopantı için 1.451mg/L dak ile 24.5dak olarak hesaplanırken Pr dopantı için aynı değerler 2.718mg/L dak ile 10.8dak olarak hesaplanmıştır.

Deneyler kinetik açıdan incelendiğinde Langmuir-Hinshelwood modelinin 1. dereceden kinetiğine uygun paralel sonuçlar Nd dopantı için 85, 100, ve 125 ppm kirlilik konsantrasyonlarıyla sırasıyla 0.0021, 0.0017, ve 0.0015 $dak^{-1}$ $k_{gözlemlenen}$ değerleri ile

330.1, 407.7, ve 462.1 dak yarılanma süreleri gözlemlenmiştir. İkinci dereceden kinetik uygunluğu ise $k_c$ için 0. 218 $dak^{-1}$ ve K için 22.2 mg/g olarak elde edilmiştir. Pr dopantı kullanıldığında ise Langmuir-Hinshelwood modelinin 1. dereceden kinetiğine uygunluk 100, 115, ve 125 ppm kirlilik konsantrasyonları hazırlanarak 0.0071, 0.0046, ve 0.0045 $dak^{-1}$ $k_{gözlemlenen}$ değerleri ile 97.6, 150.7, 154.0 dak yarılanma süreleri gözlemlenmiştir. Model ikinci dereceden kinetik için uygulandığında ise 0.294 $dak^{-1}$ ve 56.4 mg/g olarak $k_c$ ve K değerleri hesaplanmıştır.

pH çalışmaları gerçekleştirildiğinde ise optimum olarak belirlenen 7.48 pH değeri ile 85, 100, ve 125 ppm başlangıç konsantrasyonlarının 1. dereceden kinetiği için $k_{gözlemlenen}$ ve yarılanma ömürleri sırasıyla 0.0025, 0.0053, 0.0047 $dak^{-1}$ ve 277.3, 130.8, 147.5 dak olarak hesaplanmıştır. 2. dereceden kinetik değerleri ise $k_c$ ve K için sırasıyla 0.244 $dak^{-1}$ ve 168.4 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar hidrojen peroksit ($H_2O_2$), ozon ($O_3$) ve oksijen ($O_2$) gibi oksidasyon ajanı kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. İleride yapılacak çalışmalarda degradasyon verimini arttırmak için oksijen ajanlarının varlığından faydalanılabilinir.

# KAYNAKLAR


[1] Van Leeuwen, P. W. N.M., (2004). Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

[2] Misono, M., (2013). Studies in Surface Science and Catalysis, 176, First Edition, Elsevier, Oxford.

[3] Fogler, H. S., (2006). Elements of Chemical Reaction Engineering, Fourth Edition, Pearson Education, Inc., New Jersey.

[4] Hagen, J., (2006). Industrial Catalysis, Second Edition,WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[5] Atalay, T., (2005). Kimyasal Kinetik, 1. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.

[6] İdiz, N., (2008). Montmorillonit Kilinin Değişik Metaller ile Desteklenmesi ve Oluşan Katalizörün Kullanım Alanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Ensititüsü, Edirne.

[7] Karunakaran, C. ve Senthilvelan, S., (2005). "Photocatalysis with $ZrO_2$: Oxidation of Aniline", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 233(1-2): 1-8.

[8] Reutergadh, L. B. ve Ianghasuk, M., (1997). "Photocatalytic Decolorization of Reactive Azo Dye: A Comparison between $TiO_2$ and Us Photocatalysis", Chemosphere, 35(3): 585-596.

[9] Fox, M. A. ve Dulay, M., (1993). "Heterogeneous Photocatalysis", Chemical Reviews, 93(1): 341-357.

[10] Chen, G. S. ve Cheng, C., (2014). "Searching for the Formation of $TiO_2$ Mesoporous Films with Durable Photoactivity by Synergy of $WO_3$ and Sodium Using a Simple Sputtering and Annealing Process", Applied Catalysis B: Environmental, 150-151: 354-362.

[11] Sayılkan, F., (2007). Nano-$TiO_2$ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

[12] Metinyurt, D., (2011). Salisilik Asit ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış $TiO_2$ Fotokatalizörü Kullanılarak 4-Nitrofenolün Heterojen Fotokatalitik Degradasyonu, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[13] Cheremisinoff, N. P. (2002). Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Elsevier, Philadephia.

[14] Vogel, H.C., Tadaro, C.L. (1997). Fermentation and Biochemical Engineering Handbook - Principles, Process Design, and Equipment, Second Edition, William Andrew Publishing/Noyes, Norwich, New York.

[15] Basile, A. Cassano, A., Rastogi, N. K. (2015). Advances in Membrane Technologies for Water Treatment - Materials, Processes and Applications, Elsevier, Philadelphia.

[16] Neikov, O. D., Naboychenko, S. S., Murashova, I. V., Gopienko, V. G., Frishberg, I. V. ve Lotsko, D. V. (2009). Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications, Elsevier, Philadephia.

[17] Gökkuş, Ö. (2006). Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

[18] Sert, D. (2006). İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[19] Strickland, A. F. ve Perkins, W., (1995). "Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation", Textile Chemist and Colorist, 27(5): 11-15.

[20] Arvanitoyannis, I. S. (2008). Waste Management for the Food Industries, Elsevier, Philadelphia.

[21] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., (2001). "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative", Bioresource Technology, 77(3): 247-255.

[22] Kabdaşli, T. O., Arslan-Alaton, I., ve Ölmez-Hanci, İ. T., (2010). Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters, IWA Publishing, London.

[23] Ersoz, M., Barrott, L., (2012). Best Practice Guide on Metals Removal from Drinking Water by Treatment. IWA Publishing, London.

[24] Ahuja, S. (2014). Water Reclamation and Sustainability, Elsevier, Philadephia.

[25] Cheremisinoff, Nicholas P. (1996). Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment. William Andrew Publishing/Noyes, Norwich, New York.

[26] (2011). Plumbing Engineering Design Handbook - A Plumbing Engineer's Guide to System Design and Specifications, Volume 3 - Special Plumbing Systems, American Society of Plumbing Engineers (ASPE).

[27] Augugliaro, V., Baiocchi, C., Prevot, A. B., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Malato, S., Marci, G., Palmisano, L., Pazzi, M. ve Pramauro, E., (2002). "Azo-dyes Photocatalytic Degradation in Aqueous Suspension of $TiO_2$ Under Solar Irradiation", Chemosphere, 49: 1223-1230.

[28] Zhou, H. ve Smith, D., W., (2002). "Advance Technologies in Water and Wastewater Treatment, Journal of Environmental Engineering and Science", 1: 247-264.

[29] Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A. M., (1993). "Photochemical Process for Water Rewiew", Chemical Reviews, 93: 671-698.

[30] Virkutyte, J. V., Rajender S., ve Jegatheesan, V., (2010). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing.

[31] Jones, C. W., (1999). Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. Royal Society of Chemistry, London

[32] Yalılı Kılıç, M., ve Kestioğlu, K., (2008). "Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması", Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 13(1): 67-80.

[33] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. ve Herrmann, J. M., (2001). "Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water", Applied Catalysis B: Enviromental, 31(2): 145-157.

[34] Paleologou, A., Marakas, H., Xekoukoulotakis, N. P., Moya, A., Vergara, Y., Kalogerakis, N., Gikas, P. ve Mantzavinos, D., (2007). "Disinfection of Water and Wastewater by $TiO_2$ Photocatalysis, Sonolysis and UV-C Irradiation", Catalysis Today, 129: 136-142.

[35] Escobar, I. C., ve Schafer, A. (2010). Sustainable Water for the Future, Volume 2 - Water Recycling versus Desalination, Elsevier, Philadelphia.

[36] Pirkanniemi, K. ve Sillanpaa, M., (2002). "Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review", Chemosphere, 48(10): 1047-1060.

[37] Bhatkhande, D., S., Pangarkar, V. ve Beenackers, A. A., (2001). "Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – A Review", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77: 102-116.

[38] Pignatello, J. J., Oliveros, E. ve MacKay, A., (2006). "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", Critical Review Enviromental Science and Technology, 36(19: 61-84.

[39] Bardakçı, S., (2007). Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan $TiO_2$ İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

[40] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. ve Saint C., (2010). "Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review", Water Research, 44: 2997-3027.

[41] Furube, A., Asahi, T., Masuhara, H., Yamashita, H. ve Anpo, M., (2001). "Direct Observation of a Picosecond Charge Separation Process in Photoexcited Platinum-Loaded TiO2 Particles by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy", Chemical Physics Letters, 336: 424-430.

[42] Hermann, J. M., (1999). "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", Catalysis Today, 53(1): 115-129.

[43] Byrne, J. A. ve Eggins, B. R., (1998). "Photoelectrochemistry of Oxalate on Particulate $TiO_2$ Electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry, 457(1-2): 61-72.

[44] Litter, M. I., (1999). "Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems", Applied Catalysis B: Environmental, 23(2-3): 89-114.

[45] Fujishima, A., Rao, T. N. ve Tryk D. A., (2000). "Titanium Dioxide Photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1(1): 1-21.

[46] Calza, P., Pelizzetti E. ve Minero, C., (2005). "The Fate of Organic Nitrogen in Photocatalysis: An Overview", Journal of Applied Electrochemistry, 35: 665-673.

[47] Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. ve Gernjak, W., (2009). "Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends", Catalysis Today, 147: 1-59.

[48] Ahmad, A., Awan, G., H. ve Aziz S., (2007). "Synthesis and Applications of $TiO_2$ Nanoparticles", Pakistan Engineering Congress, 70th Annual Session Proceedings, 403-412.

[49] Rao, M. V., Rajeshwar, K. ve Verneker, V. R. P., (1980). "Photosynthetic Production of $H_2$ and $H_2O_2$ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions", Journal of Physical Chemistry, 84: 1987-1991.

[50] Zhang, H. ve Banfield, J. F., (2000). "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior During Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO2", Journal of Physical Chemistry, 104: 3481-3487.

[51] Zhang, H. ve Banfield, J. F., (1998). "Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania", Journal of Materials Chemistry, 8(9): 2073-2076.

[52] Zhang, H. ve Banfield, J. F., (1999). "New Kinetic Model for the Nanocrystalline Anatase-to-Rutile Transformation Revealing Rate Dependence on Number of Particles", American Minerologist, 84: 528-535.

[53] Miyagi, T., Kamei, M., Mitsuhashi, T., Ishigaki, T. ve Yamazaki, A., (2004). "Charge Separation at the Rutil/Anatase Interface: A Dominant Factor of Photocatalytic Activity", Chemical Physics Letters, 390(4-6): 399-402.

[54] Tsevis, A., Spanos, N., Koutsoukos, P. G., van der Linde, Ab. J. ve Lyklema, J., (1998). "Preparation and Characterization of Anatase Powders", Journal of Chemical Society, 94(2): 295-300.

[55] Ranade, M. R., Navrotsky, A., Zhang, H. Z., Banfield, J. F., Elder, S. H., Zaban, A., Borse, P.H., Kulkarni, S. K., Doran, G., S. ve Whitfield, H., J., (2002). "Energetics of Nanocrystalline $TiO_2$", PNAS, 99(2): 6476-6481.

[56] Arbiol, J., Cerda, J., Dezanneau, G., Cirera, A., Peiro, F., Cornet, A. ve Morante, J. R., (2002). "Effects of Nb Doping on the TiO2 Anatase-Rutile Phase Transition", Journal of Applied Physics, 92(2): 853-861.

[57] Şam, E. D., Ürgen, M. ve Tepehan, F. Z., (2007). itüdergisi/d mühendislik, 6 (5-6): 81-92.

[58] Taoda, H., (2008). "Development and Application for Photocatalytic Technology", Synthesiology, 4: 287-295.

[59] Zhang, J. ve Nosaka, Y., (2014). "Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with $TiO_2$ of Different Crystalline Types", The Journal of Physical Chemistry C, 118: 10824-10832.

[60] Fengping, H., Shuai, W., Shuang, Z., Yingge, F., Cunxue, L., Chuang, W. ve Chun, L., (2014). "Synthesis of Praseodymium-Doped $TiO_2$ Nanocatalysts by Sol-Microwave and Their Photocatalytic Activity Study", Bulletin of Korean Chemical Society, 35(8): 2512-2518.

[61] Etacheri, V., Valentin, C. D., Schneider, J., Bahnemann, D. ve Pillai, S. C., (2015). "Visible Light Activation of $TiO_2$ Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 25: 1-29.

[62] Zhang, L., Lv, F., Zhang, W., Li, R., Zhong, H., Zhao, Y., Zhang, Y. ve Wang, X., (2009). "Photo Degradation of Methyl Orage by Attapulgite-$SnO_2$-$TiO_2$ Nanocomposites", Journal of Hazardous Materials, 171(1-3): 294-300.

[63] Ibhadon, A., O. ve Fitzpatrick, P., (2013). "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications", Catalysts, 3: 189-218.

[64] Lopez, T., Rojas, F., Alexander-Katz, R., Galindo, F., Balankin, A. ve Buljan, A., (2004). "Porosity, Structural and Fractal Study of Sol-Gel $TiO_2$-$CeO_2$ Mixed Oxides", Journal of Solid State Chemistry, 177(6): 1873-1885.

[65] Tachikawa, T., Fujitsuka, M. ve Majima, T., (2007). "Mechanistic Insight into the $TiO_2$ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts", The Journal of Physical Chemistry C, 111(14): 5259-5275.

[66] Xie, Y., Yuan, C. ve Li, X., (2005). "Photosensitized and Photocatalyzed Degradation of Azo Dye Using $Ln^{n+}$-$TiO_2$ Sol in Aqueous Solution Under Visible Light Irradiation", Materials Science and Engineering: B, 117(3): 325-333.

[67] Xie, Y., Yuan, C. ve Li, X., (2005). "Photocatalytic Degradation of X-3B Dye by Visible Light Using Lanthanide Ion Modified Titanium Dioxide Hydrosol System", 252(1): 87-94.

[68] Zhang, Y., Xu, H., Xu, Y., Zhang, H. ve Wang, Y., (2005). "The Effect of Lanthanide on the Degradation of RB in Nanocrystalline Ln/$TiO_2$ Aqueous Solution", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 170: 279-285.

[69] Zhanheng, C., (2011). "Global Rare Earth Resources and Scenarios of Future Rare Earth Industry", Journal of Rare Earths, 29 (1): 1-6.

[70] Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. ve Naidu, R., (2009). "Tailored Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes in Wastewater Treatment: A Review", Applied Catalysis A: General, 359 (1-2): 25-40.

[71] Liang, C., Liu, C. Li, F. ve Wu, F. (2009). "The Effect of Praseodymium on the Adsorption and Photocatalytic Degradation of Azo Dye in Aqueous $Pr^{+3}$ – $TiO_2$ Suspension," Chemical Engineering Journal, 147: 219-225.

[72] Liqiang, J., Xiaojun, S., Baifu, X., Baiqi, W., Weimin, C. ve Honggang, F., (2004). "The Preparation and Characterization of La Doped $TiO_2$ Nanoparticles

and Their Photocatalytic Activity," Journal of Solid State Chemistry, 177: 3375-3382.

[73] Wang, Y., Cheng, H., Zhang, L., Hao, Y., Ma, J., Xu, B. ve Li, W., (2000). "The Preparation, Characterization, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Lanthanide Metal-Ion-Doped $TiO_2$ Nanoparticles," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 151: 205-216.

[74] Challoner, J., (2012). The Elements: The New Guide to the Building Blocks of Our Universe, Carlton Books, London

[75] Stwertka, A., (2012). A Guide to the Elements, Third Edition, Oxford University Press, Inc., New York.

[76] Unsung Elements, (2011). New Scientist, Massachussetts Institute of Technology.

[77] Liang, C. H., Li, F. B., Liu, C. S., Lü, J. L. ve Wang, X. G., (2008). "The Enhancement of Adsorption and Photocatalytic Activity of Rare Earth Ions Doped $TiO_2$ for the Degradation of Orange I", Dyes and Pigments, 76: 477-484.

[78] Wojcieszak, D., Mazur, M., Kurnatowska, M., Kaczmarek, D., Domarardzki, J., Kepinski, L. ve Chojnacki, K., (2014). "Influence of Nd-Doping on Photocatalytic Properties of $TiO_2$ Nanoparticles and Thin Film Coatings", International Journal of Photoenergy, 2014: 1-10.

[79] Chiou, C. H. ve Juang, R. S., (2007). "Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solutions by Pr-Doped $TiO_2$ Nanoparticles", Journal of Hazardous Materials, 149: 1-7.

[80] Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. L., Habibi, M., Akia, M. ve Hasnain Isa, M., (2015). "Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater Using Different Modified Titanium Dioxide: A Comparative Review", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 26: 1-36.

[81] Gaya, U. I. ve Abdullah, A. H., (2008). "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9: 1-12.

[82] Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B. ve Murugesan, V., (2002). "Solar Light Induced and $TiO_2$ Assisted Degradation of Textile Dye Reactive Blue 4", Chemosphere, 46: 1173-1181.

[83] Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R. ve Hashib, M. A., (2010). "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols in Wastewater: A Review on Current Status and Developments", Desalination, 261: 3-18.

[84] Akpan, U. G. Ve Hameed, B. H., (2009). "Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using $TiO_2$-Based Photocatalysts: A Review", Journal of Hazardous Materials, 170: 520-529.

[85] Mozia, S., (2010). "Photocatalytic Membrane Reactors (PMRs) in Water and Wastewater Treatment. A Review", Separation and Purification Technology, 73: 71-91.

[86] Acartürk, F., Ağabeyoğlu, İ., Çelebi, N., Değim, T., Değim, Z., Doğanay, T., Takka, S. ve Tırnaksız, F., (2009). Modern Farmasötik Teknoloji, 2. Baskı, Türk Eczacılar Birliği Eczacılık Akademisi Yayını, Ankara.

[87] Şenvar, C., (1977). Fizikokimya Cilt IV: Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller, Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Yayını, 435, İstanbul.

[88] Kumar, K. V., Porkodi, K., ve Rocha, F., (2008). "Langmuir-Hinshelwood Kinetics – A Therotecial Study", Catalysis Communications, 9(1): 82-84.

[89] Rauf, M. A., Meetani, M. A., Hisaindee, S., (2011). "An Overview on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in the Presence of $TiO_2$ Doped with Selective Transition Metals", Desalination, 276: 13-27.

[90] Missen, R. W, Mims, C. A. ve Saville, B. A., (1999). Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics, John Wiley & Sons Inc., New York.

[91] Zeki, B., (2009). Food Process Engineering and Technology, Elsevier, Philadelphia.

[92] Wong, E. H., ve Mai, Y. W., (2015). Robust Design of Microelectronics Assemblies against Mechanical Shock, Temperature and Moisture, Elsevier, Philadelphia.

[93] Djokic, V., Vujovic, J., Marinkovic, A., Petrovic, R., Janackovic, D., Onjia, A. ve Mijin, D., (2012). "A Study of the Photocatalytic Degradation of the Textile Dye CI Basic Yellow 28 in Water Using a P160 $TiO_2$-Based Catalyst," Journal of the Serbian Society, 77: 1747-1757.

[94] Augugliaro, V., Baiocchi, C., Prevot, A. B., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Malato, S., Marci, G., Palmisano, L., Pazzi ; M., ve Pramauro, E., (2002). "Azo-dyes Photocatalytic Degradation in Aqueous Suspension of $TiO_2$ Under Solar Irradiation", Chemosphere, 49: 1223-1230.

[95] IL550 TOC-TN and IL530 TOC-TN Analysis Systems User Manual, November 2005, Edition 1, USA.

[96] Radojevic, M., ve Bashkin, V. N., (2006). Practical Environmental Analysis, Second Edition, Royal Society of Chemistry, UK.

[97] Sanda, F. M., Victor, M. E., Monica, A., Alina, Caraban, (2012). "Spectrophotometric Measurements of Techniques for Fermantation Process – Base Theory for UV-Vis Spectrophotometric Measurements", Internal Report.

[98] Naranjo, A., Noriega, M. P., Osswald, T. A., Roldan-Alzate, A., Sierra, J. D., (2008). Plastics Testing and Characterization - Industrial Applications, Hanser Publishers, Munich, Germany.

[99] Hamza, M., Saiof, F. N., Al-ithawi, A. S., Ameen, M. ve Yaseen H. M, (2013). "Prepared of Nd: TiO2 Nanoparticles Powder as IR Filter via Sol-Gel", Advances in Materials Physics and Chemistry, 3:174-177.

[100] Li, F. B. ve Li, X. Z., (2002). "Photocatalytic Properties of Gold/Gold Ion-Modified Titanium Dioxide for Wastewater Treatment", Applied Catalysis A: General, 228(1-2): 15-27.

[101] Gupta, K. K., Jassal, M. ve Agrawal, A. K., (2008). "Sol-gel Derived Titanium Oxide Finishing of Cotton Fabric for Self Cleaning", Indian Journal of Fibre & Textile Research, 33: 443-450.

[102] Colombo, D. P. ve Bowman, R. M., (1995). "Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy of $TiO_2$ Powders", Journal of Physical Chemistry, 99: 11752-11756.

[103] Zhang, Y., Zhang, H., Xu, Y. ve Wang, Y. (2004). "Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous $TiO_2$," Journal of Solid State Chemistry, 177: 3490-3498.

[104] Teh, C. ve 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.

[105] Konstantinou, I. K., ve Albanis, T. A., (2004). "$TiO_2$-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations A Review", Applied Catalysis B: Environmental, 49: 1-14.

[106] Ong, S. K. S., Rao Y. B., Alok C., Pascale Tyagi, R. D. ve Lo, I., (2008). Natural Processes and Systems for Hazardous Waste Treatment. American Society of Civil Engineers (ASCE), USA.

[107] Higson, S., (2004). Analytical Chemistry. Oxford University Press, Oxford, UK.

[108] Moody, Von N., ve Howard L., (2004). Tufted Carpet - Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes, William Andrew Publishing, Norwich, NY.

[109] Khanmohammadi, H., ve Erfantalab, M., (2012). "New 1,2,4-triazole-Based Azo-Azomethine Dyes. Part I: Synthesis, Characterization and Spectroscopic Studies", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Chemistry, 86: 39-43.

[110] Stylidi, M., Kondarides, D. I., ve Verykios X. E., (2003). "Pathways of Solar Light-Induced Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous TiO2 Suspensions", Applied Catalysis B: Environmental, 40: 271-286.

[111] Yuen, C. W. M., Ku, S. K. A., Choi, P. S. R., Kan, C. W., ve Tsang, S. Y., (2005). "Determining Functional Groups of Commercially Available Ink-Jet Printing Reactive Dyes Using Infrared Spectroscopy", RJTA, 9(2): 26-38.

[112] Altun, A., Gölcük, K., ve Kumru, M., (2003). "Sturucture and Vibrational Spectra of p-methylaniline: Hartree-Fock, MP2 and Density Functional Theory Studies", Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 637(1-3): 155-169.

[113] Chaitanya, K., (2012). "Molecular Structure, Vibrational Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), UV-vis Spectra, First Order Hyperpolarizability, NBO Analysis, HOMO and LUMO Analysis, Thermodynamic Properties of Benzophenone 2,4-dicarboxylic acid by Ab Inito HF and Density Functional Group", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy", 86: 159-173.

[114] Bauer, C., Jacques, P., ve Kalt, A., (1999). "Investigation of the Interaction Between a Sulfonated Azo Dye (AO7) and a $TiO_2$ Surface", Chemical Physics Letters, 307: 397-406.

[115] Bianco-Prevot, A., Baiocchi, C., Brussino, M. C., Pramauro, E., Savarino, P., Augugliaro, V., Marci, G. ve Palmisano, L. (2001). "Photocatalytic Degradation of Acid Blue 80 in Aqueous Solutions Containing $TiO_2$ Suspensions", Environmental Science and Technology, 35: 971-976.

[116] Giwa, A., Nkeonye, P. O., Bello, K. A., ve Kolawole, K. A. (2012). "Photocatalytic Decolourization and Degradation of C. I. Basic Blue 41 Using $TiO_2$ Nanoparticles", Journal of Environmental Protection, 3:1063-1069.

[117] Rahmani, Z., Kermani, M., Gholami, M., Jafari, A. J., ve Mahmoodi, N. M. (2012) "Effectiveness of Photochemical and Sonochemical Processes in Degradation of Basic Violet 16 (BV16) Dye from Aqueous Solutions", Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 9:14.

[118] Mondal, K. ve Sharma, A., (2012). "Photocatalytic Oxidation of Pollutant Dyes in Wastewater by $TiO_2$ and ZnO nano-materials- A Mini-review", Nanoscience & Technology for Mankind, 36:72.

[119] Bizani, E., Fytianos, K., Poulios, I. ve Tsiridis, V., (2006). "Photocatalytic Decolorization and Degradation of Dye Solutions and Wastewaters in the Presence of Titanium Dioxide", Journal of Hazardous Materials, 136: 85-94.

[120] Blanco, J., Malato, S., de las Nieves, J. ve Fernandez, P., (2001). Method of Sedimentation of Colloidal Semiconductor Particles, European Patent Application EP-1-101-737-A1, European Patent Office Bulletin 21.

[121] Xiang, Q., Yu, Jianguo, Y. ve Wong P. K., (2011). "Quantitative Characterization of Hydroxyl Radicals Produced by Various Photocatalysts", Journal of Colloid and Interface Science, 357(1): 163-167.

[122] Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T. ve Hashimoto, K., (2000). "Detection of Active Oxidative Species in $TiO_2$ Photocatalysis Using the Fluorescence Technique", Electrochemistry Communications, 2(3): 207-210.

[123] Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T. ve Hashimoto, K., (2000). "Quantum Yields of Active Oxidative Species Formed on $TiO_2$ Photocatalyst", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 134(1-2): 139-142.

[124] T.C. Resmi Gazete, Çevre ve Orman Bakanlığından Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. (25687), 31.12.2004, 1-55.

[125] Stylidi, M., Kondarides, D. I. Ve Verykios, X. E., (2003). "Pathways of Solar Light-Induced Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous $TiO_2$ Suspensions", Applied Catalysis B: Environmental, 40(4): 271-286.

# ÖZGEÇMİŞ

**KİŞİSEL BİLGİLER**


**Adı Soyadı** : Başak OTSUKARCI

**Doğum Tarihi ve Yeri** : 02.05.1988 - İstanbul

**Yabancı Dili** : İngilizce, Almanca

**E-posta** : basak.otsukarci@hotmail.com


**ÖĞRENİM DURUMU**

| **Derece** | **Alan** | **Okul/Üniversite** | **Mezuniyet Yılı** |
|---|---|---|---|
| Lisans | Kimya Mühendisliği | Rowan University | 2012 |
| Lise | Fen-Matematik | Eyüboğlu Koleji | 2006 |

## YAYINLARI

### Makale

**1.** Otsukarci, B., Kalpakli, Y., "Effect of Dye Type on Montmorillonite Supported Pr Doped $TiO_2$ Composite Photocatalyst" (ICCESEN 2016'da sunulan makale Acta Polonica A'da basılmak üzere kabul edilmiştir.)

### Proje

**1.** Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2014-07-01-YL05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

### Sunum

**1.** Otsukarcı, B., & Kalpaklı, Y., (2015, Ekim). Comparison of 1% Nd and 1% Pr Doped 25% $TiO_2$-MMT Composite Photocatalyst Amount on Azo Dye (Basic Yellow 28) Oxidation, pg: 71-72, International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST). Sarajevo-Bosnia-Herzegovina

**2.** Otsukarcı, B., & Kalpaklı, Y., (2015, Ekim)., Effect of dye type on the photocatalytic performance of montmorillonite supported Pr doped $TiO_2$ photocatalyst, pg: 354, 2nd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, (ICCESEN-2015). Antalya-Turkey.

**3.** Otsukarcı, B., & Kalpaklı, Y., (Mayıs, 2015)., Effect of Catalyst Amount on Azo Dye (Basic Yellow 28) Oxidation Using Pr Doped $TiO_2$-MMT Composite Photocatalyst, pg: 105. International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS-2015)

**4.** Otsukarcı, B., & Kalpaklı, Y., (Şubat, 2015)., Nd-$TiO_2$-MMT Kompozit Fotokatalizörlerin Azo Boyar Madde (Basic Yellow 28) Oksidasyonu Üzerine Katalizör Miktarının Etkisi, sf: 46-54. Nanokon 2015. Istanbul-Türkiye

**5.** Kalpaklı, Y., Otsukarcı, B., & Akgün, M., (2014, Haziran). Textile Wastewater Treatment and Kinetics by $TiO_2$ / Montmorillonite Photocatalyst Photocatalytic Degradation, IMRET 13. Budapest/Hungary.

### Bildiri

**1.** Otsukarcı, B., & Kalpaklı, Y., (2015, Ekim). Photocatalytic oxidation of BY28 and BB41 dyes under UV-A light irradiation by Nd doped $TiO_2$-montmorillonite nanocomposite, pg:420, 2nd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, (ICCESEN-2015). Antalya-Turkey.