

**FOTOLİTİK VE İNCE FİLM TABANLI  
FOTOKATALİTİK YÖNTEMLER İLE  
PARASETAMOL GİDERİMİ**

**Perihan GÜNDAĞ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Tolga TUNÇAL**

**2017**

**T.C.**  
**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FOTOLİTİK VE İNCE FİLM TABANLI FOTOKATALİTİK  
YÖNTEMLER İLE PARASETAMOL GİDERİMİ**

**PERİHAN GÜNDAĞ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: DOÇ. DR. TOLGA TUNÇAL**

**TEKİRDAĞ-2017**

**Her hakkı saklıdır**

Doç. Dr. Tolga TUNÇAL danışmanlığında, Perihan GÜNDAĞ tarafından hazırlanan “Fotolitik ve İnce Film Tabanlı Fotokatalitik Yöntemler ile Parasetamol Giderimi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

*İmza :*

Üye : Doç. Dr. Tolga TUNÇAL

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Atakan ÖNGEN

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## FOTOLİTİK VE İNCE FİLM TABANLI FOTOKATALİTİK YÖNTEMLER İLE PARASETAMOL GİDERİMİ

**Perihan GÜNDAĞ**

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tolga TUNÇAL

Parasetamol, analjezik (ağrı kesici) ve antipretik (ateş düşürücü) olarak yaygın bir şekilde kullanılan farmasotik bir maddedir. Bu tez çalışmasında saf ve AgBr katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmler daldırma yöntemi ile kaplandı ve 550 C'de quartz beher yüzeyine kalsine edildi. Fotokimyasal reaksiyonlar foto-reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneysel çalışmalarda 2 ppm'lik stok PAM çözeltisi kullanılmıştır. Saf ve AgBr katkılı ince filmlerin elektron alıcı olarak eklenen hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda giderim performansı incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda fotokatalitik ve fotolitik PAM giderim performanslarının ayrı ayrı değerlendirilebilmesi için UVA, UVB, UVC ve UV-Visible bölgesinde elektron alıcısı varlığında ve yokluğunda PAM giderimi izlenmiştir. Daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan ince filmlerin toz kırınım difraktometresi (XRD) kullanılarak yapısal özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak morfolojik özellikleri, UV-VIS spektrometresi ve HPLC kullanılarak optiksel özellikleri karakterize edilmiştir. UV bölgesi için UVC ışığında AgBr katkılı TF için birinci derece reaksiyon kinetiği  $124 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim hızının en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Görünür bölge için UV-Visible ışığında AgBr katkılı TF birinci derece reaksiyon kinetiği  $3,1 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim hızı olduğu gözlemlenmiştir. AgBr katkılı TF'in elektron alıcı varlığında ve yokluğunda hız sabiti aynı bulunmuştur. Bulguların, parasetamol giderim kinetiğinin en iyi birinci derece reaksiyon kinetiğine 0,98'lik regresyon katsayısı ile uyum sağladığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Sol-jel, ince film, parasetamol giderimi, AgBr dopant, fotokatalitik yöntem

2017, 94 sayfa

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

### **PARACETAMOL REMOVAL THROUGH PHOTOLYTIC and THIN FILM BASED PHOTOCATALYTIC METHODS**

**Perihan GÜNDAĞ**

Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assc. Prof Tolga TUNÇAL

Paracetamol is a widely used pharmaceutical agent as analgesic (pain reliever) and antipyretic (anti-inflammatory). In this thesis, pure and AgBr-doped TiO<sub>2</sub> thin films were coated by deep-coating method and calcined at 550 °C on quartz beaker surface. Photochemical reactions were carried out in the photo-reactor. 2 ppm stock PAM solution was used in all experimental runs. Degradation performance of pure and AgBr doped thin films in the presence and absence of added hydrogen peroxide as an electron acceptor was investigated. PAM degradation was monitored in the absence and presence of electron acceptors in the UVA, UVB, UVC and UV-Visible regions in order to evaluate the photocatalytic and photolytic PAM degradation performance separately in experimental studies. The resulting films prepared by deep-coating method were characterized by X-ray diffraction (XRD) for structural properties, scanning electron microscopy (SEM) for morphological characteristics, UV-VIS spectroscopy and HPLC for their optical properties. For the UV region, the first-order reaction kinetics for AgBr-doped TF in the UVC light was observed to be the highest rate of photolytic and photocatalytic PAM degradation with a rate constant of  $124 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . For the visible region, the first-order reaction kinetics for AgBr-doped TF in the UV-Visible light was observed to be the highest rate of photolytic and photocatalytic PAM degradation with a rate constant of  $3,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . The rate constant of the AgBr doped TF was found to be the same in the presence and absence of the electron acceptor. Among the reaction equations, the data obtained the best fit to first order degree of reaction kinetics with the 0.98 correlation constant.

**Key words:** Sol-gel, thin film, paracetamol removal, AgBr dopant, photocatalytic method

**2017,94 sayfa**

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iii
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	v
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	ix
<b>DENKLEM DİZİNİ</b> .....	x
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>ÖNSÖZ</b> .....	xiv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1 Tezin Amacı .....	1
1.2 Literatür Araştırması .....	2
1.3 Hipotez .....	4
<b>2. LİTERATÜR TARAMASI</b> .....	10
2.1 TiO <sub>2</sub> Tabanlı Fotokatalitik reaksiyonları etkileyen faktörler .....	5
2.3. Sol-gel Hazırlanması ve İnce Film Kaplama Esasları .....	8
<b>3. MATERYAL VE METOD</b> .....	10
3.1. İleri Oksidasyon Teknikleri .....	10
3.1.1 Fenton uygulamaları .....	13
3.1.2. Hidrojen Peroksit/Ozon (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> ).....	15
3.1.3. Ultrasound Prosesi .....	15
3.1.4. Homojen UV Sistemleri .....	16
3.1.5. Heterojen UV Sistemleri .....	16
3.1.6. İOY Verimini Etkileyen Su Kalitesi Parametreleri .....	20
3.2. Fotokatalitik Arıtma .....	21
3.2.1. Fotokataliz ve Fotokatalizörler .....	22

3.2.2. Fotokatalizin Kısa Tarihi .....	22
3.2.3. Fotokatalitik Sistem .....	26
3.2.4. Yarı İletken Fotokatalizörler .....	26
3.2.5. Fotokatalizör Olarak TiO <sub>2</sub> .....	26
3.2.6. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması .....	27
3.2.7. Ti Atomu .....	30
3.2.8. TiO <sub>2</sub> Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	33
3.2.9. TiO <sub>2</sub> 'nin Uygulama Alanları .....	35
3.3. Deneysel Çalışma Yöntemleri .....	37
<b>4.0. BULGULAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>42</b>
4.1. UVA bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri .....	42
4.2. UVB bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri.....	53
4.3. UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri.....	65
4.4. UV-Visible bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri .....	81
<b>5.0. SONUÇ ve ÖNERİLER .....</b>	<b>85</b>
<b>6.0. KAYNAKLAR .....</b>	<b>89</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>94</b>

## ŞEKİL DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.2.1 :PAM ın çevresel ortamda dağılımı (Heberer, T., 2002).....	2
Şekil 1.2.2 :PAM yapısı ve oksidasyon ana metaboliti .....	3
Şekil 3.1.1 : İÖY Sınıflandırılması.....	12
Şekil 3.2.2.1 :Elektrokimyasal fotosel şematik diyagramı[K. Hashimoto ve ark.,2005]. ...	23
Şekil 3.2.3.1 :Bir Küresel Yarı İletken Partikülü .....	24
Şekil 3.2.4.1 :Bir Yarı İletken Maddenin Bant Boşluğu .....	25
Şekil 3.2.4.2 :Çeşitli Metal Oksitlerin Valens Band Boşluklarının Enerji Değerleri.....	26
Şekil 3.2.6.1 :Titanyumun fotokatalizasyonu.....	29
Şekil 3.2.8.1 :Titanyumun rutil formunun kristal yapısı .....	33
Şekil 3.2.8.2 :Titanyumun anataz formunun kristal yapısı.....	34
Şekil 3.2.8.3 :Titanyumun brokit formunun kristal yapısı.....	34
Şekil 3.3.1 : Dip coater ünitesi ve yardımcı ekipmanları .....	37
Şekil 3.3.2 : Foto-reaktör içerisinde taşıyıcı levhaların yerleşimi .....	38
Şekil 3.3.3 :Ag-Br katkılı TiO <sub>2</sub> ile kaplanmış quartz levhaların absorbans değeri.....	39
Şekil 3.3.4 : TiO <sub>2</sub> ile kaplanmış quartz levhanın ve kaplama tozunun XRD analizi.....	41
Şekil 3.3.5 : AgBr katkılıTiO <sub>2</sub> filmlerinin SEM görüntüleri. Büyütme 160000X .....	41
Şekil 4.1.1 :UVA ışınlarının PAM molekülü üzerindeki bozundurucu etkisi.....	43
Şekil 4.1.2:UVA ışınlarının H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> destekli PAM molekülü üzerindeki bozundurucu etkisi	44
Şekil 4.1.3:UVA bölgesinde fotolitik (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bozundurması ile)PAM giderimi 0° kinetiği	45
Şekil 4.1.4:UVA bölgesinde fotolitik (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bozundurması ile)PAM giderimi 1° kinetiği	45
Şekil 4.1.5:UVA bölgesinde oluşan fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili.....	46
Şekil 4.1.6:UVA bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği .....	47
Şekil 4.1.7:UVA bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi1° kinetiği .....	47
Şekil 4.1.8: UVA bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili .....	48
Şekil 4.1.9: UVA bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği.....	49
Şekil 4.1.10: UVA bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği.....	49
Şekil 4.1.11: UVA bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim	



profili .....	50
Şekil 4.1.12: UVA bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi	
0° kinetiği .....	51
Şekil 4.1.13: UVA bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi	
1° kinetiği.....	51
Şekil 4.1.14: UVA bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM	
giderim profili .....	52
Şekil 4.1.15: UVA bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM	
giderimi 0° kinetiği.....	53
Şekil 4.1.16: UVA bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM	
giderimi 1° kinetiği.....	53
Şekil 4.2.1:UVB ışınlarının PAM molekülü üzerindeki bozundurucu etkisi .....	54
Şekil 4.2.2:UVB ışınlarının PAM giderimi 0° kinetiği .....	55
Şekil 4.2.3:UVB ışınlarının PAM giderimi 1° kinetiği .....	55
Şekil 4.2.4:UVB ışınlarının H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> destekli PAM molekülü üzerindeki bozundurucu etkisi	56
Şekil 4.2.5:UVB bölgesinde fotolitik (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bozundurması ile)PAM giderimi 0° kinetiği	57
Şekil 4.2.6:UVB bölgesinde fotolitik (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bozundurması ile)PAM giderimi 1° kinetiği	57
Şekil 4.2.7:UVB bölgesinde oluşan fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili .....	58
Şekil 4.2.8:UVB bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği.....	59
Şekil 4.2.9:UVB bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi1° kinetiği.....	59
Şekil 4.2.10: UVB bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim	
profili .....	60
Şekil 4.2.11: UVB bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0°	
kinetiği.....	61
Şekil 4.2.12: UVB bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1°	
kinetiği.....	61
Şekil 4.2.13: UVB bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim	
profili .....	62
Şekil 4.2.14: UVB bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi	
0° kinetiği .....	63
Şekil 4.2.15: UVB bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi	
1° kinetiği.....	63
Şekil 4.2.16: UVB bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM	
giderim profili .....	64

Şekil 4.2.17: UVB bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği.....	65
Şekil 4.2.18: UVB bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği.....	65
Şekil 4.3.1 :UVC ışınlarının PAM molekülü üzerindeki bozandırıcı etkisi.....	66
Şekil 4.3.2:UVC ışınlarının PAM giderimi 0° kinetiği.....	67
Şekil 4.3.3: UVC ışınlarının PAM giderimi 1° kinetiği.....	67
Şekil 4.3.4:UVC ışınlarının H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> destekli PAM molekülü üzerindeki bozandırıcı etkisi.....	68
Şekil 4.3.5:UVC bölgesinde fotolitik (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bozandırması ile)PAM giderimi 0° kinetiği.....	69
Şekil 4.3.6:UVC bölgesinde fotolitik (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bozandırması ile)PAM giderimi 1° kinetiği.....	69
Şekil 4.3.7:UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili.....	70
Şekil 4.3.8:UVC bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği.....	71
Şekil 4.3.9:UVC bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği.....	71
Şekil 4.3.10: Fotokatalitik giderim öncesi PAM numunesi HPLC analizi.....	72
Şekil 4.3.11: UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderimi HPLC analizi.....	72
Şekil 4.3.12: UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili.....	73
Şekil 4.3.13: UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği.....	74
Şekil 4.3.14: UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği.....	74
Şekil 4.3.15: UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi HPLC analizi.....	75
Şekil 4.3.16: UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili.....	76
Şekil 4.3.17: UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği.....	77
Şekil 4.3.18: UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği.....	77
Şekil 4.3.19: Fotokatalitik(Ag-Br katkılı) giderim öncesi PAM numunesi HPLC analizi.....	78
Şekil 4.3.20: UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (Ag-Br katkılı TF) PAM giderimi HPLC analizi.....	78
Şekil 4.3.21: UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM	

giderim profili .....	79
Şekil 4.3.22: UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği.....	80
Şekil 4.3.23: UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği.....	80
Şekil 4.3.24: UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi HPLC analizi .....	81
Şekil 4.4.1: UV-Visible bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili .....	82
Şekil 4.4.2: UV-Visible bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği .....	83
Şekil 4.4.3: UV-Visible bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği .....	83
Şekil 4.4.4: UV-Visible bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili .....	84
Şekil 4.4.5: UV-Visible bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği .....	85
Şekil 4.4.6: UV-Visible bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği .....	85

## ÇİZELGE DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.2.1: Sol-jel hazırlanmasında içeriksel ve ara işlemler ile yaratılan farklı koşullar (Behnajady vd. 2011) .....	9
Çizelge 3.1.1: Bazı Oksidanların Standart Oksidasyon Potansiyelleri (Pera-Titus vd. 2004).....	11
Çizelge 3.2.7.1: Ticari Saf Titanyumun Mekanik Özellikleri .....	31
Çizelge 3.2.8.1: Ti-O ve O-Ti-O arası kristal yapıları.....	35
Çizelge 3.2.8.2: TiO <sub>2</sub> 'nin Farklı Yapıları İçin Entropi, Entalpi, Eg Değerleri (Fahmi 1993) .....	35
Çizelge 3.3.1: Kinetik Denklemleri .....	40
Çizelge 5.1: UV ışınlarının PAM giderim kinetiği.....	86
Çizelge 5.2: UV ışınlarının fotolitik PAM giderim kinetiği.....	86
Çizelge 5.3: UV ışınlarının fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderim kinetiği .....	86
Çizelge 5.4: UV ışınlarının fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderim kinetiği.....	87
Çizelge 5.5: UV bölgesinde ve görünür bölgede fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderim kinetiği.....	87
Çizelge 5.6:UV bölgesinde ve görünür bölgede fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderim kinetiği .....	88

## DENKLEM DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Denklem 2.1.1 .....	7
Denklem 2.1.2.....	8
Denklem 2.1.3.....	8
Denklem 2.1.4 .....	8
Denklem 3.1.1.1 .....	13
Denklem 3.1.1.2 .....	13
Denklem 3.1.1.3 .....	13
Denklem 3.1.1.4 .....	13
Denklem 3.1.1.5 .....	14
Denklem 3.1.1.6 .....	14
Denklem 3.1.1.7.....	14
Denklem 3.1.1.8.....	14
Denklem 3.1.1.9.....	14
Denklem 3.1.1.10.....	14
Denklem 3.1.1.11.....	14
Denklem 3.1.1.12.....	14
Denklem 3.1.1.13.....	14
Denklem 3.1.1.14.....	14
Denklem 3.1.1.15.....	14
Denklem 3.1.1.16.....	15
Denklem 3.1.1.17.....	15
Denklem 3.1.4.1.....	16
Denklem 3.1.4.2.....	16
Denklem 3.1.4.3.....	16
Denklem 3.1.4.4.....	17
Denklem 3.1.5.1.....	18
Denklem 3.1.5.2.....	18
Denklem 3.1.5.3.....	18
Denklem 3.1.5.4.....	18
Denklem 3.1.5.5.....	18

Denklem 3.1.5.6.....	18
Denklem 3.1.5.7.....	18
Denklem 3.1.5.9.....	19
Denklem 3.1.5.10.....	19
Denklem 3.1.5.11.....	19
Denklem 3.1.5.12.....	19
Denklem 3.2.3.1.....	24
Denklem 3.2.3.2.....	24
Denklem 3.2.3.3.....	24
Denklem 3.2.4.1.....	25
Denklem 3.2.5.1.....	27
Denklem 3.2.6.1.....	27
Denklem 3.2.6.2.....	28
Denklem 3.2.6.3.....	28
Denklem 3.2.6.4.....	28
Denklem 3.2.6.5.....	28
Denklem 3.2.6.6.....	28
Denklem 3.2.6.7.....	28
Denklem 3.2.6.8.....	28
Denklem 3.2.6.9.....	28
Denklem 3.2.6.10 .....	31
Denklem 3.2.6.11 .....	31
Denklem 3.2.6.12 .....	31
Denklem 3.2.6.13 .....	32
Denklem 3.2.6.14 .....	36
Denklem 3.2.6.15 .....	36
Denklem 3.2.6.16 .....	30
Denklem 3.2.6.17 .....	30
Denklem 3.2.6.18 .....	30
Denklem 3.2.6.19 .....	30
Denklem 3.2.6.20 .....	30
Denklem 3.2.7.1 .....	31
Denklem 3.2.7.2 .....	31
Denklem 3.2.7.3 .....	31

Denklem 3.2.7.4 .....	32
Denklem 3.2.9.1 .....	36
Denklem 3.2.9.2 .....	36

## SİMGELER DİZİNİ

İOY	: İleri oksidasyon
TF	: İnce film
AgBr-TF	: AgBr katkılı ince film
QTB	: Quartz beher
VB	: Valens bandı
İB	: İletim bandı
DOM	: Doğal organik madde
TTIP	: Titanyum tetra-isopropoxide
TBOT	: Titanium N-butoxide
TiO <sub>2</sub>	: Titanyumdioksit
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	: Hidroperoksit iyonu
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	: Süper oksit radikali
O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: Ozonit radikali
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit



## ÖNSÖZ

Tezimin başlangıcından bitimine kadar bilgi ve önerileriyle tecrübelerinden yararlandığım, çalışmalarımı yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tolga TUNÇAL' a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bu zamana kadar hep yanımda olan ve hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen eşim Özgün ve kızım Doğa İlke GÜNDAĞ'a teşekkür ederim.

Temmuz, 2017

Perihan GÜNDAĞ  
Kimya Mühendisi

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Tezin Amacı

Son yıllarda su ortamında bulunan mikrokirleticilerin çevrede oluşumu ve görülme oranı giderek artmıştır. Bu artışın önemli nedenlerinden bir tanesi tıbbi ilaçlardır. İlk tıbbi ilaç klorofibrik asitin atık su arıtma tesisindeki çıkış konsantrasyonunun 0,8-2 µg/L olduğu bildirilmiştir ( Garrison ve ark. , 1976 ). Tambosi ve arkadaşları (2010), atık su arıtma tesislerinde, yeraltı sularında, içme sularında ve yüzey sularında farmasötik bileşiklere rastlandığını belirtmişlerdir.

Avrupa birliği ülkelerinde ağrıkesiciler, doğum kontrol, antibiyotik, kalp ilaçları, kolesterol, sinir ve kemoterapi ilaçları vb. tıbbi ilaç yapımında yaklaşık 3000 farklı madde kullanılmaktadır. Özellikle steroidal olmayan ağrıkesiciler (NSAİD) birçok ülkede yıllık yüzlerce ton mertebesinde kullanılmaktadır (Schwarzenbach, 2003).

Konut, sanayi, tarım ve atıksularda bulunan kimyasalların geniş bir yelpazede yaygın kentleşme alanlarında farklı konsantrasyon ve karışımlarda bulunduğu görülmüştür (Buxton. H.T. and Kolpin, 2012). Kullanılan bu tıbbi ilaçların bir kısmı metabolizmada kullanılırken kalan kısmı ise idrar yoluyla dışarıya atılmaktadır. Doğal östrojenik hormonlar, sentetik stereoid hormonları güç ayırışan bileşiklerdir. Atık su arıtma tesislerinin çıkış suyunda arıtılmadan kalan bileşiklere rastlanmıştır. Bu sonuç söz konusu mikrokirleticilerin konvansiyonel yöntemlerle arıtımının yetersiz kalabileceğini göstermiştir. Arıtma süreci içinde bozunmayan ya da arıtılmayan mikrokirleticiler içme suyuna ve tarımsal alanlara ulaşma riski de bulunmaktadır. Bazı bilimsel çalışmalar ilaç atıklarının sadece atık su da değil birikme (akümülyasyon) özelliğinden dolayı sedimentlerde, bitkilerde birikmesinin de söz konusu olabileceğini göstermiştir (Roefler ve ark.2000,CBR 2001,USEPA 1998). Tüm bu birikim ve kontaminasyon sonucu yüzeysel ve yeraltı su kaynakları ciddi bir kirlenme tehdidi altındadır.

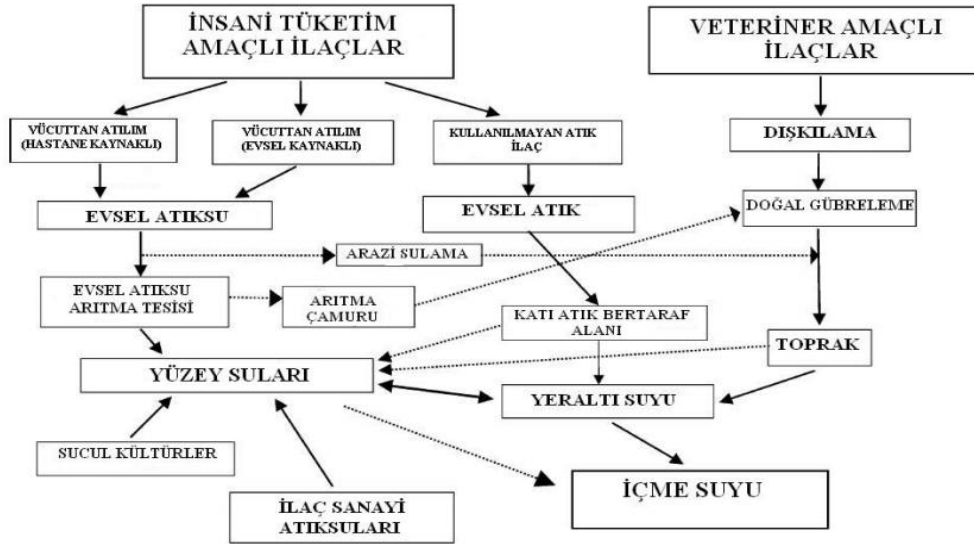
Bu sebeple tez kapsamında PAM molekülünün farklı dalga boyları altında TF yöntemi ile bozundurulması hedeflenmektedir. Tezin diğer önemli bir amacı görünür bölgede aktive olabilen bir TF üreterek güneş ışığıyla çalışabilen bir sistem üretilmesi hedeflenmektedir.

## 1.2. Literatür Araştırması

İleri oksidasyon yöntemleri (İÖY) yüksek mikro kirletici giderim verimleri nedeni ile gelişmiş ülkelerde popüler olmuştur. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi), O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VUV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ultrasound/O<sub>3</sub> vb.), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon prosesleri başlıca İÖY'ler arasında yer almaktadır (Legrini ve ark. 1993; Zhou ve ark. 2002; Gogate ve Pandit 2004a; Gogate ve Pandit 2004b; Yonar 2005a).

Son yıllarda, sudaki ilaç bileşiklerinin çevresel önemine artan bir ilgi vardır. İnsan ve hayvan kullanımı sonrası dışkı, evsel atıklar, kimyasal sanayi atıkları ilaç kimyasallarının en önemli kaynaklarıdır (Daughton, 2002). Yeraltı ve yüzey suların da, endüstriyel atıksuların deşarjı sonucu, çeşitli ilaç bileşikleri doğada tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin birçoğu yaygın olarak iltihap önleyici, ağrı kesici, yağ düzenleyici, antibiyotik, anti- epileptik ve dezenfektanlar olarak kullanılır (Kümmerer ve ark. 2008, Bound 2004).

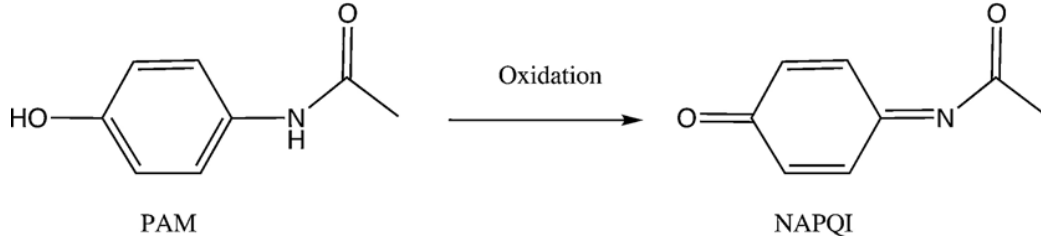
Alıcı ortamlarda ilaç bileşiklerinin birikimini önlemek için çeşitli araştırma grupları suda bu kirleticilerin giderimi için İÖY bilimsel olarak araştırmaktadır. Önemli ileri oksidasyonlardan biride fotokatalitik reaksiyonlardır (Bound 2004, Hark 2003).



Şekil 1.2.1. PAM'ın çevresel ortamda dağılımı (Heberer 2002)

Fotokatalitik reaksiyonlarda oksidasyon yarı iletken yüzeyinin bir UV kaynağı ile

aydınlatılması neticesinde oluşan radikaller vasıtasıyla gerçekleşir. Eğer ışık kaynağından gelene foton enerjisi yarı iletkenin bant açıklığından daha yüksek ise valens bandında bulunan elektron iletim bandına sıçrama yapar. Bir elektron alıcısının varlığında sıçrayan elektron yüksek oksitleme özelliğine sahip radikallerin oluşmasına sebep olur. Bu radikaller arasında hidroksil radikali ( $\text{OH}^*$ ), süper oksit radikali ( $\text{O}_2^*$ ) ve klor radikali ( $\text{Cl}^*$ ) yer almaktadır. Şekil 1.2.2’de PAM yapısı ve oksidasyon ana metaboliti görülmektedir.



**Şekil 1.1.2.** PAM yapısı ve oksidasyon ana metaboliti

Parasetamol (PAM, şekil 1.2.2) aynı zamanda hydroxyacetanilide ,4-acetamidephenol veya acetaminophen olarak ta isimlendirilmektedir. Aspirine zıt olarak PAM sindirim sistemi hassasiyetine neden olmayan bir bileşiktir. Alkoller birlikte kullanılması sonucu karaciğer yetmezliği ve hatta ölüme neden olabilir. Bu yüksek toksik etkinin nedeni oluşan bir ara ürünle açıklanmıştır. Avrupa da yapılan araştırmalarda atık su arıtma tesisleri çıkış sularında 1-6  $\mu\text{g/l}$  arasında değişen konsantrasyonlar ölçülmüştür. Bazı çalışmalarda PAM konsantrasyonunun 10 $\mu\text{g/l}$  ye çıkabileceği gösterilmiştir. PAM’ın İÖY le giderimi ve oluşan metabolitler ilk kez Vogna ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışmada UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  yöntemi ile PAM oksidasyonu neticesinde oluşan ara ve nihai ürünler ileri moleküler ölçüm teknikleri ile araştırılmıştır. Bu yöntemler arasında GC-MS, HPLC ve NMR yer almıştır. Başka bir çalışmada PAM giderimi için ozonlama ve hidrojen peroksit kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bilgiler ışığında PAM molekülünde bulunan aromatik halkaların başarıyla giderildiği ancak minerilizasyonun sınırlı kaldığı rapor edilmiştir. Yine aynı çalışmada PAM molekülünün yüksek oranda ayrışmasına rağmen TOK gideriminin %30 la sınırlı kaldığı gözlemlenmiştir. Başka bir çalışmada PAM minerilizasyonunun artırılması amacıyla  $\text{O}_3/\text{UV}$  sisteminde  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Cu}^{+3}$  katalizör olarak kullanılmıştır (Sires 2006). Diğer bir çalışmada boron doplanmış elmas elektrot kullanılarak elektro kimyasal oksidasyon yöntemi ile PAM giderimi araştırılmıştır (Brillas 2005). Dalmazio ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı bilimsel araştırmada  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  yönteminin PAM minerilizasyon oranını

arttırdığı bulunmuştur.

Moctezuma ve ark. (2012) tarafından bildirildiğine göre TiO<sub>2</sub> tabanlı heterojenik fotokatalitik yöntem ile PAM giderimini araştırmıştır. Bu çalışmada TiO<sub>2</sub> dozu 2gr/l, saf O<sub>2</sub> besleme hızı 100ml/dk ve başlangıç karışım pH sı 7.9 olarak sabit tutulmuştur. Kullanılan dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 365nm dir. Bu çalışma neticesinde TiO<sub>2</sub>/UV sisteminin PAM gideriminde oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan TOK ölçümleri TOK gideriminin kolaylıkla sağlanamadığı rapor edilmiştir. HPLC ile yapılan ölçümler neticesinde hydroquinone, benzoquinone,p-aminophenol ve p-nitrophenol bileşiklerinin yan ürünü olarak oluştuğu görülmüştür. Bu organik bileşiklerin aromatik bileşikleri oluştuğu UV-vis spektroskopisi ile de kanıtlanmıştır. Yine aynı çalışmada yapılan infared (IR) ölçümleri PAM ın ilk oksidasyonu neticesinde p-aminofenol ve p- nitrofenol bileşiklerin oluştuğu tespit edilmiştir.PAM oksidasyonunda sırasıyla p-aminofenol, p-nitrofenol'e dönüştüğü bulunmuştur. p-nitrofenol'ün ise hızlı bir şekilde öncelikle hydroquinone ve nitrocatechol dönüştüğü görülmüştür. Bu bileşikler ilerleyen oksidasyon safhalarında düşük moleküler ağırlığa sahip karboksilik asitlere, alkanlara ve alkan karakterindeki diğer organik bileşiklere dönüştüğü görülmüştür. çalışmada optimum Parasetamol giderimini nötral pH bölgesinde oluştuğu rapor edilmiştir. Yüksek pH larda (pH>10) TiO<sub>2</sub> yüzeyinin negatif yüklendiği ve bu nedenle kataliz yüzeyi ile negatif yüklü Parasetamol (p<sub>Ka</sub>=9.5) arasında bir elektrostatik itmenin oluştuğu ve bu nedenle PAM giderim hızının düştüğü açıklanmıştır. Literatürde yüksek ve aşırı düşük pH seviyelerinde PAM gideriminin inhibe olduğu rapor edilmiştir(L. Yang ve ark. , 2008). Hafif bazik ortamda OH<sup>-</sup> iyonları TiO<sub>2</sub> yüzeyinde kolaylıkla OH<sup>•</sup> radikaline dönüşür. İdeal koşullar altında 0.22 PAM dk<sup>-1</sup> oksidasyon hızına ulaşılmıştır.

### 1.3. Hipotez

Parasetamol baş, migren, kas, nevralsi, eklem ve romatizma ağrılarının giderilmesinde kullanılan bir ilaçtır. Çevresel paracetamol kontaminasyonuna neden olan kirletici kaynakları arasında ilaç üretim fabrikaları, evsel atıksular (ilgili ilaçların direk kanalizasyon sistemine atılması yada dışkı ile deşarj) ve sağlık kuruluşlarından yapılan deşarjlar gelmektedir. Son yıllarda ilaç artıklarının sucul ortamlarda birikiminin önlenmesi için ileri oksidasyon yöntemlerinin (İOY) kullanılması farklı çalışma grupları tarafından bilimsel olarak araştırılmaktadır. İOY genel olarak HO<sup>•</sup> gibi yüksek oksitleyici radikallerin oluşturulması ve hedef bileşiklerin çevreye zararsız hale getirilmesi prensibine dayandırılmaktadır. Ozonlama, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>/UV ve foto-katalizörler başlıca İOY arasında gelmektedir.

Yapılan ön literatür araştırmalarımız neticesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV ve İnce Film (TiO<sub>2</sub> tabanlı) + UV (İF+UV) yöntemlerinin parasetamol giderimi açısından bir çalışma saptanamamıştır. Bu yöntemler diğer İOY göre daha üstün özelliklere sahiptirler. Özellikle “ince film + UV” yöntemi herhangi bir kimyasal madde kullanılmasına gerek kalmadan pek çok zararlı bileşiği çevresel açıdan bertaraf etme kapasitesine sahiptir. “Heterojenik fotokatalizör+UV” sistemleri literatürde araştırılmıştır. Ancak bu yöntemin başlıca dezavantajı üretilen nano-partiküllerin direk olarak atıksuya verilmesinden kaynaklanır. Foto-katalizörün kendi toksisitesi (nano-parçacık toksisitesi), arıtım işlemlerinden sonra eklenen foto-katalizörün arıtma işlemlerinden sonra ortamdaki uzaklaştırılması ve sürekli foto-katalizör eklemesinin yaratmış olduğu yüksek işletme giderleri “Heterojenik fotokatalizör + UV” yönteminin uygulanmasını engellemektedir. Tez kapsamında uygulanacak olan TF+UV yöntemi yukarıda belirtilen olumsuzlukların hiç birini yaratmadığı gibi “Heterojenik fotokatalizör + UV” yönteminin sağladığı arıtma verimliliğini de sağlayabilmektedir. Tez alışması kapsamında 100 ml’lik quartz beherler TF ile kaplanarak parasetamol giderim özellikleri bilimsel olarak titizlikle araştırılacaktır. Sisteme sürekli titan beslemeye gerek olmaması ve heterojen sistemlerde beslenen titanın tekrar kullanılması için sistemden ayrılması ve temizlenmesi nano boyutta olması sebebiyle oldukça zordur ve maliyetlidir. Günümüzde artan enerji maliyetleri sebebiyle güneş ışınlarıyla bozundurma yapabilen fotokataliz sistemleri yoğun olarak araştırılmaktadır. Tez kapsamında üretilen Ag-Br TF görünür bölgedeki aktivitesinin belirlenmesinde tezin önemli hedeflerinden birisidir. Literatürde TF+UV yöntemi ile ilgili çalışma saptanamamasından dolayı yapılacak yüksek lisans tezinin literatüre önemli katkı yapacağı düşünölmektedir. Bunun yanında, çalışma sonuçlarının olumlu olması durumunda gerçek boyutlu uygulamalar için de yenilikçi bir yöntem geliştirilmiş olacaktır.

## **2. LİTERATÜR TARAMASI**

### **2.1. TiO<sub>2</sub> Tabanlı Foto-katalitik Reaksiyonları Etkileyen Faktörler**

TiO<sub>2</sub> nin yüksek bir bant genişliği değerisi bulunmaktadır ve aktifleşme için UV ışığı gereklidir. Foton etkisiyle oluşan  $e_{cb}^{-1} - h_{vb}^{+}$  çiftlerinin yüksek yeniden eşleşme oranları (rekombinasyon oranı), TiO<sub>2</sub> ‘nin foto-katalitik verimini olumsuz etkilemektedir. Görünür ışık ile uyandırılabilir foto-katalizörlerin hazırlanması önemli bir yaklaşımdır. (Fujishima ve ark. 2000) Birçok yarı iletken arasında TiO<sub>2</sub>’nin çok tercih edilmesi, düşük maliyeti, yüksek fotostabilitesi, yakın UV-dalgaboyu ve güneş ışığının UV kısmı ile aktive edilebilmesinden

kaynaklanmaktadır. TiO<sub>2</sub> üç kristal fazdan oluşmaktadır. Anataz, rutil ve brookit fazlar arasında anataz faz en yüksek etkinliğin sağlandığı faz olarak belirlenmiştir.

TiO<sub>2</sub>'nin anataz ve rutil fazları benzer bant genişliği değerlerine sahiptir (3,2 ve 3,0 eV) ve foto-aktiviteleri arasındaki farklılığın yalnızca bununla açıklanabilmesi mümkün değildir. Foton etkisiyle oluşan elektron ve hole yapılarının rekombinasyon oranları iki faz için oldukça farklıdır ve rutil fazda bu oran çok daha yüksektir. Bu oran arttıkça fotondan alınan enerji redoks reaksiyonlarını oluşturmak yerine ısı oluşumuna sebep olmaktadır. (Schiavello 1997) Bu oran yüksek oldukça TiO<sub>2</sub> yüzeyine adsorblanan türler için alınacak iletim bandı elektronu ve  $h_{vb}^+$  redüksiyon etkisi azalmaktadır. Parasetamolün, anataz TiO<sub>2</sub> varlığında fotokatalitik olarak bozunumuna etki eden faktörlerin değerlendirildiği çalışmada;

**pH Etkisi:** Sucul ortamda parasetamol giderimi çalışmasında, yüksek pH, OH<sup>-</sup> iyonları üzerinde süpürücü etkisi olan karbonat iyonlarının oluşumuna ortam sağlayarak bozunma oranını düşürdüğü görülmüştür. TiO<sub>2</sub> için izoelektrik noktası 6.8 pH olduğundan, bu değer altında yüzeyin +, üzerinde ise (-) yüklü olacağı belirtilmiştir (Qamar ve ark. 2006).

**TiO<sub>2</sub> Konsantrasyonu:** TiO<sub>2</sub> partikül miktarının artmasının, adsorblanan foton miktarını ve kirletici moleküllerini arttıracığı, aşırı TiO<sub>2</sub>, opaklık ve perdeleme etkisiyle fotonlara karşı bir kalkan etkisi yaratarak verimi düşürdüğü rapor edilmiştir (Lea ve ark. 1998).

**İnorganik Anyonların Etkisi:** Bilimsel araştırmalar neticesinde anyonların TiO<sub>2</sub> üzerine adsorblanarak foto-katalitik reaksiyonları inhibe ettiği yada olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.  $h_{vb}^+$  ve  $\cdot\text{HO}$  radikali anyonlarla reaksiyona girecektir. SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> örneğinde inhibisyon etkisinin, bileşiğin kendi oksidasyon etkisi sebebiyle daha düşük seviyede olduğu ifade edilmiştir (Hu ve ark. 2003).

**Metal İyonlarının Etkisi :** (+) yüklü metal iyonları TiO<sub>2</sub> yüzeyine adsorplanır ve  $e_{cb}^{-1}$  tarafından indirgenir, yük dağılımını arttırmaktadır. Fe<sup>+3</sup> ile bozunma hızının artması, elektron yakalayıcı etkisi ile  $e_{cb}^{-1} + h_{vb}^+$  kombinasyonunun azalmasıdır (Chen ve ark. 2007).

Aynı zamanda TiO<sub>2</sub> yüzeyinde OH ve O<sup>-2</sup> oluşumun arttığı vurgulanmıştır. Diğer metallerin düşük indirgenme potansiyeli sebebi, örnek olarak Cu<sup>+2</sup> nin  $e_{cb}^{-}$  ile Cu'ya indirgenme reaksiyonu,  $e_{cb}^{-}$ 'nin süperoksit oluşturma indirgenme reaksiyonu ile rekabet etmesi olarak açıklanmıştır (Zainal ve ark. 2006).

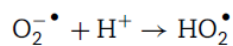
TiO<sub>2</sub> nin metal dopant ile birlikte kullanımında görülebilir ışık foto-aktivitesi, TiO<sub>2</sub> nin bant

boşluğunda oluşan yeni enerji seviyesi ile açıklanabilmektedir. TiO<sub>2</sub> nin metal dopantların kullanımı ile modifikasyonu 3 farklı şekilde yorumlanmaktadır; bant boşluğunun daraltılması, eşik enerji seviyeleri ve oksijen boşluklarıdır.

**Elektron Alıcı Etkisi:** Elektron/hole rekombinasyonunda harcanan enerji önemlidir ve elektron alıcı ilavesiyle (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup>, BrO<sup>-3</sup>) rekombinasyon oranı azalmaktadır. Elektron alıcılar tarafından e<sub>cb</sub><sup>-</sup> alınır ve rekombinasyon engellenir. OH radikali konsantrasyonu artar, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> gibi ara ürünlerle oksidasyon oranı artar. BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> için en yüksek seviyededir (Poulios ve ark. 1999).

**Rekombinasyon:** Rekombinasyon, desorpsiyonun bir sonucudur. Yüzeydeki giderim verimini oldukça olumsuz etkiler. Rekombinasyon reaksiyon hızından bağımsızdır, ancak bir katıdaki elektron geçiş enerjisine bağlıdır. Elektron geçiş enerjisi arttığında katlanarak azalır. Titanyum yüzeyinden ayrılan elektronların yüksek fotokataliz performansı için yüzeyden süpürülmesi gerekmektedir. Sistemde elektron alıcıların varlığı, bant açıklığının azaltılması gerek performans gerekse fotokataliz sistemin ömrü açısından oldukça önemlidir.

**Oksijen etkisi:** Parasetamolün bozunumu ağırlıklı olarak TiO<sub>2</sub> yüzeyi üzerinde olduğundan, elektron-boşluk çift rekombinasyonunun asgariye indirilmesi parasetamolün fotokatalizörünü hızlandıracaktır. Elektronların verimli bir şekilde yakalanması, değerlik bandı deliklerinin (h<sub>vb</sub>+) TiO<sub>2</sub> yüzeyi üzerine adsorbe edilen maddelerle reaksiyona girmesini sağlar. Oksijeni en ekonomik alıcı olarak kullanmak, fotokatalitik reaksiyon sistemi içinde yüzeydeki elektronları uzaklaştırarak fotokatalitik bozunma verimlerini arttırabilir. Oksijen konsantrasyonunun parasetamolün bozunmasına etkisi, Langmuir kinetik denklemi kullanılarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir:  $k_1 = k_{O_2} K_{O_2} [O_2] / (1 + K_{O_2} [O_2])$ . Burada k<sub>1</sub>, pseudo-first order hız sabitidir; k<sub>O<sub>2</sub></sub>, parasetamol reaksiyonunun intrinsik hız sabitidir (mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) ve K<sub>O<sub>2</sub></sub>, TiO<sub>2</sub> yüzeyi üzerindeki oksijenin Langmuir adsorpsiyon sabitidir (mg<sup>-1</sup> L). İletim bandı elektronlarıyla reaksiyona giren oksijenin, parasetamolü doğrudan doğruya bozundurabilen süperoksit radikal anyonu oluşturduğu belirtilmelidir. Buna ek olarak, süperoksit radikal anyonu, daha ileri reaksiyona girerek, OH üreten önemli öncü maddelerden biri olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'yi üretebilir. Bu nedenle, süperoksit OH-parasetamol oksidasyonunu arttırarak, parasetamolü dolaylı olarak indirgeyebilir (Yang ve ark. 2008):



Denklem 2.1.1





## 2.2. Sol-gel Hazırlanması ve İnce Film Kaplama Esasları

Heterojen çalışmalarda TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının arıtılmış sudan ayrılması maliyetli ve zahmetli bir süreç olduğundan TiO<sub>2</sub>'nin bir yüzeye sabitlenmesi fikri birçok uygulama alanı bulmuştur. Silika-jel, quartz optik lifler, cam lifler, seramik, selülozik membran, polimer film gibi birçok malzeme ile bu doğrultuda çalışmalar yürütülmüştür (Pozzo ve ark. 1999).

Çeşitli yüzeylerde TiO<sub>2</sub> filmi oluşturmak kaplama ve aktivasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir. İlk kaplama aşaması titanyumun çeşitli yüzeylere tutturulması ile gerçekleşirken ikinci aşamada ise yüzeylere tutturulmuş titanyumun oksitlenerek TiO<sub>2</sub> oluşturulmasıyla aktivasyonu gerçekleşmektedir. Bundan dolayı pek çok araştırma yüzey kaplama metotları geliştirilerek fotokatalitik oksidasyon veriminin iyileştirilmesine odaklanmıştır. Bunlar arasında daldırma kaplama, sol-gel metodu, Teflon reaktörde film oluşturma, katalitik buhar yöntemi ile oksit tabakası oluşturma, elektrokimyasal, termal, elektroforetik, spray kaplama, lazer kaplama, hidrotermal kaplama literatürde geliştirilen kaplama yöntemlerdir (Mathews ve ark. 1988; Zeltner ve ark. 1993; Mikula ve ark. 1992; Fernandez ve ark. 1995).

Kullanılan farklı yöntemler hazırlanan filmlerin optik karakterizasyonu sonuçlarına yansıyan değişik özellikler yaratmaktadır. Değişik özellikler daha çok yöntem ve uygulama koşullarındaki katışıklık, dopant bileşik türü, stokiyometri, fazlar arası etkileşimler, kristal boyutları, yapısal hatalar, yüzey sertliği ve film kalınlığı ile gözenekliliğindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Iijima ve ark. 2008, Sankar ve ark. 2009, Chrysicopoulou ve ark. 1998, Mathews ve ark. 2009).

Film hazırlanmasında optik ve diğer özelliklerin kontrolünün, çözeltini içeriğindeki değişiklikler ile sağlanabildiği sol-jel yöntemi anataz fimlerin elde edilmesinde başlıca yöntem haline gelmiştir. Ekipman maliyetleri açısından da avantajlıdır. Filmin homojen optik özelliklere sahip olması, kristal yapı boyutlarının, gözenekliliğin, yüzey ve yüzeyler arası sertliğin kullanılacak ışık kaynağının length scale değeri altında kalacak şekilde, kontrollü

olarak hazırlanmasıdır.

Titanyum alkoksitlerin eldesi genellikle su ilavesi ile gerçekleşir. Suyu karşı yüksek reaktifliğe sahip yarı-iletken precursor kullanımını durumunda, stabil sol çözeltisi elde etmek zorlaşmaktadır. Sucul olmayan sol-gel kimyası kullanımı ile, su eklenmeden bu sorunun üstesinden gelinebilmiştir. Bu koşulda ihtiyaç olan su havadaki nemden karşılanmaktadır. (Avcı ve ark. 2009, Legrand ve ark. 2002).

Sol-jel yöntemi  $TiO_2$  nanopartiküllerinin kullanımında, yüksek homojenlik, düşük işletme sıcaklığı, stabilite gibi avantajlara sahip olduğu belirtilmiştir (Behnajady ve ark. 2011). Farklı precursorlar ve çözücüler ile değişen sentezleme koşullarında sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan  $TiO_2$  nanopartiküllerindeki farklılıkların araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Precursor olarak Titanyum tetra-isopropoxide (TTIP) ve Titanium N-butoxide (TBOT) kullanılmıştır. Solvent olarak ise etanol ve metanol ve isopropanol kullanılmıştır.

**Çizelge 2.2.1** Sol-jel hazırlanmasında içeriksel ve ara işlemler ile yaratılan farklı koşullar (Behnajady vd. 2011)

Precursor	TTIP, TBOT
Çözücü	Metanol, etanol, isopropanol
Çözücü molar yüzdesi	1, 5, 10, 15, 20
Su molar yüzdesi	10, 20, 40, 65, 70, 80
Reflux sıcaklığı	50, 65, 80
Reflux süresi	1, 3, 6
Sol kurutma metodu	Termal, donma noktası
Kalsinasyon sıcaklığı	350, 450, 750

TBOT tan üretilen nanopartikül tamamen anataz fazda iken, TTIP’de %5 rutile. TBOT’tan saf anataz faz elde edilmesinin direkt olarak fotokatalitik aktivitesinin de artmasına neden olduğu belirtilmiştir. VB’dan iletim bandına elektron taşınımının, anataz fazda rutile göre daha yüksek oranda gerçekleştiği sonucun varılmıştır.

Metanol, etanol ve isopropanol için sırasıyla %95, 44, 35 oranlarında anataz faz eldesi sağladığı, bunun da solventin fazlar arası dağılımı etkilediği sonucunu yarattığı rapor edilmiştir. Reflux sıcaklığı  $50^{\circ}$   $80^{\circ}$  C’ye yükseldikçe Anataz fazın bulunma oranında %56’dan %95’e yükselme kaydedildiği ifade edilmiştir.

3 saat boyunca farklı sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutulan örneklerde,  $350^{\circ}$  C’de

maksimuma ulaşan anataz faz oranının (%100) sıcaklık arttıkça rutile dönüşümünün gerçekleştiği ve 750 °C'de tamamen baskın hale geldiği sonuçlarına varılmıştır (Behnajady ve ark. 2011).

Ag katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmin katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlere göre görünür bölgede giderime olanak sağladığı raporlanmıştır. Sol-jel dip kaplama tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Gümüş katkı maddesi, AgNO<sub>3</sub>'ün seyreltilmiş HNO<sub>3</sub> ve etanol çözeltileri içinde çözülmesi ile hazırlanmıştır . Optimum Ti: Ag atomik oranı 3 (ağırlıkça%) olarak belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub> solu, öncü olarak titanyum (IV) n-butoksit, çözücü olarak elemental Ag ve etanol kaynağı olarak gümüş nitrat ile hazırlandı. (Tunçal ve Uslu 2015)

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. İleri Oksidasyon Teknikleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOY), birincil oksidasyon türleri olarak hidroksil radikalleri (OH<sup>-</sup>) kullanan oksidasyonlardır. Hidroksil radikaller eşleşmemiş elektronlarından dolayı oldukça reaktiftirler ve seçici değildirler. Hidroksil radikalleri, çoğu organik madde için ozon gibi diğer oksidanlara göre oldukça yüksek kinetik hız sabitlerine sahiptir. Sucul sistemlerde hidroksil radikallerin üretilmesi için hidrojen peroksit/ozon (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ultraviyole (UV), O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>, Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton prosesi), Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (foto-Fenton reaksiyon), gama ışınlaması, sonoliz gibi arıtma prosesleri kullanılmaktadır. Son yıllarda heterojen katalitik oksidasyon işlemleri kapsamında hidrojen peroksit/metal oksitler ve ozon/metal oksitler ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Metal oksitler (MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH) ve metal oksit destekleri üzerindeki metaller (Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-TiO<sub>2</sub>, Ru-CeO<sub>2</sub>, V-O/TiO<sub>2</sub>, V-O/silika jel, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ozonlama işlemlerinde araştırılan katalizörlerdir. Ozonun bu katalizörler ile oluşturduğu reaksiyon mekanizmaları halen araştırılmakla birlikte sudan organik madde gideriminin de ozonun katı yüzeyde parçalanması sonucunda oluşabilen reaktif radikallerin rolü olduğu belirtilmiştir. Çizelge 3.1.1'de bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Pera-Titus ve ark. 2004). Çizelge 3.1.1'de görüldüğü gibi en yüksek oksitleme gücüne sahip olan oksidan flordur. Ancak bu gaz yüksek toksik etkisinden dolayı su arıtımda kullanılamaz. Bu sebeple en güçlü oksidanın OH radikali olduğu söylenebilir.

**Çizelge 3.1.1.** Bazı Oksidanların Standart Oksidasyon Potansiyelleri (Pera-Titus ve ark. 2004)

Oksidasyon	Standart oksidasyon potansiyeli (volt)
Flor	3,03
Hidroksil radikali	2,80
Atomik oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,77
Hipokloröz asit	1,49
Klor	1,36
Brom	1,09

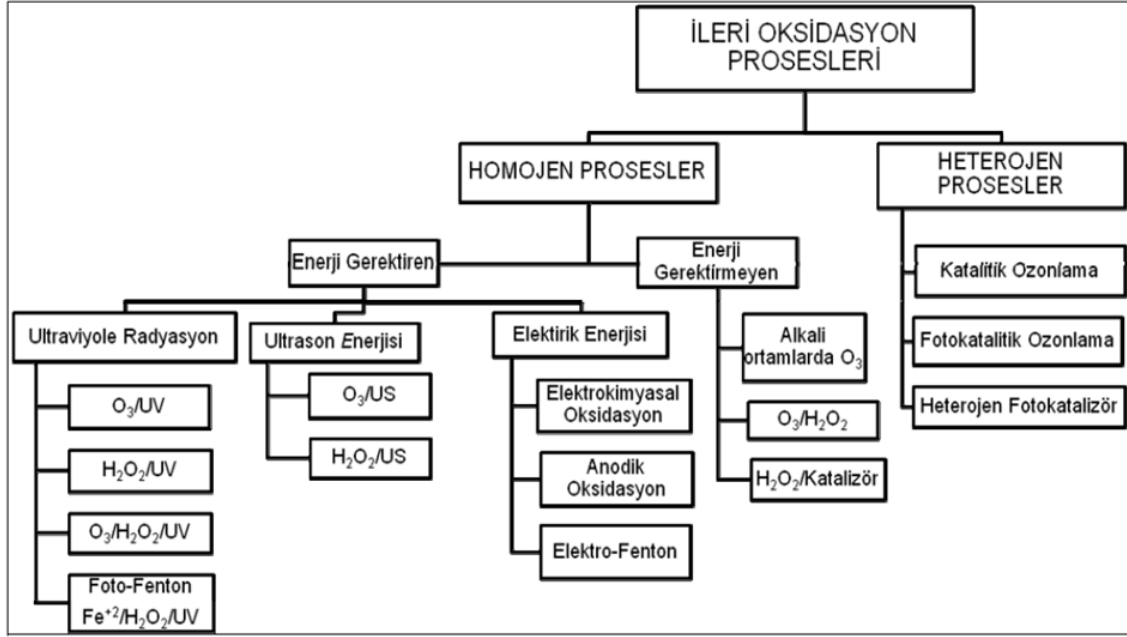
Hedef kirletici için kullanılacak İOY prosesinin verimi, prosesin OH<sup>-</sup> üretim verimi ile doğru orantılıdır. Ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanların tek başına kullanıldığı kimyasal oksidasyon teknolojilerinin bozunma hızları İOY ile karşılaştırıldığında daha düşüktür (Echigo ve ark. 1996; Weavers ve ark. 1998; Freese ve ark. 1999; Fung ve ark. 2000; Zwinter ve Krimmel 2000; Gogate ve ark. 2002). Bu oksidanların birlikte kullanıldığı hibrit arıtma teknikleri, daha kısa arıtma süreleri sağlar (Weavers ve ark. 2000; Fung ve ark. 2000; Gogate ve ark. 2002). Bu hibrit proseslerin maliyeti enerji verimi, işletim koşulları ve çıkış suyu tipine bağlıdır.

İOY proseslerinin su ve atıksu arıtımında kullanımı son yıllarda artmaktadır. Ayrıca ozonlama, Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV radyasyonu ve bu oksidanların kombinasyonu, su arıtımında dezenfeksiyon amacıyla uzun yıllardır kullanılmaktadır. İOY, klor ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında yüksek maliyetlidir. Ancak, bu prosesler aktif karbon adsorpsiyonu gibi üçüncül arıtma prosesleri ile mali olarak rekabet edebilir. Diğer bir dezavantaj ise serbest radikaller oldukça reaktiftir ancak seçici değildirler.

Bu yüzden hedef kirleticiler dışında su ortamında bulunan diğer bileşikler ile reaksiyona girer ve oluşan bu radikallerin tüketici maddeler tarafından kullanılması oksidasyon verimini düşürür (Glaze 1990). Hümik maddeler, karbonat-bikarbonat alkalinitesi, fosfa iyonu, demir, mangan, klorür ve bakır iyonu sucul ortamda oluşan radikalleri tüketen maddelerdir (Hoigne' ve Bader 1976; Glaze 1990).

İOY ile tam mineralizasyon gerçekleşmemesi durumunda organik ve inorganik oksidasyon yan ürünleri oluşur. İnorganik yan ürünlerin en önemlisi, ozon tabanlı İOY'lerde bromat oluşmasıdır.

İOY'ler genel olarak  $\text{OH}^-$  üreten prosesler olarak tanımlanır. İOY'lerin sınıflandırılması şematik olarak Şekil 3.1.1'de gösterilmiştir (Poyatos ve ark. 2009).



Şekil 3.2.1. İOY Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

UV/Oksidasyon Teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit yada ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda yada yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir (Rajenshwar 1996). Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır.  $\text{OH}^\bullet$ , fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde  $\text{OH}^\bullet$ , hidrojen peroksitin  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir (Sun 1993)

### 3.1.1 Fenton uygulamaları

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede OH<sup>•</sup> aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe<sup>+2</sup>'in OH<sup>•</sup> meydana getirmek üzere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonudur (Leung ve ark. 1992).



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde OH<sup>•</sup>, Fe<sup>+2</sup> fotolizi ve Fe<sup>+2</sup> ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyonu ile oluşmaktadır (Haag. 1992).



Atıksu arıtımında daha ekonomik olması nedeniyle biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Ancak, atık suda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik prosesler vazifelerini yapamamaktadırlar. Bu tür atıksularda BOİ ve KOİ'den çok küçüktür ve bu nedenle biyolojik arıtım uygun değildir. Bu atıksuların arıtımında fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir. Bunun için, özellikle biyolojik arıtmadan önce organik yük ve toksisiteyi azaltmak için İOY kullanılmaktadır. İOY, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik maddeler ile reaksiyona girerler ve son ürün olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluştururlar (Martinez ve ark. 2003; Çatalkaya ve ark. 2004).

Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımını 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır. Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe<sup>+2</sup> iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



Demir iyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe<sup>+3</sup> iyonunun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



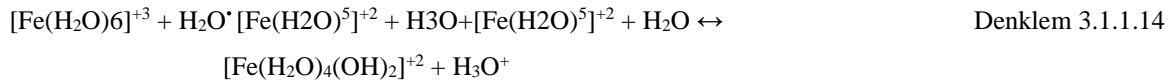
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



Organik serbest radikaller Fe<sup>+3</sup> ile okside edilebilir, Fe<sup>+2</sup> ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.

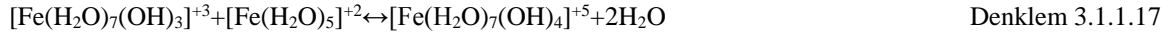
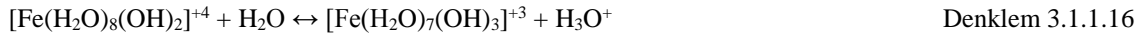


Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.





Fenton proses, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Bidga 1995).

Fenton proses  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$  oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir.  $\text{Fe}^{+2}$  miktarının  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır.

### 3.1.2. Hidrojen Peroksit/Ozon ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ )

Ozon seçiçi ve güçlü bir oksidandır. Oksidasyon potansiyeli asidik koşullarda 2,07 V ve bazik koşullarda 1,24 V'dur. Ozon oksidasyonunda iki temel mekanizma rol oynar. Ozonlama sırasında ozonun bir kısmı doğrudan organik madde ile reaksiyona girerken,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV radyasyonu ve doğal organiklerin bulunması durumunda ozon, zincir reaksiyonlar sonucu reaktif serbest radikaller oluşturur (Hoigne' ve Bader 1976; Glaze 1990). Hidrojen peroksit katalizör olarak eklenmesi, ozonun parçalanmasını ve reaktif serbest radikallerin oluşumunu hızlandırır. Bu radikaller, süper oksit ( $\text{O}_2^-$ ), ozonit radikali ( $\text{O}_3^-$ ), ve hidroksil radikallerdir. Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna ( $\text{HO}_2^-$ ) dönüşür.  $\text{H}_2\text{O}_2$  iyonları ozonla reaksiyonu yavaştır ancak hidroperoksit iyonunun reaksiyonu oldukça hızlıdır.

### 3.1.3. Ultrasound Prosesi

Ultrasound prosesi, ses ile desteklenen ve geliştirilen kimyasal bir yöntemdir. Ultrasound prosesinde uygun sıcaklık ve basınçta sucul ortama verilen ses dalgaları suyun fiziksel ve kimyasal bileşimini değiştirerek sıvı içerisinde H, OH,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gibi radikaller oluşmasına neden olmaktadır. Bu radikaller atıksuda ki toksik ve organik bileşiklerin  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{COOH}$  gibi kararlı son ürünlere veya daha az zararlı bileşiklere dönüşmesini sağlamaktadır (Bremmer,1990; Hart ve diğerleri,1994;Serpone ve diğerleri,1994-a). Ultrases dalgalarının (15 kH ve 10 mHz dalga boyu sıklığı arasında) atıksuya verilmesinin hemen ardından sucul ortamda genişleme dalgaları (negatif basınç) ve sıkışma dalgaları (pozitif basınç) meydana gelmektedir. Homojen bir sıvı ortamında sıvı moleküllerinin basıncı sıvının



buhar basıncından düşük olması sonucu sucul kavitasyon oluşmaktadır. Mekanik titreşim sonucu sucul ortama verilen ses dalgaları basınç ve basınçsız çevrimin çözeltide oluşmasını sağlamaktadır. Basınçsız çevrim sırasında, çözeltideki küçük kabarcıklar zayıf noktalar sayesinde hava ile dolarak, hemen yüzeyde hava kabarcıkları olarak ortaya çıkarlar. Bu kabarcıklar basınçlı ve basınçsız çevrim sırasında sırayla iyice küçülür veya büyür. Bir zaman sonra kabarcıklar, ultrases dalga boylarının sıklığına bağlı olarak, kabarcıkların yüzeyinde oluşan basıncın etrafındaki çözeltideki basıncına dayanamaz duruma gelir ve kabarcık boyutları kritik genişliğe ulaşır. Bunun sonucunda kabarcıklar jet hızı ile müthiş bir ışık patlaması (Sonoluminescence) oluşmaktadır. (Suslick ve diğerleri,1987).

### 3.1.4. Homojen UV Sistemleri

Fotokatalitik oksidasyon, su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan proseslerdir. Fotokatalitik oksidasyonda organik moleküllerin, hidrojen peroksit gibi çeşitli oksidanlar ve kısa dalga boylu UV ışığı radyasyonu ile okside olup minerilizasyonun gerçekleştiği proseslerdir. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Homojen olarak UV radyasyonu/ozon (UV/O<sub>3</sub>) prosesi, TiO<sub>2</sub>/UV prosesi, UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesi olarak ayırabiliriz.

#### UV radyasyonu/ozon (UV/O<sub>3</sub>) prosesi:

Hem gaz hem de sıvı fazda ozon, UV ışığını adsorbe eder. UV ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması; hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek ve UV ışığı ile fotoliz yoluyla gerçekleşir. UV/O<sub>3</sub> kombinasyonu, doğal ve sentetik organik bileşiklerin gideriminde bu oksidanların tek başına uygulandıkları proseslere göre daha etkindir. UV/O<sub>3</sub> prosesi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesine göre daha fazla OH<sup>-</sup> üretir. Enerji maliyetini de azaltmaktadır.



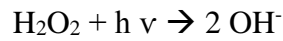
#### TiO<sub>2</sub>/UV prosesi:

Fotokatalitik oksidasyonda TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SnO, ZnO, ZnS gibi çok çeşitli fotokatalizörler kullanılmaktadır. Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri

zayıf olan kovalent katılardır (Akyol, 2004; Bauer vd. 1999). Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde genellikle, yarı iletken olarak metal oksit fotokatalizörler kullanılır. Metal oksit yarı iletkenler diğer yarı iletkenlere kıyasla daha pozitif valens bandı potansiyellerine sahiptir. Bu nedenle; metal oksit yarı iletkenler yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip boşluklar oluştururlar ve bu şekilde de hemen hemen bütün kimyasal maddeleri oksitleyebilirler. Yarı iletken olarak metal oksitlerin kullanıldığı süspansiyonlarda ışık etkisi ile OH<sup>-</sup> radikallerini oluşturmaktadır (Crittenden vd., 1996). Pek çok durumda nano büyüklükte TiO<sub>2</sub> partikülleri kullanılır. Titanyum dioksitin zehirsiz oluşu ve suda çözünmemesinden dolayı tercih edilen bir katalizördür. Ayrıca TiO<sub>2</sub>'li ortamlarda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşmaktadır. TiO<sub>2</sub> tabanlı fotokataliz reaksiyonlar, UV tabanlı diğer İOY'lere göre daha yüksek dalga boylarında (300-380 nm aralığında) tepkime verirler (Prairie vd. 1993; Sjogren 1995).

### **UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesi:**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 290 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileşip ışıl bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini oluşturur. Bu tepkime pH 'a, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuna, UV ışımaya süresi ve yoğunluğuna bağlıdır. Alkali koşullarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ışıl bozunması artmakta ayrıca UV ışımaya süresi ve yoğunluğun artması da oksidasyon verimini arttırmaktadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikalleri oluşması artmaktadır (Benitez vd. 2000).



Denklem 3.1.4.4

### **3.1.5. Heterojen UV Sistemleri**

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır.

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>NbO<sub>17</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, SiC ve ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO<sub>2</sub> olduğu belirlenmiştir.

TiO<sub>2</sub>, geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO<sub>2</sub>'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır.

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valens bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Valens bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

UV ışınlanması altında yarı iletken meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH<sup>-</sup> iyonları ve H<sub>2</sub>O molekülleri, TiO<sub>2</sub> yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH<sup>-</sup> ve H<sub>2</sub>O gruplarının TiO<sub>2</sub>'in valans bant boşlukları ile OH<sup>-</sup> oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür.

Yarı iletkenlerde OH<sup>-</sup> oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H<sub>2</sub>O ya da yüzey OH<sup>-</sup> grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2. O<sub>2</sub><sup>-</sup> 'den, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O<sub>2</sub><sup>-</sup> ile H<sup>+</sup> reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH<sup>-</sup> meydana getirmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH<sup>-</sup> meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir



Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir.



Günümüzde TiO<sub>2</sub> varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir.

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO<sub>2</sub> iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halinde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO<sub>2</sub> kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon TiO<sub>2</sub>'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO<sub>2</sub> kullanımı süspansiyon halinde TiO<sub>2</sub> kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspansiyon halinde TiO<sub>2</sub> kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olur.

### 3.1.6. İOY Verimini Etkileyen Su Kalitesi Parametreleri

**Alkalinite:** Hidroksil radikaller seçici olmadıkları için hedef kirletici dışında organik ve inorganik bileşikleri de okside ederler. Hem karbonat hem de bikarbonat oluşan hidroksil radikalleri tüketir ve sonuçta karbonat radikalleri oluşur. Oluşan bu radikaller de organik ve inorganikler ile reaksiyona girebilir ancak reaksiyon hızları oldukça düşüktür (Hoigne've Bader 1976; AWWARF 1998).

**Doğal Organik Madde (DOM):** DOM, makro-moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (Aiken vd., 1985; McKnight ve Aiken, 1998). Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik maddeler, OH<sup>-</sup>'ı tüketerek İOY verimini düşürür. Yüksek DOM konsantrasyonları, oluşan OH<sup>-</sup> miktarını azaltacağı için hedef kirleticinin giderim verimini de azaltır. Sularda yüksek konsantrasyonlarda DOM bulunması halinde etkin bir İOY uygulanabilmesi için daha yüksek oksidan dozu ve uzun temas süresi gerektirir.

**Nitrat ve Nitrit:** Hidrojen peroksit ve UV foto-oksidasyonu sonucu OH<sup>-</sup> oluşur. Su kaynağında UV absorbe edebilen bileşiklerin bulunması, hidroksil radikallerin üretimini azaltır ve daha az OH<sup>-</sup> oluştuğu için oksidasyon verimi de düşer. Nitrit ve nitrat, sırasıyla 230-240 nm ve 300-310 nm arasında UV ışığını absorplar. Yüksek nitrat veya nitrit konsantrasyonlarının bulunması (>1 mg/L) halinde, UV tabanlı İOY'lerin verimi önemli ölçüde azalmaktadır.

**Fosfat ve Sülfat:** Su kaynaklarında fosfat ve sülfat genellikle düşük konsantrasyonlardadır ancak OH<sup>-</sup> tüketici olduklarından dolayı girişim yaparlar. OH<sup>-</sup> ile reaksiyonları oldukça yavaş olduğundan ozon/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV sistemleri için bu iyonların etkisi ihmal edilebilir. Ancak TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanıldığı sistemlerde sülfat organik kirleticilerin bozunmasını önemli miktarda azaltmıştır (Crittenden vd., 1996).

**Bulanıklık:** UV radyasyonu kullanılan İOY için suyun bulanıklığının artması oksidasyon verimini düşürür. Bulanıklık sudaki ışık geçirimsizliğini azalttığı için UV ışığının absorplanması azalacak ve UV tabanlı İOY'lerde daha az OH<sup>-</sup> üretilmesine sebep olacaktır.

### 3.2. Fotokatalitik Arıtma

‘Fotokatalitik degradasyon’, organik kirleticilerin CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve HCl gibi inorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Laboratuvar çalışmaları, organik asitler, aminler, fenol türevleri, klorlu alkan ve alkenler ve aromatik bileşikler gibi bir çok organik maddenin yakın ultraviyole ışık ve TiO<sub>2</sub> yarı iletkeni bir arada kullanılarak degrade edilebileceğini göstermiştir (Selçuk 2003; Selçuk 2004a; Selçuk 2004b; Selçuk 2004c).

Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneş ışığından da yararlanılmaktadır. Güneş ışığı etkisiyle fotokatalizör varlığında kirleticilerin bozunumu ile ilgili en azından son 30 yıldır bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmesine rağmen, prosesin endüstriyel ve ticari uygulamaları ve mühendislik projelendirme sistemleri yalnızca son yıllarda gelişme göstermiştir. Bu yöntemle su ve atıksuların arıtımı, halen birkaç deneysel işletme ile sınırlıdır. Bu tesislere örnek olarak, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1-6 m<sup>3</sup>/saatlik akış hızları ile işletilen tesisler örnek verilebilir (Balkaya ve Arslan, 2004).

Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkânı gibi avantajlara sahiptir (Mehos ve Turchi, 1993). Çeşitli araştırmacılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuvarda UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürden bilinmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir (Balkaya ve Arslan 2004).

Şimdilerde en önemli çevre problemlerinden birisi atıksu arıtımıdır. J.Araña (2002)'de gerçek bir atıksuya solar TiO<sub>2</sub> fotokataliz uygulayarak organik maddenin fotokatalitik bozunmasını ozon ve bazı fosfat gibi bazı iyonlar varlığında incelemiştir. Kataliz olarak aktif karbon ve titanyum dioksit karışımını ve ozon kullanarak dezenfeksiyon süresinin 60 dakikadan daha az olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca 24-48 saat içinde bakterilerin tekrar gözlenmemesi ve ek olarak toplam organik karbonun giderilmesi gözlenmiştir.

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunumu yani

fotokatalitik bozunma son yıllarda pek çok organik kirleticide olduğu gibi pestisit gideriminde de ümit verici bir yöntem olarak görünmektedir(Devipriya ve Yesodharan, 2004).

### **3.2.1. Fotokataliz ve Fotokatalizörler**

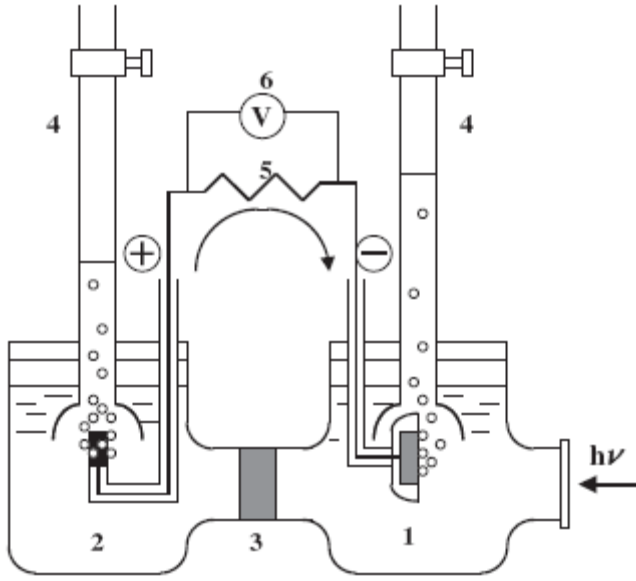
Fotokataliz ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasını sağlayan maddedir. Tıpkı fotosentezdeki klorofil gibidir. Işığa maruz kaldığında fotosentez prosesinde olduğu gibi gün boyu aktiftir. Ne kimyasal olarak ne de biyolojik olarak aktiftir. Reaksiyona girmemesi onun sürekli ortamda kalarak temizleme prosesini gerçekleştirmesine neden olur. Işık ile çok aktif olmasına rağmen ışık altında parçalanmaz. Bir fotokatalitik malzemenin ışığa maruz kalması, bu katalizör üzerinde fotoreaksiyonun hızlanmasına neden olur. Ayrıca bu fotoreaksiyon organik bileşiklerin parçalanmasına neden olur. Fotosentezde olduğu gibi fotosentez de organik bileşiklerin bozunma kabiliyetine sahiptir. Fotokatalitik reaksiyon; bir katalist aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferidir. Kısaca fotokatalist, ışıktaki enerji aracılığı ile yüzeyinde güçlü oksidasyonun meydana geldiği bir yarı iletkenidir. Fotokatalizin temel fonksiyonu aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını arttırmaktır.

### **3.2.2. Fotokatalizin Kısa Tarihi**

Bilinen en güçlü ve ucuz fotokataliz titanium dioksittir. Titanyum dioksitin yarı iletken bir metal olması bu fonksiyonu sağlar . Titanya tozları; zararsız özellikte, düşük maliyetli, kimyasal kararlılığından ötürü antik çağlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. 20. yüzyılın başlarında fotoaktivite alanında birçok araştırma yapılmıştır. Örneğin, Mashio ve arkadaşları 1956'da  $TiO_2$ 'nin otooksidasyon özelliği konusunu içeren bir dizi makaleyi yayınladı [K. Hashimoto ve ark.,2005].

Bununla birlikte, A. Fujishima ve K. Honda, 1972'de titanyum dioksit ( $TiO_2$ )'in ultraviyole ışınına (UV) maruz bırakılarak suyun hidrojen ve oksijene elektrokimyasal ayrışmasını gözlemledi. Deneysel kurulumda elektrot olarak rutil formdaki titanyum ve ters elektrot olarak platinden yapılan başka bir elektrot seçildi. Rutil tipi titanyanın seçilmesinin esas sebebi suyun oksijene oksitlenmesi için yeterince pozitif valans band değerine sahip olmasıdır. Bu şekilde titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) foto-anot kullanılarak morötesi ışıkla indüklenen su ayrılması elde edildi. Fotoliz ile büyük miktarda hidrojen elde etmek, endüstriyel kullanım için çok pahalıdır. Bu nedenle, hava ve su kirleticilerinin giderilmesi gibi başka bir bakış açısına yaklaşıldı. Ayrıca, Honda-Fujishima tarafından yapılan çalışmaların yayınlanması bazı

malzemelerin fotokatalitik aktivitelerine dikkat çekti.



**Şekil 3.2.2.1.** Elektrokimyasal fotosel şematik diyagramı. (1) n-tipi TiO<sub>2</sub> elektrot; (2) platin siyah zıt elektrot; (3) iyonik olarak iletken ayırıcı; (4) gaz büreti; (5) yük direnci; ve (6) voltmetre [Hashimoto ve ark. 2005].

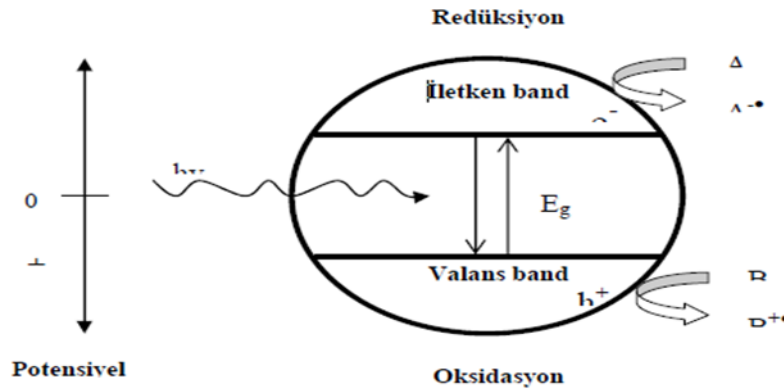
### 3.2.3. Fotokatalitik Sistem

Yukarıda bahsedilen umut verici teknik, güneş enerjisini bazı kimyasal türlere dönüştürmek için nano boyutlu yarı iletkenlere uygulanmıştır. UV ışınlama enerjisi, yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjisinden daha büyük olduğunda, yük ayrımı meydana gelir ve fotokatalizör bir yükseltgenme-indirgenme reaksiyonuna girer. Bu yarı iletkenlerin bazıları titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), çinko oksit (ZnO), tungsten trioksit (WO<sub>3</sub>), demir titanyum oksit (FeTiO<sub>3</sub>) ve stronsiyum titanyum oksit (SrTiO<sub>3</sub>) 'dir. Bununla birlikte, yüksek fotoaktivite, kimyasal stabilite, zararsız yan ürünlerin üretilmesi ve düşük maliyeti nedeniyle titanyum dioksit "titania" olarak da bilinen en yaygın tercih edilen yöntemdir. Titanyum dioksit, 3.0 ila 3.2 ev arasında bir bant boşluğu enerjisine sahiptir. Bu, onu güçlü bir fotokatalist yapar. Buna ek olarak, fotokatalitik malzemeler ultraviyole ışınlarına maruz bırakıldıklarında hidrofilik, antibakteriyel ve kendi kendini temizleme özellikleri gösterirler.

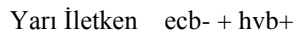
Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu süspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Bir yarı iletken,



elektronlar ile dolu olan bir valens bandına (VB) ve bos enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına (İB) sahiptir. Şekil 3.2.3.1’de küresel bir yarı iletken partikül gösterilmiştir. Kullanılan ışığın  $h\nu$  enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı,  $E_g$  den daha büyük olduğunda, yarı iletken partikülü foton ( $h\nu$ ) ile etkileşerek valens bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasını ve geride pozitif bir boşluk ( $h\nu^+$ ) bırakarak partikül içinde elektron/boşluk,  $e_{cb^-}/h\nu^+$  çiftlerinin oluşmasını sağlar (Denklem 3.2.3.1).

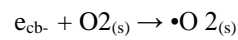


Şekil 3.2.3.1. Bir Küresel Yarı İletken Partikülü

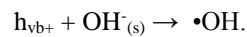


Denklem 3.2.3.1

Oluşan bu elektron/boşluk çiftleri, yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur. Adsorblanmış hidroksil iyonlarının  $\text{OH}^-$  veya  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak hidroksil radikallerini ( $\text{OH}^\cdot$ ) oluşturur (Denklem 3.2.3.2 – 3.2.3.3). Şekil 3.2.4.2’de çeşitli metal oksitlerin valens band boşluklarının enerji değerleri görülmektedir. Hidroksil radikallerinin oksitleme gücü  $2.80 \text{ eV}$ ’ dur.



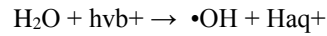
Denklem 3.2.3.2



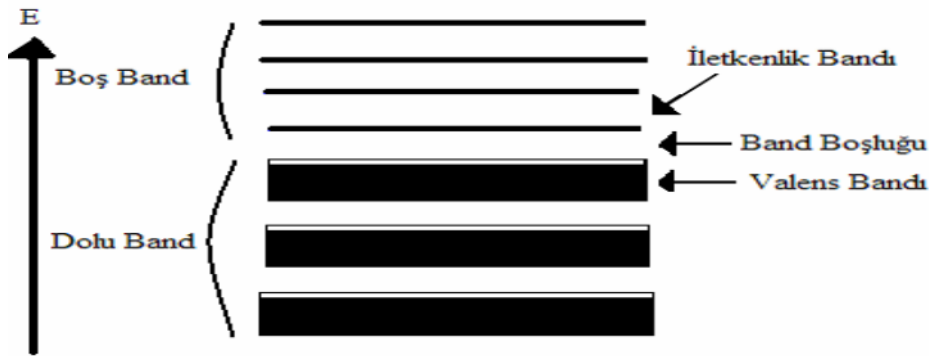
Denklem 3.2.3.3

### 3.2.4. Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı iletken metal oksitlerin  $h\nu$  nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda  $\bullet\text{OH}$  radikalleri meydana gelir. Bir yarı iletken maddenin bant yapısı Şekil 3.2.4.1 'deki gibidir.

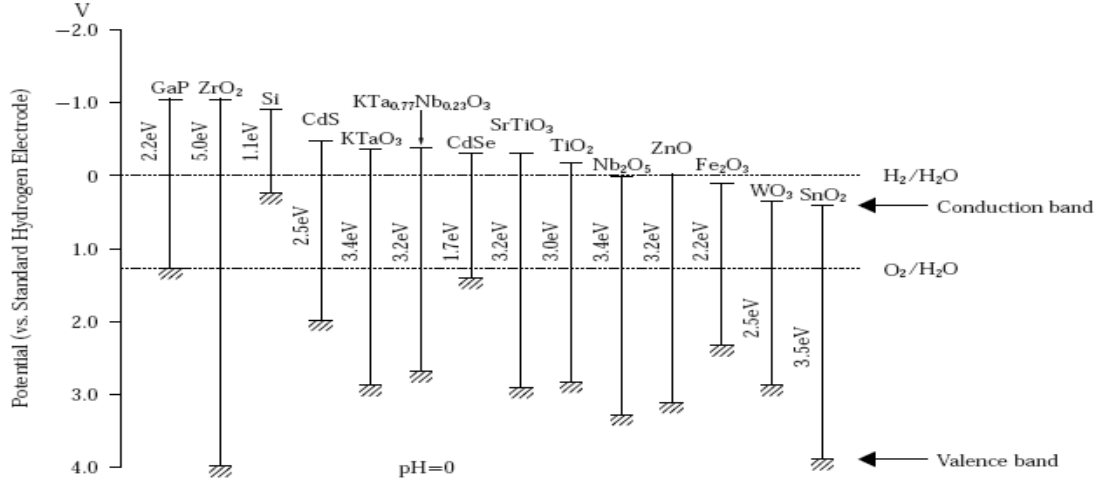


Denklem 3.2.4.1



Şekil 3.2.4.1. Bir Yarı İletken Maddenin Bant Boşluğu

Fotokatalitik degradasyon yöntemi için en uygun fotokatalizör  $\text{TiO}_2$ 'dir. Fotokatalizör olarak  $\text{TiO}_2$ 'nin tercih edilmesinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir;  $\text{TiO}_2$ 'nin kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, zehirsiz olması, valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması.



**Şekil 3.2.4.2.** Çeşitli Metal Oksitlerin Valens Band Boşluklarının Enerji Değerleri

TiO<sub>2</sub> sahip olduğu tüm üstün özelliklerine rağmen, fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli özelliğe daha sahiptir. İlk olarak, TiO<sub>2</sub> yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ( $\lambda$ 387nm) veya görünür ışık ile uyarılabilir. Bu ışık tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak, TiO<sub>2</sub> partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır. Son yıllarda yarı-iletken ve metallerin yüzey kimyası, partikül boyutunun ve partikül düzenlerinin kontrolü, kimyasal reaktivitelerinin ve katalitik aktivitelerinin artırılması 2 bakımından büyük ilgi görmektedir. TiO<sub>2</sub>'nin anataz formu da, yukarıda sayılan nedenlerden dolayı, bu konuda en geniş ilgiyi gören fotokatalitik maddedir.

### 3.2.5. Fotokatalizör Olarak TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlanması altında oksijen, su ve CO<sub>2</sub> gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD'nde içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Titanyum dioksit su dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak

kullanılır. TiO<sub>2</sub>'nin tehlikeli organik kimyasalları ve bazı inorganik kirleticileri azaltımı araştırılmıştır. TiO<sub>2</sub> anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadırlar.

Titanyum dioksit özellikle anataz formundadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır. Titanyum dioksitin pozitif hollerinin güçlü yükseltgeyici potansiyeli suyu oksitleyerek hidroksil radikalini oluşturur. Aynı zamanda, direk olarak organik maddeyi ve oksijeni oksitleyebilir.

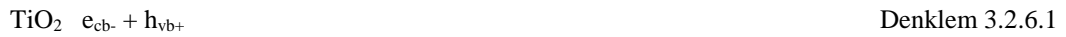
Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, aşağıdaki şekilden de açıkça görüldüğü gibi, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı iletken metal oksitlerin h<sub>vb</sub><sup>+</sup> nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda OH<sup>•</sup> radikalleri meydana gelir (Denklem 3.2.5.1).



Yukarıda da belirtildiği gibi fotokatalitik degradasyon yöntemi için en uygun fotokatalizör TiO<sub>2</sub>'dir. Fotokatalizör olarak TiO<sub>2</sub>'nin tercih edilmesinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler su şekilde sıralanabilir; TiO<sub>2</sub>'nin kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, zehirsiz olması, valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması.

### 3.2.6. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelir. İlk aşamada yarı iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk(e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) çiftleri oluşturulur(Denklem 3.2.6.1).

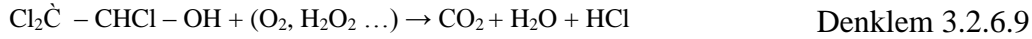
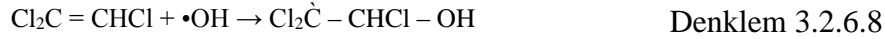


İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> çiftleri aktif taneciklere

dönüştürülür. Oluşan boşluklar (h<sup>+</sup>) H<sub>2</sub>O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH<sup>-</sup> iyonları ile reaksiyona girerek aktif OH<sup>•</sup> radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti<sub>3</sub><sup>+</sup>) hapsolür ve ortamda bulunan O molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar (Selcuk 2003, 2004a, 2004b, 2004c).

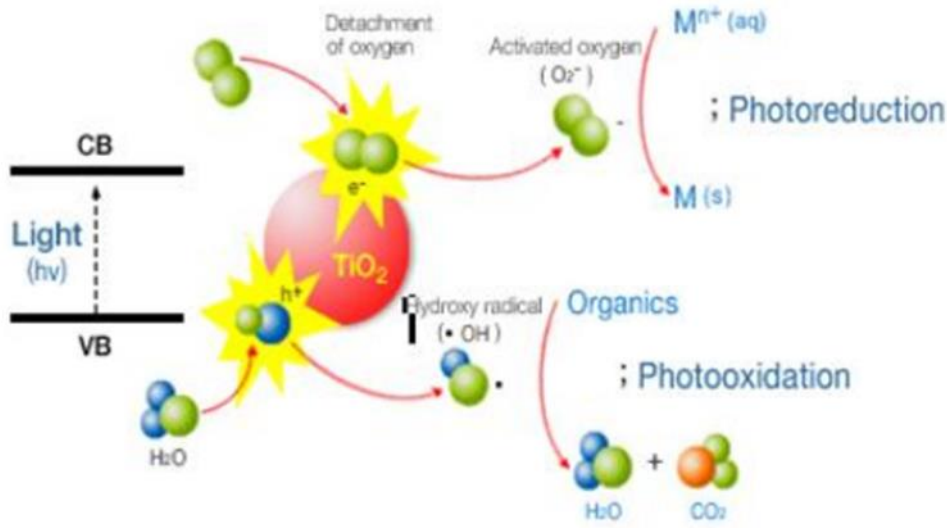


İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşiğin CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur (Denklem 3.2.6.2-3.2.6.9).



Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlarda fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici tanecığı olan OH<sup>•</sup> radikallerinin harcanması sonucunda sistemdeki konsantrasyonları azalır (Selcuk 2003; Selcuk 2004a; Selcuk 2004b; Selcuk 2004c).

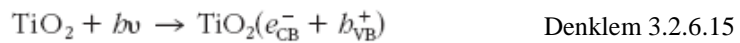




Şekil 3.2.6.1. Titanyumun fotokatalizasyonu

Uyarılmış durumdaki elektron ve boşluklar tekrar kombine olabilir veya enerji girdisini oksidasyon etkisi yerine ısı olarak yayabilmektedir. Yarı iletkenin yüzeyinde veya yüklü partikülleri çevreleyen elektriksel çift tabakada adsorblanan elektron alıcılar veya elektron vericiler ile de reaksiyona girebilmektedirler. Bu reaksiyon su ile gerçekleştiğinde, boşluk yapılar (h<sup>+</sup>) redoks oksidasyon potansiyeli yüksek hidroksil radikalleri oluşumu gerçekleştirmektedir. Geçerli koşula bağlı olarak, boşluklar, •HO radikalleri, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veya O<sub>2</sub> gibi elektron alıcıları kendisi fotokatalitik reaksiyonun oluşumunda önemli rol oynamaktadırlar. (Hoffmann vd. 1995; Fijushima vd. 2000)

•OH radikallerinin oluşumu şu şekildedir; UV radyasyonu altındaki TiO<sub>2</sub>, su ile reaksiyon vererek •OH oluşturmak üzere elektron-boşluk çiftini yüzeyde oksitler. Proses boyunca oksijen H<sup>+</sup> veya H<sup>•</sup> iyonlarını toplayarak HO<sub>2</sub> oluşmakta, son ürün olarak •OH radikaline dönüşmektedir.



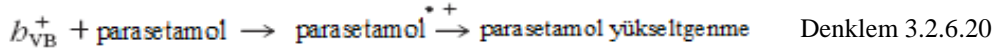
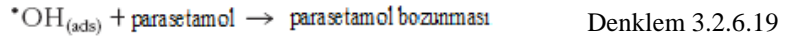
Ardından, boşluk çiftleri hidroksil iyonları üretmek için su veya hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girer.



Oksijen, fotokatalitik oksidasyon sırasında elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu uzatmak için bir elektron alıcısıdır.



Hidroksil radikali, TiO<sub>2</sub> yüzeyinde veya yüzeyinde bulunan organik kirleticilere saldıran güçlü bir oksitleyici maddedir. Bu nedenle, organik kirleticilerin fotodegradasyonunda kullanılır. Uyarılan elektronlar, elektron alıcıları ile reaksiyona girer (su içinde çözülmüş ya da adsorplanmış O<sub>2</sub>)



Organik madde dekompozisyonuna sebep olan temel reaksiyon  $\dot{O}H$  radikalleri ile gerçekleşmektedir. Deneysel çalışmalarda karşılaşılan ara ürünler incelendiğinde, fotodegradasyonda  $\dot{H}$  'ın da yer aldığı belirtilmiştir.  $\dot{H}$  şu yollarla oluşmaktadır ; Elektron-boşluk çiftleri su ile reaksiyona girdiklerinde  $\dot{O}H$  yanında  $H^+$  da oluşmaktadır ve  $H^+$  “  $e_{cb}^{-1} - h_{vb}^{+}$  ” çiftinden aldığı elektron ile birleşerek  $\dot{H}$  oluşmaktadır. Veya  $\dot{O}H$  radikalinin aromatik yapıya etkisi sırasında karbon-hidrojen bağı kırılmakta, H ile  $\dot{O}H$  yer değişmektedir, sonucunda  $\dot{H}$  oluşmaktadır. UV nin kovalent bağları kırma etkisi sonucunda su ve parasetamolün moleküler yapısında C-H bağlarının kırılması sonucu  $\dot{H}$  oluşmaktadır. UV için 253,7 nm dalgaboyu için enerji 472 kJ/mol seviyesindedir, H-O bağı enerjisinden (462.8 kJ/mol), C-H (413 kJ/mol), C-O (357,7 kJ/mol) bağlarının enerjisinden yüksektir bu nedenle bu bağlar UV ışığı altında kırılmaktadır. (Guo vd. 2006)

### 3.2.7. Ti Atomu

Titanyum, adını Yunan mitolojisinin güçlü tanrıları Titanlardan alır. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir (Çizelge 3.2.7.1). 1791’de W. Gregor’un varlığını belirlediği Titan, 1831’de rutilden Liebig tarafından elde edildi. Özellikleri bakımından silisyumu andırır. Özgül ağırlığı 4.5 gr/cm<sup>3</sup>, Ergime sıcaklığı 1680 °C olan ve oda

sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir.

### Çizelge 3.1.7.1. Ticari Saf Titanyumun Mekanik Özellikleri

Yoğunluk	4.51 g/cm <sup>3</sup> (~60% of steel)
Minimum Akma Dayanımı	480 MPa
Gerilme Dayanımı	550 MPa
Elastisite Modülü	102.7 GPa
Poisson Oranı	0.34
Sertlik	265 (Brinell), 300 (Knoop)
Termal Genleşme Katsayısı	8.64 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Katı/Sıvı	1725°C
Ergime Noktası	1668±10°C
Öz Isı(25 °C)	0.518 J/kg K

Titanyum, oksit şeklinde dünya kabuğunda bol miktarda bulunmaktadır. Mineralleri; İlmenit FeO.TiO<sub>2</sub>=FeTiO<sub>3</sub> (plaj kumlarında, kayalarda bulunur.), rutil TiO<sub>2</sub> (daha az oranda bulunur. Asıl kaynağı Avustralya'daki plaj kumlarıdır. Kırmızı, kahverengi ve sarı olabilen tetragonal kristallerdir.), Anataz bir başka cins TiO<sub>2</sub> olup tetragonaldir. Perovskit CaO.TiO<sub>2</sub> bir kalsiyum karbonattır.

Titan, Titan-4-klorür'ün TiCl<sub>4</sub>'e indirgenmesinden elde edilir. TiCl<sub>4</sub> ise filiz ve karbon karışımının kızıl derecede klorlanması ile elde edilir. Kaynama noktası 136 °C olduğundan distilasyonla saflaştırılır.



1909'da Hunter TiCl<sub>4</sub>'ü metalik sodyumla kızıl derecede yüksek basınçta indirgeyerek yumuşak bir titan elde etmeyi başarmıştır.



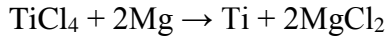
En saf metal, Van Arkel ve arkadaşları tarafından Titan-4iyodür (TiI<sub>4</sub>) buharının (KN > 360 °C) kızıl derecedeki bir flaman üzerinde dekompozisyonundan elde edilmiştir.



1940'da Kroll tarafından TiCl<sub>4</sub>'ün atmosfer basıncında helyum ve argon altında, kızıl



derecede Mg ile indirgenir.



Denklem 3.2.7.4

Titanyumun elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Buna karşılık gerek titanyum mineralleri gerekse titanyum oksidin ( $\text{TiO}_2$ ) geniş kullanım alanları vardır. Titanyumun yüksek reaktif doğası, hem avantaj ve hem de dezavantajlara neden olmaktadır. Dökülmüş metalin oksitlenme ve gevrekleşmesinden kaçınmak için titanyum dökümünün vakum veya inert gazlı ortamda yapılması gerekmektedir. Atmosferdeki oksijenin çok düşük bir konsantrasyonuyla sağlanan az bir temas bile, dökülmüş metalin şekil verilebilirliğini ciddi şekilde kayba uğratabilir. Eriyik halindeki alaşım revetman (pota veya döküm duvarı) malzemesiyle ani reaksiyona girebilir. Buna önlem olarak uyumlu döküm malzemesi seçimine dikkat edilmesi ve döküm sonrası, revetman ile temas etmiş yüzeyin tasfiye edilmesi veya her iki önlemin birden uygulanması gerekmektedir. Sözü edilen yüksek reaksiyona meyilli olma özelliği aynı zamanda titanyumun arzu edilen birçok özelliğinin oluşumuna neden olmaktadır. Neredeyse anında oksit olarak, metal yüzeyinde yaklaşık 10 nanometre kalınlığında dirençli ve stabil oksit katmanı oluşur. Bu oksit katmanı kıymetli metallerde olduğu gibi yüksek bio-uyumlu bir yüzey ve korozyona karşı direnç özelliği sağlar. Ayrıca bu oksit katmanı porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkıda bulunmaktadır. Karbon yüzdesi çok düşük ve hidrojen kırılması olmayan saf titan, demirden çok daha sağlamdır. Özgül kütlelerinin çok düşük olması, alaşımlarının yüksek mekanik özellikler taşıması ve alaşım yapmamış metalinin yüzeyinde meydana gelen beyaz oksit ve nitrür tabakaları dolayısıyla korozyona karşı kusursuz bir direnç göstermesi nedeniyle titan, sanayide giderek daha yaygın kullanılmaktadır. Uçak ve uzay araçları yapımında kopma yükü/ özgül kütle oranının yüksekliğinden yararlanılarak ses üstü uçak gövdelerinin, reaktör organlarının, helikopter parçalarının, uzay kapsüllerinin hazırlanmasında kullanılır. Kimya sanayinde, korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençten yararlanılarak özellikle klor ve klorlu ürünlerin üretiminde, sodyum klorür elektrolizinde kullanılan anotların yapımında, derişik nitrik asidin konulduğu kaplarda faydalanılır. Deniz suyu ve deniz ortamına karşı iyi bir direnç gösterdiğinden gemi inşasında, denizaltı araştırmalarında ayrıca hafifliği ve mekanik direncinden dolayı, otomobil yapımında ve silah sanayinde yararlanılır. Titan biyolojik bağışıklığı nedeniyle kemik protezi için uygun bir metaldir.

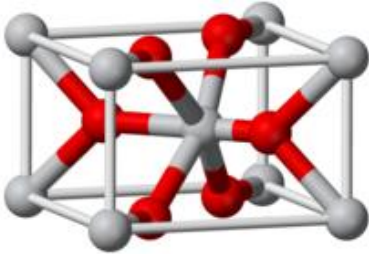
### 3.2.8. TiO<sub>2</sub> Kristal Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Titania, doğada beyaz bir katı mineral olarak bulunur ve titanyum klorür vermek için "klorür prosesi" nde işleme tabi tutularak hazırlanır. Titania yüksek erime ve kaynama noktasına sahiptir ve kendisi dışında zirkonyum ve hafniyum dioksit gibi başka katyonlara sahiptir. Opaklık sağlamak ve gıda, mürekkep, sentetik elyaf, boya, ilaç, seramik, elektronik komponentler, plastikler, kaplamalar ve ayrıca kozmetik endüstrisinde koyulaştırıcı ve güneşten koruyucu gibi beyaz renk vermek için endüstride yaygın olarak kullanılan alanları vardır .

Titanyum dioksit doğada rutil, anataz ve brokit formları olarak bulunur.

- **Rutil Form**

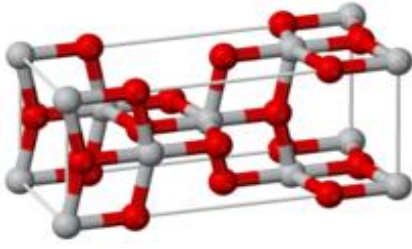
Rutil form titanyumun en yaygın ve en kararlı şeklidir. Bu form ilkel tetragonal kristal yapısına sahiptir. Nanoteknoloji rutil parçacıkları görünür ışığa karşı şeffaftır ancak ultraviyole radyasyon absorpsiyonunda oldukça etkilidirler. Böylece nano boyutlu rutil parçacıkların UV absorpsiyonu, maviye kaydırılmış bulk rutil ile karşılaştırıldığında, daha yüksek enerji UV ışığı nanoparçacıklar tarafından absorbe edilir. Rutilin ana kullanım alanları, pigment olarak refrakter seramik ve titanyum metal üretimi için kullanılır.



Şekil 3.2.8.1. Titanyum rutil formunun kristal yapısı.

- **Anataz Form**

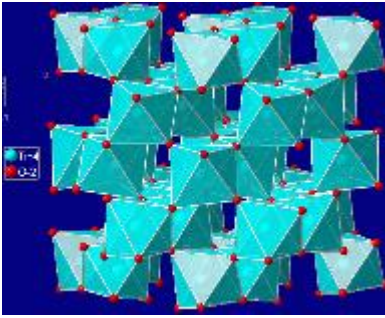
Anataz formu titanyumun rutil formundan daha nadir bulunan bir formudur ve kristal yapısı da tetragonaldir. Kristallerin dikey eksenini rutilden daha uzundur. Anatazın rutil ile fiziksel özellikleri arasında da önemli farklar vardır; öncelikle çok sert ya da yoğun değildir; optik olarak negatiftir, rutil pozitifdir.



Şekil 3.2.8.2. Titanyum anataz formunun kristal yapısı.

- **Brookite Form**

Brookite formu rutil ve anataza kıyasla titanyumun en nadir rastlanan şeklidir. Diğer formlarla kompozisyon olarak özdeş olmasına rağmen, kristal yapısı ortorombiktir. Onlardan farklı olarak, fotokatalitik etkinlik göstermez.



Şekil 3.2.8.3. Titanyumun brokit formunun kristal yapısı.

Anatase ve rutil yapı  $\text{TiO}_6$  oktahedra zincirlerinin düzeni ile tanımlanır. Her iki yapıda da her bir  $\text{Ti}^{+4}$  iyonu, 6 tane  $\text{O}_2^-$  iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur yani üç tane oktahedraya aittir. Anatase ve rutil yapı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anatase yapıda rutil yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık rutil yapıdan daha uzundur. Kristal parametreleri, Ti-O ve O-Ti-O arası açıları her üç yapı için de Çizelge 3.2.8.1’de özet olarak verilmiştir. Anataz ve brokit formlarına ısı uygulayarak rutil form da elde edilebilir.  $\text{TiO}_2$ 'nin tüm fazları fotokatalitik aktivite gösterir, ancak anataz fazı en yüksek olanı, en düşük olanı ise brokit gösterir. Ayrıca, anataz fazının daha düşük kalsinasyon sıcaklığı gerektirdiği anlamına gelir. Malzemelerin fotokatalitik aktivitesi yabancı maddeler, adsorpsiyon kuvveti, kafes kusurları

ve reaksiyon koşullarından etkilenir.

**Çizelge 3.2.8.1.** Ti-O ve O-Ti-O arası kristal yapıları

	<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>	<b>Brookite</b>
<b>Kristal yapı</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
<b>Örgü sabitleri(A°)</b>	a=4,5936	a=3,784	a=9,184
	c=2,9587	b=9,515	c=5,145
<b>Molekül/Birim hücre</b>	2	4	8
<b>Hacim/molekül ağırlık(A°3)</b>	31,2160	34,061	32,172
<b>Yoğunluk (g/cm3)</b>	4,13	3,79	3,99
<b>Ti-O bağ uzunluğu (A°3)</b>	1,949 (4 tane)	1,937(4tane)	1,87 ~2,04
	1,980(2 tane)	1,965(2 tane)	
<b>O-Ti-O Bağ Açısı</b>	82,2°;90,0°	77,7°;92,6°	77,0°~105°

Bir Ti atomunun oksijen atomlarıyla yaptığı 6 bağdan iki tanesinin uzunluğu daha büyüktür. Her iki yapıda da Ti-O ve O-Ti-O arasında iki farklı bağ açısı vardır. Anatase yapıdaki oktahedra komşuluk sayısı rutile yapının komşuluk sayısından azdır. Anatase yapıda her bir oktahedron 4 kenarda 4 kösede olmak üzere 8 komşuluğa sahip iken, rutile yapı 2 kenarda ve 8 köşede olmak üzere toplam 10 komşuluğa sahiptir.

**Çizelge 3.2.8.2.** TiO<sub>2</sub>'nin Farklı Yapıları İçin Entropi, Entalpi, Eg Değerleri(Fahmi 1993)

<b>298,15 K (25 °C)</b>	<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>
$\Delta H_f^\circ$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	225,8	224,6
$\Delta G_f^\circ$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	212,6	211,4
$S^\circ$ (cal/deg.mol)	12,03	11,93
<b>Eg (eV)</b>	3,3	3,1

Bu iki kristal yapının örgüleri arasındaki farklılıklar kütle yoğunluğunu, elektronik bant yapısını ve dolayısıyla da kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirir .

### 3.2.9. TiO<sub>2</sub>'nin Uygulama Alanları

Titanyum dioksit ince filmler üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı

birçok uygulama alanına sahiptir. Titanyum dioksit 18500 °C gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı optik kaplama malzemesi olarak kullanılır. Bu şekildeki kaplamalar birçok optik uygulamalarda ve optik devrelerde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca bu tür kaplamalar sıcaklığa duyarlı optik uygulamalar içinde iyi bir alternatif olabilir. Titanyum dioksitin sıcaklığa duyarlı optik devrelerde kaplama malzemesi olarak kullanılmasının birçok avantajı vardır:

- 1- Yüksek sıcaklıklara dayanma kapasitesi,
- 2- Görünür ve yakın görünür bölgede düşük soğurma,
- 3- Dikkate değer termo-optik etkisi,
- 4- Yüksek ve belirli bir kırma indisine sahip olması (626 nm' de  $n \approx 2$  ).

Son zamanlarda yansıtımayıcı filmler (AR) fotovoltaiik devrelerde verimliliği artırdığından güneş pillerinin en çok araştırılan kısımlarındandır. Kırma indisi farklı iki materyalden oluşan bir sistemin ara yüzeyine gelen ışık, ortamlar arasındaki kırma indisi farklılığından dolayı yansıma kayıplarına uğrar. Yansıma kayıplarını önlemek için, kaplama maddesi olarak kullanılacak madde ile kaplanacak maddenin kırma indisleri arasında doğru bir ilişki kurulmalıdır. Kaplama materyali olarak kullanılan maddelerin kırma indisi 1,5 ile 4 arasında değişmektedir.

Doğru kalınlık ve kırma indisine sahip tek bir kaplama malzemesi kullanılarak belirli bir dalga boyunda yansıma kaybı sıfıra yakın bir değere düşürülebilir. Normal geliş doğrultusunda,  $t_c$  kalınlığındaki bir kaplama ve havadan gelen ışık için  $\lambda_0$  dalga boyunda minimum yansıtma istendiğinde aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

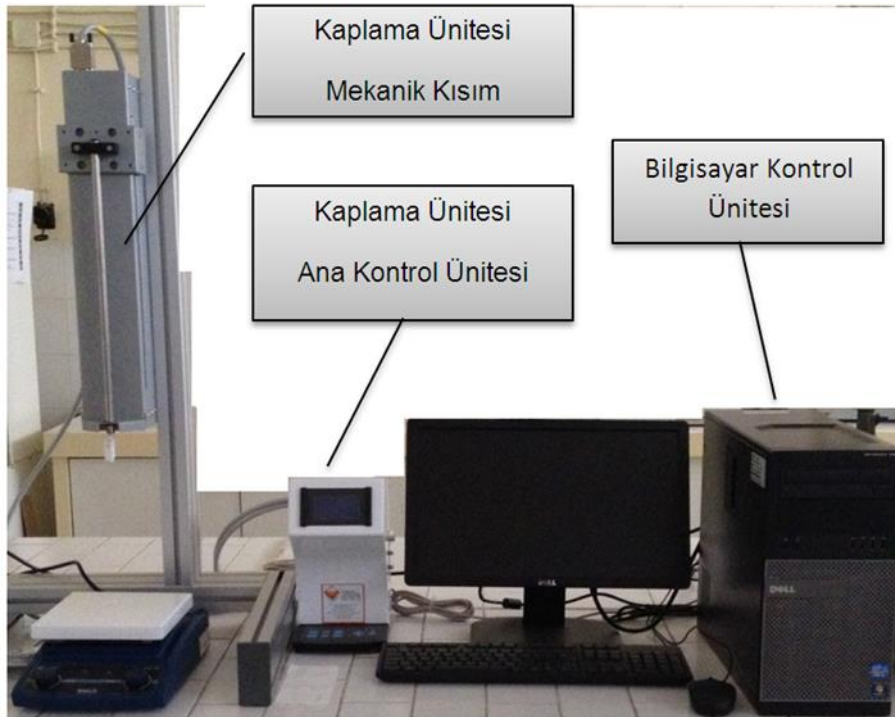
$$n_c = (n_1 \cdot n_2)^{1/2} \dots \dots \dots \text{Denklem 3.2.9.1}$$

$$t_c = \lambda_0 / 4n_c \dots \dots \dots \text{Denklem 3.2.9.2}$$

Burada  $n_c$  kaplamanın,  $n_1$  havanın,  $n_2$  kaplanan malzemenin kırma indisidir. 3.2.9.1 ve 3.2.9.2 bağıntıları kullanılarak silikon güneş pilleri için 600 nm dalga boyunda 72nm kalınlığındaki bir film için kaplama malzemesinin kırma indisi 2,0 olarak hesaplanmıştır. Bu değer  $TiO_2$  ince filmlerin kırma indisine uygunluk gösterir. Bu yönüyle  $TiO_2$  ince filmler silikon güneş pilleri için iyi bir AR filmidir.

### 3.3. Deneysel Çalışma Yöntemleri

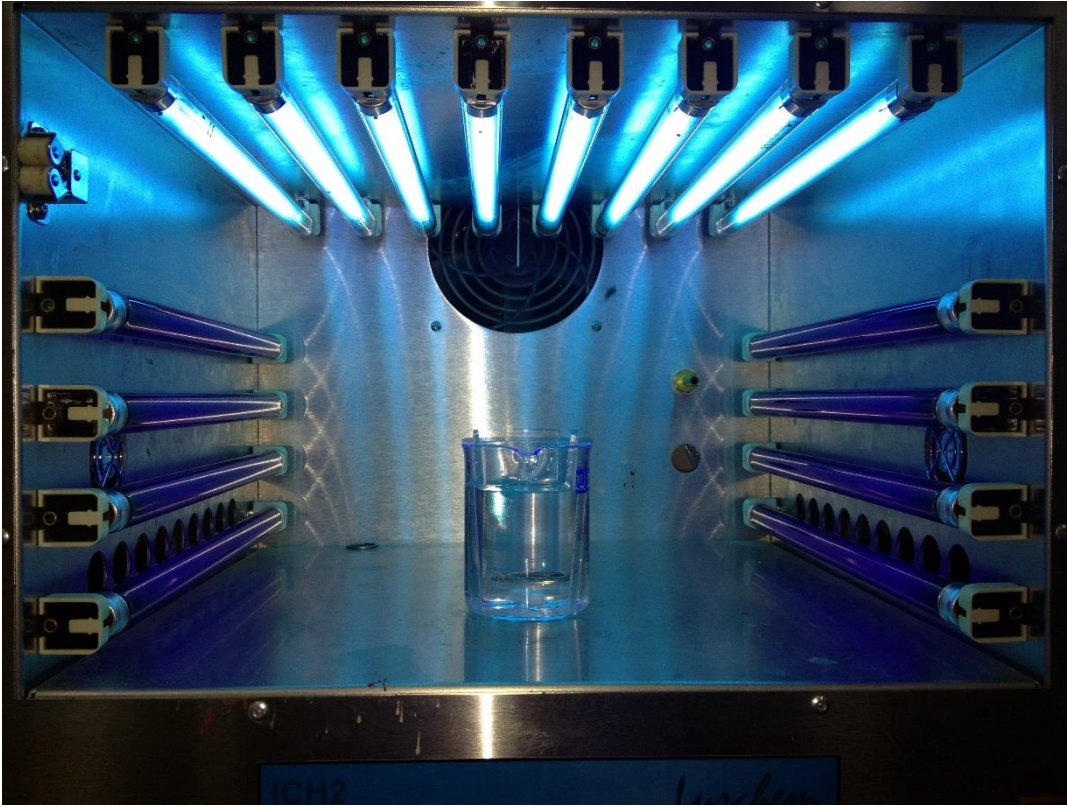
Quartz beherler (QTB) sol-jel tabanlı daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama işlemleri için Şekil 3.3.1’de verilen KSV Nima Medium Dip Coater ünitesi kullanılmıştır. Kaplama işlemlerinden önce QTB asetonla yıkanmış ve daha sonra ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Bu işlemlerden sonra tekrar saf su ve aseton ile temizlenmiş ve inert azot gazı ile kurutulmuştur. Temizlik işlemlerinin son aşaması olarak QTB ultra saf su ile yıkanarak 105 °C etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.3.1. Dip coater ünitesi ve yardımcı ekipmanları

Katkısız ve AgBr katkılı TiO<sub>2</sub> kaplanan quartz beherler, sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak hazırlandı. TiO<sub>2</sub> solüsyonu, titanyum (IV) n-butoxide (Fluka) precursoru, gümüş nitrat elemental kaynağı olarak saf AgBr ve solvent olarak etanol ile hazırlandı. Etanol karıştırılarak titanyum (IV) n-butoxide yavaş yavaş ilave edildi. Termal işlemlerden sonra gerekli yüzey alanının oluşumu için Glasiel Asetik Asit (Merck) ile deiyonize su karıştırılarak ikincil bir çözelti kullanılmıştır. Bu ikincil çözelti bir saat karıştırıldı ve titanyum n-butoxide solüsyonuna kademeli olarak damla damla ilave edildi. AgBr katkı maddesi için, 3 ml HNO<sub>3</sub> (Merck %65 konsantrasyonda) ile seyreltilmiş 0,277 gr AgNO<sub>3</sub> ve 15 ml distile su çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra 13 ml KBrO<sub>3</sub> (0,1 N-Merck) eklendi ve

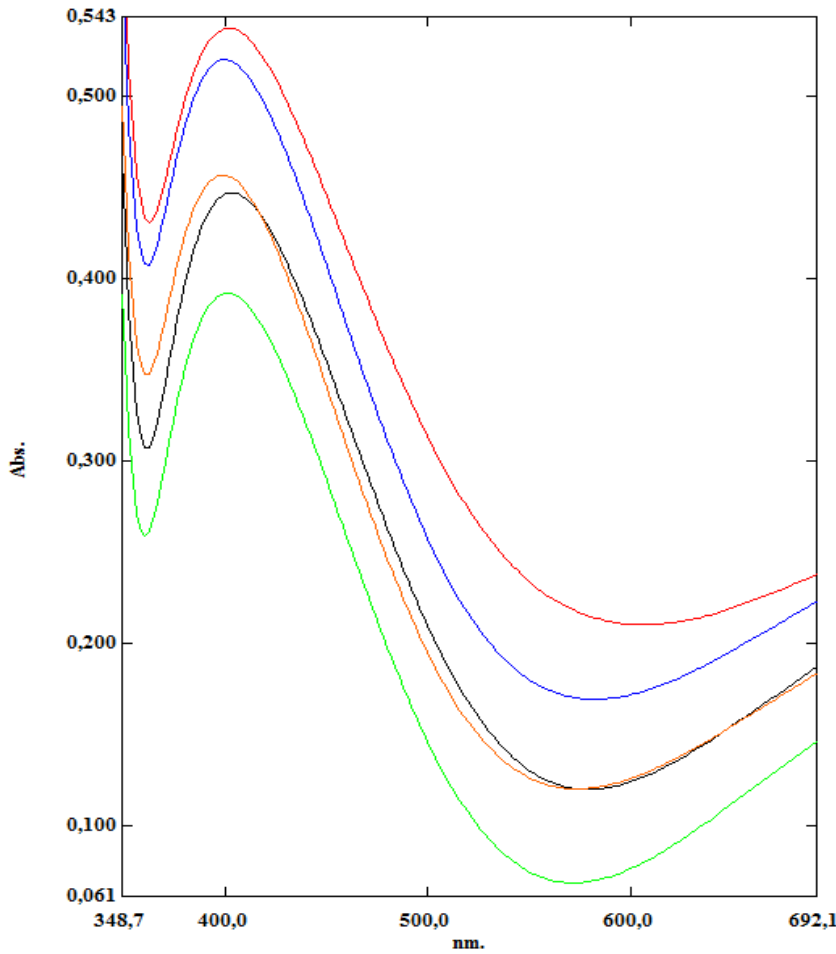
AgBr çökeltisi elde edildi. Elde edilen AgBr çökeltisi 3000 devirde 30 dk boyunca sentrifüjde ayrıldı , saf su ile yıkandı ve 105 °C'de etüvde kurutuldu. Elde edilen AgBr 35 ml NH<sub>4</sub>OH(Merck) ve 100 ml Etanol karışımında çözüldü. Elde edilen 135 ml AgBr solüsyonuna hazırlanan sol ilave edildi.1 saat boyunca etkili karıştırıldıktan sonra kararlı ve homojen Ti-Ag-Br sol elde edildi. Optimum Ti: Ag atomik oranı 3 (ağırlıkça%) olarak belirlenmiştir. Titanyum (IV) n-butoksit, glasiel asetik asit, deiyonize su ve etanolün molar oranları 1: 6: 9: 37 idi. Sol-jel sıcaklığı, film kalınlığını kontrol etmek için daldırma yöntemi ile kaplama sırasında 35 ° C'de tutulmuştur. Şekil 3.3.2'de deneysel çalışma düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.3.2. Foto-reaktör içerisinde quartz beher yerleşimi

QTB kaplaması için gerekli kotlar ve döngüler cihazla birlikte temin edilen yazılıma girilerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemlerinde göreceli olarak düşük dalma ve çekme hızları (60 mm dk-1) kullanılmıştır. Her bir kat kaplama işleminden sonra substratlar 300 °C'de 10 dakika kurutulmuştur. Bu işlem substrat yüzeyindeki hidrokarbonların uzaklaştırılması ve yüzey alanının artırılması için uygulanmıştır. Substrat yüzeyleri kaplanmıştır.

Kaplama işleminden sonra QTB yüksek sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sıcaklığının foto-katalitik etkisi (yüzeydeki anataz / rutil faz oranları) üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. Esasen organik madde oksidasyonunda TiO<sub>2</sub> nano-parçacıklarının anataz fazda olması gerekmektedir. Ancak bu konudaki veriler çelişkilidir. Genel olarak artan kalsinasyon sıcaklıklarının (300-1100 °C) ince film katmanında bulunan TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının anataz fazdan rutil fazına geçmesine neden olabileceği rapor edilmiştir. Çalışma döneminde kalsinasyon sıcaklığı olarak 550 °C belirlenmiştir. Elde edilen kaplamaların son derece kararlı olduğu (zamana bağlı olarak film tabakasında bir kabarma/atma meydana gelmediği), yüzeyde kabarcıkların olmadığı ve en önemlisi oldukça transparan oldukları gözlenmiştir. Absorbans değerleri Shimadzu® Marka UV-1800 UV-VIS Model Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Grafiktende görüleceği üzere pikler 400 nm sonrasında oluşmuştur. Titanyum dopantsız TF'lerin pik absorbans değerleri 380 nm'dedir. AgBr katkılı TF'in pik absorbans değeri bu sebeple 400 nm'de görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar üretilen ince filmin güneş ışınlarıyla aktive edilebileceğine işaret etmektedir.



Şekil 3.3.3. Ag-Br katkılı TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış quartz levhaların absorbans değeri



Fotokatalitik PAM giderim çalışmalarında yukarıda da anlatıldığı gibi TF kaplı ve AgBr-TF QTB kullanılmıştır. TF yüzeyinin aydınlatılması için UVA ,UVB, UVC ve UV Visible lambaları kullanılmıştır. Her bir deneyde toplam 16 adet 8 W'lık UVA ,UVB, UVC ve UV Visible lambaları aktif halde tutulmuştur.Fotokimyasal reaksiyonlar Luzchem firmasından alınan foto-reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneysel çalışmalarda 2 ppm'lik stok PAM çözeltisi kullanılmıştır. Bu stoktan alınan 100 ml'lik çözelti TF kaplı QTB içerisine aktarılmıştır. Yapılan çalışmalarda elektron alıcısı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. Elektron alıcısı eklenmeden yapılan çalışmaların nedeni TF yönteminin direk etkinliğinin belirlenmesidir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 0.08 ml olarak sabit tutulmuştur. PAM adsorbans değerlerinin ölçümü için Shimadzu® Marka UV-1800 UV-VIS Model Spektrofotometre kullanılmıştır. Adsorbans değeri 244 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Yang 2008). Çizelge 3.3.1'de 0° ve 1° kinetikleri için gerekli denklemler verilmiştir.

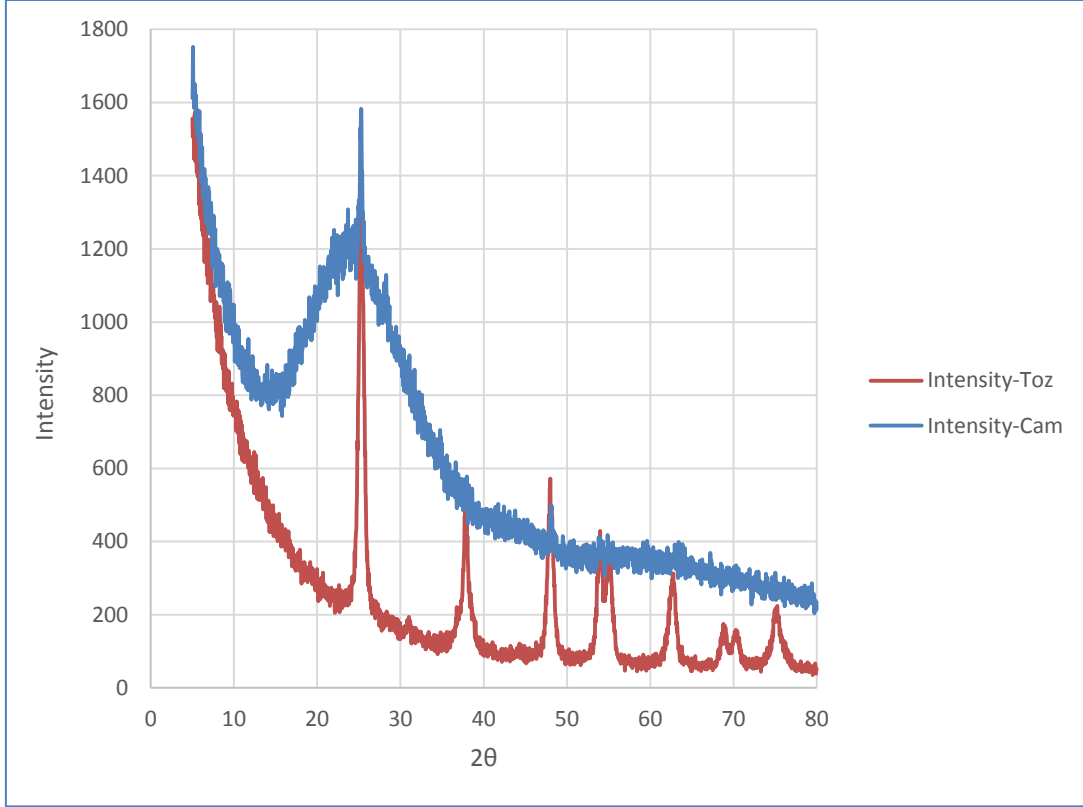
**Çizelge 3.3.1.** Kinetik denklemleri

<b>Reaksiyon derecesi</b>	<b>Diferansiyel Hız Yasası</b>	<b>İntegre Eşitlik</b>	<b>Edilmiş</b>
0°	$-dC/dt = k$	$C_t = -k_0t + C_0$	$\ln C_t/C_0 = -kt$
1°	$-dC/dt = kC$	$\ln(C_t) = -k_1t + \ln(C_0)$	$\ln C_t/C_0 = -k_1t$

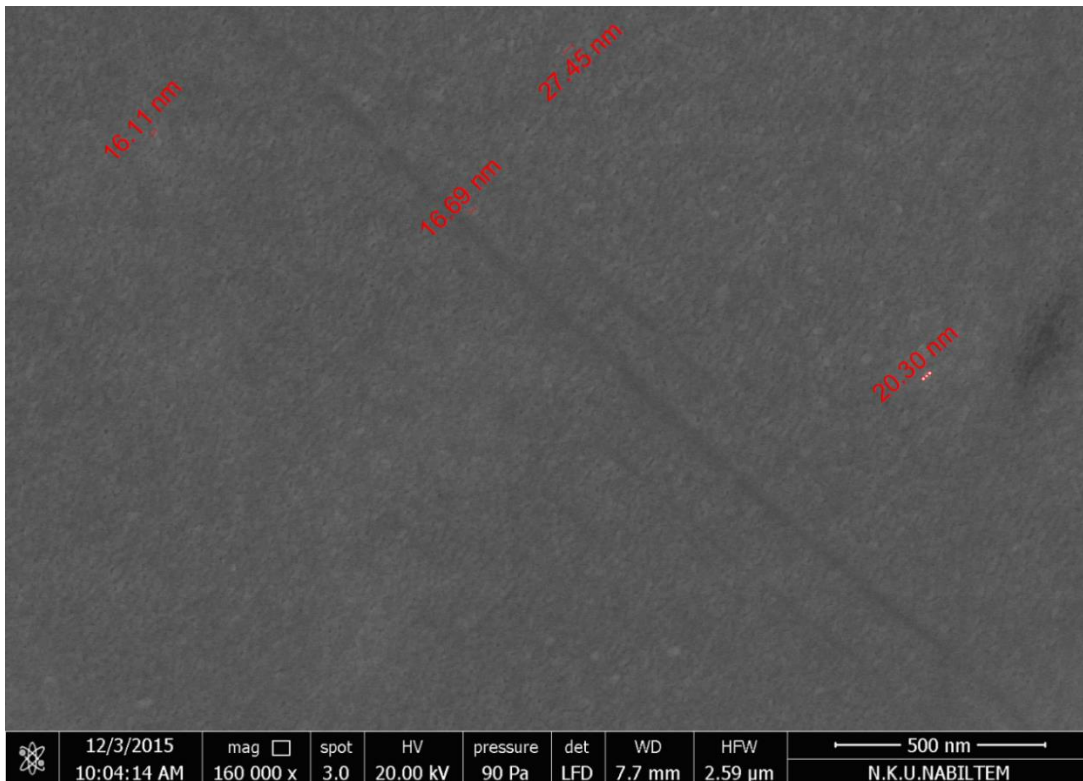
Daldırma tekniği kullanılarak hazırlanan ince filmlerin toz kırınım difraktometresi (XRD) kullanılarak yapısal özellikleri , taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak morfolojik özellikleri, UV-VIS spektrometresi ve Thermo marka BDS HYPERSIL C8 özellikte partikül boyutu 5 uzunluğu 250 mm çapı 4,6 mm olan HPLC kullanılarak optiksel özellikleri incelenmiştir.

Yapısal özelliklerin incelenmesi için ayrıca hazırlanan AgBr katkılı ince filmlerin toz kırınımı difraktometresi yardımı ile x-ışını kırınımları incelenmiştir. Bunun için, dalga boyu 1,5405 Å olan CuK $\alpha$  radyasyonlu Philips X'Pert Pro x-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Her iki numunenin pikleri incelendiğinde anataz faz görülmüştür. Hazırlanan AgBr yüklü TiO<sub>2</sub> katalizörünün kristal yapısının teyit edilmesi için toz XRD çalışması gerçekleştirildi. Şekil 3.3.4, AgBr yüklü TiO<sub>2</sub>'nin XRD modelini göstermektedir. AgBr yüklü TiO<sub>2</sub> sisteminde kübik AgBr'nin (200) ve (220) kristal düzlemlerine karşılık gelen 30.9° ve 44.3° 2 $\theta$  değerlerine sahip iki iyi tanımlanmış tepe noktası vardır. Dahası, metal Ag'ye atanan 64.4 °

'de kırılma piki AgBr yüklü TiO<sub>2</sub> sisteminde de görüntülendi. (Velmurugan ve ark. 2011)



Şekil 3.3.4. TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış quartz levhanın ve kaplama tozunun XRD analizi



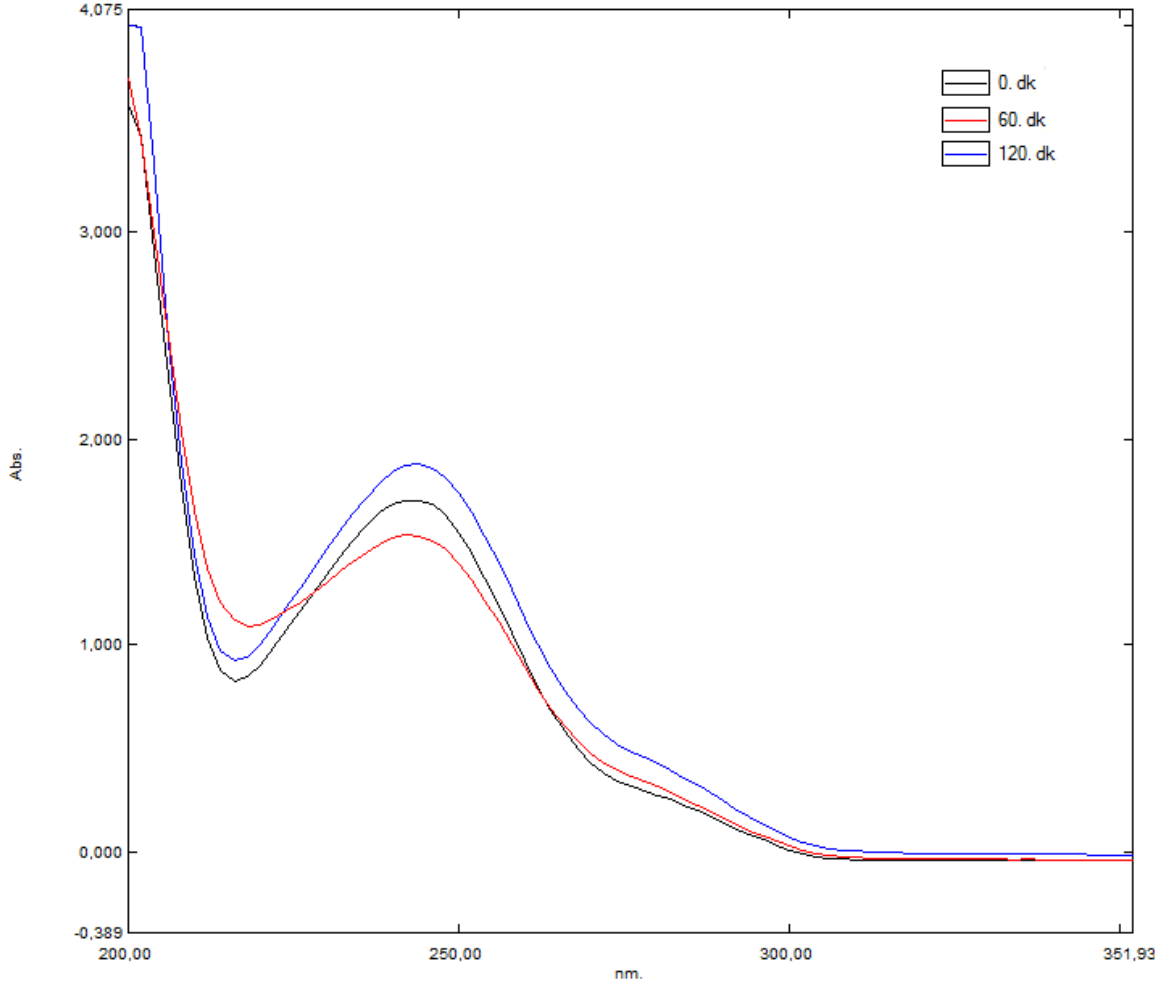
### **Şekil 3.3.5.** AgBr katkılıTiO<sub>2</sub> filmlerinin SEM görüntüleri. Büyütme 160000X

Şekil 3.3.5 kalsine edilmiş TiO<sub>2</sub> filmlerinin morfolojisini gösteren 160000X büyütme altında quartz yüzey üzerine kaplanmış TiO<sub>2</sub> filminin SEM mikrografını göstermektedir. Resimde açıkça görüleceği üzere, TiO<sub>2</sub> parçacıkları quartz üzerinde başarıyla kaplanmıştır. Şekil 3.3.5’de büyütülmüş görüntü, ayrıca, beslenen TiO<sub>2</sub>'nin ağ üzerinde homojenliğini gösterir. Biriktirilen TiO<sub>2</sub> filmi nano parçacıklardan oluşmaktadır. Mikrografi, sol-jel kullanılarak kaplanan TiO<sub>2</sub> ince filminin herhangi bir kırılma olmadan quartz üzerine başarıyla kaplandığını göstermektedir.

## **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

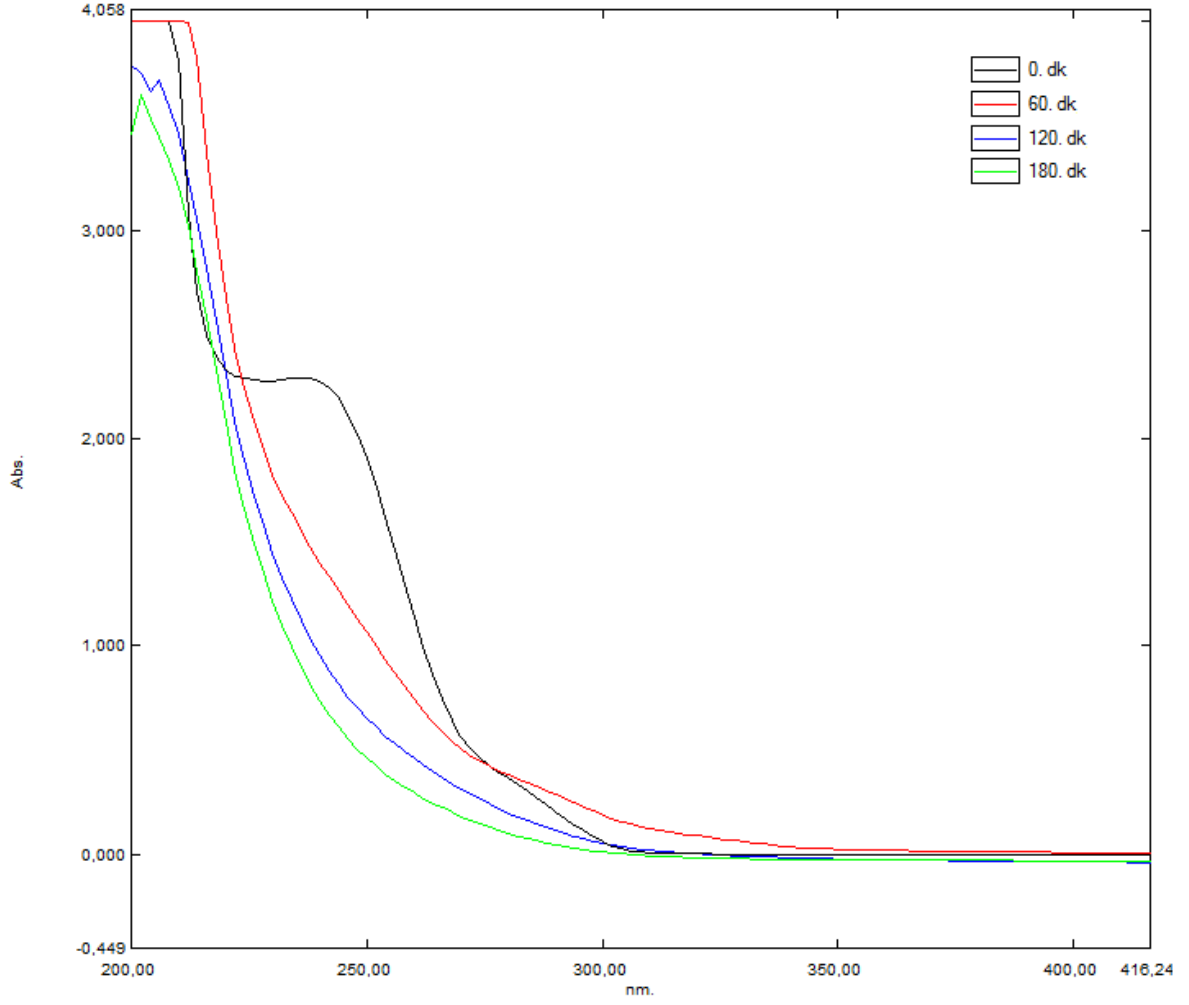
### **4.1. UVA bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik PAM giderimi kinetikleri**

Deneysel çalışmalarda fotokatalitik ve fotolitik PAM giderim performanslarının ayrı ayrı değerlendirilebilmesi için UV A bölgesinde elektron alıcısı varlığında ve yokluğunda PAM giderimi izlenmiştir. Ayrıca TF ve AgBr katkılı TF’in elektron alıcı ile birlikte giderim performansı incelenmiştir. Şekil 4.1.1’de kaplanmamış QTB’de elektron alıcısı eklenmeksizin PAM giderim profili verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere her hangi bir PAM giderimi gerçekleşmemiştir. Başka bir deyişle UV A ışınlarının PAM molekülleri üzerinde ayrıştırıcı bir etkisi olmadığı görülmüştür. Herhangi bir giderim gözlenmemesinden dolayı giderim kinetikleri incelenmemiştir.



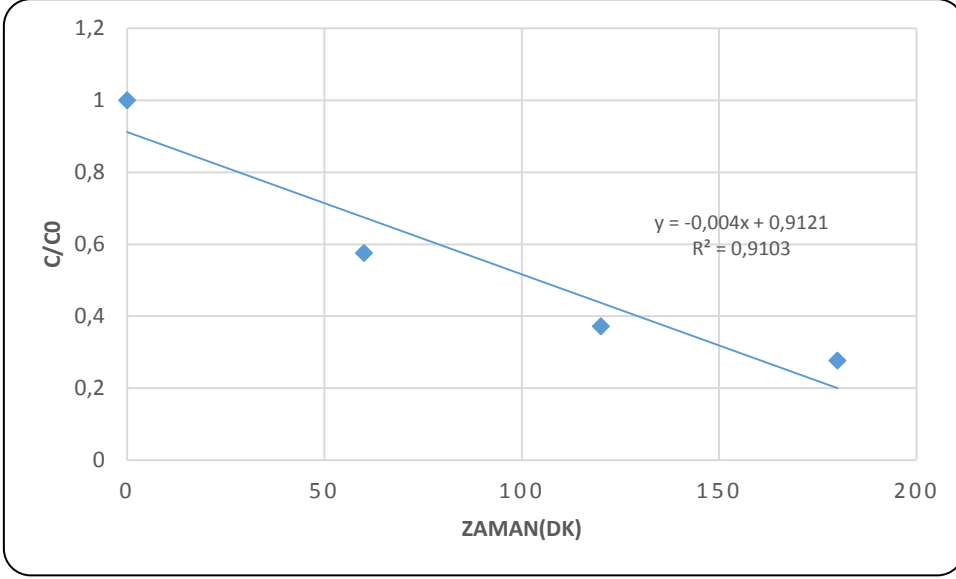
**Şekil 4.1.1.** UVA ışınlarının PAM molekülü üzerindeki bozundurucu etkisi

Deneysel çalışma periyodunda UVA ışınlarının  $H_2O_2$  moleküllerini bozundurması neticesinde  $OH^\bullet$  üretimi ve buna bağlı olarak ta PAM giderimi de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.2.'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV A +  $H_2O_2$  deneysel koşulunun PAM moleküllerini oksitlediği gözlemlenmiştir. PAM giderim kinetiklerinin belirlenebilmesi için ölçümler zaman serisi olarak planlanmış ve grafik yöntemi kullanılarak reaksiyon profilleri belirlenmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV A +  $H_2O_2$  +PAM koşulunda, 3 saatlik deney sürecinde % 72,3 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.



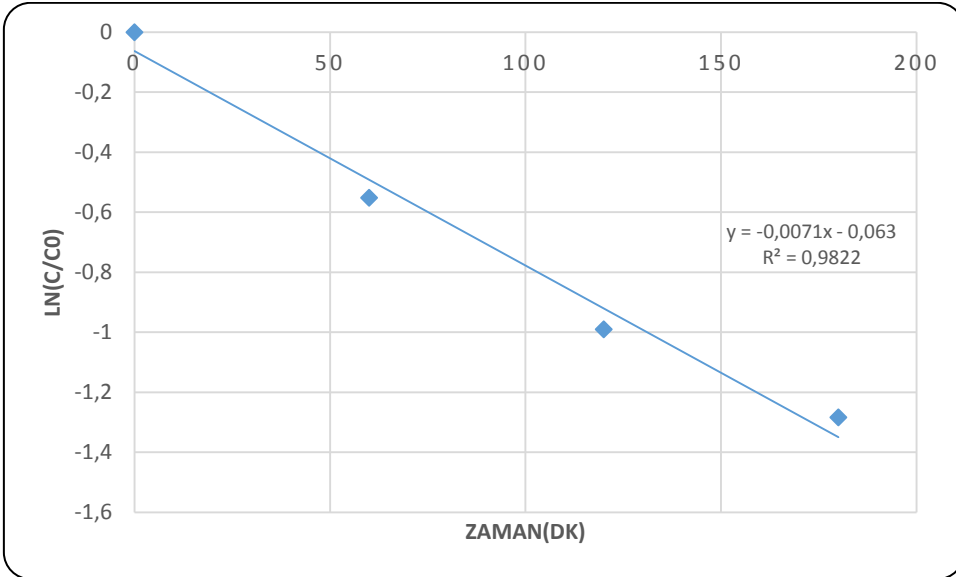
**Şekil 4.1.2** UVA ışınlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli PAM molekülü üzerindeki bozunduruıcı etkisi

Fotolitik PAM giderim kinetikleri (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli) Şekil 4.1.3 ve Şekil 4.1.4’de gösterilmektedir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri hem 0 derece hem de 1° reaksiyon kinetikleri ile ifade edilebileceği görülmektedir. R<sup>2</sup> değerleri (korelasyon katsayısı) 0<sup>0</sup> derece reaksiyonu için 0,91 ve 1<sup>0</sup> derece reaksiyonu için 0,98 olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.1.3.**UVA bölgesinde fotolitik ( $H_2O_2$  bozundurması ile)PAM giderimi  $0^\circ$  kinetiği

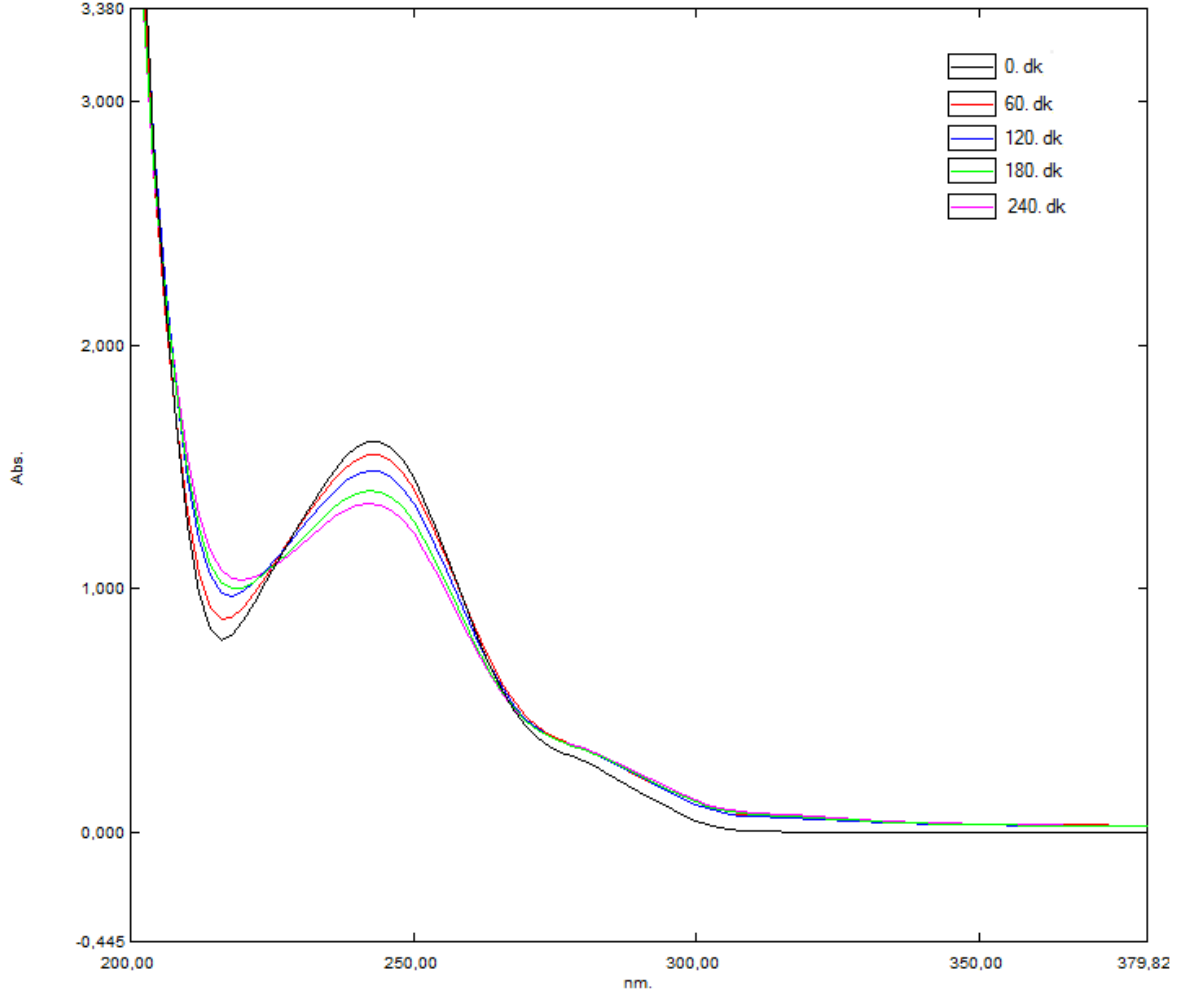
Şekil 4.1.4'te görüleceği üzere fotolitik PAM giderimi  $1^\circ$  hız sabiti  $7 \times 10^{-3} dk^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



**Şekil 4.1.4** UVA bölgesinde fotolitik ( $H_2O_2$  bozundurması ile)PAM giderimi  $1^\circ$  kinetiği

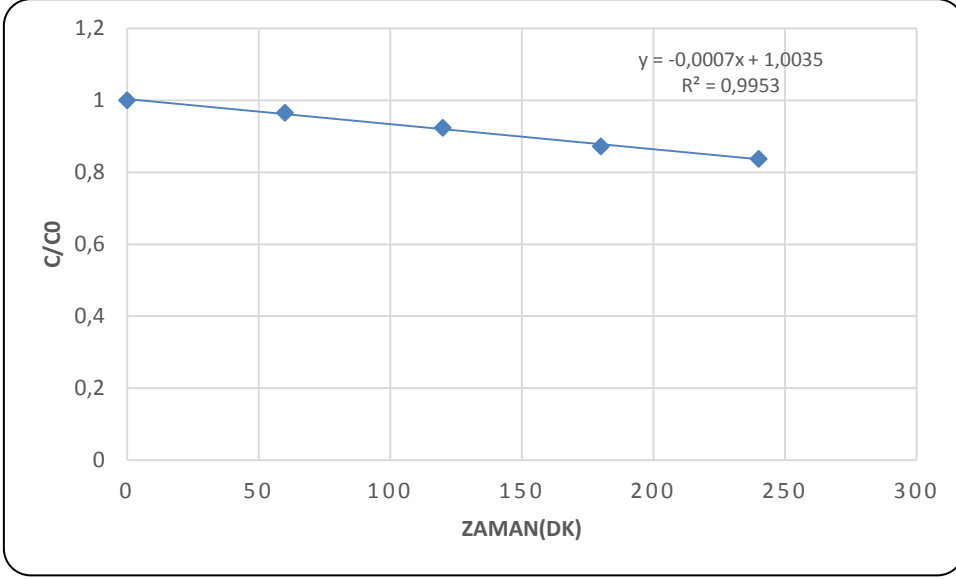
UVA ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde katkısız TF'in fotokatalitik bozundurması araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.5'de grafiksel olarak ifade

edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV A + TF +PAM koşulunda, 4 saatlik deney sürecinde %16,2 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.

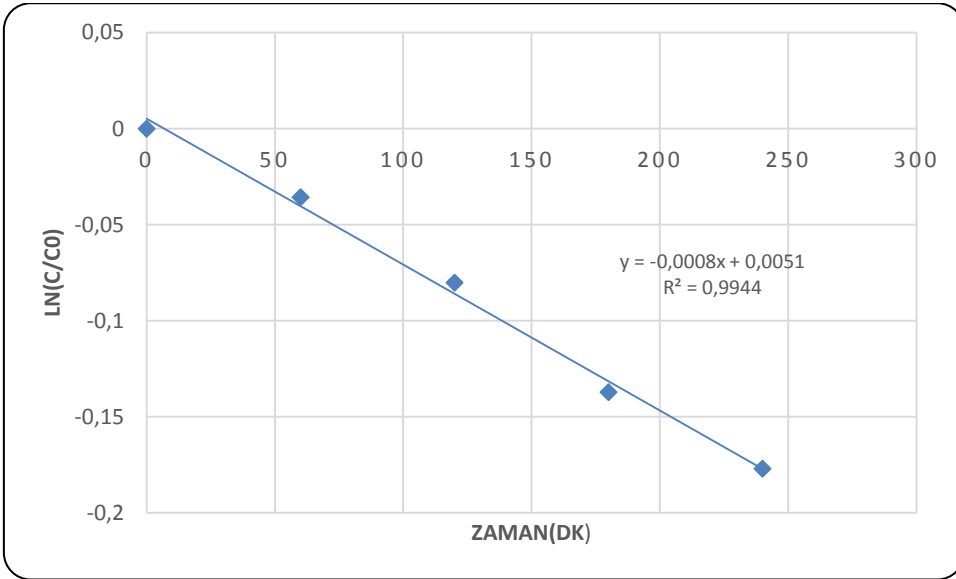


**Şekil 4.1.5.** UVA bölgesinde oluşan fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili

Fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.1.6 ve Şekil 4.1.7 'de gösterildiği üzere grafiksel olarak irdelenmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri 0° ve 1° reaksiyon kinetikleri için hesaplanan  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) her ikisi içinde 0.99 olarak belirlenmiştir. Gözlemlenen reaksiyon kinetiklerinin 1° den reaksiyonlarla ifade edilmesinin daha doğru olduğu görülmüştür. Şekil 4.1.7'de görüleceği üzere fotokatalitik PAM giderimi 1° hız sabiti  $0,8 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



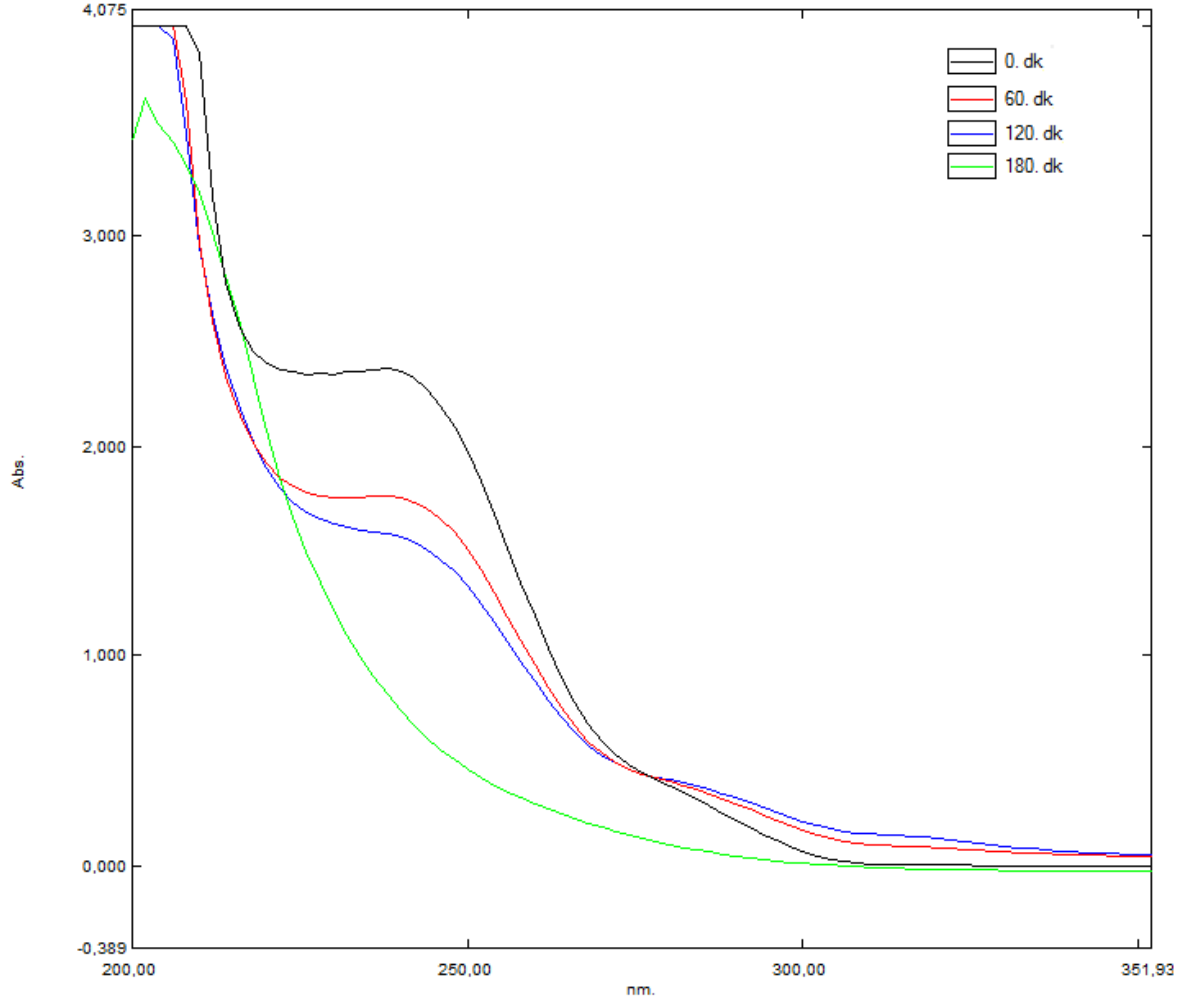
**Şekil 4.1.6.** UVA bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği



**Şekil 4.1.7.** UVA bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği

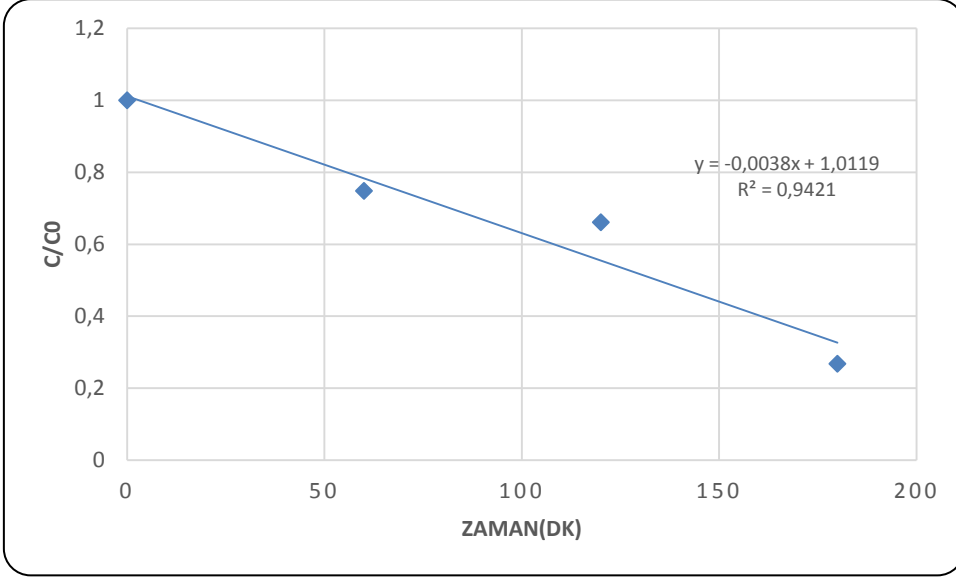
Şekil 4.1.8'de katkısız TF ile kaplanmış QTB'de elektron alıcısı eklenerek PAM giderim profili verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere 3 saat boyunca yapılan deneyde %73,2 PAM giderimi gözlemlenmiştir.



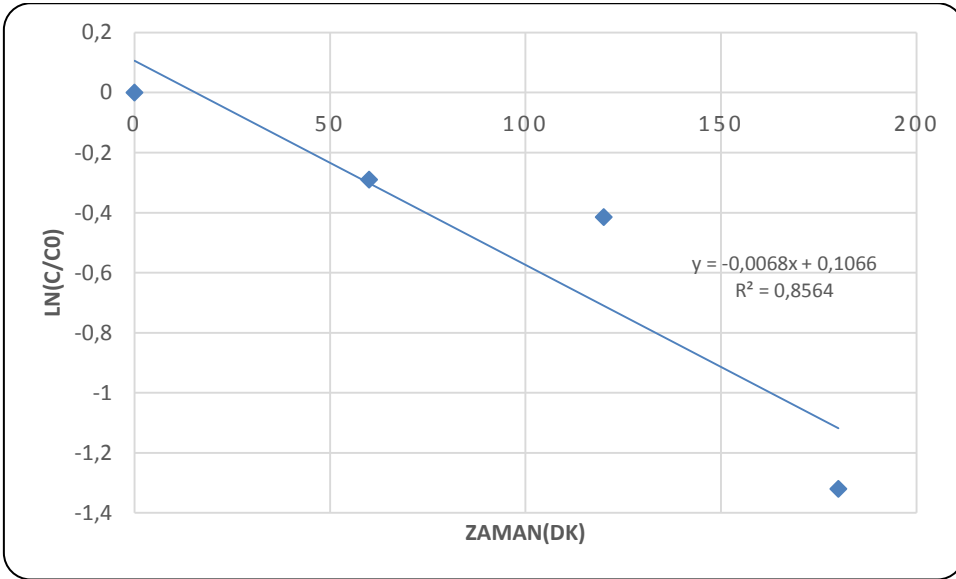


**Şekil 4.1.8.** UVA bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili

UVA bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.1.9 ve Şekil 4.1.10'de verilmektedir.  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 derece reaksiyonları için 0,94 ve 0,85 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.1.10'da görüleceği üzere fotokatalitik PAM giderimi  $1^o$  olarak kabul edilebilir ve hız sabiti  $6,8 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

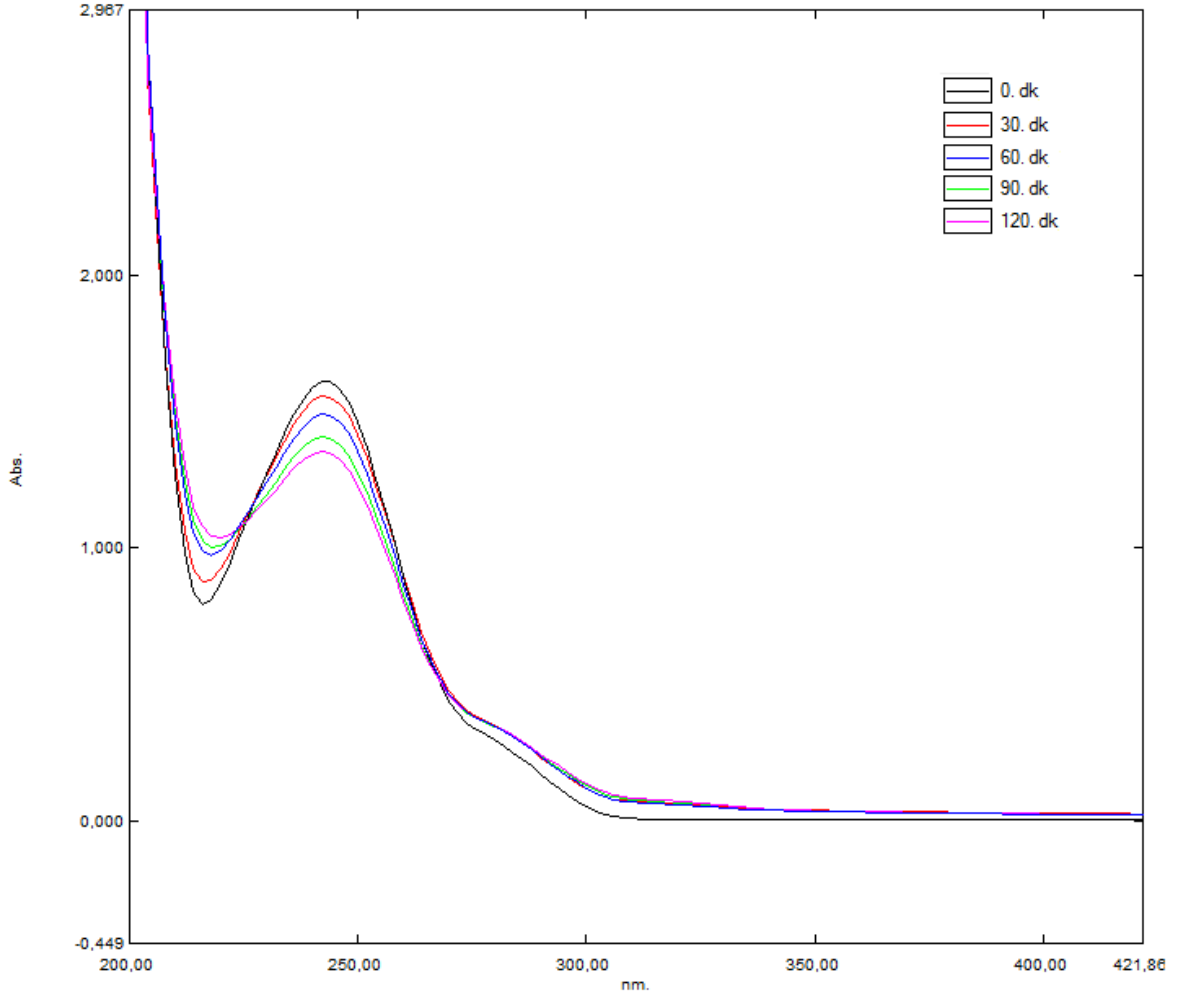


**Şekil 4.1.9.** UVA bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği



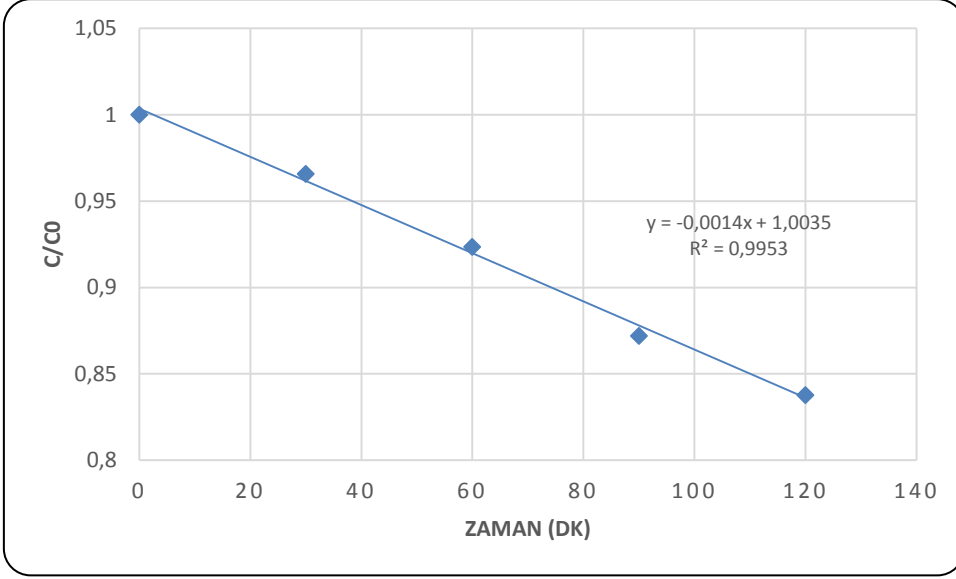
**Şekil 4.1.10.** UVA bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği

UVA ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde AgBr katkılı TF'in fotokatalitik bozundurması araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.11'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UVA + AgBr-TF +PAM koşulunda, 2 saatlik deney sürecinde %16,3 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.

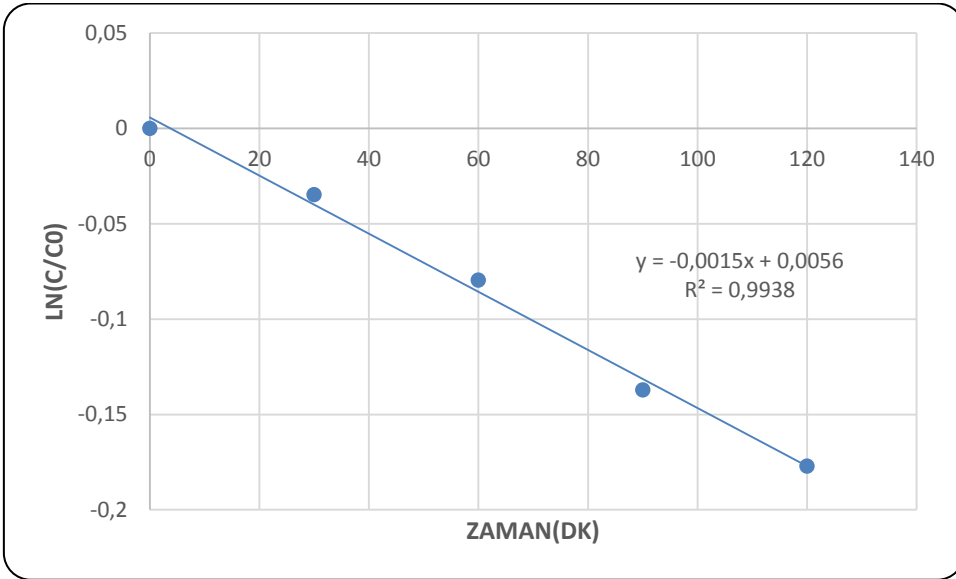


**Şekil 4.1.11.** UVA bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili

Elektromanyetik spektrumun UVA bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.1.12 ve Şekil 4.1.13’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları her ikisi içinde 0,99 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UVA bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotokatalitik PAM giderim kinetikleri  $1^\circ$  ve hız sabiti  $1,5 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ’dir.



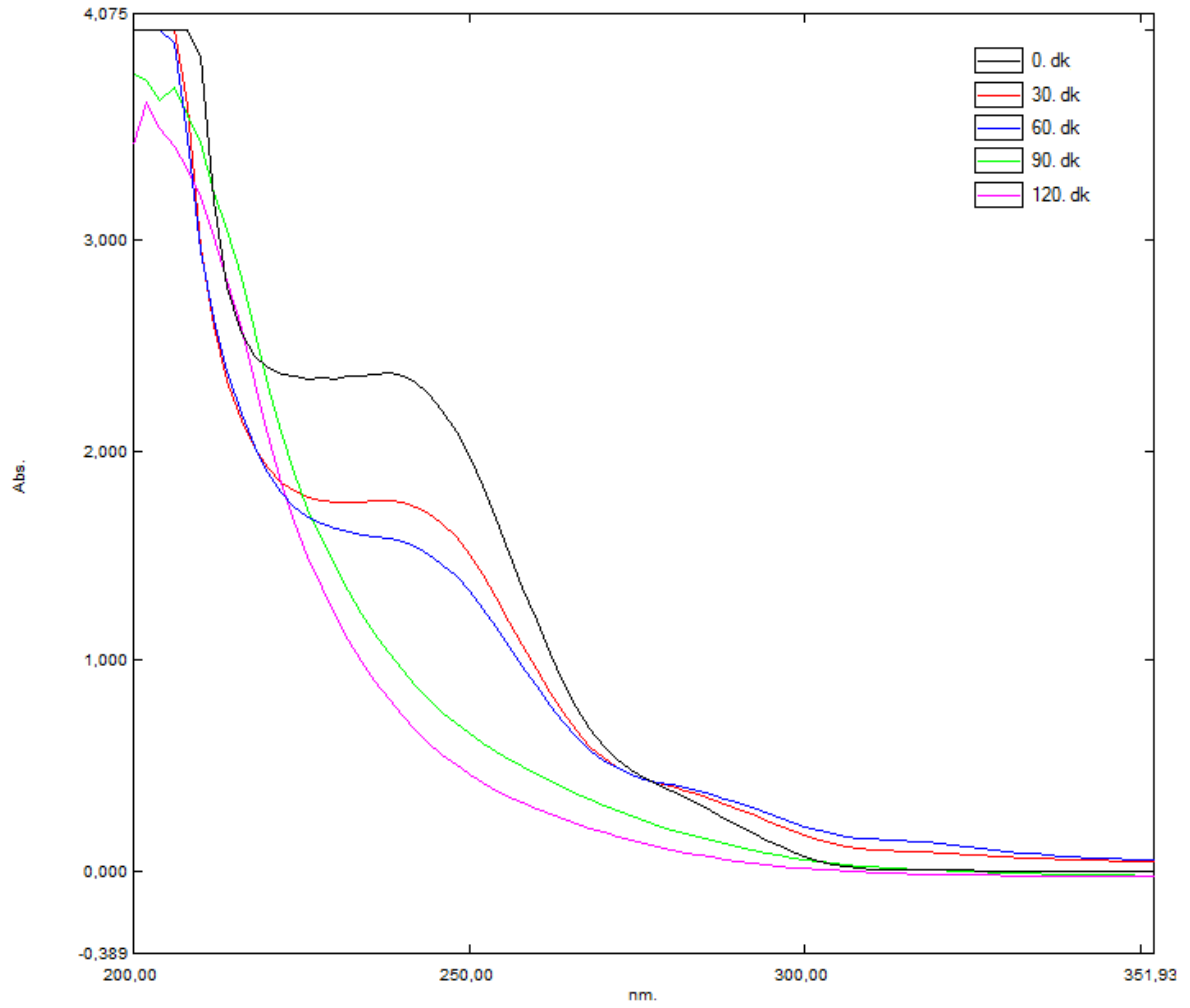
**Şekil 4.1.12.** UVA bölgesinde fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği



**Şekil 4.1.13.** UVA bölgesinde fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği

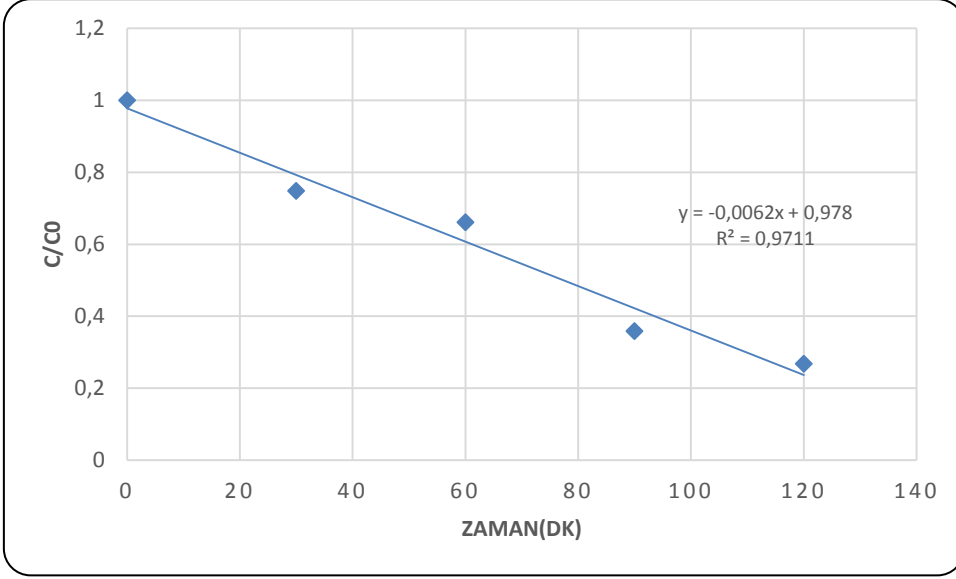
UVA ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde AgBr katkılı TF'in fotokatalitik ve fotolitik bozundurması araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.14'te grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UVA + AgBr-TF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +PAM koşulunda, 2

saatlik deney sürecinde %73,2 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.

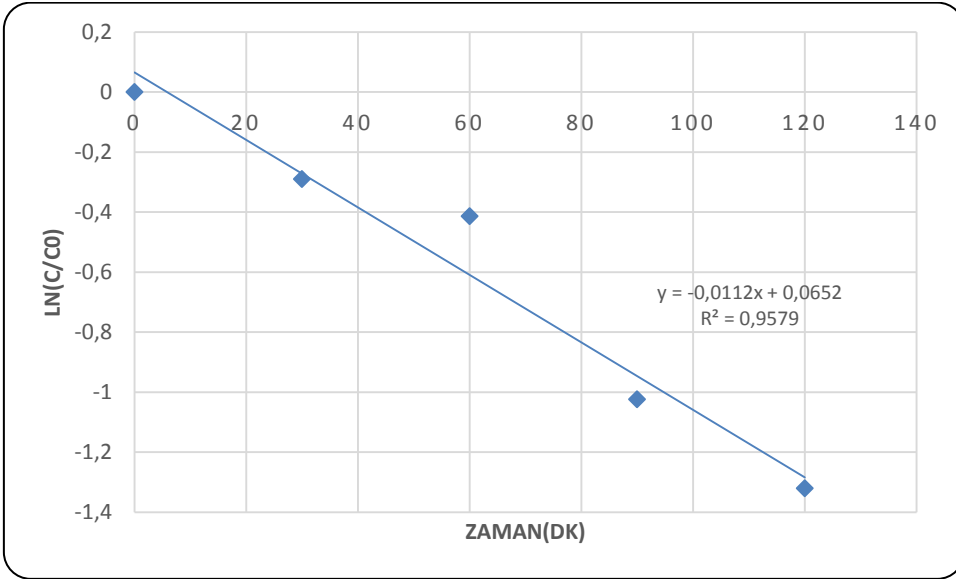


**Şekil 4.1.14.** UVA bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili

UVA bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.1.15 ve Şekil 4.1.16’da grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları sırasıyla 0,97 ve 0,95 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UVA bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri 1 ° dendir ve hız sabiti  $11,2 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ’dir.



Şekil 4.1.15. UVA bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği

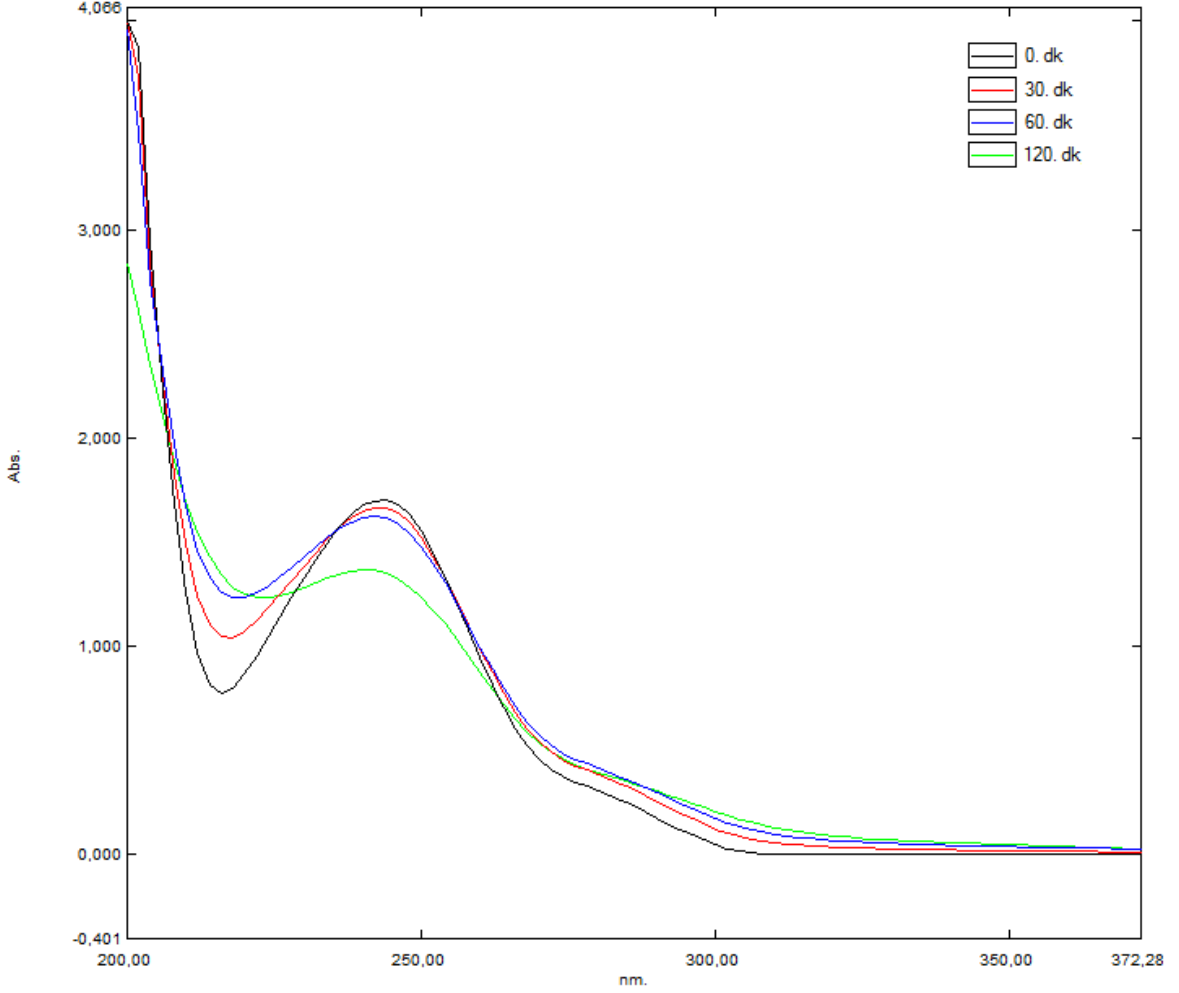


Şekil 4.1.16. UVA bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği

## 4.2. UVB bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik PAM giderimi kinetikleri

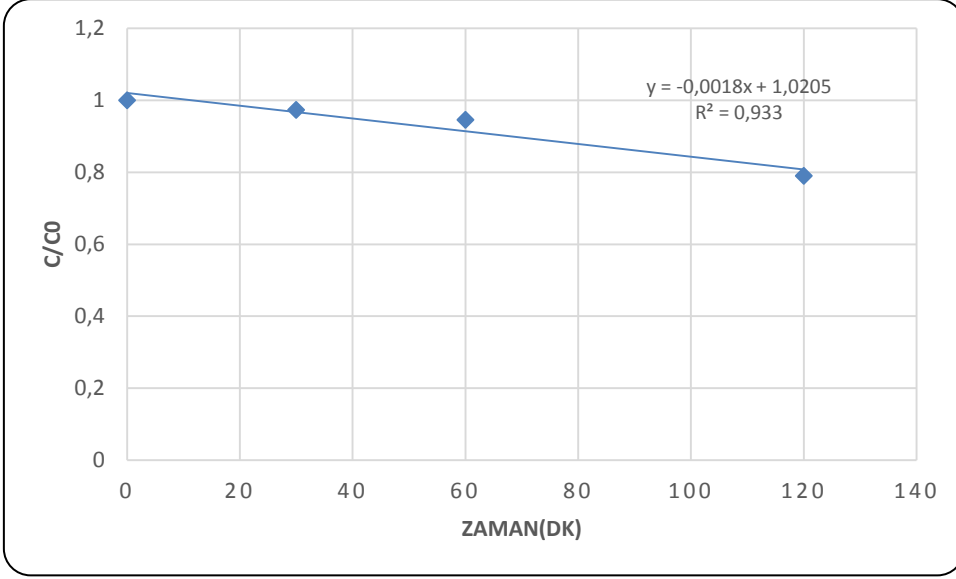
Deneysel çalışmalarda fotokatalitik ve fotolitik PAM giderim performanslarının ayrı ayrı değerlendirilebilmesi için UVB bölgesinde elektron alıcısı varlığında ve yokluğunda PAM giderimi izlenmiştir. Ayrıca TF ve Ag katkılı TF'in elektron alıcı ile birlikte giderim performansı incelenmiştir. Şekil 4.2.1'de kaplanmamış QTB'de elektron alıcısı eklenmeksizin

PAM giderim profili verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere % 20,9 PAM giderimi gerçekleşmiştir. Başka bir deyişle UV B ışınlarının PAM molekülleri üzerinde ayrıştırıcı bir etkisi olduğu görülmüştür.

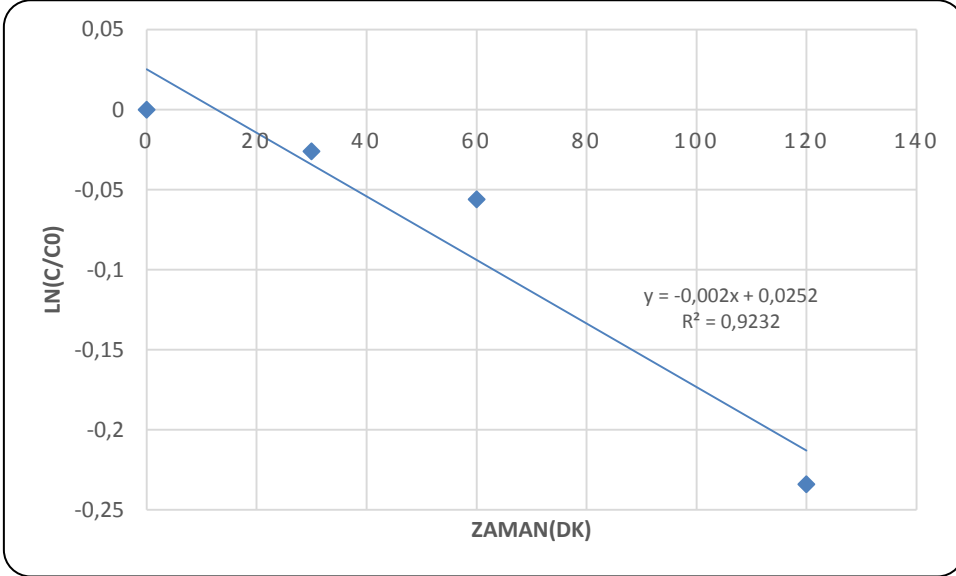


Şekil 4.2.1. UVB ışınlarının PAM molekülü üzerindeki bozundurucu etkisi

UVB bölgesinde oluşan PAM giderim kinetikleri Şekil 4.2.2 ve Şekil 4.2.3’de verilmektedir.  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 derece reaksiyonları için 0.93 ve 1 derece için 0,92 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.19’da görüleceği üzere PAM giderimi 1° olarak kabul edilebilir ve hız sabiti  $2 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.2.2. UVB ışınlarının PAM giderimi 0° kinetiği

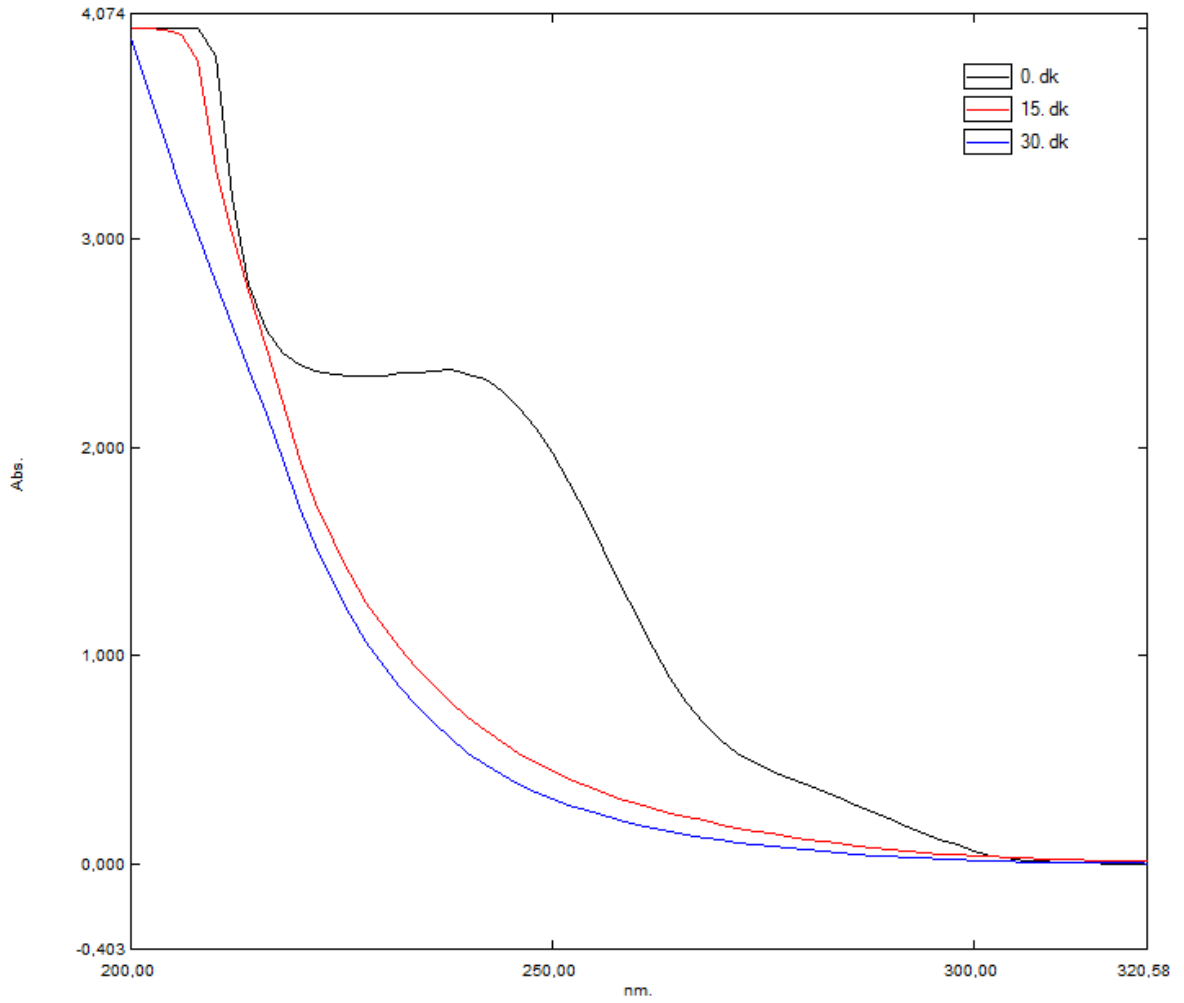


Şekil 4.2.3. UVB ışınlarının PAM giderimi 1° kinetiği

Deneysel çalışma periyodunda UVB ışınlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moleküllerini bozundurması neticesinde OH<sup>•</sup> üretimi ve buna bağlı olarak ta PAM giderimi de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.4’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV B + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deneysel koşulunun PAM moleküllerini oksitlediği gözlemlenmiştir. PAM giderim kinetiklerinin belirlenebilmesi için ölçümler zaman serisi olarak planlanmış ve grafik yöntemi kullanılarak reaksiyon profilleri belirlenmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV B + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +PAM koşulunda, yarım saatlik deney sürecinde % 81 oranında PAM giderimi

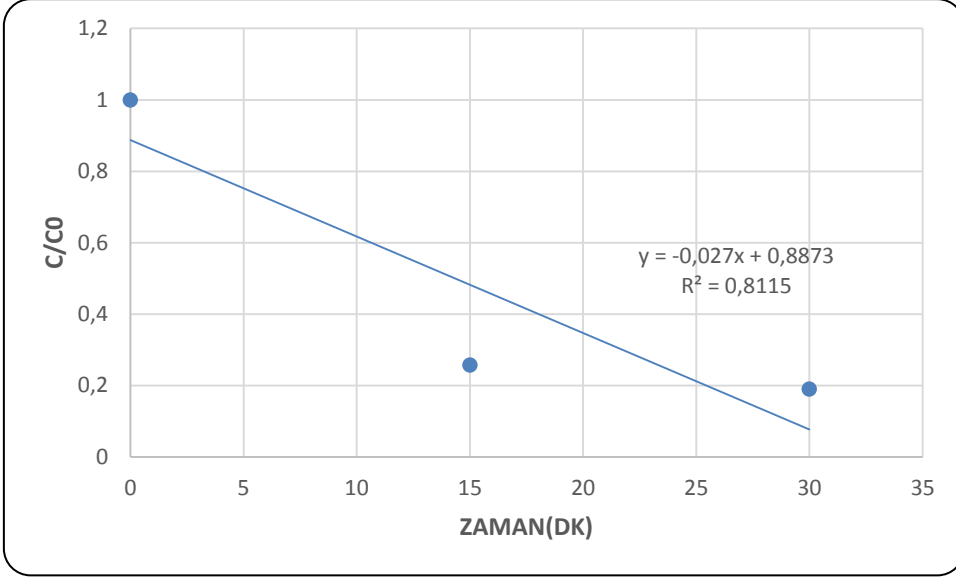


gerçekleşmiştir.

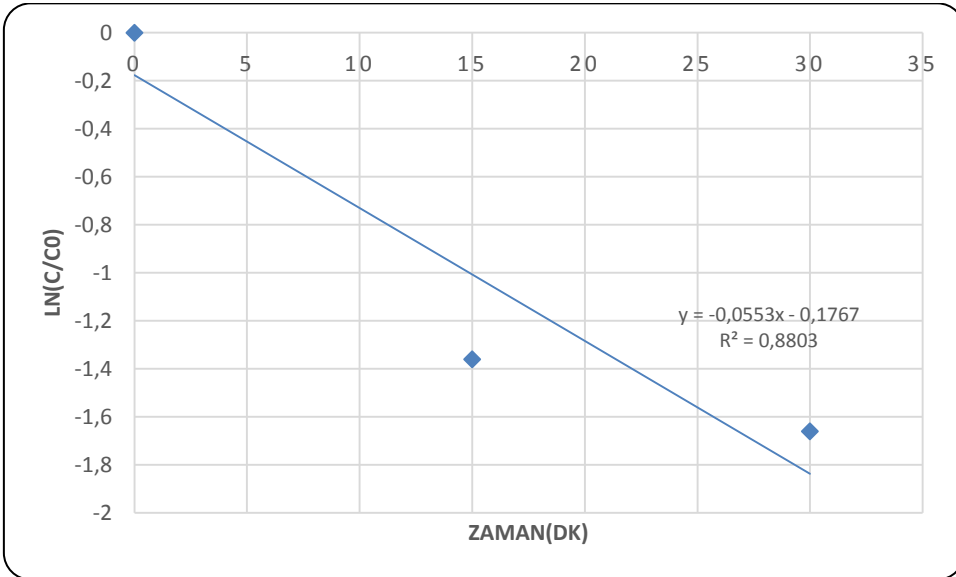


**Şekil 4.2.4.** UVB ışınlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli PAM molekülü üzerindeki bozundurucu etkisi

Fotolitik PAM giderim kinetikleri (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli) Şekil 4.2.5 ve Şekil 4.2.6'da gösterilmektedir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri hem 0 derece hem de 1° reaksiyon kinetikleri ile ifade edilebileceği görülmektedir. R<sup>2</sup> değerleri (korelasyon katsayısı) 0<sup>0</sup> derece reaksiyonu için 0,81 ve 1<sup>0</sup> derece reaksiyonu için 0,88 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.2.6'da görüleceği üzere PAM giderimi 1° hız sabiti  $55 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

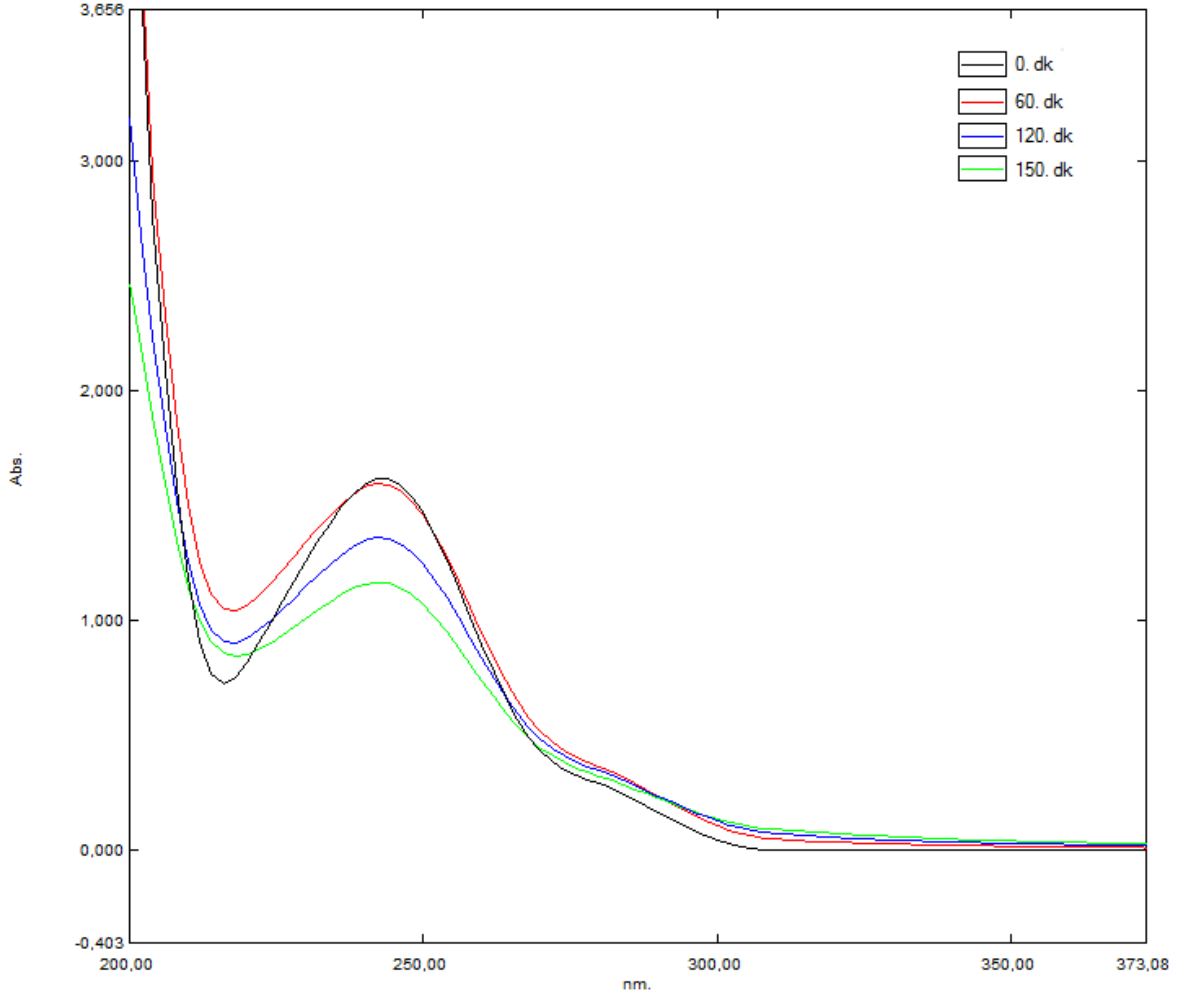


Şekil 4.2.5. UVB bölgesinde fotolitik (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bozundurması ile)PAM giderimi 0° kinetiği



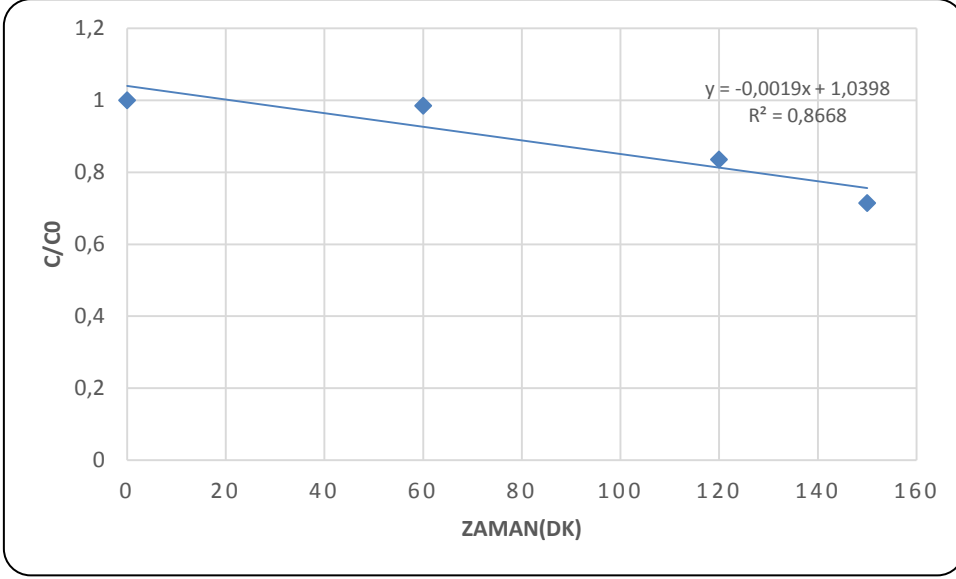
Şekil 4.2.6. UVB bölgesinde fotolitik (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bozundurması ile)PAM giderimi 1° kinetiği

UVB ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde katkısız TF'in fotokatalitik bozundurması araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.7'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV B + TF +PAM koşulunda, 2,5 saatlik deney sürecinde %28,5 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.

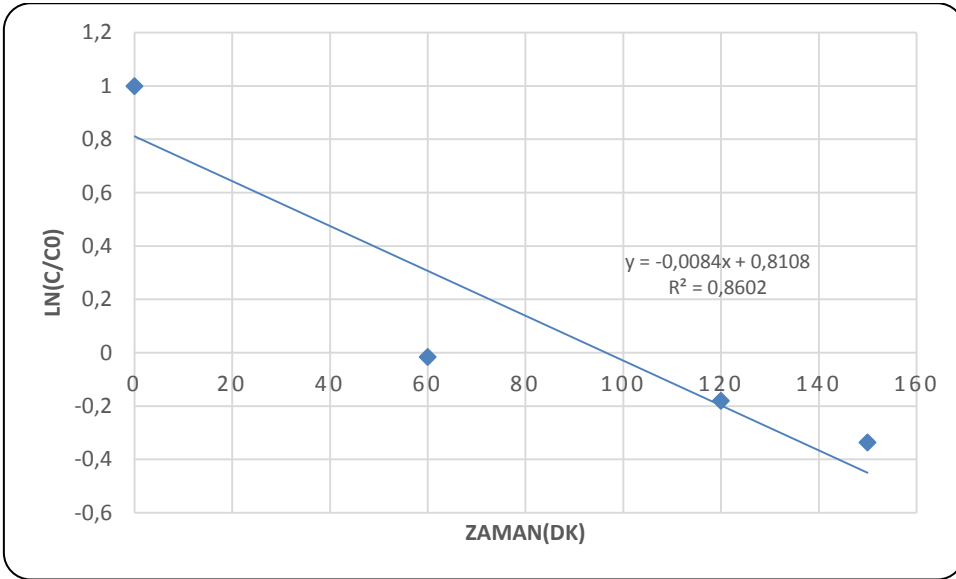


**Şekil 4.2.7** UVB bölgesinde oluşan fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili

Fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.2.8 ve Şekil 4.2.9’da gösterildiği üzere grafiksel olarak irdelenmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $0^\circ$  ve  $1^\circ$  reaksiyon kinetikleri için hesaplanan  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) her ikisi içinde 0.86 olarak belirlenmiştir. Gözlemlenen reaksiyon kinetiklerinin  $1^\circ$  den reaksiyonlarla ifade edilmesinin daha doğru olduğu görülmüştür. Şekil 4.2.9’da görüleceği üzere fotokatalitik PAM giderimi  $1^\circ$  hız sabiti  $8,4 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

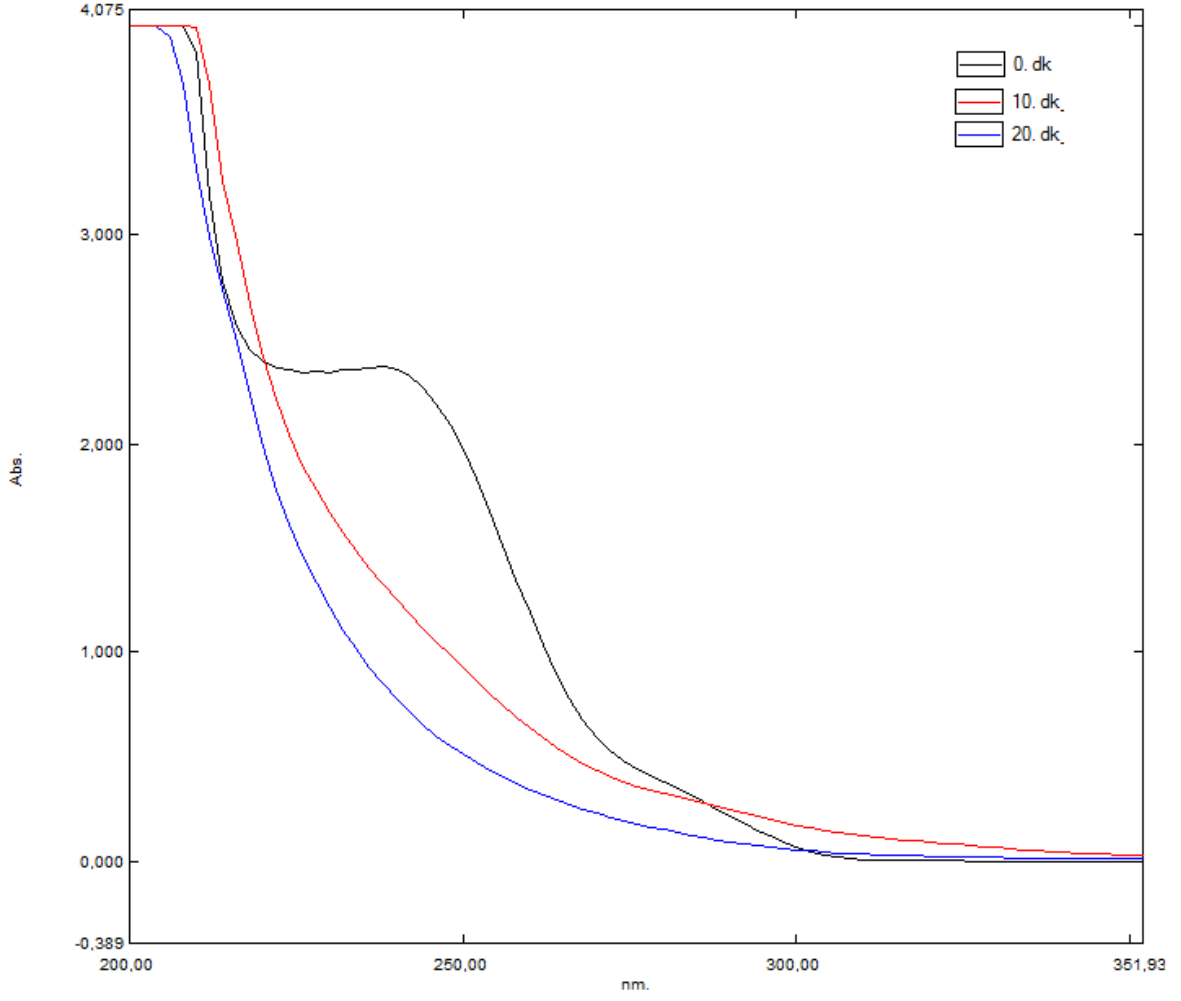


**Şekil 4.2.8** UVB bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği



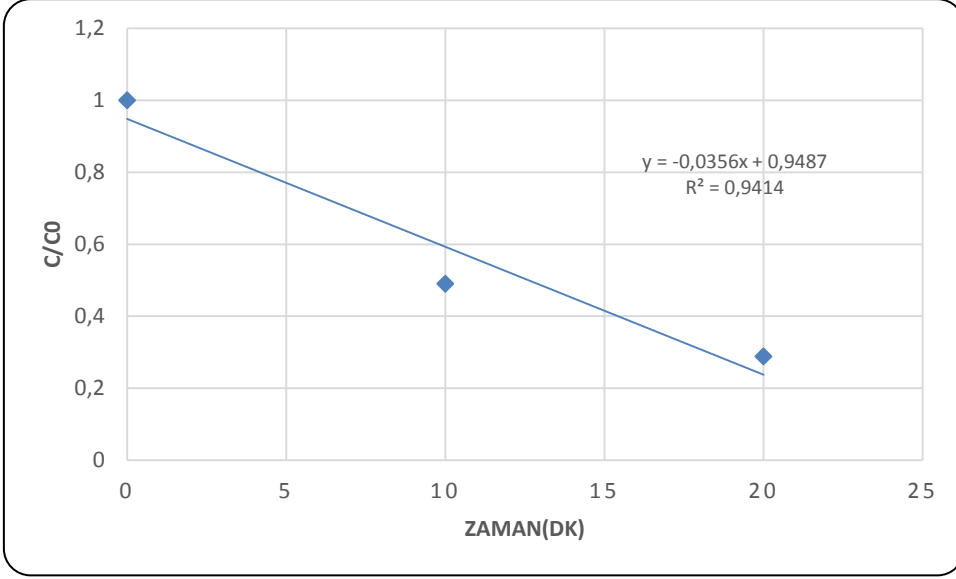
**Şekil 4.2.9** UVB bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği

Şekil 4.2.10'da katkısız TF ile kaplanmış QTB'de elektron alıcısı eklenerek PAM giderim profili verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere 20 dakika boyunca yapılan deneyde %71,1 PAM giderimi gözlemlenmiştir.

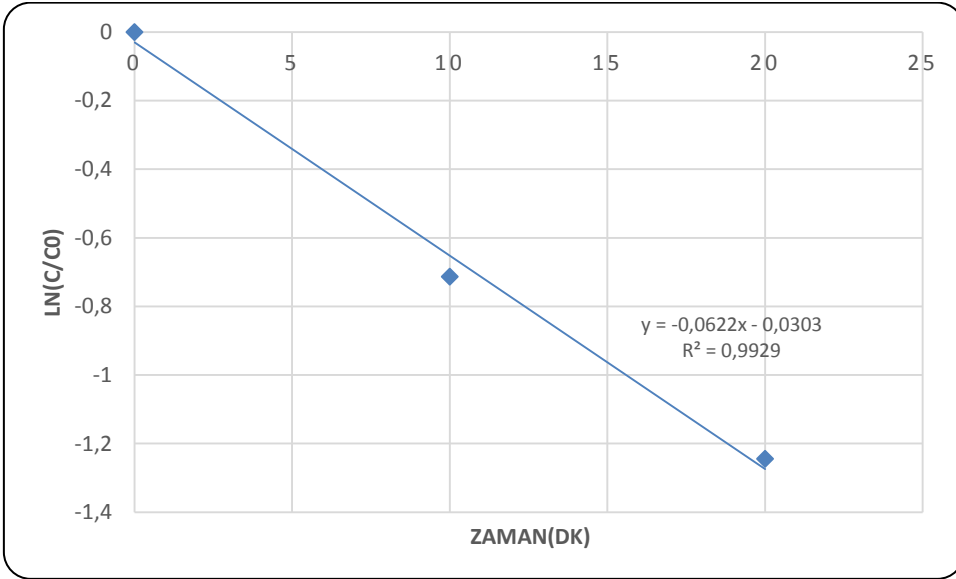


**Şekil 4.2.10** UVB bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili

UVB bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.2.11 ve Şekil 4.2.12’de verilmektedir.  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 derece ve 1 derece reaksiyonları için 0,94 ve 0,99 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.2.12’de görüleceği üzere fotokatalitik PAM giderimi 1° hız sabiti  $62 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

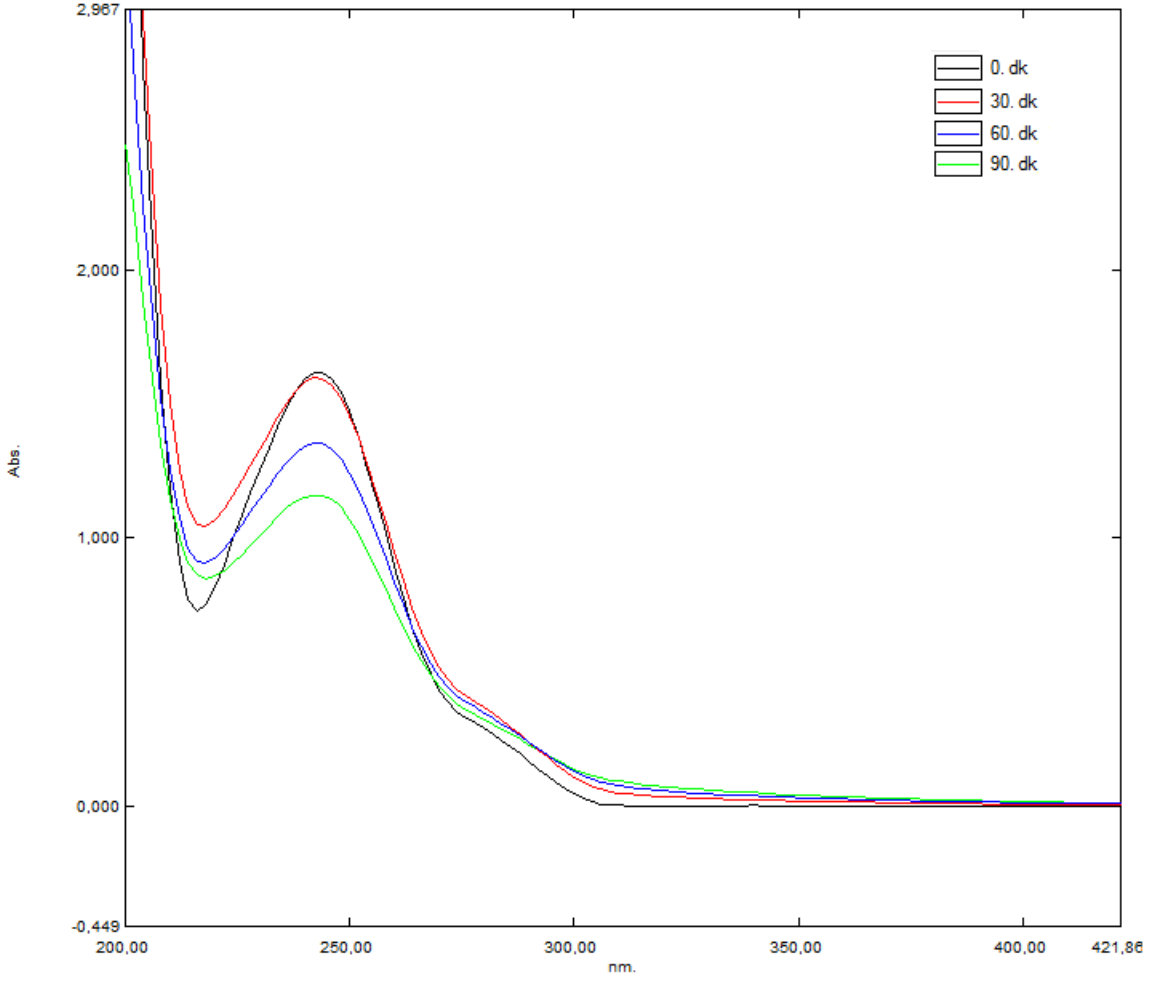


**Şekil 4.2.11.** UVB bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği



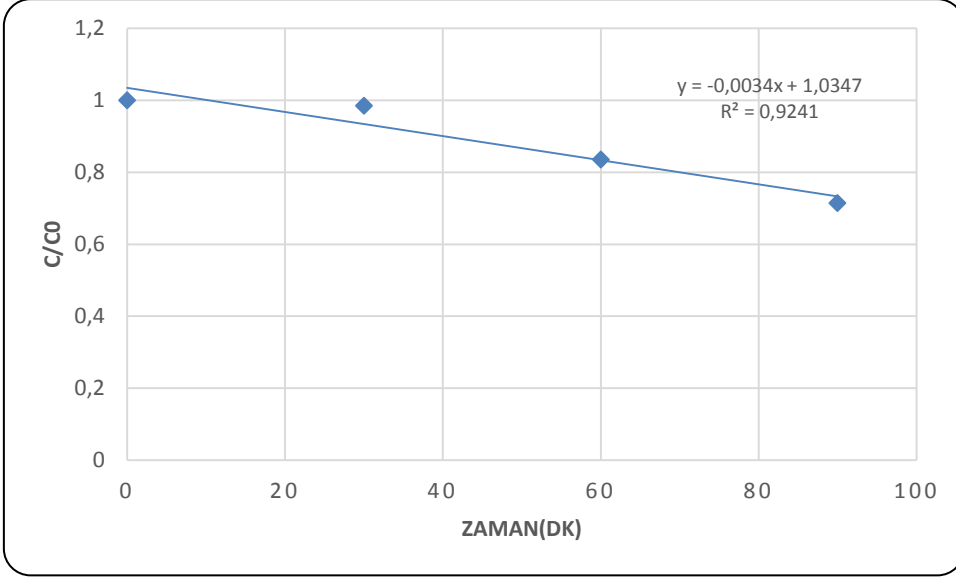
**Şekil 4.2.12.** UVB bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği

UVB ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde AgBr katkılı TF'in fotokatalitik bozundurması araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.13'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UVB + AgBr-TF +PAM koşulunda, 1,5 saatlik deney sürecinde %28,5 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.

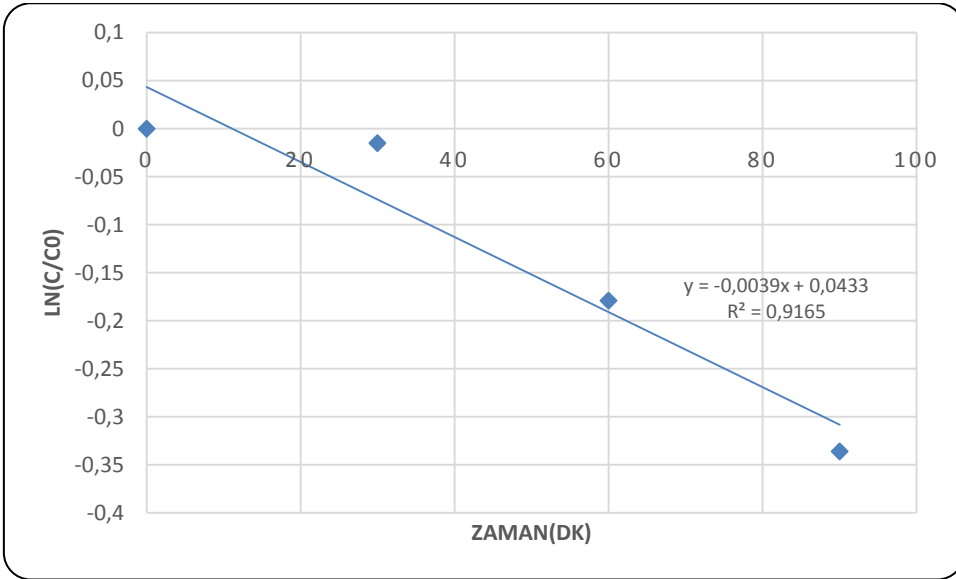


**Şekil 4.2.13.** UVB bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili

Elektromanyetik spektrumun UVB bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.2.14 ve Şekil 4.2.15’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları için sırasıyla 0,92 ve 0,91 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UVB bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotokatalitik PAM giderim kinetikleri  $1^\circ$  ve hız sabiti  $3,9 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ’dir.



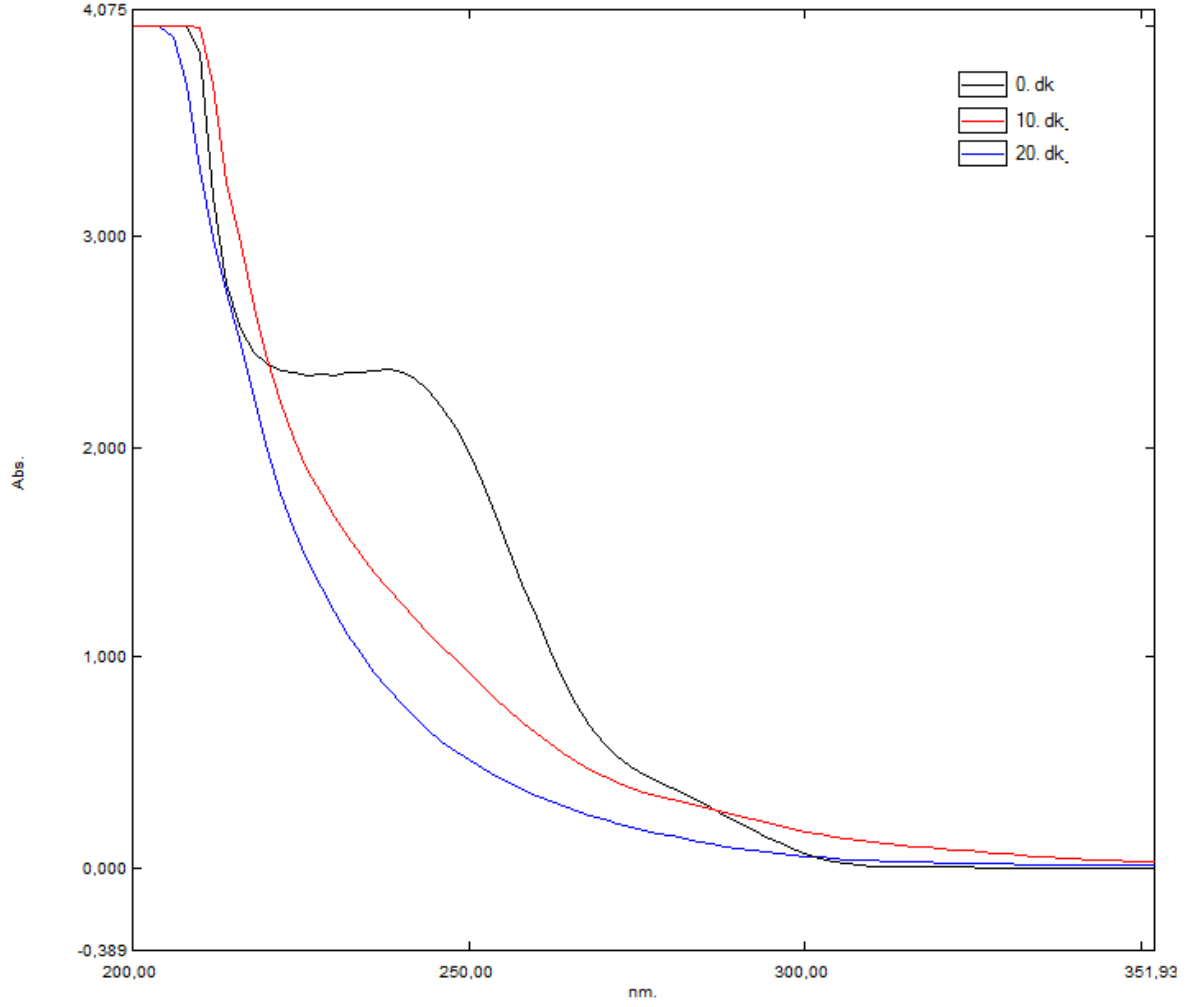
Şekil 4.2.14. UVB bölgesinde fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği



Şekil 4.2.15. UVB bölgesinde fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği

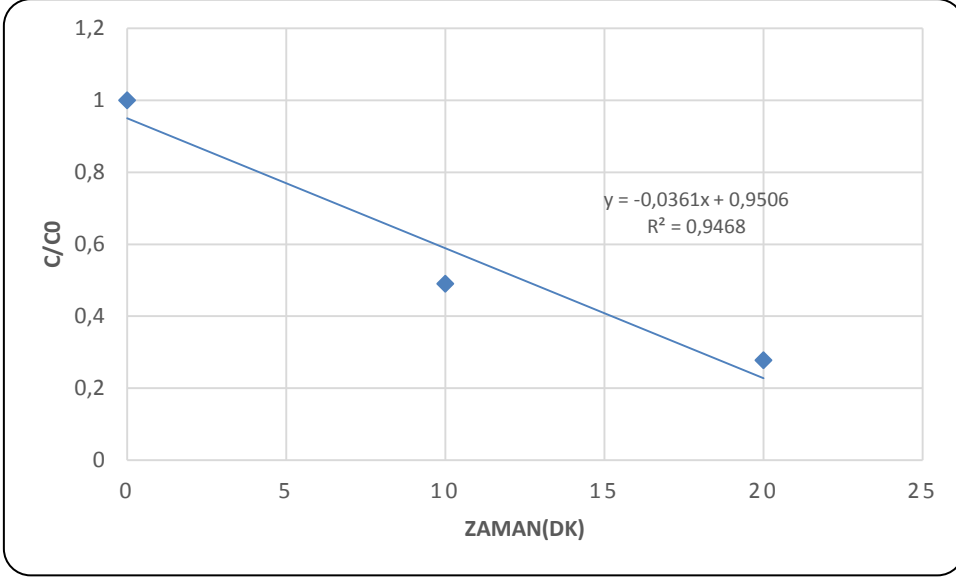
UVB ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde AgBr katkılı TF'in fotokatalitik ve fotolitik bozundurması araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.16'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UVB + AgBr-TF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +PAM koşulunda, 20 dakikalık deney sürecinde %71,7 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.



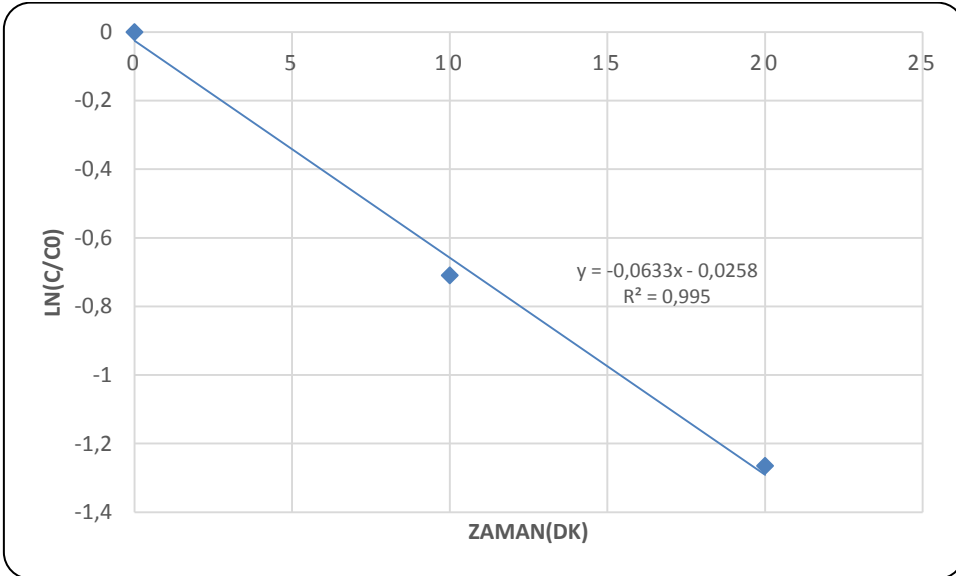


**Şekil 4.2.16.** UVB bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili

UVB bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.2.17 ve Şekil 4.2.18’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları sırasıyla 0,94 ve 0,99 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UVB bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri 1 ° dendir ve hız sabiti  $63 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ’dir.



Şekil 4.2.17. UVB bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği

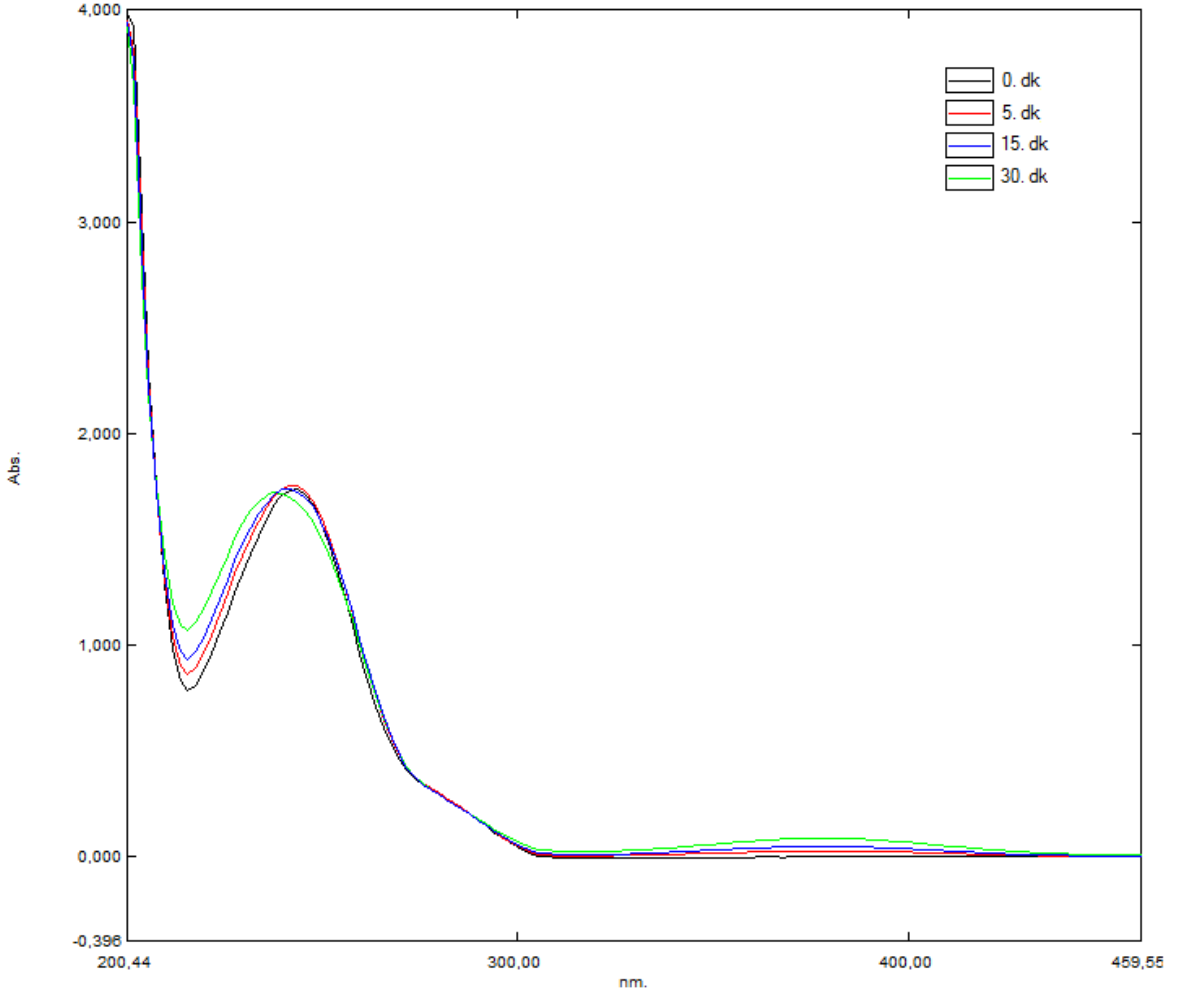


Şekil 4.2.18. UVB bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği

### 4.3. UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik PAM giderimi kinetikleri

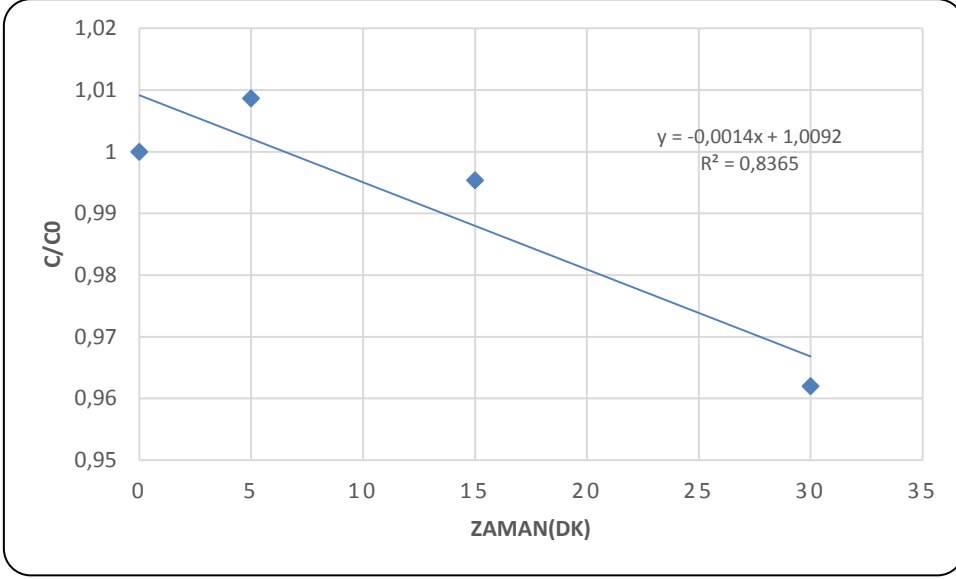
Deneysel çalışmalarda fotokatalitik ve fotolitik PAM giderim performanslarının ayrı ayrı değerlendirilebilmesi için UVC bölgesinde elektron alıcısı varlığında ve yokluğunda PAM giderimi izlenmiştir. Ayrıca TF ve Ag katkılı TF'in elektron alıcı ile birlikte giderim performansı incelenmiştir. Şekil 4.3.1'de kaplanmamış QTB'de elektron alıcısı eklenmeksizin

PAM giderim profili verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere % 3,8 PAM giderimi gerçekleşmiştir. Başka bir deyişle UV C ışınlarının PAM molekülleri üzerinde oldukça az ayrıştırıcı bir etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 4.3.1 incelendiğinde 376 nm de bir pik oluştuğu görülmektedir. Yapılan literatür araştırmalarında oluşan bu pikin hydroquinone molekülünden kaynaklandığı belirlenmiştir. Sonuç olarak UVC ışınları PAM moleküllerinin ayrıştırarak hydroquinone bileşiğine dönüştürme ihtimalinin olduğu düşünülmüştür.(Yang ve diğerleri,2008).

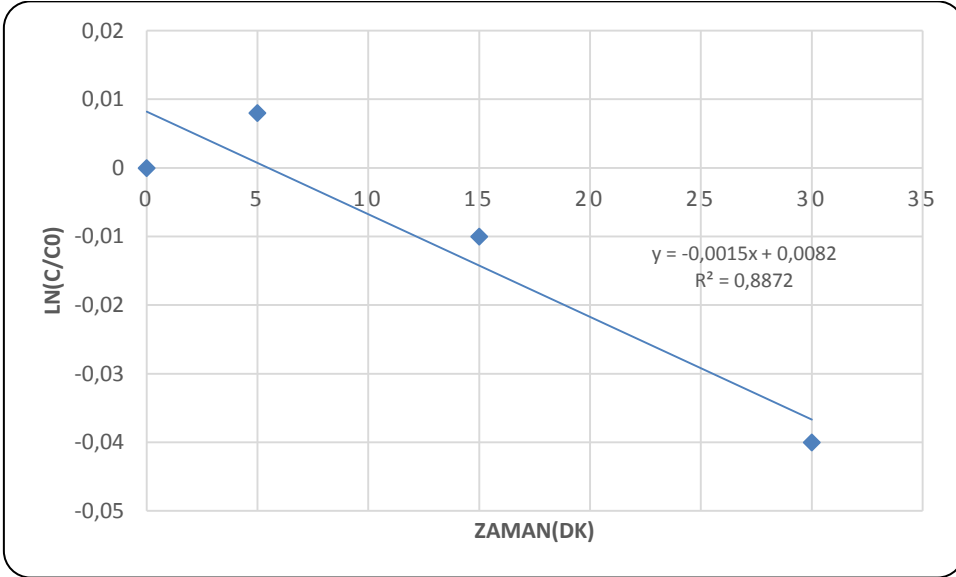


**Şekil 4.3.1.** UVC ışınlarının PAM molekülü üzerindeki bozundurucu etkisi

UVC bölgesinde oluşan PAM giderim kinetikleri Şekil 4.3.2 ve Şekil 4.3.3'de verilmektedir.  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 derece ve 1 derece reaksiyonları için sırasıyla 0,83 ve 0,86 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3.3'den görüleceği üzere hız sabiti  $1 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ 'dir.

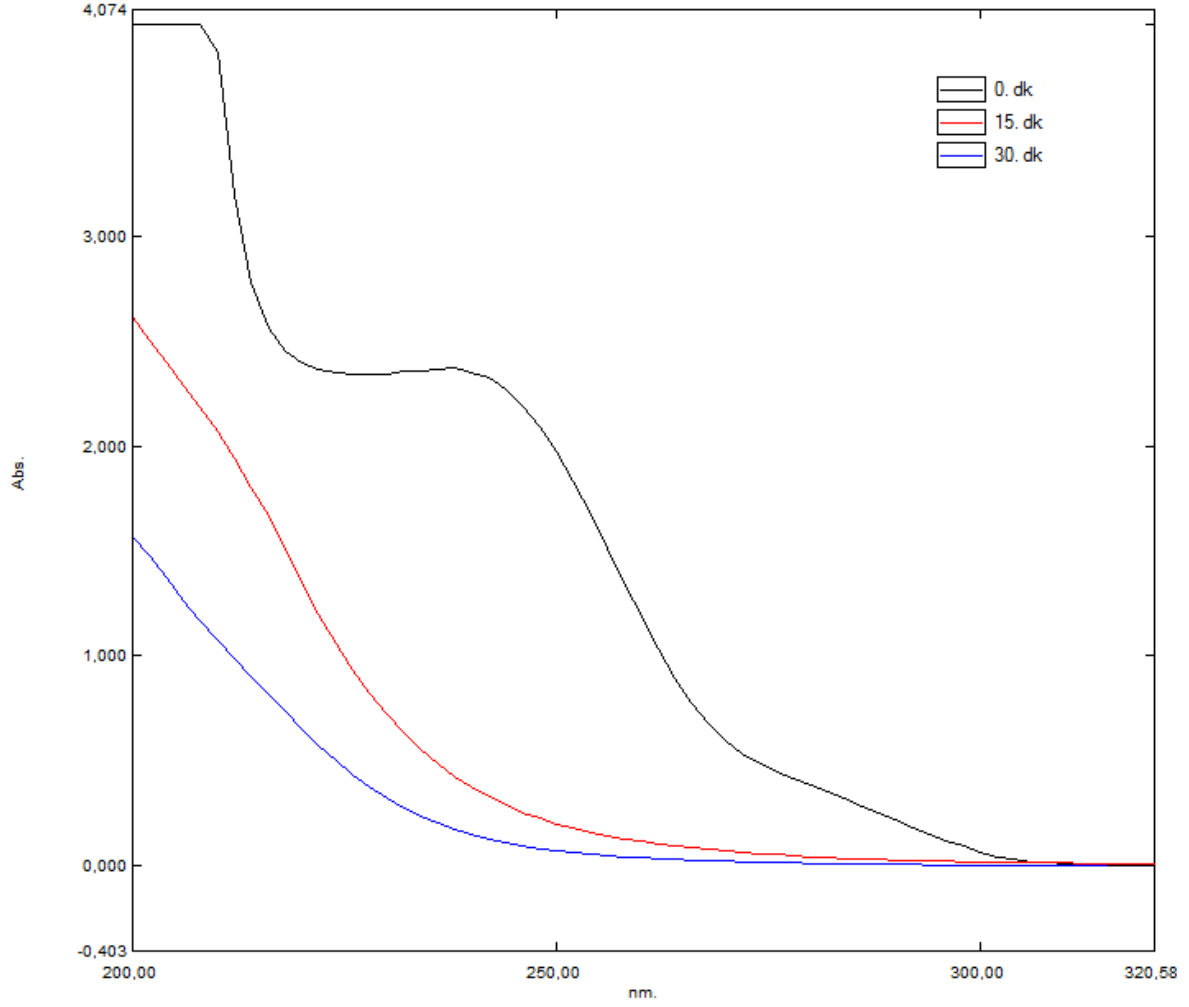


**Şekil 4.3.2.** UVC ışınlarının PAM giderimi 0° kinetiği



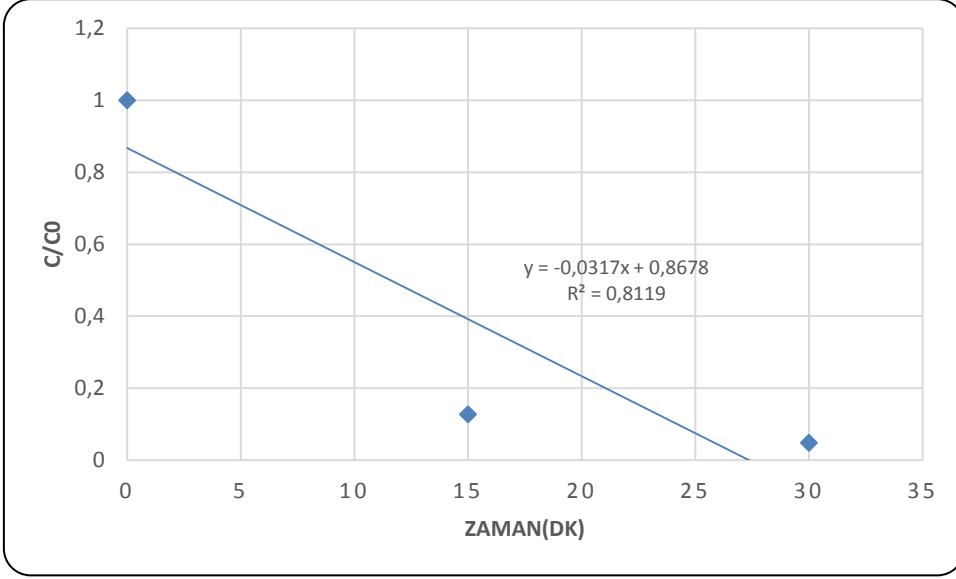
**Şekil 4.3.3.** UVC ışınlarının PAM giderimi 1° kinetiği

Araştırma sonuçları incelenmesi neticesinde UVC ışınlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moleküllerini çok hızlı ayrıştırarak OH<sup>•</sup> ürettiği ve buna bağlı olarak ta yüksek hızda PAM gideriminin gerçekleştiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.4'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. PAM giderim kinetiklerinin belirlenebilmesi için ölçümler zaman serisi olarak planlanmış ve grafik yöntemi kullanılarak reaksiyon profilleri belirlenmiştir. 30dk'lık reaksiyon süresince %95,1 lik PAM giderimi elde edilmiştir.

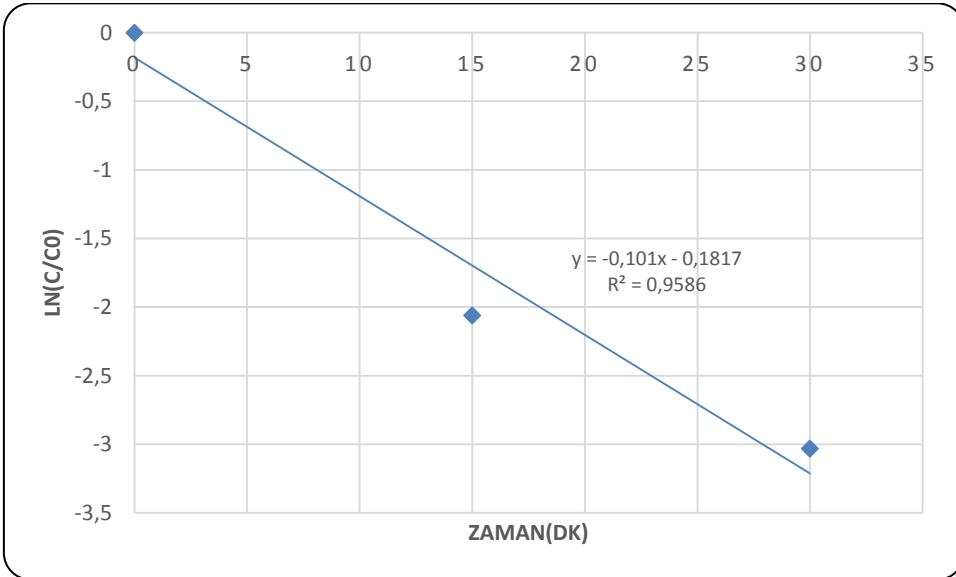


**Şekil 4.3.4.** UVC ışınlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli PAM molekülü üzerindeki bozunduruıcı etkisi

Elektromanyetik spektrumun UVC bölgesinde gözlenen fotolitik PAM giderim kinetikleri (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli) Şekil 4.3.5 ve Şekil 4.3.6'da grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri R<sup>2</sup> değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları için sırasıyla 0,81 ve 0,95 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UVC bölgesinde gözlenen fotolitik PAM giderim kinetikleri 1 ° dendir ve hız sabiti 100 x 10<sup>-3</sup> dk<sup>-1</sup>'dir.

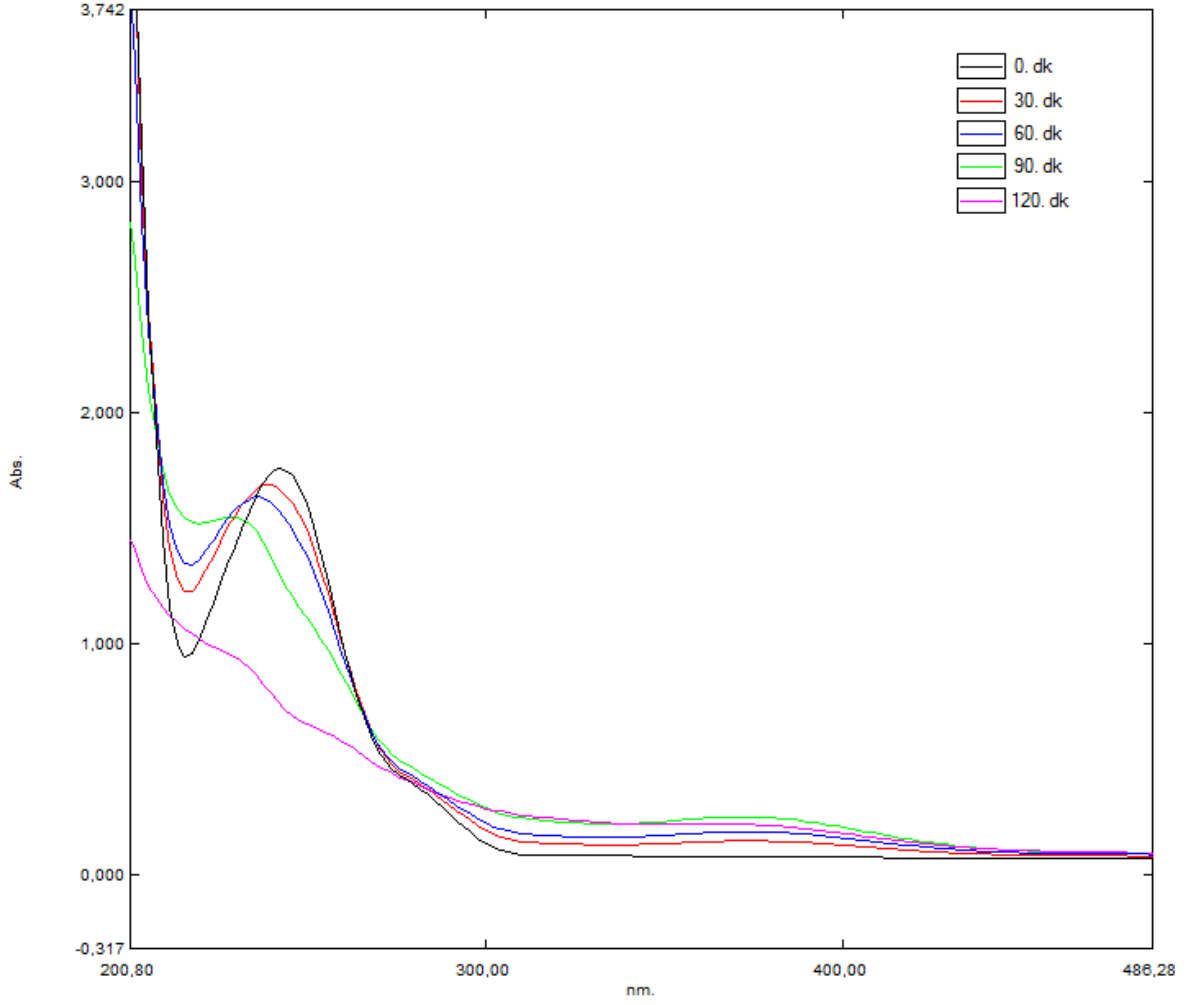


Şekil 4.3.5. UVC bölgesinde fotolitik ( $H_2O_2$  bozundurması ile)PAM giderimi 0° kinetiği



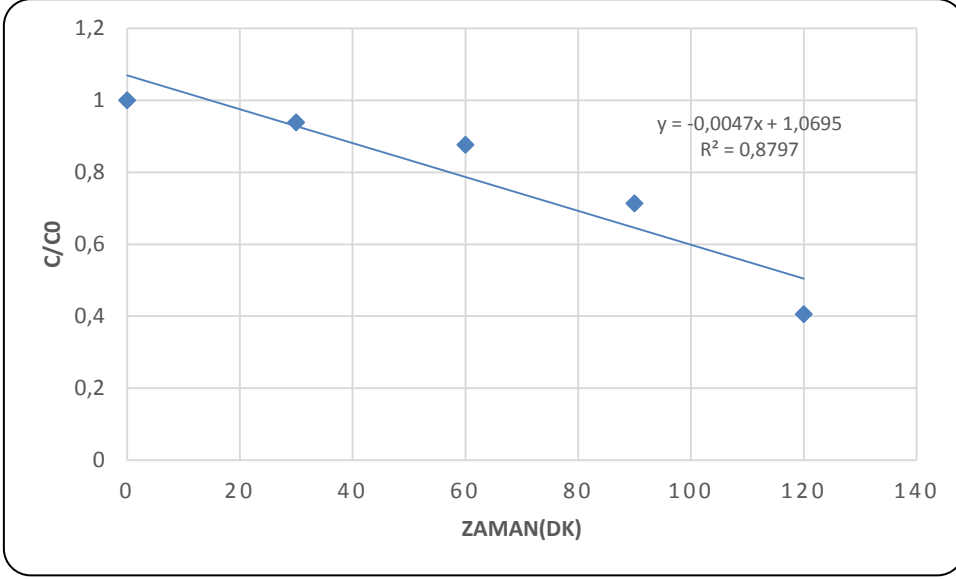
Şekil 4.3.6. UVC bölgesinde fotolitik ( $H_2O_2$  bozundurması ile)PAM giderimi 1° kinetiği

UVC ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde katkısız TF'in fotokatalitik bozundurması araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.7'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV C + TF +PAM koşulunda, 2 saatlik deney sürecinde %59,3 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir. Diğer UV+ TF+ PAM denemelerine kıyasla UVC koşulunda 376 nm'de ara üründen kaynaklanan bir pik oluştuğu görülmektedir.

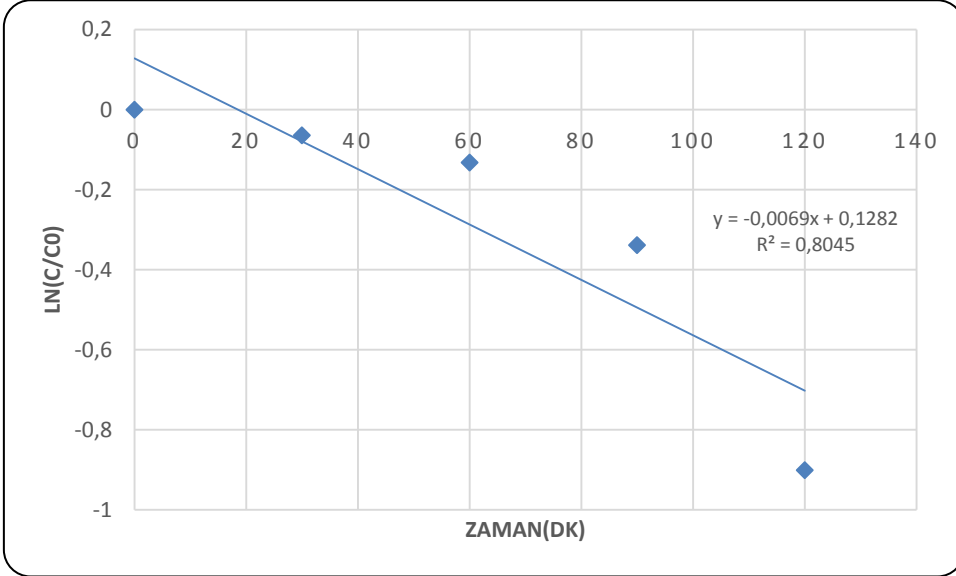


**Şekil 4.3.7.** UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili

Fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.3.8 ve Şekil 4.3.9’da gösterildiği üzere grafiksel olarak irdelenmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $0^\circ$  ve  $1^\circ$  reaksiyon kinetikleri için hesaplanan  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) sırasıyla 0.87 ve 0,80 olarak belirlenmiştir. Gözlemlenen reaksiyon kinetiklerinin  $0^\circ$  den reaksiyonlarla ifade edilmesinin daha doğru olduğu görülmüştür. Şekil 4.3.9’da görüleceği üzere fotokatalitik PAM giderimi  $1^\circ$  kabul edilebilir ve hız sabiti  $6,9 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



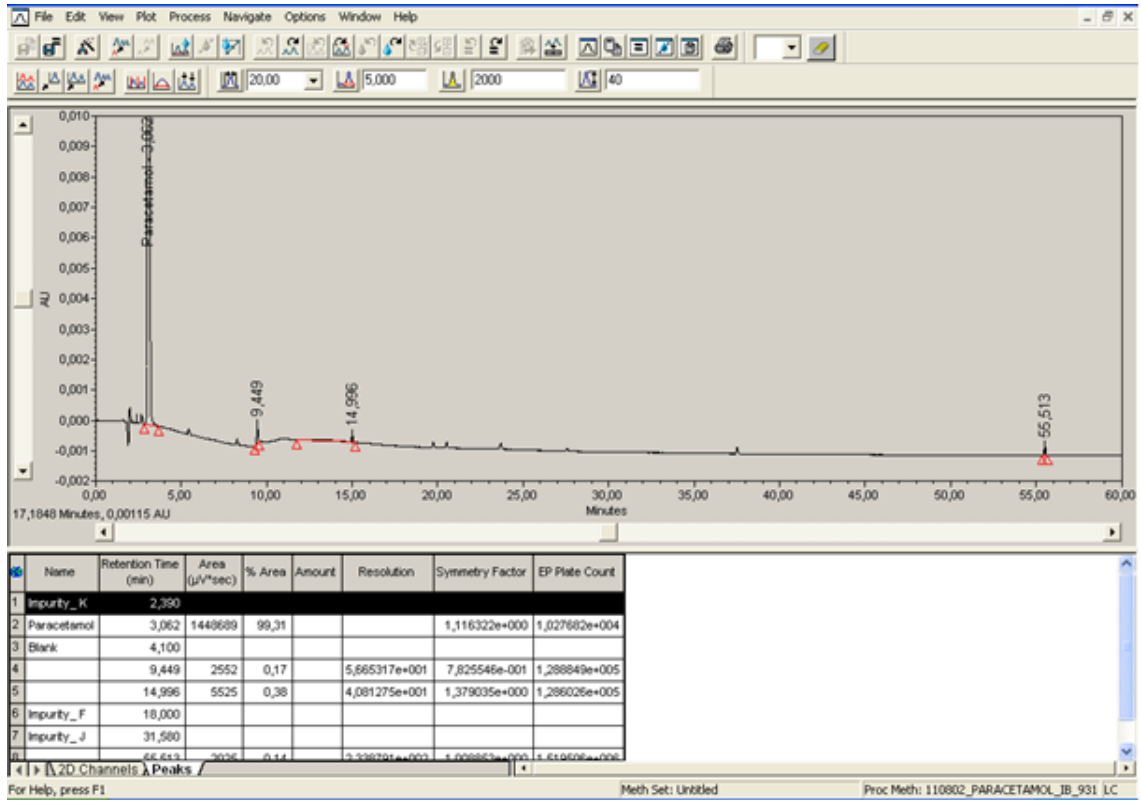
**Şekil 4.3.8.** UVC bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği



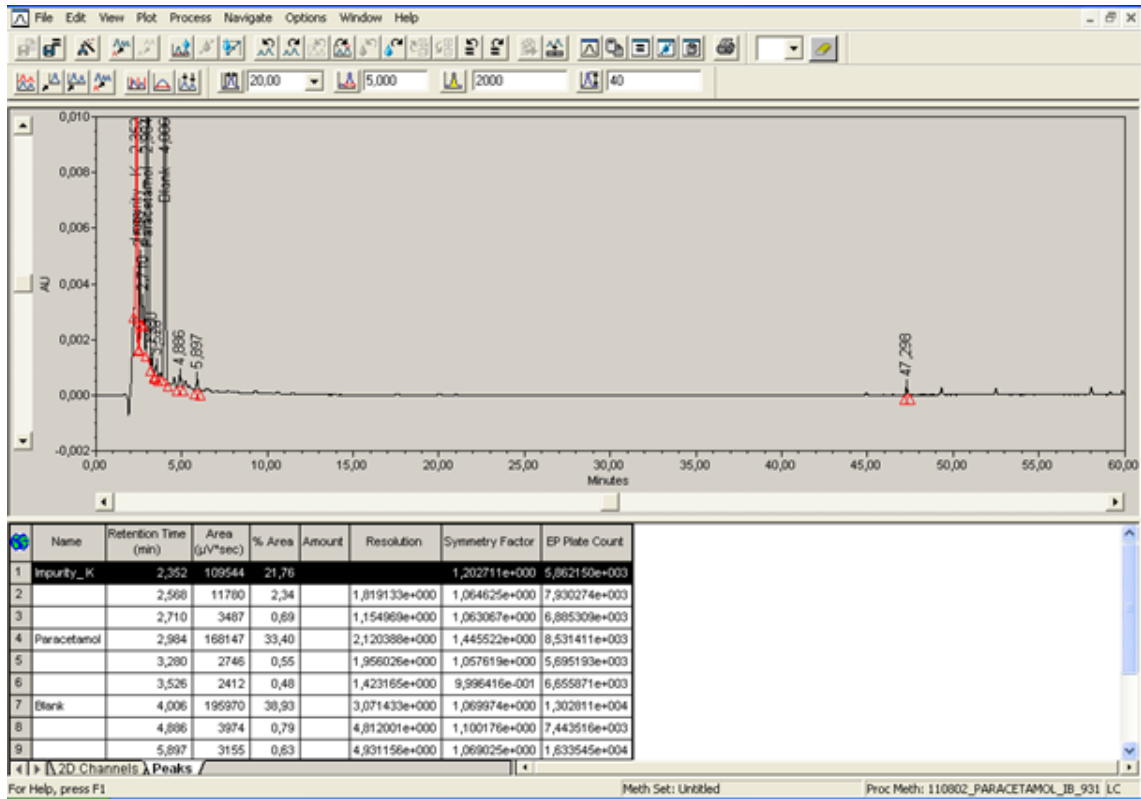
**Şekil 4.3.9.** UVC bölgesinde fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği

Katkısız TF'in fotokatalitik PAM giderimi için yapılan deney süresi 1 saat daha uzatılarak numune alındı ve HPLC analizi yapıldı. Şekil 4.3.10'te başlangıç numunesinin Şekil 4.3.11'de ise 3 saat sonunda UVC bölgesinde katkısız TF ile fotokatalitik PAM giderim numunesinin HPLC analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde %88.3 giderim verimi olduğu hesaplanmıştır.



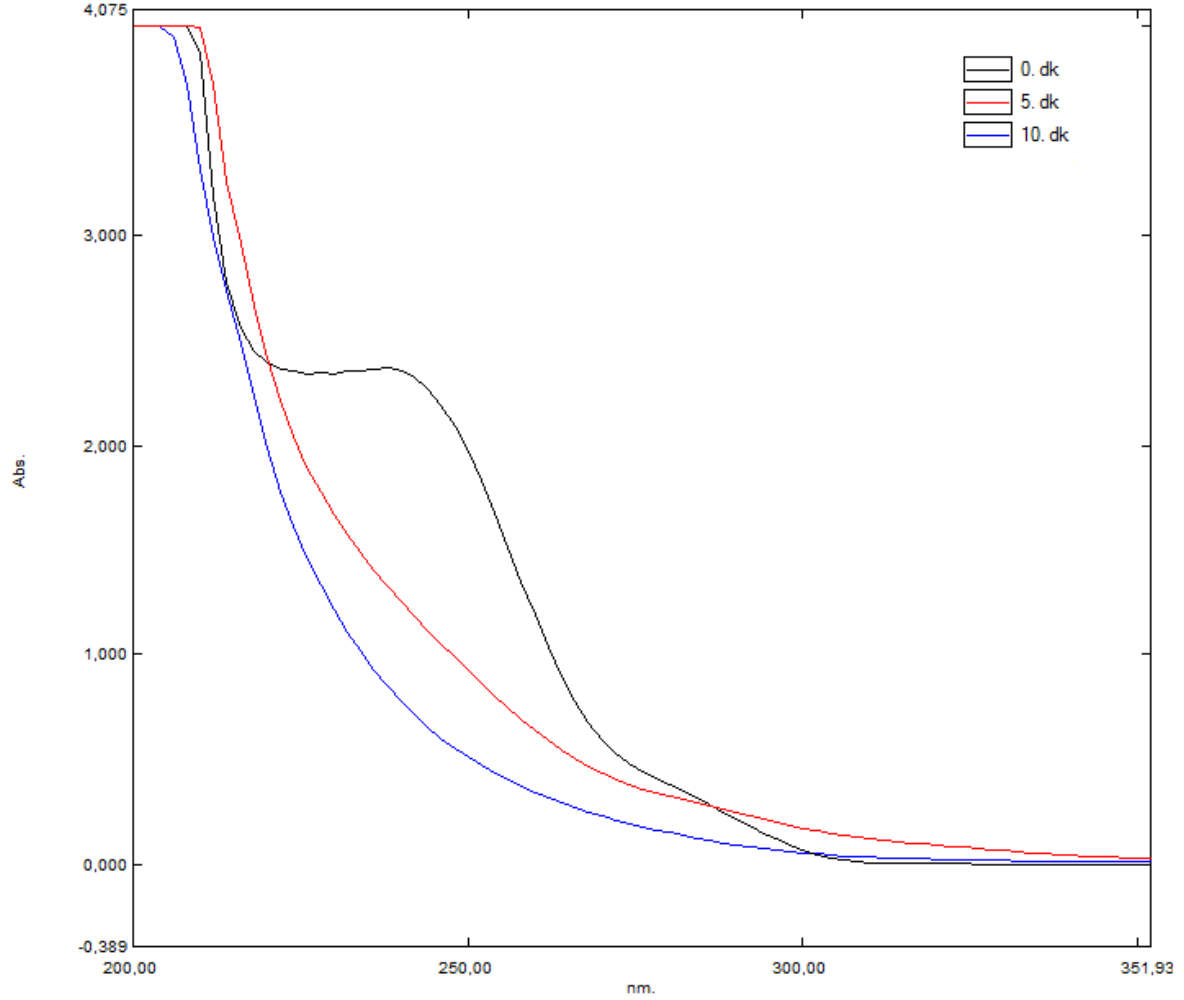


Şekil 4.3.10. Fotokatalitik giderim öncesi PAM numunesi HPLC analizi



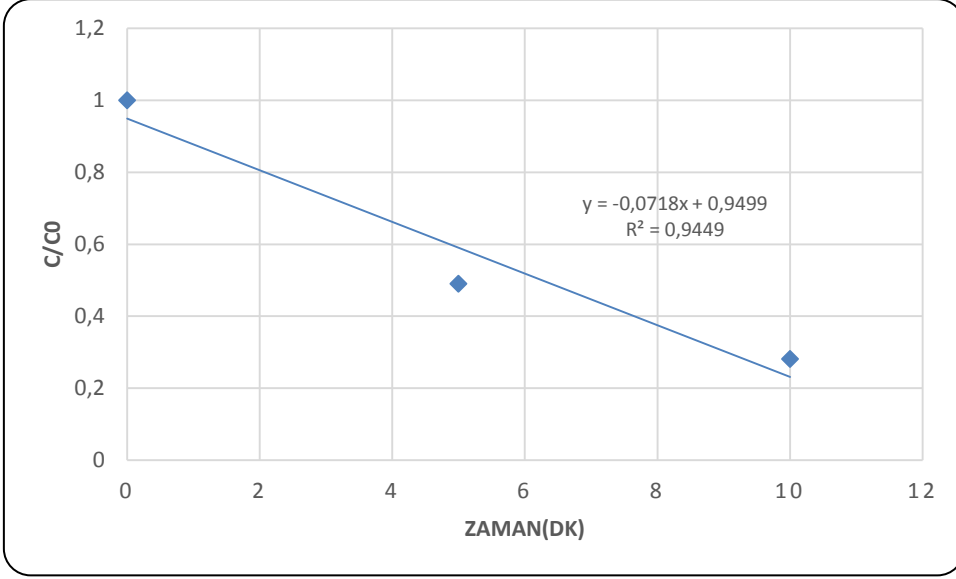
Şekil 4.3.11. UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderimi HPLC analizi

Şekil 4.3.12’de katkısız TF ile kaplanmış QTB’de elektron alıcısı eklenerek PAM giderim profili verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere 10 dakika boyunca yapılan deneyde %71,8 PAM giderimi gözlemlenmiştir.

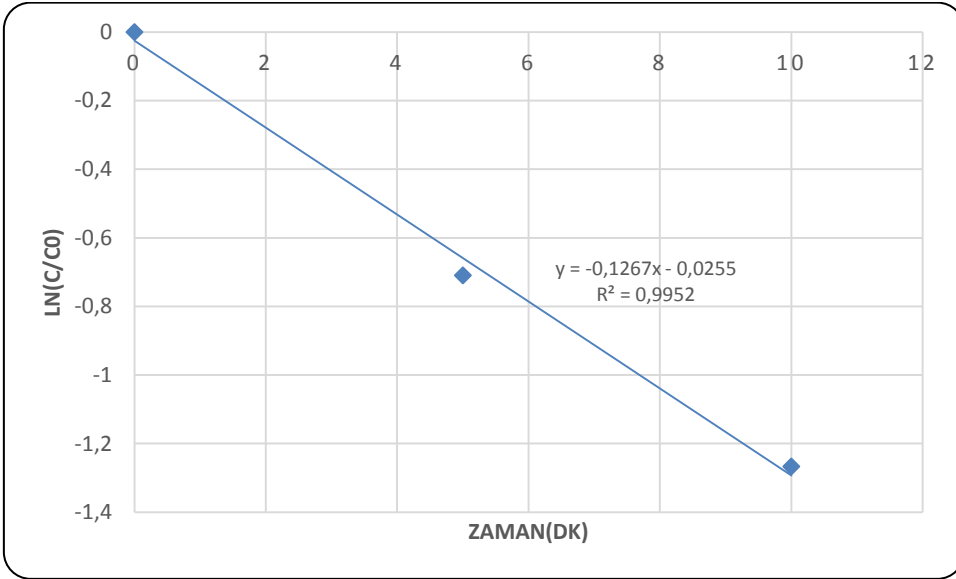


Şekil 4.3.12. UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderim profili

UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.3.13 ve Şekil 4.3.14’de verilmektedir.  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 derece ve 1 derece reaksiyonları için 0.94 ve 0,99 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3.14’te görüleceği üzere fotokatalitik PAM giderimi  $1^\circ$ , hız sabiti  $126 \cdot 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

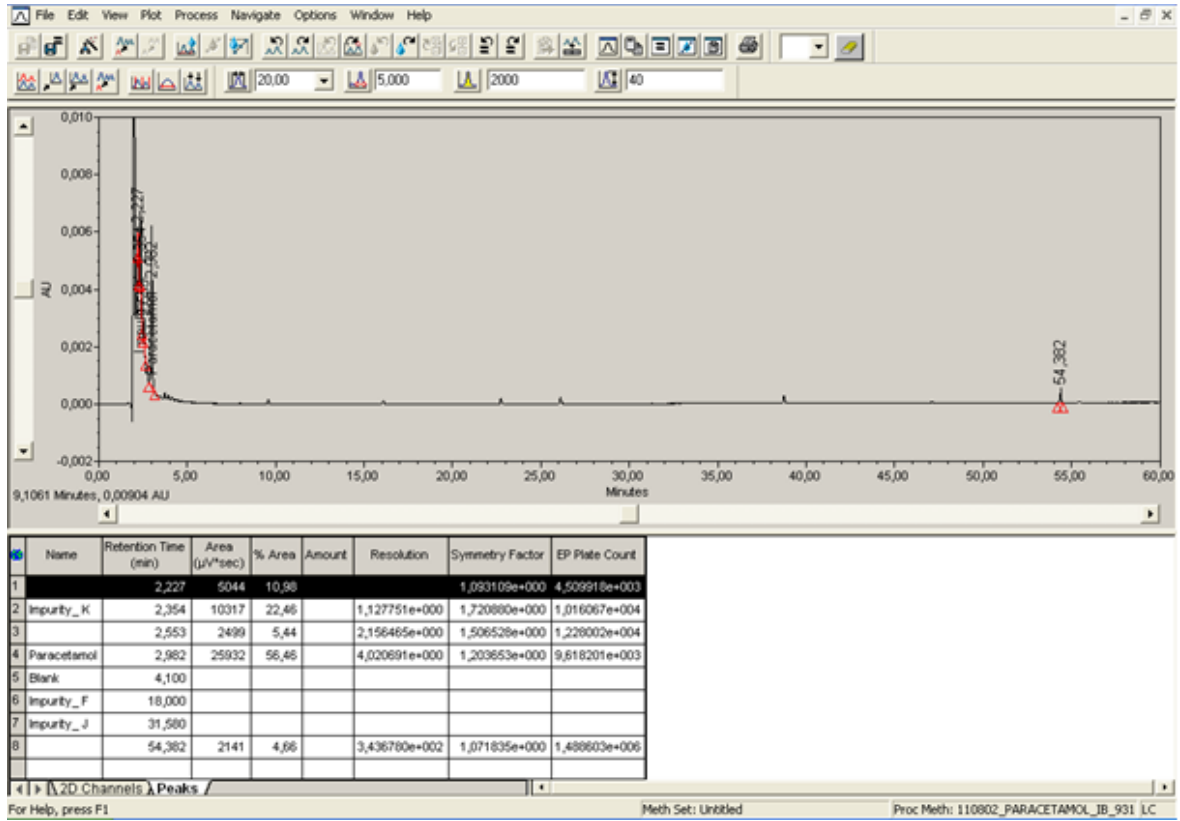


**Şekil 4.3.13.** UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 0° kinetiği



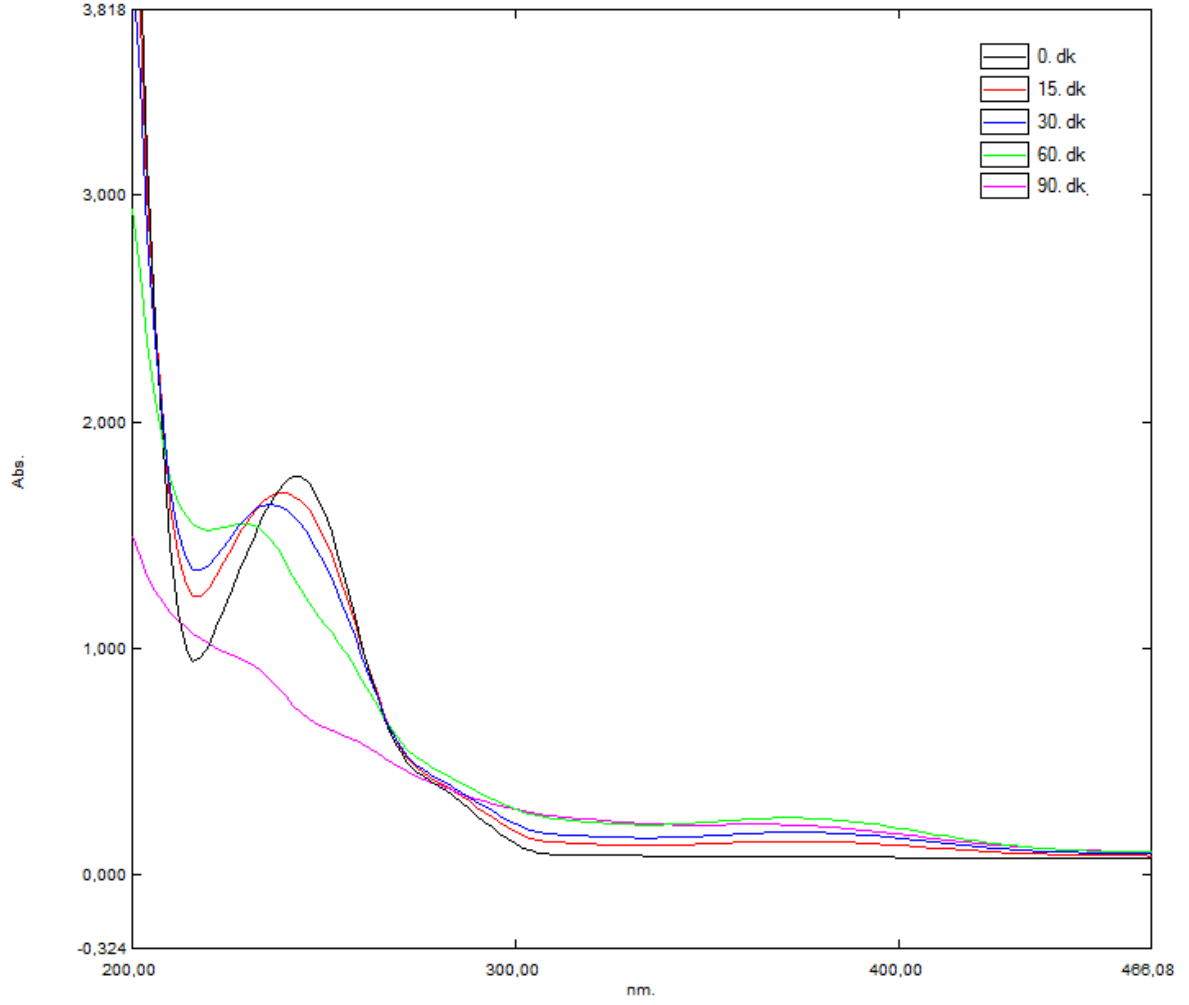
**Şekil 4.3.14.** UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderimi 1° kinetiği

Katkısız TF'in fotolitik ( $H_2O_2$ ) ve fotokatalitik PAM giderimi için yapılan deney süresi 5 dakika daha uzatılarak numune alındı ve HPLC analizi yapıldı. Şekil 4.3.15'de 15 dakika sonunda UVC bölgesinde elektron alıcı eklenerek katkısız TF ile fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim numunesinin HPLC analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.3.10 ve Şekil 4.3.15'deki PAM değerleri dikkate alınarak sonuç değerlendirildiğinde % 98,2 giderim verimi olduğu hesaplanmıştır.



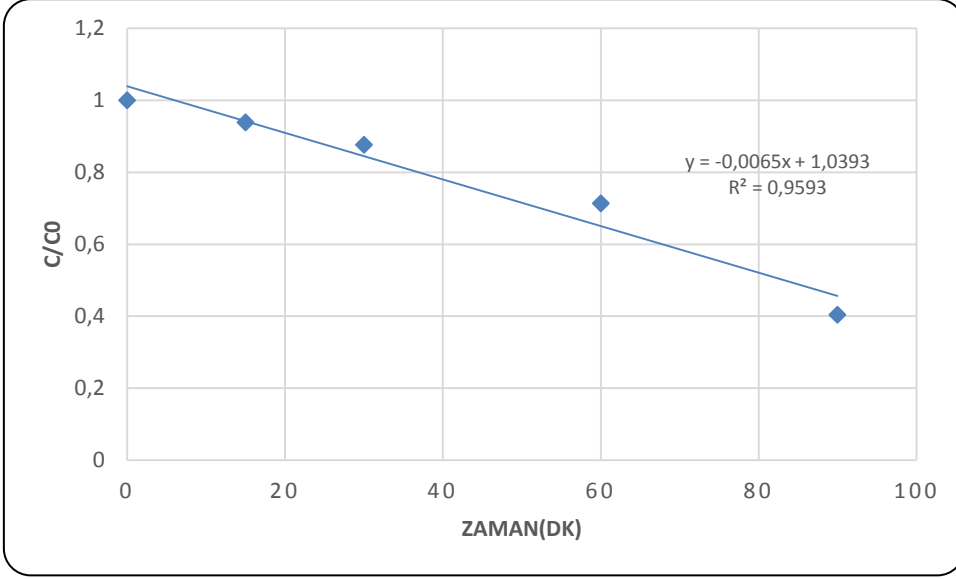
Şekil 4.3.15. UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (katkısız TF) PAM giderimi HPLC analizi

UVC ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde AgBr katkılı TF'in fotokatalitik bozundurması araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.16'da grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UVC + AgBr-TF +PAM koşulunda, 1,5 saatlik deney sürecinde %59,6 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir. Diğer UV+ AgBr-TF+ PAM denemelerine kıyasla UVC koşulunda 376 nm'de hydroquinone ara ürününden kaynaklanan bir pik oluştuğu görülmektedir.

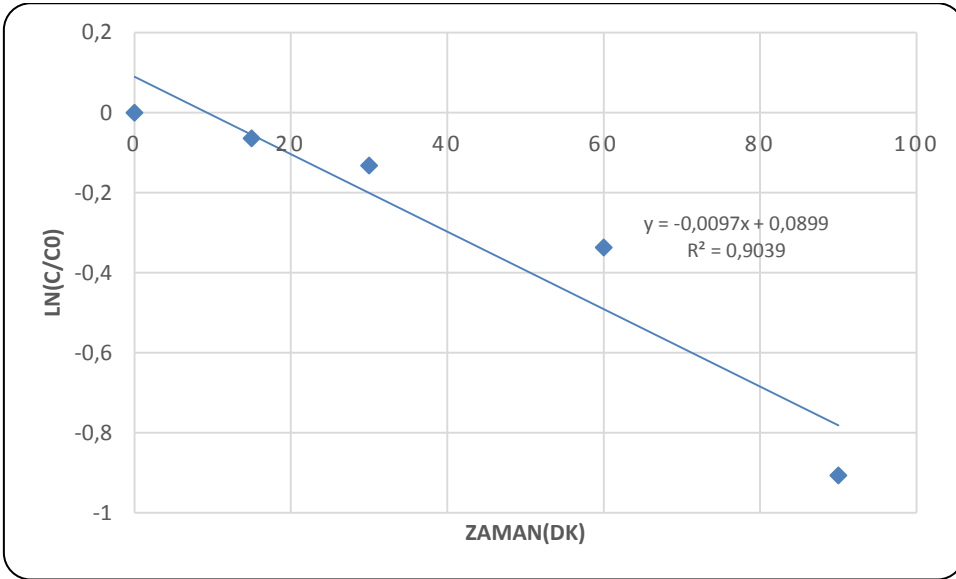


**Şekil 4.3.16.** UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili

Elektromanyetik spektrumun UVC bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.3.17 ve Şekil 4.3.18’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları için sırasıyla 0,95 ve 0,90 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UVC bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotokatalitik PAM giderim kinetikleri 1° kabul edilebilir ve hız sabiti  $9,7 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ’dir.

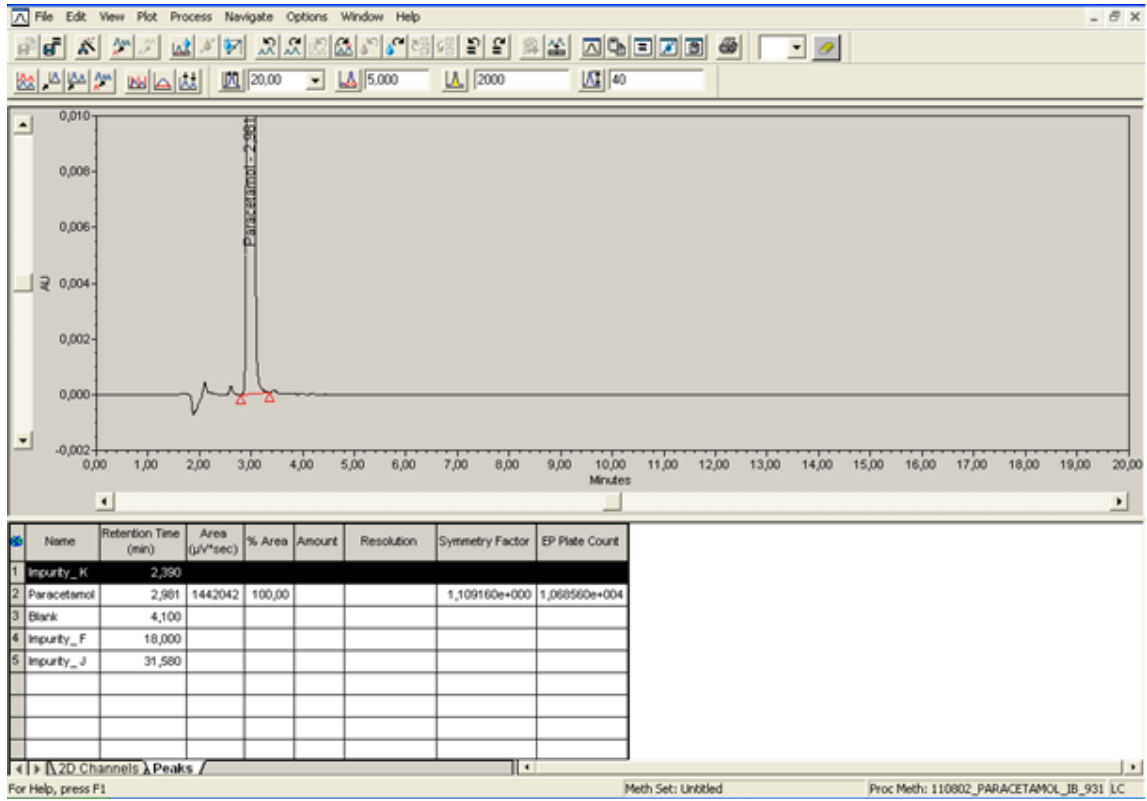


Şekil 4.3.17. UVC bölgesinde fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği

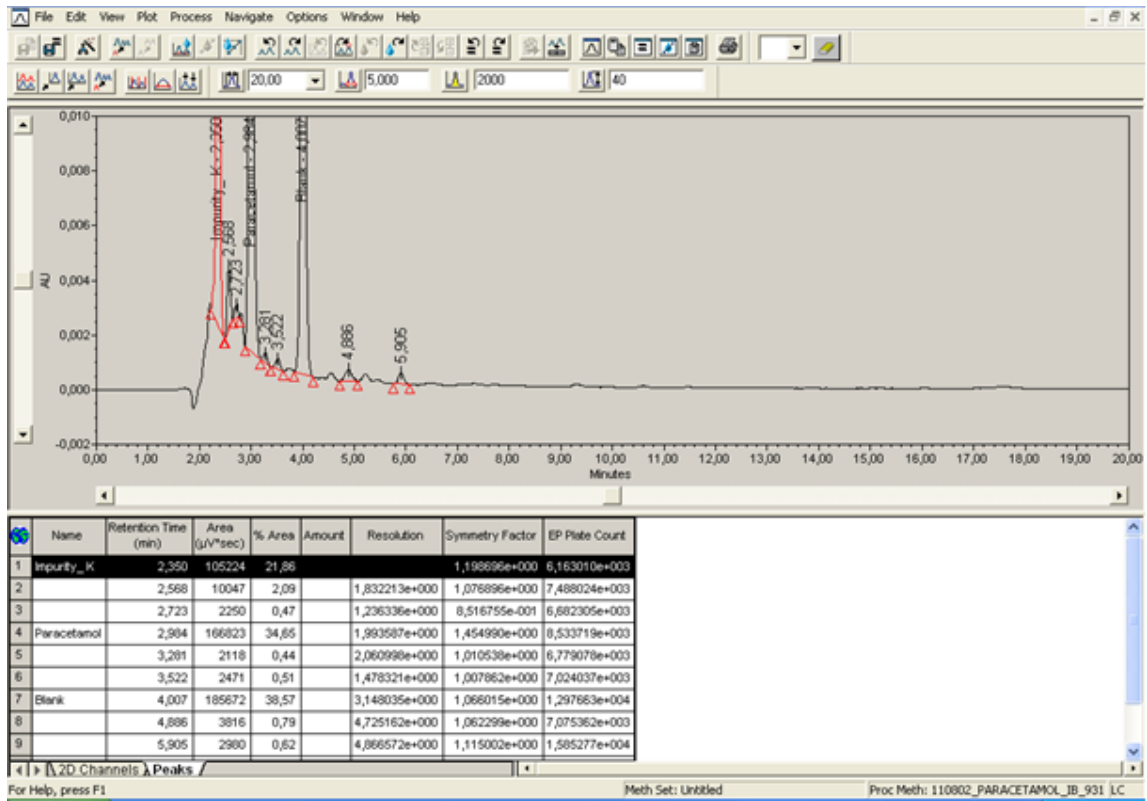


Şekil 4.3.18. UVC bölgesinde fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği

AgBr katkılı TF'in fotokatalitik PAM giderimi için yapılan deney süresi yarım saat daha uzatılarak numune alındı ve HPLC analizi yapıldı. Şekil 4.3.19'da başlangıç numunesinin Şekil 4.3.20'de ise 2 saat sonunda UVC bölgesinde AgBr katkılı TF ile fotokatalitik PAM giderim numunesinin HPLC analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde %88.43 giderim verimi olduğu hesaplanmıştır.

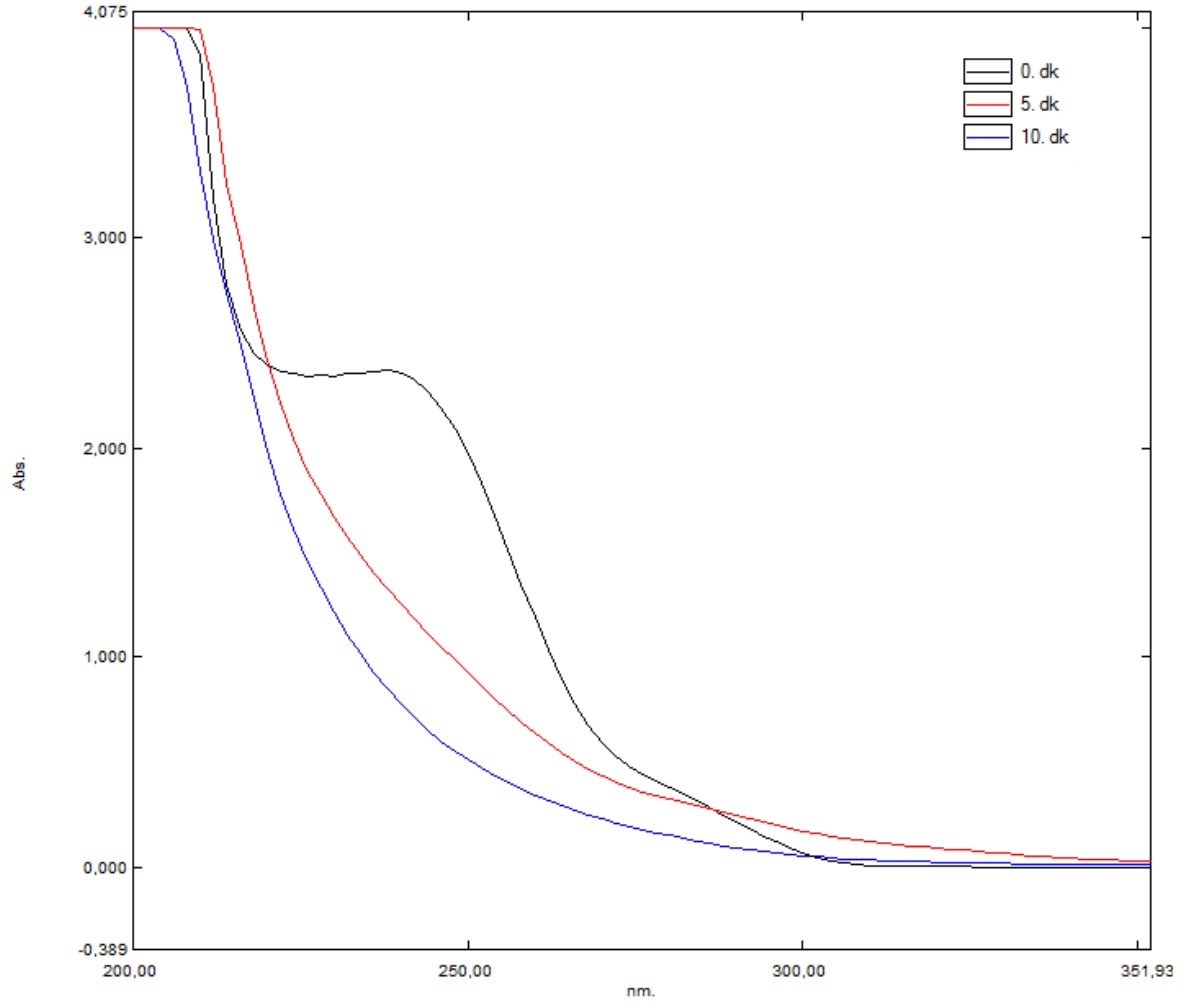


Şekil 4.3.19. Fotokatalitik(Ag-Br katkılı) giderim öncesi PAM numunesi HPLC analizi



Şekil 4.3.20. UVC bölgesinde oluşan fotokatalitik (Ag-Br katkılı TF) PAM giderimi HPLC analizi

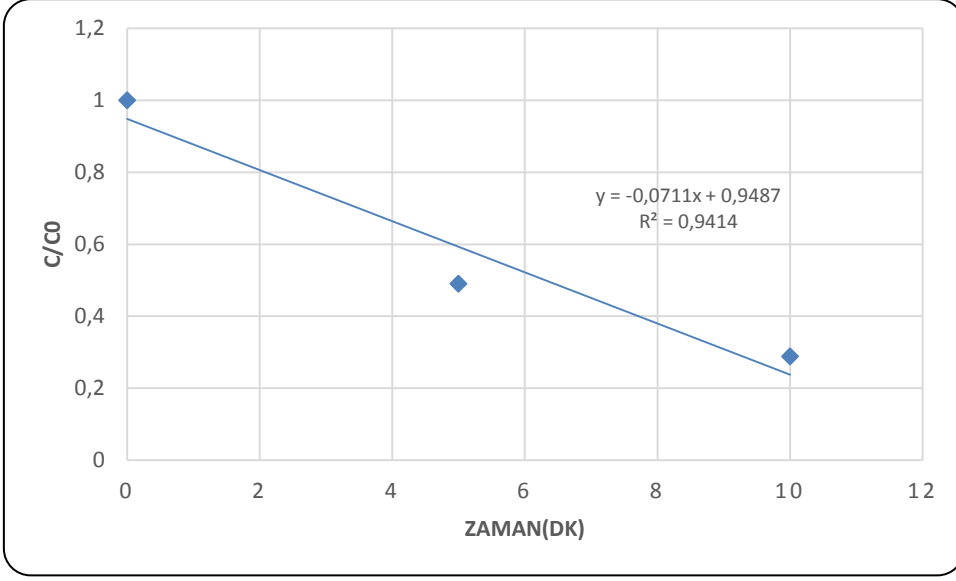
UVC ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde AgBr katkılı TF'in fotokatalitik ve fotolitik bozundurmaı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.3.21'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. şekilden de görüleceği üzere UVC + AgBr-TF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +PAM koşulunda, 10 dakikalık deney sürecinde %71,2 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.



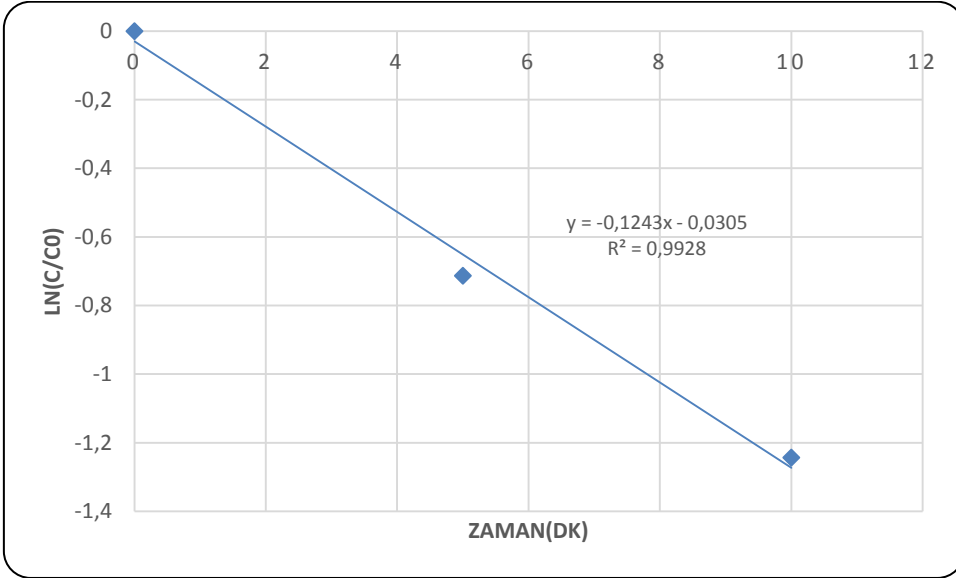
şekil 4.3.21. UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili

UVC bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri şekil 4.3.22 ve şekil 4.3.23'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri R<sup>2</sup> değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları sırasıyla 0,94 ve 0,99 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UVC bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri 1 ° dendir ve hız sabiti 124 x 10<sup>-3</sup> dk<sup>-1</sup>'dir.



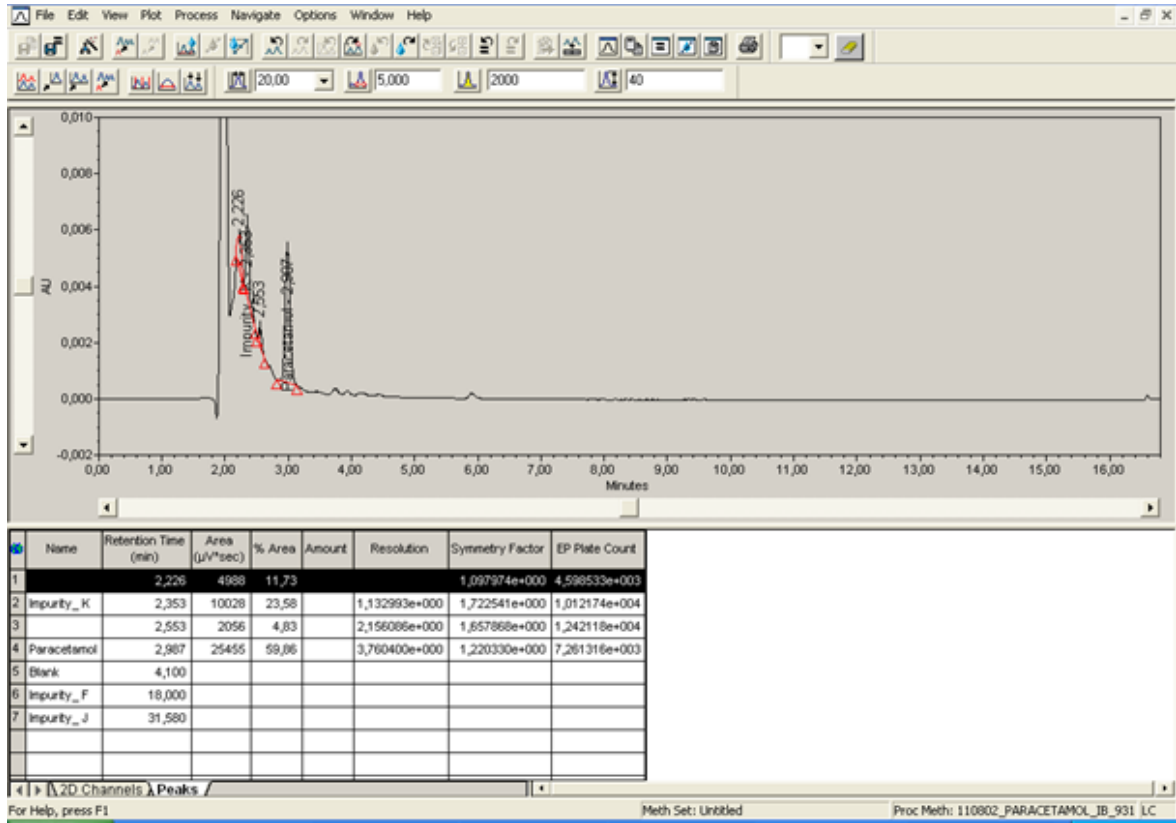


Şekil 4.3.22. UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği



Şekil 4.3.23. UVC bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği

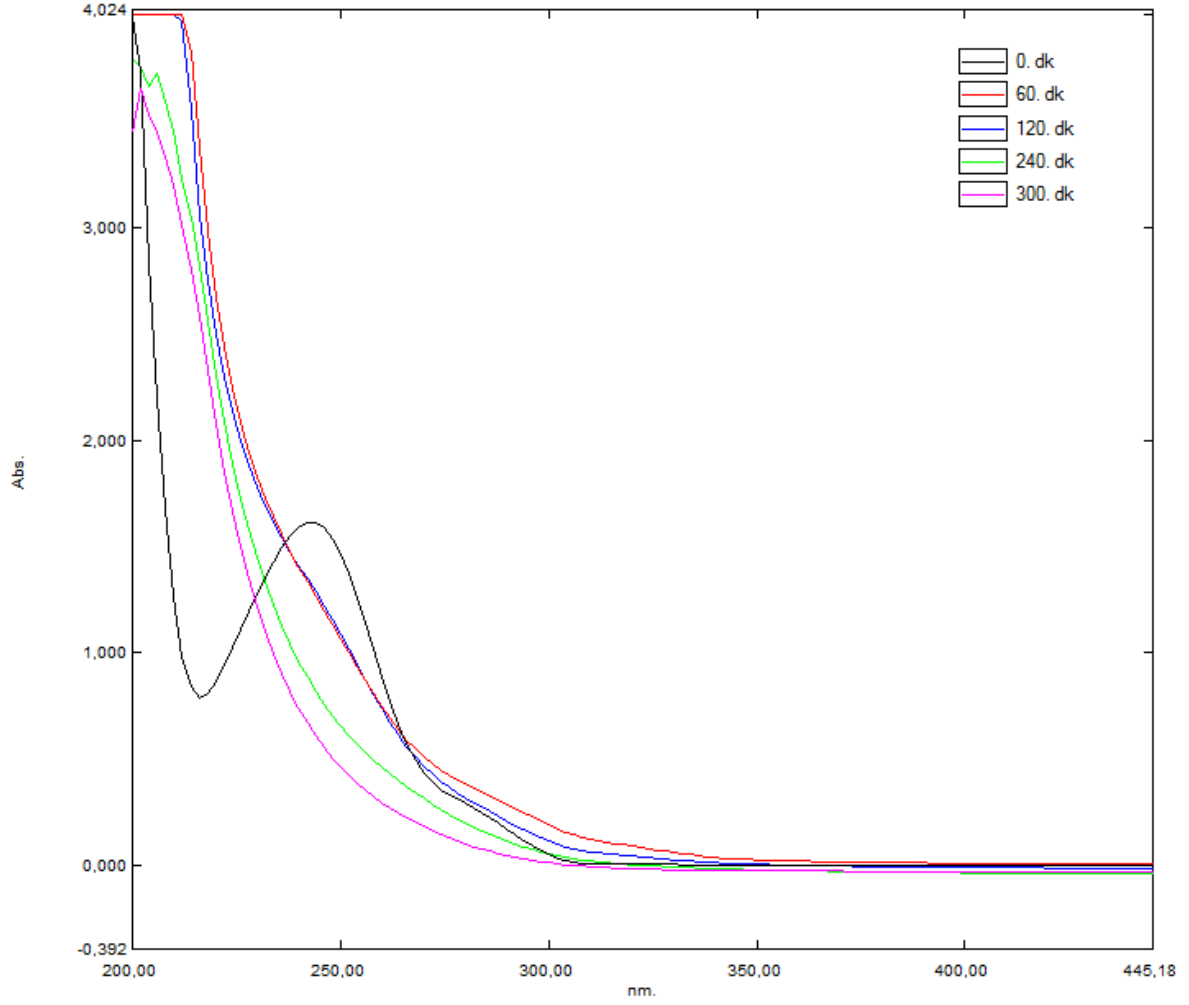
AgBr katkılı TF'in fotolitik ( $H_2O_2$ ) ve fotokatalitik PAM giderimi için yapılan deney süresi 5 dakika daha uzatılarak numune alındı ve HPLC analizi yapıldı. Şekil 4.3.24'te 15 dakika sonunda UVC bölgesinde elektron alıcı eklenecek AgBr katkılı TF ile fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim numunesinin HPLC analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.3.19 ve Şekil 4.3.24'deki PAM değerleri dikkate alınarak sonuç değerlendirildiğinde % 98,23 giderim verimi olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.3.24. UVC bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderimi HPLC analizi

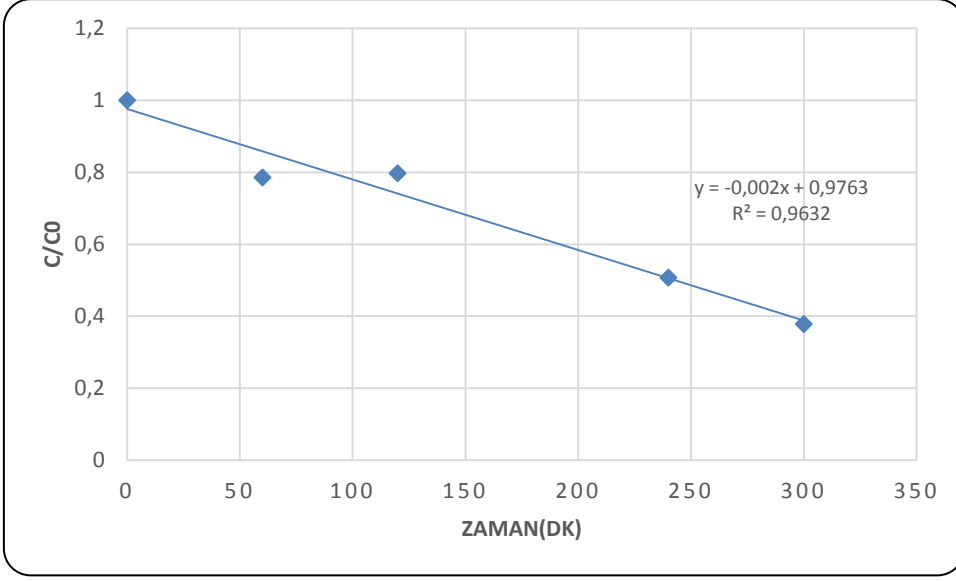
#### 4.4. UV-Visible bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik PAM giderimi kinetikleri

Deneyisel çalışmalarda fotokatalitik ve fotolitik PAM giderim performanslarının ayrı ayrı değerlendirilebilmesi için UV-Visible bölgesinde elektron alıcısı varlığında ve yokluğunda PAM giderimi izlenmiştir. Ayrıca TF ve AgBr katkılı TF'in elektron alıcı ile birlikte giderim performansı incelenmiştir. Ancak TF çalışmalarında görünür bölgede herhangi bir giderim gözlenmemesi sebebiyle yalnızca AgBr katkılı TF'in sonuçları verilmiştir. Şekil 4.4.1'de AgBr katkılı TF ile kaplanmış QTB'de elektron alıcısı eklenmeksizin PAM giderim profili verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV-Visible + AgBr-TF +PAM koşulunda, 5 saatlik deney sürecinde % 62,18 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.

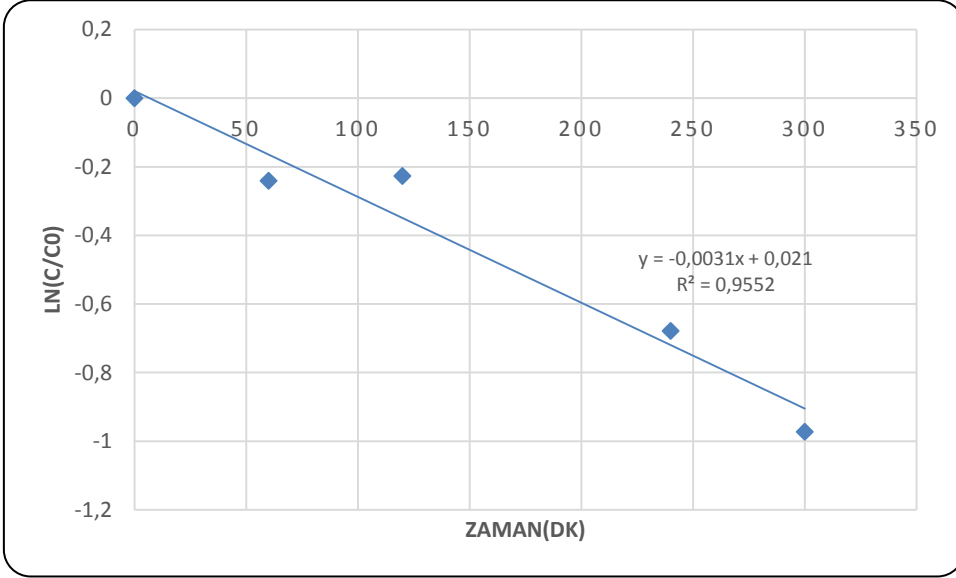


**Şekil 4.4.1.** UV-Visible bölgesinde oluşan fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili

Elektromanyetik spektrumun UV-Visible bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.4.2 ve Şekil 4.4.3’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları için sırasıyla 0,96 ve 0,95 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UV-Visible bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotokatalitik PAM giderim kinetiği  $1^\circ$  ve hız sabiti  $3,1 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ’dir.

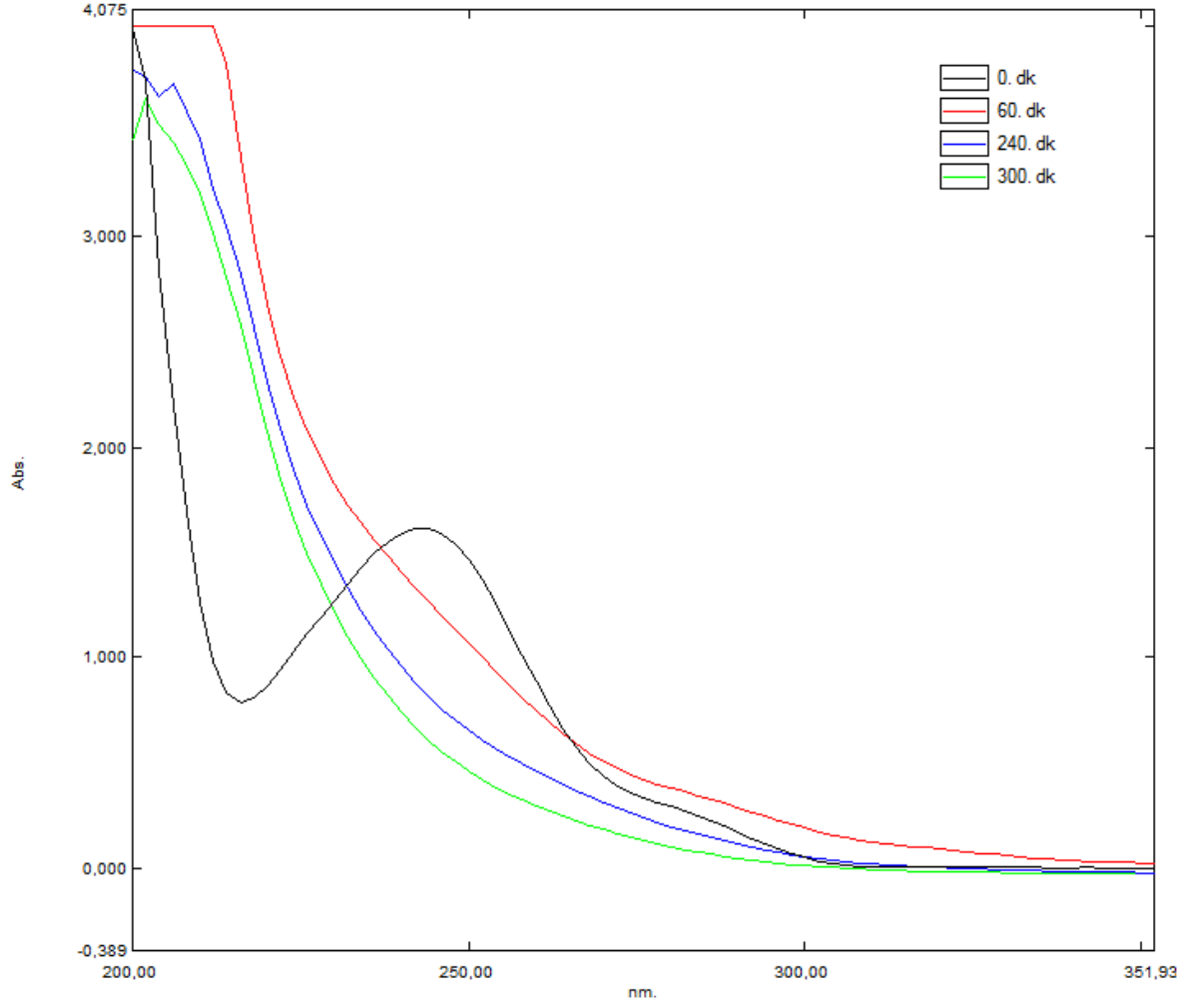


**Şekil 4.4.2.** UV-Visible bölgesinde fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği



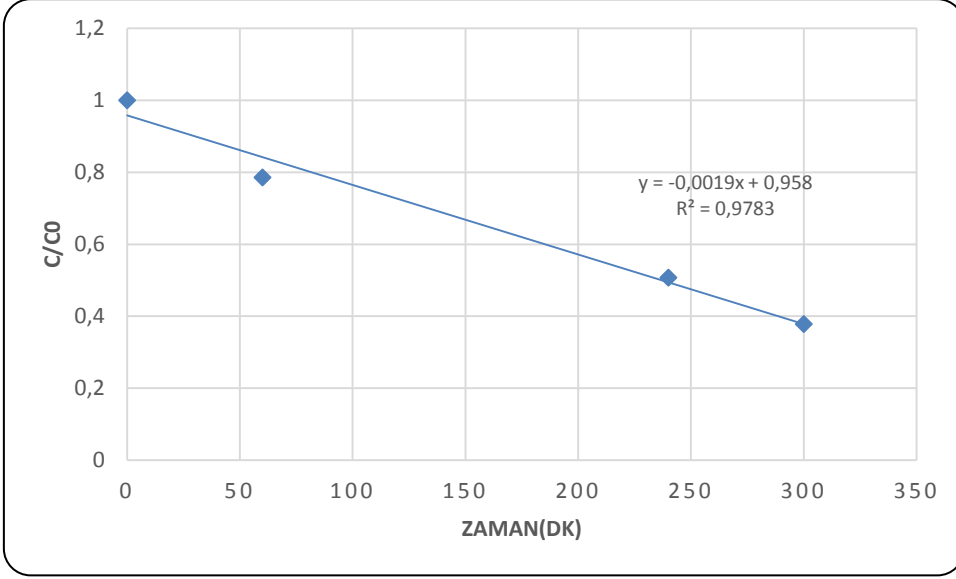
**Şekil 4.4.3.** UV-Visible bölgesinde fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği

UV-Visible ışınlarının PAM moleküllerinin gideriminde AgBr katkılı TF'in fotokatalitik ve fotolitik bozundurmaı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.4'te grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere UV-Visible + AgBr-TF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +PAM koşulunda, 5 saatlik deney sürecinde %71,2 oranında PAM giderimi gerçekleşmiştir.

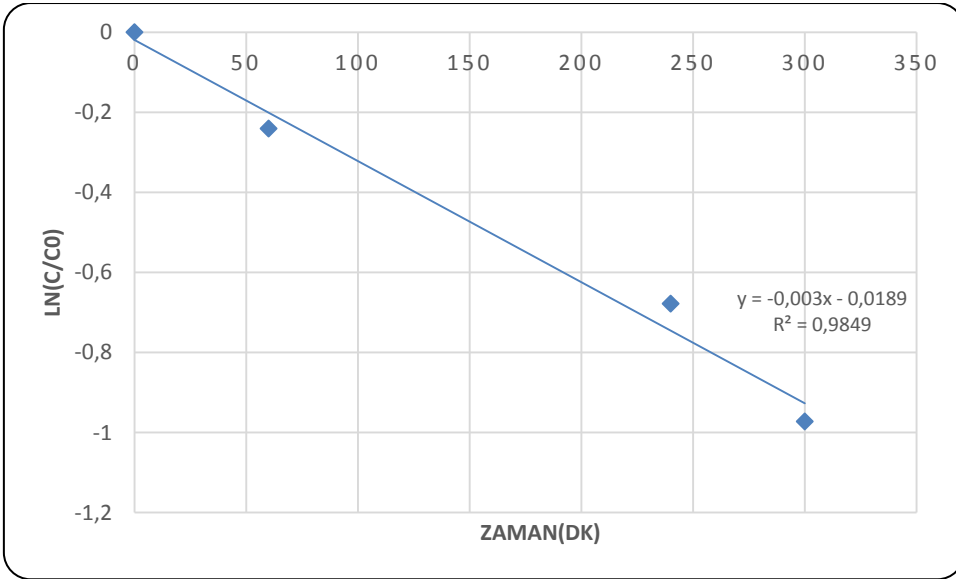


**Şekil 4.4.4.** UV-Visible bölgesinde oluşan fotolitik ve fotokatalitik (AgBr katkılı TF) PAM giderim profili

UV-Visible bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetikleri Şekil 4.4.5 ve Şekil 4.4.6'da grafiksel olarak ifade edilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği üzere giderim kinetikleri  $R^2$  değerleri (korelasyon katsayısı) 0 ve 1 derece reaksiyonları sırasıyla 0,97 ve 0,98 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da açıkça görüleceği üzere UV-Visible bölgesinde gözlenen AgBr katkılı TF için fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim kinetiği 1<sup>o</sup> ve hız sabiti  $3 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ 'dir.



Şekil 4.4.5. UV-Visible bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 0° kinetiği



Şekil 4.4.6. UV-Visible bölgesinde fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderimi 1° kinetiği

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında katkısız TF ve AgBr katkılı TF'in elektron alıcı varlığında ve yokluğunda 2 ppm'lik PAM çözeltisinde giderim performansı incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda fotokatalitik ve fotolitik PAM giderim performanslarının ayrı ayrı değerlendirilebilmesi için UVA, UVB, UVC ve UV-Visible bölgesinde elektron alıcısı varlığında ve yokluğunda PAM giderimi izlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar tablolar halinde özetlenmiştir. UV-Visible dataları herhangi bir giderim gözlenmemesi sebebiyle AgBr katkılı TF'in kullanıldığı test koşulu dışında verilmemiştir.

UV ışınlarının PAM çözeltisinde giderim kinetik dataları Çizelge 5.1'de verilmiştir. UVB ışığında birinci derece reaksiyon kinetiği  $2 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile PAM gideriminin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 5.1.** UV ışınlarının PAM giderim kinetiği

Test Koşulu	Reaksiyon kinetiği	Hız sabiti(k)
UVA+PAM	0	$0,9 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVB+PAM	1	$2 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVC+PAM	1	$1 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$

UV ışınlarının elektron alıcı eklenerek( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) PAM çözeltisinde giderim kinetik dataları Çizelge 5.2'de verilmiştir. UVC ışığında birinci derece reaksiyon kinetiği  $100 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotolitik PAM gideriminin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 5.2.** UV ışınlarının fotolitik PAM giderim kinetiği

Test Koşulu	Reaksiyon kinetiği	Hız sabiti(k)
UVA+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +PAM	1	$7 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVB+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +PAM	1	$55 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVC+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +PAM	1	$100 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$

UV ışınlarının elektron alıcı eklenmeden katkısız TF ile PAM çözeltisinde giderim kinetik dataları Çizelge 5.3'de verilmiştir. UVB ışığında birinci derece reaksiyon kinetiği  $8,4 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotokatalitik PAM giderim hızının en yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 5.3.** UV ışınlarının fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderim kinetiği

Test Koşulu	Reaksiyon kinetiği	Hız sabiti(k)
UVA+TF+PAM	1	$0,8 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVB+TF+PAM	1	$8,4 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVC+TF+PAM	1	$6,9 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$

UV ışınlarının elektron alıcı eklenerek katkısız TF ile PAM çözeltisinde giderim kinetik dataları Çizelge 5.4’de verilmiştir. UVC ışığında birinci derece reaksiyon kinetiği  $126 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim hızının en yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 5.4.** UV ışınlarının fotolitik ve fotokatalitik(katkısız TF) PAM giderim kinetiği

Test Koşulu	Reaksiyon kinetiği	Hız sabiti(k)
UVA+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +TF+PAM	1	$6,8 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVB+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + TF+PAM	1	$62 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVC+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + TF+PAM	1	$126 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$

UV bölgesinde ve görünür bölgede(UV-Visible) elektron alıcı eklenmeden AgBr katkılı TF ile PAM çözeltisinde giderim kinetik dataları Çizelge 5.5’de verilmiştir. UV bölgesi için UVC ışığında birinci derece reaksiyon kinetiği  $9,7 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotokatalitik PAM giderim hızının en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Görünür bölge için UV-Visible ışığında birinci derece reaksiyon kinetiği  $3,1 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotokatalitik PAM giderim hızı olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 5.5.** UV bölgesinde ve görünür bölgede fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderim kinetiği

Test Koşulu	Reaksiyon kinetiği	Hız sabiti(k)
UVA+AgBr-TF+PAM	1	$1,5 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVB+ AgBr-TF +PAM	1	$3,9 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UVC+ AgBr-TF +PAM	1	$9,7 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$
UV-Visible+ AgBr-TF +PAM	1	$3,1 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$

UV bölgesinde ve görünür bölgede(UV-Visible) elektron alıcı eklenerek AgBr katkılı TF ile PAM çözeltisinde giderim kinetik dataları Çizelge 5.6’da verilmiştir. UV bölgesi için UVC ışığında birinci derece reaksiyon kinetiği  $124 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotolitik ve fotokatalitik PAM giderim hızının en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Görünür bölge için UV-Visible ışığında birinci derece reaksiyon kinetiği  $3,0 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$  hız sabiti ile fotolitik ve



fotokatalitik PAM giderim hızı olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 5.6.** UV bölgesinde ve görünür bölgede fotolitik ve fotokatalitik(AgBr katkılı TF) PAM giderim kinetiği

Test Koşulu	Reaksiyon kinetiği	Hız sabiti(k)
UVA+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +AgBr-TF+PAM	1	11,2 x 10 <sup>-3</sup> dk <sup>-1</sup>
UVB+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +AgBr-TF +PAM	1	63 x 10 <sup>-3</sup> dk <sup>-1</sup>
UVC+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + AgBr-TF +PAM	1	124 x 10 <sup>-3</sup> dk <sup>-1</sup>
UV-Visible+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + AgBr-TF +PAM	1	3,0 x 10 <sup>-3</sup> dk <sup>-1</sup>

Foton etkisiyle oluşan  $e_{cb}^{-1} - h_{vb}^{+}$  çiftlerinin yüksek yeniden eşleşme oranları (rekombinasyon oranı), TiO<sub>2</sub> 'nin foto-katalitik verimini olumsuz etkilemektedir. Görünür ışık ile uyarılabilir foto-katalizörlerin hazırlanması önemli bir yaklaşımdır. TiO<sub>2</sub> nin metal dopant ile birlikte kullanımında görülebilir ışık foto-aktivitesi, TiO<sub>2</sub>'nin bant boşluğunda oluşan yeni enerji seviyesi ile açıklanabilmektedir. TiO<sub>2</sub> 'nin metal dopantların kullanımı ile modifikasyonu 3 farklı şekilde yorumlanmaktadır; bant boşluğunun daraltılması(3,2 eV altına düşmesi), eşik enerji seviyeleri ve oksijen boşluklarıdır. AgBr katkısız TF'in titanyumun görünür bölgede 400 nm altında olması sebebiyle PAM çözeltisinde bir bozundurma yapmadığı gözlemlenmiştir. AgBr dopant'ın sisteme eklenmesiyle görünür bölgede 3,1 x 10<sup>-3</sup> dk<sup>-1</sup> hız sabiti ile birinci derece reaksiyon kinetiğine 0.98 korelasyon katsayısı ile uyum sağladığı görülmüştür. AgBr katkılı TF'in elektron alıcı varlığında ve yokluğunda hız sabiti aynı bulunmuştur. Yukarıda anlatılan çalışma bulgularının yanı sıra bu konuda literatürde çok az çalışma bulunduğu da belirlenmiştir. Görünür bölgede alınan giderim verimi sürdürülebilir bir modelin oluşturulması ve saha uygulamaları açısından önem arz etmektedir. İlk yatırım ve elektron alıcı (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanımına gerek olmaması sebebiyle işletme maliyetlerinin azaltılabileceği görülmüştür.

## 6. KAYNAKLAR

- Akyol , (2004) . Boyar Maddeler Ve Tekstil Atıksularının Fotokimyasal Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi , Gebze Y.T.E, İzmit.
- Awwarf, (1998). Effect Of Bicarbonate Alkalinity On Performance Of Advanced Oxidation Processes, Prepared By: Peyton G. R., Bell O. J., Girin E., Lafaivre M. H. And Sanders J., Denver.
- Balkaya, N. Ve Arslan, A., 2004. "Sulu Çözeltilerdeki Pestisitlerin Güneş Işığı Etkisiyle Bozunumu", Ekoloji Dergisi, 14, 53:18-24.
- Benitez, F.J., Heredia, J.B., Acero, J.L., Rubio, F.J. (2000). Contribution Of Freeradicals To Chlorophenols Decomposition By Several Advanced Oxidation processes, Chemosphere, 41, 1271-1277.
- Bıdga, R.J. 1995. Consider Fenton's Chemistry For Wastewater Treatment. Chemical Engineering Progress. 91 (12), 62-66.
- Bremner, David H. "Recent Advances In Organic Synthesis Utilizing Ultrasound." Ultrasonics Sonochemistry 1.2 (1994): S119-S124.
- Bound, J., Voulvoulis, N., 2004. Pharmaceuticals In The Aquatic Environment: A Comparison Of Risk Assessment Strategies. Chemosphere 56, 1143-1155.
- Crittenden, J. C., Zhang, Y., Hand, D. W., Perram, D. L., Marchand, E. G., (1996). Solar Detoxification Of Fuel Contaminated Groundwater Using Fixed-Bed Photocatalysts. Water Environ. Res., 68 (3), 270-278.
- Çatalkaya, E.Ç., Bali, U. Ve Şengül, F. 2004. Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması Ve Mineralizasyonu. Su Kirlenmesi Ve Kontrolü Dergisi. (3), 31-41.
- Daughton, C.G. And Jones-Lepp, T.L., Eds., (2002). Pharmaceuticals And Personal Care Products In The Environmental, Scientific And Regulatory Issues, Us Environmental Protection Agency.
- Devıprıya S. And Yesodharan S., 2004. "Photocatalytic Degradation Of Pesticide Contaminants In Water" Solar Energy Materials And Solar Cells 86/3: 309-348

- Brillas E., I. Sires, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, Mineralization Of Paracetamol In Aqueous Medium By Anodic Oxidation With A Boron-Doped Diamond Electrode, *Chemosphere* 58 (2005) 399–406.
- Echigo, S., Yamada, H., Matsui, S., Kawanishi, S., Shishida, K., (1996). Comparison Between O<sub>3</sub>/Vuv, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Vuv And O<sub>3</sub> Processes For The Decomposition Of Organophosphoric Acid Triesters. *Water Sci. Technol.*, 34, 81-88.
- Freese, S.D., Nozaic, D., Pryor, M.J., Trollip, D.L., Smith, R.A., (1999). Comparison Of Ozone And Hydrogen Peroxide Ozone For The Treatment Of Eutrophic Water. *Water Sci. Technol.*, 39 (10–11), 325-333.
- Fung, P.C., Sin, K.M., Tsui, S.M., (2000). Decolorization And Degradation Kinetics Of Reactive Dye Wastewater By A Uv/Ultrasonic Peroxide System, *J.Soc.Dyes Colorist.*, 116, 170-173.
- Garrison Aw, Pope Jd, Allen Fr (1976) Gc/Ms Analysis Of Organic Compounds In Domestic Wastewaters. In: Keith Ch(Eds.) Identification And Analysis Of Organic Pollutants In Water, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 517-566.
- Gogate, P.R., Mujumdar, S., Pandit, A.B., (2002). A Sonophotochemical Reactor For The Removal Of Formic Acid From Wastewater. *Ind.Eng.Chem. Res.*, 41 (14), 3370-3378.
- Glaze, W.H. (1990) Group Report: "What Is The Composition Of Organic Acids In Aquatic Systems And How Are They Characterized?", In: *Organic Acids In Aquatic Ecosystems*, Eds., Perdue, E.M. And Gjessing, E.T. 75-95, John Wiley & Sons, New York.
- Gogate, P. R. And Pandit, A. B. (2004a) A Review Of Imperative Technologies For Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies At Ambient Conditions, *Advances In Environmental Research*, 8, 501-551.
- Gogate, P. R. And Pandit, A. B. (2004b) A Review Of Imperative Technologies For Wastewater Treatment II: Hybrid Methods, *Advances In Environmental Research*, 8, 553-597.
- Haag. W. R. , Yao, C. C. D., "Rate Constants For Reaction Of Hydroxyl Radicals With Several Drinking Water Contaminants", *Environ. Sci. Technol.* 26, 26, 1005-1013, 1992.
- Heberer T. 2002, Occurrence, Fate, And Removal Of Pharmaceutical Residues In The

- Aquatic Environment: A Review Of Recent Research Data. *Toxicol. Lett.* 131 (1/2), 5–17.
- Hoigne, J., Bader, H., (1976). The Role Of Hydroxyl Radical Reactions In Ozonation Processes in Aqueous Solution *Water Res.*, 10, 377-386.
- Sires I., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Cabot P.I., Centellas F., Arias C., Brillas E.,  
Electrochemical Degradation Of Paracetamol From Water By Catalytic Action Of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, And Uva Light On Electrogenated Hydrogen Peroxide, *J. Electrochem. Soc.* 153 (1) (2006) D1–D9
- Kummerer, K., 2008. *Pharmaceuticals In The Environment – Sources, Fate, Effects And Risks*, Third Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Leung, W. S., Watts, R. J., Miller, G. C., "Degradation Of Perchloroethylene By Fenton 'S Reagent: Speciation On Pathway", *J. Environ. Qual.*, 21, 377-381, 1992.
- L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray, Degradation Of Paracetamol In Aqueous Solutions By TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, *Water Res.* 42 (2008) 3480–3488.
- Legrini, O., Oliveros, E. And Braun, A. M. (1993) Photochemical Processes For Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Martinez, N.S.S, Fernandez, J.F., Segura, X.F. And Ferrer, A.S. 2003. Pre-Oxidation Of An Extremely Polluted Industrial Wastewater By The Fenton's Reagent, *Journal Of Hazardous Materials B101*. 315-322.
- Mehos, M.S., Turchi, C.S., 1993. Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification On Tce-Contaminated Groundwater, *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199.
- Pera-Titus, M., Molina, V., Banos, M. A., Gimenez, J., Esplugas, S., (2004). Degradation Of Chlorophenols By Means Of Advanced Oxidation Processes: A General Review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 47, 219-256.
- Prairie, M. R., Evans, L. R., Strange, B. M., Martinez, S. L., (1993). An Investigation Of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis For The Treatment Of Water Contaminated With Metals And Organic chemicals. *Environ.Sci. Technol.*, 27, 1776-1782.
- Poyatos, J.M., Munio, M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria, E., Osorio, F., (2009).

- Advanced Oxidation Processes For Wastewater Treatment: State Of The Art. Water Air Soil Pollut., in Press.
- Pozzo, R. L., Baltanas, M. A., & Cassano, A. E. (1997). Supported Titanium Oxide As Photocatalyst In Water Decontamination: State Of The Art. *Catalysis Today*, 39(3), 219-231.
- Rajenshwar, K., "Photochemical Strategies For Abating Environmental Pollution", *Chemistry&Industry*, 454-458, 1996.
- Roefler, P., Synder, S., Zegers, R.E., Rexing, D.J., And Fronk, J.L., (2000). Endocrine-Disrupting Chemicals In A Source Water, *Journal Of Awwa*, 92(8), 52-58.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Second Ed. Wiley-Interscience. Isbn 0-471-35750-2 New Jersey.
- Sun, Y., Pignatello, J. J., "Photochemical Reactions Involved In The Total Mineralization Of 2,4-D By Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Uv", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2, 304-310, 1993.
- Suslick, K. S. Choe, S. B., Cichowlas, A. A., & Grinstaff, M. W. (1991). Sonochemical Synthesis Of Amorphous Iron. *Nature*, 353(6343), 414-416.
- Sjogren, J. C., (1995). Inactivation Of Phage Ms-2 By Titanium Dioxide Photocatalysis, Ph.D.Dissertation, Department Of Chemical And Environmental Engineering, University Of Arizona, Tucson.
- Tunçal, T. , Uslu O.(2015). Industrial Sludge Remediation With Photonic Treatment Using TiO<sub>2</sub> Nano-Composite Thin Films: Persistent Organic Pollutant Removal From Sludge Matrix. *Journal Of Environmental Management* 149 (2015) 37-45
- U.S. Environmental Protection Agency (Usepa), (1998). Endocrine Disrupter Screening And Testing Advisory Committee (Edstac) Final Report.
- Weavers, L.K., Ling, F.H., Hoffmann, M.R., (1998). Aromatic Compound Degradation In Water Using A Combination Of Sonolysis And Ozonolysis. *Environ.Sci.T Echnol.*, 32, 2727-2733.
- Weavers, L.K., Malmstadt, N., Hoffmann, M.R. (2000). Kinetics And Mechanism Of Pentachlorophenol Degradation Bysonication, Ozonation And Sonolytic Ozonation.

Environ.Sci. Technol.,34 (7), 1280-1285.

Yang, L., Yu, L. E., & Ray, M. B. (2008). Degradation Of Paracetamol In Aqueous Solutions By  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis. Water Research,42(13), 3480-3488.)

Zhou, H. And Smith, D. W. (2002) Advanced Technologies In Water And Wastewater Treatment, J. Environ. Eng. Sci., 1, 247-264.

Hashimoto K. , Hiroshi Irie And Akira Fujishima, “ $\text{TiO}_2$  Photocatalysis: A Historical Overview And Future Prospects”, Japanese Journal Of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, 2005, Pp. 8269–8285

Velmurugan R. , Bojja Sreedhar And Meenakshisundaram Swaminathan, “Nanostructured Agbr Loaded  $\text{TiO}_2$  : An Efficient Sunlight Active Photocatalyst For Degradation Of Reactive Red 120”, Chemistry Central Journal 2011, 5:46

## **ÖZGEÇMİŞ**

1985 yılında Adana’da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Adana’da tamamladıktan sonra 2004-2010 eğitim-öğretim yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde Lisans eğitimine başladı. 2010 yılında Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2012 yılında Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Lisans eğitimini tamamladıktan sonra iş hayatına katılmış ve şuan Jotun Boya San. ve Tic. A.Ş.’ de AR-GE Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.