

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

**AKTİF KARBON DESTEKLİ FOTOKATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ
VE ONLARIN FOTOKATALİTİK UYGULAMALARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

**Cihan ZÖRER
(163102005)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

**TEMMUZ-2019
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Cihan ZÖRER tarafından hazırlanan “Aktif Karbon Destekli Fotokatalizörlerin Sentezlenmesi ve Onların Fotokatalitik Uygulamalarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 22/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE

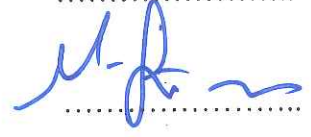
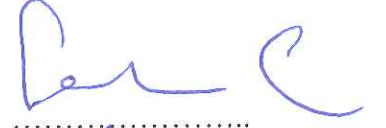
Danışman

Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi BAP tarafından 2019-SİÜFEB-005 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.


İmza
CİHAN ZÖRER

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGE LİSTELERİ.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1. Boyar Maddeler.....	3
2.1.1. Boyalar ve boyar maddelerin özellikleri.....	3
2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	3
2.1.2.1. Bazik boyar maddeleri.....	3
2.1.2.2. Asit boyar maddeler.....	3
2.1.2.3. Direkt boyar maddeler	3
2.1.2.4. Dispers boyar maddeler	4
2.1.2.5. Reaktif boyar maddeler.....	4
2.1.2.6. Kimyasal yapılarına.....	4
2.1.2.7. Suda çözünen boyar maddeler.....	4
a) Anyonik suda çözünen boyar maddeler.....	5
b) Katyonik suda çözünen boyar maddeler.....	5
c) Zwitter iyon karakterli boyar maddeler	5
2.1.2.8. Suda çözünmeyen boyar maddeler	5
a) Substratta çözünen boyar maddeler	5
b) Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler.....	5
c) Pigmentler.....	5
d) Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler	5
e) Polikondenzasyon boyar maddeler	6
f) Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler.....	6
2.2. Boyar Madde Arıtma Yöntemleri	6
2.2.1. Fiziksel arıtma yöntemleri	6
2.2.1.1. Mebran filtrasyon.....	6
2.2.1.2. Adsorpsiyon.....	7
2.2.2. Biyolojik arıtma yöntemleri	7

2.2.3. Kimyasal arıtma yöntemleri.....	8
2.2.3.1. Oksidasyon.....	8
2.2.3.2. Koagülasyon-Flokülasyon.....	9
2.2.3.3. Elektrokoagülasyon.....	9
2.3. Fotokatalizörlerde Kuramsal Temeller	10
2.3.1. Fotokatalizör	11
2.4. Katıların Sınıflandırılması	11
2.4.1. Yarı İletken fotokatalizörler ve bant teorisi.....	12
2.4.1.1. Katkısız yarı iletkenler (öz yarı iletkenler).....	16
2.4.1.2. Katkılı yarı iletkenler.....	17
a) n-tipi yarı iletkenler.....	17
b) p-tipi yarı iletkenler	18
2.4.2. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler.....	19
2.5. Metilen Mavisi	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.2. Yöntem	21
3.2.1. Aktif karbon destekli katalizörlerin sentezlenmesi.....	21
3.2.1.1. Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör sentezlenmesi.....	21
3.2.2. Fotokatalitik çalışmalar.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23
4.1. Metilen Mavisi Fotokatalitik Bozunması.....	23
4.1.1. Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörü	24
4.1.1.1. Aktif karbon/ZnS oranı	24
4.1.1.2. Katalizör miktarı etkisi	24
4.1.1.3. Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi.....	25
4.1.1.4. Metilen mavisi bozunma kinetiği	26
4.1.2. Aktif karbon destekli CdS fotokatalizörü	28
4.1.2.1. Aktif karbon/CdS oranı.....	28
4.1.2.2. Katalizör miktarı etkisi	29
4.1.2.3. Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi.....	30
4.1.2.4. Metilen mavisi bozunma kinetiği	31
4.1.3. Aktif karbon destekli Fe doplanmış ZnS fotokatalizörü.....	32
4.1.3.1. Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizöre Fe miktarı etkisi	32
4.1.3.2. Katalizör miktarı etkisi	33
4.1.3.3. Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi.....	34
4.1.3.4. Metilen mavisi bozunma kinetiği	35
4.1.4. Aktif karbon destekli Fe doplanmış CdS fotokatalizörü.....	37
4.1.4.1. Aktif karbon destekli CdS fotokatalizöre Fe miktarı etkisi	37
4.1.4.2. Katalizör miktarı etkisi	38
4.1.4.3. Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi.....	38

4.1.4.4. Metilen mavisi bozunma kinetiği	39
4.2. Karakterizasyon	41
5. SONUÇ	52
6. KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	57



TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri	20
Tablo 3.1. Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar	21
Tablo 4.1. Aktif karbonun çeşitli düzlemleri için d-boşluk değerleri	41



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması. ...	10
Şekil 2.2. Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması	12
Şekil 2.3. Yarı iletken bir maddenin band yapısı yapısı	13
Şekil 2.4. Yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar.....	15
Şekil 2.5. Bazı yarı iletkenlerin yasak bant aralığı enerjileri.....	16
Şekil 2.6. Katkısız yarı iletkenlerde farklı sıcaklıklarda enerji bant diyagramı a) $T=0$ K b) $T>0$ K.....	17
Şekil 2.7. a)n-tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu b) n-tipi için safsızlık enerji düzeyi.....	18
Şekil 2.8. a) p tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu b) p tipi için safsızlık enerji düzeyi.....	19
Şekil 2.9. Metilen mavisi molekülünün açık formülü	20
Şekil 4.1. Farklı yöntemlerle sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik etkisi grafiği	23
Şekil 4.2. Farklı aktif karbon /ZnS oranının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği	24
Şekil 4.3. Aktif karbon destekli ZnS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği	25
Şekil 4.4. Aktif karbon destekli ZnS katalizörünün metilen mavisi konsantrasyonunun metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.....	26
Şekil 4.5. Aktif karbon destekli ZnS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği A-) birinci derece kinetik model; B-) ikinci derece kinetik model.....	28
Şekil 4.6. Farklı aktif karbon/CdS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği	29
Şekil 4.7. Aktif karbon destekli CdS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği	30
Şekil 4.8. Aktif karbon destekli CdS katalizörünün metilen mavisi konsantrasyonunun metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.....	31
Şekil 4.9. Aktif karbon destekli CdS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği A-) birinci derece kinetik model; B-) ikinci derece kinetik model.....	32
Şekil 4.10. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği	33
Şekil 4.11. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.....	34
Şekil 4.12. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizörünün metilen mavisi konsantrasyonunun metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.....	35
Şekil 4.13. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği A-) birinci derece kinetik model; B-) ikinci derece kinetik model.....	36
Şekil 4.14. Aktif destekli Fe doplanmış CdS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği	37
Şekil 4.15. Aktif destekli Fe doplanmış CdS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.....	38

Şekil 4.16. Aktif destekli Fe doplanmış CdS katalizörünün metilen mavisi konsantrasyonunun metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.....	39
Şekil 4.17. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği A-) birinci derece kinetik model; B-) ikinci derece kinetik model.....	40
Şekil 4.18. Aktif karbon için elde edilen XRD kırınım desenleri.	41
Şekil 4.19. CdS/Aktif karbon örneğine ait XRD kırınım desenleri.....	42
Şekil 4.20. CdS/Aktif karbon ve Fe:CdS/ Aktif karbon örneğine ait XRD kırınım desenleri.	43
Şekil 4.21. ZnS/Aktif karbon örneğine ait XRD kırınım desenleri.	43
Şekil 4.22. Aktif karbon için kaydedilen SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.23. CdS/Aktif karbon örneği için kaydedilen SEM görüntüsü.	45
Şekil 4.24. Fe:CdS/Aktif karbon örneği için kaydedilen SEM görüntüsü.	46
Şekil 4.25. ZnS/Aktif karbon örneği için kaydedilen SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.26. Fe:CdS/ Aktif karbon örneği için kaydedilen SEM görüntüsü.	48
Şekil 4.27. Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.	49
Şekil 4.28. CdS/Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.	49
Şekil 4.29. Fe:CdS/Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.	50
Şekil 4.30. ZnS/Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.	50
Şekil 4.31. Fe:ZnS/Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.	51

KISALTMALAR VE SİMGE LİSTELERİ

Kısaltmalar	Açıklamalar
CdZnS	: Kadminyum Çinko Sülfür
Fe:ZnS	: Demir doplanmış Çinko Sülfür
Fe:CdS	: Demir doplanmış Kadminyum Sülfür
°C - °K	: Sıcaklık Birimleri (Santigrat ve Kelvin)
CdZnFeS	: Kadminyum Çinko Sülfür-Demir Katkılı
C₀	: Başlangıç Konsantrasyonu [mg/L]
C_t	: t Zamanındaki Konsantrasyonu [mg/L]
dk	: Dakika
e⁻	: Elektron
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Ray
e⁻IB	: Yarı İletkenin İletkenlik Bandında Meydana Gelen Yükler
E_g	: Band Aralığı (eV)
eV	: Elektronvolt (1.6 x 10 ⁻¹⁹ J)
Fe₂O₃	: Demir III Oksit
g	: Gram
Ga	: Galyum
Ge	: Germanyum
h⁺	: Hol
h_v	: Foton Enerjisi (eV)
k	: 1. Derece Hız Sabiti (s ⁻¹ , dk ⁻¹)
k₁	: Adsorpsiyon Katsayısı (Lmg ⁻¹)
k₂	: Kinetik Hız Sabiti (mgL ⁻¹ dk ⁻¹)
L	: Litre
M	: Molarite
mg	: Miligram
MM	: Metilen Mavisi
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol (Molaritenin Binde Biri)
nm	: Nanometre
OH⁻	: Hidroksil İyonu
OH•	: Hidroksil Radikali
pH	: Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
ppm	: Litrede Bulunan Miligram Hacim Birimi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	: Silisyum
t	: Zaman (Herhangi Bir An)
T	: Sıcaklık
UV	: Ultraviyole Bölge (Mor ve Ötesi Işık)
q	: Adsorpsiyon Madde Miktarı
XRD	: X-Işınları Difraktometresi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKTİF KARBON DESTEKLİ FOTOKATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ VE ONLARIN FOTOKATALİTİK UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

CİHAN ZÖRER

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

2019, 69 Sayfa

Artan teknoloji ve nüfus ile birlikte su kirliliği de artmaktadır. Su kirliliğinde daha çok ağır metal ve boyar madde neden olmaktadır. Sudan boyar madde gidermesi adsorpsiyon ve fotokatalitik gibi yöntemler kullanılmaktadır. Fotokatalitik yöntem hızlı uygulanabilirliği düşük maliyetli avantajından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Boyarmaddelerin fotokatalitik bozundurulmasında yarı iletkenler kullanılmaktadır. Son zamanlardaki bilimsel çalışmalarda yarı iletkenler bir destek malzemeye tutturularak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanılmak üzere aktif karbon destekli ZnS, aktif karbon destekli CdS, aktif karbon destekli Fe doplanmış ZnS ve aktif karbon destekli Fe doplanmış CdS katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve BET cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma çalışmaları UV-C lambası varlığında gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma deneylerinde aktif karbon/metal oranı, boyar madde başlangıç konsantrasyonu, katalizör miktarı ve zaman parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Her bir katalizör için metilen mavisinin bozundurma kinetiği belirlenmiştir. Bütün katalizör için metilen mavisinin fotokatalitik bozundurmasının birinci dereceden olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizör, Çinko Sülfür, Kadmiyum Sülfür, Katkılı Katalizör, Metilen Mavisi

ABSTRACT

MS THESIS

**SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON SUPPORTED PHOTOCATALYSTS
AND THEIR PHOTOCATALYTIC**

CIHAN ZÖRER

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science
Department of Chemical Engineering**

Supervisor: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

2019, 69 Pages

Water pollution increases with increasing technology and population. Water pollution is mostly caused by heavy metals and dyes. Adsorption and photocatalytic methods are used to remove dyestuff from water. The photocatalytic method is more preferred because it has advantages such as rapid applicability and low cost. Semiconductors are used for photocatalytic degradation of dyes. In recent scientific studies, supported semiconductor materials are often used

In this study, activated carbon supported ZnS, activated carbon supported CdS, activated carbon supported Fe doped ZnS and activated carbon supported Fe doped CdS catalysts were synthesized for photocatalytic degradation of methylene blue. Characterization of synthesized catalysts was carried out with SEM, EDX, XRD and BET devices. The photocatalytic degradation of methylene blue was carried out in the presence of UV-C lamp. In the photocatalytic degradation of methylene blue experiments, the effect of different parameters such as active carbon / metal ratio, dyestuff initial concentration, catalyst amount and time were investigated. The degradation kinetics of methylene blue were determined for each catalyst. The kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue for the whole catalyst was found to be first order.

Keywords: Photocatalysis,,Zinc Sulfate, Cadmium Sulfur, Additive Catalyst, Methylene Blue.

1. GİRİŞ

Çeşitli sanayi işletmelerinin (boya, tekstil vs.) sebebiyet verdiği kirlilikler, doğal yaşamın sürekli kirlenmesine neden olurken, yeni teknolojik gelişmelerle beraber canlıların yaşadığı ortamın temiz olması sağlanmıştır. Burada işletme atıklarından kaynaklanan zararlı boyar maddeler yeni arıtım yöntemleri sayesinde temizlenebilir hale getirilmiştir. Bu atıkların içerisinde yer alan ağır metaller ve organik maddeler kanserojen özelliktedir ve büyük bir tehlike arz etmektedirler. Endüstriyel atıklarda büyük bir yer kaplayan boyar maddelerin giderilmesinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu arıtma yöntemleri bazen yüksek maliyete ve bazen işletmede bir takım sıkıntılara sebep olduğu için etkili bir yöntem değildir. Burada çoğu prosesin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Bu sebeple alternatif çözüm yolları aranmış ve bu konu üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır.

Atık sularındaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biri “adsorpsiyon” olup, adsorban olarak da “aktif karbon” kullanılmaktadır. Aktif karbon değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Uygun bir sentez yönteminin uygulanması ile bazı endüstriyel katı atıklar hammadde olarak kullanıldığında, son derece kullanışlı maddelere dönüştürülebilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ve aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen, önemli sayılabilecek dezavantajlara da sahiptirler. Öncelikle, aktif karbon sentez yöntemi ucuz olmamakla birlikte, seçimli adsorpsiyon özelliğine de sahip değildir. Ayrıca, adsorpsiyon yöntemi ile canlı hayatını tehdit eden kirlilikler tamamen yok edilemediği gibi, kirlilikler sadece yer değiştirerek “ikincil alanda yeni bir kirlilik” oluşturulmaktadır. Bu da kirliliğin başka bir ortamda canlı hayatını tehdit edeceği anlamına gelmektedir. Fakat her şeye rağmen, adsorpsiyon yönteminin yine de önemli olduğunu belirtmekte fayda vardır, çünkü adsorbanların rejenerasyon işlemleri sonucunda, adsorpladıkları maddeler yüzeyden alınarak endüstride tekrar kullanım fırsatı yaratılabilmektedir. Böyle bir durumda da adsorban zamanla, adsorpsiyon özelliğini kaybedebilmekte ve maliyetin artmasına sebep olabilmektedir. Bu ve benzeri nedenlerden dolayı, yukarıda da belirtildiği gibi, bu konuda en etkin alternatif yöntemlerin belirlenerek yeni malzemelerin sentez edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

Özellikle tekstil işletmelerinin ülkemizde ithalat ve ihracatının yanı sıra doğal kaynakların yoğun olarak kullanılmasından kaynaklı çevresel kirliliklere neden olduğu

görünmektedir. Bundan dolayı yetkili makamlar bu işletmelerden kaynaklanan kirliliklerle ilgili çeşitli yönetmelikler çıkarmaktadırlar ve yeni yönetmeliklerle bu işin üzerine düşülmelidir. Aksi takdirde ekosistemde aşırı bir şekilde bozulmalar meydana gelecek ve doğal yaşam zarar görecektir.



2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. Boyar Maddeler

2.1.1. Boyalar ve boyar maddelerin özellikleri

Boyama, maddelerin yüzeylerinin son görünümün oluşması için renkli hale getirilmesi işlemidir. Boyalar genellikle inorganik yapıdadır. Bir bağlayıcı yardımıyla karışmış ancak çözünmemiş karışımlardır. Boyar madde, ışıkla etkileşerek renk izlenimi verebilme yeteneğine sahip bir konjuge sistem içeren bir moleküldür. (Lindström ve ark., 2003). Boyar maddeler, genellikle cismin yüzeyi ile fizikokimyasal veya kimyasal bir etkileşmeye girerek birleşmişlerdir. Toplumda bu iki terim (boya ile boyar madde) birbirinin yerine kullanılmaktadır. Ama bu yanlıştır, aynı şey değildirler.

2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler

- Boyama özelliklerine
- Kimyasal yapılarına
- Çözünürlük özelliklerine

göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

2.1.2.1. Bazik boyar maddeleri

Bazik boyar maddeler organik bazların hidroklorürleri şeklindedirler. Renkli kısmında katyonik grup barındırır. Elyaf ile boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde pozitif yüklüdür. Burada boyar madde ile elyafın grupları tuz oluşturur (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.1.2.2. Asit boyar maddeler

Asit boyar maddeler sulu ortamda çözünür hale getirilmiş boyalardır. Yapısında OH^- , SO_3H^- , COOH^- gibi oksokrom fonksiyonel grupları barındırır. Bu boyalar Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , NH_4^+ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerde kullanılırlar (Rys ve Zollinger, 1972). Yapı bakılınca asit ve direkt boyar maddeler arasında kesin bir sınır yoktur.

2.1.2.3. Direkt boyar maddeler

Genellikle sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renk veren kısmı anyonik yapıdadır. Sulu ortamda çözünebilir (Başer ve İnanıcı, 1990). Direkt boyar

maddelerin boyama işlemlerini basittir ve ucuzdur. Kâğıt, deri, naylon ve elyafın boyanmasında kullanılırlar.

2.1.2.4. Dispers boyar maddeler

Amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Suda çözünürlükleri zayıftır, eser miktarda çözünürler. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından boyanacak madde üzerine difüzyonla çekilirler. Boyama, boyar maddenin boyanacak madde içerisinde çözünmesiyle olur (Başer ve İnancı, 1990).

2.1.2.5. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar maddedir. Molekül yapısı basit ve küçüktür bu yüzden difüzyon hızları yüksektir. Çabuk işlemi çabuk biter. Suda kolay çözünürler. En fazla selülozik liflerde kullanılırlar (Başer ve İnancı, 1990).

2.1.2.6. Kimyasal yapılarına

Boyar maddeleri kimyasal özelliklerine göre sınıflandırmak kolaydır ve aynı zamanda daha kullanışlıdır. Bu sınıflandırma yönteminde molekülün renk verici kısmı esas alınır. Böylece boyar maddenin grubu kolayca belirlenip özelliği anlaşılabilir. Bunlar kimyasal yapılarına göre

- Azo Boyar Maddeleri
- Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeleri
- Polimetin Boyar Maddeleri
- Arilmetin Boyar Maddeleri
- Aza [18] Annulen Boyar Maddeleri
- Karbonil Boyar Maddeleri
- Kükürt Boyar Maddeleri

grupları olmak üzere 7 gruba ayrılırlar (Vandevivere ve ark., 1998).

2.1.2.7. Suda çözünen boyar maddeler

Boyar maddeler en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Suda çözünebilir boyar maddeler tuz oluşturabilen grubun karakterine göre anyonik suda çözünen boyar maddeler, katyonik suda çözünen boyar maddeler ve zwitter iyon karakterli boyarmaddeler üçe ayrılmaktadır (Erkut, 2008).

a) Anyonik suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik (-SO₃) kısmen de karboksilik (-COO⁻) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler. Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelmektedir. Asit ve direkt boyar maddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik suda çözünen boyar maddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH)₂ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

c) Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Molekülünde hem bazik hem asidik gruplar bulunmaktadır. Bunlar bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış göstermektedirler.

2.1.2.8. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Suda çözünmeyen boyar maddeler; pigmentler, substratta çözünen, organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan, polikondensasyon, elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler olarak gruplandırılabilir (Fakı, 2007).

a) Substratta çözünen boyar maddeler

Su içerisinde çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girmektedir.

b) Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Bu boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünebilmektedirler. Solvent boyarmaddeler de denilir. Vaks, matbaa mürekkebi ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar.

c) Pigmentler

Boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadırlar.

d) Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Elyafa uygulayabilmek için indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirilir. Elyafa uygulandıktan sonra tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler.

e) **Polikondenzasyon boyar maddeler**

Elyaf üzerine uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadırlar.

f) **Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler**

Kimyasal bir reaksiyonla iki ayrı bileşenden elyaf içinde oluşturulan boyar maddelerdir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyoninler bu sınıfa girmektedir.

2.2. Boyar Madde Arıtma Yöntemleri

Dünya nüfus artışının hızla artmasından dolayı gelişen ve genişleyen sanayileşme sonucunda dünya su kaynakları hızla azalmaktadır. Çevre kirliliğine en fazla boyar maddeler sebebiyet vermektedir. Çünkü boyama işlemi sonrasında kalan renkli maddeler akarsulara ve denizlere atık olarak bırakılıp çevreyi kirletmektedir. Sulara verilen boyar maddeler ortamdaki ışık geçirgenliğini azaltır bundan dolayı fotosentetik aktivite olumsuz etkilenir, suda yaşayan canlılar zarar görür. Kirli sulardan doğal su kaynaklarına geçen renkler güneş ışığını filtreler bu da besin zincirinde kırılmalara neden olur (Al-Degs ve ark., 2000). Bu sebepten dolayı doğal kaynaklardan boyar maddelerin giderilmesi dünyamız açısından ehem arz etmektedir. Bunların giderilmesi kimyasal yapıları ve sentetik olmalarından dolayı arıtılması işlemi zor ve maliyetlidir. Boyaların giderilmesi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üçe ayrılır.

2.2.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Fiziksel arıtma yöntemleri

- Membran Filtrasyon
- Adsorpsiyon

olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.1.1. Mebran filtrasyon

Fiziksel arıtma yöntemlerinden biri de membran filtrasyonudur. Kirli suyun membrandan temizlenebilmesi için dışardan bir kuvvet gereklidir (Lopez ve ark., 2002). Çözelti içindeki maddeler dışardan bir kuvvet ile membran yüzeyine itilir. Bu maddelerin bazıları membrandan geçerken diğerleri çözelti içinde kalırlar böylece ayırma işlemi gerçekleşmiş olur. Membran filtrasyon kullanılan filtreler selüloz asetat veya selüloz nitrattan oluşur ve çok incedirler. Membran filtrasyon sistemleri atık sularda bulunan

boyar madde gideriminde de kullanılır. Bu sistem sayesinde hem atık sular hem de boyar maddeler tekrardan kullanılır.

Membran ayırma prosesleri son yıllarda oldukça geliştirilmiştir. Bu sistemler diğer sistemlere nazaran daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Proses suyunun geri devrettirilmesi, maddelerin geri kazanılabilmesi, diğer sürekli proseslere uyum sağlaması, geniş pH ve sıcaklık değerlerinde çalışabilmesi gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Yılmaz, 2007). Arıtma sonrasında ortamda kalan atığın işletme maliyetinin yüksek olması, membranların tıkanma olasılığı ve yenileme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Robinson ve ark., 2001).

2.2.1.2. Adsorpsiyon

Endüstriyel ve evsel atık suların arıtımında adsorpsiyon yöntemi pek yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanması zor olan maddelerin atık sudan giderilmesinde adsorpsiyon işlemi yapılabilmektedir. Renk gideriminde adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı birçok çalışma yapılmaktadır. Sıvı veya gaz fazında çözülmüş olarak bulunan maddelerin bir katı madde yardımıyla yüzeye tutunma işlemi ile uzaklaştırılması işlemidir adsorpsiyon. Katı yüzeye tutunan maddeye ise adsorbant, katı madde yüzeyine tutunan maddelerin geri ayrılma işlemine desorpsiyon, üzerinde ayırma işleminin olduğu katı maddeye adsorbent adı verilmektedir. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle bazik, asidik ve mordant boyalar için etkiliyken, diğer boyalar için daha az etkilidir. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorbant olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metalleri adsorplayabilmektedir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson ve ark., 2001).

2.2.2. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtım, endüstriyel tesislerden alıcı ortama geçen organikler için en önemli arıtma yöntemidir. Tekstil endüstrisi atık sularında bulunan boyar maddelerin ayrıştırılması için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Boyahanelerden kaynaklanan atık sular çok sayıda farklı boya tipi içermesi sebebiyle çok

farklı özellik göstermektedirler. Atık sular aerobik ve anerobik biyolojik arıtım prosesleriyle arıtılabilmektedir. Aerobik prosesler ile organik madde gideriminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Rengi oluşturan boyar maddeler ve bazı tekstil kimyasalları biyolojik olarak hiç indirgenememektedir (Pala ve Tokat, 2002). Anaerobik proseslerde ise yalnız azo grubu boyar maddeler giderilebilir. Burada parçalanma sonucu aromatik aminler oluşur. Bu bileşikler anaerobik olarak parçalanmazlar (Field ve ark., 1995). Bu oluşan bileşikler aerobik arıtım ile giderilebilir. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında anaerobik-aerobik arıtım sistemleri tercih edilir (Argun, 2007). Evsel veya endüstriyel pek çok atık arıtma sisteminde olduğu gibi tekstil atık sularının arıtımında biyolojik metot aktif çamur sistemi kullanılır. Ancak aktif çamur içindeki organizmalar boyar maddeleri parçalayamadıklarından sistem çıkışındaki suda renk giderimi yok denecek kadar azdır. (Galindo ve ark., 2001). Teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve boyar madde giderme sırasında zararlı yan ürünlerinin oluşması gibi özelliklerden dolayı tekstil endüstrisinin atık sularında bulunan boyar maddelerin giderimi için ideal bir çözüm olarak kabul edilmektedir (Batıbay, 2008).

2.2.3. Kimyasal arıtma yöntemleri

Kimyasal arıtma da kendi ağırlığıyla suda çökemeyen katı maddeler kolloidler ve çözünmüş maddelerin suya pıhtılaştırıcı ve pıhtılaştırmaya yardımcı madde ilave edilip karıştırmak suretiyle yumaklar halinde çökelmeleri sağlanır (Dai ve ark., 2008). Kimyasal pıhtılaştırma ve yumaklaştırma takiben kimyasal çöktürme uygulanır. Kimyasal arıtma yöntemleri tekstil atık sularındaki boyar maddelerin giderilmesinde uzun yıllardır en çok kullanılan yöntem olmuştur. Bu kadar çok kullanılmasının sebebi şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal koagülasyon flokülasyon yöntemleri ve elektrokoagülasyon ile arıtmadır.

2.2.3.1. Oksidasyon

Oksidasyon basit oluşundan dolayı kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Kimyasal oksidasyon, bileşik yapısında bulunan bir elementin değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır.

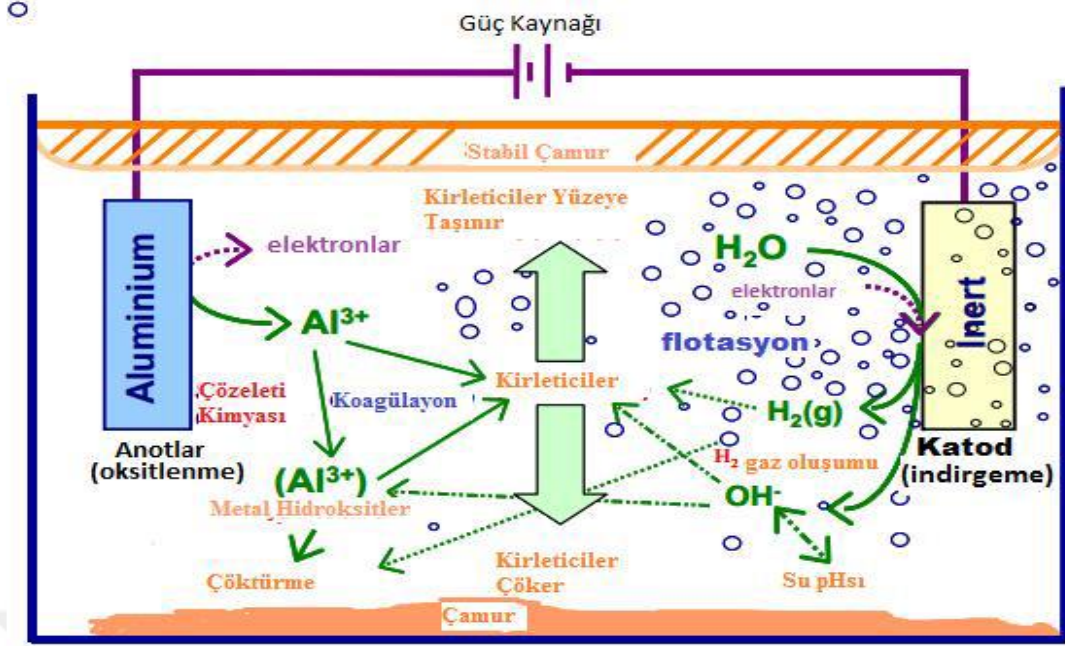
Bu yöntem; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu yöntem yükseltgenme, indirgenme prosesi olarak da adlandırılmaktadır. Amacı su içerisinde bulunan boyar maddenin oksitlenerek kararsız ara ürün veya son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitlenme oksitleyiciler ile boyar maddelerin kromofor gruplarının renksizleştirilmesi ve indirgenen ara ürünlerin biyolojik olarak parçalanmaya dönüşmesi sağlanır. Klor, sodyum, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanlar kullanılmaktadır (Gönder, 2004).

2.2.3.2. Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon, atık suların içinde kolloidal boyuttunda asılı halde bulunan ve kendi ağırlıkları ile çökemeyen maddeler, verilen çöktürücü kimyasallar ile elektrik yükleri nötralize edilerek çöktürülmesi işlemidir. Koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir ve olaya destabilizasyon denir. Flokülasyon ise çözeltilerde asılı halde olan kolloidal taneciklerin destabilizasyon sonrası olanların bir araya getirip yumaklaştırarak büyütülmesi işlemidir. Koagülasyonda en fazla kullanılan kimyasallar demir ve alüminyum tuzları ve kireçtir. Kimyasal koagülasyonun renk giderme kabiliyeti çözünürlüğüne bağlıdır. Suda az çözünen veya çözünmeyen boyar maddeler üzerine daha etkilidir. Suda çözünmeyen sülfür ve dispers boyar maddeler koagülant madde ilavesi ile çok iyi koagüle olmaktadır. Sülfür ve dispers boyar maddelerin koagülasyonunda yüksek renk giderim verimi elde edilebilir (Başbüyük ve Yüceer, 1998). Koagülasyon-flokülasyon işlemi böyle boyalar için son derece uygundur. Yüksek renk giderimi için aşırı dozda koagülant kullanılması, aşırı koagülant kullanılmasından dolayı büyük miktarda çamur oluşması kimyasal madde tüketimi dolayısıyla işletme maliyetlerinin yüksek olması, sülfat miktarı fazla olan atıksularda kullanıldığında sülfat miktarının artması gibi dezavantajları vardır (Yılmaz, 2007).

2.2.3.3. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon elektroliz sonucu anotun çözünmesi ile temizlenecek atık su içerisinde metal flokların oluşturulmasından ibaret bir prosesdir. Elektrokoagülasyonla askıda olan kolloid maddeler kararlı hale geçer. Elektrotlarla partiküller temas ederek büyük floklar meydana getirir. Elektrokimyasal çözünme meydana gelmesi yani elektrot yarı reaksiyonlarının oluşabilmesi için elektrotlar arasında gerilim sağlanmalıdır.



Şekil 2.1. Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirlenici giderim mekanizması (Holt, 2002).

Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle 3 temel işlem söz konusudur,

1. Elektrotların yüzeyinde oluşan elektrolitik reaksiyonlar,
2. Sıvı fazda koagülantların (metal hidroksitlerin) oluşumu,
3. Kirlenicilerin çöktürülmesi veya flotasyonla yüzeyden toplanması.

Elektrokoagülasyon prosesinde arıtım mekanizması, ortamın kimyasal özelliği, iletkenlik, pH, partikül boyutu, arıtılacak maddenin kimyasal özellikleri ve miktarı tarafından belirlenir (Mollah ve ark., 2001). Kolay işletilebilmesi, bakımlarının az olması, daha az çamur oluşturması oluşan çamurun su verme özelliklerinin iyi olması gibi avantajları vardır. Ancak elektrokimyasal olarak çözünen (tükenen) elektrotların düzenli olarak yenilenme ihtiyacı, bölgelere göre elektrik kullanımının maliyetli olabilmesi, arıtılmış suda nispeten daha yüksek alüminyum veya demir iyonu konsantrasyonu ve elektrotlar arasında çözünmeyen hidroksitlerin birikmesi gibi dezavantajları da vardır (Kaygusuz, 2013).

2.3. Fotokatalizörlerde Kuramsal Temeller

Son yıllarda evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklanan suların, atmosferin ve yaşadığımız çevrenin kirlenmesi, en ciddi sorunlardan biri haline gelmiştir. Çevre kirliliği, insan hayatı üzerine olumsuz sonuçlar doğuran etkenlerin başındadır. Günümüz bilim dünyasındaki araştırmaların merkezi haline gelmiştir. Geleneksel arıtma yöntemleri çoğu zaman etkisiz kalmaları nedeniyle yapılan araştırmalar sonucu fotokatalitik

uygulamalara önem verilmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda heterojen fotokataliz bu sorunlara karşı sahip olduğu potansiyeli nedeniyle üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Reaksiyona girmemesi nedeniyle ortamda sürekli bulunarak temizleme işleminin gerçekleştirmesine sebep olur. Heterojen fotokataliz, suların ve havanın temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterileri ve virüslerin, kötü kokuların parçalanması sonucu çevreye zararsız hale dönüştürme gibi çalışmalarda kullanılır.

2.3.1. Fotokatalizör

Fotokatalizör bir kimyasal dönüşümü oluşturmak veya hızlandırmak için ışığın ve katalizörün kullanıldığı bir yarı iletken olarak tarif edilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Dış etkilere ve kimyasallardan etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli
- Kolay sentezlenebilmeli ve düşük maliyette olmalı,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Bu özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek zordur. Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas ve Papaconstantinou, 1994).

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır (Kaneko ve Okura, 2002). Fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal türü ve boyutu, çözeltilerdeki boya derişimi, ortam sıcaklığı, pH, ortamda bulunan anyon ve katyonlar, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

2.4. Katıların Sınıflandırılması

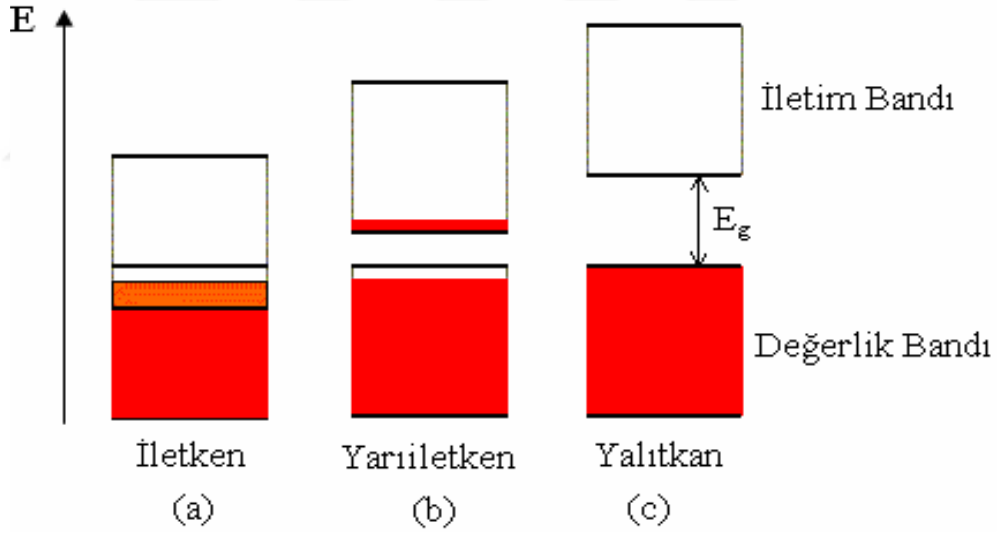
Katılar elektronik yapılarına göre iletken, yarı iletken ve yalıtkanlar olmak üzere üç farklı gruba ayrılırlar. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar arasındaki farklılıklar, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir.

-İletkenlerde valans bandı ile iletkenlik bandı örtüşmektedir. Bu metallerde elektronlar valans bandında serbestçe dolaşabilir ve iletkenlik bandına rahatça geçebilirler.

-Yalıtkanlar da ise bu durum tam tersidir. Bant aralığı oldukça fazla olup, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olmaz ve iletkenlik sağlanamaz.

- Yarı iletkenlerde bant boşluğu yalıtkanlara nazaran daha azdır, elektronlar dış bir etken tarafından uyarıldığında bantlar arası geçiş yapabilir. Bant boşluğu enerji seviyesi yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir (Mert, 2006; Sayılkan, 2007).

Elektronlar ile tamamen dolu olan band "valens (değerlik) bandı" olarak isimlendirilir. Bu banddaki elektronlar serbestçe hareket edemezler çünkü bunlar katı kristaldeki kimyasal bağları oluşturmuşlardır. Boş olan veya kısmen dolu olan en düşük enerjili banda ise "iletkenlik bandı" denir. Bu banddaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilirler.

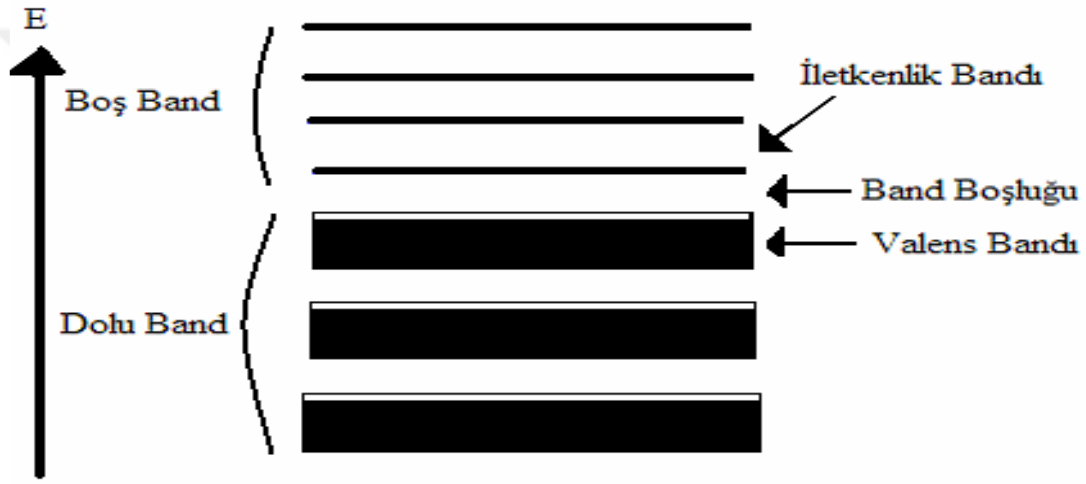


Şekil 2.2. Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması (Luo, 2006).

2.4.1. Yarı İletken fotokatalizörler ve bant teorisi

Yarı iletkenler, elektriği iletebilme bakımından iletken ile yalıtkan arasında bir özelliğe sahip olan malzemelerdir. Normal koşullarda yalıtkanlardır ancak yarı iletken maddelerde valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğu küçük olduğundan, ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler tarafından uyarıldıklarında değerlik elektronlarının bir kısmını serbest hale geçirerek iletken duruma geçerler. Uygulanan dış etki veya etkiler kesildiğinde yalıtkan hallerine geri dönerler.

Yarı iletkenlerin sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel iletkenlikleri azalmaktadır. Metalik iletkenlik bu durumun tam tersidir. Yarı iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik artmasına rağmen, metallerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Bu durum yarı iletkenleri metalik iletkenlerden ayıran en önemli özelliktir. Ayrıca yarı iletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0$ K'de) iyi bir yalıtıcıdır. Yarı iletkenler, oda sıcaklığında öz dirençleri $\rho=10^{-2}$ ohm.cm ile 10^9 ohm.cm aralığında olan malzemelerdir. Yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri optiksel uyarılma, katkılandırma, ısı işlem uygulaması gibi yöntemlerle değiştirilebilir. Bu nedenle yarıiletken malzemeler transistör, anahtar, diyot, dedektör, sensör gibi pek çok aygıt yapımında kullanılır (Polat, 2009).

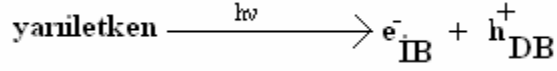


Şekil 2.3. Yarı iletken bir maddenin band yapısı yapısı (Chen, 2005).

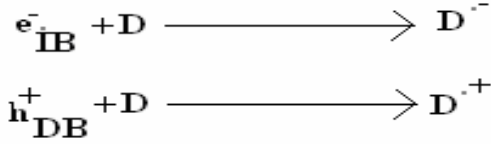
Bant teorisi, bütün maddeleri bant adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar. Katıların elektriksel iletkenlik özellikleri bu teori ile açıklanmaktadır. Maddeler bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. Bu teoriye göre; madde buhar ya da gaz halinde iken, katılara göre atomlar arası uzaklık oldukça büyük, atomlar arası etkileşimler ise çok azdır. Serbest haldeki her atom için uygun olarak belirlenmiş bir elektron düzeni ve belirli enerji seviyeleri vardır. Maddenin katı halinde ise durum farklıdır. Atomlar arası uzaklıkların azalması bağ kuvvetlerinin etkinlik kazanmasına sebebiyet verir. Böylelikle maddeye özgü bir kristal yapı ve belirli bir simetri düzeninin oluşur. Böyle bir durumda kristal örgü içindeki elektriksel alan etkisinde kalan elektronların belirli bir enerji bandına sahip olduğu görülür.

Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, valans(değerlik) bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer.

Elektronun uyarılması sonunda iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) valans bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur.



Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,



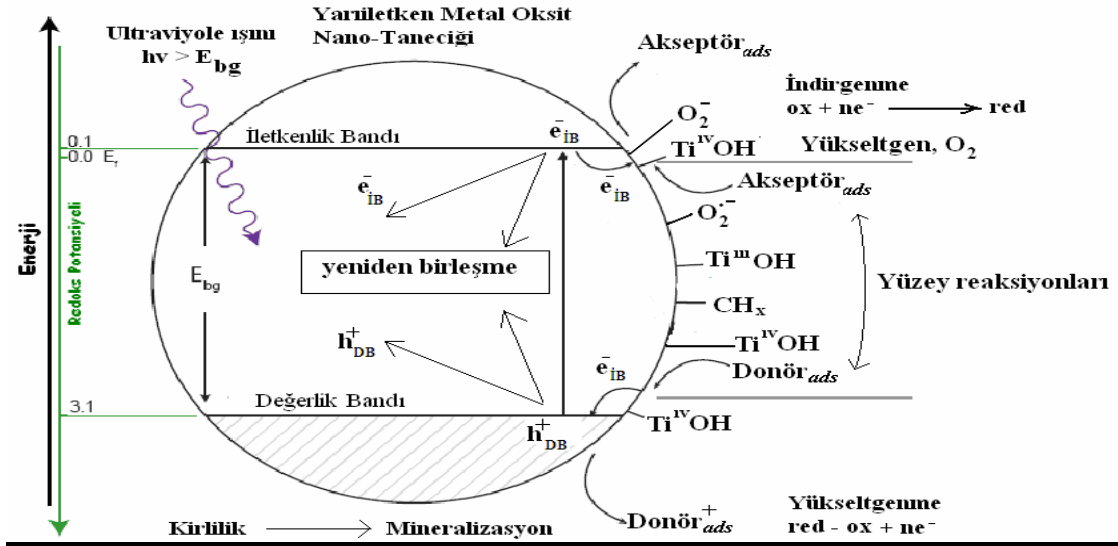
şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox ve Dulay, 1993). Yani, elektron boşlukları yükseltgen reaktif olarak, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak davranır.

Tüm yarı iletkenlerde elektron iletkenlik bandına geçtiğinde oluşan boşluktaki yükseltgeme gücü, indirgeme gücünden daha fazladır (Linsebigler ve ark., 1995). Yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Bu açıklamalar doğrultusunda bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Herrmann, 1999):

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

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyindeki reaksiyonda, reaktantın adsorplanması ile başlayıp, parçalanması bitinceye kadar devam eder.

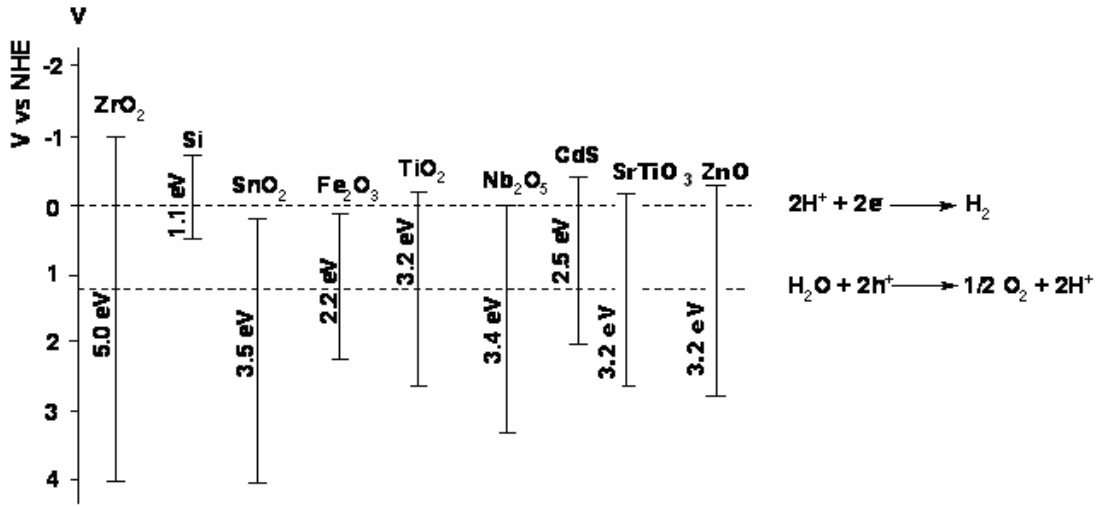
Yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar (Sayılkan, 2007).

Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev almaktadır. Elektron ve boşlukların tekrar birleşmesi sonucu yarı iletken yeniden temel hale geçer. Bunlarının sonucunda katalizörün aktivitesi düşer. Geri dönen elektron boşlukla birleşerek ısı veya ışık açığa çıkarır (Diesen, 2013).

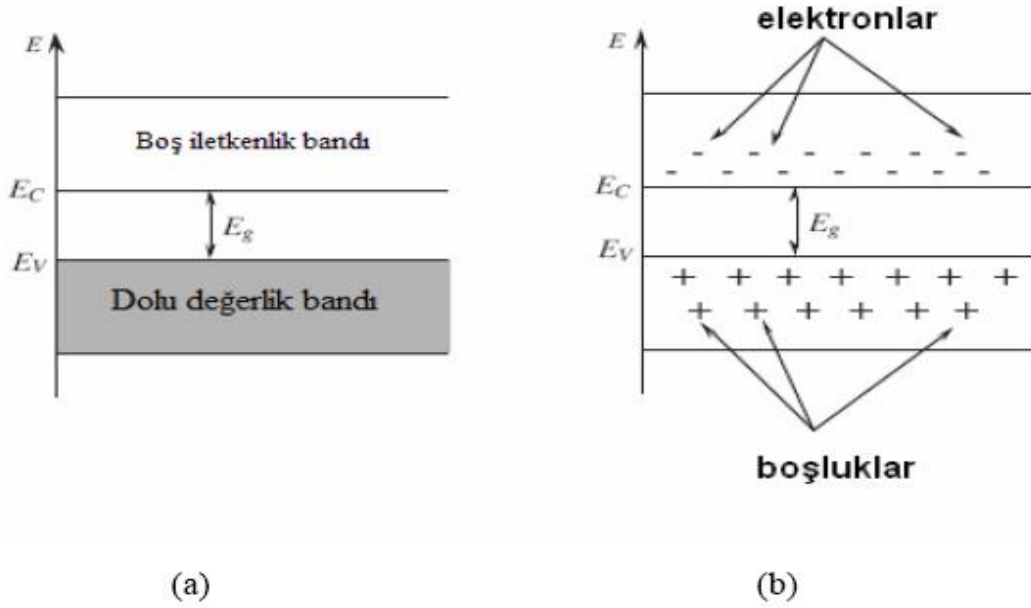
Yarı iletken fotokatalizör olarak metal oksitler ve sülfidler (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb.) kullanılmaktadır. Fotokatalizörün etkinliğinde bant boşluğu enerjisi önemli rol üstlenmektedir. Yarı iletkenin elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisi, bant boşluk enerjisidir. Yarı iletkenin değerlik bandındaki elektronun, burada boşluk (h^+_{DB}) oluşturarak iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir.



Şekil 2.5. Bazı yarı iletkenlerin yasak bant aralığı enerjileri (Sayılkan, 2007).

2.4.1.1. Katkısız yarı iletkenler (öz yarı iletkenler)

Öz yarı iletkenlik gösteren maddeler mutlak sıfır sıcaklığında iletkenlik bandı ile valans bandı birbirinden bant aralığı (E_g) ile ayrılmıştır. Valens bandı tamamen dolu iken iletkenlik bandı tamamen boştur. Bu şekilde iletim olmaz. Yarı iletkenler bu sıcaklıkta yalıtkan özelliği gösterir. Nitekim yarı iletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında iyi bir yalıtıkandırlar. Sıcaklık arttırıldığında elektronların ısıl enerjileri de artar ve dolu banddaki elektronların bazıları uyarılarak boş banda geçer. Valens bandında hole (elektron boşluğu) oluşurken, iletkenlik bandında elektron bulunur. Bu durum her iki maddeye de iletkenlik kazandırır. İletkenlik, iletkenlik bandındaki elektronların ve valens bandındaki boşlukların sayısı ile orantılı olarak artar. Sıcaklık arttıkça uyarılan elektronların sayısı arttığından iletkenlik de artar (Polat, 2009).



Şekil 2.6. Katkısız yarı iletkenlerde farklı sıcaklıklarda enerji bant diyagramı a) $T=0$ K b) $T>0$ K (Jackson ve Duling, 1983).

2.4.1.2. Katkılı yarı iletkenler

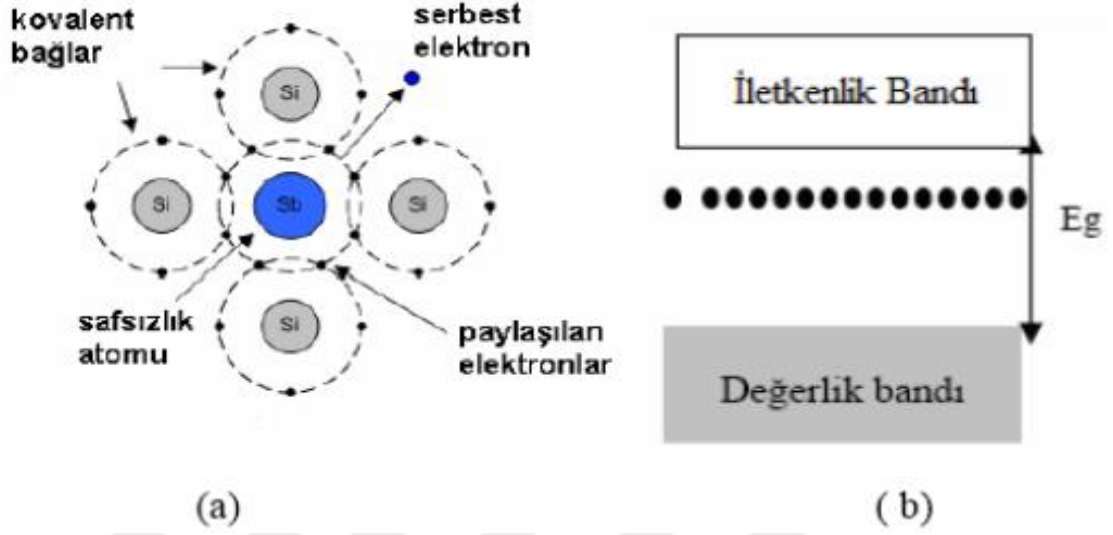
Yarı iletkenlere eklenen katkı atomları ile elektriksel özellikler büyük ölçüde değişir. Bir yarı iletkene uygun katkı atomları eklendiğinde, çoğunluk taşıyıcıları ya elektronlar ya da boşluklar olur. İstenilen özelliğe ve kullanım alanına bağlı olarak katkılama oranı değişir. Safsızlık atomları yarı iletkenin istenilen özelliğine göre elektron verici (donör) ya da elektron alıcılar (akseptör) olarak görev yaparlar. Yarı iletkenler katkılama işlemi sonunda n-tipi ya da p-tipi özellik göstermektedirler (Sze ve Kwok, 1981).

a) n-tipi yarı iletkenler

Bir yarı iletken kristal elektron verici (donör) atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Bu tür yarı iletkenlere n- tipi yarı iletkenler denir.

Periyodik tablonun dört değerlik elektronuna sahip IV. Grup elementlerinden olan silisyum (Si) veya germanyum (Ge) kristaline V. Grup elementlerinden (beş değerlikli) biri (P, As, Sb, ...) katkılanarak kovalent bağ yaparlar. Kristal yapı içinde safsızlıklar meydana gelir. Bu safsızlık atomlarının beş elektronundan dördü Si atomlarıyla bağ oluşturulabilir. Bağ yapmayan bu beşinci elektronun bağlanma enerjisi çok düşüktür ve böylece kristal içinde serbest elektron olarak hareket etmeye başlar. Bağ yapamayan elektronlar iletkenlik bandının hemen altında bir enerji seviyesi oluşturur. Bağ yapmayan

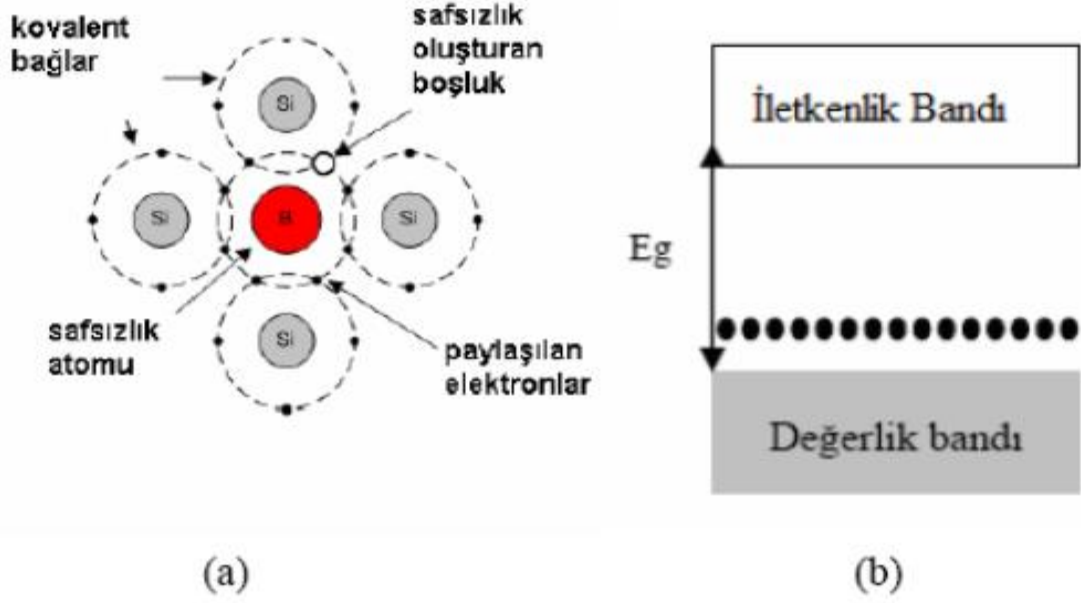
beşinci elektronun uyarılması için çok küçük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Her uyarılmayla bir elektron iletkenlik bandına geçer. Böylelikle elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur (Şener, 2006).



Şekil 2.7. a) n-tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu b) n-tipi için safsızlık enerji düzeyi (Polat, 2009).

b) p-tipi yarı iletkenler

Bir yarı iletken kristal akseptör atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olur. Böyle yarı iletkenlere p- tipi yarı iletkenler denir. Si veya Ge gibi yarı iletkenler içine periyodik cetvelin III-A grubundan (Al, Ga...) gibi safsızlıklar eklenirse oluşan kovalent bağda bir elektron eksik olacaktır. Bu bağı tamamlayabilmek için kristal örgü de yapılmış bağdan bir elektron alır ve geride bir boşluk oluşur. Bu boşluk, elektron geçişiyle safsızlık atomu içinde hareket edebilir. Böyle bir safsızlık atomu bant aralığı içinde enerji seviyesi oluşturur ve bu ek seviye değerlik bandının hemen üstündedir. Boşluk kristal içerisinde hareket eder ancak iletim bandına bir elektron çıkmaz. Boşluğun hareketi sayesinde iletkenlik sağlanmış olur (Şener, 2006).



Şekil 2.8. a) p tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu b) p tipi için safsızlık enerji düzeyi (Polat, 2009).

2.4.2. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun hız değişimi olarak tanımlanmaktadır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi;

- Yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu,
- Işın şiddeti ve ışınlama süresi,
- Sentezde kullanılan metal iyonu konsantrasyonu ve türü,
- Kristal boyutu ve türü,
- Ortam sıcaklığı ve pH değeri,
- Ortamda bulunan anyon ve katyonlar
- Kirlilik derişimi,
- Oluşan elektron ve boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi

gibi faktörlerden etkilenmektedir.

Bu sayılan faktörlerin tümü katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı veya çokluğu, elektron ve boşlukların tekrar birleşmesi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı ile bağlantılıdır.

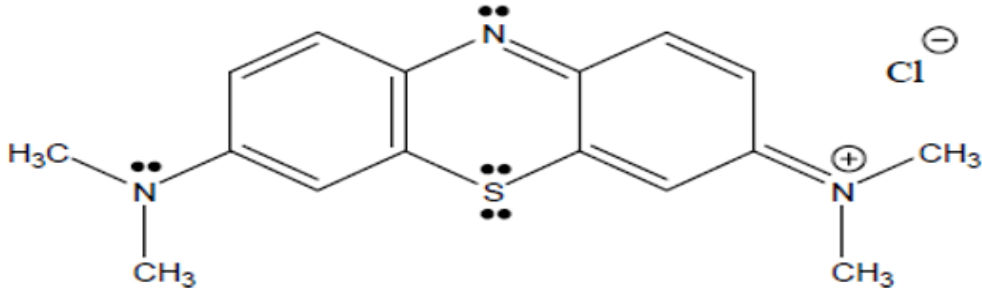
2.5. Metilen Mavisi

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3S \cdot 3H_2O$) suda (4 g/l), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir.

Metilen mavisi molekülünün açık formülü Şekil 2.1’de, metilen mavisinin fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de görülmektedir (Yaşar ve Özcan, 2004).

Tablo 2.1. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri (Kertmen, 2006).

Sınıflandırma Numarası	52015
Molekül Ağırlığı	319,9 g/mol
Suda Çözünürlük	% 3,55
Alkolde Çözünürlük	% 1,48
λ_{\max}	665 nm
Boya Grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik



Şekil 2.9.Metilen mavisi molekülünün açık formülü.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışması kapsamında CdS, ZnS hem saf hemde aktif karbon destekli katalizörleri sentezlenmiş ve aynı zamanda bunlara farklı konsantrasyonlarda Fe doplanarak fotokatalitik etkilerine bakılmıştır. Tablo 3.1’de heterojen katalizörlerin sentezi için kullanılan kimyasallar belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar.

Kullanılan Kimyasallar ve Tüpler	Markası
Demir Klorür	Merck
Çinko	Merck
Etanol	Merck
Yüksek Saflıkta Azot Gazı	HABAŞ
Argon Gazı	HABAŞ

3.2. Yöntem

Bu tez çalışması kapsamındaki deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birincisi aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör sentezlenmiş ve ikincisi sentezlenen fotokatalizörlerin metilen mavisi fotokatalitik bozundurmasında kullanılması.

3.2.1. Aktif karbon destekli katalizörlerin sentezlenmesi

3.2.1.1. Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör sentezlenmesi

Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Tez çalışması kapsamında aktif karbon destekli ZnS, aktif karbon destekli CdS, aktif karbon destekli Fe doplanmış ZnS ve aktif karbon destekli Fe doplanmış CdS katalizörleri sentezlenmiştir. % 10 aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörün sentezlenmesi aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

Belli bir miktar aktif karbon alınmış ve bu aktif karbonun ağırlıkça % 10 kadar $Zn(C_2H_3O_2)$ ve Na_2S alınmış 100 ml suda 24 saat karıştırılmıştır. 24 saat sonunda sentezlenen aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör süzüldü ve birkaç kez saf su ile yıkandı daha sonra ise 100 ml etanol ile yıkanarak 80 °C de 12 saat kurutulmuştur. Kurutulan aktif karbon destekli ZnS 750 °C Ar ortamında 1 saat kalsine edilmiştir.

Sentezlenen fotokatalizör fotokatalitik çalışmalarda kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edilmiştir.

% 10 aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör için uygulanan prosedürün aynı diğer yüzdelere içinde uygulanmıştır.

Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör sentezlenmesi için uygulanan prosedürün aynı diğer katalizörler için uygulanmıştır.

Sentezlenen katalizörler XRD, SEM ve EDX cihazlarıyla karakterize edilmiştir.

3.2.2. Fotokatalitik çalışmalar

Bu aşamada, elde edilen aktif karbon destekli ZnS, aktif karbon destekli CdS, aktif karbon destekli Fe doplanmış ZnS ve aktif karbon destekli Fe doplanmış CdS katalizörler kullanılarak kesikli sistemde metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulması UV-C lambası varlığında incelenmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma deneyleri 22 ml çözelti hacmi, 25 mg katalizör kütlesi, 20 ppm boyar madde başlangıç konsantrasyonu şartlarında gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamında kalan metilen mavisi boyar maddesinin konsantrasyonu UV spektroskopisi ile belirlenmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında;

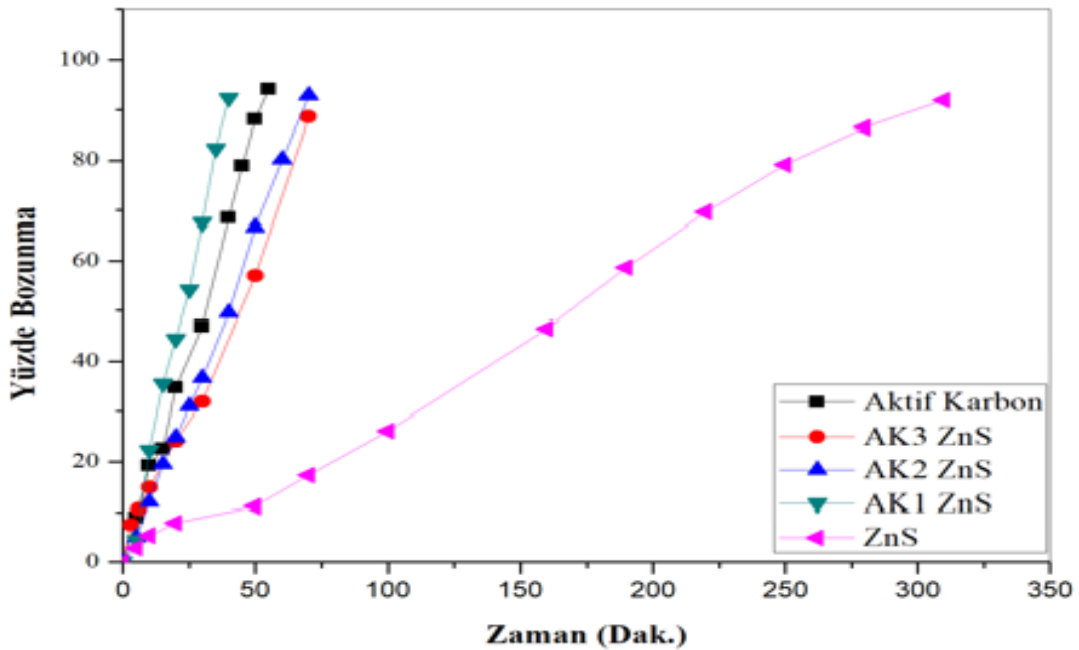
- Aktif karbon/fotokatalizör oranı;
- Boyar madde başlangıç konsantrasyonu;
- Fotokatalizör miktarı

parametrelerin etkisi incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Metilen Mavisi Fotokatalitik Bozunması

Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörlerin sentezlenmesi için 3 farklı yöntem uygulanmıştır. Birincisi çözelti ortamına aktif karbon ve metaller $Zn(C_2H_3O_2)$ ve Na_2S eklenmeden önce NaOH ile suyun pH değerinin 12 olarak ayarlanması (AK1-ZnS). İkincisi destek malzemesi olarak kullanılacak aktif karbonun HNO_3 ile modifiye edilmesi (AK2-ZnS). Üçüncüsü herhangi bir işlem yapılmadan sentezlenen katalizördür (AK3-ZnS). 3 farklı yöntem, aktif karbon ve desteksiz ZnS için elde edilen metilen mavisinin zaman ile bozunma yüzdesi Şekil 4.1 'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı yöntemlerle sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik etkisi grafiği.

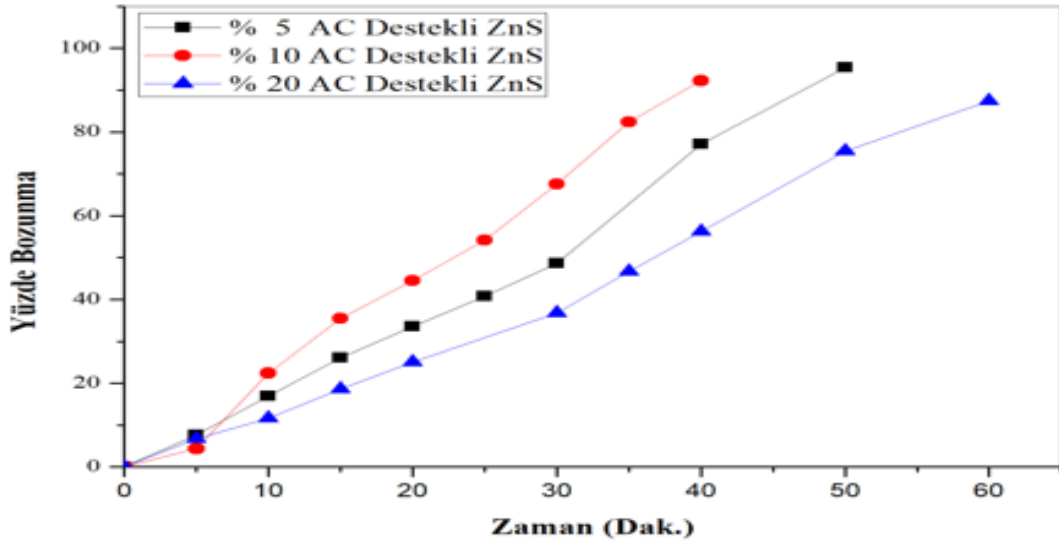
Şekil 4. 1 'den görüldüğü gibi AK1-ZnS fotokatalizörünün aktivitesinin daha yüksektir. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamının pH 12 olduğunda ortamdaki OH^- iyonları yardımıyla aktif karbon yüzeyine ZnS fotokatalizörü daha iyi bağlandığıdır. Şekil 4.1 'den AK1-ZnS fotokatalizörünün aktif karbondan daha aktif olduğu görülmektedir. 20 ppm metilen mavisini aktif karbon ortamında 55 dk da bozduğunda AK2-ZnS ortamında ise 40 dk. da bozunmaktadır. Şekil 4.1 'den AK1-ZnS fotokatalizörünün desteksiz ZnS fotokatalizöründen daha aktif olduğu görülmektedir. 20 ppm metilen mavisini ZnS fotokatalizör ortamında 310 dk. bozduğunda AK2-ZnS ortamında ise 40 dk. da bozunmaktadır.

En etkili ve aktif birinci yöntem olduğundan dolayı diğer fotokatalizörlerin de sentezlenmesinde bu yöntem kullanılmıştır.

4.1.1. Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörü

4.1.1.1. Aktif karbon/ZnS oranı

En iyi aktif karbon destekli fotokatalizör yöntemi belirlendikten sonra aktif karbon/ZnS oranı belirlenmiştir. 22 mL çözelti hacmi 20 ppm metilen mavisi konsantrasyonunda ve 25 mg aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör şartlarında farklı aktif karbon/ZnS oranı için metilen mavisinin zaman ile bozunma yüzdesi Şekil 4.2 'de verilmiştir.

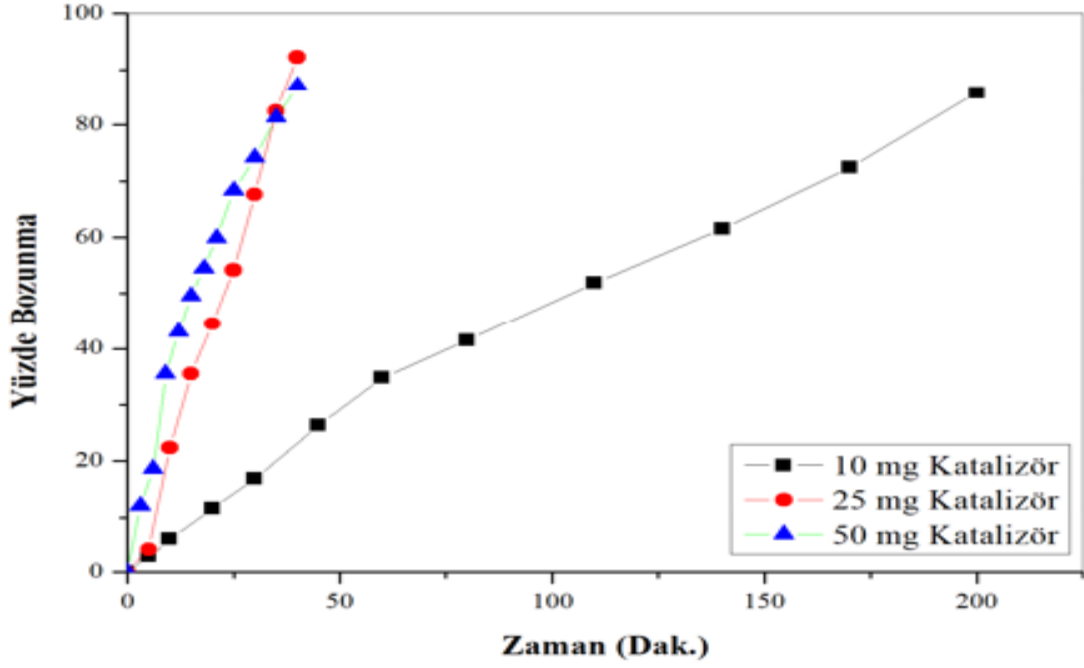


Şekil 4.2. Farklı aktif karbon /ZnS oranının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.2 'den görüldüğü gibi aktif karbon/ZnS oranının % 5'den % 10'a arttığında fotokatalizör aktivitesinin arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni düşük aktif karbon/ZnS oranlarında ZnS yeterli olmadığı ve yüksek aktif karbon/ZnS oranlarında ise ZnS üst üste gelip aktiviteyi azalttığı düşünülmektedir. Aktif karbon/ZnS oranının en aktif oranının % 10 olduğu belirlenmiş bundan sonraki parametrelerde bu değer kullanılmıştır.

4.1.1.2. Katalizör miktarı etkisi

Fotokatalitik çalışmalarda en önemli parametrelerden bir tanesi de katalizör miktarıdır. En aktif aktif karbon/ZnS oranı belirlendikten sonra; 22 mL çözelti hacmi ve 20 ppm metilen mavisi konsantrasyonu şartlarında farklı katalizör miktarları için metilen mavisinin yüzde bozunmanın zaman ile değişimi Şekil 4.3 'de verilmiştir.

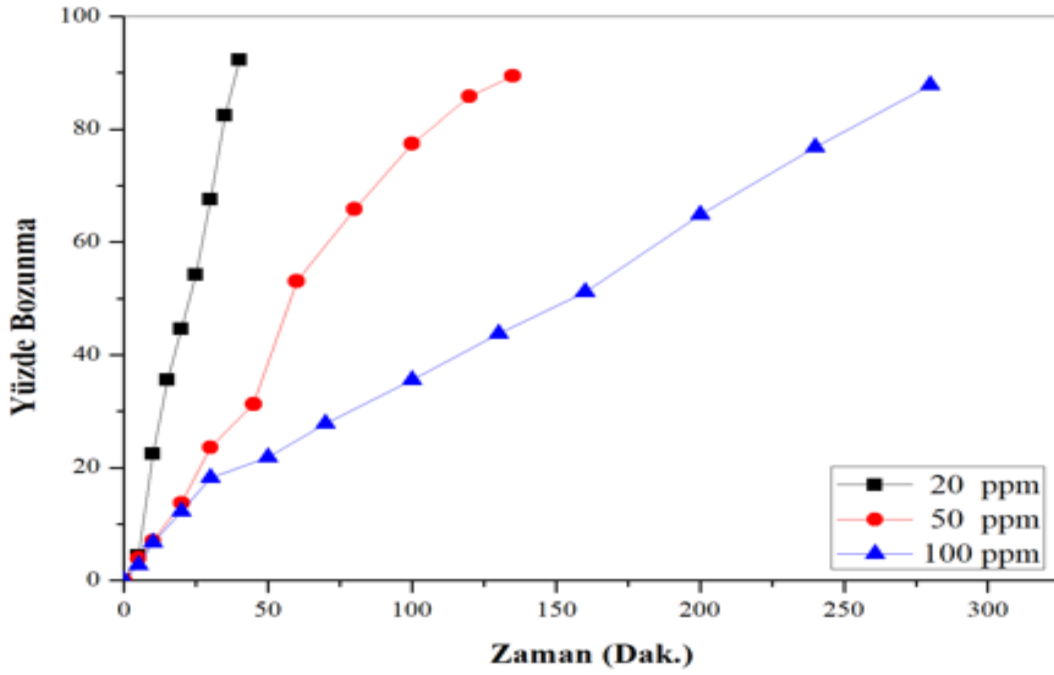


Şekil 4.3. Aktif karbon destekli ZnS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.3 'de görüldüğü gibi katalizör miktarının 10 mg 'den 50 mg 'a artmasıyla yüzde bozunma artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan katalizör miktarıyla birlikte aktif bölgelerin artması sonucu katalizör yüzeyinde ışık adsorpsiyonu ve OH⁻ radikallerinin oluşması artacağından dolayı boyar madde giderim yüzdesi de artacaktır.

4.1.1.3. Metilen mavisini konsantrasyonu etkisi

Boyar madde konsantrasyonu fotokatalitik çalışmaları etkiyene önemli bir parametredir. 22 mL çözelti hacmi ve 25 mg fotokatalizör miktarı şartlarında farklı metilen mavisini başlangıç konsantrasyonu için metilen mavisinin yüzde bozunmanın zaman ile değişimi Şekil 4.4 'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Aktif karbon destekli ZnS katalizörünün metilen mavisi konsantrasyonunun metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.4 'den görüldüğü gibi metilen mavisinin konsantrasyonunun artmasıyla yüzde bozunmanın azaldığı görülmektedir. Örneğin 20 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 40 dk. da bozunurken 100 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 280 dk. bozunmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan metilen mavisi konsantrasyonu katalizör yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden katalizör yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu azaltmakta ve bunun sonucunda OH^- oluşumundaki azalış renk giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır. Bu durumun bir diğer nedeni ise; Lambert – Beer Kanunu temel alınarak başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla çözeltilere foton girişi azaltmakta ve katalizör yüzeyinde daha az foton adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Sonuç olarak daha düşük reaksiyon hızı olmaktadır (Yatmaz ve ark., 2004).

4.1.1.4. Metilen mavisi bozunma kinetiği

Metilen mavisinin aktif karbon destekli ZnS katalizörü ile fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci ve ikinci derece kinetik model ile incelenmiştir. Birinci ve ikinci derece kinetik model denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_1 \cdot t$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o} = k_2 \cdot t$$

C_t : t anındaki çözelti derişimi (mg/l)

C_o : Başlangıç çözelti derişimi (mg/l)

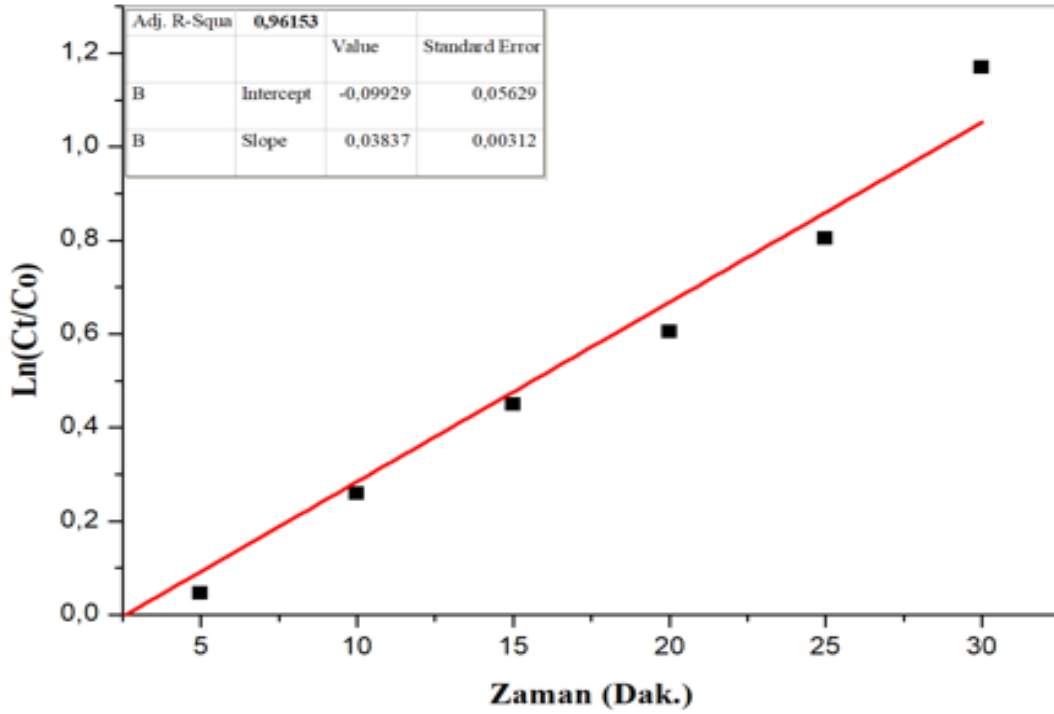
k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk.⁻¹)

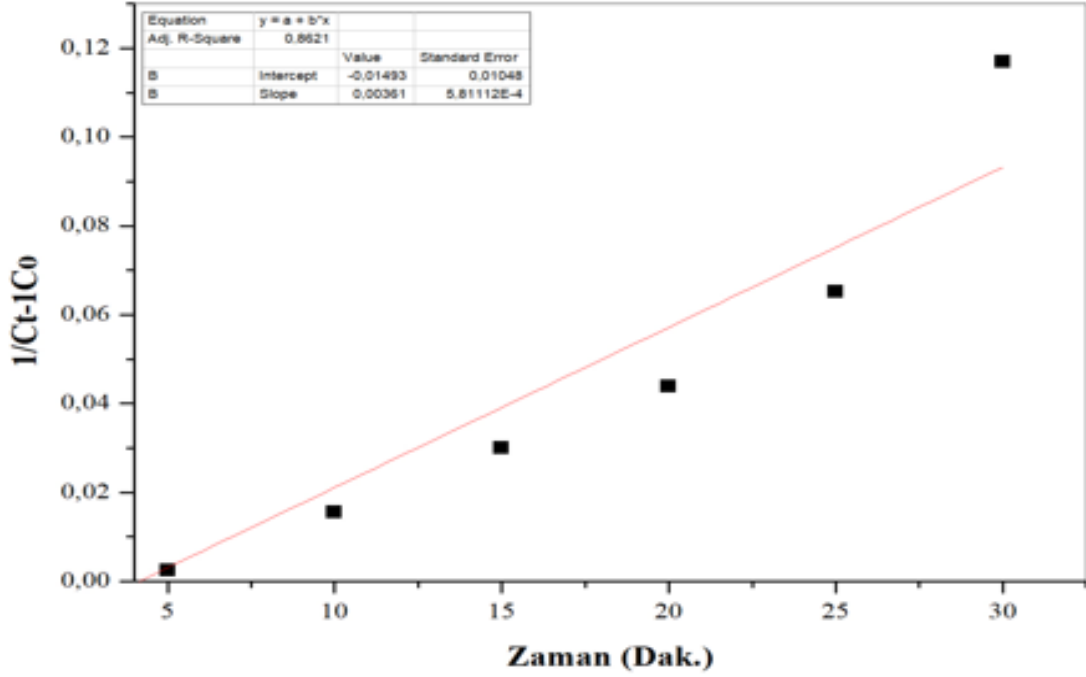
k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (l/(mg dk.))

t : Adsorpsiyon süresi (dk.) (Atalay, 2005).

Yukarıdaki eşitliklerden elde edilen grafikler Şekil 4.5'te verilmiştir.

Şekil 4.5 'den görüldüğü gibi metilen mavisinin aktif karbon destekli ZnS katalizör varlığında fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci derecedendir. Bu sonuç metilen mavisinin fotokatalitik bozundurmasının zaman kontrollü olduğu anlamına gelmektedir.



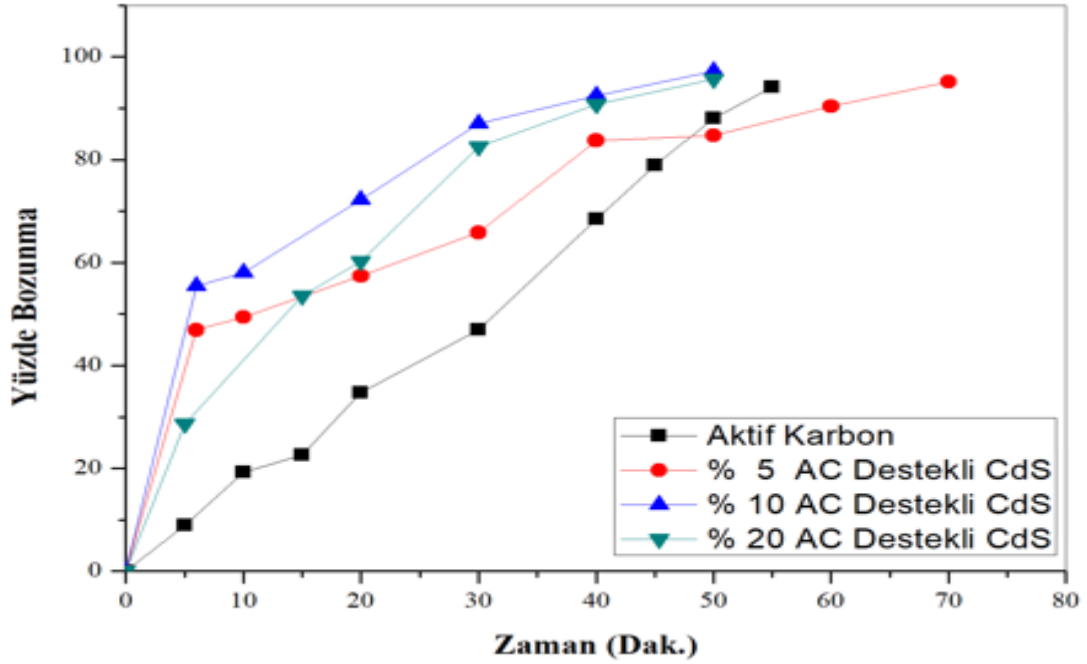


Şekil 4.5. Aktif karbon destekli ZnS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği A-) birinci derece kinetik model; B-) ikinci derece kinetik model.

4.1.2. Aktif karbon destekli CdS fotokatalizörü

4.1.2.1. Aktif karbon/CdS oranı

Aktif karbon/CdS oranı; 22 mL çözelti hacmi 20 ppm metilen mavisini konsantrasyonunda ve 25 mg aktif karbon destekli ZnS fotokatalizör şartlarında belirlenmiş ve farklı aktif karbon/CdS oranı için metilen mavisinin zaman ile bozunma yüzdesi Şekil 4.6 'de verilmiştir.

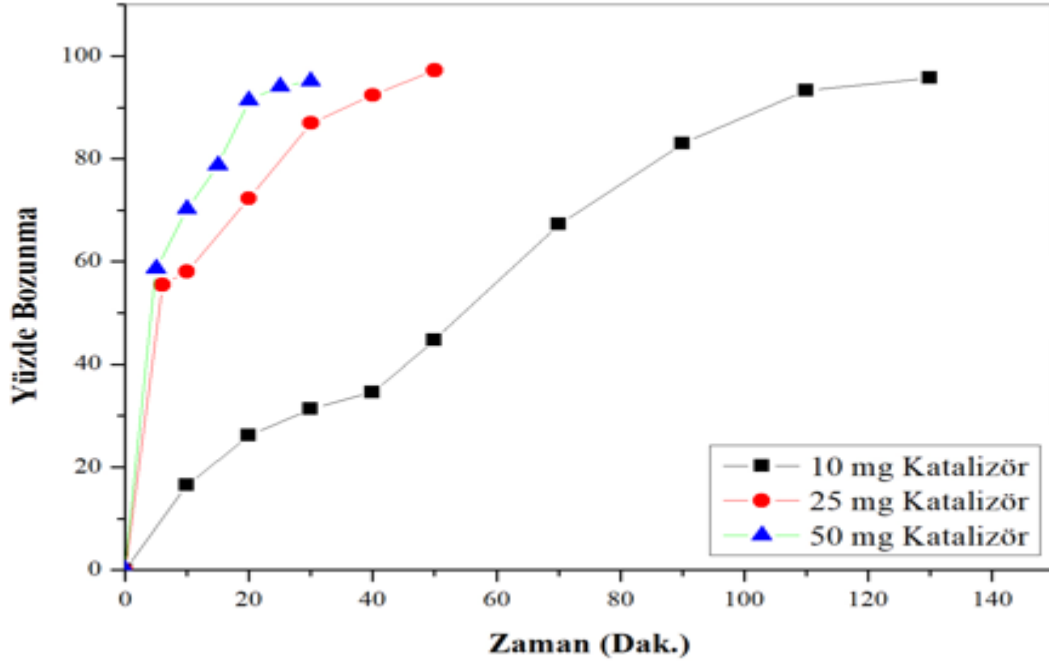


Şekil 4.6. Farklı aktif karbon/CdS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.6 'den görüldüğü gibi aktif karbon/CdS oranının % 5'den % 10 'a arttığında fotokatalizör aktivitesinin arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni düşük aktif karbon/CdS oranlarında CdS yeterli olmadığı ve yüksek aktif karbon/CdS oranlarında ise CdS üst üste gelip aktiviteyi azalttığı düşünülmektedir. Aktif karbon/CdS oranının en aktif oranının % 10 olduğu belirlenmiş bundan sonraki parametrelerde bu değer kullanılmıştır.

4.1.2.2. Katalizör miktarı etkisi

En aktif aktif karbon/CdS oranı belirlendikten sonra; 22 mL çözelti hacmi ve 20 ppm metilen mavisi konsantrasyonu şartlarında farklı katalizör miktarları için metilen mavisinin yüzde bozunmanın zaman ile değişimi Şekil 4.7 'de verilmiştir.



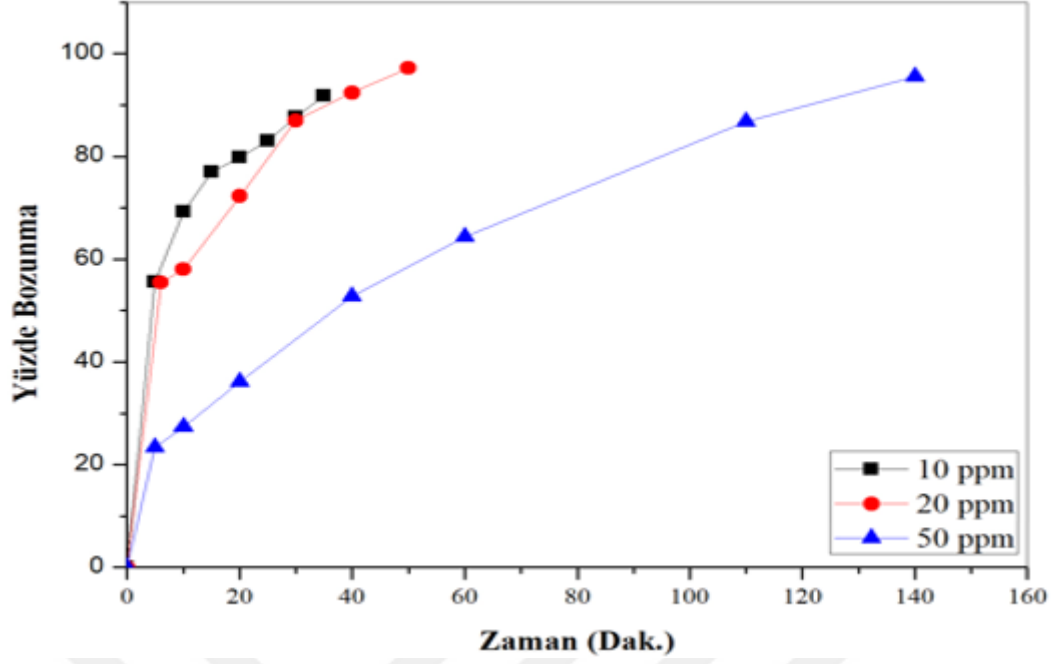
Şekil 4.7. Aktif karbon destekli CdS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.7 'de görüldüğü gibi katalizör miktarının 10 mg 'den 50 mg 'a artmasıyla yüzde bozunma artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan katalizör miktarıyla birlikte aktif bölgelerin artması sonucu katalizör yüzeyinde ışık adsorpsiyonu ve OH⁻ radikallerinin oluşması artacağından dolayı boyar madde giderim yüzdesi de artacaktır.

4.1.2.3. Metilen mavisini konsantrasyonu etkisi

Çözelti başlangıç başlangıç konsantrasyonu; 22 mL çözelti hacmi ve 25 mg fotokatalizör miktarı şartlarında belirlenmiş ve farklı metilen mavisini başlangıç konsantrasyonu için metilen mavisinin yüzde bozunmanın zaman ile değişimi Şekil 4.8 'de verilmiştir.

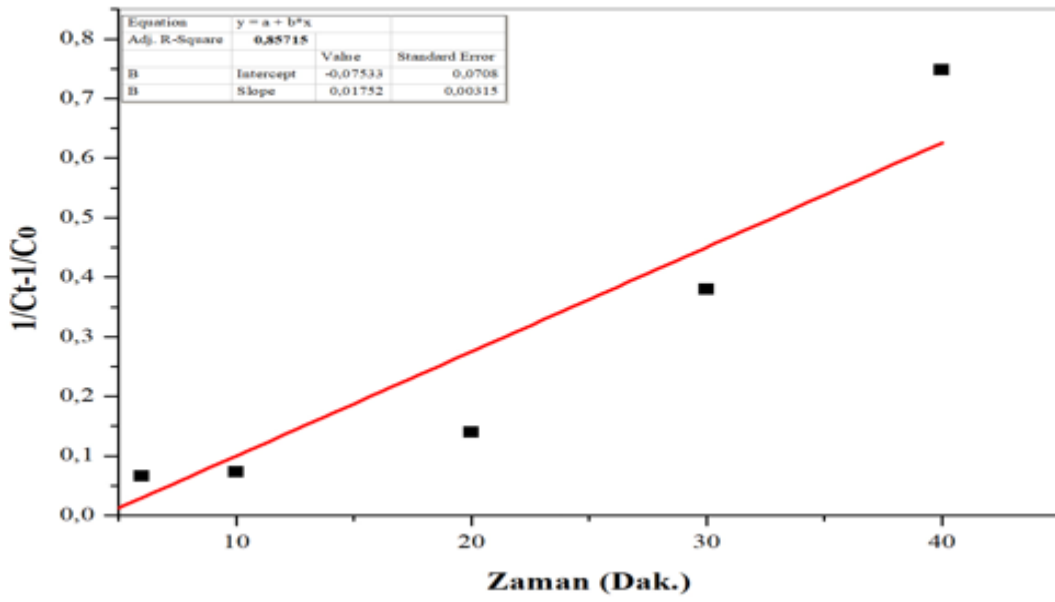
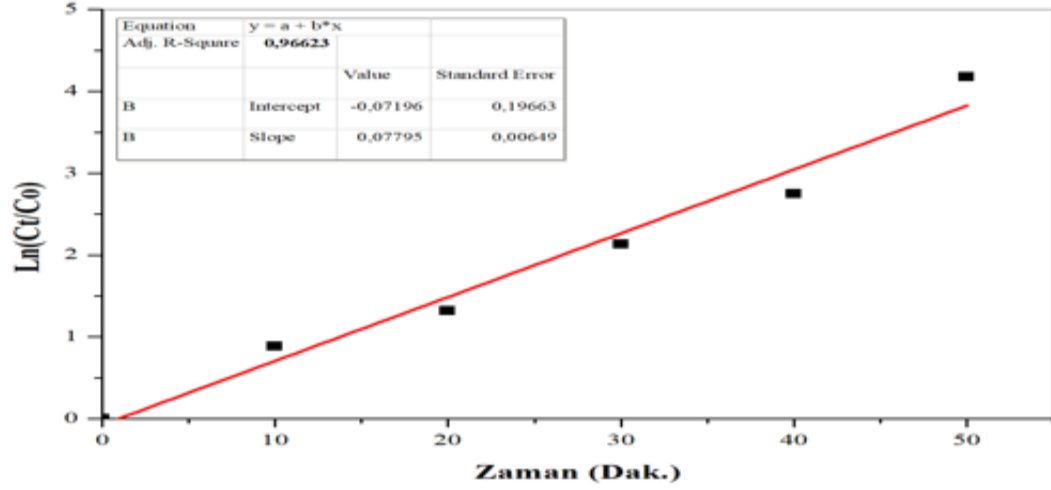
Şekil 4.8 'den görüldüğü gibi metilen mavisinin konsantrasyonunun artmasıyla yüzde bozunmanın azaldığı görülmektedir. Örneğin 10 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 35 dk. da bozunurken 50 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 140 dk. bozunmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan metilen mavisini konsantrasyonu katalizör yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden katalizör yüzeyinde oluşan OH⁻ adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu azaltmakta ve bunun sonucunda OH⁻ oluşumundaki azalış renk giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır.



Şekil 4.8. Aktif karbon destekli CdS katalizörünün metilen mavisi konsantrasyonunun metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

4.1.2.4. Metilen mavisinin bozunma kinetiği

Metilen mavisinin aktif karbon destekli CdS katalizörü ile fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci ve ikinci derece kinetik model ile incelenmiştir. Kinetik eşitliklerden elde edilen grafikler Şekil 4.9 'te verilmiştir.



Şekil 4.9. Aktif karbon destekli CdS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği A-) birinci derece kinetik model; B-) ikinci derece kinetik model.

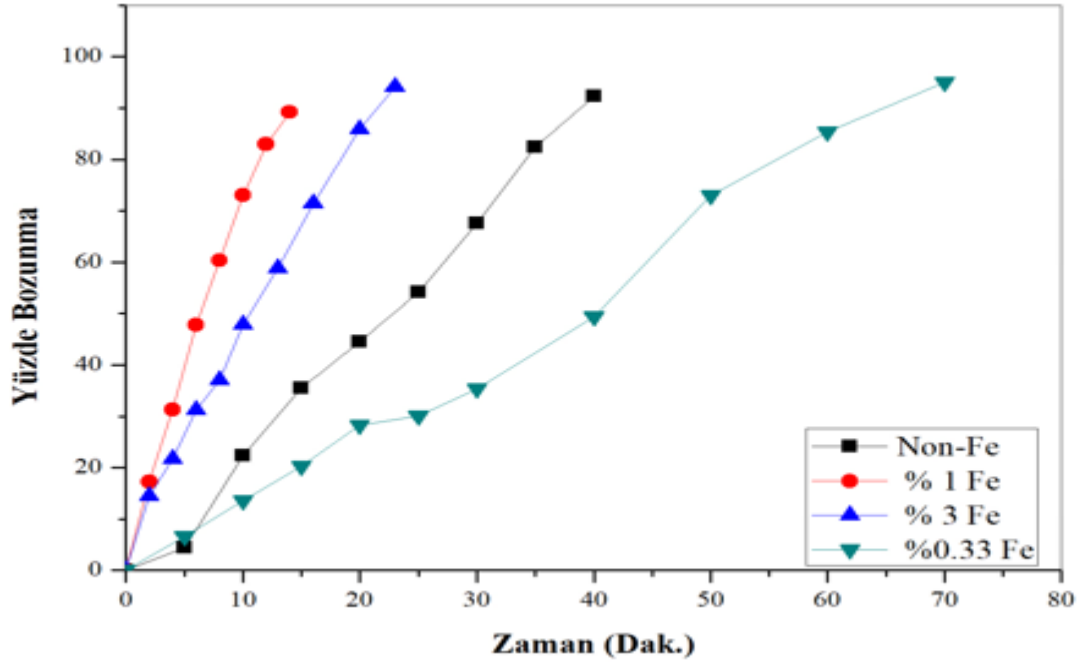
Şekil 4.9 'den görüldüğü gibi metilen mavisinin aktif karbon destekli CdS katalizör varlığında fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci derecedendir. Bu sonuç metilen mavisinin fotokatalitik bozundurmasının zaman kontrollü olduğu anlamına gelmektedir.

4.1.3. Aktif karbon destekli Fe doplanmış ZnS fotokatalizörü

4.1.3.1. Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizöre Fe miktarı etkisi

Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizöre farklı miktarlarda Fe miktarının etkisi; 22 mL çözelti hacmi 20 ppm metilen mavisi konsantrasyonunda ve 25 mg aktif karbon

destekli ZnS fotokatalizör şartlarında belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar için metilen mavisinin zaman ile bozunma yüzdesi Şekil 4.10 'de verilmiştir.

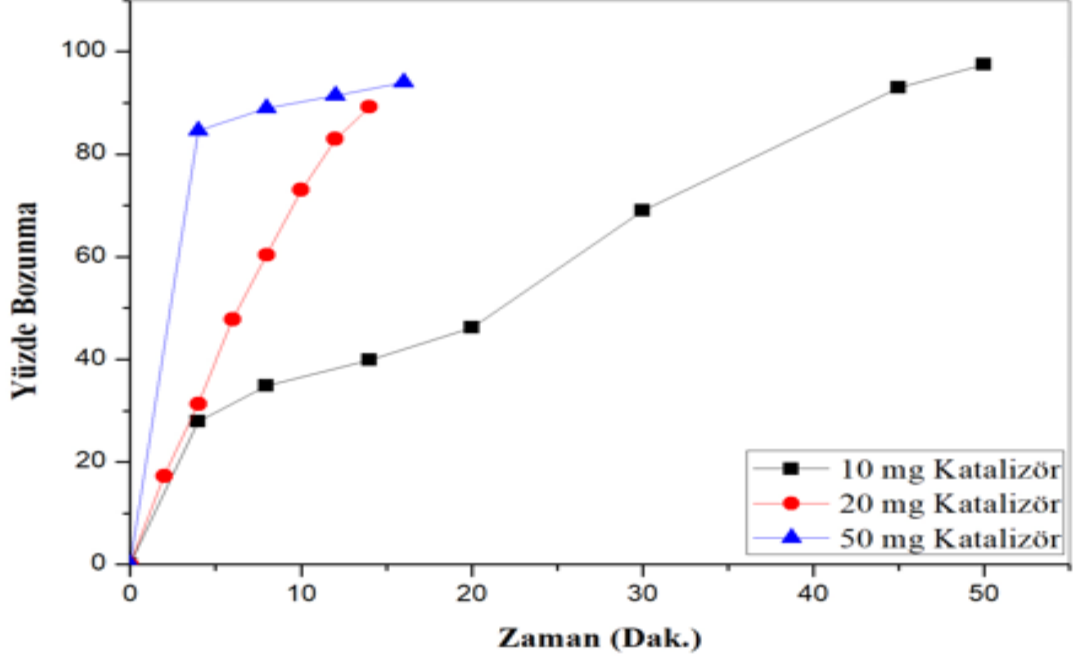


Şekil 4.10. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği.

Şekil 4.10 'den görüldüğü gibi aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörüne Fe miktarının etkisi % 0,33 'den % 2 'a arttığında fotokatalizör aktivitesinin arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni düşük Fe miktarlarında aktiviteyi artırmak için yeterli olmadığı ve yüksek Fe miktarlarında ise Fe metalinin aktif bölgeleri deaktive ettiği düşünülmektedir. Fe doplanmış aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörün aktivitesinin Fe doplanmamış aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörün aktivitesinden daha iyi olduğu Şekil 10 'den görülmektedir. Fe doplanmış aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörün en iyi Fe miktarının % 1 olduğu belirlenmiş bundan sonraki parametrelerde bu değer kullanılmıştır.

4.1.3.2. Katalizör miktarı etkisi

En iyi Fe doplanma miktarı belirlendikten sonra; 22 mL çözelti hacmi ve 20 ppm metilen mavisi konsantrasyonu şartlarında farklı katalizör miktarları için metilen mavisinin yüzde bozunmanın zaman ile değişimi Şekil 4.11 'de verilmiştir.

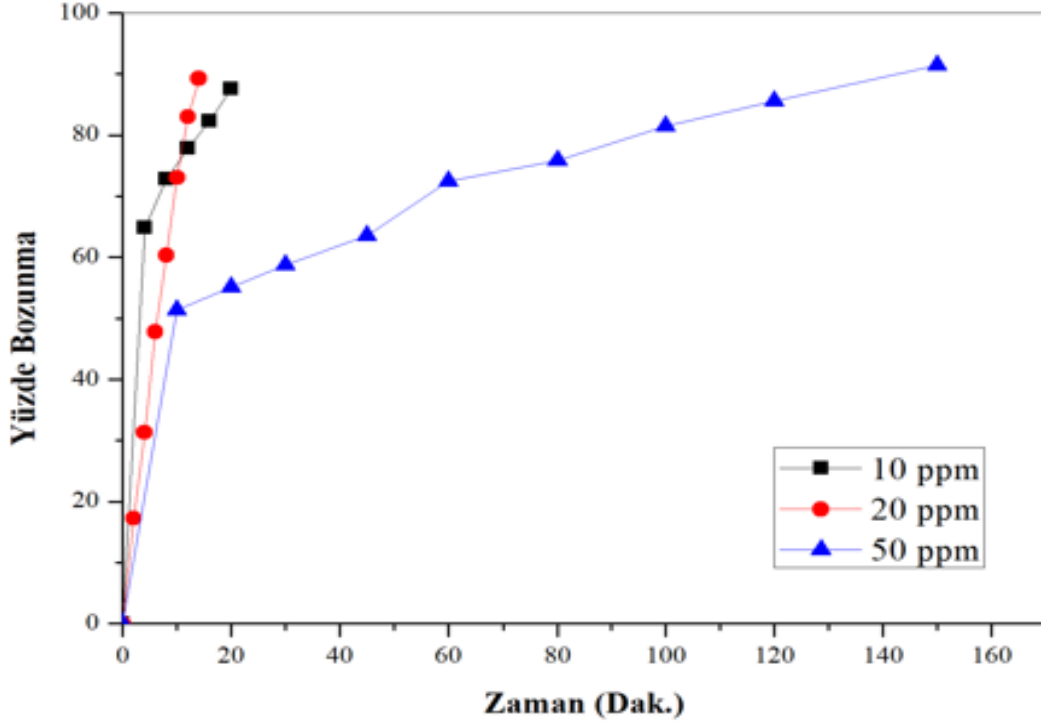


Şekil 4.11. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.11 'de görüldüğü gibi katalizör miktarının 10 mg'den 50 mg 'a artmasıyla yüzde bozunma artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan katalizör miktarıyla birlikte aktif bölgelerin artması sonucu katalizör yüzeyinde ışık adsorpsiyonu ve OH⁻ radikallerinin oluşması artacağından dolayı boyar madde giderim yüzdesi de artacaktır.

4.1.3.3. Metilen mavisini konsantrasyonu etkisi

Çözelti başlangıç başlangıç konsantrasyonu; 22 mL çözelti hacmi ve 25 mg fotokatalizör miktarı şartlarında belirlenmiş ve farklı metilen mavisini başlangıç konsantrasyonu için metilen mavisinin yüzde bozunmanın zaman ile değişimi Şekil 4.12 'de verilmiştir.

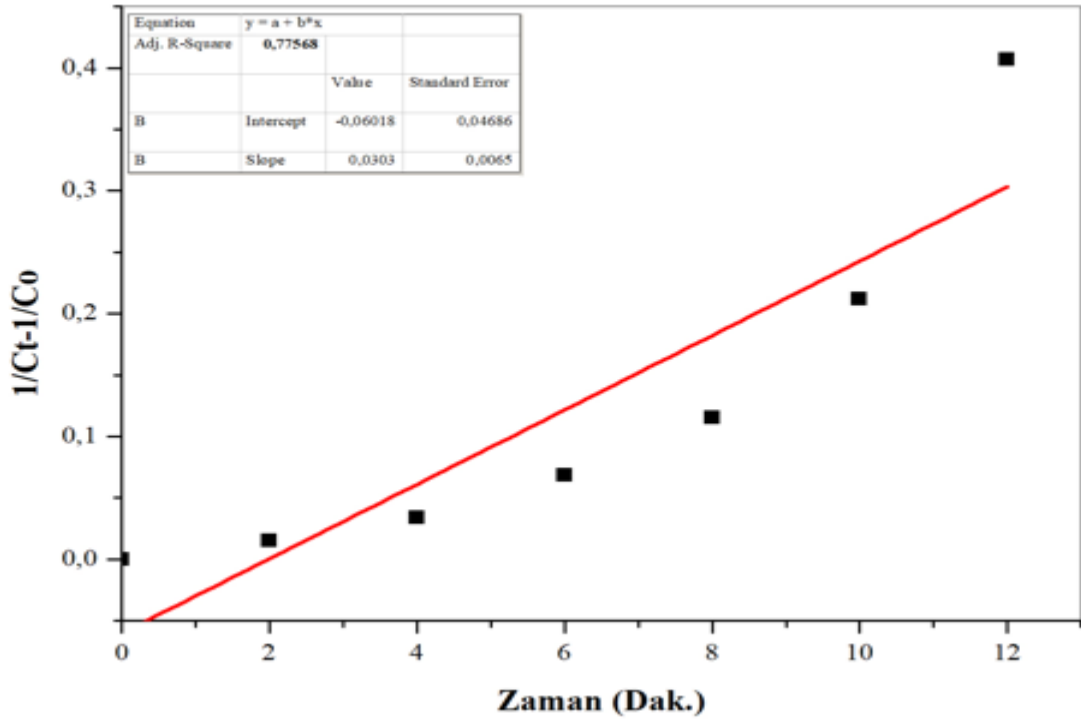
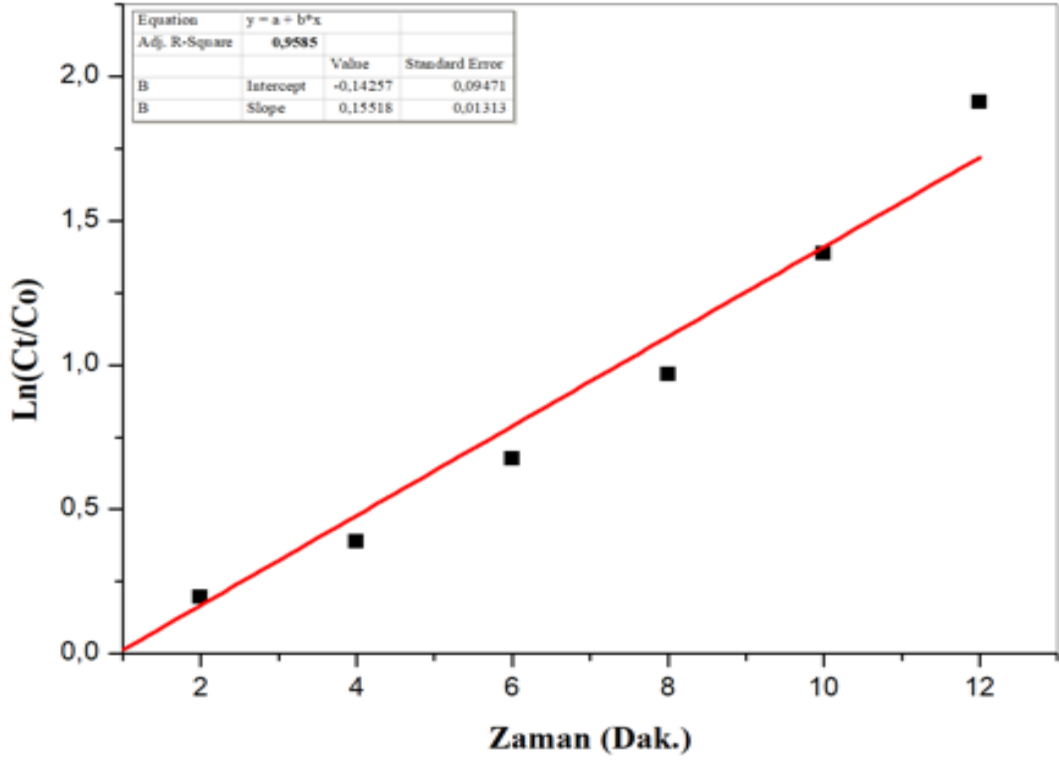


Şekil 4.12. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizörünün metilen mavisi konsantrasyonunun metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.12 'den görüldüğü gibi metilen mavisinin konsantrasyonunun artmasıyla yüzde bozunmanın azaldığı görülmektedir. Örneğin 10 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 20 dk. da bozunurken 100 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 305 dk. bozunmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan metilen mavisi konsantrasyonu katalizör yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden katalizör yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu azaltmakta ve bunun sonucunda OH^- oluşumundaki azalış renk giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır.

4.1.3.4. Metilen mavisi bozunma kinetiği

Metilen mavisinin aktif karbon destekli Fe Doplanmış ZnS katalizörü ile fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci ve ikinci derece kinetik model ile incelenmiştir. Kinetik eşitliklerden elde edilen grafikler Şekil 4.13 'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği A-) birinci derece kinetik model; B-) ikinci derece kinetik model.

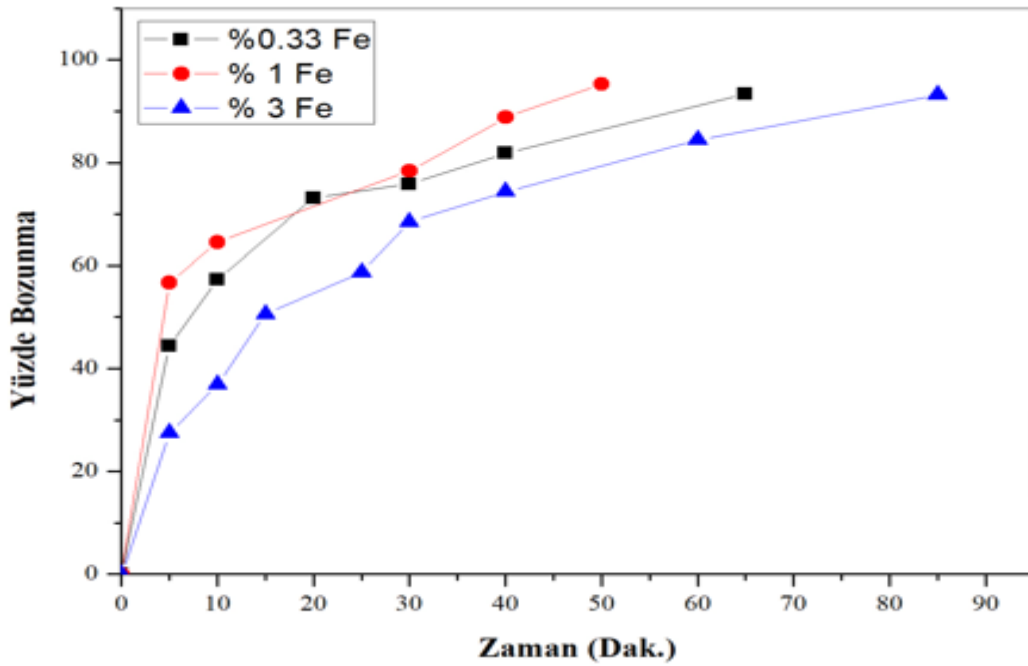
Şekil 4.13 'den görüldüğü gibi metilen mavisinin aktif karbon destekli Fe doplanmış ZnS katalizör varlığında fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci

derecedendir. Bu sonuç metilen mavisinin fotokatalitik bozundurmasının zaman kontrollü olduğu anlamına gelmektedir.

4.1.4. Aktif karbon destekli Fe doplanmış CdS fotokatalizörü

4.1.4.1. Aktif karbon destekli CdS fotokatalizöre Fe miktarı etkisi

Aktif karbon destekli CdS fotokatalizöre farklı miktarlarda Fe miktarının etkisi; 22 mL çözelti hacmi 100 ppm metilen mavisini konsantrasyonunda ve 25 mg aktif karbon destekli CdS fotokatalizör şartlarında belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar için metilen mavisinin zaman ile bozunma yüzdesi Şekil 4.14 'de verilmiştir.

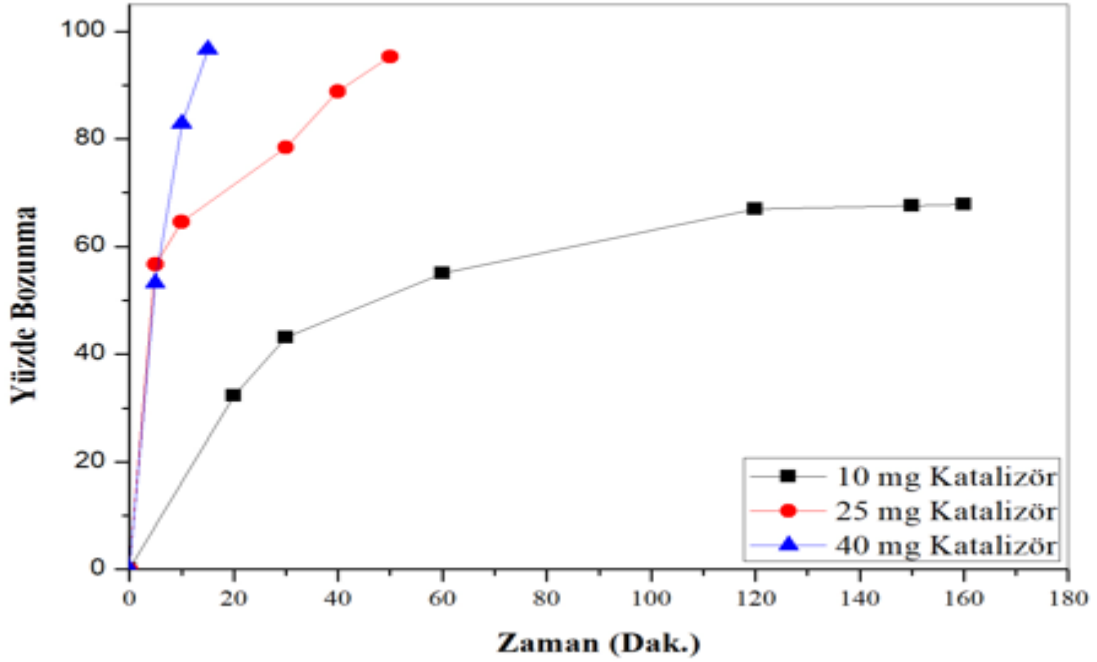


Şekil 4.14. Aktif destekli Fe doplanmış CdS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği.

Şekil 4.14 'den görüldüğü gibi aktif karbon destekli CdS fotokatalizörüne Fe miktarının etkisi % 0,33 'den % 2 'a arttığında fotokatalizör aktivitesinin arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni düşük Fe miktarlarında aktiviteyi artırmak için yeterli olmadığı ve yüksek Fe miktarlarında ise Fe metalinin aktif bölgeleri deaktivite ettiği düşünülmektedir. Fe doplanmış aktif karbon destekli CdS fotokatalizörün en iyi Fe miktarının % 1 olduğu belirlenmiş bundan sonraki parametrelerde bu değer kullanılmıştır.

4.1.4.2. Katalizör miktarı etkisi

En iyi Fe doplanma miktarı belirlendikten sonra; 22 mL çözelti hacmi ve 100 ppm metilen mavisi konsantrasyonu şartlarında farklı katalizör miktarları için metilen mavisinin yüzde bozunmanın zaman ile değişimi Şekil 4.15 'de verilmiştir.

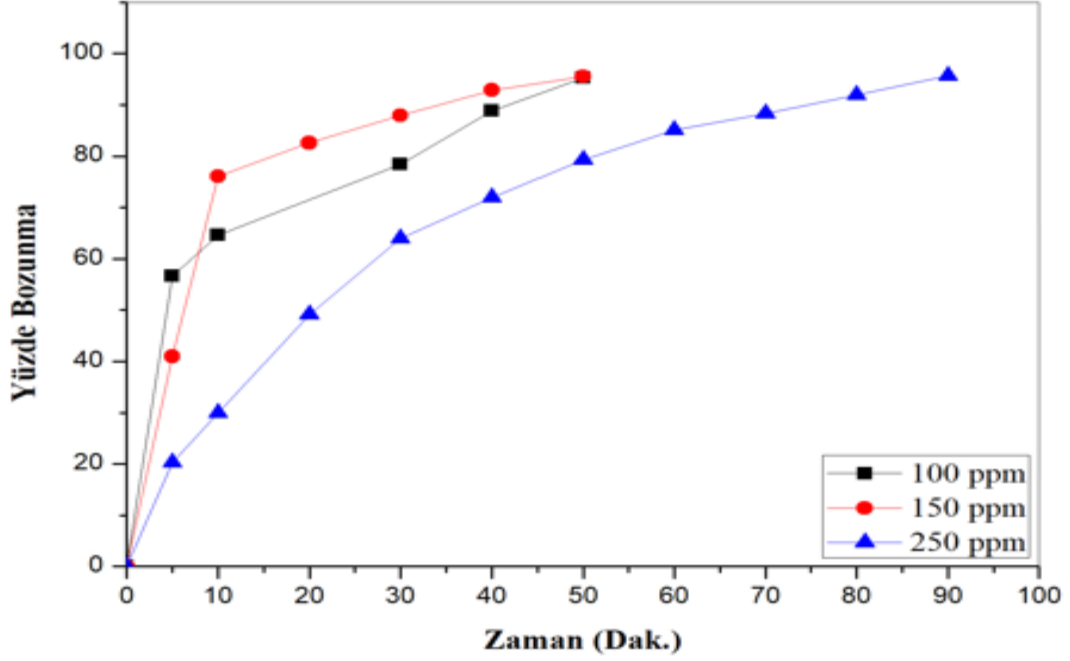


Şekil 4.15. Aktif destekli Fe doplanmış CdS katalizör miktarının metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.15 'de görüldüğü gibi katalizör miktarının 10 mg 'den 40 mg 'a artmasıyla yüzde bozunma artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan katalizör miktarıyla birlikte aktif bölgelerin artması sonucu katalizör yüzeyinde ışık adsorpsiyonu ve OH· radikallerinin oluşması artacağından dolayı boyar madde giderim yüzdesi de artacaktır.

4.1.4.3. Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi

Çözelti başlangıç başlangıç konsantrasyonu; 22 mL çözelti hacmi ve 25 mg fotokatalizör miktarı şartlarında belirlenmiş ve farklı metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu için metilen mavisinin yüzde bozunmanın zaman ile değişimi Şekil 4.16 'de verilmiştir.

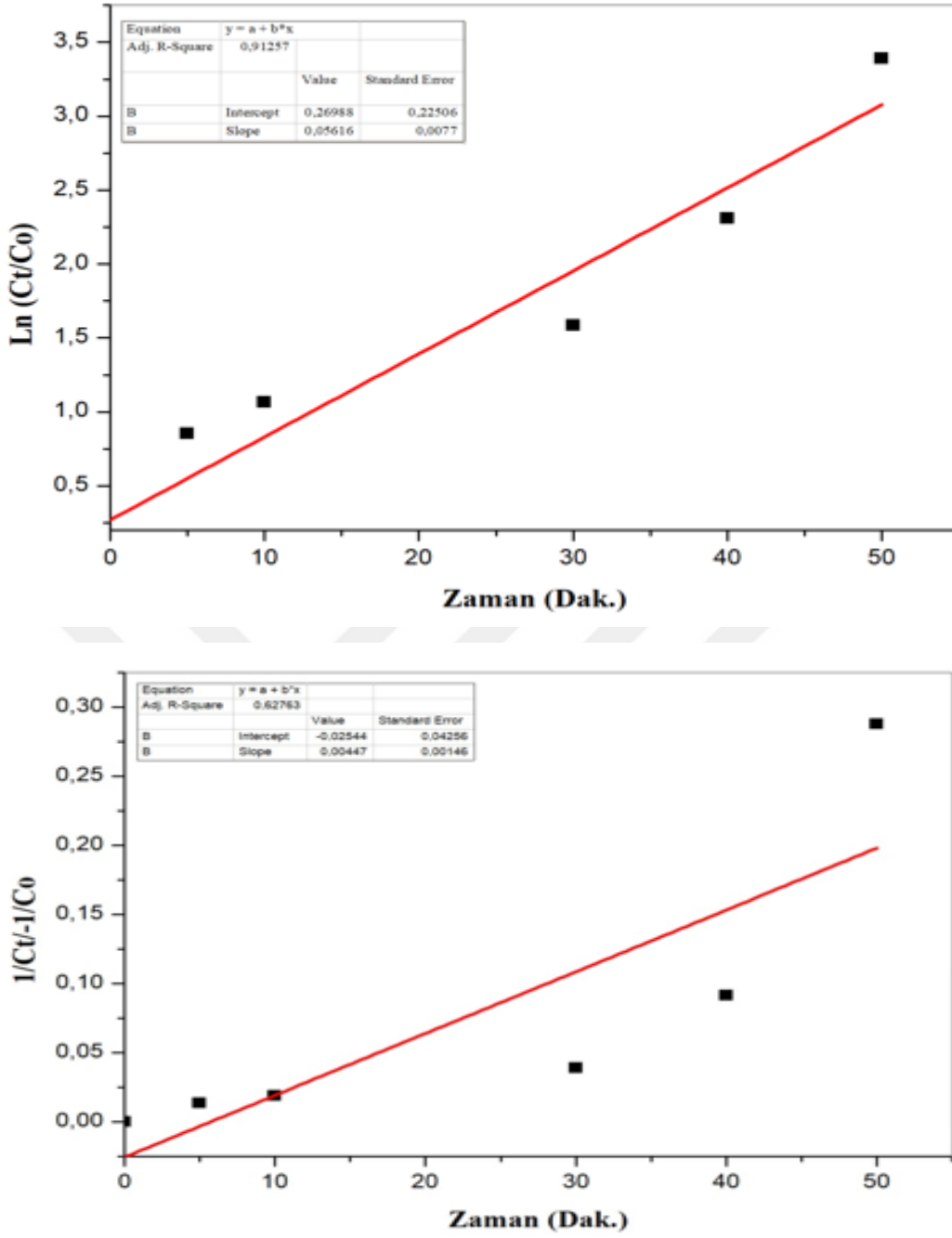


Şekil 4.16. Aktif destekli Fe doplanmış CdS katalizörünün metilen mavisini bozundurma etkisi grafiği.

Şekil 4.16 'den görüldüğü gibi metilen mavisinin konsantrasyonunun artmasıyla yüzde bozunmanın azaldığı görülmektedir. Örneğin 100 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 50 dk. da bozunurken 250 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 90 dk. bozunmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan metilen mavisini konsantrasyonu katalizör yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden katalizör yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu azaltmakta ve bunun sonucunda OH^- oluşumundaki azalış renk giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır.

4.1.4.4. Metilen mavisini bozunma kinetiği

Metilen mavisinin aktif karbon destekli Fe doplanmış CdS katalizörü ile fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci ve ikinci derece kinetik model ile incelenmiştir. Kinetik eşitliklerden elde edilen grafikler Şekil 4.17 'te verilmiştir.

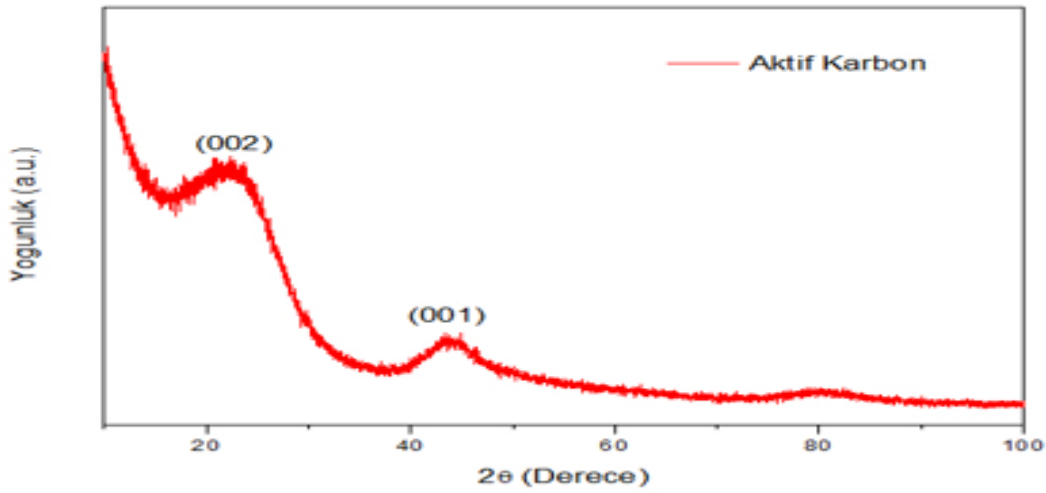


Şekil 4.17. Aktif destekli Fe doplanmış ZnS katalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği A-) birinci derece kinetik model; B-) ikinci derece kinetik model.

Şekil 4.17 'den görüldüğü gibi metilen mavisinin aktif karbon destekli Fe doplanmış CdS katalizör varlığında fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci derecedendir. Bu sonuç metilen mavisinin fotokatalitik bozundurmasının zaman kontrollü olduğu anlamına gelmektedir.

4.2. Karakterizasyon

Aktif karbon (AK) için XRD spektrumu, Şekil 4.18 'de gösterilmiştir. 23.89° ve 45.00° pozisyonundaki kırılma tepe noktaları (002) ve (001) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Tablo 4.1). Yukarıda verilen kırılma tepe noktaları, aktif karbon için standart JCPDS dosyasıyla (JCPDS-82-1691) örtüşmektedir. Elde edilen XRD kırınım desenleri XRD desenleri, aktif karbon örneğinin amorf (şekilsiz) bir yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. Aktif karbon için elde edilen XRD kırınım desenleri.

Tablo 4.1. Aktif karbonun çeşitli düzlemleri için d-boşluk değerleri.

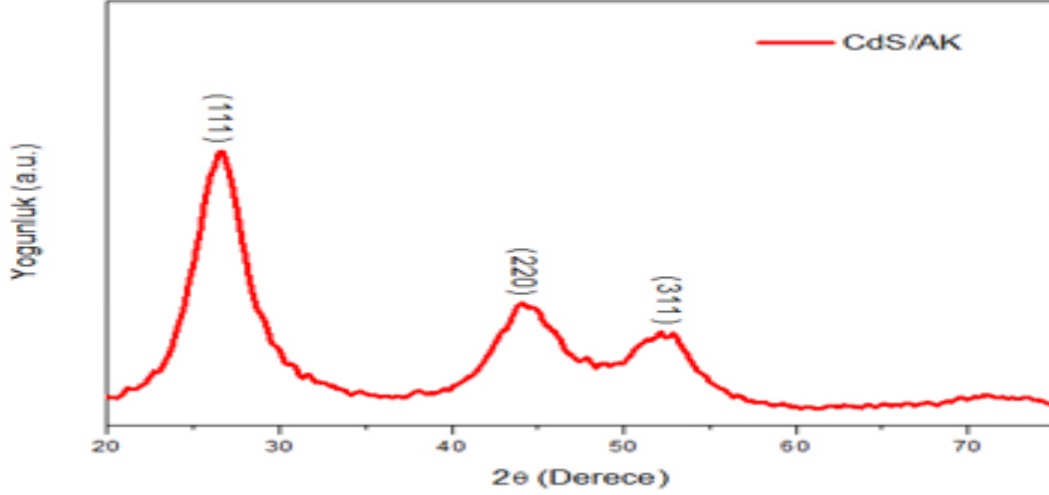
2θ Açısı	Aktif karbon için kırınım pikleri	d- boşluk değerleri (Å)
23.89 °	001	3,75
45.00 °	002	1,66

Aktif karbon destekli CdS (CdS/Aktif karbon) örneğinin kristal yapısını karakterize etmek için XRD tekniği kullanılmıştır. CdS/Aktif karbon numunesi için elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 4.19 'te gösterilmektedir. Şekilde gösterilen üç geniş kırınım desenlerinin sırasıyla (111), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu durum sentezlenen CdS/Aktif karbon örneğinin kübik yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuç CdS'ye ait standart JCPDS dosyasıyla (JCPDS- 75-1546) örtüşmektedir.

Ayrıca, CdS/Aktif karbon örneğinin kristalit boyutu, aşağıda verilen Scherer formülü (Eşitlik 5.1) kullanılarak 3 nm olarak hesaplandı;

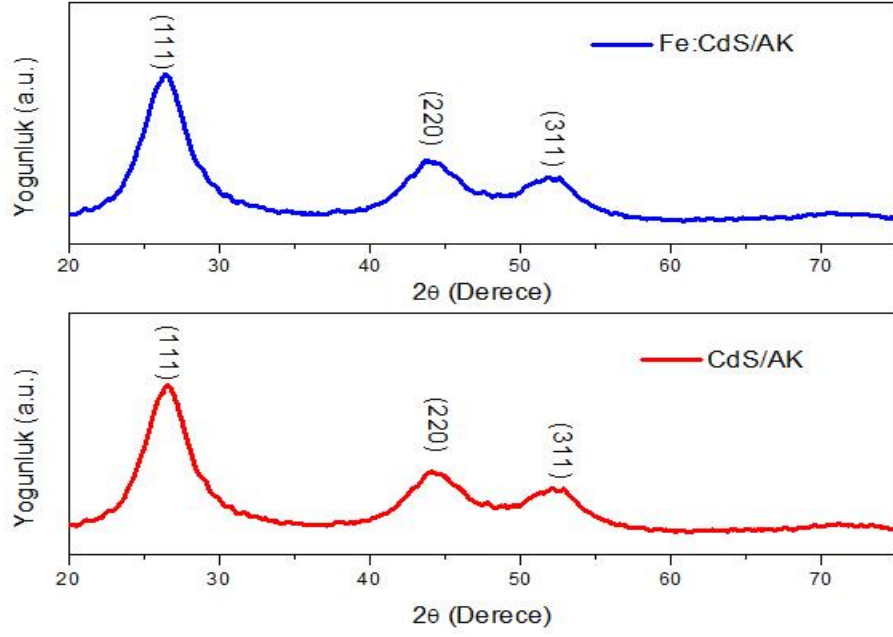
$$d = \frac{0,9*\lambda}{\beta*cos\theta} \text{ (Eşitlik 5.1)}$$

Burada d: CdS/Aktif karbon örneğinin kristalit boyutu, λ : XRD cihazının dalga boyu, β : radyan olarak yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM) ve θ : Bragg'ın kırınım açısıdır.



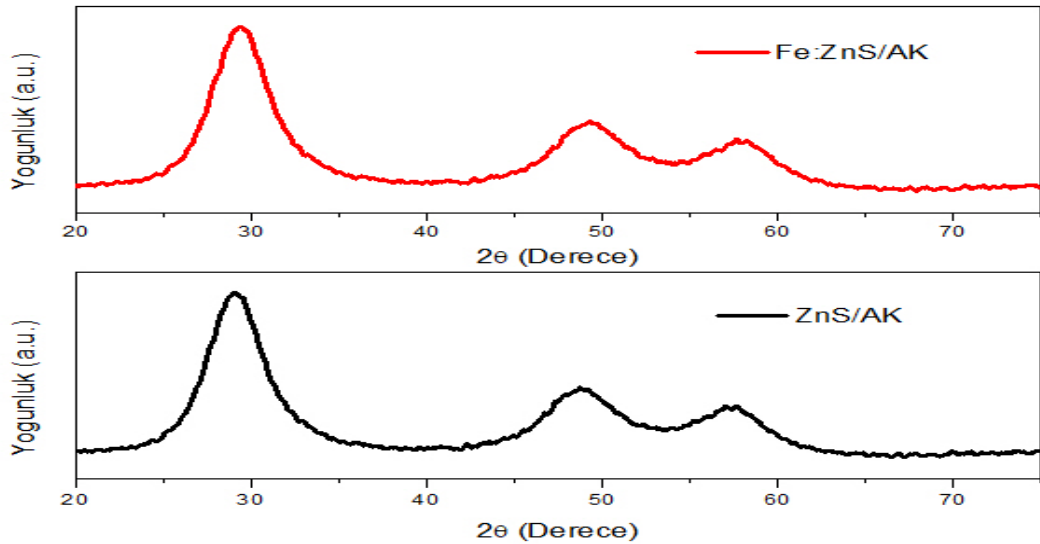
Şekil 4.19. CdS/Aktif karbon örneğine ait XRD kırınım desenleri.

Aktif karbon destekli CdS (CdS/Aktif karbon) ve aktif karbon destekli Fe katkılı CdS (Fe:CdS/Aktif karbon) örneklerinin X ışını kırınım desenleri, Şekil 4.20 'te gösterilmektedir. Kırılma tepe noktaları, çok küçük parçacıkların büyüklüğü nedeniyle, önemli ölçüde genişletilmektedir. Fe:CdS/Aktif karbon örneği için elde edilen kırınım açıları sırasıyla 2θ : $26,53^{\circ}$, $42,92^{\circ}$ ve $50,58^{\circ}$ 'dir. Bu kırınım açlarına karşılık gelen düzlemler ise sırasıyla (111), (220) ve (311). Safsızlık fazlarına karşılık gelen hiçbir karakteristik tepe noktası tespit edilmemiştir. Eşitlik 5.1 'de verilen denklem kullanılarak Fe:CdS/Aktif karbon örneğine ait kristalit boyutu 2.98 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değer CdS/Aktif karbon örneğine ait kristalit boyutundan küçük olmasının nedeni, Fe iyon yarıçapının Cd iyon yarıçapından küçük olmasıdır. Böylece Fe iyonları CdS örgü kafesinde sorunsuz bir şekilde ikamet etmektedir.



Şekil 4.20. CdS/Aktiv karbon ve Fe:CdS/ Aktiv karbon örneğine ait XRD kırınım desenleri.

Şekil 4.21 'te sentezlenen aktif karbon destekli ZnS (ZnS/Aktiv karbon) örneğine ait XRD kırınım desenleri gösterilmektedir. 2θ değerlerindeki üç geniş tepe noktasının, ZnS'nin kübik fazının (111), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir (JCPD No: 65-9585). Eşitlik 5.1'de verilen denklem kullanılarak ZnS/Aktiv karbon örneğine ait kristalit boyutu 2.94 nm olarak hesaplanmıştır.

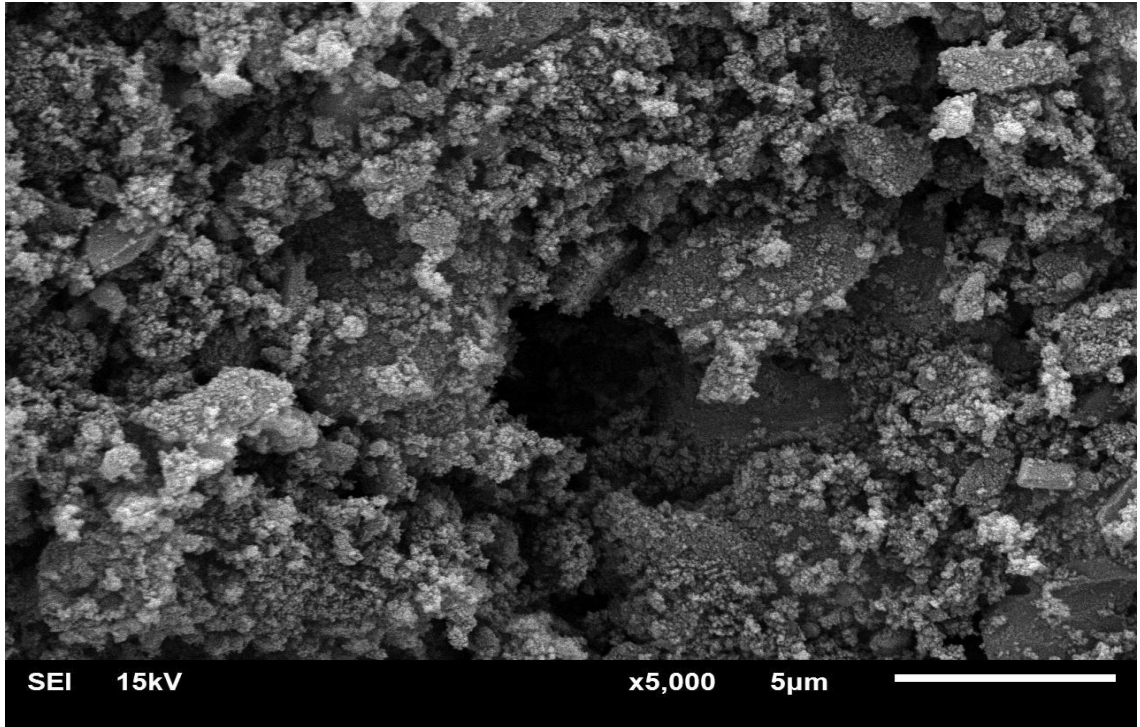


Şekil 4.21. ZnS/Aktiv karbon örneğine ait XRD kırınım desenleri.

Aktiv karbon destekli ZnS (ZnS/Aktiv karbon) ve aktif karbon destekli Fe katkılı ZnS (Fe:ZnS/Aktiv karbon) örneklerine ait X ışını kırınım desenleri, Şekil 4.22 'te

gösterilmektedir. XRD zirveleri, parçacıkların sınırlı büyüklüğü nedeniyle genişlediği tespit edilmiştir. ZnS/Aktif karbon için gözlemlenen 2θ değerleri sırasıyla $29,12^{\circ}$, $48,75^{\circ}$ ve $57,43^{\circ}$ iken Fe:ZnS/Aktif karbon örneği için kırınım desenlerine karşılık gelen açılar sırasıyla $29,15^{\circ}$, $48,79^{\circ}$ ve $57,46^{\circ}$ 'dir. Gözlemlenen kırınım tepeleri, (111), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir (JCPD No: 65-9585). Eşitlik 5.1 'de verilen denklem kullanılarak Fe:ZnS/Aktif karbon örneğine ait kristalit boyutu 2.92 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değer ZnS/Aktif karbon nanoparçacıklara ait kristalit boyutundan küçük olmasının nedeni, Fe iyon yarıçapının Zn iyon yarıçapına hemen hemen yakın olmasıdır. Böylece Fe iyonları ZnS örgü kafesinde sorunsuz bir şekilde ikamet etmektedir.

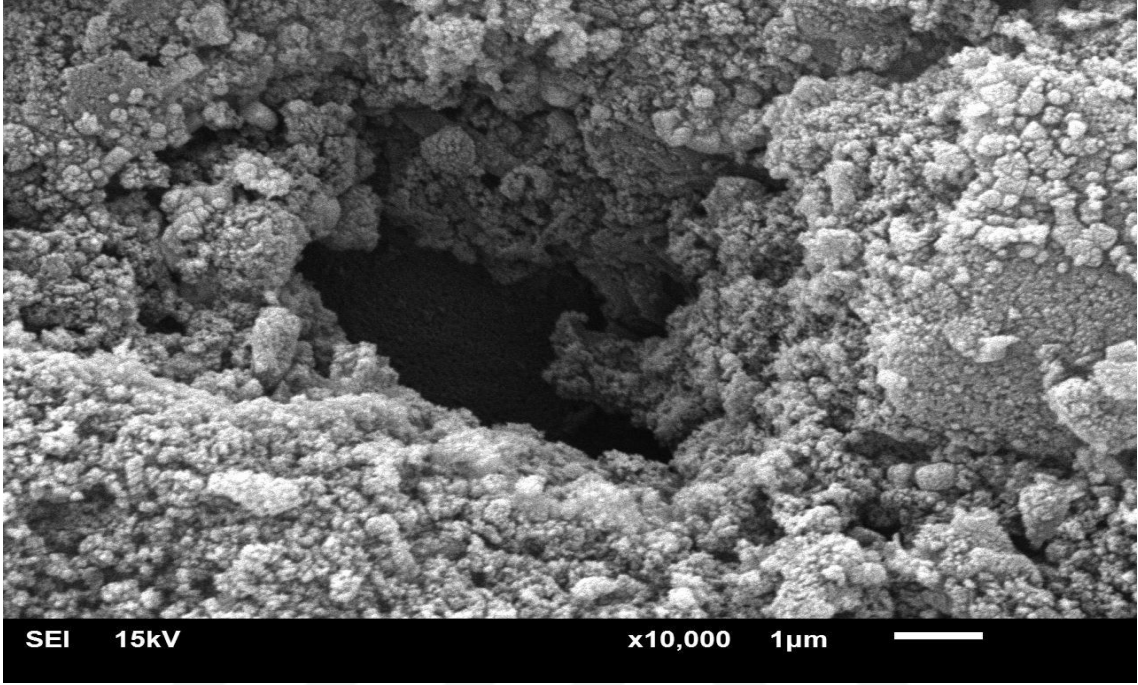
Aktif karbona (AK) ait kaydedilen SEM görüntüsü Şekil 4.22 'de gösterilmektedir. Şekilden de açıkça görülebileceği gibi aktif karbon örneğinin yüzeylerinde önemli bir gözeneklilik gözlemlenmezken içyapıları incelendiğinde gözeneklerin varlığı tespit edilmiştir. Kaydedilen SEM görüntüsü, makro gözenekten ziyade mezo ve mikro gözeneklerin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.22. Aktif karbon için kaydedilen SEM görüntüsü.

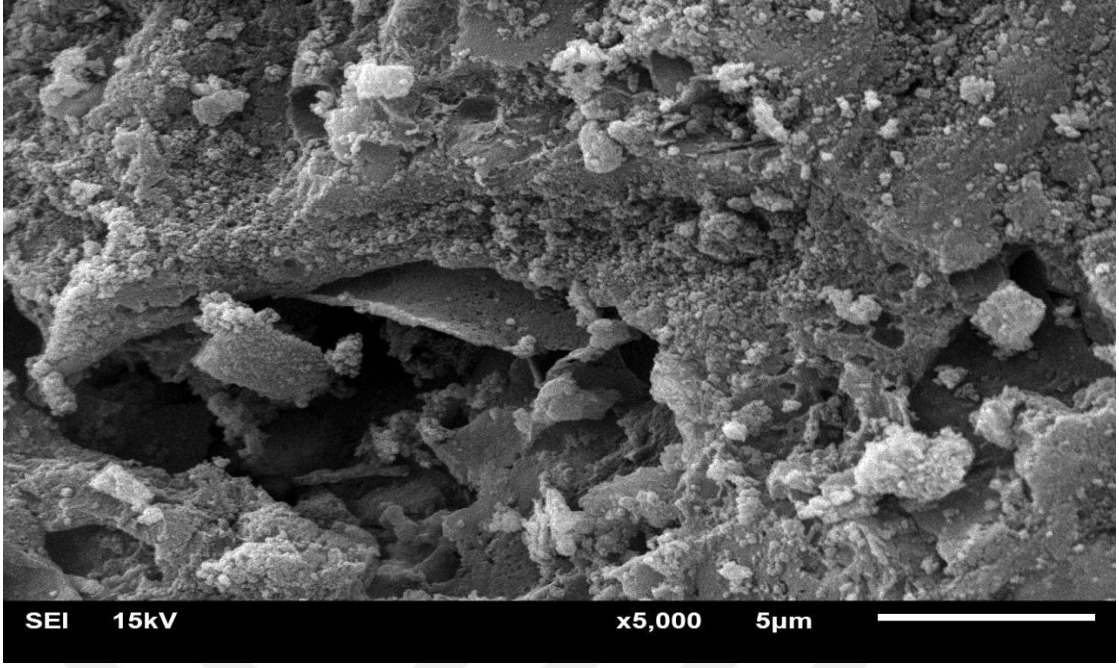
Şekil 4.23 'de CdS/Aktif karbon örneğine ait kaydedilen SEM görüntüsünü göstermektedir. Görüntüden anlaşılacağı gibi CdS örneğinin toprak (bulk) şeklinde olduğu, bu toprakların bir araya gelmesiyle de yüzey üzerinde öbekler olduğu

görülmüştür. Ayrıca oluşan öbeklerden dolayı sentezlenen CdS/Aktif karbon örneğinin farklı boyutlarda olduğu gözlemlenmiştir. Başka bir deyişle aynı öbek içinde farklı boyutlarda parçacıklar tespit edilebilmektedir.



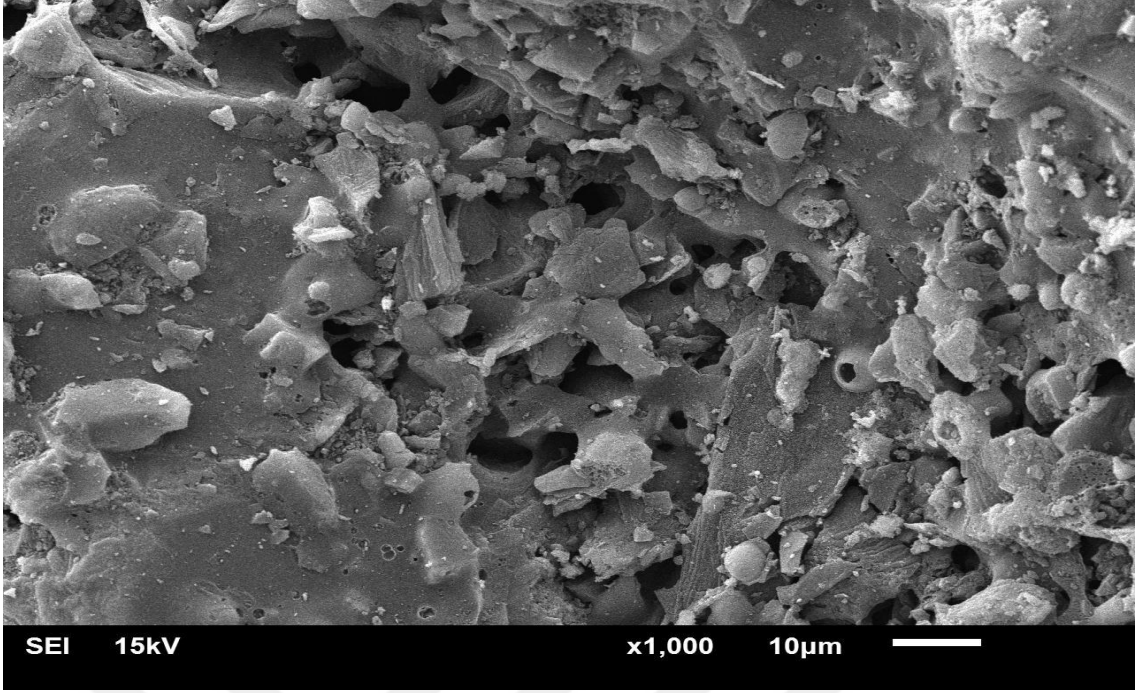
Şekil 4.23. CdS/Aktif karbon örneği için kaydedilen SEM görüntüsü.

Fe:CdS/Aktif karbon örneğine ait kaydedilen SEM görüntüsü şekil 4.24 'de gösterilmektedir. CdS/Aktif karbon örneğine ait SEM görüntüsüne kıyasla dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların olduğu görülmektedir. Ayrıca mezo ve mikro gözeneklerin varlığı tespit edilmiştir.



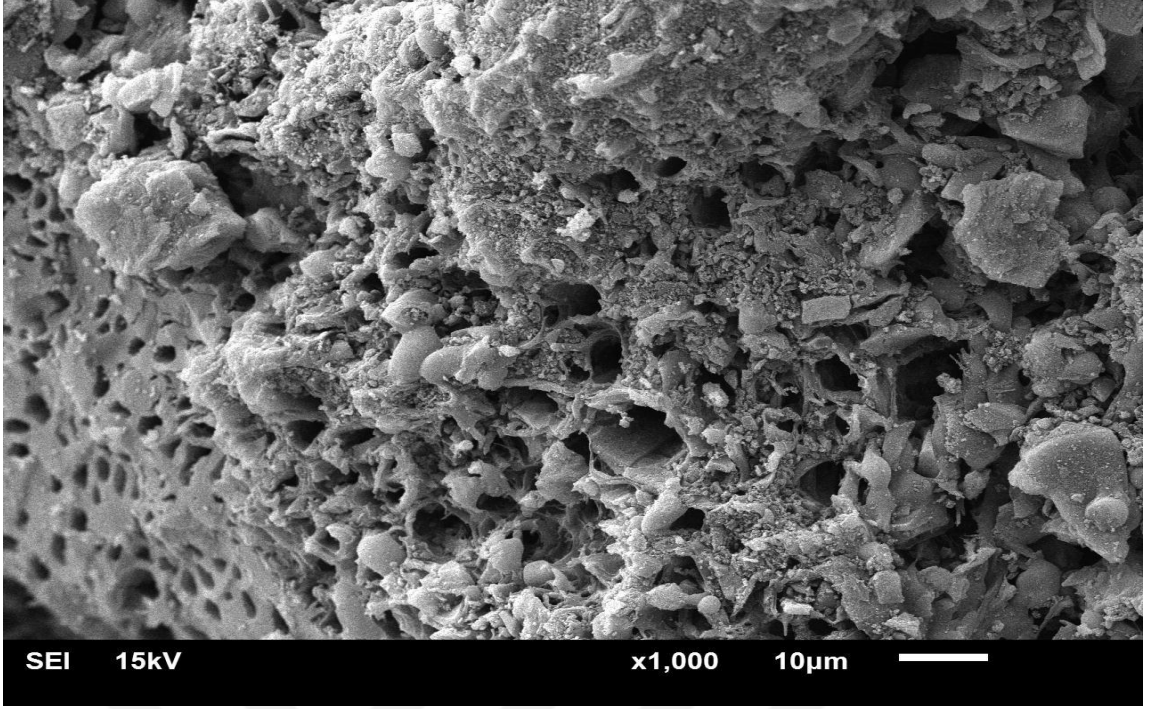
Şekil 4.24. Fe:CdS/Aktif karbon örneği için kaydedilen SEM görüntüsü.

ZnS/Aktif karbon örneğine ait kaydedilen SEM görüntüsü Şekil 4.25 'de gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi oyuk gözeneklerin varlığı tespit edilmiştir. CdS/Aktif karbon örneğinde olduğu gibi farklı boyutlarda gözenekler gözlemlenmiştir.



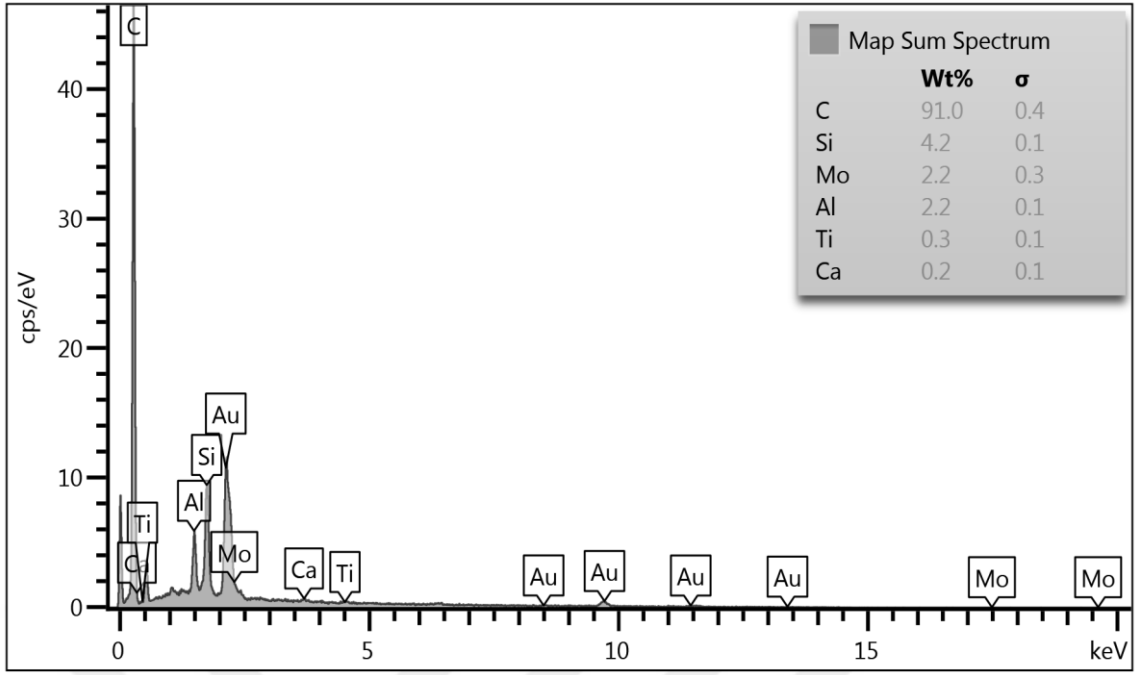
Şekil 4.25. ZnS/Aktif karbon örneği için kaydedilen SEM görüntüsü.

Şekil 4.26 'de Fe:ZnS/Aktif karbon örneğine ait kaydedilen SEM görüntüsünü göstermektedir. Gözeneklerin tüm yüzeyi kaplamasından katalitik aktivitenin yüksek olması beklenebilir. Tüm gözenekler iki tarafı açık düzensiz bir yapıya sahiptir.

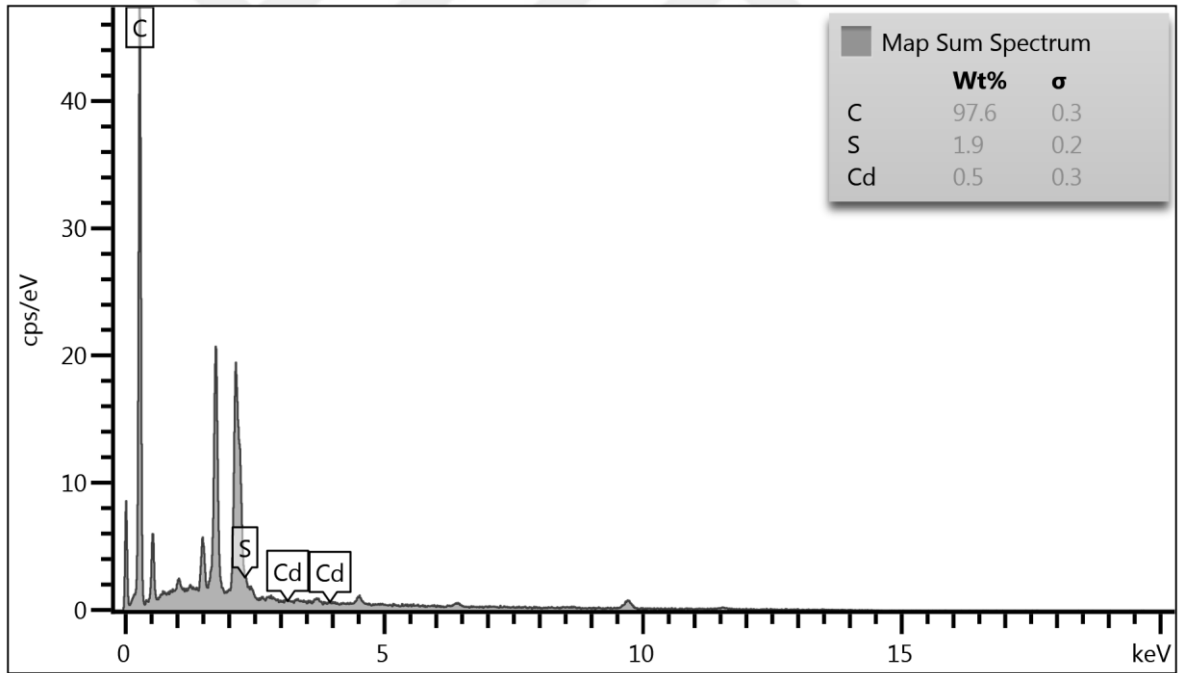


Şekil 4.26. Fe:CdS/ Aktif karbon örneği için kaydedilen SEM görüntüsü.

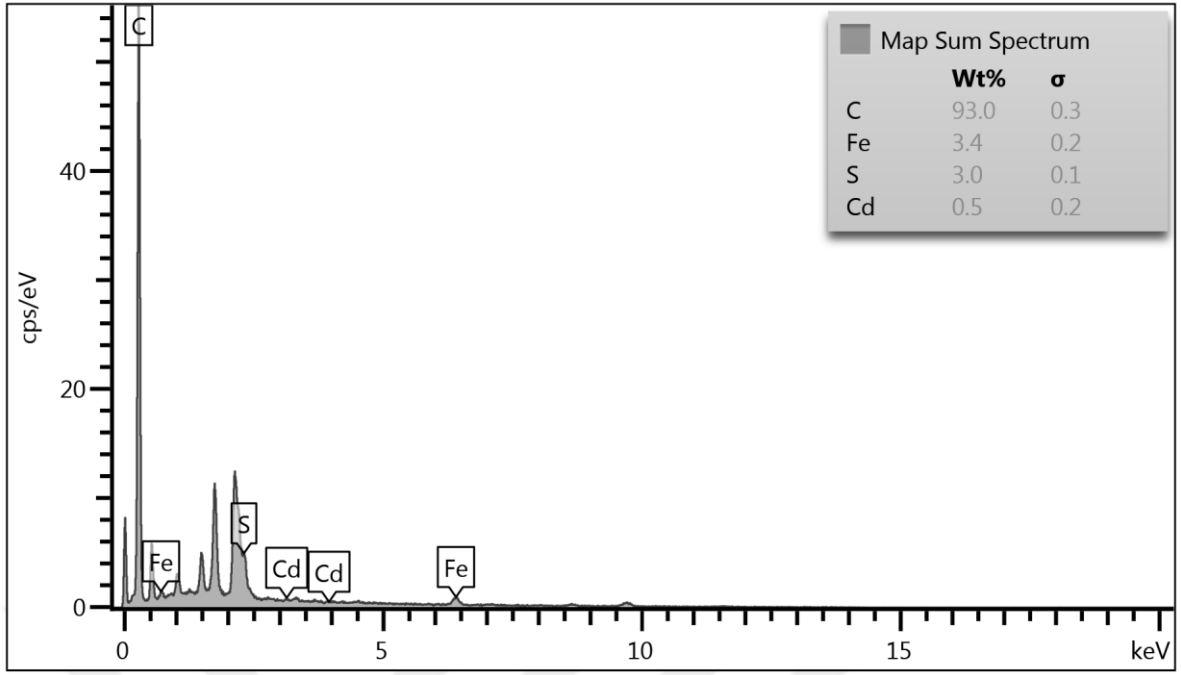
Aktif karbon, CdS/Aktif karbon, Fe:CdS/Aktif karbon, ZnS/Aktif karbon ve Fe:ZnS/Aktif karbon örneklerine ait EDX görüntüleri sırasıyla Şekil 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31'de gösterilmektedir.



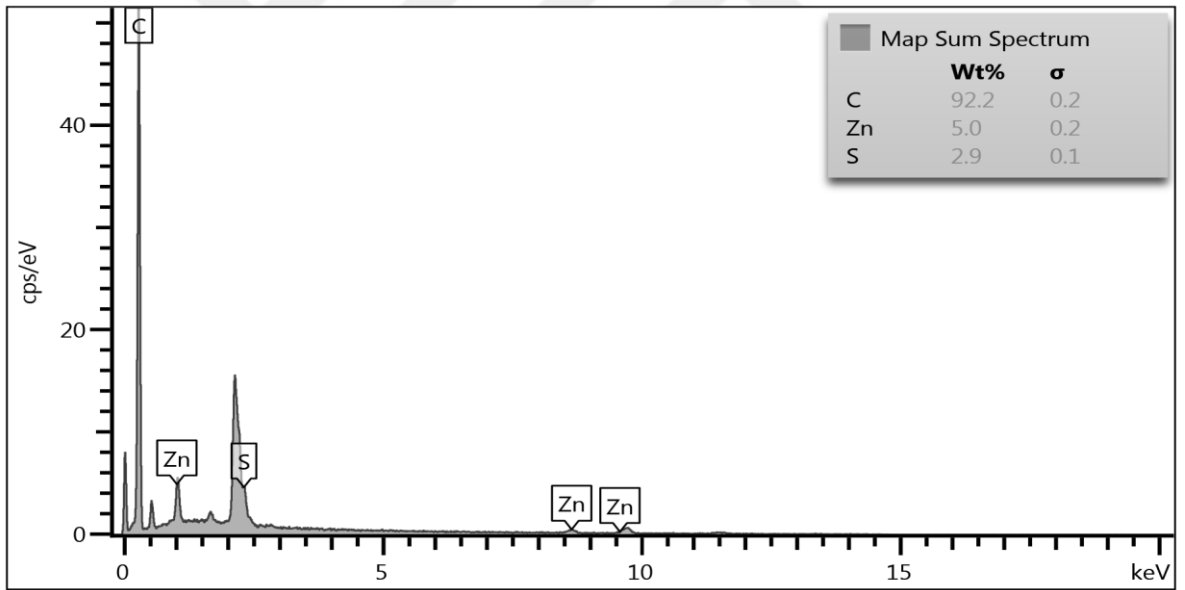
Şekil 4.27. Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.



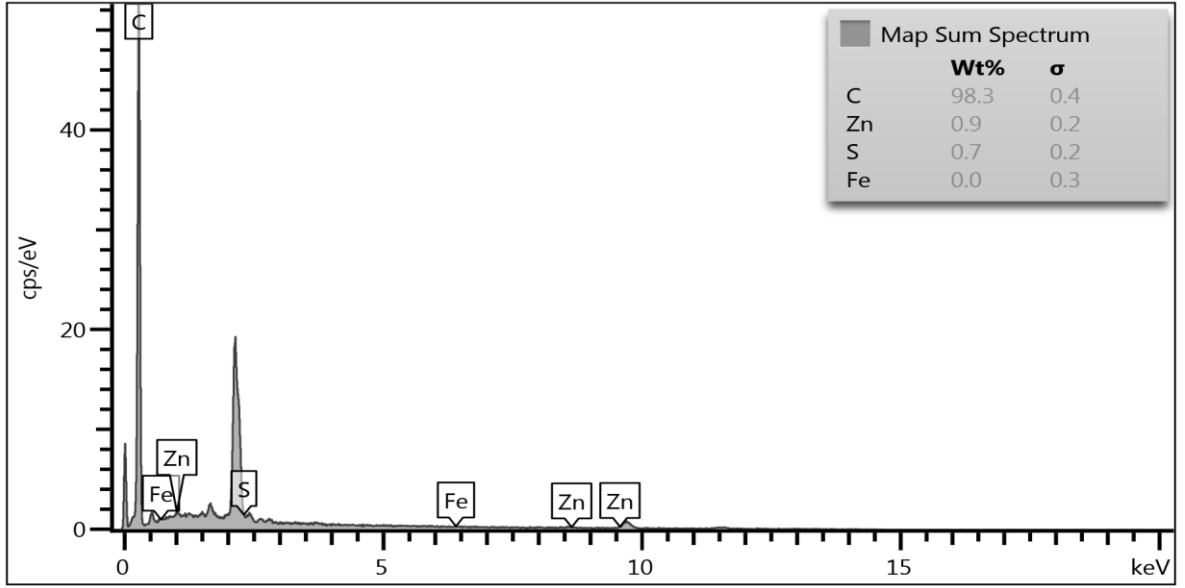
Şekil 4.28. CdS/Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.



Şekil 4.29. Fe:CdS/Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.



Şekil 4.30. ZnS/Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.



Şekil 4.31. Fe:ZnS/Aktif karbon örneği için kaydedilen EDX spektrumları.

EDX spektrumlarından açıkça görülebileceği kendi kategorisinde istenilen elementlerin gözlemlenmesi her bir örneğin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir göstergesidir.

5. SONUÇ

1. Aktif karbon destekli ZnS fotokatalizörlerin sentezlenmesi için 3 farklı yöntem uygulanmıştır.

Birincisi çözelti ortamına aktif karbon ve metaller $Zn(C_2H_3O_2)$ ve Na_2S eklenmeden önce NaOH ile suyun pH değerinin 12 olarak ayarlanması (AK1-ZnS).

İkincisi destek malzemesi olarak kullanılacak aktif karbonun HNO_3 ile modifiye edilmesi(AK2-ZnS).

Üçüncüsü herhangi bir işlem yapılmadan sentezlenen katalizördür(AK3-ZnS). Bunların arasından AK1-ZnS fotokatalizörünün aktivitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

2. En iyi Aktif karbon/ZnS % 10 (metal) oranının fotokatalizör aktivitesinin en yüksek olduğu belirlendi.

3. %10 metal oranı AC/ZnS destekli Katalizör miktarının artmasıyla yüzde bozunmanın arttığı gözlemlendi.

4. Metilen mavisinin konsantrasyonun artmasıyla yüzde bozunmanın azaldığı görüldü.

5. Tüm katalizörlerin karakterizasyonları SEM, EDX ve XRD ile ileri analitiksel yöntemler ile yapıldı.

6. Aktif karbon destekli CdS fotokatalizörlerin sentezinde en iyi AK/CdS oranının % 10 olduğu belirlendi

7. % 10 metal oranı AK/CdS destekli Katalizör miktarının artmasıyla yüzde bozunmanın arttığı gözlemlendi.

8. % 10 metal oranı AK/CdS destekli katalizörde metilen mavisinin konsantrasyonun artmasıyla yüzde bozunmanın azaldığı görüldü.

9. Aktif Karbon Destekli Fe doplanmış ZnS Fotokatalizöründe en iyi Fe yüzdesinin 1 olduğu görüldü.

10. Fe doplanmış katalizörde katalizör miktarının artmasıyla yüzde bozunmanın arttığı gözlemlendi.

11. Burada da diğer katalizörlerde olduğu gibi metilen mavisinin konsantrasyonun artmasıyla yüzde bozunmanın azaldığı görüldü.

12. Metilen mavisinin aktif karbon destekli Fe doplanmış ZnS katalizör varlığında fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci dereceden olduğu belirlendi.

13. Her bir katalizör için metilen mavisinin bozundurma kinetiği belirlenmiştir. Bütün katalizör için metilen mavisinin fotokatalitik bozundurmasının birinci dereceden olduğu

tespit edilmiştir. Bu sonuç metilen mavisinin fotokatalitik bozundurmasının zaman kontrollü olduğu anlamına gelmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Al-Degs, Y.,S., Khraisheh,M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*, 34 (3),927-935.
- Argun, M. E., 2007. Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanlar kullanarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Atalay, T., 2005. Kimyasal kinetik, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara.
- Başer, İ., ve İnanıcı, Y., 1990. *Boyarmadde Kimyası*: Marmara Üniversitesi.
- Başbüyük, M., ve Yüceer, A.Y.T., 1998. Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler. *I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri*.82-87.
- Batıbay, A., 2008. Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile KOİ ve renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Chen, X., 2005. Synthesis and investigation of novel nanomaterials for improved photocatalysis. Doctor of Philosophy, *Case Western Reserve University*, Cleveland.
- Dai, R. L., Zhang, G. Y., Gu, X. Z., Wang, M. K.,2008. Sorption of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl) ethane (DDT) by clays and organoclays, *Environmental geochemistry and health*, 30(5), 479-488.
- Diesen, V., 2013. Heterogeneous TiO₂ photocatalysis: Fundamental chemical aspects and effects of solid phase alterations,Doctoral dissertation, *KTH Royal Institute of Technology*. Stockholm.
- Erkut, E., 2008. Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Fakı, A., 2007. Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Field, J. A., Stams, A. J., Kato, M., Schraa, G., 1995. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia, *Antonie van Leeuwenhoek*, 67(1), 47-77.
- Fox, M. A., and Dulay, M. T., 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 93(1), 341- 357.
- Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., 2001. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 141(1), 47-56.
- Gönder, B., 2004. Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Herrmann, J. M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- Holt, P. K., 2002. Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process.
- Jackson, W. F., Duling, B. R., 1983. Toxic effects of silver-silver chloride electrodes on vascular smooth muscle, *Circulation research*, 53(1), 105-108.

- Kaneko, M., and Okura, I., 2002. Application to environmental cleaning, *Photocatalysis: Science and Technology*. Tokyo, Berlin: Kodansha, Springer, 109-84.
- Kaygusuz, T., 2013. Elektrokimyasal oksidasyon yönteminin tekstil atıksularının arıtılabilirliğine etkilerinin tamölçekli araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ*.
- Kertmen, M., 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş* Sayfa 57.
- Lindström, M., Attila, M., Ihalainen, T., Kohl, T., Pennanen, J., Sahivirta, E., Secci, D., 2003. Energy efficiency in environmental permits, *Finnish Environment Institute, Helsinki*
- Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates Jr, J. T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- Lopez, C., Mielgo, I., Moreira, M. T., Feijoo, G., Lema, J. M., 2002. Enzymatic membrane reactors for biodegradation of recalcitrant compounds. Application to dye decolourisation, *Journal of Biotechnology*, 99(3), 249-257.
- Luo, M., 2006. Transition-metal ions in II-VI semiconductors: zinc selenide and zinc telluride. Doctor Of Philosophy, *West Virginia University, Morgantown*.
- Mert, E. H., 2006. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılması askorbik asit ile modifiye edilen TiO₂ nin karakterizasyonu ve hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun modellenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul*.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., Cocke, D. L., 2001. Electrocoagulation (EC) science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41.
- Mylonas, A., Papaconstantinou, E., 1994. Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal Of Molecular Catalysis*, 92(3), 261-267.
- Pala, A., Tokat, E., 2002. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water research*, 36(11), 2920-2925.
- Polat, E.G., 2009. Sol jel yöntemi ile bakır ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin üretilmesi optik ve mikroyapısal karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. *Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze*.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- Rys, P., and Zollinger H., 1972. Fundamentals Of The Chemistry And Application Of Dyes, Willey, London, 3 (21), 160-183.
- Sayılkan, F., 2007. Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya*.
- Socha, K., 1991. Treatment of textile effluents, *Textile Month* 56.
- Sze, S. M., Kwok, K. N., 1981. Solar cells. Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed.; *John Wiley & Sons: New York, NY, USA*, 790-838.
- Şener, D., 2006. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlana Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara*.

- Vandevivere, P. C., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology, Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 72(4), 289-302.
- Yaşar, B. S., Özcan, ve M., 2004. Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu İle Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 6 (2):50-58.
- Yatmaz, H. C., Akyol, A., Bayramoglu, M., 2004. Kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 43(19), 6035-6039.
- Yılmaz, N., 2007. Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Cihan ZÖRER

Doğum Yeri / Tarihi: 01.01.1991 / ERCİŞ

Telefon: -

E-posta: cihanzorcer064@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme
Lise	Erciş Lisesi	2009
Üniversite	Siirt Üniversitesi	2013
Yüksek Lisans	Siirt Üniversitesi	2019