

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOKATALİTİK PROSESLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
6 DEĞERLİKLİ KROM GİDERİMİ**

**TUĞBA ÇAKIR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2019**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOKATALİTİK PROSESLER İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN 6 DEĞERLİKLİ KROM
GİDERİMİ

TUĞBA ÇAKIR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF
Cr(VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

TUĞBA ÇAKIR

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ**

**GEBZE
2019**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan TUĞBA ÇAKIR'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ

Hüseyin

ÜYE

: Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ

Nihal

ÜYE

: Doç. Dr. Cahide Elif ÖZEN CANSOY

Cahide

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışma kapsamında, laboratuvar ölçeğinde kesikli UV fotoreaktör kullanılarak UVA ışığı altında fotokatalitik oksidasyon prosesleri yardımıyla sulu çözeltilerden Cr (VI) 'nın indirgenmesi incelenmiş ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. ZnO ve TiO₂'in farklı çeşitleri olan TiO₂ (P25), TiO₂ (TRONOX), TiO₂ (KronoClean) ve TiO₂ (Hombikat UV 100) fotokatalizörlerinin Cr (VI) giderimine etkisi incelenmiş ve ZnO'nun % 79.0'lık giderimle en yüksek verimi sağladığı ve TiO₂ (P25)'in de %78.8'le yaklaşık bir giderim davranışı sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca, farklı ZnO katalizör yükleri kullanılarak giderime etkisi araştırılmış ve optimum fotokatalizör miktarı 1g/L olarak belirlenmiştir. pH 4, 7 ve 9'da yapılan çalışmalarda çözelti pH'sının yarı iletken üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Buna göre, TiO₂ (P25) kullanılarak yapılan çalışmalarda asidik koşulların fotokatalitik aktivite üzerinde olumlu etkisi olurken, alkali ortamın giderim verimini düşürdüğü gözlenmiştir. ZnO asidik ortamda çözüldüğünden, sadece pH 7 ve 9'da çalışılmış ve optimum verim pH 7'de elde edilmiştir. Ancak, pH 9'da ZnO, TiO₂ (P25)'e göre daha iyi Cr (VI) giderim verimi sağlamıştır.

Farklı Cr (VI) başlangıç konsantrasyonlarında (5, 10 ve 15 mg/L) yürütülen çalışmalarda ise Cr (VI) konsantrasyonunun artmasıyla fotokatalitik giderim veriminin azaldığı ve azalan hız sabitleriyle beraber daha uzun ışınlama süresi ihtiyacı doğurduğu görülmüştür. Ayrıca reaktördeki çözelti ortamına hava beslemesi durdurulduğu zaman giderim veriminin olumsuz yönde etkilendiği ve verimin %100'den %66'ya düştüğü görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Cr (VI), Fotokataliz, TiO₂, ZnO, Fotogiderim.

SUMMARY

In this study, the reduction of Cr (VI) from aqueous solutions by using photocatalytic oxidation processes under UVA light was investigated by using batch UV photoreactor at laboratory scale and the reaction rate constants were evaluated. The effect of ZnO and different types of TiO₂ photocatalysts, which were TiO₂ (P25), TiO₂ (TRONOX), TiO₂ (KronoClean) and TiO₂ (Hombikat UV 100), on Cr (VI) removal was investigated and it was determined that ZnO had the highest yield with removal of 79.0 % and TiO₂ (P25) had a similar removal effect with 78.8 %. In addition, the effect of different ZnO catalyst loadings on Cr (VI) reduction was investigated and the optimum photocatalyst amount was determined as 1 g/L. Meanwhile, the effect of solution pH on semiconductor surface was investigated in studies conducted at pH 4, 7 and 9. Accordingly, in studies worked with TiO₂ (P25), acidic conditions had a positive effect on photocatalytic activity, while it was observed that alkaline solution reduced removal efficiency. Since ZnO was dissolved in acidic medium, it was studied only at pH 7 and 9 and optimum yield was obtained at pH 7. However, at pH 9, ZnO provided better Cr (VI) removal efficiency than TiO₂ (P25).

In studies conducted at different Cr (VI) initial concentrations (5, 10 and 15 mg/L), it was observed that with increasing Cr (VI) concentration, photocatalytic removal efficiency decreased and the need for longer irradiation time with decreasing rate constants was acquired. On the other hand, when the air supply to the solution medium in the reactor was stopped, the removal efficiency was negatively affected and the yield decreased from 100% to 66%.

Keywords: Hexavalent chromium, Photocatalysis, TiO₂, ZnO, Photoreduction.

TEŞEKKÜR

Tezimin baŐlangıcından bitimine kadar bilgi ve önerileriyle tecrübelerinden yararlandığım, çalışmalarımı yönlendiren ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ'a,

Son olarak bu zamana kadar hep yanımda olan ve hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen annem Tülin ve babam YaŐar Engin ÇAKIR'a ve kardeşim Tuğçe TUNCEL'e teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xii |
| TABLolar DİZİNİ | xiv |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ | 2 |
| 2.1. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri | 2 |
| 2.1.1. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Işık Kaynağı | 4 |
| 2.1.1.1. Çamur Tipi (Slurry) Reaksiyon Sistemi | 5 |
| 2.1.1.2. Bileşik Parabolik Yoğunlaştırıcı (CPC) Sistem | 6 |
| 2.1.1.3. Sabit Yataklı Reaksiyon Sistemi | 7 |
| 2.1.1.4. Fotoelektrokimyasal Hücre (PEC) Reaktörü | 8 |
| 2.1.2. Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Katalizörler | 9 |
| 2.1.3. Fotokatalizörün Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması | 13 |
| 2.1.4. Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler | 17 |
| 2.1.4.1. Fotokatalizör Miktarı | 17 |
| 2.1.4.2. Çözeltinin pH'ı | 18 |
| 2.1.4.3. Fotokatalizörün Yüzey Alanı ve Partikül Büyüklüğü | 19 |
| 2.1.4.4. Reaksiyon Sıcaklığı | 19 |
| 2.1.4.5. Kirleticinin Konsantrasyonu ve Özellikleri | 20 |
| 2.1.4.6. İnorganik İyonların ve Metal İyonlarının Varlığı | 20 |
| 2.1.4.7. Çözünmüş Oksijen | 21 |
| 2.1.4.8. UV Işık Şiddeti ve Işınlama Süresi | 21 |
| 2.2. Krom | 22 |

| | |
|---|----|
| 2.2.1. Krom Arıtım Yöntemleri | 28 |
| 2.2.1.1. Kimyasal çöktürme | 28 |
| 2.2.1.2. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon | 29 |
| 2.2.1.3. Ters Osmoz | 30 |
| 2.2.1.4. İyon Değişimi | 31 |
| 2.2.1.5. Elektrodializ | 31 |
| 2.2.2. Fotokatalitik Yöntemlerle Cr (VI) Giderim Çalışmaları | 32 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 37 |
| 3.1. Deneysel Çalışma Yöntemi | 37 |
| 3.2. Deneyslerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler | 38 |
| 3.2.1. Fotokatalitik Test Sistemi | 38 |
| 3.2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler | 39 |
| 3.2.3. Kullanılan Fotokatalizörler | 40 |
| 3.2.4. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar | 41 |
| 3.2.4.1. UV-VIS Spektrofotometre | 41 |
| 3.2.4.2. Santrifüj | 43 |
| 3.2.4.3. pH metre | 43 |
| 3.2.4.4. Terazî | 43 |
| 3.3. Krom tayini | 44 |
| 3.3.1. 420 nm’de Absorbans Ölçümü | 44 |
| 3.3.2. Difenilkarbazit Kolorimetrik Yöntemi | 45 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 46 |
| 4.1. Farklı Katalizörler Kullanılarak Cr (VI) Giderimi | 46 |
| 4.2. Farklı Katalizör Yüklerinde Cr (VI) Giderimi | 49 |
| 4.3. Farklı pH Koşullarında Cr (VI) Giderimi | 51 |
| 4.3.1. Farklı pH Koşullarında TiO ₂ (P25) Kullanarak Cr (VI) Giderimi | 52 |
| 4.3.2. Farklı pH Koşullarında ZnO Kullanarak Cr (VI) Giderimi | 54 |
| 4.4. TiO ₂ (P25) Kullanarak Farklı Konsantrasyonlarda Cr (VI) Giderimi | 56 |
| 4.5. Farklı Ortamlarda (Havasız, Havalı) Cr (VI) Giderimi | 58 |
| 5. SONUÇ | 61 |

| | |
|-------------|----|
| 6. ÖNERİLER | 63 |
| KAYNAKLAR | 64 |
| ÖZGEÇMİŞ | 68 |
| EKLER | 69 |



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

| | |
|--------|------------------------------------|
| e^- | : Elektron |
| h^+ | : Elektron boşluğu |
| UV | : Ultraviyole (mor ötesi) |
| CPC | : Bileşik Parabolik Yoğunlaştırıcı |
| UV-VIS | : Mor Ötesi ve Görünür Bölge |



ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil No:</u> | | <u>Sayfa</u> |
|------------------|--|--------------|
| 2.1: | Yarı iletken ile substrat arasındaki farklı reaksiyon olasılıkları. | 3 |
| 2.2: | Kesikli çamur tipi (slurry) reaktörün şematik gösterimi. | 6 |
| 2.3: | CPC reaktörün şematik gösterimi. | 7 |
| 2.4: | Carberry tipi fotokatalitik reaktörün şematik gösterimi. | 8 |
| 2.5: | a) Fotoelektrotun katman katman şematik gösterimi, b) PEC sisteminin şematik gösterimi. | 9 |
| 2.6: | Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri. | 10 |
| 2.7: | Rutil (a), anataz (b) ve brokit (c) modifikasyonunda kristalleşen TiO ₂ ünite hücreleri.. | 11 |
| 2.8: | Bazı Yarı İletkenlerin Sulu Çözeltilerdeki (pH =1) karakteristik bant enerjileri. | 12 |
| 2.9: | Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen reaksiyonların şematik gösterimi. | 17 |
| 2.10. | Asidik pH'ta farklı Cr türlerinin latimer diyagramı. | 27 |
| 3.1: | Fotokatalitik test sisteminin şematik gösterimi. | 39 |
| 3.2: | 420 nm ve 444 nm'de suya karşı absorpsiyon okumasıyla oluşturulan Cr (VI) kalibrasyon eğrisi. | 44 |
| 3.3: | Difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle oluşturulan Cr (VI) kalibrasyon eğrisi. | 45 |
| 4.1: | Farklı katalizörler kullanılarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri. | 47 |
| 4.2: | Farklı katalizörler kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri. | 48 |
| 4.3: | Farklı ZnO katalizör yükünde yapılan Cr (VI) giderim verimleri. | 50 |
| 4.4: | Farklı ZnO katalizör yükünde yapılan Cr(VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri. | 50 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.5: | Farklı pH'larda TiO ₂ (P25) kullanılarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri. | 53 |
| 4.6: | Farklı pH'larda TiO ₂ (P25) kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi için 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri. | 53 |
| 4.7: | Farklı pH'larda ZnO kullanılarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri. | 55 |
| 4.8: | Farklı pH'larda ZnO kullanılarak yapılan Cr (VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri. | 55 |
| 4.9: | Farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) çözeltisi hazırlanarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri. | 57 |
| 4.10: | Farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) çözeltisi hazırlanarak yapılan Cr (VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri. | 57 |
| 4.11: | Havalı ve havasız ortamda TiO ₂ kullanılarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri. | 59 |
| 4.12: | Havalı ve havasız ortamda TiO ₂ kullanılarak yapılan Cr (VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri. | 60 |

TABLolar DİZİNİ

| <u>Tablo No:</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| 2.1: Elektromagnetik tayfin fotokimyasal spektral sınırları. | 4 |
| 2.2: Bazı yarı iletkenlerin bant aralığı enerjileri (pH=0) ve eşik dalga boyları. | 12 |
| 2.3: Kromun metalurjik kullanımları. | 23 |
| 2.4: Kromun kimyasal kullanımları. | 24 |
| 4.1: Farklı katalizörler kullanılarak yapılan Cr (VI) giderimi için kinetik parametreler. | 49 |
| 4.2: Farklı ZnO katalizör yükünde yapılan Cr (VI) giderimi için kinetik parametreler. | 51 |
| 4.3: Farklı pH'larda TiO ₂ (P25) kullanılarak yapılan Cr (VI) giderimi için kinetik parametreler. | 54 |
| 4.4: Farklı pH'larda ZnO kullanılarak yapılan Cr (VI) giderimi için kinetik parametreler. | 56 |
| 4.5: Farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) çözeltisi kullanılarak yapılan Cr (VI) giderimi için kinetik parametreler. | 58 |
| 4.6: Havalı ve havasız ortamda TiO ₂ kullanılarak yapılan Cr (VI) giderimi için kinetik parametreler. | 60 |

1. GİRİŞ

Son yıllarda endüstriyel atık su arıtımında kullanılan yöntemler arasında ileri düzey oksidasyon işlemleri daha az işletme problemi içermesi ve diğer gelişmiş arıtma yöntemlerinden daha üstün arıtma verimliliği sağlamasıyla ön plana çıkmıştır. Hidroksil radikallerinin üretilmesi prensibine dayanan ve seçici olmayan bir arıtma teknolojisi olan ileri oksidasyon proseslerinde, özellikle yarı iletkenler kullanılarak Cr (VI) ve diğer toksik maddelerin giderimi birçok çalışmaya konu olmuştur.

Endüstriyel atık sularındaki toksik metal bileşiklerden biri olan Cr (VI), yüksek toksisitesi, su hareketliliği ve kanserojen özellikleri nedeniyle çevre sorunlarına neden olmaktadır. Madencilik, deri tabaklama, boya üretimi, metalik kaplama, elektrolitik kaplama, çelik üretimi gibi endüstriyel işlemler bu kirleticinin potansiyel kaynakları arasındadır.

Kullanılan geleneksel arıtım yöntemlerinin birçoğu kirleticiyi bir ortamdan diğerine aktarma şeklinde gerçekleşmekte olup, dolayısıyla yeni atık oluşumuna neden olmaktadır. Çoğu kez kirleticilerin gideriminde yetersiz kalan geleneksel arıtım yöntemleri, çok düşük kirletici seviyelerinde de istenen verimi verememektedir [1]. Su ve atık sudan Cr (VI) giderimi için birçok arıtım tekniği geliştirilmiştir. Bunlar; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon, ters osmoz, iyon değişimi ve elektrodializ olarak sıralanabilmektedir [2], [3]. Bu arıtım tekniklerinin yanı sıra ileri oksidasyon prosesleri de son zamanlarda atık sularındaki kirliliklerin etkin bir şekilde giderimi için faydalı bir arıtma teknolojisi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada, ileri oksidasyon proseslerinden biri olan heterojen fotokataliz yöntemiyle Cr (VI) 'nın sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. UV fotoreaktör kullanılarak fotokatalitik olarak Cr (VI) giderimi gerçekleştirilmiştir. Farklı katalizör kullanımının (ZnO, TiO₂ (P25), TiO₂ (TRONOX), TiO₂ (KronoClean) ve TiO₂ (Hombikat UV 100), farklı katalizör yüklerinin, farklı pH koşullarının, farklı başlangıç Cr (VI) konsantrasyonlarının ve farklı ortamlarda (havalı, havasız) çalışmanın fotokatalitik olarak Cr (VI) giderimine etkisi araştırılmıştır. Burada, Cr (VI)'nın yarı iletkenler kullanılarak gideriminde fotokatalitik aktivitesinin hangi parametrelerden nasıl etkilendiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Fotokataliz, ışık ve yarı iletken kullanılarak gerçekleşen reaksiyonları içermektedir. Işığın absorbe eden ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör görevi gören substratlar da fotokatalizör olarak bilinirler. Tüm fotokatalizörler temelde yarı iletkenlerdir.

Fotokatalitik reaksiyonlar, reaktanların fiziksel halleri göz önünde bulundurulduğunda ikiye ayrılırlar:

- Homojen fotokataliz: Yarı iletken ve reaktant aynı katı, sıvı veya gaz formda olmak üzere aynı fazdadır.
- Heterojen fotokataliz: Yarı iletken ve reaktant farklı fazdadır [4].

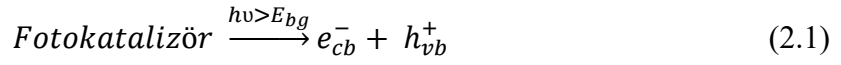
Heterojen fotokataliz, yarı iletkenin ışıkla aktivasyonu sonucu gerçekleşir. Bir yarı iletken; valans bantları, iletkenlik bantları ve bant aralığı ile nitelendirilirler. Fotokataliz, yarı iletkenin bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla enerjili bir fotonla karşılaştığında gerçekleşir [5].

Heterojen fotokatalitik reaksiyonlar temel olarak birbirinden bağımsız 5 basamakta gerçekleşmektedir [6]. Bunlar;

- Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
- Reaktanların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
- Adsorplanmış yüzeyde fotokatalitik reaksiyon
- Ürünlerin desorpsiyonu
- Ürünlerin ara yüzeyden ayrılması

Bir fotokatalizör istenilen dalga boyunda ışığa maruz kaldığında, fotonların enerjisi yardımıyla valans banttaki elektronlar (e^-) iletkenlik bandına geçer. Bu süreçte valans bantta bir elektron boşluğu (h^+) oluşur. Bu yük ayrılmasının meydana

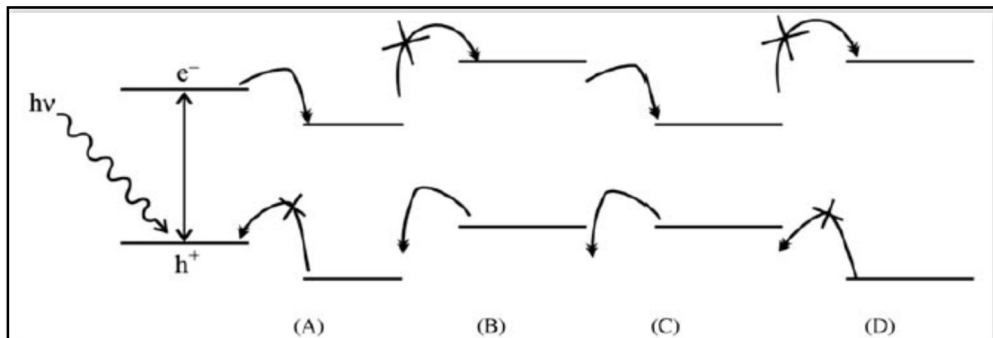
gelmesi, fotokatalitik reaksiyonun ilk önemli adımlarından biridir. Ve Eşitlik (2.1) ile gösterilir [4], [7], [8].



Bu uyarılmış elektron indirgen, elektron boşluğu ise oksitleyici olarak davranmaktadır ve birçok kimyasal türle redoks reaksiyonuna katılmaktadırlar [5], [7]. Fotokatalizin önemi, fotokatalizörün hem indirgen hem de yükseltgen bir ortam sunmasından gelmektedir.

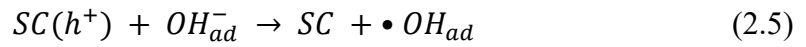
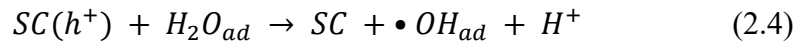
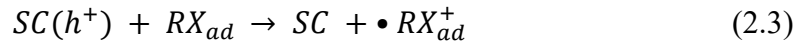
Uyarılmış elektronun ve elektron boşluğunun nasıl davranacağı, yarı iletkenin iletkenlik ve valans bantlarının konumuna ve substratın redoks seviyelerine bağlıdır. Buna göre, yarı iletken ile substratın etkileşimi dört farklı kombinasyon şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.1):

- Substratın redoks seviyesi yarı iletkenin iletkenlik bandından düşükse, substrat indirgenir.
- Substratın redoks seviyesi yarı iletkenin valans bandından yüksekse, substrat oksitlenir.
- Substratın redoks seviyesi yarı iletkenin iletkenlik bandından yüksekse ve valans bandından düşükse, oksitlenme veya indirgenme gerçekleşmez.
- Substratın redoks seviyesi yarı iletkenin iletkenlik bandından düşükse ve valans bandından yüksekse, hem oksitlenme hem de indirgenme gerçekleşir [4].



Şekil 2.1: Yarı iletken ile substrat arasındaki farklı reaksiyon olasılıkları. (A) İndirgenme, (B) Oksidasyon, (C) Redoks reaksiyonu, (D) Reaksiyon yok.

Sulu sistemlerde en önemli bileşenler; su, moleküler oksijen, diğer çözünmüş türler ve sistemden uzaklaştırılması gereken muhtemel kirletici maddelerdir. Yarı iletkendeki boşluklar doğrudan adsorplanan kirletici ile reaksiyona girebildiği gibi [Eşitlik (2.3)], reaksiyon genellikle sulu fazda gerçekleşerek su molekülleri [Eşitlik (2.4)] veya yüzey hidroksil grupları [Eşitlik (2.5)] valans bandı boşluğu tarafından oksitlenirler. Sonuç olarak, katalizör yüzeyinde hidroksil radikalleri (\bullet OH) oluşur [5].



Fotokatalitik reaksiyonların gerçekleşebilmesi için ışık kaynağı ve yarı iletken fotokatalizörler olmak üzere iki önemli parametrenin bulunması gerekmektedir.

2.1.1. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Işık Kaynağı ve Reaktör Tipleri

Fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan parametreler ışık kaynağı ve fotokatalizörlerdir. Fotokataliz, yarı iletken fotokatalizörün bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla enerjili bir fotonla karşılaştığında gerçekleşir [5].

Tüm fotonların dalga boyu sınırları Tablo 2.1'deki belirtildiği gibi özel olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür [9].

Tablo 2.1: Elektromagnetik tayfin fotokimyasal spektral sınırları.

| Sınır adı | Dalga boyu sınırı (nm) | Dalga sayısı aralığı (1/cm) | Enerji aralığı (kJ/Einstein) | |
|----------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------|
| Yakın infrared | 700-1000 | 10000-14286 | 120-171 | |
| Görünür ışık | 400-700 | 14286-25000 | 171-299 | |
| Ultraviyole | UV-A | 315-400 | 25000-31746 | 299-380 |
| | UV-B | 280-315 | 31746-35714 | 380-427 |
| | UV-C | 200-280 | 35714-50000 | 427-598 |

Tablo 2.1: Elektromagnetik tayfin fotokimyasal spektral sınırları. (Devam)

| | | | |
|----------------|---------|-------------|----------|
| Vakum-UV (VUV) | 100-200 | 50000-10000 | 598-1196 |
|----------------|---------|-------------|----------|

Fotokatalitik uygulamalar için daha çok UV ışık kaynakları kullanılmakta olup, ışık kaynağı olarak da gün ışığı veya UV lambalar tercih edilmektedir. UV-A bölgesi de en çok uygulamanın yapıldığı bölgedir [9].

Işık kaynağının yanı sıra kullanılacak reaktörün geometrisi ve materyali de önemlidir. Genellikle ışınlamadan en yüksek verimi sağlayacak reaktör şekli seçilmekte olup, en sık kullanılan reaktörler silindirik, paralel levhalı ve dairesel fotoreaktörlerdir. Kullanılacak reaktör materyali ışık geçirgenliğini sağlayabilmesi gerekliliğinden dolayı genellikle camdır. Kullanılan cam türlerinden optik cam, pyreks cam, vycor cam veya kuvars arasında en iyi ışık geçirgenliğini kuvars sağlar, ancak maliyeti daha yüksektir. Fotoreaktör sisteminde reaktan, katalizör ve fotonların birbiriyle etkileşimi için karıştırma da önemli rol üstlenmektedir. Karıştırma karıştırıcılarla sağlanabildiği gibi, reaktörün döndürülmesi şeklinde de gerçekleştirilebilmektedir [1].

Birçok araştırmada, daldırma veya dairesel tip reaktörlerde katalizör partiküllerinin sulu süspansiyonları kullanılmıştır. Süspansiyonların kullanımı, oldukça ince partiküllerin zorlu ve pahalı işlemlerle çözüldüğüden ayrılmasını gerektirmektedir. Ayrıca, süspansiyondaki katalizör ve çözünmüş kirletici maddelerin varlığı nedeniyle UV ışığının penetrasyonu sınırlanmaktadır. Bu soruna çözüm olarak, saydam bir destek üzerinde hareketsiz hale getirilen katalizörlerin kullanımı getirilmiştir. Ancak, buradaki problem de katalizörlerin immobilizasyonudur ve reaksiyon sıvı-katı arayüzünde meydana geldiğinden reaksiyon hızı sınırlı olmaktadır [8].

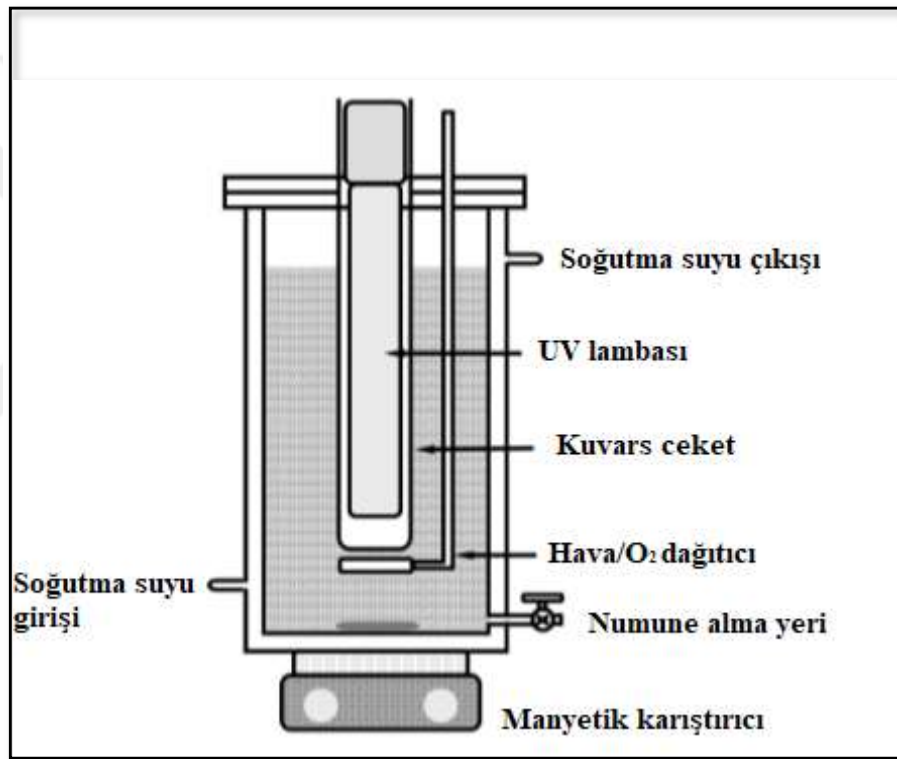
Halihazırda kullanılan ve araştırmalara konu olan fotokatalitik reaktör sistemleri aşağıda verilmiştir.

2.1.1.1. Çamur Tipi (Slurry) Reaksiyon Sistemi

Birçok laboratuvar fotokatalitik çalışmasında, basit konfigürasyonu ve yüksek verimliliği nedeniyle Şekil 2’de verilen iyi karıştırılan heterojen çamur tipi kesikli

reaktörler kullanılmaktadır. Hava kabarcıkları, saf oksijen veya ozon ile havalandırma, elektron ve boşlukların tekrar katalizör yüzeyine tutunmasını engelleyerek sabit bir elektron alıcı seviyesi sağlamak için kullanılmaktadır.

Ancak, çamurun opaklığına bağlı olarak ışık geçirgenliği reaktör boyunca değişkenlik gösterebilmekte ve fotokatalizin verimini azaltmaktadır. Bununla birlikte, fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrasında, katalizör partiküllerinin çözeltiden uzaklaştırılması için sedimentasyon ve filtrasyon gibi ileri arıtım aşamalarına ihtiyaç duyulmakta ve bu da pahalı, zaman alıcı ve zahmetli olmaktadır. Ayrıca büyük ölçekli uygulamalarda çamur tipi reaktör kullanımı biraz problemlidir [10].

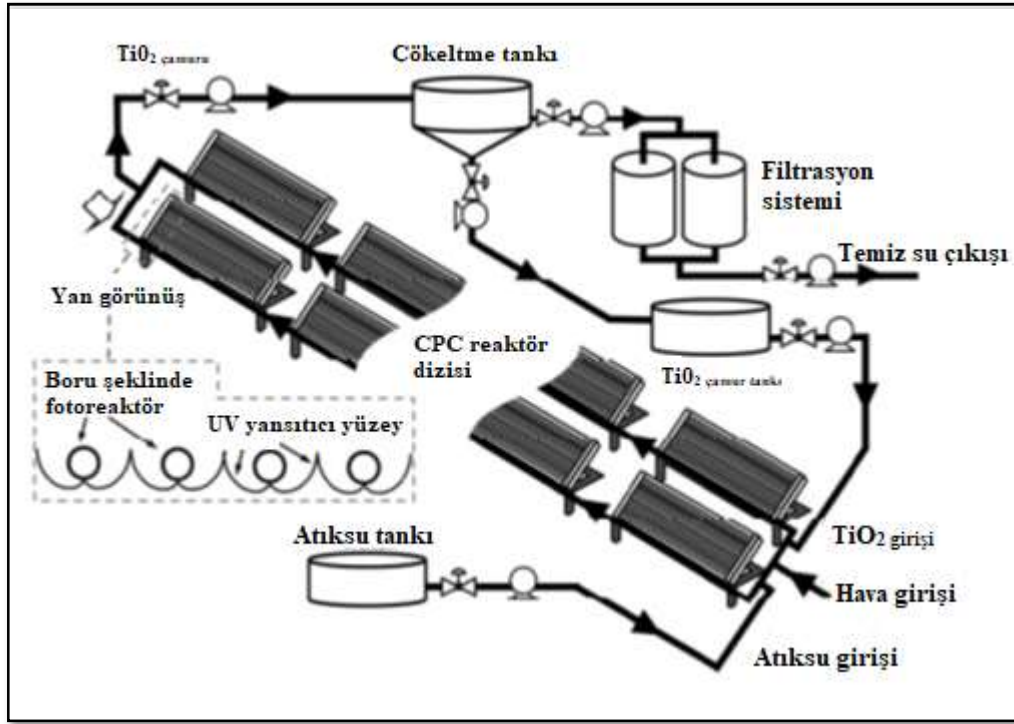


Şekil 2.2: Kesikli çamur tipi (slurry) reaktörün şematik gösterimi.

2.1.1.2. Bileşik Parabolik Yoğunlaştırıcı (CPC) Sistem

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi bir CPC sisteminde, su bir dizi boru tipi reaktör içinden akar, daha sonra bulamaçtan TiO₂'in %99'unu geri kazanabilen bir çöktürme tankında toplanır. Kavisli bir yansıtıcı yüzey, dağınık UV güneş ışığının güneş

izlemesine gerek duymadan yakalanmasını sağlar, bu da boru tipi reaktör üzerinde 360°'lik bir aydınlatma üretir. TiO_2-SiO_2 çok katmanlı kaplamasına sahip Al yansıtıcı yüzey, güneş spektrumu UV aralığının %95'e kadar etkin bir şekilde kullanılmasını sağlar. CPC reaktörleri, büyük ticari uygulamalarda kullanım potansiyele sahip görünmektedir [10].



Şekil 2.3: CPC reaktörün şematik gösterimi.

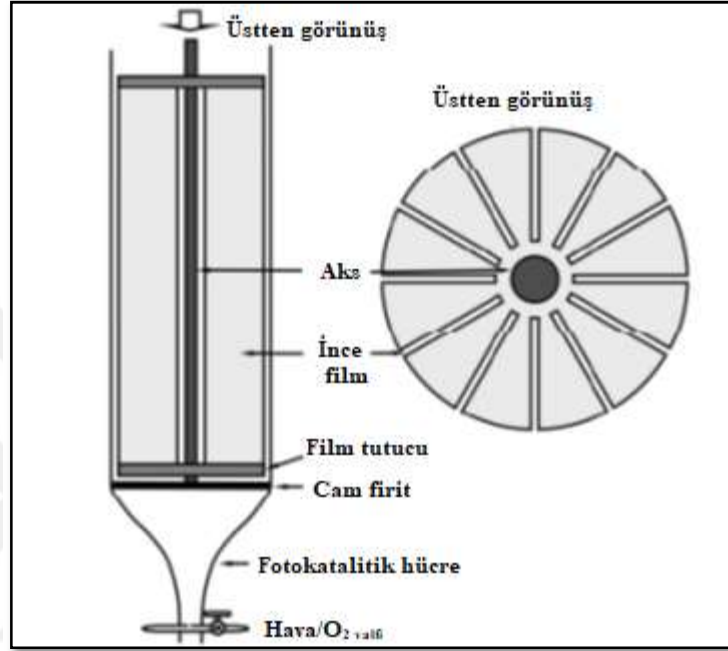
2.1.1.3. Sabit Yataklı Reaksiyon Sistemi

Sabit yataklı reaktörlerde; cam, optik fiber, seramik ve polimer membran gibi destek materyalleri üzerinde ve çeşitli ortamlarda TiO_2 immobilize edilmiştir. Seramik membran ve TiO_2 kombinasyonu, mekanik özellikler, kimyasal atalet, uzun çalışma ömrü ve termal kararlılık nedeniyle su arıtma alanında son derece ilgi çekici olmaktadır.

Sabit yataklı reaktörlerin önemli bir avantajı, ultra ince parçacıkları bitmiş akıştan ayırmak zorunda kalmadan sürekli çalışma imkanıdır. Ancak, bu sistemde daldırma veya sol-gel şeklinde kaplaması yapılan TiO_2 filmlerin kararlılığı ve

dayanıklılığı ortak dezavantajları arasındadır. Sabit yataklı reaktörün kuantum verimliliği açısından ölçülen fotokatalitik performansı, benzer tasarıma sahip çamur tipi fotokatalitik reaktörden 5-6 kat daha düşük olduğu birçok araştırma sonucu kanıtlanmıştır.

Yüksek verimli bir konfigürasyona sahip Carberry tipi fotokatalitik reaktör Şekil 2.4'te verilmiştir [10].

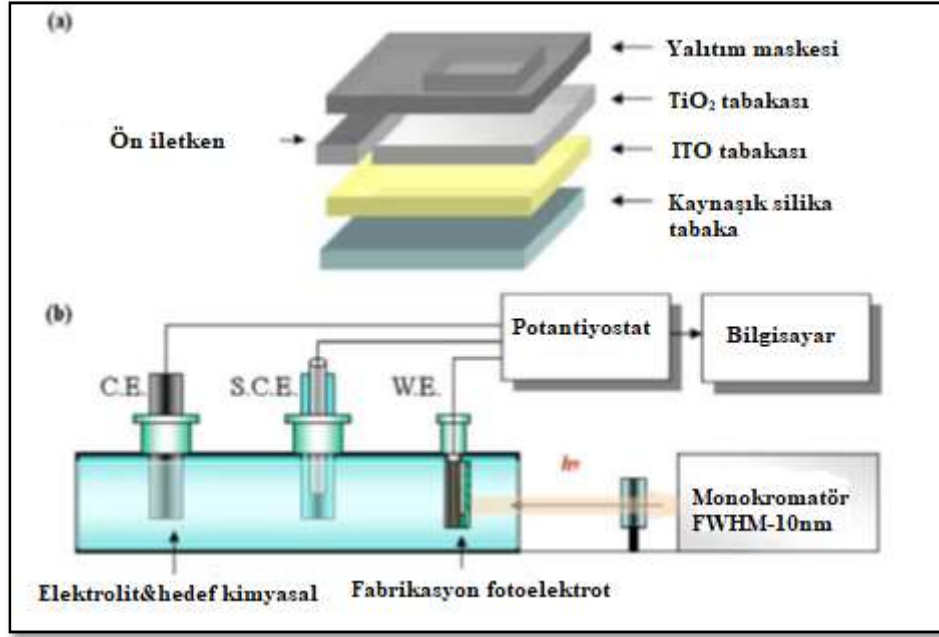


Şekil 2.4: Carberry tipi fotokatalitik reaktörün şematik gösterimi.

2.1.1.4. Fotoelektrokimyasal Hücre (PEC) Reaktörü

Üretilen elektronları geri kazanmak ve en üst düzeye çıkarmak için fotokatalitik işlem sırasında, çeşitli uygulamalar geliştirilmiştir. Bunlardan biri olan PEC sistemi, güneş enerjisini kullanarak suyun elektrolizini yapar (Şekil 2.5). Buna göre, homojen elektrolit içine yerleştirilmiş yarı iletken fotoanot güneş ışığına maruz bırakıldığında suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için gerekli olan enerjiyi üretir.

Çevreye zararlı kirletici madde giderilmesine ve yeşil enerji kaynaklarının geliştirilmesine olan talep giderek arttığından, ekonomik ama verimli fotovoltaiik cihazların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [10].



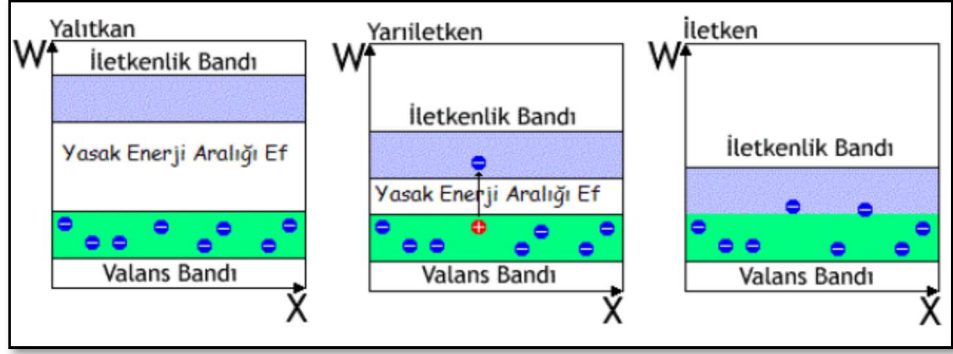
Şekil 2.5: a) Fotoelektrotun katman katman şematik gösterimi, b) PEC sisteminin şematik gösterimi.

2.1.2. Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Katalizörler

Valans bantları ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, bant aralığıdır. Bant aralığına bağlı olarak malzemeler 3 kategoriye ayrılırlar [4]:

- Metal veya iletken: Bant aralığı < 1.0 eV
- Yarı iletken: Bant aralığı $< 1.5-3.0$ eV
- Yalıtkan: Bant aralığı > 5.0 eV

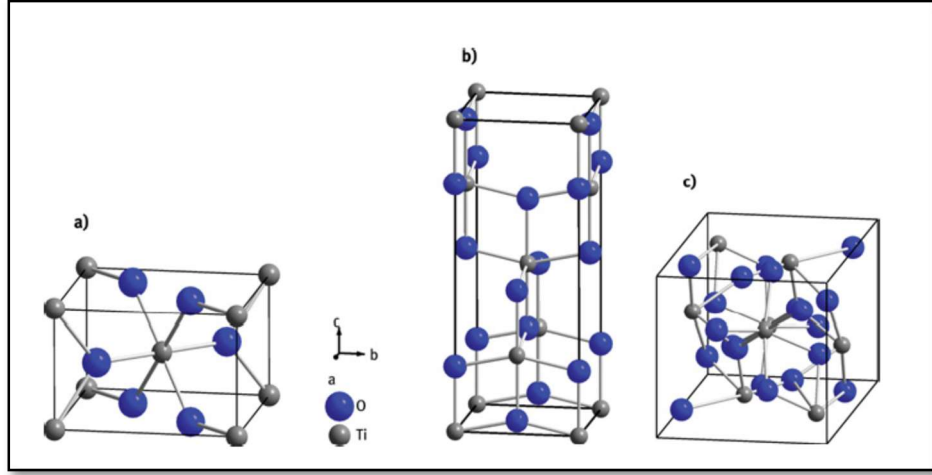
Şekil 2.6’da görülebileceği gibi iletken maddelerde iletkenlik bandı ile valans bandı birbirine bitişikken, yalıtkan maddelerde iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletken maddelerde bant aralığındaki enerji farkı, iletkenlerden daha fazla yalıtkanlardan ise daha azdır. Yarı iletkenlerde elektronun bir banttan diğerine geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken varlığında gerçekleşir ve bu dış etken ışık ise bu maddelere fotokatalizör ismi verilir [7].



Şekil 2.6: Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri.

Araştırılan yarı iletkenlerin sadece bir kısmı etkili fotokatalizör olarak kabul edilebilirler, çünkü çoğu durumda optik ve elektronik özellikleri yarı iletkenliğin tüm özelliklerini karşılamaz. TiO_2 , WO_3 , $SrTiO_3$, ZnO ve ZnS gibi geniş bant aralığına sahip n-tipi yarı iletkenler genellikle etkili fotokatalizörlerdir, çünkü sırasıyla iletkenlik ve valans bantlarında yeterince yüksek redüksiyon ve oksidasyon potansiyelleri sağlarlar. Bu malzemelerin ortak dezavantajı, güneş uygulamaları için onları daha az verimli hale getiren yüksek enerji girişi gereksinimidir. Bu soruna rağmen, metal oksit yarı iletkenleri, foto korozyona dirençleri nedeniyle diğer malzemelerden daha fazla yarar sağlamışlardır [11].

Katı bir bileşiğin bant yapısı hem kimyasal bileşimine hem de kristal yapısına bağlıdır. Sonuç olarak, aynı tip ve miktarlarda elementlerden oluşan bir materyalin farklı modifikasyonları tamamen farklı bant yapıları gösterir. Şekil 2.7’de görülebileceği gibi TiO_2 ’in rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapısı bulunmaktadır. Rutil ve anataz tetragonal simetri ile kristalleşir, ancak tüm modifikasyonların fiziksel özellikleri önemli farklılıklar göstermektedir [12].



Şekil 2.7: Rutil (a), anataz (b) ve brokit (c) modifikasyonunda kristalleşen TiO_2 ünite hücreleri.

Kristal yapısındaki bu farklılık, bant yapısı ve ayrıca bant aralığı üzerinde büyük etkilere sahiptir. Rutilin bant aralığı yaklaşık 3.02 (410 nm) eV iken, anatazın bant aralığı yaklaşık 3.23 eV (384 nm) 'dur ve bu iki kristal yapıdaki TiO_2 fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadır.

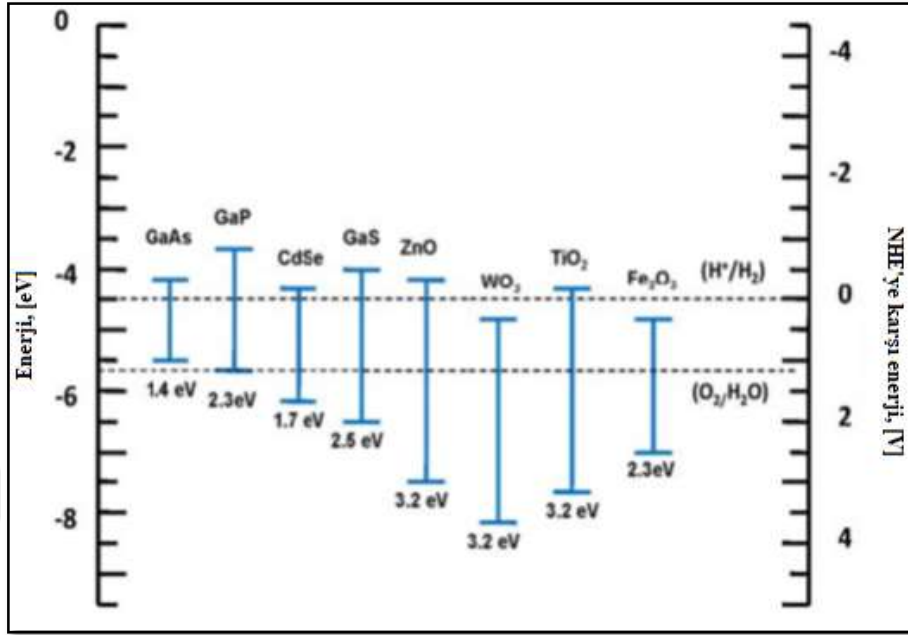
Bir materyalin kimyasal bileşiminin ve ayrıca kristal yapısının fotokatalitik aktivitesi üzerinde büyük bir etkisi olduğu açıktır. Bu da, sadece istenen modifikasyonla birlikte doğru kimyasal bileşimin, bir bileşiği değerli bir fotokatalitik aktif malzeme haline getirdiği anlamına gelmektedir [12].

Bir fotokatalizörün etkinliği; malzemenin kristal yapısı, partikül büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ve kimyasal özellikleri gibi fizikokimyasal özelliklerini etkilediği için büyük ölçüde nasıl hazırlandığına bağlıdır.

Belirli bir yarı iletken fotokatalizörün optik ve elektronik özelliklerinin uygun şekilde modifikasyonu ile fotokatalitik açıdan daha verimli kullanımı sağlanabilir. Bu modifikasyonlar genellikle şu amaçlarla yapılmaktadırlar:

- Geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin spektral tepkisini görünüre kaydırmak, böylece güneş spektrum enerjisinde de kullanılabilirler,
- Dar bant aralıklı yarı iletkenlerin foto korozyona karşı kararlılığını arttırmak,
- Elektron-boşluk tekrar birleşme reaksiyonlarını engellemek için kuantum verimini arttırmak [11].

Şekil 2.8’de bazı yarı iletkenlerin sulu çözeltilerdeki (pH=1) bant enerjileri ile iletkenlik ve valans bant sınırları verilmiştir [10]:



Şekil 2.8: Bazı Yarı İletkenlerin Sulu Çözeltilerdeki (pH =1) karakteristik bant enerjileri.

Ticari olarak temin edilebilen ve literatürde fotokatalizör olarak araştırmalara konu olan TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , vb. gibi birçok yarı iletken malzeme vardır. Tablo 2.2’de, fotokatalizör yaygın olarak kullanılan yarı iletkenlerin, bant aralığı enerjilerini ve literatürde bildirilen eşik dalga boyları listelenmiştir [8].

Tablo 2.2: Bazı yarı iletkenlerin bant aralığı enerjileri (pH=0) ve eşik dalga boyları.

| Yarı iletken | Bant aralığı (eV) | Dalgaboyu (nm) |
|-------------------------|-------------------|----------------|
| TiO_2 | 3.0 – 3.2 | 413 - 388 |
| ZnO | 3.2 | 388 |
| ZnS | 3.6 | 335 |
| CdS | 2.4 | 516 |
| Fe_2O_3 | 2.3 | 539 |
| WO_3 | 2.8 | 443 |

İdeal bir yarı iletken fotokatalizör şu özelliklere sahip olmalıdır:

- Fotokatalitik olarak yüksek aktiviteye sahip ve istenen reaksiyon ürünlerine karşı seçici,
- Görünür ve / veya UV ışığına yakın kullanılabilme,
- Işınlama altında kararlı ve dayanıklı (yani, foto korozyona eğilimli olmayan),
- Biyolojik ve kimyasal olarak inert,
- Toksik olmayan,
- Ucuz,
- Üretilmesi ve kullanılması kolay.

Bir yarı iletkenin tüm bu gereksinimler listesine uyması zordur, ancak titanyum dioksit yarı iletkeni (titanya, TiO_2) birçoğunu karşılamaktadır. Özellikle, TiO_2 görünür ışığı emmemesi dışında, ideal bir yarı iletkenin istenen tüm özelliklerine sahiptir. Güneş kaynaklı reaksiyonlar için TiO_2 performansına rağmen, titanyum dioksit bazlı fotokatalizörler çoğu fotokatalitik işlemlerde tercih edilen malzemelerdir [8], [11].

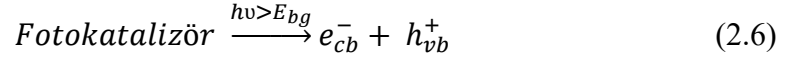
Çoğu fotokatalizör geniş bant aralığına (E_g) sahiptir ve sadece UV bölgesinde aktiftirler. Dalga boyu 387 nm'den az olan güneş spektrumunun sadece yaklaşık %4'lük kısmı UV ışığından oluşmaktadır. Bu nedenle, yarı iletkenlerin görünür bölgedeki fotokatalitik özelliklerini genişletmek ve toplam güneş ışımalarının kullanımını arttırmak için birçok araştırma yapılmaktadır.

Görünür spektrum aralığında absorbe olamayan yarı iletkenleri, görünür bölgede kullanabilmek için; yüzey modifikasyonu, kompozit veya birleştirilmiş malzemeler, metal ve metal olmayan katkı ekleme, organik boyalar ve metal komplekslerine karşı yüzey hassaslaştırma, vb. teknikler uygulanmaktadır [4].

2.1.3. Fotokatalizörün Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması

Bir fotokatalizör istenilen dalga boyunda ışığa maruz kaldığında, fotonların enerjisi valans banttaki elektronlar (e^-) iletkenlik bandına geçer. Bu proseste valans

bandta bir enerji boşluğu (h^+) oluşur. Bu yük ayrılmasının meydana gelmesi, fotokatalitik reaksiyonun ilk önemli adımlarından biridir. Ve eşitlik (2.6) ile gösterilir.



Oluşan bu elektron ve boşluk çiftleri, ya eşitlik (2.7)'deki gibi tekrar birleşerek aşağıdaki gibi enerjiyi ısı olarak yayabilirler, ya da eşitlik (2.8) ve (2.9)'daki gibi redoks reaksiyonlarında yer alarak katalizör yüzeyinde indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarını başlatabilirler.

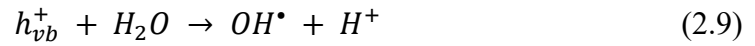


Fotojenlenmiş bir delik yarı iletken yüzeyine ulaştıktan sonra, adsorban termodinamik olarak redoks reaksiyonu yapabilecek potansiyele sahipse, reaksiyona girerek radikal iyonları oluşturabilirler. Her adsorbanın redoks potansiyeline (veya enerji seviyesine) göre, bir elektron alıcı moleküllere doğru transfer olurken, pozitif enerji boşlukları verici moleküllere aktarılır (aslında boşluk transferi, verici tarafından elektronun katıya yapışmasına karşılık gelir). Oluşan bu radikal iyonlar reaksiyona birkaç şekilde katılabilirler:

- Kendileriyle veya diğer adsorbanlarla kimyasal olarak reaksiyona girebilirler,
- Geri elektron transferi ile yeniden birleşerek reaktiflerden birinin uyarılmış halini oluşturabilirler veya uyarma enerjisini boşa harcayarak herhangi bir ışımaya sebep olmayabilirler,
- Yarı iletken yüzeyinden ayrılarak, çözeltide kimyasal reaksiyona katılabilirler.

Eğer $D^{\bullet+}$ oluşum hızı, geri elektron transfer hızı ile kinetik olarak rekabet edecek potansiyele sahipse, yarıiletken valans bant sınırından daha az pozitif oksidasyon potansiyeline sahip her molekül için foto kaynaklı oksidasyon gerçekleşecektir, bu durumda da aydınlatılmış yüzeylerde elektron transferi mümkün olacaktır.

Bilindiği üzere yarı iletkenlerin yüzeyleri su ile temas ettiklerinde hidroksil iyonları oluşur ve ışınım devam ettiği sürece oluşan boşluklar fotokatalizör yüzeyine doğru, elektronlar da partikülün iç yüzeyine doğru ilerlemektedirler. Böylece elektron/boşluk çiftinin tekrar birleşerek aktivitelerini kaybetme riski ortadan kalkmış olur. Yarı iletken yüzeyine en çok adsorplanan maddeler olan OH^- iyonlarının veya H_2O moleküllerinin eşitlik (2.9) ve (2.10)'daki gibi hem asidik hem de bazik koşullarda boşluklar ile oksidasyon reaksiyonuna girmeleri sonucu OH^\bullet radikalleri oluşur.



Ayrıca adsorplanan kirletici substratı ile boşluklar arasında da direkt olarak reaksiyon gerçekleşebilir [Eşitlik (2.11)], ancak su ve hidroksil gruplarının varlığı yanında önemsizdirler. Çünkü kirleticilerin fotokatalitik olarak parçalanma işlemi asıl olarak bu hidroksil radikalleri aracılığıyla gerçekleşmektedir.

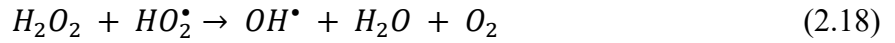
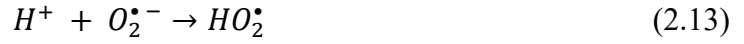


Oksidasyon reaksiyonlarının kararlı bir halde devam edebilmesi için, bir taraftan da elektronların harcadığı reaksiyonların gerçekleşmesi gerekmektedir. Oksijen fotokatalitik sistemlerde elektron alıcısı olarak kullanılan yaygın olarak kullanılmaktadır. Eşitlik (2.12)'de verildiği üzere yarı iletken yüzeyinde iletim bandındaki elektronlar ile ortamdaki oksijen süperoksit iyonu vermek üzere reaksiyona girerler.

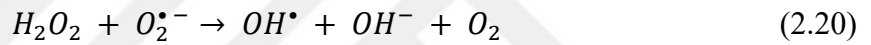


Daha sonra, süperoksit iyonu da su ile reaksiyona girer ve çözelti ortamında $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , HO_2^- , O_2 ve H_2O_2 bulunur [Eşitlik (2.13), (2.14), (2.15), (2.16) ve (2.17)]. OH^\bullet radikali oluşturmak O_2 ile üç elektronun reaksiyona girmesi gerekirken, Eşitlik

(2.18)'deki gibi sadece bir boşluğun reaksiyona girmesi yeterli olmaktadır. Bu nedenle boşlukların oluşturduğu OH^\bullet radikaline kıyasla çok azdır.

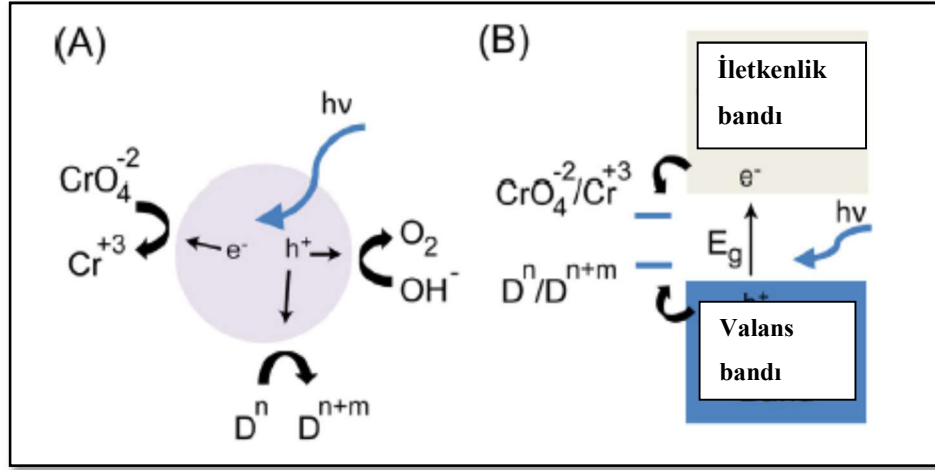


Oluşan hidrojen peroksit daha sonra OH^\bullet radikali oluşturmak üzere eşitlik (2.19), (2.20) ve (2.21)'deki reaksiyonlara girerler.



Kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonu esasen, yüksek reaktif özelliklere sahip hidroksil radikalleri aracılığıyla gerçekleşmektedir ve reaksiyon hız belirleyici reaksiyon aşamasının hidroksil radikallerinin oluşumu olabileceği öne sürülmektedir [8], [13].

Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen reaksiyonlar şematik olarak Şekil 2.9'da verilmiştir. [14]:



Şekil 2.9: Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen reaksiyonların şematik gösterimi.

2.1.4. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

2.1.4.1. Fotokatalizör Miktarı

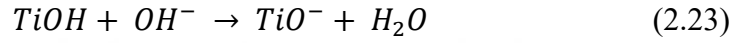
Fotokatalizör miktarı, heterojen fotokatalitik reaksiyon hızını doğru orantılı olarak etkileyen önemli bir parametredir. Bununla birlikte, belirli bir konsantrasyon seviyesinin üzerinde reaksiyon oranının bile azaldığı ve katalizör konsantrasyonundan bağımsız hale geldiği gözlenmiştir. Doygunluk seviyesinin üzerinde katalizör eklenmiş olan sistemlerde, ışık foton adsorpsiyonu azalır ve böylece ışınlanmaya maruz kalan katalizör yüzey alanı azalarak reaksiyon yavaşlar.

Hem gereksiz fazla katalizör kullanımından kaçınmak, hem de etkili bir fotokataliz için optimum miktarlarda fotokatalizör eklenmelidir. Fotokatalizörün en uygun dozaj dozunun belirlenmesi; reaktör geometrisine, ışık kaynağının yoğunluğuna ve faz bileşimi, parçacık boyutu ve safsızlıklar gibi fotokatalizör özelliklerine bağlıdır. Ayrıca, gerekli olan katalizör miktarı ortamdaki kirlilik derişimi ile de doğrudan ilişkilidir [8], [15], [16].

2.1.4.2. Çözeltinin pH'sı

Çözeltinin pH değerinin, katalizör parçacıkları üzerindeki yükü, oluşan agregaların boyutunu, iletkenlik ve valans bantlarının konumunu etkilediği için tüm yarı iletkenler üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Ayrıca, organik bileşiklerin adsorpsiyon özelliklerini ve çözelti içindeki ayrışma hallerini de etkiler.

TiO₂'in yüzeyi, ortamın asidik veya alkali koşullar altında olmasına bağlı olarak, eşitlik (2.22) ve (2.23)'teki reaksiyonlara göre proton alabilir veya verebilir.



TiO₂'in en yaygın kullanılan şekli olan P25 Degussa için sıfır yük noktası (pzc) 6.8'dir. Bu nedenle, TiO₂ yüzeyi asidik ortamda pozitif olarak yüklenir (pH < 6.8), alkali koşullar altında (pH > 6.8) negatif olarak yüklenir.

İkinci olarak, hidroksit iyonları ve pozitif delikler arasındaki reaksiyonla hidroksil radikalleri oluşturulabilir. Pozitif delikler düşük pH'da ana oksidasyon türleri olarak kabul edilirken hidroksil radikalleri nötr veya yüksek pH seviyelerinde baskın tür olarak kabul edilir. Alkali çözeltide hidroksil iyonunun, TiO₂ yüzeyinde daha fazla hidroksit iyonu okside ederek üretilmesinin daha kolay olduğu, böylece işlemin verimliliğinin mantıklı bir şekilde arttığı belirtildi.

Üçüncüsü, TiO₂ partikülleri asidik koşullar altında topaklaşma eğilimindedir ve kirletici adsorpsiyonu ve foton absorpsiyonu için mevcut yüzey alanını azaltabilir.

Çeşitli araştırmalarda bildirilen gözlemler, incelenen kirleticilerdeki farklılıklar, fotokatalizörlerin ve destekleyici matrislerin türü, elektron alıcıların varlığı ve giriş yapan iyonlar gibi birçok koşula bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu nedenle, herhangi bir uygulama yapmadan önce, uygun pH seçimi için sistemin değerlendirilmesi gerekmektedir [8], [10], [15], [16].

2.1.4.3. Fotokatalizörün Yüzey Alanı ve Partikül Büyüklüğü

Fotokatalitik reaksiyonlar, katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanına ve buna bağlı olarak partikül boyutuna da bağlı olmaktadır.

Partikül büyüklüğü arttıkça, katalizör yüzeyinde elektron veya boşluk reaksiyona girmeden önceki kütle transfer mesafesi artar. Sonuç olarak, büyük partiküller için fotokatalitik aktivite oranı azalabilir. Ancak, teorik olarak bu teori tutarlı değildir. Örneğin, aynı koşullar altında TiO₂, Degussa P25 (% 70 anataz, % 30 rutil, d = 30 nm) ve Hombikat UV100 (% 100 anataz, d = 10 nm)'ün fotokatalitik faaliyetleri araştırılmış ve P25'in UV100'den daha aktif olduğu görülmüştür. Bu nedenle, kristalin yüzey alanı ve partikül boyutunun yanı sıra, farklı katalizörlerin dışında aynı katalizörün farklı çeşitlerini de değerlendirirken sentez yöntemleri gibi dikkate alınması gereken başka kontrol parametreleri de olabilmektedir [8], [15], [17].

2.1.4.4. Reaksiyon Sıcaklığı

Işınlama ortam sıcaklığında elektron-delik çifti oluşumunun birincil kaynağıdır, ayrılcı bant aralığı enerjisi termal olarak etkinleştirilemeyecek kadar yüksek bir enerjiye sahiptir. Doğru olan aktivasyon enerjisinin çok küçük veya sıfır olmasıdır. Bu nedenle, fotokatalitik reaksiyonun genellikle sıcaklığa duyarsız olduğu bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığındaki artış özellikle de 80°C'nin üzerinde yük taşıyıcıların tekrar bağlanmasına neden olduğundan, TiO₂ yüzeyindeki organik bileşiklerin adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkiler. 0°C'ye kadar azaltılmış reaksiyon sıcaklığı da aktivasyon enerjisini arttırdığından tercih edilmez. Bu nedenle en ideal çalışma koşulları 20-80°C arası olmaktadır ve bu da ortam sıcaklığında çalışmayı mümkün kılar. Sonuç olarak, termal reaksiyonların aksine sistemi ısıtmaya gerek yoktur. Isıtma gerektirmemesi özellikle suyun fotokatalitik yöntemiyle arıtımında avantaj sağlar, çünkü büyük hacme sahip suların ısıtılması için ilave enerji ihtiyacı bulunmamaktadır [8], [15].

2.1.4.5. Kirleticilerin Konsantrasyonu ve Özellikleri

Kirleticilerin fotokatalitik olarak bozunma hızı, çözelti içerisindeki konsantrasyonuna, kirleticinin doğasına ve mevcut diğer bileşiklere bağlıdır. Kirleticinin konsantrasyonun belirli bir seviyeye kadar artırılması fotokatalitik aktiviteyi artırır, ancak birçok araştırmacı tarafından “doyma davranışı” olarak adlandırılabilir. Belirli bir seviyeden sonra katalizörün yüzeyini doyurur ve yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan OH ve O₂ radikallerinin oluşumunun engellenmesi nedeniyle fotokatalizörün etkinliği azalır. Bu nedenle, fotokataliz işlemi yapılacak kirleticinin kimyasal özellikleri ve konsantrasyonu da baz alınarak planlanmalıdır [8], [15]–[17].

2.1.4.6. İnorganik İyonların ve Metal İyonlarının Varlığı

Atık suda bulunan magnezyum, demir, çinko, bakır, bikarbonat, fosfat, nitrat, sülfat ve klorür gibi çeşitli inorganik iyonlar fotokatalitik bozunma hızını etkileyebilir, çünkü bunlar katalizör yüzeyindeki aktif alanlara ilerleyerek adsorplanabilirler.

Bakır, demir ve fosfat gibi katyonların bazılarının belirli konsantrasyonlarda mevcut olması durumunda fotobozunma etkinliğini azalttığı, kalsiyum, magnezyum ve çinko gibi katyonlarda bağlantılı olan organik bileşiklerin ise çok az etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Nitrat, klorür, karbonatlar ve sülfatlar gibi inorganik anyonların da fotokatalizörlerin yüzey aktivitesini engellediği bilinmektedir. Tuzların varlığı, koloidal kararlılığı azaltır, kütle transferini artırır ve kirletici ile fotokatalizör arasındaki yüzey temasını azaltır. Bunun yanı sıra, kloritler, karbonatlar, fosfat ve sülfatlar gibi bazı anyonlar, TiO₂ yüzeyini kirlitmeleri dışında fotokatalizör yüzeyindeki hem boşluk hem de hidroksil radikallerini uzaklaştırırlar.

Klorür iyonlarının engelleyici etkisi, tercihli adsorpsiyon yer değiştirme mekanizması sonucu oluşur ve fotokatalizör yüzeyinde mevcut OH⁻ sayısının azalmasına neden olur. Fotokatalitik yüzeyin tıkanmasının engellenmesi için iyon değişim reçineleri gibi yöntemler uygulanarak ön arıtım yapılabilir. Ancak, inorganik

iyonların etkisi üzerine yapılan çalışmaların çoğu, belirli şekillerde hazırlanan bileşiklere dayanmaktadır ve birkaç iyonun bulunduğu gerçek su matrisindeki etkilerini göstermede yeterli olmazlar. Bu nedenle, farklı inorganik iyonların bulunduğu karmaşık karışımlarının etkisi ayrıca incelenmelidir [15]– [17].

2.1.4.7. Çözünmüş Oksijen

Fotokatalitik aktivitenin, çözünmüş oksijenin yokluğunda neredeyse tamamen baskılandığı ve çözünmüş oksijenin kararlı durum konsantrasyonunun, organik bileşiklerin fotokatalizle bozunma oranı üzerinde önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur.

Bununla birlikte, çözünmüş metal iyonlarının fotokatalitik gideriminde, çözünmüş oksijen, metal iyonlarının fotojenlenmiş elektronları uzaklaştırılmasında rol almakta ve metal iyonlarının indirgenmesini önemli ölçüde engelleyebilmektedir [8].

2.1.4.8. UV Işık Şiddeti ve Işınlama Süresi

Fotokatalitik reaksiyonun başlayabilmesi için fotokatalizörün sahip olduğu bant boşluğu enerjisine eşit ve daha fazla bir ışınla uyarılması gerekmektedir. Fotokatalizöre ve kullanılan ışığın şiddete bağlı olarak reaksiyon kinetiği değişebilmektedir.

Düşük ışık yoğunluğunda ($0-20\text{mW/cm}^2$) reaksiyon hızı, artan ışık yoğunluğuyla doğrusal olarak artış göstermektedir. Belirli bir değerin üstündeki orta ışık yoğunluğunda (yaklaşık 25mW/cm^2) reaksiyon hızı, ışık yoğunluğunun kareköküne bağlı olacaktır. Yüksek ışık yoğunluğunda ise ışık yoğunluğundan bağımsız olacaktır. Bu durum, düşük ışık yoğunluğunda elektron ve boşluk oluşum reaksiyonlarının baskın olması, elektron ve boşluk çiftlerinin yeniden bir araya gelmesinin ise bunun yanında önemsiz olması nedeniyle olmaktadır. Ancak, artan ışık yoğunluğunda elektron ve boşluk ayırım reaksiyonları yeniden bir araya gelme reaksiyonlarıyla rekabet edecek duruma gelmesi nedeniyle reaksiyon hızı üzerinde daha düşük etkiye neden olur. Güneş ışığı ile yapılan fotokataliz işlemlerinde ise,

parçalama hızının başlangıçta arttığı ancak bir süre sonra sabit hızda ilerlediği görülmüştür. Bunun nedeni olarak, belirli bir süre sonunda ışık yoğunluğunda değişimin az olması gösterilmektedir. Ayrıca, ışınlanma süresi arttıkça foto parçalanma oranı da artmaktadır [8], [16], [17].

2.2. Krom

Krom bazı tortul çökeltilerde ve volkanik alanlarda doğal olarak bulunurlar. Büyük miktarlarda krom cevheri Güney Afrika, Kazakistan, Rusya ve Hindistan'da bulunmaktadır [18].

Krom Grup VI erken geçiş elementidir ve ağırlıklı olarak Cr (III) olarak bulunurlar. Yer kabuğunda en çok bulunan 21. element olsa da yer çekirdeğinde ve mantosunda çok daha büyük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Oksitler, hidroksitler, karbonatlar, sülfidler, nitritler, silikatlar ve kromatlar da olmak üzere 30'a yakın krom içeren mineral bulunmaktadır. Ekonomik açıdan en önemli krom cevheri kromittir ($FeCr_2O_4$). Krom, yaşayan canlılar için doğal bir bileşen ve hem bitkiler hem de hayvanlar için gerekli bir iz elementtir. Ancak, yüksek dozajlarda krom, özellikle yükseltgenmiş formu olan Cr (VI) canlılar için toksiktir.

Dünyada kullanılan kromit cevherinin yaklaşık olarak %76'sı metalurjik amaçlar, %13'ü ateşe dayanıklı işlemlerde, %11'i ise kimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır.

- Metalurji: Tablo 2.3'te çeşitli kullanım alanları verilen kromun en önemli metalurjik kullanımı çelik yapımıdır. Küçük miktarda krom ise nikel ve kobalt gibi elementlerle demir dışı alaşımların üretiminde kullanılmaktadır. Bu süper alaşımlar nükleer reaktörler, jet motorları, gaz türbinleri ve kesme aletlerinde kullanılmaktadır.

Tablo 2.3: Kromun Metalurjik Kullanımları.

| | Özel özellikleri | Bileşim | Kullanımları |
|-----------------------------|--|-------------------------------|---|
| Düşük Cr çelikleri | Yüksek güç ve sertlik | Cr <%3 | Otomobil, lokomotif, uçak, gemi, petrol ve gaz ekipmanı ve makine imalatı |
| Takım çelikleri | Geliştirilmiş korozyon ve oksidasyon direnci | Cr %3-12 | Dökümler ve küçük aletler, manyetik çelikler ve valfler |
| Paslanmaz çelikler Ferritik | Yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı direnç | Cr %15-30 Karbon %0.08-0.2 | Mimari; araba döşeme; fırınlarda yüksek sıcaklık ekipmanları ve ısı eşanjörleri |
| Martensitli | Güç ve sertlik | Cr %10-18 Karbon %0.08-1.1 | Çatal bıçak takımı, valfler, miller, rulmanlar, buhar türbinleri, fırın parçaları |
| Ostenitik | Kimyasal atalet, şok direnci, üstün şekillendirilebilirlik | Cr %16-26 Ni veya Mn %6-22 | Otomobil endüstrisi, mutfak malzemesi üretimi, uçak endüstrisi, petrokimya endüstrisi |

- Ateşe dayanıklı işlemler: Kromitin ateşe dayanıklı işlemlerde kullanılmasını sağlayan iki benzersiz özelliği, yüksek erime noktası (2040°C) ile yüksek sıcaklıklarda asit ve baz korozyonuna dayanıklı olmasıdır. Kromit ve krommanyazit kağıt, cam yapımı ve metal arıtma endüstrilerinde fırın astarları için tuğla ve harçlarda kullanılmaktadır.
- Kimyasal uygulamalar: Sodyum kromat ve sodyum dikromat kimya endüstrisi tarafından kullanılmak üzere kromit cevherinden iki temel bileşiktir. Diğer

bileşikler de, potasyum kromat, potasyum dikromat, amonyum dikromat, kromik asit ve kromik sülfattır (Tablo 2.4.).

Tablo 2.4: Kromun kimyasal kullanımları.

| Endüstriyel uygulama | Kimya endüstrisi tarafından kullanılan toplam Cr yüzdesi |
|---|--|
| Pigment Renk Korozyon önleyici | 25.7 |
| Metal kaplama (elektrolitik kaplama) Dekoratif kaplama Korozyon direnci için sert kaplama | 20.9 |
| Deri tabaklama | 15.7 |
| Kimyasal üretimi | 8.1 |
| Ahşap koruma | 4.3 |
| Sondaj çamuru | 4.3 |
| Tekstil | 3.3 |
| Katalizörler | 1.4 |
| Diğerleri | 8.1 |

- Tıp ve araştırmalarda kullanımı: Kromun tıptaki ve biyomedikal araştırmalarda başlıca kullanımlarından biri radyoaktif kromun (^{51}Cr) belirli hücre popülasyonlarının izlenmesinde kullanımıdır. Çünkü kromat anyonu canlı hücreler kolayca biriktirilir ve tutulurlar, hücreler in vivo ^{51}Cr ve yarı ömürleri ile veya bunların gama ışını tespiti veya otoradyografi ile vücut içindeki dağılımı belirlenebilir [19].

Krom, korozyona karşı oldukça dirençli olan parlak, sert gri bir metaldir. Oldukça karmaşık bir kimyaya sahip olan krom +1 ila +6 arasında değişen oksidasyon durumlarında olabilir, +3 ve +6 formları en yaygın olanıdır. Krom bileşikleri değişken

çözünürlüğe sahiptir, ancak Cr (VI) içerenler en çok çözünenlerdir. Krom kullanan endüstriler tarafından salınmasıyla hava, toprak ve suda krom bulunabilir. Ayrıca doğal gaz, petrol veya kömürün yanmasından sonra da çevreye salınmış olabilir [18], [20]. Krom su kirliliği, başlıca ve en ciddi çevresel sorunlardan biri olarak kabul edilmemektedir, çünkü geçmişte nehirlerde kromla kirlenmiş arıtılmamış atık suların boşaltılması birçok çevresel felaketlere neden olmuştur [21].

Kromun toksisitesi, krom atomunun değerlik durumuna ve ligandlarının doğasına bağlıdır. İnsan kroma sindirim, soluma, ciltle temas ve solunum sistemi yoluyla maruz kalabilir. İçme suyu ve yiyecekler kanalıyla insanlar tarafından sindirilebilecek olan Cr (VI) bileşiklerinin, beslenme kanalında tahriş ve ülsera sebep olarak kansızlığa neden olabilecek toksik etkileri vardır. Cr (III) bileşikleri daha az toksiktir ve bu sorunlara neden olmadığı görülmektedir. Soluma genellikle sigara dumanı veya ortam havası yoluyla olurken, mesleki nedenlerden dolayı çok daha yüksek konsantrasyonlara maruz kalan kişilerde sindirim, ciltle temas veya soluma yoluyla gerçekleşebilir. Kroma maruz kalan işçilerde en yaygın sağlık problemi solunum yolu ile ilgilidir. Bunlar, burun zarının tahrişi, burun akıntısı ve solunum problemleri (astım, öksürük, nefes darlığı, hırıltı) şeklinde kendini gösterir. İşçilerde ayrıca nefes almada zorluk ve cilt döküntüsüne sebep olacak alerjiler de gelişmektedir. İşçilerde Cr (VI)'nın solunmasının akciğer kanserine neden olduğu görülmüştür. Kroma en yüksek maruziyet, paslanmaz çelik, kaynak, kromat ve kromlama sektörleriyle, krom pigment imalatı ve deri tabaklama yapan yerlerde olmaktadır. Laboratuvar ortamında hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda Cr (VI)'nın sperm hasarına ve erkek üreme sistemine etkisi olduğu da görülmüştür. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), Cr (VI) bileşiklerinin insanlarda kansere neden olduğunu belirlemiştir. İşçilerde Cr (VI)'nın solunmasının akciğer kanserine neden olduğu görülmüştür. Bununla beraber, içme suyunda yüksek düzeyde Cr (VI) bulunan bölgelerde yaşayan nüfus üzerinde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçla bulunmuş olup, laboratuvar hayvanlarında Cr (VI) bileşiklerinin mide, bağırsak ve akciğer kanserine yol açtığı kanıtlanmıştır [19], [20].

Krom (III) oksitler suda çok az çözünür, bu nedenle doğal sulardaki konsantrasyonları sınırlıdır. Cr⁺³ iyonları pH 5 değerlerinde nadiren bulunurlar, çünkü hidratlanan krom oksit (Cr(OH)₃) suda zor çözünür. Cr (VI) bileşikleri aerobik koşullar altında stabildir, ancak anaerobik koşullar altında Cr (III) bileşiklerine indirgenir ve

oksitleyici ortamlarda tersi reaksiyonun olması da muhtemeldir. Krom büyük ölçüde deniz balıkları ve yosun gibi suda yüzen parçacıklara bağlanır. Cr (VI) için su tehlike sınıfı 3 olarak belirlenmiş olup, çok toksik olarak kabul edilmektedir.

Krom fitotoksitesitesi ile ilgili bir parametre belirlenmemiştir. 500-6000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda bitkiler zarar görmemiştir. Topraktaki kireç veya fosfat, krom duyarlılığını daha da azaltıyor olabilmektedir. Havayla temas ederek kuruyan toprak genellikle 2-100 ppm krom içerir.

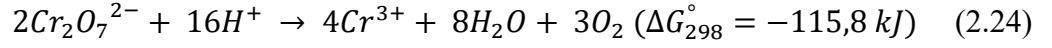
Toprak suyunda krom çözünürlüğü, diğer potansiyel toksik metallerin çözünürlüğünden daha düşüktür, bu da bitkilerin nispeten daha az maruz kalmasını açıklar. Normal şartlar altında bitkiler 0,02-1 ppm krom içerirken, bu değer 14 ppm'e kadar yükselebilir. Yosun ve likenlerde nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen krom, her iki bitki için de toksiktir.

Toksosite mekanizması pH'ya bağlıdır. Bu bileşikler, topraklarda genellikle krom (III) bileşiklerinden daha hareketlidir, ancak kısa sürede krom (III) bileşiklerine indirgenerek, hareketlilikleri azalır. Çünkü çözünür kromatlar, çözünmeyen krom (III) tuzlarına dönüştürülür ve sonuç olarak bitkilerde bulunma ihtimalleri azalır. 2+ veya Cr^{+3} ve çökelmeden önce azaltılması gerekmez [21].

Cr (VI), kirlenmiş bölgelerde yaygın olarak bulunan krom formudur. Krom ayrıca pH ve redoks koşullarına bağlı olarak (+III) oksidasyon durumunda da oluşabilir. Cr (VI), aerobik koşulların mevcut olduğu sığ akiferlerde baskın krom formudur. Cr (VI), daha derin yeraltı sularında sıkça karşılaşılan anaerobik koşullar altında toprak organik maddesi, S^{-2} ve Fe^{+2} iyonları ile Cr (III) 'e indirgenebilir. Başlıca Cr (VI) türleri arasında metal katyonları (özellikle Ba^{+2} , Pb^{+2} ve Ag^{+}) varlığında kolayca çöken kromat (CrO_4^{-2}) ve dikromat ($Cr_2O_7^{-2}$) bulunur. Kromat ve dikromat ayrıca toprak yüzeylerinde, özellikle demir ve alüminyum oksitleri de adsorbe eder. Cr (III), düşük pH'da (<4) baskın krom şeklidir. Cr^{+3} formu; NH_3 , OH^- , Cl^- , F^- , CN^- , SO_4^{-2} ve çözünür organik ligandlarla çözelti kompleksleri oluşturur. Cr (VI), kromun daha toksik şeklidir ve aynı zamanda daha hareketlidir. pH 5'in altında killere ve oksit minerallerine adsorpsiyonu nedeniyle Cr (III) mobilitesi azalırken, pH 5'in üzerinde $Cr(OH)_3$ 'lerin oluşması nedeniyle de çözünürlükleri düşük olmaktadır. Krom hareketliliği kil içeriği, demir oksit içeriği ve mevcut organik madde miktarını içeren toprağın emme özelliklerine bağlıdır. Krom, yüzeysel akışla, çözünebilir veya çökelmiş haliyle yüzey sularına taşınır. Çözünür ve emilmeyen krom kompleksleri

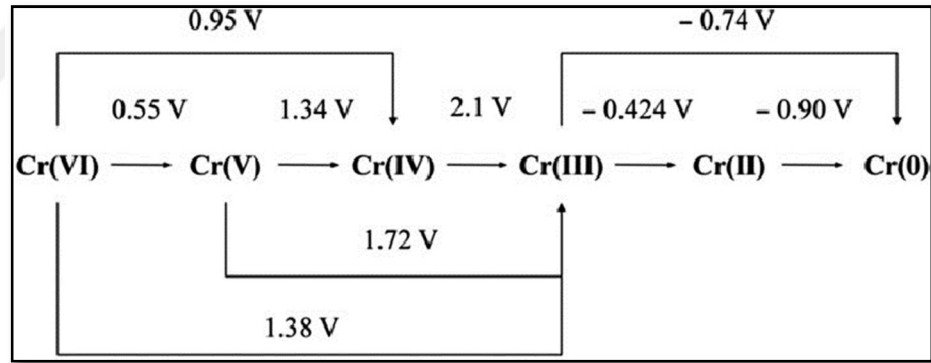
topraktan yer altı sularına sızabilir. Toprağın pH'ı arttıkça Cr (VI) sızıntısı da artar. Bununla birlikte, doğal sulara karışan kromun çoğu partikülle birleşmiştir ve sonuçta dip tortusunda birikir[18].

Asidik ortamlarda Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesi artış gösterir ve reaksiyonu eşitlik (2.24)'teki gibi yazılabilmektedir.



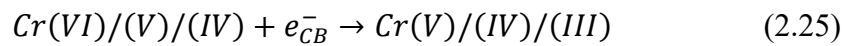
Proses termodinamik açıdan uygun olsa da $Cr_2O_7^{2-}$ asidik çözeltilerde oda sıcaklığında kararlıdır. Bu nedenle Cr (VI)'nın azaltılması için farklı stratejiler uygulanmalıdır.

Heterojen fotokatalizle Cr (VI) azaltımı düşük maliyetli ve verimli bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Termodinamik açıdan TiO_2 e_{CB} 's leri Şekil 2.10'da gösterilen krom bileşenlerinin redoks potansiyellerine göre doğrudan Cr (VI), Cr(V) ve Cr (IV)'ü azaltmak için uygun potansiyele sahiptir .

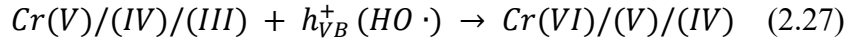
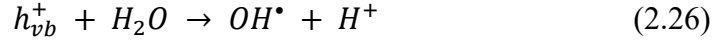


Şekil 2.10: Asidik pH'ta farklı Cr türlerinin latimer diyagramı.

Yapılan deneylerde Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenme reaksiyonlarının, 3 mono elektronik adımda meydana geldiği öne sürülmüştür [Eşitlik (2.25)].



Elektron vericilerin donörlerinin yokluğunda, su eşitlik 2.26'ya göre radikal temizleyici görevi görür. Bununla birlikte, eşitlik (2.27)'deki gibi indirgenmiş Cr türlerinin $h_{\nu b}^+$ veya OH^* ile zararlı reoksidasyonu da mümkündür [22]:



2.2.1. Krom Arıtım Yöntemleri

Su ve atık sudan Cr (VI) giderimi için birçok arıtım tekniği geliştirilmiştir. Bunlar, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon, ters osmoz, iyon değişimi ve elektrodializ olarak sıralanabilir [2], [3]. Bu çalışmalarda, bazen tek başına bir tekniğin uygulaması yapıldığı gibi, bazen de daha yüksek verim için farklı tekniklerin kombinasyonu şeklinde uygulamalar yapılmıştır.

Yüksek miktarda krom içeren elektrokaplama atık suyunun arıtımında kimyasal çöktürme ve elektrodializ yöntemleri kullanılmış, ancak elektrokaplama hattına durulama suyu olarak geri dönüştürülecek nitelikte bir su üretilmediği görülmüştür. Buna göre kombine bir sistem test edilerek, atık sudaki Cr (VI) iyonunun %95 oranında giderilerek 0,18 mg/L'lik Cr (VI) içeren bir su elde edildiği görülmüştür. Kimyasal çöktürme işlemi ile karşılaştırıldığında, reaktif ve işletme maliyetinde büyük tasarruf ve daha az çevresel atık oluşumu sağlandığı gözlemiştir [23].

2.2.1.1. Kimyasal Çöktürme

Geleneksel olarak en çok kullanılan yöntemlerden biri olan kimyasal çöktürme işleminde kimyasallar ağır metal iyonlarıyla reaksiyona girerek çözünmeyen çökeltiler oluşturur. Daha sonra çökelti sedimentasyon veya filtrasyonla çözümlenenden ayrılır. Arıtılmış su tahliye edilir veya tekrar kullanılır [24]. Alum(alüminyum sülfat), demir (III) sülfat ve demir (II) sülfatla koagülasyon ve lime softening (kireç yöntemi) su arıtımında kullanılan başlıca kimyasal çöktürme yöntemlerindedir. İşlemin verimi oluşan komplekslerin çözünürlüğüne bağlı olarak değişir. Genellikle kostik soda veya

kireç kullanılarak çözeltinin pH'ı ayarlanır ve suda katyon formda bulunan ağır metaller çözünmeyen hidroksit ve karbonatlar oluşturarak çökerler [25].

Kimyasal çöktürme işlemi, çöktürme maddesinin türü, pH, çökme hızı, çamur hacmi, karıştırma süresi ve kompleks yapıcılar gibi birçok faktörden etkilenmektedir [26].

Bir çalışmada tabakhane atık suyundan sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ve magnezyum oksit (MgO) kullanılarak kimyasal çöktürme ile Cr (III) giderimi yapılmış ve pH, karıştırma zamanı, çökme hızı ve çamur hacmi etkileri araştırılmıştır [26].

Yüksek oranda Cr içeren elektrokaplama atık sularının arıtımı için atık su önce Na₂S ve FeCl₂ ile muamele edilerek Cr (VI)'nın Cr (III)'e kimyasal olarak indirgenmesi sağlanmış, daha sonra sodyum hidroksit (NaOH) veya sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılarak pH 8-10 aralığında tutularak Fe³⁺ ve Cr (III)'ün hidroksit formunda çöktürülmesi sağlanmıştır [23].

Cr (VI)'nın indirgenmesini takiben kimyasal çöktürme işleminde, sodyum sülfid, demir sülfat, metalik demir, askorbik asit ve sakkaroz çözeltileri indirgemedi kullanılır, sonrasında ise kireç eklenerek Cr (III)'ün Cr(OH)₃ şeklinde çöktürülmesi sağlanır. Bu işlemin dezavantajları arasında çamur oluşumu, diğer iyonların varlığı, prosesin düşük pH'tan etkilenmesi ve düşük konsantrasyonlarında etkin olmaması sayılabilir [3].

2.2.1.2. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon

Ağır metal içeren atık suların arıtımında yaygın bir biçimde kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon işlemi, akışkan madde içerisinde çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan yüzey fazında gerçekleşen yüzeyde tutunmadır [22], [24]. Birçok durumda adsorpsiyon işlemi tersinir olduğundan, uygun desorpsiyon işlemleri kullanılarak adsorbanlar rejenere edilerek tekrar kullanılabilir. Halihazırda kullanılan 3 çeşit adsorban bulunmaktadır [24].

- Aktif karbon adsorbanları

- Karbon nanotüp (nanoboru) adsorbanları
- Düşük maliyetli adsorbanlar

Aktif karbon (toz ve granül halde) geniş yüzey alanı nedeniyle içme suyu ve atık su arıtımında adsorban olarak uzun zamandır kullanılmaktadır [27]. Ancak kömür kaynaklarının azalmasıyla kömür bazlı aktif karbon üretiminin maliyeti belirgin bir şekilde artmıştır. Farklı kaynaklardan aktif karbon üretimi ve aktif karbon kompozitlerinin gelişimi alternatif olarak çalışılan konular arasındadır [24].

Son 20 yıldır kullanılmaya başlayan karbon nanotüplerin kurşun, krom, bakır ve nikel gibi ağır metallerin atık suların adsorpsiyonla giderilmesinde büyük bir potansiyeli bulunmaktadır [24], [28]. Tek duvarlı (SWCNT) ve çoklu duvarlı (MWCNT) olmak üzere iki çeşidi bulunan karbon nanotüplerinin adsorpsiyon mekanizması emme-çöktürme, elektrostatik çekim ve metal iyonları ve nanotüplerin yüzey fonksiyonel grupları arasındaki kimyasal etkileşimden işlemlerine bağlanabilir [24].

Tarım atıkları, endüstriyel yan ürünler (linyin, doğal zeolitler, diatomit gibi), atıklar ve doğal maddeler (Hindistan cevizi kabuğu, portakal kabuğu, muz kabuğu ve fındık kabuğu gibi) çalışma yürütülen düşük maliyetli adsorbanlar arasında yer almaktadır [24].

2.2.1.3. Ters Osmoz

Ters osmoz, yarı geçirgen membranların kontaminantların geçişini engelleyerek çözeltinin saflaştırılması işlemidir. Ters osmoz, basınç farkı osmoz basıncından büyük olduğunda gerçekleşir ve konsantrasyon taraftan seyreltik tarafa su akışı olur [24], [27]. Ters osmoz, klasik membran osmoz prosesinin tersidir ve membranlar kuru katılar (dry solids), jeller veya immobilize maddeler içerebilir. Selüloz asetat en sık kullanılan membranların birisidir. Ters osmoz işleminin pahalı cihaz, pahalı görüntüleme sistemleri ve yüksek enerji gerektirmesi ile çamur oluşumu dezavantajları arasında yer almaktadır [3].

Ters osmozla çalışılırken uygun sistemler optimize edilmelidir ve bazen daha yüksek verim eldesi için ters osmozla diğer arıtım teknikleri birlikte kullanılarak kombine sistemler çalışılmalıdır [24].

2.2.1.4. İyon Değişimi

İyon değiştirici reçineler, atık sudaki metallerin katyonlarla değiş tokuş edilmesi (değiştirilmesi) prensibine dayanır. Yüksek arıtım kapasitesi, yüksek giderim verimi ve hızlı kinetiği avantajları arasında yer almaktadır [24].

Bu proses öncelikli olarak su yumuşatma ve sertlik gidermede kullanılsa da, baryum, krom(III), kadmiyum, krom (VI), arsenik(VI)'in gideriminde de etkili bir şekilde kullanılabilir [27]. Ağır metallerin iyon değiştirici ile arıtımı pH, sıcaklık, başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresi gibi birçok değişkene bağlıdır [24]. İyon değişimi genellikle çözünmüş katı konsantrasyonu 400 mg/L'nin altında ise uygulanabilir olmaktadır [27]. Düşük maliyetli olan ve doğada doğal olarak bulunan silikat mineralleri ağır metal gideriminde geniş çaplı kullanım fırsatı bulmaktadır [24].

İyon değiştirici maddeler, doğada doğal olarak bulunan iyon değiştiriciler(organik ve inorganik), sentetik iyon değiştiriciler(organik ve inorganik), kompozit iyon değiştiriciler ve iyon değiştirici membranlar şeklinde sınıflandırılabilir [27].

İyon değişimi prosesi süresince katı ve sıvı fazdaki iyonlar arasında tersinir bir değiş tokuş işlemi gerçekleşmektedir. Çözünmeyen reçine elektrolitten iyon alır ve yapısal olarak bir farklılığa uğramadan benzer yükteki diğer iyonlardan kimyasal olarak eşit miktarda serbest bırakır. Bu prosesin dezavantajları arasında da yüksek işletim giderleri ve tamamlanmamış Cr (VI) giderimi bulunmaktadır.

2.2.1.5. Elektrodializ

Elektrodializ itici güç olarak ED hücrelerinin içindeki elektrik alanı kullanılarak, iyon geçirimli yüklü membranlar aracılığıyla biz çözüldüden diğerine iyon transferinin yapıldığı bir membran arıtma tekniğidir. İyon değiştirici membranların kullanıldığı elektrodializ proseslerinin dezavantajları arasında yüksek yatırım ve

işletim maliyetine sahip olması, iyi eğitilmiş insan kaynağına ihtiyaç duyması ve membranların kirlenme ve tıkanma sorunu bulunmaktadır [3], [24], [27].

2.2.2. Fotokatalitik Yöntemlerle Cr (VI) Giderim Çalışmaları

2010 yılında Waldmann ve Paz tarafından yapılan çalışmada elektroliz çekim yöntemi kullanarak hem karbon nanotüpleri hem de titanyum dioksit içeren polimerik nanolifler üretilmiş ve fotokatalitik olarak Cr (VI) iyonlarının azaltılması için kullanılmıştır. Çok duvarlı karbon tüpleri (CNT) ile tek duvarlı CNTler arasında olduğu gibi, hidroksille (OH) işlevselleştirilmiş ve işlevselleştirilmemiş CNT'ler arasında da karşılaştırma yapılmıştır. Cr (VI) indirgenme hızının OH- işlevselleştirilmiş CNT'lerde azaldığı, tam tersi etkinin de işlevselleştirilmemiş CNT'lerde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Çalışılan sistemlerde, belirli hedef türleri için yük ayrılmasının fotokataliz için oldukça zararlı olabileceği mantık dışı dahi de olsa kanıtlanmıştır. Gelişmiş yük ayrılmasının olumlu veya olumsuz etkisinin olması, reaksiyon tipine (indirgenme ve/veya yükseltgenme), reaksiyonun gerçekleşme konumuna (fotokatalizör veya inert elektron yüzeyinde), hem katalizörün hem de inert ortağının adsorplama yeteneğine bağlı olduğu gözlemlenmiştir [29].

1993 yılında Prairie ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çözünmüş metaller (Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pt) ve farklı organiklerle (metanol, formik asit, salisilik asit, EDTA, fenol, nitrobenzen, vb.) kirlenmiş olan suyun arıtımında TiO₂'nin fotokatalitik olarak performansı araştırılmış ve indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları arasındaki sinerjiyi gösteren kinetik veriler sunulmuştur. Cr (VI)'dan Cr (III)'e indirgenme reaksiyonlarındaki verim artışı veya azalışı, farklı organiklerle çalışıldığında farklı sonuçlar göstermektedir. Buna göre, atıksu arıtımı için fotokatalitik sistemlerin tasarımının verimli bir şekilde yapılabilmesi için, hem indirgenme hem de yükseltgenme prosesleri dikkate alınmalıdır [30].

2018 yılında Sane ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yanma yöntemiyle sentezlenen TiO₂ kullanılarak Cr (VI)'nın fotokatalitik olarak indirgenmesi araştırılmıştır. Yanma yöntemiyle sentezlenen TiO₂'nin aktivitesi, sol-gel yöntemiyle sentezlenen TiO₂' ve ticari olarak bulunabilen Aeroxide P25 katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Katalizör miktarı, Cr (VI)'nın başlangıç konsantrasyonu, pH ve

yanma yöntemiyle sentezleme işleminde kullanılan çeşitli yakıtların (glisin, üre, sitrik asit) etkisi araştırılmıştır. En yüksek verimin, pH 4'te ve 0.5 g/L'lik katalizör konsantrasyonunda glisin kullanılarak sentezlenen TiO_2 'nin verdiği gözlenmiştir. Yakma yöntemiyle sentezlenen TiO_2 kullanılarak Cr (VI)'nın fotokatalitik olarak indirgenmesi birinci dereceden reaksiyon kinetiği gösterirken, sol-gel ve ticari TiO_2 'ten daha iyi performans göstermiştir [31].

2015 yılında Cheng ve arkadaşları tarafından ZnO, WO_3 , $NaTaO_3$ ve TiO_2 (Evonik P90) kullanılarak sentetik nötr ve alkali su ile soğutma kulesi çıkış suyu kullanılarak Cr (VI)'nın fotokatalitik olarak giderimi araştırılmıştır. Ayrıca çeşitli katkıların da giderim üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tüm katalizörlerin Cr (VI)'nın fotokatalitik olarak indirgenmesinde etkili olduğu gözlenirse de giderim veriminin pH 7'de deiyonize suda $TiO_2 \sim ZnO > NaTaO_3 > WO_3$ olduğu gözlenmiştir. pH 3'te ve sodyum sülfid varlığında giderim oranları $NaTaO_3 > TiO_2 > WO_3$ şeklindeyken ZnO bu pH'ta tamamen çözündüğünden çalışılmamıştır. Ayrıca, temel birkaç endüstriyel katkı maddesinin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi de incelenmiştir. $NaTO_3$ katalizörüyle verim üzerindeki etkisi sodyum sülfid > amonyum klorür > sodyum format şeklinde olurken, nötr pH'ta sitrik asidin etkisi olumsuz yönde olmuştur. Sodyum sülfid Cr (VI)'yı tek başına kimyasal olarak indirgeyebilmekte, ancak gerekli olan miktarlar oldukça büyük olmaktadır. Sülfid ve fotokatalizin birlikte kullanımının, Cr (VI) giderimindeki etkisi büyüktür. Katkı kullanımı, soğutma kulesi çıkış suyu üzerinde de benzer olumlu etkiyi göstermiştir [14].

2004 yılında Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, UV/ TiO_2 P25 kullanılarak, Cr (VI)'nın Cr (III)'e fotokatalitik indirgenmesi ve adsorpsiyonu incelenmiştir. Termodinamik ve kinetik analizler göstermektedir ki UVA ışığında Cr (VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi büyük ölçüde pH'a bağlıdır. Reaksiyon TiO_2 yüzeyinde doğrudan ışık yardımıyla meydana gelmiş olan elektronların yakalanması yoluyla gerçekleşmektedir. Fe (III) iyonlarının varlığının Cr (VI) giderimine olumlu yönde etkisi olduğu görülmüştür. Cr (VI)'nın yüksek indirgenme potansiyeli ve Fe (III)'ün TiO_2 üzerindeki kayda değer adsorpsiyonu nedeniyle, asidik koşullarda O_2 varlığının Cr(V) ve Fe (III)'ün indirgenmesi üzerinde etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir. TiO_2 'nin Cr (VI)'yı sadece Cr (III)'e fotokatalizleyebilmesi nedeniyle, sonraki aşamalarda demir iyonu ile birlikte çöktürme kullanılan yöntemlerden biridir.

Bu kimyasal çöktürme yerine ZnS fotokatalizörü kullanılarak, Cr (III)'ün Cr(0)'a indirgenmesinin yeni bir proses olarak kullanılabilceği görülmüştür [32].

2013 yılında Siboni ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kaolin üzerine immobilize edilmiş ZnO nanorodları kullanılarak Cr (VI) giderimi araştırılmıştır. UV/ZnO prosesinin verimiyle karşılaştırıldığında, UV/ZnO/kaolin prosesinin veriminin çok daha etkin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, katalizör miktarının artırılması Cr (VI)'nın indirgenme oranını artırırken, Cr (VI)başlangıç konsantrasyonunun artırılması reaksiyon hız sabiti k'yi azaltmıştır. Ayrıca organik bileşiklerin varlığının etkisi de incelenmiş olup, sitrik asidin olumlu etkisi olurken, fenol, etilendiamintetraasetik asit ve oksalik asit varlığının etkisi ise olumsuz yönde olmuştur. Ayrıca pH 4'te yapılan çalışmada sisteme azot ve oksijen gazı verilmiş, azotlu sistemde indirgenme veriminin gaz verilmeyen sisteme oranla daha yüksek, oksijenli sistemde ise daha düşük olduğu görülmüştür [33].

2005 yılında Mohapatra ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada değişken pH, kaynak ve sülfat iyonu konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda aktive edilerek, farklı kristal formlarına ve büyüklüklerine sahip modifiye edilmemiş ve sülfatla modifiye edilmiş TiO₂'ler kullanılmıştır. Güneş ışığı altında Cr (VI)'nın fotokatalitik indirgenme oranı düşük pH'larda daha yüksekken, çözeltinin pH'ı arttırıldıkça bu oran önemli miktarda düşmektedir. EDTA varlığının verimi arttırdığı, azot/hava/oksijen ile yapılan uygulamalarda ise oksijenin verimi düşürdüğü gözlenmiştir. Cr (VI)'nın fotokatalitik indirgenme oranı TiO₂'nin yüzey alanı, kristal formu ve tanecik boyutu ile doğrudan etkilenmektedir. TiO₂'nin anataz ve rutil formlarının karışımı, tek tek kullanıldıkları sistemlerle karşılaştırıldığında en yüksek aktiviteyi göstermiştir [34].

2007 yılında Papadam ve arkadaşları tek başına azo boya Orange 20 ve Cr (VI)'yı ve bunların karışımı içeren çözeltilerde, TiO₂ anataz kullanarak, UVA lambalı fotokatalitik sistemde farklı boya, katalizör ve Cr (VI) konsantrasyonları ile farklı pH değerlerinin renk giderimi, COD azalması ve Cr (VI)'nın giderimi üzerine olan etkilerini farklı su matrislerinde araştırmışlardır. Asidik koşullarda boya ve Cr (VI) arasında karanlıkta redoks reaksiyonları gerçekleşirken, nötre yakın şartlarda boya/Cr(VI)/TiO₂ üçlü sisteminde bu gerçekleşmemiştir. Bununla UVA ışığı pH'tan bağımsız olarak hem boya hem de kurum altı Cr (VI) dönüşümünü hızlandırmıştır. Genel olarak boya/Cr(VI)/TiO₂ üçlünün bulunduğu sistemdeki giderimler,

boya/TiO₂ ve Cr(VI)/TiO₂ ikili sistemlerinden daha az verimli olmuştur, bunlar daha çok nötre yakın şartlarda gerçekleşmiştir. Bunun sebebi bir ölçüde kısmi katalizör deaktivasyonudur [35].

Kromlu bakır arsenat formülasyonlarının yoğun olarak kullanıldığı ahşap koruyucuların atık sularının ve atık ağaç ürünlerinin arıtımı oldukça zor olmaktadır. 2015 yılında Zheng ve arkadaşları [36] tarafından yapılan çalışmada UV/TiO₂ fotokataliz işlemiyle arsenat (As (V)) ve bakır (Cu (II)) varlığında Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesi işleminin etkin bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Farklı pH ve farklı Cr:As:Cu oranlarında yapılan çalışmalarda, pH azaldıkça reaksiyonun birinci dereceden kinetiği takip ettiği, çözeltinin argon ile doyurulmasının veya çözünmüş oksijen miktarının Cr (VI) gideriminde herhangi bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Cu (II) ve As (V)'in indirgenmesi fotokatalitik koşullarda gerçekleşmezken, Cu ve As'in üçlü sistemlerdeki varlığının Cr (VI) indirgenmesine çok az etkisi olduğu görülmüştür. Bununla beraber, çözeltiye formik asit eklenmesi ile verim önemli ölçüde artmıştır [36].

2005 yılında Sun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada görünür ışık altında (dalga boyu>400nm) sudaki Cr (VI) indirgenme ve 4-klorfenol yükseltgenme reaksiyonlarının eş zamanlı olarak Degussa P25 kullanılarak gerçekleştirilmesi araştırılmıştır. Görünür ışık altında TiO₂ tek başına Cr (VI) veya 4-CP'nin giderimini etkin bir şekilde yapamazken, bu üç bileşenin bir arada bulunmasının, hem Cr (VI) indirgenmesinde hem de 4-CP'nin oksidasyonunda olumlu ekışı olduğu görülmüştür ve optimal konsantrasyonlar belirlenmiştir. Cr (VI), Cu (II), Fe (III), Mn (IV), Ce (IV) ve V(V) metalleri ile de karşılaştırılmış ve sadece Cr (VI)'nın 4-CP'nin fotokatalitik olarak yükseltgenmesine katkı sağladığı görülmüştür. Giderimi yapılan 4-CP miktarı direkt olarak başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu ile bağlantılıdır. Ayrıca aynı sistem anilin, salisilik asit, formik asit ve dietil fosforamidat kimyasalları ile de denenmiş ve asit ve/veya fenolik grup içeren organiklerde de benzer etkinin gerçekleştiği görülmüştür. Görünür ışık altındaki fotokataliz işlemi sırasında Cr (VI) miktarı azalırken, organik kimyasallar da yükseltgenebilmektedir. Aynı etki saf anataz TiO₂ ve rutil TiO₂ formları için de geçerlidir [37].

2012 yılında Cid ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada birbiriyle uyumlu geometrik özelliklere ve benzer nominal(anma) gücüne sahip laboratuvar ve pilot ölçekli reaktörlerde humik asit varlığında TiO₂ P25 kullanılarak Cr (VI) giderimi

araştırılmıştır. Farklı katalizör konsantrasyonları, farklı pH'lar ile farklı humik asit konsantrasyonlarının Cr (VI) giderimine olan etkileri incelenmiştir. Laboratuvar ölçekli reaktörden elde edilen bulgular, pilot ölçeklinin çalışma parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır ve benzer koşullarda yakın çalışma verimlerine sahip oldukları görülmüştür. Düşük pH ve humik asit varlığının giderim verimini arttırdığı, katalizör miktarını belirli bir düzeye kadar arttırmanın ise verimi önce arttırdığı, sonrasında daha fazla katalizör eklendikçe verim üzerinde olumsuz etki gösterdiği belirlenmiştir [38].

2015 yılında Malakootian ve Mansuri tarafından yapılan çalışmada, humik asit ve fenol varlığında TiO₂ kullanılarak, hem sentetik hem de gerçek atık suda Cr (VI) giderimi araştırılmıştır. Atık sudaki fenol ve humik asit konsantrasyonları sabit tutularak, farklı pH, temas süresi, Cr (VI) ve TiO₂ konsantrasyonlarının Cr (VI) giderim verimine etkileri incelenmiştir. Buna göre, sadece Cr (VI) içeren atık suyla, humik asit ve fenol içeren atık sularından Cr (VI) giderim verimleri sırasıyla %81, %89.7 ve %96.2 olmuştur. pH ve temas süresi azaltılınca, giderim veriminin arttığı görülmüştür. Katalizör dozajı arttırılınca verim artmış, ancak özellikle 1g/L'den sonra düşüş göstermiştir. Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu arttıkça, Cr (VI) giderim verimi düşerken; 10 mg/L fenol ve humik asit varlığında, temas süresi arttırıldıkça verim artmıştır. Reaksiyon denge verileri ve adsorpsiyon proses kinetiklerinin sırasıyla Langmuir izoterm modeline ve pseudo ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu gözlenmiştir [39].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışma Yöntemi

Fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi çalışmasında kullanılacak ve giderimi yapılacak Cr (VI) çözeltileri, kullanılacak konsantrasyona göre yaklaşık 500 mg/L derişime sahip stok krom çözeltisinden belirli hacimlerde alınarak 500 mL'ye ultra saf su ile seyreltilmiştir. Her deney, fotokatalitik reaktöre 500 mL'lik Cr (VI) çözeltisi eklenerek yapılmıştır. Stok krom çözeltinin hazırlanması için, yaklaşık 0.1414 g $K_2Cr_2O_7$ alınmış ve ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Her analiz öncesi hazırlanan Cr (VI) çözeltisinin konsantrasyonunun hesaplanabilmesi için, 420 nm dalga boyunda direkt olarak ve difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle (3500-Cr B) [42] hazırlandıktan sonra da 540 nm dalga boyunda UV-VIS spektrofotometrede absorbansı ölçülmüştür. Çözelti reaktöre konduktan sonra hava girişı takılmış ve reaktöre hava girişı olurken fotokatalizörler üstten dökülerek çözeltiye eklenmiştir. Işınlamadan önce adsorpsiyon desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla 15 dakika karanlıkta Cr (VI) çözeltisi ve fotokatalizör sirküle edilmiştir.

15 dakikanın sonunda UV lambalar açılmadan önce sistemden numune alınarak, 60 rpm'de 10 dakika süre ile santrifüj edilmiştir. Süre sonunda üstte kalan çözelti 0.45 µm gözenek büyüklüğüne sahip membran filtreden süzülerek, UV-VIS spektrofotometrede absorbansı ölçülmüştür.

UV lambalar açıldıktan sonra aynı işlemler uygulanarak, her 15 dakikada bir numune alınmış ve 420 nm dalga boyunda direkt olarak absorbans ölçümü yapılmıştır. Her 30 dakikada bir ise difenilkarbazit kolorimetrik yöntemi uygulanmıştır. Işınlama başlatıldıktan 120 dakika sonra işlem sonlandırılmış ve sistem sökülüştür.

Ayrıca, reaktörün içerisindeki çözeltinin pH ve sıcaklık ölçümleri 30 dakikalık aralıklarla yapılmış ve reaksiyon sırasında nasıl bir değişim gösterdiği gözlenmiştir.

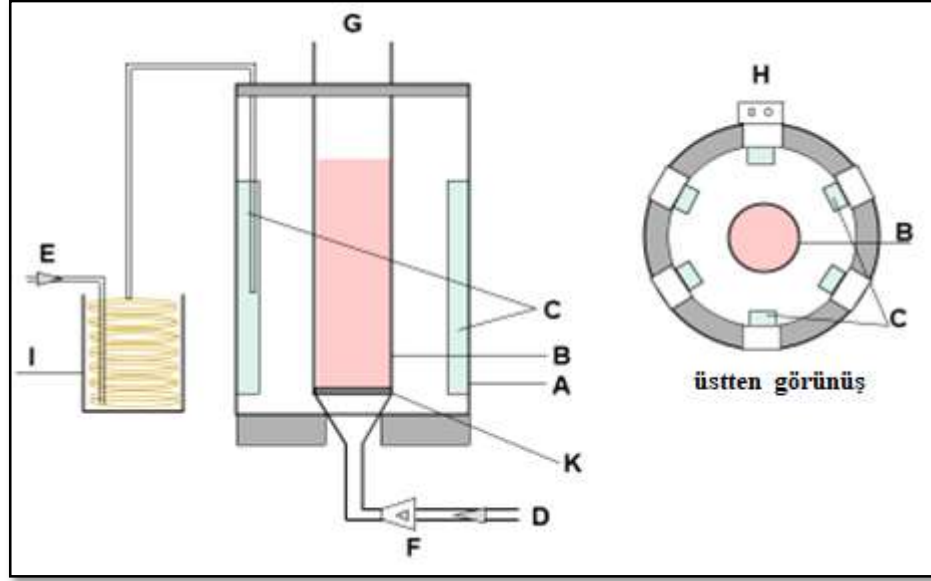
Farklı pH'larda çalışma yapılırken, pH ayarlaması H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmış, Bunun dışında hazırlanan Cr (VI) çözeltileri direkt olarak kullanılmıştır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler

3.2.1. Fotokatalitik Test Sistemi

Deneylerde kullanılan ve fotoğrafı Şekil 3.1’de verilen fotokatalitik test sistemi pyrex fotoreaktör, UV lamba düzeneği ve buz banyosu ile soğutulan hava girişinden oluşmaktadır. Kesikli tip slurry fotoreaktörde UV lamba düzeneği pleksi malzemedendir yapılmış olup silindirik şeklindedir ve iç kısmı alüminyum yansıtıcı film ile kaplanmıştır. Silindirin iç yüzeyine eşit aralıklarla, ayrı ayrı kontrol edilebilen 6 adet UV lamba yerleştirilmiştir. Lamba düzeneğinde “Philips T5 8W” model UV lambaları kullanılmıştır ve UV-A bölgesinde çalışılmıştır. Kullanılan cam reaktör Pyrex camdan yapılmış olup, kapasitesi 500 mL’dir. Sisteme hava beslemesi buz banyosu ile soğutulduktan sonra yapılmıştır. Havanın bir kısmı oksidasyon için gerekli olan oksijenin reaktör içerisine belirli bir debide beslenmesi için kullanılırken, bir kısmı da silindirik lamba düzeneği ile pyrex fotoreaktör arasındaki boşluktan verilerek soğutma amaçlı kullanılmıştır. Oksidasyon için gerekli olan oksijenin sağlanması için reaktör içerisine reaktörün altından verilen hava, aynı zamanda deney çözeltisinin karışmasını da sağlamıştır. Reaksiyon sırasında sıcaklık 25°C civarında tutulmuştur.

Belirli aralıklarla yapılan pH ve sıcaklık ölçümü, pH elektrotu reaktörün numune alma yerinden çözelti içerisine daldırılarak yapılmıştır.



Şekil 3.1: Fotokatalitik test sisteminin şematik gösterimi: A - lamba ünitesi, B - pyrex kesikli fotoreaktör, C - UV lambaları, D ve E - hava girişi, F - akış ölçer, G - Numune alma yeri, H - Güç kaynağı anahtarı, I - Buz banyosu, K - Fritz cam filtre

3.2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Fotokatalitik oksidasyona tabi tutulacak Cr (VI) çözeltilerinin hazırlanmasında ve Cr (VI) kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$, Merck, analitik saflıkta) kullanılmıştır.

Deneyler sırasında difenilkarbazit kolorimetrik metodu, pH ayarlaması, pH ölçümü ve cm malzemelerin yıkanması gibi çeşitli amaçlarla kullanılan kimyasal maddeler aşağıda sıralanmıştır.

- Nitrik asit (HNO_3)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)
- Fosforik asit (H_3PO_4)
- 1,5 difenilkarbazit
- Aseton (C_3H_6O)
- Sodyum hidroksit ($NaOH$)

- Tampon çözeltiler (pH 4, 7 ve 10)

3.2.3. Kullanılan Fotokatalizörler

Deneyler sırasında fotokatalizör olarak çinko oksit ve titanyum dioksitin farklı ticari çeşitleri herhangi bir işleme tabi tutulmadan direkt olarak kullanılmıştır. Kullanılan katalizörler şunlardır:

- Çinko oksit (ZnO, Sigma Aldrich, $\leq 5\mu\text{m}$)
- Titanyum dioksit P25 (TiO₂, EVONİK, $\leq 50\text{nm}$): Anataz/rutil (70/30) kristal yapısında üretilmiştir.
- Titanyum dioksit Hombikat UV 100 (TiO₂, Sachtleben, $< 10\text{nm}$): Anataz kristal yapısında üretilmiştir.
- Titanyum dioksit TRONOX A-K-1 (TiO₂, TRONOX, $\sim 15\text{nm}$): Anataz kristal yapısında üretilmiş olan ve çoğunlukla kaplama ve plastik sektöründe kullanılmak üzere üretilmiştir.
- Titanyum dioksit KronoClean 7000 (TiO₂, KRONOS, $\sim 15\text{nm}$): Anataz kristal yapısında üretilmiştir.

Katalizörler uygulanacak konsantrasyon miktarına göre tartılarak, direkt olarak Pyrex reaktör içerisinde bulunan Cr (VI) çözeltilisine eklenerek sisteme verilmiştir. Oksidasyon için gerekli olan oksijenin sağlanması için reaktör içerisine reaktörün altından verilen hava, aynı zamanda deney çözeltilisi ile fotokatalizörün karışmasını sağlayarak süspansiyon haline gelmesine yardımcı olmuştur.

3.2.4. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

3.2.4.1. UV-VIS Spektrofotometre

Bir UV-VIS (mor ötesi ve görünür bölge) spektrofotometresi; ışık kaynağı, monokromatör (dalga boyu seçicisi) ve detektörden oluşmaktadır. Cihazın tasarımına bağlı olarak monokromatörden önce veya sonra bir numune hücresi yerleştirilmektedir.

Spektroskopik UV/VIS'e karşılık gelen spektral aralık 100 nm ila 800 nm'dir, ancak daha dar bir aralık olan 190 nm ila 750 nm arasında kullanımı daha yaygındır. UV aralığı 190 nm ila 380 nm, görünür bölge aralığı ise 380 nm ila 750 nm arasındadır.

UV-görünür bölgede döteryum (D₂), tungsten (W), hidrojen (H₂), ksenon (Xe), civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR (kızılötesi) bölgede (320-3000 nm) ışık yayar., Ultraviyole bölgede en çok kullanılan hidrojen ve döteryum lambaları, 180-380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan döteryum lambasının yaydığı ışığın şiddeti hidrojen lambasına göre çok daha fazladır. Kseon ark lambası, UV-görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılabilir şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır. Civa buhar lambası, her iki bölgede ışığa yapabildiği bir ışık kaynağıdır.

Monokromatör; filtreli fotometrelerde ışık filtresi, spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır. Bazı spektrofotometrelerde, numune örneğine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için çift monokromatör kullanılmaktadır.

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan dedektörlerin, UV-görünür bölgede kullanılabilen üç türü bulunmaktadır.

- Fotovoltaj hücreleri
- Fototüp
- Fotoçoğaltıcı tüp

Numune hücresi cam veya kuartz olabilir. Cam prizma, düşük UV ışınlarını iyi geçirmediğinden görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını

iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir. Kuartz prizmalar, cam prizmalarla karşılaştırıldığında daha pahalıdır.

UV-VIS spektrofotometrenin tek ışık yollu ve çift ışık yollu olmak üzere iki tipi bulunmaktadır. Tek ışık yollu spektrofotometrede tüm bileşenler aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Öncelikle kontrol veya ölçümü yapılacak maddenin tüm reaktiflerini içeren, ancak ölçümü yapılacak bileşik bulunmayan blank çözelti optik yola yerleştirilir ve "sıfır" ayarı yapılır. Daha sonra ölçümü yapılacak bileşiğin bulunduğu numune çözeltisi, numune hücrelerine yerleştirilerek okuma yapılır. Çift yollu spektrofotometrelerde ise ışık, eşit şiddette iki demete ayrılarak biri blank çözeltisine diğeri ise numune çözeltisine gönderilir. Böylece ölçüm aynı anda gerçekleştirilir.

UV/VIS alanı, nicel analizlerde ve özellikle görünür bölgede yaygın olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Işık kaynağı tarafından yayılan ışın demeti monokromatör yardımıyla tek bir dalga boyuna dönüştürülür. Bu ışın, ölçümü yapılacak örneğin bulunduğu numune hücrelerine girer. Örnekten geçen ışığın şiddeti dedektör tarafından algılanır ve ölçülen sinyallerin oranı ölçülür. Burada ölçülen sinyaller, ışığın örnekten geçtikten sonraki absorpsiyonu veya geçirgenliğidir.

Spektrofotometrik ölçümler, belli bir dalga boyunda absorbans ölçümü ve belirli bir dalga boyu aralığında absorbans taraması şeklinde yapılmaktadır. Absorbans ölçümü konsantrasyon veya absorpsiyon katsayısının belirlenmesinde kullanılırken, absorpsiyon spektrumunu maddenin kimyasal karakteri hakkında bilgi sağlamaktadır.

UV-VIS endüstrisindeki en yaygın uygulamalardan biri olan spektroskopi, çözelti konsantrasyonunun belirlenmesidir. Şeffaf bir ortamdan geçen ışın, çözelti içerisinden geçerken enerjisinin bir kısmını kaybeder. Lambert-Beer yasasına göre, belirli koşullar altında ışığın emilimini çözelti içindeki bir bileşiğin konsantrasyonu ile ilişkilendirilir [40], [41].

Bu çalışma kapsamında, fotokatalitik oksidasyon sistemi kullanılarak giderimi yapılan C(VI) miktarının belirlenmesi için UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır. Cr (VI) konsantrasyonunun belirlenmesi için difenilkarbazit kolorimetrik yöntemi kullanılmış ve 540 nm'de çözelti absorbansları ölçülmüştür. Hazırlanan Cr (VI) başlangıç çözeltisi, 15 dk'lık karanlıkta bekleme süresi sonunda reaktörden alınan numune çözeltisi ve sonrasında UV lambanın açıldığı 2 saat sürenin her yarım saatinde reaktörden alınan numune çözeltilerinin absorbansları ölçülmüş ve oluşturulan kalibrasyon grafiğine göre Cr (VI) miktarları belirlenmiştir.

Ayrıca, başlangıçta hazırlanan Cr (VI) çözeltisiyle birlikte, karanlıkta bekletmenin yapıldığı ve UV lambasının yandığı süre boyunca her 15 dakikada bir numune alınarak, 420 nm’de direkt olarak suya karşı okuma yapılmış ve absorbans değerleri kaydedilmiştir.

Çalışma sırasında “LANGE” marka, “DR 3800” model UV-VIS spektrofotometre ve numune hücresi olarak da cam hücreler kullanılmıştır.

3.2.4.2. Santrifüj

UV-VIS spektrofotometre ile absorbans ölçümü için fotoreaktörden alınan numune çözeltileri, içerisinde süspansiyon halinde bulunan katalizör parçacıklarını çöktürme yoluyla çözeltiden ayırmak için öncelikle santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamada, “Hettich” marka, “EBA 20” model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

3.2.4.3. pH metre

Difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle Cr (VI) konsantrasyonunun belirlenmesi için reaktörden numune alınması aşamasında, reaktörün içerisindeki çözeltinin pH ve sıcaklık ölçümleri yapılmış ve reaksiyon sırasında nasıl bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu aşamada, “Mettler-Toledo” marka, SG 78” model pH/iyon/iletkenlikölçer kullanılmıştır.

3.2.4.4. Terazî

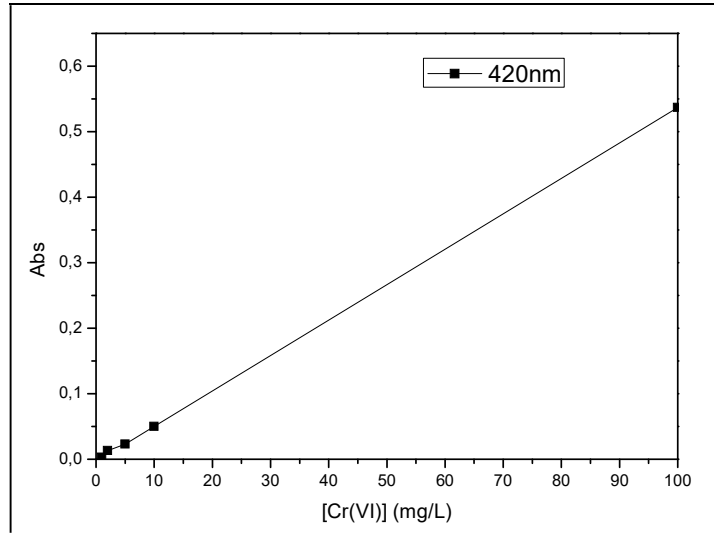
Cr (VI) çözeltileri ile difenilkarbazit kolorimetrik metodu reaktifleri hazırlanması ve belirli konsantrasyonda reaktöre eklenen fotokatalizörlerin tartılması işlemlerinde “KERN” marka, “ABJ 220-4M” model hassas terazi kullanılmıştır.

3.3. Krom Tayini

Deneyisel çalışmada fotokatalitik giderim performansının değerlendirilebilmesi için belirli aralıklarda sistemden alınan numunelerde Cr (VI) miktar analizi yapılmıştır. Buna göre, Cr (VI) çözeltisinin konsantrasyonunun hesaplanabilmesi için, 420 nm dalga boyunda direkt olarak ve difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle hazırlandıktan sonra da 540 nm dalga boyunda UV-VIS spektrofotometrede absorbansı ölçülmüştür. Difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiği yardımıyla Cr (VI) miktarı ölçülmüş ve giderim verimi hesaplanmıştır.

3.3.1. 420 nm'de Absorbans Ölçümü

Standart metotlarda [42] çözeltideki Cr (VI) konsantrasyonunun 420 nm dalga boyunda hassas olarak direkt absorbans ölçümüyle okunabileceği belirtilmiştir. Dolayısıyla Cr (VI) konsantrasyonlarının bu dalga boyunda direkt absorbans ölçümleri yapılmıştır.

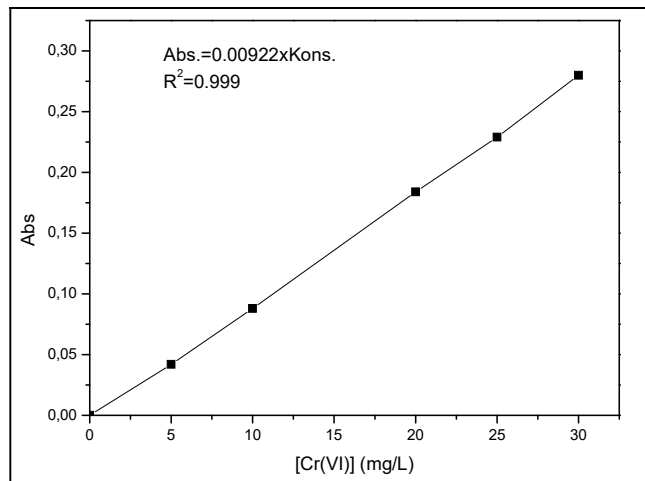


Şekil 3.2: 420 nm'de absorbans okumasıyla oluşturulan Cr (VI) kalibrasyon eğrisi.

Buna göre, analiz sırasında 15 dakika aralıklarla numune alınarak santrifüj edilmiş, sonra filtreden süzülerek direkt olarak okunmuştur. Sentetik atık su olarak hazırlanan Cr (VI) çözeltisi hazırlandıktan sonra direkt ölçümü yapılmış ve konsantrasyonu hesaplanabilmiştir. Ancak, katalizörle süspansiyon halinde bulunan deney çözeltisinden alınan numuneler her ne kadar santrifüjlendikten sonra filtrelensede, okunan absorbans değeri katalizör eklenmemiş ilk numune değerlerinden çok daha yüksek çıkmıştır. Bu da çözelti içerisinde bulunan ve tam olarak ayrımı sağlanamayan katalizör nedeniyle olabilmektedir. Bu nedenle sadece su ve $K_2Cr_2O_7$ ile hazırlanıp oluşturulan kalibrasyon grafiği, deneysel çalışmada Cr (VI) giderim verimini hesaplamak için kullanılamamıştır. Bununla birlikte, katalizör içeren süspansiyon halindeki çözeltinin absorbans değerinin, tüm deneysel çalışmalarda fotokataliz işlemi süresince azalma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir.

3.3.2. Difenilkarbazit Kolorimetrik Yöntemi

Bu metot [42], kolorimetrik ölçüm yöntemi ile Cr^{+6} iyonunun analizini kapsamaktadır. Asit çözeltisi içinde difenilkarbazit reaksiyonu sonucu kırmızı-bordo renkli bir çözelti oluşturulur ve 540 nm'de absorbansı ölçülerek çözeltinin Cr (VI) miktarı belirlenir. 3500-Cr B kolorimetrik yöntemi [42] uygulanarak Cr (VI) miktarı ölçülmüştür. Oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3: Difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle oluşturulan Cr (VI) kalibrasyon eğrisi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Her deneyin başında adsorpsiyon desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla 15 dakika karanlıkta Cr (VI) çözeltisi ve fotokatalizör sirküle edilmiş, sonrasında UVA lambası açılarak 120 dakika boyunca deney devam ettirilmiştir. Şekil 5.1, 5.3, 5.5, 5.7, 5.9 ve 5.11’de ilk 15 dakika için verilen giderim verimleri karanlıkta yapılan işlem sırasında giderimi yapılan Cr (VI) konsantrasyonlarına aittir. Çözeltideki başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, her deney için yeni hazırlanan ve difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle hesaplanan çözelti konsantrasyonlarından alınmıştır. Tüm giderim verimleri, her analiz öncesi hesaplanan bu başlangıç Cr (VI) konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır.

Ayrıca, reaksiyon kinetikleri Cr (VI) giderimi baz alınarak k hız sabitleri Eşitlik (4.1) ve (4.2)’de verilen yalancı birinci dereceden hız denklemine göre hesaplanmıştır. C_0 başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, C t zamanındaki Cr (VI) konsantrasyonu ve k da 1. dereceden reaksiyon hız sabitidir. k hız sabiti fotokatalitik reaksiyon verimini değerlendirmede kullanılmaktadır.

$$-\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = kC \quad (4.1)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (4.2)$$

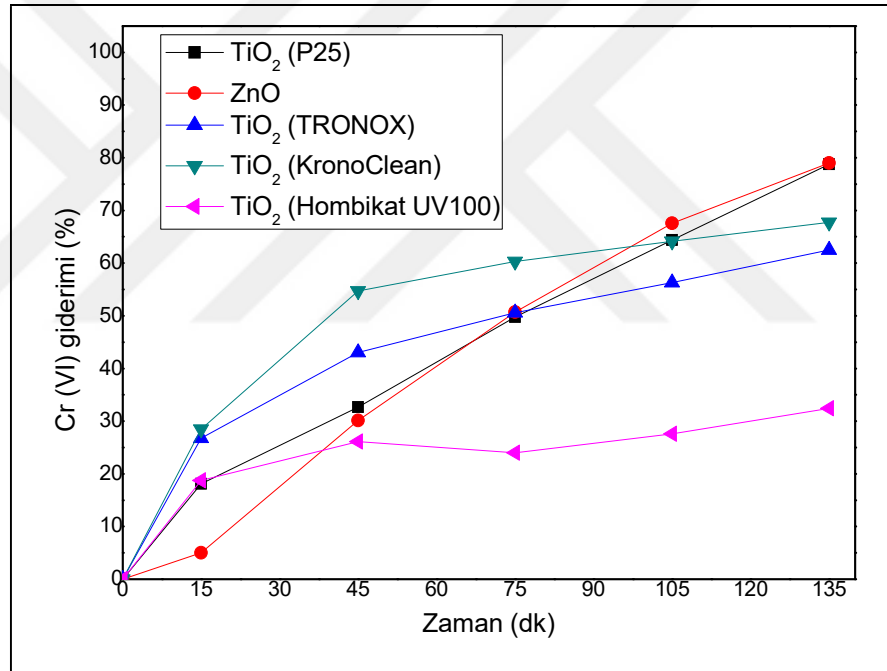
4.1. Farklı Katalizörler Kullanılarak Cr (VI) Giderimi

Fotokatalitik prosesler ile sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimin de farklı katalizör kullanımları ve Cr (VI) giderim verimleri bu bölümde incelenmiştir. Bu incelemeler ile ZnO ve farklı TiO₂ çeşitlerinin aktiviteleri yorumlanmıştır.

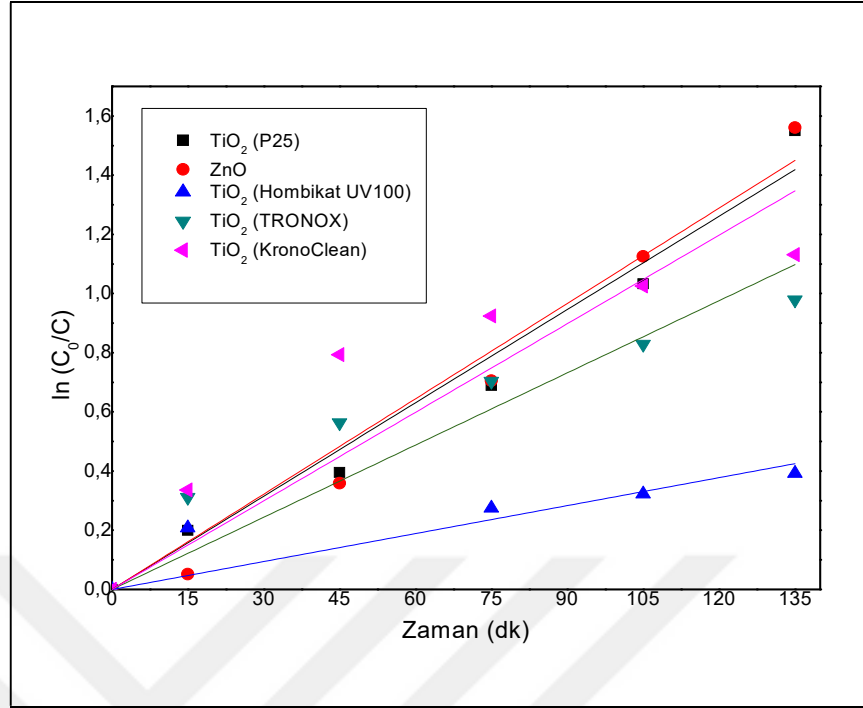
Çözeltideki başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, her deney öncesi yaklaşık 10 mg/L konsantrasyonda hazırlanan ve difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle hesaplanan çözelti konsantrasyonlarından alınmıştır. Tüm giderim verimleri bu başlangıç Cr (VI) konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır.

Her fotokatalizör çözelti içerisinde 0.5 g/L yüküne sahip olacak şekilde eklenmiştir. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış olup, reaksiyon süresince çözelti pH değerinin 7 ± 0.5 aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Şekil 4.1’de TiO_2 (P25), ZnO, TiO_2 (TRONOX), TiO_2 (KronoClean) ve TiO_2 (Hombikat UV 100) katalizörleri kullanılarak zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimleri ve Şekil 4.2’de ise 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri verilmiştir. Buna göre, deney sonunda TiO_2 (P25) ve ZnO sırasıyla %78.8 ve %79.0’lık giderimle benzer giderim verimine sahip olduğu ve Cr (VI)’yı diğer katalizörden daha iyi giderdiği görülmüştür. TiO_2 (TRONOX) ve TiO_2 (KronoClean) de birbirine yakın seviyelerde Cr (VI) giderimi sağlamış, ancak TiO_2 (Hombikat UV 100) %32.4’lük değerle çok düşük verim vermiştir.



Şekil 4.1: Farklı katalizörler kullanılarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri, [katalizör]=0.5 g/L, pH=7, [Cr (VI)]=10 mg/L.



Şekil 4.2: Farklı katalizörler kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri

Tablo 4.1'de de TiO₂ (P25), ZnO, TiO₂ (TRONOX), TiO₂ (KronoClean) ve TiO₂ (Hombikat UV 100) katalizörleri kullanılarak zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimi için hız sabitleri verilmiştir. Hız sabiti verileri de bunu doğrulamış ve TiO₂ (Hombikat UV 100) 0.0031'le en küçük hız sabiti değerine sahip olmuştur. Bununla beraber karanlıkta yapılan ölçümler sonrası Cr (VI)'nın en az ZnO katalizörünün yüzeyine adsorplandığı görülmüştür.

Her ne kadar TiO₂ (P25)'in pzc değeri 7'den düşük olsa da hala daha yüksek bir pzc'ye sahip olan ZnO ile benzer bir Cr (VI) giderimi sergilemiştir. Daha yüksek yüzey alanı ve daha küçük TiO₂ partikül boyutu, pH 7'de ZnO ile benzer aktivitesinin neden olarak açıklanmıştır [14]. Bununla beraber; diğer TiO₂ katalizörlerinin TiO₂ (P25)'e oranla daha az giderim sergilemiş olması ve hız sabitlerinin daha düşük olması, katalizörün yüzey alanı ve partikül boyutunun yanı sıra, aynı katalizörün farklı çeşitlerini de değerlendirirken sentez yöntemleri gibi dikkate alınması gereken başka kontrol parametreleri olabildiğini göstermiştir [8], [15].

Tablo 4.1: Farklı katalizörler kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi için kinetik parametreler

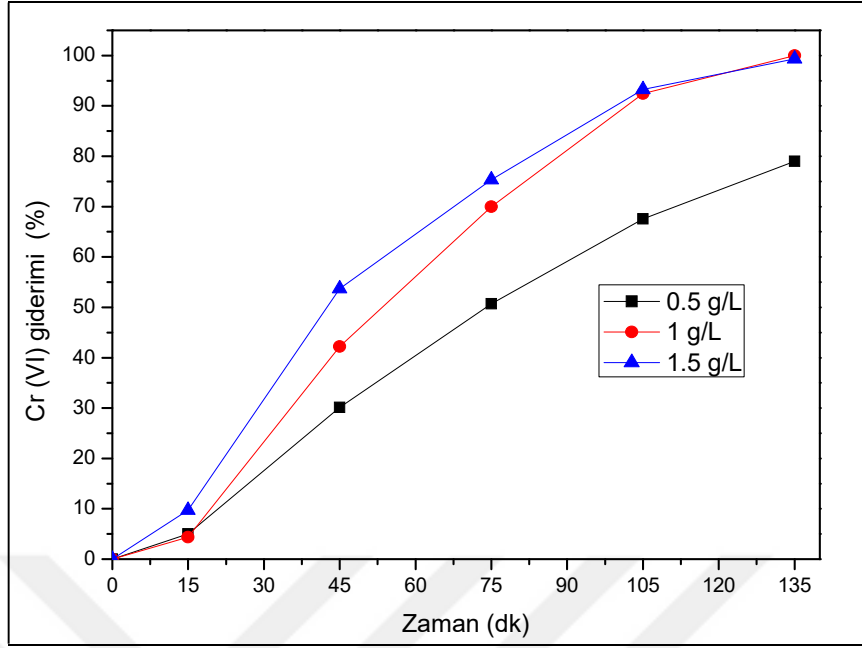
| Katalizör | k (dk ⁻¹) | R ² |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------|
| TiO ₂ (P25) | 0.0105 | 0.988 |
| ZnO | 0.0107 | 0.986 |
| TiO ₂ (TRONOX) | 0.0081 | 0.954 |
| TiO ₂ (KronoClean) | 0.0099 | 0.929 |
| TiO ₂ (Hombikat UV100) | 0.0031 | 0.905 |
| | | |

4.2. Farklı Katalizör Yüklerinde Cr (VI) Giderimi

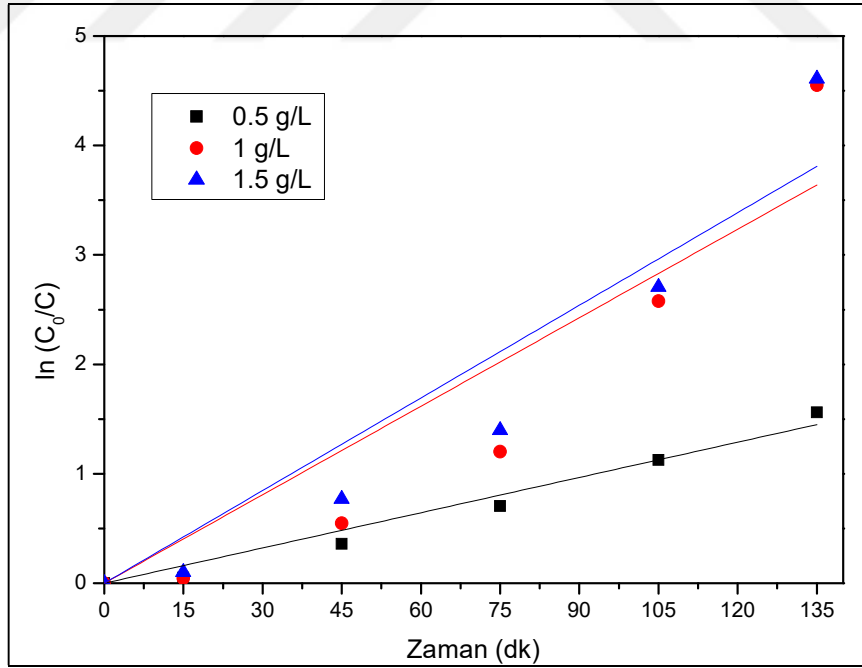
Fotokatalitik prosesler ile sulu çözeltilerden Cr (VI) gideriminde, farklı katalizör yükleri kullanımı ve Cr (VI) giderim verimleri bu bölümde incelenmiştir. Bu incelemeler ZnO katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çözeltideki başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, her deney öncesi yaklaşık 10 mg/L konsantrasyonda hazırlanmıştır. ZnO fotokatalizörü çözelti içerisinde 0.5, 1 ve 1.5 g/L yüküne sahip olacak şekilde eklenmiştir. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış olup, reaksiyon süresince çözelti pH değerinin 7±0.5 aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Şekil 4.3'te farklı ZnO katalizör yüklerinde zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimleri ve Şekil 4.4'te de 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri verilmiştir. Buna göre, artan katalizör miktarıyla giderimin arttığı ancak 1 g/L'den sonra artış devam etmemiştir. 0.5 g/L katalizör yükünde giderim %79 iken, 1 g/L ve 1.5 g/L'de sırasıyla %100 ve %99.4 olmuştur.



Şekil 4.3: Farklı ZnO katalizör yükünde yapılan Cr (VI) giderim verimleri, [ZnO]=0.5, 1, 1.5 g/L, pH=7, [Cr (VI)]= 10 mg/L.



Şekil 4.4: Farklı ZnO katalizör yükünde yapılan Cr(VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri

Tablo 4.2’de farklı ZnO katalizör yükünde zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimi için hız sabitleri verilmiştir. Hız sabiti katalizör miktarının 0.5 g/L’den 1 g/L’ye çıkarılmasıyla 0.0107’ten 0.0274’e yükselmiş, ancak 1.5 g/L’lik katalizör kullanımında tekrar düşüş sergilemiştir. Bunların sebebi birkaç nedenle açıklanabilir. Artan ZnO miktarı, katalizör yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerini artırarak pozitif etki sergilemiştir. Ancak bu pozitif etki kademeli olarak gerçekleşmektedir, çünkü 1.5 g/L’lik katalizör yükünden sonra çözelti içerisindeki katalizör parçacıklarının UV ışığını bloke etmesi nedeniyle az da olsa giderim verimini azaltmıştır. Ayrıca, karanlıkta bekletme sonrası yapılan ölçümlerde Cr (VI)’nın en fazla 1.5 g/L ZnO yükünde adsorplandığı görülmüştür [39].

Buna göre, daha fazla katalizör eklenmesi durumunda doygunluk seviyesinin üzerinde katalizör eklenmiş olması sebebiyle ışık foton adsorpsiyon dengesinin azalacağı ve böylece ışınlanmaya maruz kalan katalizör yüzey alanının azalarak Cr (VI) giderim veriminin daha da düşeceği sonucuna varılabilmektedir. Ayrıca, etkili bir fotokataliz için optimum miktarlarda fotokatalizör kullanımı prosesin ekonomik verimi için önemlidir [8], [15], [16]. Bu deney koşullarında, optimum ZnO katalizör miktarının 1 g/L olduğu görülmüştür.

Tablo 4.2: Farklı ZnO katalizör yükünde yapılan Cr(VI) giderimi için kinetik parametreler

| ZnO kons. (g/L) | k (dk ⁻¹) | R ² |
|-----------------|-----------------------|----------------|
| 0.5 | 0.0107 | 0.986 |
| 1 | 0.0270 | 0.912 |
| 1.5 | 0.0282 | 0.939 |
| | | |

4.3. Farklı pH Koşullarında Cr (VI) Giderimi

Fotokatalitik prosesler ile sulu çözeltilerden Cr (VI) gideriminde, farklı pH’a sahip (pH 4, 7 ve 9) Cr (VI) çözeltilerinin kullanımları ve Cr (VI) giderim verimleri bu bölümde incelenmiştir. Bu incelemeler ZnO ve TiO₂ (P25) katalizörleri kullanılarak

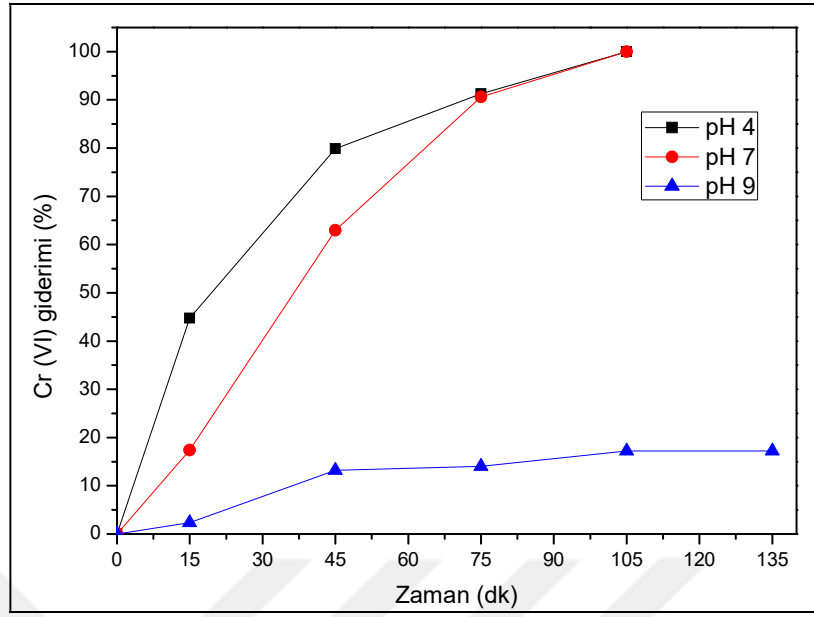
gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Cr (VI) çözeltilerinin pH ayarlamaları, sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Farklı pH Koşullarında TiO₂ (P25) Kullanarak Cr (VI) Giderimi

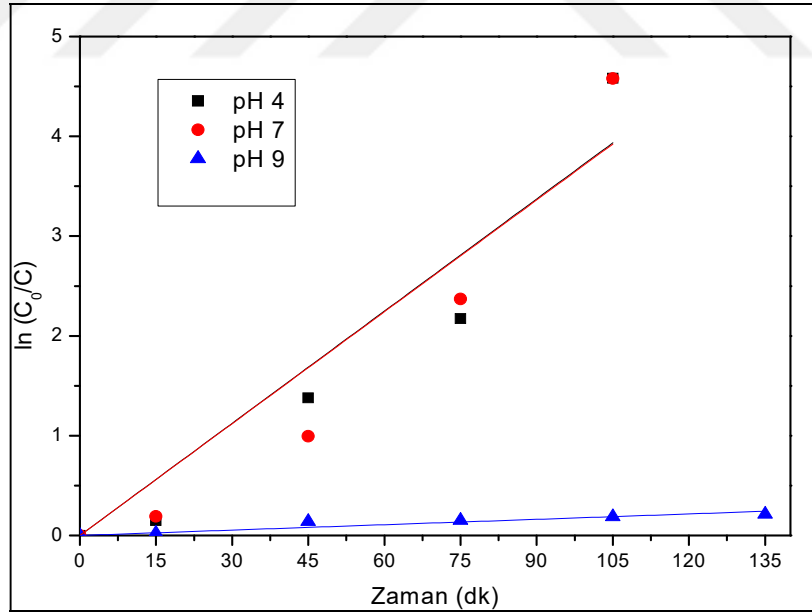
Çözeltideki başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, her deney öncesi yaklaşık 10 mg/L konsantrasyonda hazırlanan ve difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle hesaplanan çözelti konsantrasyonlarından alınmıştır. Tüm giderim verimleri bu başlangıç Cr (VI) konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır.

Her deneyde TiO₂ (P25) çözelti içerisinde 1 g/L yüküne sahip olacak şekilde eklenmiştir. pH ayarlaması sadece başlangıçta konulan Cr (VI) çözeltisine yapılmış olup, reaksiyon sırasında pH'ı sabit tutmak için herhangi bir işlem yapılmamıştır, sadece reaksiyon süresinde pH değeri gözlenmiştir. Buna göre, başlangıç pH'ı farklı olsa da reaksiyon sonuna doğru tüm çözeltilerde pH'ın 7±0.7 civarına geldiği gözlenmiştir.

Çözeltinin pH değeri, tüm yarı iletkenler üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. TiO₂'in en yaygın kullanılan şekli olan P25 için sıfır yük noktası (pzc) 6.8'dir. Bu nedenle, TiO₂ yüzeyi asidik ortamda pozitif olarak yüklenirken (pH<6.8), alkali koşullar altında (pH> 6.8) negatif olarak yüklenir. Şekil 4.5'te TiO₂ (P25 kullanılarak pH 4, 7 ve 9'da zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimleri ve Şekil 4.6'da 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri verilmiştir. Buna göre; deney sonunda pH 9'da %17'lik Cr (VI) giderimine karşılık, pH 4 ve 7'te deney bitiminden yarım saat öncesinde Cr (VI) tamamen giderilmiştir. Çözelti pH'ı bileşiklerin adsorpsiyon özelliklerini ve çözelti içindeki ayrışma hallerini de etkilemiş ve karanlıkta yapılan ölçümlerde de pozitif yüklü TiO₂ partikülleri sayesinde en çok adsorplamanın pH 4'te gerçekleştiği görülmüştür [8], [16], [38]



Şekil 4.5: Farklı pH'larda TiO_2 (P25) kullanılarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri, $[\text{TiO}_2]= 1 \text{ g/L}$, $[\text{Cr (VI)}]= 10 \text{ mg/L}$.



Şekil 4.6: Farklı pH'larda TiO_2 (P25) kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi için 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri

Tablo 4.3'te farklı pH'larda TiO₂ (P25) kullanılarak zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimi için verilen hız sabitlerinden de anlaşılacağı üzere pH 4 ve pH 7'de Cr (VI) giderimi çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir.

Tablo 4.3: Farklı pH'larda TiO₂ (P25) kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi için kinetik parametreler

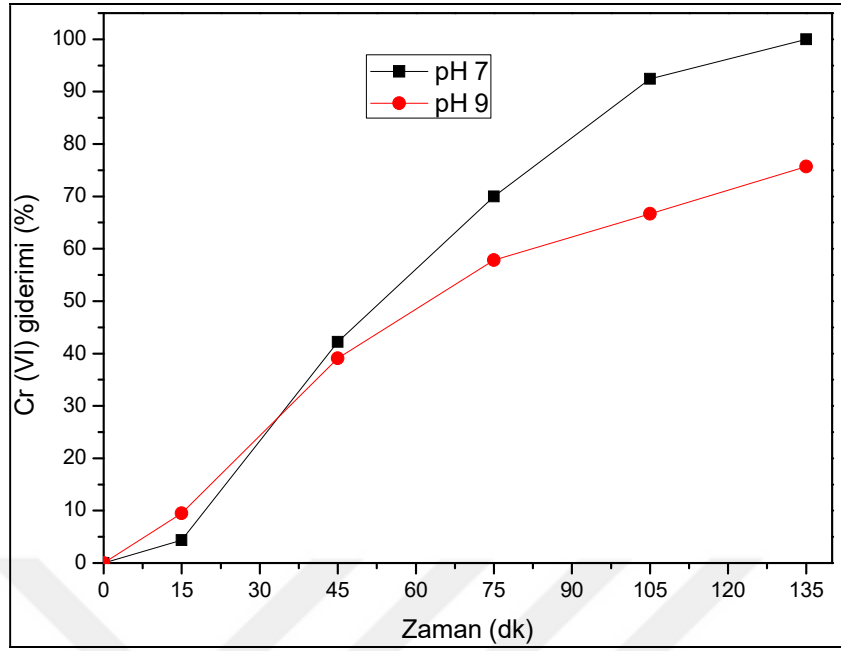
| pH | k (dk ⁻¹) | R ² |
|----|-----------------------|----------------|
| 4 | 0.0374 | 0.951 |
| 7 | 0.0373 | 0.944 |
| 9 | 0.0018 | 0.953 |
| | | |

4.3.2. Farklı pH Koşullarında ZnO Kullanarak Cr (VI) Giderimi

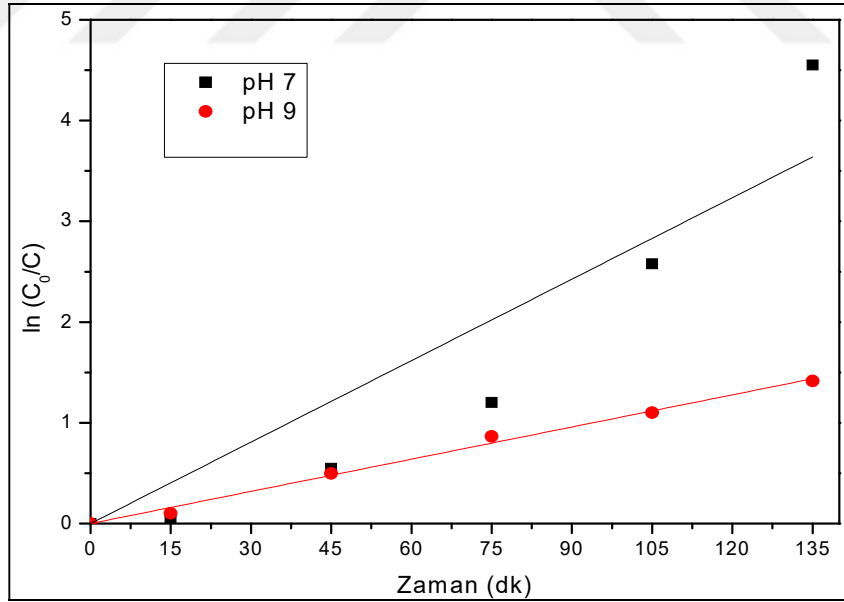
Çözeltideki başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, her deney öncesi yaklaşık 10 mg/L konsantrasyonda hazırlanan ve difenilkarbazit kolorimetrik yöntemiyle hesaplanan çözelti konsantrasyonlarından alınmıştır. Tüm giderim verimleri bu başlangıç Cr (VI) konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır.

Her deneyde ZnO çözelti içerisinde 1 g/L konsantrasyona sahip olacak şekilde eklenmiştir. pH ayarlaması sadece başlangıçta konulan Cr (VI) çözeltisine yapılmış olup, reaksiyon sırasında pH'ı sabit tutmak için herhangi bir işlem yapılmamıştır, sadece reaksiyon süresinde pH değeri gözlenmiştir. Asidik ortamda ZnO çözünürlüğü yüksek olduğundan pH 4'te çalışılmamıştır [14], [43]. Başlangıç pH'ı farklı olsa da reaksiyon sonuna doğru iki çözeltide de pH'ın 7.5-8.0 civarında olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.7'te ZnO kullanılarak pH 4 ve 7'de zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimleri ve Şekil 4.8'de de 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri verilmiştir. ZnO için sıfır yük noktası 8.8-9.5 aralığındadır. Bundan dolayı, pH 7'deki Cr (VI) giderimi pH 9'daki giderimden çok daha fazla ve hızlı olmuştur.



Şekil 4.7: Farklı pH'larda ZnO kullanılarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri, [ZnO]= 1 g/L, pH=7, 9, [Cr (VI)]= 10 mg/L.



Şekil 4.8: Farklı pH'larda ZnO kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri

Tablo 4.4'te de farklı pH'larda ZnO kullanılarak zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimi için hız sabitleri verilmiştir. Deney sonunda; Cr (VI) giderimi pH 9'da % 75.7'de kalırken, pH 7'de %100'e ulaşmış, reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla 0.0106 ve 0.0269 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.4: Farklı pH'larda ZnO kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi için kinetik parametreler

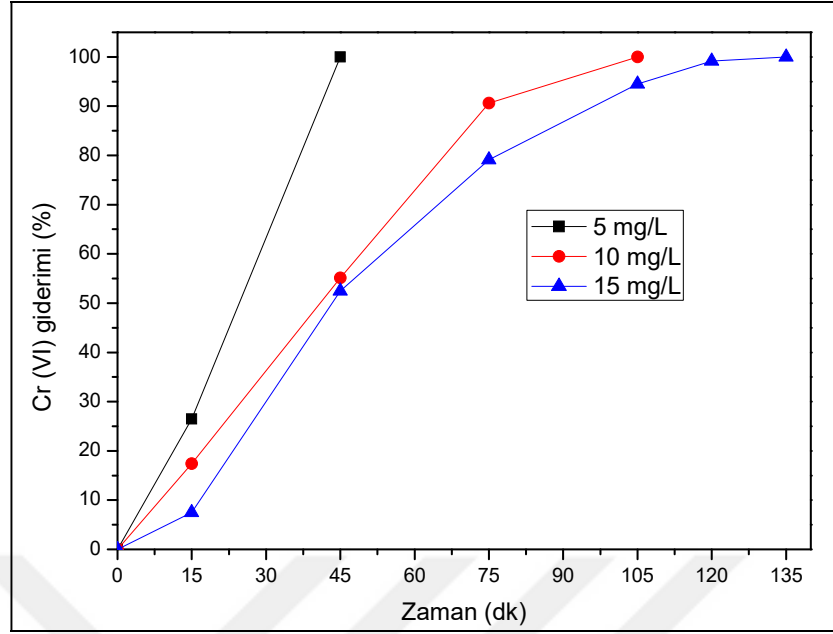
| pH | k (dk ⁻¹) | R ² |
|----|-----------------------|----------------|
| 7 | 0.0269 | 0.911 |
| 9 | 0.0106 | 0.997 |
| | | |

4.4. TiO₂ (P25) Kullanarak Farklı Konsantrasyonlarda Cr (VI) Giderimi

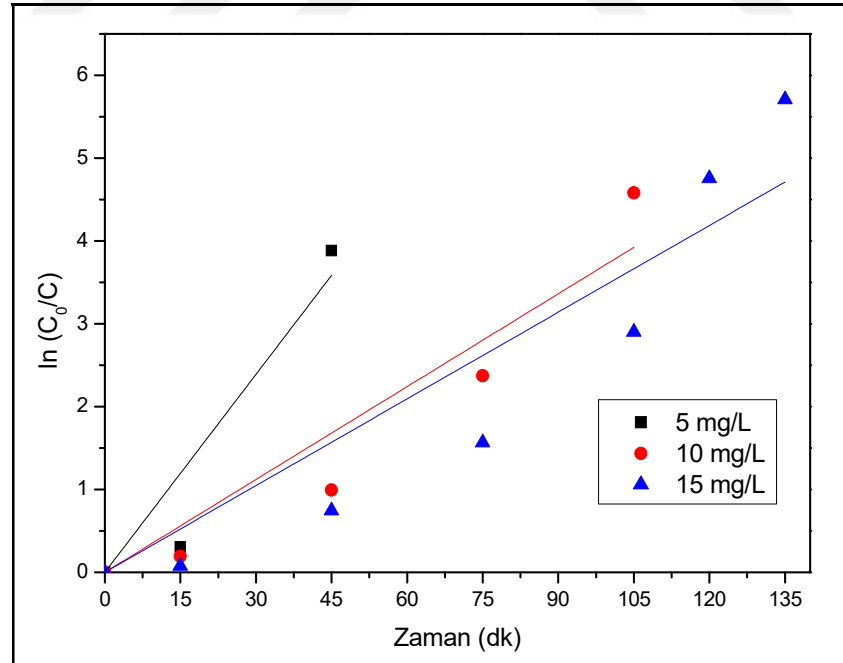
Fotokatalitik prosesler ile sulu çözeltilerden Cr (VI) gideriminde, farklı Cr (VI) konsantrasyonlarına sahip kullanımları ve Cr (VI) giderim verimleri bu bölümde incelenmiştir. Bu incelemeler TiO₂ (P25) katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Her deneyde TiO₂ (P25) çözelti içerisinde 1 g/L konsantrasyona sahip olacak şekilde eklenmiştir. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış olup, reaksiyon süresince pH değerinin 7±0.5 aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Şekil 4.9'da farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip Cr (VI) çözeltilerinde (5, 10 ve 15 mg/L Cr (VI)) zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimleri ve Şekil 4.10'da da 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.9: Farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) çözeltisi hazırlanarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri, $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$, $\text{pH}=7$, $[\text{Cr (VI)}]=5, 10, 15 \text{ mg/L}$.



Şekil 4.10: Farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) çözeltisi hazırlanarak yapılan Cr(VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri

Tablo 4.5'te farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) çözültisi kullanılarak zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimi için hız sabitleri verilmiştir. Buna göre, artan Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu ile Cr (VI) gideriminin yavaşladığı ve reaksiyon hız sabitleri değerlerinin de aynı etkiyle giderek düştüğü görülmüştür. Deney sonunda tüm çözültelerde Cr (VI) giderimi %100'e erişmiş olsa da düşük konsantrasyondan yükseğe doğru Cr (VI)'nın tamamen giderilmesi UVA ışınması başlatıldıktan sonra sırasıyla 30, 90 ve 120 dakikalık sürede gerçekleşmiştir. Buna göre; başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu arttıkça, fotokatalitik aktivite de artmış olsa da Cr (VI) giderimi daha yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Ayrıca, Cr (VI) konsantrasyonu belirli seviyeye kadar biraz daha artırıldığı takdirde, doyma davranışı sergileyerek katalizör yüzeyini doyuracak ve radikal oluşumunu engelleyerek fotokatalizör etkinliğini azaltacaktır. pH 7'de 1 g/L TiO₂ (P25) kullanılarak 5, 10 ve 15 mg/L Cr (VI) konsantrasyonlarında yapılan bu çalışmalar, kirletici konsantrasyonu arttıkça giderimi üzerinde olumsuz etkisi olduğunu göstermektedir [8], [16], [38].

Tablo 4.5: Farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) çözültisi kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi için kinetik parametreler

| Cr(VI) kons. (mg/L) | k (dk ⁻¹) | R ² |
|---------------------|-----------------------|----------------|
| 5 | 0.0796 | 0.913 |
| 10 | 0.0373 | 0.944 |
| 15 | 0.0349 | 0.932 |
| | | |

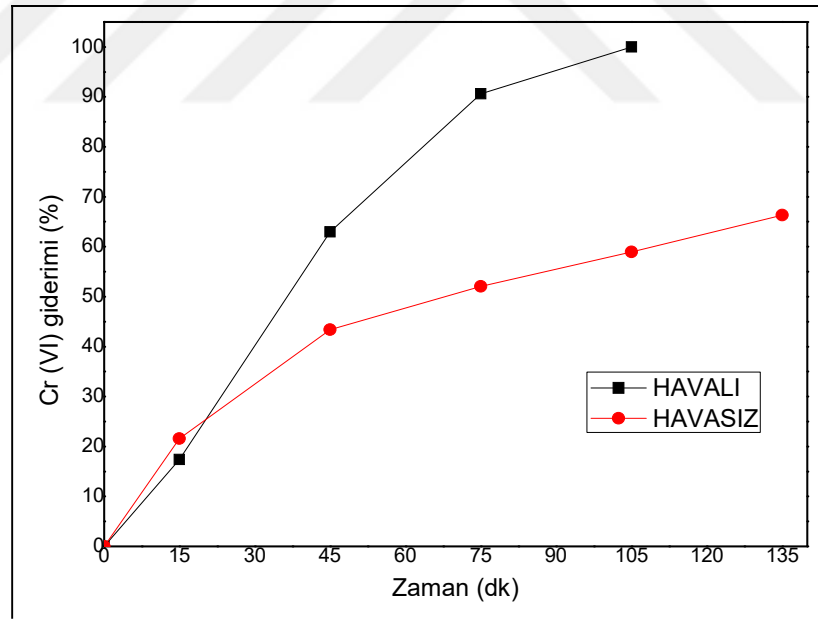
4.5. Farklı Ortamlarda (Havalı, Havasız) Cr (VI) Giderimi

Fotokatalitik prosesler ile sulu çözültülerden Cr (VI) giderimi çalışmalarında kullanılan fotokatalitik test sisteminde hava girişi bulunmaktadır. Buna göre, havanın bir kısmı oksidasyon için gerekli olan oksijenin reaktör içerisine belirli bir debide beslenmesi için kullanılırken, bir kısmı da silindirik lamba düzeneği ile Pyrex fotoreaktör arasındaki boşluktan verilerek soğutma amaçlı kullanılmıştır. Oksidasyon

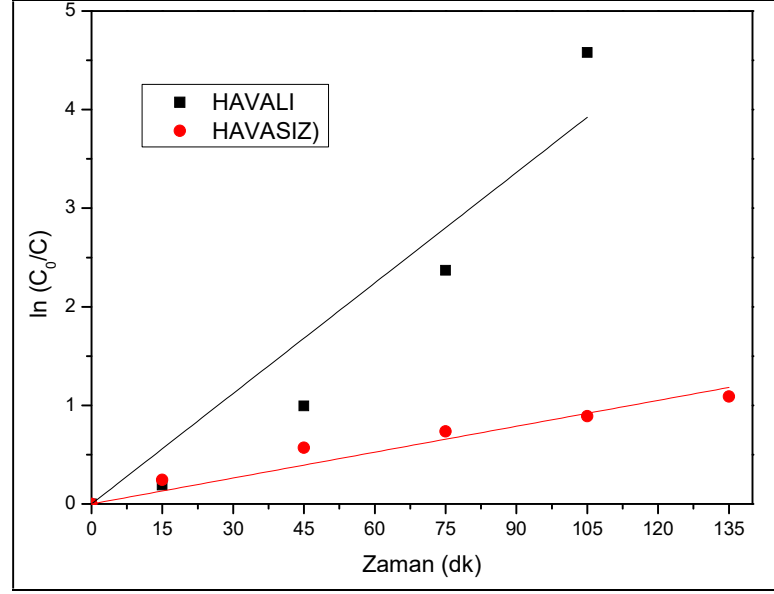
için gerekli olan oksijenin sağlanması için reaktör içerisine reaktörün altından verilen hava, aynı zamanda deney çözeltisinin karışmasını da sağlamıştır. Bu çalışmada ise iki ayrı sistem uygulanmıştır. İlk olarak, hava hem reaktör içerisine hem de soğutma amaçlı lamba düzeneği ve reaktör arasından soğutma amaçlı verilmiştir. İkincisinde ise, hava sadece soğutma amaçlı verilmiş ve ek olarak reaktöre her türlü hava girişi engellenerek hem girişi hem de üstü kapatılmıştır. Böylece havalı ve havasız sistemde Cr (VI) giderim verimleri incelenmiştir. Bu incelemeler TiO₂ (P25) katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Her deneyde TiO₂ (P25) çözelti içerisinde 1 g/L yüküne sahip olacak şekilde eklenmiştir. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış olup, reaksiyon süresince pH değerinin 6.8-8.2 aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Şekil 4.11’de havalı ve havasız ortamda zamana bağlı olarak Cr (VI) giderim verimleri ve Şekil 4.12’de de 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri verilmiştir. Hava verilerek çalışıldığında Cr (VI) giderimi deney süresinden daha önce %100’e ulaşılmasına karşılık, havasız ortamda ancak %66’ya ulaşmıştır.



Şekil 4.11: Havalı ve havasız ortamda TiO₂ kullanılarak yapılan Cr (VI) giderim verimleri, [TiO₂]=1 g/L, pH=7, [Cr (VI)]= 10 mg/L.



Şekil 4.12: Havalı ve havasız ortamda TiO₂ kullanılarak yapılan Cr(VI) giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetik eğrileri

Tablo 5.6'da havalı ve havasız ortamda zamana bağlı olarak Cr (VI) giderimi için hız sabitleri verilmiştir. Havasız ortamın reaksiyon hız sabiti de 0.0087'lik değerle havalı ortamın hız sabitinden oldukça düşüktür. Bunun sebebi olarak, oksijenin fotokatalitik sistemlerde oksidasyon için gerekli olan bir parametre olması ve ayrıca elektron alıcı olarak kullanılması verilebilir. Fotokatalitik aktivite üzerinde belirleyici etkisi olan OH radikallerin miktarı ortamdaki oksijen miktarının daha az olması nedeniyle olumsuz yönde etkilendiğinden, Cr (VI) gideriminin azalmasına yol açmaktadır.

Tablo 5.6: Havalı ve havasız ortamda TiO₂ kullanılarak yapılan Cr (VI) giderimi için kinetik parametreler

| Ortam | k (dk ⁻¹) | R ² |
|---------|-----------------------|----------------|
| Havalı | 0.0373 | 0.944 |
| Havasız | 0.0087 | 0.976 |
| | | |

5. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, laboratuvar ölçeğinde UV fotoreaktör kullanılarak UVA ışığı altında fotokatalitik oksidasyon prosesleri yardımıyla sulu çözeltilerden Cr (VI) 'nın giderimi incelenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda farklı katalizör kullanımının etkisi incelenmiş, ZnO ve TiO₂ (P25)'in diğer katalizörlerden daha etkili ve benzer giderim gerçekleştirdiği gözlenmiştir. 2015 yılında Cheng ve arkadaşları [14] tarafından ZnO, WO₃, NaTaO₃ ve TiO₂ (Evonik P90) kullanılarak soğutma kulesi çıkış suyundan Cr (VI)'nın fotokatalitik olarak giderimi konusunda yapılan çalışmada da pH 7'de TiO₂ ve ZnO birbirine yakın giderimler sergilemiş, ancak ZnO'in hız sabiti TiO₂'ten biraz daha yüksek çıkmıştır. Farklı partikül boyutuna sahip olan ZnO ve TiO₂ (P25)'in benzer giderim göstermesi, partikül boyutunun yanısıra yüzey alanının da fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisini göstermiştir. Bununla birlikte; daha küçük partikül boyutuna sahip ve anataz formda üretilen diğer TiO₂ katalizörler (TiO₂ (TRONOX), TiO₂ (KronoClean) ve TiO₂ (Hombikat UV 100)) anataz/rutil kristal yapısına sahip TiO₂ (P25)'e oranla daha az giderim sergilemiştir. Bu da, aynı kimyasal formüle sahip olsa dahi, katalizörlerin sentez yöntemlerinin de dikkate alınması gereken bir parametre olduğunu göstermiştir.

Katalizör miktarının etkisi 0.5, 1 ve 1.5 g/L'lik farklı ZnO yüklerinde incelenmiş, ancak 1 ile 1.5 g/L katalizör kullanımında Cr (VI) giderim veriminde önemli bir fark olmadığı, aksine 1.5 g/L'de giderimin az da olsa azaldığı gözlenmiştir.

2013 yılında Siboni ve arkadaşları [33] tarafından kaolin üzerine immobilize edilmiş ZnO nanorodları kullanılarak, 2012 yılında Cid ve arkadaşları [38] tarafından birbiriyle uyumlu geometrik özelliklere ve benzer nominal(anma) gücüne sahip laboratuvar ve pilot ölçekli reaktörlerde humik asit varlığında TiO₂ P25 kullanılarak, 2018 yılında Sane ve arkadaşları [31] tarafından yanma yöntemiyle sentezlenen TiO₂ kullanılarak ve 2015 yılında Malakootian ve Mansuri [39] tarafından hem sentetik hem de gerçek atık suda humik asit ve fenol varlığında TiO₂ kullanılarak yapılan çalışmalarda da artan katalizör miktarıyla beraber Cr (VI) gideriminin arttığı, ancak belirli bir katalizör seviyesinden sonra giderimin azaldığı gözlenmiştir. Hem yapılan deneysel çalışmada hem de literatürde yer alan çalışmalarda belirli bir seviyeye kadar

artan katalizör miktarının giderim verimini arttırdığı, ancak doyumluk seviyesine eriştikten sonra giderim verimini azaltma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Gereksiz katalizör kullanımından kaçınmak ve etkili bir fotokataliz için optimum ZnO fotokatalizör miktarının 1 g/L olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda çözelti pH'ının fotokatalitik aktiviteye etkisi ZnO ve TiO₂ (P25) kullanılarak incelenmiş ve yarı iletkenler üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Alkali ortamda (pH 9) Cr (VI) gideriminin nötr ortama nazaran düştüğü, asidik ortamda ise tam tersi olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. 2013 yılında Siboni ve arkadaşları [33] tarafından kaolin üzerine immobilize edilmiş ZnO nanorodları kullanılarak, 2018 yılında Sane ve arkadaşlarının [31] yanma yöntemiyle sentezlenen TiO₂ kullanılarak, 2015 yılında Malakootian ve Mansuri [39] tarafından hem sentetik hem de gerçek atık suda humik asit ve fenol varlığında TiO₂ kullanılarak ve 2015 yılında Zheng ve arkadaşları [36] tarafından UV/TiO₂ fotokataliz işlemiyle yapılan çalışmalarda da, Cr(VI) giderimine pH'ın etkisi farklı pH koşullarında yapılan deneylerle araştırılmış ve hepsinde de düşük pH değerlerinde daha yüksek giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, ZnO asidik koşullarda çözündüğü için kullanılamamış olsa da pH 7'de de iyi bir giderim sağlandığı görülmüştür.

Kirleticinin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik aktiviteye etkisi farklı Cr (VI) konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak araştırılmış ve kirletici konsantrasyonu arttıkça giderim hızının düştüğü gözlenmiştir. 5 g/L'lik Cr (VI) çözeltisinin giderimi ışına sonrası 30 dakikada sonlanırken, 10 ve 15 g/L'lik çözeltiler için sırasıyla 90 ve 120 dakika gibi daha uzun ışınlama süresi gerektiği görülmüştür. 2013 yılında Siboni ve arkadaşları [33] tarafından kaolin üzerine immobilize edilmiş ZnO nanorodları kullanılarak yapılan çalışmada 10 ve 20 mg/L'lik başlangıç Cr (VI) konsantrasyonuna sahip çözeltilerde deney süresi sonunda benzer giderimler gösterdiği gözlenmiş, ancak daha düşük konsantrasyonda giderimin daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Yine 2018 yılında Sane ve arkadaşları [31] ve 2015 yılında Malakootian ve Mansuri [39] tarafından yapılan çalışmalarda da başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu arttıkça giderimin azaldığı gözlenmiştir.

Son olarak havalı ve havasız ortamlarda çalışmanın fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiş ve havasız ortamda giderimin olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür. Hava verilerek çalışıldığında Cr (VI) giderimi %100'e ulaşmış ancak, daha uzun süreli ışımaya tabi tutulsa dahi havasız ortamda giderim ancak %66'ya ulaşmıştır.

6. ÖNERİLER

- UVA ışığı dışında farklı ışık kaynakları ve güneş ışığı kullanılarak fotokatalitik aktivitenin araştırılması.
- Farklı katalizör kullanılarak Cr (VI) gideriminin araştırılması.
- Kirlenici konsantrasyonun giderim verimine etkisinin daha yüksek konsantrasyonlarda Cr (VI) çözeltileri kullanılarak araştırılması ve kirlenicinin doyma davranışı göstermesi etkisinin daha net bir şekilde gözlenebilmesi.
- Çözelti pH'ının deney süresince kontrollü bir şekilde ayarlanarak fotokatalitik aktiviteye etkisinin araştırılması.
- İnorganik ve metal iyonlarının ZnO ve TiO₂'nin aktivitesine etkisinin incelenmesi.
- Azot gibi farklı gazların sisteme verilerek fotokatalitik aktiviteye olan etkisinin araştırılması.
- Cr (VI) dışında çözeltilere diğer organik kirlenicilerin de eklenerek giderim verimlerinin incelenmesi.
- Bu çalışma kapsamında hazırlanan sentetik Cr (VI) çözeltisi dışında, gerçek atık sularla çalışılması.

KAYNAKLAR

- [1] Akbal F., Balkaya N., (2002), "Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri", Derleme Yazısı, Yıldız Tek. Üniversitesi Sigma Dergisi, 4, 47–55.
- [2] Tunç, (2007), "Çimentolarda Çözünebilen Cr(VI) Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Pamukka Üniversitesi.
- [3] Saha R., Mukherjee K., Saha I., Ghosh A., Ghosh S. K., Saha B., (2013), "Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (Citrus limetta) peel", Res. Chem. Intermed., 39, 2245-2257.
- [4] Ameta R., Solanki M. S., Benjamin S., Ameta S. C., (2018), "Chapter 6 - Photocatalysis". In: Ameta S., Ameta K., Editors, "Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment", Academic Press.
- [5] Peralta-Zamora P., (2014), "Chapter 23: Advanced Oxidation Processes". In: Carneiro C., Andreoli, C.V. Cunha, C. L. N. Gobbi, E. F., Editors, "Reservoir Eutrophication - Preventive Management - An Applied Example of Integrated Basin Management Interdisciplinary Research", IWA Publishing.
- [6] Herrmann J.M., (1999), "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", Catal. Today, c. 53(1), 115–129.
- [7] Çakıroğlu E., (2011), "Titanyum Dioksit Esaslı (TiO₂) Fotokatalizör Kullanılarak Toksik Madde İçerikli Atık Suların Detoksifikasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [8] Chen D., Sivakumar M., Ray A. K., (2008), "Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation", Dev. Chem. Eng. Miner. Process, 8(5/6), 505-550.
- [9] A. Akyol, (2010), "Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi İçin Uygun ZnO Tutuklama Yöntemi ve Reaktör Konfigürasyonunun Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [10] Li M., Lin H. Y., Huang C. P., (2009), "Ch 3:Nanotechnostructured Catalysts TiO₂ Nanoparticles for Water Purification". In: Zhang T.C., Surampalli R.Y., Lai K.C.K., Hu Z., Tyagi R. D., Lo I. M. C., Editors, "Nanotechnologies for Water Environment Applications", American Society of Civil Engineers.
- [11] Kondarides D. I., Verykios X. E., (2013), "Ch 15:Photocatalytic Production of Renewable Hydrogen". In: Triantafyllidis K. S., Lappas A. A., Stöcker M., Editors, "The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals", Elsevier.

- [12] Pfitzner A., Dankesreiter S., Eisenhofer A., Cherevatskaya M., (2013), "Heterogeneous semiconductor photocatalysis". In: König B., Editor, "Chemical Photocatalysis", De Gruyter.
- [13] Jonsson M., (2018), "Roles of the Active Species Generated during Photocatalysis". In: Ghosh S., Editor, Visible Light-Active Photocatalysis, JohnWiley&Sons.
- [14] Cheng Q., Wang C., Doudrick K., Chan C. K., (2015), "Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts", Appl. Catal. B Environ. 176-177, 740-748.
- [15] Umar M., Aziz H. A., (2013), "Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water". In: Rashed M. N., Editor, "Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment", IntechOpen.
- [16] Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., (2004), "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review", Applied Catalysis B: Environmental, Volume 49, 1, 1-14.
- [17] Duyar N., (2015), "Hidrotermal Yöntemle ZnO Üretimi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [18] "Ch. 8: Manual of individual metals – occurrence, implications and management", (2016). In: M.Bower, C.Hayes, Authors, "Best Practice Guide on the Management of Metals in Small Water Supplies", IWA Publishing.
- [19] Squibb K. S., Snow E. T., (1993), "Chromium". In: Corn M., Editor, "Handbook of Hazardous Materials", Academic Press.
- [20] Gautam R. K., Soni S., Chattopadhyaya M. C., (2017), "Functionalized Magnetic Nanoparticles for Environmental Remediation". In: Information Resources Management Association, "Materials Science and Engineering - Concepts, Methodologies, Tools, and Applications", IGI Global.
- [21] Bellie P.N., Thiruvankadam R., Panchanathan K., Sockan V., (2014), "Health Effects of Chromium, its Reduction and Removal", International Journal of Chemical And Pharmaceutical Analysis", 2(1), 48-53.
- [22] Litter M.I., Quici N., Meichtry J. M., Senn A. M., (2016), "Photocatalytic Removal of Metallic and Other Inorganic Pollutants". In: Dionysiou D.D., Puma G. L., Ye J.; Schneider J., Bahnemann D., Editors, "Photocatalysis : Applications", Royal Society of Chemistry.

- [23] Peng C., Song S., Lu S., Lopez-Valdivieso A., (2004), "Electroplating wastewater treatment through chemical precipitation and electro dialysis", *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, Vol. 4, No:3, 1303-0868, 210-215.
- [24] Jegatheesan V., Ravishankar H., Shu L., Wang J., (2016), "Application of Green and Physico-Chemical Technologies in Treating Water Polluted by Heavy Metals". In: Ngo H. H., Guo W., Surampalli R. Y., Zhang T. C., "Green Technologies for Sustainable Water Management", American Society of Civil Engineers.
- [25] Ersoz M., Barrott L., Tor A., Ozcan S., Lazarova Z., (2012), "Chapter 4: Coagulation, flocculation and chemical precipitation". In: Ersoz M., Barrott L., Editors, "Best Practice Guide on Metals Removal from Drinking Water by Treatment", IWA Publishing.
- [26] Minas F., Chandravanshi B. S., Leta S., (2017), "Chemical precipitation method for chromium removal and its recovery from tannery wastewater in Ethiopia", *Chemistry International*, 3(4), 291–305.
- [27] Jafarinejad S., (2017), "Treatment of Oily Wastewater". In: Jafarinejad S., "Petroleum Waste Treatment and Pollution Control", Butterworth-Heinemann.
- [28] Kopel P., Milosavljevic v., Wawrzak D., Moulick A., Vaculovicova M., Kizek R., Adam V., (2016), "Carbon Nanomaterials for Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution". In: Mishra A. K., Editor, "Smart Materials for Waste Water Applications", Scrivener Publishing.
- [29] Waldmann N. S., Paz Y., (2010), "Photocatalytic Reduction of Cr(VI) by Titanium Dioxide Coupled to Functionalized CNTs: An Example of Counterproductive Charge Separation", *J. Phys. Chem. C*, 114, 18946–18952.
- [30] Prairie M. R., Evans L. R., Stange B. M., Martinez S. L., (1993), "An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1776–1782.
- [31] Sane P., Chaudhari S., Nemade P., Sontakke S., (2018), "Photocatalytic reduction of chromium (VI) using combustion synthesized TiO₂", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 68–73.
- [32] Wang X., Pehkonen S. O., Ray A. K., (2004), "Removal of Aqueous Cr(VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1665–1672.
- [33] Shirzad-Siboni M., Farrokhi M., Soltani R. D. C., Khataee A., Tajassosi S., (2014), "Photocatalytic reduction of hexavalent chromium over ZnO nanorods immobilized on kaolin", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 1079-1087.

- [34] Mohapatra P., Samantaray S. K., Parida K., (2005), "Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 170, 189-194.
- [35] Papadam T., Xekoukoulotakis N. P., Poullos I., Mantzavinos D., (2007), "Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO₂ suspensions", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 186, 308-315.
- [36] Zheng S., Jiang W., Rashid M., Cai Y., Dionysiou D., O'Shea K.,(2015), "Selective Reduction of Cr(VI) in Chromium, Copper and Arsenic (CCA) Mixed Waste Streams Using UV/TiO₂ Photocatalysis", *Molecules*, 20, 2622–2635.
- [37] Sun B., Reddy E. P., Smirniotis P. G., (2005), "Visible light Cr(VI) reduction and organic chemical oxidation by TiO₂ photocatalysis", *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6251-6259.
- [38] Cid L. d. C., Grande M. d. C., Acosta E. O., Ginzberg B., (2012), "Removal of Cr(VI) and humic acid by heterogeneous photocatalysis in a laboratory reactor and a pilot reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 9468-9474.
- [39] Malakootian M., Mansuri F., (2015), "Hexavalent chromium removal by titanium dioxide photocatalytic reduction and the effect of phenol and humic acid on its removal efficiency", *Int. J. Environ. Health Eng.*, 4(1), 1-8.
- [40] Béland D., Lucini S., Neagoe C., Perreault P., Galli F., Patience G. S., (2018), "Gas and Liquid Concentration". In: Patience G. S., Edior, "Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers(2nd edition)", Elsevier.
- [41] Steehler J. K., (2008), "Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques, 2nd Edition (Rouessac F., Rouessac A.)", *J. Chem. Educ.*
- [42] Eaton D.C., (2005), "Standard methods for the examination of water and waste water.", 21st edition, Washington, D.C: APHA-AWWA-WEF.
- [43] Bilici Z., Işık Z., Aktaş Y., Yatmaz H. C., Dizge N., (2019), "Photocatalytic effect of zinc oxide and magnetite entrapped calcium alginate beads for azo dye and hexavalent chromium removal from solutions", *J. Water Process Eng.*, 31, 100826.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba ÇAKIR 1984 yılında Fatih'te doğdu. 2002 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2008 yılında tamamladı. 2015 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2010 yılından bu yana Türk Standardları Enstitüsü Kimya Laboratuvarı Müdürlüğü Genel Kimya-Enstrümental Analiz Teknik Şefliği'nde deney personeli olarak çalışmaktadır.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Çakır T., Yatmaz H.C., (2019), “Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions”, ICETEM 1st International Conference on Environment, Technology and Management, Niğde, Turkey, 27-29 June. (Sözlü Sunum)

