

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

**SALİSİLİK ASİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONU YAPILMIŞ TiO₂
FOTOKATALİZÖRÜ KULLANILARAK 4-NİTROFENOLÜN HETEROJEN
FOTOKATALİTİK DEGRADASYONU**

DİLA METİNYURT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. NEVİM SAN**

İSTANBUL, 2011

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında çok büyük yardım ve desteğini gördüğüm, bilgisi ve önerileriyle bu çalışmaya ve hayatıma zenginlik katan, bana her konuda daima moral veren ve öğrencisi olmaktan büyük mutluluk duyduğum Doç. Dr. Nevim SAN'a,

Beraber güldüğüm, eğlendiğim, yeri geldiğinde de sıkıntılarımı paylaşıp huzur bulduğum tüm arkadaşlarıma, özellikle tez çalışmalarında yardımını ve güler yüzünü eksik etmeyen, cihaz bilgisiyle tezin yazılmasında büyük katkısı olan arkadaşım Çağdaş BÜYÜKPINAR'a,

Kromatografi alanındaki bilgisini benden esirgemeyerek tez çalışmama yaptığı katkıdan ötürü Doç. Dr. Bürge AŞÇI'ya,

Tez çalışmam sırasında maddi olarak bana destek veren, manevi olarak arkamdaki kurumun büyüklüğünü hissederek güven duymamı sağlayan TÜBİTAK'a,

Hayatta aldığım tüm kararların arkasında gururla duran ve her anımda bana destek vererek inanan çok sevdiğim aileme,

En içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2011

Dila METİNYURT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
FOTOKİMYA.....	5
2.1 Giriş	5
2.2 Uyarılmış Elektronik Haller	7
2.3 Moleküler Orbitaller	9
2.3.1 Sigma Orbitalleri ($\sigma - \sigma^*$)	9
2.3.2 π Orbitalleri ($\pi - \pi^*$).....	10
2.3.3 Bağ Yapmayan Orbitaller (n).....	10
2.4 Elektronik Geçişler	11
2.4.1 Giriş.....	11
2.4.2 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri	12
2.4.3 $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri	12
2.4.4 $n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	12
2.4.5 $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	13

2.5	Jablonski Diyagramı	13
BÖLÜM 3		
YARIİLETKENLER		
3.1	Giriş	15
3.2	Yalıtkan ve İletken Maddeler	16
3.3	Yarıiletkenler	17
3.3.1	Öz Yarıiletkenler ve Safsızlık Yarıiletkenler	17
3.3.1.1	<i>n</i> -tipi yarıiletkenler	18
3.3.1.2	<i>p</i> -tipi yarıiletkenler	19
3.4	Süperiletkenler	20
BÖLÜM 4		
HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON		
4.1	Giriş	21
4.2	Titanyum Dioksit	22
4.2.1	Titanyum (Ti) Metali	22
4.2.2	TiO ₂ Hakkında Genel Bilgi	24
4.2.3	TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı ve Özellikleri	24
4.3	Fotokataliz Nedir?	25
4.3.1	Yarıiletken Fotokataliz	26
4.3.2	Fotokatalizör Olarak TiO ₂	28
4.4	Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	28
4.5	Parametrelerin Fotokatalitik Degradasyona Etkisi	31
4.5.1	Katalizör Cinsi	31
4.5.2	Katalizör Miktarı	31
4.5.3	Substrat Cinsi ve Başlangıç Konsantrasyonu	32
4.5.4	Işık Yoğunluğu	33
4.5.5	Ortam pH'ı	33
4.5.6	İnorganik Bileşiklerin Etkisi	34
BÖLÜM 5		
TiO₂' NİN UYGULAMA ALANLARI		
5.1	Pigment Olarak Kullanımı	35
5.2	Fotokatalitik Uygulamalar	36
5.2.1	Kendini Temizleyen ve Sterile Eden Yüzeyler	36
5.2.2	Su Arıtımı	38
5.2.2.1	Geleneksel Atıksu Arıtma Yöntemleri	38
5.2.2.2	Fotokataliz ile Suların Arıtılması	40
5.2.2.3	Birleştirilmiş Yöntemler	41
5.2.3	Hava Arıtımı	42
5.2.4	Buğulanma Önleyici Yüzeyler	44
5.2.5	Seçici Organik Sentezler	45
5.2.6	Fotoaktif Materyaller	45

BÖLÜM 6

KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER	46
6.1 Giriş	46
6.2 Gaz Kromatografisi.....	47
6.3 Sıvı Kromatografisi	48
6.3.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	49

BÖLÜM 7

YAPI TAYİNİ YÖNTEMLERİ	52
7.1 Giriş	52
7.2 UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi.....	53
7.3 Kızıl Ötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi.....	54
7.3.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometreleri (FTIR)	57
7.4 X-Işınları Kırınımı (XRD)	57
7.5 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	58
7.6 BET (Brunauer, Emmet, Teller) Yöntemi.....	58
7.7 Termogravimetrik Analiz (TGA)	59
7.8 Zeta Potansiyeli.....	59

BÖLÜM 8

KARBOKSİLLİ ASİTLER	61
8.1 Giriş	61
8.2 Karboksilli Asitlerin Adlandırılması	61
8.3 Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri	62
8.4 Karboksilli Asitlerin Sudaki Çözünürlükleri	63
8.5 Karboksilli Asitlerin Asitlikleri	63

BÖLÜM 9

DENEYSEL ÇALIŞMA	65
9.1 Giriş	65
9.2 Kullanılan Malzemeler	66
9.2.1 Titanyum Dioksit (Degussa P25)	66
9.2.2 4-Nitrofenol	67
9.2.3 Salisilik Asit	68
9.3 Fotoreaktör	69
9.4 Deneyler.....	70
9.5 Hata Hesaplamaları.....	71

BÖLÜM 10

SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	74
10.1 Giriş	74
10.2 4-NP Degradasyonuna UV Işık ve Fotokatalizör Etkisi	74

10.3	4-NP Degradasyonuna Fotokatalizör Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	76
10.4	4-NP'nin Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği	76
10.5	4-Nitrofenolün Fotokatalitik Degradasyonuna Ait Ara Ürün Analizi	78
10.6	4-NP Başlangıç Konsantrasyonunun Degradasyon Üzerine Etkisi	80
10.7	Modifiye Edilmiş TiO ₂ ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi	82
10.7.1	TiO ₂ Yüzeyinin Modifikasyonu	83
10.7.2	Salisilik Asit-TiO ₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması	84
10.7.3	Yüzey Modifikasyonunun Fotokatalitik Degradasyona Etkisi.....	85
10.7.4	Yeni Hazırlanan Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu.....	91
10.7.4.1	FTIR Spektrumları.....	91
10.7.4.2	BET Sonuçları.....	94
10.7.4.3	TG Analizleri	95
10.7.4.4	Zeta Sizer Sonuçları	97
10.7.4.5	SEM Görüntüleri.....	98
10.7.4.6	XRD Sonuçları	101

BÖLÜM 11

SONUÇ VE ÖNERİLER	103
KAYNAKLAR.....	104
ÖZGEÇMİŞ.....	110

SİMGE LİSTESİ

c	Işık hızı
E	Enerji
h	Planck sabiti
k	Reaksiyon hız sabiti
K	Reaktanın adsorpsiyon katsayısı
K_{app}	Görünür birinci merteye reaksiyonun hız sabiti
r	Reaksiyon hızı
S_b	Standart hata
$S_{y/x}$	Artık standart sapma
λ	Dalgaboyu
ν	Frekans
$\acute{\nu}$	Dalga sayısı
Φ	Kuantum verimi

KISALTMA LİSTESİ

4-NP	4-Nitrofenol
AC	Aktif Karbon
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
HQ	Hidrokinon
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
SA	Salisilik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
VOC	Uçucu Organik Bileşik
XRD	X-Işınları Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Elektromanyetik dalga..... 5
Şekil 2. 2	Elektromanyetik spektrum ve spektral bölgeler [23]..... 6
Şekil 2. 3	Singlet ve triplet hallerin elektronik konfigürasyonu..... 8
Şekil 2. 4	Sigma orbitalleri 9
Şekil 2. 5	π orbitalleri..... 10
Şekil 2. 6	Bağ yapmayan orbital..... 11
Şekil 2. 7	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri..... 12
Şekil 2. 8	$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri..... 13
Şekil 2. 9	$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri..... 13
Şekil 2. 10	Jablonski diyagramı 14
Şekil 3. 1	İletkenlik ve valens bantları ile aralarındaki bant boşluğu..... 15
Şekil 3. 2	İletkenliklere göre bant boşlukları 16
Şekil 3. 3	Silisyumun fosfor atomları ile n-tipi yarıiletken hale getirilmesi [26]..... 18
Şekil 3. 4	<i>n</i> ve <i>p</i> -tipi yarıiletkenlerde enerji seviyeleri [27] 19
Şekil 3. 5	Germanyumun bor atomları ile <i>p</i> -tipi yarıiletken hale getirilmesi 20
Şekil 4. 1	Yarıiletken bir TiO_2 taneciği 21
Şekil 4. 2	TiO_2 'nin kristal yapıları a) Anataz b) Rutil c) Brokit 25
Şekil 4. 3	Bazı yarıiletkenlerin bant boşlukları [33] 26
Şekil 4. 4	Fotokatalitik degradasyon mekanizması..... 29
Şekil 6. 1	HPLC cihazının kısımları..... 50
Şekil 7. 1	Atomik ve moleküler spektrumlar 53
Şekil 7. 2	Basit bir spektrofotometre düzeneği 54
Şekil 7. 3	Gerilme titreşimleri 55
Şekil 7. 4	Eğilme (bükülme) titreşimleri..... 55
Şekil 7. 5	İnfrared spektrofotometre şeması..... 56
Şekil 8. 1	Alifatik bir karboksilli asitte karbonların adlandırılması..... 62
Şekil 8. 2	α -klorobütanoik asit veya 2-klorobütanoik asit 62
Şekil 8. 3	<i>o</i> -hidroksibenzoik asit (salisilik asit) 62
Şekil 8. 4	Etanoik asit dimeri..... 63
Şekil 9. 1	TiO_2 'nin yapısı..... 66
Şekil 9. 2	4-Nitrofenol molekülü 67
Şekil 9. 3	Salisilik asit molekülü 68
Şekil 9. 4	Fotoreaktör 70

Şekil 10. 1	4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna UV ışık ve TiO ₂ etkisi.....	75
Şekil 10. 2	TiO ₂ miktarının degradasyon yüzdesine etkisi	76
Şekil 10. 3	4-NP'nin P25 TiO ₂ ile fotokatalitik degradasyonu (UV-Vis spektrofotometre sonuçları)	77
Şekil 10. 4	4-NP'nin P25 TiO ₂ ile fotokatalitik degradasyonunu (HPLC sonuçları) ...	78
Şekil 10. 5	HQ ve 4-NP konsantrasyonlarının zamana göre değişimi	79
Şekil 10. 6	4-NP başlangıç konsantrasyonuna göre degradasyon reaksiyonları	81
Şekil 10. 7	Salisilik asit-TiO ₂ arasında oluşması mümkün yapılar	84
Şekil 10. 8	P25 TiO ₂ (solda) ve %0,5 SA-TiO ₂ (sağda).....	85
Şekil 10. 9	%0,1 SA-TiO ₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları	86
Şekil 10. 10	%0,2 SA-TiO ₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları	86
Şekil 10. 11	%0,3 SA-TiO ₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları	87
Şekil 10. 12	%0,4 SA-TiO ₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları	87
Şekil 10. 13	%0,5 SA-TiO ₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları	88
Şekil 10. 14	4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna UV ışık ve güneş ışığının etkisi .	91
Şekil 10. 15	P25 TiO ₂ (mavi) ve %0,5 SA-TiO ₂ (siyah) FTIR spektrumları	92
Şekil 10. 16	Salisilik aside ait FTIR spektrumu	93
Şekil 10. 17	P25 TiO ₂ termogravimetrik analizi	95
Şekil 10. 18	%0,5 SA – TiO ₂ termogravimetrik analizi	96
Şekil 10. 19	P25 TiO ₂ 'ye ait parçacık boyutu dağılımı.....	97
Şekil 10. 20	%0,5 SA- TiO ₂ 'ye ait parçacık boyutu dağılımı	98
Şekil 10. 21	P25 TiO ₂ 'nin SEM görüntüsü (1x500).....	99
Şekil 10. 22	P25 TiO ₂ 'nin SEM görüntüsü (1x1500).....	99
Şekil 10. 23	%0,5 SA-TiO ₂ SEM görüntüsü (1x500)	100
Şekil 10. 24	%0,5 SA-TiO ₂ SEM görüntüsü (1x1500)	100
Şekil 10. 25	P25 TiO ₂ 'ye ait XRD kırınım görüntüsü (A: Anataz, R: Rutil)	101
Şekil 10. 26	%0,5 SA-TiO ₂ fotokatalizörüne ait XRD kırınım görüntüsü (A: Anataz, R: Rutil)	102

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 1	Kromatografik yöntemlerin hareketli fazın cinsine göre ayrılması 47
Çizelge 8. 1	Bazı karboksilli asitler ve pK_a değerleri [62] 64
Çizelge 9. 1	Degussa P25 TiO_2 'nin özellikleri 67
Çizelge 9. 2	Salisilik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri 69
Çizelge 10. 1	Hız sabitinin 4-NP başlangıç konsantrasyonu ile değişmesi 82
Çizelge 10. 2	UV ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik degradasyon hızına farklı konsantrasyonlardaki SA- TiO_2 fotokatalizörünün etkisi 89
Çizelge 10. 3	Güneş ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik degradasyon hızına farklı konsantrasyonlardaki SA- TiO_2 fotokatalizörünün etkisi 90
Çizelge 10. 4	P25 TiO_2 ve %0,5 SA- TiO_2 BET sonuçları 94

**SALİSİLİK ASİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONU YAPILMIŞ TiO₂
FOTOKATALİZÖRÜ KULLANILARAK 4-NİTROFENOLÜN HETEROJEN
FOTOKATALİTİK DEGRADASYONU**

Dila METİNYURT

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nevim SAN

Çeşitli endüstriyel uygulamalar sonucu açığa çıkan ve sulara bırakılan organik atıklar su kaynaklarını zehirleyerek çevre temizliğini tehdit etmektedir. Suların bu gibi organik atıklardan temizlenmesi için günümüzde birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Ancak bunların uygulanabilirliklerinin güç olması, uygulanan yöntemin çevreye ek bir kirlilik yaratabilmesi ya da ekonomik olmamaları sebebiyle daha üstün ve çevre dostu bir yönetime ihtiyaç duyulmaktadır. Bu faktörler değerlendirildiğinde heterojen fotokatalitik degradasyon oldukça uygun bir yöntemdir. Bir yarıiletken fotokatalizörün UV-A ışığı ile etkileşmesine dayanan bu yöntem ile ortamda bulunan organik kirleticiler mineralizasyona uğrayarak H₂O, CO₂ gibi küçük ve zararsız moleküllere parçalanabilmektedir. Zehirsiz, ucuz, kolay elde edilebilir ve kimyasal açıdan stabil olması gibi sebeplerle yarıiletken fotokatalizör olarak en sık kullanılan madde TiO₂'dir.

Gösterdiği pek çok üstün özelliğe rağmen hem ticari açıdan hem de araştırma açısından TiO₂'nin kullanım alanını sınırlandıran en büyük problemlerden biri TiO₂ ile fotokataliz işleminin güneş ışığı altında gerçekleşmemesidir. Bu problem, değişik yöntemlerle çözülebilmektedir. Yüzey modifikasyonu da bu yöntemlerden biridir. TiO₂ yüzeyi

salisilik asit ile modifiye edildiğinde fotokatalizörün bant boşluk enerjisi azalmakta ve TiO₂ güneş ışığı ile de aktif hale geçebilmektedir.

Bu çalışmada amaç, TiO₂ yüzeyini yapısında hidroksil grubu içeren aromatik bir karboksilik asit olan salisilik asit ile modifiye ederek farklı konsantrasyonlarda yeni fotokatalizörler hazırlamak ve bu elde edilen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini incelemektir. Hazırlanan fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi kirletici madde olarak seçilen 4-nitrofenol ile verdiği reaksiyonlardan yararlanarak hesaplanmaya çalışılmıştır. 4-Nitrofenolün fotokatalitik degradasyonu yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) tekniği kullanılarak kantitatif olarak incelenmiştir. Hazırlanan yeni fotokatalizörün yapısı; FTIR, BET, Zeta Potansiyeli, TG, SEM ve XRD teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Heterojen fotokatalitik degradasyon, TiO₂, 4-nitrofenol, yüzey modifikasyonu, karakterizasyon, salisilik asit

**HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-NITROPHENOL
VIA TiO₂, SURFACE-MODIFIED WITH SALICYLIC ACID**

Dila METİNYURT

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Nevim SAN

Organic pollutants which are released from various industrial processes, poison the water sources and threaten the environment. There are many different methods applied to rid the water streams from such organic waste. These methods are not sufficient in means of applicability, economical aspects or bringing an extra amount of pollution to the applied environment and therefore there is a need for a superior, environmentally friendly technique. When all these factors are taken into account, heterogeneous photocatalytic degradation is quite a suitable method. With this method, which is based on interaction between a semi-conductor and UV-A light, organic pollutants can be mineralized into small and non-toxic molecules such as H₂O and CO₂. TiO₂ is the most extensively used semi-conductor photocatalyst, because it is a nontoxic, inexpensive, easily attainable and chemically stable compound.

Despite many of the superior attributes it possesses, one of the most important problems that limit using TiO₂ in both commercial and research areas, is that the photocatalysis cannot be performed under visible light. This problem can be overcome with various techniques, one of which is surface modification. When the TiO₂ surface is modified with salicylic acid, the band gap energy of the photocatalyst decreases and TiO₂ becomes available for activation via visible light.

The main target of this study is to prepare new photocatalysts by modifying the TiO₂ surface with salicylic acid, which is an aromatic carboxylic acid that contains a hydroxyl group, and investigate the photocatalytic activity of these photocatalysts. The photocatalytic activity of the newly prepared photocatalysts were determined from their reactions with the organic pollutant chosen for the experiments, 4-nitrophenol. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol, was quantitatively analysed with high performance liquid chromatography (HPLC). A series of structural analysis methods were used such as FTIR, BET, TG, Zeta Potential, SEM and XRD to determine the structural properties of the new photocatalyst.

Key words: Heterogenous photocatalytic degradation, TiO₂, 4-nitrophenol, surface modification, characterization, salicylic acid

1.1 Literatür Özeti

Gelişen endüstri beraberinde çevresel problemleri de getirmiştir. Bunlardan en belirgin olanları hava ve su kirliliğidir. Endüstriyel işlemlerden açığa çıkan organik kirleticiler su sistemlerini zehirlenmekte tüm canlıların sağlığına olumsuz etki etmektedir. Bu kirleticiler çok düşük konsantrasyonlarda dahi endokrin sisteme zarar verme etkisine ve toksik özelliklere sahiptir [1]. Son yıllarda temiz su kaynaklarına olan gereksinim arttıkça suların bu zararlı bileşiklerden arındırılması için etkili, ekonomik ve çevre dostu uygulamalara talep de artmıştır. Özellikle son dönemde geleneksel su arıtma yöntemlerinin yerine “İleri Oksidasyon Teknikleri” kullanılarak sudaki kirleticilerin parçalanması sıklıkla araştırma konusu olmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; ozonlama, Fenton Reaksiyonu, elektrokataliz, fotokatalizdir [2]. Bu tekniklerden “Heterojen Fotokatalitik Degradasyon” oldukça etkili, ekonomik ve çevreye zararsızdır. Bir yarıiletken fotokatalizörün UV-A ışığı ile etkileşmesine dayanan bu yöntem ile sudaki organik kirleticiler H_2O , CO_2 gibi küçük ve zararsız moleküllere parçalanabilmektedir [3]. Bu ileri oksidasyon tekniğinin en önemli özelliği ışık ile hidroksil radikallerinin oluşmasıdır. Yarıiletken fotokatalizör yüzeyinin, bant boşluğunu aşmak için yeterli olan veya daha fazla enerjiye sahip ışık ile uyarılması ile elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşur. Bunlar da yarıiletken tanecik yüzeyinde redoks reaksiyonlarını başlatabilirler. Adsorbe edilmiş OH^- iyonları ya da H_2O moleküllerinin ışık ile oluşturulmuş boşluklarla oksidasyon reaksiyonları, hidroksil radikallerini oluşturur. Hidroksil radikalleri pek çok organik bileşiğin indirgenmesinde rol oynar.

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon yönteminde yarıiletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksitler kullanılır. Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bantlarının diğer yarıiletkenlere göre daha pozitif olmasıdır. Yarıiletken fotokatalizör olarak en çok TiO_2 'nin kullanılmasının sebebi ise TiO_2 'nin ucuz ve zararsız olması, kimyasal ve biyolojik açıdan kararlı olması, yüksek katalitik aktivitesi ve sudaki pek çok kirleticiyi oksitleyebilme özelliğine sahip olmasıdır [4].

Sahip olduğu tüm üstün özelliklerine rağmen TiO_2 , fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli dezavantaja da sahiptir. Bunlardan en önemlisi fotodegradasyon işleminin gün ışığı altında gerçekleştirilememesidir. Bunun sebebi TiO_2 'yi uyarmak için gereken ışık dalga boyunun 387 nm civarında olmasıdır. İkinci sebep ise oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olmasıdır.

Su sistemlerinin organik kirleticilerden arındırılması için gerçekleştirilen çalışmalar, genellikle fenoller, herbisitler, pestisitler gibi farklı toksik bileşikler üzerine yapılmıştır [5]. Ancak bu tür toksik atıklar farklı endüstri uygulamalarından, konutlardan ve tarım alanlarından atık olarak aynı su sistemlerine bırakıldıklarından tek başlarına değil, bir kirletici karışımı halinde bulunurlar. Bu nedenle fotokatalitik degradasyon işleminin etkili bir şekilde uygulanabilirliği azalır. Bazı organik kirleticilerin degradasyonu ise pratik uygulamalarda kullanılamayacak derecede yavaştır. Bu yüzden bu umut vaat eden teknolojinin geliştirilebilmesi ve TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin arttırılabilmesi için pek çok çalışma yapılmaktadır. Bunlardan bazıları; katalizörün bir geçiş metali ile katkılandırılması [6], metal iyonu implantasyonu [7], aktif karbonla kaplama [8], polimer esaslı bir maddenin katılması [9], destek katısı üzerine kaplama [10] ile karbon, azot ve kükürt gibi ametal iyonlar ile katkılandırmaktır [11]. Bütün bu yöntemlere göre daha hızlı gerçekleşen, ucuz ve basit bir işlem olan yüzey modifikasyonu, TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin arttırılmasında kullanılabilecek oldukça uygun bir yöntemdir [12]. Yüzey modifikasyonu; fotokatalizörün kinetik, elektronik ve optik özelliklerini değiştirdiğinden onun kimyasal reaktivitesi ve yüzey davranışını da değiştirmektedir.

Günümüze dek incelenmiş bulunan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları çeşitli fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında TiO_2 ince bir film şeklinde kullanılarak hareketsiz bir faz haline getirilmişken [13], bazılarında

sisteme partikül halinde ilave edilerek suspansiyonlar üzerinde çalışılmıştır [14], [15]. Her iki yöntemin de birbirinden üstün yönleri vardır. Örneğin, çalışmaların daha çok üzerine yoğunlaştığı toz haldeki TiO₂ geniş bir yüzey alanına sahiptir ve uygulamadan sonra geri kazanılması daha kolaydır [16]. Öte yandan kaplama halinde bulunan fotokatalizörlerde katalizörün süzülmesi veya santrifüjü gibi aşamaların gerekliliği ortadan kalkmıştır. Ancak bu kez de sistemin etkinliği azalmaktadır. Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan suspansiyonlarda yapılan denemelerde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu sebeple çoğu araştırma bu yönde devam etmektedir.

Fotokatalitik degradasyon alanında yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda organik kirletici olarak aromatik bileşiklerin üzerine yoğunlaşmıştır. Aromatik organik bileşikler oldukça kararlı bir yapıya sahiptirler ve toksik özellikleri nedeniyle özellikle insan sağlığı açısından tehlike oluştururlar. Fenol ve türevlerinin sudaki yüksek çözünürlükleri ve dayanıklılıkları nedeniyle fotokatalitik degradasyon araştırmalarının büyük çoğunluğu, bu kirleticilerin üzerindedir [17], [18], [19]. Fenol (C₆H₆O), hem doğal hem de insan kaynaklı önemli bir çevresel kirletici ve toksik maddedir. Maruz kalınan süre ve miktar arttıkça fenolün toksik etkisi de artar. Fenol ve türevleri demir-çelik, kömür, petrol, plastik, tekstil, boya, polimerik reçine, ilaç, insektisit ve pestisit üretimi gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu üretimlerden kaynaklanan atıksularda bol miktarda bulunmaktadır [20].

Nitroaromatik bileşikler de endüstride oldukça geniş bir kullanım alanı bulduğundan su kaynaklarını kirleten en büyük gruplardan birini oluştururlar [21]. Nitroaromatik bileşiklerden nitrofenoller; organo fosfatlı pestisitler, azo boyar maddeler ile mantar öldürücülerin sentezinde, ilaç sanayiinde ve kauçuk sanayiinde kullanılmaktadır. Bu bileşikler doğal su ortamına geçerek besin zincirine girebilmektedir. Ayrıca nitrofenollerin kanserojen etkisi de mevcuttur. Bu yüzden, çalışmamızda kirletici olarak aromatik organik bir bileşik olan 4-nitrofenol kullanılmıştır.

Suların organik maddelerden temizlenmesinde kullanılan yöntemlerden kimyasal oksidasyon oldukça pahalı bir yöntemdir ve ayrıca sulara başka zehirli kirleticilerin ilave edilmesine neden olmaktadır. Ozonlama, büyük enerji gerektiren bir yöntemdir. Biyodegradasyon ise ancak çok az miktarda kirleticinin bulunduğu küçük hacimli sulara

uygulanabilmektedir. Bu nedenle, hem maliyetinin düşük olması hem de aromatik maddeleri parçalayacak kapasitede olmasından dolayı heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerine olan ilgi artmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Endüstriyel işlemler sonucu açığa çıkan ve sulara bırakılan organik atıklar su kaynaklarını zehirlenmekte, çevreyi tehdit etmektedir. Suların bunun gibi organik atıklardan temizlenmesi için pek çok yöntem uygulanmaktadır. Ancak bunların uygulanabilirliklerinin güç olması ya da ekonomik olmamaları sebebiyle daha üstün bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açılardan heterojen fotokatalitik degradasyon oldukça uygun bir yöntemdir. Fotokatalizör olarak en sık kullanılan madde olan TiO_2 zehirsiz, ucuz ve kimyasal açıdan stabil olması gibi sebeplerle tercih edilmektedir.

Bu çalışmada amaç, TiO_2 yüzeyini yapısında hidroksil grubu içeren aromatik bir karboksilik asit olan salisilik asit ile modifiye ederek farklı konsantrasyonlarda yeni fotokatalizör hazırlamak ve bu yeni fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesini incelemektir. Hazırlanan fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi kirletici madde olarak seçilen 4-nitrofenol ile verdiği reaksiyonlardan yararlanarak hesaplanmaya çalışılmıştır.

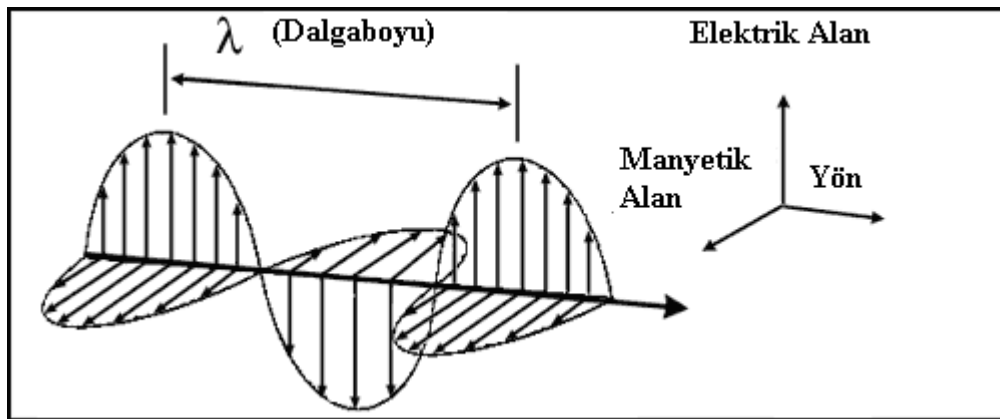
1.3 Hipotez

Hem ticari açıdan hem de araştırma açısından TiO_2 'nin kullanım alanını sınırlandıran en büyük problemlerden biri TiO_2 ile fotokataliz işleminin güneş ışığı altında gerçekleşmemesidir. Bu problemi çözmek için uygulanan yöntemlerden biri de yüzey modifikasyondur. TiO_2 yüzeyi salisilik asit ile modifiye edildiğinde fotokatalizörün bant boşluk enerjisi azalmakta ve TiO_2 güneş ışığı ile de aktif hale geçebilmektedir. Bu, TiO_2 'nin görünür ışık altında, farklı uygulamalarda kullanılabilmesine de olanak sağlamaktadır.

2.1 Giriş

Fotokimya, ışık etkisi ile maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimleri açıklayan bilim dalıdır. Bu bilim dalı, ışığın absorplanması ile ilerleyen reaksiyonları tanımlar.

Maxwell'e göre ışık bir elektromanyetik radyasyon tipidir. Işık, elektromanyetik bir dalgadır ve bu dalganın, hareketin yönüne ve birbirine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır (Şekil 2.1). Işık, vakumda sabit 3×10^8 m/s hızıyla yayılır [22].



Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Birbirini takip eden iki dalganın aynı özellikteki noktaları arasındaki uzaklık dalgaboyu olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve birim zamanda bir noktadan geçen dalga sayısıdır.

$$\nu = c/\lambda$$

(2.1)

Enerji, elektromanyetik radyasyonda süreksiz dağılıma sahiptir. Elektromanyetik radyasyon yani ışık, kuant ya da foton olarak adlandırılan enerji paketlerinden oluşur. Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir. Yayınlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında,

$$E = h \cdot u = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \acute{u} \text{ J.foton}^{-1} \quad (2.2)$$

bağıntısı bulunur.

h = Planck sabiti ($6,62620 \times 10^{-34}$ J.s)

u = Işığın frekansı (s^{-1})

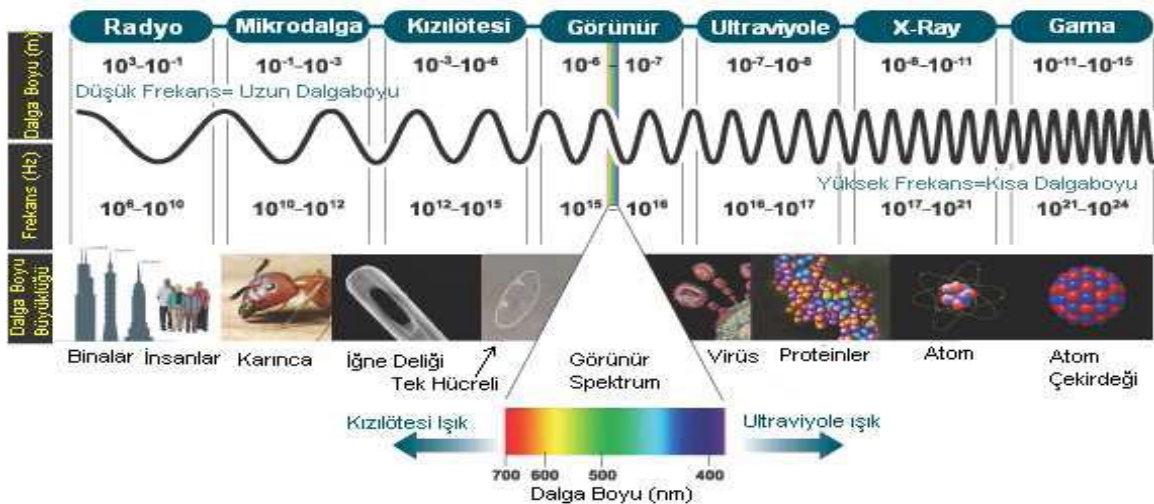
λ = Dalgaboyu (A°, nm veya cm)

c = Işığın hızı ($2,997925 \times 10^8$ m.s⁻¹)

\acute{u} = Dalga sayısı (cm^{-1})

Frekans (u) ne kadar ykseke elektromanyetik radyasyonun enerjisi de o kadar büyük olur. Dalgaboyu (λ) büyüdükçe enerji azalır.

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ - ışınları arasında geniş bir spektrumu kapsar.



şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum ve spektral bölgeler [23]

Fotokimya bazı kanunlara dayanılarak açıklanır. Bunlardan ilki olan Grotthuss-Draper Kanunu'na göre; fotokimyasal veya fotofiziksel bir değişimin gerçekleşebilmesi için ışığın bir kimyasal madde tarafından absorplanması gerekir.

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatma sırasında kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir.

Gelen ışığın dalga boyunda moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Fotokimyanın ikinci kanununa göre, her molekül sadece tek bir foton alır ve aktive olduktan sonra değişimini gerçekleştirir. Sonuçta, gönderilen foton kadar molekül değişime uğramaz. Bu yasaya da Stark-Einstein Kanunu adı verilir [24].

Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı ve birim zamanda absorplanan foton sayısı arasındaki kantitatif ilişki kuantum verimi olarak tanımlanır (2.3).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.3)$$

Kuantum verim değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından büyük önem taşır. Eğer;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

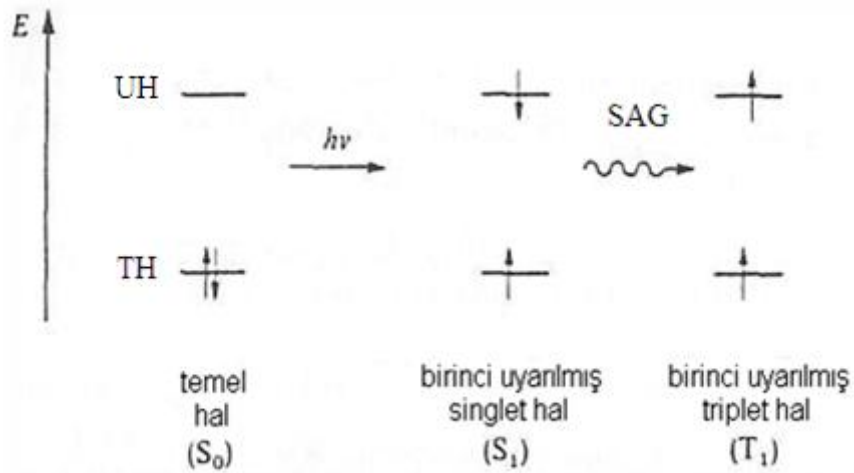
$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir.

2.2 Uyarılmış Elektronik Haller

Uygun dalga boyundaki ışığın molekül tarafından absorpsiyonu, molekülün elektronik olarak uyarılmış hale geçmesini sağlar. Bu uyarılmış hal, ya kimyasal bir reaksiyon ya da fotofiziksel işlemler ile molekülde değişimlere neden olur.

Moleküler Orbital Teorisi'nde iki atom arasındaki kimyasal bağı, bağ yapıcı, anti-bağ ve bağ yapmayıcı orbitallerden meydana geldiği düşünülmektedir. Bağ yapmayıcı bir orbital için ön koşul; oksijen veya azot gibi çiftleşmemiş bir çift elektronu bulunan bir heteroatom içermesidir. Bir bağ yapıcı orbital, bir bağ yapmayıcı orbitalden daha düşük enerjiye sahiptir. Anti-bağ orbitali ise en yüksek enerjiye sahiptir.

Bir atom veya bir molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu, elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund Kuralı'na göre yerleşmesi ile ortaya çıkar ve bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini oluşturur. Tamamen dolu olan orbitaller 2 elektron içerirler, spinler çiftleşmiştir ve bu hal, singlet hal olarak adlandırılır. Fotonun absorpsiyonu öyle hızlıdır ki spin korunur ve sonuç olarak uyarılmış singlet durumu ortaya çıkar. Yarı dolu orbitallerdeki ve çekirdek içindeki elektronlar arasındaki manyetik etkileşimler nedeniyle spin dönüşümü gerçekleşebilir ve bir triplet hal oluşur.



Şekil 2. 3 Singlet ve triplet hallerin elektronik konfigürasyonu

Bu hallerin singlet ve triplet olarak adlandırılmasının sebebi şöyle açıklanabilir: dönme hareketinde açıl momentumun z bileşeni $(2S+1)$ kere dejeneredir. Buna göre;

Ters spinli

Paralel spinli;

$$2\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) + 1 = 1 \text{ (Singlet)}$$

$$2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) + 1 = 3 \text{ (Triplet)}$$

Bir triplet hal her zaman kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşüktür. Bunun nedeni de triplette spinin çevrilmesi için fotonun sabit olan enerjisinin bir kısmının harcanıyor olmasıdır.

Uyarılmış singlet durumlar temel hale spin dönüşümü gerektirmeyen bir işlemle döndüklerinden kısa ömürlüdürler ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-9} saniye). Bir molekülde ilk geçiş olduğu zaman, bir foton daha yüksek enerji geçişi yerleşimine yol açacak şekilde absorplanabilir. Normal olarak bu uyarılmış durum ısı enerjisi şeklinde enerji kaybeder, etraftaki moleküller en düşük uyarılmış singlet hale yerleşirse sistemler arası geçişe uğrayabilirler.

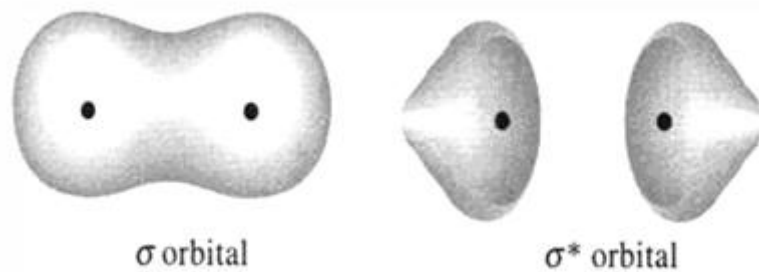
Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale geri dönmek ister. Atom veya molekül temel hale dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması gözlenir. Bu olaya genel olarak lüminesans denir. Fazla enerjinin tümü ışık şeklinde atılıyorsa, yayılan ışığın enerjisi, uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına eşittir.

2.3 Moleküler Orbitaler

Moleküler sistemin uyarılması, molekülün elektronik yapısının tekrar düzenlenmesine sebep olur. Fotokimya ile ilişkili 5 tip moleküler orbital yapısı mevcuttur. Bunlar sigma orbitaleri, pi orbitaleri ve bağ yapmayan orbitalerdir.

2.3.1 Sigma Orbitaleri (σ - σ^*)

Sigma bağlanma orbitaleri (σ), π ve n orbitalerine göre daha düşük enerjilidir. Fakat sigma anti-bağ (σ^*) orbitali, π anti-bağ orbitaline (π^*) göre daha yüksek enerjiye sahiptir.



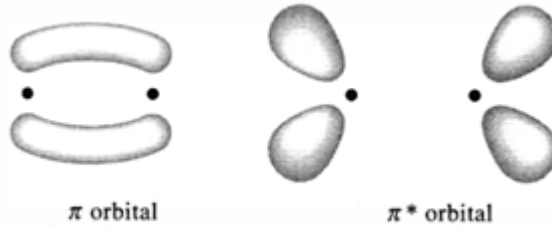
Şekil 2. 4 Sigma orbitaleri

Sigma bağları; silindirik, simetrik bağlardır ve moleküler eksen boyunca elektron yoğunluğu maksimumdur.

Temel haldeyken sigma bağları oldukça dayanıklıdır. σ^* orbitaline uyarıldığında bağın kırılması söz konusudur. Ancak bağın kırılabilmesi için gereken aktivasyon enerjisi oldukça büyüktür. Kırılmanın gerçekleşmesi için öncelikle sigma bağının gerilmesi gerekir.

2.3.2 π Orbitalleri ($\pi - \pi^*$)

Pi (π) orbitalleri iki veya daha fazla çekirdek üzerinde delokalize haldedirler.



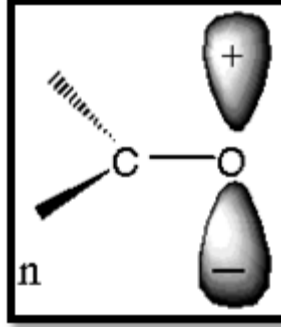
Şekil 2. 5 π orbitalleri

Pi bağlarında moleküler eksen boyunca elektron yoğunluğu sıfırdır. Bu bağlarda kırılmanın gerçekleşebilmesi için bağın çevrilmesi gerekir.

2.3.3 Bağ Yapmayan Orbitaller (n)

n orbitalleri genellikle heteroatom içeren moleküller için mümkün olan en düşük enerji geçişini içerirler. Bağ yapmayan orbital olarak bilinirler, çünkü bağlanmaya çok az katkıda bulunurlar. Bunu rağmen uyarılmış hale geçişte önemli bir rol oynarlar.

Karbonil örneğindeki oksijen için, n orbitali hemen hemen saf p karakterindedir. n orbitali, düşük iyonlaşma potansiyeli ile karakterize edilir.



Şekil 2. 6 Bağ yapmayan orbital

Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır.

2.4 Elektronik Geçişler

2.4.1 Giriş

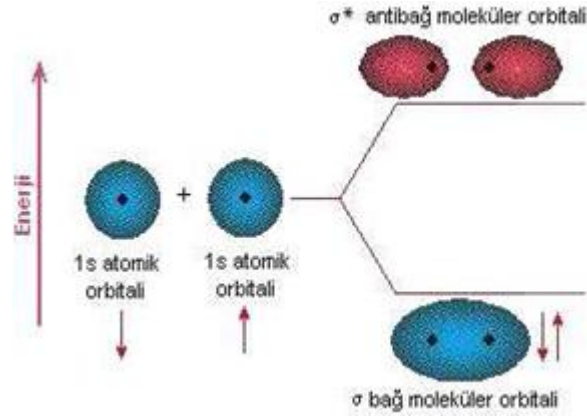
Elektromanyetik radyasyon etkisiyle elektronlar buldukları enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine geçebilirler. Bu geçişler spektrumun UV veya görünür bölgesinde olur. Elde edilen spektrumlar belirgin pikler halinde değildir. Bunun sebebi, elektronların enerjilerini değiştirmeleri sonucu moleküldeki yük dağılımının değişmesidir. Elektromanyetik radyasyon absorplandığı anda molekülün bazı noktalarına elektron göçü gerçekleşir. Yani molekülün bazı noktalarında (-) yük artarken, bazı noktalarında azalır. Bunun sonucunda çekirdekler kendilerini farklı bir yük alanı içinde bulurlar. Buna cevap olarak da titreşim enerjilerini değiştirirler. Sonuç olarak elektronik geçişlere titreşim ve dönme geçişleri de eşlik eder ve dik bir pik yerine geniş bir bant elde edilir.

Enerji alarak temel halden uyarılmış hale geçen molekül termodinamik açıdan dayanıksızdır ve enerjisini boşaltmak ister. Bunun için de bir deaktivasyon aşamasından geçer. Deaktivasyon ise radyasyonlu ve radyasyonsuz geçişler ile gerçekleşir. Floresans ve fosforesans başlıca iki radyasyonlu geçişi oluşturur. Radyasyonsuz deaktivasyonda ise molekül ya kimyasal ya da fiziksel bir değişim yaparak enerjisini boşaltır.

Moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$.

2.4.2 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak anti-bağ orbitaline uyarılırsa $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur (Şekil 2.7). Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir.



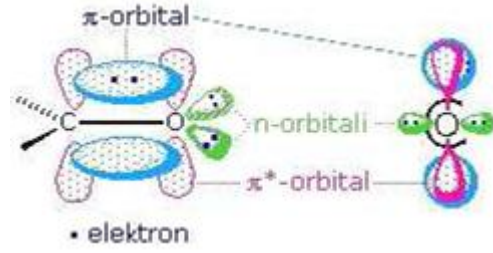
Şekil 2. 7 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

2.4.3 $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150 – 250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptiveler düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100 – 3000 L.mol⁻¹cm⁻¹ aralığında yer alır.

2.4.4 $n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

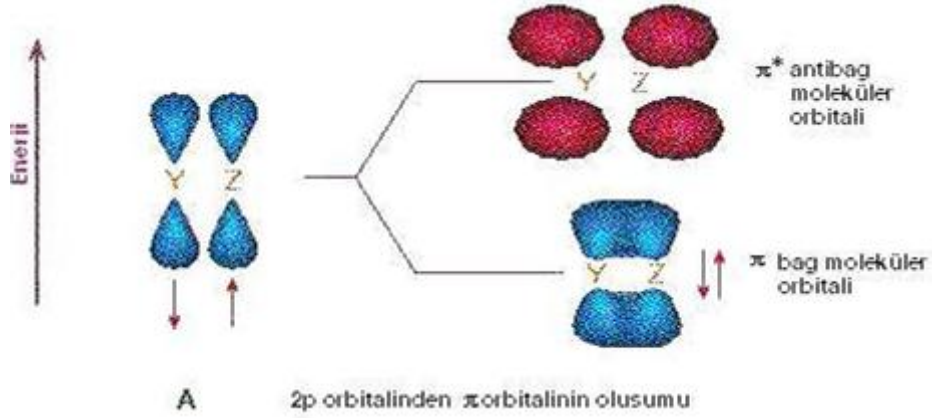
220-280 nm arasında soğurma ile gerçekleşen, molar absorptivitesi 10-100 L.mol⁻¹cm⁻¹ gibi düşük şiddette olan geçişlerdir. Bu geçişler karbonil ya da nitril gibi bir heteroatom ve doymamışlık içeren kromofor gruplarda gözlenir.



Şekil 2. 8 $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri

2.4.5 $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Bu geçişler 200 – 700 nm arasındaki spektral bölgede gerçekleştiğinden UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişler de π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir.

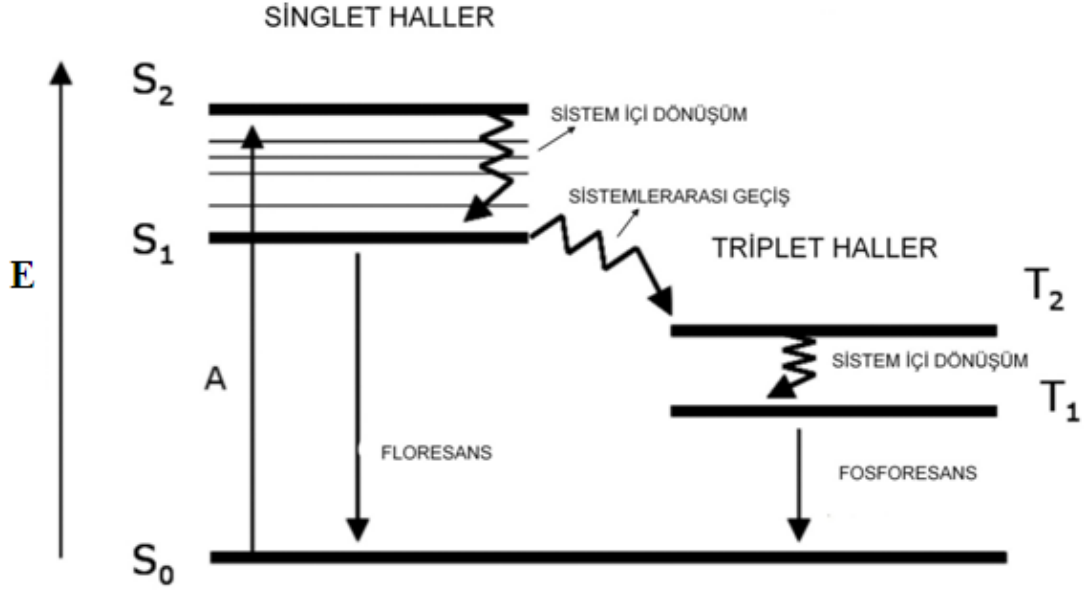


Şekil 2. 9 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait molar absorptivite değerleri $1000 - 10000 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasına rastlar. Orta şiddette görülen iki bant aromatik sisteme, görünür bölgedeki soğurma ise konjugasyon veya çok halkalı bir yapıya işaret eder.

2.5 Jablonski Diyagramı

Jablonski diyagramı, belirli bir geometriye sahip molekülün temel ve uyarılmış hallerine ait enerji seviyelerini ve bu seviyeler arasındaki geçişleri gösteren bir enerji diyagramıdır (Şekil 2.10).



Şekil 2. 10 Jablonski diyagramı

Diyagramdaki tüm enerji seviyeleri birbirinin izomeridir. Aralarında ya elektronik farklılık ya da spin farklılığı vardır. Jablonski diyagramında gösterilen ışıklı işlemler: ışık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans; ışısız işlemler: sistem içi dönüşüm ve sistemler arası geçişlerdir.

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S₀, S₁, S₂ ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali gösterirken T₁ ve T₂, triplet halleri göstermektedir.

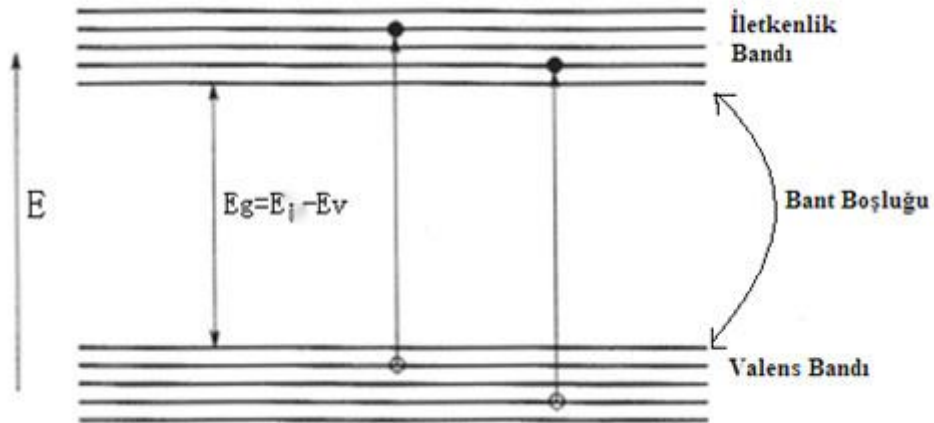
S₀ ile S₁ arasındaki dikey uzaklık temel haldeki molekülün uyarılmış ilk elektronik hale ilerlemesi için gerekli olan enerji (ΔE) miktarıdır. Aynı zamanda önceden de belirtildiği üzere, T₁ her zaman için S₁' den daha düşük enerjilidir.

Spin çevrilme işlemi "Sistemler Arası Geçiş" olarak adlandırılır. Triplet durumdan temel duruma dönüş için spin çevrilmesi oluşmalıdır ve bu yavaş olduğu için triplet durumlar çoğu kez uzun ömürlüdür. Triplet hallerin emisyon ile temel hale geçişi fosforesans olarak adlandırılır.

Uyarılmış singlet durumlar temel hale spin dönüşümü gerektirmeyen bir işlemle döndüklerinden kısa ömürlüdürler. Elektronların singlet halden radyasyonlu bir geçiş ile temel hale dönmesine floresans adı verilir.

YARIİLETKENLER**3.1 Giriş**

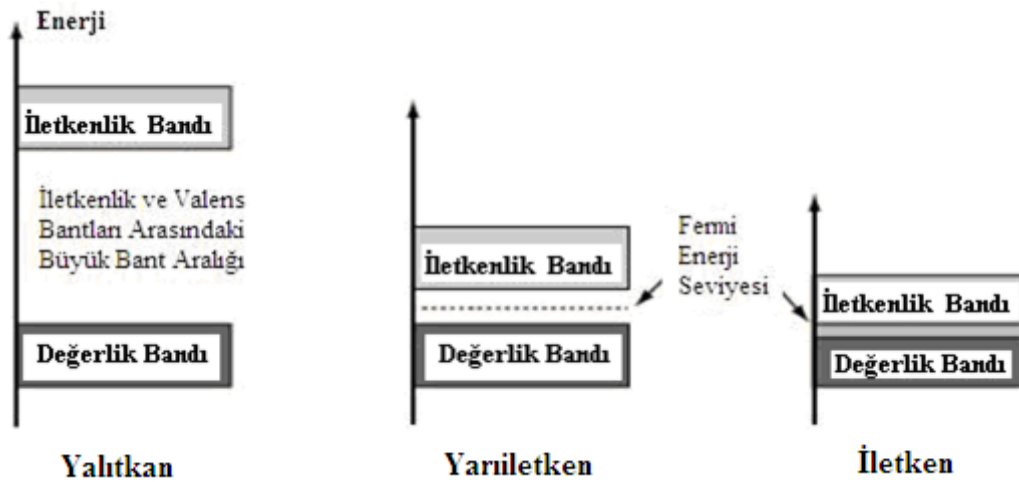
Yarıiletkenler, iletkenliği yalıtkanlardan çok yüksek, iletkenlerden çok düşük olan maddelerdir. Yarıiletkenlerin işleyişini anlamak için öncelikle bant kavramı bilinmelidir. Üç boyutlu katılarda, küçük moleküllerdeki ayrı enerji seviyelerinin yerini benzer enerjili orbitallerin oluşturduğu bantlar alır. Elektronlar bu bantlara yerleşir. Elektron içeren en yüksek enerjili banda değerlik (valens) bandı, bunun üzerindeki yüksek enerjili boş banda ise iletkenlik bandı denir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan boşluğa bant boşluğu (bant aralığı) adı verilir. Bu aralık “Yasaklanmış Bölge” olarak adlandırılır.



Şekil 3. 1 İletkenlik ve valens bantları ile aralarındaki bant boşluğu

Valens bandındaki elektronlar, katı kristalde kimyasal bağları oluşturdukları için serbestçe hareket edemezler. İletkenlik bandındaki elektronlar ise katı içinde sürekli olarak serbest hareket edebilirler.

Katı maddeler elektriksel iletkenliklerine göre yalıtkan, iletken ve yarıiletken olarak üçe ayrılırlar.



Şekil 3. 2 İletkenliklere göre bant boşlukları

3.2 Yalıtkan ve İletken Maddeler

Değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı boş ve bant boşluğu büyük olan maddelerde elektronlar yeterli enerjiyi sağlayamadıklarından değerlik bandından iletkenlik bandına geçemezler. Böylece elektron hareketi kısıtlanmış olur. Bu maddelere yalıtkan adı verilir.

Molekül orbitalleri kısmi dolu olan ya da değerlik bandı ile iletkenlik bandının çakıştığı maddelerde elektronlar çok küçük bir enerji ile daha yüksek enerjili seviyeye geçebilirler. Bu elektronlar ve arkalarında bıraktıkları elektron boşlukları kristal boyunca serbest olarak hareket edebilirler. Bu maddelere de iletken maddeler denir. Bu şekilde elektriksel iletken olan maddelerde elektronlar kristal içinde serbestçe hareket ederek enerji aktarımını sağladıkları için bunların ısı iletkenlikleri de yüksektir. Boşlukların hareketi şu şekilde olur; bir elektron ayrılmasıyla oluşan boşluğu, bir başka elektron doldurur. Bu da geride başka bir boşluk oluşmasına sebep olur. Bu sebeple boşlukların da hareket ettiği söylenir.

Elektronlar bir bölgeden diğer bölgeye akarken atomlarla çarpışarak saçılırlar. Bu çarpışmalar da metallerde iletkenliğin azalmasına neden olur. Sıcaklığın yükselmesi ile atomların titreşimi artar; bu sebeple elektronlarla daha sık çarpışma yaparlar. Yani sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Metallerin karakteristik özellikleri; iletkenliklerinin yüksek olması ve artan sıcaklıkla bu iletkenliğin azalmasıdır [25].

3.3 Yarıiletkenler

Yarıiletkenler de yalıtkan maddeler gibi mutlak sıfır noktasında valens bantları tamamen dolu, iletkenlik bantları tamamen boş maddelerdir. Bu maddelerde, değerlik bandı ve iletkenlik bandı çakışmaz, ancak birbirine oldukça yakındır. Örneğin; silisyum ve germanyum çok düşük sıcaklıklarda yalıtkanlardır fakat değerlik ve iletkenlik bantları birbirine çok yakındır. Daha yüksek sıcaklıklarda bir elektrik potansiyeli uygulandığında, az sayıda elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçer. Bu elektronlar ve geride bıraktıkları boşluklar da serbestçe hareket ederek küçük bir akım oluştururlar. Sıcaklık arttığında daha fazla elektron iletkenlik bandına geçer ve iletkenlik artar. İletkenliği sıcaklıkla artan bu maddeler yarıiletkenlerdir.

3.3.1 Öz Yarıiletkenler ve Safsızlık Yarıiletkenler

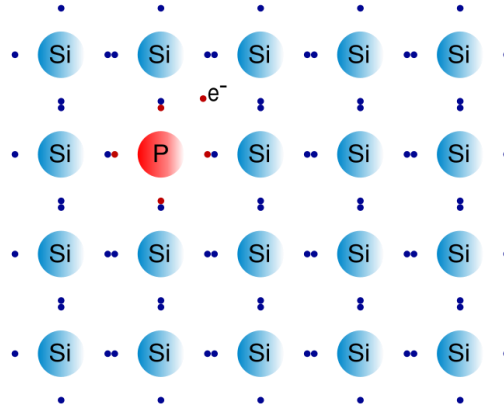
Silisyum ve germanyum gibi saf yarıiletkenlere öz yarıiletkenler adı verilir. Bu maddeler saf haldeyken valens bandındaki elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına geçerler.

Saf halde yarıiletken olmayan bir elemente yarıiletkenlik özelliği kazandırmak için, enerji seviyeleri kendine yakın olan başka bir elementten az miktar katılır ve yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilir. Bu şekilde elde edilmiş bir yarıiletkene de safsızlık yarıiletkeni (katkılı yarıiletken) denir. Bu gruptaki yarıiletkenlerin saf haldeki bant boşluk enerjileri özyarıiletkenlerden daha fazladır.

Safsızlık yarıiletkenlerde yük taşıyıcılar ya elektronlar ya da boşluklardır. Yük taşıyıcının cinsine göre yarıiletkenler ikiye ayrılır.

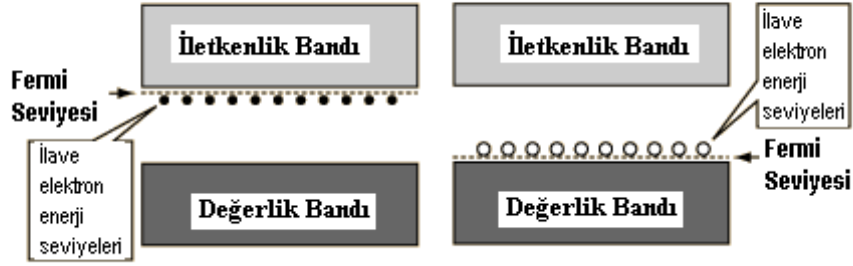
3.3.1.1 *n*-tipi yarıiletkenler

Yarıiletken olmayan elemente, değerlik elektron sayısı kendi atomunun değerlik elektron sayısından fazla olan safsızlık atomunun katılmasıyla elde edilen yarıiletkene *n*-tipi yarıiletken veya negatif yarıiletken denir. Bu şekilde adlandırılmasının amacı, yük taşıyıcılarının eksi yüklü elektronlar olduğunu vurgulamaktır. Örneğin, oda sıcaklığında yalıtkan olan saf silisyum, fosfor ile katkılandırıldığında *n*-tipi yarıiletkene dönüşür. Katkılı silisyumda fosforun az miktarda olması nedeniyle fosfor atomları birbirleriyle büyük ölçüde etkileşime girmez. Bu yüzden fosfor orbitalleri, elektronla dolu olan dar bir bant oluşturur. Bu dar bandın enerjisi, silisyumun boş olan iletkenlik bandının biraz altındadır. Yani küçük bir enerji ile fosforun oluşturduğu, ara seviyedeki dolu banttaki iletkenlik bandına elektron geçişi olur ve iletkenlik sağlanmış olur.



Şekil 3. 3 Silisyumun fosfor atomları ile *n*-tipi yarıiletken hale getirilmesi [26]

Arsenik gibi bir katkı maddesi germanyuma eklendiğinde, germanyum atomlarıyla kovalent bağ yapar. Arsenik 5 valens elektronuna sahiptir. Ancak bunun sadece 4 tanesini kovalent bağ yapmada kullanılır. Kalan 1 elektron ise kristal yapıda nispeten serbest halde bulunur. Saf germanyum bu şekilde 5 değerlik atomuna sahip herhangi bir safsızlık kullanılarak *n*-tipi yarıiletken haline gelebilir.



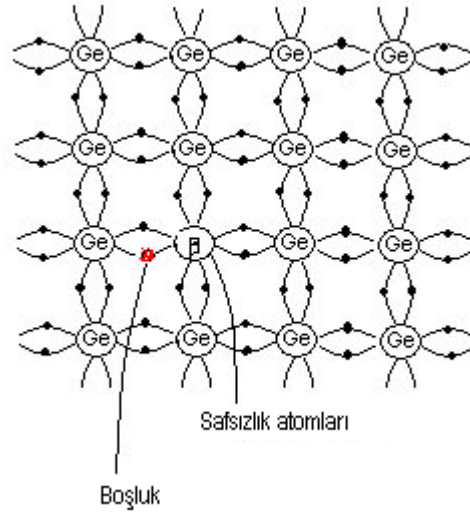
Şekil 3. 4 *n* ve *p*-tipi yarıiletkenlerde enerji seviyeleri [27]

n-tipi bir yarıiletkendeki iletkenlik bakır teldeki iletkenliğe benzer. Yani maddeye akım uygulandığında elektronlar aynı bir bakır teldeki gibi kristal boyunca ilerlerler.

3.3.1.2 *p*-tipi yarıiletkenler

Yarıiletken olmayan elemente, değerlik elektron sayısı kendi atomunun değerlik elektron sayısından az olan safsızlık atomunun katılmasıyla elde edilen yarıiletkene *p*-tipi yarıiletken veya pozitif yarıiletken denir. Pozitif denmesinin amacı; yük taşıyıcılarının artı yüklü boşluklar olduğunu belirtmektir. Örneğin, saf silisyum alüminyum ile katkılandırıldığında *p*-tipi yarıiletkene dönüşür. Burada yine bir ara seviye bandı oluşması söz konusudur. Ancak alüminyum orbitallerinin oluşturduğu bu kısmi dolu bandın enerjisi silisyumun değerlik bandının biraz üzerindedir. Bu kez elektron geçişi, değerlik bandından yarı dolu alüminyum bandına doğru olur ve bu şekilde iletkenlik sağlanır.

Germanyum *p*-tipi bir yarıiletken haline getirilmek isteniyorsa, katkı maddesi olarak 3 değerlik elektronu bulunan bir safsızlık kullanılır. Bu durumda safsızlık maddesi komşu atomlarla kovalent bağ yapmak için gerekli olan 4 elektron yerine 3 elektrona sahip olduğundan, bir elektron eksik kalır. Germanyuma bor ve galyum eklendiğinde de bu özellikten dolayı *p*-tipi bir yarıiletken elde edilir.



Şekil 3. 5 Germanyumun bor atomları ile p -tipi yarıiletken hale getirilmesi

İletkenlik safsızlık (katkı) derişimi ile değişir. Yani safsızlık derişimi ayarlanarak istenilen iletkenliğin elde edilmesi mümkündür.

n -tipi yarıiletkenlere göre çok daha nadir olan p -tipi yarıiletkenler, kararlılık problemi sebebiyle yarıiletken fotokataliz işleminde tercih edilmemektedir.

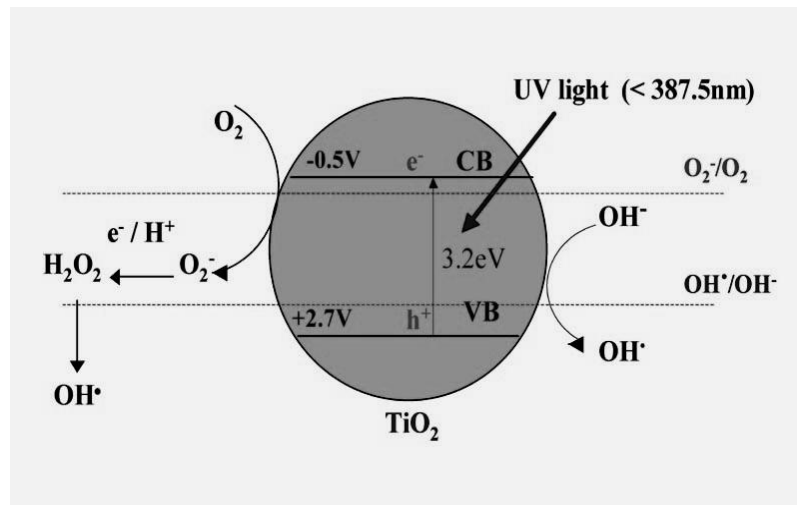
3.4 Süperiletkenler

Bazı metallerin iletkenliği sıvı helyum sıcaklığına yakın sıcaklıklarda (10 K'nin altında), ani olarak değişir ve metal süperiletkene dönüşür. Süperiletken halindeki metaller elektron akışına karşı direnç göstermez ve bir halkada başlayan akımlar bir değişme olmaksızın sonsuza kadar akmaya devam eder.

HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

4.1 Giriş

Heterojen fotokataliz, pek çok tür reaksiyonu barındıran bir araştırma dalıdır. Bunlardan bazıları; organik sentezler, suyun hidrojen ve oksijene ayrılması, fotoindirgeme, hidrojen transferi, $O_2^{18}-O_2^{16}$ ve döteryum-alkan izotop değişimi, süperhidrofiliktir. Bu uygulamalardan “Heterojen Fotokatalitik Degradasyon” ise hava ve suyun temizlenmesinde alternatif bir yöntem olarak yıllardır ilgi görmektedir. Sularda bulunan organik kirleticiler bu yöntem ile H_2O , CO_2 , HCl gibi küçük moleküllere parçalanır [28]. Bu yöntemde kullanılmak üzere bir yarıiletken seçilmelidir. Kimyasal ve biyolojik açıdan inert olması, fotokatalitik olarak kararlı olması, reaksiyonları etkin bir biçimde katalizleyebilmesi, ucuz olması ve insanlara ve çevreye zararlı olmaması açısından en çok tercih edilen yarıiletken fotokatalizör TiO_2 'dir.



Şekil 4. 1 Yarıiletken bir TiO_2 taneciği

Heterojen fotokataliz, katalizörün yüzeyinde gerçekleşen fotoreaksiyonları içerir. Şekil 4.1'de bir yarıiletken olan TiO_2 taneciği, buna ait valens ve iletkenlik bantları ile bu tanecik yüzeyinde oluşan indirgenme ve yükseltgenme işlemleri gösterilmiştir.

Heterojen fotokataliz konusu araştırılmaya başlandığından beri ticari uygulamaların geliştirilmesi için umut vaadeden pek çok araştırma alanı ortaya çıkmıştır. Bu araştırma alanlarından bazıları:

- Organik kirleticilerin parçalanmasında fotokatalizör olarak yarıiletkenlerin kullanılması,
- Gaz ve ince film halindeki organik kirleticilerin parçalanmasında yarıiletken taneciklerinin kullanılması,
- Bakteri ve virüslerin ışık ile parçalanmasında yarıiletken taneciklerinin kullanılması,
- Nanokristalli fotoelektrokimyasal pillerin geliştirilmesidir.

Yarıiletken kullanılarak gerçekleştirilen fotokataliz alanı oldukça canlı ve dünya çapında pek çok araştırma grubunun ilgisini çeken bir alandır. Bu alandaki gelişmeler de her geçen gün artmaktadır.

4.2 Titanyum Dioksit

4.2.1 Titanyum (Ti) Metali

Titanyum, dünyada alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en bol bulunan dördüncü metal ve dokuzuncu elementtir. İlk olarak 1791 yılında İngiltere'de ilmenit içerisinde Reverend William Gregor tarafından keşfedilmiştir. Bu element yıllar sonra rutil içinde Alman bir kimyacı olan Heinrich Klaporth tarafından ikinci kez keşfedilmiş ve Yunan mitolojisinde Ge adındaki bir tanrıçanın ilk oğullarının ismi olan "Titans" dan esinlenerek Titan adı verilmiştir.

Titanyum metali, pek çok volkanik kaya ve tortuda farklı elementlerle bir arada bulunmaktadır. Başlıca rutil, ilmenit, lukosen, anataz, brokit, perovskit ve titanit gibi minerallerde bulunur. Ayrıca titanatlarda ve pek çok demir cevherinde de titanyum

bulunmaktadır. Bu metale meteorlarda ve son yıllarda aydan alınan kaya örneklerinde de rastlanmıştır. Aydan alınmış kaya örneğinin %12,1'inin TiO₂ olduğu görülmüştür. Titanyum ayrıca kömürde, bitkilerde ve hatta insan vücudunda bile bulunmaktadır.

Titanyumun mineral kaynakları rutil, ilmenit ve ilmenitin aşınmasından dolayı oluşan lukosendir. Rutilin %93-96'sı; ilmenitin %44-70'i TiO₂'dir. Lukosende ise TiO₂ miktarı %90'lara kadar çıkmaktadır.

Titanik demir cevheri adı ile de anılan ilmenit, metamorfik ve plutonik kayalarda bulunan siyah-gri renkli bir mineraldir ve titanyum kaynağı olarak kullanılır. 1827 yılında Kupffer tarafından keşfedilmiş ve ilk bulunduğu yer olan Ural İlmen dağlarının adı verilmiştir. Bu mineralde safsızlık olarak mangan, magnezyum, kalsiyum, krom, silisyum ve vanadyum bulunur. Bilinen ve çıkarılması ekonomik açıdan uygulanabilir olan ilmenit rezervlerinin üçte ikisi Çin, Norveç ve Rusya'dadır. Ancak en büyük ilmenit rezervlerine sahip ülkeler Avustralya, Kanada, ve Güney Afrika'dır.

Rutil titanyum dioksidin en kararlı hali ve titanyumun en çok bulunan cevheridir. 1803 yılında İspanya'da Werner tarafından keşfedilmiştir. İsmi, Latince "kırmızı" anlamına gelen rutilus'dan gelmektedir. Genellikle kırmızimsı bir kahverenginde olmasına karşın, sarı, mavi veya mor olanları da bulunmaktadır. Rutildeki safsızlıklar ise; demir (%10'a varan), tantal, niyobyum, vanadyum, krom ve kalaydır. Özellikle Brezilya, İsviçre Alpleri, ABD ve bazı Afrika ülkelerinde bulunur.

Brokit adını 1825 yılında İngiltere'de A. Levy tarafından keşfedilmiş ve adını İngiliz mineralojist H.J.Brooke'tan almıştır. Brokit kristallerinin rengi mat koyu kahverengiden yeşilimsi siyah renge kadar değişir. Kristal şekli hegzagonal ana hatlara sahip tipik çubuk-tabaksı kristal biçimindedir. En fazla miktarda bulunduğu bölgeler; ABD, Avusturya, Rusya ve İsviçre'dir.

Anataz ise 1801 yılında R.J.Havy tarafından keşfedilmiş ve adını Yunanca genişleme anlamına gelen "anataxis" kelimesinden almıştır. Bunun sebebi rutile göre daha uzun bir dikey aksise sahip olmasıdır. İsviçre Alpleri'nde ve Fransa'da bol miktarda bulunmaktadır.

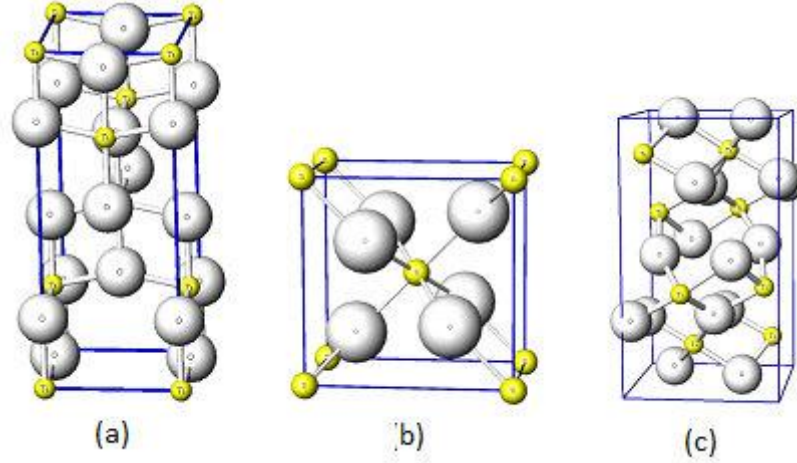
4.2.2 TiO₂ Hakkında Genel Bilgi

TiO₂, geçiş metal oksit ailesinin bir üyesidir. 20. yüzyılın başlarında, beyaz boya yapımında beyaz pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerini almasıyla endüstriyel olarak üreilmeye başlanmıştır. Üretilen miktarın %51'i boyalarda, %19'u plastiklerde ve %17'si kağıtlarda beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda TiO₂'nin pigment olarak tekstil, deri, ilaç (tablet kaplamalarında, diş macunlarında ve güneş kremlerinde UV absorplayıcı olarak) ve yiyeceklerde kullanılmasına da başlanmıştır. Kimyasal maddelere duyarlılığının fazla olması, toksik olmaması, maliyetinin düşük olması ve daha birçok olumlu özellikleri nedeniyle kullanım alanı gittikçe artmaktadır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık (tablet kaplama, diş macunu), kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b.) sektörlerinde de kullanımı mevcuttur.

Kimyasal kararlılığının fazla olması, toksik olmaması, maliyetinin düşük olması ve daha birçok olumlu özellikleri nedeniyle kullanım alanı gittikçe artmaktadır. Yüksek kırılma indisi sebebiyle silikon güneş pillerinde ve ince film optik cihazlarda yansıtma önleyici kaplama olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ortamdaki oksijen ve karbonmonoksit konsantrasyonlarını belirleme özelliği dolayısıyla gaz sensörlerinde de sıklıkla kullanılmaktadır. Aynı zamanda insan vücudu ile uyumluluğundan dolayı biyomateryal olarak da kullanılabilir.

4.2.3 TiO₂'nin Kristal Yapısı ve Özellikleri

TiO₂'nin rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı yapısı bulunmaktadır. Rutil ve anataz tetragonal yapı gösterirken, brokitin yapısı ortorombiktir. Brokit yapısı bunların arasında hazırlanışı en zor ve en kararsız olanıdır. Bu nedenle brokit yapısı fotokatalitik çalışmalarda çok fazla kullanılmamaktadır. Bu çalışmalarda saf anataz, saf rutil veya iki yapının oluşturduğu bir karışım kullanılmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda anataz yapısının rutil yapısından daha fazla fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [29].



Şekil 4. 2 TiO_2 'nin kristal yapıları a) Anataz b) Rutil c) Brokit

Rutil, anataz ve brokitin yapıları TiO_2 ⁶⁻ oktahedreleri göz önünde bulundurularak değerlendirilebilir. Bu üç kristal yapı, her bir oktahedrin deformasyonu ve oktahedral zincirlerinin dizilim motiflerindeki farklılıklar sebebiyle birbirlerinden ayrılırlar. Anatazda köşelerinden bağlı oktahedreler üstüste dizilmiştir. Rutilde oktahedreler kenarlarından bağlıdır. Brokitte ise hem köşeler hem de kenarlar birbirine bağlıdır.

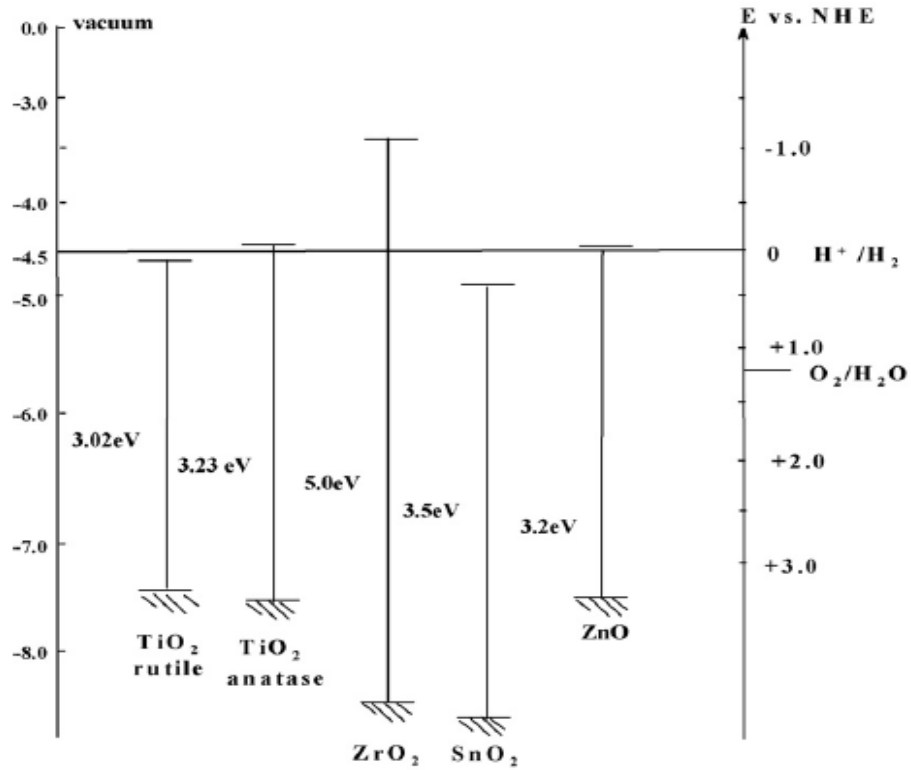
Hem anatazın hem de rutilin kristal yapısı tetragonaldır. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858°C 'dir. Eğer üç kristal fazının da parçacık boyutu eşitse 11 nm'den düşük boyutlarda termodinamik açıdan en kararlı hal anatazken, 11-35 nm arasında en kararlı hal brokittir. Rutil ise 35 nm'den büyük boyutlarda en kararlı haldir [30].

Güneş pili uygulamalarında anataz, rutile göre daha fazla tercih edilir. Çünkü anataz daha hızlı elektron mobilitesi, daha düşük dielektrik sabiti, daha düşük yoğunluk ve daha düşük birikme sıcaklığına sahiptir. Son yıllarda özellikle nano boyutlu TiO_2 'nin güneş pillerinde kullanımı artmıştır.

4.3 Fotokataliz Nedir?

Fotokataliz terimi, hala tartışma konusudur. Örneğin; reaksiyonu fotokatalizörlü olarak tanımlamanın yanlış olduğu, çünkü bunun, ışığı kimyasal olayda harcanan bir reaktan olarak değil bir katalizör olarak davrandığını düşündürdüğü belirtilmiştir [31].

Fotokataliz asla ışık ile katalizi belirtmemekte, “fotoreaksiyonun bir katalizör varlığında hızlandırılması” anlamına gelmektedir [32].



Şekil 4. 3 Bazı yarıiletkenlerin bant boşlukları [33]

Metal oksitlerin her biri birer yarıiletken fotokatalizör olarak kullanılabilmesine karşın bilinen en güçlü ve ucuz fotokatalizör titanyum dioksittir. TiO_2 tek başına, ortamda ışık olmadığında, kimyasal ve biyolojik olarak aktif değildir. Reaksiyona girmemesi onun sürekli ortamda kalarak temizleme işlemini gerçekleştirmesini sağlar. Işık ile çok aktif olmasına rağmen ışık tarafından parçalanamaz.

4.3.1 Yarıiletken Fotokataliz

Günümüzde temiz enerji teknolojileri uygulamaları giderek artan bir öneme sahip olmuştur. Temiz enerji; karbon kaynaklı olmayan ve uygun fiyatlı bir hammadde anlamına gelmektedir. Endüstri ve yerel faaliyetlerin artıklarının zararsızlaştırılması ve azaltılması önemli bir sorumluluk getirmektedir. Bilinen yöntemler arasında yarıiletken aracılığında fotokataliz işlemi son 30 yıldır birçok akademik araştırmanın konusu

olmuştur. Bu araştırmaların temelinde ve uygulamalarında yarıiletken fotokatalizör olarak TiO_2 önemli bir yer tutmaktadır.

Uygulama sırasında katalizörlerin çözünmemesi nedeniyle yarıiletken fotokataliz iki fazlı haldedir ve “heterojen fotokatalitik” sistemini oluşturur. Bu sistem heterojen kataliz ile bağlantılı olan 5 işlemi içermektedir. Bunlar:

- Katalitik yüzeye sıvı veya gaz fazında reaktan transferi,
- En az bir reaktanın adsorbsiyonu,
- Adsorplanmış fazda meydana gelen reaksiyon,
- Ürün ya da ürünlerin geri salınımı,
- Ara yüzü bölgesinden ürünlerin giderilmesidir.

Fotokatalitik reaksiyon, adsorplanmış fazda meydana gelir. Böylece katalitik yüzeye yakınlık söz konusu olur. Bir fotokatalizörün aynı anda iki reaktanı adsorplayabilme yeteneğine sahip olması tercih edilir. Uygun bir absorpsiyon yapıldığında da bu reaktanlar indirgenme ve yükseltgenme aşamalarından geçerler.

Yarıiletken fotokataliz, çeşitli reaksiyon ve işlemlerden oluşmaktadır. Bunlar; fotokatalitik oksidasyon (PCO), fotokatalitik indirgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, $O^{18}-O^{16}$ ve döteryum – alkan izotop değişimi, geçiş metali ile katkılandırma, su arıtımı, gaz fazlı kirleticilerin yok edilmesi ve birçok çevresel uygulamaları kapsamaktadır.

Yarıiletken reaksiyonları arasında en çok dikkat çeken fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarıdır. Fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları, genellikle yarıiletkenin bant enerjisine dayanılarak ve uygun dalga boylu bir ışık kaynağı kullanılarak ışınlanan bir yarıiletkenin heterojen katalitik aktivasyonundan oluşmaktadır. Bu aktivasyon sonucunda elektron-boşluk çiftleri oluşur ve bunlar da hidroksil ve yüksek aktiviteli oksijen radikalleri meydana getirirler. Bu radikaller ise organik, inorganik ve metalik kirleticilerin H_2O , CO_2 ve mineral asit gibi son ürünlere dönüşümünü sağlayan oksidatif degradasyonu kolaylaştırır.

4.3.2 Fotokatalizör Olarak TiO₂

TiO₂ elektrotları üzerinde suyun fotokatalitik ayrılması 1972 yılında Fujishima ve Honda [34] tarafından keşfedilmiştir. Bu olay TiO₂'nin bir yarıiletken olarak kullanılmasıyla heterojen fotokataliz işlemi için yeni bir çağ başlatmıştır. Ancak 1980'lerin ortalarından sonra araştırma sonuçları geliştirilmeye başlanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyonda kullanılacak ideal bir fotokatalizörde olması gereken bazı özellikler vardır [3]:

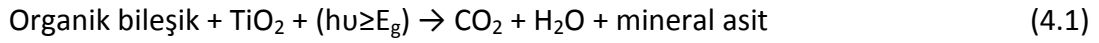
- Fotokararlılık.
- Kimyasal ve biyolojik olarak inertlik.
- Kolay bulunabilirlik ve düşük maliyet.
- Uygun fotonik aktivasyon eşliğinde reaktanları adsorplayabilme özelliği.

TiO₂, ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂, Fe₂O₃ ve WO₃ gibi pek çok yarıiletken organik kirleticilerin degradasyonu için incelenmiş ve kullanılmıştır [35]. Yıllar süren "ideal fotokatalizör"ü bulma çalışmalarına rağmen, anataz formundaki TiO₂ hala bilinen en uygun fotokatalizör özelliğini korumaktadır. Bu yüzden kullanımı için uygunluğu araştırılmak istenen her materyal TiO₂ ile kıyaslanmaktadır.

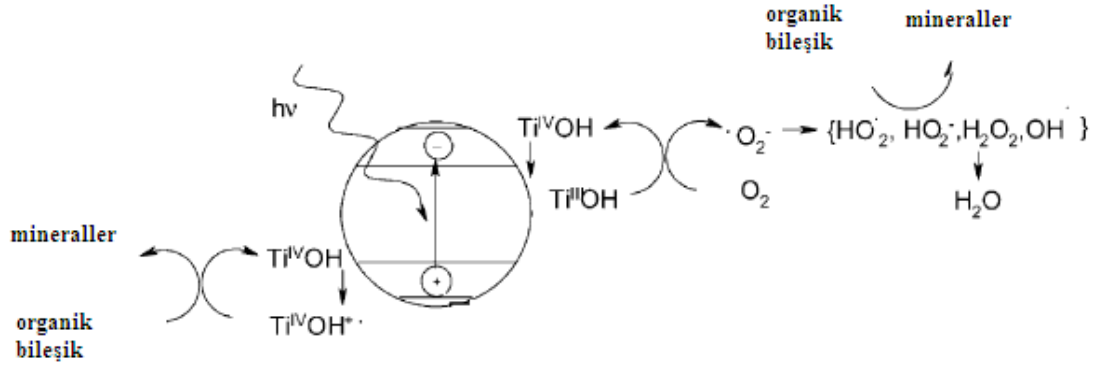
TiO₂'nin rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç ayrı formu bulunmaktadır. Fotokatalizör olarak ise anataz formu işlevsel özellik göstermektedir. Anataz, n-tipi yarıiletkendir ve elektriksel yönden iletken olmak için yaklaşık 3,2 eV enerjiye ihtiyaç duyar. Dalga boyu 380 nm'den daha az olan fotonlar değerlik bandında yeralan elektronların iletkenlik bandına geçmesine yetecek enerjiye sahiptirler. Yapılan çalışmaların sayısı arttıkça TiO₂'nin anataz formu, bir yarıiletken fotokatalizör olarak toksik olmaması, yüksek aktiviteye sahip olması, mekanik kararlılığı ve düşük maliyeti nedeniyle popüler bir seçenek haline gelmiştir. Ayrıca güneş spektrumunun ultraviyole kısmı ile olumlu bir şekilde örtüşmesi onun güneş uygulamalarında da çekici hale getirmiştir.

4.4 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Havaya açık bir ortamda gerçekleştirilen, organik kirleticilerin mineralizasyonunu sağlayan fotokatalitik degradasyon mekanizması en basit haliyle şu şekilde yazılabilir:

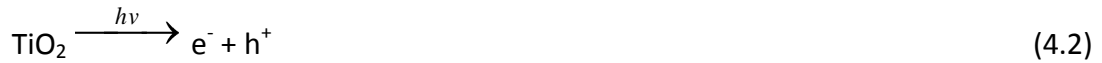


Bu reaksiyonun şematik olarak gösterimi Şekil 4.4'dedir.



Şekil 4. 4 Fotokatalitik degradasyon mekanizması

Buna göre reaksiyon, yarıiletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile valens banttaki elektronun iletkenlik bandına geçerek elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftlerini meydana getirmesiyle başlar.



Daha sonra yarı iletken yüzeyinde, valens bandında oluşan boşluklar (h^+_{vb}) ve yüzeyde adsorplanmış H_2O molekülleri veya hidroksil (OH^-) iyonları reaksiyona girerek aktif hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikallerini oluşturur. İletkenlik bandına geçen elektronlar, Ti^{3+} yüzeyinde tutulur ve ortamdaki O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşumuna neden olurlar.



Reaksiyon koşullarına göre; oluşan boşluklar, ·OH radikalleri, O₂^{-·}, H₂O₂ ve O₂ fotokatalitik degradasyonun mekanizmasında önemli roller oynayabilirler.

Hidroksil radikalleri oldukça reaktiftir. Kısa ömürlü olmalarına rağmen radikal kimyasında çok önemli bir yere sahiptirler. Organik kirleticilerin büyük çoğunluğu ile reaksiyona girerek onların parçalanmasında önemli role sahip olduğu için yeşil kimya uygulamalarında da sıklıkla kullanılırlar.

Arayüz yük transfer reaksiyonları sonrasında oluşan radikal iyonları degradasyon mekanizmasında pek çok farklı yol izleyebilirler:

- Birbirleri ya da yüzeyde adsorplanmış maddelerle kimyasal olarak reaksiyona girebilirler,
- Özellikle yüzeye yakın bir bölgede hapsolmuşlarsa elektron transfer reaksiyonları ile tekrar birleşebilirler,
- Yarıiletken yüzeyinden ayrılıp çözeltideki kimyasal reaksiyonlara dahil olabilirler.

TiO₂ yüzeyindeki fotokatalitik indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarının aynı anda gerçekleştiği söylenebilir. Çünkü aksi takdirde yüzeyde yük birikimi olması gerekirdi. Çoğu fotokatalitik degradasyon mekanizmasında oksijene elektron transferi aşaması hız belirleyici aşamadır.

Organik maddelerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiği Langmuir-Hinshelwood modeline uygunluk gösterir.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (4.9)$$

Bu denklemde r fotooksidasyonun başlangıç hızını, C reaktan konsantrasyonunu, t ışınlama süresini, k reaksiyonun hız sabitini ve K reaktanın adsorpsiyon katsayısını göstermektedir. C≪1 olduğu durumlarda denklem aşağıdaki gibi basitleştirilebilir;

$$C_t = C_0 e^{-Kapp t} \quad (4.10)$$

Bu denklemde ise K_{app} görünür birinci merteye reaksiyona ait hız sabitidir. Bu sabiti hesaplayabilmek için $\ln C/C_0$, t 'ye karşı grafiğe geçirilir. Doğrunun eğiminden K_{app} hesaplanır. Aynı koşullar altında başlangıçtaki degradasyon hızı;

$$r_0 = K_{app} C \quad (4.11)$$

olarak yazılabilir.

Langmuir-Hinshelwood modeli, her ne kadar yeterli uygunluğu göstermese de organik maddelerin fotodegradasyonu için baz alınabilecek doğruluktadır [36].

4.5 Parametrelerin Fotokatalitik Degradasyona Etkisi

Fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonlarının kararlı ve tekrarlanabilir olması için degradasyon parametrelerinin optimize edilmesi oldukça önemlidir. Degradasyon etkinliğini değiştiren pek çok parametre vardır.

4.5.1 Katalizör Cinsi

TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi, yarıiletkenin yüzeyine ve pek çok yapısal özelliğine bağlıdır. Kristal cinsi, yüzey alanı, parçacık boyutu dağılımı, gözeneklilik, bant boşluğu ve yüzeydeki hidroksil yoğunluğu bu yapısal özelliklerden bazılarıdır.

Fotokatalitik degradasyon reaksiyonu fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleştiğinden yüzey morfolojisi yani parçacık boyutu ve topaklanma büyüklüğü, heterojen kataliz için oldukça önemlidir [37]. Çünkü parçacık boyutu, spesifik yüzey alanı tanımı ile katalizörün etkinliğine doğrudan etkilidir.

İstenilen fiziksel özelliklere, yüzey morfolojisine, aktiviteye ve kararlılığa sahip fotokatalizörlerin sentezlenebilmesi için pek çok farklı metodla çeşitli çalışmalar yapılmaya devam etmektedir.

4.5.2 Katalizör Miktarı

Fotokatalitik reaksiyonun hızı, katalizör miktarından ciddi şekilde etkilenmektedir. Heterojen fotokatalitik reaksiyonlarda katalizör miktarı arttıkça degradasyon hızı artmaktadır. Ancak fotokatalizörün çok büyük miktarları söz konusu olduğunda ışık

saçılması ve perdeleme etkisi gibi sebeplerle hız azalmaktadır. Ayrıca miktar arttıkça topaklanma artacağından yüzey alanının küçülmesi gibi sebeplerle de çok yüksek katalizör miktarı degradasyon hızına olumsuz etki yapmaktadır. Yani katalizör miktarı fazla olduğunda adsorpsiyon bölgeleri artacağından hız artarken, miktar çok fazla olursa hıza olumsuz etki yapabilmektedir. Sonuç olarak bu iki karşıt etkiyi dengede tutacak optimum katalizör miktarını belirlemek de büyük önem taşır.

4.5.3 Substrat Cinsi ve Başlangıç Konsantrasyonu

Substrat cinsi de fotokatalitik degradasyon hızına etki etmektedir. Fotokatalizör yüzeyinde daha iyi adsorplanabilen organik maddeler daha kolay yükseltgenmeye uğrayacaktır. Bu yüzden aromatik maddelerin fotokatalitik degradasyon hızları süstitüe gruba bağlıdır. Örneğin; nitrofenol fenole kıyasla yüzeye çok daha fazla bağlandığından degradasyon reaksiyonu daha hızlıdır [38].

Yapılan çalışmalarda süstitüsyon sayısı ve pozisyonlarının reaksiyon hızlarına etki ettiği görülmüştür. Priya ve Madras [39] farklı nitrofenollerin fotokatalitik degradasyonunu incelemiş ve degradasyon hızlarının 4-Nitrofenol > 2-Nitrofenol > 3-Nitrofenol > 2,4-Dinitrofenol olarak değiştiğini göstermişlerdir [40].

Fotokatalitik yükseltgenme sırasında organik substrat konsantrasyonunun zamana göre değişimi fotonik etkinliğe bağlıdır. Yüksek substrat konsantrasyonlarında fotonik etkinlik düşer ve katalizör deaktivasyonu gerçekleşebilir. Bunun sebebi, fotokatalizörün artan organik madde konsantrasyonuna yetecek kadar aktif bölgeye sahip olmamasıdır. Katalizör yüzeyinde oluşan radikal miktarı aynı koşullar için sabit olsa da bu radikaller ortamdaki yüksek konsantrasyondaki kirleticileri degrade etmeye yetmezler. Yani substrat konsantrasyonu arttıkça degradasyon hızı azalır.

Substrat konsantrasyonundaki artışın reaksiyon hızına olumsuz etki eden bir özelliği daha vardır. Artan konsantrasyon katalizör yüzeyinde adsorplanarak aktif bölgeleri etkisizleştirecek ara ürünlerin oluşumuna neden olabilir.

Düşük konsantrasyon ise sayılan olumsuz etkilerden hiçbirini gerçekleştirmediğinden, reaksiyon hızına etki etmez ve sınırlayıcı bir faktör değildir.

4.5.4 Işık Yoğunluğu

Işık yoğunluğu, verilen bir dalgaboyunda yarıiletken fotokatalizörün absorpladığı ışık miktarını belirler. Fotokatalizin başlangıcı yani elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu, ışık yoğunluğuna oldukça bağlıdır [33].

Reaksiyonda kullanılan ışığın cinsi ya da özellikleri reaksiyon mekanizmasında değişime neden olmazken ışık yoğunluğu arttıkça degradasyon hızında da artış olur. Bunun sebebi, fotokatalitik reaksiyon hızının fotokatalizörün absorpladığı foton miktarına bağlı olmasıdır. Ayrıca artan ışık yoğunluğu, hidroksil radikali oluşumunu da arttırarak reaksiyon hızına olumlu yönde katkıda bulunur.

4.5.5 Ortam pH'ı

pH, fotokatalitik işlemlerin etkinliğini önemli oranda etkilemektedir [41]. pH'a olan bu bağımlılığın sebebi pH değişimiyle birlikte fotokatalizörün yüzey yükü, hidrofiliği, kirleticinin net yükü, adsorpsiyon durumu ve üretilen hidroksil radikali miktarının da değişime uğramasıdır. Yarıiletken yüzeyi ile çözücü molekülleri, substratlar ve oluşan radikaller arasındaki tüm elektrostatik etkileşimler ortam pH'ına bağlıdır. Bu değişiklikler de fotodegradasyon oranını etkilemektedirler. Ayrıca işlemde fotokatalizörü zehirleyen uzun ömürlü ara ürünler oluşuyorsa pH'daki değişiklikler deaktivasyon problemleri doğurabilmektedir [3].

Fotokatalizörün yüzey yükü, oluşacak topakların boyutunu da belirlediğinden pH reaksiyon hızına doğrudan etkili olur [42]. TiO_2 yüzeyi asidik ortamda ($pH < 6,9$) pozitif yüklü; bazik ortamda ($pH > 6,9$) negatif yüklü bulunur. TiO_2 düşük pH'larda daha yüksek oksitleme etkinliğine sahiptir. Ancak çok düşük pH'larda ortamdaki fazla hidrojen radikali reaksiyon hızını düşürebilir. pH ayrıca sudaki organik kirleticilerin yükleri üzerinde etkisi olduğu için de önem taşımaktadır. pH'ın değişmesiyle kirleticiler iyonik forma geçebilmektedirler.

Bu gibi etkilerin dışında reaksiyonda oluşacak hidroksil radikallerinin miktarı da pH ile değişmektedir. Yani gerçekleştirilmek istenen reaksiyona uygun pH'da çalışılması çok büyük önem taşır.

4.5.6 İnorganik Bileşiklerin Etkisi

Atıksular ve doğal sular gibi gerçek su sistemleri çok karmaşıklardır ve hem organik hem de inorganik maddeleri içerirler. Katyonlar ve anyonlar gibi çözülmüş inorganik maddeler fotokatalitik işlemlerin oranını ve etkisini ciddi şekilde etkileyebilirler. Ayrıca son yıllarda içme suyu üretilmek üzere sıklıkla pek çok inorganik madde içeren deniz suyu kullanılmaya başlanmıştır. Bu sebeple inorganik maddelerin TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi üzerine etkisi önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Anyonlar çözeltinin iyonik gücünü değiştirdiklerinden katalitik aktivite ve degradasyon hızı üzerinde etki gösterirler. Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} gibi anyonların organik bileşiklerin oksidasyon oranları üzerine radikallerle yarışma veya TiO_2 katalizörünün yüzeyinde adsorplanarak aktif bölgelerin bloke edilmesi yoluyla geciktirme etkileri olduğu bilinmektedir [43]. Bu anyonlardan özellikle bikarbonat, bir hidroksil radikali avcısı olduğu için uygulamanın etkinliğini azaltır.

İnorganik katyonlar ise fotokatalitik degradasyon üzerinde farklı etkilere sebep olurlar. Bu etki çoğunlukla metalik iyonun doğasına bağlıdır ve konsantrasyonları ile fotokatalitik degradasyon oranları optimum değere yükseltilebilir. Metal iyonlarının degradasyon oranını yükseltmesinin başlıca iki sebebi vardır. Bunlardan ilki metal iyonlarının oksidasyon ya da redüksiyon reaksiyonlarıyla elektronları ya da boşlukları tutma yeteneğidir. Demir (Fe^{3+}) reaksiyon mekanizmasına bu şekilde etki ederek TiO_2 yüzeyinde daha fazla radikal oluşmasına olanak sağlar. İkincisi ise TiO_2 yüzeyinde meydana gelen homojenik Fenton tipi reaksiyonların $HO\cdot$ üretimine katkısı olmasıdır.

Metal iyonlarının degradasyon oranını düşürmesi ise genellikle yüksek konsantrasyonlarda gözlemlenmekle beraber farklı nedenlerle ortaya çıkar. Cu^{2+} katyonunun fotodegradasyon oranı üzerine olan etkisi hala tartışılmakta ve incelenmektedir. Yapılan araştırmalara göre $Cu(II)$ fenol degradasyonunu optimum bir konsantrasyon değerine kadar arttırmaktadır [44]. Bazı araştırmacılar ise tüm konsantrasyonlar için azaltıcı bir etki gösterdiğini savunmaktadırlar [45].

TiO₂' NİN UYGULAMA ALANLARI

5.1 Pigment Olarak Kullanımı

TiO₂, fotokatalitik aktivitesine dayalı uygulamalarının yanısıra parlaklığı, yüksek kırılma indisi, toksik olmaması ve ucuz olması gibi sebeplerle sıklıkla pigment olarak da kullanılmaktadır. TiO₂ bilinen en beyaz pigmenttir. TiO₂ boya endüstrisinde (toplam üretimin %60'ı), plastik (%19), kağıt (%17) endüstrileri başta olmak üzere birçok alanda kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık (tablet kaplama, diş macunu), kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde kullanılır. Boya sektöründe rutil halindeki TiO₂ pigmenti, anataz halindeki pigmente göre daha yüksek bir kapaticılık ve beyazlatma gücü, dış şartlara karşı daha fazla dayanıklı olması gibi özellikleri sayesinde daha çok tercih edilir hale gelmiştir. Bu sebeple anataz haldeki pigment genellikle iç cephe uygulamalarında tercih edilmektedir. Plastik sektöründe ise, % 20 gibi bir payla, öncelikle PVC kapı – pencere, plastik boru, ve dış cephe kaplamaları olmak üzere çok geniş kullanım alanları vardır. TiO₂ pigmentinin avantajlarından biri de uygulandığı yüzeyleri UV ışık altında renklerini kaybetmeye karşı oldukça dirençli hale getirmesidir.

TiO₂ yüksek kırılma indisi, UV ışığı absorplaması ve UV ışık altında renk koruyucu olması gibi özellikleri sebebiyle neredeyse tüm güneş kremlerinde kullanılmaktadır. Bu özellikler güneş kreminin deriyi UV ışıktan korumasına yardımcı olur. Kullanılan diğer UV ışın absorplayici kimyasalların aksine deride alerjiye yol açmaması nedeniyle çocuklar veya hassas ciltler için üretilen güneş kremlerinde güvenle kullanılmaktadır.

Ancak TiO₂'nin fotokatalitik reaksiyona girerek kanserojen özelliği olan radikalleri üretmemesi için silika veya alumina ile kaplanması gerekmektedir.

5.2 Fotokatalitik Uygulamalar

TiO₂ kullanılarak gerçekleştirilen heterojen fotokatalitik degradasyon işlemlerinin araştırmacılarca sıklıkla incelenmesine sebep olan birçok avantajı mevcuttur. Fotokatalizin sağladığı bu avantajlar:

- Çok çeşitli maddelere seçici redoks dönüşümleri, ayrışma veya çökeltme gibi işlemler uygulanabilir.
- İşlem ortam sıcaklığına yakın değerlerde gerçekleştirilebilir.
- Fotokataliz işleminde güneş enerjisi kullanılabilir.

Pek çok araştırma konusu TiO₂ kullanılan materyallerin uygulanabilir hale gelmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu da ticari açıdan da umut edici olmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıdaki gibidir:

- Kendini temizleyen ve buğulanmayı önleyici materyaller,
- Patojenik organizmaların (virüsler, bakteriler, ve kanser hücrelerinin) ışıkla yok edilmesi,
- Organik kirleticilerin uzaklaştırılması,
- İnorganik kirleticilerin uzaklaştırılması,
- Organik bileşiklerin seçimli sentezlerinin gerçekleştirilmesi.

Heterojen fotokatalitik reaksiyonlar uygulanacakları alana göre sulu çözeltilerde veya gaz fazında gerçekleştirilebilmektedir. Bu da spesifik uygulamalar için uygunluk göstermektedir.

5.2.1 Kendini Temizleyen ve Sterile Eden Yüzeyler

Yüzeylerden kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında uygulanan yöntemlerin en sık kullanılanı deterjan ya da bir başka yüzey aktif madde ile temizlemektir. Bu işlemde deterjan kullanımı, çevreye atık madde bırakılması, enerji sarf edilmesi ve işletim

maliyetlerinin fazla olması söz konusudur. Yani hem çevre, hem maliyet hem de uygulanabilirlik açısından dezavantajları vardır. Bu sebeple alternatif bir yöntem olarak TiO₂ ile hazırlanmış kendini temizleyen yüzey kaplamaları son yıllarda çok ilgi çekmeye başlamıştır. Floresans bir kaynaktan veya güneş ışığından gelen UV ışığın yardımıyla TiO₂ yüzeyi organik kirleticileri parçalayabilmektedir.

TiO₂, UV ışık etkisi altında iki önemli özellik gösterir. Birincisi yüksek oksidasyon gücü, ikincisi ise süperhidrofilik özellik göstermesidir. Yüksek oksidasyon gücü yüzeydeki patojenik organizmaların yok edilmesinde veya kötü kokuya sebep olan organik kirlerin okside edilmesinde kullanılmaktadır. Süperhidrofilik özellik göstermesi ise leke ve kirlerin su yardımıyla yüzeyden kolayca uzaklaştırılmasında etkilidir. TiO₂ yüzeylerinin temizleme etkisinin, yüzeyde su akışıyla arttığı gözlemlenmiştir [46]. Yüzeye düşen ışın miktarı adsorplanan kirin parçalanması için yeterli olmasa bile, yüzeyde bulunan su sayesinde yüzey, temizliğini korumaktadır. Özellikle dış yüzeyler bu şekilde yağmur suyuyla temizlenebilmektedir. Bu nedenle kendi kendini temizleyen TiO₂ yüzeylerinin bol güneş ışığı alan ve yağmurla temasta bulunabilen alanlarda kullanılması önerilmektedir. Bu da fotokatalitik degradasyonu, özellikle binaların dış temizliği için oldukça uygun bir yöntem haline getirmektedir. Ancak TiO₂ kaplama, direkt olarak organik boyanın üzerine uygulanmamalıdır. TiO₂'nin boyayı okside etmesini önlemek için boyayla TiO₂ kaplama arasına bir ara yüzey uygulanmalıdır.

TiO₂'nin yüzeylere kazandırdığı kendini temizleme özelliği özellikle Japonya'da uzun yıllardan beri araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Örneğin Japonya'daki pek çok binanın dış yüzeyine uygulanan TiO₂ sayesinde temizlik ve onarım masraflarında büyük düşüş sağlanmıştır. Ayrıca yol kenarlarındaki bariyerlerin araç egzozundan çıkan hidrokarbonlar ve uçucu organik bileşiklere rağmen temiz kalmalarını sağlamak için TiO₂ kaplamalar kullanılmaktadır. Bunun dışında son yıllarda geliştirilen el bilgisayarları, dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları gibi dokunmatik ekranlı elektronik cihazlardaki parmak izi lekesi sorununa da TiO₂ ile çözüm getirilmiştir.

TiO₂ fotokatalizörü yüzeyindeki bakterileri yok ederek kendini sterile eden yüzeylerin üretilmesinde de kullanılmaktadır [4]. Bunun gibi malzemeleri, özellikle hastane

duvarları gibi yüzeylerde ve havada uçan bakteri, mantar ve virüslerin kontrolünün önemli olduğu yerlerde kullanmak elverişlidir.

Yapay kaynaklar veya güneşten gelen yakın UV ışığıyla etkili bir dezenfeksiyon sağlanmak isteniyorsa TiO_2 kaplama kalın olmalıdır. Bu filmler genellikle 1 μm 'den büyük kalınlıkta uygulanırlar [47]. Çünkü daha ince filmlerin bu bölgedeki (320-380 nm arası) absorpsanları düşüktür.

TiO_2 'nin sulu çözeltisi cam, plastik, metal tabakalar, çimento, fayans, otomobil gövdesi, çatı malzemeleri gibi yüzeylerde kendini temizleme aracı olarak kullanılmaktadır. Bu yüzeyler hidrofilik ve antibakteriyal özellik kazanırken kendi karakteristik özelliklerini de yitirmemektedir.

Fotokataliz mekanizması ile kendini temizleyen ve sterile eden yüzeylerin avantajlarından biri de hiçbir elektrik gücü, ışık gücü veya kimyasal bileşene ihtiyaç duymadan sadece ışık ve oksijene ihtiyaç duymasıdır. Bu sebeple oldukça ekonomik bir yöntemdir. Ayrıca kimyasal anti-bakteriyel ajanların aksine TiO_2 yüzeyleri zehirli değildir ve çevre kirliliğine neden olmaz. Bu nedenle yakın gelecekte TiO_2 yüzeylerinin birçok tıbbi uygulamada kullanılması öngörülmektedir. Özellikle, hastane odaları, ameliyathaneler, tıbbi araçlar ve hastane çalışanlarının üniformaları kendini sterile eden TiO_2 malzemeleriyle kaplanarak etkili bir sterilizasyon sağlanması umulmaktadır.

TiO_2 ve fotokatalitik degradasyonun böylesi önemli bir role sahip olması, çevre dostu ve uygulanabilir yeni teknolojileri geliştirmekte uzmanlaşmış olan Japonya'da ilgi görmüş ve TiO_2 kaplı seramik fayanslar ticari olarak yıllar önce üretilip satılmaya başlanmıştır.

5.2.2 Su Arıtımı

5.2.2.1 Geleneksel Atıksu Arıtma Yöntemleri

Endüstriyel atıksuların bileşim ve özelliklerinin göstereceği değişiklikler nedeniyle arıtma ünitelerinin bileşimi, çeşidi ve boyutlarında birçok farklılık gözlenmektedir. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında üç metod uygulanır: fiziksel, biyolojik ve kimyasal metodlar.

Fiziksel yöntemler genellikle endüstriyel atıksulardan bitki lif ve parçaları, kıl, yün, paçavra gibi birim parçalar, katı inert maddeler ve kuru parçaların uzaklaştırılmasında kullanılır. Bu yöntemlerden biri olan flotasyon ise madeni ve hayvani yağların sudan uzaklaştırılmasının ilk adımını oluşturur.

Organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında kullanılan fiziksel yöntemlerden bazıları da adsorpsiyona dayalı yöntemlerdir. Bu yöntemler genellikle aktif karbon kullanımına dayanır. Aktif karbon organik maddeleri tutmada oldukça etkili olsa da tekrar kullanılmak üzere yenilenme işlemi oldukça pahalıdır ve genellikle farklı kirlenmelere sebebiyet verir. Ayrıca aktif karbonun seçiciliği olmadığından suda bulunan doğal organik maddelerin de çoğunu adsorplayarak ekosisteme zarar verebilmektedir.

Günümüzde atıksuların arıtılmasında en ucuz ve en çevreye zararsız olan yöntem, klasik biyolojik uygulamalardır. Bu arıtma türünde organik kirleticiler bakteri faaliyetlerinden yararlanılarak parçalanmaktadır. Ancak birçok atıksu sisteminde biyolojik yöntemlerle parçalanamayacak toksik organik kirleticiler bulunmaktadır. Biyolojik yöntemlerle sulardan uzaklaştırılmayan bu organik kirleticilerin bazıları; organik boyalar, fenol ve türevi maddeler, herbisit ve pestisitler ile halojenli veya halojensiz hidrokarbonlardır.

Suların arıtılmasında kullanılan kimyasal yöntemler ise genellikle nötralleştirme, kimyasal çöktürme ve kimyasal oksidasyon işlemlerini kapsar. Nötralleştirme işlemi atıksuya asit veya baz eklenerek onun nötrale edilmesine dayanır. Çöktürmede ise bazı kimyasal maddelerin ilavesiyle suda renk ve bulanıklık yapan, çökmesi uzun zaman alan kolloidal taneciklerin çökebilen büyük pıhtılar haline getirilmesi söz konusudur.

Kimyasal oksidasyona dayanan klorlama ve ozonlama gibi yöntemler ise sudaki tüm organik maddeleri mineralize etmede yetersizdir ve sadece yüksek konsantrasyonlardaki kirleticiler için ekonomik açıdan uygundur. Ayrıca klorlama işleminde ikinci bir kirliliğe yol açan trihalometanlar gibi kanserojen özelliğe sahip dezenfektan yan ürünler (DBP)'ler oluşur [48]. Ozonlama işleminde bu dezenfektan yan ürünler oluşmasa da kanserojen özelliğe sahip olan az miktarda bromat iyonları oluştuğu gözlenir. Bunun yanısıra ozonlama, maliyeti oldukça yüksek bir yöntemdir.

5.2.2.2 Fotokataliz ile Suların Arıtılması

TiO₂ fotokatalizi ile suların arıtılması sadece TiO₂ (suspansiyon veya film olarak kaplanmış) ve floresans lambalar veya güneş ışığından elde edilen UV ışığının kullanımını gerektirdiğinden Fenton Reaksiyonu, UV-ozon veya UV-hidrojen peroksit kullanımı gibi ileri oksidasyon tekniklerinden çok daha ucuza mal olmaktadır. Bunun yanında, fotokatalitik parçalanma sırasında zehirli ara ürünlerin oluşmaması, bu tekniği içme suyu dâhil su arıtımı için cazip hale getirmektedir [49].

TiO₂ ile su arıtımı uygulamalarının bir başkası da oldukça önemli olan su dezenfeksiyonudur [50]. Özellikle gelişmekte olan ülkeler için, solar fotokatalitik dezenfeksiyon, toplum sağlığını iyileştirmede yardımcı dokunabilecek, içme suyu arıtımında umut vaat eden bir uygulama olarak görülmektedir. Bu ülkelerde su kaynakları sınırlı olduğundan kirli suyun tarım ve endüstriyel amaçlarla kullanılması için geri dönüşümü gerekmektedir. Güneş enerjisi en bol bulunan enerji kaynağı olduğundan, suyun fotokatalitik yöntemlerle zehirsizleştirilmesi ve arıtılması için kaynak olarak kullanılması mümkündür.

Sudaki mikropların ve diğer zararlı organizmaların yok edilmesinin yanısıra çeşitli aktif oksijen türleri, örneğin hidroksil radikali, süperoksit ve hidrojen peroksit, dezenfeksiyon işlemine katılarak mikropların kendini yenileme özellikleri de önlenmektedir. Bu açıdan da oldukça etkin bir yöntem olduğu görülmektedir.

Fotokatalizör olarak anataz formundaki TiO₂'nin kullanıldığı fotodegradasyon işlemlerinin pek çok avantajı vardır:

- Normal sıcaklık ve basınç altında organik ve inorganik atık maddelerinin çok halkalı ara ürünlerin üretimi olmaksızın seçimsiz olarak yıkımı birkaç saat içinde gerçekleşebilir.
- ppb oranındaki kirleticilerin okside edilebilmesi mümkündür.
- Tek oksitleyici olarak oksijen kullanılır.
- Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının eş zamanlı olarak meydana gelir.

- Fotokatalizin, lineer alkanlar veya onların basit türevleri gibi inaktif substratlar için etkin olduğu bilinmektedir [51]. Bu da dökülmüş yağların temizlenmesinde, yüzey aktif maddelerin ve boyaların endüstriyel kirli sulardan ayrılmasında yeni görüşler oluşmasına olanak vermiştir [52].
- Bu yüksek aktivite gösteren katalizörler özel olarak düzenlenmiş reaktör sistemlerine uygun hale getirilebilirler.

5.2.2.3 Birleştirilmiş Yöntemler

TiO₂ fotokatalizi, içme sularının zehirsizleştirilmesinde ve endüstriyel atık sulardan kirliliğin temizlenmesinde tamamlayıcı bir yöntem olarak da kullanılabilir.

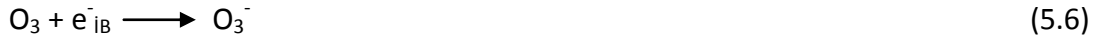
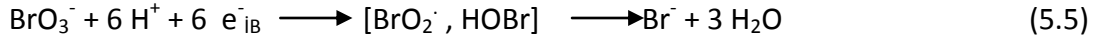
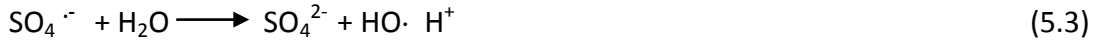
TiO₂/Biyolojik Yöntemler: Bu birleştirilmiş yöntemde, tek başına biyolojik yöntemlerle parçalanamayan organik kirleticiler öncelikle fotokatalitik yükseltgenme ile yapıları modifiye edilerek daha az zararlı ve kolayca degrade olabilen hale getirilirler. Bu işlemten sonra da suyun kirleticilerden tamamen temizlenmesi için biyolojik yöntem daha etkili bir şekilde uygulanabilir hale gelir. Bu tür işlemler operasyon maliyetini düşürürken sudaki bakteriyel büyümeyi de kontrol eder ve çözünmüş oksijen ihtiyacını azaltır.

Öte yandan TiO₂ kullanılan fotokatalitik reaksiyonlarla degrade edilemeyen tek organik madde olan siyanürik asit, iki tür bakteri tarafından parçalanabilmektedir [53]. Bu sebeple iki yöntemin birlikte kullanılması oldukça avantajlıdır.

TiO₂/İnorganik Oksitleyiciler: O₃, H₂O₂, BrO₃⁻, S₂O₈²⁻ ve ClO₄⁻ gibi inorganik yükseltgenler TiO₂ kullanılan fotokatalitik işlemlerin verimini arttırmaktadır. Bunun sebebi:

- Tekrar birleşmeyi önleyen hapsedilmiş elektron miktarındaki artış,
- Düşük oksijen konsantrasyonu nedeniyle ortaya çıkan istenmeyen durumların önlenmesi,
- Daha fazla hidroksil radikalinin veya bromat gibi güçlü oksitleyici radikallerin oluşumu kirliliklerin fotokatalitik degradasyonunun artışıdır.

Bu maddelerin oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleşir:



Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda, H_2O_2 güçlü bir hidroksil radikali $\text{HO}\cdot$ yakalayıcısı olur ve ışıkla oluşturulan boşluklarla reaksiyon verir:



TiO₂/Adsorpsiyona Dayalı İşlemler: Katalizör ve destek materyal arasındaki zararlı girişimlerin azaltılabilmesi için adsorpsiyon ve oksidatif yıkımın bir arada kullanılması avantajlı gözükmemektedir. Uygun bir adsorban madde, sudaki doğal bileşikleri etkilemeden sadece zehirli maddeleri seçici olarak adsorplayabilir ve organik maddeler okside edilerek yeniden kullanıma hazır hale getirebilir. Böyle bir tekniğin kullanımı oldukça basittir ve hazırlık aşaması gerektirmez. Kirletici maddelerin fotooksidasyonu için TiO₂ ve adsorban olarak da aktif karbon (AC) ve zeolitlerden oluşan karışım kullanıldığında, fotodegradasyonda artış gözlenmiştir.

5.2.3 Hava Arıtımı

Hava arıtımında yarıiletken fotokataliz yönteminin kullanımı gittikçe artan bir ilgi görmektedir. Çünkü böyle bir sistem aşağıdaki uygulamalarda kendine yer bulabilmektedir [32]:

- Endüstrinin gaz atıklarının temizlenmesi,
- Kapalı alanların havasının iyileştirilmesi,
- Air stripping yöntemi ile kirli toprakların ve yer altı sularının ıslahı.

Bu alanlardan özellikle kapalı alan havasının temizlenmesi, ticari olarak da kendine önemli bir yer edinmeye başlamıştır. İnsanlar ortam havasının kalitesinin sağlık üzerine etkilerinden haberdar olmaya başladıkça bu uygulamalara talep de artmıştır. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre akciğer kanserine bağlı ölümlerin %8'i, kalp ve akciğer hastalıklarına bağlı ölümlerin %5'i ve solunum yolları enfeksiyonuna bağlı ölümlerin %3'ü hava kirliliğine bağlı olarak gerçekleşmektedir [54]. Uzmanlar iç mekanlardaki hava kirliliğinin özellikle gelişmemiş ülkelerde çok daha büyük çapta soruna neden olabileceğini işaret etmektedir. İç mekan hava kirliliğinin yılda 5 yaşından küçük ortalama 900000 çocuğun akciğer iltihabına yakalanarak ölmesine sebep olduğu belirtilmektedir [55]. İç ortamlardaki hava kirliliğinin solunum yolları hastalıkları, göz irritasyonu, baş ağrısı, bulantı, astım, alerjik reaksiyonlar ve akciğer kanseri gibi ciddi sağlık problemlerine yol açtığını bilinmektedir. TiO_2 ile hava dezenfeksiyonu sağlayan cihazlar bu sebeple ülkemizde de giderek yaygınlaşarak kullanılmaya başlanmıştır.

Su arıtımında olduğu gibi, havanın TiO_2 kullanılarak arıtılması dezenfeksiyonu da kapsar. Günümüzde bakteri, virüs gibi hastalık yapıcı mikroorganizmaların TiO_2 kullanılarak havadan temizlenmesi için pek çok cihaz geliştirilmiştir. TiO_2 kullanarak hava temizleyen bu cihazlar özellikle hastaneler, klinikler, yaşlı bakım evleri, ofisler, oteller, kimyasal fabrikalar, okullar, umumi tuvaletler, restoranlar, spor salonları gibi hava temizliğinin önemli olduğu mekanlarda kullanılmaktadırlar.

Kentsel ve endüstriyel alanlardan insan aktiviteleri sonucunda atmosfere bırakılan maddeler hava kalitesinin düşmesi, küresel ısınma, iklim değişikliği ve ozon tabakasının incilmesi gibi birçok çevresel soruna neden olmaktadır. Uçucu organik bileşikler yani VOC'lar başlıca hava kirleticileridir ve havaya genellikle endüstriyel işlemler sonucu bırakılırlar. Hava temizlenmesinde kullanılan mevcut yöntemlerin kendilerine göre dezavantajları ve sınırlı uygulamaları vardır. Örneğin, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilen metod $38^{\circ}C$ üzerinde etkinliğini ciddi oranda kaybetmektedir. Ayrıca kullanılan karbonun uzaklaştırılması da başlı başına bir sorundur. Bu sebeplerle fotokatalitik degradasyona dayalı hava arıtımı gittikçe tercih edilen bir yöntem olmaya başlamıştır. Yapılan çalışmalarda TiO_2 ve ışık kullanılarak VOC'lar dışında azot oksitler ve kükürt oksitlerin de tamamen degrade oldukları görülmüştür [56]. Fotokatalitik

oksidasyon yönteminin günümüzde kullanılan yakma, karbon üzerine adsorpsiyon ya da biyofiltrasyon gibi yöntemlere kıyasla çok daha ekonomik olduğu da bilinmektedir.

Ortama kötü koku veren aldehit, keton, ve alkol gibi organik maddeler de heterojen fotokataliz yöntemi ile degrade edilebilmektedir. Ortamdaki sigara ya da yiyecek kokusunun giderilmesinde ve araba, ayakkabı gibi ortamlardan kötü kokunun uzaklaştırılmasında fotokatalize dayalı uygulamalar kullanılmakta ve geliştirilmeye devam etmektedir.

Hava arıtımında bu kadar yetkin olmasına rağmen TiO_2 'nin bu özelliğinin uygulamalarda yeterince kullanılmamasının bazı sebepleri vardır. Örneğin, bazı organik maddelerin tam anlamıyla fotodegradasyonu gerçekleşmemektedir. Ayrıca bu metodun başlangıçtaki organik substrattan daha zararlı bazı kararlı ara ürünlerin oluşmasına sebep olduğu da bilinmektedir. Bunun yanında, bazı organik substratların yıkımı sırasında TiO_2 'nin deaktivasyonuna sebep olacak yan ürünler oluşabilmektedir. Bütün bu dezavantajlar, yeterli araştırma yapılarak yeni uygulamalar geliştirilmesi ile giderilebilirse TiO_2 , hava arıtımında kullanılan diğer madde ve yöntemlerden çok daha etkili bir madde olacaktır.

5.2.4 Buğulanma Önleyici Yüzeyler

Havadaki nemin cam ya da ayna gibi soğuk bir yüzeye çarpmasıyla çok sayıda küçük damla oluşturması olayı buğulanmadır. Oluşan bu damlalar ışığı saçma, yansıtma ve kırma gibi özellikler gösterdiklerinden buğulanan yüzeylerdeki görüş, önemli biçimde azalmaktadır. TiO_2 filmi ile kaplanmış yüzeyler ise ışıkla muamele edildiklerinde fotokatalizör yüzeyi ile su damlalarının temas açıları giderek azalır. Bir müddet sonra da yüzey süperhidrofilik hale gelir. Bu sebeple de su, damlalar halinde bulunmak yerine tüm yüzeye yayılır. Su damlacıkları yüzeyden kolayca kayarak uzaklaştıklarından yüzey kısa sürede kuru hale geçer. Normal cam buhar ile buğulanırken süper hidrofilik cam saydam halde kalmaya devam eder. Bu uygulama özellikle otomobillerin yan ve arka aynalarında buğulanmayı önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Süperhidrofilik hal, UV ışık kesildikten sonra birkaç saat kadar korunabilmektedir. Bu teknoloji günümüzde kullanılan birçok alet ve makine için kullanım alanı

oluşturacağından, süperhidrofil durumlarının uzatılması ve süperhidrofilik değişme oranının artırılması gibi araştırmalar sürdürülmektedir.

5.2.5 Seçici Organik Sentezler

Heterojen fotokataliz seçici organik sentezlerde sıkça başvurulan bir yöntem değildir. Ancak günümüzde, geleneksel oksidasyon metodlarının yerini daha temiz yöntemler almaya başladığından bu yöntem için talep de artmaya başlamıştır. TiO_2 varlığında gerçekleşen organik fotosentetik reaksiyonlar; oksidasyon ve oksidatif bağlanma, indirgenme, izomerizasyon, substitüsyon, polimerizasyon reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar yükseltgeyici olarak inert çözücüler içinde yapılabilmektedir [57].

5.2.6 Fotoaktif Materyaller

TiO_2 içeren inşa malzemelerinin hava temizleme, antibakteriyel ve kendini temizleme gibi özellikleri içermesi bu tarz materyallere olan ilginin artmış olmasını açıklamaktadır. Bu materyallerin yaygın olarak kullanılması sağlanırsa belirli kirleticilerin dengelenmesinde önemli bir faktör haline gelmeleri söz konusu olacaktır. Günümüzde fotokatalizör eklenmiş çimentoların birçok uygulama alanı vardır. Çimento dışında tuğla gibi inşa malzemelerine de TiO_2 katılarak özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür.

KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER

6.1 Giriş

Genellikle bir ayırma tekniği olarak kullanılmasına rağmen kromatografi kimyasal analizin pek çok aşamasında uygulanabilmektedir. Bunlardan bazıları, kantitatif analiz ve preparatif işlemlerdir. Kromatografi muhtemelen modern analitik kimyadaki en güçlü ve çok yönlü ayırma tekniğidir. Bu yöntem tek bir adımda bir yandan karışımı içerdiği bileşenlerine ayırırken bir yandan da bu bileşenlerin her birinin kantitatif analizini yapabilmektedir. Örnekler katı, sıvı, gaz fazlarında olabilir ve basit bir karışımdan çok bileşenli bir karışıma kadar her türlü karmaşıklıkta örneğin analizi kolaylıkla yapılabilir. Ayrıca kromatografi, pahalı ve karmaşık bir cihazla yapılan analizleri de basit ve ucuz bir tabaka üzerindeki işlemleri de kapsar [58].

Kromatografik yöntemlerde bir hareketli bir de sabit faz bulunur. Karışımdaki bileşenler; sıvı, gaz veya süperkritik akışkan haldeki hareketli fazın akışı ile sabit faz boyunca taşınırlar. Sabit faz ile etkileşime giren maddeler sistemde daha uzun kalırken, hareketli faz ile etkileşime giren maddeler sistemde daha kısa süre kalır. Böylece bileşenler, sabit ve hareketli faza olan ilgilerine göre sistemi farklı zamanlarda terk ederler ve birbirlerinden ayrılmış olurlar.

Kromatografik yöntemler hareketli fazın cinsine göre Çizelge 6.1'deki gibi sınıflandırılabilir:

Çizelge 6. 1 Kromatografik yöntemlerin hareketli fazın cinsine göre ayrılması

Hareketli Faz	Yöntem Adı	Sabit Faz	Etkileşim Türü
SIVI Sıvı Kromatografisi (LC)	Sıvı-Sıvı (Dağılma)	Katı Üzerine Adsorplanmış Sıvı	İki Sıvıda Dağılma
	Sıvı-Katı (Adsorpsiyon)	Katı	Adsorpsiyon
	İyon Değişirme	İyon Değişirici Reçine	İyon Değişirme
GAZ Gaz Kromatografisi (GC)	Gaz-Sıvı	Katı Üzerine Adsorplanmış Sıvı	Gaz ve Sıvıda Dağılma
	Gaz-Katı	Katı	Adsorpsiyon

6.2 Gaz Kromatografisi

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi yöntemi kullanılır. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin farklı katı yüzeylerdeki adsorpsiyon ilgilerine göre gerçekleşir. Numunede bulunan bileşenler spektrumda ayrı birer pik olarak görülür.

Kullanılan cihazlarda, kolondan önce örnek maddesinin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme veya katı örneklerin gaz halindeki ürünlere dönüştürülmesi için bir piroliz bölmesi vardır. Kolon, sıcaklığı ayarlanabilen veya programlanabilen bir fırına yerleştirilir. Sıvı örnekler, bir enjektör yardımıyla cihazın giriş kısmına verilir. Kolon çıkışına yerleştirilen uygun bir dedektörle izlenen sinyal, gerektiğinde uygun bir dedektörle integre edilir.

Örneklerin gaz kromatografisinde incelenebilecek uçucu türevlerine dönüştürülmeleri işlemine türevlendirme denir. Bütün türevlendime teknikleri, yalnızca bileşiklerin uçuculuğunu değiştirir. Son zamanlarda GC için, kolon üzeri türevlendirme tekniği de uygulanmaya başlamıştır.

Hareketli faz olarak helyum, azot veya argon gibi inert bir gaz kullanılır ve bu gaza taşıyıcı gaz adı verilir. Kolon içinde kullanılan sabit faz; silika, alumina veya karbon gibi bir katı ise yöntem, gaz-katı kromatografisi adını alır. Eğer sabit faz inert katı bir dolgu maddesi üzerine tutturulmuş uçucu olmayan bir sıvı film ise yöntem gaz-sıvı kromatografisi adını alır. Bu şekilde kullanılan kolonlara dolgulu kolonlar denilir. Gaz kromatografisi yönteminde ayrıca kapiler kolonlar da kullanılabilir. Bu kolonlarda sıvı film doğrudan kapiler kolonun iç yüzeyine kaplanmıştır ve verimlilikleri, dolgulu kolonlara göre daha iyidir.

Bir bileşen kolondan ne kadar erken çıkarsa, o bileşene ait pik de o kadar keskin elde edilirken, kolondan geç çıkan bileşenlere ait pikler ise geniş ve yayvan olarak elde edilmektedir. Bu ise istenmeyen bir durumdur. Bu durumu önlemek için sıcaklık programlaması yöntemi uygulanır. Başlangıçta kolon sıcaklığı düşük tutulur ve zamanla doğrusal bir biçimde arttırılır.

6.3 Sıvı Kromatografisi

Bu yöntemde hem sabit faz, hem de hareketli faz birbiriyle karışmayan, polarlıkları farklı iki sıvıdır. Bileşenler, sabit ve hareketli faz arasındaki farklı dağılma eğilimlerine göre birbirlerinden ayrılırlar. Sabit faz, bir katı dolgu maddesi ise yöntem, sıvı-katı kromatografisi adını alır. Eğer sabit faz dolgu maddesi üzerinde yayılmış bir sıvı film ise yöntem sıvı-sıvı kromatografisi denir.

Sıvı kromatografi türlerinden adsorpsiyon kromatografisinde ayırma, bileşenlerin katı yüzeydeki farklı adsorpsiyon ilgilerinden ötürü gerçekleşir. Bu metotla ayırmaların çoğunda, analiz edilecek çözeltide bulunan bileşenler, sabit faz adını alan bir dolgu maddesi ile doldurulmuş kolondan geçirilir ve uygun bir çözücü ile kolonun bir ucundan öteki ucuna kadar sürüklenerek taşınır. Taşıma sırasında bileşenler sabit fazda adsorbe edilir. Ancak, her bileşenin adsorbe edilme hızı ve adsorbana olan ilgileri farklı olduğundan, bileşenler kolonda farklı tabakalarda kalırlar. Kolonun üstünden devamlı ilave edilen çözücü yardımıyla, en zayıf adsorbe edilen bileşen en önde olmak üzere bileşenler birbirlerinden ayrılarak farklı kaplara toplanırlar ve ayırma gerçekleşir.

Dağılma kromatografisinde, sabit fazın üzerinde, sabit faz tarafından kuvvetle adsorbe edilmiş olan film şeklinde ince bir sıvı tabakası vardır. Çözeltide bulunan ve ayrılması istenen bileşikler, bu iki tabaka arasında dağılırlar. Örneğin, çözeltide iki bileşen varsa, biri sabit fazda kalırken, diğeri hareketli fazda sürüklenir ve kolondan dışarı atılır.

Sıklıkla kullanılan bir diğeri sıvı kromatografi türü de ince tabaka kromatografisi (TLC)'dir. İnce tabaka kromatografisinde, sabit faz bir plaka üzerine yayılmış silika jel veya alumina tabakasıdır. Analiz çözeltisi bu tabakaya çok az miktarda emdirilir. Hareketli faz olarak uygun bir çözücü veya çözücü karışımları kullanılarak bileşenler plaka üzerindeki sabit fazda ayrı yerlerde toplanarak birbirinden ayrılmış olur. Kağıt kromatografisinde ayırma da aynı ince tabakada olduğu gibidir. Aynı şekilde eser miktardaki maddelerin ayrılmasında kullanılır.

İyon değıştirme kromatografisi, iyon değıştirme reçineleri tarafından iyonları ayırma ve tayin etme metodudur. Anyonları ayırmak için anyon değıştirme reçineleri, katyonları ayırmak için katyon değıştirme reçineleri kullanılır. İyon değıştirme kromatografisinde, kromatografik destek maddesi, hareketli fazda iyonik çözeltilerle yer değıştirme yeteneğine sahip iyonları içerir.

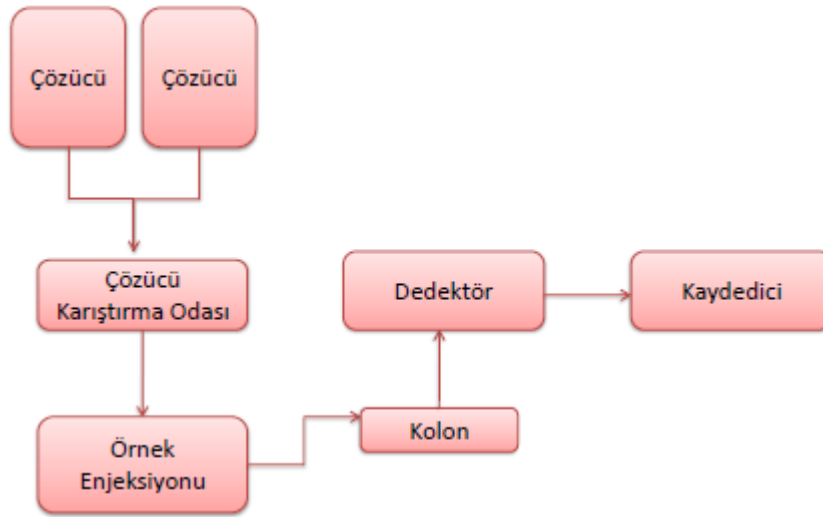
6.3.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Sıvı kromatografisi yönteminin özel bir uygulaması olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yönteminde, sabit faz olarak kullanılan parçacıkların boyutlarının önemli ölçüde küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği arttırılmış olur. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için de bir basınç uygulanması gerekir. Bu yüksek verimdeki kolonların ve oldukça yüksek basınçların kullanıldığı HPLC, günümüzde kimya, biyokimya, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp kimyası, bitki kimyası, tarım ve kimya mühendisliğini içeren alanlarda ayırma ve analiz için vazgeçilmez bir araç olarak kabul edilmektedir. Özellikle diğeri kromatografik tekniklere uygun olmayan bileşiklerin ayrılması ve analizi için uygundur. Çevre sıcaklığında termal olarak kararsız bileşikleri ve yüksek polarlıktaki bileşikleri herhangi bir türevlendirme olmaksızın ayırabilen ve analiz edebilen bir yöntem olması HPLC'yi sıklıkla tercih edilir hale getirmiştir. HPLC'nin sıvı kromatografisinin diğeri türlerinden üstünlükleri şunlardır:

- HPLC kolonu, pek çok kez kullanılabilir.
- Böyle kolonlarda gerçekleştirilen ayırma, eski yöntemlerle elde edilenden çok daha çeşitlidir.
- Bu teknik, kullanıcının becerisine daha az bağımlıdır ve tekrarlanabilirlik daha yüksektir.
- Kantitatif analiz amaçları için de rahatlıkla kullanılabilir.
- Analiz süresi çok kısadır.
- Duyarlık çok yüksektir, 10 mg lık bir örnek bile, floresans veya elektron yakalama dedektörleri kullanılarak tayin edilebilir.

Şekil 6.1’de görülen HPLC cihazı başlıca üç bölümden oluşur:

- Çözücü dağıtma bölümü
- Ayırma kolonu
- Dedektör ve kaydedici sistem



Şekil 6. 1 HPLC cihazının kısımları

Bir kromatografik sistemin performansı, kolonda gerçekleştirilen ayırma ile ilişkilidir. Bu nedenle iyi bir kolon dolgu maddesi seçilmesi çok önemlidir. Dolgu maddesi kararlı, kullanılan çözücülere karşı inert, geniş yüzey alanına sahip bir madde olmalı ve yüksek basınç ile yüksek akış hızlarından etkilenmemelidir.

HPLC'de örnek, kolon boyunca hareketli faz ile birlikte sürüklenerek dedektöre taşınır. Analizin amacına göre farklı dedektörler kullanılır. UV absorpsiyon dedektörü, kolondan ayrılarak dedektöre ulaşan bileşenlerin ultraviyole bölgede yaptığı absorbansın ölçümüne dayanır. Tek bir dalga boyunda çalışan dedektörler kullanılabildiği gibi bir monokromatör ile çeşitli dalgaboylarını seçerek çalışan dedektörler de vardır. Tek dalgaboyunda çalışan dedektörlerde ışık kaynağı olarak genellikle 254 nm'de ışımaya yapan Hg lambası kullanılır.

YAPI TAYİNİ YÖNTEMLERİ

7.1 Giriş

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir. Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile etkileşimi sonucu dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde meydana gelen değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur.

Spektroskopik yöntemler, Atomik Spektroskopi ve Moleküler Spektroskopi olmak üzere temelde iki gruba ayrılır. Atomik spektrum sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri içerir. Bu geçişler sırasında absorplanan veya yayılan ışımının enerjisi, atomun potansiyel enerjisindeki değişim ile orantılıdır ve,

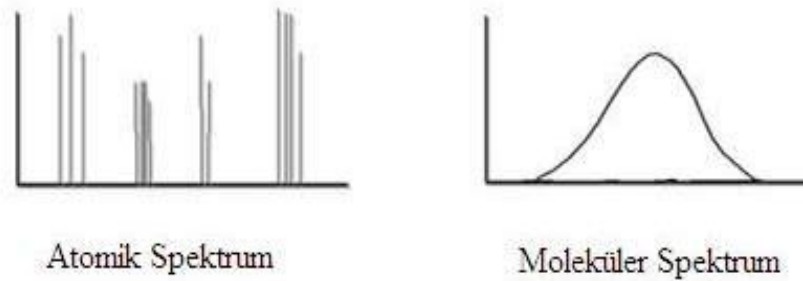
$$\Delta E = h\nu \quad (7.1)$$

eşitliği ile verilir. Bir atomun elektronlarının yüksek enerjili düzeylere uyarılmasında absorplanan veya uyarılmış bir atomun temel düzeye dönüşü sırasında yayılan ışımaya enerjileri, elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölge sınırları içindedir.

Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Bu geçişler sırasında bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{öteleme}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (7.2)$$

eşitliği ile gösterilir. Bu nedenle moleküllerin spektrumları atomik spektrumlara oranla daha karmaşıktır. Atomik spektrumlar çizgi şeklinde olurken, moleküler spektrumlar sürekli spektrumludur. Çünkü moleküler haldeki ışın absorpsiyonunda elektronik enerji düzeylerine ilaveten titreşim ve dönme enerji düzeyleri de bulunduğundan ışın absorplayarak uyarılmak için çok sayıda seçenek bulunmaktadır. Bu seçeneklerin her birinin ΔE enerji farkı birbirinden farklıdır. Dolayısıyla birbirine çok yakın sayıda absorpsiyon meydana gelir bunun sonucunda da moleküler absorpsiyon spektrumlarında birbirinden ayırt edilemeyecek kadar yakın ve çok sayıda absorpsiyon çizgisi bulunur. Bu spektrumlar da gözümüze Şekil 7.1'deki gibi devamlı spektrum şeklinde görünür.

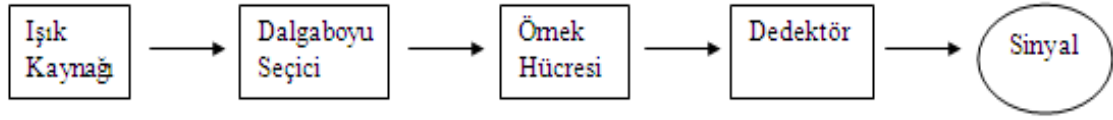


Şekil 7. 1 Atomik ve moleküler spektrumlar

7.2 UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

Katı, sıvı ve gaz halindeki geçirgen bir madde üzerine ışık düşürüldüğünde, seçimli olarak belli frekanslardaki ışınların şiddetinde bir azalma olur. Bu olaya absorpsiyon adı verilir. Burada maddeyi oluşturan atom veya moleküllere elektromanyetik enerji aktarımı olmuştur. Sonuçta bu tanecikler düşük enerjili halden (temel hal) daha yüksek enerjili hale (uyarılmış hal) geçerler. Uyarılmış taneciklerin ömrü çok kısa olup, 10^{-8} - 10^{-9} s kadardır, ve bu kısa süre içinde tekrar temel hale dönerler. Bu sırada uyarılmış tanecikler enerjilerini yitirmektedirler. Bu enerji kaybı ya soğurduğu enerjiyi bir ışın şeklinde yayınlamakla (emisyon), ya da diğer atom ve moleküllere çarparak onlara kinetik veya ısı enerjisi olarak aktarmakla olur, bu enerji kimi zaman bir kimyasal değişimde ve bir elektron koparmada da kullanılabilir. Böylelikle sürekli olarak tanecikler temel duruma dönerler ve ışıktan tekrar enerji soğururlar. Bunun sonucunda, sürekli olarak spektrum elde edilir.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için spektrofotometre adı verilen bir düzeneğe kullanılır ve başlıca ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı, dedektörden oluşur. Optik sinyal, dedektörde elektrik sinyaline çevrilir ve bir kaydedicide ölçülür.



Şekil 7. 2 Basit bir spektrofotometre düzeneği

Absorpsiyonun gerçekleşebilmesi için absorplamayı yapan maddenin uyarılmış hali ile temel hali arasındaki enerji farkının absorplanacak olan ışının enerjisine eşit ya da daha fazla olması gerekir. Bu şart her elementin kendi elektronik yapısıyla bağlantılı olarak kendine özgü dalga boylarında ışın absorpsiyonu yapabileceğini göstermektedir. Bu gerçek spektroskopide madde tanınmasının temelini oluşturmaktadır. Pratikte bunu gerçekleştirmek için elementlerin hangi dalga boyunda ne kadar ışın absorpladığını gösteren eğrilerden yararlanılır. Bu eğrilere “absorpsiyon spektrumları” denir.

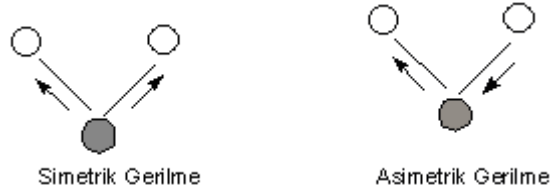
Çeşitli kromofor grupların (bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar) absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle UV ve görünür bölge spektroskopisi ile kalitatif analiz genellikle yapılmaz. Diğer taraftan bu yöntem kantitatif analiz için oldukça uygundur.

7.3 Kızıl Ötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi

Kızıl ötesi (IR) bölge elektromanyetik spektrumun 0,78 – 1000 μm dalga boyuna sahip bölgesini kapsar ve yakın IR, orta IR, uzak IR olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Yakın IR 0,78 – 2,5 μm , orta IR 2,5 – 50 μm ve uzak IR ise 50 – 1000 μm aralığındadır. Bu bölgelerden en çok orta IR bölgesinde çalışılmaktadır.

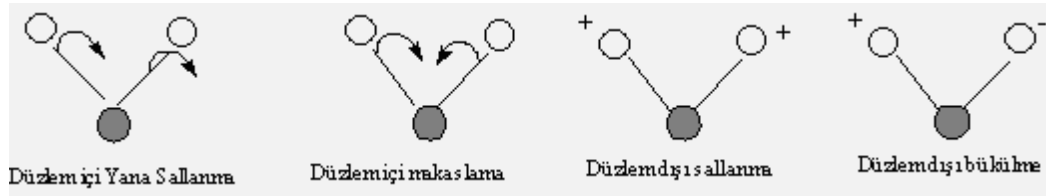
İnfrared ışınları UV, görünür bölge ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle, infrared ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır.

Titreşim hareketleri gerilme ve eğilme titreşimleri olarak ikiye ayrılır. Gerilme titreşimleri iki atom arasındaki bağların simetrik veya asimetrik gerilmesi sonucunda (bağ uzaması veya kısılması) ortaya çıkar.



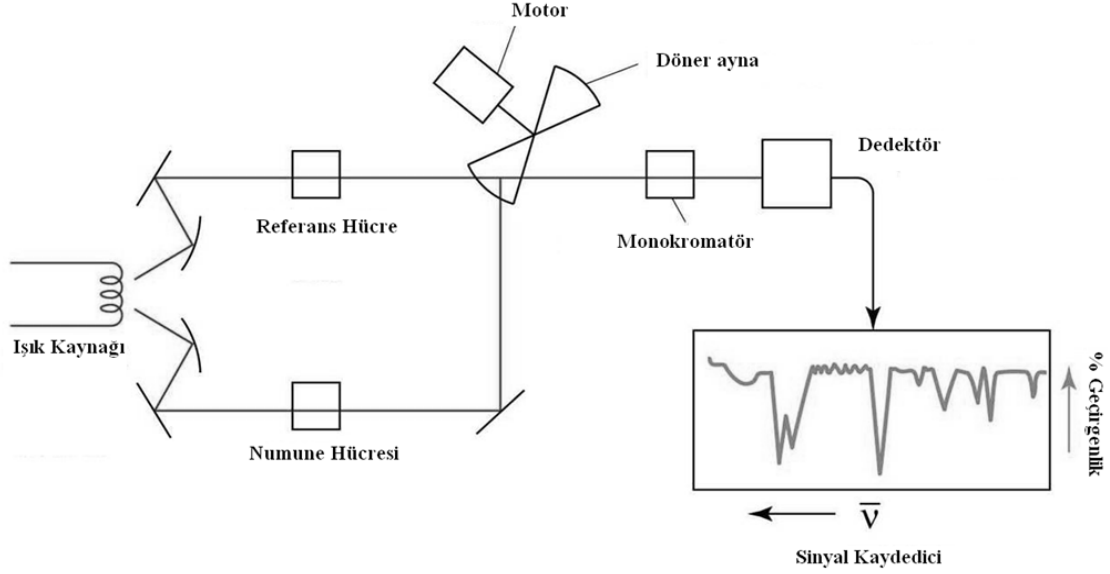
Şekil 7. 3 Gerilme titreşimleri

Eğilme titreşimlerini ise yana sallanma, makaslama, bükülme ve öne arkaya sallanma olarak 4'e ayırmak mümkündür.



Şekil 7. 4 Eğilme (bükülme) titreşimleri

İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Asimetrik bir molekülde, molekülün ağırlık merkezi etrafında dönmesiyle dipol momentinde bir değişiklik olur. Molekül üzerine gönderilen infrared ışınlarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman bir absorpsiyon söz konusu olabilir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.



Şekil 7. 5 İnfrared spektrofotometre şeması

Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu en belirgin özelliklerinden birisidir. Sadece bir molekülün optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, elementel analiz sonuçları ve kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. İnfrared spektrofotometresinin kromatografi cihazı çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Ancak bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemler de destekleyici olarak kullanılmalıdır.

IR spektrumunda $3600-1200 \text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge fonsiyonel grup bölgesi, $1200-600 \text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin

spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla da karşılaştırılabilir.

Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi, kataloglardaki spektrumlar ile uyuşmalıdır.

Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Bir molekülün yapısı eldeki diğer fiziksel özelliklerle birlikte IR spektrumu yorumlanarak açıklanamıyorsa o zaman o moleküle ait Raman spektrumu, nükleer manyetik rezonans spektrumu ve kütle spektrumu da incelenir ve bunların birlikte yorumu yapılarak sonuca daha kolay gidilir.

7.3.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometreleri (FTIR)

IR spektrofotometrelerinde detektörlerle oluşturulan sinyalin zayıf olması nedeniyle ayırma gücü ve duyarlılığı düşüktür. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla Fourier Transform Infrared spektrofotometreleri kullanılır. Bu cihazlar aynı anda çok sayıda ölçüm yaparak detektörde oluşan sinyalleri bir bilgisayar belleğinde biriktirip ortalamasını aldıktan sonra matematiksel Fourier dönüşümü sağlar. Bu spektrofotometrelerin ayırma gücü yüksek olup, çok hızlı ve daha doğru, duyarlı spektrumlar alınabilmektedir.

FTIR spektrofotometreleri daha çok orta IR bölgesinde kullanılırlar. Bu spektrofotometrelerin ayırma gücü yüksektir ($<0.1 \text{ cm}^{-1}$), bunlarla daha doğru ve tekrarlanabilir, duyarlı spektrumlar kaydedilir. Spektrum alma süresi birkaç saniye mertebesinde olup, çok hızlıdır.

7.4 X-Işınları Kırınımı (XRD)

XRD (X-Ray Diffraction), X-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir.

X-ışınları kırınımı günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırmalarında; fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme ve metalurji, jeoloji, madencilik, imento, seramik ve teknoloji alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. X-ışınları kırınım deseninden; bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir.

7.5 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü; yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucu meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskopunun kullanım alanını genişletmektedir.

7.6 BET (Brunauer, Emmet, Teller) Yöntemi

BET, gaz moleküllerinin katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonunu açıklamada ve materyallerin spesifik yüzey alanlarının ölçülmesinde kullanılan oldukça önemli bir analiz tekniğidir. Yüzey alanının ölçülebilmesi için belirli basınç altında adsorplanan gaz

molekülleri miktarı bulunur. Araştırmacılar Brunauer, Emmet ve Teller'ın baş harfleri ile isimlendirilmiş olan bu yöntem, oldukça ucuz, hızlı ve güvenilir olmasının yanında pek çok alanda kullanılmaya da elverişlidir.

BET yöntemi, çoklu tabaka moleküler adsorpsiyona dayanır. Bu sebeple tek tabaka adsorpsiyonu yöntemine göre gerçek adsorpsiyon olayını tanımlamak için daha uygundur ve doğruluğu daha fazladır. Yüzeyde adsorplanan gaz olarak genellikle azot gazı kullanılır.

Birçok farklı endüstride yüzey alanının belirlenmesinde BET yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca bilimsel araştırmalar için de oldukça önemli olan yüksek doğruluk ve güvenilirliğe sahip olması da BET'in sıklıkla kullanılmasının sebeplerindedir. Özellikle yeni sentezlerde yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi açısından büyük önem taşıyan bir yöntemdir.

7.7 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA) ortamdaki sıcaklık değişimine göre maddenin kütesinde meydana gelen değişimleri gösterir. Bir madde ile ortam arasındaki ısı alış veriş sırasında kütle değişiminin izobarik ya da izotermik olarak izlenmesine genel olarak termogravimetri adı verilir ve kısaca TG şeklinde gösterilir. TG eğrisi izobarik yoldan kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını verir. Bu eğrinin sıcaklığa göre türevi alınarak yapılan incelemeye diferansiyel termogravimetri adı verilir ve kısaca DTA şeklinde simgelenir.

7.8 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerdeki elektrokinetik potansiyeldir. Bir madde, sıvı içine yerleştirildiğinde etrafında çifte tabaka adı verilen bir yapı görülür. İlk tabaka, maddenin yüzeyine adsorbe edilmiş iyonlardan oluşur. İkinci tabaka, bu yüzey yüküne coulomb kuvvetleriyle bağlı olan iyonlardan oluşan bir bulut halindedir. Tanecik hareket ettiğinde bu tabaka da taneciğin bir parçası gibi hareket eder ve tanecik etrafında bir kayma düzlemi oluşur. Zeta potansiyeli bu kısma ait elektrik potansiyelidir [59].

Yüksek zeta potansiyeline sahip aynı yüklü tanecikler birbirini iterler. Yüksek bir zeta potansiyeli pozitif ya da negatif olarak yüksek olabilir. Yüksek zeta potansiyeli, yeterince küçük boyutlu ve düşük yoğunluğa sahip olan molekül ve tanecikler için kararlılığın bir göstergesidir.

Zeta potansiyelinin ölçülebilmesi için dispersiyona bir elektrik alan uygulanır. Tanecikler, zeta potansiyellerine bağlı olarak belli bir hızla zıt yönlü elektroda doğru ilerlerler. Bu hız ölçülerek zeta potansiyelinin büyüklüğü ölçülebilir [60].

KARBOKSİLLİ ASİTLER

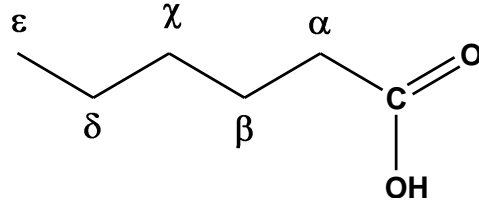
8.1 Giriş

Karboksilli asitler yapılarında C=O (karbonil) grubu ve aynı karbona bağlı bir OH (hidroksil) grubu içeren organik maddelerdir. Karbonil ve hidroksil grupları bir arada karboksil olarak adlandırılırlar ve (-COOH) şeklinde gösterilirler. Karboksil grubundaki karbon sp^2 hibritleşmesine sahiptir ve yapıda 120° lik bağ açısı görülür.

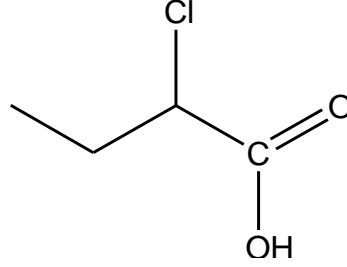
-COOH grubuna sadece alkil gruplarının bağlı olduğu karboksilli asitler alifatik asitler olarak adlandırılır. Karbon sayısı 12-24 arasında olan dallanmamış alifatik karboksilli asitlere yağ asitleri adı verilir. Yapıda bir ya da daha fazla aril grup varsa o asitlere aromatik asitler denir.

8.2 Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

Karboksilli asitlerin adlandırmasında sübstitüent pozisyonlarına Yunan alfabesinden harfler verilir (Şekil 8.1). Karbonil grubu karbonu 1 olmak üzere sırayla karbonlar numaralandırılarak da adlandırma yapılabilir. Buna göre şekil α -klorobütanoik asit veya 2-klorobütanoik asit olarak adlandırılabilir.

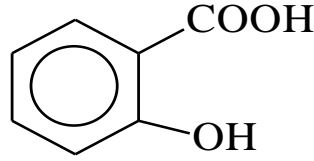


Şekil 8. 1 Alifatik bir karboksilli asitte karbonların adlandırılması



Şekil 8. 2 α -klorobütanoik asit veya 2-klorobütanoik asit

Aromatik asitler, benzoik asitler olarak adlandırılırlar. Buna göre salisilik asit ismiyle de bilinen aromatik karboksilli asit, *o*-hidroksibenzoik asit olarak da adlandırılabilir (Şekil 8.3).

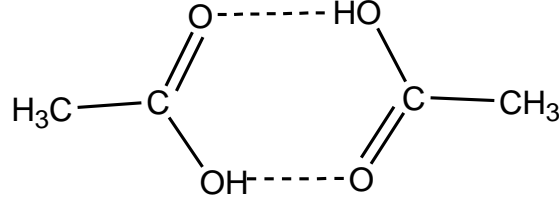


Şekil 8. 3 *o*-hidroksibenzoik asit (salisilik asit)

8.3 Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri

Birbirleriyle hidrojen bağları oluşturabilmeleri ve aralarındaki Van der Waals etkileşimleri sebebiyle alkollerin kaynama noktaları, eşit sayıda karbon atomu içeren benzer alkanlardan daha yüksektir. Karboksilli asitlerin kaynama noktaları ise alkollerden de yüksektir.

Eşit molekül ağırlığına sahip propan-1-ol ve etanoik asit (asetik asit) karşılaştırıldığında, propan-1-ol'ün kaynama noktasının $97,2^{\circ}\text{C}$; etanoik asidin kaynama noktasının ise 118°C olduğu görülür. Karboksilli asitlerin kaynama noktasının yüksek olmasının sebebi de hidrojen bağlarıdır. Aradaki fark iki karboksilli asit molekülünün hidrojen bağı ile bağlanarak dimerleri oluşturmasıdır.



Şekil 8. 4 Etanoik asit dimeri

Dimer oluşumu molekülün boyutunu iki katına çıkardığından dimerler ve komşu moleküller arasındaki Van der Waals kuvvetleri artar ve yüksek kaynama noktasına sebep olur [61].

8.4 Karboksilli Asitlerin Sudaki Çözünürlükleri

Karboksilli asitler su içinde dimerleşmezler. Bunun yerine su ve asit molekülleri arasında hidrojen bağları oluşur. Karbon sayısı dörde kadar olan karboksilli asitler su ile her oranda karışabilirlik özelliği gösterirler. Daha büyük karboksilli asitlerin çözünürlüğü ise boyut arttıkça azalır. Bunun sebebi moleküllerin hidrokarbon zincirlerinin su molekülleri arasına girmesi ve hidrojen bağlarını kırmasıdır. Bu durumda da kuvvetli hidrojen bağlarının yerini çok daha zayıf olan Van der Waals kuvvetleri alır ve çözünürlük azalır.

8.5 Karboksilli Asitlerin Asitlikleri

Karboksilli asitler, HCl veya H₂SO₄ ile kıyasla oldukça zayıf asitler olmalarına rağmen asidik özellik gösterirler ve pK_a değerleri yaklaşık 5 civarındadır. Karbonil grubuna komşu elektron çekici sübstitüent gruplar asitliği arttırırlar. Bazı karboksilli asitler ve pK_a değerleri Çizelge 8.1'de gösterilmiştir. Bu değerlere göre sübstitüent grupların asitliğe etkisi görülebilmektedir.

Çizelge 8. 1 Bazı karboksilli asitler ve pK_a değerleri [62]

Karboksilli Asit	Yapı	pK_a
Etanoik (Asetik) Asit	CH ₃ CO ₂ H	4,7
Propanoik Asit	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	4,9
Floroetanoik Asit	CH ₂ FCO ₂ H	2,6
Kloroetanoik Asit	CH ₂ ClCO ₂ H	2,9
Dikloroetanoik Asit	CHCl ₂ CO ₂ H	1,3
Nitroetanoik Asit	O ₂ NCH ₂ CO ₂ H	1,7

DENEYSEL ÇALIŞMA

9.1 Giriş

Bu çalışmada, organik kirletici olarak seçilen 4-nitrofenolün (4-NP) sulu TiO₂ suspansiyonlarında, UV ışık ve güneş ışığı etkisiyle degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Deneyler doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiş, deney sırasında pH ve sıcaklık ölçümleri yapılarak deney koşulları belirlenmiştir. Bütün deneyler aynı koşullarda yapılmıştır. Optimum fotokatalizör miktarı bütün denemelerde 0,2 g / 100 mL TiO₂ olarak alınmıştır. Organik kirleticilerin sularda eser miktarda bulunduğu göz önüne alınarak başlangıç konsantrasyonu 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ olacak şekilde suspansiyona ilave edilmiştir.

Deneysel kısmın ikinci aşamasında, heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan fotokatalizör olan ve Degussa firması tarafından üretilen, ticari adı P25 olan ve %73 anataz, %27 rutilden oluşan TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla yüzey aromatik bir karboksilli asit olan salisilik asit ile modifiye edilmiştir. Salisilik asidin değişik konsantrasyon değerleri kullanılarak 5 farklı yeni fotokatalizör hazırlanmış (%0,1, %0,2, %0,3, %0,4 ve %0,5) ve her bir katalizörün fotokatalitik aktivitesini belirlemek için degradasyon hız sabitleri deneysel olarak bulunmuştur. BET, TG, Zeta Sizer, SEM, XRD ve FTIR teknikleri kullanılarak, hazırlanan yeni fotokatalizörlerin yüzey morfolojisi incelenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Hem ticari P25 TiO₂, hem de yeni hazırlanan SA-TiO₂ fotokatalizörleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Denemeler sırasında kirletici olarak seçilen 4-NP'nin değişen

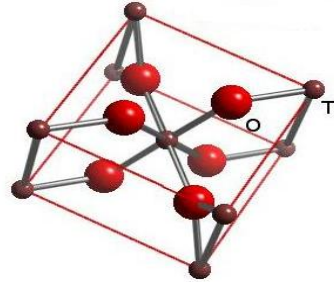
konsantrasyonları iki ayrı yöntem ile incelenmiştir. Bunlardan biri UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak yapılan denemeler diğeri ise HPLC kullanılarak yapılan denemelerdir. Ayrıca, HPLC yöntemi ile oluşan ara ürünlerin neler olduğu belirlenmeye çalışılmış ve konsantrasyon değişimleri ölçülmüştür.

9.2 Kullanılan Malzemeler

- TiO_2 ; fotokatalizör.
- 4-Nitrofenol; kirletici olarak seçilen madde.
- Salisilik asit; TiO_2 yüzeyi ile modifikasyonu gerçekleştirilmek istenen karboksilli asit.

9.2.1 Titanyum Dioksit (Degussa P25)

Bu çalışmada, fotokatalizör olarak ticari adı Degussa P25 TiO_2 olan titanyum dioksit kullanılmıştır. Kullanılan TiO_2 'nin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 9.1'de gösterilmiştir.



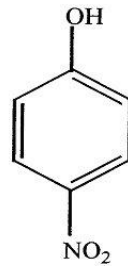
Şekil 9. 1 TiO_2 'nin yapısı

Çizelge 9. 1 Degussa P25 TiO₂'nin özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama noktası	1850°C
Yoğunluk (20°C)	3,8 g/cm ³
Çözünürlük (suda 20°C)	Yok
Zehirli bozunma ürünleri	Yok
Zehirli reaksiyonları	Yok
Termal bozunma	>10,000 mg/kg

9.2.2 4-Nitrofenol

Denemelerde kirletici madde olarak seçilen 4-NP, EPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından sınıflandırılan zehirli kirletici madde grupları başında yer alır ve sularda maksimum izin verilen konsantrasyonu 1-20 ppb'dir [63]. Özellikle pestisitlerin degradasyonu sonucunda oluşurlar. Nitrofenoller ilaç sanayiinde, pestisit ve organik esaslı boya üretiminde kullanılır. Sularda bulunan çok düşük miktarı bile önemli sağlık sorunlarına neden olur. Bu nedenle su ortamından uzaklaştırılmaları gereklidir.



Şekil 9. 2 4-Nitrofenol molekülü

9.2.3 Salisilik Asit

Günümüzde TiO₂'nin yüzey modifikasyonu amacıyla gerçekleştirilen denemelerin bir kısmında aromatik karboksilik asitler kullanılmaktadır [64]. Bunun sebebi, aromatik halkadaki elektron yoğunluğunun TiO₂ yüzeyine bağlanmayı kolaylaştırması ve degradasyona pozitif yönde etkilerinin olmasıdır. Bu çalışmada TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak amacı ile bir aromatik organik asit olan salisilik asitten yararlanılmıştır. Bu maddenin seçilmesinin sebebi yapısında karboksilli asit grubu ve ona komşu hidroksil grubu içermesidir. Bunun, hem yüzeye bağlanmayı kolaylaştıracağı, hem de kromofor grup etkisiyle absorpsiyonu görünür bölgeye çekebileceği düşünülmüştür. Ayrıca, karboksil gruplarında yer alan oksijen atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar ile Ti atomu arasında oluşan yük transfer kompleksinin fotokatalitik aktiviteyi de arttıracığı öngörülmüştür. Şekil 9.3'de salisilik asidin kimyasal yapısı ve Çizelge 9.2'de salisilik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri yer almaktadır.



Şekil 9. 3 Salisilik asit molekülü

Çizelge 9. 2 Salisilik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül formülü	C ₇ H ₆ O ₃
Mol kütlesi	138,12 g/mol
Şekil	Kristal
Renk	Beyaz
Yoğunluk (20°C)	1.44 g/cm ³
Erime noktası	159,0 °C
Kaynama noktası	211°C (20 mm-Hg basınçta)
Çözünürlük (suda 20°C)	0,2 g/100 ml
Zehirli bozunma ürünleri	Bozunma amaçlı ısıtılırsa fenol ve CO oluşabilir.
Zararlı polimerizasyon	Yok

Salisilik asit arıtılmak istenen su ortamına girdiğinde biyodegrade olur. Yani suda fazladan bir kirliliğe neden olmayan zehirsiz bir maddedir. Salisilik asit, özellikle ilaç ve kozmetik sanayiinde sıklıkla kullanılmaktadır.

9.3 Fotoreaktör

Denemelerde kullanılan fotoreaktör, özel olarak yaptırılmış süresiz tip bir fotoreaktördür. Şekil 9.4'de de görülebileceği gibi fotoreaktörün dış kısmı silindir şeklindedir ve sacdan yapılmıştır. Bu silindirin iç kısmına ışık kaynağı olarak, eşit aralıklarla 8 adet 8 watt'lık siyah ışık floresan lamba yerleştirilmiştir. Silindirin alt kısmında reaktörün ısınmasını engellemek amacıyla 4 adet küçük fan bulunmaktadır. Fotoreaktörün merkezinde reaktör kabının lambalardan gelen ışığı tam olarak alabilmesi için bir yükselti vardır. Tüm denemeler sırasında iç hacmi 1000 mL olan,

pyreks camdan yapılmış bir reaksiyon kabı kullanılmıştır. Reaksiyon kabı mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak, suspansiyondaki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır.



Şekil 9. 4 Fotoreaktör

Güneşte gerçekleştirilen denemelerde de aynı reaktör kabı kullanılmış fakat çalışmalar açık havada ve güneş ışınlarının en dik geldiği saatler olan öğle vakitlerinde gerçekleştirilmiştir. Denemeler sırasında fotokatalizörün topaklaşmasını önlemek amacıyla suspansiyon sürekli olarak karıştırılmıştır.

9.4 Deneyler

Denemeler sırasında organik kirletici olarak seçilmiş olan 4-nitrofenolün 10^{-2} M'lık stok çözeltisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri olarak stok çözeltiden 10^{-4} M'lık bir çözelti ve bu çözeltiden de $0,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 4×10^{-5} , 6×10^{-5} ve 8×10^{-5} M'lık çözeltiler hazırlanmıştır.

Reaksiyonlarda kullanılacak suspansiyon çözeltisinin hazırlanması için uygun miktarda fotokatalizör tartılmış ve bir behere konularak belirli miktarda saf su ilave edilmiştir. Kullanılan fotokatalizör miktarı, belirlenen optimum miktar olan 0,2 g / 100 mL'dir. Hazırlanan suspansiyon, homojenliğin sağlanması için 15 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu sürenin sonunda 4-NP'den ilave edilerek hazırlanan örnek aydınlatılmak üzere özel olarak yapılmış fotoreaktöre yerleştirilmiştir. Aydınlatılan

kirletici içeren suspansiyonun hacmi 500 mL'dir ve tüm denemeler kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılmış karanlık bir ortamda gerçekleştirilmiştir.

Fotoreaktör sisteminde aydınlatılan suspansiyondan, belirli zaman aralıkları ile örnekler alınmıştır. Alınan örnekler bekletilmeden 0,45 µm çapındaki Millipore filtre sisteminden (HAWG04751) süzülerek TiO₂ partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Alınan örneklerin absorpsanları Agilent 8453 UV-Visible spektrofotometrede okunmuş, daha sonra ise kalibrasyon grafikleri yardımıyla örneklerin konsantrasyonları hesaplanmıştır. Aynı örnekler, ara ürün analizinin de yapılabilmesi için Shimadzu LC-20AT sıvı kromatograf ve SPD-20A UV-Vis dedektörden oluşan HPLC cihazı ile analiz edilmiştir. 4-Nitrofenolün HPLC'deki analizi için kullanılan metodda hareketli faz, 40:60 oranında asetonitril-su karışımıdır. Ayrıca mobil fazda %1 oranında asetik asit de bulunmaktadır. Yapılan denemeler sonucu optimum akış hızı 1 mL.dakika⁻¹ olarak belirlenmiştir. HPLC ölçümlerinde UV dedektör kullanılmış, 254 ve 316 nm'lerde ölçüm alınmıştır.

Denemelere daha sonra yüzey modifikasyonu yapılarak devam edilmiştir. TiO₂ yüzeyinin fotokatalitik aktivitesini artırmak amacı ile yapısında karboksil ve hidroksil gruplarını bulunduran salisilik asit seçilmiştir. Salisilik asidin ağırlıkça 5 farklı konsantrasyonu (%0,1, %0,2, %0,3, %0,4 ve %0,5) kullanılarak 5 yeni fotokatalizör hazırlanmış ve bu fotokatalizörlerin fotokatalitik etkinlikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

9.5 Hata Hesaplamaları

Degradasyon reaksiyonları sonucu çizilen lnC-t grafikleri ile hesaplanan hız sabitleri için hata hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda aşağıdaki denklemlerden yararlanılmıştır:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (9.1)$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (9.2)$$

Eşitliklerde;

x_i : Zaman (t)

\bar{x} : Zamanın aritmetik ortalaması

$S_{y/x}$: Artık standart sapma

y_i : Deneysel lnC değerleri

\hat{y} : Modelden bulunan lnC değerleri

n : Deneysel sayı

Hız sabiti (k) değerleri için güven sınırları ($k \pm S_b$)'dir. Hata hesaplamalarına örnek verilecek olursa, 1×10^{-4} M 4-nitrofenolün TiO_2 ile degradasyon reaksiyonuna ait hata hesabı aşağıdaki gibidir:

t(dak)	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	y_i	$(x_i - \hat{y}_i)^2$
0	3600	-9,279	$1,489 \times 10^{-3}$
10	2500	-9,437	$4,885 \times 10^{-3}$
20	1600	-9,710	$0,190 \times 10^{-3}$
30	900	-9,876	$0,085 \times 10^{-3}$
40	400	-10,028	$2,149 \times 10^{-3}$
50	100	-10,251	$0,152 \times 10^{-3}$
60	0	-10,527	$5,646 \times 10^{-3}$
70	100	-10,853	$44,956 \times 10^{-3}$
80	400	-10,869	$1,480 \times 10^{-3}$
90	900	-11,061	$1,751 \times 10^{-3}$
100	1600	-11,106	$10,525 \times 10^{-3}$
110	2500	-11,385	$0,152 \times 10^{-3}$
120	3600	-11,480	$11,314 \times 10^{-3}$
$x_{ort} = 60$	$\Sigma = 18200$		$\Sigma = 0,085$

$= 134,907$

$S_{y/x} = 0,0243$

$$S_b = 0,180 \times 10^{-3}$$

olarak hesaplanır. Yani hata, $\pm 0,180$ olur.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

10.1 Giriş

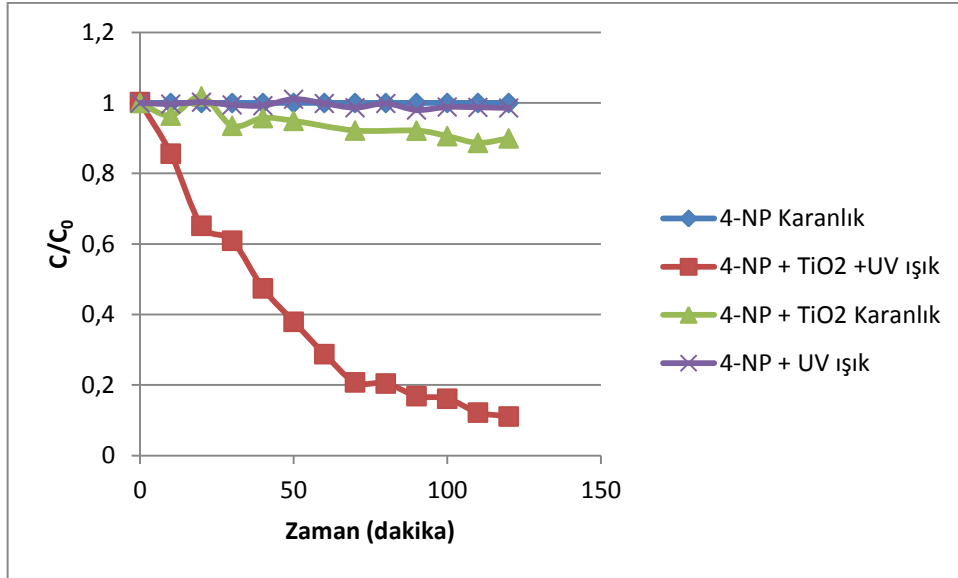
4-Nitrofenolün sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları Bölüm 9.3'te açıklanmış olan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Denemeler iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada 4-NP'nin P25 TiO₂ ile olan reaksiyonları incelenmiş ve degradasyon hız sabitleri bulunmuştur. Denemelerin ikinci aşamasında ise fotokatalizörün etkinliğini arttırmak amacıyla P25 TiO₂ yüzeyi salisilik asit ile modifiye edilerek yeni fotokatalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan fotokatalizörün degradasyon reaksiyonları aynı fotoreaktör sisteminde ve ayrıca güneş ışığı altında incelenmiş ve degradasyon hız sabitleri bulunmuştur. Tüm denemeler ortamın doğal pH'ında gerçekleştirilmiş, deneme süresince ortamın pH'ı Orion 290 pH metre ve kombine elektrod kullanılarak ölçülmüştür. Reaksiyon süresince pH'ın $4,1 \pm 0,3$ olduğu bulunmuştur. Tüm denemeler sırasında reaktör sıcaklığı ise $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ olarak sabit tutulmuştur.

Salisilik asit ile TiO₂ yüzeyinin modifiye edilmesi sonucunda hazırlanan yeni fotokatalizörler; FTIR, BET, TG, Zeta Sizer, SEM ve XRD teknikleri ile yapısal olarak karakterize edilmiştir.

10.2 4-NP Degradasyonuna UV Işık ve Fotokatalizör Etkisi

Heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde ortamda bulunan organik maddelerin degradasyonlarının gerçekleşebilmesi için sistemde ışık, bir yarıiletken ve

oksijenin bir arada bulunması gereklidir. UV ışığın 4-NP'nin degradasyonu üzerindeki etkisini görebilmek için dört farklı koşulda deneme yapılmıştır. İki deneme sadece 4-NP ile karanlık ve UV ışık olduğu durumda, diğer denemeler ise hem TiO₂ hem de UV ışık varlığında gerçekleştirilmiştir. Deneme sonuçları Şekil 10.1'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi degradasyon reaksiyonu, sadece UV ışık ve TiO₂ varlığında gerçekleşmektedir.

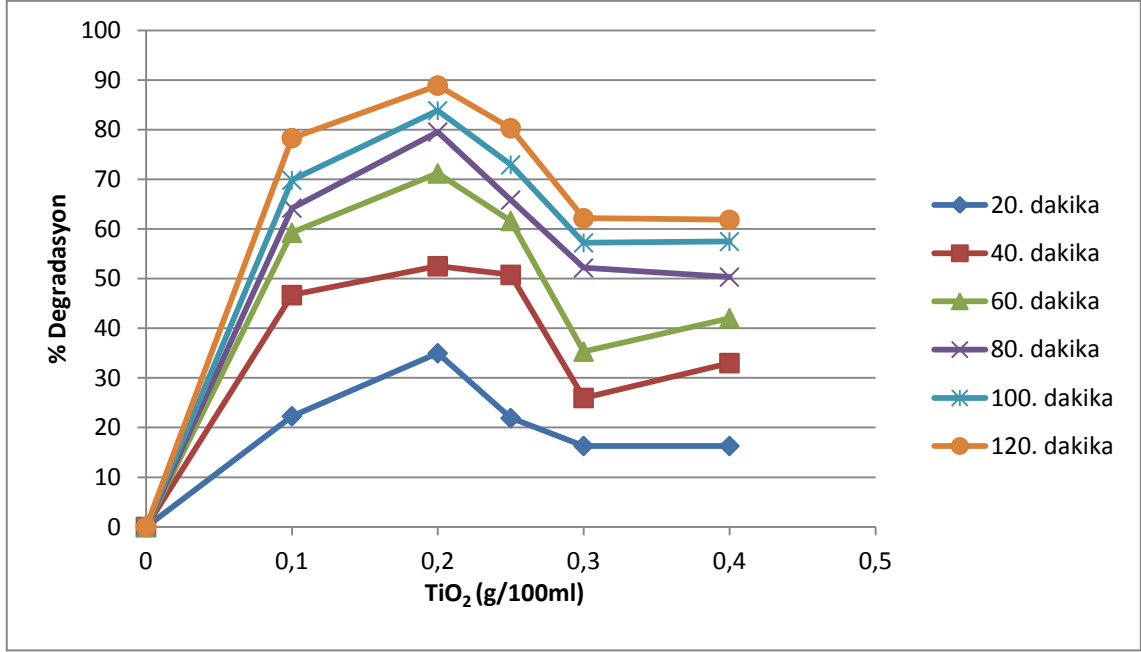


Şekil 10. 1 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna UV ışık ve TiO₂ etkisi

Şekil 10.1'de C/C₀ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. C₀, 4-NP'nin başlangıç konsantrasyonunu, C ise herhangi t anındaki konsantrasyon değerini göstermektedir. 4-NP karanlıkta hiçbir değişime uğramazken UV ışık etkisi ile %1,42'lik bir değişime uğramıştır. Ortama fotokatalizör olarak TiO₂ ilave edildiğinde karanlıkta 4-NP konsantrasyonunda %10,04'lük bir azalma görülmektedir. Ancak bunun sebebi degradasyon değil bir yüzey adsorpsiyonunun gerçekleşmesidir. UV ışık ve TiO₂'nin ortamda aynı anda bulunduğu durumda ise 4-NP büyük ölçüde degradasyona uğramıştır. 60 dakikalık deneme sonucunda ortamda bulunan 4-NP konsantrasyonunda %71,29'lük azalma saptanmıştır. 120 dk sonunda ise ortamdaki 4-NP'nin %88,9'u degradasyona uğramıştır.

10.3 4-NP Degradasyonuna Fotokatalizör Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

4-Nitrofenolün fotokatalitik degradasyonu için optimum fotokatalizör miktarını belirlemek amacıyla denemeler, ağırlıkça %0,1; %0,2; %0,25; %0,3 ve %0,4'lük TiO₂ kullanılarak tekrarlanmıştır. Her bir durum için degradasyon yüzdeleri hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Fotokatalizör miktarı ile degradasyon yüzdesi arasındaki değişim Şekil 10.2'de gösterilmiştir.



Şekil 10. 2 TiO₂ miktarının degradasyon yüzdesine etkisi

Şekil 10.2'den de görüldüğü gibi TiO₂ miktarı 0,2 g / 100 mL olduğunda degradasyon yüzdesi maksimum değerini almaktadır. Karşılaştırılan tüm zaman aralıklarında ağırlıkça %0,2'lik TiO₂ en yüksek degradasyonu gerçekleştirmiştir. Bu sebeple denemelerin tamamında fotokatalizör miktarı 0,2 g / 100 mL olarak alınmıştır.

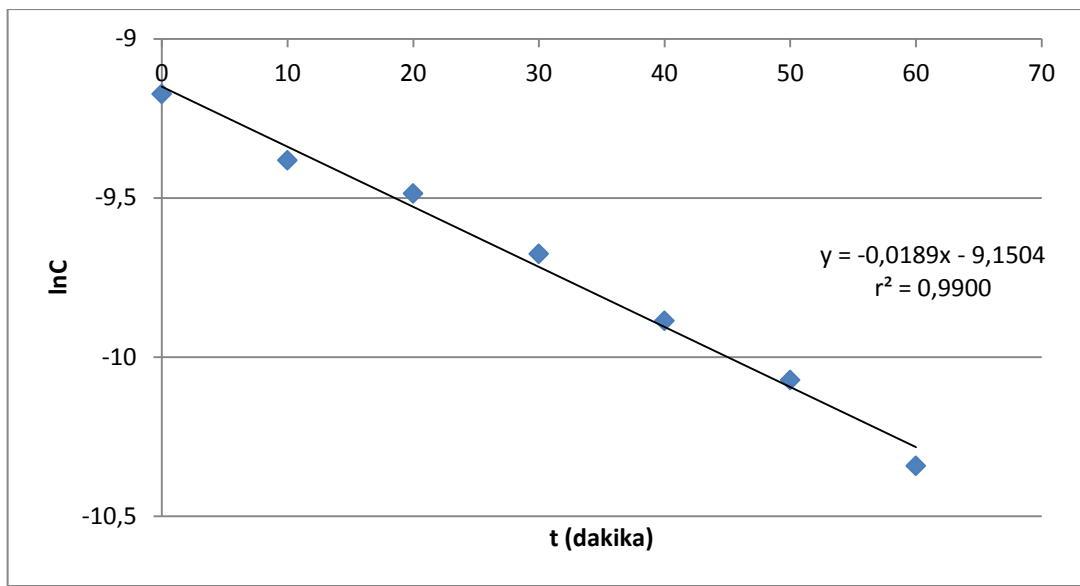
10.4 4-NP'nin Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği

4-NP'nin fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta ve 4-NP'nin doğal pH ortamında denemeler yapılmıştır. Optimum fotokatalizör konsantrasyonu, yapılan çalışmalardaki verilerden faydalanılarak 0,2 g / 100 mL olarak belirlenmiştir. Deneme sonuçları kantitatif olarak hem UV-Vis spektrofotometre ile hem de HPLC tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analizlerin sonuçlarına göre degradasyonlar, Şekil 10.3 ve Şekil 10.4'de gösterilmiştir. Şekilden de

görüldüğü gibi 4-NP'nin konsantrasyonunun logaritması olan $\ln C$ ile zaman arasında çizilen grafik düzgün bir doğrudur. Bu sonuç da 4-NP'nin fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun birinci mertebe reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Çizilen grafiğin hız eşitliği ;

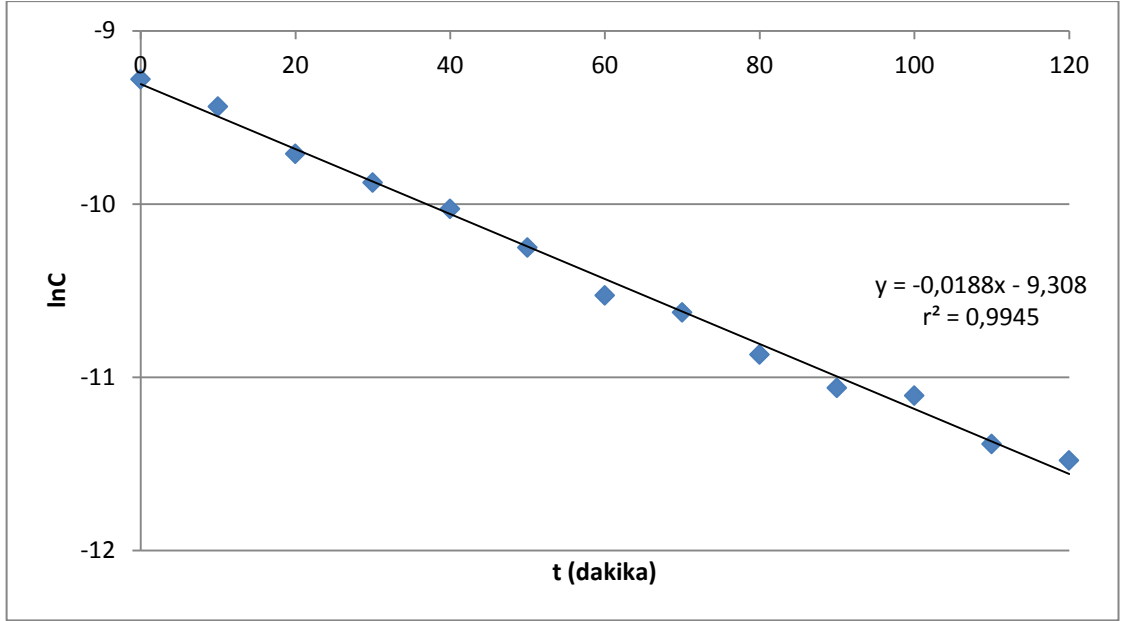
$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (10.1)$$

denklemini ile gösterilebilir. Bu eşitlikte t zamanı, C_0 fotokatalitik degradasyonu incelenen maddenin başlangıç konsantrasyonunu, C ise herhangi bir t zamanındaki madde konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 10. 3 4-NP'nin P25 TiO₂ ile fotokatalitik degradasyonu (UV-Vis spektrofotometre sonuçları)

Şekil 10.3'deki doğrunun denkleminde 4-NP'nin deneme koşullarındaki hız sabiti $18,9 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Regresyon katsayısı ise $r^2=0,9900$ 'dur.



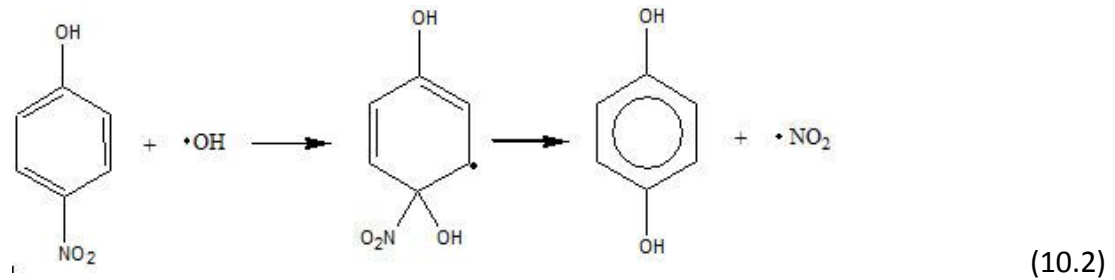
Şekil 10. 4 4-NP'nin P25 TiO₂ ile fotokatalitik degradasyonunu (HPLC sonuçları)

Şekil 10.4'deki sonuçlar HPLC analizleri ile elde edilmiş sonuçlardır. Bu grafiğin denkleminde de reaksiyona ait hız sabiti $18,8 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Doğruya ait regresyon katsayısı ise $r^2=0,9945$ 'dir.

Hem UV-Vis spektrofotometresi hem de HPLC ile elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi bulunan hız sabitleri ve doğruların regresyon katsayıları birbirine çok yakındır. HPLC tekniği kullanılarak bulunan hız denkleminde regresyon katsayısı 1'e daha yakın olduğundan ve daha düşük konsantrasyon aralıklarında ölçüm yapabilmeye olanak tanınması bakımından HPLC sonuçları daha güvenilirdir.

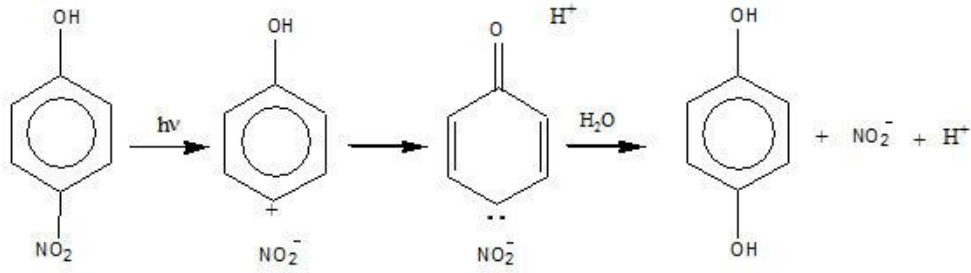
10.5 4-Nitrofenolün Fotokatalitik Degradasyonuna Ait Ara Ürün Analizi

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) kullanılarak incelenen degradasyon reaksiyonlarında başlıca ara ürünün hidrokinon (HQ) olduğu saptanmıştır. Buna göre, olası reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir:



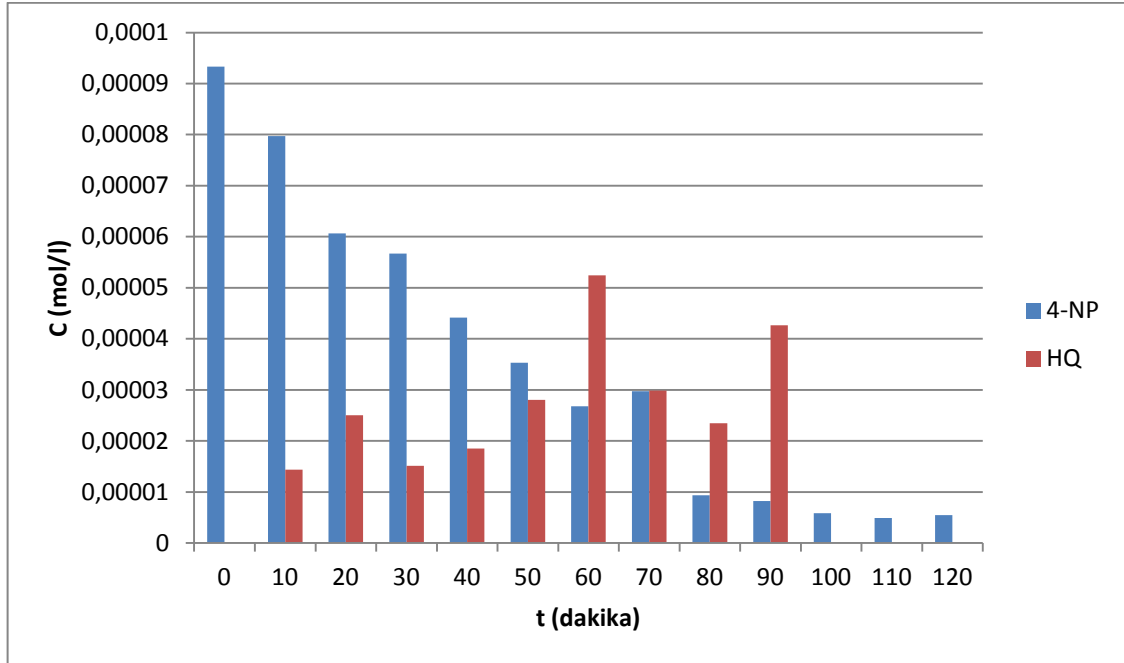
Nitroaromatik bileşiklerdeki nitro grubu, halkadan kolaylıkla ayrılabilen bir gruptur [63]. Böylece halkadaki hidroksil grubuna göre *para* pozisyonuna hidroksil radikalinin elektrofilik süstitüsyonunun gerçekleşmesi de mümkün olur.

Bunun dışında katkısı küçük olsa da 4-nitrofenolün fotohidrolizi ile hidrokinon oluşması da mümkündür.



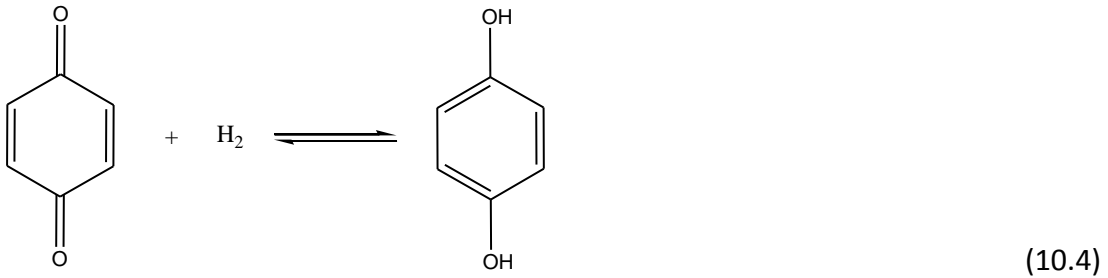
4-Nitrofenol tek başına UV ışık ile aydınlatıldığında, yaptığımız denemelerden de görüldüğü gibi yaklaşık %1,5 oranında degrade olabildiği için fotohidroliz sonucu hidrokinon oluşma olasılığının çok düşük olduğu söylenebilir.

Hidrokinon oldukça reaktif bir kimyasal olduğundan konsantrasyonunda net bir artış olmamakta, azalıp artan bir konsantrasyon göstermektedir. Reaksiyon boyunca zamana göre hidrokinon ve 4-NP konsantrasyonu değişimi Şekil 10.5'dedir.

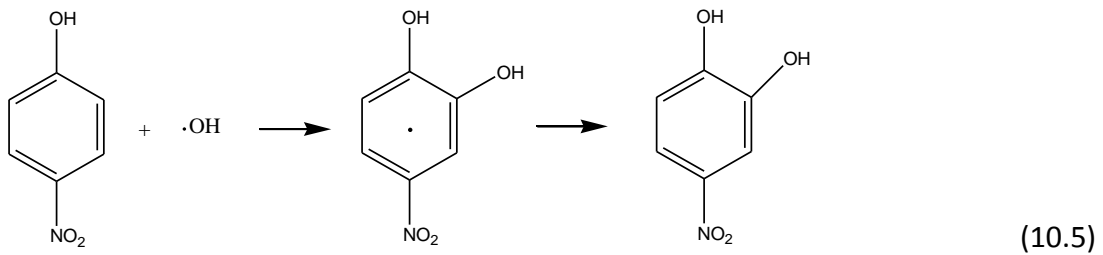


Şekil 10. 5 HQ ve 4-NP konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 10.5’de görüldüğü gibi, 60. dakikada HQ konsantrasyonu maksimuma ulaşmış, 4-NP ise doğrusal azalmasına devam etmiştir. 70. dakikada ise 4-NP konsantrasyonu beklenmeyen şekilde değişmiş ve artışa uğramıştır. Buna göre, 60. dakikada gözlenen yüksek miktardaki HQ’nun kısmen 4-NP’ye dönüşerek konsantrasyonunu olması gerekenden fazla gösterdiği yorumunu yapabilmek mümkündür. 90. dakikada yine yüksek bir HQ konsantrasyonu görülmesine rağmen, 100. dakikadan itibaren, ortamda HQ gözlenmemiştir. Buna göre oluşan HQ’nun degrade olduğu söylenebilir. Ayrıca hidrokinon ile kinon yapısı arasında aşağıdaki (10.4)’deki gibi bir denge reaksiyonu söz konusudur. Yani oluşan hidrokinonun bir kısmı dehidrojenasyona uğrayarak kinona dönüşür. Sonuçta 100. dakika sonunda ortamda hidrokinon gözlenmemiştir.

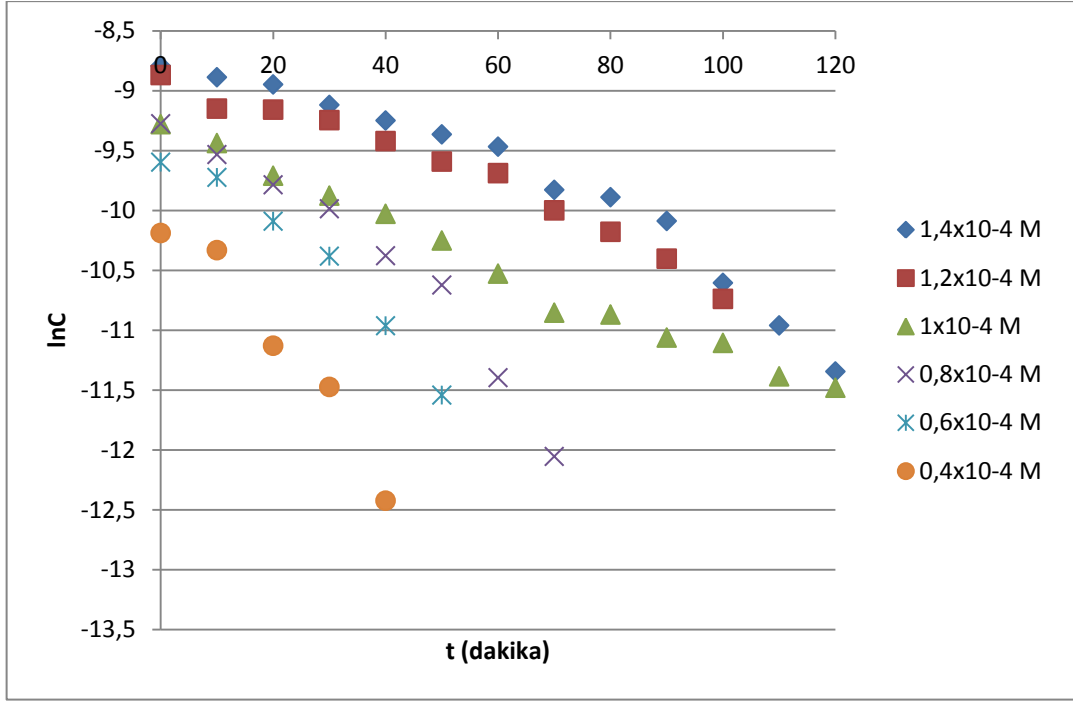


Hidrokinon dışında oluşması muhtemel olan bir başka ara ürün de 4-nitrokatekoldür [64]. Sübstitüent etkisi sebebiyle 4-nitrofenolde hidroksil radikallerinin bağlanması en muhtemel olan pozisyon -OH’a göre *orto-para*, -NO₂’ye göre *meta* pozisyonudur. Buna göre aşağıdaki reaksiyon yolunun da olası olduğu söylenebilir:



10.6 4-NP Başlangıç Konsantrasyonunun Degradasyon Üzerine Etkisi

4-Nitrofenolün TiO₂ ile reaksiyonuna ait lnC-t grafiğinden reaksiyonun 1. mertebe olduğu Bölüm 10.3’de belirlenmişti. Buna göre reaksiyonun hızı, reaktanlardan yalnızca birinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmelidir. 4-NP’nin farklı başlangıç konsantrasyonları için elde edilmiş degradasyon reaksiyonuna ait değerlerin grafiğe geçirilmiş halleri ise Şekil 10.6’da görülmektedir.



Şekil 10. 6 4-NP başlangıç konsantrasyonuna göre degradasyon reaksiyonları

Kirletici başlangıç konsantrasyonunun degradasyona etkisini daha iyi değerlendirebilmek amacıyla Şekil 10.6'de görülen grafiklerin hız sabitleri hesaplanmış ve regresyon katsayıları ile birlikte bir çizelge hazırlanmıştır. Hız sabitleri Çizelge 10.1'de verilmiştir. Çizelge hazırlanırken yararlanılan verilerden üst satırda yazılı olanlar HPLC ile, alt satırdaki italik yazılı olanlar ise UV-Vis spektrofotometresi sonuçları ile elde edilmiştir.

Çizelge 10. 1 Hız sabitinin 4-NP başlangıç konsantrasyonu ile değişmesi

4-NP Başlangıç Konsantrasyonu (Mol/L)	Hız Sabiti (dak ⁻¹)	R ²
1,4x10 ⁻⁴	11,7x10 ⁻³ ± 0,107	0,9899
	11,6x10 ⁻³ ± 0,042	0,9984
1,2x10 ⁻⁴	13,5x10 ⁻³ ± 0,144	0,9854
	13,7x10 ⁻³ ± 0,185	0,9784
1x10 ⁻⁴	18,8x10 ⁻³ ± 0,180	0,9945
	18,9x10 ⁻³ ± 0,173	0,9900
0,8x10 ⁻⁴	27,1x10 ⁻³ ± 0,349	0,9930
0,6x10 ⁻⁴	39,2x10 ⁻³ ± 0,762	0,9563
0,4x10 ⁻⁴	56,1x10 ⁻³ ± 1,161	0,9507

Çizelge 10.1 incelendiğinde, 4-NP'nin başlangıç konsantrasyonu azaldıkça reaksiyon hızının belirgin bir biçimde arttığı görülmektedir. Reaksiyon hız sabitinin başlangıç konsantrasyonu ile bu kadar değişmesi reaksiyonun gerçek mertebesinin 1. mertebe olmadığını gösterir. Reaksiyon hız sabitinin bu şekilde başlangıç konsantrasyonuna bağlı olması reaksiyonun gerçekte görünür birinci mertebe olduğunu göstermektedir. Ayrıca düşük konsantrasyon değerlerinde doğrusallıktan sapmalar görülmektedir. Bu nedenle 0,8x10⁻⁴M konsantrasyonunun altındaki değerler için yapılan ölçümlerde UV-Vis spektrofotometresi sonuçları yetersiz kalmaktadır ve bu konsantrasyon aralığı için söz konusu sonuçlar tabloya ilave edilmemiştir.

10.7 Modifiye Edilmiş TiO₂ ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon

Reaksiyonlarının İncelenmesi

TiO₂ ile gerçekleştirilen çalışmalarda, anataz formunun fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında en etkin katalizör olduğu görülmüştür [28]. TiO₂ sahip olduğu özellikler nedeni ile fotokatalitik işlemlerde en çok kullanılan yarıiletkenlerdir. TiO₂

yaklaşık 3,0 - 3,2 eV'luk bant boşluk enerjisine sahip bir fotokatalizör olarak fotokatalitik işlemleri sadece bu boşluğun enerjisine denk gelen dalgaboyuna sahip UV ışık ile gerçekleştirebilir. TiO_2 'nin sadece 390 nm'nin altında dalgaboyuna sahip olan ışık ile uyarılabilmesi, güneş ışığı ve görünür ışığın kullanımını engeller. Bu durum TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini azaltır [65].

Son yıllarda yarıiletken ve metallerin yüzey kimyası; parçacık boyutunun ve düzenlenmelerinin kontrolü, kimyasal reaktivitelerin ve katalitik aktivitelerinin artırılması bakımından oldukça dikkat çekmektedir [3]. TiO_2 'nin anataz formu yüzey modifikasyon işlemlerinde en çok ilgi gören fotokatalitik yarıiletken maddedir.

10.7.1 TiO_2 Yüzeyinin Modifikasyonu

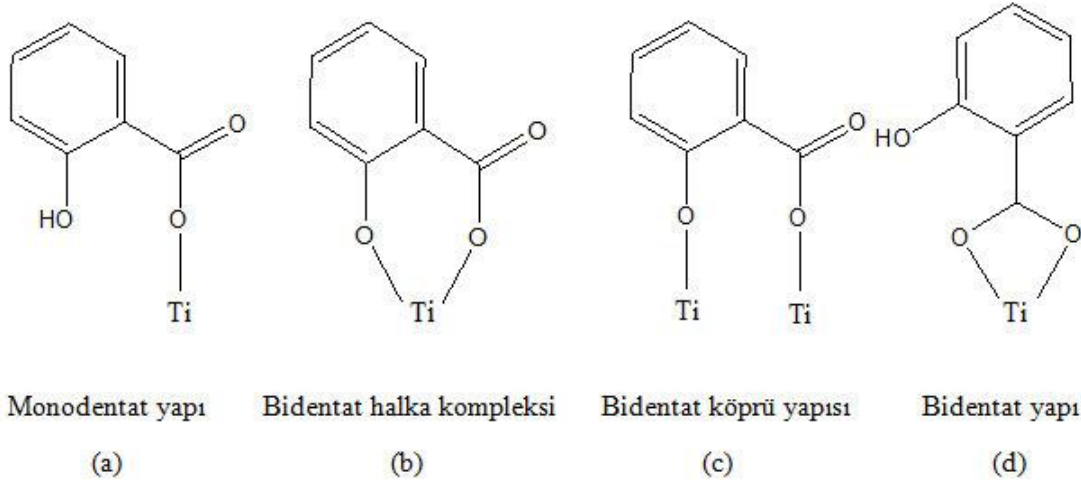
Sahip olduğu tüm avantajların yanında, TiO_2 'nin kullanımını sınırlandıran ve fotokatalitik aktivitesini azaltan başlıca üç sebep vardır [66]:

- Elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme oranı yüksektir,
- Geniş bant boşluk aralığı sadece UV ışık altında çalışılabilmesine olanak verir,
- Güneş ışığının kullanımı oldukça kısıtlıdır.

Anataz yüzeyinin modifiye edilmesi, buna benzer sorunları ortadan kaldırmaya ve fotokatalitik işlemlerin uygulanabilirliğini arttırmaya yönelik bir methodur.

Bu çalışmada, ticari olarak Degussa firması tarafından üretilen P25 TiO_2 'nin (%73 anataz, %27 rutil) fotokatalitik aktivitesini artırmak amacıyla, yüzey modifiye edici olarak, bir aromatik karboksilli asit olan salisilik asit kullanılmıştır.

Anataz yüzeyinin %40'ı koordinasyonunu tamamlamamış titanyum atomlarından oluşmaktadır. Bu katyonların iki adet boş orbitali vardır. Bu nedenle, elektron verici maddelerden iki adet ortaklanmamış elektron çifti alarak koordinasyonlarını tamamlarlar. Şekil 10.7'de salisilik asit ile yüzey modifikasyonu sonucunda Ti atomları ile oluşabileceği düşünülen kompleks yapılar gösterilmiştir [67]:



Şekil 10. 7 Salisilik asit–TiO₂ arasında oluşması mümkün yapılar

Salisilik asit ve TiO₂ arasında mümkün olan yapılardan oluşması en muhtemel olanlar bidentat yapılardır. Çünkü karbonile komşu, ortaklanmamış elektron içeren hidroksil grubunun, sterik olarak da uygun olmasına karşın yüzeye bağlanmayarak monodentat bir yapı göstermesi çok olası değildir. Tüm bu olası yapılar karakterizasyon sonucu FTIR'dan elde edilen bilgilerle karşılaştırılmış ve içlerinden en uygun yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır. FTIR'da COO-Ti gerilmesine ait olan ve 1385 cm⁻¹'de gözlenen pik [68], salisilik asit ile modifiye edilmiş TiO₂'de görülmemiştir. Bu da belirtilen mümkün yapılardan bidentat köprü yapısı ve bidentat halka komplekslerinin oluşmadığını göstermektedir. Bu bilgi, Şekil 10.7'de görülen bidentat yapının (d) oluştuğunun göstergesidir. Bu yapıda dörtlü bir halka söz konusu olduğundan halka gerilmesinden dolayı yapı çok kararlı değildir.

10.7.2 Salisilik Asit-TiO₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması

P25 TiO₂ yüzeyinin salisilik asit ile modifiye edilmesi amacıyla teorik olarak ağırlıkça yüzde 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 oranlarında salisilik asit ve TiO₂ ile belirli miktarda Milli Q su, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 120 dakika karıştırılmış, meydana gelen bulamaç şeklindeki suspansiyonun sarı bir renk aldığı gözlenmiştir (Şekil 10.8). Rengin değişmesi salisilik asitteki elektron verici gruplardan metale yük transferi olduğunun göstergesidir. Yani yüzeyde kimyasal bir reaksiyon gerçekleştiği söylenebilir. Elde edilen suspansiyon 110°C sıcaklıktaki etüvde bir gece bekletilerek kurutulmuştur. Etüvden

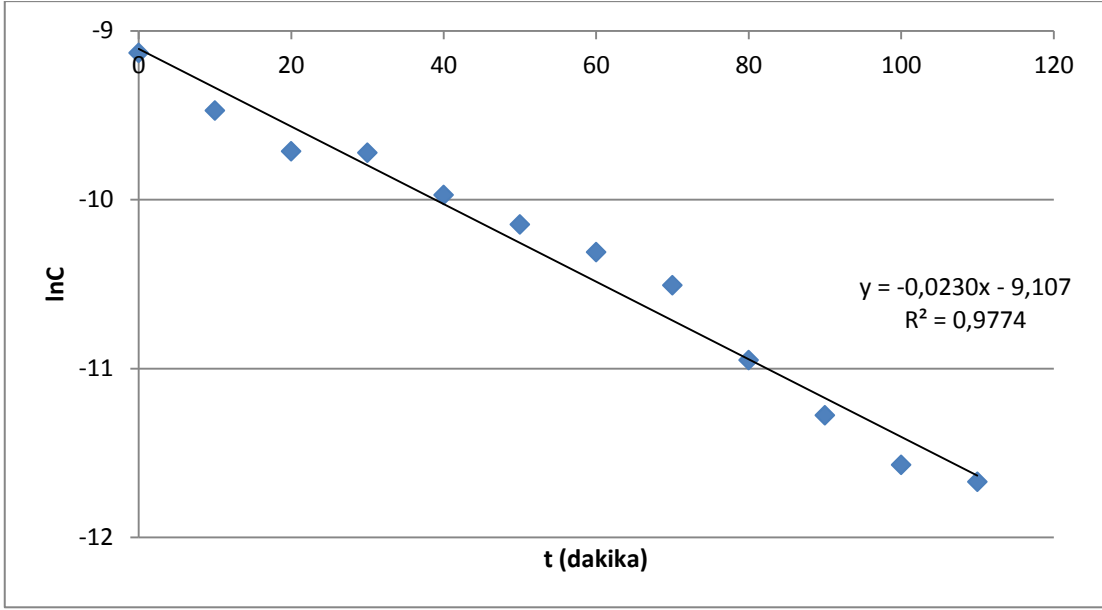
alınan fotokatalizörler, 106 µm gözenek boyutuna sahip elekten elendikten sonra denemelerde kullanılmıştır.



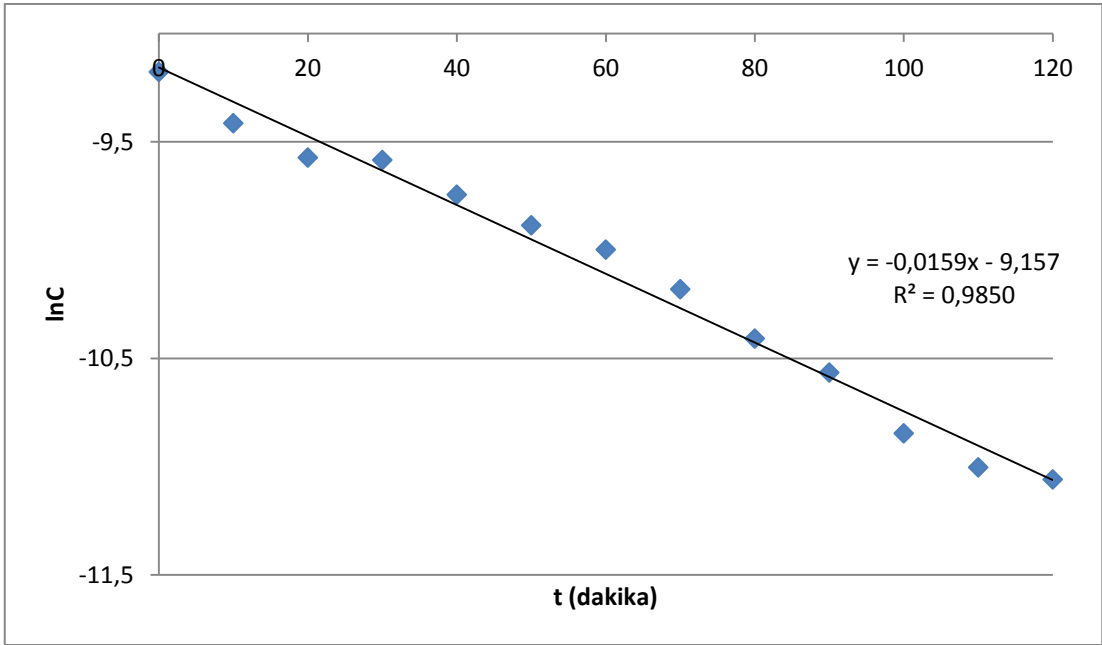
Şekil 10. 8 P25 TiO₂ (solda) ve %0,5 SA-TiO₂ (sağda)

10.7.3 Yüzey Modifikasyonunun Fotokatalitik Degradasyona Etkisi

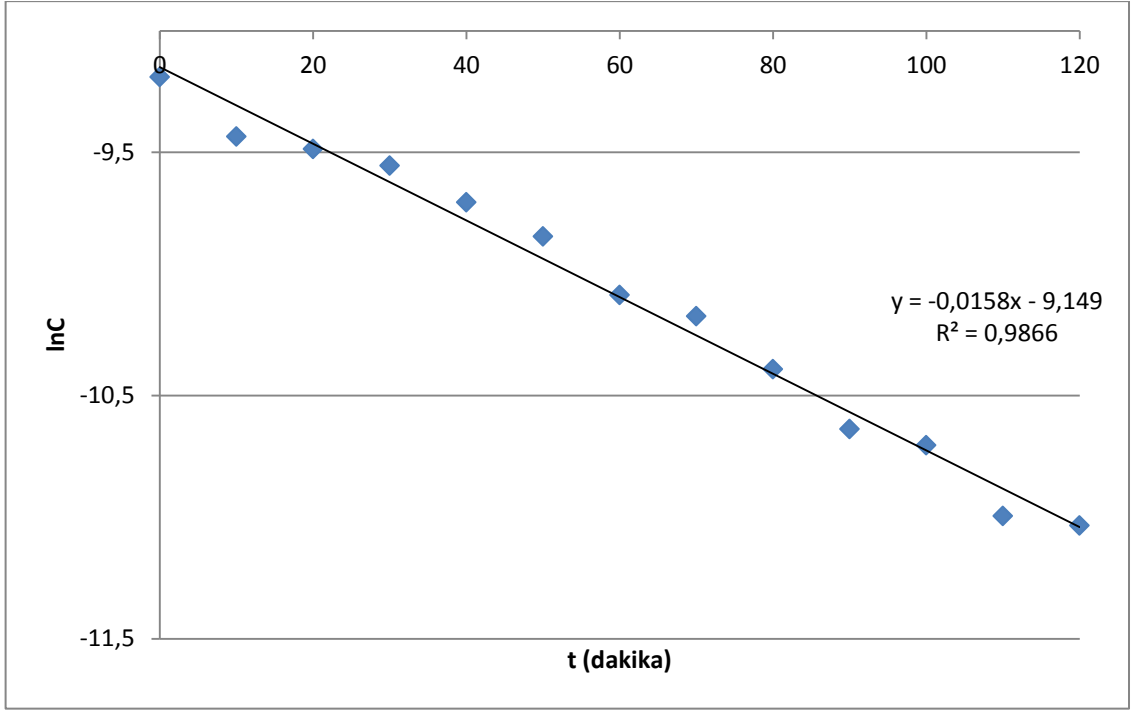
Hazırlanan yeni fotokatalizörlerin her biri ile degradasyon reaksiyonları 4-nitrofenolün doğal pH ortamında, hem UV hem de güneş ışığı altında gerçekleştirilerek hız sabitleri, regresyon katsayıları ve yüzde degradasyon miktarları hesaplanmıştır. Bulunan değerler karşılaştırılmış ve içlerinden en etkin olan fotokatalizör belirlenmiştir. Şekil 10.9'dan Şekil 10.13'e kadar $1,0 \times 10^{-4}$ M'lık 4-NP'nin UV ışık altında sırasıyla 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5'lik SA-TiO₂ fotokatalizörleri ile degradasyonuna ait lnC-t grafikleri görülmektedir.



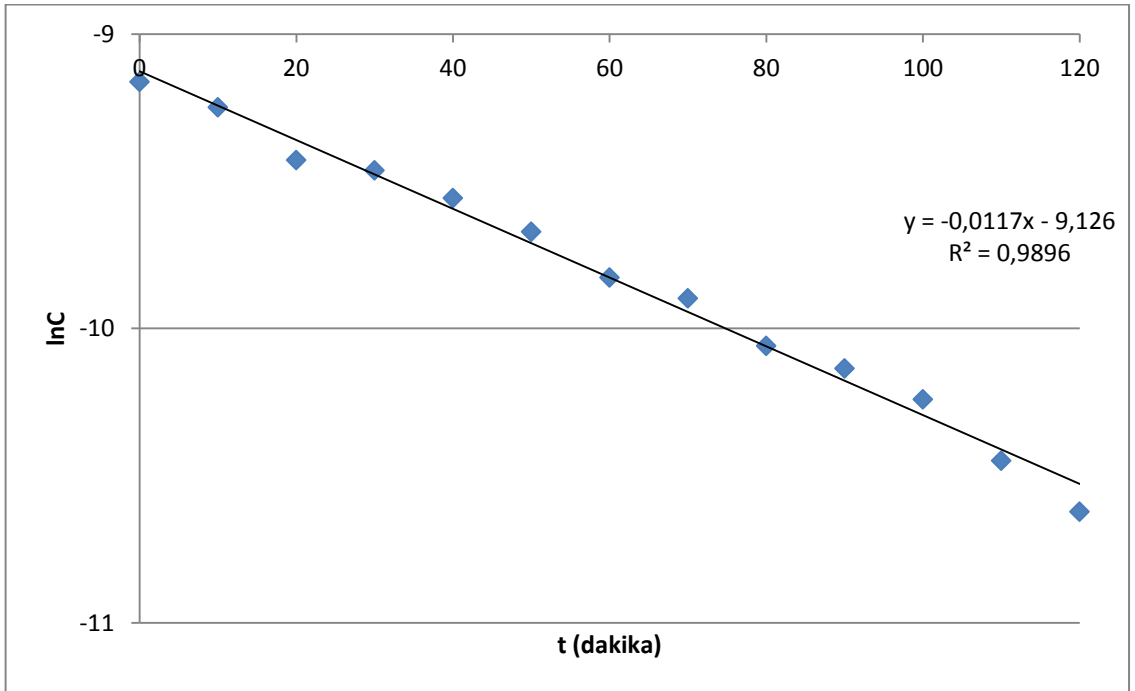
Şekil 10. 9 %0,1 SA-TiO₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları



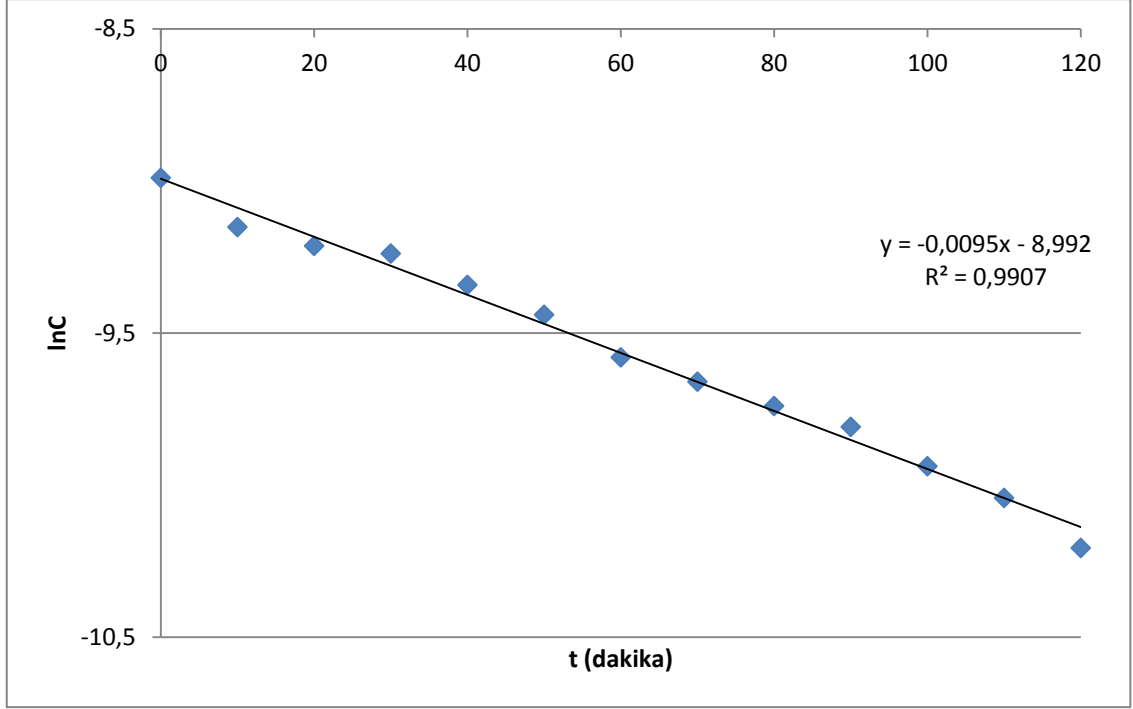
Şekil 10. 10 %0,2 SA-TiO₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları



Şekil 10. 11 %0,3 SA-TiO₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları



Şekil 10. 12 %0,4 SA-TiO₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları



Şekil 10. 13 %0,5 SA-TiO₂ ile UV ışık altında gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları

Şekil 10.9 – Şekil 10.13’den görüldüğü üzere yeni hazırlanan fotokatalizörlerin degradasyon reaksiyonlarına ait lnC–t grafikleri doğrusaldır. Bu da, yüzey modifikasyonunun degradasyon reaksiyonu mekanizmasını değiştirmediğini göstermektedir.

4-NP’nin UV ışık altında farklı konsantrasyonlardaki SA-TiO₂ fotokatalizörleri ile degradasyon reaksiyonlarına ait hız sabiti (k), regresyon katsayısı (r²) ve %degradasyon değerleri karşılaştırılmak üzere Çizelge 10.2’de verilmiştir.

Çizelge 10. 2 UV ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik degradasyon hızına farklı konsantrasyonlardaki SA-TiO₂ fotokatalizörünün etkisi

%Salisilik Asit	k (10 ⁻³ dak ⁻¹)	r ²	%Degradasyon
0,1	23,0 ± 0,317	0,9774	92,11
0,2	15,9 ± 0,163	0,9850	84,76
0,3	15,8 ± 0,153	0,9866	84,19
0,4	11,7 ± 0,117	0,9896	76,77
0,5	9,5 ± 0,078	0,9907	67,95

Çizelge 10.2'den de görüldüğü gibi en başarılı sonuç %0,1 SA-TiO₂ için elde edilmiştir. Modifiye edilmemiş TiO₂ ile gerçekleştirilen reaksiyonun hız sabiti 18,8x10⁻³ dak⁻¹ iken %0,1 SA-TiO₂ fotokatalizörü bu değeri 23,0x10⁻³ dak⁻¹ değerine ulaştırmıştır. Saf TiO₂ %88,9'luk degradasyon yüzdesine sahipken %0,1 oranında salisilik asit ile modifiye edilen TiO₂ degradasyonu arttırarak %92'ye ulaştırmıştır. Modifikasyonda kullanılan salisilik asit miktarı arttıkça hız sabitinde azalma görülmektedir. %0,2 ve %0,3'lük konsantrasyonda hazırlanan fotokatalizörler degradasyon yüzdesi ve hız sabiti açısından benzer sonuçlar vermiştir. Bu konsantrasyonlarda P25 TiO₂ ile yakın sonuçlar gözlemlenmiştir. %0,4 ve %0,5'lik SA-TiO₂ fotokatalizörleri ile modifikasyon ise hız sabitinde azalmaya yol açmıştır. Bunun sebebinin TiO₂ yüzeyindeki aktif bölgelerin karboksilli asit ile sterik olarak engellenmesi olduğu düşünülmektedir.

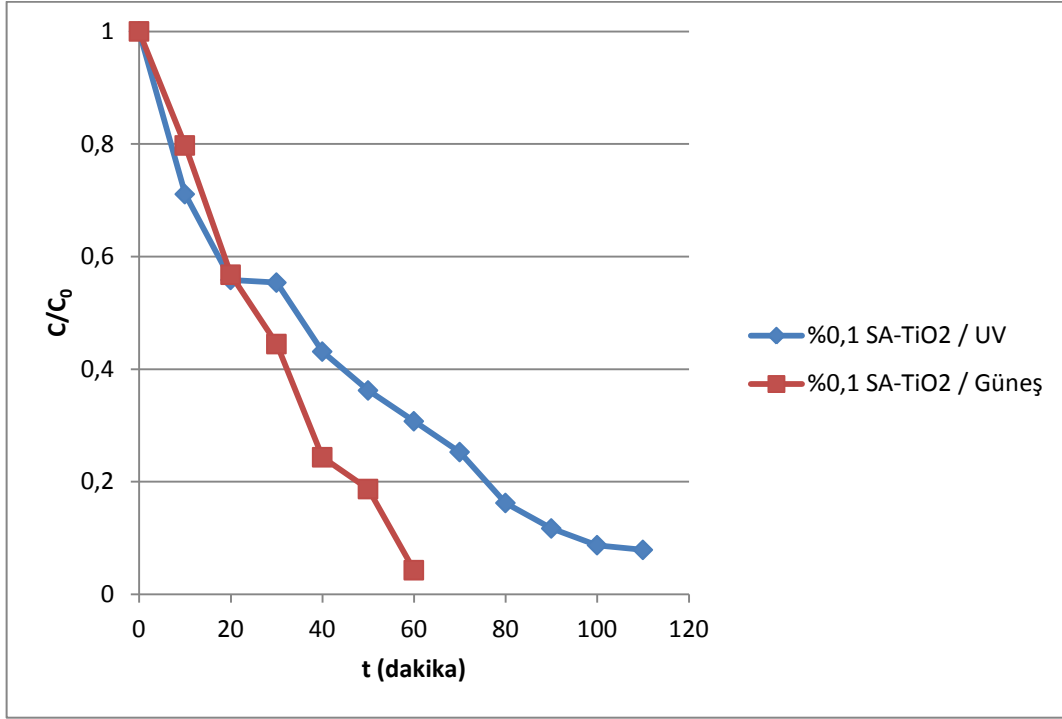
Hazırlanan fotokatalizörlerin görünür bölgedeki etkinliğini belirlemek amacıyla denemeler güneş ışığında da tekrarlanmıştır. Salisilik asit yüzdesine bağlı olarak hız sabiti, regresyon katsayısı ve degradasyon yüzdesi arasındaki değişimler Çizelge 10.3'de verilmiştir.

Çizelge 10. 3 Güneş ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik degradasyon hızına farklı konsantrasyonlardaki SA-TiO₂ fotokatalizörünün etkisi

%Salisilik Asit	k (10 ⁻³ dak ⁻¹)	r ²	%Degradasyon
0,1	47,1	0,8921	95,72
0,2	27,9	0,8970	80,91
0,3	27,9	0,9180	83,38
0,4	25,3	0,9213	77,2
0,5	18,2	0,9331	66,4

Denemeler güneş ışığı altında gerçekleştirildiğinden ışık şiddeti, fotoreaktörde gerçekleştirilen denemelerdeki aksine denemenin her anında aynı değildir. Bu yüzden grafikler incelendiğinde bir azalma olduğu görülmekte fakat bu azalmanın tam olarak doğrusal olduğunu söylemek mümkün olmamaktadır. Bu durum, r² değerlerine de yansımaktadır. UV ile gerçekleştirilen denemelerde en iyi sonucu veren %0,1'lik SA-TiO₂ fotokatalizörü güneş ışığı altında yapılan denemelerde de en etkin degradasyona sahip olan fotokatalizör olmuştur. %0,2 ve %0,3'lük SA-TiO₂ fotokatalizörleri yine birbiri ile benzer sonuç vermiş ve salisilik asit konsantrasyonu arttıkça hız sabiti ve degradasyon yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Yine de farklı konsantrasyon değerlerindeki her bir fotokatalizör güneş ışığında da aktif hale geçebilmekte, dolayısıyla TiO₂'nin kullanımını sınırlandıran en büyük problemlerden olan görünür bölgede aktif olamama sorununa çözüm olmaktadır.

Hem UV ile hem de güneş ışığı ile en etkin olan fotokatalizör olarak belirlenmiş olan %0,1 SA-TiO₂'nin C/C₀ değerleri ile t arasında çizilen grafik Şekil 10.14'de görülmektedir.



Şekil 10. 14 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna UV ışık ve güneş ışığının etkisi

Şekil 10.14'de C/C_0 değerleri baz alınarak UV ışık ve güneş ışığı karşılaştırılmıştır. UV ışık ile 110 dakika sonunda %92,11'lik bir degradasyon gerçekleşirken güneş ışığı altında sadece 60 dakika sonunda %95,72'lik bir degradasyonu gerçekleştirmek mümkün olmaktadır.

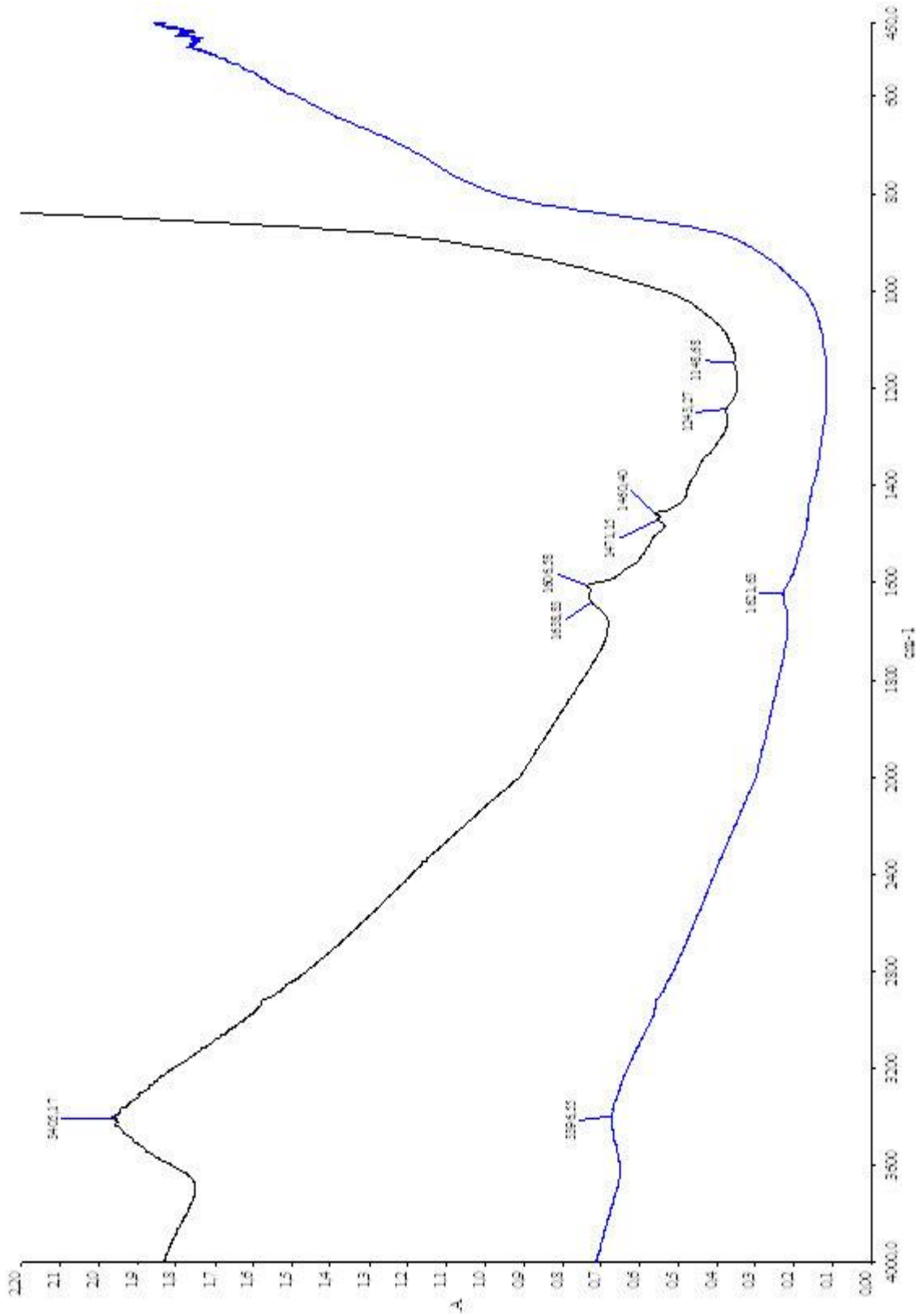
10.7.4 Yeni Hazırlanan Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu

Yeni hazırlanan SA-TiO₂ fotokatalizörleri ve modifiye edilmemiş P25 TiO₂; FTIR, BET, TG, Zeta Sizer, SEM ve XRD teknikleri ile yapısal olarak karakterize edilmiştir. Tüm tekniklerde analiz için ağırlıkça %0,5'lik SA-TiO₂ fotokatalizörü seçilmiştir.

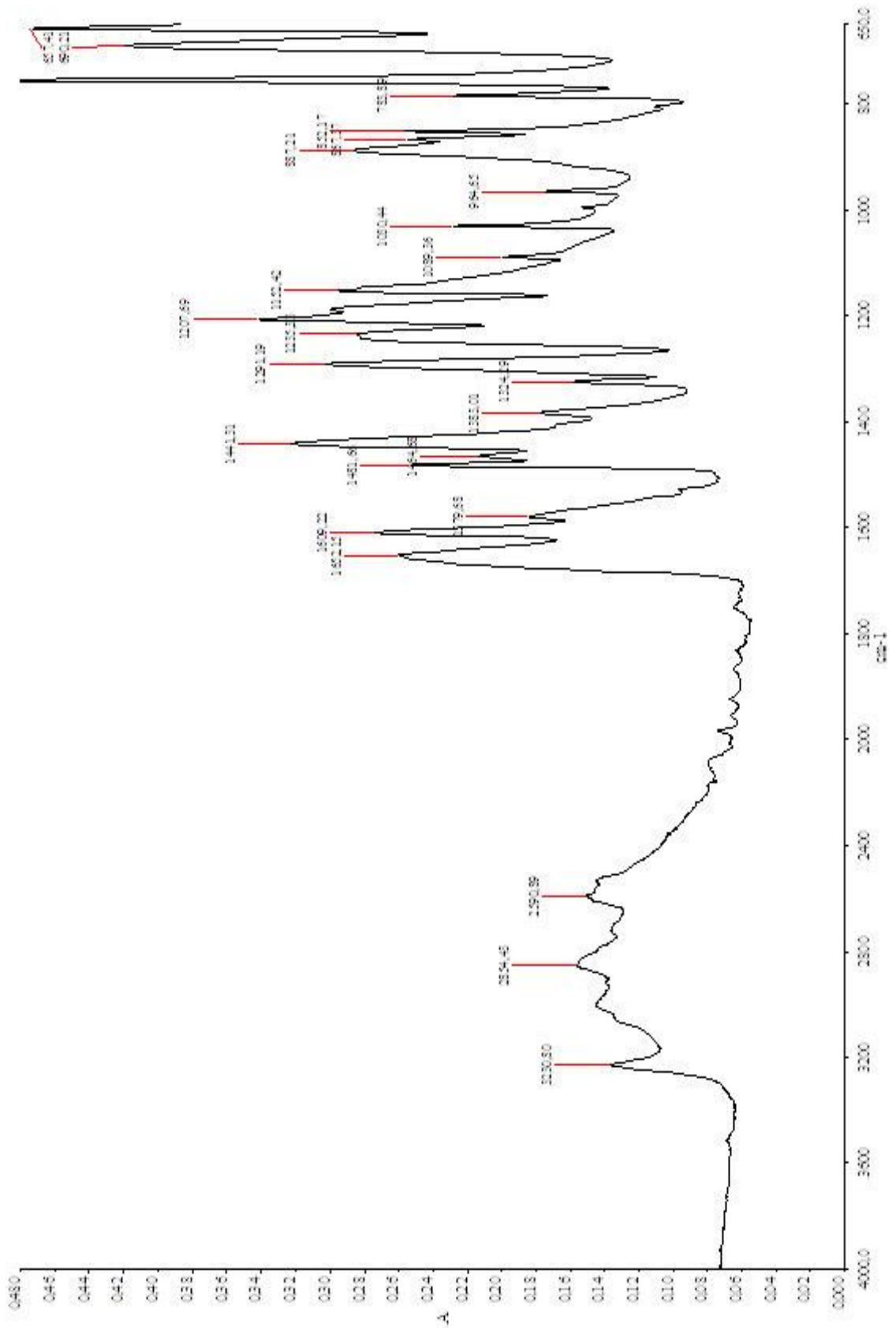
10.7.4.1 FTIR Spektrumları

Salisilik asidin TiO₂ yüzeyine bağlanıp bağlanmadığı, bağlandıysa hangi kısımdan ne şekilde bağlandığı sorularını cevaplamak için, hazırlanan fotokatalizörlerin FTIR spektrumları alınarak P25 TiO₂, salisilik asit ve %0,5 SA-TiO₂ karşılaştırılmıştır. FTIR analizleri, ATR tekniği ile Perkin-Elmer Spectrum One markalı cihaz ile yapılmıştır. Şekil

10.15'de P25 TiO₂ ve %0,5 SA-TiO₂ fotokatalizörlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 10. 15 P25 TiO₂ (mavi) ve %0,5 SA-TiO₂ (siyah) FTIR spektrumları



Şekil 10. 16 Salisilik aside ait FTIR spektrumu

Şekil 10.16'da görüldüğü üzere bir organik asit olan salisilik aside ait spektrumda pek çok eğilme ve bükülme piki görülürken anorganik bir madde olan TiO_2 'nin Şekil 10.15'deki spektrumunda oldukça az sayıda gerilme ve bükülme piki görülmektedir.

3400 cm^{-1} civarında çıkan geniş bant, hidroksil gruplarına aittir. TiO_2 su çekici özelliğe sahip olduğundan, kurutularak analiz edilmesine karşın su moleküllerini adsorplar ve spektrumda hidroksil grubuna ait gerilmeler görülmesine sebep olur. Bu pik hem saf hem de modifiye TiO_2 'de görülmektedir.

Şekil 10.15 incelenecek olursa; Ti-O gerilme piki saf TiO_2 'de 1628 cm^{-1} 'de görülürken salisilik asitle modifiye edilmiş TiO_2 'de yine aynı yerde, 1625 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ancak modifiye TiO_2 'de bu bağda bir yarıma gözlenmiş ve 1605 cm^{-1} 'de bir omuz oluşmuştur. Bu durum salisilik asidin aromatik halkasına bağlı $-\text{OH}$ grubundan ileri gelmektedir.

Modifikasyonun gerçekleştiğinin bir başka göstergesi ise 1472 ve 1455 cm^{-1} 'de görülen fenil grubunun gerilmesinden ileri gelen banttır. Saf P25 TiO_2 'de gözlemlenmeyen ancak modifiye TiO_2 'de 1251 ve 1144 cm^{-1} 'de görülen bantlar da yine aromatik halkadaki $=\text{C}-\text{O}-\text{H}$ bükülmesinden kaynaklanmaktadır.

10.7.4.2 BET Sonuçları

BET sonuçları, maddenin yüzey alanına ilişkin bilgi verir. Yüzey alanı, degradasyon etkinliğine doğrudan etki ettiğinden oldukça önem taşır. P25 TiO_2 ve %0,5 Salisilik asit- TiO_2 'ye ait BET analizi QuadraSorb Station 1 cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 10.4'de verilmiştir.

Çizelge 10. 4 P25 TiO_2 ve %0,5 SA- TiO_2 BET sonuçları

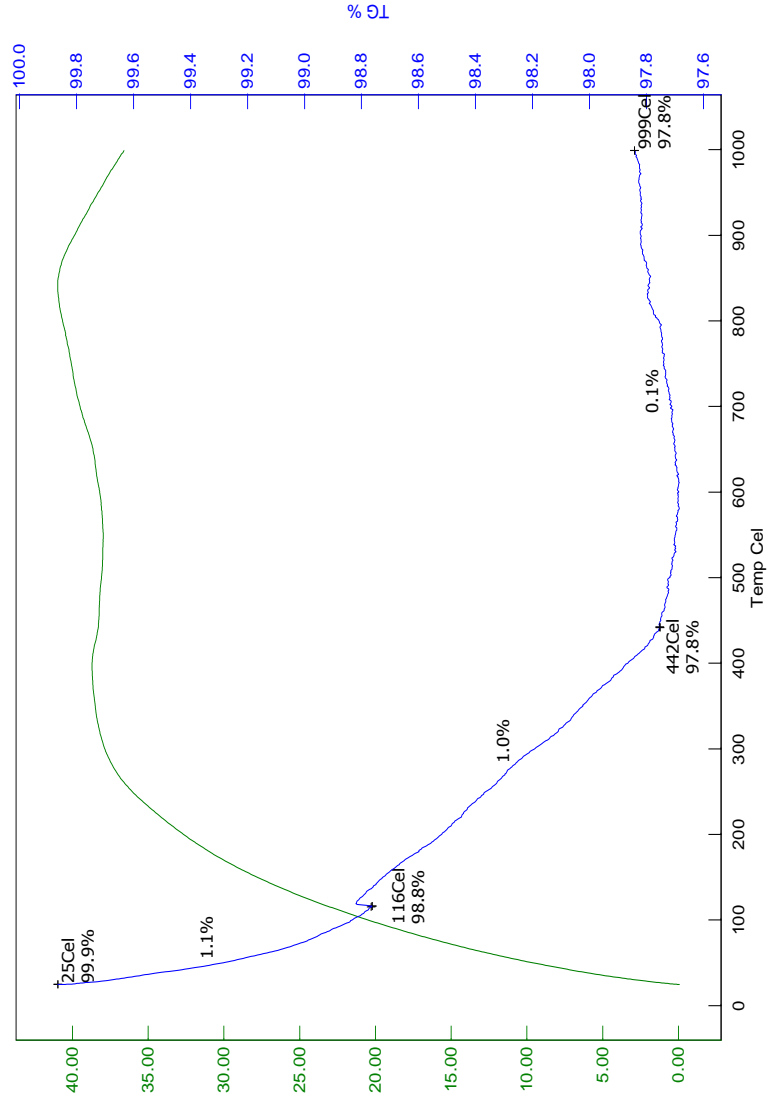
Örnek	Yüzey Alanı (m^2/g)
P25 TiO_2	44,403
%0.5 Salisilik Asit- TiO_2	46,678

Elde edilen sonuçlar salisilik asit ile yüzeyin modifiye edilmesinin TiO_2 yüzey alanını arttırdığını göstermektedir. Çizelge 10.4'de belirtildiği üzere P25 TiO_2 'nin yüzey alanı

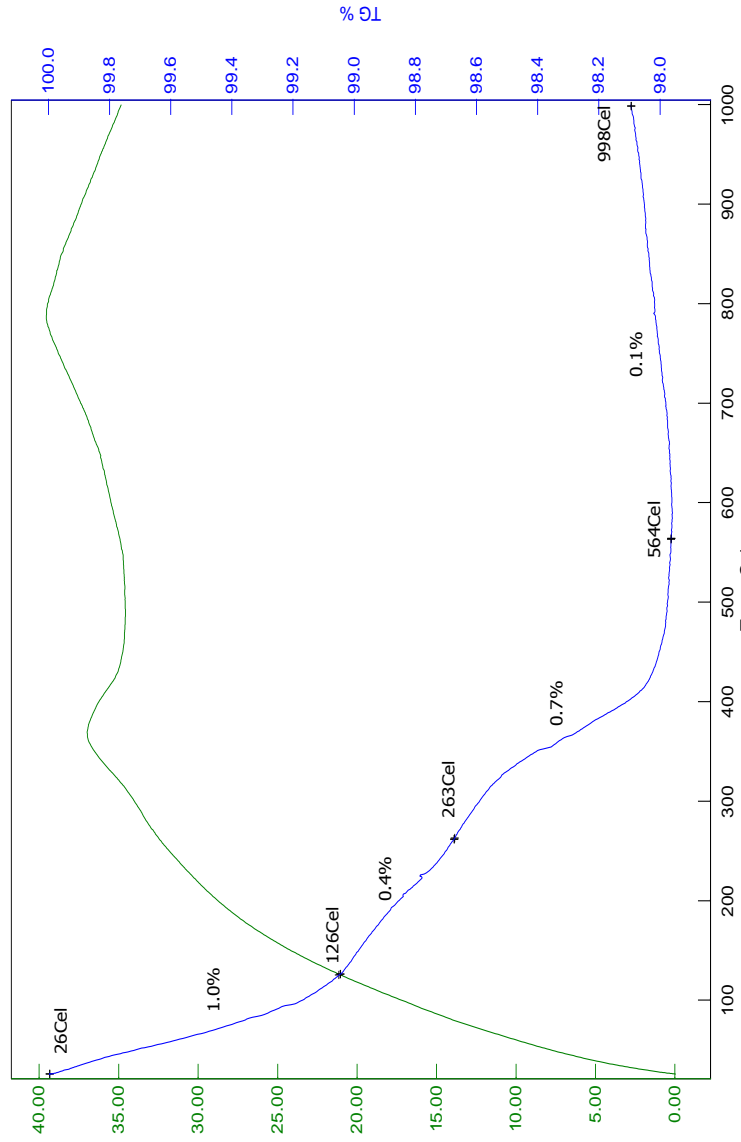
44,403 m²/g iken modifikasyon sonucu bu değer 46,678 m²/g olmuştur. Yüzey alanının artmasıyla daha çok hidroksil radikali oluşacağından, degradasyon hızı artar. Yani salisilik asit ile yüzey modifikasyonu sadece bant boşluk enerjisini azaltıcı değil, yüzey alanını büyütürük fotokatalitik etkinliği de arttırıcı bir etki göstermektedir.

10.7.4.3 TG Analizleri

Perkin-Elmer Pyris Diamond markalı cihazla gerçekleştirilen ve modifiye edilmemiş saf P25 TiO₂ ve %0,5 SA-TiO₂ fotokatalizörlerinin termogravimetrik analizi sonuçları sırasıyla Şekil 10.17 ve Şekil 10.18’de verilmiştir.



Şekil 10. 17 P25 TiO₂ termogravimetrik analizi

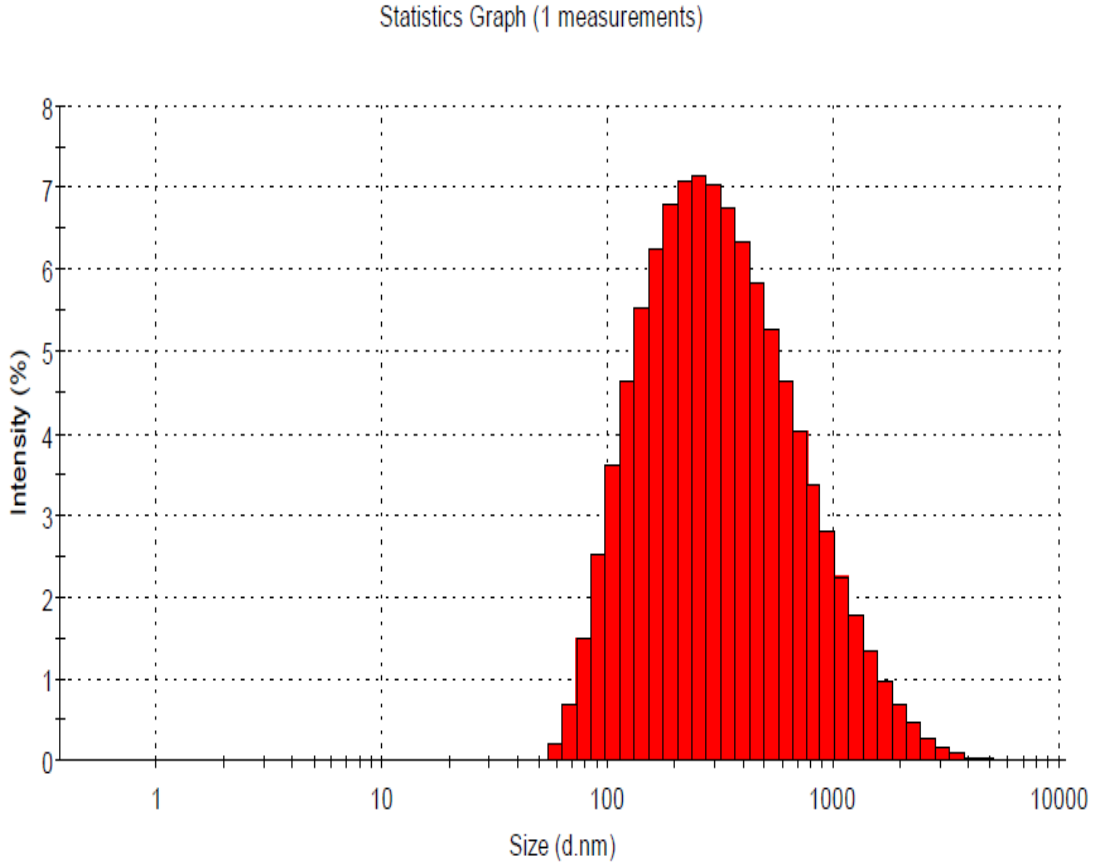


Şekil 10. 18 %0,5 SA – TiO₂ termogravimetrik analizi

Şekil 10.17 ve Şekil 10.18’de görüldüğü gibi, hem TiO₂ hem de SA-TiO₂ çok yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır. P25 TiO₂’de 442^oC’ye kadar görülen kütle azalması, adsorplanan sudan kaynaklanır. Yüzeyle adsorplanmış olan suyun ayrılmasıyla söz konusu azalma görülür. SA-TiO₂’de ise yüzeyle adsorplanan suyun yanında modifikasyon ile yüzeyle bağlanan salisilik asit de kütlede azalmaya sebep olmaktadır. Yaklaşık 450^oC sonunda hem su, hem de organik gruplar yüzeyle ayrılmıştır.

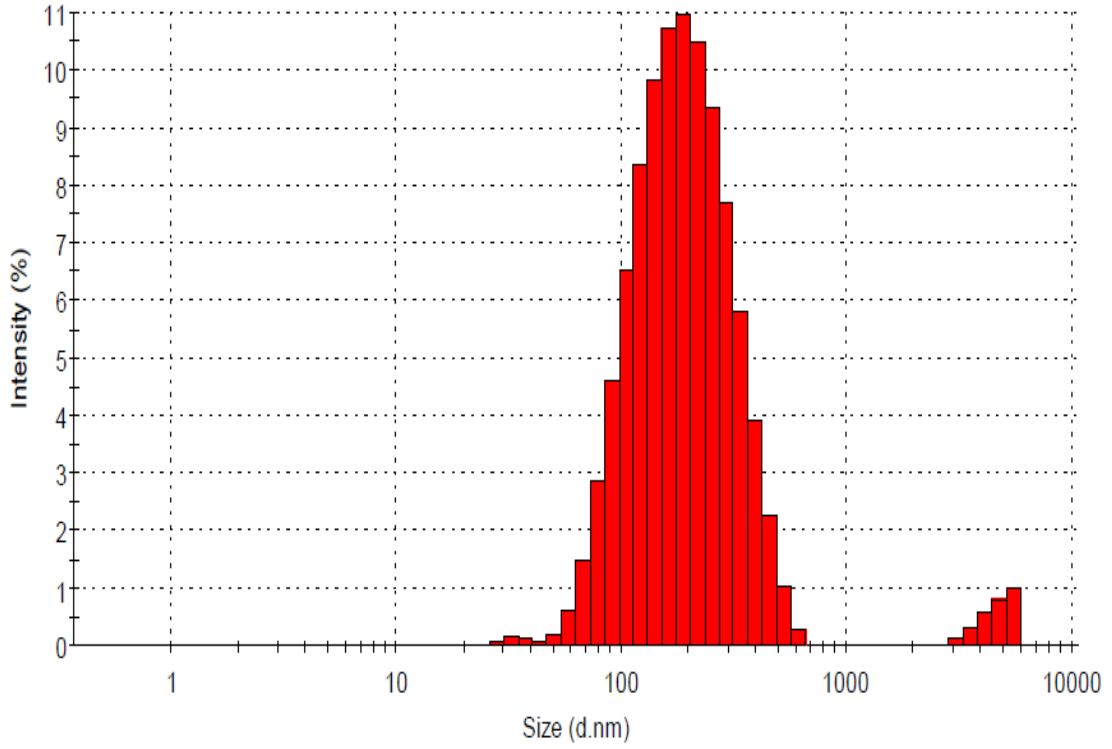
10.7.4.4 Zeta Sizer Sonuçları

Maddenin zeta potansiyeli, suspansiyon halindeki taneciklerin adsorpsiyon özellikleri açısından önem taşır. Bu yöntemle parçacık boyutu hakkında bilgiye sahip olunmaktadır. Malvern Zetasizer Nano ZS markalı cihazla ölçülen modifiye edilmemiş saf haldeki ve salisilik asit ile modifiye edilmiş haldeki TiO_2 'ye ait parçacık boyutu dağılım grafikleri Şekil 10.19 ve Şekil 10.20'de görülmektedir.



Şekil 10. 19 P25 TiO_2 'ye ait parçacık boyutu dağılımı

Statistics Graph (1 measurements)

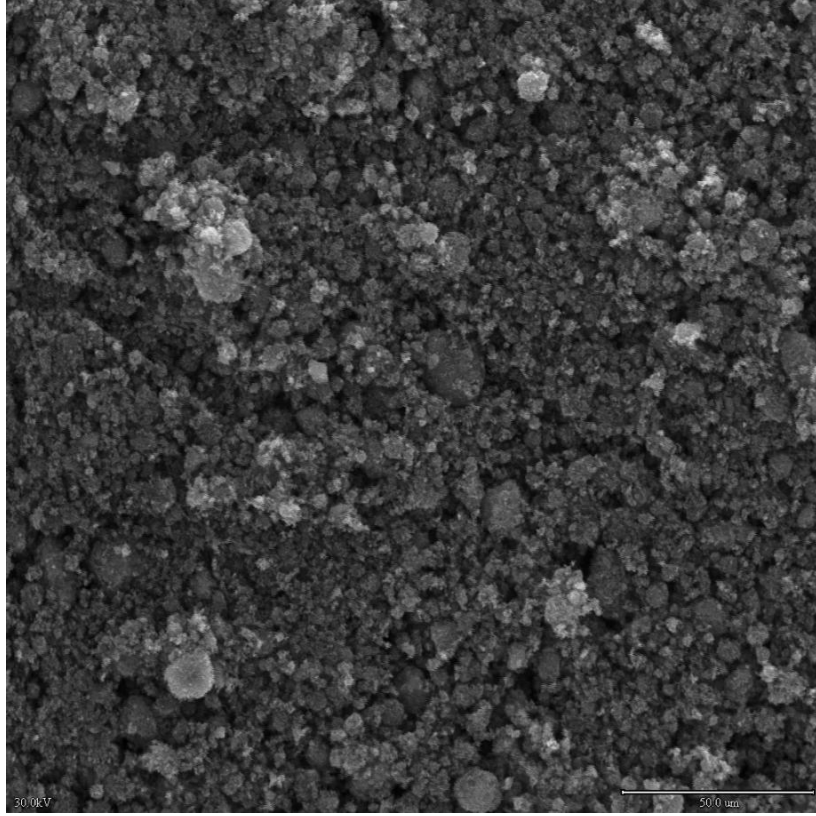


Şekil 10. 20 %0,5 SA- TiO₂'ye ait parçacık boyutu dağılımı

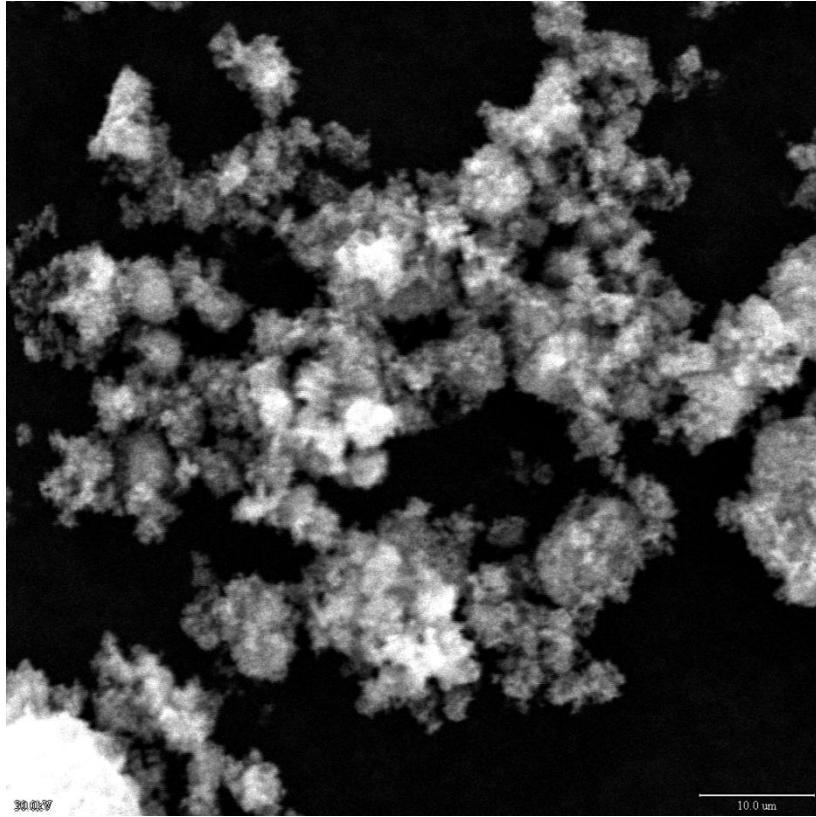
P25 TiO₂ için parçacık boyutu ortalaması 249,423 nm iken %0,5'lik SA-TiO₂ için 174,672 nm'dir. Yani parçacık boyutu ciddi oranda azalmıştır. Bu da BET ile elde edilen yüzey alanındaki artış ile uyumlu bir sonuçtur ve yine degradasyon etkinliğini arttırıcı bir özellik kazandırır.

10.7.4.5 SEM Görüntüleri

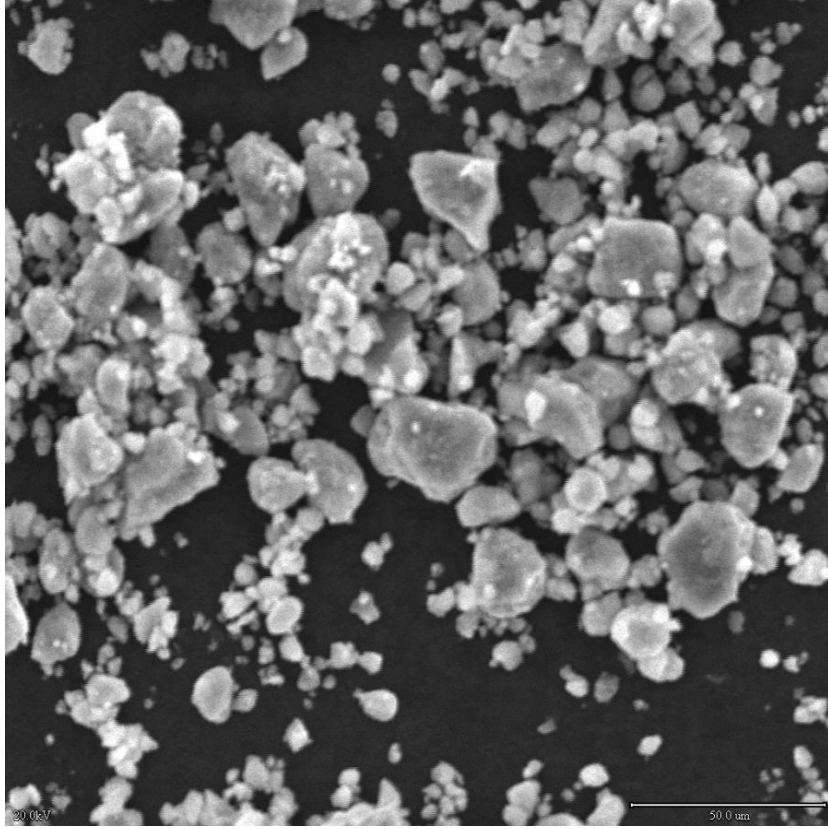
Şekil 10.21 ve Şekil 10.22'de saf haldeki P25 TiO₂'nin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 10.23 ve Şekil 10.24'de ise %0,5'lik SA-TiO₂ fotokatalizörüne ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Ölçümler JEOL markalı SEM cihazı ile ölçülmüştür.



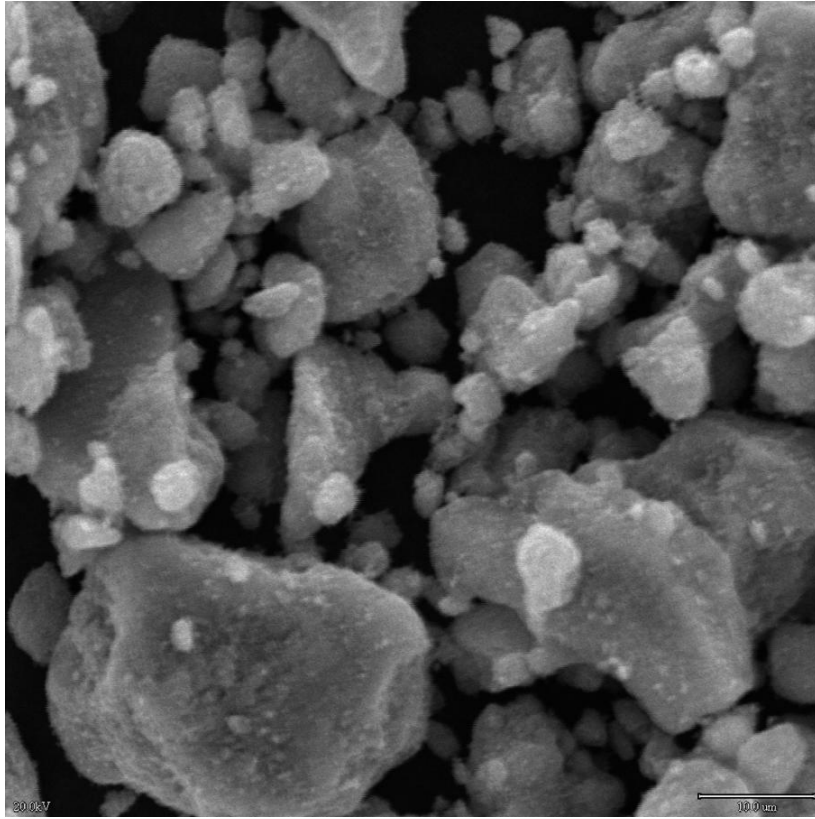
Şekil 10. 21 P25 TiO₂'nin SEM görüntüsü (1x500)



Şekil 10. 22 P25 TiO₂'nin SEM görüntüsü (1x1500)



Şekil 10. 23 %0,5 SA-TiO₂ SEM görüntüsü (1x500)

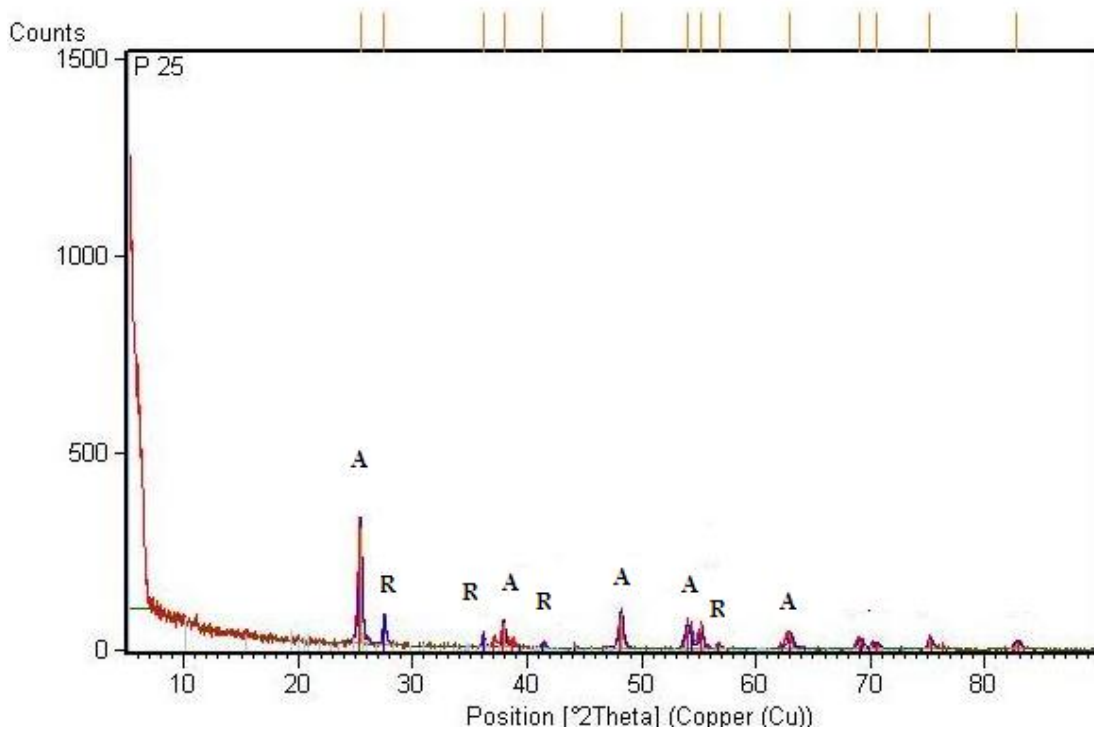


Şekil 10. 24 %0,5 SA-TiO₂ SEM görüntüsü (1x1500)

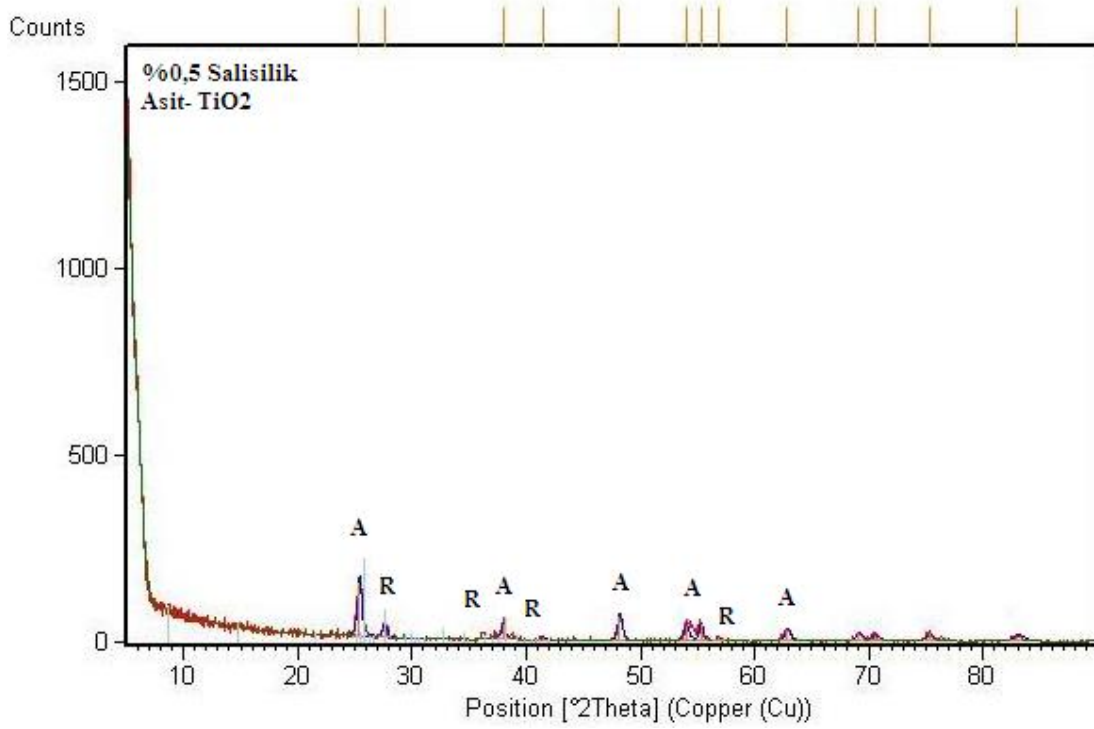
Saf TiO_2 'nin Şekil 10.21 ve 10.22'deki SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olmadığı, taneciklerin irili ufaklı olduğu gözlemlenmektedir. yüzeydeki grupların kümeler halinde bulunduğu gözlemlenmektedir. Modifikasyon sonucu ise büyüklüğün yine homojen olarak dağılmadığı, ancak küçük taneciklerin birarada kümeler halinde bulunduğu görülmektedir (Şekil 10.23 – Şekil 10.24). Modifikasyon ile yüzeyin daha gözenekli hale gelmiş olduğu, bu sebeple yüzey alanının BET sonuçlarına uygunluk göstererek arttığı yorumunu yapmak mümkündür.

10.7.4.6 XRD Sonuçları

Şekil 10.25'de modifiye edilmemiş saf P25 TiO_2 'ye, Şekil 10.26'da ise %0,5 SA- TiO_2 fotokatalizörüne ait XRD difraktogramları görülmektedir. Difraktogramlar Philips Panalytical X'pert Pro X-Ray cihazı ile elde edilmiştir. Yaklaşık $25,5^\circ$ 'de görülen ana pik, anatazın tetragonal yapısına karşılık gelir.



Şekil 10. 25 P25 TiO_2 'ye ait XRD kırınım görüntüsü (A: Anataz, R: Rutil)



Şekil 10. 26 %0,5 SA-TiO₂ fotokatalizörüne ait XRD kırınım görüntüsü (A: Anataz, R: Rutil)

Şekil 10.25 ve Şekil 10.26 incelendiğinde kırınım görüntülerinin birbirinin aynısı olduğu görülmektedir. Buna göre yüzeyin salisilik asit ile modifiye edilmesinin anataz-rutil konsantrasyonunu değiştirmedeği söylenebilir. Pik şekillerinin değişmemiş olması da TiO₂'nin kristal yapısında bir değişiklik olmadığını gösterir. Bu sonuçlara göre modifikasyonun TiO₂ kristal yapısını değil, metalin elektrik alanını değiştirdiğini söylemek mümkündür.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki maddelerle özetlenebilir:

- 4-Nitrofenolün TiO_2 ile fotokatalitik degradasyonu, görünür birinci mertebeden bir reaksiyondur ve 4-nitrofenolün başlangıç konsantrasyonu azaldıkça hız sabiti artar.
- 4-Nitrofenolün TiO_2 ile fotokatalitik degradasyonu reaksiyonunda başlıca ara ürün hidrokinondur.
- Aromatik bir karboksilli asit olan salisilik asit ile TiO_2 yüzeyi modifiye edilebilir. Düşük konsantrasyonlarda salisilik asit ile modifikasyon daha etkin olmaktadır.
- Yüzey modifikasyonu ile salisilik asit ve TiO_2 kompleksi oluşur.
- Hazırlanan salisilik asit – TiO_2 fotokatalizörü güneş ışığı altında da etkin hale geçerek degradasyon reaksiyonunu gerçekleştirmiştir. Aktivasyon için gereken ışığın dalgaboyunun artarak görünür bölgeye kayması, bant boşluk enerjisinin azaldığının göstergesidir.

KAYNAKLAR

- [1] Arques, A., Amat, A. M., Garcia-Ripoll, A. ve Vicente, R., (2007). "Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis", *Journal of Hazardous Materials*, 146 (3): 447-452.
- [2] Shaoqing, Y., Jun, H. ve Jianlong, W., (2010). "Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles", *Radiation Physics and Chemistry*, 79: 1039–1046.
- [3] Carp, O., Huisman, C.L. ve Reller, A., (2004). "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-177.
- [4] Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., (2000). "TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes", *J Electrochimica Acta*, 45: 4683-4690.
- [5] Colon, G., Sanchez-Espana, J.M., Hidalgo, M.C. ve Navio, J.A., (2006). "Effect of TiO₂ acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation", *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry*, 179: 20-27.
- [6] Li, F.B., Li, X.Z., Li, X.J. ve Wan, H.F., (2001). "Effect of gold ion doping on the photo-catalytic properties and photo-activity of TiO₂", *Acta Chimica Sinica*, 59 (7): 1072-1077.
- [7] Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C. ve Shen, R., (2002). "Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ thin film by Sn ion implantation", *Vacuum*, 65 (2): 155-159.
- [8] Wang, S.H. ve Zhou, S.Q., (2010). "Titania deposited on soft magnetic activated carbon as a magnetically separable photocatalyst with enhanced activity", *Applied Surface Science*, 256 (21): 6191-6198.
- [9] Bossmann, S.H., Gob, S., Siegenthaler, T., Braun, A.M., Ranjit, K.T. ve Willner, I., (2001). "An N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium-modified titanium-dioxide photocatalyst for water remediation - observation and application of supramolecular effects in photocatalytic degradation of pi-donor organic compounds", *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry*, 371 (5): 621-628.

- [10] Alves, A.K., Berutti, F.A., Clemens, F.J., Graule, T. ve Bergmann, C.P., (2009). "Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning", *Materials Research Bulletin*, 44 (2): 312-317
- [11] Yalcin, Y., Kilic, M., ve Cinar, Z., (2010). "The Role of Non-Metal Doping in TiO₂ Photocatalysis", *Journal Of Advanced Oxidation Technologies*, 13 (3): 281-296.
- [12] Makarova, O.V., Rajh, T., Thurnauer M.C., Martin, A., Kemme, P.A. ve Cropek, D., (2000). "Surface modification of TiO₂ nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene", *Environmental Science & Technology*, 34 (22): 4797-4803.
- [13] Wang, M., Chen, W. ve Liu, C., (2011). "The Preparation of TiO₂ Film Loaded on Fiberglass Mesh and the Experimental Study on Its Photocatalytic Properties", *Advances in Composites, PTS 1 AND 2*, 150-151: 1421-1424.
- [14] D'Oliveira, J.C., Minero, C., Pelizzetti, E. ve Pichata, P., (1993). "Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 72 (3): 261-267.
- [15] Shaoqing, T., Juna, H. ve Jianlong, W., (2010). "Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles", *Radiation Physics and Chemistry*, 79 (10): 1039-1046.
- [16] Gumy, D., Rincon, A.G., Hajdu, R. ve Pulgarin, C., (2006). "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study", *Solar Energy*, 80 (10): 1376-1381.
- [17] Dumitriu, D., Bally, A.R., Ballif, C., Hones, P., Schmid, P.E., Sanjinés, R., Lévy, F., ve Pârvulescu, V.I., (2000). "Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering", *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2-3): 83-92.
- [18] Ding, Z., Lu, G.Q. ve Greenfield, P. F., (2000). "Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water". *Journal of Physical Chemistry*, 104 (19): 4815-4820.
- [19] Wang, Z., Cai, W., Hong, X., Zhao, X., Xu, F. ve Cai C., (2004). "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO₂ suspensions with various light sources". *Applied Catalysis B: Environmental*, 57 (3): 223-231.
- [20] Ahmaruzzaman, M. ve Sharma, D.K., (2005). "Adsorption of phenols from wastewater". *Journal of Colloid and Interface Science*, 287 (1): 14-24.
- [21] Zablotowicz, R.M., Leung, K.T., Alber, T., Cassidy, M.B., Trevors, J.T., Lee, H., Veldhuis, L. ve Hall, J.C., (1999). "Degradation of 2,4-dinitrophenol and selected nitroaromatic compounds by *Sphingomonas* sp. UG30". *Canadian Journal of Microbiology*, 45 (10): 840-848.
- [22] Çınar, Z., (1994). *Kuantum Kimyası, İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul*
- [23] Learning Center, Light, <http://www.andor.com/learning/light/>, 20.04.2011.

- [24] Turro, N.J., (1978). *Modern Molecular Photochemistry*, First Edition, Benjamin/Cummings Pub. Co., California.
- [25] Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., (1999). *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Prentice-Hall Inc., Minnesota.
- [26] Solar Cells, pn-junctions, http://org.ntnu.no/solarcells/pics/N-doped_Si.png, 04.05.2011.
- [27] Band Theory, Energy Bands for Solids, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>, 04.05.2011.
- [28] Matthews, R.W., Ollis, D.F. ve Al-Ekabi, H., (1993). "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier Science Publishers, 121-138
- [29] Ohno, T., Sarukawa, K. ve Matsumura, M., (2001). "Photocatalytic Activities of Pure Rutile Particles Isolated from TiO₂ Powder by Dissolving the Anatase Component in HF Solution", *J. Phys. Chem. B*, 105 (12): 2417-2420.
- [30] Zhang, H. ve Banfield, J.F., (2000). "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂", *J. Phys. Chem. B*, 104 (15): 3481–3487. [31] Suppan, P., (1994). *Chemistry and Light*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [32] Mills, A. ve Le Hunte, S., (1997). "An Overview of Semiconductor Photocatalysis", *J.Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108: 1-35.
- [33] Gaya, U.I. ve Abdullah, A.H., (2008). "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9: 1–12.
- [34] Fujishima, A. ve Honda, K., (1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238 (5358): 37-38.
- [35] Konstantinou, I.K., Sakkas, V.A. ve Albanis, T.A., (2002). "Study of chlorothalonil photodegradation in natural waters and in the presence of humic substances", *Chemosphere*, 48: 939-945.
- [36] Demeestere, K., De Visscher, A., Dewulf, J., Van Leeuwen, M. ve Van Langenhove, H., (2004). "A new kinetic model for titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase.", *Appl. Catal. B. Environ.*, 54: 253-266.
- [37] Akbal, F. ve Onar, A.N., (2003). "Photocatalytic Degradation of Phenol", *Environmental Monitoring and Assessment*, 83: 295-302.
- [38] Abu Tariq, M., Faisal, M., Muneera, M. ve Bahnemann, D., (2007). "Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV irradiated aqueous suspensions of titania", *Dyes and Pigments*, 72: 233-239.
- [39] Priya, M.H. ve Madras, G., (2006). "Photocatalytic degradation of nitrobenzenes with combustion synthesized nano-TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 178: 1–7.

- [40] Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, N., Brown, N. ve Hashib M.A., (2010). "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments", *Desalination*, 261: 3–18.
- [41] Koizumi, Y. ve Taya, M., (2002). "Photocatalytic inactivation rate of phage ms2 in titanium dioxide suspensions containing various ionic species.", *Biotechnol. Lett.*, 24: 459–462.
- [42] Muneer, M. ve Haque, M.M., (2007). "TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue in aqueous suspensions", *Dyes and Pigments*, 75: 443-448.
- [43] Abdullah, M., Low, G.K.C. ve Matthews, R.W., (1990). "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic-carbon over illuminated titanium-dioxide.", *J. Phys. Chem.*, 94: 6820–6825.
- [44] Brezova, V., Blazkova, A., Ceppan, M., Fiala, R., Blazova, A. ve Borosva, E., (1995). "The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO₂ suspensions.", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 98 (2): 109-116.
- [45] Wei, T.Y., Wang, Y.Y. ve Wan, C.C., (1990). "Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide.", *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 55: 115.
- [46] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Makoto, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. ve Watanabe, T., (1997). "Light-induced amphiphilic surfaces.", *Nature* 388: 431-432.
- [47] Mills, A., Hill, G., Bhopal, S., Parkin, I. ve O'Neill, S.A., (2003). "Thick Titanium Dioxide Films for Semiconductor Photocatalysis.", *J. Photochem. Photobiol. A*, 160: 185-194.
- [48] Wei, C., Lin, W., Zainal, Z., Williams, N.E., Zhu, K., Kruzic, A.P., Smith, R.L. ve Rajeshwar, K., (1994). "Bactericidal Activity of TiO₂ Photocatalysts in Aqueous Media: Towards a Solar-Assisted Water Disinfection System.", *Environ. Sci. Technol.* 28 (5): 934–938.
- [49] Blanco-Galvez, J., Fernández-Ibáñez, P. ve Malato-Rodríguez, S., (2007). "Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent overview.", *J. Solar Energy Eng.*, 129: 4-15.
- [50] Fujishima, A., Zhang, X. ve Tryk, D.A., (2008). "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena.", *Surface Science Reports*, 63 (12): 515-582.
- [51] Pelizzetti, E., Minero, C., Maurino, V., Hidaka, H. ve Serpone, N., (1990). "Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems.", *Waste Management*, 10 (1): 65-71.
- [52] Chatterjee, D. ve Mahata, A., (2002). "Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO₂ surface.", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153: 199-204.

- [53] Cook, A.M., Beilstein, P., Grossenbacher, H. ve Hütter, R., (1985). "Ring cleavage and degradative pathway of cyanuric acid in bacteria.", *Biochem. J.*, 231: 25-30.
- [54] World Health Organization, Outdoor Air Pollution, http://www.who.int/gho/phe/outdoor_air_pollution/en/index.html, 01.08.2011.
- [55] World Health Organization, Indoor Air Pollution, http://www.who.int/indoorair/health_impacts/burden_global/en/index.html, 01.08.2011.
- [56] Obee, T.N., ve Brown, R.T., (1995). "TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: Effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene.", *Environ. Sci. Technol.* 29:1223–1231.
- [57] Terzian, R., Serpone, N., Minero, C., Pelizzetti, E. ve Hidaka, H., (1990). "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis 4. The photomineralization of a hydroquinone and a catechol.", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 55 (2): 243-249.
- [58] Scott, R.P.W., Principles and Practice of Chromatography, Introduction, <http://www.chromatography-online.org/Principles/Introduction.html>, 16.04.2011.
- [59] Microtec Co., LTD., What is Zeta Potential?, http://nition.com/en/products/zeecom_s.html, 18.07.2011.
- [60] Malvern, Principle of Zeta Potential Measurement, http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm, 18.07.2011.
- [61] Clark, J., (2004), Introducing Carboxylic Acids, Boiling Points, <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/acids/background.html#top>, 21.06.2011.
- [62] Hunt, I., Carboxylic Acids, Acidity, <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch19/ch19-1.html>, 22.06.2011.
- [63] Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G. ve Savinov, E., (2002). "Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols .", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155:207–214.
- [64] San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. ve Çınar, Z., (2002). "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146: 189-197.
- [65] Çınar, Z., Mert, E. H., Yalçın, Y., Kılıç, M. ve San, N., (2008). "Surface Modification of TiO₂ with Ascorbic Acid for Heterogeneous Photocatalysis: Theory and Experiment", *J. Adv. Oxid. Technol.*, 11 (2): 199-207.

- [66] Xagas, A.P., Bernard, M.C., Hugot-Le Goff, A., Spyrellis, N., Loizos, Z. ve Falaras P., (2000). "Surface modification and photosensitisation of TiO₂ nanocrystalline films with ascorbic acid.", *J.Photochem Photobiol. A:Chem.*, 132: 115-120.
- [67] Hug, S. J. ve Bahnemann, D., (2006). "Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR." , *J. Electron. Spec. and Rel. Phenom.* 150: 208-219.
- [68] Li, S., Zheng, F., Liu, X., Deng, N. ve Yang, J., (2005) "Photocatalytic degradation of p-NP on nanometer size TiO₂ surface modified with 5- sulfosalicylic acid.", *Chemosphere*, 61: 589-594.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Dila METİNYURT
Doğum Tarihi ve Yeri :17.10.1987 / İstanbul-Bakırköy
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :dila_m@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Kenan Evren Anadolu Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-2012	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2008	T.C. Sağlık Bakanlığı İstanbul Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü	Stajyer
2008	Novaplast Plastik SAN. ve TİC. LTD. ŞTİ	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Metinyurt, D., Özen, M., Büyükpınar, Ç., San, N., "Surface Modification of TiO₂ with Malonic and Succinic Acids for Heterogenous Photocatalysis", IX. Kimyasal Fizik Kongresi (Chemical Physics Congress-IX).
2. Metinyurt, D., Büyükpınar, Ç., San, N., "TiO₂'nin Yüzey Modifikasyonuna Farklı Organik Asitlerin Etkisi ve Fotokatalitik Aktivitenin İncelenmesi", Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi.