

**YANMA YÖNTEMİYLE TiO₂ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ**

**SYNTHESIS OF TiO₂ BY COMBUSTION METHOD,
CHARACTERIZATION AND ADSORPTION PROPERTIES**

BİLSEN AYTEKİN

PROF. DR. NURŞEN ALTUNTAŞ ÖZTAŞ
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

BİLSEN AYTEKİN' in hazırladığı “Yanma Yöntemiyle TiO₂ Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özellikleri” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Birgül Zümreoğlu KARAN

Başkan

.....

Prof. Dr. Nurşen Altuntaş ÖZTAŞ

Danışman

.....

Prof. Dr. Nilgün ANCIN

Üye

.....

Prof. Dr. Bülent DÜZ

Üye

.....

Doç. Dr. Ahmet Nedim AY

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Aileme

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

28/01/2015

BİLSEN AYTEKİN

ÖZET

YANMA YÖNTEMİYLE TiO₂ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ

BİLSEN AYTEKİN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurşen ALTUNTAŞ ÖZTAŞ

Ocak 2015, 64 sayfa

Titanyum dioksit kullanım alanı çeşitliliğinden dolayı oldukça önemli bir malzemedir. Bu çalışmada, titanyum kaynağı olarak titanyum oksisülfat (TiOSO₄) kullanılarak çözeltide yanma yöntemiyle titanyum dioksit sentezi tek basamakta gerçekleştirilmiştir. Uygun yakıt glisin olarak belirlenmiş ve yakıt miktarı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen ürünün, yapısal özellikleri FT-IR, XRD, UV-Vis, yöntemleri kullanılarak, morfolojik özellikleri ise SEM ve yüzey alan analizörü (BET analizi) kullanılarak karakterize edilmiş ve ticari olarak elde edilen ürün ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Çözeltide yanma yöntemiyle yüksek yüzey alanlı titanyum dioksit sentezlenebileceği görülmüştür.

Çalışmanın ikinci kısmında titanyum dioksitin adsorpsiyon etkinliğinin belirlenmesi amacıyla atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırılması deneyleri yapılmıştır. Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksitin ticari titanyum dioksitten daha fazla Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Çözeltide Yanma Yöntemi, Titanyum dioksit, Titanyum oksisülfat, Cr(VI) adsorpsiyonu

ABSTRACT

SYNTHESIS OF TiO₂ BY COMBUSTION METHOD, CHARACTERIZATION AND ADSORPTION PROPERTIES

Bilsen AYTEKİN

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nurşen ALTUNTAŞ ÖZTAŞ

January 2015, 64 page

Titanium dioxide is a very important chemical due to a variety of applications. In this study, titanium (IV) oxysulfate was used as titanium source, and titanium dioxide was synthesized by solution combustion method. Glycine was set as suitable fuel and the amount of fuel, reaction time and reaction temperature parameters were tested for optimization. Structural properties of the final product were characterized by FT-IR, XRD, UV-Vis Spectroscopy, and SEM, BET analysis were used to examine the morphology. The results were compared to the commercial products, and it was found out that titanium dioxide with high surface area can be synthesized by solution combustion method successfully.

In the second part of the study, adsorption efficiencies of synthesized titanium dioxide samples were tested, removal of Cr(VI) from waste water was carried out. It was found that titanium dioxide obtained via solution combustion method has better capacity for Cr(VI) removal from waste water than commercial titanium dioxide.

Keywords: Solution Combustion Method, Titanium dioxide, Titanium (IV) oxysulfate, Cr(VI) adsorption

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, kendisiyle çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum danışmanım Prof. Dr. Nurşen Altuntaş ÖZTAŞ 'a,

Tez çalışmamın her aşamasında büyük emeği geçen, sevgi ve özverisiyle her zaman yanımda olduğunu hissettiren Demet BAYKAN' a

Tez çalışmam boyunca yardım ve desteklerini benden esirgemeyen tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan, desteklerini her zaman arkamda hissettiğim, varlıklarıyla bana destek ve moral olan Mahmut Sefa KURTTEKİN' e, Zehra OLUZ' a, Eylül TUNCEL'e ve Damla KARABELOĞLU'na,

Son olarak da eksilmeyen sevgi, ilgi ve desteğiyle bana güç veren ve attığım her adımda büyük payı olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Titanyum.....	3
2.2. Titanyum Dioksit.....	3
2.2.1. Kristal Yapısı.....	4
2.2.2. Genel Özellikleri.....	5
2.2.3. Uygulama Alanları.....	7
2.2.3.1. Güneş Pilleri.....	8
2.2.3.2. Gaz Sensörleri.....	9
2.2.3.3. Pigment Uygulamaları.....	9
2.2.3.4. Çevresel Uygulamaları.....	10
2.2.3.5. Güneş Kremi Uygulaması.....	11
2.2.4. Titanyum Dioksit Sentezinde Kullanılan Yöntemler.....	11
2.3. Çözeltilerde Yanma Yöntemi.....	11
2.4. Atık Sulardan Krom Arıtımı.....	13
2.4.1. Krom.....	13
2.4.2. Atık Sulardan Krom Gideriminde Kullanılan Yöntemler.....	14
2.5. Adsorpsiyon.....	15
2.5.1. Adsorpsiyon Türleri	15
2.5.1.1. Değişim Adsorpsiyonu.....	16
2.5.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon.....	16
2.5.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon.....	16
2.5.2. Adsorpsiyon Kapasitesini Etkileyen Faktörler.....	17

2.5.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı.....	17
2.5.2.2. Adsorbanın Gözenek Boyutu.....	17
2.5.2.3. Adsorbanın Çözünürlüğü.....	17
2.5.2.4. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri.....	18
2.5.2.5. Adsorpsiyon Sıcaklığı.....	18
2.5.2.6. Karıştırma Hızı.....	18
2.5.2.7. Temas Süresi.....	18
2.5.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	18
2.5.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	19
2.5.3.2. Langmuir Adsorpsiyon izotermi.....	19
2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	20
2.6. Krom Giderimi Üzerine Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları.....	22
2.7. Çalışmanın Kapsamı ve Amacı.....	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
3.1. Çözeltide Yanma Yöntemiyle Titanyum Dioksit Sentezi (TiO ₂ /ÇYY).....	24
3.1.1. Uygun Yakıt Türünün Belirlenmesi.....	24
3.1.2. Uygun Yakıt Miktarının Belirlenmesi.....	26
3.1.3. Yanma Sıcaklığının Belirlenmesi.....	26
3.1.4. Yanma Süresinin Belirlenmesi.....	26
3.2. Titanyum Dioksitin Karakterizasyon Çalışmaları.....	26
3.2.1. Yapısal Analiz.....	26
3.2.2. Morfolojik Analiz.....	27
3.3. Titanyum Dioksitin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	27
3.3.1. Cr(VI) Adsorpsiyonu.....	27
3.3.1.1. Uygun pH' ın Belirlenmesi	27
3.3.1.2. Uygun Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi.....	28
3.3.1.3. Adsorban Miktarının Belirlenmesi.....	28
3.3.1.4. Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Belirlenmesi.....	28
3.3.1.5. Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	29
3.4. Adsorpsiyon Ölçümleri.....	29
3.4.1. UV/Vis Analizi.....	29
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	30
4.1. Çözeltide Yanma Yöntemiyle Titanyum Dioksit Sentezi.....	30
4.2. Titanyum Dioksitin Yapısal Özellikleri.....	34

4.3. Titanyum Dioksitin UV-görünür Bölge Spektrumları.....	35
4.4. Titanyum Dioksitin Yüzey ve Morfolojik Özellikleri.....	36
4.5. Krom Adsorpsiyonu.....	39
4.5.1. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH' ın Etkisi.....	39
4.5.2. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi.....	40
4.5.3. Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	41
4.5.4. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi.....	42
4.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	43
4.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	47
4.8. Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	49
5. SONUÇLAR.....	50
KAYNAKLAR	52
EKLER DİZİNİ.....	63
ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. TiO ₂ bileşiğinin kristal yapıları; a) Anataz, b)Rutil ve c) Brukit.....	5
Şekil 2.2. Yarı iletkenlerin bant boşluk enerji diyagramları.....	7
Şekil 2.3. Titanyum dioksitin uygulama alanları.....	8
Şekil 4.1. Farklı yakıt türleri kullanılarak 600°C' de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri	30
Şekil 4.2. Farklı yakıt yüzdeleri (stokiyometrik, %10 fazla, %10 az) kullanılarak 600°C' de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri	31
Şekil 4.3. Farklı yanma sıcaklıkları (700°C, 600°C, 500°C) kullanılarak 30 dakikada sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri	32
Şekil 4.4. Farklı yanma sürelerinde sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri	33
Şekil 4.5. TiO ₂ /ÇYY ve TiO ₂ /T FTIR spektrumları	34
Şekil 4.6. TiO ₂ /ÇYY ve TiO ₂ /T X-ışınları kırınım desenleri.....	35
Şekil 4.7. TiO ₂ /ÇYY ve TiO ₂ /T elektronik spektrumları.....	36
Şekil 4.8. a) TiO ₂ /T ve b) TiO ₂ /ÇYY SEM görüntüleri	38
Şekil 4.9. pH' ın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi (T=Oda sıcaklığı).....	40
Şekil 4.10. Temas süresinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi (T=Oda sıcaklığı).....	41
Şekil 4.11. Başlangıç Cr(VI) derişiminin adsorpsiyona etkisi (T=Oda sıcaklığı).....	42
Şekil 4.12. Adsorbent miktarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi.....	43
Şekil 4.13. Cr(VI) adsorpsiyonu-Langmuir izotermi.....	45
Şekil 4.14. Cr(VI) adsorpsiyonu-Freundlich izotermi.....	45
Şekil 4.15. Cr (VI) için yalancı birinci mertebe kinetik grafiği.....	47
Şekil 4.16. Cr (VI) için yalancı ikinci mertebe kinetik grafiği.....	48

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Titanyum dioksitin genel özellikleri.....	6
Tablo 2.2. Yaygın olarak kullanılan bazı beyaz pigmentlerin kırınım indisleri ve yaklaşık örtücülük güçleri	10
Tablo 3.1. Çözeltide yanma yönteminde kullanılan yakıt türleri ve özellikleri	25
Tablo 4.1. $TiO_2/ÇYY$ ve TiO_2/T' nin BET analizleri.....	37
Tablo 4.2. R_L sabiti değerleri ve İzoterm tipleri.....	44
Tablo 4.3. $TiO_2/ÇYY$ ve TiO_2/T adsorbanlarının Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri	46
Tablo 4.4. Cr(VI) için çeşitli adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	47
Tablo 4.5. $TiO_2/ÇYY$ ve TiO_2/T için kinetik katsayıları	49
Tablo 4.6. Adsorbentin Tekrar Kullanılabilirlik Sonuçları	49

KISALTMALAR

BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Analiz Yöntemi
CA	Sitrik Asit
CH	Karbohidrazit
ÇYY	Çözeltide Yanma Yöntemi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
G	Glisin
HMTA	Hekzametilen Tetramin
ODH	Okzalik Dihidrazit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO₂/ÇYY	Çözeltide Yanma Yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksit
TiO₂/T	Ticari titanyum dioksit
U	Üre
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
XRD	X-ışınları Kırınımı

1.GİRİŞ

Bir geçiş metali olan ve periyodik tabloda IV B grubunda yer alan titanyumun (Ti) oksit formu olan titanyum dioksit sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı farklı uygulama alanları bulunmaktadır [1]. Kristal yapısı, elektronik yapısı ve sahip olduğu özelliklerinden dolayı titanyum dioksit heterojen kataliz işlemlerinde, güneş pillerinde, fotokatalizör ve gaz sensörü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca UV koruyucu madde olarak güneş kremlerinde, beyaz pigment olarak boya ve kozmetik ürünlerinde kullanılmaktadır [2-4].

Titanyum dioksit sentezi için sol-gel, solvotermal yöntem, mikroemülsiyon, mikrodalga yöntemi, hidrotermal yöntem ve yanma sentez yöntemleri gibi çeşitli sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Son yıllarda ekonomik olması, basit deneysel ekipman kullanılması, kısa sürede gerçekleşmesi ve yüksek saflıkta ürün oluşması gibi üstün özelliklerinde dolayı zltide yanma yöntemi titanyum dioksit sentezinde kullanılmaktadır [5, 6]. Bu yöntem ile ısıya dayanıklı oksitler, dielektrik malzemeler, yalıtkanlar, sensörler gibi oksitlerin ve karbitler, ferritler, nitritler gibi oksit olmayan malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Uygun organik yakıt ve metal nitrat karışımının düşük sıcaklıkta hızla ısıtılması sonucu gerçekleşen kuvvetli redoks reaksiyonuna dayanan zltide yanma yönteminde reaksiyon tek bir adımda kısa sürede gerçekleşir ve tepkime sırasında açığa çıkan gaz tanecik boyutunun büyümesini engelleyerek yüksek yüzey alanlı malzemelerin üretimini sağlamaktadır [8].

Cd, Cu, Cr, Mn, Hg, Ni, Pb, Sn, Fe, Zn gibi ağır metaller çeşitli endüstriyel atıklarda bulunmaktadır. Ağır metaller yüksek derişimlerde toksik etki göstermektedir. evre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallerden biri de kromdur. Krom tüm biyolojik malzemelerde çeşitli konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Krom ve bileşiklerinin modern endüstride geniş kullanımı sonucunda oluşan atıklar maksimum kirlenme düzeyinin üzerinde krom içermektedir. Krom kaplama, deri tabaklama, ahşap koruyucu üretimi, paslanmaz elik üretimi, yapay gübre üretimi, tekstil ve pigment endüstrileri, bakır işleme, ateşe dayanıklı tuğla üretimi, cam endüstrisi ve fotoğrafçılık gibi endüstrilerden açığa çıkan atıksularda krom +6 ve +3 değerlikli olarak bulunabilmektedir [9]. Cr (VI)' nın çevreye verilmesi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Ağız yoluyla temasta bulantı, ishal, karaciğer ve böbrek hasarları i

kanama problemleri ortaya çıkmaktadır. Cr(VI) solumak zehirlenmeye, solunum hassasiyetine ve yetmezliğine neden olmaktadır [10]. Bu nedenle Cr(VI) içeren atıksuların arıtımı ile ilgili farklı yöntemler geliştirilmiştir. Atık sulardan krom uzaklaştırmada kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, adsorpsiyon gibi birçok arıtım yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden adsorpsiyon krom uzaklaştırmak için etkili bir yöntem olarak görülmektedir.

Bu tez çalışmasında, titanyum kaynağı olarak titanyum oksisülfat kullanılarak çözültide yanma yöntemiyle tek basamakta titanyum dioksit sentezlenmesi, sentezlenen ürünlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin karakterizasyonu ve adsorpsiyon yöntemi kullanılarak atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırılmasında etkinliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Titanyum

Titanyum 1791' de İngiltere' nin Cornwaal bölgesinde mineralog William Gregor tarafından bulunmuştur. 1795 yılında ise rutil mineralinde Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth tarafından saptanmıştır. Titanyumun metalik olarak elde edilmesi çalışmaları Wilhelm Justin Kroll tarafından titanyum tetraklorürün ($TiCl_4$) kalsiyum ile indirgenmesiyle başlamıştır. Ancak titanyumun sanayi ölçeğindeki üretimi titanyum tetraklorürün kalsiyum yerine magnezyum ile indirgenmesi sonucunda gerçekleştirilmiştir. Günümüzde Kroll Prosesi olarak bilinen bu yöntem ile metalik titanyum üretilmektedir [11, 12].

Titanyum ve alaşımları düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci, yüksek mukavemet gibi üstün özelliklerinden dolayı önemli bir mühendislik malzemesi haline gelmiştir. Titanyum başta havacılık sektörü olmak üzere medikal mühendisliğinde, enerji sektöründe, denizcilik sektöründe ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır [12]. Günümüzde titanyum en çok modern cerrahi ve dişçilik uygulamalarında kullanılan protez eklem, damar stentleri, dental implant gibi önemli malzemelerin yapımında sıkça kullanılmaktadır.

2.2. Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit titanyum atomu ile oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşan yarı iletken bir metal oksittir . Beyaz pigment olarak boyalarda, kozmetik sanayinde ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Geniş bant aralığı (3.00 eV) ve yüksek kırılma indisine ($n \sim 2,3$) sahip olan titanyum dioksit optik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır [13, 14]. Ayrıca güneş panellerinde, kendiliğinden temizlenen yüzeylerde, kanser tedavilerinde, fotovoltaik aygıtlarda, biyomedikal uygulamalarda kimyasal kararlılığının yüksek olması, toksik olmaması, yüksek katalitik aktiviteye sahip olması, düşük maliyetle elde edilmesi ve üretim kolaylığı gibi avantajlarından dolayı en çok kullanılan yarı iletkendir [15, 16].

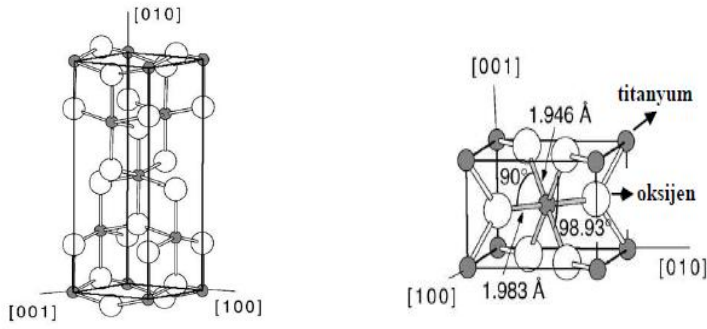
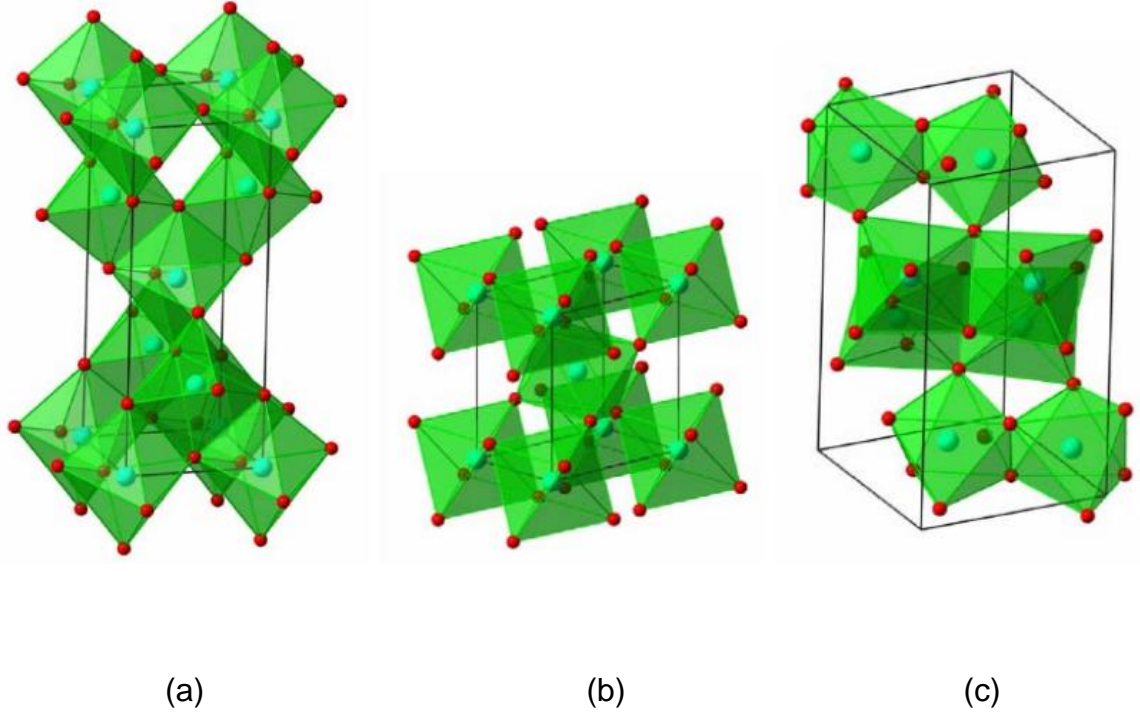
2.2.1. Kristal Yapısı

Titanyum dioksit brukit, anataz ve rutil olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunur. Titanyum dioksitin kristal yapıları Şekil 2.1' de gösterilmektedir. Brukit ortorombik, rutil ve anataz tetragonal yapıdadır [2]. Farklı kristal yapılarının olması farklı elektriksel, optik ve yapısal özelliklerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu yapıların üçü de TiO_2 kimyasal formülü ile tanımlanmaktadır.

Titanyum dioksitin en düşük aktivasyon enerjisine sahip fazı brukittir. Genellikle güneş pillerinde kullanılmaktadır [17]. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen brukit fazı yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Ortorombik yapıda olan brukit TiO_2 birim hücresinde 24 atom, 8 molekül bulundurur [18] ve 3,4-3,55 eV yasak enerji aralığı ve 2-2,4 kırılma indisine sahiptir. Brukit TiO_2 ' in tanecik boyutu 6,1-12,9 nm aralığındadır [19, 20]. Brukit fazının anataz ve rutil fazından daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [21, 22]. Brukit kristalinin elde edilmesindeki zorluklardan dolayı hakkında birkaç bilimsel çalışma vardır.

Titanyum dioksitin en kararlı termodinamik yapısı rutil fazıdır. Her bir Ti^{+4} iyonu 6 tane O^{2-} iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenir. Her oktahedron ise 10 komşu oktahedron ile bağlantılıdır. Bu oktahedronlar 2 ortak kenar oksijen çifti, 8 ortak köşe oksijen atomu ile birbirine bağlantılıdır ve 90° açıyla birbirini izleyen uzun eksenleri boyunca kümelenmişlerdir. Şekil 2.1' de rutil TiO_2 bileşiğinin kristal yapısı görülmektedir. İki titanyum atomu arasındaki mesafe 3.57-2.96 Å arasındadır. Ti-O atomları arasındaki mesafe ise 1.949 ve 1.980 Å dur [2]. Yüksek sıcaklıklarda üretilen rutil TiO_2 3,0 eV yasak enerji aralığına ve 2,7 kırılma indisine sahiptir.

Fotoiletkenliği, homojen yük dağılımına sahip olması, elektron-boşluk çifti üretiminin kolaylığı gibi üstün özelliklerinden dolayı uygulamalarda en çok kullanılan TiO_2 fazı anatazdır [23]. Rutil ile aynı kristal yapıda olan anatazın birim hücresinde 12 atom ve 4 molekül bulunmaktadır. Anataz yapısında her oktahedron 4 paylaşımlı kenar ve 4 paylaşımlı köşe atomu ile 8 komşu oktahedron ile bağlantılıdır (Şekil 2.1). İki Ti atomu arasındaki mesafe 3.79 ile 3.04 Å arasında ve Ti-O atomları arasındaki mesafe ise 1.934 ve 1.980 Å olarak hesaplanmıştır. 3,2 eV yasak enerji aralığı ve 2-2,4 kırılma indisine sahiptir [2].



Şekil 2.1 TiO_2 bileşiğinin kristal yapıları; a) Anataz, b)Rutil ve c) Brukit [24]

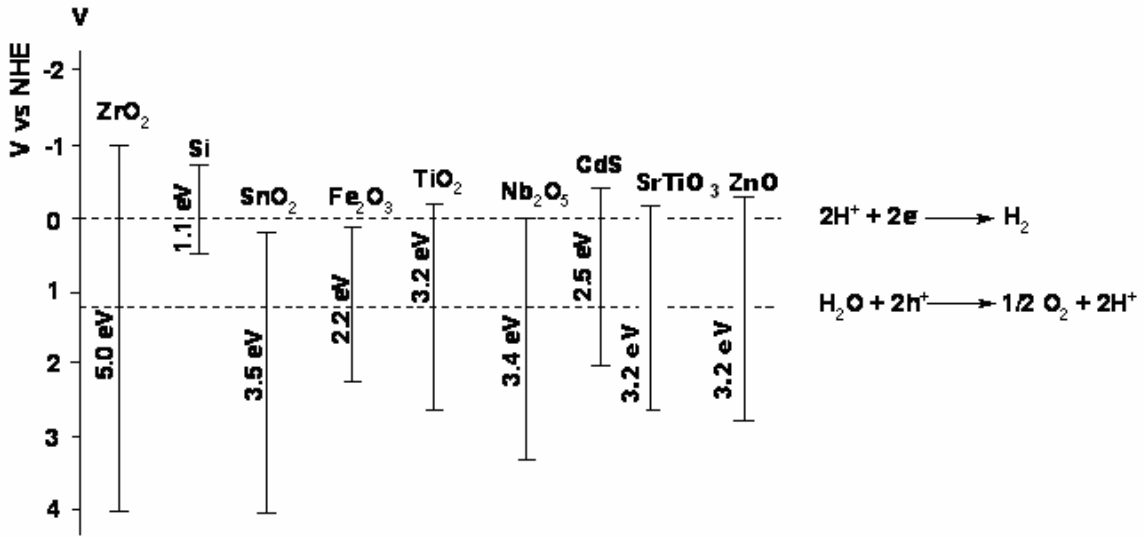
2.2.2. Genel Özellikleri

Titanyum dioksit üstün elektriksel, optik, kimyasal ve fotokatalitik özelliklere sahiptir. Titanyum dioksitin fiziksel özellikleri termodinamik olarak en kararlı fazı olan rutil esas alınarak belirlenmiştir. Anataz fazının yoğunluğu 3.83, rutil fazının yoğunluğu 4.24 ve brukit fazının yoğunluğu 4.17 g/cm^3 'tür [2]. Titanyum dioksitin genel özellikleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Titanyum dioksitin genel özellikleri

Molekül Formülü	TiO ₂
Molekül Ağırlığı	79.866 g/mol
Yoğunluk	4.23 g cm ⁻³
Erime Noktası	1843 °C
Kaynama Noktası	2972 °C
Çözünürlük	Suda çözünmez
Kırılma İndisi	2.609
Özdirenç (25°C)	10 ¹² ohm.cm

Titanyum dioksit elektriksel ve optik özelliklerinin yanı sıra fotokatalitik özelliğe sahiptir. Işığı absorplayarak enerjisini başka bir cisme aktararak cismin değişimini sağlayan bu olaya fotokataliz denir. Fotokatalizör ise UV ışığının etkisiyle yüzeyde kuvvetli yükseltgen ortam oluşturan yarı iletken malzemelere denilmektedir. Yarı iletken malzeme olarak titanyum dioksit (TiO₂), galyum fosfor (GaP), galyum arsenik (GaAs), kadmiyum sülfür (CdS), stronsiyum titanat (SrTiO₃), çinko oksit (ZnO), demir oksit (Fe₂O₃) ve tungsten oksit (WO₃) gibi yarı iletken metal oksitler kullanılmaktadır [16]. Fotokatalizörün etkinliğinde bant boşluk enerjisi önemli bir rol oynamaktadır. Bu enerji değeri her yarı iletken için farklıdır. Şekil 2.2' de yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluk enerjileri görülmektedir.



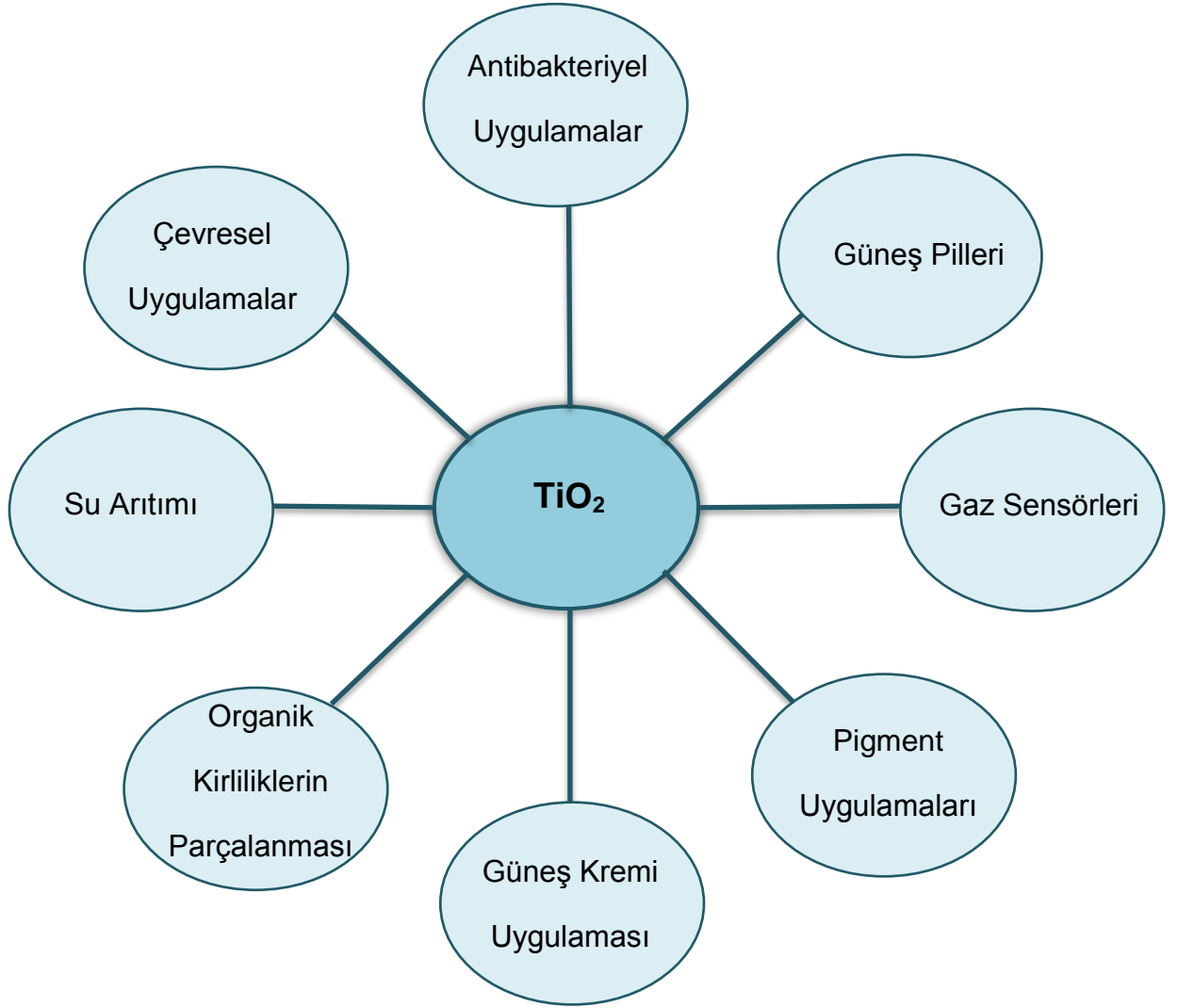
Şekil 2.2 Yarı iletkenlerin bant boşluk enerji diyagramları

Son yıllarda fotokatalitik uygulamalarda 3,2 eV luk enerji aralığına sahip ve ışık etkisi ile bozulmayan, çevre ile uyumlu, yüksek yükseltgenme gücüne sahip toksik olmayan titanyum dioksit yarı iletkeni tercih edilmektedir [2]. Elektron ve boşlukların yeniden birleşme hızının düşük olması, aktif yüzey alanının yüksek olması, elektron band aralığında elektronun indirgenmesinin yüksek olması nedenlerinden dolayı anataz fazı fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaktadır [25-27].

Koku giderme, organik ve inorganik kirliliklerin hava ve su ortamından arıtımı, antibakteriyel uygulamalar, maddenin kendi kendini temizlemesi gibi birçok uygulamada yaygın olarak kullanılan fotokatalitik tepkimenin temelinde yarı iletken malzemenin UV ışığa maruz kaldığında yüksek enerjili hale dönüşüp yükseltgen bir yüzey oluşturarak kimyasal tepkimeyi başlatması vardır [1].

2.2.3. Uygulama Alanları

Kristal yapısı, elektronik yapısı ve sahip olduğu özelliklerden dolayı titanyum dioksit gaz sensörü uygulamalarında [28], kozmetik ürünlerinde, endüstride pigment olarak [29], korozyon inhibitörü olarak [30], güneş pillerinde [31], antibakteriyel uygulamalarda ve çevresel uygulamalarda fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [32-35]. Titanyum dioksitin genel uygulama alanları Şekil 2.3' te gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Titanyum dioksitin uygulama alanları

2.2.3.1. Güneş Pilleri

Titanyum dioksit fotovoltaik uygulamalarda, boya hassasiyetli güneş pillerinde kullanılmaktadır. Titanyum dioksit nano-kristali ile kaplanmış iki cam elektrottan oluşan güneş pilleri ilk olarak 1991 yılında Gratzel ve O'Regan [31] tarafından ortaya çıkarılmıştır ve silisyum temelli hücelere alternatif olarak görülmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip anataz titanyum dioksit boya moleküllerini daha iyi adsorbe etmekte ve yüksek verim elde edilmektedir [36-38]. Law ve arkadaşları [39] tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada ZnO ve TiO₂ boya hassasiyetli güneş hücrelerindeki performansları değerlendirilmiş ve en yüksek akım yoğunluğuna titanyum dioksit nanopartikülleri ile ulaşılabildiği sonucuna varılmıştır.

2.2.3.2. Gaz sensörleri

Gaz sensörleri ile ilk çalışmalar 1962 yılında ZnO yarı iletkeni kullanılarak Seiyama ve arkadaşları [40] tarafından gerçekleştirilmiştir. Kristal yapılarında oksijen boşluğu oluşturabilen titanyum dioksit, tungsten oksit (WO_3), kalay oksit (SnO_2), nikel oksit (NiO) ve indiyum oksit (In_2O_3) yarı iletkenlerinin çeşitli gaz sensörlerinde kullanılabileceği yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir [41,42].

2.2.3.3. Pigment Uygulamaları

Titanyum dioksit pigment olarak boya ve kaplamalarda, plastik ve kağıt endüstrisinde, gıda, deri, ilaç ve tekstil sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [24].

Titanyum dioksit;

- Opak olması
- Kırılma indisinin yüksek olması
- Fazla toz bırakmaması
- İnert olması
- İyi dağılması
- Kaplama gücünün fazla olması

gibi özelliklerinden dolayı diğer birçok pigmente tercih edilmektedir.

Kristal yapılarının sahip olduğu farklı kırılma indisleri nedeniyle farklı opaklık özellikleri bulunmaktadır. Rutil (kırılma indisi 2.72) anataza (kırılma indisi 2.52) göre daha fazla opaklaştırıcı özelliğe sahiptir. Ayrıca örtücülük gücü diğer pigmentlerden yüksek olan rutil uygulamalarda daha çok tercih edilir (Tablo 2.2) [43].

Tablo 2.2 Yaygın olarak kullanılan bazı beyaz pigmentlerin kırılma indisleri ve yaklaşık örtücülük güçleri

Beyaz Pigment Malzemesi	Kırılma İndisi (RI)	Yaklaşık Örtücülük Gücü (Rx100)
Titanyum dioksit (anataz)	2.52	6.7
Titanyum dioksit (rutil)	2.72	8.8
Çinko oksit	2.02	2.2
Çinko sülfid	2.37	5.0
Zirkonyum oksit	2.40	5.3

2.2.3.4. Çevresel Uygulamaları

Titanyum dioksit fotokatalitik özelliğinden dolayı su ve hava ortamlarının kirliliklerinden arıtılmasında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. UV ışığı ile etkileşime giren titanyum dioksit, hidroksil radikalleri oluşturarak bu kirliliklerin CO₂ ve suya kadar parçalanmalarını sağlamaktadır. 2003 yılında Ahlakimi ve arkadaşları [44] tarafından yapılan çalışmada petrol endüstrisi atık sularında bulunan potasyum hidrojen ftalatın TiO₂ varlığında güneş ışığı etkisinde fotokatalitik bozunmasını incelemişler ve 5 saat sonunda tamamen parçalandığını belirlemişlerdir.

Donia ve diğerleri [45] ticari TiO₂ varlığında sukrozun fotokatalitik bozunmasını Cu(II) çözeltisinde incelemişler ve etkinliğinin 2 kat arttığını gözlemlemişlerdir.

Titanyum dioksit antibakteriyel uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Bu konudaki öncü çalışma Matsunaga ve arkadaşları tarafından [46] 1988 yılında E-coli süspansiyonu ile yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda TiO₂ kaplı yüzeydeki bakterilerin bir süre ışınlanmasından sonra tamamen yok olduğu, TiO₂ kaplı olmayan yüzeydeki bakterilerde ise herhangi bir azalma olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda titanyum dioksitin fotokatalitik özelliğinden dolayı bakterileri yok ettiği saptanmıştır.

Antibakteriyel özelliğinin yanı sıra gün ışığında kendini temizleme özelliğine sahip olan TiO₂ her türlü yüzeye uygulama kolaylığının olmasından dolayı hastane odaları, oteller, mutfaklar, kreş, okul gibi bir çok alanda kullanılmaktadır [47].

Atmosferde bulunan sera gazları, kloroflorokarbonlar, azot ve sülfür bileşikleri güneş ışınının etkisiyle zararsız türlere dönüşebilirler. Bu dönüşümün daha etkin olabilmesi için TiO_2 içeren hava temizleyiciler ve tünel lambaları kullanılmaktadır. Titanyum dioksit oluşturduğu hidroksil radikalleri ile zararlı gazları tek moleküllü gaz formuna dönüştürerek havanın temizlenmesini kolaylaştırır. Ayrıca titanyum dioksitin koku giderici etkisi bulunmaktadır [48].

Titanyum dioksit bakır (Cu), nikel (Ni), Arsenik (As), Kurşun (Pb), Krom (Cr) gibi ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Ayrıca endüstriyel atık sularında bulunan altın, platinyum, gümüş gibi pahalı metallerin geri kazanımında kullanılmaktadır.

2.2.3.5. Güneş Kremi Uygulaması

Titanyum dioksit kozmetik sektöründe sıkça kullanılmaktadır [49]. Son yıllarda, sahip olduğu eşsiz bant aralık değerlerinden dolayı titanyum dioksit UV koruyucu madde olarak çinko oksitten sonra en çok kullanılan malzeme haline gelmiştir. Anataz ve rutil formlarının bant aralıklarına karşılık gelen dalga boylarında yani 387 ve 410 nm de yüksek enerjiye sahip UV-A ve UV-B ışınları yüksek oranda absorblanabilir [50].

2.2.4. Titanyum Dioksit Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Titanyum dioksit çözelti fazı yöntemlerinden en yaygın olarak sol-gel [51, 52], solvotermal [53, 54], hidrotermal [55], mikroemülsiyon [56], mikrodalga ve yanma yöntemiyle [6] toz, kristal ve ince film formlarında hazırlanabilmektedir.

2.3. Çözeltide Yanma Yöntemi

Katıların sentezinde sol-jel, spray piroliz, hidrotermal yöntem, mekanokimyasal yöntem ve çözeltide yanma yöntemi gibi sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Bunların arasında çözeltide yanma yöntemi ekonomik olması, basit deneysel ekipman kullanılması, kısa sürede gerçekleşmesi ve yüksek saflıkta ürün oluşmasından dolayı etkili bir yöntem olarak kabul edilmiştir [7]. Çözeltide yanma yönteminin temelinde uygun bir yükseltgen ile yakıt arasındaki ekzotermik redoks reaksiyonu vardır. Bu yöntem daha iyi özelliklere sahip sensör, katalizör, dielektrik malzeme, yarı iletken malzeme olarak kullanılan nanopartiküllerin, $Ce_{1-x}Gd_xO_2$ [57, 58], $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [59],

Al₂O₃, SiC, TiN [60,7] gibi oksit, karbür ve nitrür malzemelerinin sentezlenmesinde kullanılmaktadır [61, 62].

Çözeltide yanma yöntemi yüksek ekzotermik özelliğe sahiptir ve bu içten yanma veya alev şeklinde kendini göstermektedir. Bu nedenle yöntem genellikle otomatik ateşleme olarak bilinir. Çözeltide yanma yöntemi başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu, yanma sıcaklığı, yakıt türü ve yakıt/yükseltgen mol oranı parametreleri ile kontrol edilebilir. Bu parametrelerden özellikle yakıt türü ve yakıt/yükseltgen mol oranı yanma sıcaklığını ve tepkime sırasında açığa çıkan gaz miktarını etkileyerek oluşan ürünün yüksek kristaliniteye ve yüksek yüzey alanına sahip olmasını sağlar ve aynı zamanda sıcaklık yükselişini kontrol eder [62].

Hidrazin, üre, sükröz, sitrik asit ve glisin çözeltide yanma yönteminde kullanılan ideal yakıtlardır.

Uygun bir yakıt ;

- Suda çözünebilmeli
- Düşük yanma sıcaklığına sahip olmalı
- Yanma sırasında gaz çıkışı olmalı
- Diğer bileşenlerle homojeniteyi sabit tutabilmeli
- Ucuz olmalı
- Kolay hazırlanabilmelidir.

Bu yakıtlardan glisin, C ve H kaynağıdır ve yanma sırasında çok miktarda CO₂ ve H₂O gibi basit gaz moleküllerinin oluşmasını sağlar. Ayrıca yapısında bulunan –NH₂ ve –COOH grupları metal iyonlarıyla kompleks oluşturarak karışımda homojenlik sağlar [62].

Çözeltide yanma yöntemini etkileyen bir diğer parametre yükseltgen ve yakıt arasındaki mol oranıdır. Yakıt ve yükseltgen arasındaki oran patlayıcı kimyasına göre hesaplanmaktadır. Hesaplama Eşitlik 2.1' e göre yapılmaktadır.

$$\psi = \frac{(-1)\sum(\text{İndirgen elementin katsayısı})x(\text{Değerlik})}{\sum(\text{Yükseltgen elementin katsayısı})x(\text{Değerlik})} \quad (2.1)$$

Yakıt/yükseltgen mol oranı değerinin $\psi < 1$ olması yakıtın az, $\psi = 1$ olması karışımın stokiometrik ve $\psi > 1$ olması yakıtın fazla olduğunu gösterir [62].

Sivalingam ve arkadaşları [63] 2004 yılında yaptıkları çalışmada titanyum isopropoksit kullanarak çözültide yanma yöntemiyle nano boyutta titanyum dioksit sentezlemişlerdir ve fenol türevlerinin fotodegradasyonunda kullanılmışlardır. Çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesinin Degusa P-25 den daha yüksek olduğu görülmüştür.

2.4 Atık Sulardan Krom Uzaklaştırılması

Cd, Cu, Cr, Mn, Hg, Ni, Pb, Sn, Fe, Zn gibi atomik yoğunluğu 6 g/cm^3 'den büyük olan ağır metaller endüstriyel aktiviteler sonucunda oluşmaktadır. Düşük derişimlerde yaşamsal faaliyetler için gerekli olmalarına rağmen, yüksek derişimlerde tamamı toksik etki göstermektedir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere biri de kromdur. Endüstriyel atıklar maksimum kirlenme düzeyinin üzerinde krom içerirler [64]. Krom ile her türlü temas zararlıdır. Bu nedenle kromun atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

2.4.1 Krom

Periyodik tabloda VIB grubunda yer alan krom yer kabuğunda yaygın olarak bulunan elementler listesinde 21. sıradadır [65]. Kromun erime noktası $1857 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $2672 \text{ }^\circ\text{C}$ ve yoğunluğu $7,14 \text{ g/cm}^3$ tür.

+3 ve +6 arasındaki yükseltgenme hallerinde bulunan kromun en bilinen formları Cr(III) ve Cr(VI) dir. Cr(III) doğada oksit, hidroksit veya sülfat formlarında su ve toprakta bulunur. Cr(VI)' dan daha kararlı olan Cr(III) düşük pH larda çözülmüş halde bulunurken pH 5'in üzerindeki değerlerde hidroksiti halinde çöker. Fazla oksijenin olduğu durumlarda ise daha toksik formu olan Cr(VI)' ya dönüşmektedir [66, 67].

Doğada Cr(VI) iyonu farklı iyon formlarında bulunabilmektedir. Asidik şartlarda (pH=1-6) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonu halinde, pH 6 civarında HCrO_4^- iyonu halinde ve pH ın 6 dan yüksek olduğu ortamlarda ise CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır [68, 69]. Yüksek

toksisiteye sahip Cr(VI) atık sularda genellikle kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklinde bulunur [70].

Krom hava, toprak, su ve biyolojik materyallerde çeşitli konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Krom bileşikleri yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir ve hastalık yapıcıdır. Kromun toksisitesi oksidasyon basamaklarına göre değişmektedir. En toksik olanı Cr(VI) formudur. Cr(VI) suda çözüldüğü ve değişken olduğu için Cr(III) den oldukça toksiktir [71, 72]. Cr(III) glikoz toleransının devamlılığı için gerekliken Cr(VI) kanserojenik etki içeren şiddetli bir toksisiteye sahiptir [73-78].

Krom deri imalatı, ahşap kaplama, metal kaplama, yapay gübre üretimi, paslanmaz çelik üretimi, boyama ve krom kaplama, tekstil ve pigment endüstrileri, bakır işleme, ateşe dayanıklı tuğla üretimi, cam endüstrisi, fotoğrafçılık gibi alanlarda kullanılmaktadır ve bu faaliyetler sonucunda oluşan kirliliklerde yüksek miktarlarda bulunur [64, 74, 76].

2.4.2. Atık Sulardan Krom Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Krom canlı vücudunda biriken ve dokularda anormalliklere sebep olan toksik bir maddedir ve atık sularının ortamlara verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Atık sulardan krom uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ultra-filtrasyon, yüzdürme, çözücü özütme, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, ters osmoz, adsorpsiyon, membran filtrasyonu, buharlaştırma gibi bir çok arıtım yöntemi kullanılmaktadır. En çok kullanılan yöntemlerden kimyasal çöktürmede Cr(VI) Cr(III)' e indirgenir ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$ şeklinde çöktürülür. Çöktürmenin dezavantajı çamur oluşumudur. Su kirliliği sorunu katı atık sorununa dönüşmektedir. Katı atık uzaklaştırılması için ise ekstra maliyet gerekir [79]. Daha iyi bir yöntem olarak bilinen iyon değiştirme yüksek uygulama maliyeti sebebiyle ekonomik bir alternatif değildir. Ayrıca bu yöntemlerin birçoğu yüksek krom derişimine sahip atık sularda daha etkilidir [10]. Adsorpsiyon ise krom uzaklaştırmak için etkili ve düşük maliyetli bir yöntemdir [70, 80].

Sulu çözeltilerden krom uzaklaştırmak için kullanılan doğal ve sentetik adsorbanlardan bazıları ; kahverengi deniz otu [81], aktif kömür [82], aktif çamur [69], fabrika atık çayı [80], kitosan [83] ve kömür [84] dür.

2.5. Adsorpsiyon

Atık sulardan ağır metal giderimi için en çok kullanılan teknolojilerden birisi adsorpsiyondur. Atık su arıtımı işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon sıvı fazda çözülmüş halde bulunan bir bileşenin katı bir adsorban yüzeyine tutunması olayıdır. Bu tutunma adsorban ile çözünen madde arasındaki çekim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Bir katı örgüsü içerisindeki iyonlar, atomlar ve moleküller arasındaki çekim kuvvetleri diğer kuvvetler tarafından dengelenmişlerdir. Ancak katı yüzeyi dengelenmemiş kuvvetlerin etkisindedir. Sıvı fazda bulunan bileşenler dengelenmemiş kuvvetler tarafından çekilerek yüzeye tutunmaları sağlanır. Böylece adsorpsiyon gerçekleşir [85].

Adsorpsiyonda öncelikle adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan madde taşınır. Sonraki adımda dış yüzeye adsorplanan maddenin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu gerçekleşir. Daha sonra adsorbanın iç yüzeylerinde adsorpsiyon gerçekleşir ve son olarak adsorban iç ve dış yüzeyinde sorpsiyon ve desorpsiyon gerçekleşir.

Sıvı-katı adsorpsiyon modeli genellikle atık sular için yapılan adsorpsiyonlarda görülür. Adsorpsiyon prosesi atık su arıtımında ;

- İstenmeyen koku ve tatların giderimi
- Zararlı pestisitlerin giderimi
- Toksik maddelerin sudan uzaklaştırılması
- Endüstriyel atıkların sudan uzaklaştırılması gibi amaçlarla kullanılmaktadır.

2.5.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorban ve adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak üç tip adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır. Bunlar; değişim adsorpsiyonu, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonun temelinde elektriksel çekim kuvvetleri, fiziksel adsorpsiyonun temelinde Van der Waals kuvvetleri, kimyasal adsorpsiyonun temelinde ise madde ile adsorban arasında oluşan kimyasal bağlar vardır.

2.5.1.1. Değişim Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorplanan maddenin iyonları yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu hareket eder ve yüzeyde birikir. Değişim adsorpsiyonunda belirleyici faktör iyonun yüküdür. Yani elektrik yükü fazla olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilir.

2.5.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon diğer adıyla fizisorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle kendiliğinden gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde adsorban yüzeyine tutunur ve hareketlidir. Yüzeyde sürekli tutunma desorpsiyon ile engellenmektedir. Yani fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Ayrıca adsorpsiyon sırasında oluşan küçük entalpi değişimi adsorbanın kimyasal özelliklerini değiştirmedüğinden adsorban kendi özelliğini korur ve adsorpsiyon sonrasında tekrar kazanılabilir [86]. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon ters orantılıdır. Adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir. Atık sulardaki birçok kirleticinin adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur.

2.5.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorplanan arasında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon diğer adıyla kemisorpsiyon denilir. Genellikle adsorban yüzeye kovalent bağ ile bağlanır ve koordinasyon sayısını maksimuma çıkarır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır ve yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısı seviyesindedir. Kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir bu yüzden reaksiyon hızını sıcaklık belirler. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık ile doğru orantılıdır. Kemisorpsiyon tersinmez olduğundan desorpsiyon genellikle gerçekleşmez yani kimyasal adsorpsiyon sonunda adsorban yeniden kullanılmaz.

2.5.2. Adsorpsiyon Kapasitesini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler;

- Adsorbanın yüzey alanı
- Adsorbanın gözenek boyutu
- Adsorbanın çözünürlüğü
- Adsorpsiyon sıcaklığı
- Adsorpsiyon ortamının pH değeri
- Karıştırma hızı
- Temas süresi

2.5.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır ve maksimum adsorpsiyon miktarı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorplanacak madde adsorbanın yüzeyine tutunacağından yüzey alanının büyük olması gerekmektedir. Yüzey alanı ne kadar büyükse adsorpsiyon merkezlerinin sayısında o kadar çoktur. Ancak adsorpsiyonun veriminde yüzey alanının büyük olmasının yanında gözenek boyutuda oldukça önem taşımaktadır [87].

2.5.2.2. Adsorbanın Gözenek Boyutu

Adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerine girdiği için moleküler boyut adsorpsiyonda oldukça önemlidir. Gözeneklerin büyüklükleri uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Adsorpsiyon verimi yüzey alanının yanı sıra gözenek yapısına da bağlıdır.

2.5.2.3. Adsorbanın Çözünürlüğü

Adsorpsiyonda çözünürlük ne kadar yüksekse adsorban ve çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı o kadar düşüktür. Çözünür bileşikler çözünmeyenlerden daha zor adsorbe olurlar ancak kimi zaman çözünen bileşiklerde kolayca adsorbe olabilirler.

2.5.2.4. Adsorpsiyon Ortamının pH değeri

Adsorpsiyonda en önemli değişkenlerden biri çözeltilinin pH değeridir. Ortamda bulunan hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları adsorban tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplanabilirler. Böylece diğer iyonların adsorpsiyonu azalabilmektedir. Genel olarak anyonik türlerin adsorpsiyonu düşük pH değerlerinde, katyonik türlerin adsorpsiyonu yüksek pH değerlerinde gerçekleşir [88].

2.5.2.5. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Adsorpsiyon sıcaklığı adsorpsiyon hızı üzerinde etkilidir ve adsorpsiyon türünü belirler. Adsorpsiyon ekzotermik olduğundan sıcaklık ile adsorpsiyon ters orantılıdır. Açığa çıkan ısı fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ısıları düzeyinde iken kimyasal adsorpsiyonda kimyasal tepkime ısıları düzeyindedir [88].

2.5.2.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyonda karıştırma yapılması adsorpsiyon hızını artırmaktadır. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından adsorpsiyon hızını düşürmektedir.

2.5.2.7. Temas Süresi

Adsorban ile çözeltilinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Zamanla hızda azalma görülür. Optimum temas süresinin bulunması atık sulardaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında önemlidir.

2.5.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde derişimi arasında denge oluşana kadar adsorpsiyon devam eder. Bu denge en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir. İzotermeler sabit sıcaklıkta çözünen derişim ile adsorplanan miktar arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır [86]. İzoterm genel olarak bir eğridir. En çok kullanılan adsorpsiyon izotermeleri;

- Freundlich izotermi
- Langmuir izotermi
- B.E.T (Brauner-Emmett-Teller) izotermi
- Redlich-Peterson izotermi

2.5.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermine göre adsorpsiyon basınç ve derişim ile sürekli olarak artar. Yani bu izoterm adsorplama limiti olmayan ve çok tabakalı adsorpsiyon modelleri için geçerlidir [85].

$$q_e = K \cdot [C_e]^{1/n} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2' de;

q_e : Denge de birim adsorban kütle sinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorbanla dengede olan sıvı faz derişimi (mg/L)

K ve n: Freundlich sabitleridir. $1/n$ terimi heterojenlik faktörü olarak adlandırılmaktadır ve sistemin enerji heterojenliğine ve adsorblanan molekülün boyutuna bağlıdır. K ise adsorbanın adsorpsiyon kapasitesiyle ilgilidir. Eşitlik 2.2' nin ln değerleri alınarak Eşitlik 2.3' den K ve n sabitleri bulunabilir.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

ln $[C_e]$ 'ye karşılık ln(q_e) grafiğı çizildiğinde eğim $1/n$ sabitinin değerini, kesim noktası ln K değerini verir.

2.5.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu durumlarda geçerlidir. Yüksek basınç ve derişimde adsorpsiyon maksimuma ulaşır. Langmuir izotermi aşağıdaki varsayımları içermektedir [85].

- 1- Adsorpsiyon tepkimesi tersinirdir.
- 2- Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir yani aynı adsorpsiyon aktivitesini gösterir.
- 3- Adsorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşmektedir.
- 4- Belirli bir bölgede adsorplanacak molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerden bağımsızdır. Yani adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- 5- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir eşitliği;

$$q_e = \frac{q_{max}.b.C_e}{1+b.C_e} \quad (2.4)$$

Doğrusal olarak bu eşitlik;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b.q_{max}.C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2.5)$$

q_e : Denge de birim adsorban kütle sinde adsorplanan maddenin miktarı (mg/g)

C_e : Adsorbanla dengede olan sıvı faz derişimi (mg/L)

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b : Langmuir sabiti

$1/q_e$ değerlerine karşılık $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $1/b.q_{max}$ ve düşey kesim noktasından $1/q_{max}$ değerleri bulunur.

2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon gerçekleşirken, dinamik dengeye ulaşana kadar çözeltilde arta kalan adsorplanan maddenin konsantrasyonu azalır. Bir noktadan sonra adsorpsiyon devam etmez. Bu dengeye ulaşincaya kadar geçen süreye denge süresi denir ve deneysel çalışmalar ile belirlenir. Birinci ve ikinci derece reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar gerçekleşen adsorpsiyon hızını açıklamada kullanılır.

Lagergren (1898) oksalik asit ve malonik asitin kömür üzerindeki sıvı-katı faz adsorpsiyon işleminin kinetiğini tanımlamak için birinci derece reaksiyon hızını temel

olarak adsorpsiyon kinetiği için bir model geliştirmiştir. Çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için sıklıkla kullanılan bu model Eşitlik 2.6' da gösterilmektedir [89].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

t=0 ile t aralığında ve qt=0, qt=qt sınırları dahilinde integrali alınır ve doğrusal durumlar için yeniden düzenlenir ise Eşitlik 2.7 deki ifade elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3} t \quad (2.7)$$

Burada;

k₁: Adsorpsiyon için Lagergren hız sabiti, (saat⁻¹).

q_e: Denge halinde adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, (mg/g).

q_t: Herhangi verilen bir t zamanında (saat⁻¹) adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, (mg/g).

k₁ hız sabiti t'ye karşı log (q_e - q_t) grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır.

Temas süresinin tüm aralığında geçerli olmayan yalancı birinci merteye kinetik modeli genelde adsorpsiyon sürecinin başlangıcındaki bir süre için uygundur. Model son zamanlarda, değişik alanlardaki atık sudaki kirleticilerin adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [90].

Kapoor ve arkadaşları [91] ağır metal adsorpsiyon kinetik çalışmalarında Eşitlik 2.7' de verilen modeli kullanmışlardır. Sonuçta çoğu durumlarda Lagergren modeli sabit zaman aralığı için düşük istatistiksel ilişki (korelasyon) ve yüksek hata vermiştir.

İkinci derece reaksiyon hız eşitliği Ho vd. [92] tarafından turba kütlesi üzerinde ağır metallerin adsorpsiyonu kinetik çalışmaları için geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Eşitlik 2.8' de verilen bu model Ho eşitliği olarak bilinir. Bu denklem sulu çözeltilerden metal iyonlarının, boyaların ve yağların adsorpsiyonunda başarıyla uygulanmaktadır [93].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.8)$$

Burada k₂q_e² başlangıçtaki adsorpsiyon hızını gösterir. Yalancı-ikinci merteye adsorpsiyona ait hız sabiti (k₂) t'ye karşı t/q_t grafiğinin kesim noktasından hesaplanmaktadır.

2.6. Krom Giderimi Üzerine Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Bayat [94], sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında iki farklı kömür külü kullanmış ve adsorpsiyona temas süresinin, pH' ın ve başlangıç madde derişiminin etkilerini incelemiştir.

Dakiky ve arkadaşlarının [95] 2002 yılında yaptığı çalışmada endüstriyel atık sulardan yün, zeytin, talaş tozu, çam yaprakları, kaktüs yaprakları ve mangal linyit kömürü kullanarak Cr(VI)' yı uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyonu üzerinde pH, temas süresi, metal derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Hamadi ve arkadaşları [96] piroliz ettikleri lastik ve talaş tozu ile atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyon üzerinde derişimin, sıcaklığın, pH' ın, parçacık büyüklüğünün etkileri incelenmiştir.

2003 yılında Selvaraj ve arkadaşları tarafından [97] yapılan çalışmada, damıtık çamur kullanılarak sulu çözeltilerden ve endüstri atıklarından Cr(VI)' yı uzaklaştırmışlardır. Metal adsorpsiyonu üzerinde pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir.

Acar ve Malkoç [98], kayın ağacından elde ettikleri talaş tozunu kullanarak, kesikli yöntemle sulu çözeltilerden Cr(VI)' yı uzaklaştırmışlardır. Optimum temas süresi 80 dakika iken maksimum giderim pH 1'de gözlenmiştir. Cr(VI)' nın başlangıç derişiminin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır.

2.7. Çalışmanın Kapsamı ve Amacı

Bu çalışmada amaç, titanyum kaynağı olarak titanyum oksisülfat kullanılarak çözeltide yanma yöntemiyle yüzey alanı yüksek TiO₂ sentezlemek ve adsorpsiyon özelliğini incelemektir.

Titanyum dioksit kullanım alanı çeşitliliğinden dolayı oldukça önemli bir malzemedir. Adsorpsiyon etkinliğini incelemek amacıyla atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırılması çalışması yapılmıştır.

Bu amaçla tez çalışması iki aşamada gerçekleştirilmiştir;

- Çözeltide yanma yöntemiyle titanyum dioksit sentezi için yakıt türü, yakıt miktarı, yanma sıcaklığı ve yanma süresi parametrelerinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan sentez yöntemine göre sentezlenen ürünün yapısal, fiziksel ve morfolojik özellikleri ticari ürün ile karşılaştırılarak incelenmiştir.
- Uygun sentez koşulları belirlenen titanyum dioksitin ve ticari titanyum dioksitin adsorpsiyon etkinliğinin belirlenmesi amacıyla atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırılması deneyi yapılmıştır. Adsorpsiyon parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada titanyum kaynağı olarak titanyum oksisülfat (Sigma, 99%), organik yakıt olarak karbohidrazit (Aldrich, 98%), üre (Fischer, 99%), glisin (Merck, 99.7%), hekzametilentetramin (Sigma, 99.5%), sitrik asit (Merck 99%) ve okzalik dihidrazit (Sigma, 99.5%), nitrat kaynağı olarak nitrik asit (Riedel, 65%), çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında, krom(VI) kaynağı olarak potasyum dikromat (Analar, 99%), pH ayarlamak için sülfürik asit (Fluka, 95-97%) ve sodyum hidroksit (Riedel), UV-spektrofotometre ile adsorpsiyonun ölçümlerinde ortofosforik asit (Analar, 95%) ve 1,5-Difenilkarbazit (Merck) kullanılmıştır.

3.1. Çözeltide Yanma Yöntemiyle Titanyum Dioksit Sentezi ($TiO_2/ÇYY$)

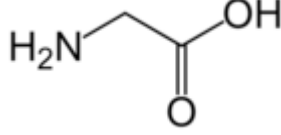
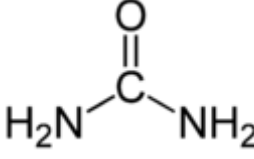
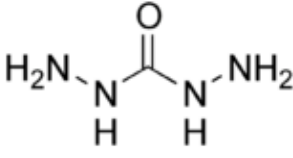
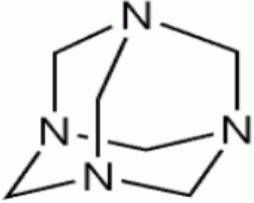
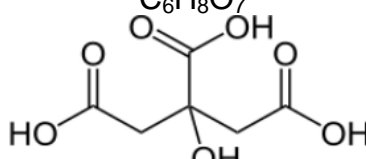
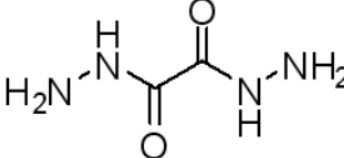
Çözeltide yanma yöntemiyle titanyum dioksit sentezlemek için yakıt türü, yakıt miktarı, sentez sıcaklığı ve sentez süresi gibi sentez parametrelerinin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Uygun Yakıt Türünün Belirlenmesi

Titanyum dioksit sentezi için titanyum kaynağı olarak $TiOSO_4$, organik yakıt olarak karbohidrazit, üre, glisin, hekzametilentetramin, sitrik asit ve okzalik dihidrazit, çözücü olarak ise deiyonize su kullanılmıştır.

Her bir yakıt türü için yakıt/yükseltgen oranı patlayıcı kimyasına göre hesaplanarak stokiyometrik yakıt çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltide yanma yönteminde kullanılan yakıt türleri ve özellikleri Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çözeltide yanma yönteminde kullanılan yakıt türleri ve özellikleri

Yakıt Türü	Formülü/Yapısı	İndirgenme Basamağı	Yakıt/oksidant mol oranı
Glisin (G)	$C_2H_5NO_2$ 	+9	0,88
Üre (U)	CH_4N_2O 	+6	1,33
Karbohidrazit (CH)	CH_6N_4O 	+8	1
Hekzametilen Tetramin (HMTA)	$C_6H_{12}N_4$ 	+36	0,22
Sitrik asit (CA)	$C_6H_8O_7$ 	+18	0,44
Okzalik dihidrazit (ODH)	$C_2N_4O_2H_6$ 	+10	0,8

Çalışma kapsamında yakıt kimyasına göre Ti/yakıt mol oranları ayarlanarak hazırlanan karışımlar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Elde edilen karışım 100°C' de kurutulur. Kuru malzeme 600°C de 30 dakika yakılır.

3.1.2. Uygun Yakıt Miktarının Belirlenmesi

Çözeltide yanma yöntemiyle titanyum dioksit sentezi için yapılan deneyler sonucunda yakıt olarak glisin belirlendikten sonra yakıt miktarı optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Uygun yakıt miktarı belirleme çalışmalarında, glisin miktarı patlayıcı kimyasına göre hesaplanır. Hesaplama sonucunda yakıt/yükseltgen oranı 0,88 olarak belirlenmiştir. 1 mol $TiOSO_4$ 5 ml suda çözülür, 0,88 mol glisin ve 5 ml HNO_3 eklenir. Oluşan yanma karışımı $100^\circ C$ ' de tamamen kuruyuncaya kadar düzenli olarak karıştırılır. Elde edilen katı $600^\circ C$ ' de 30 dakika süreyle yakılır. Aynı deneysel yöntem yakıt miktarı %10 azaltılarak ve %10 arttırılarak tekrarlanır.

3.1.3. Yanma Sıcaklığının Belirlenmesi

Uygun yakıt ve yakıt miktarı belirlendikten sonra yanma karışımı farklı sıcaklıklarda ($500^\circ C$, $600^\circ C$, $700^\circ C$) 30 dakika süreyle yakılır.

3.1.4. Yanma Süresinin Belirlenmesi

Çözeltide yanma yöntemiyle titanyum dioksit sentezi için uygun parametreler belirlendikten sonra minimum süre belirleme çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan yanma karışımı $600^\circ C$ ' de 10, 20, 30 ve 60 dakika süreyle yakılır.

3.2. Titanyum Dioksitin Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1. Yapısal Analiz

Sentezlenen ürünlerin fonksiyonel grup analizleri için $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında FT-IR spektrumları KBr pelet tekniği kullanılarak Perkin-Elmer Spektrum One cihazında alınmıştır.

Ürünlerin yapısal analizleri, toz X-ışınları difraktometresinde $Cu\ K\alpha$ ışınması ($\lambda=1.5418\text{ \AA}$) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler Rigaku DMAX-2200 difraktometresinde $2\theta=0-100^\circ$ aralığında alınmıştır.

Ürünlerin elektronik spektrumları, Shimadzu UV-3600/UV-VIS-NIR spektrofotometresi kullanılarak 200-600 nm aralığında kaydedilmiştir.

3.2.2. Morfolojik Analiz

Ürünlerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzey alan analizörü (BET analizi) kullanılarak yapılmıştır. SEM görüntüleri, Quanta 200 FEG cihazı kullanılarak 12-24 kV voltaj ve 130-150 pA akımda çekilmiştir. Yüzey alanları, 300 °C' de 6 saat degaz işleminden sonra Quantachrome Quadrasorb SI Automated yüzey alan analizörü kullanılarak ölçülmüştür.

3.3. Titanyum Dioksitin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Ticari titanyum dioksit ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksitin adsorpsiyon özelliklerini incelemek amacıyla Cr(VI) çözeltisi üzerinde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Cr(VI) Adsorpsiyonu

$K_2Cr_2O_7$ (potasyum dikromat) kullanılarak 1000 ppm stok Cr(VI) çözeltisi hazırlanır. Krom (VI) çözeltilerinin UV-Spektrofotometre ile absorbansının ölçülebilmesi için 1 ml Cr(VI) çözeltisine 1 ml 1,5-Difenilkarbazit ve 1 ml % 70'lik Fosforik asit eklenerek 100 ml ye tamamlandıktan sonra 540 nm' de absorbansları okunur. Elde edilen verilerden adsorpsiyon verimleri hesaplanır ve her adsorban için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilerek hangi izotermin daha uygun olduğu belirlenir.

Difenilkarbazit çözeltisinin hazırlanması için 250 mg difenilkarbazit 50 ml aseton içinde çözülür. Kahverengi şişede saklanır ve kullanma süresi 14 gündür.

Çalışma kapsamında çözelti pH' ı, adsorpsiyon süresi, Cr(VI) derişimi ve adsorban miktarı gibi parametrelerin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen veriler adsorpsiyon izotermine uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi ve mekanizması hakkında bulgular ortaya konulmuştur.

3.3.1.1. Uygun pH' ın Belirlenmesi

Uygun pH' ın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 100 ppm Cr(VI) çözeltilerinin pH değerleri 0,05 M H_2SO_4 ve 0,05 M NaOH kullanılarak 2,3,4,5,6,8 ve 10 olarak ayarlanır. 10 ml çözeltiye 100 mg adsorban eklenir ve oda sıcaklığında 400 rpm de 2

saat süreyle karıştırılır. Karıştırma sonunda adsorban süzülerek ayrılır ve süzüntü UV-Spektrofotometre ile ölçülmek üzere hazırlanır. Deneysel çalışmalar ticari ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksit için ayrı ayrı yapılır. Elde edilen verilerden adsorplanan madde miktarı hesaplanır.

3.3.1.2. Uygun Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

Uygun adsorpsiyon pH' ı belirlendikten sonra optimum adsorpsiyon süresi çalışmaları yapılmıştır. Uygun pH da hazırlanan çözeltiden 10 ml alınır 100 mg adsorban eklenerek 400 rpm de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 ve 360 dakika süreyle karıştırılır. Karıştırma sonunda adsorban süzülerek ayrılır ve süzüntüler UV-Spektrofotometre ile ölçülmek üzere hazırlanır. Deneysel çalışmalar ticari ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksit için ayrı ayrı yapılır. Elde edilen verilerden adsorplanan madde miktarları hesaplanır ve bu verilere yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanır.

3.3.1.3. Adsorban Miktarının Belirlenmesi

Adsorpsiyon pH' ı ve süresi çalışmalarından sonra adsorban miktarının belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Optimum pH da hazırlanan çözeltiden 10'ar ml alınarak 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg adsorban eklenip belirlenen süre olan 60 dakika boyunca oda sıcaklığında 400 rpm de karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda adsorban süzülerek ayrılır ve süzüntüler UV-Spektrofotometre ile ölçülmek üzere hazırlanır. Deneysel çalışmalar ticari ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksit için ayrı ayrı yapılır. Elde edilen verilerden adsorplanan madde miktarları hesaplanır.

3.3.1.4. Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Belirlenmesi

1000 ppm Cr(VI) çözeltilisinden 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm de 100' er ml' lik çözeltiler hazırlanır. Hazırlanan çözeltilerden 10'ar mL alınarak tartılan adsorbanlar üzerine eklenir. Elde edilen çözeltiler, 60 dakika süreyle 400 rpm de karıştırılır. Deneysel çalışmalar ticari ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum

dioksit için ayrı ayrı yapılır. Karıştırma sonunda adsorban süzülerek ayrılır ve süzüntüler UV-Spektrofotometre ile ölçülmek üzere hazırlanır. Elde edilen verilerden adsorplanan madde miktarları hesaplanır ve her adsorban için Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilerek hangi izotermin daha uygun olduğu belirlenir.

3.3.1.5. Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Çözeltide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitin adsorban olarak tekrar kullanılabilirliğini incelemek için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon yapılır ve kalibrasyon eğrisinden q_e değeri bulunur. Örnek süzülüp kurutulduktan sonra manyetik karıştırıcıda 400 rpm de 10 ml 0.1 M HNO_3 ile 60 dakika karıştırılır. Süzülüp kurutulan adsorban ikinci adsorpsiyon işlemine tabi tutulur. Bu işlem üç defa yapılarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği incelenir.

3.4. Adsorpsiyon Ölçümleri

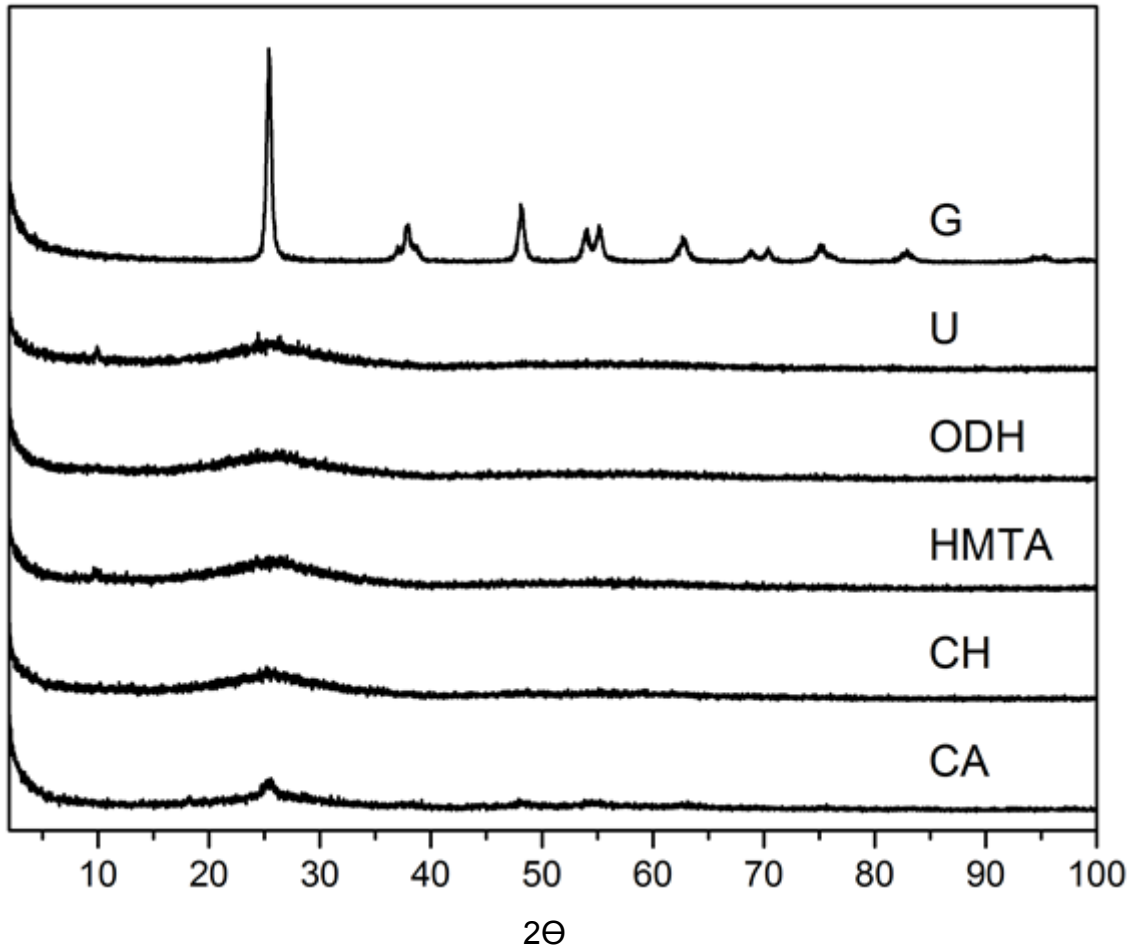
3.4.1. UV/ Vis Analizi

Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksit ve ticari titanyum dioksit kullanılarak yapılan Cr(VI) adsorpsiyon ölçümleri Perkin Elmer T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instruments cihazı ile yapılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Çözeltide Yanma Yöntemiyle Titanyum Dioksit Sentezi

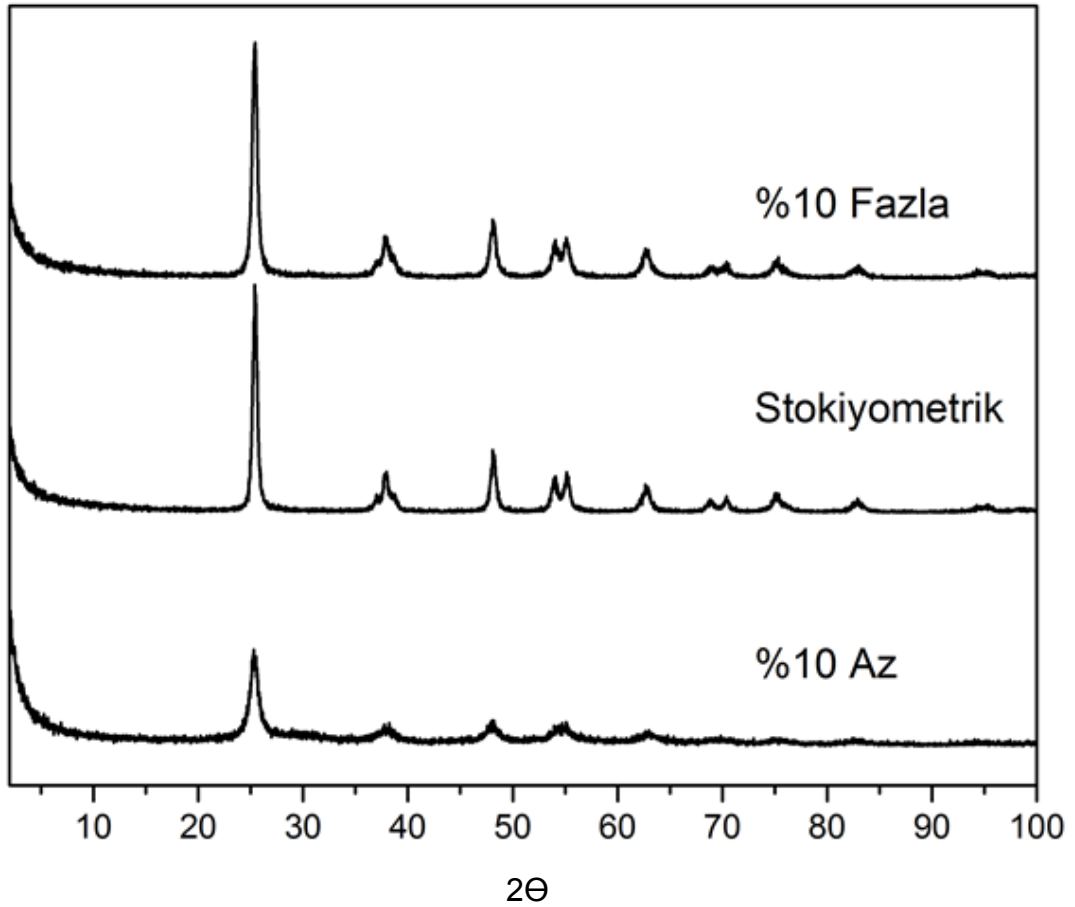
Çözeltide yanma yöntemiyle titanyum dioksit sentezine en önemli basamak olan yakıt türünün belirlenmesi ile başlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan yanma karışımlarında yakıt olarak glisin (G), sitrik asit (CA), okzalik dihidrazit (ODH), hekzametilentetraamin (HMTA), üre (U) ve karbohidrazit (CH) kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu, toz X-ışınları difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.1' de farklı yakıtlar kullanılarak elde edilen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir.



Şekil 4.1. Farklı yakıt türleri kullanılarak 600°C' de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri.

Elde edilen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri (Şekil 4.1) incelendiğinde karbohidrazit (CH), hekzametilentetraamin (HMTA), okzalik dihidrazit (ODH) ve üre (U) kullanıldığında oluşan yapıların amorf olduğu gözlenmektedir. Yakıt olarak sitrik asit (CA) kullanıldığında titanyum dioksit'e ait $2\theta=25.28^\circ$ piki görülmesine rağmen reaksiyonun tamamlanmadığı düşünülmektedir. Yakıt olarak glisin kullanıldığında ise anataz fazının en şiddetli piki $2\theta=25.28^\circ$ değerinde gözlenmektedir. Ayrıca anataz fazına ait olan diğer pikler $2\theta=37.8^\circ$, 48° , 53.9° , 54.8° , 62.5° değerlerinde gözlenmektedir. Sonuç olarak, yakıt türlerine ait olan toz X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde titanyum dioksit sentezi için en uygun yakıtın glisin olduğuna karar verilmiştir.

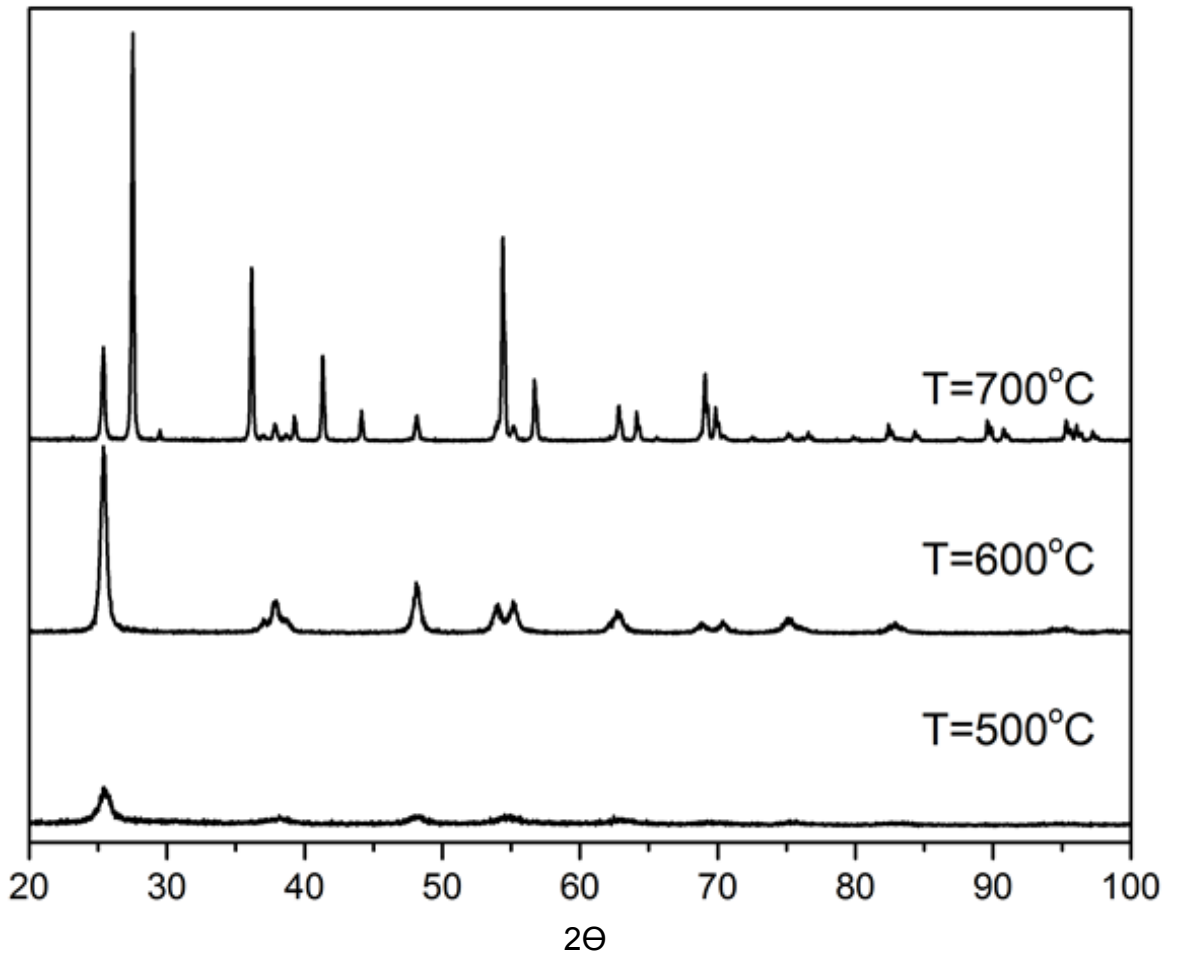
Yakıt türü olarak glisin belirlendikten sonra yakıt miktarının ürünün kristal yapısına etkisini incelemek amacıyla yakıt miktarı belirleme çalışmaları yapılmıştır. Farklı yakıt yüzdeleri kullanılarak sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.2' de görülmektedir.



Şekil 4.2. Farklı yakıt yüzdeleri (stokiyometrik, %10 fazla, %10 az) kullanılarak 600°C ' de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri.

Yakıt miktarı olarak %10 az yakıt kullanıldığında ürünün kristalinitesinin azaldığı gözlenmektedir. Stokiyometrik oranda yakıt kullanıldığında oluşan ürünün titanyum dioksit $2\theta=25.28^\circ$, 37.8° , 48° , 53.9° , 54.8° , 62.5° anataz piklerini içerdiği gözlenmiştir. Yakıt miktarı fazla kullanıldığında ise anataz fazına ait piklerin 2θ değerlerinde ve pik şiddetlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmüştür.

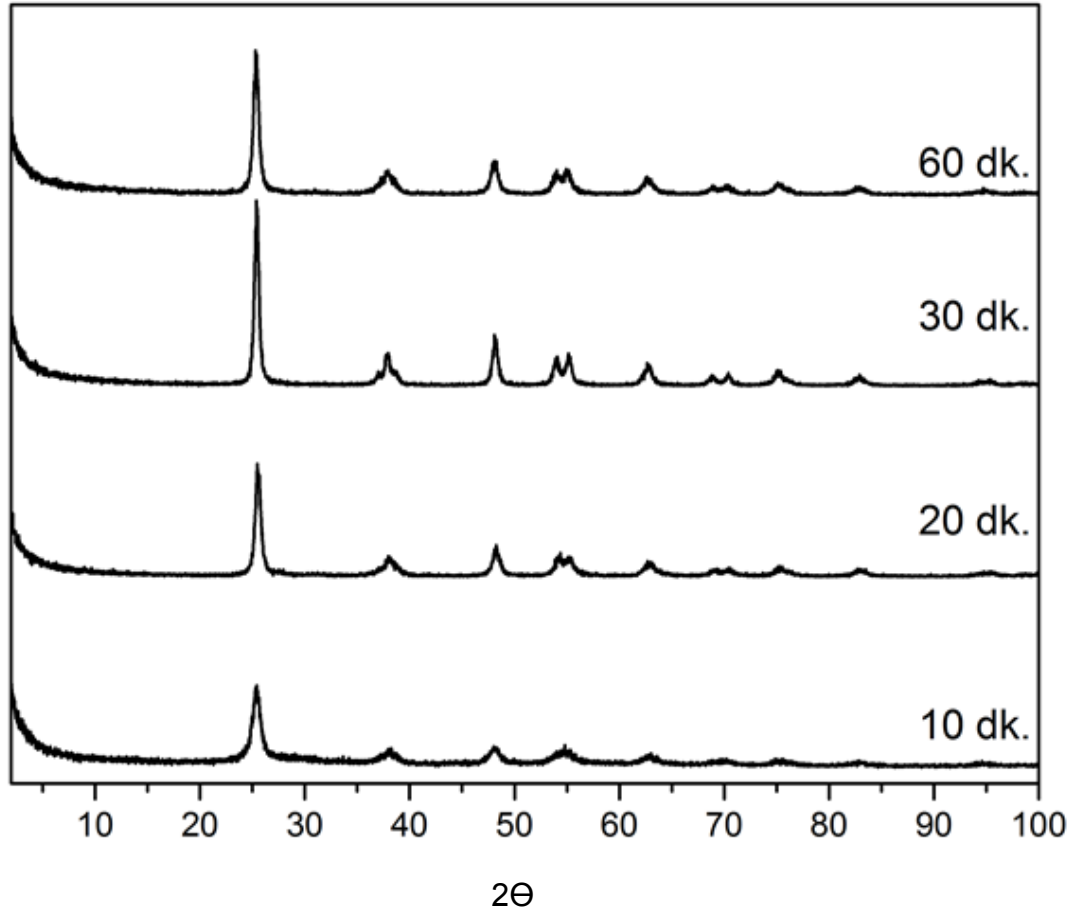
Yakıt türü ve yakıt miktarı parametreleri belirlendikten sonra önemli diğer bir parametre olan yanma sıcaklığı belirleme çalışmaları yapılmıştır. Farklı yanma sıcaklıkları kullanılarak sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.3' de görülmektedir.



Şekil 4.3. Farklı yanma sıcaklıkları (700°C, 600°C, 500°C) kullanılarak 30 dakikada sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri.

500 °C yanma sıcaklığında titanyum dioksite ait pikler tam olarak oluşmamaktadır. Reaksiyonun yanma sıcaklığı 600 °C iken titanyum dioksitin anataz fazına ait karakteristik $2\theta=25.28^\circ$ piki ve $2\theta=37.8^\circ$, 48° , 53.9° , 54.8° , 62.5° pikleri gözlemlenmektedir. Yanma sıcaklığının 700 °C olduğu durumda ise rutil fazına ait $2\theta=27.4^\circ$ karakteristik pikinin ve $2\theta=36.3^\circ$, 41.8° , 54.3° piklerinin oluştuğu belirlenmiştir. Sonuç olarak titanyum dioksit sentezi için reaksiyon sıcaklığı 600 °C seçilmiştir.

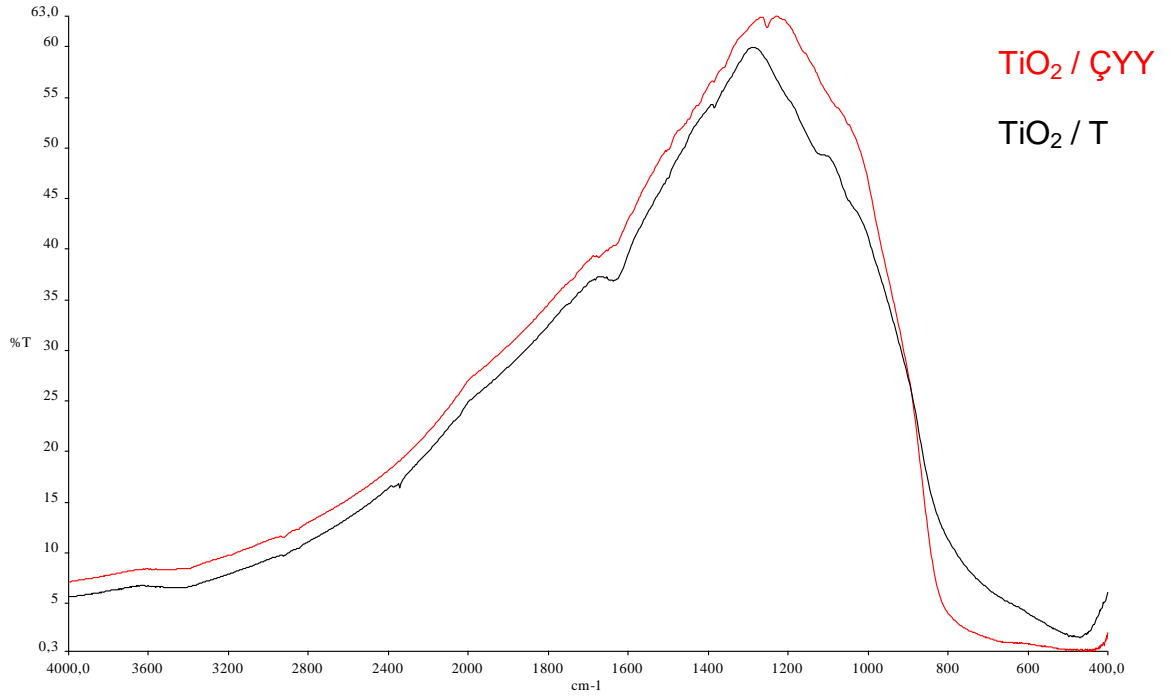
Son parametre olan yanma süresinin belirlenmesi çalışmalarında uygun sıcaklık olarak seçilen 600°C de farklı sürelerde sentezlenen ürünlerin, toz X-ışınları kırınım desenleri (Şekil 4.4) incelendiğinde süre 10 ve 20 dakika olduğunda ürünün kristalinitesini tamamlayamadığı gözlemlenmektedir. Reaksiyon süresi 30 dakika iken anataz fazda titanyum dioksit sentezlenmektedir. Reaksiyon süresinin 60 dakika olduğu durumda anataz fazına ait piklerin 2θ değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.4. Farklı yanma sürelerinde sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri.

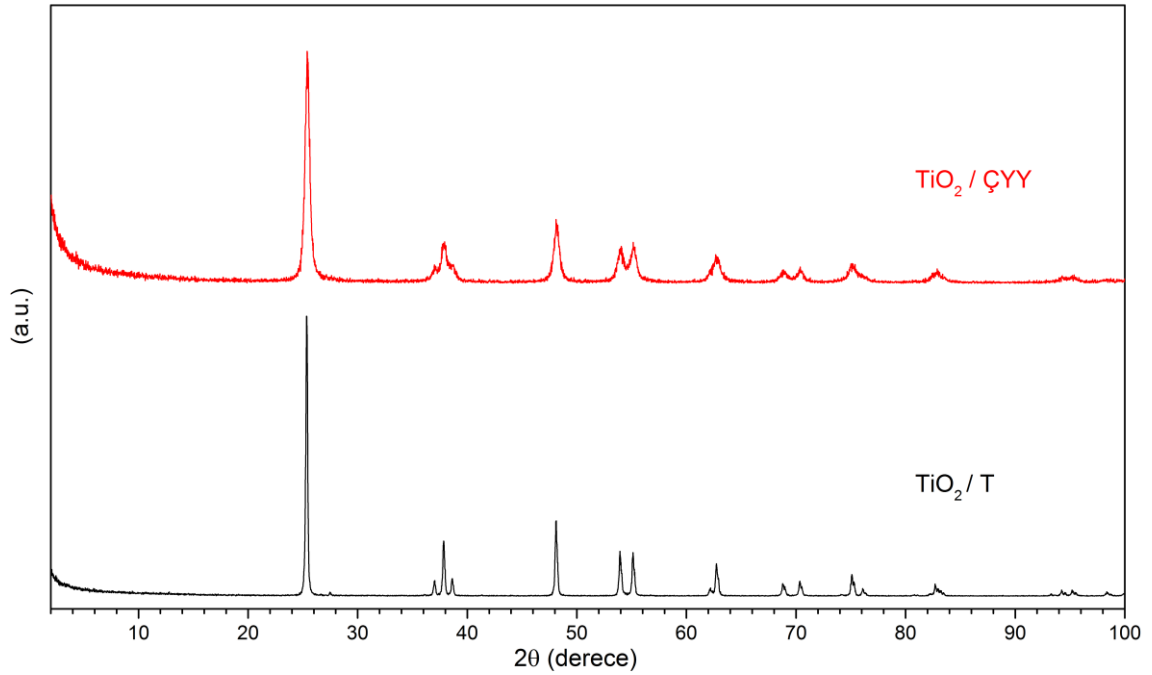
4.2. Titanyum dioksitin Yapısal Özellikleri

Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda, yakıt olarak stokiyometrik oranda glisin kullanıldığında 600 °C' de 30 dakikada çözültide yanma yöntemiyle anataz fazda titanyum dioksitin sentezlenebileceği görülmektedir. Şekil 4.5' de ticari titanyum dioksit ve belirlenen sentez koşullarında elde edilen titanyum dioksite ait FTIR spektrumları ve Şekil 4.6' da ticari titanyum dioksit ve belirlenen sentez koşullarında elde edilen titanyum dioksite ait X-ışınları kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 4.5. TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T FTIR spektrumları.

FTIR spektrumları incelendiğinde 1630 cm⁻¹ ve 3400 cm⁻¹ civarında gözlemlenen yayvan pikler sırası ile O-H eğilme (bending) titreşimine ve O-H gerilme titreşimine ait bantlardır. 811 ve 610 cm⁻¹ dalgaboyu değerlerindeki titreşimlerin ise Ti-O gerilme bandını temsil ettiği bilinmektedir [5]. FTIR spektrumu incelendiğinde çözültide yanma yöntemi ile anataz yapısında titanyum dioksit sentezlendiği görülmektedir.



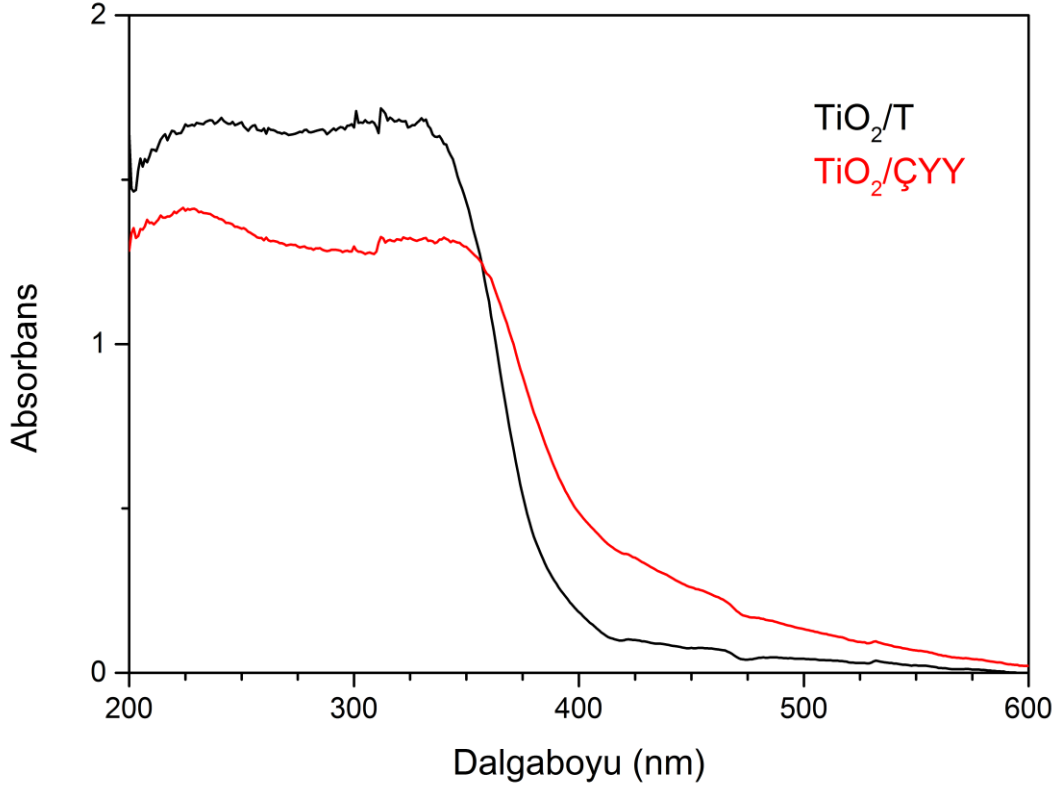
Şekil 4.6. TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T X-ışınları kırınım desenleri.

X-ışınları kimyasal analiz sonucuna göre anataz fazdaki ticari titanyum dioksitte gözlemlenen $2\theta=25.28^\circ$, 37.8° , 48° , 53.9° , 54.8° , 62.5° pikleri çözültide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitte de gözlemlenmektedir. X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde çözültide yanma yöntemi ile anataz kristal yapısında titanyum dioksitin sentezlendiği açıkça görülmektedir (ICDD kart numarası 9852).

4.3. Titanyum Dioksitin UV-görünür Bölge Spektrumları

Çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen ve ticari titanyum dioksitine ait elektronik geçişleri incelemek amacıyla UV-görünür bölge spektrumları 200-600 nm aralığında alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.7' de gösterilmiştir. Her iki titanyum dioksit örneğinin elektronik spektrumlarının benzer olduğu görülmektedir. Çözültide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitin dalgaboyundaki kaymanın nedeninin

yanma sırasında malzeme içinde kalan karbondan kaynaklandığı bilinmektedir [99, 100].



Şekil 4.7. TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T elektronik spektrumları.

4.4. Titanyum Dioksitin Yüzey ve Morfolojik Özellikleri

Ticari titanyum dioksit ve çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksitin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla yüzey analizörü (BET analizi), morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM analizi) kullanılmıştır.

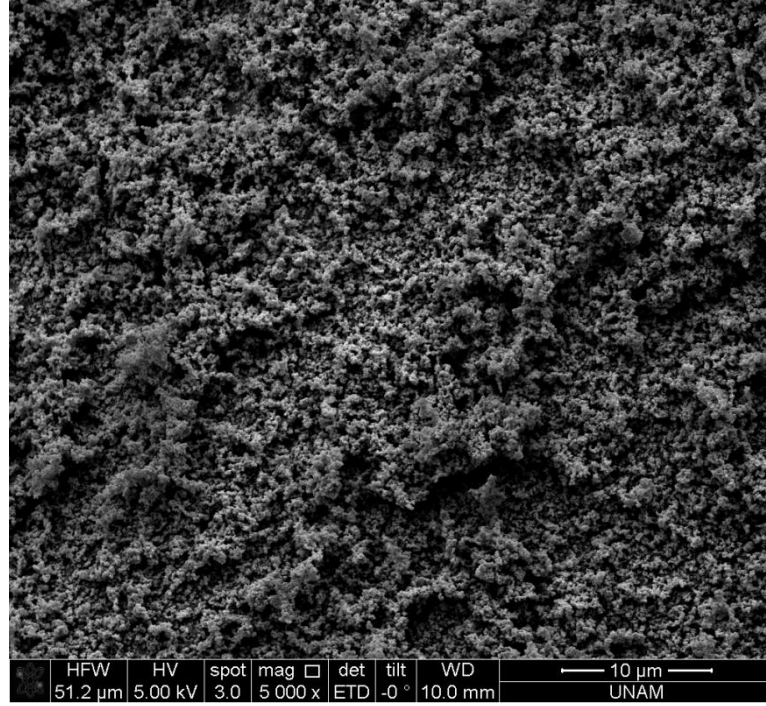
Çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen TiO₂ ve ticari TiO₂' nin BET analiz sonuçları Tablo 4.1' de görülmektedir. BET analizine göre, çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksitin ticari titanyum dioksitine göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Yanma sırasında açığa çıkan şiddetli gazların TiO₂' in yüzey alanının artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.1. TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T' nin BET analizleri

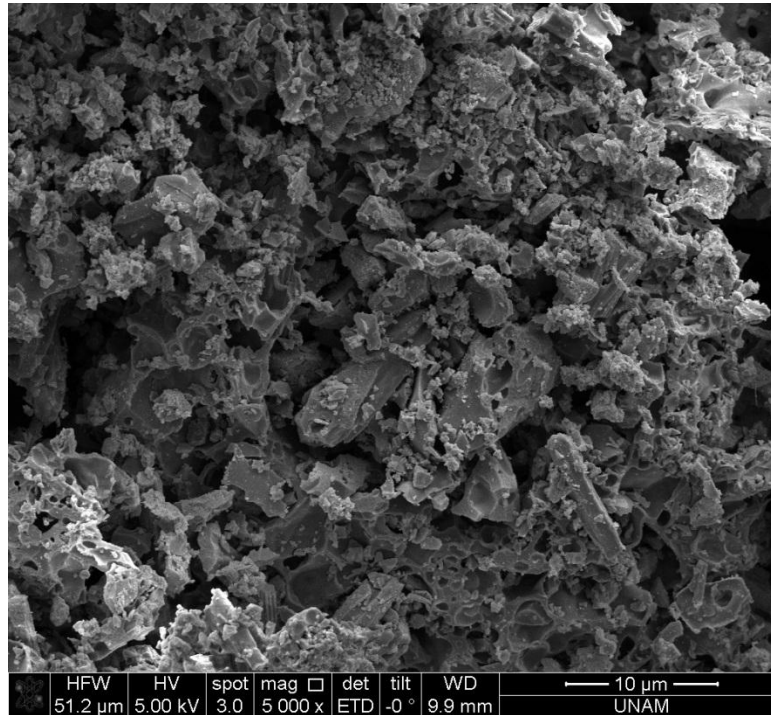
Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)
TiO ₂ /T	11.347
TiO ₂ /ÇYY	63.628

Ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.8 ' de gösterilmektedir. Ticari titanyum dioksitte anataz yüzeyinin homojen ve polihedral bir yapıya sahip olduğu, yüzeyde yer alan grupların kümeler halinde bulunduğu görülmektedir.

Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksitin tanecik boyutu değişmiştir ve saf anataza oranla 5-10 kat artmıştır (Şekil 4.8). Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksitin yüzeyinde büyüklük dağılımının homojen olmadığı ve sentez sonucunda yüzeylerin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Yüzeyin daha gözenekli hale gelmiş olması yüzey alanının BET sonuçlarına uygunluk göstererek arttığı yorumunu yapmak mümkündür.



a)



(b)

Şekil 4.8. a) TiO_2/T ve b) $\text{TiO}_2/\text{ÇYY}'$ in SEM görüntüsü.

4.5. Krom Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon atık sulardan krom (VI) uzaklaştırılmasında kullanılan en etkili ve uygun yöntemlerden biridir. Bu çalışmada çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen TiO₂ ve ticari TiO₂' in Cr(VI) çözeltileri üzerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Cr(VI) çözeltisi için 20-100 ppm arasında standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu değerler arasında beş farklı değerde hazırlanan çözeltilerin UV-spektrofotometresinde maksimum dalga boyundaki absorbans değeri ölçülerek konsantrasyon-absorpsiyon değerine ilişkin kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

Ek 1' de verilen kalibrasyon eğrisinin eşitliği kullanılarak çözeltinin adsorpsiyondan sonraki denge konsantrasyonu C_e bulunur. Eşitlik 4.1 den ise, 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarı hesaplanır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4.1)$$

q_e: 1 g adsorbanın adsorpladığı miktar (mg/g)

C₀: Çözeltinin ilk derişimi (mg/L)

C_e: Çözeltinin adsorpsiyondan sonraki denge derişimi (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (L)

W : Kullanılan adsorban miktarı(g)

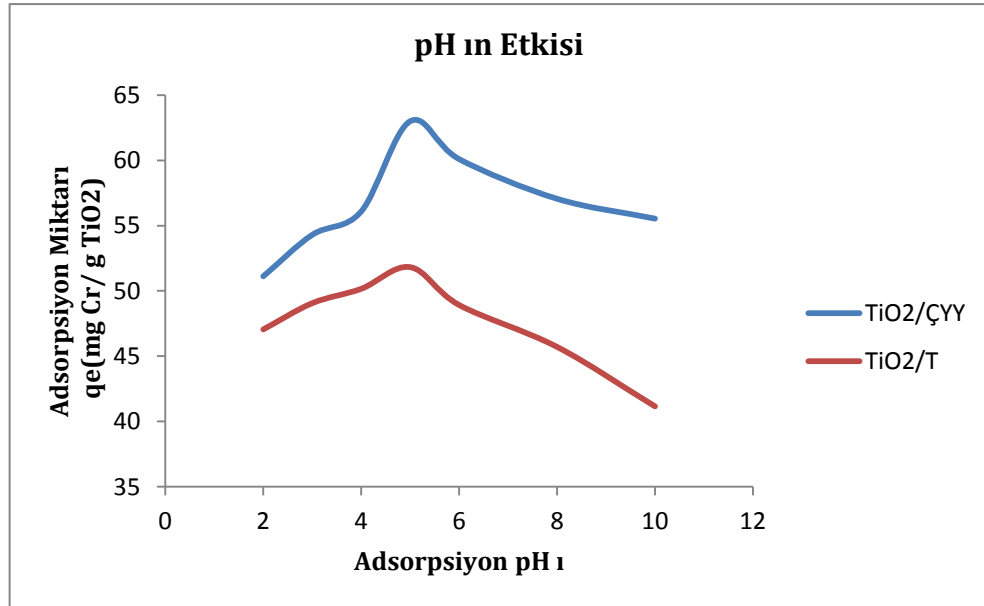
Adsorpsiyon yöntemiyle atık sulardan Cr(VI) gideriminin yapıldığı bu çalışmada adsorban olarak çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksit ve ticari titanyum dioksit kullanılmıştır ve pH, adsorpsiyon süresi, başlangıç Cr(VI) derişimi ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ayrıca optimum koşullarda izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır.

4.5.1. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH' ın Etkisi

Adsorpsiyon sürecini kontrol eden önemli parametrelerden biri adsorpsiyon ortamının pH değeridir. Metallerin sıvı ortamdan adsorpsiyonunda çözeltinin pH değerindeki değişiklik, ortamdaki metal iyonlarında hidroliz, çökme, redoks reaksiyonları ve kompleks bileşikler oluşturma gibi etkilere sebep olabilmektedir. Sulu ortamlarda

hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları adsorbent yüzeyine kuvvetle adsorbe olduklarından, çözelti pH' ı değişir ve diğer çözelti iyonları çözelti pH' sından etkilenir. pH' ın adsorpsiyon miktarına etkisi Şekil 4.9' da gösterilmiştir. Hidrojen iyonu konsantrasyonunun rolü 2-10 arasındaki farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Cr(VI) derişimi 100mg/L, adsorbent miktarı 100 mg ve adsorpsiyon süresi 60 dakika olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar pH ın 5 olduğu ortamda $TiO_2/ÇYY$ ve TiO_2/T için adsorpsiyonun maksimum olduğunu göstermektedir. Çözeltide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitin daha fazla Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Baran vd. [77], çeşitli adsorbanlar ile gerçekleştirdikleri sulu çözeltilerinden Cr(VI) giderim çalışmalarında, düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyinin hidrojen iyonları ile kaplanmasının, Cr(VI)'nın adsorbanın bağlanma bölgelerine ilgisini artırdığını, pH artırıldığında ise adsorbanın toplam yüzey yükü negatife döndüğünden Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığını saptamışlardır.

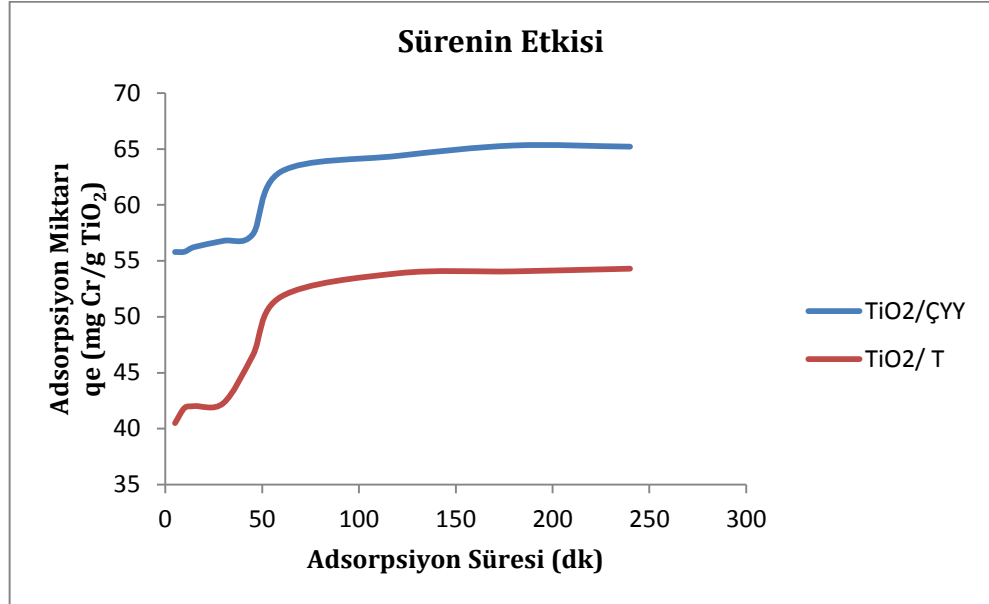


Şekil 4.9. pH' ın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi (T=oda sıcaklığı).

4.5.2. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi

Temas süresi atık su arıtımı için önemli bir parametredir. Sürenin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi Şekil 4.10' da gösterilmiştir. Cr(VI) derişimi 100mg/L,

adsorbent miktarı 100 mg/L ve adsorpsiyon pH' ı 5 olarak sabit tutulmuştur. Temas süresinin rolü 5-240 dakika arasındaki farklı sürelerde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar her iki örnek içinde en fazla adsorpsiyonun ilk 60 dakikada gerçekleştiğini sonrasında ise fazla bir değişimin olmadığını göstermektedir. 60 dakikadan sonra adsorbanın aktif bölgeleri Cr(VI) iyonlarıyla dolu olduğu için adsorpsiyonun dengeye ulaştığı söylenebilir. Cimino ve arkadaşları [101], fındık kabukları ile Cr(VI) gideriminde temas süresi arttıkça giderim veriminin arttığını ve belirli bir süre sonunda adsorbanın aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeni ile daha fazla Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleşmediğini belirtmişlerdir. Çözeltide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitin Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir.

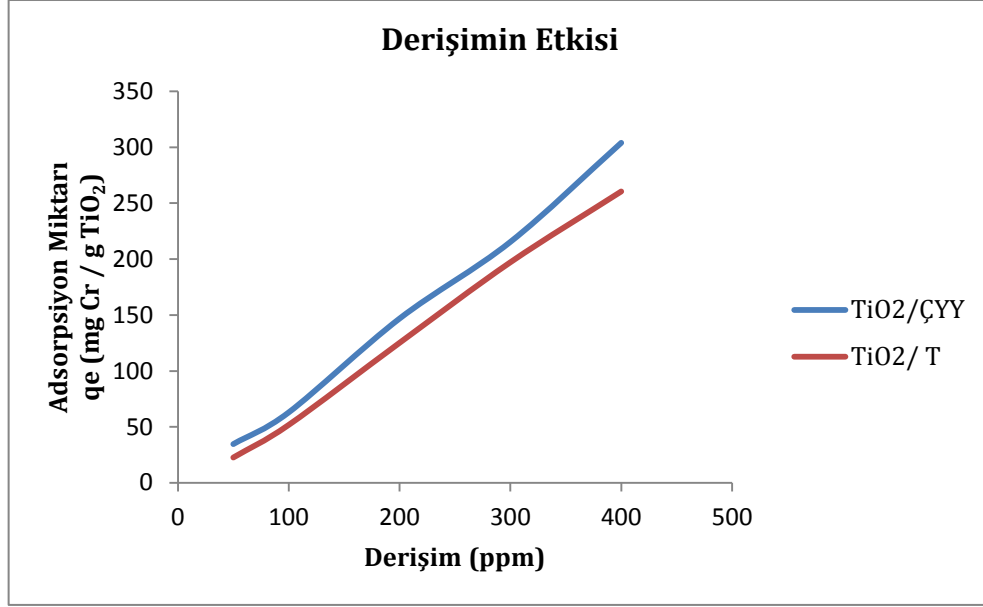


Şekil 4.10. Temas süresinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi (T=Oda sıcaklığı).

4.5.3. Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç Cr(VI) derişiminin adsorpsiyon miktarına etkisi Şekil 4.11' de gösterilmiştir. Adsorpsiyon süresi 60 dakika, adsorbent miktarı 100 mg/L ve adsorpsiyon pH' ı 5 olarak sabit tutulmuştur. Başlangıç Cr(VI) derişiminin rolü 50-400 mg/L arasındaki farklı derişim değerlerinde incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin metal konsantrasyonunun artması ile arttığı saptanmıştır. Bu artış metal iyonları ile adsorbanın aktif merkezlerinin arasındaki etkileşime bağlı olabilir ve Cr(VI)

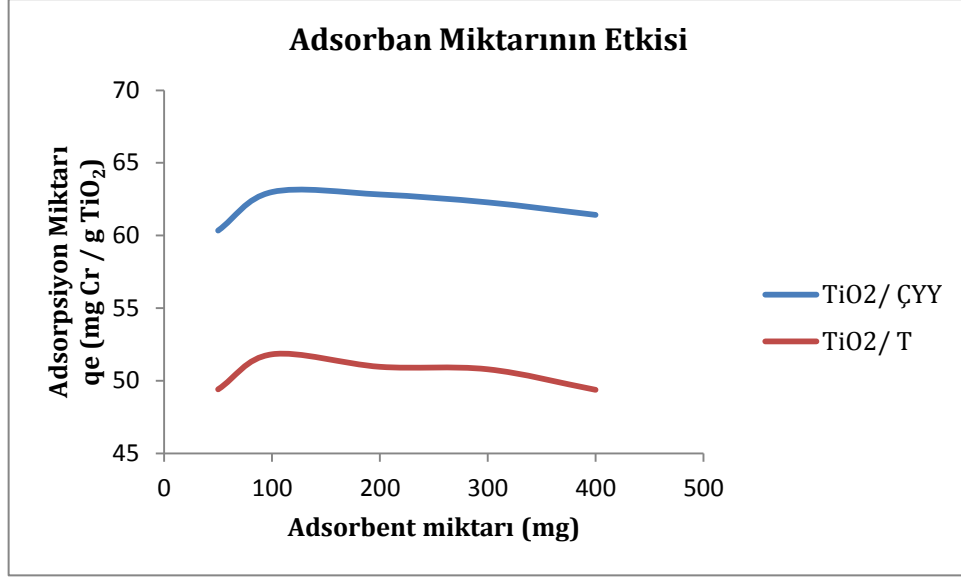
konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artar. Çözeltide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitin daha fazla Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Başlangıç Cr(VI) derişiminin adsorpsiyona etkisi (T=Oda sıcaklığı).

4.5.4. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorban miktarı arttıkça yüzey alanı artar ve bu artış metal iyonlarının daha fazla adsorplanmasını sağlar. Adsorban miktarının etkisi 50-400 mg arasında değişen adsorban miktarları ile incelenmiştir. Cr(VI) derişimi 100mg/L, adsorpsiyon süresi 60 dakika ve adsorpsiyon pH' ı 5 olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar adsorban miktarı 100 mg olduğunda adsorpsiyonun maksimum olduğunu göstermektedir (Şekil 4.12). Mevcut adsorban yüzey alanı ortamdaki metal iyonlarını adsorplayacak kapasiteye sahipse, adsorban dozunun artırılması adsorpsiyon yüzdesini etkilemez. Bazı durumlarda ise adsorban miktarının artırılmasıyla giderim oranı düşebilmektedir. Bunun nedeninin ise çözelti içinde çok fazla adsorban olmasından dolayı adsorban partiküllerinin birbirine yapışması ve adsorbsiyon yüzey alanının azalmasına yol açması olduğu düşünülmektedir. Çözeltide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitin daha fazla Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Adsorbent miktarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi (T=Oda sıcaklığı).

4.6. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri; sabit sıcaklıkta dengeye ulaşmış bir adsorpsiyon sisteminde birim gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı ile akışkan fazdaki madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi veren ve adsorpsiyon sistemlerinin etkinliğini ortaya koyan matematiksel eşitliklerdir. Çözültide yanma yöntemi ile sentezlenen TiO₂ ve ticari TiO₂ ile Cr(VI) gideriminin adsorpsiyon izotermelerine uygunluğunu ortaya koymak amacıyla, optimize edilen şartlarda 50-400 ppm arasında hazırlanan Cr(VI) çözültileri için adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve deney sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uygulanmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri Şekil 4.13 ve 4.14' de gösterilmiştir.

Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır. Langmuir Eşitliği 4.2' de gösterilmektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max} \cdot C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (4.2)$$

Langmuir izoterminde $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından ilgili izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Langmuir izoterm grafiği Şekil 4.13' de gösterilmiştir.

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma R_L sabiti, denklem Eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanmaktadır [102]. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3' de gösterilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_i} \quad (4.3)$$

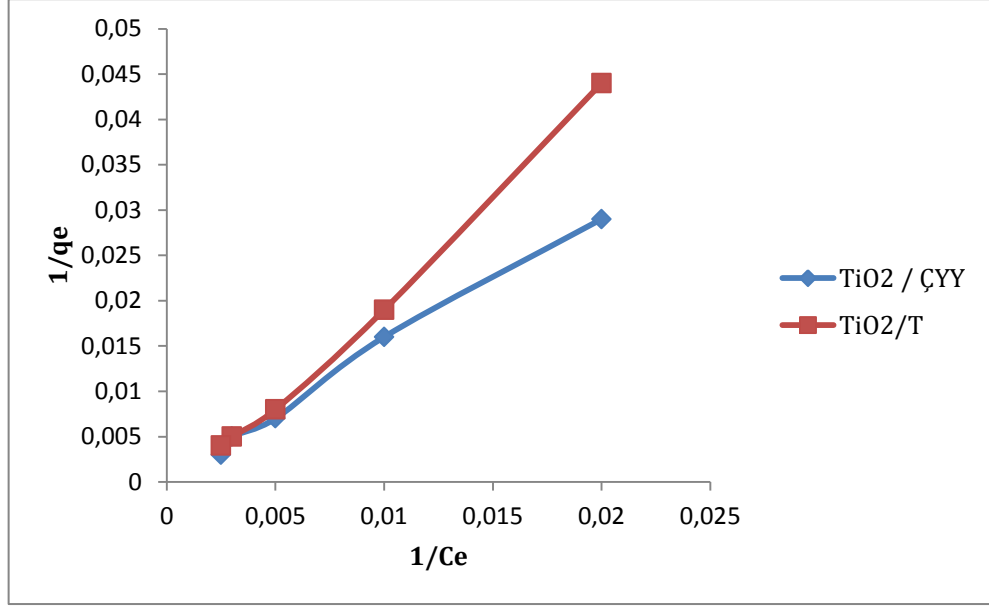
C_i : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

b : Langmuir sabiti (g/L)

R_L sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması izoterme uygun olduğunu gösterir [103, 104]. Tablo 4.2' de R_L değerleri için izoterm tipleri verilmiştir.

Tablo 4.2. R_L Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L (Boyutsuz ayırma faktörü)	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

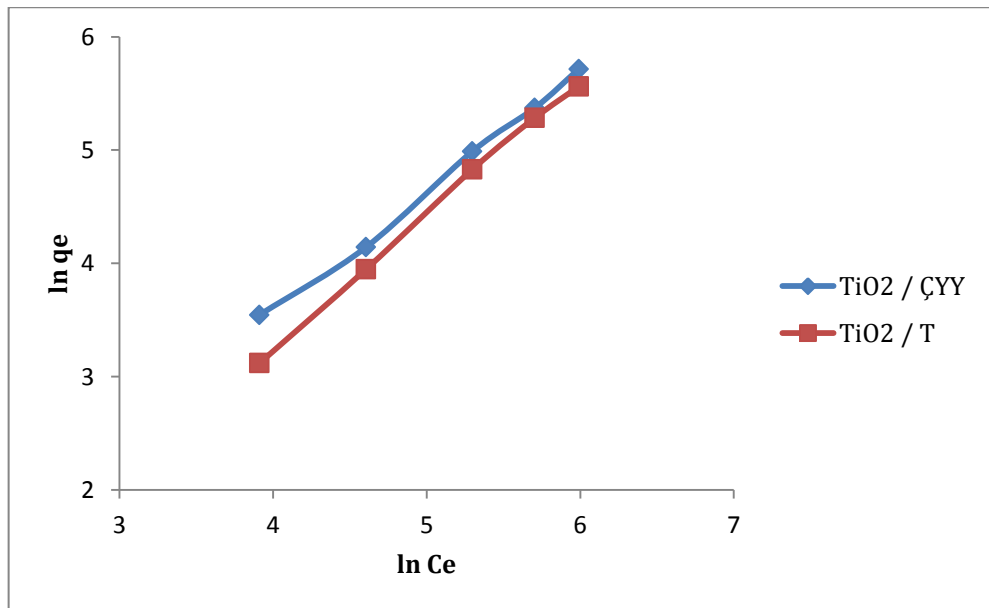


Şekil 4.13. Cr(VI) adsorpsiyonu-Langmuir izotermi.

Freundlich izotermi özellikle adsorpsiyonun çok tabakalı meydana geldiği durumları tanımlamak için kullanılır. Freundlich eşitliği 4.4' de gösterilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.4)$$

Freundlich izoterminde $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe alınarak elde edilen doğruların eğim ve kesim noktasından ilgili izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Freundlich izoterm grafiği Şekil 4.14' de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Cr(VI) adsorpsiyonu-Freundlich izotermi.

Şekil 4.13 ve 4.14' de verilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm doğrularının eğim ve kesim noktasından izoterm sabitleri hesaplanmış ve Tablo 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4.3. TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T adsorbanlarının Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri

Örnek	Langmuir Parametreleri				Freundlich Parametreleri		
	q _{max} (mg/g)	b(L/mg)	R _L	R ²	K	n	R ²
TiO ₂ /ÇYY	1000	0.00006	0.9940	0.9941	1.8875	0.9468	0.9964
TiO ₂ / T	384.6	0.0011	0.9009	0.9961	4.5901	0.8401	0.9988

Tablo 4.3' de Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve izoterme uygunluğunu gösteren regrasyon katsayıları (R²) verilmiştir. TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T örnekleri için R² değerleri Langmuir izotermine 0.9941 ve 0.9961, Freundlich izotermine 0.9964 ve 0.9988' dir. R² değerleri Cr(VI) adsorpsiyonunun her iki izoterme de uyduğunu göstermektedir. Freundlich için elde edilen yüksek regrasyon katsayıları adsorpsiyonun Freundlich izotermine daha iyi uyduğunu göstermektedir. Langmuir sabitleri arasında yer alan q_{max} değeri, maksimum adsorpsiyon kapasitesi değeri, adsorbentin çalışılan şartlarda ne kadar metal iyonunu adsorplayabileceğinin bir göstergesidir. Elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerine bakılarak TiO₂/ÇYY'nin ticari titanyum dioksite oranla daha fazla Cr(VI) adsorpsiyonu yapabildiği görülmektedir. Ayrıca R_L ayırma faktörü 0<R_L<1 arasında bulunmuştur yani adsorpsiyona uyumludur.

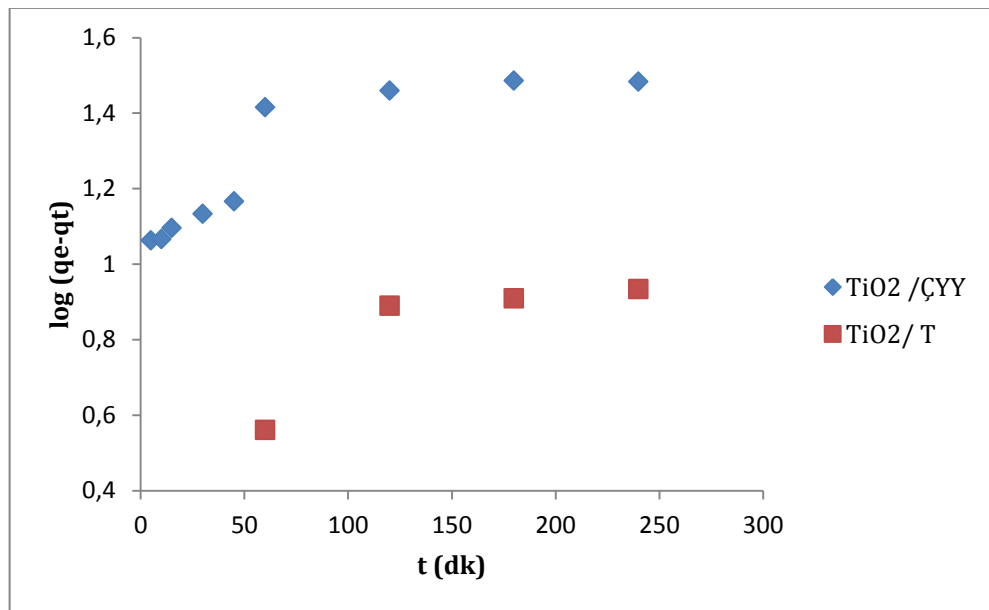
Cr (VI) giderimi için kullanılan farklı adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.4' de verilmiştir. Cr (VI)' un farklı adsorbanlar için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri TiO₂/ÇYY ile karşılaştırıldığında TiO₂/ÇYY' nin Cr(VI) adsorpsiyonu için iyi bir adsorban olduğu söylenebilir.

Tablo 4.4. Cr(VI) için çeşitli adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	q_{max} (mg/g)	
m-poly (EGD VPBA)	816.8	[105]
MnO ₂ /Fe ₃ O ₄ /o-MWCNT	186.9	[106]
Polypyrrole graphane oxide	625	[107]
Ti-Kitosan	171	[108]
Lanthanum diethanolamin	357.1	[109]
TiO ₂ / T	384.6	
TiO ₂ / ÇYY	1000	

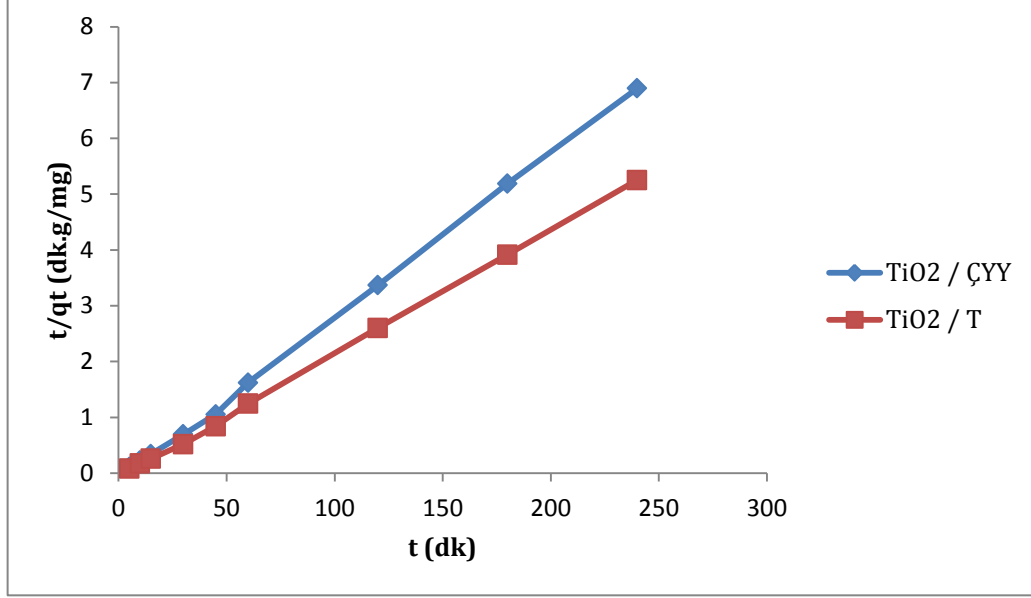
4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için yalancı birinci mertebeye adsorpsiyon modeli ve yalancı ikinci mertebeye adsorpsiyon modeli deneysel verilere uygulanmıştır. Şekil 4.15 ve 4.16' da çözültide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksit ve ticari titanyum dioksit üzerinde Cr(VI) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebeye ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modellerine uyumu gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Cr (VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeye kinetik grafiği.

TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T ürünleri üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için çizilen yalancı birinci derece kinetik grafiğinin regrasyon katsayılarına bakıldığında sırasıyla 0.7625 ve 0.6974 olarak bulunmuştur. Ayrıca ticari titanyum dioksit için yalancı birinci derece kinetik grafiği 60-240 dakika zaman aralığı için uyum sağlamaktadır.



Şekil 4.16. Cr (VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik grafiği.

TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T ürünleri üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için çizilen yalancı ikinci derece kinetik grafiğinin regrasyon katsayılarına bakıldığında sırasıyla 0.9992 ve 0.9995 olarak bulunmuştur.

Kinetik çalışma sonucunda elde edilen regrasyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında her iki adsorban için adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetiğine uygun olduğu görülmektedir. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeline ait kinetik katsayıları Tablo 4.5' de gösterilmiştir. Her iki adsorbanın hız sabiti karşılaştırıldığında ise en yüksek hız sabiti TiO₂/ÇYY için bulunmuştur.

Parida ve arkadaşlarının [110] 2012 yılında yaptığı çalışmada TiO₂-MCM-41 adsorbanı kullanılarak Cr(VI) uzaklaştırılmış ve yalancı ikinci derece kinetiğine ait q_e değeri 0.87 mg/g olarak bulunmuştur.

Tablo 4.5. TiO₂/ÇYY ve TiO₂/T için kinetik katsayıları

Örnek	Yalancı Birinci Derece Kinetiği			Yalancı İkinci Derece Kinetiği		
	q _e	k	R ²	q _e	k	R ²
TiO ₂ /ÇYY	12.785	4.606x10 ⁻³	0.7625	34.246	6.915x10 ⁻³	0.9992
TiO ₂ /T	3.459	4.376x10 ⁻³	0.6974	45.045	5.737x10 ⁻³	0.9995

4.8. Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Adsorban olarak kullanılan çözeltide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için aynı örnek belirlenen optimum koşullarda üç defa adsorpsiyon ve yıkama işlemi yapılarak tekrar kullanılabilirliği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6. Adsorbentin Tekrar Kullanılabilirlik Sonuçları

TiO ₂ /ÇYY için q _e (mg/g) değerleri	
Birinci adsorpsiyon	62.87
İkinci adsorpsiyon	60.47
Üçüncü adsorpsiyon	49.54

Adsorbanın adsorpladığı Cr(VI) miktarı birinci ve ikinci kullanımda değişmişken üçüncü kullanımında azalma eğilimi göstermiştir. Bu sonuçlar yıkama ve kurutma işlemlerine ek olarak kalsinasyon işlemlerinde gerektiğini göstermektedir. Adsorbanın tekrar kullanım sayısının kalsinasyon gibi işlemler ile artırılacağı öngörülmektedir.

5. SONUÇLAR

- Çözeltide yanma yöntemi ile titanyum oksisülfat çıkış maddesinden anataz fazda tek basamakta titanyum dioksit sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Çözeltide yanma yöntemiyle titanyum dioksit sentezi için en önemli parametre yakıt türünün belirlenmesidir. Yakıt türü olarak üre, karbohidrazit, glisin, sitrik asit, hekzametilentetramin ve okzalik dihidrazit kullanılmıştır. En uygun yakıtın glisin olduğu belirlenmiştir.
- Yakıt türü belirlendikten sonra yakıt miktarının etkisi incelenmiştir. Yakıt/yükseltgen mol oranı patlayıcı kimyasına göre hesaplanan değerden artırılıp azaltılarak yakıt miktarı belirlenmiştir. Stokiyometrik oranda glisin kullanılarak anataz fazda titanyum dioksit sentezlenmiştir.
- Çözeltide yanma yöntemi ile titanyum dioksit sentezi için reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 600 °C ve reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.
- Optimizasyon çalışmaları sonucunda çözeltide yanma yöntemi ile elde edilen titanyum dioksitin ve ticari titanyum dioksitin yapısal olarak aynı olduğu FT-IR, XRD ve UV-Vis analizleriyle belirlenmiştir. Sentezlenen ürünün anataz yapıda olduğu belirlenmiştir.
- Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünün ticari olarak alınan titanyum dioksite göre morfolojik farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Çözeltide yanma yönteminde gerçekleşen şiddetli gaz çıkışı yapının daha gözenekli olmasını sağlamış ve yüzey alanını da arttırmıştır.
- Her iki ürünün krom(VI) iyonlarını sulu çözeltiden adsorbe edebilme kapasitesi araştırılmıştır. Bu kapsamda adsorpsiyon üzerinde pH' ın, temas süresinin, başlangıç Cr(VI) derişiminin ve adsorban miktarının etkileri araştırılmıştır.

- Çeşitli pH değerlerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve her iki ürün içinde adsorpsiyonun pH 5' te maksimum olduğu saptanmıştır.
- Cr(VI) giderimi üzerine temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla farklı sürelerde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu sürelerin sonunda maksimum krom gideriminin 60 dakika sonunda olduğu saptanmıştır.
- Başlangıç Cr(VI) derişiminin ve adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi için farklı derişimlerde ve farklı adsorban miktarlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Metal konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı saptanmıştır. Uygun adsorban miktarı ise 100 mg olarak belirlenmiştir.
- Optimize edilen şartlarda deneyler yapılmış ve elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. Verilerin izotermine uygunluğunu gösteren regresyon katsayıları (R^2) her iki izotermde uyumlu olduğunu göstermiştir.
- Kinetik çalışma sonucunda regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında her iki adsorban da yalancı ikinci derece kinetiğine daha uygundur. Her iki adsorbanın hız sabiti karşılaştırıldığında en yüksek k hız sabiti çözeltide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksit için bulunmuştur.
- Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda çözeltide yanma yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksitin ticari titanyum dioksitten daha fazla Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen TiO_2 ' in adsorban olarak tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. İlk kullanımda %62.9, ikinci kullanımda %60.5 ve üçüncü kullanımda %49.5 Cr(VI) uzaklaştırdığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* , 1, 1-21, **2000**.
- [2] Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53-229, **2003**.
- [3] Morales, W.A., *Combustion Synthesis and Doping of Titanium dioxide*, Yüksek Lisans Tezi, Texas Üniversitesi, Kimya, Arlington, **2007**.
- [4] Chen X., Mao, S.S., Titanium dioxide nanomaterials: *Synthesis, properties, modifications and applications*, *Chemical Reviews*, 107, 2891-2959, **2007**.
- [5] Nagaveni, K., Sivalingam,G., Hegde, M. S. And Madras, G., Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, 83-93, **2003**.
- [6] G. Sivalingam, K. Nagaveni, M.S. Hegde, Giridhar Madras, Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 23–38, **2003**.
- [7] Kashinath C. Patil , S.T. Aruna , Tanu Mimani, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 507–512, **2002**.
- [8] Öztaş N.A, Erdoğan H., Synthesis and Characterization of Magnesium Pyroborate by Solution Combustion and Conventional Ceramic Methods: A Comparative Study, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 635, 1626–1632, **2009**.
- [9] Heike B. Bradl, *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*, Elsevier/Academic Press, London, **2005**.

- [10] Mohan D., Charles U. Pittman Jr., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 762–811, **2006**.
- [11] G. Lütjering, J.C. Williams, *Titanium*, Springer, 2nd ed., 442 p, **2007**.
- [12] Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, WILEY, **2003**.
- [13] Elim, H.I., Ji W., Yuwono A.H., Xue J.M. and Wang J., Ultrafast optical nonlinearity in poly(methylmethacrylate)-TiO₂ nanocomposites, *Applied Physics Letters*, 82, 16, 2961-2693, **2003**.
- [14] Lee L.H., Chen W.C., High-Refractive-Index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-Capped Poly(methyl methacrylate)-Titania Materials, *Chemistry of Materials*, 13(3), 1137-1142, **2001**.
- [15] Fujishima, A., Rao T. N., Tryk D. A., TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes, *Electrochimica Acta*, 45, 4683–4690, **2000**.
- [16] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96, **1995**.
- [17] Beltran, E. L., Prene, P., Boscher, C., Belleville P., Buvat, P., Lambert, S., Guillet, F., Marcel, C., Sanchez, C., Solid-State Organic/Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Poly(octylthiophene) and Dye-Sensitized Nanobrookite and Nanoanatase TiO₂ Electrodes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 6, 903-910, **2008**.
- [18] Linsebigler A. L., Lu G., Yates J.T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and select result, *Chemical Review*, 95, 735-758, **1995**.
- [19] Akkaya Arier U. O., Tepehan F. Z., Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol–gel method, *Surface Coating Technology*, 206, 37-42, **2011**.

- [20] Akkaya Arier U. O., Tepehan F. Z., Controlling the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 8262-8267, **2011**.
- [21] Pan H., Qiu X., Ivanov I. N., Meyer H. M., Wang W., Zhu W., Paranthaman M. P., Zhang Z., Eres G., Gu B., Fabrication and characterization of brookite-rich, visible lightactive TiO₂ films for water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 90–95, **2009**.
- [22] Shibata T., Irie H., Ohmori M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K., Comparison of photochemical properties of brookite and anatase TiO₂ films, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 1359-1362, **2004**.
- [23] Hu Y., Yuan C., Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols, *Journal of Crystal Growth*, 274, 563–568, **2005**.
- [24] Carp O., Huisman C.L. ve Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177, **2004**.
- [25] Stathatos E., Petrova T., Lianos P., Study of the Efficiency of Visible-Light Photocatalytic Degradation of Basic Blue Adsorbed on Pure and Doped Mesoporous Titania Films, *Langmuir*, 17, 5025-5030, **2001**.
- [26] Ding Z., Lu G.D., Greenfield P.F., Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 4815-4820, **2000**.
- [27] Riegel G., Bolton J.R., Photocatalytic Efficiency Variability in TiO₂ Particles, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 4215-4224, **1995**.
- [28] J. Huusko, V. Lantto, H. Torvela, TiO₂ thick-film gas sensors and their suitability for NO_x monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 15, 245-248, **1993**.
- [29] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, 293, 269-271, **2001**.
- [30] Sankapal B. R., Lux-Steiner M. C., Ennaoui, A., Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films, *Applied Surface Science*, 239, 165-170, **2005**.

- [31] Regan B.O., Grätzel M., A low-cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 335, 737-740, **1991**.
- [32] Bouzaida I., Ferronato C., Chovelon J. M., Rammah M. E., Herrmann J. M., Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 23-30, **2004**.
- [33] Guettai N., Amar A. H., Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: Kinetics study, *Desalination*, 185, 439-448, **2005**.
- [34] Sahel K., Perol N., Chermette H., Border C., Derriche Z., Guillard, C., Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B – Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 100-109, **2007**.
- [35] Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C., Chovelon J. M., Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 1-11, **2007**.
- [36] Gratzel M., Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 338-344, **2001**.
- [37] Gratzel M., Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 3-14, **2004**.
- [38] Shao F., Sun J., Gao L., Yang S. ve Luo J., Template-free synthesis of hierarchical TiO₂ structures and their application in dye-sensitized solar cells, *Applied Materials Interfaces*, 3, 2148-2153, **2011**.
- [39] Law M., Greene L.E., Johnson J.C., Saykally R., Yang, P., Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nature Materials*, 4, 455-459, **2005**.
- [40] Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani, M., A new detector for gaseous components using semiconductor thin films, *Analytical Chemistry*, 34 (11), 1502, **1962**.
- [41] Seeley Z.M., *Titanium Dioxide-Based Carbon Monoxide Gas Sensors: Effects Of Crystallinity And Chemistry On Sensitivity*, Doktora Tezi, Washington Devlet Üniversitesi, Malzeme Bilimi, Washington, **2009**.

- [42] Bogdanov P., Ivanovskaya M., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Effect of nickel ions on sensitivity of In_2O_3 thin film sensors to NO_2 , *Sensors and Actuators B*, 57, 153-158, **1999**.
- [43] Khataee A.R., Kasiri M.B., Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, *Journal of Molecular Catalysis A*, 328, 8-26, **2010**.
- [44] Alhakimi G., Studnicki L.H., Muftah Al-Ghazali, Photocatalytic destruction of potassium hydrogen phthalate using TiO_2 and sunlight: application for the treatment of industrial wastewater, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154, 219-228, **2003**.
- [45] Donia B., Helen T., Rose A., Gary L., Stephen M., Effect of copper(II) on the photocatalytic degradation of sucrose, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 177(2), 265-272, **2002**.
- [46] Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Nakamura N., Komine, T., Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders, *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (6), 1330-1333, **1988**.
- [47] Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass, M., Application of Titanium Dioxide to Create Self-Cleaning Building Materials, *The Leipzig Annual Civil Engineering Report*, 157-169, **2000**.
- [48] Joanne G., Zisheng Z., Applications of Photocatalytic Disinfection, *International Journal of Photoenergy*, **2010**.
- [49] Nohynek G.J., Lademann J., Ribaud C., Roberts, M.S., Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety, *Critical Reviews in Toxicology*, 37, 251-277, **2007**.
- [50] Innes B., Tsuzuki T., Dawkins H., Dunlop J., Trotter G., Nearn M.R., McCormick, P.G., Nanotechnology and the cosmetic chemist, *Cosmetics, aerosols and toiletries in Australia*, 15 (5), 10-24, **2002**.
- [51] Gartner M., Scurtu R., Ghita A., Zaharescu M., Modreanu M., Kokkorisc M., Kordas G., Trapalis C., Spectroellipsometric characterization of sol-gel TiO_2 - CuO thin coatings, *Thin Solid Films*, 455, 417-421, **2004**.

- [52] Su C., Lin K. F., Lin Y. H., Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process, *Journal of Porous Materials*, 13, 251-258, **2006**.
- [53] Kim C. S., Moon B. K., Park J. H., Son S. M., Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route, *Journal of Crystal Growth*, 254, 405-410, **2003**.
- [54] Yin S., Fujishiro Y., Wu J., Aki M., Sato T., Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions, *Journal of Materials Processing Technology*, 137, 45-48, **2003**.
- [55] Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S., Xu, R., Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermal structural evolution of nanocrystal titanium dioxide, *Chemical Materials*, 14, 1974-1980, **2002**.
- [56] Hong S. S., Lee M. S., Lee G. D., Lim K. T., Ha B. J., Synthesis of titanium dioxides in water-in-carbon dioxide microemulsion and their photocatalytic activity, *Materials Letters*, 57, 2975-2979, **2003**.
- [57] Jadhav L.D., Chourashiya M.G., Subhedar K.M., Tyagi A.K., Patil J.Y., Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 470 : 383–386, **2009**.
- [58] Jadhav L.D., Chourashiya M.G., Jamale A.P., Chavan A.U., Patil S.P., Synthesis and characterization of nano-crystalline Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} (x = 0–0.30) solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 739-744, **2010**.
- [59] Saha S., Ghanawat S.J., Purohit R.D., Solution combustion synthesis of nano particle La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ powder by a unique oxidant-fuel combination and its characterization, *Journal of Materials Science*, 41, 1939–1943, **2006**.
- [60] Nair S.R., Purohit R.D., Tyagi A.K., Sinha P.K., Sharma B.P., Role of glycine-to-nitrate ratio in influencing the powder characteristics of La(Ca)CrO₃, *Materials Research Bulletin*, 43, 1573–1582, **2008**.

- [61] Patil C.K, Aruna S.T., Ekambaram S., Combustion Synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2, 158-165, **1997**.
- [62] Jadhav L.D., Patil S.P., Jamale A.P., Chavan A.U., Solution Combustion Synthesis: Role Of Oxidant To Fuel Ratio On Powder Properties, *Material Science Forum*, 757, 85-98, **2013**.
- [63] Sivalingam G., Priya M.H., Giridhar M., Kinetics Of The Photodegradation Of Substituted Phenols By Solution Combustion Synthesized TiO₂, *Applied catalysis B:Environmental*, 51, 67-76, **2004**.
- [64] Karthiyekan T., Rajgepal S., Miranda L.R., Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 192-199, **2005**.
- [65] Chwastowska J., Skwara W., Sterlinska E., Pszonicki L., Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 66, 1345-1349, **2005**.
- [66] Vajpayee P., Sharma S.C., Tripathi R.D., Rai U.N., Yunus, M., Bioaccumulation of chromium and toxicity to photosynthetic pigments, nitrate reductase activity and protein content of *Nelumbo nucifera* Gaertn, *Chemosphere*, 39, 2159-2169, **1999**.
- [67] Carlos C., Jesus C.G., Silvia D., Felix G.C., Herminia L.T., Juan Carlos T.G., Rafael M.S., Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335-347, **2001**.
- [68] Korngold E., Belayev N., Aranov L., Removal of chromates from drinking water by anion exchangers, *Separation and Purification Technology*, 33, 179-187, **2003**.
- [69] Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Mamais D., Karivali M., Lekkas T.D., Chromium species behaviour in the activated sludge process, *Chemosphere*, 52, 1059-1067, **2003**.
- [70] Agarwal G.S., Bhuptawat H.K., Chaudhari S., Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus Indica* seeds, *Bioresource Technology*, 97, 949- 956, **2006**.
- [71] Low K.S., Lee C.K., Ng A.Y., Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls, *Biosource Technology*, 68, 205-208, **1998**.

- [72] Kumar P.A., Ray M., Chakraborty S., Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 24–32, **2007**.
- [73] Liang P., Shi T., Lu H., Jiang Z., Hu B., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by nanometer titanium dioxide micro-column and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1709-1714, **2003**.
- [74] Narin D., Sürme Y., Soylak M., Dogan M., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by solid phase extraction on Amborsorb 563 resin, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 579-584, **2006**.
- [75] Dubey S.P., Gopal K., Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 145(3), 465–470, **2006**.
- [76] Verma A., Chakraborty S., Basu J.K., Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents, *Separation and Purification Technology*, 50, 336-341, **2006**.
- [77] Baran A., Bıçak E., Hamarat Baysal S., Önal S., Comparative studies on the adsorptions of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresource Technology*, 98, 661-665, **2006**.
- [78] Gupta V.K., Shrivastava A.K., Jain N., Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species, *Water Research*, 35, 17 4079-4085, **2001**.
- [79] R. M. Liversidge, G. J. Lloyd, D. A. J. Wase, C. F. Forster, Removal of Basic Blue 41 dye from aqueous solution by linseed cake, *Process Biochemistry*, 32, 473-477, **1997**.
- [80] Malkoç E., Nuhoglu Y., Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies, *Separation and Purification Technology*, 54, 291-298, **2006**.
- [81] Tamayo F.G., Turiel E., Martin-Esteban A., Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trends, *Journal of Chromatography A*, 1152, 32-40, **2007**.

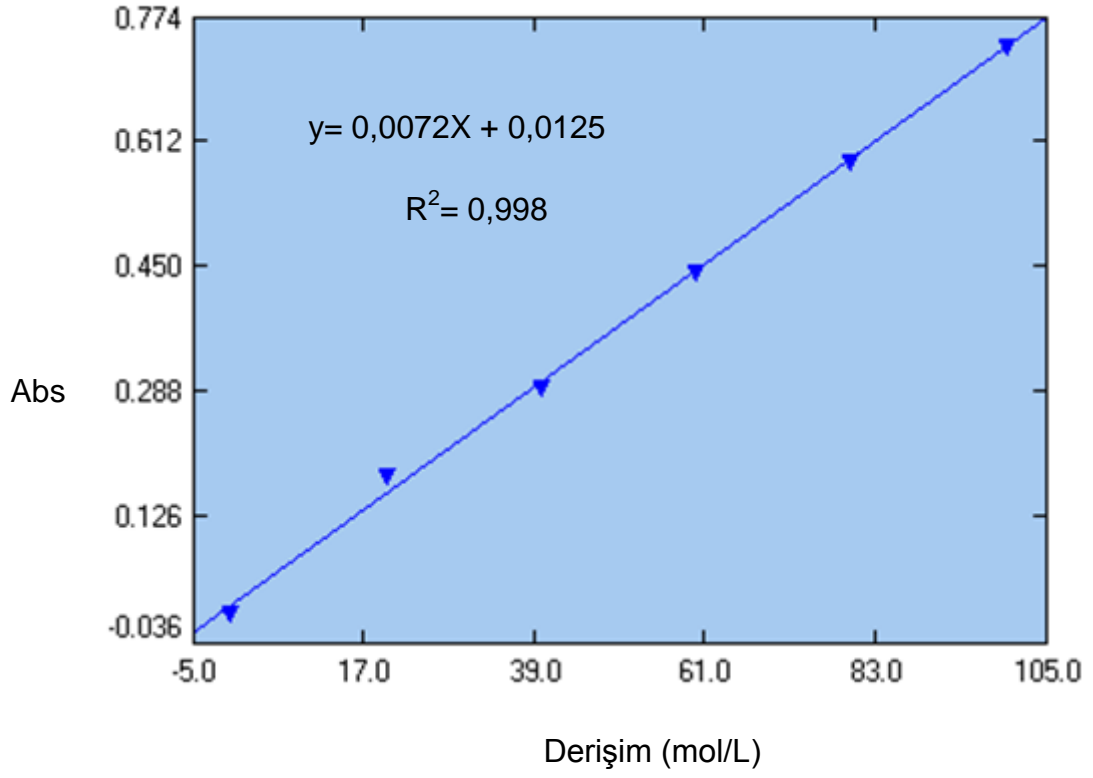
- [82] Di Natale F., Lancia A., Molina A., Musmarra D., Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 381-390, **2007**.
- [83] Rojas G., Silva J., Flores J. A., Rodriguez A., Ly M., Maldonado H., Adsorption of chromium onto-cross-linked chitosan, *Separation and Purification Technology*, 44, 31- 36, **2005**.
- [84] Lakatos J., Brown S.D., Snape C.E., Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams, *Fuel*, 81, 691-698, **2002**.
- [85] Noll K.E., Gaunaris V., Hau, W.S., *Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers INC., Michigan, USA, 348 s, **1992**.
- [86] Atkins, P.W., *Fizikokimya*, Bilim Yayıncılık, Ankara,1014s, **2001**.
- [87] Sengül F., Küçükgül E.Y., *Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, 4.Baskı, D.E.Ü. Müh. Fak. Yayınları, **1997**.
- [88] Treybal R.E., *Mass-Transfer Operations*, McGraw-Hill Int. Ed., Chemical Engineering Series, 784 s, **1980**.
- [89] Yuh-Shan Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59, 171-177, **2004**.
- [90] Hammeed B.H., El-Khaiary M.I., Batch Removal Of Malachite Green From Aqueous Solutions By Adsorption On Oil Palm Trunk Fibre: Equilibrium Isotherms And Kinetic Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 15481-(3), 237-244, **2008**.
- [91] Kapoor A., Viraraghavan T., Cullimore D.R., Removal Of Heavy Metals Using Fungus *Aspergillus Niger*, *Bioresource Technology*, 70, 95-104, **1999**.
- [92] Ho Y. S., McKay G., The Sorption Of Lead (II) Ions On Peat, *Water Research*, 33, 578-584, **1999**.
- [93] Yan G.T., Viraraghavan T., Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *mucor rouxii*, *Water Research*, 37(18), 4486-4496, **2003**.

- [94] Bayat B., Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes The case of chromium(VI) and cadmium(II), *Journal of Hazardous Materials B*, 95, 275-290, **2002**.
- [95] Dakiky M., Khamis M.A., Mer'eb M.M., Selective adsorption of chromium(VI) in endüstriyal wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Enviromental Research*, 6, 533-540, **2002**.
- [96] Hamadi N.K., Chen X.D., Farid M.M., Lu M.G.Q., Adsorption kinetic for the removal of chromium (VI) from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 84, 95-105, **2001**.
- [97] Selvaraj K., Manonmani S., Pattabhi S., Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioresource Technology*, 89, 207-211, **2003**.
- [98] Acar F.N., Malkoc E., The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis*, *Bioresource Technology*, 94, 13-15, **2004**.
- [99] C.M.Wang, H.Wu, S.L.Chung, Optimization of experimental conditions based on Taguchi robust desing for the preparation of nano-sized TiO₂ particles by solution combustion method, *Journal Porous Matter*, 13, 307-314, **2006**.
- [100] Cheng Y., Sun H., Jin W. , Xu N., Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO₂ under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 128, 127-133, **2007**.
- [101] Cimino G., Passerini A., Toscano G., Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Research*, 34(11), 2955-2962, **2000**.
- [102] Namasiyawam C., Kavitha D., Removal of Congo Red From Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared From Coir Pith, *an Agricultural Solid Waste, Dyes and Pigments*, 54, 47-58, **2002**.
- [103] Başıbüyük M, Forster C.F., An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System, *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316, **2003**.
- [104] Prasad R.K., Srivastava S.N., Sorption Distillery Spent Wash Onto Fly Ash: Kinetics And Mass Transfer Studies, *Chemical Engineering Journal*, 146, 90-97, **2009**.

- [105] Kara A., Demirbel E., Tekin N., Osman B., Beşirli N., Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 128 , 127-133, **2014**.
- [106] Chao Luo, Zhang Tian, Bo Yang, Li Zhang, Shiqiang Yan, Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal, *Chemical Engineering Journal* , 234, 256-265, **2013**.
- [107] Setshedi K.Z., Bhaumik M., Onyango M.S., Maity A., High-performance towards Cr(VI) removal using multi-active sites of polypyrrole–graphene oxide nanocomposites: Batch and column studies, *Chemical Engineering Journal* , 262, 921-931, **2015**.
- [108] Zhang L., Xia W., Liu X., Zhang W., Synthesis of titanium cross-linked chitosan composite for efficient adsorption and detoxification of hexavalent chromium from water, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 331-340, **2015**.
- [109] Mandal S., Sahu M.K., Giri A.K., Patel R.K., Adsorption studies of chromium (VI) removal from water by lanthanum diethanolamine hybrid material, *Environmental Technology*, 35(7), 817-832, **2015**.
- [110] Parida K., Mishra K.G., Dash S.K., Adsorption Of Toxic Metal Ion Cr(VI) From Aqueous State By TiO₂-MCM-41: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 241, 395-403, **2012**.

EKLER DİZİNİ

Ek 1. Cr (VI) Kalibrasyon Eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Bilsen AYTEKİN

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

Doğum Tarihi : 1986

E-posta: bilsenaytekin@gmail.com

Eğitim

Lise : 2004, Anıttepe Lisesi, Ankara, TÜRKİYE

Lisans : 2010, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, TÜRKİYE

Yüksek lisans : 2015, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, TÜRKİYE

Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimi: 2012- LOGOS Kimya Teknolojileri San. Tic. Ltd. Şti.

Deneyim Alanları: -

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:-

Tezden Üretilmiş Yayınlar: -

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar: -