

**TiO₂ FOTOKATALİZÖRÜNÜN FOTOKATALİTİK
AKTİVİTESİ ÜZERİNE ULTRASES
ENERJİSİNİN ETKİSİ**

Berrin SAYGI

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç. Dr. Taner TEKİN
2010
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

**TiO₂ FOTOKATALİZÖRÜNÜN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ
ÜZERİNE ULTRASES ENERJİSİNİN ETKİSİ**

Berrin SAYGI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2010

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Taner TEKİN danışmanlığında, Berrin SAYGI tarafından hazırlanan bu çalışma 15/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Taner TEKİN

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Oral LAÇİN

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Ensar OĞUZ

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

TiO₂ FOTOKATALİZÖRÜNÜN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ ÜZERİNE ULTRASES ENERJİSİNİN ETKİSİ

Berrin SAYGI
Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Taner TEKİN

Bu çalışmada bir fotokatalizör olan TiO₂'e belirli zaman aralıklarında ultrases verilerek, ultrases enerjisinin TiO₂ fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesine etkisi incelendi. TiO₂'e yapılan SEM analizlerinden ultrases enerjisinin TiO₂ fotokatalizörünün yüzey alanı arttırdığını ve bunun sonucu olarak TiO₂ fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesini yükselttiği tespit edildi. Ayrıca bu ultrases enerjisi verilen TiO₂ kullanılarak bir di-azo boyası olan Acid Black 1'in fotokatalitik bozunma kinetiği incelendi. Fotokatalitik bozunma hızının boya konsantrasyonuna bağlı olarak yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğu tespit edildi. Acid Black 1'in bozunma reaksiyonunun enerjisi 32,9 kJ/mol olarak hesaplandı.

2010, 70 sayfa

Anahtar Kelimeler: TiO₂; Fotokataliz; Ultrasonik Enerji; Boyar Madde; Bozunma Kinetiği

ABSTRACT

MS Thesis

THE EFFECT OF ULTRASONIC ENERGY ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ PHOTO-CATALYST

Berrin SAYGI

Ataturk University
Graduate School of natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Dr. Taner TEKİN

In this study we analyzed the photo activity of TiO₂, which is a photo- catalyst, by were given ultrasonic energy to TiO₂ at specific times. The analysis did with SEM to TiO₂ we determined that the ultrasonic energy increases the surface area of TiO₂ photo-catalyst, and as a result of this photocatalytic activity of TiO₂ improves. Moreover that TiO₂, which was given ultrasonic energy, using while analyzed the photocatalytic degradation kinetics of a di-azo dye Acid Black 1. In these studies we found that the photocatalytic degradation rate matched pseudo-first order kinetics with respect to Acid Black 1. The activation energy of reaction 32,9 kJ/mol was determined for Acid Black 1.

2010, 70 pages

Keywords: TiO₂; Photocatalysis; Ultrasonic Energy; Dyestuff; Degradation Kinetics

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bilgi ve emeğiyle bana yardımcı olan, beni yönlendiren ve tecrübeleriyle karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayan, çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için gerekli olanakların sağlanmasında her türlü desteği veren, hoşgörülü bir çalışma ortamı sunan değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Taner TEKİN'e,

SEM analizlerimin kısa bir süre içinde yapılması için elinden gelen her şeyi yapan kimyager Sayın Necmettin AYÇELİK ve Dokuz Eylül Üniversitesi Sayın Arş. Gör. Aslıhan SÜSLÜ'ye,

Her zaman beni sabırla dinleyen, her zaman yardımına koşan, umutsuzluğa düştüğümde beni yüreklendiren, arkadaşlarım Nazlı ERTAN, Semahat BARLAK ve Burak BASTABAN'a,

Tez çalışmam boyunca beni motive etmeye çalışan her zaman her türlü yardımına koşan teyzem Hacer TÜTÜNCÜOĞLU'na,

Ne zaman ihtiyacım olsa, sorunu çözebilmek için elinden gelen her şeyi yapan, zor anlarda yardımına koşan, benimle birlikte gece gündüz çalışan hayattaki her şeyim olan canım kardeşim Zeynep SAYGI'ya,

Hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, bana güvenen, ilgi, şefkat ve sevgilerini benden esirgemeyen, ne olursa olsun her zaman yanımda olacaklarını bildiğim ve her şeyden çok sevdiğim annem Şaziye SAYGI ve babam Muzaffer SAYGI'ya,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Berrin SAYGI
Temmuz 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. TiO ₂ 'in Yapısal Özellikleri.....	7
2.2. Fotokataliz ve TiO ₂ 'in Foto Uyarılması.....	13
2.3 Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler.....	17
2.3.1 Boyar maddelerin doğası ve evrimi.....	19
2.3.2 Monoazo boyalar.....	20
2.3.3 Diazo ve triazo boyları.....	22
2.4 Acid Black 1 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Bozunması ve Fotokataliz Olarak Kullanılan TiO ₂ 'in Katalitik Aktivitesi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	23
2.5 Sonoliz.....	27
2.6 Kinetik Model.....	29
3.MATEYAL YÖNTEM.....	34
3.1. Materyal.....	34
3.2. Deney Düzeneği.....	35
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	38
4.1. TiO ₂ 'in Fotokatalitik Aktivitesi Üzerine Ultrases Enerjisinin Etkisi.....	38
4.2 Acid Black 1 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği İçin Yapılan Denemeler.....	44
4.2.1 Acid Black 1 başlangıç boya konsantrasyonu parametresinin incelenmesi.....	44
4.2.2 Sıcaklık parametresinin incelenmesi.....	46
4.2.3. Işık şiddeti parametresinin incelenmesi.....	47
4.3 Kinetik Modelleme.....	49
4.3.1. Modelin konsantrasyona bağımlılığı.....	49

4.3.2 Modelin sıcaklığa bağımlılığı.....	52
4.3.3 Modelin ışık şiddetine bağımlılığı.....	55
5.SONUÇLAR.....	58
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER DİZİNİ

b	Katsayı
c	Işık hızı
C	Çözeltideki Safsızlığın Denge Konsantrasyonu
C_B	Konsantrasyon
e_{CB}^-	İletkenlik bandı
E_0	Temel hal enerjisi
E_1	Uyarılmış hal enerjisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_g	Bant boşluğu enerjisi
h	Planck sabiti
h_{VB}^+	Valans bandı
I_a	Işık şiddeti
k	Reaksiyon hız sabiti
K	Sabit
K_B	Denge sabiti
M	Adsorbentin Kütlesi
n	Sabit
r_B	Kaybolma hızı
R	Sabit
S	Yüzey alanı
t	Zaman
T	Sıcaklık
ν	Elektromanyetik radyasyon frekansıdır
W	Ultrases gücü
X	Adsorplanan safsızlığın miktarı
λ	Dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yaklaşık son 30 yılda boya fotokataliz literatürünün gelişimi.....	3
Şekil 1.2. Organik boya katalizinde yer verilen boya tipleri.....	4
Şekil 2.1. TiO ₂ 'in Kristal Yapısı.....	10
Şekil 2.2. Anataz ve rutilin valans bant enerjileri.....	12
Şekil 2.3. TiO ₂ 'in bağ yapısı.....	14
Şekil 2.4. TiO ₂ 'in foto uyarılması.....	15
Şekil 2.5. Ultrasonik saçılımın sebep olduğu kaviteasyon.....	29
Şekil 3.1a. Acid Black 1 boyarmaddesinin molekül yapısı.....	34
Şekil 3.1b. Acid Black boyarmaddesinin spektrum taraması.....	35
Şekil 3.2. TiO ₂ 'in fotokatalitik aktifliğini arttırmak için deney düzeneği.....	36
Şekil 3.3. Acid Black 1 boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	37
Şekil 4.1. Belirli zaman aralıklarıyla ultrases verilmiş TiO ₂ 'in Acid Black 1 boyar maddesi üzerine etkisi.....	39
Şekil 4.2. Ultrases verilmemiş TiO ₂ 'in SEM analizi.....	40
Şekil 4.3. 1saat ultrases verilmiş TiO ₂ 'in SEM analizi.....	41
Şekil 4.4. 1,5 saat ultrases verilmiş TiO ₂ 'in SEM analizi.....	41
Şekil 4.5. 2 saat ultrases verilmiş TiO ₂ 'in SEM analizi.....	42
Şekil 4.6. 2,5 saat ultrases verilmiş TiO ₂ 'in SEM analizi.....	42
Şekil 4.7. 3 saat ultrases verilmiş TiO ₂ 'in SEM analizi.....	43
Şekil 4.8. Farklı Acid Black 1 başlangıç konsantrasyonları için; Acid Black 1 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	45
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklar için; Acid Black 1 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	47
Şekil 4.10. Farklı ışık şiddetleri için; Acid Black 1 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği	48
Şekil 4.11. Acid Black 1 boyar maddesi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zaman (t) karşılık ln(B ₀ /C _B) grafiği.....	50

Şekil 4.12. Acid Black 1 boyar maddesi için; fotokatalitik denemelere ait, başlangıç boya konsantrasyonuna (C_{B0}) karşılık $1/k_p$ grafiği.....	52
Şekil 4.13. Acid Black 1 boyar maddesi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(B_0/C_B)$ grafiği.....	53
Şekil 4.14. Acid Black 1 boyarmaddesi için; fotokatalitik denemelere ait, $1/T$ 'ye karşılık, $\ln(k_p)$ grafiği.....	54
Şekil 4.15. Acid Black 1 boyarmaddesi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.....	56
Şekil 4.16. Acid Black 1 Boyar maddesi için; fotokatalitik denemelere ait, Işık şiddetine(I_0) karşılık, k_p grafiği.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	5
Çizelge 2.1. TiO ₂ 'in anataz ve rutil fazlarının başlıca fiziksel özellikleri.....	10
Çizelge 2.2. Çeşitli oksidantların oksidasyon potansiyelleri.....	16
Çizelge 3.1. Riedel-de Haen marka TiO ₂ 'e ait teknik özellikler.....	34
Çizelge 4.1. Ultrases verilmiş ve verilmemiş TiO ₂ kullanılarak, Acid Black 1 boyar maddesine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları.....	38
Çizelge 4.2. Acid Black 1 boyar maddesine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları.....	45
Çizelge 4.3. Acid Black 1 boyar maddesine ait, sıcaklık parametresi için deneme sonuçları.....	46
Çizelge 4.4. Acid Black 1 boyar maddesine ait, ışık şiddeti parametresi için deneme sonuçları.....	48
Çizelge 4.5. Fotokatalitik denemelerden elde edilen boya konsantrasyonları için hesaplanan $\ln(C_{BO}/C_B)$ değerleri.....	50
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklık değerleriyle yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen Sonuçlardan hesaplanan $\ln(C_{BO}/C_B)$ değerleri.....	53
Çizelge 4.7. Farklı ışık şiddeti değerleriyle yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için hesaplanan $\ln(C_{BO}/C_B)$ değerleri.....	55

1.GİRİŞ

Global bir ölçekte her yıl yaklaşık 0,7 milyon ton organik sentetik boya, tekstilde, deri malzemelerde, endüstriyel boyamada, yiyecekte, plastikte, kağıtta ve kozmetikte kullanılmak için üretilmektedir. Bunun büyük bir kısmı boya prosesi esnasında ve kalanı yukarıdaki sanayilerden akan su ile akarsulara bırakılır (Zollinger, 1991; Brown *et al.* 1993). Atıkların rengi atık kirliliğinin en açık göstergesidir. Organik kirleticiler sulara çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (Verschveren 1983). Boyaların çok küçük miktarlarının varlığı (yaklaşık 1ppm), açıkça görünürdür ve su doğasını oldukça etkilerler. Değişik endüstri kuruluşlarının sebep olduğu bu kirlilikler yeni teknolojiler sayesinde canlı ortamın sürekli temiz tutulmasını zorunlu hale getirmektedir. Atık su saflaştırmanın yeni teknolojileri atıklarda bulunan zararlı boyar maddeler, kötü kokular, bakteriler, nikotin, is tabakaları hatta virüsler gibi organik kirletici maddelerin tam mineralizasyonu için problemin en uygun çözümü olan su ve atık suda, atık düzeyiyle ilgili olarak güçlü metotlar gerektiğini göstermektedir. Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar (Gordon 1990). Bu kirliliklerin büyük bir kısmı, özellikle boyar maddeler, genellikle biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Azo boyaları büyük ölçüde azo grubunun kuvvetli elektron çeken karakteri yüzünden aerobik olarak ayrışamaz, aromatik aminler gibi çok zararlı ürünlere indirgenebilir (Razo-Flores *et al.* 1997). Bu nedenle bunların bilinen biyolojik proseslerle uzaklaştırılmaları da son derece zor olmaktadır. Buna rağmen klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde endüstriyel atıkların buldukları ortamın temizlenmesinde hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların bazılarında dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, bazılarında maliyetin yüksek olması ve ikincil bir kirlilik ortamı oluşturmaları nedeni ile etkin yöntemler olmamaktadır. Bu nedenle endüstriyel atıklardaki, canlılara zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur.

Atık sulardaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biri “adsorpsiyon” olup, adsorban olarak da “aktif karbon” kullanılmaktadır. Aktif karbon değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Uygun bir sentez yönteminin uygulanması ile bazı endüstriyel katı atıklar ham madde olarak kullanıldığında, son derece kullanışlı maddelere dönüştürülebilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ve aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen önemli dezavantajları vardır. Öncelikle aktif karbon sentez yöntemi ucuz olmamakla birlikte, seçimli adsorpsiyon özelliğine de sahip değildir. Ayrıca adsorpsiyon yöntemi ile canlı hayatını tehdit eden kirlilikler tamamen yok edilemediği gibi, kirlilikler sadece yer değiştirerek “ikincil alanda yeni bir kirlilik” oluşturmaktadır. Buda kirliliğin başka bir ortamda canlı hayatını tehdit edeceği anlamına gelmektedir. Bu ve benzeri nedenlerden dolayı, yukarıda da belirtildiği gibi, bu konuda en etkin alternatif yöntemlerin belirlenerek yeni malzemelerin sentez edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

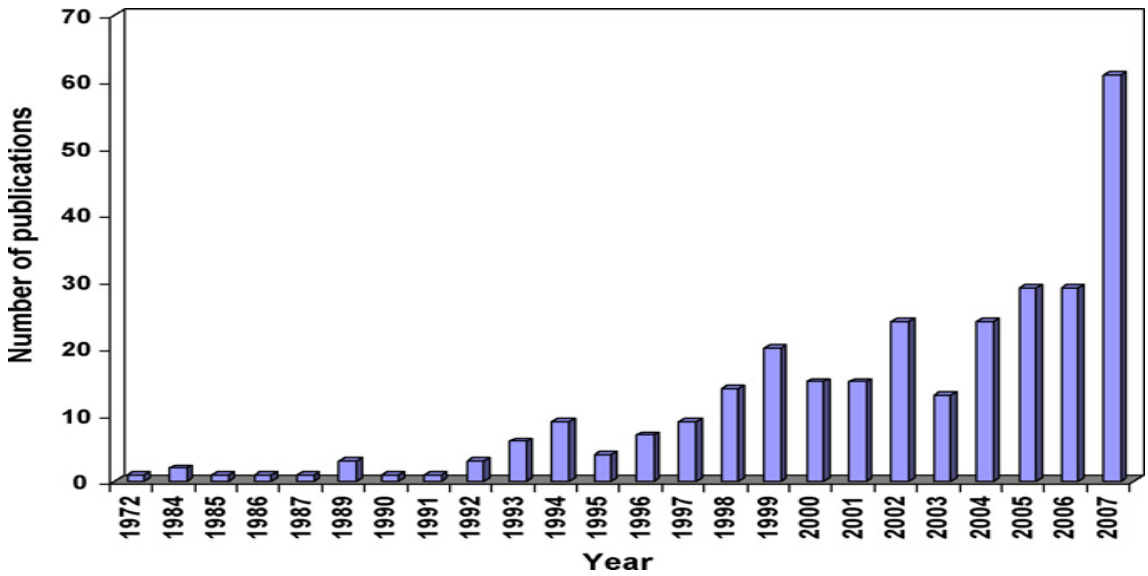
1976 yılından başlayarak, sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde yeni bir yöntem önerilmektedir (Mills *et al.* 1997; Bahnemann *et al.* 1994; Pichat 1997). Bu yöntem fotokatalizdir. Fotokatalitik proseslere artan ilginin nedenleri prosesin;

- Pahalı oksidan gerektirmemesi
- Katalizörün ucuz olması
- Katalizörün toksik olmaması
- UV ışığı ile aktif hale getirilebilmesidir.

Fotokatalizde, UV ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin buldukları ortamda parçalanarak zararsız ürünlere (su, karbondioksit, mineral tuzlar) dönüşmesini içermektedir. Işın etkisi ile fotokatalitik aktivite gösterecek olan maddenin elektronları uyarılmaktadır. Elektriksel iletkenlik, atomun değerlik bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşur. İletken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı olup, “bant boşluk” enerjisi (E_b) olarak tanımlanır. Elektronun aşması gereken bant boşluk enerjisinden dolayı, elektronların bir banttan diğerine geçmesi oldukça zorlanmış

koşullar gerektirmektedir. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel ve ya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir.

Son yıllarda birçok organik ve inorganik bileşikler için yarı iletkenlerin ışığa duyarlılığı üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Kamat 1993; Parkinson *et al.* 1992; Maier 1972). Bu ilginin sebebi yarı iletkenlerin görünür bölge üzerindeki geniş bant aralığında fotokatalitik etki yeteneğinin bu bileşikler üzerinde arttırılabilmesidir. Bu birçok organik boyar bileşiklerin bozunmasında (Hagfeldt *et al.* 1995; Spitler 1991), fotokimyasal hücrelerde (Tani *et al.* 1990) ve görüntüleme bilimindeki araştırmaların gelişimini sağlamıştır. Şekil 1.1’de son 30 yılda organik boya fotokataliz literatürünün gelişimi gösterilmiştir

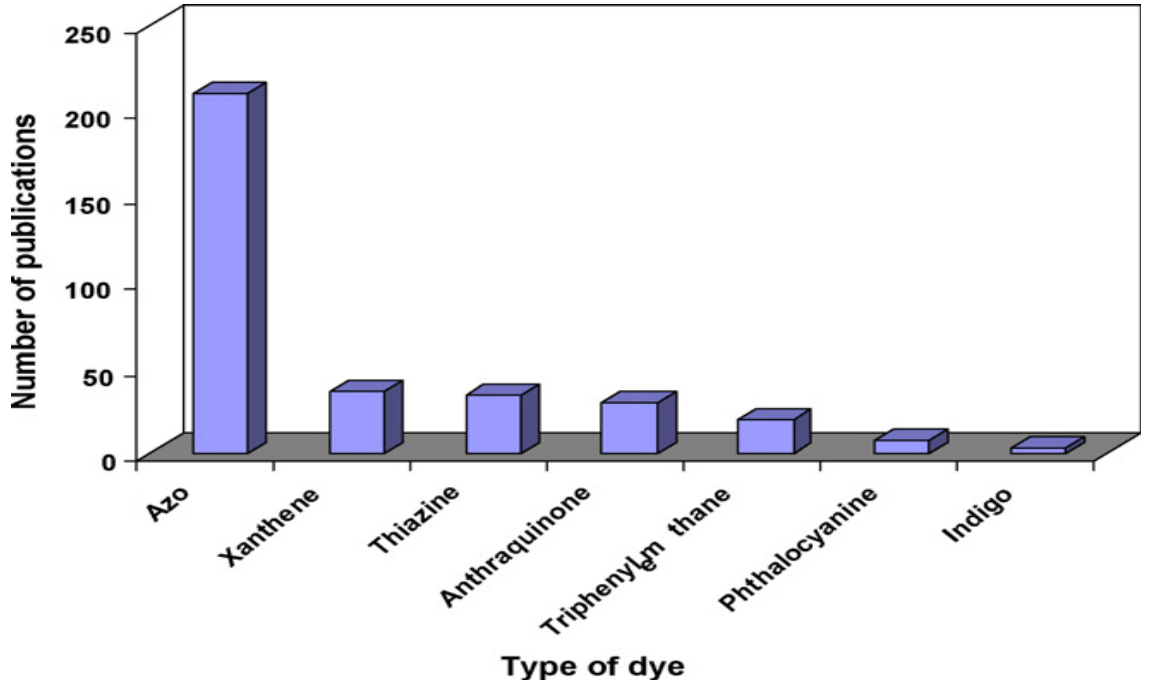


Şekil 1.1. Yaklaşık son 30 yılda boya fotokataliz literatürünün gelişimi.

Fotokatalizde yarı iletken madde olarak metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fotokataliz çalışmalarında birçok metal oksit yarı iletkenin, katalitik amaçla kullanılmasına çalışılmış olmasına rağmen en fazla ilgi çeken ve üzerinde en fazla çalışılan fotokatalizörün ticari olarak değişik isimler altında satılan TiO_2 (titanium (IV) oksit) olduğu bilinmektedir. TiO_2 'in valans band boşluğunun diğer yarı iletkenlere

göre daha pozitif olması, ucuz olması, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olmasıdır. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi, Fujisima vd UV ışınları etkisiyle TiO_2 partiküllerinin bulunduğu bir ortamda sudan hidrojen elde etmeye yönelik yaptıkları bir çalışmada tesadüfen ortaya çıkarılmıştır. “Honda-Fujisima” etkisi olarak bilinen bu çalışma, fotokataliz tarihinin de başlangıcı olmuştur. Başarılı sonuç elde edilince, TiO_2 'in organik molekülleri parçalayacağı fikri ortaya çıkmış ve bu amaçla detaylı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

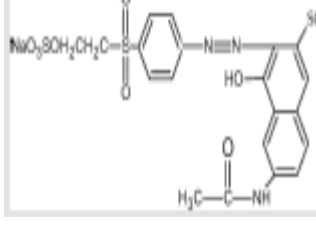
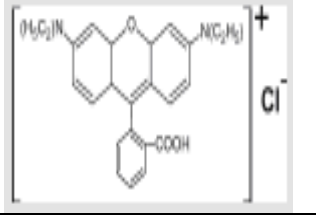
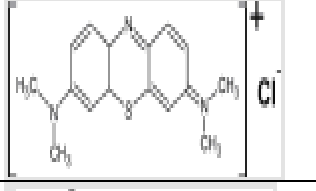
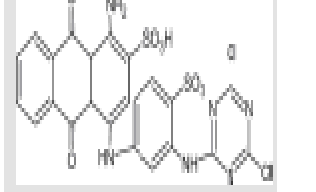
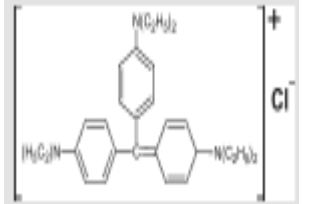
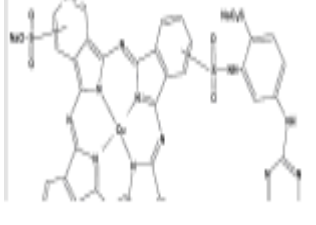
Boyaların fotokatalitik oksidasyon olayı fotokatalizin özel bir tipidir (Vinodgopal *et al.* 1996; Kiriakidov *et al.* 1999). Fotokatalizi hassaslaştıran uyarılma prosesi sırasında fotokatalizör yüzeyine boya partiküllerinin adsorbe olması ve yarı iletkenin iletim bandına elektron transferidir. Birçok çalışmada birçok boya maddenin yarı iletken üzerinde ışıkla bozunması incelenmiştir (Takizova *et al.* 1978; Gopidas *et al.* 1989; Diecman *et al.* 1992; Vinodgopal *et al.* 1995). Fakat bu zamana kadar literatürde en çok azo boya ile çalışılmıştır. Şekil 1.2’de organik boya katalizinde yer verilen boya tipleri gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Organik boya katalizinde yer verilen boya tipleri

Boyalar yapılarına, fonksiyonlarına göre sınıflandırılabilir. Ayrıca boyalar asit, temel, direkt, dağılıbilir, reaktif, anyonik, katyonik vb olarak da sınıflandırılabilirler. Çizelge 1.1’de boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir.

Çizelge 1.1 Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boya Tipi	Örnek	Renk İndisi	Yapı
Azo	Reactive Orange 16	CJ.17757	
Xanthene	Basic Violet 10	CJ.45.170	
Thiazine	Methylene Blue	CJ.52015	
Anthraquinone	Reactive Blue 4	CJ.61205	
Triphenylmethane	Basic Violet 4	CJ.42.600	
Phthalocyanine	Reactive Blue 15	CJ.74450	

Bu alışmada TiO_2 fotokatalizörüne ultrases vererek TiO_2 'in fotokatalitik aktifliğini arttırmayı amaçladık. Ayrıca ultrases vererek fotokatalitik aktifliğini arttırdığımız TiO_2 fotokatalizörü ile mono-azo boyalara göre bozunması daha yavaş olan bir di-azo boya Acid Black 1 (AB 1, Napthol Blue Black, NBB) bozunma kinetiğini inceledi.

2. KURUMSAL TEMELLER

2.1. TiO₂'in Yapısal Özellikleri

Son yıllarda titanyum dioksit (TiO₂) fotokatalizörü üzerine, sanayide kimyasal sentez, enerji üretimi ve depolama, çevresel temizlik ve koku kontrolü gibi sistemlerde, TiO₂'nin fotokatalitik aktifliğinden dolayı yoğun olarak çalışılmıştır. TiO₂ katalizörleri UV ışığı ile suyun redoks özelliği aktif hale getirebilen geniş bir bant aralığı yüzünden ticari olarak avantajlıdır (Horum and Gray 2005). TiO₂ yarı iletkenler içerisinde en yüksek fotokatalitik verime sahiptir. Ucuzdur, toksik değildir, suda çözünmez. Geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Bahnemann *et al.* 1991). TiO₂, UV ışığına maruz bırakıldığı zaman fotokatalitik aktivite özelliği gösterir ve UV ışığı altında sulu çözeltilerde elektron çiftleri ve boşluklar oluşturur. Bu boşluklar ve elektron çiftleri oldukça aktiftirler ve ortamda bulunan diğer maddelerle kolayca tepkimeye girip onları parçalayabilmektedirler (Akbal vd 2003). Bu özelliğinden dolayı TiO₂, ışığa maruz bırakıldığında suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen, buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında kullanılabilir (Şam vd 2007).

TiO₂'in fotokatalitik aktivite özelliği 1970'lerde Honda and Fujishima tarafından ortaya atılmıştır. Honda and Fujishima, platin ve TiO₂ elektrotlar kullanarak su molekülünü fotokatalitik olarak oksijen ve hidrojene ayrıştırmışlardır. "Işıkla temizleme devrimi" olarak nitelendirilen fotokatalitik teknoloji, bu buluşun ortaya atılmasından sonra, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına çözüm yaratabileceği için üzerinde yoğun olarak çalışmaya başlanmıştır (Fujishima and Honda 1972). Frank and Brad, TiO₂ tozları ile su içerisindeki siyanürü (cyanide) parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir (Frank and Bard 1977). Bu çalışmanın ardından organik ve inorganik su kirlerinin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Ollis and Al-Ekabi 1993; Matthews 1986; Matthews 1988; Tanguay *et al.* 1989; Taraba *et al.* 1986). TiO₂ tozlarının su arıtılma işleminde

kullanılmasından sonra suyun içerisinde temizlenmesi gibi bir problemin ortaya çıkması TiO_2 'i ince film gibi, farklı bir formda üreterek kullanma ihtiyacı ortaya çıkarmıştır. TiO_2 'in ince bir film olarak hazırlanması konusunda yapılan ilk çalışmalardan birisi Matthews tarafından gerçekleştirilmiştir. Matthews, TiO_2 ince film reaktörünü UV ışığı ile aydınlatarak salisilik asit, fenol, 2-klorofenol,4-klorofenol benzoik asit, 2-naftol, naftalin ve fluoreseinin fotokatalitik olarak parçalanması üzerine çalışmıştır (Matthews 1987). TiO_2 ince filmlerini kullanarak yapılan başka bir çalışma ise Heller tarafından yayınlanmıştır. Heller sudaki organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyonunu TiO_2 filmlerini kullanarak gerçekleştirmiştir (Heller 1995).

TiO_2 'in bir başka özelliği bakterileri öldürebilme yeteneğidir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalar *E.coli* hücreleri ile gerçekleştirilmiştir. Kukuchi vd TiO_2 filmlerinin yüzeylerine ettikleri *E.coli* süspansiyonlarını, dalga boyu 360nm ve ışık şiddeti $1.0mWcm^{-2}$ olan bir UV lamba ile ışıklandırmışlar ve *E.coli* hücrelerinin 1 saat içerisinde öldüklerini öne sürmüşlerdir (Kikuchi *et al.* 1997). Sunada vd, TiO_2 filmlerin hem anti bakteriyel etkisi hem de endotoksini parçalayabilme özelliği üzerinde çalışmışlardır. TiO_2 filmin yüzeyine ekilen *E.coli* hücrelerinin ölmesiyle açığa çıkan endotoksinin, 4 saat UV ışığı ($0,4 mWcm^{-2}$) ile ışıklandırıldıktan sonra tamamen parçalandıklarını ileri sürmüşlerdir (Sunada *et al.* 1998).

TiO_2 'in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliği de ışık etkisi ile yüzeyinin süper hidrofilitik özellik kazanmasıdır. TiO_2 'in bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktır. Wang vd, TiO_2 yüzeyinin, UV ışığı ile aydınlatıldığı zaman, hem hidrofilitik hem de oleofilitik özellik gösterdiğini öne sürmüşlerdir. UV ışığı ile aydınlatıldığı zaman oluşan Ti^{+3} konumlarının (site) hidrofilitik olduğunu, yüzeyin kalan kısmının ise oleofilitik kaldığını kaydetmişlerdir. Ti^{+3} konumlarının birbirlerine çok yakın olmasından dolayı suyun yüzeyde tamamen yayıldığını bunun sonucunda da tamamen hidrofilitik yüzey elde edildiğini ileri sürmüşlerdir (Wang *et al.* 1997). Benzer çalışmalar hem TiO_2 'in hidrofilitik mekanizmasının aydınlatılması (Wang *et al.* 1999) hem de mikro yapı (Katsumata *et al.* 2005), yüzey morfolojisi (Lee *et al.* 2000; Sakai *et al.* 1998), kristal

yapı (Watanabe *et al.* 1999) gibi parametrelerin TiO_2 'in hidrofilitesine olan etkilerinin açığa kavuşturulması için yapılmıştır.

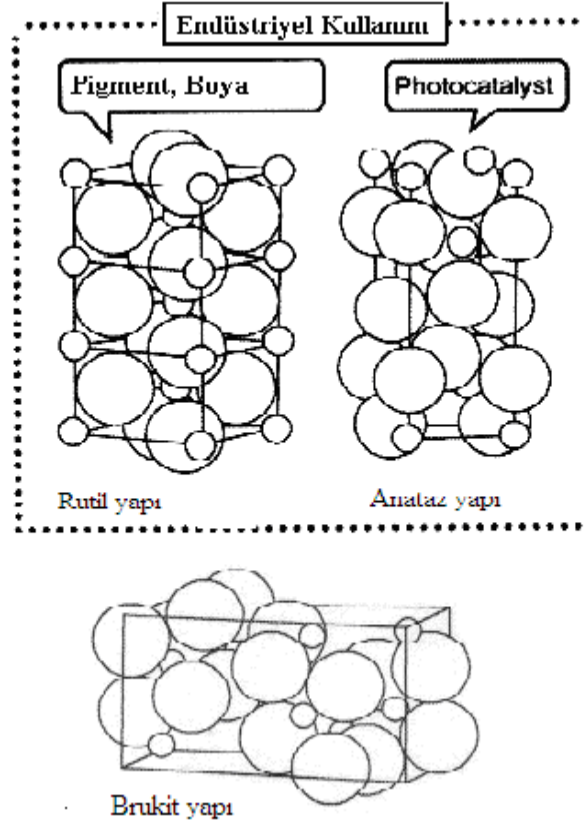
Fotokatalitik TiO_2 'in kanser tedavilerinde de etkili olabileceği Fujishima vd tarafından ileri sürülmüştür (Fujishima *et al.* 2000). Fujishima vd, tümör oluşturmak için farenin derisinin altına kanser hücreleri implant etmişlerdir. Tümör büyüyerek yaklaşık 0,5 cm boyutuna ulaştığı zaman, ince TiO_2 taneleri içeren bir çözelti enjekte etmişlerdir. 2-3 gün sonra, deriyi keserek açıp, tümörü ışığa maruz bırakmışlar ve bu işlemin tümörün büyümesini engellediğini kaydetmişlerdir. Bu yöntemde karşılaşılan bazı problemlerin tedaviye getirdiği sınırlamaların yanı sıra önemli bir avantajının olduğu belirtilmiştir. Eğer tümörü ışınlandırmaya uygun bir teknik varsa, fotokatalitik reaksiyonlar sadece ışık altında oluştuğu için kanser hücrelerini seçici olarak yok etmenin mümkün olabileceğini kaydetmişlerdir.

TiO_2 , anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir (Fujishima *et al.* 1999). Titanyum saf mineral fazları farklı fotokatalitik verimlere ve kimyasal seçiciliklere sahiptir. (TiO_2 'in anataz fazı genellikle daha yüksek fotokatalitik aktivite özelliği göstermektedir. Rutil faz ise daha az aktiftir. Buna rağmen rutil faz indirgenme ve yükseltgenme gibi spesifik uygulamalarda aktiflik gösterir). Saniyede TiO_2 'in farklı fazları belirli oranlarda karıştırılarak yeni TiO_2 katalizörleri üretilmektedir. Aktif oksidasyon gücüne sahip faz (anataz) ile inaktif faz (rutil)'in karıştırılmasıyla anataz ve rutil fazdan daha yüksek aktiviteye sahip bir katalizör meydana gelir (Hurum and Gray 2005).

Hem anatazın hem de rutilin kristal yapısı tetragonaldır. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Genellikle sadece minerallerde bulunan brukitin kristal yapısı ortorombiktir. TiO_2 'in anataz ve rutil fazlarının başlıca fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir (Fujishima *et al.* 1999). Şekil 2.1 TiO_2 'in kristal yapısını göstermektedir.

Çizelge 2.1 TiO₂'in anataz ve rutil fazlarının başlıca fiziksel özellikleri

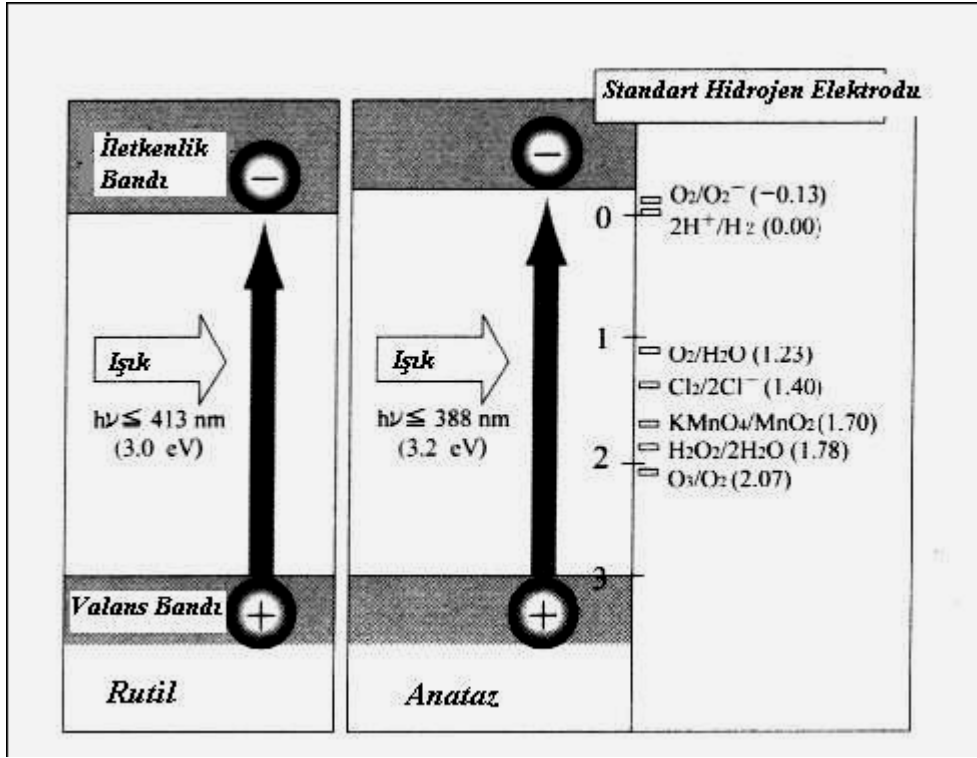
Özellikleri	Rutil	Anataz
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
a latis sabiti	4,58 Å	3,78 Å
c latis sabiti	2,95 Å	9,49 Å
Özgül ağırlık	4,2	3,9
Kırılma indisi	2,71	2,52
Sertlik	6,0-7,0	5,5-6,0
Permittivity	114	31
Ergime noktası	1858 ⁰ C	Yüksek sıcaklıklarda rutile dönüşür

**Şekil 2.1** TiO₂'in Kristal Yapısı

Anataz ve rutil yapıları her biri Ti⁺⁴ iyonunun 6 tane O⁻² iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO₆ oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortarombik distorsiyon gösteren rutil faz düzenli değildir. Diğer taraftan anataz rutile göre daha az distorsiyona

uğramıştır. Anatazda, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu $3,894 \text{ g/cm}^3$ iken rutilin kütle yoğunluğu $4,25 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Anatazın yasak bant aralığı $3,2 \text{ eV}$ iken rutilin yasak bant aralığı $3,0 \text{ eV}$ 'dur (Linsebigler *et al.* 1995).

Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek foto aktivite özelliği göstermektedir (Fujishima *et al.* 2000). Anataz formunun rutilden daha foto aktif olmasının bir nedeni, bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Şekil 2.2'de anataz ve rutilin valans bant enerjileri gösterilmiştir. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi $3,2 \text{ eV}$ olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi $3,0 \text{ eV}$ olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO_2 yarı iletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinde, daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil (OH) radikalini oluşturur. Hem boşluklar hem hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler (Fujishima *et al.* 1999).



Şekil 2.2. Anataz ve rutilin valans bant enerjileri

Anataz ve rutilin valans bant enerjileri Şekil 2.2’de gösterilen enerji diyagramında çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anatazın hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların ve hidroksil radikallerinin yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır, fakat anatazın iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektir. Buda anatazın daha yüksek redüklenme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı anataz, çok önemli bir reaksiyon olan moleküler oksijenin (O_2) süperoksit ($\text{O}_2^{\bullet-}$) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir (Fujishima *et al.* 1999).

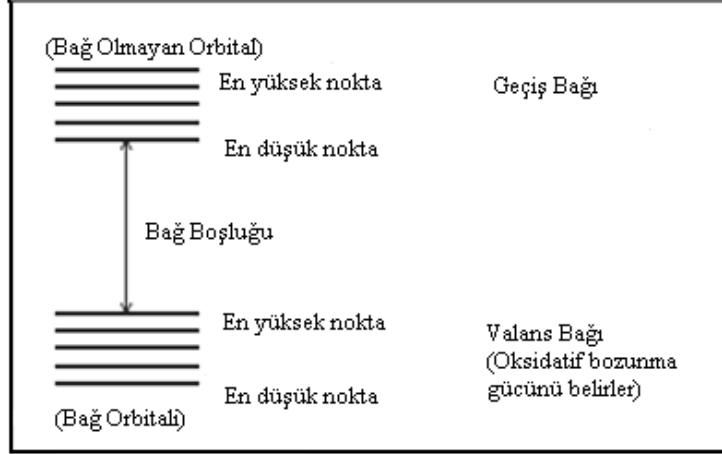
2.2. Fotokataliz ve TiO₂'in Fotouyarılması

Fotokatalizör, UV ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığın absorbe ederek yüksek enerjili bir hale getirir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Yarıiletkenler (ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, ZnS, CdS vb.), elektronik yapılarına bağlı olarak, fotokatalitik aktivite uygulamalarında sensitizör olarak davranabilirler (Hoffmann *et al.* 1995). Yarıiletkenler arasında TiO₂'in anataz formu en yüksek fotokatalitik aktivite özelliğini göstermektedir (Fujishima *et al.* 2000).

Fotokataliz bir katalist varlığı ile bir foto reaksiyonun hızlandırılması olarak tanımlanabilir. Fotokatalizin bu tanımı fotosentez prosesini de içermektedir. Fotosentez prosesi foto sensitizör olarak adlandırılan kimyasal türün gelen radyasyonu absorplaması sonucu başka bir türde meydana gelen fotokimyasal değişim olarak tanımlanabilir (Mills *et al.* 1997).

Eğer bir atomun çekirdeği güneş sistemimizdeki güneş olsaydı çekirdek etrafında dolaşan elektronlar yörüngede ilerleyen gezegenler olurlardı. Elektron geçişinin olduğu geçit “orbital” olarak adlandırılmaktadır. Bir orbitali doldurabilen elektron sayılarında bir limit vardır. En dış orbitaldeki elektronlar “valans elektronları” olarak adlandırılır ve valans elektronları atomların bağlarından sorumludur. Az sayıda atom bulunduğu orbitaldeki elektronların enerjileri saçılır. Bununla birlikte bağlı atomların sayısı arttığında enerji değerleri saçılmaktan ziyade belirli bir aralıkta sürekli olur. Bu aralık “enerji bağı” olarak adlandırılır. İki enerji bağı arasındaki alan, “yasak bağı” olarak adlandırılır. Araları elektronlarla dolan en yüksek enerji seviyesine sahip bağlara “valans bağı” denir ve bunun dışındaki bağada “geçiş (kondüksiyon) bağı” denir. Valans bağı ile geçiş bağı arasındaki yasak bağına enerji genişliğine “bağ boşluğu” denir. Bağ boşluğu, elektronların serbest kalması için üzerinden atlamaları gerektiği bir duvara benzemektedir. Duvarın üzerinden atlaması için gerekli olan enerji miktarına “bağ

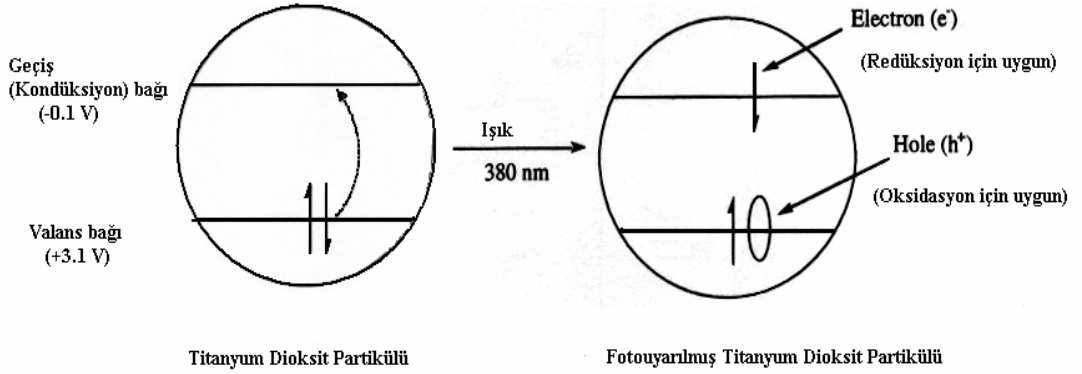
boşluğu enerjisi” denir (Şekil 2.3). TiO_2 'in valans bağı oksijenin 2p orbitalini içerir. Geçiş bağı ise titanyumun 3d orbitalinden yapılandırılır.



Şekil.2.3. TiO_2 ' in bağ yapısı

Geniş bağ boşluklu bir yarı iletkende, valans bağındaki elektronlar geçiş bağına atlayamazlar. Bununla birlikte eğer enerji dışarıdan uygulanırsa, valans bağındaki elektronlar, geçiş bağına yükselebilirler, buna “ uyarılma” denir. Bu sebeple uyarılan elektronların sayısı kadar birçok elektron boşluğu (geçiş bağına hareket eden elektronların arkasında bıraktıkları boşluklar) valans bağında oluşturulur. Bu bağ orbitalinden, bağ olmayan orbitale elektronların hareketine denktir. Diğer bir deyişle, bir yarı iletkenin foto uyarılma durumu genellikle stabil değildir ve kolayca yıkılabilirler. Diğer taraftan bir TiO_2 bir foto uyarılmada stabil kalır (Amemiya *et al.* 2004; Konstantinou *et al.* 2004). Bu TiO_2 ' i mükemmel bir fotokatalizör yapan sebeplerden biridir.

Fotokatalitik reaksiyonlar titanyum dioksit ince filmlerinin yüzeylerinde oluşurlar. TiO_2 , ışık ile uyarıldığı zaman reaksiyon başlar. Işık TiO_2 tarafından absorplandıktan sonra iki tür taşıyıcı (elektronlar (e^-) ve boşluklar (h^+)) oluşur (Fujishima *et al.* 1999). TiO_2 'in foto uyarılması Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. TiO₂' in fotouyarılması

TiO₂'in foto uyarılması için 380nm'den daha küçük ışık dalga boyları gerekir. TiO₂ tarafından bir fotonun absorpsiyonunda bir elektron, elektron boşluk çifti gibi davranarak kondüksiyon bandına yükseltgenir. Kondüksiyon bant seçimi redüksiyon için uygun, valans bant boşluğu oksidasyon için uygundur. TiO₂'in karakteristik özelliklerinden bir tanesi boşlukların oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların redükleme güçlerinden daha fazla olmasıdır (Fujishima *et al.* 1999). Radikal türlerin oluşması için bir hammadde ile veya hidroksil radikallerin oluşması için su ile boşluk (hole) ardı ardına elektron transferi vasıtasıyla tepkime verebilir. Yoğunlaştırılmış oksijenlendirilmiş sulu ortamda, TiO₂'in yüzeyi tamamen hidroksitlenerek foto uyarılma ile adsorplanmış bir durumda hidroksil radikallerini üretir.

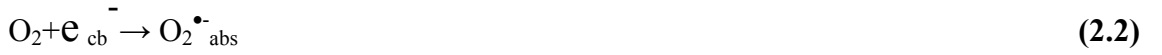


Hidroksil radikaller başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız moleküller) oluşturarak sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler. Bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alırlar. Kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri tamamen parçalarlar yani karbondioksit ve suya çevirirler (Fujishima *et al.* 1999). Yaygın olarak kullanılan oksidantların potansiyelleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Çeşitli oksidantların oksidasyon potansiyelleri (Amemiya *et al.* 2004)

Oksidantlar	Oksidasyon potansiyeli(V)
·OH (hidroksil radikali)	2.80
O ₃ (ozon)	2.07
H ₂ O ₂ (hidrojen peroksit)	1.77
ClO ₂ (klor oksit)	1.49
Cl(klor)	1.36

Bu arada, elektron boşluk çiftlerinde üretilen elektronlar, havadaki oksijeni redüklemek için (yani, elektronlar ekler) kullanılırlar. Oksijeni redüklemek suyu redüklemekten daha kolay olduğu için, oksijen süper oksijen anyonunu (O₂^{•-}) üreterek redüklenir.



Süperoksit anyonu, kendisini yukarıda sözü geçen peroksil radikaline bağlar. Bu durumda, ortaya çıkan bu kararsız ürün en az dört oksijen içermektedir ve bir karbondioksit molekülü üretebilmek için parçalamayı gerçekleştirebilir (Fujishima 1999). Genelde organik bileşiklerin oksitlenmesi, suyun oksitlenmesinden daha muhtemeldir. Bundan dolayı organik bileşiklerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman, ışık etkisiyle üretilen boşlukların önce suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturmak yerine doğrudan bu bileşiklerle reaksiyona girme olasılığı artacaktır.

Aşağıdaki üç faktör foto katalitik reaksiyonlar üzerinde en büyük etkiye sahip katalizörlerin bağ yapısıyla ilgilidir:

1. Bağ boşluğu enerjisi
2. Geçiş bağında en düşük noktanın pozisyonu
3. Valans bağında en düşük noktanın pozisyonu

Foto katalitik reaksiyonlarda, bağ boşluğu enerjisi hangi ışık dalga genişliğinin en fazla olduğunu belirler ve valans bağda en yüksek noktanın pozisyonu oksidatif bozunma

gücünün ana belirleyicisidir (Konstantinou *et al.* 2004; Stylidi *et al.* 2003; Aguedach *et al.* 2005).

2.3 Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler

Çeşitli renkli kimyasal maddelerin milyonlarcası geçen yüzyılda üretildi. Tekstil boyaları ve diğer endüstriyel boyar maddeler, organik bileşiklerin en büyük gruplarından birini meydana getirir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden çıkan atık sular önemli çevresel tehlikeler meydana getirmektedir. Boyaların toplam dünyada üretiminin yaklaşık %15'i boyama prosesleri sırasında kaybolmakta ve tekstil atık sularıyla çevreye salınır (Ràfols and Barceló 1997; Houas *et al.* 2001). Bu renkli atık suların akışı çevrede estetik olmayan kirliliğe neden olmaktadır. Ayrıca atık su fazında yer alan bu boyar maddeler oksidasyon, hidroliz veya diğer kimyasal reaksiyonlarla tehlikeli yan ürünler oluşturabilirler (Pagga and Bruan 1986; Neppolian *et al.* 2002; Saquib and Muneer 2003).

Boya atıklarının renksizleştirilmesine ilgi son zamanlarda oldukça artmıştır. Boya kirliliklerinin uzaklaştırabilmesi için geleneksel fiziksel teknikler (aktif karbon üzerine adsorbsiyon, ultrafıkasyon, ters ozmos, kimyasal maddelerle koagülasyon, sentetik adsorbent reçineleri üzerinde iyon değişimi vb) oldukça fazla kullanılmaktadır (Tang and An 1995; Meshko *et al.* 2001; Kuo and Ho 2001). Fakat bu yöntemler fazla tahrip edici olmayıp, organik bileşikleri sudan başka bir faza iletmektedirler. Buda ikincil bir kirlenmeye neden olmaktadır. Sonuç olarak pahalı işlemler olan adsorbent maddelerin yeniden kazanılması ve katı maddelerin iyileştirilmesi gerekir. Boya moleküllerinin içersinde büyük miktarlarda aromatiklerin varlığı ve modern boyaların kararlılığından dolayı geleneksel biyolojik iyileştirme metotları renk giderme ve bozunma için etkisiz kalmaktadır (Patil and Shinde 1988; Arslan ve Balcioglou 1999). Ayrıca boyaların çoğu sadece adsorplanır, fakat bozunmamaktadır (Pagga and Taeger 1994). Klorlama ve ozonlama bazı boyaların uzaklaştırılmasında kullanılmakta, fakat düşük hızlarda gerçekleştirilmektedir. Çünkü yüksek maliyetlidir ve karbon kapasitesi üzerindeki etkisi sınırlıdır (Lin and Liu 1994; Slokar and Le Marechal 1998). Bu nedenler, sulu

sistemlerde boyaların bozunması problemleriyle ilgilenen İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs)'nin son yıllardaki gelişmesinin temel sebepleridir.

Boya içeren atık suların organik yüklenmesi ve rengi gidermek için en fazla kullanılan İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs), Fenton ve Foto-fenton katalitik reaksiyonları (Kuo W.G 1992; Balanosky *et al.* 1999; Feng *et al.* 1999; Kang *et al.* 2000), H₂O₂/UV prosesleri (Arslan vd 2000; Ulusoy *et al.* 2003), TiO₂'li ortamda Fotokataliz (Zhang *et al.* 1998; Qu P *et al.* 1998) ve Sonoliz (Kaur *et al.* 2007; Tezcanli *et al.* 2003; Wang *et al.* 2007)'dir.

(AOPs)'e göre TiO₂'in foto katalizör olarak kullanıldığı heterojen kataliz en tahrip edici teknoloji olarak görülmektedir (Liu *et al.* 1999; Zhao *et al.* 1998; Hoffmann *et al.* 1995). Bu prosesin avantajı oksidan olarak havanın oksijenini kullanması, kütle transferi içermemesi ve organik karbonu CO₂'e kadar indirgeyebilmesidir. Ayrıca TiO₂ oldukça iyi bir kimyasal kararlılığa sahiptir (Konstantinou K. and Albanis 2003; Linsebigler *et al.* 1995; Reeves *et al.* 1992).

Tekstil boyalarının fotokatalitik bozundurulması ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Tanaka vd (2000) yaptığı bir çalışmada, ticari azo boyaların fotokatalitik bozunmaları incelenmiştir. Bu çalışmada bozunma mekanizmasının ilerleyişini belirtmişlerdir. Lachheb vd (2002) farklı tipteki boyaların suda UV ışınım kullanılarak titanyum ile fotokatalitik bozunmalarını incelemişlerdir. Konuyla ilgili mekanizmayı rapor etmişlerdir. Stylidi vd (2003), Acid Orange 7' nin bozunmasında görünür ışığı kullanmışlardır. Bozunma mekanizmasının nasıl ilerlediğinden bahsetmişlerdir.

Bouzaida vd (2004) tarafından antropik bir boya olan Acid Blue 25'in heterojen fotokatalitik bozunma kinetiği incelenmiştir. Aguedach vd (2005), Reaktif Black 5 ve Yellow 145 azo boyalarının fotokatalitik bozunmasını incelemişler ve bu konudaki kinetik ve mekanik ifadeyi çıkarmışlardır. Bu çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu ve pH parametrelerinin etkileri de yer almaktadır. Grzechulska vd (2002), Acid

Black 1'in fotokatalitik bozunmasını, pH ve boya konsantrasyonu parametrelerine foto katalizörün etkisini incelenmişlerdir.

Konstantinou vd (2004) yaptığı çalışmada, birer mono azo boyası olan Orange G, Acid Orange 7 ve birer di azo boya olan Acid Black 1, Kongo Red, Reactive Black 5 boyalarının bozunmaları incelenmiş ve bu boyalara ait genel bir bozunma mekanizması verilmişlerdir.

2.3.1 Boyar maddelerin doğası ve evrimi

Yüksek maliyetli pestisit mineralizasyonunu tamamlamak genellikle mümkün değildir ve ara ürün üretimi fotokatalitik bozunma prosesinde ister istemez görülmektedir. Kinetik yapıya ve ara ürünlerin ayrışmasına ihtiyaç vardır ve bu yan ürünlerin teşhisi atıkta hangi spesifik maddelerin bulunduğunu ve kinetik modelde hangi adımın proses için önemli olduğunu bize gösterir. Yan ürünlerin teşhisi toplam proses verimliliğini maksimum seviyeye çıkarmayı sağlayan etkenlerden biridir. Hidroksil radikallerinin seçici olmaması çeşitli ara ürünlerin düşük konsantrasyonlarda oluşmasını sağlar. Organik ara ürünlerin tespitinde yüksek performans sıvı kromatografisi (HPCL) (Galindo *et al.* 2000; Bandara *et al.* 1999; Baiocchi *et al.* 2002), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) (Liu *et al.* 1999; Stylidi *et al.* 2003; Galindo *et al.* 2000; Daneshvar *et al.* 2003), sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS) (Houas *et al.* 2001; Bianco-Prevot *et al.* 2001; Baiocchi *et al.* 2002), ¹H NMR (Liu *et al.* 1999; Galindo *et al.* 2000,2001), diffüz yansıtma (FT-IR) (Stylidi *et al.* 2003; Galindo *et al.* 2001; Lucarelli *et al.* 2000; Hu *et al.* 2003; Nasr *et al.* 1996) ve elektron spin rezonans (ESR) (Qu *et al.* 1998; Liu *et al.* 1999) gibi çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır.

Genellikle azot bağlarına yakın siteler (C-N-N- bağ), boyaların fotokatalitik ayrışma prosesinde saldırılan alanlardır, TiO₂ fotokatalitik bozunmada boyaların C-N= bağı ve -N-N- bağlarında renk kaybına neden olur (Liu *et al.* 1999).

Boyaların tümü için aromatik ara ürünlerin varlığı tespit edilmiştir. Bu ara ürünler aromatik aminler ve fenolik bileşiklerdir. Aminobenzensülfonat'ın oluşumunun, aromatik halkanın açılmasından önce azo grubunun çatlamasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Tanaka *et al.* 2000; Tang *et al.* 1997). Diğer taraftan, diğer aromatik bileşiklerin fotokatalitik bozunmasıyla ara ürün olarak fenolik bileşiklerin oluşumu gözlenir (Konstantinou *et al.* 2003; Tanaka *et al.* 2000). Alifatik ara ürün olarak birçok organik asit bulunmuştur. Bunların en temel olanları formik ve asetik asittir. Diğer organik asitler, oksalik, glikolik, glyoksilik ve malonik asitler olarak saptanmıştır. CO₂ oluşumu, karboksilik asitlerin dekarboksilasyonu ile 'foto-Kolbe' reaksiyonunda yer alır (Vauthier *et al.* 2001).



Formik asidin, asetik asitten fotokatalitik proses ile daha parçalanabilir olduğu gibi, ara bileşiklerin çoğu için formik asitin maksimum konsantrasyonu asetik asitten daha yüksektir (Stylidi *et al.* 2003; Tanaka *et al.* 2000).

Toksitite ölçümleri yapmak deneylerin zorunlu parçasıdır, fotokatalitik parçalanma sırasında oluşan moleküler parçalar, ana bileşikten daha toksik olabilir. Ayrıca sadece kısmi bozunma varsa öngörülen arıtılmış suyun toksitite değerlendirilmesi gerekli olur.

2.3.2 Monoazo boyalar

Acid orange 7 (AO7), fotokatalitik bozunmanın olduğu, birçok deneysel koşul altında, azo boyaları arasında en çok çalışılmış bileşiktir. Azo boyaların oksidatif bozunma çalışmaları için AO-7 örnek bir bileşik olarak kullanılabilir. Böylece ara ürün mekanizmaları ve oluşumları tam olarak tanımlanır (Chen *et al.* 2001; Vinodgopal *et al.* 1995; Galindo *et al.* 1999). AO7 gibi fenil azonaftol ailesinden bir azo boyasının oksidatif birincil bozunma ürünleri benzen sülfonat ve naftokuinon'dur (Subba Rao *et al.* 2003; Fernandez *et al.* 2002). Vinodgopal, 4 ara üründen (benzen, sülfonik asit,

sülfoanilik asit, 1,4-naftokuinon, ftalik asit) oluştuğunu rapor etti (Vinodgopal *et al.* 1996) ve Bauer AO7'nin Vis/TiO₂ fotosentezisyon parçalanmasının ilk basamağında yukarıdaki ara ürünlere ek olarak kuanin ve 4-hidroksil benzen sülfonik asit oluştuğunu buldu (Bauer *et al.* 2001). İlk bahsedilen ürünler, AO7'nin solar ışık altında tamamen bozunmasını çalışan Stylidi tarafından da tespit edilmişti. Toplamda 22 tane geçiş ürünü tespit edilmiştir, bunlar 2-naftol, 2- hidroksil-1,4 naftokuanin, ftalik asit ve ftalamit gibi küçük aromatik ara ürünleri ve fumarik, suksinik, maleik, ve malonik asit gibi alifatik asitlerdir.

Mono azo boyalarının amino benzen alt kategorisinden, Acid Orange 52 (AO 52, Metil Orange), UV H₂O₂, UV TiO₂, Vis TiO₂, solar enerji TiO₂ gibi çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ile çalışılmıştır (Augugliaro *et al.* 2002; Conçalves *et al.* 1999; Lachheb *et al.* 2002). 18 den fazla ara ürün tespit edilmiştir. Bunlar N,N- dimetil anilin, hidroksil anilinleri, AO 52'nin hidroksi analogları, fenoller, kinon, benzen sülfonik asit ve çeşitli karboksilik ve alifatik asitlerdir. Spadaro (1994), amino benzen boyalarının oksidasyonunun, boya bileşiminin kırılmasıyla sonuçlanan, azo bağı taşıyan kadron atomuna bir hidroksil radikalının bağlanmasıyla devam ettiğini tespit etti (Spadaro *et al.* 1994). N-dimetil anilin'in bunun gibi reaksiyonlarından benzen sülfonik asit, N,N-dimetil anilin ve 4- hidroksi-N gibi ürünler oluşabilir. Elektron çeken sülfonat grubu onu taşıyan halkadan •OH radikaline doğru tepkiselliği engeller, böylece amino grubuyla halka, hidroksi radikalleri için ilk hedeftir (Galindo *et al.* 2000). Sülfonat grubunu taşıyan karbon atomunda •OH'in toplanması ve sonuç olarak SO₃'ün eliminasyonu, sülfonat grubu ve yapısal engellenmenin etkisini çeken elektron yüzünden olası olmayan seçim patikasıdır. Diğer taraftan AO 52'nin analog hidroksil türevleri tespit edilmiştir (Galindo *et al.* 2000). Benzer reaksiyon, amino azo benzen Acid Orange 5 (AO 5) ve hidroksi azo boya AO 7'nin bozunması sırasında gözlemlendi fakat bunun major oksidasyon basamağı olmadığı varsayılmıştır. -N(CH₃)₂ yerine geçen grup saldırılan önemli sitedir ve böylece dimetil analogları böyle reaksiyonlarla oluşturulabilmiştir (Galindo *et al.* 2000; Baiocchi *et al.* 2002). Bozunma ürünlerinin tamamen tanımlanması Baiocchi tarafından sonuçlandırılmıştır (Baiocchi *et al.* 2002).

2.3.3 Diazo ve triazo boyları

Sırasıyla fenol ve 4-nitro-2 hidroksi fenol, Kongo Red ve Acid Black 1'in TiO_2 ile fotokatalitik bozunması için ara ürünler olduğu tanımlanmıştır (Grzechulska *et al.* 2002; Sauer *et al.* 2002; Guillard *et al.* 2003). 1,2 naftokuanin, Napthol Blue Black (NBB, Acid Black 1) için tanımlanmıştır (Nasr *et al.* 1996). Çeşitli çalışma şartları altında birçok çalışma yapılmıştır ve birçok araştırmacı di ve tri azo boylarının fotokatalitik bozunmasını etkileyen parametreleri araştırmıştır (Tang *et al.* 1995; Sakthivel *et al.* 2003; C. Zhu *et al.* 2000; Suárez-Parra *et al.* 2003; Vinodgopal *et al.* 1994; Reutergarth *et al.* 1997; Poullos *et al.* 1999; Gouvea *et al.* 2000).

Bazı çalışmalarda farklı gruptaki azo boylarının fotokatalitik bozunma hızlarının derecelendiği rapor edilmiştir. Monoaza boylar, diazo boylardan daha kolay oksitlenir. Diazo boylarda sadece ve sadece oksokrom grupları benzerse triazo boylarından daha kolay oksitlenirler (Tang *et al.* 1995; Tanaka *et al.* 2000). Bu eğilim azo boylarının ozonlanmasında gözlenir (Shu *et al.* 1995). Napthol tipi boylar, N,N-dimetil anilinden türetilmiş boylardan daha hızlı ayrışır ve sülfonik asit grubu içeren boylar karboksilik grubuyla daha hızlı ayrışır.

Farklı kimyasal gruplara sahip azo boyların etkili parçalanması süspansiyon TiO_2 katalizörü varlığında ve UV/Vis ve ya solar ışık varlığında mümkündür. Fotokatalitik oksidasyon kinetikleri Langmuir-Hinshelwood modelini izler ve boya konsantrasyonu, katalizör miktarı, dalga boyu, ışınım akısı ve oksidantlar ve ya doğal oluşan maddelerin varlığı (humik maddeler ve organik iyonlar) gibi birçok faktöre dayanır. Azo boyların fotokatalitik bozunmasında çalışmaların büyük bir parçası renksizleştirme, TOC ve ya COD ve inorganik iyonlar üzerine yapılmıştır. Hedef boyların kaybolma hızını izlemek bu prosesin verimliliğini sınıflandırması için en uygun parametre değildir. Sadece çok az çalışma, birçok ürün olduğu reaksiyon mekanizmalarını tüm reaksiyon basamaklarıyla rapor etmiştir. Birçok çalışma, bu ara ürünlerin miktarlarıyla yapılmıştır. Ayrışmanın farklı rotalarının relatif önemi hakkındaki kantitatif veriler eksiktir ve fotokatalitik reaksiyonların mekanik çalışmalarında daha fazla yardımcı olacaktır.

Bileşik mineralizasyonunun tamamlanması için gerekli uygun maliyetli işlemler genellikle kullanışlı değildir, bu yüzden tüm işlemlerin optimizasyonu ve tüm prosesin maksimizasyonu ürün değerlendirilmesinin anahtarıdır. Atık sulardaki toksite testleri, fotokatalitik proseslerin pratik uygulamaları hakkında faydalı bilgiyi verir. Fotokatalitik prosesin daha iyi anlaşılması ve etkin koşullar, çevresel organik kirleticilerin yok edilmesi için büyük fırsatlar oluşturabilir (Konstantinou *et al.* 2004).

2.4 Acid Black 1 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Bozunması ve Fotokataliz Olarak Kullanılan TiO₂'in Katalitik Aktivitesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Nasr vd (1996) görünür ışık ile indüklenen tekstil diazo boyası Naphthol Blue Black'in bozunmasını TiO₂ üzerinde çalışmışlardır. Geçiş adsorpsiyonu ve FTIR tekniklerini boya bozunmasının mekanistik ayrıntılarını aydınlatmak için kullanmışlardır. Bu çalışmada boyanın bozunmasındaki başarısızlığın AlO₂ gibi yalıtkan yüzeylerde ve oksijen yokluğunda daha fazla ortaya çıktığını, yüzey fotokimyasal prosesleri kontrol etmede destek malzemesinin önemini vurgulamışlardır. Çalışmandaki ana olay görünür ışık uyarılmasını takiben, boya katyon radikalini üretmektir, yani yarı iletken TiO₂'in iletim bandına uyarılmış boya molekülü taşımaktır. Yüzeyde adsorbe olan oksijen, üretilen foto elektronlar üzerinde önemli rol oynadığından, radikal boya katyonu ve enjekte foto elektronlar arasındaki birleşmeyi önlemişlerdir. NBB, kromotrop 2B ve kromotrop 2R gibi diğer azo boyalarının bozunma ürünleriyle karşılaştırıldığında renksiz naftokuanin gibi bir son ürüne alçaltıldığı sonucuna varmışlardır.

Fujishima vd (2000) TiO₂ fotokatalizörü alanındaki başlıca güncel gelişmelerini, fotokatalitik hava temizlemesini, sterilizasyonu ve kanser tedavisini bazı temel yönleriyle birlikte tartışan bir çalışma yapmışlardır.

Grzechulska vd (2002) modifiye edilmiş TiO₂ (Tytanpol A11) üzerinde azo boya Acid Black 1 (AB1, NBB)'in sudaki fotokatalitik oksidasyonunu, araştırmışlardır. İşleme ait parametrelerin etkisini, yani "çözelti pH'ını, fotokatalizör miktarını ve fotokataliz

prosesinde ilk boya konsantrasyonunu’’ incelemişlerdir. Bu optimal işlem parametrelerinin seşiminden sonra, rengin tümüyle ortadan kaldırılmasına modifiye Tytanpol A11 kullanarak kısa sürede (yaklaşık 1 saat) ulaşılabildiği sonucuna varmışlardır. Katalitik malzemeyi XRD, FTIR, UV-VIS/DRS gibi çeşitli analitik yöntemlerle karakterize etmişlerdir.

Zielinska vd (2003) iki foto katalizör kullanarak, TiO₂ –Tytanpol A11 ve TiO₂-Degusa P25, organik boyaların, (reaktif red 198(RR), Acid Black 1 (AB 1) ve Acid Blue 7 (AB 7)) fotokatalitik ayrışmanın sonuçlarını çalışmışlardır. Bu ayrışma derecelerinin aşağıdaki sırayla gerçekleştiğini ne sürmüşlerdir;

RR198>AB1>AB7

Fotokataliz yüzeyindeki, foto boya ayrışmasını FTIR spektroskopisiyle izlemişlerdir. Düşük aktivite sergileyen TiO₂ –Tytanpol A11 için, boyaaların fotokatalitik bozunmasının daha yüksek yoğunlukta yüzeyde adsorbe olan ara ürünler ile foto katalizör yüzeyinde gerçekleştiğini bularak, reaksiyon kontrol basamağının, boyanın adsorbe olduğu yüzey reaksiyonu olduğu sonucuna varmışlardır.

Konstantinou vd (2004) farklı işlevler içeren azo boyalarının, sulu zeltide UV ve güneş işığı altında, foto katalizör olarak titanyumdioksit kullanarak yapılan fotokatalitik bozunmasını gözden geçirmişlerdir. Foto bozunma mekanizması kullanılan radyasyona bağlı olduğundan, yk enjeksiyon mekanizması görünür işık altında yer alırken, yk ayrılmasının UV işığı altında gerçekleştiğine değinmişlerdir. Prosesin renksizleşme oranı ve son ürün oluşumunu izleyerek devam ettiğini belirtmişlerdir. Tekstil atık suyunda bulunan inorganik iyonlar, humik asit ve solvent gibi diğer maddelerin varlığını tartışmışlardır. Bu çalışmada temel organik ara ürünlerin belirlenmesi mineralizasyonu evriminin yanı sıra, proses boyunca bozunma yolları da izlenmiştir ve ara ürünlerin aromatik aminler, naftokuanin, fenolik bileşikler ve hidrosilleşmiş çeşitli organik asitler olduğu sonucuna varmışlardır.

Jiang vd (2004) Ti-yerine koyulan Keggin tip polioksometallerle, $\text{Li}_5\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}/\text{ZrO}_2$ ($\text{PW}_{11}\text{Ti}/\text{ZrO}_2$) ve $\text{K}_7\text{PW}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ ($\text{PW}_{10}\text{Ti}_2/\text{ZrO}_2$), desteklenmiş zirkonyum dioksiti, zirkonyum dioksit matrisi içine PW_{11}Ti ve $\text{PW}_{10}\text{Ti}_2$ yığınları dahil ederek sol-jel tekniğiyle hazırlamışlardır. Bu çözünmez ve kolayca ayrılabilir kompoziti DR-UV ve FTIR tarafından karakterize etmişlerdir ve ^{31}P MAS NMR, ICP-AES ve azot adsorpsiyon kararlılığı, yığınların zirkonyum desteklerine kimyasal olarak bağlandığını ve ilk Keggin yapısının bozunmadan kaldığını göstermiştir. Desteklenen PW_{11}Ti ve $\text{PW}_{10}\text{Ti}_2$ 'nin fotokatalitik faaliyetlerini aqua boya Napthol Blue Black'in bozundurulmasıyla test etmişlerdir. Sonuç olarak NBB'nin tamamen bozunmuş olabileceğini ve CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi inorganik ürünler haline mineralize edilebileceğini göstermişlerdir.

Villarreal vd (2004) kolloidal Ru_xSe_y nanopartikülleri (2nm çapında) tarafından modifiye edilmiş yüzey mesoskopik titanyum di oksit (P25) filmleri iletken cam plaklar ($\text{SnO}_2:\text{F}$) üzerine çöktürerek yaptıkları çalışmada. Fotoakımın azalmasının, TiO_2 filmlerinin modifiyesinden kaynaklandığını bulmuşlardır. Bununla birlikte oksijen ara yüzey elektron transfer kinetiğini tercih etmişlerdir. TiO_2 üzerine katalizör yüzey konsantrasyonu artışı, UV-aydınlatma altında başlangıç fotoakım değişkenleri 0,6V/RHE için elektrotta oksijen çözünmesini sağlamıştır. Bunun beraberindeki katodik akım önemli hale gelmiştir ve daha pozitif potansiyellere geçmiştir. Bu olgu sistemin, katalitik açık devre şartları altında çalışılmasına izin vermiştir. Modifiye edilmemiş TiO_2 'e, 0,3V/RHE potansiyelinin uygulanması, formik asitin foto oksidasyonunun gelişmesini sağladığı sonucuna varmışlardır.

Troupis vd (2006) azo boya Napthol Blue Black (NBB, Acid Black 1)'in indirgeyici bozunması için çeşitli polioksometaller (POM) $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ ve $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ kullanılmışlardır. POM prosesinde ışığın adsorplandığı ve elektron transferi gerçekleştiği, POM varlığında NBB hızla parçalanırken aromatik amin türevleri (anilin, p-nitro-anilin ve p-fenilen-diamin) gibi toksik ara ürünler oluştuğu, optimum boya konsantrasyonunda, katalizör ve/veya propan-2-ol konsantrasyonunun artması boyanın foto parçalanmasını hızlandırdığı, POM katalizörünün doğası

$PW_{12}O_{40}^{3-} > SiW_{12}O_{40}^{4-} > P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ nin foto oksidasyon yeteneklerini takiben NBB'nin renk giderilme verimliliğini belirlediği ve hiçbir reaksiyon 2-e azaltılmış molibdat, $P_2Mo_{18}O_{62}^{8-}$, ile fark edilir daha olumlu bir redoks potansiyeli sergilemediği sonucuna varmışlardır.

Sun vd (2007) ultrasonik ve düşük konsantrasyonda demir (<3mg/L) karışımından oluşan Fenton prosesini (US/Fenton) Acid Black 1 (AB1, NBB) içeren atık suların arıtılmasında kullanmışlardır. Fenton'da alçak konsantrasyondaki demirin oksitleme gücünün ultrasonik aydınlatma ile önemli ölçüde artırılabilirdiğini göstermişlerdir. Fenton oksidasyon ve ya tek başına ultrasonik aydınlatma ile karşılaştırıldığında AB1'in sulu çözeltide parçalanmasında US/Fenton ile daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Ultrasonik güç yoğunluğu, pH değeri, Fe^{+2} miktarı, H_2O_2 miktarı, AB1 konsantrasyonu ve sıcaklık gibi boya bozunma verimliliğini etkileyen bir çok parametreyi incelemişlerdir. Ayrıca çeşitli inorganik anyonun (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} gibi) US/Fenton'un oksidasyon verimliliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Deneme şartları altında US/Fenton'da reaksiyon başlangıcından 30dk sonra %98,83 bozunma verimliliği elde etmişlerdir. US/Fenton'un atık sudaki organik boyaları arıtmada etkin bir yol olduğu sonucuna varmışlardır.

Rajeshwar vd (2008) organik boyaların havadaki ve sudaki heterojen fotokatalizini incelemişlerdir. Bu çalışma yaklaşık son 30 yılda yapılan tüm çalışmaları kapsamaktadır. Organik boyayı minerallerine ayırtırmak ve rengini gidermek için inorganik yarı iletken olarak TiO_2 fotokatalizörü ve ayrıca çok azda olsa ZnO , CdS , WO_3 , ve Fe_2O_3 gibi yarıiletkenler kullanılmıştır. İncelenen konular sırasıyla yarı iletken yüzeyinde ve fotokatalitik reaksiyonda boyanın karanlık adsorpsiyonu, yarıiletken hazırlık bilgileri, foto reaktör konfigürasyonları, foto oksidasyon kinetiği mekanizmaları ve diğer İleri Oksidasyon Prosesleri (örneğin, UV H_2O_2 , ozonlama, UV/ O_3 , fenton ve foto-fenton reaksiyonları), görünür ışık duyarlılığı mekanizması, ara reaksiyon ve toksite sorunları ve boya ayırma reaksiyonlarıdır.

2.5 Sonoliz

Ultrasonik saçılım, kimyasal reaksiyonlarda yüksek enerji fazlalığı üretir. Bu, kimyasal reaksiyonların yürümesi için gerekli olan durumları meydana getirir. Bunlardan en önemlisi kavitasyondur. Kavitasyon; bir sıvı içinde kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve kuvvetlice çökmeleri olayıdır. Ultrases sıvıya doğru geçerken, molekülleri birbirlerinden uzağa çekerek, genişleyen devirler sıvıda negatif basınç sarf ederler. Eğer ultrases yeterince şiddetliyse genişleme devri sıvıda kaviteler oluşturabilir. Sıvının saflığına ve cinsine bağlı olarak çeşitlilik gösteren sıvının lokal gerilme direncini negatif basınç geçtiğinde bu olay meydana gelir. Normalde kavitasyon bir çekirdek procestir; sıvının içinde mevcut olan zayıf noktalarda meydana gelir. Örneğin, asılı madde partiküllerinin içindeki yarıkları dolduran gazlardan veya önceki kavitasyon olaylarında geçici olarak oluşan mikro kabarcıklardan meydana gelir. Çoğu sıvılara küçük parçacıklar atılarak orta negatif basınçta kavitasyon kolayca başlatılabilir. Önce küçük gaz parçacıkları oluşur. Ultrasese tabi tutulur. Bunlar ses dalgalarından enerji absorplayacak ve büyüyeceklerdir. Kavitenin büyümesi sesin şiddetine bağlıdır (Mason *et al.* 1998; Crum *et al.* 1999).

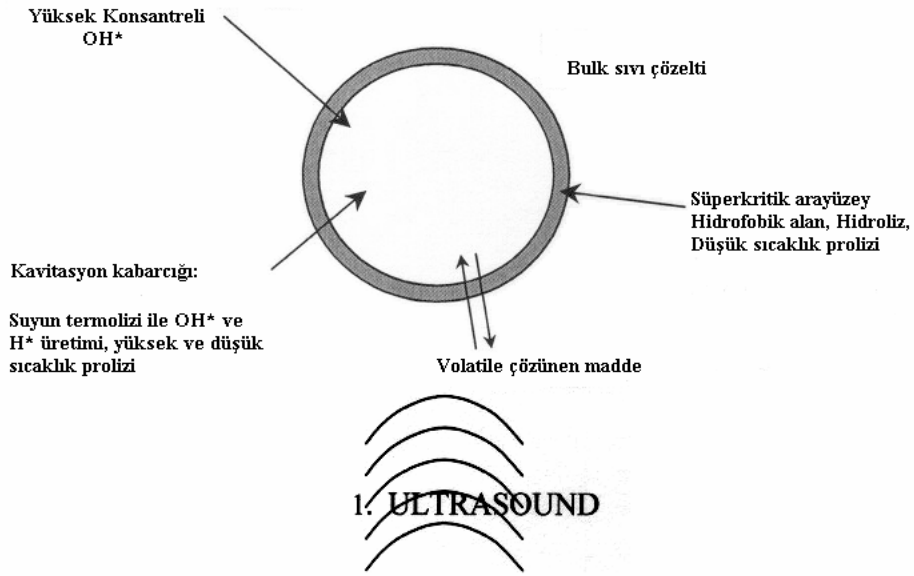
Bir gazın sıkıştırılmasıyla ısı elde edilir. Ultrases uygulanan sıvılarda kaviteler çöktüğünde kavitelerin sıkışması oldukça hızlı olur. Çökme sırasında kaviteden az miktarda ısı kaybı olabilir. Çevredeki sıvı hala soğuktur ve hızlıca ısınan kaviteyi söndürür. Böylece kısa ömürlü bir kavite oluşur, soğuk sıvı içinde hot-spot lokalizlenir. Hot-spot homojen sonokimyanın kaynağıdır; yaklaşık 7000K sıcaklığa, 1000 atmosfer civarında basınca, 1 mikro saniyeden daha kısa bir ömre ve saniyede 10 milyar⁰C'nin üzerinde ısıma ve soğuma oranına sahiptir. Böylece meydana gelen yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında kaviteler çöker. Bu durumda kavitasyon, “kimyasal kullanım alanına sesin yayılan enerjisinin konsantrasyonu” şeklinde de tanımlanır. Akustik kavitasyon, enerjinin aşırı bir konsantrasyonunda sonuçlanır. Eğer kavitasyon üreten bir akustik alanda enerji yoğunluğu çarpışan kavitasyon kabarcığı ile karşılaştırılırsa, yaklaşık bir trilyon kadar ses hacminde artma olduğu görülür (Mason *et al.* 1998).

Sulu çözeltilerin ultrasonik saçılımı gaz kabarcıklarının büyümesi ve çökmesinde yüksek geçiş sıcaklıkları (sulu fazda 7000K'e kadar) ve basınçları (1000atm.'ye kadar) üretmeyle sonuçlanabilir. Bu durum suyun homolizi vasıtasıyla serbest radikallerin oluşmasına önderlik eder (Crum *et al.* 1999).



Ultrasonik saçılım zincir oksidasyon proseslerine vasıta olan standart hidroksil radikallerinin önemli bir kısmını içerir. Genellikle sonoliz sırasında organik hammaddelerin yapılarında bir bozunmanın olması düşünülmemektedir.

Kavitasyon sırasında; gaz fazı, gaz-sıvı ara yüzeyi ve yığın sıvı çözeltisi olan üç bölge vardır (Şekil 2.5). En uç şartlar gaz fazında oluşturulur ve bu yaygın olarak hot-spot olarak yorumlanır. Önemli ölçüde gaz-sıvı ara yüzeyinde üretilen yüksek sıcaklık ve basınç şartları diğer AOPs larda gözlenmeyen hidrolizi, düşük sıcaklık pirolizi ve süper kritik su oksidasyon proseslerini hızlandırmaktadır.

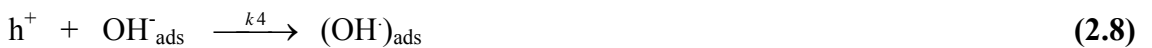


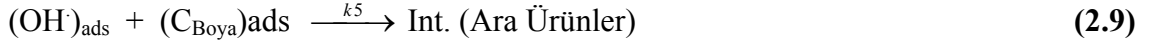
Şekil 2.5. Ultrasonik saçılımın sebep olduğu kavitasyon

2.6 Kinetik Model

TiO₂ UV ışığına maruz bırakıldığında oluşan hidroksil radikalleri kuvvetli oksitleyici maddeler olup, organik bileşiklere etki ederek ara ürünleri oluştururlar. Bu ara ürünler OH radikalleriyle reaksiyona girerek son ürünleri (P) oluştururlar. Hidroksil radikalleri inaktif türlerle de tüketilebilirler (Konstantinou and Albanis 2003; Linsebigler *et al.* 1995).

Boyarmaddelerin TiO₂'ile fotokatalitik bozunma mekanizması basit olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir (Konstantinou and Albanis 2003; Linsebigler *et al.* 1995; Daneshvar *et al.* 2004) :





UV ışınıyla TiO_2 varlığında boyarmaddelerin foto bozunmasında hızı belirleyen basamağın boya ile adsorplanan OH^\bullet radikallerinin arasındaki (2.9) nolu reaksiyonun olduğu kabul edilmektedir (Byun and Kwak 2005; Daneshvar *et al.* 2004). Boyanın kaybolma hızı şöyle gösterilebilir :

$$r_B = k_5 [\text{OH}^\bullet]_{\text{ads}} [\text{C}_B]_{\text{ads}} \quad (2.12)$$

Foton akış boşluklarının (h^+) konsantrasyonunun belirlenmesi için kararlı hal durumu uygulanırsa;

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_1 I_a - k_2 [h^+] \cdot [e^-] - k_3 [h^+] \cdot [H_2O]_{\text{ads}} - k_4 [h^+] \cdot [OH^-]_{\text{ads}} = 0 \quad (2.13)$$

ve

$$k_8 = k_3 [H_2O]_{\text{ads}} - k_4 [OH^-]_{\text{ads}}$$

olarak yazıldığında,

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_1 I_a - k_2 [h^+] \cdot [e^-] \cdot k_8 [h^+] = 0 \quad (2.14)$$

Terzian and Serpene (1995), düşük ışık şiddetlerinde elektron boşluğu ile yeniden birleştiğinde h^+ daha etkili olduğunu göstermişlerdir;

$$k_8 [h^+] \gg k_2 [h^+] [e^-] \quad (2.15)$$

Buradan (2.12) eşitliği sadeleştirildiğinde;

$$[h^+] = \frac{k_1 I_a}{k_8} \quad (2.16)$$

elde edilir. Benzer olarak, kararlı hal yaklaşımı OH^\bullet radikallerinin konsantrasyonu için kullanıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\begin{aligned} \frac{d[OH^\bullet]}{dt} = & k_3 [h^+] \cdot [H_2O]_{ads} + k_4 [h^+] \cdot [OH]_{ads} - k_5 [OH^\bullet]_{ads} \cdot [C_B]_{ads} - k_6 [OH^\bullet]_{ads} \cdot [Ara\ddot{U}r\ddot{u}n] \\ & - k_7 [OH^\bullet]_{ads} \cdot S_{inaktif} = 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Eğer OH^\bullet radikallerinin inaktif yüzeylerle (S) deaktivasyonunun diğer proseslerden daha önemli olduğu kabul edilirse;

$$[OH^\bullet]_{ads} = \frac{k_8}{k_7 S_{inaktif}} [h^+] = k' [h^+] \quad (2.18)$$

Elde edilir. Eşitlik (2.12), (2.17) ve (2.18)' in birleştirilmesiyle;

$$r_B = \frac{k' k_1 k_5}{k_8} I_a [C_B]_{ads} \quad (2.19)$$

eşitliği elde edilir.

Langmuir adsorpsiyon modeli bu sisteme uygulanırsa;

$$r_B = \frac{k_{ap} I_a K_B [C_B]}{1 + K_B [C_B]} \quad (2.20)$$

eşitliği elde edilir.

Bu eşitlikte, K_B , boya için adsorpsiyon denge sabitidir. $K_{ap} = k_1 k_5 / k_8$ ' dir. Chan vd (2001) hızın, çözücü, ara ürünler ve safsızlıkların toplam adsorpsiyonunu içermesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu şartlar altında eşitlik (2.20) şu şekilde yazılabilir;

$$r_B = \frac{k_{ap} I_a K_B [C_B]}{1 + K_B [C_B] + \sum K_i C_i} \quad (2.21)$$

Bu eşitlikteki K_i , çözücü, ara ürünler ve safsızlıklar için adsorpsiyon eşitlik sabitidir. Beltran-Heredia vd (2001) aşağıdaki varsayımı yapmıştır;

$$K_B [C_B] + \sum K_i C_i = K_B [C_B]_0 \quad (2.22)$$

Bu eşitlikte $[C_B]_0$, Boyanın başlangıç konsantrasyonudur. Eşitlik (2.22), eşitlik (2.21)' de yerine koyulduğunda;

$$r_B = \frac{k_{ap} I_a K_B [C_B]}{1 + K_B [C_B]_0} \quad (2.23)$$

Eşitliği elde edilir. Sonuç olarak boyanın bozunma hızı, aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$r_B = \left(\frac{-dC_B}{dt} \right) = k_p (C_B) \quad (2.24)$$

Bu eşitlikte ;

$$k_p = k_{ap} I_a \left(\frac{K_B}{1 + K_B (C_B)_0} \right) \quad (2.25)$$

olarak verilmiştir. Sonuç olarak, boyarmaddenin fotokatalitik bozunması için **yalancı 1. mertebe kinetik** denklemleri elde edilir. Yapılan literatür araştırmalarında (Daneshvar *et al.* 2004; Byun *et al.* 2005), boyarmaddelerin bozunma kinetiğinin yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğu görülmektedir.

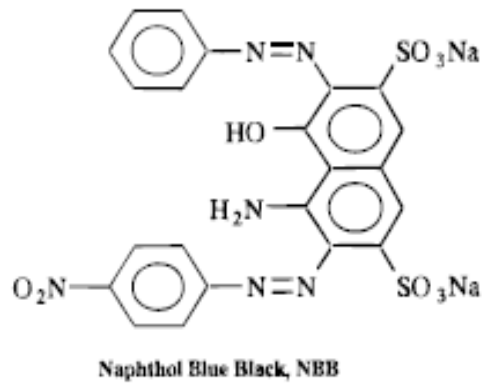
3.MATERYAL YÖNTEM

3.1.Materyal

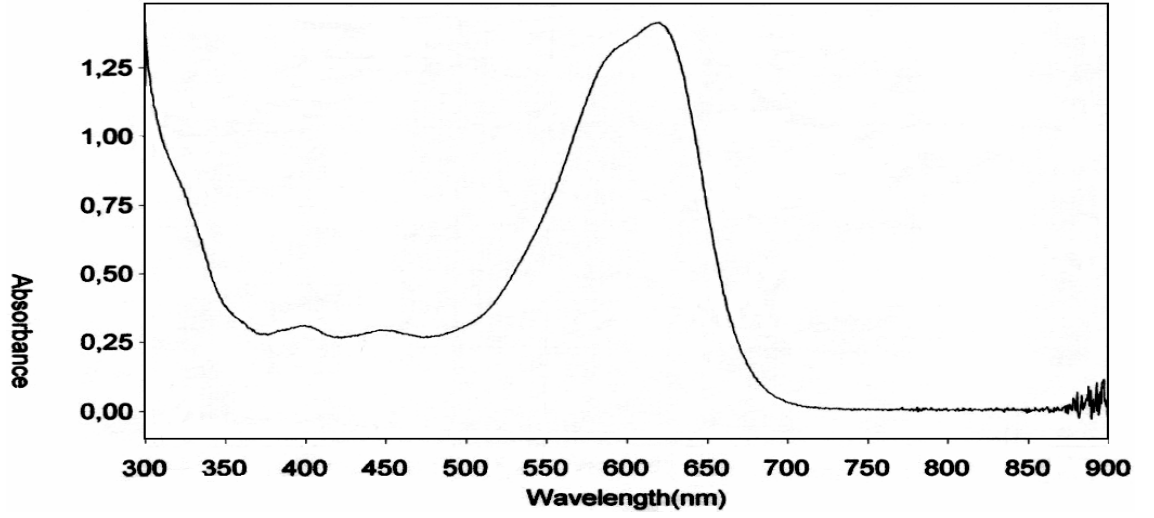
Fotokatalitik bozunma denemelerinde fotokatalizör olarak Riedel-de Haen marka TiO₂ kullanılmıştır. Bu katalizöre ait teknik özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu fotokatalizörün fotokatalitik aktivesi düşüktür. Bu yüzden fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesini arttırabilmek için Cole Parmer marka 750W’lık Ultrasonik Homojenizer cihazı kullanılmıştır. Fotokatalitik denemelerde Cole Parmer marka 254nm ışık şiddetindeki UV Lambalar kullanılmıştır. Bozunma denemelerinde kullanılan Fluka marka Acid Black 1 boyarmaddesinin molekül yapısı ve spektrum taraması Şekil 3.1a-3.1b’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Riedel-de Haen marka TiO₂’in teknik özellikleri

Molekül Formülü	TiO ₂
Molekül Ağırlığı	79,87
Saflik oranı	%99,4
As	< 0.0005 %
Fe	<0.005%
Pb	<0.005%



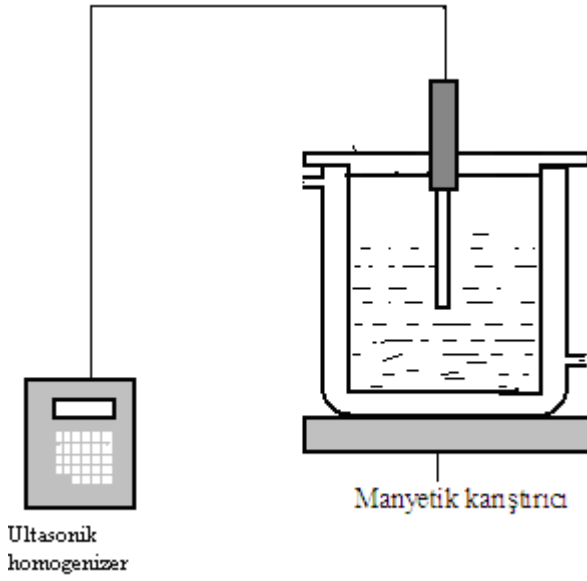
Şekil 3.1a. Asid Black 1 boyarmaddesinin molekül yapısı



Şekil 3.1b. Acid Black 1 boyarmaddesinin spektrum taraması

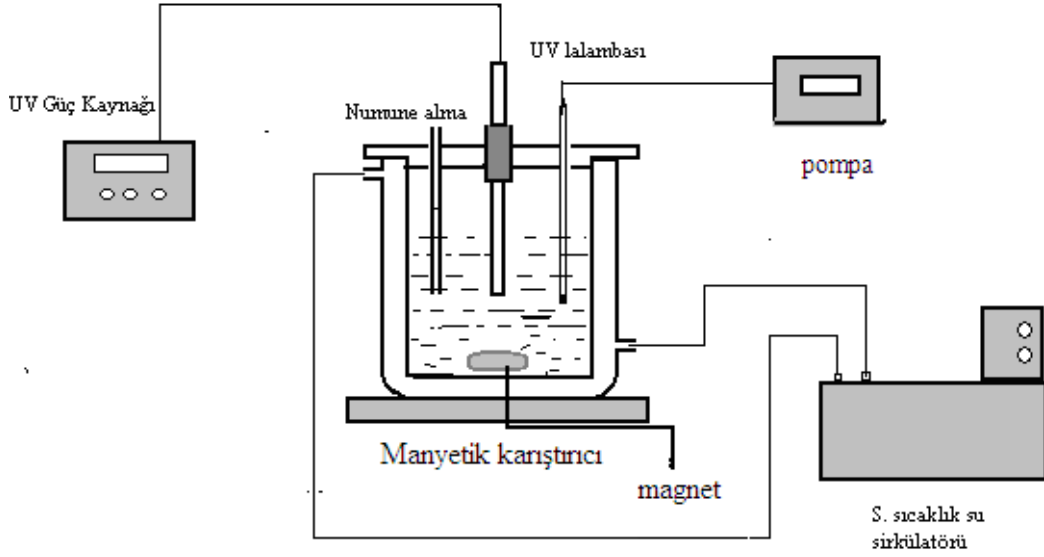
3.2. Deney Düzenegi

TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini arttırmak için yapılan deney düzenegi Şekil 3.2'de verilmiştir. Reaktöre 600ml saf su içerisine 15gr TiO₂ ilave edilerek elde edilen çözeltiye %40 amplitüt şiddetinde değişik zamanlarda ultrases enerjisi verilerek ve çözelti 800 rpm hızda karıştırılarak katalitik aktivasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak ultrases verilmiş çözelti santifüjlenip sıvı kısmı dökülmüştür ve çöken TiO₂ kurutulup tanecik boyutu küçültüldükten sonra Acid Black 1 boyar maddesinin bozunma denemelerinde kullanılmıştır.



Şekil.3.2 TiO₂'nin fotokatalitik aktifliğini arttırmak için deney düzeneği

Acid Black 1 boyar maddesinin bozunma denemelerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Denemeler, dış yüzeyi ışığa karşı iyice yalıtılmış ceketli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, programlanabilir sabit sıcaklık su sirkülatorü ile sabit tutulmuştur. Reaktöre üst kısımdan, ışın kaynağı olarak değişik ışık şiddetlerindeki Pen-Ray UV Lamba (Cole-Parmer 254nm 44W/m²) çözeltiye daldırılmıştır. Reaksiyon ortamında O₂, bir pompa vasıtasıyla doymun konsantrasyon sağlayacak şekilde sabit debi ile hava gönderilerek sağlanmıştır.



Şekil 3.3 Acid Black 1 boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

Ultrases verilmiş TiO_2 ile karıştırılan Acid Black 1 çözeltisi reaktöre konulmadan önce dengeye gelmesi için 30dk karanlıkta bekletilmiş ve deneme başlatıldıktan sonra değişik zamanlarda (15dk aralıklarla) reaktörden numune çekilip santifüjlenip çözelti katalizörden ayrıldıktan sonra UV spektrofotometrede (Thermo Electron Evolution 500 spectrophotometer) kullanılarak boya konsantrasyonları tayin edilmiştir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

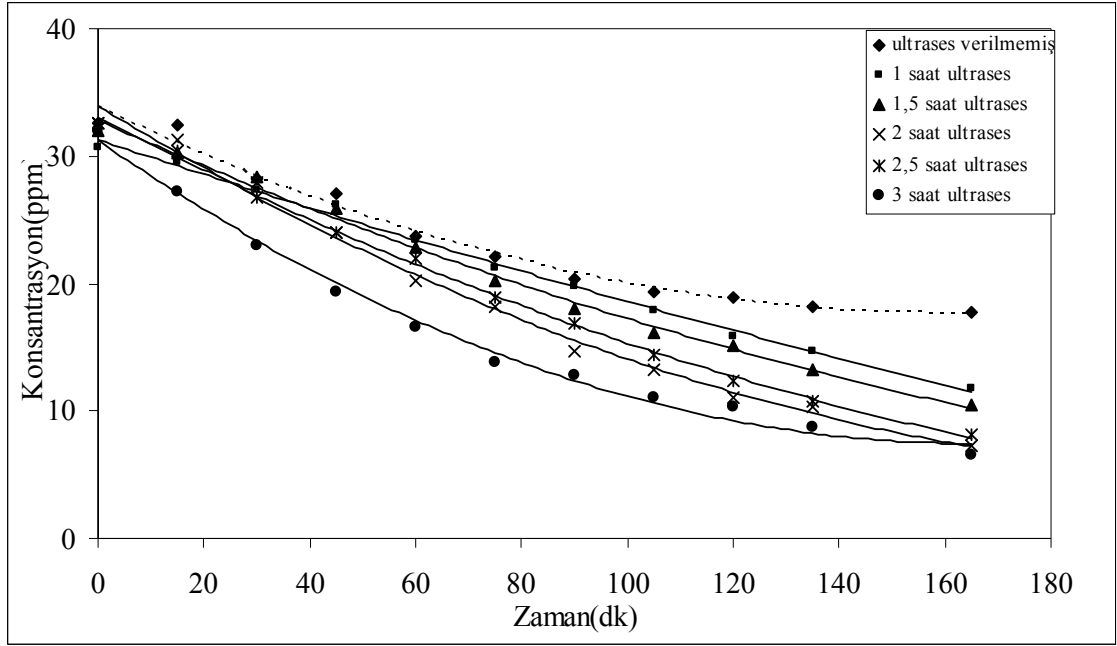
4.1. TiO₂'in Fotokatalitik Aktivitesi Üzerine Ultrases Enerjisinin Etkisi

Fotokatalitik aktivitesi düşük olan Riedel-de Haen marka TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi üzerine ultrases enerjisinin etkisini incelemek için, Riedel-de Haen marka TiO₂ üzerine, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 saat süre ile %40 amplitüt şiddetinde ultrases enerjisi uygulanmıştır.

Denemelerde Riedel-de Haen marka TiO₂ 600ml saf su içerisine 15gr konularak üzerine değişik sürelerde ultrases uygulanmış, daha sonra TiO₂ süzülüp kurutulduktan sonra fotokatalitik aktivitesini test edebilmek için Acid Black 1 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bu deneme sonuçları ultrases verilmemiş Riedel-de Haen marka TiO₂ kullanılarak yapılan deneme sonucu ile mukayese edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiş ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Ultrases verilmiş ve verilmemiş TiO₂ kullanılarak, Acid Black 1 boyar maddesine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları

ZAMAN(dk)	%40 AMPLİTÜT					
	ULTRASESSİZ	1 SAAT	1,5 SAAT	2 SAAT	2,5 SAAT	3 SAAT
0	32,647	30,683	32,009	32,52	32,626	31,965
15	32,379	29,464	30,221	31,236	30,442	27,175
30	28,222	27,405	28,345	27,938	26,781	22,977
45	27,115	26,144	25,839	23,975	23,996	19,298
60	23,717	23,378	22,765	20,16	21,944	16,617
75	22,078	21,171	20,186	18,147	18,967	13,788
90	20,414	19,762	18,1	14,637	16,881	12,759
105	19,412	17,936	16,151	13,303	14,44	11,127
120	18,926	15,857	15,109	11,12	12,427	10,27
135	18,154	14,683	13,173	10,287	10,787	8,773
165	17,794	11,738	10,405	7,331	8,152	6,53



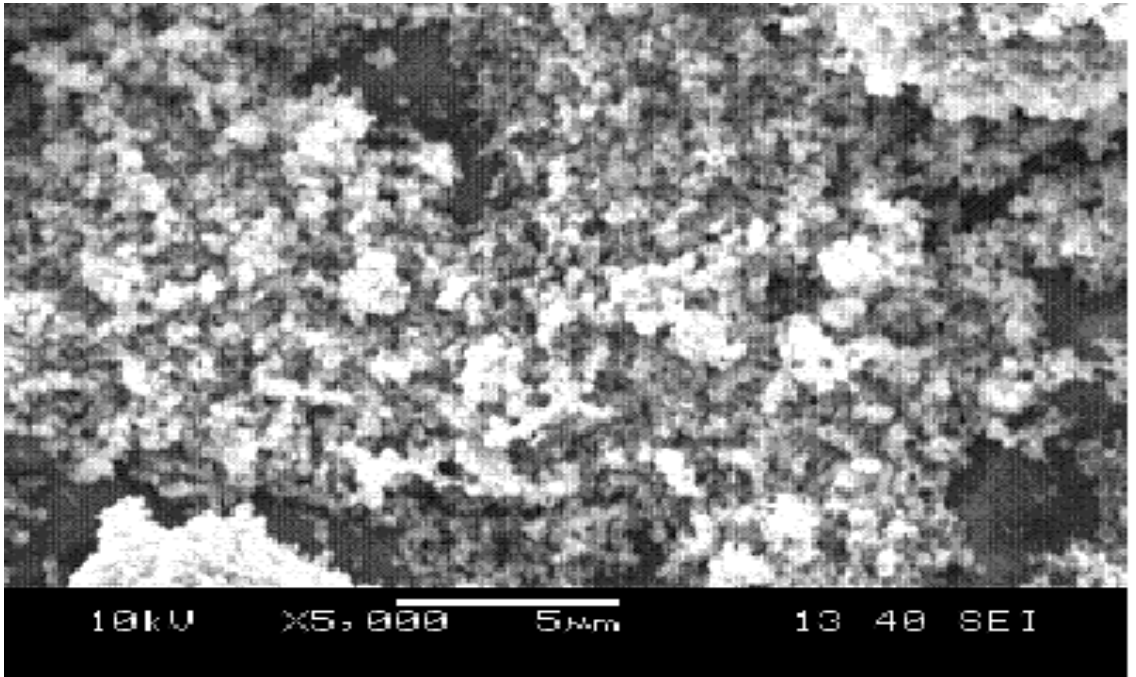
Şekil 4.1 Belirli zaman aralıklarıyla ultrases verilmiş TiO_2 'in Acid Black 1 boyar maddesi üzerine etkisi

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi, ultrases enerjisine maruz bırakılan TiO_2 fotokatalizörü ile yapılan Acid Black 1 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasının daha hızlı olduğu görülmüştür.

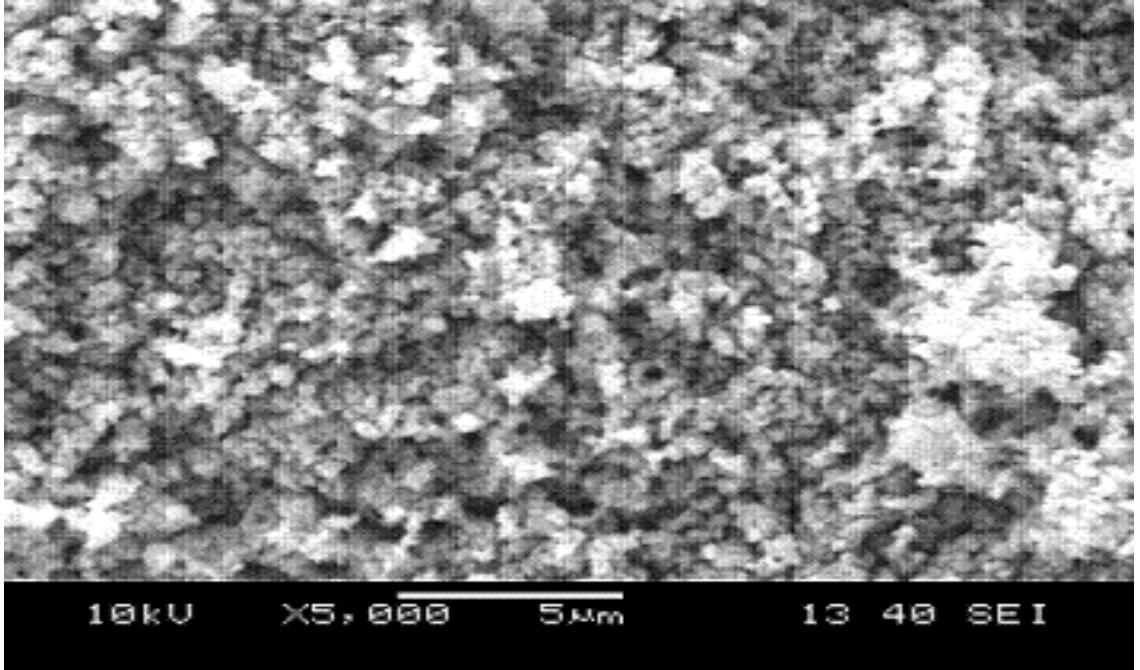
TiO_2 üzerine verilen ultrases enerjisinin süresi arttıkça boyar maddesinin bozunması da artmıştır. Örneğin ultrases enerjisi kullanılmayan TiO_2 fotokatalizörü ile yapılan boyar maddenin bozunma denemesinde 90dk sonunda boya konsantrasyonu $32mg/L$ 'den $20,41mg/L$ 'ye, 165dk sonunda $17,79mg/L$ 'ye düşerken 1 saat ultrases enerjisine maruz kalan TiO_2 kullanıldığında boya konsantrasyonu 90dk sonunda $32mg/L$ 'den $19,76mg/L$ 'ye, 165dk sonunda $11,73mg/L$ 'ye düşmüş ve 3 saat ultrases enerjisine maruz kalan TiO_2 kullanıldığında 90dk sonunda $32mg/L$ 'den $12,75mg/L$ 'ye, 165dk sonunda ise $6,53mg/L$ 'ye düşmüştür. Ultrases enerjisi kullanılmayan TiO_2 kullanıldığında 165dk sonunda bozunma %45,5 iken 3 saat ultrases enerjisi kullanılan TiO_2 fotokatalizörü kullanıldığında ise 165dk sonundaki bozunma %79,57 değerine ulaşmıştır.

Bu sonuçlara göre;

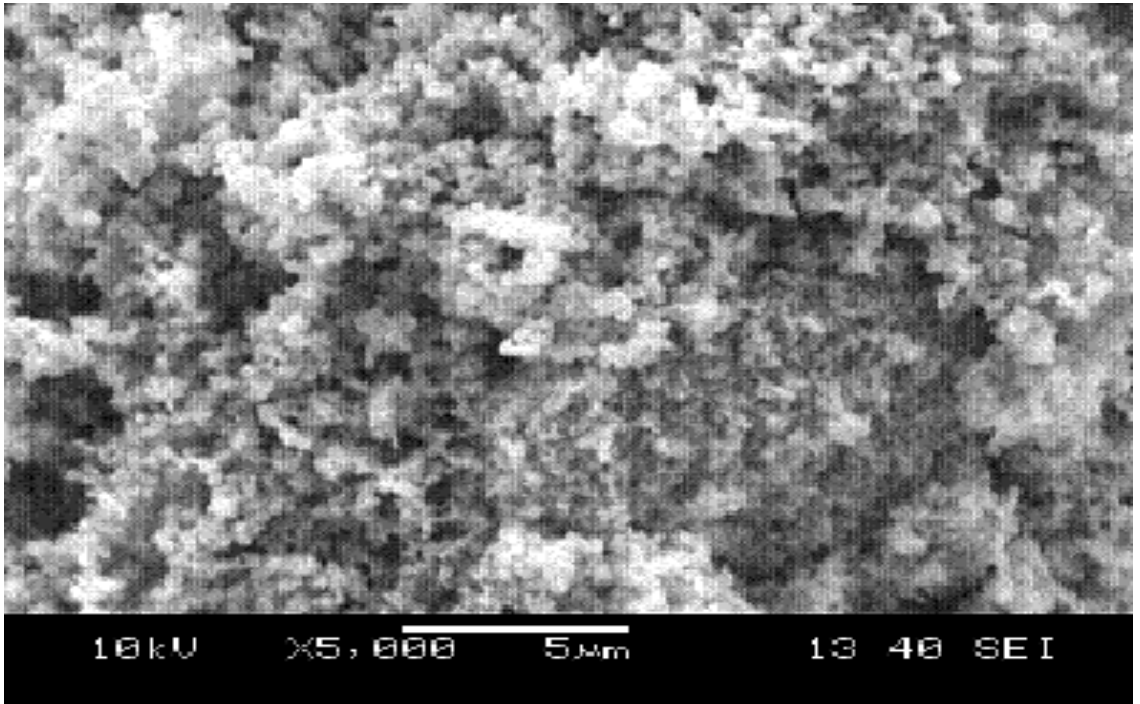
Yaklaşık olarak 3 saat %40 amplitüt şiddetinde ultrases enerjisi verildiğinde TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesinin 1,75 katına arttırılabileceği görülmüştür. Ultrases enerjisinin TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisini daha iyi görebilmek için hem denemelerde kullanılan değişik zamanlardaki ultrasese maruz bırakılmış TiO_2 'in hem de ultrasese maruz bırakılmamış TiO_2 'in SEM analizleri yapılarak Şekil 4.2-4.7'de gösterilmiştir.



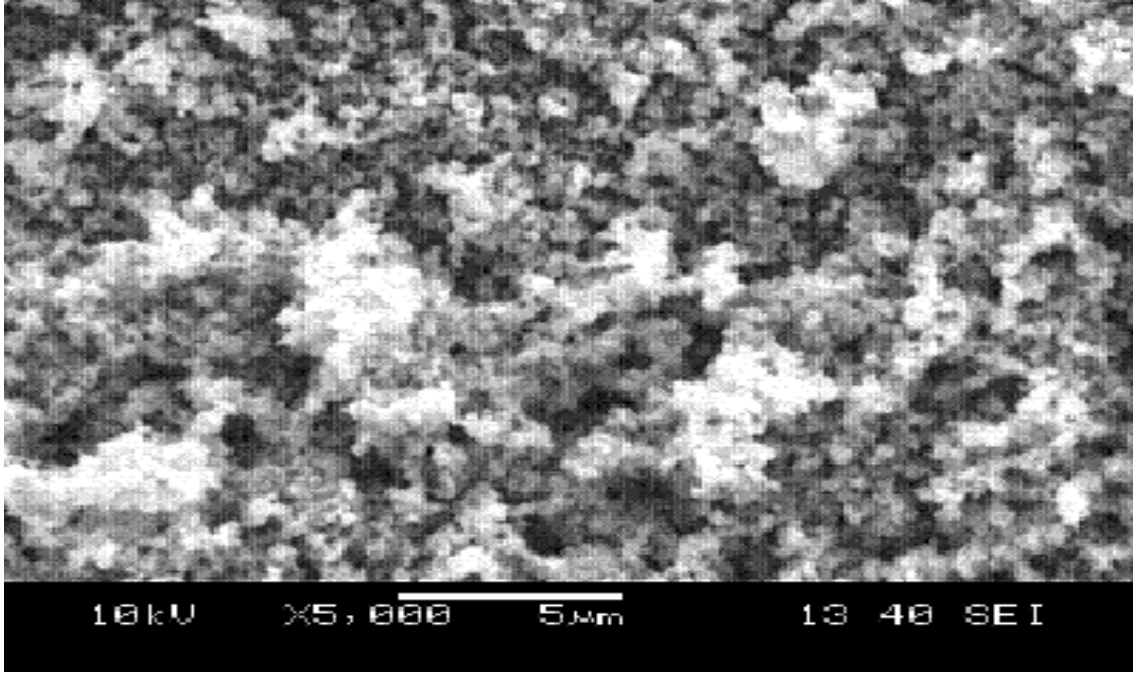
Şekil 4.2. Ultrases verilmemiş TiO_2 'in SEM analizi



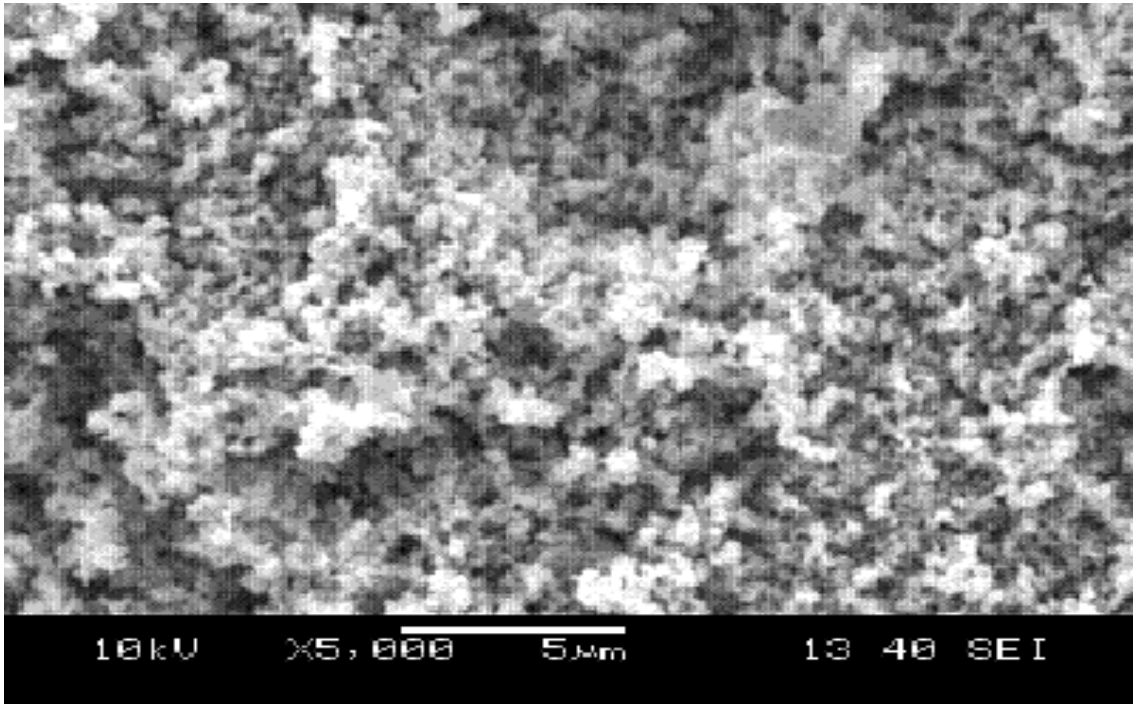
Şekil 4.3. 1 saat ultrases verilmiş TiO₂'in SEM analizi



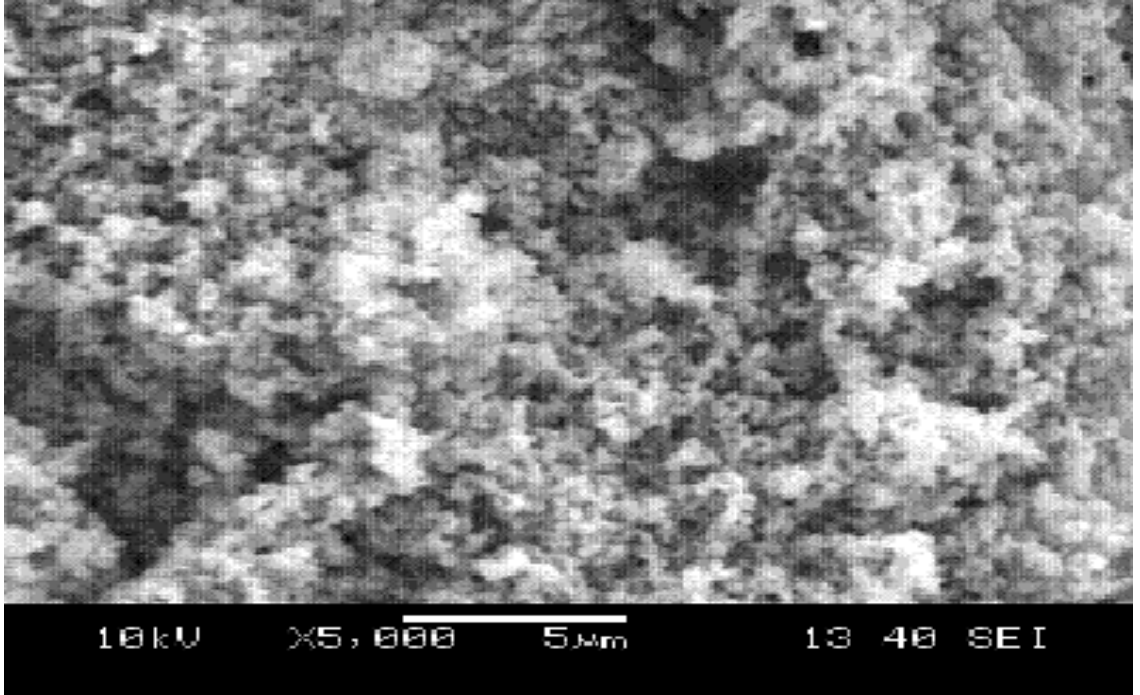
Şekil 4.4. 1,5 saat ultrases verilmiş TiO₂'in SEM analizi



Şekil 4.5. 2 saat ultrases verilmiş TiO₂'in SEM analizi



Şekil 4.6. 2,5 saat ultrases verilmiş TiO₂'in SEM analizi



Şekil 4.7. 3 saat ultrases verilmiş TiO_2 'in SEM analizi

Şekil 4.2'de ultrases enerjisi verilmeden kullanılan TiO_2 'in SEM analizi görülmektedir. Şekil 4.3-4.7'de değişik zamanlarda ultrases enerjisine maruz bırakılmış TiO_2 'lerin SEM analizleri verilmiştir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi ultrases süresi arttıkça TiO_2 'in yapısındaki gözenekliliğin arttığı görülmüştür.

Bu da foto katalizörün yüzey alanının arttığını ve katalitik reaksiyonu hızlandığını göstermektedir. Bilindiği gibi ultrases enerjisi etkisini kavitasyon olayı içerisinde üretir. Kavitasyon olayı negatif basınç uygulandığında mikro kabarcıkların ürünüdür. Kavitasyon sıvıda gerilme gücünü düşüren zayıf noktaların varlığı nedeniyle uygulanan oldukça düşük akustik basınçlarda meydana gelir. Basınç başarılı bir şekilde uygulandığında dönme ile birlikte mikro kabarcıkların etrafında büyük miktarda enerji salınımı meydana gelir ve kaviteler şiddetle çökerler. Ultrases enerjisinin etkisiyle sıvıda meydana gelen kaviteler katı yüzeyine hızlı bir şekilde çarparak yüzeyde birçok mikro çatlaklar ve çukurların oluşmasına neden olmaktadır.

Meydana gelen bu mikro çatlaklar ve çukurlar reaktanlara yeni yüzey sağlayarak reaksiyonun efektif alanını arttırarak reaksiyonun hızlanmasına sebep olduğu bilinmektedir (Mason *et al.* 1989).

4.2 Acid Black 1 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği İçin Yapılan Denemeler

Acid Black 1 boyar maddesi kullanılarak; başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti parametreleri kullanılarak fotokatalitik bozunma incelenmiştir. Fotokatalizör olarak 2 saat ultrases enerjisine maruz bırakılmış TiO₂ kullanılmıştır.

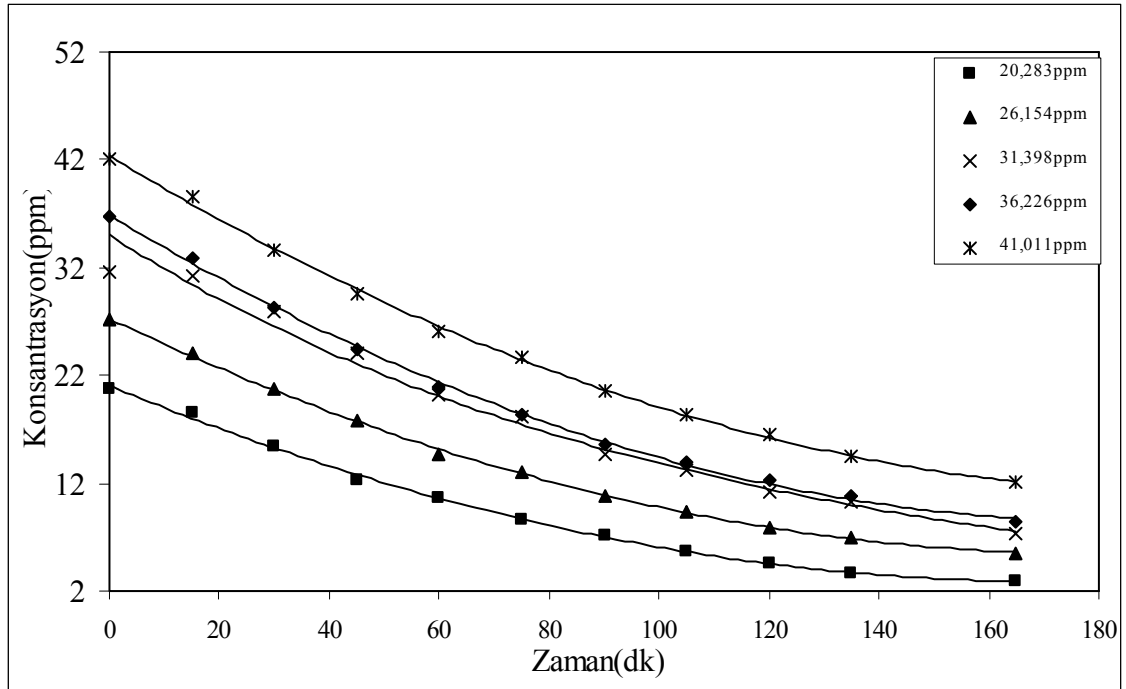
4.2.1 Acid Black 1 başlangıç boya konsantrasyonu parametresinin incelenmesi

Acid Black 1 boyasının fotokatalitik bozunmalarında başlangıç boya başlangıç boya maddelerinin etkisi incelenirken parametre değerleri 20, 25, 30, 35, 40ppm olarak alınmıştır. Fotokatalitik denemelerde sıcaklık 30⁰C, ışık şiddeti 44W/m² olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerde TiO₂ miktarı 3gr sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir ve Şekil 4.8.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Acid Black 1 boyar maddesine ait, boya konsantrasyonu parametresi için deneme sonuçları

ZAMAN(dk)	BOYA KONSANTRASYONU(ppm)				
0	20,825	27,127	31,52	36,764	42,134
15	18,469	23,987	31,236	32,918	38,587
30	15,431	20,71	27,938	28,299	33,533
45	12,271	17,784	23,975	24,399	29,627
60	10,603	14,766	20,16	20,912	26,094
75	8,684	12,962	18,147	18,3	23,752
90	7,212	10,882	14,637	15,687	20,651
105	5,697	9,302	13,303	13,938	18,436
120	4,585	7,928	11,12	12,314	16,432
135	3,581	7,012	10,287	10,859	14,477
165	2,918	5,512	7,331	8,384	12,042



Şekil 4.8 Farklı Acid Black 1 başlangıç konsantrasyonları için Acid Black 1 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

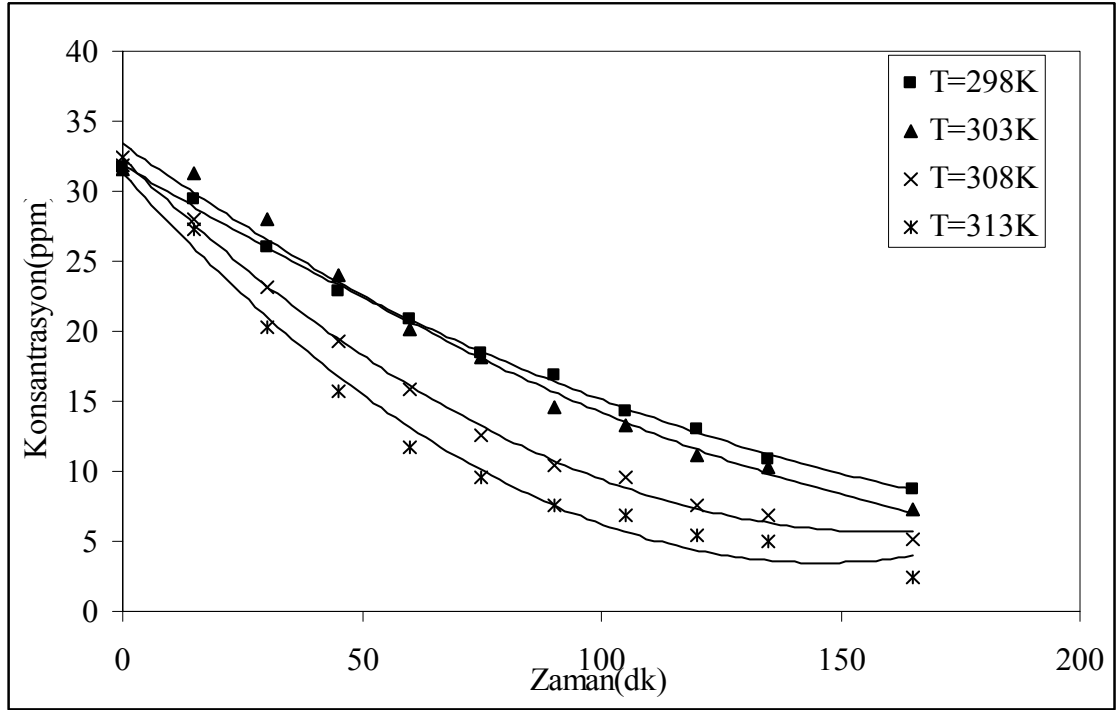
4.2.2 Sıcaklık parametresinin incelenmesi

Acid Black 1 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmalarında sıcaklık parametresinin etkisi incelenirken parametere değerleri 25, 30, 35 ve 40⁰C (298, 303, 308 ve 313 K) olarak alınmıştır. Fotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30ppm, ışık şiddeti 44W/m² olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerde TiO₂ miktarı 3g sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiş ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.9’dan da görüldüğü gibi sıcaklığın artması bozunmayı arttırmaktadır.

Çizelge 4.3. Acid Black 1 boyar maddesine ait, sıcaklık parametresi için deneme sonuçları

ZAMAN(dk)	SICAKLIK(K)			
	298	303	308	313
0	31,648	31,52	32,408	31,787
15	29,373	31,236	27,959	27,243
30	26,003	27,938	23,16	20,35
45	22,917	23,975	19,353	15,663
60	20,839	20,16	15,856	11,763
75	18,426	18,147	12,584	9,538
90	16,891	14,637	10,5	7,509
105	14,355	13,303	9,562	6,828
120	12,949	11,12	7,597	5,5
135	10,92	10,287	6,793	4,943
165	8,779	7,331	5,172	2,391



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklar için Acid Black 1 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

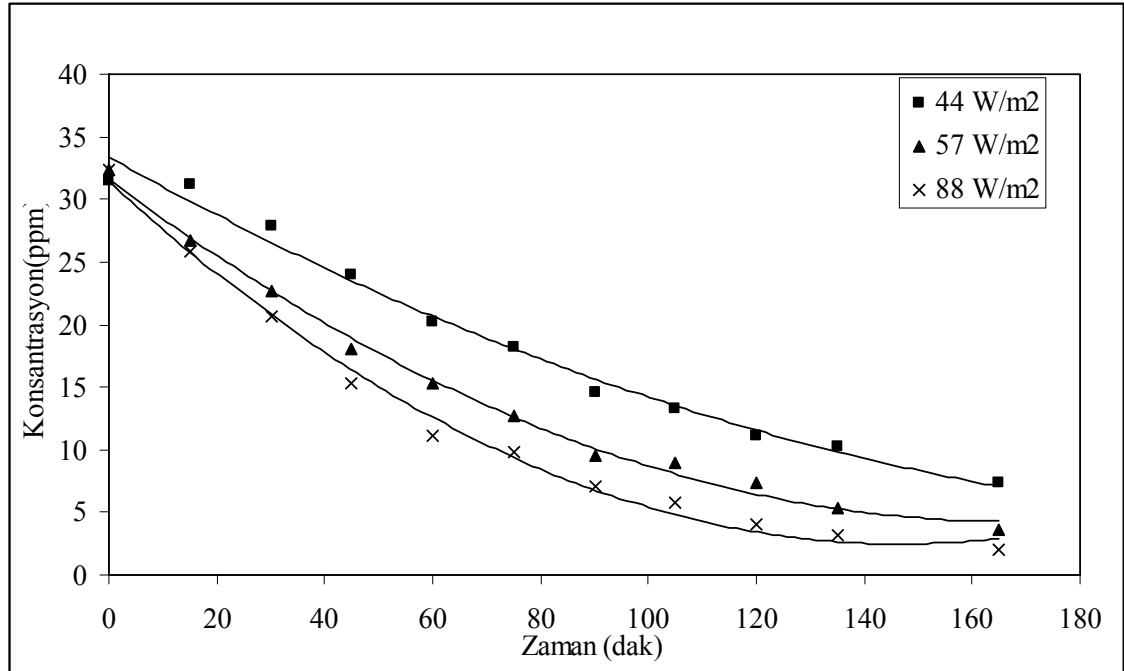
4.2.3. Işık şiddeti parametresinin incelenmesi

Acid Black 1 boyasının fotokatalitik bozunmalarında ışık şiddeti parametresinin etkisi incelenirken parametre değerleri 44, 57 ve 88W/m² olarak alınmıştır. Fotokatalitik denemelerde; başlangıç boya konsantrasyonu 30ppm, sıcaklık 30°C olarak sabit tutulmuştur. Fotokatalitik denemelerde TiO₂ miktarı 3g, sabit değerde kullanılmıştır.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiş ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi ışık şiddetinin artması bozunmayı arttırmaktadır.

Çizelge 4.4. Acid Black 1 boyar maddesine ait, ışık şiddeti parametresi için deneme sonuçları

ZAMAN(dk)	IŞIK ŞİDDETİ(W/m ²)		
	44	57	88
0	31,52	32,385	32,337
15	31,236	26,722	25,856
30	27,938	22,635	20,613
45	23,975	18,043	15,244
60	20,16	15,326	11,177
75	18,147	12,644	9,796
90	14,637	9,535	7,039
105	13,303	8,891	5,762
120	11,12	7,428	4,052
135	10,287	5,341	3,111
165	7,331	3,647	2,034



Şekil 4.10. Farklı ışık şiddetleri için Acid Black 1 konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

4.3 Kinetik Modelleme

Kinetik model için; boyar maddelerin bozunması için verilen (2.23) nolu denklem integre edildiğinde;

$$\ln\left(\frac{C_{B0}}{C_B}\right) = k_p \cdot t \quad (4.1)$$

denklemini elde edilir.

Çalışmamızda belirlenen tüm parametreler (başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti) için yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar (Çizelge 4.1-4.4; Şekil 4.1 ve 4.10) için; (4.1) denklemi kullanılarak, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ ' grafik edildi. Bu grafiklerin eğimlerinden, fotokatalitik denemelerin tüm parametreleri için k_p değerleri hesaplanmıştır.

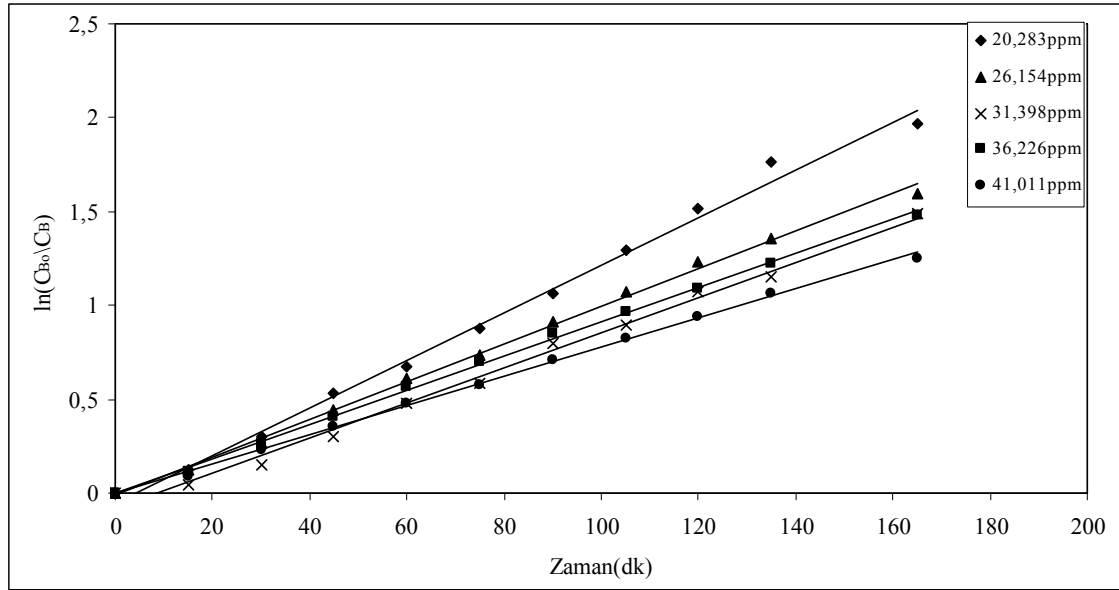
Acid Black 1 boyasının kullanıldığı durumlarda, bütün parametreler (başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti) için fotokatalitik denemeler kullanılarak çizilen grafiklerde lineer değişimin görülmesi belirlenen modelin doğru olduğunu ve Acid Black 1'in bozunma reaksiyonunun yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğunu göstermiştir.

4.3.1. Modelin konsantrasyona bağımlılığı

20, 25, 30, 35 ve 40ppm'lik başlangıç boya konsantrasyonlarıyla yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için hesaplanan $\ln(C_{B0}/C_B)$ değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir ve $\ln(C_{B0}/C_B)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafik Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Bu grafikten k_p değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5. Fotokatalitik denemelerden elde edilen boya konsantrasyonları için hesaplanan $\ln(C_{B0}/C_B)$ değerleri

Zaman(dk)	$\ln(C_{B0}/C_B)$				
	20,283ppm	26,154ppm	31,398ppm	36,226ppm	41,011ppm
0	0	0	0	0	0
15	0,12	0,123	0,04	0,111	0,088
30	0,3	0,266	0,152	0,262	0,228
45	0,529	0,442	0,305	0,41	0,352
60	0,675	0,608	0,478	0,564	0,479
75	0,875	0,739	0,583	0,698	0,573
90	1,06	0,913	0,798	0,852	0,713
105	1,296	1,07	0,894	0,97	0,827
120	1,513	1,23	1,073	1,094	0,942
135	1,761	1,353	1,151	1,22	1,068
165	1,965	1,594	1,49	1,478	1,253



Şekil 4.11. Acid Black 1 Boyarmaddesi için; (konsantrasyon parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği

Danesvar vd (2004) tarafından reaksiyon hız sabiti k_p için verilen (2.24) eşitliğinden görüldüğü gibi Langmiur adsorbsiyon modelini kullanarak, diğer tüm parametreler sabit tutulduğundan, başlangıç boya konsantrasyonu ile ters orantılı olduğunu belirtmişlerdir.

$$k_p \approx k_1 \left(\frac{K_B}{1 + K_B (C_B)_0} \right) \quad (4.2)$$

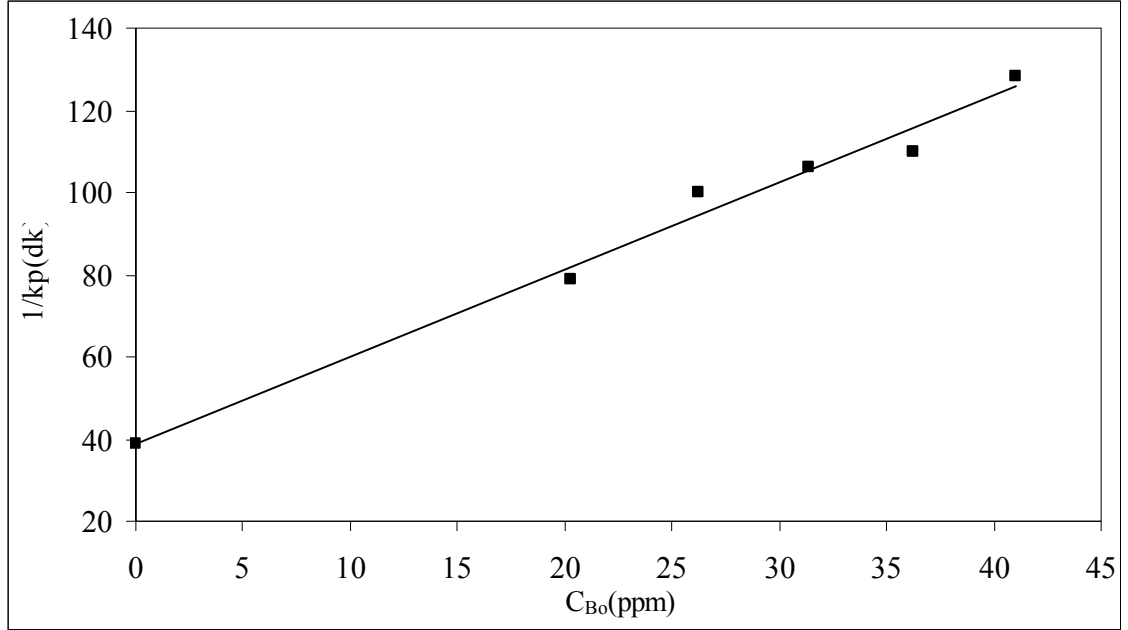
Bu denklem lineerleştirildiğinde ;

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_1 K_B} + \frac{1}{k_1} C_{B_0} \quad (4.3)$$

denklemini elde edilir.

Boyarmadde olarak, Acid Black 1 boyası, kullanıldığı denemelerde, 20, 25, 30, 35 ve 40 ppm başlangıç boya konsantrasyonları için fotokatalitik denemeler için elde edilen k_p değerleri kullanılıp, konsantrasyona (C_{B_0}) karşı $1/k_p$ değerleri grafik edilerek, Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Fotokatalitik denemeler için, grafiğin eğim ve kayma değerleri kullanılarak adsorbsiyon denge sabiti (K_B); ve k_1 değerleri hesaplanmıştır.

Acid Black boyar maddesi için, adsorbsiyon denge sabiti (K_B), 0,0550L/mg olarak hesaplanmıştır. k_1 sabiti ise 0,4703mg/L.dk olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. Acid Black 1 Boyar maddesi için; fotokatalitik denemelere ait, başlangıç boya konsantrasyonuna (C_{B0}) karşılık, $1/k_p$ grafiği

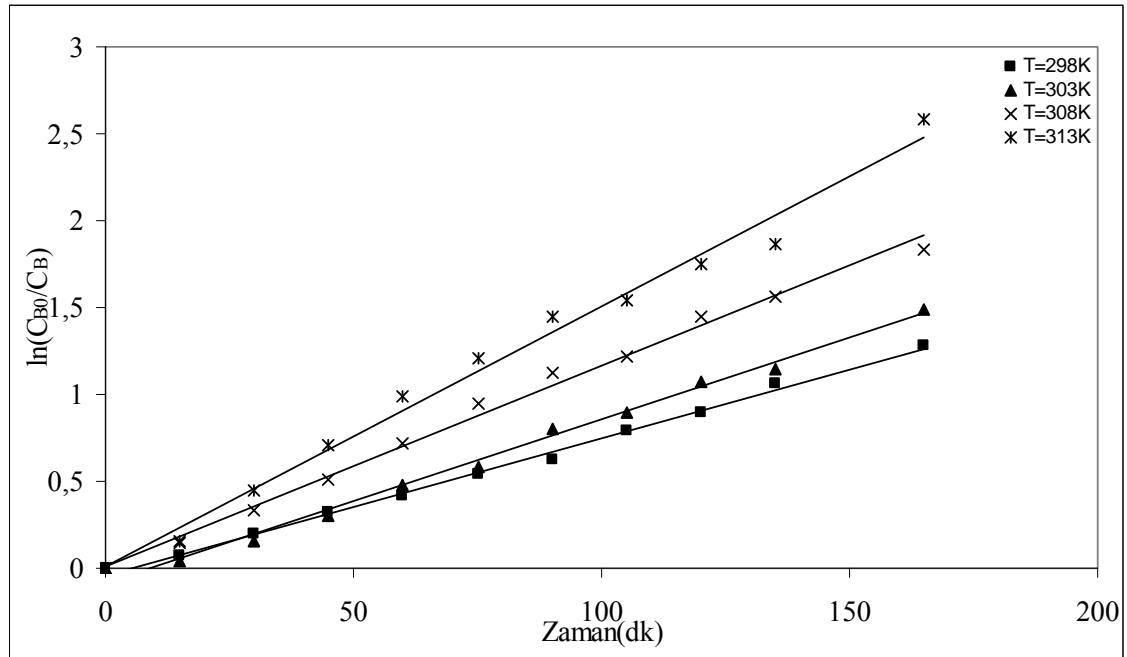
Deneysel verilerle, bu grafiğin uyum göstermesi belirlenen kinetik modelin doğru olduğunu göstermektedir.

4.3.2 Modelin sıcaklığa bağımlılığı

25, 30, 35 ve 40⁰C'lik (298K, 303K, 308K, 313K) sıcaklık değerleriyle yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için hesaplanan $\ln(C_{B0}/C_B)$ değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir ve $\ln(C_{B0}/C_B)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafik Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Bu grafikten k_p değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklık değerleriyle yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlardan hesaplanan $\ln(C_{B0}/C_B)$ değerleri

Zaman	$\ln(C_{B0}/C_B)$			
	298K	303K	308K	313K
0	0	0	0	0
15	0,075	0,04	0,148	0,155
30	0,197	0,152	0,336	0,446
45	0,323	0,305	0,515	0,708
60	0,418	0,478	0,715	0,994
75	0,541	0,583	0,946	1,204
90	0,628	0,798	1,127	1,443
105	0,791	0,894	1,221	1,538
120	0,894	1,073	1,451	1,754
135	1,064	1,151	1,563	1,861
165	1,282	1,49	1,835	2,587

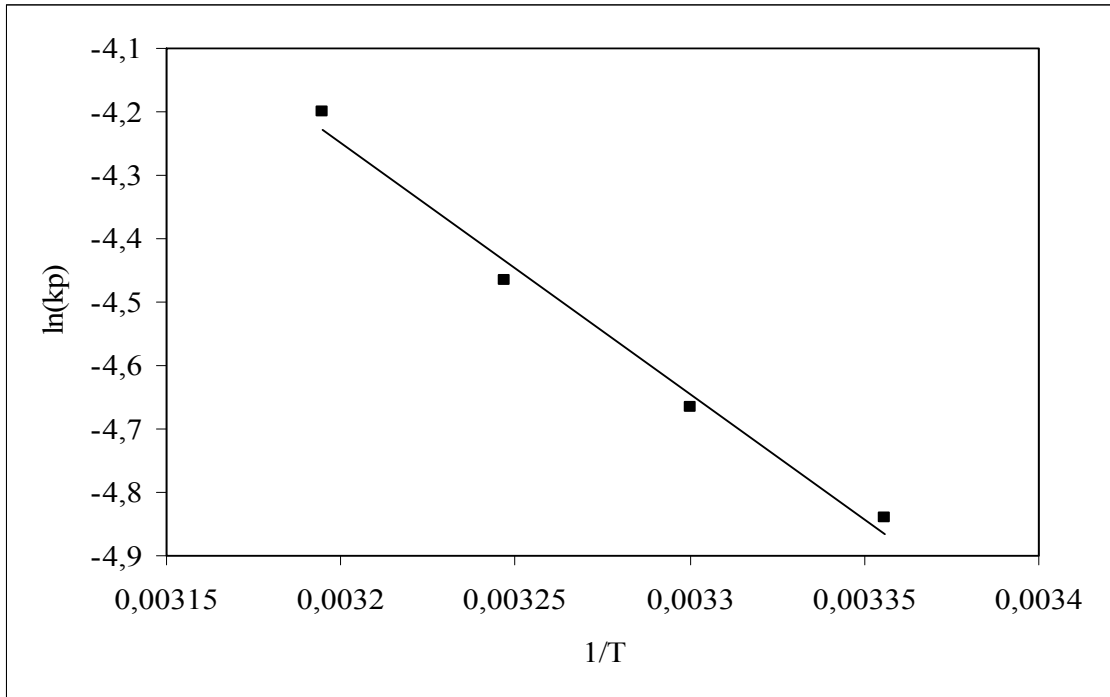


Şekil 4.13. Acid Black 1 boyarmaddesi için; (sıcaklık parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği

Acid Black 1 boyası kullanılarak yapılan çalışmalarda fotokatalitik denemelerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için aşağıda verilen Arrhenius denklemi kullanılmıştır.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (4.4)$$

Acid Black 1 boyarmaddesi kullanılarak yapılan fotokatalitik denemeler için, bu eşitliğe göre $\ln(k_p)$ ye karşı $1/T$ değerleri grafik edilerek (Şekil 4.14) eğimden aktivasyon enerjisi hesaplandı. Buna göre Acid Black 1 boyarmaddesinin kullanıldığı fotokatalitik denemeler için aktivasyon enerjisi (E_a), 32,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



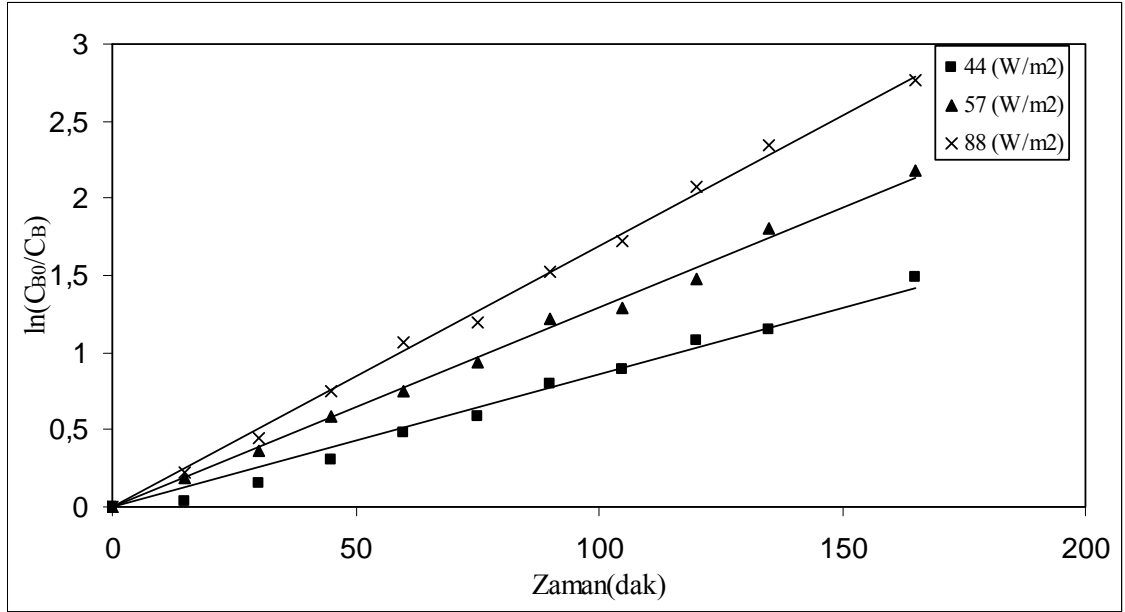
Şekil 4.14. Acid Black 1 boyarmaddesi için; fotokatalitik denemelere ait, $1/T$ 'ye karşılık, $\ln(k_p)$ grafiği

4.3.3 Modelin ışık şiddetine bağımlılığı

44, 57 ve 88 W/m²'lik ışık şiddeti değerleri ile yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için hesaplanan $\ln(C_{B0}/C_B)$ değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir ve $\ln(C_{B0}/C_B)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafik Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Bu grafikten k_p değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. Farklı ışık şiddeti değerleriyle yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen sonuçlar için hesaplanan $\ln(C_{B0}/C_B)$ değerleri

Zaman	$\ln(C_{B0}/C_B)$		
	44W/m ²	57W/m ²	88W/m ²
0	0	0	0
15	0,04	0,192	0,224
30	0,152	0,358	0,45
45	0,305	0,585	0,752
60	0,478	0,748	1,062
75	0,583	0,941	1,194
90	0,798	1,223	1,525
105	0,894	1,293	1,725
120	1,073	1,472	2,077
135	1,151	1,802	2,341
165	1,49	2,184	2,766



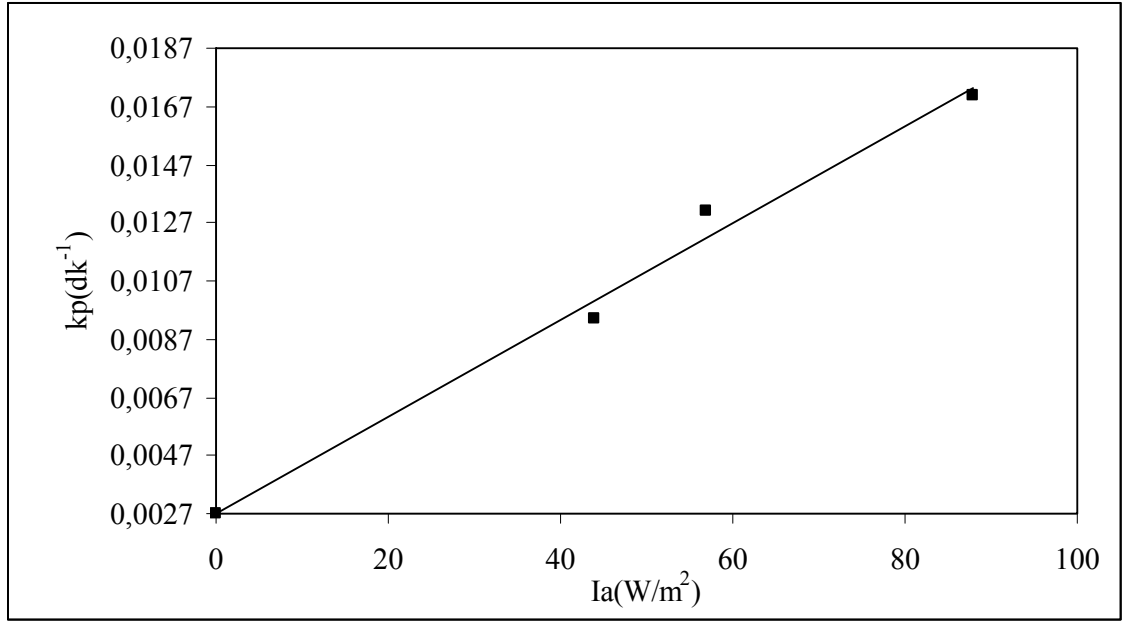
Şekil 4.15. Acid Black 1 boyarmaddesi için; (ışık şiddeti parametresi için yapılan) fotokatalitik denemelere ait, zamana (t) karşılık $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği

4.2 eşitliğinde, konsantrasyon ve sıcaklık parametreleri sabit olduğundan k_p 'nin ışık şiddetiyle değişimi;

$$k_p \approx k' I_a$$

şeklinde verilir.

Bu nedenle, boyarmaddenin kullanıldığı durum için, fotokatalitik denemeler için değişik ışık şiddetlerine (44, 57, 88W/m²) karşı, bu denemeler için elde edilen k_p değerleri grafik edildiğinde (Şekil 4.16) lineer eğrinin elde edilmesi modelin doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Acid Black 1 Boyar maddesi için; fotokatalitik denemelere ait, Işık şiddetine (I_0) karşılık, k_p grafiği

5.SONUÇLAR

TiO₂ fotokatalizörünün aktivitesi üzerine ultrases enerjisinin etkisi konulu çalışmada fotokatalizör olarak Riedel-de Haen marka TiO₂ ve Fluka marka Acid Black 1 boyar maddesi kullanılmıştır. Aktivitesi düşük olan Riedel-de Haen marka TiO₂ fotokatalizörüne belirli zaman aralıklarında ultrases verilerek bu fotokatalizörün aktivitesini arttırmak amaçlanmıştır. Fluka marka Acid Black 1 boyar maddesi kullanılarak hazırlanan farklı konsantrasyondaki çözeltilerde ultrases verilmiş fotokatalizör TiO₂ kullanılarak, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti parametrelerinin etkisi de göz önüne alınarak fotokatalitik denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Riedel-de Haen marka fotokatalizör TiO₂'e ultrases enerjisi verilerek yapılan fotokatalitik denemeler, Riedel-de Haen marka fotokatalizör TiO₂'e ultrases enerjisi verilmeden yapılan fotokatalitik denemelerle karşılaştırıldığında Acid Black 1 boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasının ultrases verilmiş fotokatalizör TiO₂'le daha hızlı olduğu görülmüştür.
- Fotokatalizör TiO₂ üzerine verilen ultrases enerjisinin süresi arttıkça Acid Black 1 boyar maddesinin bozunmasının da arttığı gözlemlenmiştir.
- Ultrases enerjisi verilmemiş TiO₂ fotokatalizörüyle yapılan Acid Black 1 boyar maddesinin bozunma denemesinde 165dk. sonunda boyar madde konsantrasyonu 32 mg/L'den 17,79mg/L'ye düşmüş, 1 saat ultrases verilmiş TiO₂ kullanılarak yapılan denemede ise boyar madde konsantrasyonu 165dk. sonunda 32mg/L'den 11,73 mg/L'ye düşmüştür. 165dk. sonunda ultrases enerjisi verilmeyen TiO₂ kullanıldığında bozunma %45,5 iken, 1 saat ultrases enerjisi verilen TiO₂ kullanıldığında bozunmanın %61,74 olduğu gözlemlenmiştir.
- Aynı şartlarda 3 saat ultrases enerjisi verilen TiO₂ kullanıldığında boyar madde konsantrasyonunun 165dk. sonunda 32mg/L'den 6,53mg/L'ye düştüğü görülmüştür.

Boyar madde bozunması %79,57 değerine ulaşmıştır. Yaklaşık olarak 3 saat ultrases enerjisi verildiğinde TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesinin 1,75 katına arttırabileceği görülmüştür.

- Denemelerde kullanılan değişik zamanlarda ultrasese maruz bırakılmış TiO_2 'lerin ve ultrases verilmemiş TiO_2 'in SEM analizleri incelendiğinde verilen ultrases enerjisinin süresi arttıkça TiO_2 'in yapısındaki gözenekliliğin arttığı görülmüştür. Buradan yola çıkarak ultrases enerjisinin TiO_2 fotokatalizörünün yüzey alanını arttırarak reaksiyonu hızlandırdığı sonucuna ulaşılmıştır.
- Acid Black 1 diazo boyar maddesi kullanılarak yapılan denemelerde; kinetik eşitliğin çıkarılması için, reaksiyonun değişim gösterdiği (hızlı olduğu) zaman aralığındaki kinetik veriler kullanılmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun tamamen bittiği zamana kadar reaksiyon yürütülmemiştir.
- Acid Black 1 boyar maddesinin bozunması için konsantrasyon parametresinin etkisi incelendiğinde, konsantrasyonun azalması ve ultrases enerjisi verilmiş TiO_2 fotokatalizörü kullanılması ile bozunmanın arttığı tespit edilmiştir.
- Acid Black 1 boyar maddesi için, 303K'de, $44W/m^2$ ışık şiddeti ve 2 saat ultrases verilmiş TiO_2 fotokatalizörü kullanılarak farklı konsantrasyonlar için yapılan denemelerde 40mg/L başlangıç konsantrasyonunda 165dk. sonunda %71,4 dönüşüme ulaşılmışken, 20mg/L başlangıç konsantrasyonunda 165dk. sonunda %85,6 dönüşüme ulaşılmıştır.
- Acid Black 1 boyar maddesinin bozunması için sıcaklık parametresinin etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artması ile bozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.

- Acid Black 1 boyar maddesi için 30mg/L başlangıç konsantrasyonu 44W/m² ışık şiddeti ve 2 saat ultrases verilmiş TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklar için yapılan denemelerde 298K'de başlangıç boya konsantrasyonunda 165dk. sonunda %71,7 dönüşüme ulaşılmışken, 313K'de başlangıç boya konsantrasyonunda 165dk. sonunda %92.5 dönüşüme ulaşılmıştır.
- Acid Black 1 boyar maddesinin bozunması için ışık şiddeti parametresinin etkisi incelendiğinde, ışık şiddetinin artması ile bozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.
- Acid Black 1 boyar maddesi için 30mg/L başlangıç konsantrasyonu, 303 K sıcaklık ve 2 saat ultrases verilmiş TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak farklı ışık şiddeti için yapılan denemelerde, 44W/m² ışık şiddetinde başlangıç boya konsantrasyonunda 165dk. sonunda %76,7 dönüşüme ulaşılmışken, 88W/m² ışık şiddetinde başlangıç boya konsantrasyonunda 165dk. sonunda %93,7 dönüşüme ulaşılmıştır.
- Acid Black 1 boyar maddesinin bozunması için, ışık şiddeti parametresinin etkisi incelendiğinde ışık şiddetinin artması ile bozunmanın arttığı gözlemlenmiştir.
- Acid Black 1 boyar maddesi kullanılan durumlarda bütün parametreler (başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti) için fotokatalitik denemeler kullanılarak $\ln(C_{B0}/C_B)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafiklerde lineer değişimin görülmesi belirlenen modelin doğru olduğunu ve Acid Black 1 boyar maddesi bozunma reaksiyonunun yalancı 1. mertebe kinetiğe uyduğunu göstermiştir.
- Acid Black 1 boyar maddesi fotokatalitik denemeleri için değişik ışık şiddetlerine (44, 57, 88W/m²) karşı, bu denemeler için elde edilen kp değerleri grafik edildiğinde lineer eğrinin elde edilmesi modelin doğru olduğunu göstermektedir.

- Acid Black 1 boyar maddesi için 20, 25, 30, 35, ve 40ppm başlangıç boya konsantrasyonlarında yapılan fotokatalitik denemeler için elde edilen k_p değerleri kullanılıp, konsantrasyona (C_{B0}) karşı $1/k_p$ değerleri grafik edildiğinde;

Acid Black 1 boyar maddesi için; k_1 sabiti 0,4703mg/L dk. adsorpsiyon denge sabiti ise (K_B), 0,0550L/mg olarak hesaplanmıştır.

- Acid Black 1 boyar maddesi için 298, 303, 308, 313K sıcaklıklarında yapılan fotokatalitik denemeler için elde edilen k_p değerleri kullanılıp $\ln(k_p)$ 'ye karşılık $1/T$ değerleri grafik edildiğinde;

Acid Black 1 boyar maddesi için; aktivasyon enerjisi (E_a) 32,9kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

- Yapılan çalışmalar sonucunda yukarıda hesaplanan değerler göz önüne alınarak Acid Black 1 diazo boyar maddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği için aşağıdaki genel eşitlik elde edilmiştir.

$$\left(\frac{-dC_{AB1}}{dt} \right) = \exp(-3957/T) I_a \left(\frac{0,055}{1 + 0,055(C_B)_0} \right) \quad (4.5)$$

KAYNAKLAR

- Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E.K., 2005. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis*, 57, 55-62.
- Akbal, F., Onar, A.N., 2003. Photo catalytic degradation of phenol, *Environmental Monitoring and Assessment, Int. J. Environ. Sci. Tech*, 83, 295-302.
- Amemiya, S., 2004. Titanium-oxide photocatalyst, *Three Bond Technical News*, 1, 1-8.
- Arslan, I., and Balcioglu, I.A., 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes Pigments*, 43, 95-108.
- Arslan, I., Balcioglu, I. A. and Tuhkanen, T., 1999. Advanced oxidation of synthetic dye house effluent by O₃, H₂O₂ /O₃ and H₂O₂ /UV processes, *Environ. Technol*, 20, 921-931.
- Augugliaro, V., Baiocchi, C., Bianco-Prevot, A., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Malato, S., Marci, G., Palmisano, L., Pazzi, M., Pramauro, E., 2002. Azo-dyes Photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation, *Chemosphere*, 49, 1223-1230.
- Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R., 1991. Solar water treatment: principles and reactors, *Water, Solar Energy Materials*, 24, 564-583.
- Bahnemann, D., Cunnigham, J., Fox, M.A., Pelizetti, E., Pichat, P. Ve Serpon, N., in: G.R.Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds), 1994. *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis, Baco Raton, F.L., 21, 261-316.
- Baiocchi, C., Brussino, M.C., Pramauro, E., Bianco-Prevot, A., Palmisano, L., Marci, G., 2002. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC-UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom*, 214, 247-256.
- Balanosky, E., Fernadez, J., Kiwi, J. and Lopez, A., 1999. Degradation of Membrane Concentrates of the Textile Industry by Fenton Like Reactions in Iron-Free Solutions at Biocompatible pH Values (pH ≈ 7-8), *Wat. Sci. Technol.*, 40, 417-424.
- Bandara, J., Mielczarski, J.A., Kiwi, J., 1999. Photosensitized Degradation of Azo-dyes on Fe, Ti and Al-oxides. Mechanism of Charge Transfer During the Degradation, *Langmuir*, 22, 7680-7687.
- Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A., 2001. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 140, 87-92.
- Bianco-Prevot, A., Baiocchi, C., Brussino, M.C., Pramauro, E., Savarino, P., Augugliaro, V., Marci, G., Palmisano, L., 2001. Photocatalytic degradation of Acid. Blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions, *Environ. Sci.Technol*, 35, 971-976.
- Brown D., Mark A., De Vitro S.C., 1993. *Crit. Rev. Environ. Sci Technol.* 23,249.
- Byun, T.K. and Kwak, H. Y., 2005. Degradation of metylene blue under multibubble sonoluminescence condition, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 45-50.

- Chen, F., Xie, Y., Zhao, J., Lu, G., 2001. Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photo-catalyst under visible and UV irradiation, *Chemosphere*, 44, 1159-1168.
- Conçalves, M.S.T., Oliveira-Campos, A.M.F., Pinto, M.M.S., Plasencia, P.M.S., Queiroz, M.J.R.P., 1999. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂, *Chemosphere*, 39, 781-786.
- Crum, L.A., Mason, T.J., Reisse, J.L., Suslick, K.S., 1999. Sonochemistry and Sonoluminescence, Kluwer Academic, Dordrecht, 363, 1-24.
- Deanna, C. Hurum and Kimberly, A. Gray ., 2005. Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO₂: Surface versus Lattice Mechanisms, *J. Phys. Chem B*, 977-980.
- Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., 2003. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 157, 111-116.
- Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. and Behnajady, M.A., 2004. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid red 27 in UV/TiO₂ process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 39-45.
- Dieckmann, M.S., Gray, K.A. and Kamat, P.V., 1992. Photocatalyzed degradation of adsorbed nitrophenolic compounds on semiconductor surfaces, *Water Sci. Technol.*, 25, 277-279.
- Feng W., Nansheng D. and Yuegang Z., 1999. Discoloration of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions, *Chemosphere*, 39, 2079-2085.
- Fernandez, J., Kiwi, J., Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H.D., 2002. Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discoloration, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 151, 213-219.
- Frank, S.N. and Bard, A.J., 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *J. Phys. Chem.*, 81, 1484-1488.
- Frank, S.N. and Bard, A.J., 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1), 303-304.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode, *Nature*, 238 (5358), 37-38.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., 1999. TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Inc Publishers, Japan.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., 2000. TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes, *Electrochim. Acta*, 45 (28), 4683-4690
- Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., 1999. Total mineralization of an azo dye (Acid Orange 7) by UV/H₂O₂ oxidation. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4, 400-407.
- Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., 2000. Photodegradation of the aminobenzene acid orange 52 by three AOPs: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigations, *J. Photochem Photobiol. A: Chem.*, 130, 35-47.

- Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., 2001. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 141, 47-56.
- Gerischer, H., 1972. Electrochemical techniques for the study of photosensitization, *Photochem. Photobiol.*, 16, 243-260.
- Gevaert, M and V. Kamat, P., 1992. Visible laser-induced oxidation of C70 on titanium dioxide particles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1470-1472.
- Gopidas, K. R. and Kamat P. V., 1989. Photophysics and photochemistry of phenosafranin dye in aqueous and acetonitrile solutions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 48, 291-301.
- Gopidas K. R. and Kamat, P. V., 1989. Photochemistry on surfaces. 4. Influence of support material on the photochemistry of an adsorbed dye, *Journal of Physical Chemistry*, 93, 6428-6433.
- Gordon, P.F., Waring D.R., Hallas G., 1990. *The Chemistry and Applications of Dyes*, Plenum, Pres, 8.
- Gouvea, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Duran, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P., 2000. Semiconductor-assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution, *Chemosphere* 40, 433-440.
- Grzechulska, J., Morawski, A.W., 2002. photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 36, 45-51.
- Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Hermann, J.M., 2003. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 158, 27-36.
- Hagfeldt, A., Grätzel, M., 1995. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.*, 95, 49-68
- Heller, A., 1995. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films, *Acc. Chem. Res.*, 28 (12), 503-508.
- Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. and Bahnemann D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C. and Hermann J.M., 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 31, 145-157.
- Hu, C., Yu, J.C., Hao, Z., Wong, P.K., 2003. Photocatalytic degradation of triazine containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, 47-55.
- Jianga, C., Guoa, Y., Hua, C., Wang, C., Li, D., 2004. Photocatalytic degradation of dye naphthol blue black in the presence of zirconia-supported Ti-substituted Keggin-type polyoxometalates, 39, 251-261.
- Kamat, P.V., 1993. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces, *Chem. Rev.* 93, 267-300.
- Kang S.F., Liao C.H. and Po S.T., 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, *Chemosphere*, 41, 1287-1294.
- Katsumata, K., Nakajima, A., Yoshikawa, H., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y. and Okada, K., 2005. Effect of microstructure on photoinduced hydrophilicity of transparent anatase thin films, *Surf. Sci.*, 579 (2-3), 123-130.

- Kaur S., Singh V., 2007. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂, *Ultrason. Sonochem.*, 14(5), 531-537.
- Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K. and Fujishima, A., 1997. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect, *J. Photochem. Photobiol. A*, 106 (1-3), 51-56.
- Kiriakidou, F., Kondarides, D. J., and Verykios, X. E., 1999. The Effect of Operational Parameters and TiO₂-Doping on the Photocatalytic Degradation of Azo-Dye, *Catalysis Today*, 54, 119–130.
- Konstantinou K. and Albanis T.A., 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, 319-335.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., 2004 TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in Aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis*, 49, 1-14.
- Kuo W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Wat. Res.*, 26, 881-886.
- Kuo W.S. and Ho P.H., 2001. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water, *Chemosphere*, 45, 77-83.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaoui, E., Guillard, G., Hermann, J.M., 2002. photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal. B: Environ.* 39, 75
- Lee, H.Y., Park, Y.H. and Ko, K.H., 2000. Correlation between surface morphology and hydrophilic/hydrophobic conversion of MOCVD-TiO₂ films, *Langmuir*, 16 (18), 7289-7293.
- Lin S.H. and Liu W.Y., 1994. Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation, *J. Environ. Eng.*, 120, 437-446.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis in TiO₂ surfaces: principles, mechanism, and selected results, *Chem. Rev.*, 95 (3), 735-758.
- Liu G., Wu T., Zhao J., Hidaka H., 1999. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 8. Irreversible Degradation of Alizarin Red under Visible Light Radiation in Air-Equilibrated Aqueous TiO₂ Dispersions, *Serpone., Environ. Sci. Technol.*, 33, 2081-2087.
- Lucarelli, L., Nadtochenko, V., Kiwi, J., 2000. Environmental photochemistry: Quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO₂-photocatalyzed degradation of Orange II *Langmuir* 16, 1102-1108.
- Meier, H. J., 1972. *Photochem. Photobiol.*, 16, 219.
- Mason, T.J. and Lorimer, P.J., 1989. *Sonochemistry; theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood,
- Mason, T.J., 1998. *Advences in Sonochemistry*, Jai Pr., Inc. 5, 209-248.
- Matthews, R.W., 1986. Photocatalytic oxidation of chlorobenzene in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Catal.*, 97 (2), 565-568.
- Matthews, R.W., 1987. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, 91 (12), 3328-3333

- Matthews, R.W., 1988. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.*, 111 (2), 264-272.
- Meshko V., Markovska L., Mincheva M. and Rodrigues A.E, 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Wat. Res.*, 35, 3357-3366.
- Mills, A. and LeHunte, S.H., 1997. An Overview of Semiconductor Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1-35.
- Nasr, C., Vinodgopal, K., Fisher, L., Hotchandani, S., Chattopadhyay, A.K., Kamat, P.V., 1996. Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces. Visible Light Induced Degradation of a Textile Diazo Dye, Naphthol Blue Black, on TiO₂ Nanoparticles *J. Phys. Chem.*, 100, 8436-8442.
- Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Arabindoo B. and Murugesan V., 2002. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere*, 46, 1173-1181.
- Ollis D.F. and Al-Ekabi, H., 1993. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, 3, 595-600.
- Pagga U. and Bruan D., 1986. The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, 479-491.
- Pagga U. and Taeger K., 1994. Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Wat. Res.*, 28, 1051-1057.
- Parkinson, B. A., Spitler, M. T., 1992. *Electrochim. Acta*, 37, 943-948
- Pichat, P., 1997. Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water: By-products, pathways and mechanisms, *Wat. Sci. Tech.*, 35, 73-78
- Patil S.S. and Shinde W.M., 1988. Biodegradation Studies of Aniline and Nitrobenzene in Aniline Plant WasteWater by Gas Chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1160-1165.
- Poulios, I., Aetopoulou, I., 1999. Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspension, *Environ. Technol.*, 20, 479-487.
- Qu P., Zhao J., Shen T. and Hidaka H., 1998. TiO₂-assisted photo degradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129, 257-268.
- Ràfols C., and Barceló D., 1997. Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 777, 177-192.
- Razo-Flores, H., Luijten, M., Donlon, B.A., 1997. Complete biodegradation of the azo dye azodisalicylate under anaerobic conditions, *Environ Sci Technol.*, 31, 2098-2103.
- Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshana, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R., 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media, 9, 171-192.
- Reeves P., Ohlhausen R., Sloan D., Pamplin K. and Scoggins T., 1992. Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO₂ suspensions using concentrated simulated and natural solar energy, *Solar Energy*, 48, 413-420.
- Reutergarth, L.B., Iangphasuk, M., 1997. *Chemosphere* 35, 585.
- Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., 1998. Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic TiO₂ surfaces, *Langmuir*, 14 (20), 5918-5920.

- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 77, 5-82.
- Saquib M., and Muneer M., 2003. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes Pigments*, 56, 37-49.
- Sauer, T., Neto, G.C., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., 2002. Kinetics of Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in a TiO₂ Slurry System, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 149, 147-154.
- Shu, H.Y., Huang, C.R., 1995. Decolourization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red and acid yellow 23, *Chemosphere* 29, 2597-2602.
- Slokar Y.M. and Le Marechal A.M., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigments*, 37, 335-356.
- Spadaro, J.T., Isabelle, L., Renganathan, V., 1994. Hydroxyl Radical Mediated Degradation of Azo Dyes: Evidence for Benzene Generation. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1389-1393.
- Spitler, M. T. J., 1991. *Imaging Sci.*, 35, 351.
- Stylidi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., 2003. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 40, 271-286.
- Suárez-Parra, R., Hernandez-Perez, I., Rincon, M.E., Lopez-Ayala, S., Roldan-Ahumada, M.C., 2003. Visible light-induced degradation of blue textile azo dye on TiO₂/CdO-ZnO coupled nanoporous films, *Solar Energy Mat. Solar Cells*, 76, 189-199.
- Subba Rao, K.V., Lavedrine, B., Boule, P., 2003. Influence of metallic species on TiO₂ for the photocatalytic degradation of dyes and dye intermediates, *J. Environ. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 154, 189-193.
- Sun, J.H., Sun, S.P., Sun, J.Y., Sun, R.X., Qiao, L.P., Guo, H.Q., Fan, M.H., 2007. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, 14, 761-766.
- Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. and Fujishima, A., 1998. Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.*, 32(5), 726-728.
- Şam, E.D., Ürgen, M., Tepehan, F.Z., 2007. TiO₂ fotokatalistleri, itüdergisi/d mühendislik, 6, 81-92.
- Takizawa, T., Watanabe T. and Honda, K., 1978. Photocatalysis through excitation of adsorbates. 2. A comparative study of Rhodamine B and methylene blue on cadmium sulfide, *J. Phys. Chem.*, 82, 1391-1396.
- Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T., 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Wat. Res.*, 34, 327-333.
- Tang, W.Z. and An, H., 1995. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere*, 31, 4157-4170.
- Tang, W.Z., Zhang, Z., An, H., Quintana, M.O., Torres, D.F., 1997. TiO₂ UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions, *Environ. Technol.*, 18, 1-12.

- Tanguay, J.F., Suib, S.L. and Coughlin, R.W., 1989. Dichloromethane photodegradation using titanium catalysts, *J. Catal.*, 117 (2), 335-347.
- Tani, T., Suzumoto, T., Ohzeki, K., 1990. Energy gap dependence of efficiency of photoinduced electron transfer from cyanine dyes to silver bromide microcrystals in spectral sensitization, *J. Phys. Chem.*, 94, 1298-1301.
- Taraba, K., Haraba, K. and Murata, S., 1986. Photocatalytic deposition of metal ions onto TiO₂ powder, *Sol. Energy*, 36 (2), 159-161.
- Tezcanli, G., Ince, H.N., 2003. Degradation and Toxicity Reduction of Textile Dyestuff by Ultrasound, *Ultrasonic Sonochemistry*, 10, 235-240.
- Troupis, A., Gkika, E., Triantis, T., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., 2007. Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates: Naphthol blue black, 188, 272-278.
- Ulusoy, B., Çatalkaya, E., Şengül, F., 2003. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study, *J. of Hazardous materials*, 114, 159-166.
- Vauthier, M., Guillard, C., Hermann, J.M., 2001. Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine, *J. Catal.*, 201, 46-59.
- Verschueren, K., 1983. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, Second Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Villarreal, T.L., Bogdanoff, P., Salvador, P., Alonso-Vantea, N., 2004. Photocatalytic oxidation on nanostructured chalcogenide modified titanium dioxide, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83, 347-362.
- Vinodgopal, K., Kamat, P., 1992. Photochemistry on surfaces: photodegradation of 1,3-diphenylisobenzofuran over metal oxide particles, *J. Phys. Chem.*, 96 (12), 5053-5059.
- Vinodgopal, K., Bedja, I., Hotchandani, S., Kamat, P.V., 1994. A Photocatalytic Approach for the Reductive Decolorization of Textile Azo Dyes in Colloidal Semiconductor Suspensions, *Langmuir*, 10, 1767-1771.
- Vinodgopal, K., Kamat, P., 1995. Enhanced Rates of Photo-catalytic Degradation of Azo Dye using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 841-845.
- Vinodgopal, K., Hua, X., Dahlgren, R.L., Lappin, A.G., Patterson, L.K., Kamat, P.V., 1995. Photochemistry of Ru(bpy)₂(dcbpy)₂⁺ on Al₂O₃ and TiO₂ Surfaces. An Insight into the Mechanism of Photosensitization, *J. Phys. Chem.*, 99, 10883-10889.
- Vinodgopal, K., Wynkoop, D., Kamat, P., 1996. Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO₂ Particles Using Visible Light, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1660-1666.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. and Watanabe, T., 1997. Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 388 (6641), 431-432.
- Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K., 1999. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces, *J. Phys. Chem. B*, 103 (12), 2188-2194.

- Wang, J., Jiang, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Ma, T., Zhang, G., Zhao, G., Zhang, P., Li, Y., 2007. Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO₂ catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO₂ powders, *Ultrason. Sonochem.*, 14(5), 545-551.
- Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A. and Hashimoto, K., 1999. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films*, 351 (1-2), 260-263.
- Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1998. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 15, 147-156.
- Zhao, J., Wu, T., Wu, K., Oikawa, K., Hidaka, H. and Serpone, N., 1998. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO₂ Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO₂ Particles, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2394-2400.
- Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., MaiZhi, F., Zong, H., 2000. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂+UV in aqueous solution, *Chemosphere*, 41, 303-309.
- Zielińska, B., Grzechulska, J., Morawski, A.W., 2003. Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 65-70.
- Zolinger H., 1991. *Color Chemistry- Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*; VCH: Weinheim, 146, 92-102.

ÖZGEÇMİŞ

24.07.1984 tarihinde Giresun'da doğdum. 1990-1995 yılları arasında Zübeyde Hanım İlköğretim Okulunda, 1995-1998 yılları arasında Soma Linyit Orta Okulunda, 1998-2002 yılları arasında Soma Linyit (YDAL) Lisesinde öğrenimlerimi tamamladım. 2003-2007 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisansımı tamamladım. 2005 yılında İzmir Batı Çimento A.Ş.'de laboratuvar stajımı ve 2006 yılında Manisa Soma Termik Santrali'nde işletme stajımı tamamladım. 2007 yılında ise Atatürk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Proses Kontrol ve Tasarımı Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım.

Berrin Saygı