

**TİTANYUM-SİLİKA FOTOKATALİZÖRÜN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
SANAYİ ATIK SULARINA UYGULANMASI**

Merve ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Haziran, 2015

**T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİTANYUM-SİLİKA FOTOKATALİZÖRÜN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE SANAYİ ATIK SULARINA UYGULANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Merve ÇELİK**

**Anabilim Dalı : Kimya
Programı : Fizikokimya**

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

KARAMAN-2015

TEZ ONAYI

Merve ÇELİK tarafından hazırlanan “**Titanyum-Silika Fotokatalizörün Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Sanayi Atık Sularına Uygulanması**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Jüri Üyeleri

imza

Doç. Dr. Murat YILDIZ

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Fizik Bölümü)

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Tez Savunma Tarihi: 26/06/2015

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Merve ÇELİK

**11-YL-13 NO'LU, "KMÜ, BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ" İLE
DESTEKLENMİŞTİR.**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİTANYUM-SİLİKA FOTOKATALİZÖRÜN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE SANAYİ ATIK SULARINA UYGULANMASI

Merve ÇELİK

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Haziran, 2015, 61 sayfa

Bu çalışmada TiO_2/SiO_2 yüzeyi emdirme metodu ile hazırlandı. XRD, FTIR ve SEM ölçümlerine dayanarak, silika substrat üzerinde titanyum büyümesinin, çapraz bağlı Ti-O-Si nin arasına TiO_2 fazının sabitlenmesiyle oluştuğu görüldü. Hazırlanan TiO_2/SiO_2 fotokatalizör Co(II) ve Pb(II) ağır metallerinin bozulmak suretiyle giderilmesi bakımından kayda değer bir fotokatalitik etki gösterdi. Reaksiyon zamanı, kalsinasyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve fotokatalizör miktarı gibi parametreler detaylı bir şekilde incelendi. Katalitik performansın, fotokatalizör, konsantrasyon ve reaksiyon zamanına önemli bir şekilde bağlı olduğu bulundu. Sentezlenen fotokatalizör, X-ray difraksiyon analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), FTIR gibi yüzey analizi ölçümlerini içeren tekniklerle karakterize edildi. Işıkla bozulma (fotodegradasyon) yöntemi kullanılarak atık sulardan Co(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal; Fotokataliz; Adsorpsiyon; Fotokatalitik Reaktör.

ABSTRACT

Ms. Thesis

PREPERATION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM-SILICA PHOTOCATALYST AND APPLICATION TO THE INDUSTRIAL WASTEWATER

Merve ÇELİK

**Karamanoglu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Aysel ÇİMEN

June, 2015, 61 pages

TiO₂/SiO₂ was prepared by means of the impregnation method. Based on the results of XRD, FTIR and SEM measurements, the growth of titania on the silica substrate seems to occur by anchoring of the TiO₂ phase through Ti–O–Si cross-linking bonds. The prepared TiO₂/SiO₂ photocatalyst demonstrated a remarkable photocatalytic activity toward degradation of Co(II) and Pb(II). The effect of reaction time, calcination temperature and time, amount of photocatalyst and solution concentration on the structural and chemical properties of the photocatalyst was investigated in details. The catalytic performance was found to depend essentially on the photocatalyst and target concentrations and the reaction time. The synthesized photocatalyst was characterized by a variety of techniques including surface area measurement, X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements. The characterization of prepared TiO₂/SiO₂ catalyst, it's photocatalytic performance and applications of wastewater containing Co(II) and Pb(II) are presented and thoroughly discussed.

Keywords : Heavy metal; Photocatalysis; Adsorption; Photocatalytic Reactor

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada bana yol gösteren, bu zorlu yolda hedefime ulaşmamda bana yardımcı olan, anlayış noktasında hiçbir maddi ve manevi yardımını esirgemeyen ve bu tezin başarılı bir şekilde başlangıç, oluşum ve sonuçlandırılması aşamalarındaki en büyük pay sahibi olan sevgili danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN'e ve akademik birikimlerini bizimle paylaşan, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL'e, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümü hocalarıma,

Zorlu laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen, bu tezin ortaya çıkmasında katkısı bulunan çok değerli arkadaşlarım Uzm. H. Sibel KARAPINAR, Veysel Doğan ÖZKAN ve Öğr. Gör. Ali BİLGİÇ'e,

Her zaman maddi ve manevi desteklerini üzerimden esirgemeyen kardeşlerime, anneme ve babama, teşekkürlerimi sunarım.

Merve ÇELİK

Haziran, 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç	3
1.2. Kapsam	3
1.2.1. TiO ₂ /SiO ₂ Fotokatalizörünün Oluşturulması	3
1.2.2. Pb ve Co Ağır Metallerinin Giderimi	3
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Ağır Metaller	4
2.1.1. Kurşun	4
2.1.1.1. Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.1.1.2. Kurşunun Kullanım Alanları	5
2.1.1.3. Kurşunun Kaynağı ve Vücuda Alınma Yolları	6
2.1.2. Kobalt	7
2.1.2.1. Kobaltın Kullanım Alanları	7
2.2. Fotokatalizör	8
2.3. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler	9
2.3.1. Yüzey Alanının ve Partikül Boyutunun Etkisi	10
2.3.2. Metal İyonu İlave Edilmesi	11

2.3.3. Işık Şiddetinin-Yoğunluğunun Etkisi	13
2.3.4. Başlangıç Kirlilik Derişiminin Etkisi	14
2.3.5. Su Moleküllerinin Etkisi	15
2.3.6. Fotokatalizör Miktarının Etkisi.....	15
2.4. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri.....	16
2.4.1. Daldırma İle Kaplama (Dip-Coating) Tekniğı.....	17
2.4.2. Döndürerek Kaplama (Spin-Coating) Tekniğı	18
2.4.3. Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniğı.....	19
2.4.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniğı	19
2.4.5. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniğı	20
2.5. TiO ₂ ' nin Yapısı	20
2.6. TiO ₂ ' nin Fotokatalitik Mekanizması	21
2.7. Silika jel	22
2.8. Adsorpsiyon	24
2.8.1. Fiziksel Adsorpsiyon	24
2.8.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	24
2.8.3. İyonik Adsorpsiyon.....	25
2.8.4. Adsorpsiyon Prosesinin Kullandığı Yerler	25
2.8.5. Adsorpsiyon Prosesinde Kullanılan Adsorbannın Özellikleri	26
2.8.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler.....	26
3. MATERYAL VE METOD	27
3.1. Materyal	27
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
3.1.2. Kullanılan Aletler	27
3.2. Metod	28
3.2.1. Fotokatalizörün Hazırlanması.....	28
3.2.2. Fotokatalitik Deneyler	29

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	30
4.1. TiO ₂ /SiO ₂ Fotokatalizörün Hazırlanması ve Karakterizasyonu	30
4.1.1. FT-IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	31
4.1.2. XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	32
4.2. Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi.....	34
4.3. Aydınlatma Süresi ve Fotokatalizör Etkisi	40
4.4. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi	46
4.5. TiO ₂ /SiO ₂ Fotokatalizörün Fotokatalitik Aktivitesi	48
4.6. Sentezlenen TiO ₂ /SiO ₂ Fotokatalizörün Gerçek Atıksu Numunelerine Uygulanması	51
5. SONUÇ	53
6. KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1: Destek maddesi olarak kullanılan silika jelin özellikleri	29
Çizelge 4.1.(a): 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörlerin kobalt için (%R) çizelgesi	45
Çizelge 4.1.(b): 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörlerin kurşun için (%R) çizelgesi.	45
Çizelge 4.2.(a): Farklı kalsinasyon sıcaklık aralığında (400-700 °C) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (1-5 saat) Co iyonu giderme verimi	46
Çizelge 4.2.(b): Farklı kalsinasyon sıcaklık aralığında (400-700 °C) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (1-5 saat) Pb iyonu giderme verimi.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri.....	9
Şekil 2.2. İki yarı iletkenli bir sistemde yük transferi	13
Şekil 2.3. Daldırma ile kaplama tekniği	17
Şekil 2.4. Döndürme ile kaplama tekniği	18
Şekil 2.5. TiO ₂ yarı iletkenine ait kristal formları: a) brookit, b) anataz ve c) rutil	21
Şekil 2.6. Fotokataliz ve fotosentez arasındaki ilişki	22
Şekil 2.7. Yüzey Sianollerinin Tipleri	24
Şekil 3.1. Kerman UV 8/18 Dikey silindirik kesikli reaktör	28
Şekil 4.1.(a) Silika jel, (b) 21 saatte hazırlanan TiO ₂ /SiO ₂ Fotokatalizörün SEM Görüntüsü.....	30
Şekil 4.2. TiO ₂ /SiO ₂ fotokatalizörün yapı modeli	31
Şekil 4.3. Sentezlenen TiO ₂ -SiO ₂ karışımının FTIR spektrumu	32
Şekil 4.4. 21 saatte hazırlanan TiO ₂ /SiO ₂ fotokatalizörün X-Ray Difraksiyon modeli	33
Şekil 4.5. Fotokatalik reaksiyon mekanizması	33
Şekil 4.6.(a) 400 °C de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı %R grafiği	34
Şekil 4.6.(b) 400 °C de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	34
Şekil 4.7.(a) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	35
Şekil 4.7.(b) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	35
Şekil 4.8.(a) 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	36
Şekil 4.8.(b) 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	36
Şekil 4.9.(a) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	37
Şekil 4.9.(b) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	37
Şekil 4.10.(a) 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	38

Şekil 4.10.(b) 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	38
Şekil 4.11.(a) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği.....	39
Şekil 4.11.(b) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği.....	39
Şekil 4.12.(a) 500 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kobalt iyonu % R grafiği.....	40
Şekil 4.12.(b) 500 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kurşun iyonu % R grafiği	41
Şekil 4.13.(a) 700 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kobalt iyonu % R grafiği.....	41
Şekil 4.13.(b) 700 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kurşun iyonu % R grafiği	42
Şekil 4.14.(a) 1000 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kobalt iyonu % R grafiği.....	42
Şekil 4.14.(b) 1000 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kurşun iyonu % R grafiği	43
Şekil 4.15.(a) 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörlerin kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	44
Şekil 4.15.(b) 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörlerin kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği	44
Şekil 4.16.(a) Absorbansa karşılık gelen kobalt konsantrasyonunun kalibrasyon eğrisi.....	49
Şekil 4.16.(b) Absorbansa karşılık gelen kurşun konsantrasyonunun kalibrasyon eğrisi.....	49
Şekil 4.17.(a) 500 mg, 700 mg ve 1000 mg fotokatalizör için hız sabitine karşı zaman grafiği (kobalt iyonu).....	50
Şekil 4.17.(b) 500 mg, 700 mg ve 1000 mg fotokatalizör için hız sabitine karşı zaman grafiği (kurşun iyonu)	50
Şekil 4.18.(a) 1000 mg fotokatalizörün kobalt giderim oranı (% R) ye karşı aydınlatma süresi grafiği	51
Şekil 4.18.(b) 1000 mg fotokatalizörün kurşun giderim oranı (% R) ye karşı aydınlatma süresi grafiği	52
Şekil 4.19.(a) 1000 mg katalistin kurşun ve kobalt giderim oranı (% R) ye karşı aydınlatma süresi grafiği.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
C	Konsantrasyon
C ₀	Başlangıç konsantrasyonu
C _t	t zamanındaki konsantrasyon
t	Zaman
mg	Miligram
E _b	Bant boşluk enerjisi
R	Giderim verimi
TiO ₂	Titanyum dioksit
SiO ₂	Silisyum dioksit
Pb	Kurşun
Co	Kobalt
C ₁₆ H ₃₆ TiO ₄	Titanyum(IV)Bütoksit
µg	Mikrogram
e ⁻ _{IB}	İletim bandı
h ⁺ _{DB}	Değerlik bandı
Sn	Kalay
Cr	Krom
OH	Hidroksil
Pb(NO ₃) ₂	Kurşun nitrat
Co(NO ₃) ₂	Kobalt nitrat
k	Kristal biçimine bağlı bir sabit

λ	X ışını dalga boyu
θ	Bragg açısı
β	Pikin yarısındaki maksimum genişlik

Kısaltmalar

WHO

CVD

PVD

AAS

FT-IR

XRD

SEM

UV

Açıklama

Dünya Sağlık Örgütü

Kimyasal Buhar Biriktirme

Fiziksel Buhar Biriktirme

Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi

Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

X-Ray Difraksiyonu

Taramalı Elektron Mikroskobu

Ultra Viyole

1. GİRİŞ

Günümüzde bazı sanayi kuruluşları üretim esnasında endüstriyel kirliliklere sebep olmaktadır. Bunlara kâğıt, boya, kozmetik, tekstil örnek verilebilir. Canlı ortamın sürdürülebilirliği açısından endüstriyel kirlilikler önlenmelidir ve bunun için yeni teknolojiler geliştirilmektedir. Sanayi atık sularında bulunan ağır metaller, klorlu hidrokarbonlar, yağlar, zararlı boyarmaddeler, bakteriler, virüsler ve organik kirliliklerin büyük kısmı yeni teknolojiler sayesinde yok edilebilmektedir. Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Sularda bulunan organik kirleticiler biyolojik olarak deforme olarak zararsız hale getirilebiliyorken, ağır metaller bu yolla zararsız bileşiklere dönüştürülemezler. Bu da ağır metallerin tehlikeli olmasının bir diğer sebebidir.

Ağır metallerin gideriminde; çöktürme, iyon değişimi, nötralizasyon, ekstraksiyon, filtrasyon, elektrobirikim gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazılarının maliyetinin yüksek olması, bazılarının başka kirliliklere sebep olması ve miktarının ayarlanamaması yöntemin kullanılabilirliğinin azalmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkin yöntem ve maddeler gerekmektedir. Günümüzde yeni etkin metotların geliştirilmesi ve maddelerin oluşturulması için çalışmalar yapılmaktadır.

Yapılan araştırmalar sonucunda en etkin metodun “fotokataliz” olduğu tespit edilmiştir. Fotokataliz metodu; UV ışığı ile aktifleştirilmiş yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin parçalanarak zararsız ürünlere (su, karbon dioksit, mineral tuzlar) dönüşmesi prensibine dayanır. Bu yöntem için en uygun olan yarı iletken TiO_2 'dir. TiO_2 fotokatalizör olarak cazip bir seçim olmasına karşın günümüzde ticari anlamda rağbet görmemektedir. Bunun sebebi TiO_2 'nin parçalama işleminden sonra çözeltiden uzaklaştırılmasının güç olmasıdır. Bu sorunu gidermenin yolu TiO_2 'nin uygun bir çözücü yardımıyla yüzey aktif bir madde ile muamele edilmesi ve ince bir tabaka oluşturulmasıdır. Böylelikle nano boyuttaki TiO_2 parçacıkları hidrofilik ve fotokatalitik özellikleri ile antibakteriyel yüzeyleri oluşturmakla beraber kendi kendini temizleme ve kokuları önleme gibi üstün aktivitelerini gösterir. TiO_2 ile yapılan ince filmler UV ışığı varlığında yüzeyde bulunan kirliliklerin parçalanmasını ve su moleküllerinin yüzeyde

dağılmasından dolayı akarak yüzeyden uzaklaşmasını sağlar, dolayısıyla yüzeyin kendi kendini temizlemesine olanak verir. İnce film oluşturulurken dikkat edilmesi gereken en önemli etken nano boyuttaki TiO_2 parçacıklarının uygun bir çözücü içerisinde şeffaf bir sol oluşturması gerektiğidir. Ticari TiO_2 partikülleri şeffaf bir sol oluşturulamadığı için bu amaçla kullanılamazlar. Şeffaf ince filmler yüksek düzeyde fotokatalitik özellik gösterirler bu sebeple uygun bir çözücü yardımı ve uygun sentez yöntemi ile şeffaf sol oluşturabilecek nano boyutlu kristal formda TiO_2 partikülleri sentezlenmelidir.

TiO_2 filmler, kimyasal buhar biriktirme, sıçratma, elektron demeti ile buharlaştırma, iyon ışını destekli biriktirme ve sol-jel gibi yöntemlerle değişik yüzeyler üzerine kaplanabilirler. Bu çalışmada TiO_2 partikülleri silika jel üzerine emdirme yöntemi ile yayılarak fotokatalist elde edilmiştir. Diğer yöntemlere kıyasla bu yöntem saf ve kristal yapıda ve homojen tanecik boyutunda ayrıca etkili fotokatalitik aktivite gösteren şeffaf bir tabaka oluşturur.

Sanayi atık sularındaki ağır metallerin “fotokataliz” ile zararsız hale getirilmesi için yapılan çalışmaların bir çoğunda UV ışınlarından faydalanılmaktadır. UV ışınlarının etkisi ile örnek maddedeki elektronlar uyarılır ve atomun değerlik bandındaki elektronun iletkenlik bandına geçmesiyle elektriksel iletkenlik oluşur. İletkenlerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik ancak yalıtkan maddelerde bu iki bant arasında büyük bir enerji farkı vardır ve bu enerjiye “bant boşluk enerjisi” (Eb) denilir. Elektronların bir banttan diğer banda geçmesi çok zor koşullarda sağlanır bunun sebebi bant boşluk enerjisinin aşılması gerektiğidir. Yarı iletken maddelerde bant aralığı yalıtkanlara nazaran daha azdır. Elektronların bir banttan diğer banda geçmesi elektriksel, termal ve ışık gibi etkenler sayesinde gerçekleşir. Fotokatalizde, genellikle metal oksitler yarı iletken olarak kullanılmaktadır (Sayılkan, 2007).

Fotokataliz uygulamalarında genellikle metal oksit yarı iletkenleri kullanılmış olmasına rağmen son yıllarda TiO_2 ilgi görmekte ve en yaygın kullanılan fotokatalizör olmuştur. TiO_2 'nin yaygın olarak kullanılmasının en önemli sebebi “bant boşluk enerjisi” dir. TiO_2 'nin fotokatalitik etkisi ilk olarak Fujishima ve arkadaşlarının UV ışınlarını kullanarak TiO_2 varlığında hidrojenin sudan elde edilmesi amacıyla yaptıkları bir çalışmada ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu çalışma “Honda-Fujishima” etkisi olarak adlandırılmış ve tarihteki ilk fotokataliz yöntemi olmuştur. Bu çalışma sonucunda

TiO₂ nin molekülleri parçalaması kanısına varılmış ve sonraki yıllarda bu amaçla bir çok çalışmada TiO₂ kullanılmaya başlanmıştır.

TiO₂ yarı iletkeni brookit, anataz ve rutil olmak üzere üç kristal yapıya sahiptir. TiO₂'nin anataz kristal yapısındaki formu bant boşluğu enerjisi değeri ve bu enerji aralığının konumu sebebiyle fotokatalitik çalışmalarda en fazla kullanılan bileşiktir.

1.1. Amaç

Yüksek lisans tez çalışmasında TiO₂/SiO₂ katalistin fotokatalitik uygulama için hazırlanması ve nanometre büyüklüğünde TiO₂ parçalarının emdirme yöntemi ile SiO₂ üzerine yerleştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca katalizör verimliliğinin belirlenmesi için ağır metallere kurşun ve kobaltın tespit edilmesi ve UV ışın altında fotokatalitik etki sayesinde başarılı bir şekilde yok edilmesi amaçlanmıştır.

1.2. Kapsam

Tez, reaktif polimerik desteğin hazırlanması, TiO₂ taneciklerinin sentezi, karakterizasyonu, hazırlanan fotokatalistin karakterizasyonu ve fotokatalitik deneylerle Pb ve Co ağır metallerinin giderilmesinden oluşmaktadır.

1.2.1. TiO₂/SiO₂ Fotokatalizörünün Oluşturulması

SiO₂ ve çözücü içeren çözeltiye C₁₆H₃₆TiO₄ eklenerek 21 saat boyunca 105 C° de emdirilmesi işlemidir. Hazırlanan fotokatalist sırasıyla 500 C°, 600 C°, 700 C° de 3 saat ve 400 C° de 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat kalsine edilmesi işlemlerini içerir.

1.2.2. Pb ve Co Ağır Metallerinin Giderimi

25, 50, 75 ve 100 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan ağır metal çözeltilerinin içerisine kalsine edilmiş fotokatalistin eklenmesi ve belirli zaman dilimlerinde UV ışınına maruz bırakılmasını içerir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller

Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha büyük metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, bakır, nikel, kadmiyum, civa, kobalt, demir, krom ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dahildir. Canlı vücudunun bu ağır metallere ihtiyacı çok azdır, bu nedenle bu metallerin metabolizmada çok az miktarlarda artması bile zehir etkisi yapmaktadır. Bu ağır metaller kanserojen etki yaptıkları gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de gösterirler.

Birikme sonucu metallerin konsantrasyonu suyunun ve havanınkinin çok üstüne çıkabilir. Böyle bir oranda toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metalle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

2.1.1. Kurşun

Kurşun, doğada yaygın olarak bulunması ve kolay işlenebilir bir metal olması nedeniyle asırlardır insanlar tarafından yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Kurşun ilk olarak 4000-5000 yıl önce antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi sırasında yan ürün olarak kullanılmıştır. Romalılar zamanında yılda 10.000 ton kurşun kullanıldığı Salomons ve Forster (1984) tarafından rapor edilmiştir. Bazı tarihçiler ve bilim adamları, Roma İmparatorluğu döneminde su borularında ve su saklama depolarında kurşun kullanılması sonucu oluşan kurşun zehirlenmeleri neticesinde yönetici sınıfın düşünme kapasitesinin düşmesi, doğum oranlarındaki azalış ve kısalan yaşam süreleri gibi etkenlerin Roma İmparatorluğu'nun çöküşünün temelini oluşturduğunu iddia etmektedirler. (Bozalan, 2011; Kaya, 2010; Gilfillan, 1965).

Geçmişte bilinçsizce kullanılan kurşunun çok sayıda ölümlere yol açtığı bilinmektedir. Eski kimyacılar kurşunun diğer metallerle alایش yapmasından esinlenerek “metalleri yutan metal” anlamında, kronik kurşun zehirlenmelerine “Saturnizm” adını vermişlerdir

(Dökmeci, 2001). Kurşun zehirlenmesi çok eski yıllardan beri bilinmektedir ve klinik tablosu Hipokrat tarafından tanımlanmıştır (Bozalan, 2011; Çaylak, 2010).

Son 150-200 yılda da teknolojinin ve sanayinin hızla gelişmesinin bir sonucu olarak kurşun ve diğer ağır metaller çevrenin kirlenmesinde rol alan toksik maddeler arasında yerini almıştır. Günümüzde kurşunlu bileşiklerin yerini daha az zararlı diğer toksik maddeler aldığından akut zehirlenmelere çok sık rastlanılmamaktadır. Ancak kronik kurşun zehirlenmeleri güncelliğini halen korumaktadır (Bozalan, 2011; Dökmeci, 2001).

2.1.1.1. Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kurşun periyodik cetvelin IV-A grubunda yer alır. Kurşunun atom numarası 82, atom kütlesi ise 207,21 gramdır. Kurşun; mavimsi beyaz renkte, erime noktası 327,4 °C, kaynama noktası 1744 °C olan bir elementtir. Kurşun nemli havada donuklaşır, mavi-gri renk alır. Yumuşak, tava gelen, kolayca şekillendirilen, bulunduğu yerden itilip çıkarılabilen özelliklere sahiptir.

Kurşun doğada az, fakat yaygın olarak bulunur. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali olan galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan beyaz kurşun (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄) (ATSDR, 2011). Galen filizi, gümüşle karışık olarak gümüşlü kurşun şeklinde bulunabildiğinden gümüş madenlerinde yan ürün olarak elde edilir. Kurşun, madenin cevherinden ısıtma, redüksiyon ve kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla yapılan arıtma yöntemleri kullanılarak çıkarılmaktadır (Fischbein ve Hu, 2007).

2.1.1.2. Kurşunun Kullanım Alanları

Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatıdır (DPT, 2001). Kurşun ayrıca kimya sanayisinde sülfürik asit üretiminde, mermi ve saçma üretiminde, telefon, telgraf ve elektrik kablolarının kaplanması, boyalarda, kristal cam üretiminde ve renksiz lenslerin imalatında kullanılmaktadır (Kaya, 2010). Dayanıklılığı ve istenilen şekli almasını sağlayan yumuşaklığından dolayı, yakın zamana kadar boru ve musluk yapımında sıkça kullanılmıştır (Noyan, 1994; ATSDR, 2011). Düşük erime noktasından dolayı basınç altında kolay eriyebildiği ve kolay şekil alabilmesinden dolayı

radyoizotop ve X-ray çalışmalarında koruyucu bir madde olarak kullanılmaktadır (Alloway, 1990). Kurşun; boyalarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Kaya, 2010).

Çevredeki en yaygın kurşun kaynakları kurşunlu boya ve kurşunlu benzindir (Levin ve ark. 2000). Kurşunlu boyaların evlerde kullanımı 1978'de Amerika'da yasaklanmıştır (Mielke, 1999). Kurşunun benzinde kullanımı, 1920'lerin sonlarında kurşun tetraetilin ($Pb(C_2H_5)_4$) benzine ilave edilmesi ile başlamıştır. Kurşunun motor silindirleri içindeki kalitesiz yakıttan dolayı oluşan piston vurmasını önleyici bileşik olarak kullanımı, ekosistemde kurşun miktarının artmasına sebep olmuştur (Lippmann, 1990). Amerika'da kurşunlu bileşiklerin benzinlerde kullanımı ise 1986'da yasaklanmıştır. Günümüzde kurşunsuz benzinin kullanımının yaygınlaşması ile ekosistemdeki kurşun emisyonunun önüne geçilmişse de kurşun katkılı maddeler kişisel motorlar ve yarış arabalarında halen kullanılmaktadır (Mielke, 1999; ATSDR, 2011).

Vural ve Güvendik tarafından 1982 yılında yapılan bir çalışmada Ankara havasında saptanan kurşun değerlerinin 1973 ve 1975 yıllarına göre anlamlı derecede yüksek olduğu bildirilmiştir (Vural ve Güvendik, 1983).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda da şehir merkezlerinde yaşamış olan insanların doku örneklerindeki kurşun düzeylerinin, kırsal bölgelerde yaşamış olan insanların doku örneklerindeki kurşun düzeylerinden yüksek olduğu görülmektedir (Dip ve ark., 2008; İritiş ve ark., 2007).

Bazı ülkelerden ithal edilen oyuncakların da önemli miktarda kurşun içerdiği bilinmektedir (American Academy of Pediatrics Committee on Environmental Health., 2005). Ayrıca intravenöz pompa ve bazı plastikten yapılan cerrahi malzemelerde de kurşun maruziyeti olmaktadır (Levin ve Goldberg, 2000). Kurşun stearat plastik sanayinde stabilizatör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kurşun içeren boyalar daha ucuz olduğu için plastik eşyaların boyanmasında sıklıkla kullanılmaktadır.

2.1.1.3. Kurşunun Kaynağı ve Vücuda Alınma Yolları

Kurşun, doğada yaygın olarak bulunan sağlığı tehdit eden toksik bir elementtir. İnsanlar kurşuna, havadan inhalasyon yolu ile (benzin, sigara vb); su, yiyecek ve içecekler, toz, toprak, boya maddeleri, yiyecek kutularının üzerindeki lehimler, ilaçlar ve kozmetik ürünler gibi kurşun kaynaklarından da sindirim yolu ile maruz kalmaktadır

(Ogola ve ark., 2002; Sönmez ve ark., 2007). Endüstriyel öğütme işlemleri sırasında oluşan tozlar ve kurşun içeren yakıt dumanları havadaki kurşunun önemli kaynaklarıdır. Çok küçük partiküler yapıya sahip olan kurşun bileşikleri burun ve solunum yollarındaki bariyerlere takılmadan alveoler ortama ulaşır (Yapıcı ve ark., 2002; Rooney ve ark., 1994). Kurşunun eser miktarları bile sindirim sisteminden absorbe edilerek kanla dokulara iletilir (Aydın, 1989).

İnorganik kurşun bileşiklerinin deriden emilmediği ileri sürülmesine rağmen boyalara katılan kurşun oksit ve kurşun karbonat bileşiklerinin, işçilere temas yoluyla geçtiği gösterilmiştir (WHO, 1992). Kurşun oksit, kurşun karbonat gibi kurşun bileşiklerini içeren boyaların, kuru ağırlıklarının %50'sinin kurşun olması nedeniyle boyalı oyuncaklar ve boyalı zeminler, çocuklar için, kurşun maruziyet kaynaklarıdır (Cummins ve Jackson, 2001; Mayan ve ark., 2001).

Vücuttaki kurşunun % 90'ı solunum yolu ile % 10'u ise gastrointestinal sistem (GİS) yolu ile vücuda alınmaktadır. Solunum yoluyla alınan kurşunun % 30-40'ı kan dolaşımına geçmektedir (Philip ve Gerson, 1994).

Erişkinler her gün yaklaşık 300 µg kurşuna maruz kalmakta ve bunun ancak %10-15'ini absorbe edebilmektedirler. Gelişme çağındaki çocuklarda ise sindirim yoluyla alınan kurşunun % 50 kadarı absorbe edilmektedir (Markowitz, 2000).

2.1.2. Kobalt

Atom numarası 27, atom ağırlığı; 58.9332 g/mol ve oda koşullarında (25°C 298 K) Metalik gri renkli bir d-blok elementidir. 1694-1768 yılları arasında George Brandt tarafından keşfedilmiştir. Kobaltın doğada bilinen mineralleri smaltin (CoAs_2), kobaltin (CoAsS), linnatin (Co_3S_4) dir.

2.1.2.1. Kobaltın Kullanım Alanları

- Alnico adı verilen alüminyum, nikel ve kobalt (II) alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı arttırdığı için birçok üretimde,
- Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde,
- Alaşımları türbinli uçak yapımında,
- Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak,

- Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta (elektrikle maden kaplama),
- Yüksek hızlı tekerleklerde,
- Tuzları, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile,
- Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak kullanılır.

Kobalt doğada yaygın bulunmakla birlikte yer kabuğunun yalnızca % 0,001'ini oluşturmaktadır. Yer ve gök taşı kökenli nikelli demirde, öbür elementlerle birleşmiş halde doğal sulara, toprakta, bitkilerde ve hayvanlarda az miktarda rastlanır.

2.2. Fotokatalizör

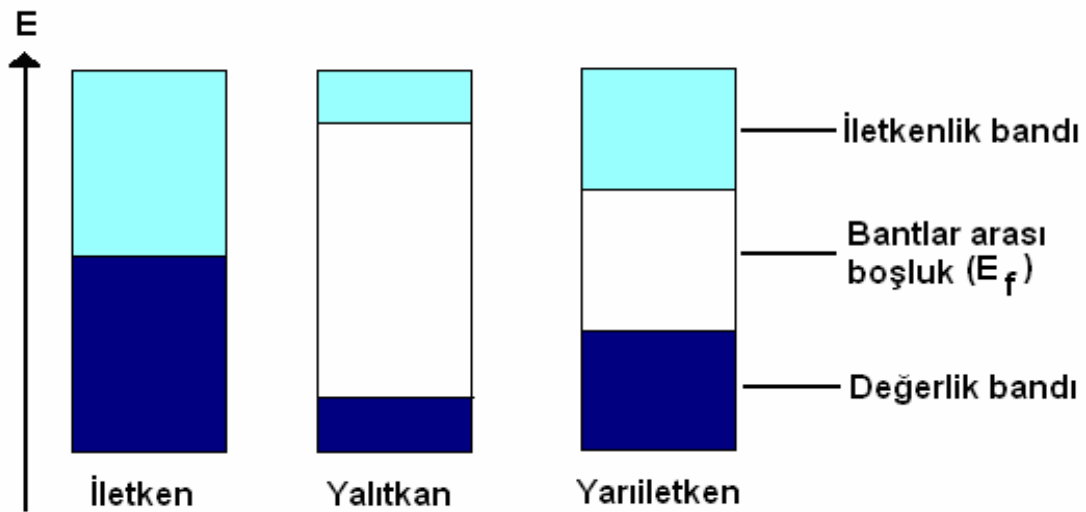
Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde fototepkimenin hızlanmasını sağlayan yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır.

Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur. Reaksiyonun olduğu ortam açısından fotokataliz, homojen ve heterojen fotokataliz sistemleri olarak sınıflandırılır. Homojen fotokatalizde reaksiyon tek fazda, heterojen fotokatalizde ise, reaksiyon hem fotokatalizörün yüzeyinde hem de ara yüzeyde gerçekleşir. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz

ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler (Sayılkan, 2011).

Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar. Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 2.1.’de görülmektedir (Sayılkan, 2011).



Şekil 2.1. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin enerji bant seviyeleri

2.3. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal iyonunun türü,

miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltildeki boya derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin hemen hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir (Sayılkan, 2011).

2.3.1. Yüzey Alanının ve Partikül Boyutunun Etkisi

Fotokatalitik olarak herhangi bir kirliliğin katalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlı olacaktır. Bu parametre üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen (Cazla ve ark., 2007; Carrera ve ark., 2007), fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanından ve tanecik boyutundan nasıl etkilendiği, henüz kesinlik kazanmamıştır. Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşırken, değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bundan dolayı, tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorblayabilecektir. Bunların sonucunda da yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece az olacaktır (Almgvist ve Biswas, 2002). Ancak, tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktivitenin her zaman artacağı anlamına gelmediği de bazı deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir (Wang ve ark., 1997; Zhang ve ark., 1998). Bunların yanı sıra, iletkenlik bant enerji seviyesindeki artış, yarı iletkenin yüzeyinde gerçekleşecek olan moleküler oksijenin indirgenme reaksiyonu için gerekli olan redoks potansiyelinin yükselmesine neden olacaktır. Böylece fotokatalizörün etkin aktivitesi için gerekli olan en temel reaksiyonlardan en azından birinin gerçekleşmesini sağlayan potansiyel güç sağlanmış olur (Cao ve ark., 1999; Choi ve ark., 1994; Wang ve ark., 2000). Bunun dışında, katalizörün tanecik boyutu oldukça büyürse, bu kez yük taşıyıcıların hacim birleşmesi olumsuz bir etkiye sebep olmakta ise de bu, tanecik boyutunun küçülmesi ile aşılacak bir sorun olabilmektedir (Yeung ve ark., 2003; Martin ve ark., 1994). Tanecik boyutundaki azalma aynı zamanda yüzeylerin ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen adsorbsiyonun artmasına neden olacağından, arayüz yük

taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır. Fotokatalitik çalışmalarda karşılaşılan bir başka sorun ise şudur: Tanecik boyutu belli bir değerin (örneğin 6 nm'nin) altına düştüğünde, yüzey çiftleşmesinin etkin olmaya başlama ihtimalinin olmasıdır. Bunun sonucunda, elektron ve boşlukların büyük bir kısmı yüzeye yakın bölgelerde oluşmakta ve yüzey çiftleşmesi, ara yüzeye yük taşıyıcıların transferinden daha hızlı olmaktadır. Bu nedenle nano-boyuta sahip fotokatalizörler için, uygun boyutta parçacıkların uygun sentez yöntemleri ile sentezi sağlanarak, yüzey rekombinasyon hızındaki artış ve hacim çiftleşmesi hızındaki azalış arasında bir denge sağlanmalıdır.

2.3.2. Metal İyonu İlave Edilmesi

Fotokatalitik aktivite gösteren yarı iletken, başka bir faz ile temas ettiği zaman, yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımı olmaktadır. Hareketli yük taşıyıcıları, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transfer olduğunda, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Sonuçta, bantlar yukarı yüzeye doğru (n-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) veya aşağı yüzeye doğru (p-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) yüzeye yaklaşabilmektedirler. Örneğin TiO_2 yüzeyinde doğal olarak, oksijen atomlarının uzaklaşması ile oluşan oksijen boşlukları nedeni ile beş koordinasyona sahip Ti^{3+} bölgeleri oluşur. Bu bölgeler güçlü elektron tuzakları görevi görerek, yarı iletkenin yüzey bölgelerinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Bu etkiyi dengeleyebilmek için yarı iletken içerisinde pozitif yüklü tabakalar oluşturularak, elektriksel potansiyelinde kaymanın, dolayısı ile bağlayıcı bağların yukarı kaymasının gerçekleşmesi sağlanmaktadır.

Yeterli miktarda ışın ile uyarılan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktivite göstermek üzere katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bunun sonucunda, e^-_{IB} (iletim bandı) ile h^+_{DB} (değerlik bandı)'nin bir araya gelerek çiftleşmesini engelleyerek, oldukça etkin bir katalitik aktivitenin gerçekleşmesine neden olurlar. Bu potansiyel değişimi, yüzeye ilave edilen metal iyonu (genellikle metal tuzları) aracılığıyla önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Choi ve ark., Stathatos ve ark., 2000). Metal iyonunun ilave edilmesi sonucunda uygun potansiyel değişimi oluşarak,

katalizör yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir bölge meydana getirilmiş olur (Sayılkan ve ark., 2007).

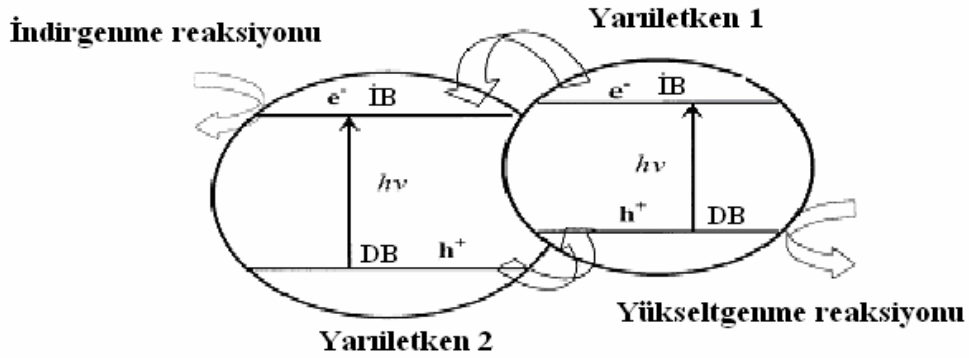
Yukarıda da bahsedildiği gibi metal veya iyon ilave edilmesinin avantajı, ışınlandırma sırasında e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesini azaltan, arayüz yük transferinin yani, elektron tutulma hızının artırılmasını sağlar. Diğer bir deyişle bu, yarı iletkenin kristal örgüsü içerisindeki kusurlu bölümlerin azaltılmasına yardımcı olan bir yöntemdir. Taneciklerin iç kısımlarıyla birleştiği zaman, ilave edilen metalin d-elektron konfigürasyonu ve TiO_2 'nin bant enerji boşluğu seviyesi fotokatalizde oldukça önemli rol oynar. Sonuç olarak, elektron tutulmasının giderek arttığı bu bölgeler, ilave edilen metal iyonunun da etkisi ile yarı iletkenin redoks potansiyelini yük taşıyıcıların örneğin, uyarılan elektronların iletkenlik bandında kalma sürelerini uzatarak, fotokatalitik aktivitenin artmasını sağlarlar. “Yüzey tuzakları” olarak adlandırılan bu bölgeler, şayet elektron derin bölgelerde tutuluyorsa, yük taşıyıcıların ömrünü uzatsa bile, daha düşük redoks potansiyeline sahip olacaklarından fotokatalitik aktivitenin önemli ölçüde azalmasına neden olacaktır (Sayılkan, 2011).

İlave edilen metalin derişimi de fotokatalitik aktivitede önemli rol oynamaktadır. Bazı çalışmalarda, yüksek derişimde metal iyonunun ilave edildiği durumlarda, yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerin azalması sebebiyle fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olabileceği öne sürülmüştür (Sayılkan ve ark., 2007).

Uygun derişimlerde metal veya iyon ilave edilmesinin en büyük avantajlarından bir tanesi, yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden, geniş bir aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) yaymasıdır. Örneğin, başlangıçta Sn^{4+} ve Cr^{3+} ilave edilerek sentezlenen TiO_2 yarı iletkenlerin görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesinin, saf TiO_2 'ninkine göre son derece yüksek olduğu belirlenmiştir (Venkatachalam ve ark., 2007; Kemp ve McIntyre, 2006). Aynı sonuçlar, niyobyum iyonu (Xie ve Yuan, 2004), tungsten oksit (Li ve ark., 2004) ve kobalt iyonunun (Iwasaki ve ark., 2004) ilave edilmesi ile de gözlenmiştir.

Fotokatalitik aktivitenin artırılması için, sentez aşamasında ortama genellikle geçiş metal tuzları ilave edilmektedir. Sentez koşullarına bağlı olarak genellikle karışık metal oksitlerden oluşan yarı iletkenler sentezlenmiş olmaktadır. Bu tür karışık oksit yarı iletkenler, başlangıçta geçiş metal oksitlerinin ilave edilmesi ile de doğrudan elde

edilebilmektedir. Sentezlenen bu yarı iletkenlerde, her bir metal oksitin sahip olduğu bant enerji aralığı seviyesi, diğerinden farklı olabileceğinden, katalitik aktivite de farklı şekillerde değişebilecektir. Bir metal oksitin bant enerji seviyesi büyük iken, diğerinin küçük veya tersi durum söz konusu olabilir. Burada amaç, farklı bant enerji seviyelerine sahip iki veya daha fazla yarı iletkenin birleştirilerek, yük taşıyıcıların birbirinden ayrı ve kararlı olarak kalmasını sağlayarak, e^-_{IB} ile h^+_{DB} ' nin yeniden birleşmesini engellemektedir. Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi yarı iletkenlerden birinin bant enerji aralığı büyük, diğerinin küçük olması durumunda enerji seviyesi düşük olan banttaki elektronlar, diğer yarı iletkenin değerlik bandına ve oradan da ışık etkisi ile hemen iletkenlik bandına geçer. Böylece her iki yarı iletkende pozitif boşluk oluşur. Düşük bant enerjili yarı iletkenin pozitif boşlukları kuvvetli bir yükseltgen olarak davranacaktır. Diğer yandan, bant enerji aralığı düşük olan yarı iletkenin, iletkenlik bant enerjisi, diğerinden daha yüksek olduğundan, uyarılmış elektronlar bu kez, diğer yarı iletkenin düşük enerji seviyesindeki iletkenlik bandına geçer ve bu bölge indirgenme reaksiyonunda görev alır. Bunun sonucunda, e^-_{IB} ile h^+_{DB} ' nin yeniden birleşmesi engellenmiş olacağından, fotokatalitik aktivitede önemli bir artış sağlanmış olacaktır (Sayılkan, 2011).



Şekil 2.2. İki yarı iletkenli bir sistemde yük transferi

2.3.3. Işık Şiddetinin-Yoğunluğunun Etkisi

Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmak zorundadırlar. Fotokataliz

tepkimesinde kullanılacak yarı iletkenin türüne göre, kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak fotokataliz tepkimesinde bazı değişiklikler meydana gelebilmektedir. Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile ışınlandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır (Xiao ve ark., 2007). Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer çok yüksek ışın şiddeti kullanılacak olursa, bazen elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabilir ki, bu durumda hız arzu edilen oranda artmamış olmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanıldığında, belli bir süre sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonunda ise sabit kaldığı belirlenmiştir (Almquist ve Biswas, 2002; Saquib ve Muneer, 2003). Bunun nedeni, belirli bir süre sonunda ışın yoğunluğunda çok fazla değişimin olmamasıdır (Sayılkan, 2011).

2.3.4. Başlangıç Kirlilik Derişiminin Etkisi

Fotokatalitik amaçla kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirliliğin miktarına da son derece bağlıdır. Genellikle belli bir seviyeye kadar, kirlilik (örneğin boya) derişimindeki artışın, kirliliğin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir (Kabra ve ark., 2004; Saquib ve Muneer, 2003). Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, dolayısıyla kirliliğin parçalanma hızı, yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile son derece ilişkilidir. Kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir değere kadar arttığı zaman, yükseltgeyici türler ile kirlilik oluşturan moleküller arasında gerçekleşen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız türlerin oluşumu kolayca gerçekleşmektedir. Ancak, kirliliği oluşturan molekül derişimi belli bir değer üzerinde olduğu zaman, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma ortaya çıkmaktadır. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olarak, kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşmasını engellemektedir. Diğer bir olası sebep ise,

ortamdaki kirlilik moleküllerinin derişiminin artması sonucu, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan ultraviyole ışınlarının önemli bir kısmı, TiO₂ moleküllerine göre, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha çok absorplanarak, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan ·OH ve O₂·- radikallerinin oluşumunun engellenmesi nedeniyle, fotokatalitik parçalanma tepkimesinin hızının yavaşlamasına neden olmaktadır (Sakthivel ve ark., 2003; Jun ve ark., 2006).

2.3.5. Su Moleküllerinin Etkisi

Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesine su moleküllerinin önemli bir etkisi vardır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesinin hemen ardından, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır. Hemen ardından yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin tam bir mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkimesi gerçekleşir. Yarı iletkenin yüzeyine adsorplanarak bağlanacak olan su moleküllerinin olmadığı bir reaksiyon ortamında, yükseltgen olarak davranıp kirlilik moleküllerinin parçalanarak zararsız ürünlere dönüşümünde önemli rol oynayan hidroksil ve/veya peroksit radikallerinin oluşumu söz konusu olmayacaktır. Bunun etkisiyle de, fotokataliz tepkimesi önemli ölçüde yavaşlayacaktır. Fotokataliz tepkimelerinde, yarı iletkenin gerek tanecik olarak, gerekse ince bir film şeklinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeylerinin hidrofilik özellik kazanması önemli bir rol oynamaktadır.

2.3.6. Fotokatalizör Miktarının Etkisi

Fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Ancak, gerekli olan katalizörün optimum miktarının ne olacağı aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkilidir (Kabra ve ark., 2004; Neppolian ve ark., 2002).

Katalizör miktarının etkisini, fotokataliz tepkimesinin gerçekleştirildiği ortamlar göz önüne alınarak iki farklı şekilde değerlendirmek gerekir. Eğer fotokatalitik parçalama

tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değiştikçe fotokatalitik aktivitesi de değişmektedir. Ancak maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb) ve parçalanacak moleküllerin yapısına son derece bağlıdır. Bu tür ortamlarda genellikle, katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da doğrusal olarak artmaktadır. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarı, belirli bir değerin üzerinde olduğunda yavaşlamaktadır. Bu azalmanın değişik nedenleri olabilir. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde duran tanecikler de mevcut olacaktır. Uyarılmış ve temel halde duran tanecikler henüz fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbirleri ile çarpışarak, fotokatalitik aktivite gösterecek taneciklerin deaktive olmasına, neden olabilecektir.

Bunun dışında, taneciklerin çökmesi de olumsuz etki eden faktörlerdendir. Bu durumda yarı iletken, boya ve ışın absorpsiyonu için uygun olmayan yüzeylere sahip olacaktır. Eğer fotokatalitik tepkime, yarı iletken içeren ince bir film şeklinde kaplanmış yüzeyde gerçekleştiriliyorsa, kaplamanın bileşimi fotokataliz tepkimesini değiştirmekte önemli rol oynamaktadır. İnce film fotokatalizörlerde, kaplamadaki yarı iletkenin katı oranı arttıkça fotokatalitik bozunma hızı da artış göstermektedir. Bunun nedeni olarak, kaplama yüzeyine düşürülen ışın etkisi ile aktif hale geçecek yüzey alanının artması sonucu, yüzeyin hidrofilik özellik kazanmış olması ileri sürülebilir. Çünkü bu durumda, hidrofilik özellik sayesinde, çözelti ortamında yükseltgen olarak davranan radikal türlerin de miktarının artması ile katalitik aktivite de artmış olacaktır. Yukarıda daha önce bahsedildiği gibi, yarı iletken içerisine ilave edilen geçiş metal iyonlarının da etkisini unutmamak gerekir.

2.4. İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri

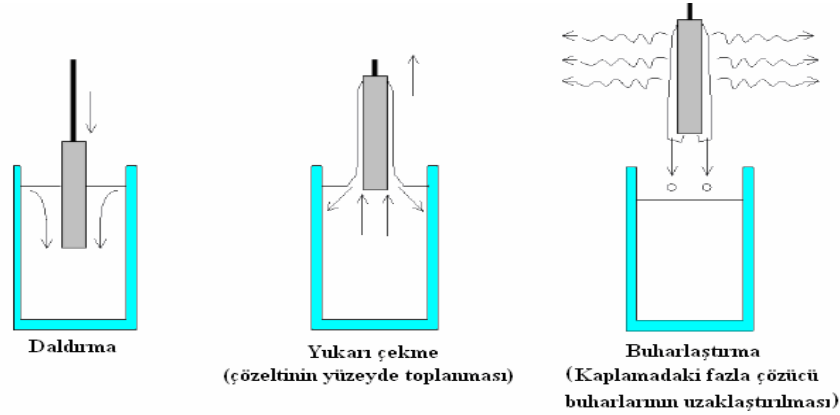
İstenilen özellikte ve kullanım özelliklerine uygun olarak kullanılacak bir çok kaplama tekniği vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Tekniği

- Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği
- Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği
- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği

2.4.1. Daldırma İle Kaplama (Dip-Coating) Tekniği

Daldırma tekniği ile kaplama, kaplama malzemesinin (solün) bulunduğu bir kap içerisine, kaplanacak olan malzemenin sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızda daldırılıp tekrar uygun bir hızda yukarı doğru çekilmesi esasına dayanır. Uygulanan daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak Şekil 2.3.'te görölmektedir.



Şekil 2.3. Daldırma ile kaplama tekniği

Herhangi bir yüzeyin bu teknikle kaplanmasında, arzu edilen kalınlıkta kaplamaların elde edilmesi, daldırma ve çekme hızlarının yanısıra, kaplama çözeltisinin yoğunluğu ve viskozitesi ile de ilişkilidir. Genellikle hızlı yapılan daldırma-çekme işlemleri sonucunda kalın kaplamalar, yavaş yapılan daldırma-çekme sonucunda ise ince kaplamalar oluşmaktadır. Bunun dışında kaplama çözeltisi ne kadar viskoz ise kaplama kalınlığı da o oranda artmaktadır. Kaplanmış yüzeyler oda sıcaklığında bir süre bekletilerek fazla olan çözünmüş moleküllerinin buharlaşması sağlanır. Daha sonra

kontrollü ısıtma işlemleri ile kaplama uygun sertliğe getirilir. Ardından uygulanan ışınlama işlemleri ile yüzeye aktiflik kazandırılır. Yüzeyi kaplanacak olan malzemenin, kaplama çözeltisine daldırılıp tekrar çekilmesinde kullanılan kaplama kabinlerinin titreşimsiz olması, kaliteli bir kaplamanın yapılabilmesi için çok önemlidir.

2.4.2. Döndürerek Kaplama (Spin-Coating) Tekniği

Döndürme ile kaplama tekniği, uzun zamanlardan beri ince film oluşturmada kullanılmaktadır. Döndürme ile kaplama, Şekil 2.4.'te görüldüğü gibi, kaplama çözeltisinin, küçük bir gölet oluşturacak şekilde, kaplanacak olan malzemenin ortasına damlatılması ve daha sonra substratın yüksek hızla döndürülmesi temeline dayanır. Merkezci hızlandırma, kaplama çözeltisinin tamamının substrat üzerinde yayılmasını ve yüzeyde ince bir film oluşmasını sağlar. Film kalınlığı ve diğer özellikler kaplama çözeltisinin özelliğine (viskozite, katı oranı, yüzey gerilimi v.b) bağlıdır ve kaplama işlemindeki parametreler kaplama çözeltisinin özelliğine göre seçilir. Son döndürme hızı, hızlandırma, döndürme süresi ve buhar çıkışının bitmesi (uçucu malzemeler için) gibi faktörler filmin özelliklerini ve kalitesini belirler. Döndürme ile kaplamada en önemli faktörlerden birisi tekrarlanabilirliktir. Parametrelerdeki küçük bir değişiklik kaplamada çok fazla değişikliğe neden olabilir (Sayılkan, 2011).



Şekil 2.4. Döndürme ile kaplama tekniği

Döndürme ile kaplamanın işlem sırası temel olarak, substrat yüzeyinde kaplama çözeltisinin dağıtılması, sıvının ince bir şekilde yayılması için yüksek hızla döndürme ve film üzerinden çözeltinin fazlasının uzaklaştırılması için kurutma

basamaklarını içerir. Döndürme hızı 10 saniye ile birkaç dakika arasında olabilir. Dönme hızı ve süresi kaplamanın kalınlığını belirlemede önemlidir. Genel olarak yüksek döndürme hızı ve daha uzun döndürme süresi, oldukça ince bir kaplamanın elde edilmesini sağlamaktadır.

2.4.3. Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği

Bu teknikte kaplama çözeltisinin kaplanacak yüzeye, spreyn tabancalarıyla püskürtülmesiyle kaplama yapılır. Özellikle, daldırma ve döndürme gibi kaplama teknikleri ile kaplanamayacak kadar düzgün olmayan yüzeylerin kaplanmasında bu yöntemle kaplama tercih edilmektedir. Kaplama kalınlığının yüzeyin her tarafında aynı olmaması ve kaplanan yüzeylerde pürüzlülüğe neden olmasından dolayı her yüzeye (amaca bağlı olarak) uygulanamamaktadır.

2.4.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği

CVD, yüksek saflıkta ve yüksek performansta katı malzemeler üretmek için, çok yüksek sıcaklıkta (~1000 °C) gerçekleşen kimyasal bir yöntemdir. Basit bir şekilde, CVD tekniğinde işlem basamakları aşağıdaki gibidir;

1. Önceden belirlenen reaktif gaz karışımları ve seyreltici inert gazlar sabit bir akış hızıyla reaksiyon ortamına verilir,
2. Gazlar substrat üzerine taşınarak adsorplanır,
3. Reaktantlar, film oluşturmak için substrat ile kimyasal reaksiyona girerler,
4. Reaksiyonda yan ürün olarak oluşan gazlar desorbe olur ve reaksiyon ünitesinden vakum yardımıyla uzaklaştırılır.

CVD tekniğinde reaktant gazlar sadece substrat materyal ile değil, aynı zamanda reaktör atmosferindeki gazlarla da reaksiyona girerler. Substrat yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon heterojen, gaz fazında gerçekleşen reaksiyon ise homojendir. Homojen reaksiyon sırasında filmde bozukluklar olabildiğinden, heterojen reaksiyon daha fazla tercih edilmektedir.

2.4.5. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği

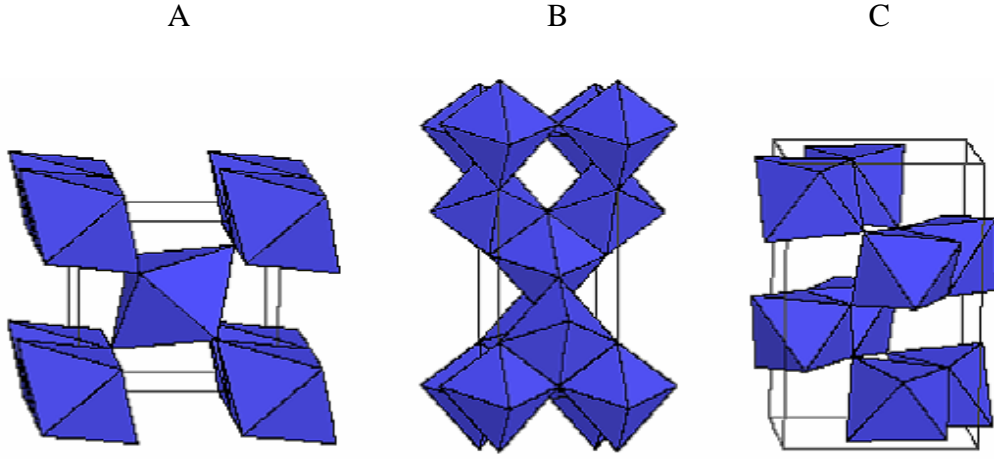
PVD, temel olarak, buharlaştırılarak uygulanan kaplama yöntemidir ve mekanizmasının temelinde atom vardır. Atom katı fazdan gaz fazına transfer olur ve daha sonra tekrar katı faza döner. Dereceli olarak kaplanacak yüzey üzerinde film oluşturulur. Etkili bir birikmenin olması için, biriktirilecek materyalin, gaz fazında biriktirilecek yardımcı materyal ile etkileşmesi gerekmektedir. PVD tekniğinde üç temel yöntem uygulanmaktadır. Bunlar, iyon kaplama, buharlaştırma ve saçılmadır. Her bir PVD teknolojisi, farklı amaçlarda kullanılacak malzemelerin depolanmasında kullanılmaktadır. Bunlar üç temel basamak içerirler:

1. Kaplama malzemesinden buhar fazı oluşturulur,
2. Buhar kaynaktan substrat üzerine transfer edilir,
3. Substrat üzerinde biriktirme ve film oluřturma gerçekteřtirilir.

Kaplamada istenilen özelliklere göre, bu basamaklar birbirinden bağımsız olabildiği gibi birbiriyle çok fazla ilişkili de olabilir.

2.5. TiO₂' nin Yapısı

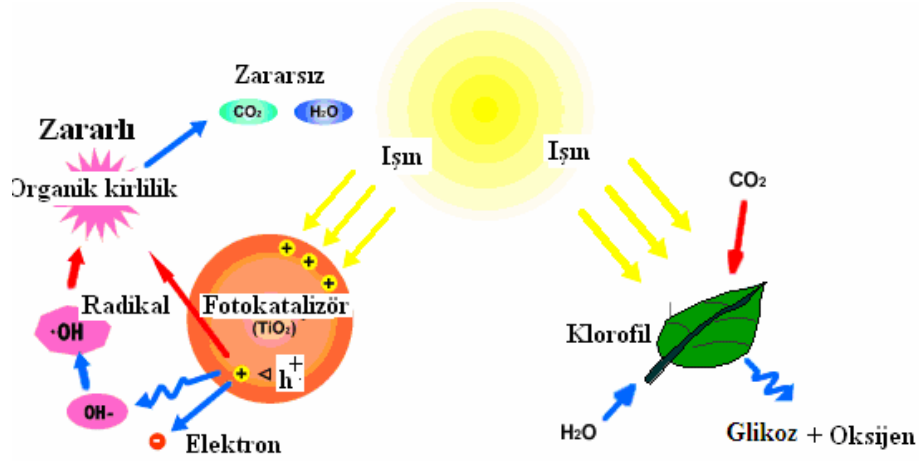
TiO₂ kristalleri doğada amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Brookit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf kristal formundaki TiO₂ neredeyse hiç XRD piki vermez (Ye ve ark., 2007), bununla birlikte etkin bir fotokatalizör değildir. Fotokatalizör olarak genellikle rutil ve anataz fazları kullanılır, ancak en fazla fotokatalitik etkiyi anataz formundaki TiO₂ gösterir (Augustynski, 1993).



Şekil 2.5. TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formları: a) brookit, b) anataz ve c) rutil

2.6. TiO₂' nin Fotokatalitik Mekanizması

Fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen mekanizma, fotosentez mekanizmasına benzetilebilir. Bitkilerdeki klorofil de bir çeşit fotokatalizör görevi görmektedir. Çünkü klorofil, üzerine düşen güneş ışınlarını absorplayarak, su ve karbon dioksiti oksijen ve glikoza dönüştürürken, fotokatalizör absorpladığı güneş ışınları etkisi ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksit, peroksit ve hidroksil radikalleri) oluşturarak, zararlı organik moleküllerin parçalanarak, su ve karbon dioksit gibi zararsız türlerin oluşmasını sağlar. Bu şekilde birbirine benzetilen fotokataliz ve fotosentez olayları basitçe Şekil 2.6.'da gösterilmektedir (Sayılkan, 2011).



Şekil 2.6. Fotokaliz ve fotosentez arasındaki ilişki

2.7. Silika jel

Silika jel, 1861 yılında Sir Thomas Graham tarafından keşfedilmiştir. Graham, sodyum silikatın sudaki çözeltisi ile hidroklorik asidi karıştırarak elde ettiği silika solünü diyaliz ederek silika jeli hazırlamıştır (Scott, 1993). Yüksek kapasiteli sentetik absorbanlardır. Kuru ortam istenilen her noktada kullanılan ve rutubeti yüksek verimlilikle bünyesinde tutan malzemelerdir.

Silika jel;

- Renk değiştiren (indikatörlü) silika jeller özellikle trafolarında, yağ tanklarında ve kimyasal tankların nefesliklerinde,
- Endüstriyel hava kurutma sistemlerinde,
- İstenmeyen gazların uzaklaştırılmasında,
- Rutubet istenmeyen her tür ortamda,
- İlaçlarda,
- Gıda ürünlerinin korunmasında,
- Elektronik malzemelerin korunmasında,

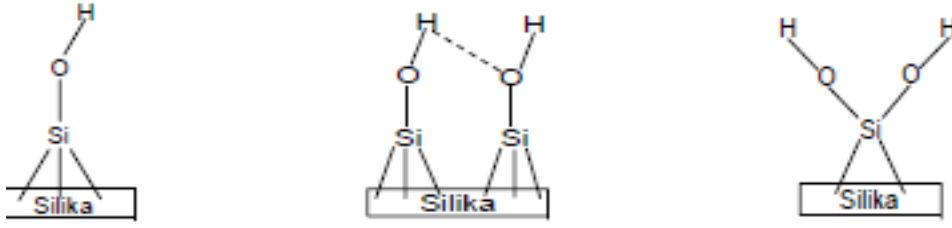
- Hassas birçok malzemenin kuru ve güvenli saklanması,
- Tank depolama sahalarında,
- Kapalı devrelerde gaz kurutmada (kuvvet santralleri, vb.),
- Laboratuvarlarda (desikatörler, U boruları, kurutma kolonları) kullanılır.

Organofonksiyonel grupların silikaya bağlanmasının sistematik kullanımı son yıllarda artmıştır, çünkü bu destek diğer organik/inorganik desteklere göre aşağıda sıralanan avantajları sağlar:

- Silika jel yüzeyine bağlanma daha kolaydır.
- Yüzey çalışmaları için en popüler substratlardan biri silika jeldir. Silika jelin ticari olarak ilk kullanılan olması ve sonuçların analiz ve yorumunun kolay olmasını sağlayan sabit bileşimli oldukça spesifik yüzey alanına sahip olması popülaritesini artırmıştır (Buszewski, 1998).
- Silika jel kütle değişim karakteristiklerine ve şişme özelliğine sahiptir.
- Silika jel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal kararlılığa sahiptir.

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır.

Amorf silika jel (SiO_2), silisyum ve oksijen atomlarının üç boyutlu ağ yapısında düzenlenmesinden oluşmuştur (Berthod, 1991). Silika jel yüzeyinde hidroksil (sianol Si-OH) grupları içerir, çok sayıda gözenekleri vardır ve çok geniş bir yüzey alanına sahiptir. Yüzeydeki hidroksil (sianol) grupları silikanın polar karakterizasyonunu ve asit baz özelliğini belirler. Silika jel yüzeyinde üç farklı sianol grubu bulunabilir. Şekil 2.7.' de bu sianollerin şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Yüzey sianollerinin tipleri

2.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk kez 1973 yılında Scheele ile 1977 yılında Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Sausture yapmıştır (Yörükoğulları, 1997). Adsorpsiyon; bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, diğer bir fazın üzerinde yoğunlaşması, birikmesi ve derişimini artırması olarak tanımlanabilir. Adsorplanan türün yüzey konsantrasyonunun artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması durumunda ise negatif adsorpsiyon olur. Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye adsorplayan, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan denir. Fiziksel, kimyasal, iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tür adsorpsiyon vardır.

2.8.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van Der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genelde geri dönüşümlüdür (tersinir).

2.8.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur.

Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

2.8.3. İyonik adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, bazen birlikte veya ard arda oluşurlar.

2.8.4. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynamaktadır. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakteriosid ve bunun gibi pestisidlerin biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana gelebilir ve arıtılmadan tesisten çıkar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak kullanılması,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin(fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- Klor gidermede (deklorizasyon),
- Atık sulardaki ağır metallerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

2.8.5. Adsorpsiyon Prosesinde Kullanılan Adsorbanın Özellikleri

- Zehirsiz olmalıdır,
- Çevre için zararsız olmalıdır,
- Ucuz ve kolay elde edilebilmelidir,
- İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalıdır,
- Suda çözünmemelidir,
- Kolay geri kazanılabilmelidir,
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalıdır.

2.8.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler

Ortam pH' ı: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Humphrey ve Milis, 1973).

Adsorplanan Madde Türü: Adsorbentin hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğu durumlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorblama kapasitesi arasında ters orantı vardır. Metal iyonlarının hücre duvarı yüzeyine bağlanmasında, duvar yüzeyinde mevcut bulunan bazı polisakkaritler, proteinler ve lipidler ile bunların içinde mevcut bulunan karboksil, hidroksil, fosfat ve amino gruplarının etkin oldukları bilinmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Silika jel 60 (0,063–0,2 mm) (Merck)
- Titanium (IV) Bütoksit % 97 (C₁₆H₃₆O₄Ti) (Sigma-Aldrich)
- Pb(NO₃)₂ .6H₂O (Merck)
- Co(NO₃)₂.6H₂O (Merck)
- Çözücüler: Saf su, Siklohegzan (Merck)

3.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Sentezlenen fotokatalistlerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum 100 cihazı ile alındı.

X-ışını Kırınım Cihazı (XRD): Fotokatalistin karakteri Bruker D8 Axs Advance cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

pH metre: pH ölçümleri Metler Toledo Ion S220 marka pH metre cihazı ile yapılmıştır.

Analitik Terazisi: Analitik terazi 0,001 hassasiyette sahip Metler Toledo ME 203 marka hassas terazidir.

Manyetik Karıştırıcı: Deneyleerde kullanılan manyetik karıştırıcı Blue Fascination marka cihazdır.

Saf Su Cihazı: Ultra Saf Su Cihazı (Millipore) kullanıldı.

Atomik Adsorbsiyon Spektrofotometresi (AAS): AAS ölçümleri Unicam 929 AA spektrofotometresi ile hava-asetilen alevinde yapıldı.

Fotokatalitik Reaktör: Fotokatalitik deneyleerde Kerman UV 8/18 reaktör ile yapılmıştır. (Şekil 3.1.)



Şekil 3.1. Kerman UV 8/18 Dikey silindirik kesikli reaktör

3.2. Metod

3.2.1. Fotokatalizörün Hazırlanması

Silika jel kurutuldu ve $Ti(OC_4H_9)_4$ 'ün siklohegzan çözeltisiyle emdirme metodu ile 21 saat bekletilerek hazırlandı. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de siklohegzan çözeltisi buharlaştırıldıktan sonra $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 6 saat kurutuldu ve $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 1, 2, 3, 4, 5 saat, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 3 saat, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 3 saat ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 3 saat kalsine edildi. Destek maddesi olarak kullanılan silika jelin özellikleri Çizelge 3.1.' de gösterilmiştir.

Yüzey Alanı (m ² /g)	480–540
Çapı (mm)	0,063–0,2
Gözenekli Hacmi (cm ³ /g)	0,74–0,84
Parçacık boyutu (µm)	70–180

Çizelge 3.1. Destek maddesi olarak kullanılan silika jelin özellikleri

3.2.2. Fotokatalitik Deneyler

Bütün deneyler dikey dairesel silindirik reaktör kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan UV lambaların (18 lamba) dalga boyu 365 nm'dir. Farklı kalsinasyon zamanında ve sıcaklığında 500 mg, 700 mg, 1000 mg katalist numuneler alınarak 25, 50, 75, 100 ppm 300 ml Co(NO₃)₂ ve Pb(NO₃)₂ çözeltilerinde ayrı ayrı çözüldü. Çözeltiler fotokatalitik reaktör içine yerleştirildi. Başlangıç, 1 saat, 2 saat ve 3 saat zaman aralıklarında pH ve sıcaklık ölçümleri alındı. Numunelerden 1 ml alınıp 10 ml ye seyreltilerek Co ve Pb iyonları konsantrasyonları AAS'de ölçüldü. Katalizörün fotokatalitik etkinliği metal iyonlarının giderimi ölçülerek değerlendirildi. Giderim yüzdesi, aşağıdaki denklem uygulanarak hesaplanmıştır. (Eşitlik 3.1.)

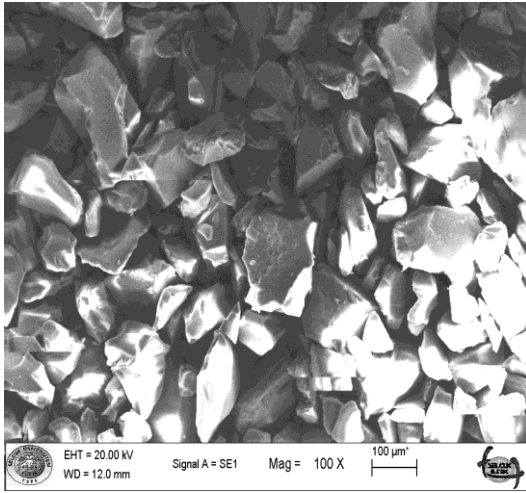
$$R(\%) = \left[\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \right] \times 100 \quad (3.1.)$$

R; giderme verimini, C₀; metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu, C_t; herhangi bir t zamanındaki konsantrasyonu göstermektedir.

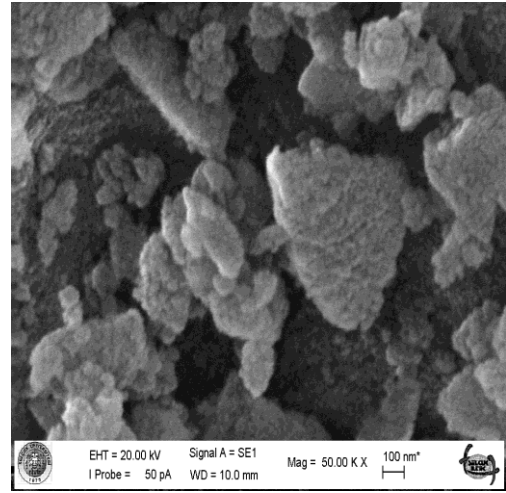
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. TiO₂/SiO₂ Fotokatalizörün Hazırlanması ve Karakterizasyonu

TiO₂/SiO₂ fotokatalizörünün hazırlanmasında yüzey alanının ve fotokatalitik özelliklerinin artması için birtakım faktörler çok önemlidir. Yapılan deneylerde; TiO₂/SiO₂ fotokatalizörün fotokataliz etkinliğinin belirlenmesi ve artırılması için gerekli şartları belirlemek amacıyla; reaksiyon süresi dahil olmak üzere kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin etkinliği incelenmiştir. 21 saatte sentezlenen TiO₂/SiO₂ fotokatalizörünün SEM mikrografları Şekil 4.1.(a) ve Şekil 4.1.(b)' de gösterilmektedir.



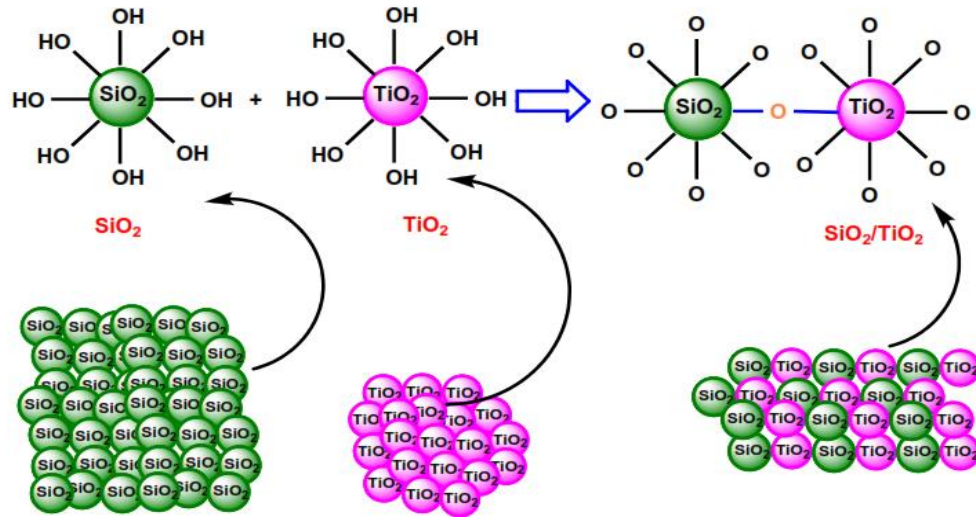
(a)



(b)

Şekil 4.1.(a) Silika jelin SEM Görüntüsü, **(b)** 21 saatte hazırlanan TiO₂/SiO₂ Fotokatalizörün SEM Görüntüsü

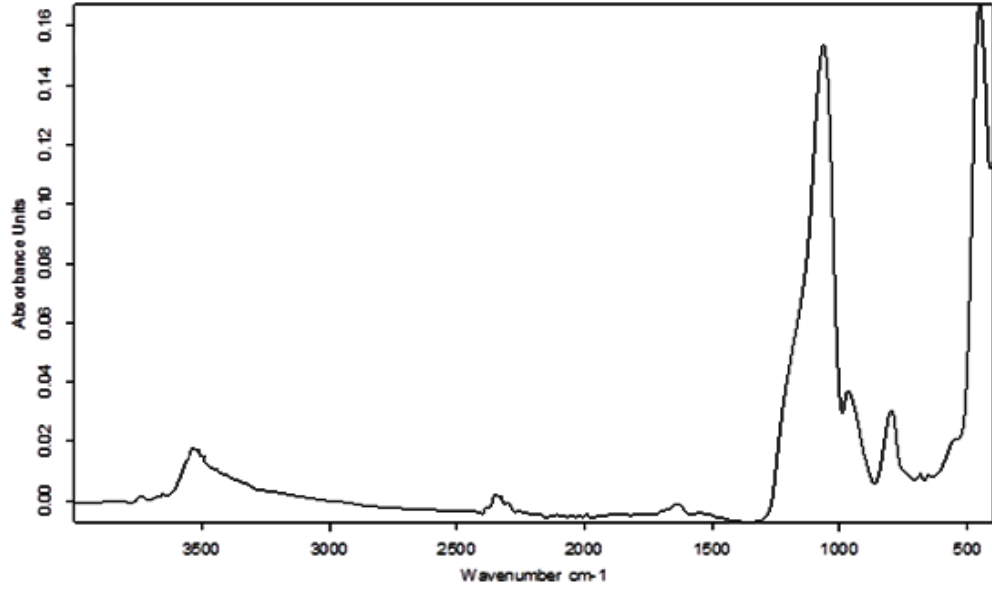
Titanyum dioksit ile silisyum dioksit arasında kimyasal bağların olması hazırlanan katalizin kararlılığını sağlar. Şekil 4.2.'de TiO₂/SiO₂ fotokatalizörün yapı modeli gösterilmiştir.



Şekil 4.2. TiO₂/SiO₂ fotokatalizörün yapı modeli.

4.1.1. FT- IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen TiO₂/SiO₂ fotokatalistinin FTIR spektrumu Şekil 4.3.'te gösterilmiştir. Yaklaşık 1074 cm⁻¹ ve 1238 cm⁻¹ dalga boyu dolaylarındaki pik Ti-O-Si titreşimine; 930-970 cm⁻¹ deki pik Ti-O-Ti titreşimine; 1340-1360 cm⁻¹ pik ise Si-O-Si gerilme titreşimine karşılık gelir. 970 cm⁻¹ dalga boyunda silika jel görülmektedir. 1384 cm⁻¹'deki pik TiO₂-SiO₂ fotokatalisti için gözlenen piktir. Aynı zamanda bu pik Ti-O-Ti gerilimine karşılık gelir. 1100,91 cm⁻¹'de, Si-O-Si gerilme titreşimi için gözlenen bandda aynı zamanda silika jel de gözlemlendi. 1635 ve 3441 cm⁻¹'de gözlemlenen pikler sırası ile su ve OH bağlarının gerilimini göstermektedir.



Şekil 4.3. Sentezlenen TiO₂/SiO₂ karışımının FTIR spektrumu.

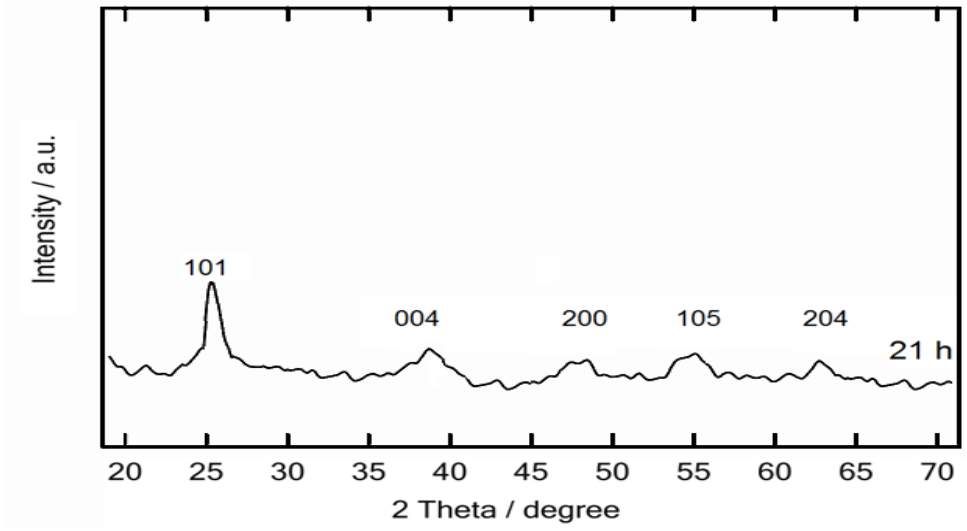
4.1.2. XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi

XRD ölçümü temel kristal yapının belirlenmesi ve kristal tane büyüklüğünün Scherrer denkleminde göre hesaplanması için yapılmıştır. Scherrer denklemi Eşitlik 4.1.'de gösterilmiştir.

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \text{ (Scherrer denklemi)} \quad (4.1)$$

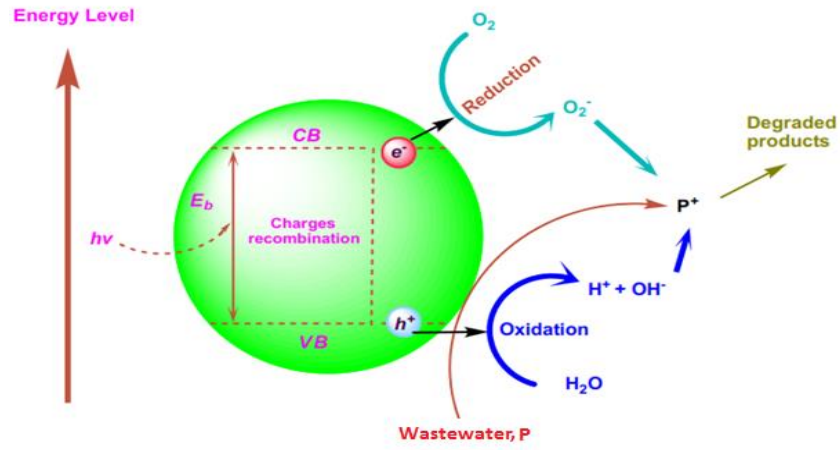
Burada k; kristal biçimine bağlı bir sabit, λ ; X ışını dalga boyu, θ ; Bragg açısı ve β ; FWHM (full width at half max) pikin yarısındaki maksimum genişliktir.

Sentezlenen TiO₂/SiO₂ fotokatalizörün XRD modeli Şekil 4.4.'te gösterilmektedir. Fazın kimliği ürünün saf olduğunu göstermektedir. Anataz fazına ait pik haricinde başka pik gözlenmemektedir. Piklerin yoğunluğu ve şekli iyi bir kristal olduğunun göstergesidir. Genişleyen XRD piki esasen sentezlenen fotokatalizörün küçük çaplı boyutuna katkıda bulunur. Scherrer denkleminde 21 saatte sentezlenen fotokatalizörün kristal boyutu 10.85 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. 21 saatte hazırlanan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ fotokatalizörün X-Ray Difraksiyon modeli.

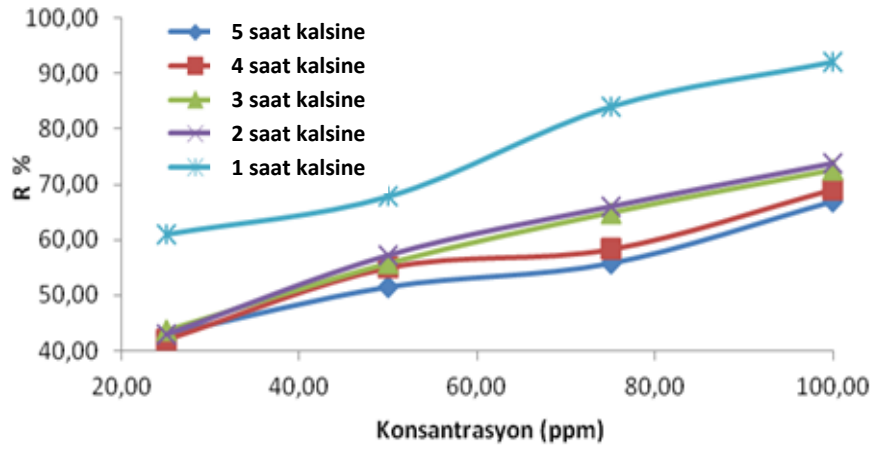
Genel olarak bir fotokataliz işleminin reaksiyon mekanizması Şekil 4.5.'te gösterilmiştir.



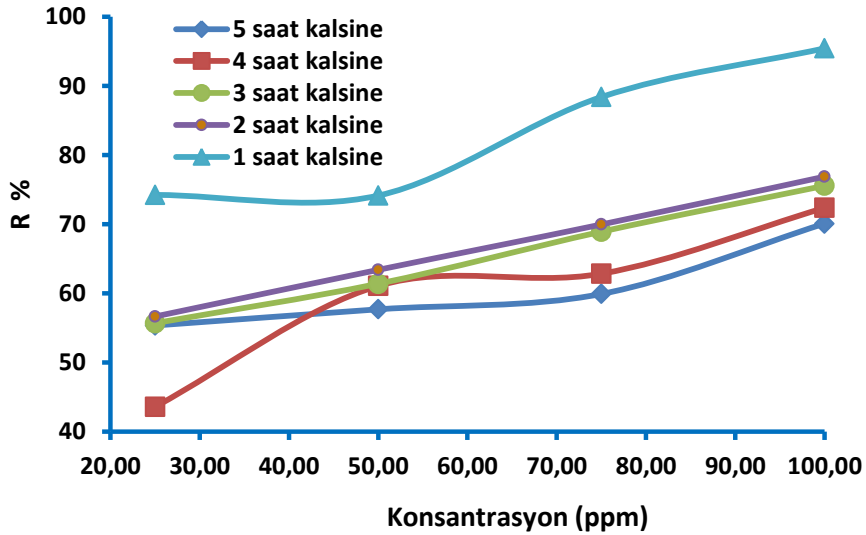
Şekil 4.5. Fotokatalitik reaksiyon mekanizması

4.2. Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi

Çözelti konsantrasyonunun Co(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimi üzerine oldukça önemli olduğu gözlenmiştir. Giderme verimini gösteren grafikler 500 mg, 700 mg ve 1000 mg katalistler için ayrı ayrı düzenlenmiştir. Şekil 4.6.(a) ve Şekil 4.6.(b)'de 400 °C'de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 500 mg katalistin sırasıyla kobalt ve kurşun giderim verimi gösterilmiştir.

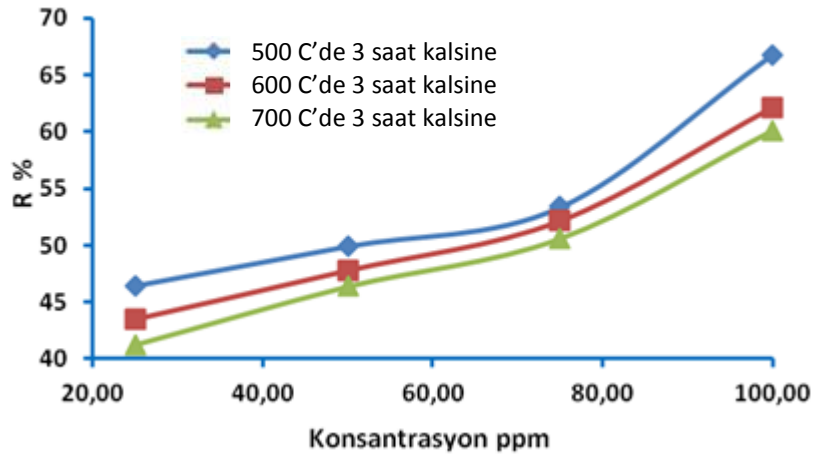


Şekil 4.6.(a) 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı %R grafiği

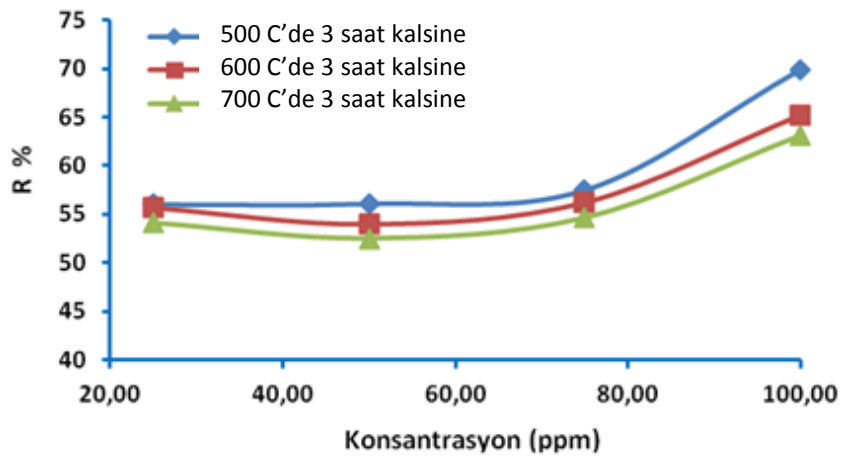


Şekil 4.6.(b) 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

500 °C, 600 °C, 700 °C'de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün konsantrasyon artışına karşı % R (giderim oranı) grafiği ise kobalt iyonu için Şekil 4.7.(a)'da, kurşun için Şekil 4.7.(b)'de gösterilmiştir. Konsantrasyon artışı ile giderme veriminin arttığı tespit edilmiştir. En iyi Co(II) giderimi 400 °C'de 1 saat kalsine edilmiş fotokatalizör ilavesinde ve 100 ppm konsantrasyonundaki Co(NO₃)₂ çözeltisinde elde edilmiş ve yine en iyi Pb(II) giderimi 400 °C'de 1 saat kalsine edilmiş fotokatalizör ilavesinde ve 100 ppm konsantrasyonundaki Pb(NO₃)₂ çözeltisinde elde edilmiştir. Kurşun iyonlarının giderim oranının kobalt iyonlarının giderim oranından daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

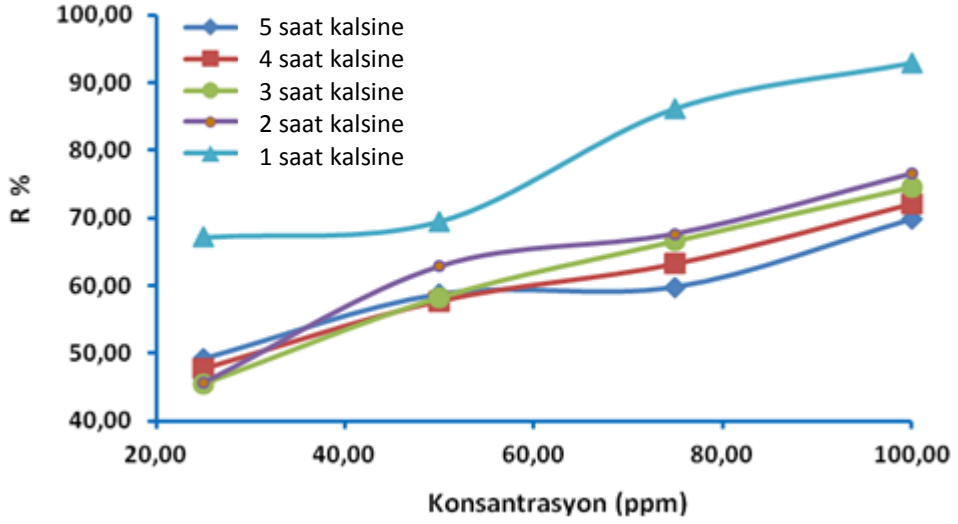


Şekil 4.7.(a) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

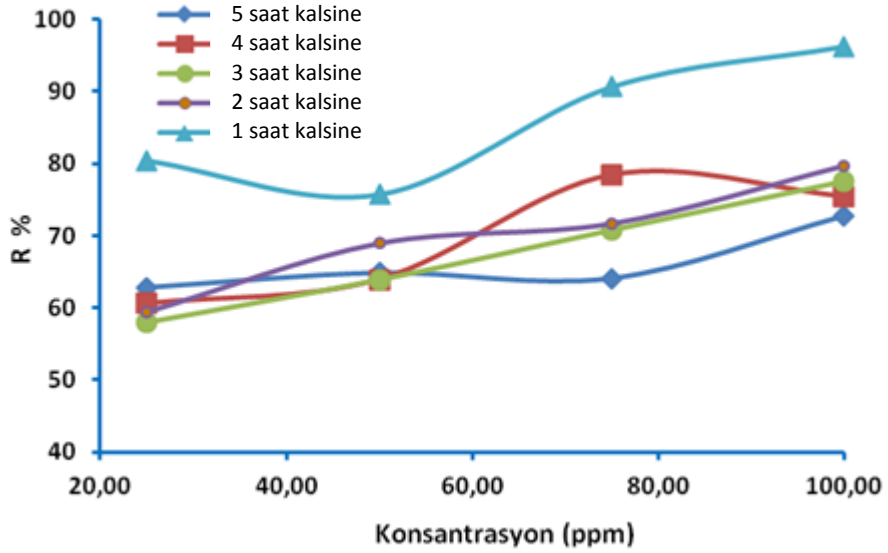


Şekil 4.7.(b) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

Şekil 4.8.(a) ve Şekil 4.8.(b)'de 400 °C'de sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün Co(II) ve Pb(II) konsantrasyonlarının artışına karşı % R (giderim oranı) grafiği gösterilmiştir.

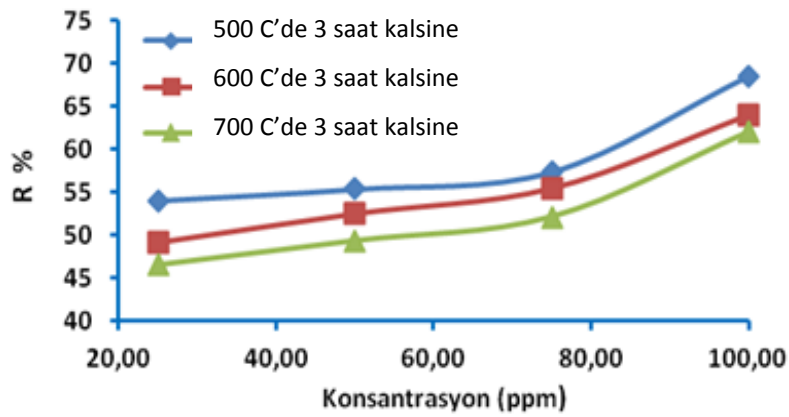


Şekil 4.8.(a) 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

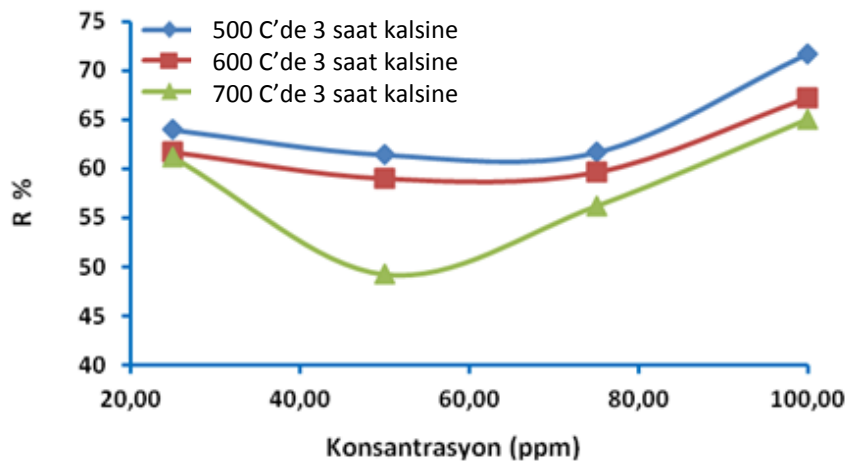


Şekil 4.8.(b) 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

Sırasıyla; 500 °C, 600 °C ve 700 °C'de 3 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün konsantrasyon artışına karşı % R (giderim oranı) grafiği Co(II) için Şekil 4.9.(a)'da, Pb (II) için Şekil 4.9.(b)'de gösterilmiştir. Konsantrasyon artışı ile giderme veriminin arttığı tespit edilmiştir. En iyi Co(II) giderimi; 400 °C'de 1 saat kalsine edilmiş fotokatalizör ile 100 ppm Co(NO₃)₂ çözeltisinde, ve yine en iyi Pb(II) giderimi; 400 °C'de 1 saat kalsine edilmiş fotokatalizör ile 100 ppm Pb(NO₃)₂ çözeltisinde elde edilmiştir. Kurşun iyonlarının giderim oranının kobalt iyonlarının giderim oranından daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

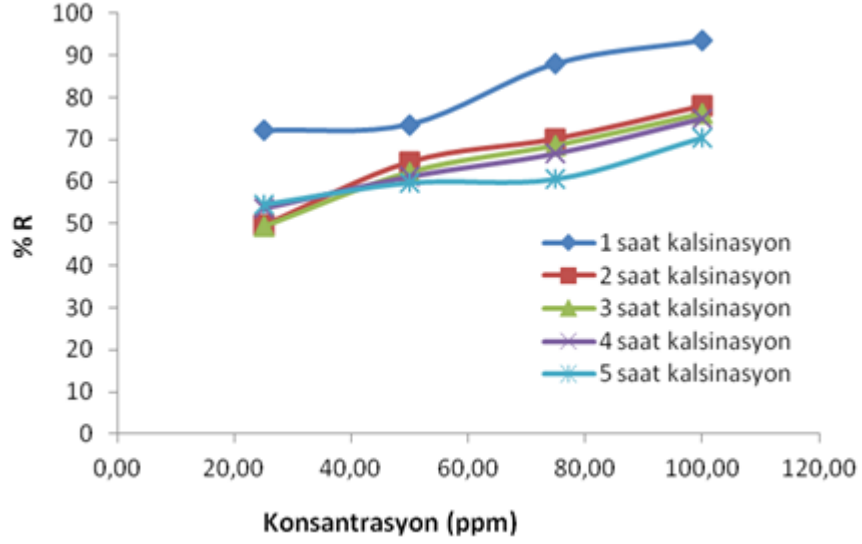


Şekil 4.9.(a) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

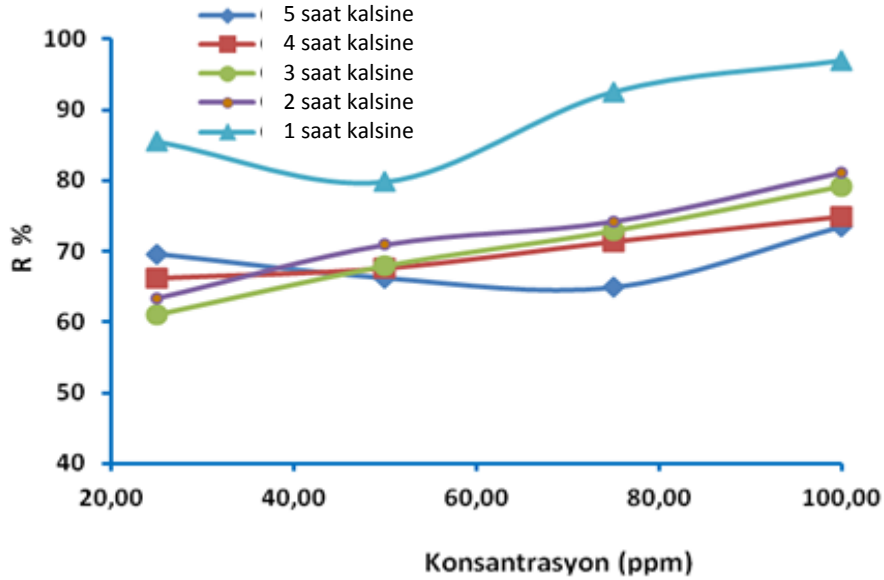


Şekil 4.9.(b) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 700 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

Şekil 4.10.(a) ve Şekil 4.10.(b)'de 400 °C'de sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün Co(II) ve Pb(II) konsantrasyonlarının artışına karşı % R (giderim oranı) grafiği gösterilmiştir.

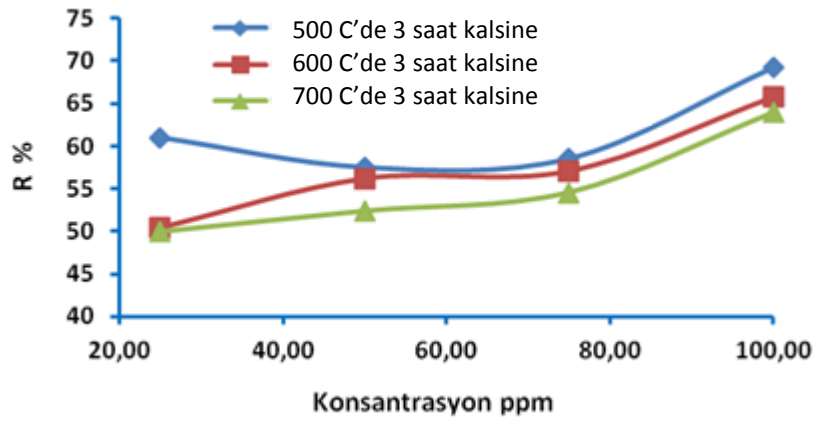


Şekil 4.10.(a) 400 °C'de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

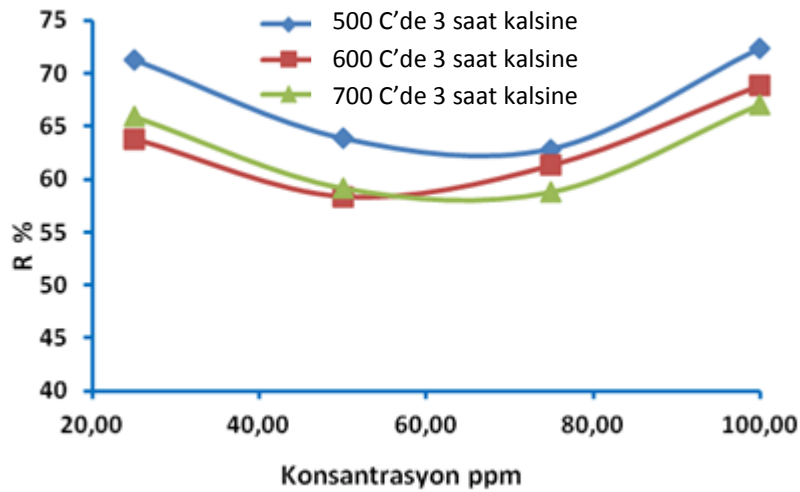


Şekil 4.10.(b) 400 °C'de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

Sırasıyla; 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de 3 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün konsantrasyon artışına karşı % R (giderim oranı) grafiği Co(II) için Şekil 4.11.(a)’da, Pb (II) için Şekil 4.11.(b)’de gösterilmiştir. Konsantrasyon artışı ile giderme veriminin arttığı tespit edilmiştir. En iyi Co(II) giderimi 400 °C’de 1 saat kalsine edilmiş fotokatalizör ile 100 ppm Co(NO₃)₂ çözeltisinde ve yine en iyi Pb(II) giderimi 400 °C’de 1 saat kalsine edilmiş fotokatalizör ile 100 ppm Pb(NO₃)₂ çözeltisinde elde edilmiştir. Kurşun iyonları giderim oranının kobalt iyonlarının giderim oranından daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11.(a) 500 °C, 600 °C ve 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

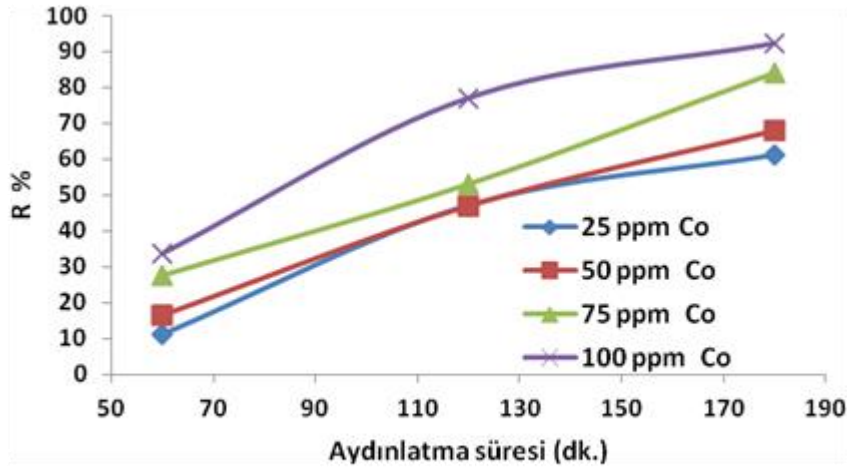


Şekil 4.11.(b) 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de 3 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizörün kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

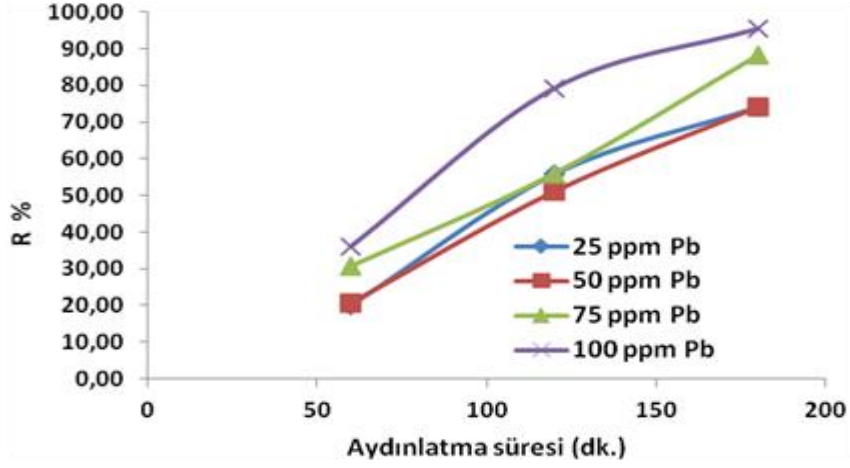
Bu grafikler giderim oranının çözelti konsantrasyonuna ve fotokatalizör miktarına önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda Pb iyonu gideriminin Co iyonu gideriminden daha fazla olduğu gözlenmiş, en yüksek Pb giderim değeri % 96.88 olarak 100 ppm konsantrasyonda 400 °C'de 1 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizör varlığında elde edilmiştir. En yüksek Co giderim değeri ise yine 100 ppm konsantrasyonda 400 °C'de 1 saat kalsine edilmiş 1000 mg fotokatalizör varlığında % 93.63 olarak saptanmıştır.

4.3. Aydınlatma Süresi ve Fotokatalizör Etkisi

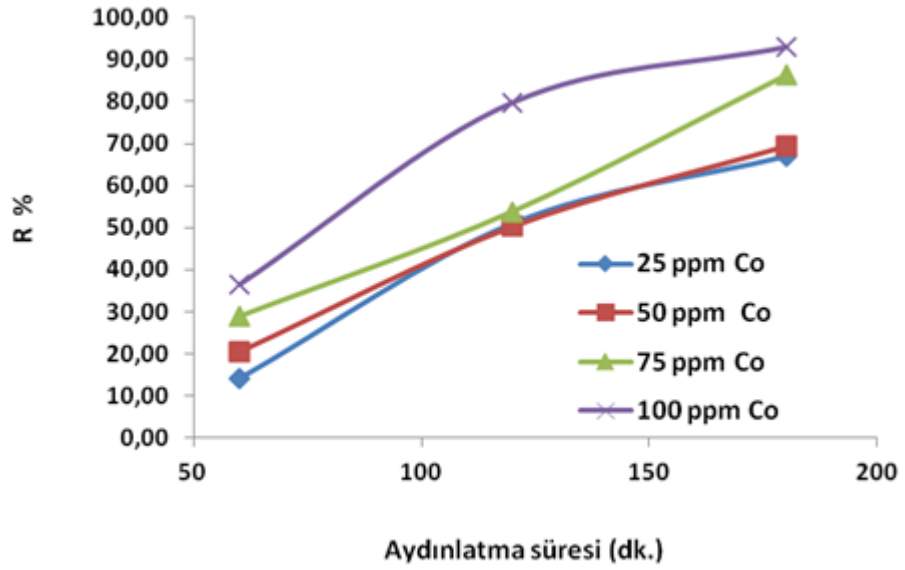
Aydınlatma süresinin kobalt ve kurşun iyonları giderim verimine etkisi 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörler için sırasıyla Şekil 4.12.(a),(b), Şekil 4.13.(a),(b) ve Şekil 4.14.(a),(b)'de gösterilmektedir. Genel olarak bütün ağır metallerin gideriminde aydınlatma süresinin artması (1-3 saat) giderimi artırmaktadır. Kobalt ve kurşun hedef metal iyonları temas süresinin artması sonucunda (3. saatte) maksimum giderim oranına sahip olmuştur.



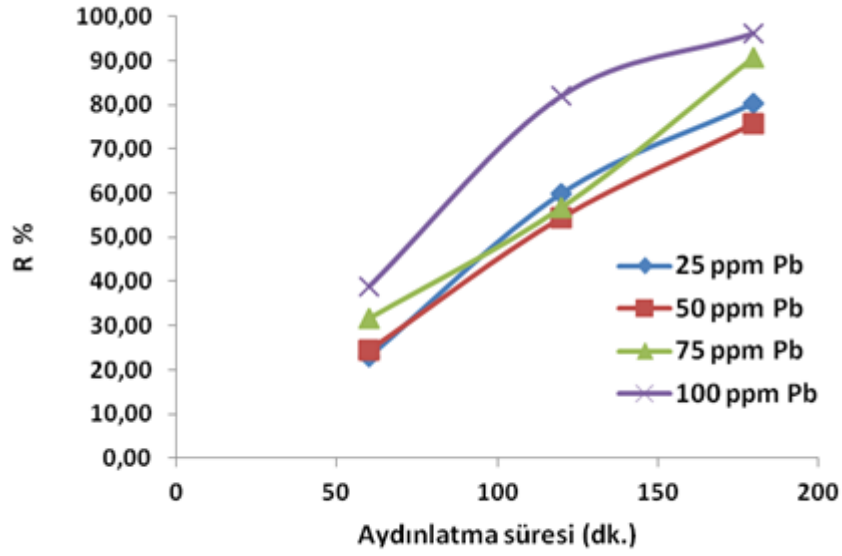
Şekil 4.12.(a) 500 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kobalt iyonu % R grafiği



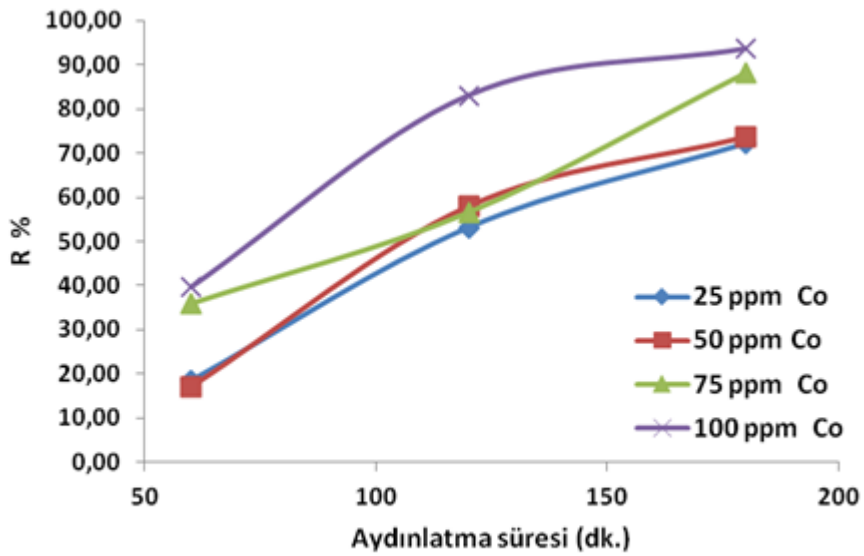
Şekil 4.12.(b) 500 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kurşun iyonu % R grafiği



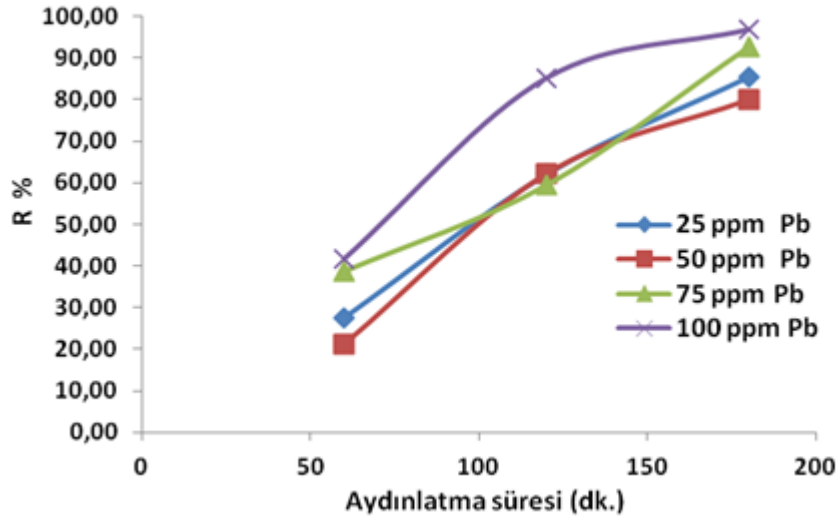
Şekil 4.13.(a) 700 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kobalt iyonu % R grafiği



Şekil 4.13.(b) 700 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kurşun iyonu % R grafiği

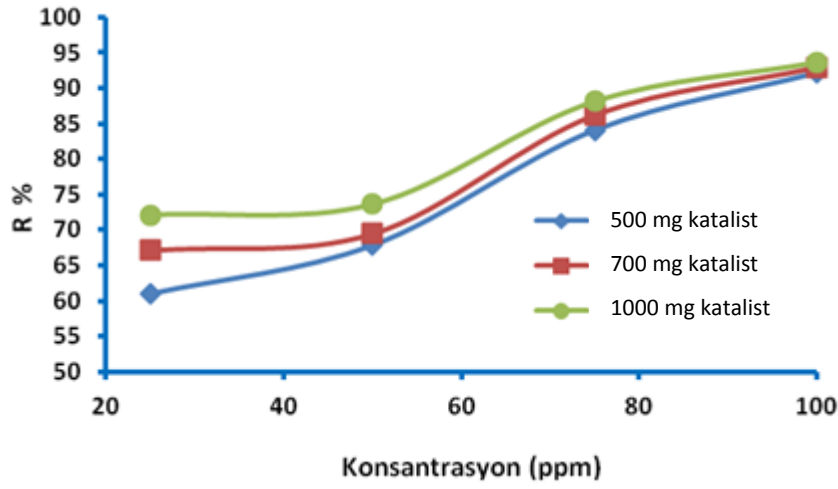


Şekil 4.14.(a) 1000 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kobalt iyonu % R grafiği

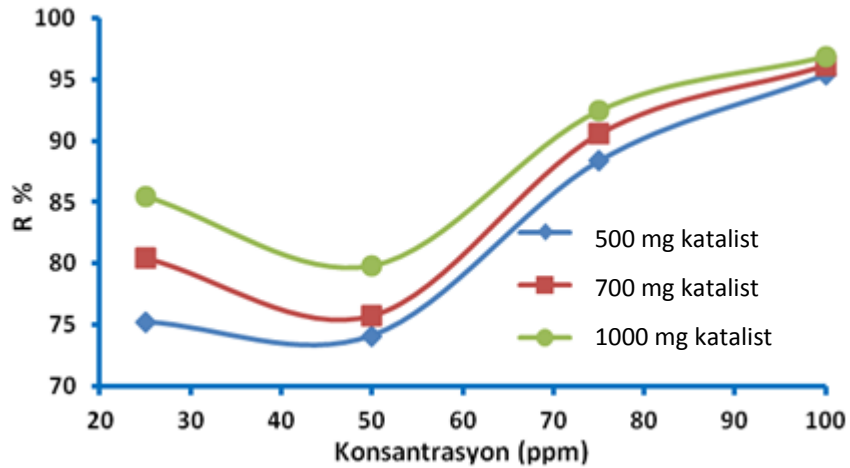


Şekil 4.14.(b) 1000 mg fotokatalizör varlığında 60, 120, 180 dakika aydınlatma süresine karşı kurşun iyonu % R grafiği

Farklı fotokatalizör ağırlıklarının (500 mg, 700 mg, 1000 mg) 3 saat süresince giderim oranına etkisi incenmiştir. Çizelge 4.1. ve Şekil 4.15'teki sonuçlar göstermektedir ki ağırlığı 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizör için 100 ppm $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisindeki $\text{Co}(\text{II})$ iyonları giderim oranı sırasıyla % 92.11, % 92.91 ve % 93.63'tür, ve yine ağırlığı 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizör için 100 ppm $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisindeki $\text{Pb}(\text{II})$ iyonları giderim oranı sırasıyla % 95.42, % 96.18 ve % 96.88'dir. Bu sonuçlara göre fotokatalizör miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi arttı ve dolayısıyla adsorbentin kullanılabilirliği arttı bununla beraber yüzey üzerine adsorbe edilen ağır metalin miktarı arttı.



Şekil 4.15.(a) 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörlerin kobalt iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği



Şekil 4.15.(b) 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörlerin kurşun iyonu konsantrasyonuna karşı % R grafiği

Çizelge 4.1.(a)' da Co(II) iyonlarının aydınlatma süresinin 500 mg fotokatalizör ile 100 ppm Co(NO₃)₂ çözeltisinde giderimi (R) % olarak ifade edilmiştir. 1 saat aydınlatma süresi sonunda giderim oranı (R) , % 33.73 iken, 2. saat sonunda % 76.98 ve 3. saat sonunda % 92.11 olmuştur. Çizelge 4.1.(b)'de Pb(II) iyonlarının aydınlatma süresinin 500 mg fotokatalizör ile 100 ppm Pb(NO₃)₂ çözeltisinde giderimi (R) % olarak ifade edilmiştir. 1 saat aydınlatma süresi sonunda giderim oranı (R), % 35.94 iken, 2. saat

sonunda % 79.19 ve 3. saat sonunda % 95.42 olmuştur. Bu sonuca göre aydınlatma süresinin artması ile her iki ağır metal iyonunun da giderim verimi artmıştır.

Bozunma süresi (sa) /fotokatalizör miktarı(mg) ve Kalsinasyon süresi (sa)	Co giderimi (%)R
1/500 mg 1sa	33.73
2/500 mg 1sa	76.98
3/500 mg 1sa	92.11
3/700 mg 1sa	92.91
3/1000 mg 1sa	93.63

Çizelge 4.1.(a) 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörlerin kobalt için % R çizelgesi

Bozunma süresi (sa) /fotokatalizör miktarı(mg) ve Kalsinasyon süresi (sa)	Pb giderimi (%)R
1/500 mg 1sa	35.94
2/500 mg 1sa	79.19
3/500 mg 1sa	95.42
3/700 mg 1sa	96.18
3/1000 mg 1sa	96.88

Çizelge 4.1.(b) 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizörlerin kurşun için % R çizelgesi

4.4. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

TiO₂/SiO₂' nin fotokatalitik etkinliğinin artırılması için kalsinasyon etkili bir yöntemdir. Daha önce de bahsedildiği üzere kobalt ve kurşun ağır metallerinin giderim verimi fotokatalizör miktarına, kalsinasyon sıcaklığına ve zamanın etkisine bağlı olarak değişmektedir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (1, 2, 3, 4, 5 saat) yapılan çalışmalar incelenmiştir. Kobalt için sonuçlar Çizelge 4.2.(a)'da, kurşun için ise Çizelge 4.2.(b)'de gösterilmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığı, (°C)/ Kalsinasyon süresi, (sa)	Kobalt giderimi (%)		
	500 mg Fotokatalizör	700 mg Fotokatalizör	1000mg Fotokatalizör
400/1	92.11	92.91	93.63
400/2	73.72	76.57	77.91
400/3	72.52	74.49	76.15
400/4	69.09	72.13	74.92
400/5	67.01	69.77	70.36
500/3	66.81	68.59	69.18
600/3	62.15	64.06	65.72
700/3	60.14	61.98	63.9

Çizelge 4.2.(a) Farklı kalsinasyon sıcaklık aralığında (400 - 700 °C) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (1-5 saat) Co(II) iyonu giderme verimi

Kalsinasyon sıcaklığı, (⁰ C)/ Kalsinasyon süresi, (sa)	Kurşun giderimi (%)		
	500 mg Fotokatalizör	700 mg Fotokatalizör	1000mg Fotokatalizör
400/1	95.42	96.18	96.88
400/2	76.86	79.73	81.06
400/3	75.54	77.55	79.24
400/4	72.35	75.43	74.92
400/5	70.07	72.82	73.48
500/3	69.85	71.71	72.36
600/3	65.17	67.14	68.84
700/3	63.18	65.08	67.03

Çizelge 4.2.(b) Farklı kalsinasyon sıcaklık aralığında (400 - 700 ⁰C) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (1-5 saat) Pb(II) iyonu giderme verimi

Bu verilere göre 400 ⁰C'de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizör varlığında giderme verimi kobalt için; % 72.52 iken, 700 mg fotokatalizör varlığında % 74.49 ve 1000 mg fotokatalizör varlığında % 76.15 olarak gözlenmiştir. 700 ⁰C'de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizör varlığında giderme verimi kobalt için % 60.14 iken, 700 mg fotokatalizör varlığında % 61.98 ve 1000 mg fotokatalizör varlığında % 63.9 olarak gözlenmiştir.

Çizelge 4.2.(b)'ye göre 400 ⁰C'de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizör varlığında giderme verimi kurşun için; % 75.54 iken, 700 mg fotokatalizör varlığında % 77.55 ve 1000 mg fotokatalizör varlığında % 79.24 olarak gözlenmiştir. 700 ⁰C'de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg fotokatalizör varlığında giderme verimi kobalt için % 63.18 iken, 700 mg fotokatalizör varlığında % 65.08 ve 1000 mg fotokatalizör varlığında % 67.03 olarak gözlenmiştir.

Bu sonuçlara göre kalsinasyon sıcaklığının artması ile yüzey alanı ve kristal boyut azalmıştır ve 100 ppm ağır metal çözeltileri ($Pb(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2$) ile 400 °C'de 1 saat kalsinasyon sıcaklığı ve süresinde 1000 mg fotokatalizör en yüksek fotokatalitik aktiviteyi göstermiştir.

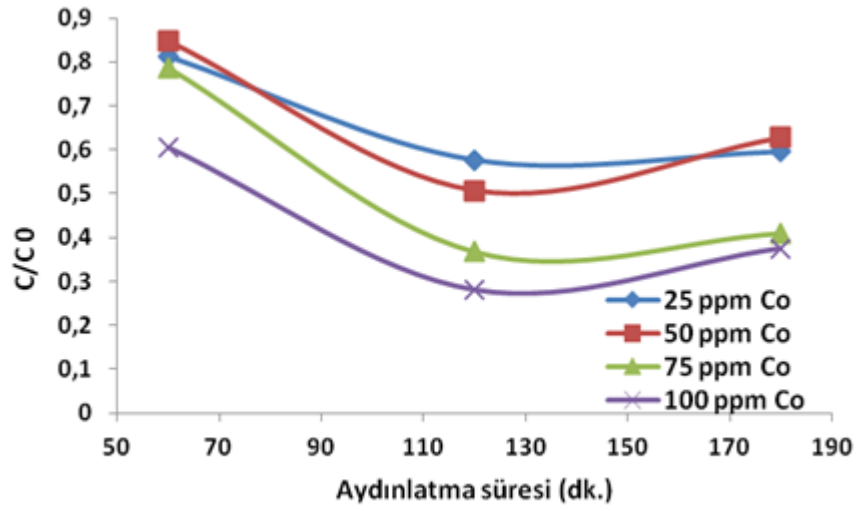
4.5. TiO_2/SiO_2 Fotokatalizörünün Fotokatalitik Aktivitesi

Sentezlenen TiO_2/SiO_2 fotokatalizör fotokatalitik aktivitesi, ayrı ayrı kobalt ve kurşun çözeltileri içinde, dikey, silindirik bir reaktör kullanılarak 365 nm dalga boyunda test edilmiştir. Farklı metallerin TiO_2/SiO_2 fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi Langmuire Hinshelwood kinetiği ile hesaplanabilir. Langmuire Hinshelwood denklemi Eşitlik 4.2. de gösterilmiştir.

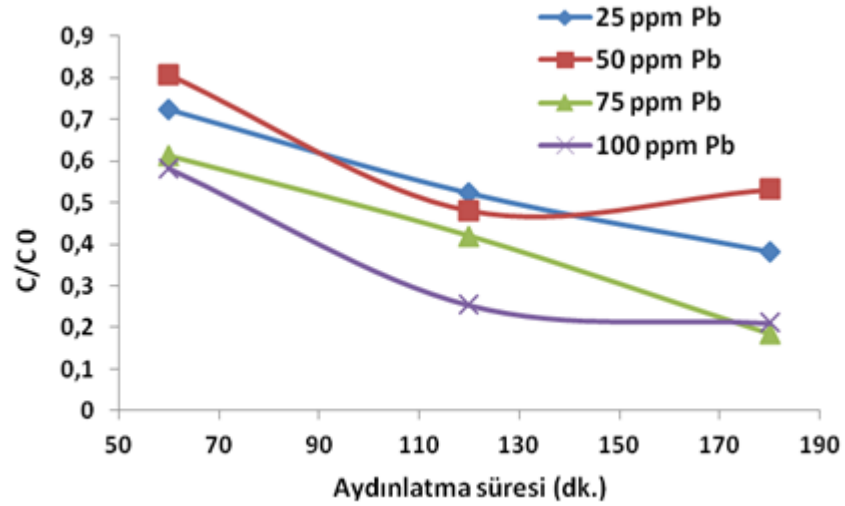
$$\ln(C_0/C) = kt \quad (4.2)$$

C; t zamanında metalin konsantrasyonunu, C_0 ;başlangıç konsantrasyonunu ve k ;hız sabitini göstermektedir.

500 mg, 700 mg ve 1000 mg TiO_2/SiO_2 fotokatalizörün fotokatalitik etkisi tanımlanmıştır. C_0/C ye karşı aydınlatma süresinin grafiği Şekil 4.16.(a),(b) ve Şekil 4.17.(a),(b)'de gösterilmiştir. TiO_2/SiO_2 fotokatalizör fotokatalitik aktivitelerinin genel düzeni $500 \text{ mg} < 700 \text{ mg} < 1000 \text{ mg}$ olarak ifade edilebilir. 1000 mg TiO_2/SiO_2 fotokatalizör her iki ağır metal (kurşun ve kobalt) gideriminde en yüksek fotokataliz aktivitesine sahiptir.

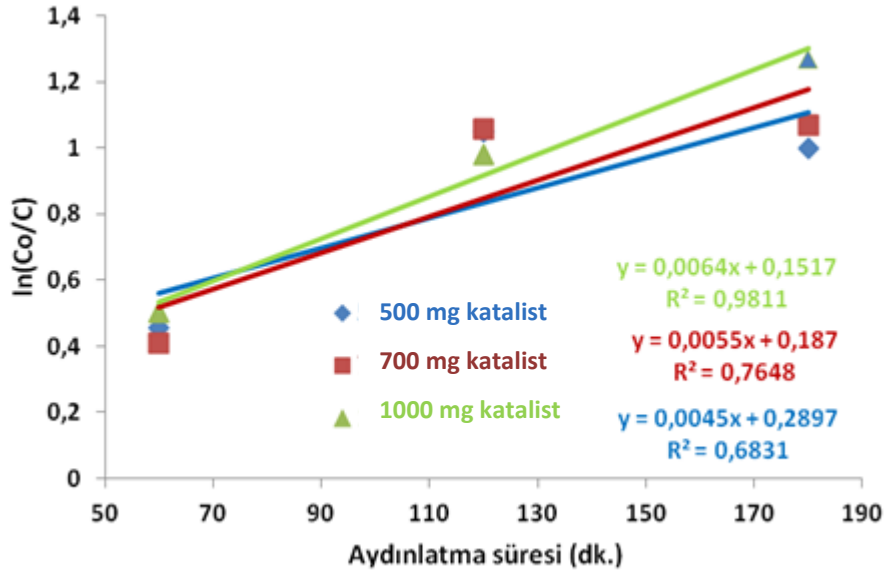


Şekil 4.16.(a) Absorbansa karşılık gelen kobalt konsantrasyonunun kalibrasyon eğrisi

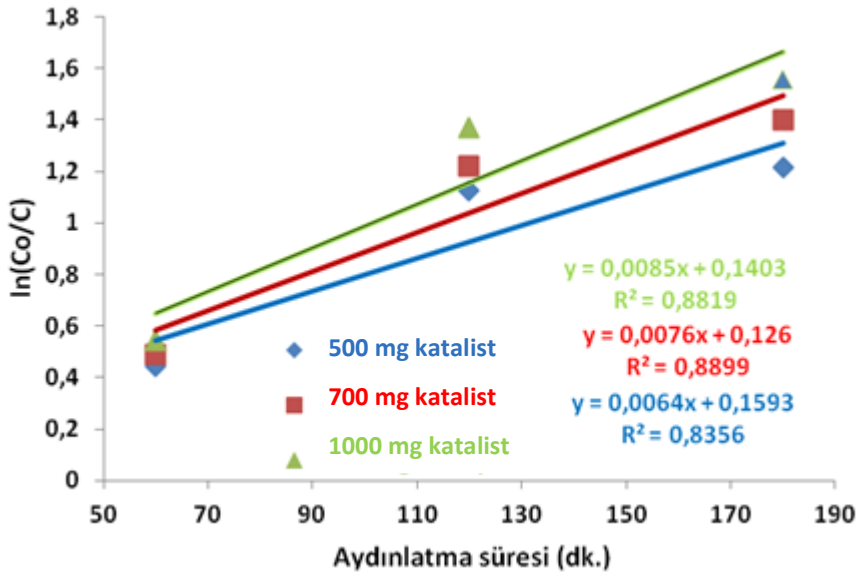


Şekil 4.16.(b) Absorbansa karşılık gelen kurşun konsantrasyonunun kalibrasyon eğrisi

Başlangıç konsantrasyonu C_0 'ın t zamanındaki konsantrasyona (C) oranı ile aydınlatma süresi arasında grafik çizildi. Sonuçlar kobalt için Şekil 4.16.(a)'da, kurşun için Şekil 4.16.(b)'de gösterilmiştir. Eşitlik 4.2. kullanılarak grafiğin eğiminden elde edilen hız sabitleri kobalt için 500 mg, 700 mg, 1000 mg fotokatalizör için sırasıyla $4 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ olarak, kurşun için ise; $6 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. 1000 mg TiO_2/SiO_2 fotokatalizör diğerlerinden daha yüksek bir fotokatalitik aktive göstermiştir.



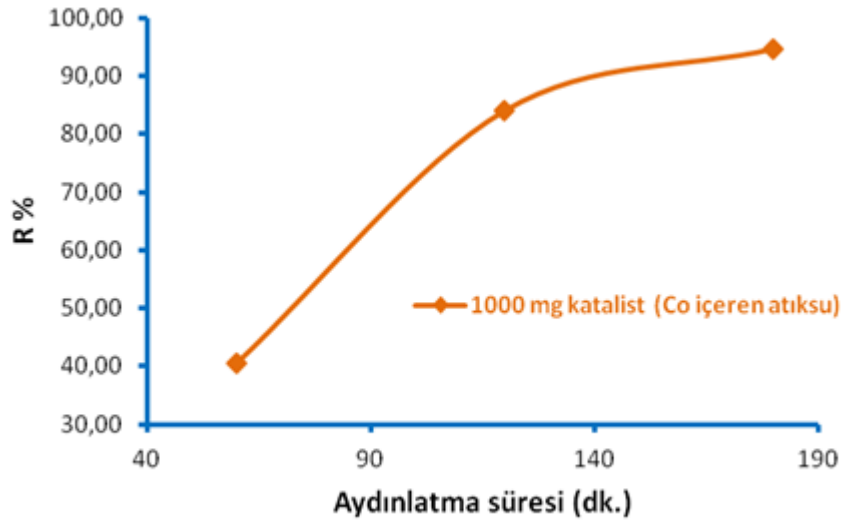
Şekil 4.17.(a) 500 mg, 700 mg ve 1000 mg fotokatalizör için hız sabitine karşı zaman grafiği (kobalt iyonu)



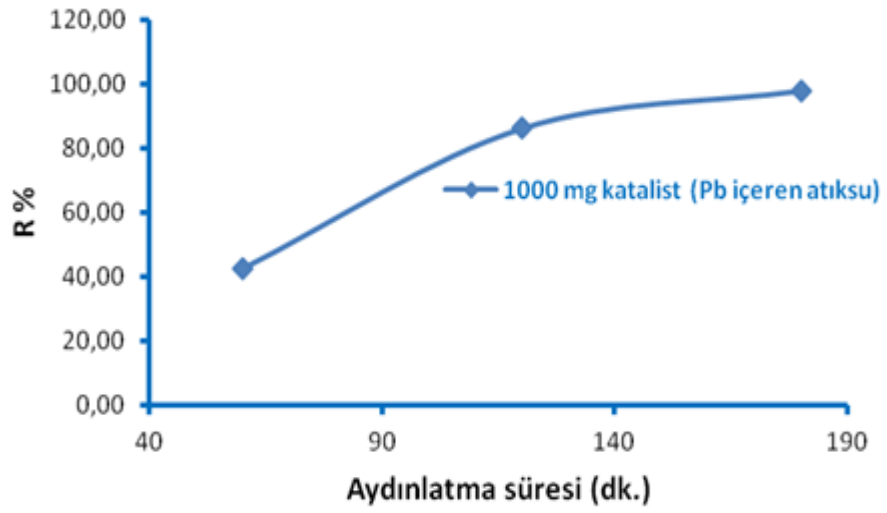
Şekil 4.17.(b) 500 mg, 700 mg ve 1000 mg fotokatalizör için hız sabitine karşı zaman grafiği (kurşun iyonu)

4.6. Sentezlenen TiO_2/SiO_2 Fotokatalizörün Gerçek Atıksu Numunelerine Uygulanması

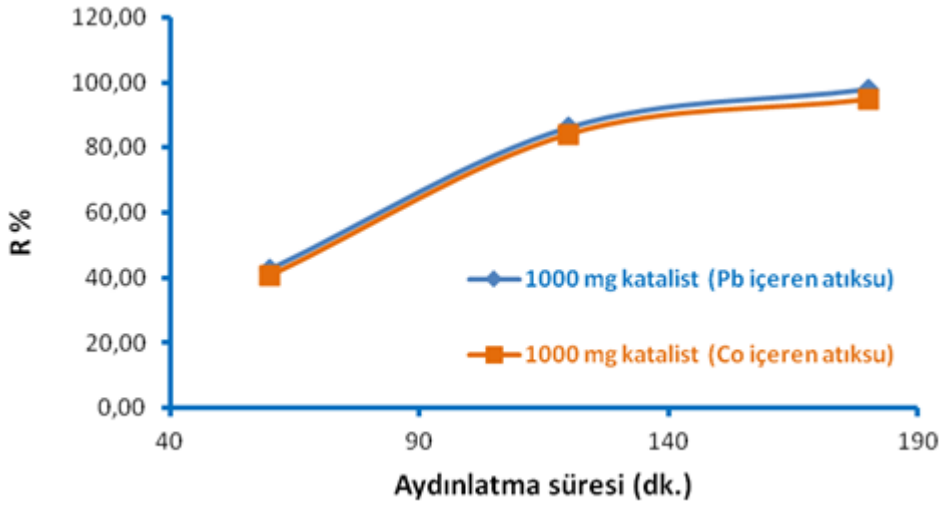
Deneysel çalışmalar TiO_2/SiO_2 fotokatalizörü içeren çözeltinin 365 nm UV ışığı altında degrede olması ile gerçekleştirdi. Kobalt ve kurşun giderimi için optimum koşullar belirlendi ($400\text{ }^{\circ}C$, 1 saat kalsinasyon). Bu sonuçlara göre, en iyi kobalt ve kurşun gideriminin ayrı ayrı 100 ppm kobalt iyonları ve 100 ppm kurşun iyonları içeren ve 1000 mg TiO_2/SiO_2 fotokatalizörü eklenmiş koşullarda ve 3 saatlik aydınlatma süresi sonucunda gerçek numunelere uygulanması ile ve Şekil 4.18.(a) ve Şekil 4.18.(b)'de de görüldüğü gibi kobalt ve kurşun için sırasıyla % 94.63 ve % 97.88 olduğu saptanmıştır. Kobalt ve kurşun gideriminin karşılaştırılması da Şekil 4.19'da gösterilmiş olup, kurşun iyonlarının giderim verimi daha fazladır.



Şekil 4.18.(a) 1000 mg fotokatalizörün kobalt giderim oranı (% R) ye karşı aydınlatma süresi grafiği



Şekil 4.18.(b) 1000 mg fotokatalizörün kurşun giderim oranı (% R) ye karşı aydınlatma süresi grafiği



Şekil 4.19. 1000 mg fotokatalizörün kurşun ve kobalt giderim oranı (% R) ye karşı aydınlatma süresi grafiği

5. SONUÇ

Canlı vücudunun ağır metallere ihtiyacı çok azdır, bu nedenle bu metallerin metabolizmada çok az miktarlarda artması bile zehir etkisi yapmaktadır. Bu ağır metaller toksik ve kanserojen etki yaptıkları gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de gösterirler. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonu suyunkinin ve havanınkinin çok üstüne çıkabilir. Böyle bir oranda toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Ağır metaller sanayi atık sularının içme sularına karışması yoluyla insanlar ve hayvanlar üzerinde etkin olurlar.

Kurşunun akü imalatında, kimya sanayinde sülfürik asit üretiminde, mermi ve saçma üretiminde, telefon, telgraf ve elektrik kablolarının kaplanmasında, boyalarda, kristal cam üretiminde ve renksiz lenslerin imalinde kullanılmasının yanı sıra kobaltın da; mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde, türbinli uçak yapımında, petrol ve kimya endüstrisinde, galvanik kaplamacılıkta, yüksek hızlı tekerleklerde, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile boyacılıkta pigment olarak sanayide yaygın olarak kullanımı tehlikenin ne kadar büyük olduğunu göstermektedir.

Çalışmamızda emdirme metodu ile TiO_2/SiO_2 fotokatalizörü başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. SEM, FTIR ve XRD analizleri ile fotokatalizörün yapısı aydınlatılmış ve sentezin doğruluğu desteklenmiştir. Sentezlenen fotokatalizörün Co(II) ve Pb(II) ağır metal iyonları için mükemmel bir fotokatalitik etki sergilediği görülmüştür.

Sanayi ve endüstrileşmenin çevresel etkilerini tespit edebilmek için sanayi atık örnek alınıp analiz edilmiştir. Co^{+2} ve Pb^{+2} iyonları içeren atık sular fotokatalitik reaktörde $400\ C^{\circ}$ de 1 saat kalsine edilmiş fotokatalizörle beraber 3 saat UV ışığına maruz bırakılmış ve fotokatalitik etkinlik görülmüş ve Co^{+2} ve Pb^{+2} iyonları giderimi sırasıyla ortalama % 93.63 ve %96.88'dir.

Ağır metal giderimi oldukça üzerinde durulan bir konu olup, kullandığımız yöntem olan; TiO_2/SiO_2 fotokatalizörünün gerek yüzey özellikleri gerekse partikül boyutlarının optimum fotokatalitik etki için uygun olması ve TiO_2 'in ve silika jelin ekstra kirlilik oluşturmaması ve ağır metal gideriminin yüksek olması sebebiyle gerçekleştirilen fotokataliz işlemi uygulanabilir, canlı ortamın sürdürülebilirliği için etkili bir çalışmadır.

6. KAYNAKLAR

- Alloway, B. J., 1990. Heavy Metals in Soils, John Wiley & Sons, 1 Wiley Drive Somerset, New Jersey.
- Almquist, C. B. ve Biswas, P., 2002. Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity, *Journal of Catalysis*, 212, 145-156.
- American Academy Of Pediatrics Committee On Enviromental Health, (2005). Lead Exposure in Children: Prevention, Detection, and Management, *Pediatrics.*, 116:1036-1046.
- ATSDR., 2011. Toxicological Profile for Lead, Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Augustynski, J., 1993. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂, *Electrochimica Acta*, 38, 43.
- Aydın, Ş. N., 1989. Mineraloji-Petrografi-Jeokimya ve İnsan Sağlığı Arasındaki Bağıntılar, *Jeoloji Mühendisliği*, 34-35: 18-27.
- Berthod, A., 1991. Silica Backbone Material of Liquid-Choramotographic Column Packings, *Journal of Chromatography*, 549(1-2), 1-28.
- Bozalan, M., 2011. Oyuncaklarda Kurşun Düzeyinin Atomik Absorbsiyon Spektrometre İle Tayini, *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Disiplinlerarası Adli Bilimler Anabilim Dalı*, Ankara.
- Buszewski, B., Gorna, A. B., Ligor, M. ve Ligor, T., 1998. The Development and Evaluation of Chemically Modified Sorbents For Monitoring VOCs in Air and Water, *Environmental Technology*, 19, 949-954.
- Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J. ve Suib, S. L., 1999. Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts, *Journal of Catalysis*, 188, 48.

- Carrera, R., Vazquez, A. L., Arce, E., Moran-Pineda, M. ve Castillo, S., 2007. Photodecomposition of NO by Sol-Gel TiO₂ Catalysts Under Atmospheric Conditions: Effect of the Method on the Textural and Morphologic Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 788-791.
- Cazla, P., Pelizzetti, E., Mogyorosi, K., Kun, R. ve Dekany, I., 2007. Size Dependent Photocatalytic Activity of Hydrothermally Crystallized Titania Nanoparticles on Poorly Adsorbing Phenol in Absence and Presence of Fluoride Ion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 314-321.
- Choi, W., Termin A. ve Hoffman M. R., 1994. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation of Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679.
- Cummins, S.K. ve Jackson, R.J., 2001. The Built Environment And Children's Health, *Pediatric Clinics Of North America*; 48(5): 1241-1252.
- Çaylak, E., 2010. Çocuklarda Kurşun Zehirlenmesi, Oksidatif Stres ve Tiyoil Bileşiklerin Antioksidan Etkisi, *Çocuk Dergisi*; 10(1), 13-23.
- Dökmeci, İ., 2001. Toksikoloji Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi, *Nobel*, 333-344.
- DPT., 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2628-ÖİK:639 [<http://ekutup.dpt.gov.tr/> Erişim Tarihi: 20.05.2015].
- Fischbein, A. ve Hu, H., 2007. Occupational and Environmental Exposure to Lead. R. WN (Ed.) *Environmental and occupational medicine*, Philadelphia, 954-990.
- Gilfillan, S.C., 1965. Lead Poisoning and the Fall of Rome, *Journal of Occupational Medicine*; 7, 53-60.
- Greenwood, N. N. ve Earnshaw, A., 1984. Chemistry of the Elements, 1st Edition, *Pergamon Press*, Oxford, 248.
- Humphrey, A. G. ve Milis, N. F., 1973. Adsorption, Biochemical Engineering, 2nd ed, *Academic Press*, Tokyo, 434.

- İritaş, S. B., Mergen, G., Dip, A., Ünal, B. M., Söylemezoğlu, T. ve Ertan, M., 2007. Survey of Copper, Lead and Zinc Levels in Human Liver, *Toxicology Letters* 172, 1–240.
- Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H. ve Ito, S., 2000. Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to VISible Light, *Journal of Collid and Interface Science*, 224, 202-204.
- Jun, J., Dhayal, M., Shin, J., Kim, J. ve Getoff, N., 2006. Surface Properties and Photoactivity of TiO₂ Treated with Electron Beam, *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 583-589.
- Kabra, K., Chaudhary, R. ve Sawhney, R. L., 2004. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds Through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7683-7696.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A. ve Timur S., 2002. Metallerin Çevresel Etkileri-I, *İTÜ Metalurji ve Malzeme Müh.Bölümü*, İstanbul.
- Kaneko, M. ve Okura, I., 2002. Photocatalysis, Science and Technology, Springer, 29-33.
- Kaya, F., 2010. Çevre Teknolojisi Açısından Kurşun, *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, Şanlıurfa.
- Kemp, T. J. ve McIntyre, R. A., 2006. Influence of Transition Metal-Doped Titanium(IV) Dioxide on the Photodegradation of Polystyrene, *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 3010-3019.
- Ku, Y., Lee, Y. C. ve Wang, W. Y., 2006. Photocatalytic Decomposition of 2- Chlorophenol in Aqueous Solution by UV/TiO₂ Process With Applied External Bias Voltage, *Journal Of Hazardous Materials*, 138, 350-356.
- Levin, S. M. ve Goldberg M., 2000. Clinical Evaluation and Management of Lead-Exposed Construction Workers. *American Journal of Industrial Medicine*; 37:23-43.

- Li, X. Z., Li, F. B., Yang, C. L. ve Ge, W. K., 2001. Photocatalytic Activity of WO_x-TiO₂ Under VISible Light Irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 209-217.
- Lippmann, W. L., 1990. Lead and Human Health: Background and Recent Findings, *Environmental Research*; 51, 1-24.
- Lubkin, G. B., 1996. Power Applications of High Temperature Superconductors, *Physics Today*, 49, 48.
- Markowitz, M., 2000. Lead Poisoning. *Pediatrics in Review*; 21, 327-335.
- Martin, S. T., Morrison, C. L. ve Hoffmann, M. R., 1994. Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13695-13704.
- Mayan, O. N., Henriques, A. T. ve Calheirous, J. M., 2001. Childhood Lead Exposure İn Oporto, Portuqal, *International Journal of Occupational and Environmental Health*; 7(3): 209-216.
- Mergen, A., İritaş, G. ve Söylemezoğlu, T., 2008. Copper, Zinc, Lead and Cadmium Levels in Heart Tissues of Autopsy Cases, *Toxicology Letters* 180, 32–246.
- Mielke, H. W., 1999. Lead in the İner Cities: Policies to Reduce Children’s Exposure to Lead May Be Overlooking a Major Source of Lead in the Environment, *American Scientist*; 87, 62-73.
- Mylonas, A. ve Papaconstantinou, E., 1994. Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 92, 261-267.
- Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo B. ve Murugesan, V., 2002. Solar Light Induced and TiO₂ Assisted Degradation Of Textile Dye Reactive Blue 4, *Chemosphere*, 46, 1173.

- Nriagu, J. O. ve Pacyna J. M., 1988. Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals, *Nature*; 333(6169):134-139.
- Ogola, J. S., Mitullah, W. V. ve Omula, M.A., 2002. Impact of Gold Mining on the Environment and Human Health: a Case Study in the Migori Belt, Kenya, *Environmental Geochemistry and Health*; 24, 141-158.
- Philip, A.T. ve Gerson, B., 1994. Lead Poisoning-Part I, Incidence, Etiology And Toxicokinetics, *Clinics in Laboratory Medicine*; 14, 423-444.
- Rao, M. V., Rajeshwar, K. ve Verneker, V. R. P. , 1980. Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 84, 1987-1991.
- Rooney, B. L., Hayes, E. B., Allen, B. K. ve Strutt, P.J., 1994. Development Of A Screening Total For Prediction of Children at Risk for Lead Exposure in a Midwestern Clinical Setting, *Pediatrics*; 93, 183-187.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M. ve Murugesan, V., 2003. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77, 65.
- Salomons, W. ve Forster, U., 1984. Metals in the Hydrocycle, Springer-Verlag, Berlin, 349.
- Saquib, M. ve Muneer, M., 2003. TiO₂-Mediated Photocatalytic Degradation of a Triphenylmethane Dye (Gentian Violet), In Aqueous Suspensions, *Dyes Pigments*, 56 37-49.
- Sayilkan, F., 2007. Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi Ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, *Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Malatya.

- Sayilkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. ve Sayilkan, H., 2007. Photocatalytic Performance of Sn-Doped TiO₂ Nanostructured Mono and Double Layer Thin Films for Malachite Green Dye Degradation Under UV And VIS-Lights, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 140-146.
- Sayilkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. ve Sayilkan, H., 2007. Preparation of Re-Usable Photocatalytic Filter for Degradation of Malachite Green Dye Under UV and VIS-İrradiation, *Journal of Hazardous Material*.
- Scott, R., P., W., Odlyha, M. ve Simpson, C. F., 1993. The Hydroxyl Content of Silica Gel, *Journal of Thermal Analysis*. 40, 1197-1212.
- Sönmez, O., Aydemir, S. ve Saygan, E., 2007. Kurşun ve Kurşun Biyo-Alınabilirliğinin Belirlenmesi, *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*; 11(3/4):1-8.
- Stathatos, E., Lianos, P., Falaras, P. ve Siokou, A., 2000. Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles on Mesoporous TiO₂ Films, *Langmuir*, 16, 2398-2400.
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Arabindoo, B. ve Murugesan, V., 2007. Alkaline Earth Metal Doped Nanoporous TiO₂ for Enhanced Photocatalytic Mineralisation of Bisphenol-A, *Catalysis Communications*, 8(7), 1088-1093.
- Vural, N. ve Güvendik., G., 1983. Ankara'da Hava ve İnsanlarda Kan Kurşun Seviyesinin Araştırılması, *Doğa Bilim Dergisi*; 7, 191-200.
- Yapıcı, G., Can, G. ve Şahin, Ü., 2002. Çocuklarda Aseptomatik Kurşun Zehirlenmesi, *Cerrahpaşa Journal of Medicine*; 33: 197-204.
- Ye, Q., Liu, P. Y., Tang, Z. F. ve Zhai, L., 2007. Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum*, 81, 627-631.
- Yeung, K. L., Yau, S. T., Maria, A. J., Coronado, J. M., Soria, J. ve Yue, P. L., 2003. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂, *Journal of Catalysis*, 219, 107-116.

- Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, 58s.
- Zhang, Z., Wang, C. C., Zakaria, R. ve Ying, J. Y., 1998. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalyst, *Journal of Physical Chemistry*, 102, 10871-10878.
- Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z. ve Qiu, G., 2007. Sol-Gel Auto-Combustion Synthesis of Samariumdoped TiO₂ Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation, *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3), 189-194.
- Xie, Y. ve Yuan, C., 2004. Photocatalysis of Neodymium Ion Modified TiO₂ Sol Under Visible Light Irridiation, *Applied Surface Science*, 221, 17-24.
- Wang, C. C., Zhang, Z. ve Ying, J. Y., 1997. Photocatalytic Decomposition of Halogenated Organics over Nanocrystalline Titania, *NanoStructured Materials*, 9, 583.
- Wang, Y., Cheng, H., Zhang, L., Hao, Y., Ma, J., Xu, B. ve Li, W., 2000. The Preparation, Characterization, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Lanthanide Metal-Ion-Doped TiO₂ Nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A*, 151, 205-216.
- WHO. ve Grandjean, P., 1992. Health Significance of Metals-Lead, in: Wallace, Major Poisoning Episodes From Environmental Chemicals, Geneva, 3-15.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Merve ÇELİK
Doğum Tarihi ve Yeri : 15.04.1990 / KARAMAN
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 506 398 04 81
e-mail : mervecelik1990@gmail.com

Eğitim:

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	Karaman Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	2008
Lisans	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2012
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmet Bey Üniv. Kamil Özdağ Fen Fakültesi- Kimya Bölümü	2015

İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2012-2013	Taç Gofret Bisküvi San. A.Ş.	Kalite Müdürü
2013-2014	İşçi Sağlık O.S.G.B.	İş Güvenliği Uzmanı
2014-2015	Toroslar O.S.G.B.	İş Güvenliği Uzmanı

