

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOYAR MADDELERİN GRANÜLER TİTANYUM DİOKSİT KULLANILARAK
FOTOKATALİTİK GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

ŞAHİN GİRAY ATALI

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

SAMSUN
2020

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Şahin Giray ATALI tarafından hazırlanan “**BOYAR MADDELERİN GRANÜLER TİTANYUM DİOKSİT KULLANILARAK FOTOKATALİTİK GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**” adlı tez çalışması 02/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Feryal AKBAL
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Dr.Öğr. Üyesi Hakan DULKADİROĞLU
Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Feryal AKBAL
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Mevlüt GÜRBÜZ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım 02/01/2020

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

02.01.2020

ŞAHİN GİRAY ATALI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOYAR MADDELERİN GRANÜLER TİTANYUM DİOKSİT KULLANILARAK FOTOKATALİTİK GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Şahin Giray ATALI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Feryal AKBAL

Tez çalışmasında metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin giderimi için fotokatalitik oksidasyon prosesi kullanılmıştır. Fotokatalizör olarak, toz titanyum dioksitin (TiO_2) deneyler sonunda sulu çözeltilerden ayrılması zor olduğundan granüler forma getirilmiştir. Granüler TiO_2 'in kullanılabilirliği ve tekrarlı kullanımı araştırılmıştır. Granüler TiO_2 'in fotokatalitik etkinliğini artırmak amacıyla silisyum katkılama yapılmıştır. Deneyler, UV ışığı ve güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. UV ışıktaki deneylerde ışınlama süresi, fotokatalizör miktarı, boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik oksidasyon üzerindeki etkileri araştırılırken güneş ışığındaki deneylerde ışınlama süresi ve boyar madde konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon sırasında zamana bağlı olarak boyar madde konsantrasyonunun değişimi spektrofotometrik olarak izlenmiştir ve hız kinetikleri belirlenmiştir. Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin UV ışıkta maksimum fotokatalitik giderim verimleri, 20g/100mL granüler TiO_2 konsantrasyonunda 10mg/L boya konsantrasyonlarında sırasıyla %83 ve %93,3 olarak bulunmuştur. UV ışıkta 5g/100mL granüler Silisyum- TiO_2 konsantrasyonunda maksimum fotokatalitik giderim verimleri 10mg/L metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında sırasıyla, %90,2 ve %91,6 olarak bulunmuştur. Güneş ışığında ise 5g/30mL TiO_2 konsantrasyonunda maksimum fotokatalitik giderim verimi, 10mg/L metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında sırasıyla, %100 ve %97 olarak bulunmuştur. Ayrıca toz TiO_2 'in görünür ışıktaki etkisini arttırmak için fosfor ile katkılandırılmıştır. Görünür ışıkta metilen mavisi boyar maddesinin maksimum fotokatalitik giderim verimi 5g/L Fosfor- TiO_2 konsantrasyonunda 10mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda %86,7 olarak bulunmuştur.

Ocak 2020, 76 sayfa

Anahtar Kelime: Granüler TiO_2 , Fotokatalitik Oksidasyon, Metilen mavisi, Malaşit Yeşili, Fosfor- TiO_2 , Silisyum- TiO_2

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF DYESTUFFS BY USING GRANULAR TITANIUM DIOXIDE

Şahin Giray ATALI

Ondokuz Mayıs University

Institute of Science

Department of Environmental Engineering

Advisor: Prof. Dr. Feryal AKBAL

In the thesis, photocatalytic oxidation process was used for the removal of methylene blue and malachite green dyes. As the photocatalyst, the powder TiO_2 was formed into granular form since it was difficult to separate from the aqueous solution at the end of the experiments. The usability and repeated use of granular TiO_2 was investigated. Silicon has been added to increase the photocatalytic activity of granular TiO_2 . The experiments were carried out under UV light and sunlight. Under UV light irradiation, the effects of irradiation time, amount of photocatalyst, dye concentration on photocatalytic oxidation were investigated, while the effects of under sunlight irradiation time and dye concentration were investigated. During photocatalytic oxidation, the change of dye concentration was monitored spectrophotometrically and velocity kinetics were determined. The maximum photocatalytic removal efficiencies of methylene blue and malachite green dyes were found to be 83% and 93.3% under UV light, 20g/100mL granular TiO_2 concentration and 10mg/L dye concentrations, respectively. Maximum photocatalytic removal efficiencies using 5g/100mL granular Silicon- TiO_2 under UV light were found to be 90.2% and 91.6%, respectively, at 10mg/L methylene blue and malachite green concentrations, respectively. The maximum photocatalytic removal efficiency at 5g/30mL TiO_2 concentration under sunlight was found to be 100% and 97% at 10mg/L methylene blue and malachite green concentrations, respectively. In addition, the powder was doped with phosphorus to increase the effect of TiO_2 in visible light. The maximum photocatalytic removal efficiency of methylene blue dye in visible light was found to be 86.7% at 10 mg/L methylene blue concentration at 5g/L Phosphorus- TiO_2 concentration.

January 2020, 76 pages

Key Words: Granular TiO_2 , Photocatalytic Oxidation, Methylene Blue, Malachite Green, Phosphorus- TiO_2 , Silicon- TiO_2

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle granüler TiO_2 , silisyum katkılı granüler TiO_2 ve fosfor katkılı toz TiO_2 kullanarak boyar maddelerin giderimi araştırılmıştır. Lisansüstü tez projesi olarak hazırlanan bu çalışmanın konusu granüler TiO_2 'in kullanılabilirliği ve tekrarlı kullanımının ve toz TiO_2 'in görünür ışıktaki etkinliğinin araştırılmasıdır.

Çalışma 6 bölümden oluşmaktadır. Birinci ve ikinci bölüm çalışma hakkında genel bilgi vermek amacıyla hazırlanmıştır. Üçüncü bölümde fotokatalitik oksidasyon ve fotokatalizörler ile ilgili literatür bilgisi, dördüncü bölüm materyal ve metot bölümüdür. Bu bölümde çalışma alanı tanıtılmış ve kullanılan deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Beşinci bölüm deneysel sonuçların verildiği ve tartışıldığı Bulgular ve Tartışma bölümü olup altıncı bölüm değerlendirme ve sonuç bölümü olarak yer almıştır.

Akademik eğitim sürecimin bir üst noktası olan yüksek lisans tez çalışmalarımnda değerli bilgilerinizi benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan, yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Feryal AKBAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Granüler TiO_2 'in hazırlanmasında ve engin bilgileriyle beni aydınlatan OMÜ Makine Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mevlüt GÜRBÜZ hocama ve OMÜ Makine Mühendisliği Yüksek Lisans öğrencisi Bilgehan Cem TURAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans laboratuvar çalışmalarımnda bilgisini ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Handan ATALAY'a teşekkür ederim.

Hayatımın kuşkusuz her aşamasında hiçbir şekilde maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, düştüğümde yeniden ayağa kalkmama yardımcı olan, hiçbir zaman pes etmemeyi bana öğreten, hayatıma değer katan ve her zaman desteklerini yanımda hissettiğim çok kıymetli annem Nebahar ATALI'ya, babam Orhan ATALI'ya, kardeşim İsmail Oğuzhan ATALI'ya, kız arkadaşım Tuğçe ÇAKIROĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2020, Samsun

Şahin Giray ATALI

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGE DİZİNİ	x
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Boyaların Çevre Üzerine Etkisi	3
2.2. Boyaların Sınıflandırılması	4
2.2.1. Asit boyalar	4
2.2.2. Direkt boyalar	5
2.2.3. Mordan boyalar	6
2.2.4. Reaktif boyalar	6
2.2.5. Dispers boyalar	7
2.2.6. Solvent boyaları	7
2.2.7. Sülfür boyaları.....	8
2.2.8. Azo boyaları.....	8
2.2.9. Antrakinon boyaları	9
2.2.10. Bazik boyalar	9
2.2.11. Vat boyaları.....	10
3. FOTOKATALİTİK OKSİDASYON VE FOTOKATALİZÖRLER.....	11
3.1. Heterojen ve Homojen Fotokataliz	11
3.2. Yarı İletkenlik ve Band Teorisi.....	12
3.3. TiO ₂ Fotokatalizörü.....	14
3.4. Fotokatalitik Oksidasyon	17
3.4.1. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Parametreler ve Yapılan Çalışmalar..	18
4. MATERYAL VE METOT	24
4.1. Materyaller	24
4.1.1. Fotokatalizörlerin hazırlanması.....	24
4.1.2. Deneyde kullanılan boyar maddeler	25
4.1.3. Deneylerde kullanılan cihazlar.....	26
4.2. Deney Düzenegi	27
4.2.1. UV ışık kaynağındaki deneyler için deney düzenegi.....	27

4.2.2. Görünür ışık kaynağındaki deneyler için deney düzeneği	28
4.2.3. Güneş ışığı kaynağındaki deneyler için deney düzeneği	28
4.3. Reaksiyon Hız Kinetikleri	29
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
5.1. UV Işık Altında Granüler TiO ₂ İle Yapılan Deneysel Çalışmalar	30
5.1.1. Fotokatalizör miktarının UV ışık altında boyar madde giderim verimine etkisi	30
5.1.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının UV ışık altında giderim verimine etkisi	35
5.2. UV Işık Altında Granüler Si-TiO ₂ İle Yapılan Deneysel Çalışmalar	42
5.2.1. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun UV ışık altında giderim verimine etkisi	43
5.2.2. Granüler TiO ₂ ile granüler Si-TiO ₂ 'nin karşılaştırılması.....	49
5.3. Güneş Işığı Altında Granüler TiO ₂ İle Yapılan Deneysel Çalışmalar	50
5.3.1. Temas süresinin güneş ışığı altında boyar madde giderim verimine etkisi	51
5.3.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun güneş ışığı altında giderim verimine etkisi	54
5.4. Görünür Işık Altında Toz P-TiO ₂ İle Yapılan Deneysel Çalışmalar.....	58
5.4.1. Fotokatalizör miktarının görünür ışık altında boyar madde giderim verimine etkisi	59
5.4.2. Temas süresinin görünür ışıkta boyar madde giderim verimine etkisi	62
5.4.3. Farklı pH değerlerinin görünür ışık altında boyar madde giderim verimine etkisi	63
5.4.4. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun görünür ışık altında giderim verimine etkisi	65
6. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ	68
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

TiO ₂	Titanyum dioksit
Si-TiO ₂	Silisyum katkılı titanyum dioksit
P-TiO ₂	Fosfor katkılı titanyum dioksit
·OH	Hidroksil Radikali
CdS	Kadmiyum Sülfür
CdSe	Kadmiyum Selenür
CdTe	Kadmiyum Tellürid
CeO ₂	Seryum Oksit
Fe ₂ O ₃	Demir(III) Oksit
GaAs	Galyum Arsenik
GaP	Galyum Fosfor
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
Nb ₂ O ₃	Niyobiyum(III) Oksit
O ₃	Ozon
SnO	Kalay Oksit
TiOH	Titanyum Hidroksit
WO ₃	Tungsten trioksit
ZnO	Çinko oksit
ZnS	Çinko Sülfür
ZnSe	Çinko Selenür
Si	Silisyum

KISALTMALAR

dk	Dakika
İB	İletkenlik Bandı
M.M.	Metilen Mavisi
M.Y.	Malaşit Yeşili
UV	Ultraviyole
VB	Valans Bandı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Asit boya kimyasal yapı örneği. Acid Blue 25.....	5
Şekil 2.2.	Direkt Boya kimyasal yapı örneği. Direkt Kırmızı 23	6
Şekil 2.3.	Mordan boya kimyasal yapı örneği. Mordan Red 11.	6
Şekil 2.4.	Reaktif boya kimyasal yapı örneği. C.I. Reactive Red 198.....	6
Şekil 2.5.	Dispers boya kimyasal yapı örneği. Dispers Turuncu 288.....	7
Şekil 2.6.	Solvent boya kimyasal yapı örneği. Solvent Brown 1	7
Şekil 2.7.	Sülfür boya kimyasal yapı örneği. Sulfur Blue Dye , CI 53235.....	8
Şekil 2.8.	Azo boya kimyasal yapı örneği. Acid Black 1	9
Şekil 2.9.	Antrakinin boya kimyasal yapı örneği. Reactive Blue 19.....	9
Şekil 2.10.	Bazik boya kimyasal yapı örneği. Metilen mavisi	9
Şekil 2.11.	Bazik boya kimyasal yapı örneği. Malaşit yeşili.....	10
Şekil 2.12.	Vat boya kimyasal yapı örneği. Vat Blue 5.....	10
Şekil 3.1.	Yalıtkan, yarı iletken, iletken band enerji diyagramları.....	13
Şekil 3.2.	Bazı yarı iletkenlerin enerji diyagramları.....	13
Şekil 3.3.	TiO ₂ yarı iletkeni kristal yapıları.....	16
Şekil 3.4.	Anataz ve rutil fazın enerji diyagramı ve konu ile ilgili redox potansiyelleri	16
Şekil 3.5.	TiO ₂ fotokataliz prensibini gösteren şematik diyagram	17
Şekil 4.1.	UV ışıkta kullanılan granüler TiO ₂ fotokatalizörü.....	24
Şekil 4.2.	UV ışıkta kullanılan granüler Si-TiO ₂ fotokatalizörü	25
Şekil 4.3.	Görünür ışıkta kullanılan fosfor katkılı TiO ₂ fotokatalizörü.....	25
Şekil 4.4.	Metilen mavisi ve malaşit yeşilinin UV ışıkta fotokatalitik giderimi için kullanılan deney düzeneği.....	27
Şekil 4.5.	Metilen mavisinin görünür ışıkta fotokatalitik giderimi için kullanılan deney düzeneği	28
Şekil 4.6.	Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin güneş ışığındaki fotokatalitik giderimi için kullanılan deney düzeneği	28
Şekil 5.1.	Farklı granüler TiO ₂ dozlarının metilen mavisi giderimine etkisi (C _{M.M.} = 10 mg/L, V _{M.M.} = 100ml)	31
Şekil 5.2.	Farklı granüler TiO ₂ dozlarının malaşit yeşili giderimine etkisi (C _{M.M.} = 10 mg/L, V _{M.M.} = 100ml)	31
Şekil 5.3.	Farklı granüler TiO ₂ miktarlarında, metilen mavisinin spektrum grafiği (C _{boya} = 10 mg/L, V _{boya} = 100 ml, t= 60dk).....	33
Şekil 5.4.	Farklı granüler TiO ₂ miktarlarında, malaşit yeşilinin spektrum grafiği (C _{boya} = 10 mg/L, V _{boya} = 100 ml, t= 60dk).....	33

Şekil 5.5.	Farklı granüler TiO ₂ miktarlarında zamana karşı ln(C ₀ /C) grafiği (C _{M.M.} = 10 mg/L, V _{M.M.} = 100 ml)	34
Şekil 5.6.	Farklı granüler TiO ₂ miktarlarında zamana karşı ln(C ₀ /C) grafiği (C _{M.Y.} = 10 mg/L, V _{M.Y.} = 100 ml)	34
Şekil 5.7.	Başlangıç metilen mavisi boyar maddesinin giderim verimine etkisi (C _{TiO2} = 20 g/100mL, V _{M.M.} = 100ml)	36
Şekil 5.8.	Başlangıç malaşit yeşili boyar maddesinin giderim verimine etkisi (C _{TiO2} = 20 g/100mL, V _{M.Y.} = 100ml)	37
Şekil 5.9.	Farklı temas sürelerinde, 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda spektrum grafiği (C _{boya} = 10 mg/L, V _{boya} = 100 ml, C _{TiO2} = 20g/100ml).....	38
Şekil 5.10.	Farklı temas sürelerinde, 10 mg/L malaşit yeşili konsantrasyonunda spektrum grafiği (C _{boya} = 10 mg/L, V _{boya} = 100 ml, C _{TiO2} = 20g/100ml).....	39
Şekil 5.11.	Farklı malaşit yeşili konsantrasyonlarında zamana karşı ln(C ₀ /C) grafiği (C _{M.Y.} = 20mg/100mL, V _{M.Y.} = 100 ml)	39
Şekil 5.12.	Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında zamana karşı ln(C ₀ /C) grafiği (C _{M.Y.} = 20mg/100mL, V _{M.M.} = 100 ml)	40
Şekil 5.13.	UV ışığında granüler TiO ₂ kullanılarak metilen mavisi için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği.....	41
Şekil 5.14.	UV ışığında granüler TiO ₂ kullanılarak malaşit yeşili için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği.....	41
Şekil 5.15.	Granüler Si-TiO ₂ kullanarak metilen mavisi boyar maddesinin giderim verimine etkisi (C _{TiO2} = 5g/100mL, V _{M.M.} = 100ml)	44
Şekil 5.16.	Granüler Si-TiO ₂ kullanarak malaşit yeşili boyar maddesinin giderim verimine etkisi (C _{TiO2} = 5g/100mL, V _{M.M.} = 100ml)	44
Şekil 5.17.	Farklı temas sürelerinde, 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda granüler Si-TiO ₂ kullanarak spektrum grafiği (C _{M.M.} = 10mg/L, V _{M.M.} = 100ml, C _{TiO2} = 5g/100ml)	45
Şekil 5.18.	Farklı temas sürelerinde, 10 mg/L malaşit yeşili konsantrasyonunda granüler Si-TiO ₂ kullanarak spektrum grafiği (C _{M.Y.} = 10mg/L, V _{M.Y.} = 100ml, C _{TiO2} = 5g/100ml)	46
Şekil 5.19.	Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında granüler Si-TiO ₂ kullanılmasıyla oluşan zamana karşı ln(C ₀ /C) grafiği (C _{M.M.} = 20mg/100mL, V _{M.M.} = 100 ml).....	47
Şekil 5.20.	Farklı malaşit yeşili konsantrasyonlarında granüler Si-TiO ₂ kullanılmasıyla oluşan zamana karşı ln(C ₀ /C) grafiği (C _{M.Y.} = 20mg/100mL, V _{M.Y.} = 100 ml)	47
Şekil 5.21.	UV ışığında granüler Si-TiO ₂ kullanılarak metilen mavisi için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği.....	48
Şekil 5.22.	UV ışığında granüler Si-TiO ₂ kullanılarak malaşit yeşili için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği.....	48

Şekil 5.23.	Temas süresinin granüler TiO_2 ve granüler $Si-TiO_2$ fotokatalizörlerinin fotokatalitik oksidasyonunda giderim verimine etkisi ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $C_{TiO_2}= 5\text{g}/100\text{ml}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$) .. 49
Şekil 5.24.	Temas süresinin metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyonunda giderim verimine etkisi ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $C_{TiO_2}= 5\text{g}/30\text{ml}$, $V_{boya}= 30 \text{ ml}$)..... 52
Şekil 5.25.	Farklı temas sürelerinde, metilen mavisinin güneş ışığı altında spektrum grafiği ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 30 \text{ ml}$, $C_{TiO_2}= 5\text{g}/30\text{ml}$).... 53
Şekil 5.26.	Farklı temas sürelerinde, malaşit yeşilinin güneş ışığı altında spektrum grafiği ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 30 \text{ ml}$, $C_{TiO_2}= 5\text{g}/30\text{ml}$).... 53
Şekil 5.27.	Metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ($C_{TiO_2}= 5\text{g}/30 \text{ mL}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$)..... 55
Şekil 5.28.	Malaşit yeşili boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ($C_{TiO_2}= 5\text{g}/30 \text{ mL}$, $V_{boya}= 100\text{ml}$)..... 55
Şekil 5.29.	Farklı malaşit yeşili konsantrasyonlarında granüler TiO_2 kullanılmasıyla oluşan zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafiği ($C_{TiO_2}= 5\text{g}/30\text{mL}$, $V_{M.Y.}= 100 \text{ ml}$) 57
Şekil 5.30.	Güneş ışığında granüler TiO_2 kullanılarak malaşit yeşili için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği..... 58
Şekil 5.31.	TiO_2 ve $P-TiO_2$ miktarlarının metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonunda görünür ışık altında giderim verimine etkisi ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$, $t=60 \text{ dk}$)..... 60
Şekil 5.32.	Farklı $P-TiO_2$ miktarlarında 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda spektrum grafiği ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$, $t= 60\text{dk}$) 61
Şekil 5.33.	Farklı toz TiO_2 miktarlarında 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda spektrum grafiği ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$, $t= 60\text{dk}$) 61
Şekil 5.34.	Temas süresinin fotokatalitik oksidasyona etkisi ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$, $C_{P-TiO_2}= 5 \text{ g/L}$)..... 62
Şekil 5.35.	Temas süresinin 10mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda spektrum grafiği ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$, $C_{P-TiO_2}= 5 \text{ g/L}$) .. 63
Şekil 5.36.	Farklı pH değerlerinin görünür ışıkta fotokatalitik oksidasyona etkisi 64
Şekil 5.37.	Metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonuna görünür ışık altındaki etkisi ($C_{P-TiO_2}= 5 \text{ g/L}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$)..... 66
Şekil 5.38.	Farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarının zamana karşı $1/C$ değerlerinin değişimi 66

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 4.1.	Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin özellikleri.....	26
Çizelge 4.2.	Deneylerde kullanılan lambaların özellikleri	27
Çizelge 5.1.	Fotokatalizör miktarının UV ışığı altında metilen mavisi ve malaşit yeşilinin giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları	30
Çizelge 5.2.	Farklı katalizör miktarları için birinci derece hız kinetikleri.....	35
Çizelge 5.3.	Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları	35
Çizelge 5.4.	Farklı başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarının giderimi için birinci derece hız kinetikleri.....	40
Çizelge 5.5.	Farklı başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında boyar madde giderimi için k_r ve K değerleri...	42
Çizelge 5.6.	Boyar madde konsantrasyonunun giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları	43
Çizelge 5.7.	Farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarında granüler Si-TiO ₂ kullanılmasıyla oluşan giderim için k' ve R^2 değerleri	46
Çizelge 5.8.	Farklı başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında boyar madde giderimi için k_r ve K değerleri...	49
Çizelge 5.9.	Temas süresinin güneş ışığı ile boyar madde giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları	51
Çizelge 5.10.	Başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarının güneş ışığı altında giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları	54
Çizelge 5.11.	Farklı başlangıç malaşit yeşili konsantrasyonu değerlerinde güneş ışığı altında boyar madde giderim kinetiği için k ve R^2 değerleri.....	57
Çizelge 5.12.	Farklı başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında boyar madde giderimi için k_r ve K değerleri...	58
Çizelge 5.13.	Fotokatalizör miktarının ve türünün görünür ışık altında metilen mavisinin giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları.....	59
Çizelge 5.14.	Temas süresinin görünür ışık ile boyar madde giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları	62
Çizelge 5.15.	Farklı pH değerlerinin boyar madde giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları	64
Çizelge 5.16.	Fotokatalizör miktarının boyar madde giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları	65
Çizelge 5.17.	Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarının giderim kinetiği için k ve R^2 değerleri	67

1.GİRİŞ

Boyar maddeler, tekstil ve diğler baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Boyar maddelerin su kütlelerine verdiğı renk ve toksisite, estetik ve çevresel sebeplerden dolayı su kullanıcıları için istenmeyen ve zararlı bir durumdur. Çevresel açıdan bakıldığında, bazı sentetik boyalar, toksik ve kanserojen özelliklere sahip olduklarından büyük endişe vericidir. Örneğın; metilen mavisi, pamuk, yün ve ipeklerin boyanmasında yaygın olarak kullanılan katyonik bir boyadır. Bu boyanın alıcı su ortamlarında bulunması deniz canlılarında ölümlere, insanlarda göz yanıkları, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi hastalıklara yol açabilir (Salehi vd, 2012). Bu nedenle, boya içeren sular için etkili bir arıtma yöntemi bulmak önemli bir araştırma hedefi haline gelmiştir.

Atıksulardaki boyaların renginin giderilmesi için çeşitli arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Bu teknolojiler, adsorpsiyon, ters osmoz, ultrafiltrasyon ve iyon değişimi gibi fiziksel yöntemler, klorlama ve ozonlama gibi kimyasal yöntemler ve aerobik ve anaerobik arıtmalar gibi biyolojik yöntemler olarak sınıflandırılır. Bu geleneksel proseslerin çoğı, kirletici maddeleri çevre dostu son ürünlere dönüştürmeden bir fazdan diğere aktararak uzaklaştırır. Bu nedenle, daha fazla işlem gerektiren ve dolayısıyla genel bozunma sürecine ek bir maliyet getiren başka bir atık oluştururlar. Fenton, foto-Fenton katalitik reaksiyonları, UV/H₂O₂ ve UV/O₃ gibi gelişmiş oksidasyon işlemlerinin boya içeren atık suların arıtılması için yeterince etkili alternatifler olduğı kanıtlanmıştır. Bunlar arasında, heterojen fotokatalitik oksidasyon son yirmi yılda artan bir ilgi görmüştür (Abdellah vd, 2018).

Heterojen fotokatalitik oksidasyonda, ya tungsten oksit (WO₃), çınko oksit (ZnO), seryum oksit (CeO₂), niyobyum trioksit (Nb₂O₃), demir oksit (Fe₂O₃), kalay oksit (SnO₂) ve titanyum dioksit (TiO₂) gibi metal bir oksit ya da çınko sülfid (ZnS), kadmiyum tellürid (CdTe), çınko selenit (ZnSe) ve kadmiyum selenür (CdSe) gibi bir kalkojen olan bir yarı iletken, fotokatalizör olarak kullanılır. Organik kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılan geleneksel işlemlerle karşılaştırıldığında, fotokatalitik oksidasyon, çok çeşitli organik kirleticilerin tam bir mineralizasyonuna yol açtığından en yüksek verimi göstermiştir. İşlemin bir başka avantajı, CO₂, H₂O ve mineral asitler gibi zararsız bileşikler üretmesidir (Abdellah vd, 2018).

Deneylerde kullanılan TiO_2 normalde toz formunda olup çözeltiden ayrıştırılması zordur. Bu sebeple sistemden ayrıştırmasını kolaylaştırmak amacıyla granüler forma getirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, fotokatalitik oksidasyon prosesi ile boyar maddelerin gideriminde fotokatalizör olarak granüler TiO_2 'nin kullanılabilirliğini ve tekrarlı kullanımını araştırmaktır. Bu kapsamda, fotokatalitik oksidasyon yönteminde granüler TiO_2 için başlangıç boyar madde konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu ve farklı ışık kaynağı (UV, güneş ışığı) etkileri incelenmiş, optimum koşulları belirlendikten sonra giderim verimleri hesaplanmıştır. TiO_2 'in fotokatalitik etkinliğini artırmak için silisyum ile katkılandırılmıştır. Granüler Si- TiO_2 için başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Ayrıca toz TiO_2 'in görünür ışıktaki etkisini arttırmak için fosfor yüklemesi yapılmıştır. P- TiO_2 için başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve katalizör konsantrasyonu etkileri incelenmiş optimum koşulları belirlendikten sonra giderim verimleri hesaplanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Günümüzde alıcı su ortamlarındaki kirlilik büyük dikkat çekmektedir. Tekstil, baskı, boya ve deri tabaklama gibi sektörlerden kaynaklanan atıksular, çevrede ciddi sorunlara neden olan çok çeşitli organik bileşikler içerir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksu, deşarj edilen atıksu hacmi ve atık su bileşimi dikkate alınarak, tüm sanayi sektörleri arasında en fazla kirlletici olarak değerlendirilmektedir (Ong vd, 2012).

Çeşitli endüstriler tarafından deşarj edilen sentetik boyar maddeler, çevre ve halk sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Boyalar nedeniyle oluşan atık sudaki kirlilik oldukça kolay bir şekilde tanınabilir, çünkü sudaki çok az miktarda sentetik boya (<1 mg/L), su kütlelerinin saydamlığını etkileyerek oldukça görünürdür. Boyaların bir kısmının suda ayrışması zordur, çünkü bunları ışığa karşı daha kararlı ve biyobozunmaya karşı dirençli hale getiren kompozit moleküler yapılara sahiptirler (Işık vd, 2017).

Boyar maddeler güneş ışığının suya girmesini engeller, böylece sudaki türlerin büyümesini ve fotosentezini engeller. Ek olarak, boya konsantrasyonlarına ve maruz kalma sürelerine bağlı olarak organizmalar üzerinde akut ve/veya kronik etkileri olabilir. Bu nedenle boyaların atık sudan ayrışması, çevre kirliliğinin azaltılması konusundaki en büyük endişe kaynağıdır (Natarajan vd, 2017).

Boyar maddelerin çevresel etkilerini azaltmak için, su ve atık sudan boyar maddelerin giderimi için birçok teknoloji geliştirilmiştir. Son zamanlarda ileri oksidasyon prosesleri atık sulardan kirlletici gideriminde öne çıkan prosesler arasındadır. Atıksu arıtımına yönelik olarak kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin yeterli olmadığı durumlar için ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir (Çalık, 2008).

2.1. Boyaların Çevre Üzerine Etkisi

Tekstil, deri, kâğıt, gıda, ilaç, kozmetik endüstrilerinde, kullanılan boyaların günlük hayatımızda yeri çok önemlidir. Boyama prosesi boyunca oluşan boyaların yaklaşık olarak %15'i biyobozunur değildir ve bunlar akarsu, nehir, göl gibi alıcı su

ortamına deşarj edilmektedir. Boyar maddelerin alıcı su ortamdaki varlığı düşük derişimlerde olsa bile önemli kirletici konumundadır. Tekstil ve boyar madde üretim endüstrisinden gelen atıksular canlılar için zehirli etki gösterir. Boyar maddeler suya giren güneş ışığını absorplayarak yansıtır, sudaki canlıların fotosentezini engelleyerek yaşamsal faaliyetlerini riske eder (Uçar, 2009).

Boyar maddeler ile kirlenmiş suların insanlar ve diğer canlılar tarafından tüketimi, sindirim sistemi, nefes problemleri, merkezi sinir sistemi bozukluğu, davranışsal bozukluklar, alerjik reaksiyonlar, deri ve göz enfeksiyonları gibi birçok sağlık problemlerine neden olmaktadır. Bundan dolayı, boyaların atık sudan gideriminde sadece renk giderimi değil, aynı zamanda toksisitesinin azaltılması veya giderimi gerekmektedir (Işık vd, 2017).

2.2. Boyaların Sınıflandırılması

Boyarlar, tekstillere renk vermek için yaygın olarak kullanılan organik bileşikler olup ya kimyasal olarak ya da bitkilerden üretilirler. Bitkilerle ilgili ilginç bir nokta, boyadan farklı olarak, elyaf yüzeyinde birikmedikleri, ancak malzemenin gözeneklerine emildiğidir. Bu iki nedenden dolayı mümkün olur. İlk olarak, boya moleküllerinin boyutu elyaftaki gözeneklerin boyutundan daha küçüktür. Boya molekülleri, dar kağıt şeritleri gibi bir uzunluğa ve genişliğe sahip fakat nispeten az kalınlığa sahip bir şekle sahiptir. Bu düzlemsel şekil, elyaf, iplik veya kumaş boya banyosuna girdiğinde polimer sistemine kaymalarını sağlar. İkinci sebep, çekim kuvvetlerinden dolayı boya ile elyafın benzerliğidir. Elyafın içine dağılmış veya nüfuz etmiş olan boya, burada boya ile elyaf arasındaki çekim kuvvetleri tarafından tutulur

(<http://apsacwestridge.edu.pk/assets/admin/upload/notes/ClassificationOfDyes.pdf>).

Boyar maddeler, asidik, bazik, direkt, dispers, reaktif, çözücü, sülfür ve vat boyalar olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

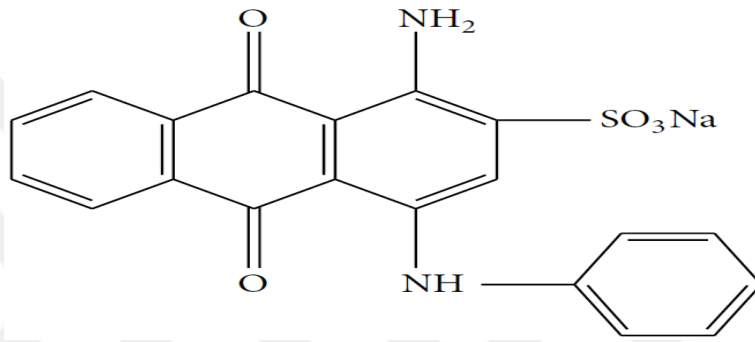
2.2.1. Asit boyalar

Grubun belirleyici özelliği, sülfonatlı grupların varlığıdır, bunlar suda çözünürlüğü sağlar. Yüne bağlanma, kısmen bu sülfonat grupları ile yün lifi üzerindeki amonyum

grupları arasındaki etkileşime bağlı olarak meydana gelir (Benkhaya ve Elharfi, 2017).

Asidik boyalar molekülleri üzerinde direkt asidik tesir gösteren $-SO_3H$ grupları veya asitliği artırıcı $-NO_2$ grupları bulunduran, suda yüksek oranda çözünür anyonik boyalardır. Bazı boyalara göre daha iyi ışık dayanıklılığı vardır. Sülfonik asit gruplarının varlığı, suda çözünürlüklerini arttırmakta ve boya moleküllerine negatif bir yük vermektedir (Raval vd, 2017).

Ticari olarak en önemli asit boyalar azo, antrakınon ve triarilmetan olarak bilinmektedir. (Çelik, 2008)

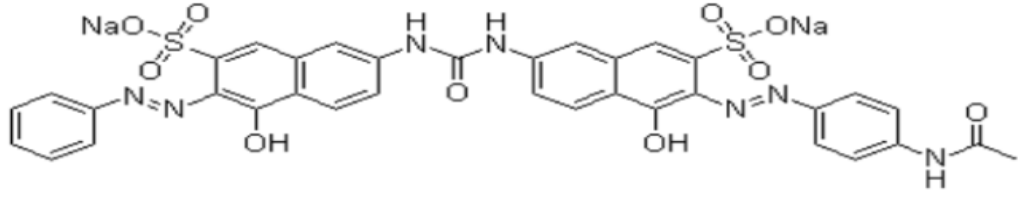


Şekil 2.1. Asit boya kimyasal yapı örneği. Acid Blue 25 (Krishna vd, 2014)

2.2.2. Direkt boyalar

Direkt boyalar, dayanıklılık özellikleri veya uygulama özellikleri gibi birçok parametreye göre sınıflandırılır. Ana kromoforik tipleri: azo, stilben, ftalosiyenin, dioksazin ve formazan, antrakınon, kinolon, tiyazol gibi diğer daha küçük kimyasal sınıflara ayrılır. Bu boyaların uygulanması kolay ve geniş bir renk skalası olmasına rağmen, yıkama dayanıklılığı performansları ortadır. Bu, selülozik substratlar üzerinde çok daha yüksek ıslak ve yıkama dayanıklılığı özelliklerine sahip olan reaktif boyalarla değiştirilmelerine neden olmuştur (Benkhaya ve Elharfi, 2017).

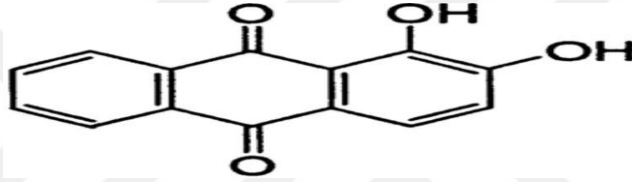
Bu boyalar suda çözünür anyonik boyalar olmasına rağmen, asit grupları elyafa bağlanma aracı olmadıkları için asit boyaları olarak sınıflandırılmazlar. Bu boyalar herhangi bir sabitleme gerektirmediklerinden doğrudan boya olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.2. Direkt Boya kimyasal yapı örneği. Direkt Kırmızı 23 (Nemr vd, 2014)

2.2.3. Mordan boyalar

Bazı asit boyalarının renk dayanıklılığını arttırmak için "sabitleme faktörü" olarak işlev görür, çünkü metal iyonları ile çözünmeyen renkli kompleksler oluşturabilirler. Genellikle metal tuzlarıdır. Sentetik mor boyalar için alüminyum, krom ve demir tuzları sıklıkla kullanılır. (Raval vd, 2017)

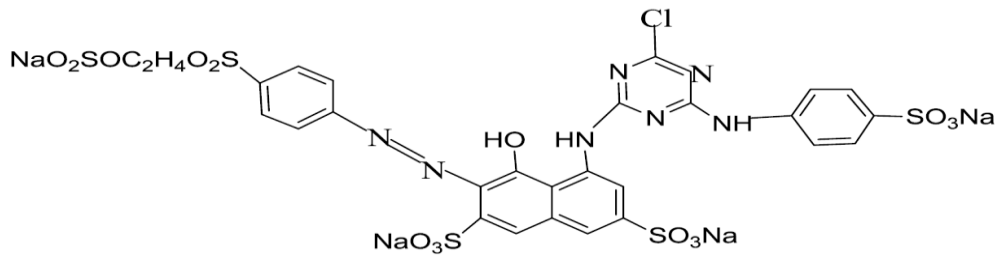


Şekil 2.3. Mordan boya kimyasal yapı örneği. Mordan Red 11 (Jesionowski vd, 2011)

2.2.4. Reaktif boyalar

Reaktif boyalar selülozik lif ile reaksiyona girerken kovalent bir bağ oluşturacaktır. Başlangıçta, bu boyalar selüloz lifleri için tasarlanmış, ancak şimdi protein ve poliamid lifleri için bazı lif reaktif boyalar da ticari olarak temin edilebilir (Raval vd, 2017).

Reaktif boyalar, uygulama işlemi sırasında substratla kovalent bir bağ oluşturmak üzere tasarlanan tek tekstil renklendiricidir.



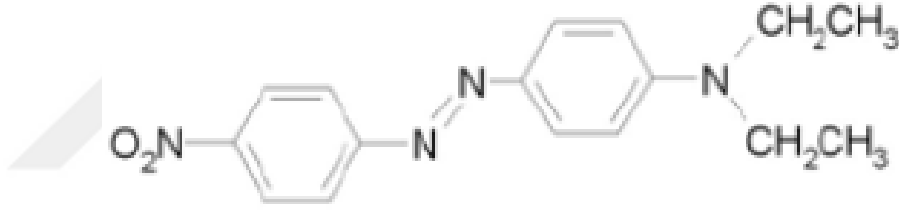
Şekil 2.4. Reaktif boya kimyasal yapı örneği. C.I. Reactive Red 198 (Benkhaya ve Elharfi, 2017)

2.2.5. Dispers boyalar

Dispers boyalar hidrofobik tabaka için sentetik renklendiricilerdir ve yaygın olarak tekstil renklendirmesinde ticari karışımlar olarak uygulanır. Genellikle büyük miktarlarda kullanılırlar ve ilişkili boyama işlemlerinde yer alan çok miktarda su ve su banyosunda kalan boyanın yüksek oranda olması nedeniyle büyük miktarlarda atık su üretilebilir (Benkhaya ve Elharfi, 2017).

Bu boyaların, genellikle çözünmeyen ya da az miktarda suda çözünen, iyonik olmayan ve sulu bir dağılımda hidrofobik elyaflara uygulandıkları doğrulanmıştır (Benkhaya, 2017).

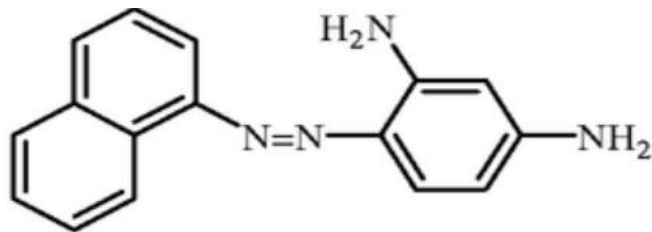
Yapıları, $-NO_2$ ve $-CN$ gibi eklenmiş polar fonksiyonel gruplarla, küçük, planlayıcı ve iyonik değildir. Çoğunlukla polyesterlerin boyanmasında kullanılırlar çünkü dağılmış parçacıklar oluşturarak polyester zincirleriyle etkileşime girebilirler (Raval vd, 2017).



Şekil 2.5. Dispers boya kimyasal yapı örneği. Dispers Turuncu 288. (Agrawal ve Vasavada, 2009)

2.2.6. Solvent boyaları

Bu boyalar suda çözünmez, ancak alkollerde, klorlu hidrokarbonlarda ve sıvı amonyakta çözünür. Genelde plastik, sentetik elyaf, benzin, yağ ve balmumu renklendirmek için kullanılırlar (Raval vd, 2017).

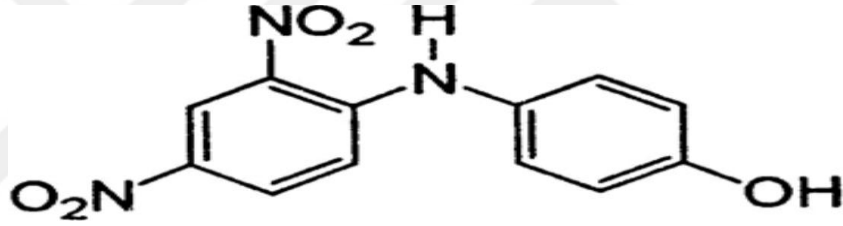


Şekil 2.6. Solvent boya kimyasal yapı örneği. Solvent Brown 1 (Elmaaty ve El-Aziz, 2018)

2.2.7. Sülfür boyaları

Sülfür boyaları esas olarak tekstil selülozik malzemelerin veya selülozik elyafların sentetik elyaflarla karışımlarının boyanmasında kullanılır. Ayrıca ipek ve kağıdın boyanmasında sınırlı miktarlarda ve belirli derilerde kullanılır. Sentetik boyalar arasında, sülfür boyaları, tüm boya maddesi sınıflarının en koyu renk yelpazesine sahiptir, ucuzdur ve mükemmel yıkama ve iyi ışık dayanıklılığı sergilerler. Bu özellikler, uygulama kolaylığı ile birlikte, sülfür boya tüketiminin yüksek kalmasını sağlar (Benkhaya ve Elharfi, 2017).

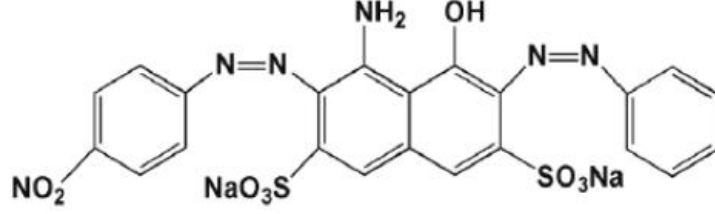
Sülfür boyaları, indirgeyici madde olarak sodyum sülfid içeren bir alkali indirgeme banyosundan pamuğa uygulanır. Bu boyalar suda çözünmez fakat indirgenmiş formlarında çözünürler ve selüloz için benzerlik gösterirler. Sülfür boyalarının gerçek yapıları büyük ölçüde bilinmemektedir, ancak bunların sülfür içeren heterosiklik halkalara sahip oldukları düşünülmektedir (Raval, 2017).



Şekil 2.7. Sülfür boya kimyasal yapı örneği. Sulfur Blue Dye , CI 53235 (Nguyen vd, 2013)

2.2.8. Azo boyaları

Tüm boyaların yaklaşık yarısı azo boyadır, bu da onları tekstil endüstrisinde kullanılan en büyük sentetik renklendirici grubudur. Tekstil, kozmetik, deri, ilaç, kağıt, boya ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılırlar (Benkhaya ve Elharfi, 2017). Bu tip boyalar en az bir azo grubu içerir, fakat aynı zamanda iki veya üç ama çok nadiren dört azo grubu içerebilir. Azo boyaları, önemli yapısal çeşitliliğe sahip olan karmaşık aromatik bileşiklerdir ve çevre açısından büyük sorunlara sahiptir, çünkü azo bağlantılarının indirgeyici bölünmesi, toksik ve kanserojen olarak sınıflandırılan amin oluşumundan sorumludur.



Şekil 2.8. Azo boya kimyasal yapı örneği. Acid Black 1 (Samarghandi vd, 2013)

2.2.9. Antrakinon boyları

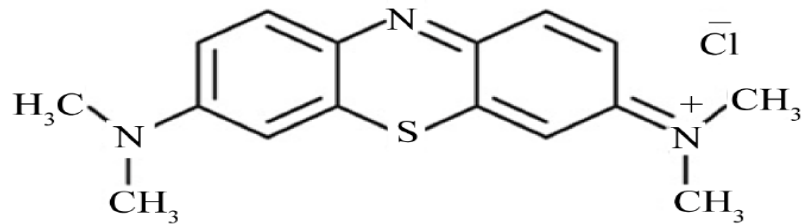
Antrakinon boyları azo boylarından sonra ikinci en önemli sınıftır. Doğal muadilleri olmayan azo boylarının aksine, tüm doğal kırmızı boylar antrakinon boylardır. Düşük boyama mukavemeti ve azaltılmış esneklik, antrakinon boyların üretim maliyetini artırır ve dolayısıyla azo boyları kadar yaygın olarak kullanılmaz (Raval vd, 2017).



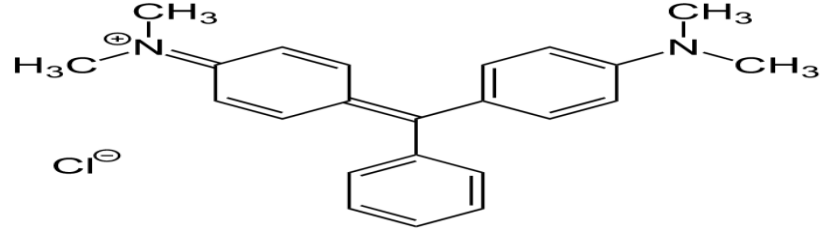
Şekil 2.9. Antrakinon boya kimyasal yapı örneği. Reactive Blue 19 (Florina vd, 2017)

2.2.10. Bazik boylar

Bu boylar genellikle akrilik, kağıt ve naylon tabakalara uygulanır, ancak bazı modifiye polyester tabakalarda da kullanılır. Bazik boylar suda çözünür ve çözeltide renkli katyonlar üretir; bu katyonlar elektrostatik olarak negatif bir yük ile alt tabakalara çekilir. Bazik veya katyonik boylar, bir amonyum grubu üzerinde yer edilmiş pozitif yüke sahip olabilir (Benkhaya ve Elharfi, 2017).



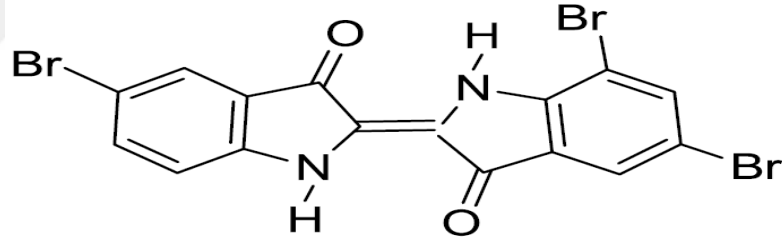
Şekil 2.10. Bazik boya kimyasal yapı örneği. Metilen mavisi (Elmorsi, 2011)



Şekil 2.11. Bazik boya kimyasal yapı örneği. Malaşit yeşili (Bibak ve Aliabadi, 2014)

2.2.11. Vat boyaları

Vat boyaları suda çözünmez olduğu için doğrudan tekstil elyaflarına ve kumaşlara uygulanamazlar. Vat boyaları, selülozik elyafların nispeten donuk tonlarının boyanmasında ağırlıklı olarak kullanılır, ancak eski zamanlarda vat boyaları yün boyamak için de kullanılırdı. Vat boyaları, diğer boya sınıflarında nadir görülen, yıkama, ışık ve klor dayanıklılığı gibi tüm dayanıklılık özelliklerine sahiptir. Öte yandan, vat boyaları zayıf sürtme dayanıklılığına sahip olma eğilimindedir, ancak bu boyalı kumaşın özel işlemleriyle hafifletilebilir.



Şekil 2.12. Vat boya kimyasal yapı örneği. Vat Blue 5 (Benkhaya ve Elharfi, 2017)

3. FOTOKATALİTİK OKSİDASYON VE FOTOKATALİZÖRLER

İleri Oksidasyon Prosesleri arasında en önemlisi, genellikle fotokataliz olarak adlandırılan heterojen fotokatalitik oksidasyondur. Fotokataliz, ışık gerektiren veya etkileşime giren kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için kullanılan bir katalizör kullanma prosesidir. Bir fotokatalizör, ışığı soğurabilen, reaksiyona giren maddelerin kimyasal dönüşümlerini mümkün kılan elektron-boşluk çiftleri üreten ve bu gibi etkileşimlerin her bir döngüsünden sonra kimyasal bileşimini yeniden oluşturabilen bir malzeme olarak tanımlanmaktadır (Mansoor Han vd, 2015). Oksidasyon reaksiyonları arasında, fotokatalitik işlemlerin çoğu, yüksek derecede toksik kimyasalların ya daha az toksik kimyasallara ya da CO₂ ve H₂O'ye dönüştürülmesine odaklanmaktadır (Philippopoulos, 2010).

3.1. Heterojen ve Homojen Fotokataliz

Fotokataliz uygulaması genellikle homojen ve heterojen fotokataliz olarak ikiye ayrılır. Homojen fotokataliz genel olarak reaktiflere ve aynı fazda mevcut olan fotokatalizörlere karşılık gelirken, heterojen fotokataliz, reaktiflerden farklı bir fazda bulunan bir katalizörün foto-reaksiyonuna karşılık gelir. Homojen fotokatalizin yaygın örnekleri, ozonlama ve foto-Fenton sistemleridir.

Heterojen fotokataliz alanı, son 40 yılda, özellikle enerji ve çevre ile ilgili çeşitli gelişmelere uğramış ve hızla genişlemiştir. Fotokatalizin en önemli iki uygulaması, güneş enerjisi ile suyun temizlenmesi ve düşük konsantrasyonlarda kirletici madde içeren suyun arıtılması olmuştur (Iblahodan vd, 2013).

Heterojen fotokatalizde UV ışıkla etkileşmesi için yüzeyde oksitleyici ortam oluşturan yarı iletken metal kompleksleri kullanılmaktadır. Titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO), galyum fosfor (GaP), galyum arsenik (GaAs), kadmiyum sülfür (CdS), demir oksit (Fe₂O₃), tungsten oksit (WO₃), kalay oksit (SnO) fotokatalizör olarak kullanılan başlıca malzemelerdir (Çakıroğlu, 2011).

Fotokatalizde, TiO₂, yüksek aktivitesi, istenen fiziksel ve kimyasal özellikleri, düşük maliyeti ve bulunabilirliği nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

Heterojen fotokataliz örnekleri, hafif/toplam oksidasyon, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, döteryum-alkan izotopik değişimi, metal biriktirme, su detoksifikasyon ve gaz kirletici temizliğidir. Heterojen fotokatalizin temel bileşenleri (Bahrudin, 2016);

- 1) Uygun dalga boyunda yayılan bir foton,
- 2) Güçlü bir oksitleyici etken (O_2) ve
- 3) Bir yarı iletken malzemenin katalizör yüzeyidir.

Heterojen fotokataliz, gaz ve sıvı fazda bulunan çeşitli organik/inorganik kirleticilerin giderimi için kullanılan bir prostestir ve birçok atıksu içinde UV ışığı ile yarı iletken metal oksitlerin varlığında çözünmüş organik maddelerin bozunması için incelenmiştir. Heterojen fotokataliz genellikle fotokatalitik yarı iletken ile yeterli miktarda ışığın absorpsiyonuna dayanır. Heterojen fotokataliz organik kirleticilerin CO_2 , H_2O ve mineral asitlere mineralizasyonunu sağlayan önemli bir teknolojidir.

Heterojen fotokatalizde kullanılacak fotokatalizörün taşınması gereken özellikler:

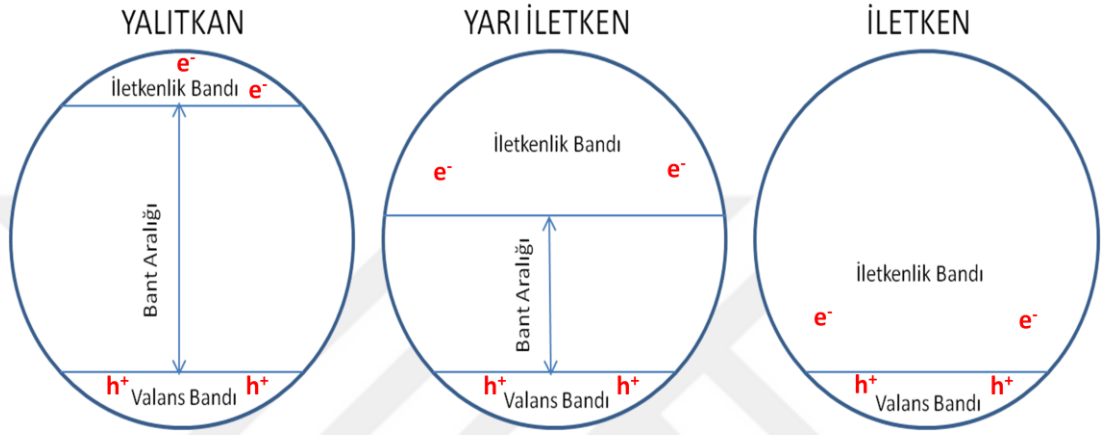
- 1) Kimyasallardan ve herhangi bir dış etkiden kolayca etkilenmemeli
- 2) Ultraviyole ışıkla ve görünür ışıkla aktif hale geçebilmeli
- 3) Maliyeti uygun olmalı
- 4) Elde edilebilme imkanı kolay olmalı
- 5) Fotoaktivite özelliği yüksek olmalı
- 6) Toksik olmamalı (Büyükpınar, 2011).

3.2. Yarı İletkenlik ve Band Teorisi

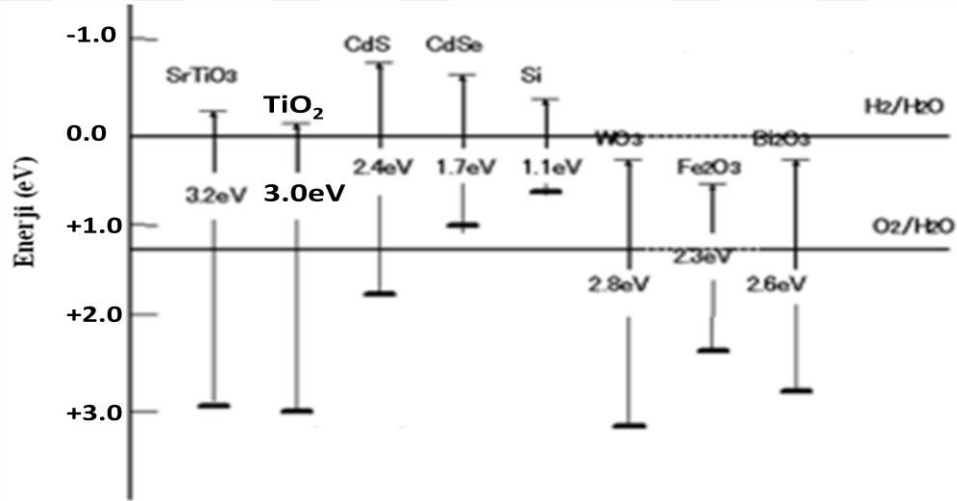
Yarı iletken maddeler, iletkenlik bakımından yalıtkan ile iletken arasında kalan maddelerdir. Yarı iletken maddeler uyarılmadan önce yalıtkan haldedir. Isı, ışık, elektriksel gerilim veya manyetik etki gibi dış etkiler uygulandığında iletken duruma gelirler. Uygulanan etkiler kaldırıldığında tekrar ilk haline yani yalıtkan hale geri dönerler. Katalizörü uyaran etki ışık olduğunda bu tür maddelere "fotokatalizör" denir (Çakıroğlu, 2011).

İletkenlerin, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların elektronik özellikleri, band teorisine göre tanımlanabilir. Her bir band farklı bir enerjiye sahiptir ve elektronlar bu bantları, elektronların tek bir atomdaki orbitalleri tutma yöntemine benzer şekilde

en düşük enerjiden en yükseğe kadar doldurur. Bir moleküldeki en yüksek kullanılan moleküler yörüngeye benzer olan enerji dolu en yüksek band valans bandı olarak adlandırılır. Bir moleküldeki en düşük boş moleküler orbitaline benzeyen bir sonraki daha yüksek band, iletkenlik bandı olarak adlandırılır (Kondarides). İletkenlik bandı ile valans bandı enerji boşluğu birbirinden band aralığı ile ayrılır. Şekil 3.1.'de yalıtkan, iletken ve yarı iletkenlerin enerji band diyagramları gösterilmektedir. Şekil 3.2.'de ise bazı yarı iletken maddelerin enerji diyagramları gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Yalıtkan, yarı iletken, iletken band enerji diyagramları



Şekil 3.2. Bazı yarı iletkenlerin enerji diyagramları

Yarı iletkenler esas olarak içsel ve dışsal olarak iki kategoriye ayrılır. İçsel yarı iletken, kirliliklerin elektriksel davranışını önemli derecede etkilemeyecek kadar saf olan bir iletkenidir. Element (örneğin, Si, Ge) ve bileşik (örneğin, GaAs, SiC) yarı iletkenler, iç yarı iletkenler olabilir ve zayıf iletkenliğe sahiptir. Enerji bandı açısından, iletkenlik bandı elektronlardan tamamen boş ve valans bandı değerlik

elektronları tarafından tamamen doludur. Uyarılan elektronlar valans bandından iletkenlik bandına geçtiğinde valans bandında pozitif yüklü boşluk oluşur. Elektronlar ve boşluklar, bir elektrik alanının varlığında zıt yönlerde akar, fakat tam tersi şekilde yüklendiklerinden aynı yönde akıma katkıda bulunur. Bu şekilde yaratılan boşluklar ve elektronlar iç yük taşıyıcılar olarak bilinir. İç yarı iletkenlerde, iletkenlik bandındaki her elektron için, valans bandında karşılık gelen bir boşluk vardır. Bu nedenle, elektron konsantrasyonu boşluk konsantrasyonuna eşittir ve bu konsantrasyona n_i olarak belirtilen içsel taşıyıcı konsantrasyon denir (Kondarides).

Dışsal bir yarı iletken, içsel bir yarı iletkenin kristaline, katkılama olarak bilinen bir işlemde ilave edilmesiyle oluşturulabilir. Katkı maddesi, malzeme içerisindeki elektronların ve boşlukların bağıl konsantrasyonlarının, katkılı atomun türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmesine neden olur. Serbest elektron veya boşluk konsantrasyonunun değişmesine rağmen, katkılı bir yarı iletkenin elektriksel olarak nötr olduğu not edilmelidir. İletim elektronlarına katkıda bulunan kimyasal safsızlıklara verici safsızlıkları veya vericiler denir. Vericilere, katkılı yarı iletkenlere n-tipi yarı iletkenler denir. Bir yarı-iletkenden bir elektronu alan safsızlık atomları, alıcı safsızlıklar veya alıcılar olarak adlandırılır ve p-tipi yarı iletkenlerin oluşumu ile sonuçlanır (Kondarides).

Bir n-tipi yarı iletkende, elektronlar ana taşıyıcılardır ve elektron konsantrasyonu, n , verici safsızlığı konsantrasyonuna eşittir. Boşluklar n tipi yarı iletkenlerde azınlık taşıyıcılarıdır. p-tipi yarı iletkenler için bunun tersi geçerlidir. Elektronlar, p tipi yarı iletkenlerde azınlık taşıyıcılarıdır.

3.3. TiO₂ Fotokatalizörü

TiO₂'in fotokatalitik aktivite özelliğinin araştırılması ilk olarak Fujishima ve Honda tarafından 1972 yılında ortaya atılmıştır. Daha sonra, dünyada büyük bir problem haline gelen çevre kirliliğine çözüm yaratmak amacıyla bu konunun üzerinde yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. Frank ve Bard 1977 yılında, TiO₂ tozları ile su içerisinde bulunan siyanürü parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Gittikçe artan enerji ve çevre sorunlarıyla birlikte, yarı iletken fotokatalitik teknoloji daha önce görülmemiş bir şekilde küresel bir ilgi gördü ve hızlı bir gelişim sağladı. Şu anda, en çok çalışılan yarı iletken fotokatalizörler, TiO₂, ZnO, CdS, ZnS, MoO₃, WO₃ gibi n-tipi yarı iletken bileşiklerdir. Hepsinden

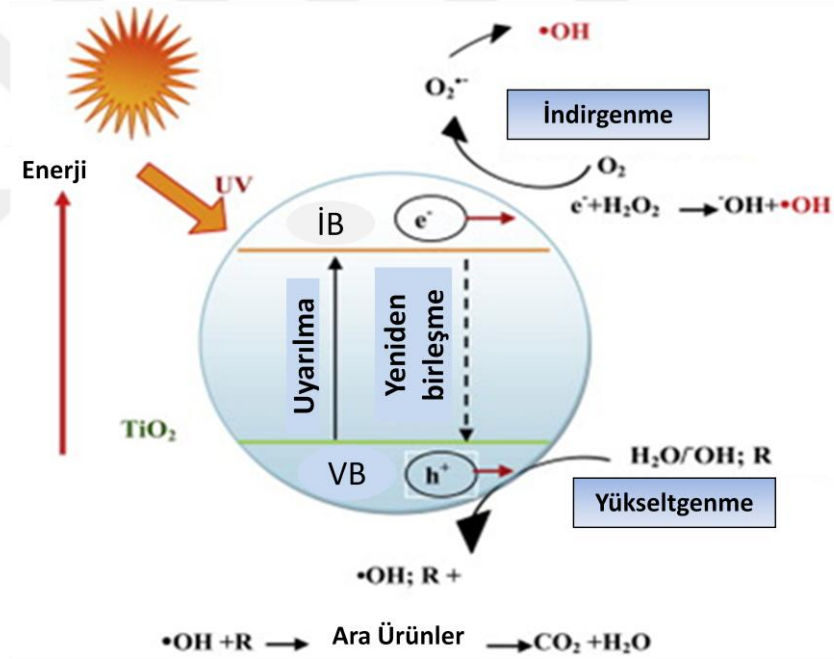
önemlisi, TiO₂ yüksek fotokatalitik etkinliği, iyi stabilitesi, toksik olmayan ve düşük maliyetli avantajları için seçilen en uygun yarı iletken katalizör olmuştur (Chen vd, 2018).

TiO₂'in fotokatalitik özelliğinden başka bir diğer özelliği de ışıkla etkileştiğinde yüzeyinin süperhidrofilik özellik kazanmasıdır. TiO₂'in bu özelliği, kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde etmesini sağlamaktadır. TiO₂'in kanser tedavilerinde de etkili olabileceği Fujishima vd (2000), tarafından ortaya konmuştur. Tüm bu uygulama alanlarının yanı sıra, TiO₂'in sadece UV ışığı ile aktive edilebildiği bilinmektedir. Ancak, UV ışığı, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturduğu için TiO₂'in pratik uygulamalarda ki kullanımı sınırlanmaktadır (Şam vd, 2007).

TiO₂'in anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Şekil 3.3.'de TiO₂ yarı iletkeninin kristal yapıları gösterilmektedir. Anataz ve rutil fazın kristal yapıları tetragonal iken brukit fazın kristal yapısı ortorombiktir. Anataz faz daha düşük sıcaklıklarda kararlı bir faz yapısı iken rutil faz yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Brukit faz fotokatalizör olarak hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Anataz ve rutil fazın yapıları, her bir Ti⁺⁴ iyonunun 6 tane O⁻² iyonu ile çevrelenen TiO₆ oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Anataz fazda, Ti-Ti bağ uzunluğu (3,79 Å ve 3,04 Å) rutil faza (3,57 Å ve 2,96 Å) göre daha fazladır. Bununla birlikte, anataz fazdaki Ti-O bağ uzunluğu (1,934 Å ve 1,980 Å) rutil faza (1,949 Å ve 1,980 Å) göre daha kısadır (Mahmıanı, 2016). Bu iki faz arasındaki farklılıklar, fazların kütle yoğunluklarına ve band yapılarına yansımaktadır. Anataz fazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm³ iken rutil fazın kütle yoğunluğu 4.250 g/cm³'tür. Anataz fazın yasak band aralığı 3.2 eV iken rutil fazın yasak band aralığı 3.0 eV'tur. Genel olarak, rutil faz daha düşük oksijen adsorpsiyon kapasitesine, daha büyük tanecik boyutuna ve daha küçük spesifik yüzey alanına sahiptir, bu da anataz fazdan daha düşük bir fotokatalitik aktivite ile sonuçlanır (Chen vd, 2018; Şam vd, 2007).

3.4. Fotokatalitik Oksidasyon

Fotokatalitik oksidasyon işleminde, yarı iletken fotokatalizörlerin (örneğin, TiO_2) bir ışık kaynağı ve oksijen veya hava gibi bir oksitleyici madde varlığında organik kirletici maddeleri yok ettiği procestir. Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi, yalnızca bant aralığı enerjisinden daha büyük enerjilere sahip fotonlar, değerlik bandı elektronlarının uyarılmasına neden olabilir, bu da organik kirleticilerle olası reaksiyonları teşvik eder. Fotokatalitik yüzeyin yeterli enerjiyle aydınlatılması, değerlik bandında pozitif yüklü bir boşluk (h^+) ve iletim bandında bir elektron (e^-) oluşumuna yol açar. Pozitif boşluk $\cdot OH$ 'ni üretmek için doğrudan kirletici maddeyi veya suyu okside eder, oysa iletim banttaki elektron fotokatalizör (TiO_2) üzerine emilen oksijeni azaltır. TiO_2 'nin UV ışığı ile aktivasyonu, aşağıdaki adımlarla temsil edilebilir (Ahmed vd, 2011).



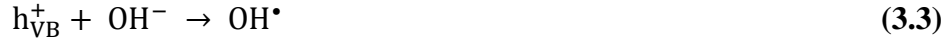
Şekil 3.5. TiO_2 fotokataliz prensibini gösteren şematik diyagram (Ahmed vd, 2011)

Fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar;

TiO_2 yarı iletkeni band aralığı enerjisine eşit veya daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandında bulunan bir elektron iletimlik bandına çıkar. Böylece valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur.



Valans bandında oluşan boşluklar ile iletkenlik bandındaki elektronlar fotokatalizörün yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur.



Oluşan hidroksil radikali ile süperoksit çok güçlü oksidanttır ve organik malzemeyi oksitlemek için kullanılır.

Fotokatalitik oksidasyon işlemiyle $\bullet OH$ oluşumu yukarıdaki adımlarda gösterilmektedir. Organik kirleticilerin ayrışmasında, adsorbe edilmiş suyun, OH^- olarak adsorbe edildiği oksidasyonundan üretilen $\bullet OH$, birincil oksidandır ve oksijenin varlığı, bir elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmesini önleyebilir. $\bullet OH$, organik bileşiklere, örneğin klorlu aromatlara, anilin ve nitrofenollere saldırır; bu, bileşiklerin yapısına bağlı olarak çeşitli reaksiyon ara maddeleri ile sonuçlanır. Elde edilen ara ürünler, CO_2 ve H_2O gibi nihai bozunma ürünlerinin üretilmesi için $\bullet OH$ ile reaksiyona girerler. Kirleticilerin fotokatalitik bozunumunda, oksijenin azaltılması işlemi ve kirleticilerin oksidasyonu eşzamanlı olarak ilerlemiyorsa, iletkenlik bandında bir elektron birikimi olur, böylece e^- ve h^+ 'nın yeniden birleşme oranında bir artışa neden olur. Bu nedenle, etkili fotokatalitik oksidasyonda elektron birikmesini önlemek çok önemlidir (Ahmed vd, 2010).

3.4.1. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Parametreler ve Yapılan Çalışmalar

Boyaların fotokatalitik oksidasyonu, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, fotokatalizörün partikül büyüklüğü ve konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ışık yoğunluğu ve elektron alıcılarının varlığı gibi çeşitli parametrelerden etkilenir.

pH etkisi

Boyar madde çözeltisinin pH'ı, hazırlanan katalizörün fotokatalitik aktivitesinde önemli bir rol oynar. pH, organik molekülün adsorpsiyonunu ve ayrışmasını, fotokatalizörün yüzey yükünü ve değerlik bandının oksidasyon potansiyelini etkiler.

Fotokatalizör yüzeyi, izoelektrik noktasının ötesine yükseltildiğinde ağırlıklı olarak negatif olarak yüklenir.

Asidik veya alkali şartlar altında, aşağıdaki reaksiyonlara göre, TiO₂'in yüzeyi sırasıyla proton yüklenebilir veya uzaklaştırılabilir:



Bu nedenle, bu titanyum yüzeyi asidik ortamda pozitif yüklü (pH <6.8) ve alkali ortamda negatif şekilde yüklü (pH > 6.8) kalacaktır. TiO₂'in düşük pH'da daha yüksek oksitleyici aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir, ancak çok düşük pH'da fazla H⁺ reaksiyon hızını düşürebilir (Gaya ve Abdullah, 2008). TiO₂, pozitif yüzey yükü nedeniyle güçlü bir Lewis asidi gibi davranır. Başka bir deyişle, anyonik boya, güçlü bir Lewis baz görevi görür ve pozitif yüklü katalizör yüzeyinde kolayca adsorbe edilebilir. Bu, asidik koşullar altında boyanın adsorpsiyonunu kolaylaştırırken, alkali koşullarda, boya molekülü ile negatif yüklü katalizöre bağlı olarak hidroksil grupları ve boya molekülü tarafından rekabetçi adsorpsiyon nedeniyle tercih edilmez. Boya adsorpsiyonunun derecesi başlangıçtaki boya konsantrasyonuna, boyanın yapısına, fotokatalizörün yüzey alanına ve çözeltinin pH'ına bağlıdır. pH, fotokatalizörün yüzey yükünü belirler. Boyanın adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ı izoelektrik noktada olduğunda minimumdur. Fotokatalizörün yüzeyi, izoelektrik noktanın altına pozitif olarak yüklenir ve üzerinde negatif bir yük taşır (Kumar vd, 2017).

Muruganandham vd (2006), TiO₂ – UV prosesiyle Reactive Orange 4'ün fotokatalitik boyar madde giderimini incelemiştir. 1-6 g/L arasında değişen katalizör konsantrasyonlarında en uygun katalizör dozunu 4 g/L bulmuşlardır. pH etkisini incelemek için pH 1-12 arasında en uygun pH değerini 10 bulmuşlardır (Muruganandham vd, 2006).

Salama vd (2018), UV ışığı altında kompozit nanolifler kullanarak organik boyaların fotokatalitik bozunmasını incelemiştir. Boyar madde olarak metilen mavisi ve indigo karmin kullanmışlardır. Fotokatalizör olarak ise TiO₂

kullanmışlardır. Maksimum bozunma verimini sağlayan değeri bulmak için pH 2-8 değerlerinde çalışmışlardır. Maksimum bozunma verimi pH 2'de ortaya çıkmıştır. pH 2'de metilen mavisi ve indigo karmin boyar maddelerinde giderim verimini %100 bulmuşlardır (Salama vd, 2018).

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi

Fotokataliz, fotokatalizör yüzeyindeki boyaların adsorpsiyonuna bağlıdır. Boyanın adsorpsiyonu, boyanın başlangıçtaki konsantrasyonuna bağlıdır. Belirli bir fotokatalitik reaksiyonda boyar maddenin başlangıçtaki konsantrasyonu, dikkate alınması gereken önemli bir faktördür.

Boyanın başlangıçtaki konsantrasyonu arttıkça, giderim verimi düşmektedir. Muhtemel sebep, boyanın başlangıçtaki konsantrasyonu arttıkça, katalizörlerin yüzeyine daha fazla boya molekülü adsorbe edilmektedir. Ancak adsorbe edilen boya molekülleri hemen bozunmaz, çünkü ışığın yoğunluğu ve katalizör miktarı sabittir ve ayrıca ışığın nüfuz etmesi daha az olmaktadır (Mahadwad vd, 2010). Çok fazla adsorbe edilmiş boya miktarının, boya moleküllerinin fotojenlenmiş boşluklarla veya hidroksil radikalleriyle tepkimesinde engelleyici bir etkisinin olduğu, aralarında doğrudan temas bulunmadığı düşünülmektedir (Daneshar vd,2003). Ayrıca, boya konsantrasyonundaki bir artışla, çözelti daha yoğun renklenir ve çözeltiliye giren fotonların yol uzunluğu azalır, böylece daha az foton katalizör yüzeyine ulaşmaktadır. Bu nedenle, hidroksil ve süperoksit radikallerinin üretimi sınırlıdır veya azaltılmıştır. Bu nedenle fotodegrasyon etkinliği azalmaktadır (Mahadwad vd, 2010).

Guettai vd (2005), TiO_2 varlığında Methyl Orange'ın fotokatalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. Boyanın fotokatalitik ayrışması, başlangıç boya konsantrasyonunun; pH:3'te ve katalizör konsantrasyonun 0,8 g/L olmasıyla 5-75 mg/L arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Boyanın başlangıçtaki konsantrasyonunun artmasıyla birlikte giderim yüzdesinin azaldığını belirlemişlerdir. 5 mg/L konsantrasyon için, 3 saatlik aydınlatmadan sonra çözeltinin tamamen renk giderdiğini gözlemişlerdir. 75 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyonunda ulaşılan giderim verimi, 390 dakikalık bir sürede % 70 civarında olduğunu belirlemişlerdir (Guettai, 2005).

Toor vd (2006), TiO_2 -UV prosesiyle Direct Yellow 12'nin fotokatalitik boyar madde giderimini incelemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonunun bozunma hızı üzerindeki etkisi, başlangıç boya konsantrasyonunun 100-500 mg/L arasında, 2.0 g/L katalizör yüklemesiyle incelemişlerdir. Yapılan çalışmada başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla fotokatalitik oksidasyon veriminin azaldığını görmüşlerdir (Toor, 2006).

Katalizör miktarı ve büyüklüğünün etkisi

Boyanın foto parçalanması fotokatalizörün miktarından etkilenir. Boyanın foto parçalanması, heterojen fotokatalizin özelliği olan artan fotokatalizör miktarı ile artar. Fotokatalizör miktarındaki artış aslında fotokatalizör yüzeyindeki aktif alanların sayısını arttırır, böylece boyar madde çözeltisinin gerçek renk parçalanması içinde yer alabilecek $\cdot OH$ oluşumunda bir artışa neden olur. Belli bir fotokatalizör miktar limitinin ötesinde, çözelti bulanıklaşır ve böylece reaksiyonun ilerlemesi için UV radyasyonu bloke edilir ve bu nedenle giderim yüzdesi azalmaya başlar (Rauf vd, 2011).

Fotokatalizör büyüklüğü ve yapısı gibi yüzey morfolojisi, fotokatalitik bozunma işleminde göz önünde bulundurulması gereken önemli bir faktördür. Çünkü organik bileşikler ile fotokatalizörün yüzey kaplaması arasında doğrudan bir ilişki vardır. Fotokatalizöre çarpan foton sayısı, reaksiyonun sadece fotokatalizörün absorbe fazında gerçekleştiğini gösteren reaksiyon hızını kontrol eder (Kumar ve Pendey, 2017).

Habib vd (2011), anyonik boya olan Brilliant Golden Yellow'un (BGY) UV ışık altında TiO_2 ve ZnO katalizörleri ile fotokatalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. 0.1-3.0 g/L arasında değişen katalizör konsantrasyonunun, TiO_2 ve ZnO varlığında BGY'nin renginin çözülmesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar, boyar madde giderim veriminin katalizör miktarının artmasıyla arttığını ve BGY'nin giderimi için etkili olduğunu göstermiştir. Katalizörün konsantrasyonu 0,1'den 1,0 g/L'ye yükseltildiğinde, boyanın başlangıçtaki giderim verimi, TiO_2 varlığında 90 dakikalık ışınlama süresinde %62'den %99'a çıkarak boyar madde gideriminde keskin bir artış olduğunu görmüşlerdir. Katalizör dozunda 1.0 g/L'den 3.0 g/L'ye olan artışta, başlangıç giderim verimi neredeyse sabit kalmıştır. Katalizör dozajını 1.0 g/L'nin üzerine çıkarmak, ışık saçılmasına ve tarama etkilerine neden olabilir.

Yüksek katalizör konsantrasyonlarında, partikül toplanması fotokatalitik aktiviteyi de azaltabilir (Habib vd, 2011).

Mahvi vd (2009), Tekstil endüstrisinde uygulanan Reaktif Orange 16 (RO 16) sulu çözeltisinin fotokatalitik oksidasyonu, TiO₂ nanopartiküllerinin varlığında UV ışını ışımasıyla değerlendirmişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonunun giderim verimine etkisini incelemek için RO 16 konsantrasyonları 25-150 mg/L arasında değişirken, diğer değişkenleri sabit tutmuşlardır (doğal pH, 0.4 g/L TiO₂). Başlangıç boya giderim verimi, boya konsantrasyonundaki artışla azalmıştır (Mahvi vd, 2009).

Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Reaksiyon sıcaklığındaki artış genellikle fotokatalitik aktivitenin artmasına neden olur, ancak >80°C reaksiyon sıcaklığı, şarj taşıyıcılarının rekombinasyonunu destekler ve organik bileşiklerin TiO₂ yüzeyinde adsorpsiyonunu engeller. 80°C'nin altındaki bir reaksiyon sıcaklığı adsorpsiyonu desteklerken, reaksiyon sıcaklığının 0°C'ye azaltılması, görünen aktivasyon enerjisinde bir artışa neden olur. Bu nedenle, 20-80°C arasındaki sıcaklık aralığı organik içeriğin etkin foto mineralizasyonu için istenen sıcaklık olarak kabul edilmiştir (Kumar vd, 2017).

Sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisi, Soares ve arkadaşları (2007) tarafından da çalışılmıştır. Optimum çalışma sıcaklık aralığının 40-50°C aralığında olduğu bulunmuştur. Düşük sıcaklıkta, oluşan ürünlerin desorpsiyonu reaksiyonu sınırlar, çünkü yüzeydeki bozulmadan ve reaktanların adsorpsiyonundan daha yavaştır. Diğer taraftan, daha yüksek bir sıcaklıkta, sınırlama aşaması, boyanın TiO₂ üzerinde adsorpsiyonu haline gelir.

Zhou ve Ray (2003), organiklerle ilişkili adsorptif kapasitenin ve yüksek sıcaklıklarda çözünmüş oksijenin azalmasının hız sabitini azalttığını öne sürmüşlerdir. Bu nedenle, optimum sıcaklık genellikle 20 ila 80°C arasındadır (Reza vd, 2017).

Gajbhiye (2012), sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisini, boya konsantrasyonunun 25mg/50ml'lik bir ZnO katalizör konsantrasyonu ile 35 mg/L'de sabit tutulmasıyla sıcaklığı 298 ila 328 K arasında değiştirerek metilen mavisi boyasının foto parçalanması üzerinde gözlemişlerdir. Sonuç olarak artan sıcaklığa bağlı olarak giderim veriminde artış gözlemişlerdir. Sıcaklık artışının hem hidroksil

radikallerinin hem de boya moleküllerinin hızlarının birbirleriyle etkileşime girmelerine neden olan nedenden ötürü, reaksiyon artışlarının hızı, elektron boşluk rekombinasyonu ile daha verimli bir şekilde rekabet eder (Gajbhiye, 2012).

UV radyasyon yoğunluğunun etkisi

UV radyasyonu yoğunluğu, katalizör tarafından absorbe edilen foton miktarını belirler. UV gücünün artmasıyla, katalizör, katalizör yüzeyinde daha fazla elektron-boşluk çifti üretip daha fazla foton absorbe eder ve bu, hidroksil radikal konsantrasyonunu artırır ve sonuç olarak boyar madde giderme yüzdesini artırır (Muruganandham vd, 2006).

Muruganandham vd (2006), UV radyasyon gücünün Reactive Yellow 14'ün giderimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. 16-62W arasında değişen UV gücünün artmasıyla boyar madde giderim veriminde artış olduğunu belirlemişlerdir. Radyasyon yoğunluğunun 16'dan 62W'a yükselmesi boyar madde giderimini 20 dakikada %35.9'dan %87.9'a yükseltmiştir (Muruganandham vd, 2006).

Tanyıldızı (2016), yaptığı çalışmada UV-C lamba şiddetinin Reactive Red 195 boyar maddesinin giderim verimine etkisini incelemiştir. Reactive Red 195 boyar maddesinin 100 ppm konsantrasyonunda, 3 g/L katalizör yükünde, 6 L/dk hava akış hızında, 1000 rpm karıştırma hızında ve 30 W UV-C, 60 W UV-C ve 90 W UV-C lamba kullanarak deneyler yapmış ve ışık şiddetinin etkisini araştırmıştır. Yapılan deneyler sonucunda artan ışık şiddetiyle birlikte giderim veriminin arttığını tespit etmiştir. Işık şiddetinin 30W'dan 90W'a artmasıyla birlikte boyar madde giderim veriminin %35'den %80'e yükseldiğini tespit etmiştir (Tanyıldızı, 2016).

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyaller

4.1.1. Fotokatalizörlerin hazırlanması

Granüler TiO₂'in hazırlanması

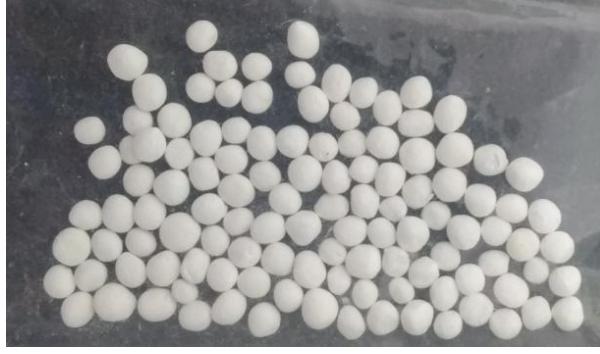
Bu çalışmada Degussa P25 (partikül boyutu 25nm, yüzey alanı 50m²/g ve %80/20 anataz/rutil) titanyum dioksit tozu granüler formunda kullanılmıştır. Toz formundaki TiO₂ organik bağlayıcı kullanılarak aşırı viskoz bir hale getirilip ve 2-5 mm çapında küresel şekle sahip olacak şekilde şekil verilmiştir. Şekillendirme işlemi sonrası mukavemet kazandırmak için 600-800°C arasında 1 saat sinterlenmiştir. Şekil 4.1.'de UV ışıkta kullanılan granüler TiO₂ fotokatalizörünün resmi verilmiştir.



Şekil 4.1. UV ışıkta kullanılan granüler TiO₂ fotokatalizörü

Granüler Si-TiO₂'in hazırlanması

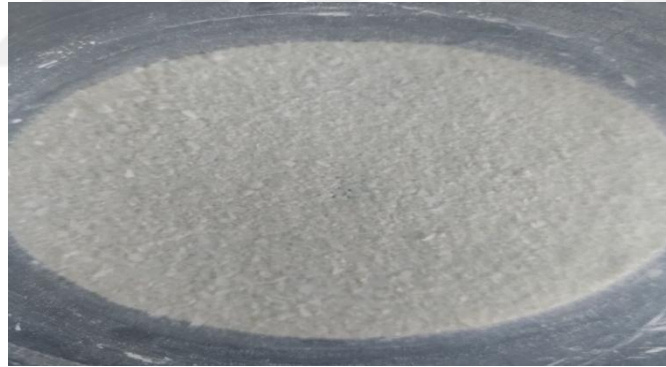
Silisyum katkılı TiO₂ sol-gel yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve saf TiO₂'e benzer şekilde granül haline getirilmiştir. Şekil 4.2.'de UV ışıkta kullanılan granüler Si-TiO₂ fotokatalizörünün resmi verilmiştir.



Şekil 4.2. UV ışıktta kullanılan granüler Si-TiO₂ fotokatalizörü

Fosfor katkılı TiO₂'in hazırlanması

1000 ml'lik behere saf su ilave edilmiştir. Üzerine fosforik asit ve TiO₂ tozu eklenmiştir. Oluşan çözelti 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Fosfor katkılı TiO₂ sudan ayrılarak kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Tüm bu işlemler bittikten sonra elde edilen P-TiO₂ tozu yıkanıp ve kurutulmuştur. Şekil 4.3.'de görünür ışıktta kullanılan fosfor katkılı TiO₂ fotokatalizörünün resmi verilmiştir.

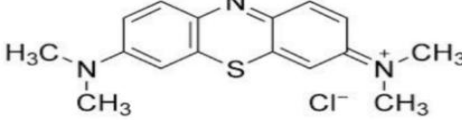
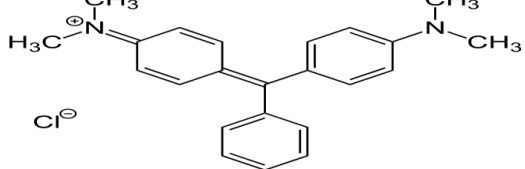


Şekil 4.3. Görünür ışıktta kullanılan fosfor katkılı TiO₂ fotokatalizörü

4.1.2. Deneyde kullanılan boyar maddeler

Deneyisel çalışmalarda boyar madde olarak metilen mavisi ve malaşit yeşili kullanılmıştır. Metilen mavisi Merck'den temin edilmiştir. Malaşit yeşili Carlo Erba'dan temin edilmiştir. Metilen mavisi ve malaşit yeşilinin özellikleri Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin özellikleri

Boya	Kimyasal Yapı	λ_{\max} (nm)
Metilen Mavisi		665
Malaşit Yeşili		617

Boyar madde çözeltilerinin hazırlanması

Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle her iki boyar maddeden 50 mg/L'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlara (10, 20, 30, 40 mg/L) stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanmıştır.

4.1.3. Deneylerde kullanılan cihazlar

UV-VIS spektrofotometre (HACH LANGE DR600); Boyar maddelerin maksimum dalga boyundaki absorbansını okumak ve spektrum grafiklerini çıkarmak için kullanılmıştır.

Analitik terazi (PRECISA LS 220A SCS); Deneyde kullanılan katı maddelerin hassas tartımında kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı (MTOPS MS300 HS); Boyar maddelerin saf su içerisinde çözünmesinde kullanılmıştır.

Lamba (OSRAM 300W ULTRA-VITALUX, 12W LED AMPUL); Fotokatalitik oksidasyonda UV ve görünür ışık etkisinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Santrifüj Cihazı (SIGMA 3-16P); Çözelti içinde bulunan katı partiküllerin çözeltilerden ayrıştırılmasında kullanılmıştır.

Jar Test cihazı (VELP SCIENTIFICA JLT6); P-TiO₂ katalizörünün hazırlanmasında kullanılmıştır.

Etüv (BINDER ED115); Cam malzemelerin kurumasında ve P-TiO₂'in kurutulmasında kullanılmıştır.

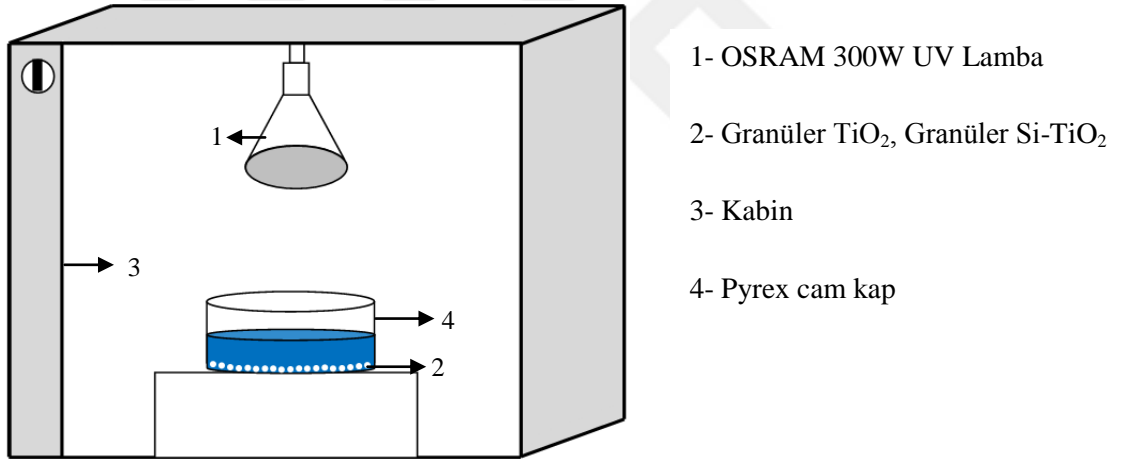
Kül Fırını (MIKROTEST); Hazırlanan P-TiO₂'in kalsinasyon işleminde kullanılmıştır.

4.2. Deney Düzeneği

Tez çalışmasında 3 farklı ışık kaynağı (UV, görünür, güneş) için farklı deney düzenekleri kurulmuştur. Bu düzenekler Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de gösterilmiştir.

4.2.1. UV ışık kaynağındaki deneyler için deney düzeneği

Deneysel çalışmalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için metal bir kabin kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak OSRAM 300W Ultra-Vitalux lamba kullanılmıştır. Fotokatalizör için granüler TiO₂ kullanılmıştır. Fotokatalitik oksidasyonda UV ışıkta kullanılan deney düzeneği Şekil 4.4.'de verilmiştir.



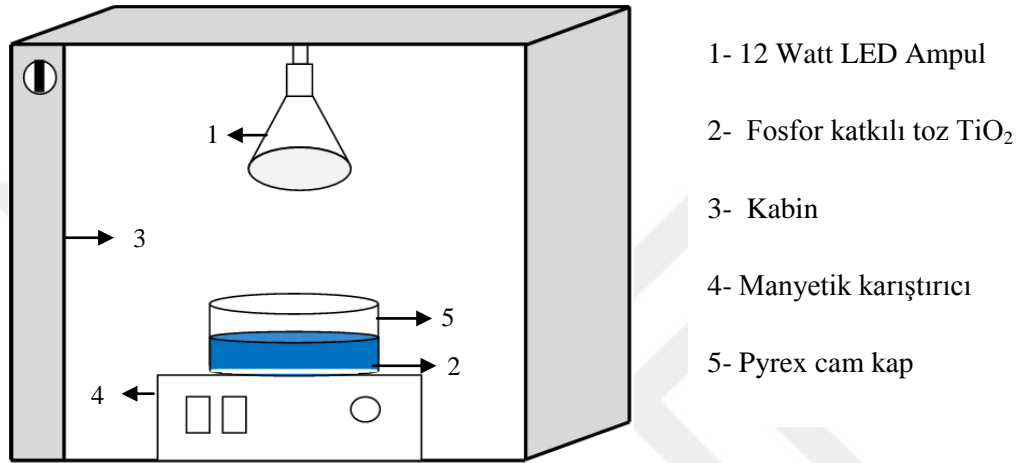
Şekil 4.4. Metilen mavisi ve malaşit yeşilinin UV ışıkta fotokatalitik giderimi için kullanılan deney düzeneği

Çizelge 4.2. Deneylerde kullanılan lambaların özellikleri

	OSRAM ULTRA-VITALUX	LED Ampul
Watt (W)	300	12
Volt (V)	230	50-60
Duy	E27	E27

4.2.2. Görünür ışık kaynağındaki deneyler için deney düzeneği

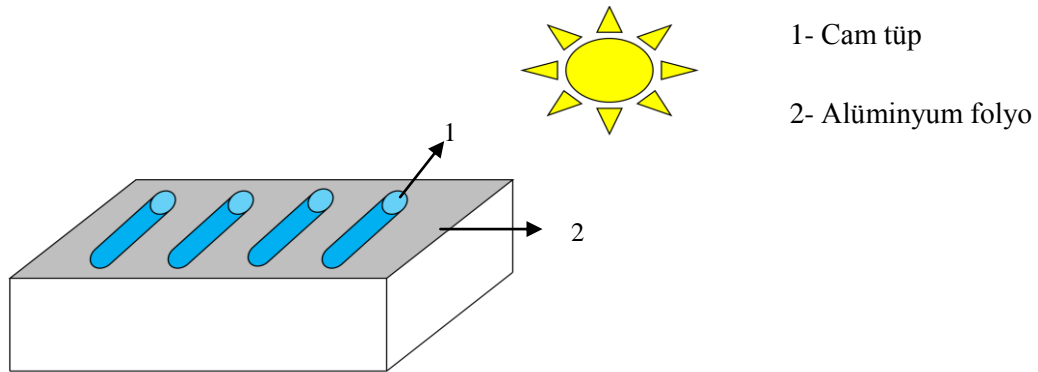
Deneysel çalışmalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için UV ışık kaynağında kullanılan kabin kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 12W LED ampul kullanılmıştır. Fotokatalizör olarak görünür ışıkta TiO_2 'in boyar madde gideriminde etkili olmadığı için fosforik asit katkılı TiO_2 kullanılmıştır. Tez yazımında bu materyal P- TiO_2 olarak adlandırılmıştır. Fotokatalitik oksidasyonda görünür ışıkta kullanılan deney düzeneği Şekil 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Metilen mavisinin görünür ışıkta fotokatalitik giderimi için kullanılan deney düzeneği

4.2.3. Güneş ışığı kaynağındaki deneyler için deney düzeneği

Deneysel çalışmalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için doğal ışık kaynağı olan güneş ışığında yapılan deney düzeneği Şekil 4.6.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin güneş ışığındaki fotokatalitik giderimi için kullanılan deney düzeneği

4.3. Reaksiyon Hız Kinetikleri

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1+KC} = \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r KC_0} + \frac{1}{k_r} \quad (4.1)$$

Boyar maddelerin heterojen fotokatalitik giderimi, Langmuir–Hinshelwood hız kinetiğine uymaktadır. Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli yukarıdaki denkleme göre açıklanmıştır.

Yukarıdaki denklem yalancı birinci dereceden denklem ile basitleştirilebilir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k't \quad (4.2)$$

Denklemden verilenlerden;

- r; bozunma hızını (mg/L.h)
- K; katalizör yüzeyinde adsorplanan moleküllerin denge sabitini (L/mg)
- k_r; reaksiyon hız katsayısını (h⁻¹)
- C₀; başlangıç boya konsantrasyonunu (mg/L)
- C; boyanın t anındaki konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.
- k'; birinci derece reaksiyon hız sabiti (h⁻¹)

İkinci dereceden bir reaksiyonda konsantrasyon değişimi,

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2 \quad (4.3)$$

ile ifade edilir. Bu ifadenin integrali alınır;

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_r \cdot t \quad (4.4)$$

Denklemden verilenlerden;

- k_r; reaksiyon hız katsayısını (h⁻¹)
- C₀; başlangıç boya konsantrasyonunu (mg/L)
- C; boyanın t anındaki konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. UV Işık Altında Granüler TiO₂ İle Yapılan Deneysel Çalışmalar

Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyon verimi üzerine fotokatalizör (granüler TiO₂) konsantrasyonu (5-20 g/100mL), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-50 mg/L) ve temas süresi (15-60dk) etkileri incelenmiştir.

5.1.1. Fotokatalizör miktarının UV ışık altında boyar madde giderim verimine etkisi

Fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin giderim verimine etkisi, farklı granüler TiO₂ miktarlarında (5,10,20g/100mL), sabit boyar madde konsantrasyonunda (10 mg/L) ve 15-60 dk temas süresinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.1.'de ve boyar madde giderim verimleri Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de verilmiştir.

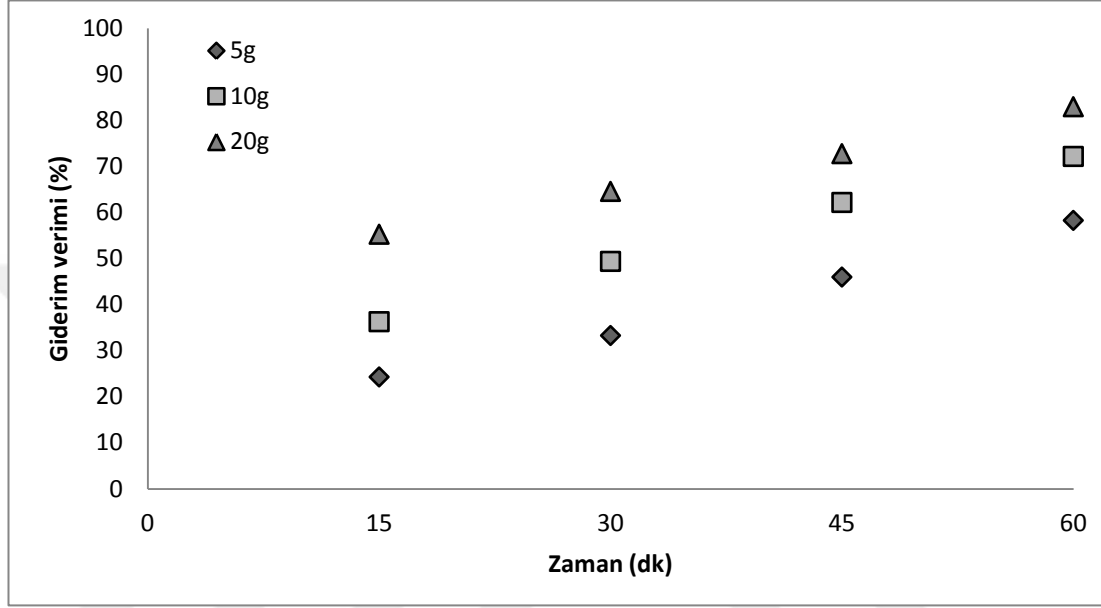
Çizelge 5.1. Fotokatalizör miktarının UV ışığı altında metilen mavisi ve malaşit yeşilinin giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman (dk)	Metilen Mavisi (mg/L)			Malaşit Yeşili (mg/L)		
	5g/100ml	10g/100ml	20g/100ml	5g/100ml	10g/100ml	20g/100ml
0	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
15	7,57	6,37	4,47	8,17	5,76	3,50
30	6,67	5,06	3,54	6,97	4,91	2,54
45	5,40	3,78	2,72	5,56	3,16	2,00
60	4,17	2,68	1,70	4,06	2,66	1,34

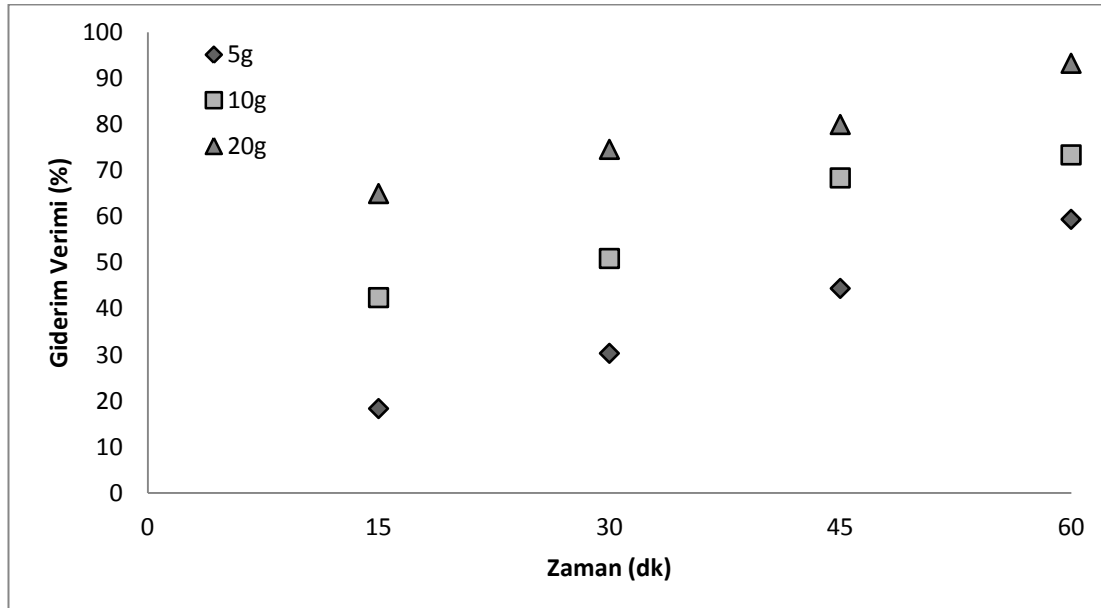
En uygun katalizör miktarının belirlenmesi, ekonomiyi etkilediği için fotokatalitik prosesin ölçeklendirilmesinde önemli bir aşamadır (Abdellah vd, 2018).

TiO₂ miktarının metilen mavisi ve malaşit yeşili giderimi üzerindeki etkisi, 5-20 g/100mL aralığında incelenmiştir. Seçilen en uygun katalizör miktarı, bundan

sonraki bütün deneysel çalışmalarda kullanılacak ve tekrarlı kullanımı da incelenecektir. Katalizör miktarının boyar madde giderim verimi üzerindeki etkisi, Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Reaksiyon ortamına eklenen TiO_2 miktarının fotokatalitik oksidasyon prosesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. TiO_2 miktarındaki artışla boyar madde giderimi artmaktadır ve 20g $TiO_2/100mL$ için maksimum olmuştur.



Şekil 5.1. Farklı granüler TiO_2 dozlarının metilen mavisi giderimine etkisi ($C_{M.M.}=10$ mg/L, $V_{M.M.}=100ml$)



Şekil 5.2. Farklı granüler TiO_2 dozlarının malaşit yeşili giderimine etkisi ($C_{M.M.}=10$ mg/L, $V_{M.M.}=100ml$)

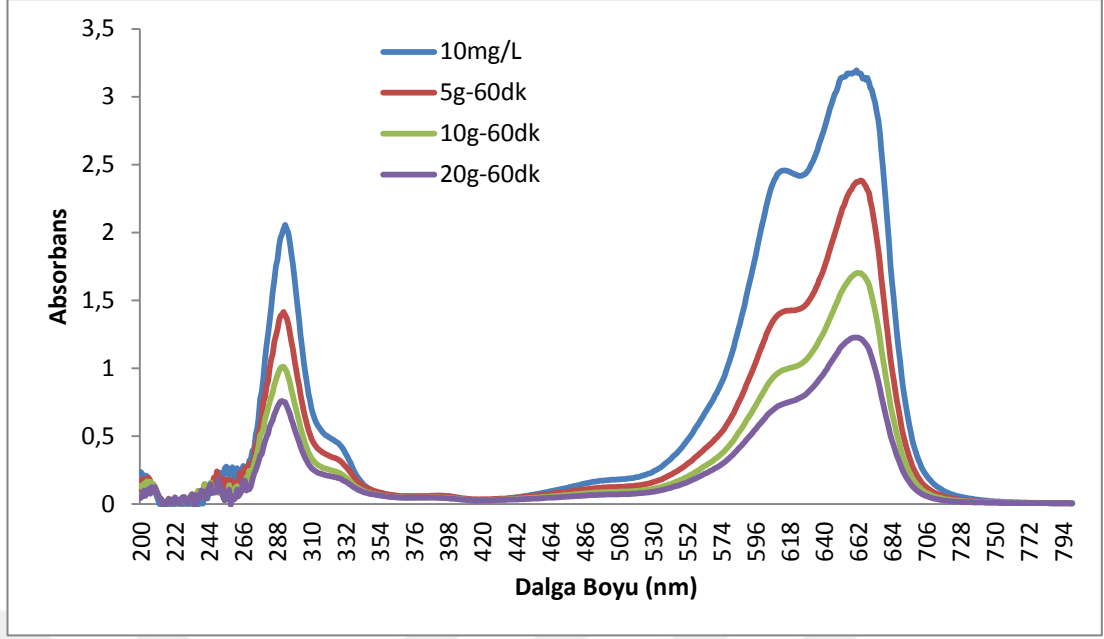
Katalizör miktarındaki artışın fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısını arttırması ve dolayısıyla hidroksil ve süperoksit radikallerinin sayısını arttırmaktadır (Akpan vd, 2009).

Saquib vd (2008), fotokatalizör konsantrasyonunun Fast Green FCF ve Patent Blue VF boyar maddelerinin giderimi üzerindeki etkisini, 0.5 ila 4 g/L arasında değişen toz TiO₂ kullanarak incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda artan katalizör miktarıyla giderim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Bunun sebebi; absorbe edilen fotonların sayısı ve adsorbe edilen boya molekülleri sayısı, katalizör konsantrasyonundaki artışla artar, böylelikle bozunma hızını arttırır.

Gupta vd (2011), fotokatalizörün Tropaeoline 000'ın giderim verimi üzerindeki etkisi, 0.02 ila 0.14 g/L arasında değişen farklı anataz toz TiO₂ konsantrasyonları kullanılarak incelenmişlerdir. TiO₂ konsantrasyonunun 0,02'den 0,08 g/L'ye yükselmesiyle boya bozunma hızı artmıştır. Daha yüksek katalizör konsantrasyonunda bozunma hızı sabit kalmıştır. Bunun sebebi; katalizör miktarındaki artış ile birlikte bozunma oranındaki artış, toplam aktif yüzey alanındaki artıştan, yani katalizör yüzeyinde daha fazla aktif alanların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, daha yüksek katalizör dozu, çözeltinin bulanıklığında, UV ışığının içeri girmesini ve dolayısıyla fotoaktive edilmiş çözelti hacmini azaltan bir artış ile sonuçlanır. Bu nedenle, yüksek miktarda katalizörün, hem kümelenme hem de hafif saçılma nedeniyle azalan ışınlama alanı açısından faydalı olamayacağı sonucuna varılabilir.

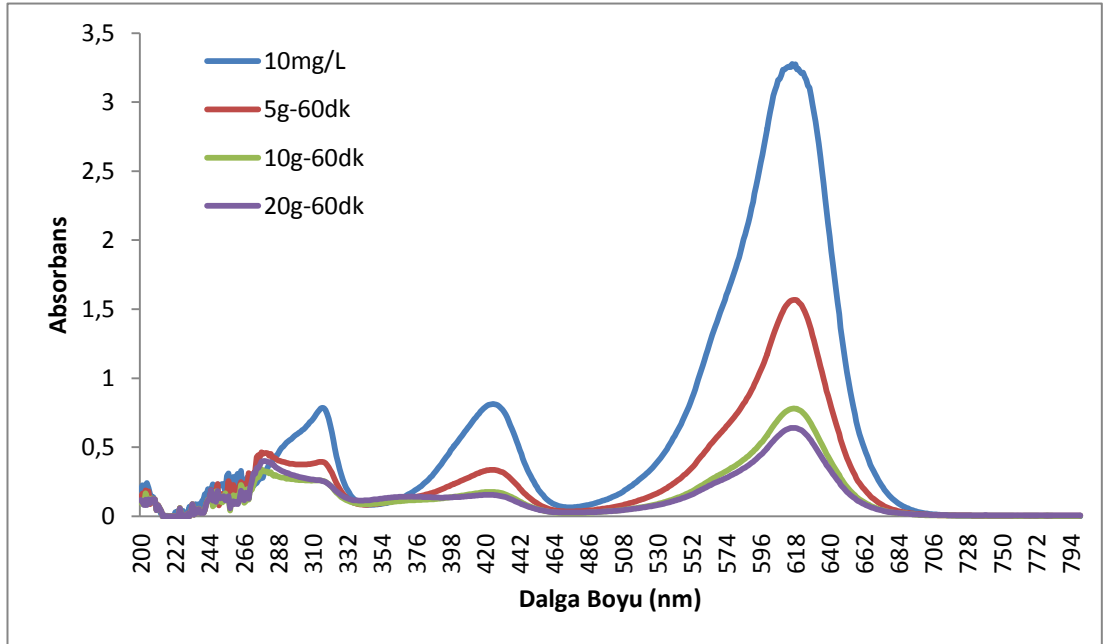
Boyar maddelerin spektrum grafikleri

Şekil 5.3., farklı fotokatalizör miktarların metilen mavisi çözeltisinin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. UV-Vis absorpsiyon spektrumları için, görünür bölgede 612nm ve 665nm, N-S heterosiklik grubunun konjuge sisteminin karakteristik zirvesidir. 292nm fenotiyazin yapıyı karakterize eder ve UV bölgesindeki 245nm tepe noktası aromatik ve polisiklik aromatlara aittir (Wang vd, 2018)



Şekil 5.3. Farklı granüler TiO_2 miktarlarında, metilen mavisinin spektrum grafiği ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$, $t= 60\text{dk}$)

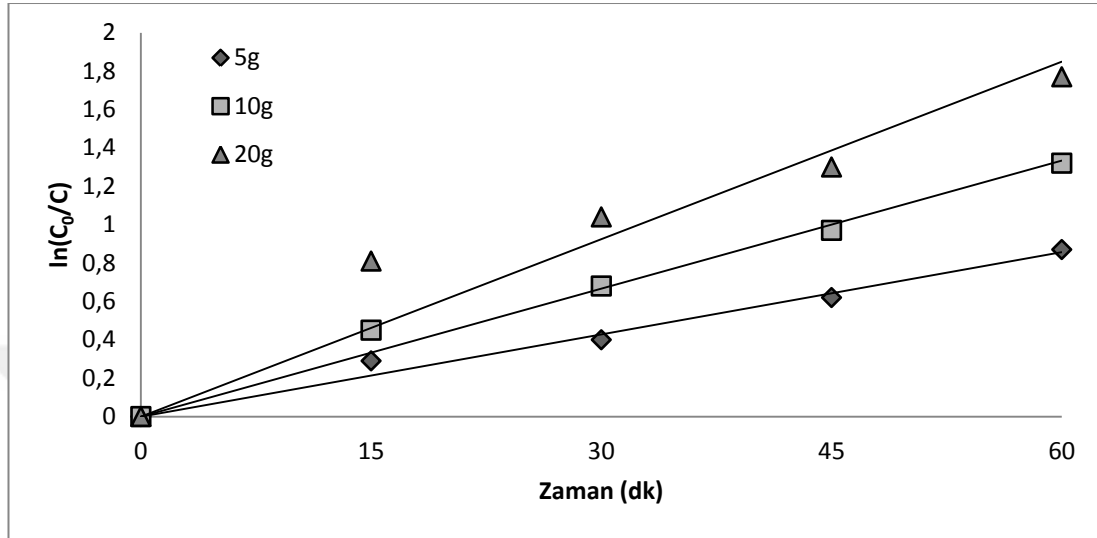
Şekil 5.4., görünür bandın 617 nm'de absorpsiyonunun azaldığını ve artan fotokatalizör miktarı ile aynı anda bir hipsokromik kaymanın meydana geldiğini göstermektedir. Hipsokromik kayma, bir N-demetilasyon işleminden kaynaklanabilir. 425 ve 315 nm'de absorbans zirveleri açıkça malaşit yeşilinin bütün konjuge kromofor yapısının tahrip olduğunu gösterir (Liu vd, 2010).



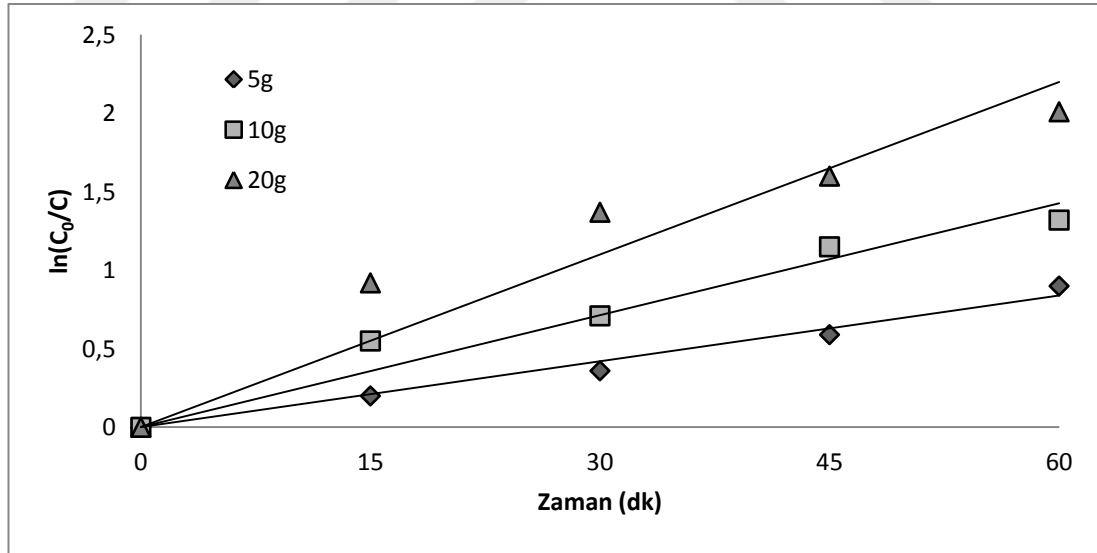
Şekil 5.4. Farklı granüler TiO_2 miktarlarında, malaşit yeşilinin spektrum grafiği ($C_{boya}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{boya}= 100 \text{ ml}$, $t= 60\text{dk}$)

Kinetik çalışmalar

Fotokatalizör miktarı 5-20g/100mL değerleri arasında değiştirilerek yalancı birinci derece kinetik incelenmiştir. Kinetikler, denklem 4.1. ve 4.2.'den yararlanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5, Şekil 5.6. ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.5. Farklı granüler TiO₂ miktarlarında zamana karşı ln(C₀/C) grafiği (C_{M.M.}= 10 mg/L, V_{M.M.}= 100 ml)



Şekil 5.6. Farklı granüler TiO₂ miktarlarında zamana karşı ln(C₀/C) grafiği (C_{M.Y.}= 10 mg/L, V_{M.Y.}= 100 ml)

Katalizör konsantrasyonunun etkisini incelemek için, zamana karşı ln(C₀/C) grafiği çizilerek eğiminden reaksiyon hız sabiti (k') hesaplanmış ve Çizelge 5.2.'de verilmiştir. Elde edilen verilerden yararlanarak en yüksek reaksiyon hız sabiti (k')

değeri $C_{TiO_2} = 20\text{g}/100\text{mL}$ 'de metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddeleri için sırasıyla $0,0306\text{ dk}^{-1}$ ve $0,0367\text{ dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi en iyi giderimin gerçekleştiği parametre değerindeki reaksiyon hız sabiti de en yüksek değerdedir.

Çizelge 5.2. Farklı katalizör miktarları için birinci derece hız kinetikleri

Doz	Metilen Mavisi			Malaşit Yeşili	
	k' (dk^{-1})	R^2		k' (dk^{-1})	R^2
5g/100ml	0,0143	0,9834		0,0140	0,9817
10g/100ml	0,0222	0,9853		0,0238	0,9493
20g/100ml	0,0308	0,9139		0,0367	0,8948

5.1.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının UV ışık altında giderim verimine etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin incelendiği deneyler, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında $20\text{g}/100\text{mL}$ miktarındaki granüler TiO_2 varlığında, 15-60dk temas süresinde çalıştırılan fotoreaktörde OSRAM 300W ULTRA-VİTALUX lamba altında gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi ve malaşit yeşilinin giderimi üzerindeki etkisinin incelenmesi Çizelge 5.3., Şekil 5.7. ve Şekil 5.8'de gösterilmektedir.

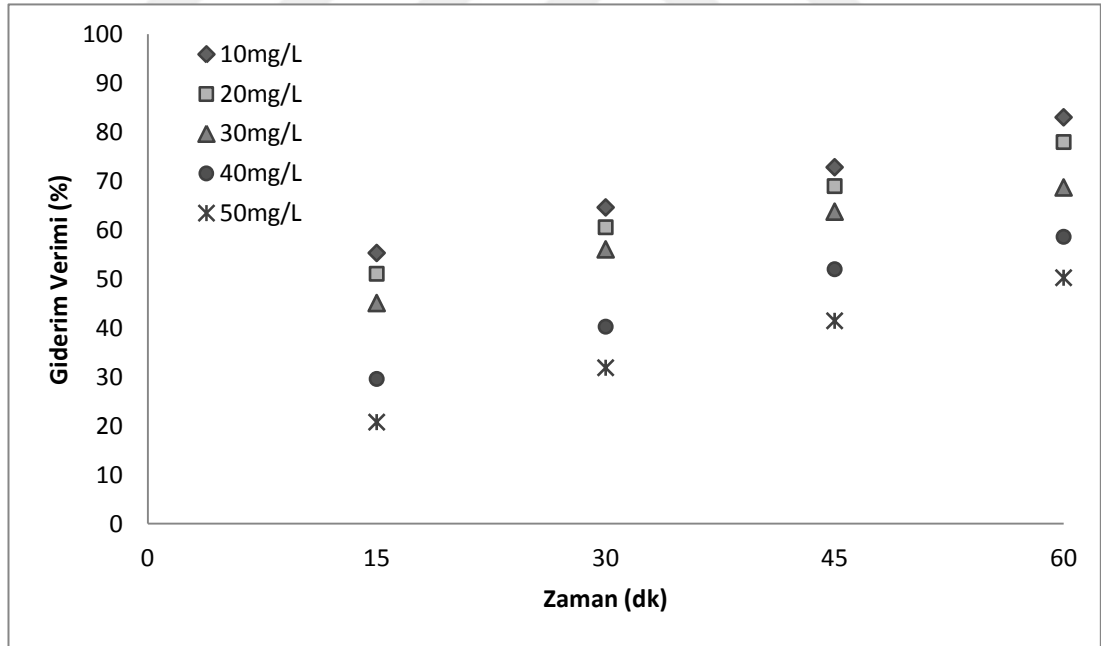
Çizelge 5.3. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman (dk)	Metilen Mavisi					Malaşit Yeşili				
	Konsantrasyon (mg/L)									
0	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00
15	4,47	9,79	16,48	28,17	39,62	3,5	8,47	13,63	25,75	38,29
30	3,54	7,89	13,19	23,90	34,07	2,54	6,91	10,94	20,21	32,22
45	2,72	6,21	10,88	19,21	29,28	2,00	4,82	8,76	16,15	25,16
60	1,70	4,41	9,40	16,56	24,88	1,34	2,98	6,88	12,80	20,48

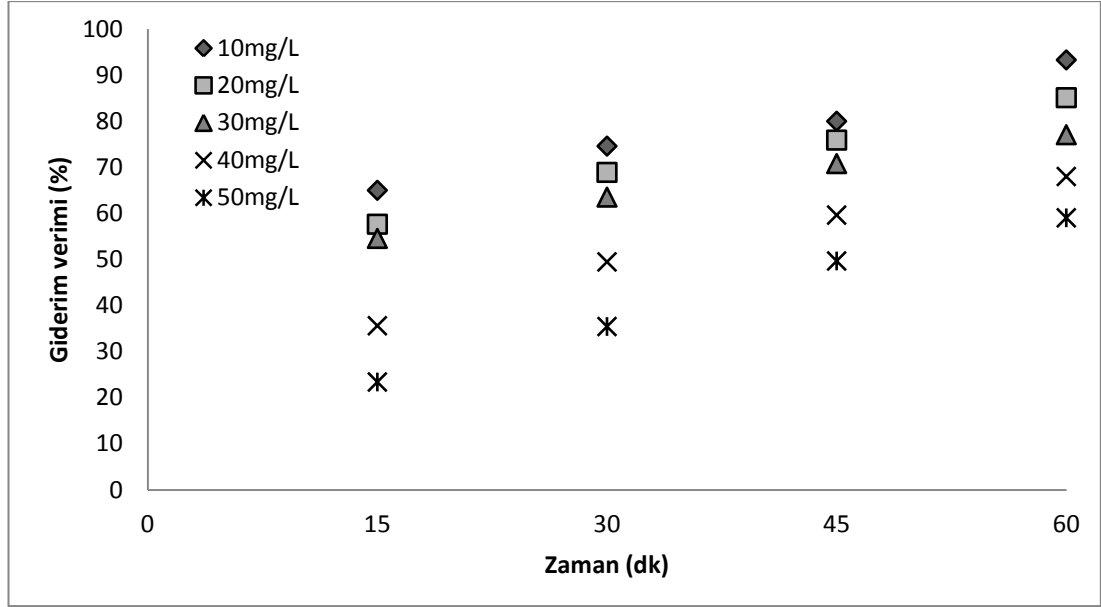
Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'da temas süresinin ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik oksidasyona etkisi metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddeleri ile UV ışığında incelenmiştir. Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'da görüldüğü üzere UV ışığın fotokatalizöre temas süresi arttıkça giderim verimi artarken başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla giderim verimi azalmıştır.

Temas süresi arttıkça giderim verimi her iki boyada da artmıştır. Örneğin; 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda temas süresi 15 dakikadan 60 dakikaya çıktığında giderim verimi %55,3'den %83,0'e çıkmıştır. 10 mg/L malaşit yeşili konsantrasyonunda temas süresi 15 dakikadan 60 dakikaya çıktığında giderim verimi %65,0'den %93,3'e çıkmıştır.

Metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde azalma gözlemlenmiştir. Örneğin; metilen mavisi konsantrasyonu 10 mg/L'den 50 mg/L'ye yükseldiğinde 60 dakika sonunda giderim verimi %83'den %50,24'e düşmüştür. Malaşit yeşili konsantrasyonu 10 mg/L'den 50 mg/L'ye yükseldiğinde ise 60 dakika sonunda giderim verimi %93,3'den %59,04'e düşmüştür.



Şekil 5.7. Başlangıç metilen mavisi boyar maddesinin giderim verimine etkisi ($C_{TiO_2} = 20 \text{ g/100mL}$, $V_{M.M.} = 100\text{ml}$)



Şekil 5.8. Başlangıç malaşit yeşili boyar maddesinin giderim verimine etkisi ($C_{TiO_2} = 20 \text{ g/100mL}$, $V_{M.Y.} = 100\text{ml}$)

Genel olarak, giderim yüzdesi, sabit miktarda katalizör tutarken, artan boya konsantrasyonu miktarı ile azalır (Rauf vd, 2011). Çünkü başlangıçtaki boya konsantrasyonu arttıkça, katalizörün yüzeyinde daha fazla boya molekülü adsorbe edilir ve katalizör yüzeyinde OH^\bullet oluşumu azalır. Üstelik, boya konsantrasyonu arttıkça, bu aynı zamanda boya moleküllerinin ışığını emmesine ve daha az fotonların fotokatalizör yüzeyine ulaşabilmelerine ve böylece foto parçalanma veriminin düşmesine neden olmuştur (Wang vd, 2008).

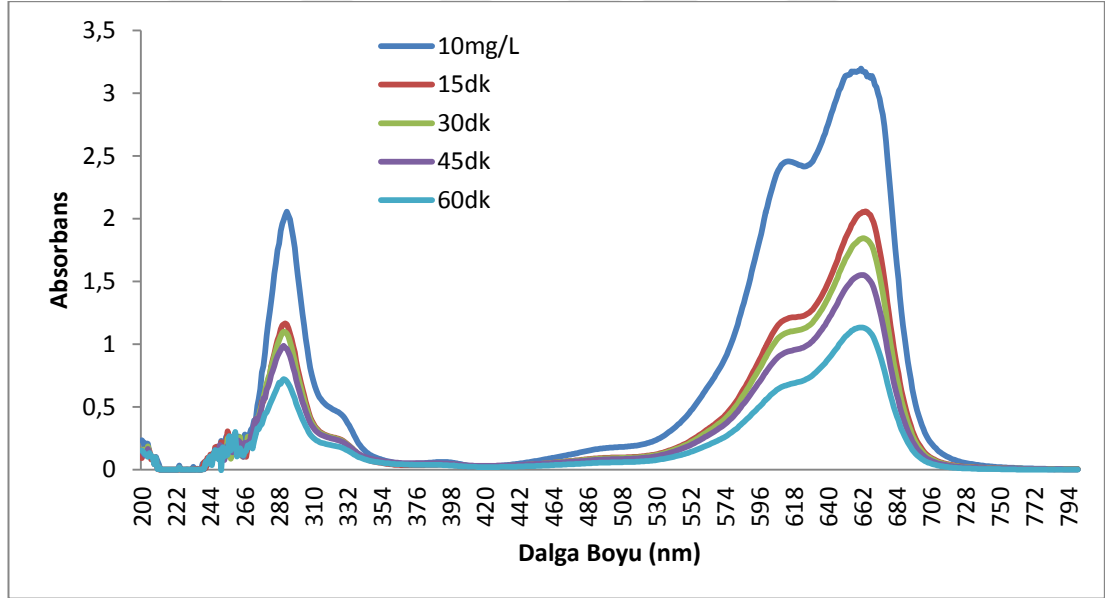
Kaur ve Singh (2007), başlangıç boya çözeltisi konsantrasyonunun Reactive Red 198 bozunma hızı üzerindeki etkisini, UV ışığı altında 0.3 g/L TiO_2 varlığında boya konsantrasyonlarının 50 ila 200 mg/L arasında değiştirilmesiyle araştırmışlardır. Bozunma oranının, başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Bunun sebebi başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, çözelti içindeki emilmeyen boya konsantrasyonu artar, çözelti boyunca TiO_2 yüzeyine ışığın daha az temas etmesine yol açar, böylece yüzeyde oluşan en reaktif tür olan OH^\bullet konsantrasyonunu azaltır ve bundan dolayı bozunma oranı azalır.

Chen vd (2007), $0,25 \text{ g/L}$ katalizör miktarında malaşit yeşili konsantrasyonunun $50\text{-}250 \text{ mg/L}$ arasında değiştirilmesiyle, bozunma hızı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Boya konsantrasyonu arttıkça bozunma veriminin azaldığını görmüşlerdir. Bozunma verimliliği boya konsantrasyonundan ters olarak etkilenir.

Bu olumsuz etki şu şekilde açıklanabilir; boya konsantrasyonu arttıkça, katalizör yüzeyi aktif bölgelerinde boyanın denge adsorpsiyonu artar; dolayısıyla aynı bölgelerde OH[•]'nin konsantrasyonu azalır, bu da yüksek bir bozunma verimi için gerekli olan temel oksidan olan düşük bir OH[•] oluşum oranı anlamına gelir. Diğer sebep, başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, çözeltiye giren fotonların yol uzunluğu azalmakta, bu da katalizör parçacıkları üzerinde daha düşük foton adsorpsiyonu ve sonuç olarak daha düşük bir foto parçalanma oranı ile sonuçlanmaktadır.

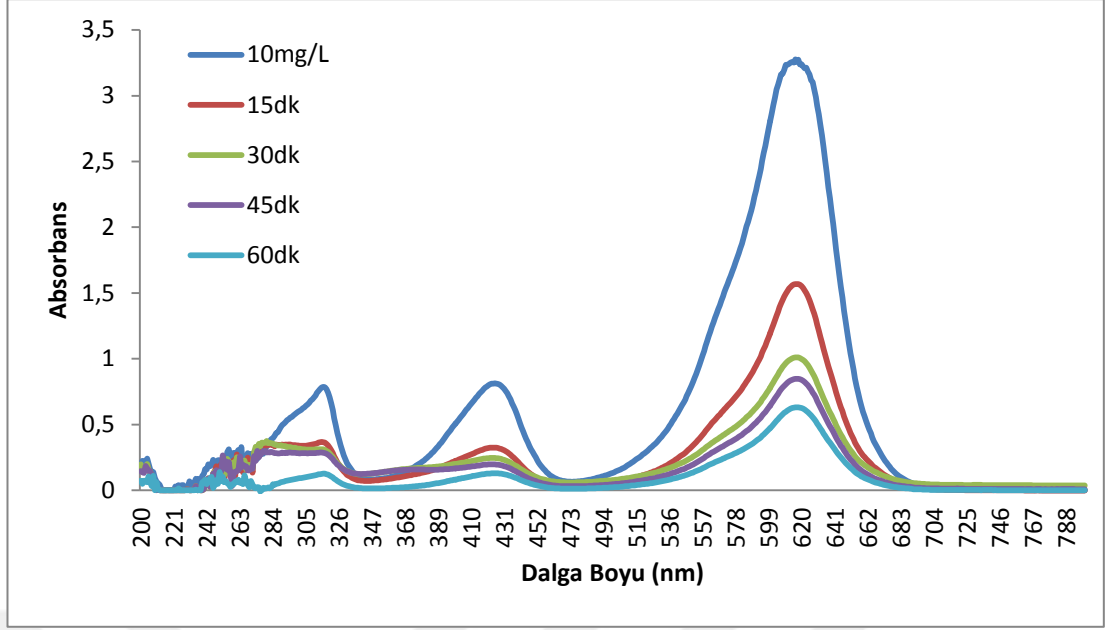
Boyar maddelerin spektrum grafikleri

Şekil 5.9., metilen mavisinin UV-vis absorpsiyon spektral değişikliklerini göstermektedir. Metilen mavisinin 292 ve 665 nm'de iki emme tepe noktasına sahip olduğu görülebilir. UV-vis absorpsiyonu, metilen mavisinin renginin yavaş yavaş koyu maviden renksiz hale geldiğini ve bu da metilen mavisinin kademeli olarak oksitlendiğini göstermektedir (Hou vd, 2018).



Şekil 5.9. Farklı temas sürelerinde, 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda spektrum grafiği ($C_{\text{boya}}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{boya}}= 100 \text{ ml}$, $C_{\text{TiO}_2}= 20\text{g}/100\text{ml}$)

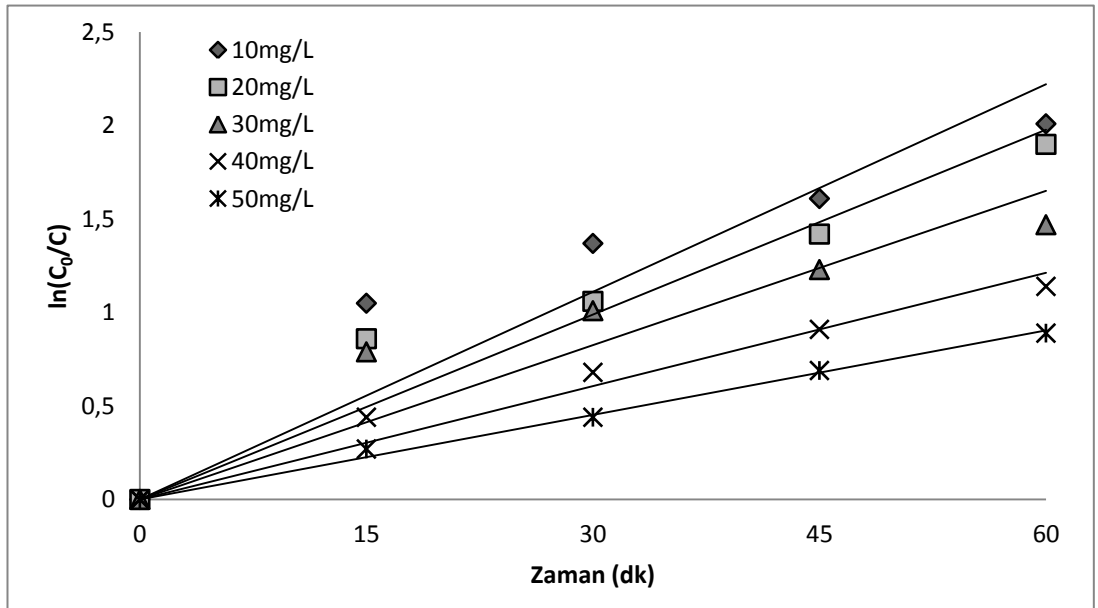
Şekil 5.10., temas süresinin malaşit yeşili gideriminin üzerindeki etkisini göstermektedir. Işınlama süresinin artmasıyla, malaşit yeşilinin 617 nm'de emilim yoğunluğu yavaş yavaş azalmış ve bu, malaşit yeşilinin bozunmasına işaret etmektedir (Ma vd, 2018).



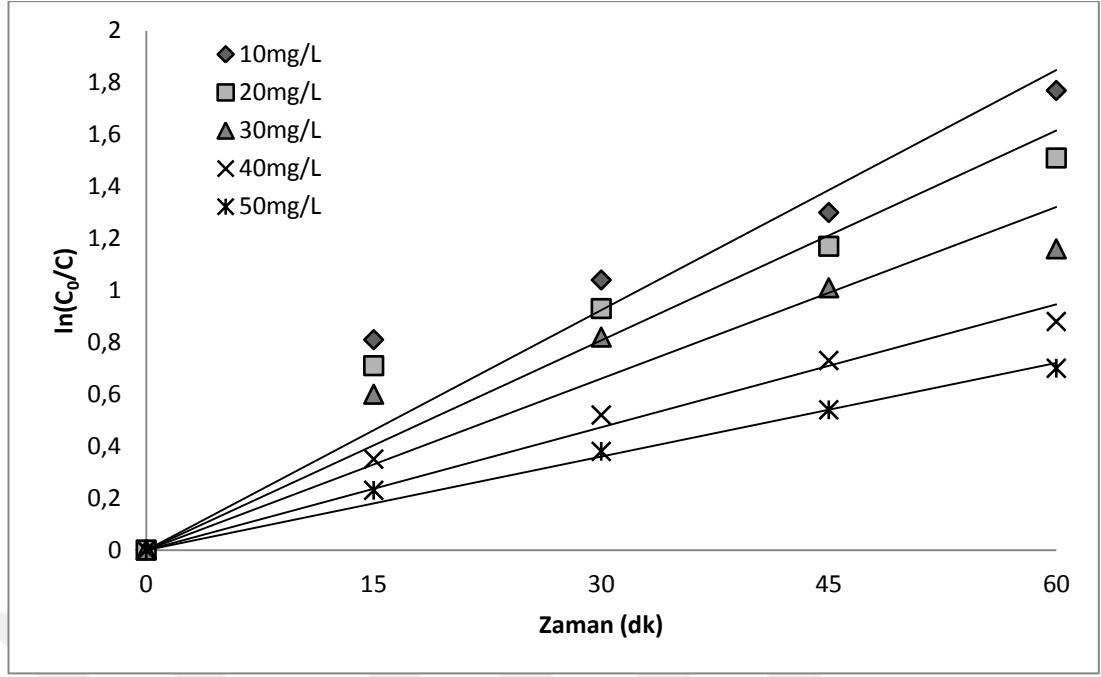
Şekil 5.10. Farklı temas sürelerinde, 10 mg/L malaşit yeşili konsantrasyonunda spektrum grafiği ($C_{\text{boya}} = 10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{boya}} = 100 \text{ ml}$, $C_{\text{TiO}_2} = 20\text{g}/100\text{ml}$)

Kinetik çalışmalar

Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10-50 mg/L değerleri arasında değiştirilerek yalancı birinci derece kinetik incelenmiştir. Kinetikler, denklem 4.1. ve 4.2.'den yararlanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11, Şekil 5.12. ve Çizelge 5.4.'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Farklı malaşit yeşili konsantrasyonlarında zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafiği ($C_{\text{M.Y.}} = 20\text{mg}/100\text{mL}$, $V_{\text{M.Y.}} = 100 \text{ ml}$)



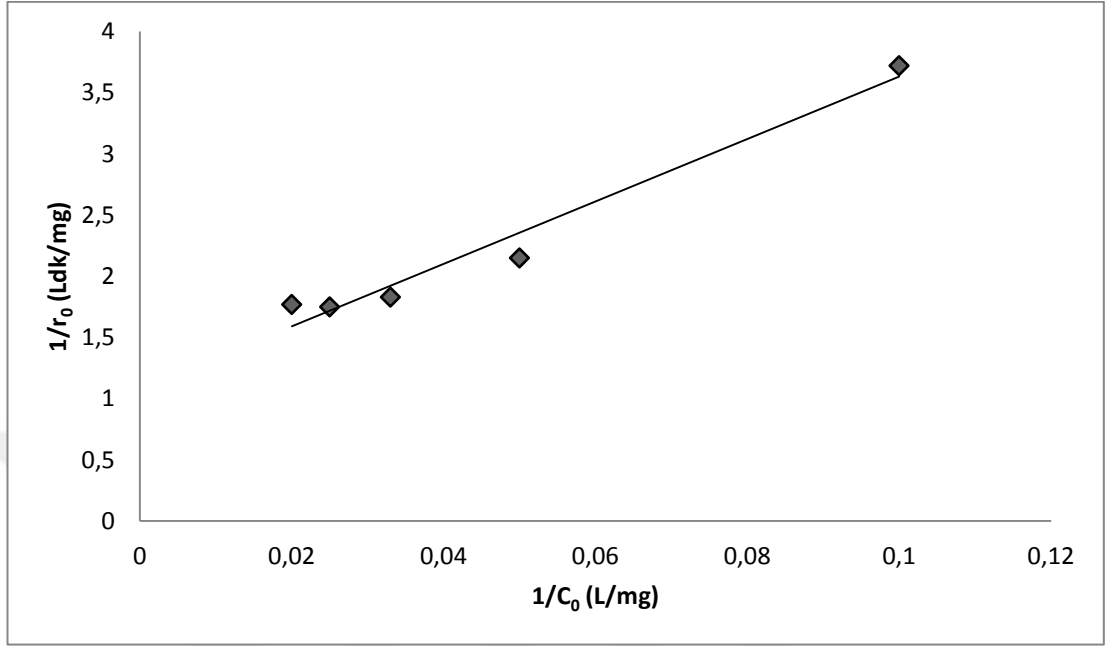
Şekil 5.12. Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında zamana karşı $\ln(C_0/C)$ grafiği ($C_{M.Y.} = 20\text{mg}/100\text{mL}$, $V_{M.M.} = 100\text{ ml}$)

Çizelge 5.4.'den de görüldüğü gibi başlangıç boyar madde konsantrasyonları arttığında reaksiyon hız sabitinde (k') azalma görülmektedir. Bu, reaksiyonun yavaşladığını ve böylece OH^\bullet azaldığını göstermektedir. Azalan OH^\bullet giderim verimini düşürmektedir.

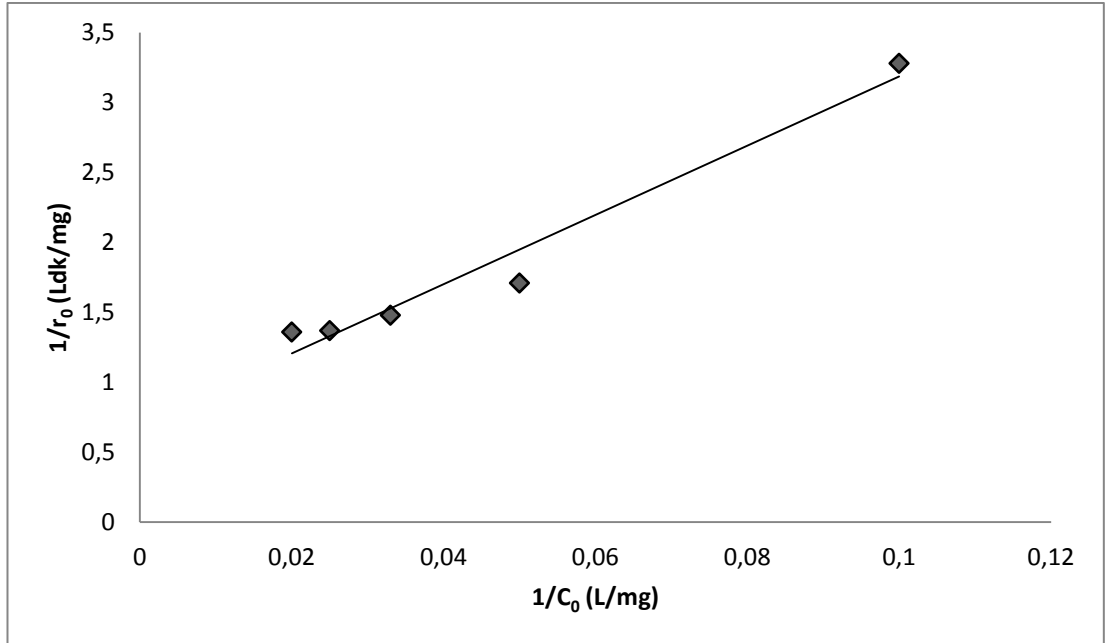
Çizelge 5.4. Farklı başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarının giderimi için birinci derece hız kinetikleri

Konsantrasyon	Metilen Mavisi		Malaşit Yeşili	
	k' (dk^{-1})	R^2	k' (dk^{-1})	R^2
10mg/L	0,0308	0,9139	0,0370	0,8446
20mg/L	0,0269	0,9055	0,0330	0,9256
30mg/L	0,0220	0,8483	0,0275	0,8350
40mg/L	0,0158	0,9577	0,0202	0,9650
50mg/L	0,0120	0,9888	0,0151	0,9950

Şekil 5.13. ve Şekil 5.14.'te boyar maddelerin granüler TiO_2 kullanılmasıyla oluşan Langmuir-Hinshelwood modeli grafikleri bulunmaktadır. Sonuçlar Çizelge 5.5 te verilmektedir.



Şekil 5.13. UV ışığında granüler TiO_2 kullanılarak metilen mavisi için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği



Şekil 5.14. UV ışığında granüler TiO_2 kullanılarak malaşit yeşili için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği

Malaşit yeşilinin reaksiyon hız katsayısı ($k_r=1,404$), metilen mavisinin reaksiyon hız katsayısından ($k_r=0,924$) daha yüksek olduğu için granüler TiO_2 malaşit yeşilinde daha yüksek fotoaktivite özelliği sergilemiştir.

Çizelge 5.5. Farklı başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında boyar madde giderimi için k_r ve K değerleri

Metilen Mavisi			Malaşit Yeşili		
k_r (dk ⁻¹)	K (L/mg)	R ²	k_r (dk ⁻¹)	K (L/mg)	R ²
0,924	0,042	0,9675	1,404	0,029	0,9651

5.2. UV Işık Altında Granüler Si-TiO₂ İle Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bugüne kadar, TiO_2 'in fotokatalitik bozunum verimliliğini artırma konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Burada katkılamının, fotokatalitik verimliliği arttırmada etkili bir yol olduğu gösterilmiştir. TiO_2 fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesini arttırmak için TiO_2 'e metal, ametal, metaloid ve halojen katkılama yapılır.

Silisyum, TiO_2 'yi katkılamak için kullanılan yaygın bir metaloiddir. Silisyum katkılama katkısız tozlara göre katkılı TiO_2 'in yüzey alanını arttırmıştır (Tan vd, 2011). Ek olarak Silisyum çeşitli sebeplerden dolayı öne çıkmaktadır. Bu sebepler;

1. Si- TiO_2 'lerin fotokatalitik aktivitesinin artmasına yol açan, fotojenlenmiş elektron transferini hızlandırabilen Si-O-Ti grubunun üretilmesi,
2. Yüksek termal kararlılık
3. Bant boşluğunda yeni enerji seviyelerinin yanı sıra Si- TiO_2 'nin fotoaktivitesinin artırılmasından sorumlu olabilecek TiO_2 'in yapısındaki oksijen boşlukları oluşur.

Bunlar, Si- TiO_2 'nin fotokatalitik uygulamalar için kullanılabilir olduğunu göstermektedir (Viet vd, 2018).

Deneysel çalışmalarda Silisyum katkılı granüler TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyon verimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-50mg/L) ve temas süresi (15-60dk) etkileri incelenmiştir. Deneysel sabit katalizör konsantrasyonu (5g/100ml) kullanılmıştır.

5.2.1. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun UV ışık altında giderim verimine etkisi

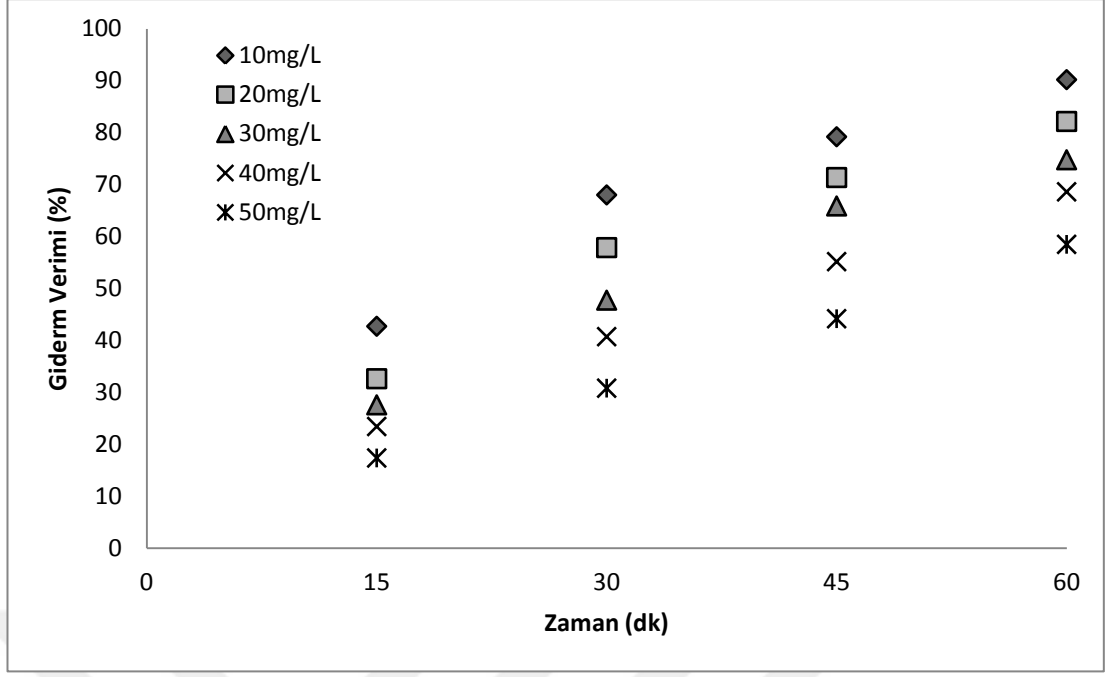
Başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarının giderim verimine etkisinin incelendiği deneyler, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında 5g/100mL miktarındaki silisyum katkılı granüler TiO₂ varlığında, 15-60dk temas süresinde çalıştırılan fotoreaktörde OSRAM 300W ULTRA-VİTALUX lamba altında gerçekleştirilmiştir. 5g/100mL konsantrasyonundaki katalizör miktarı deneylerde iyi bir giderim verimi sergilediği için daha yüksek konsantrasyonlara çıkılmamıştır.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi ve malaşit yeşilinin giderimi üzerindeki etkisinin incelenmesi Çizelge 5.6. ve Şekil 5.15. ve Şekil 5.16.'da gösterilmektedir.

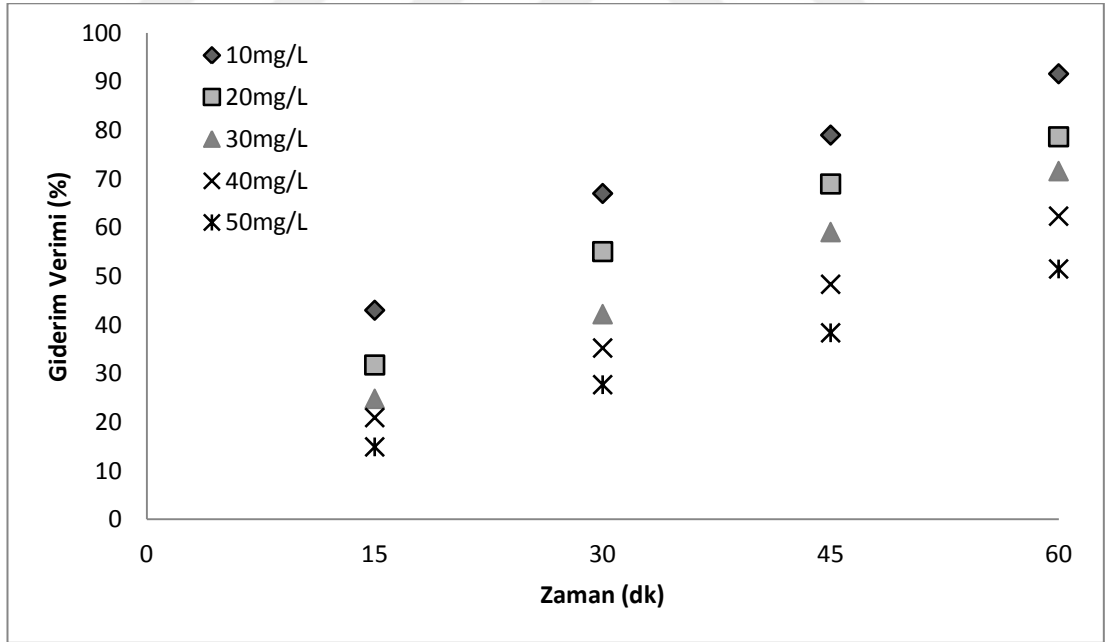
Çizelge 5.6. Boyar madde konsantrasyonunun giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)									
	Metilen Mavisi					Malaşit Yeşili				
0	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00
15	5,73	13,48	21,73	30,64	41,33	5,70	13,65	22,56	31,63	42,54
30	3,20	8,43	15,68	23,72	34,61	3,30	8,99	17,34	25,91	36,15
45	2,08	5,73	10,24	17,94	27,92	2,10	6,21	12,28	20,67	30,82
60	0,98	3,57	7,57	12,56	20,76	0,84	4,70	8,52	15,07	24,26

Şekil 5.15. ve Şekil 5.16.'da temas süresinin ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik oksidasyona etkisi metilen mavisi ve malaşit yeşili ile UV ışığında incelenmiştir. Şekil 5.15. ve Şekil 5.16.'da görüldüğü üzere UV ışığın fotokatalizöre temas süresi arttıkça giderim verimi artarken başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla giderim verimi azalmıştır.



Şekil 5.15. Granüler Si-TiO₂ kullanarak metilen mavisi boyar maddesinin giderim verimine etkisi (C_{TiO₂}= 5g/100mL, V_{M.M.}= 100ml)



Şekil 5.16. Granüler Si-TiO₂ kullanarak malaşit yeşili boyar maddesinin giderim verimine etkisi (C_{TiO₂}= 5g/100mL, V_{M.M.}= 100ml)

Temas süresi arttıkça giderim verimi her iki boyada da artmıştır. Örneğin; 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda temas süresi 15 dakikadan 60 dakikaya çıktığında giderim verimi %42,7'den %90,2'ye çıkmıştır. 10 mg/L malaşit yeşili

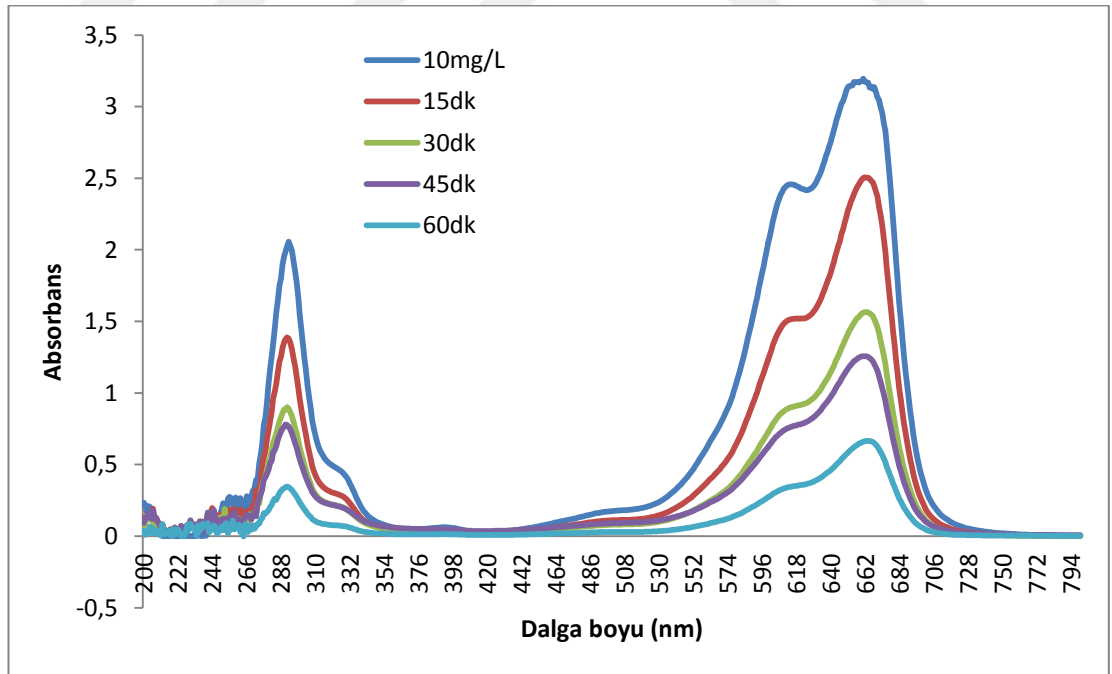
konsantrasyonunda temas süresi 15 dakikadan 60 dakikaya çıktığında giderim verimi %43'den %91,60'a çıkmıştır.

Metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde azalma gözlemlenmiştir. Örneğin; metilen mavisi konsantrasyonu 10 mg/L'den 50 mg/L'ye yükseldiğinde 60 dakika sonunda giderim verimi %90,2'den %58,48'e düşmüştür. Malaşit yeşili konsantrasyonu 10 mg/L'den 50 mg/L'ye yükseldiğinde ise 60 dakika sonunda giderim verimi %91,60'dan %51,48'e düşmüştür.

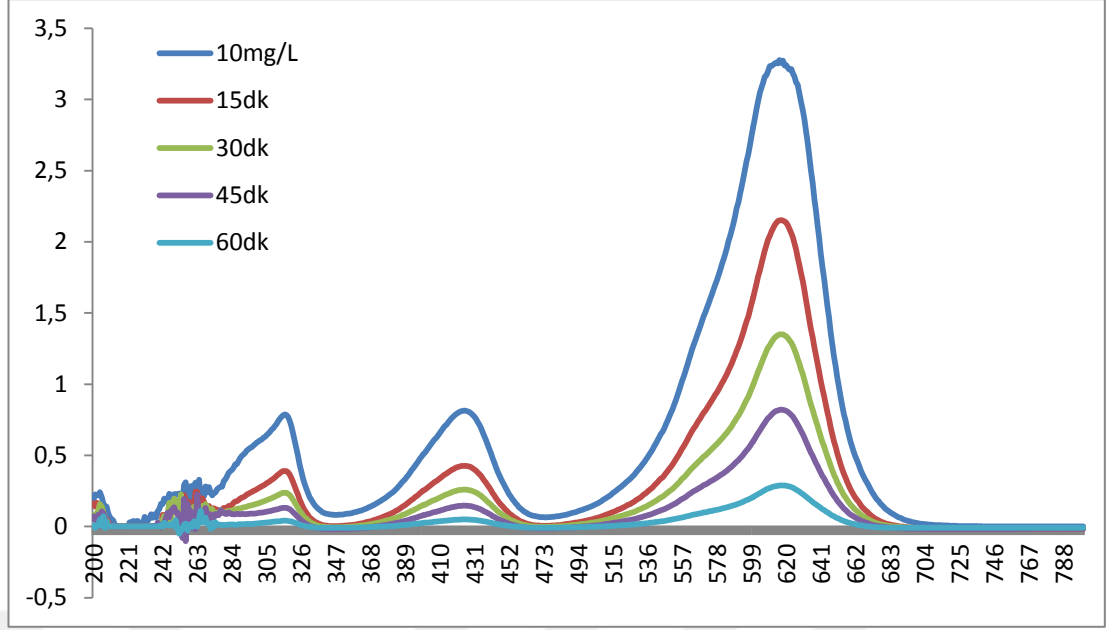
Boyar maddelerin spektrum grafikleri

10mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin temas süresine bağlı spektrum grafikleri Şekil 5.17. ve Şekil 5.18.'de verilmiştir.

Metilen mavisinin 292 ve 665 nm'de iki emme tepe noktasına sahip olduğu görülebilir. UV-Vis absorpsiyonu, metilen mavisinin oksidasyonunu tespit edebilir; Aynı zamanda, metilen mavisinin renginin yavaş yavaş koyu maviden daha açık maviye geldiğini ve bu da metilen mavisinin kademeli olarak oksitlendiğini göstermektedir (Hou ve Hu, 2018).



Şekil 5.17. Farklı temas sürelerinde, 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda granüler Si-TiO₂ kullanarak spektrum grafiği (C_{M.M.}= 10mg/L, V_{M.M.}= 100ml, C_{TiO₂}= 5g/100ml)



Şekil 5.18. Farklı temas sürelerinde, 10 mg/L malaşit yeşili konsantrasyonunda granüler Si-TiO₂ kullanarak spektrum grafiği (C_{M.Y.}= 10mg/L, V_{M.Y.}= 100ml, C_{TiO₂}= 5g/100ml)

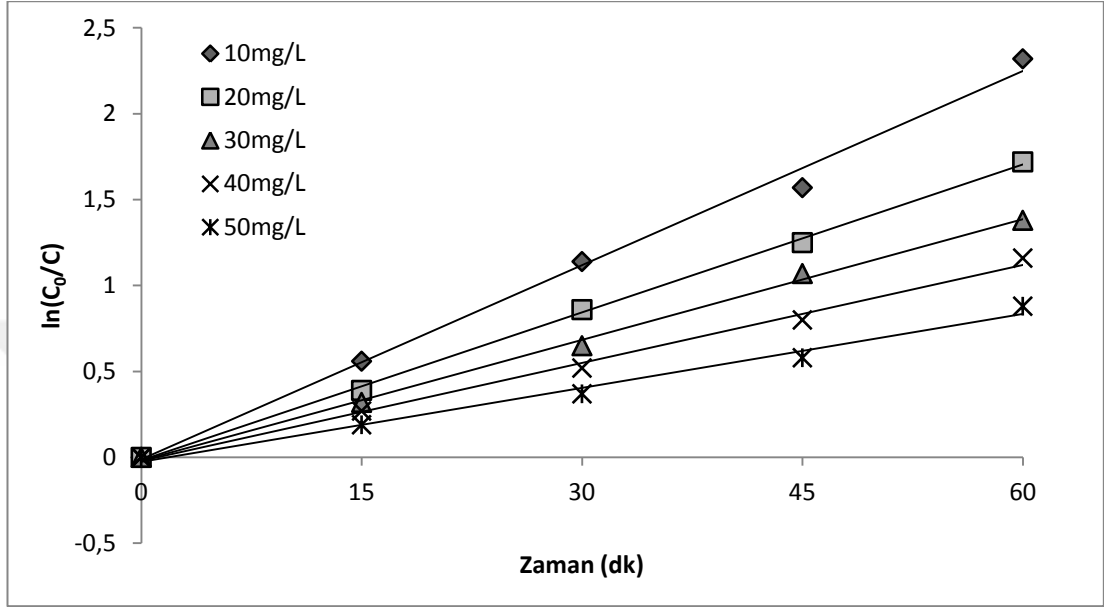
Kinetik çalışmalar

Fotokatalizör miktarı 5g/100mL'de sabit tutularak artan metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin yalancı birinci derece kinetiği incelenmiştir. Kinetikler, denklem 4.1. ve 4.2.'den yararlanılarak yapılmıştır. Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar madde konsantrasyonları arttıkça reaksiyon hız sabiti (k') değerlerinde azalma gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7., Şekil 5.19. ve Şekil 5.20. 'de verilmiştir.

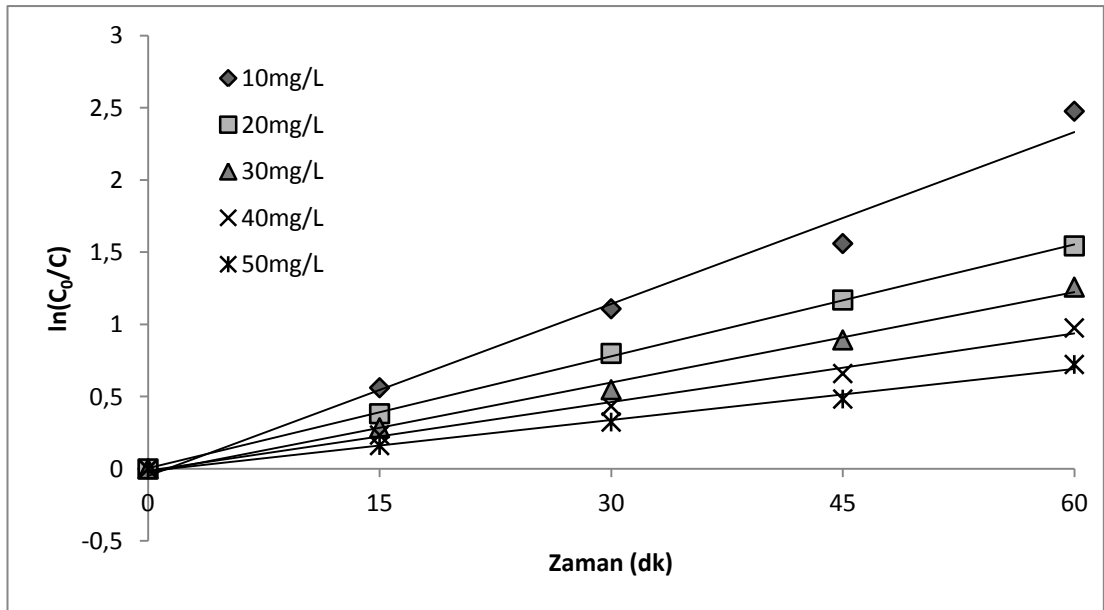
Çizelge 5.7. Farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarında granüler Si-TiO₂ kullanılmasıyla oluşan giderim için k' ve R² değerleri

konsantrasyon	Metilen Mavisi		Malaşit Yeşili	
	k'(dk ⁻¹)	R ²	k'(dk ⁻¹)	R ²
10mg/L	0,0377	0,9942	0,0397	0,9845
20mg/L	0,0287	0,9990	0,0258	0,9996
30mg/L	0,0234	0,9976	0,0208	0,9951
40mg/L	0,0190	0,9949	0,0159	0,9928
50mg/L	0,0143	0,9883	0,0118	0,9924

Metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin konsantrasyonlarının artması, OH[•]'nin azalmasına ve dolayısıyla reaksiyon hız sabiti (k') değerlerinin azalmasına neden olabilir. Ek olarak, boyar maddelerin belirli bir ışık emme kabiliyeti nedeniyle, boya konsantrasyonunun artması, çözeltide ışık kaynağının granüler Si-TiO₂ yüzeyine temasını azaltabilir (Han vd, 2015).

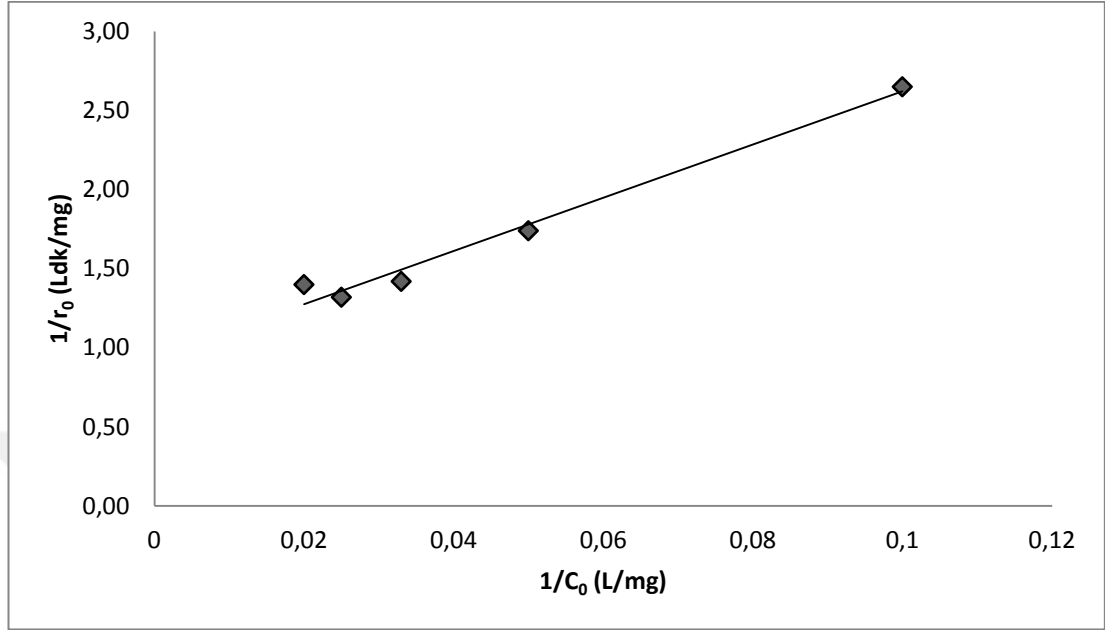


Şekil 5.19. Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında granüler Si-TiO₂ kullanılmasıyla oluşan zamana karşı ln(C₀/C) grafiği (C_{M.M.}= 20mg/100mL, V_{M.M.}= 100 ml)

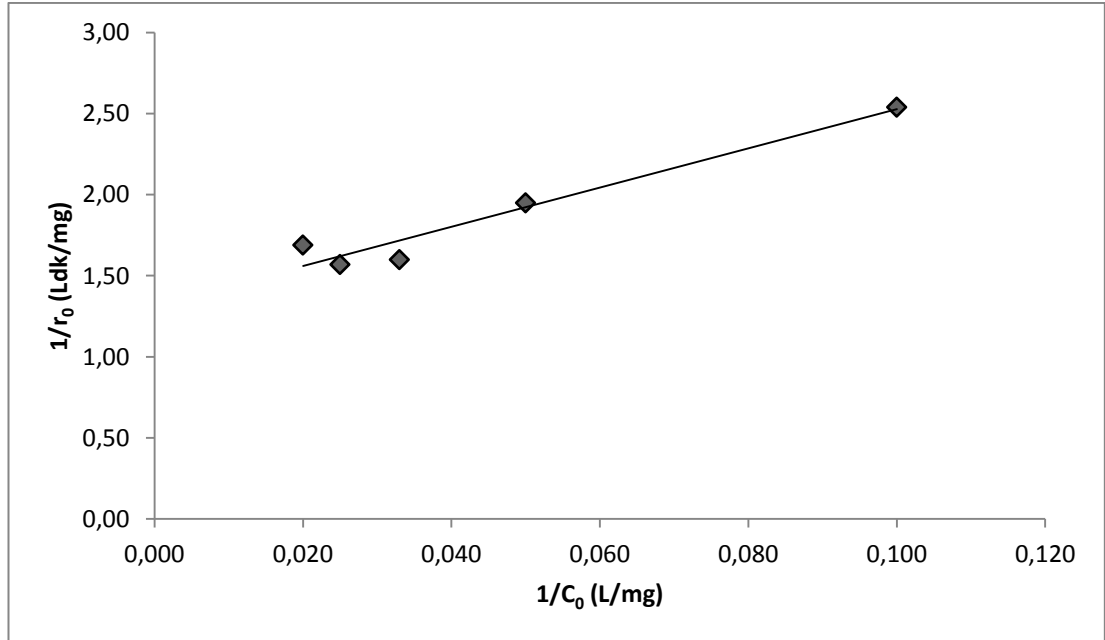


Şekil 5.20. Farklı malaşit yeşili konsantrasyonlarında granüler Si-TiO₂ kullanılmasıyla oluşan zamana karşı ln(C₀/C) grafiği (C_{M.Y.}= 20mg/100mL, V_{M.Y.}= 100 ml)

Boyar maddelerin granüler Si-TiO₂ kullanılmasıyla oluşan Langmuir-Hinshelwood modeli grafikleri Şekil 5.21. ve Şekil 5.22.'de bulunmaktadır. Sonuçlar Çizelge 5.5 te verilmektedir.



Şekil 5.21. UV ışığında granüler Si-TiO₂ kullanılarak metilen mavisi için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği



Şekil 5.22. UV ışığında granüler Si-TiO₂ kullanılarak malaşit yeşili için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği

Metilen mavisinin Çizelge 5.8.'de belirtilen reaksiyon hız katsayısı ($k_r=1,064$), malaşit yeşilinin reaksiyon hız katsayısından ($k_r=0,758$) daha yüksek olduğu için granüler Si-TiO₂ metilen mavisinde daha iyi fotoaktivite özelliği sergilemiştir.

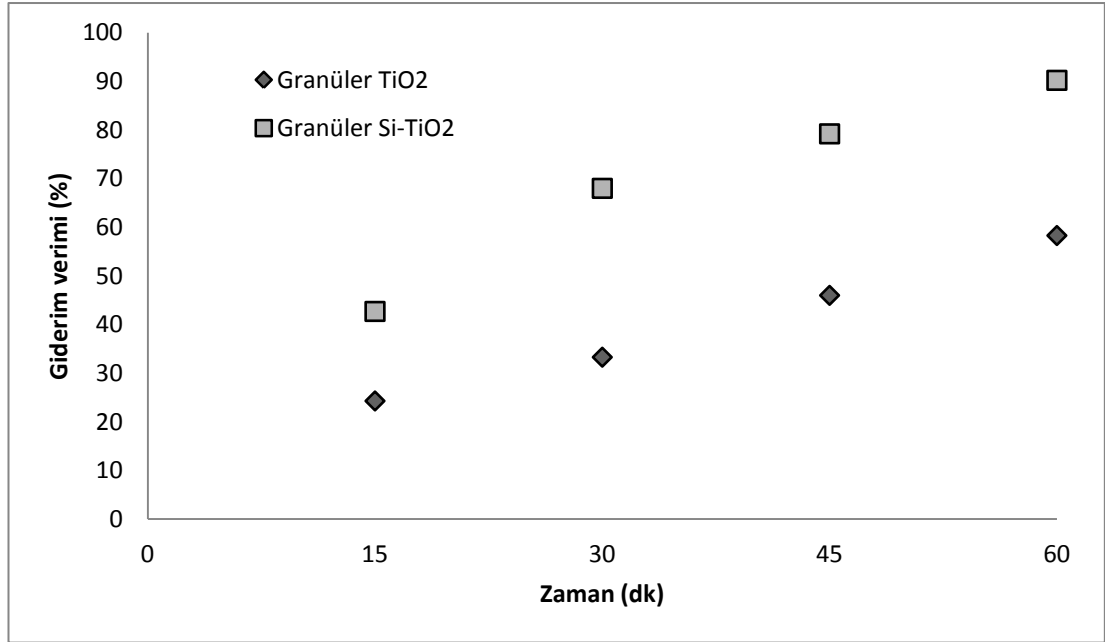
Çizelge 5.8. Farklı başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında boyar madde giderimi için k_r ve K değerleri

Metilen Mavisi			Malaşit Yeşili		
k_r (dk ⁻¹)	K (L/mg)	R ²	k_r (dk ⁻¹)	K (L/mg)	R ²
1,064	0,056	0,9794	0,758	0,109	0,9476

5.2.2. Granüler TiO₂ ile granüler Si-TiO₂'nin karşılaştırılması

Granüler TiO₂ ve granüler Si-TiO₂'in karşılaştırılması 5g/100ml fotokatalizör miktarı, 10mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 15-60 dk temas süresinde incelenmiştir. Fotokatalizörlerin karşılaştırılması Şekil 5.23.'de verilmiştir.

10mg/L metilen mavisinde ve 60 dakika sonunda gerçekleştirilen deneylerde, 5g/100ml granüler Si-TiO₂ fotokatalizörün kullanılmasıyla boyar madde giderim verimi %90,2 iken 5g/100ml granüler TiO₂ fotokatalizörün kullanılmasıyla elde edilen boyar madde giderim verimi %58,3 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.23. Temas süresinin granüler TiO₂ ve granüler Si-TiO₂ fotokatalizörlerinin fotokatalitik oksidasyonunda giderim verimine etkisi ($C_{\text{boya}}= 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}= 5\text{g}/100\text{ml}$, $V_{\text{boya}}= 100 \text{ ml}$)

Silisyum (Si) etkisinin iki nedenden dolayı açıklanabileceği bildirilmiştir. İlk olarak silisyum, iyonik yarıçapı nedeniyle TiO_2 yapısında bir dokular arasında katkı maddesi olarak işlev görür. Ti^{4+} (0.61 Å) ve O^{2-} (1.36 Å) iyonik yarıçapları, Si^{4+} (0.26 Å)'nın iyonik yarıçapından daha büyüktür, bu nedenle Si^{4+} , TiO_2 'deki SiO_2 çözünürlüğüne göre TiO_2 matrisine geçer. İkinci olarak SiO_2 , matriste SiO_2 çözünmesine ek olarak TiO_2 tane sınırlarında ikinci bir faz olarak bulunabilir. SiO_2 , TiO_2 yüzeyi üzerinde eşit şekilde kaplanabilir; TiO_2 matrisindeki tane sınırlarının hareketini geciktirir. Bu nedenlerden dolayı, silisyum ile modifiye edilmiş TiO_2 'nin anatazdan rutil faza geçiş sıcaklığı saf TiO_2 'den daha yüksektir. Böylece silisyum katkılı TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi daha yüksektir (Gürbüz vd, 2013).

He vd (2010), farklı SiO_2 katkılama miktarının fotokatalitik aktivite üzerindeki etkilerini, karşılaştırma olarak ticari P-25 TiO_2 tozu ile R-6G çözeltisinin parçalanmasını değerlendirmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda tüm SiO_2 katkılı numunelerin, UV ışınması altında ticari P-25'ten daha yüksek R-6G foto parçalanma aktivitesi gösterdiğini bulmuşlardır. SiO_2 katkılı TiO_2 'nin gelişmiş fotokatalitik etkinliği, birçok faktöre bağlanabilir. İlk olarak fotokatalitik reaksiyonun yüzey bazlı bir reaksiyon olduğu iyi bilinir, bu nedenle daha fazla adsorpsiyon bölgesi ve fotokatalitik reaksiyon merkezi sağlayabildiğinden büyük bir yüzey alanı fotokatalitik reaksiyon için faydalıdır. İkinci olarak SiO_2 katkılı numuneler katılanmamış numuneden daha fazla yüzey hidroksil grubuna sahiptir. Yüzey hidroksil gruplarının ışık kaynaklı boşlukları yakalayabileceği, aktif hidroksil radikalleri üretebileceği ve aynı zamanda elektron-boşluk rekombinasyonunu önleyebileceği yaygın olarak kabul edilmektedir.

5.3. Güneş Işığı Altında Granüler TiO_2 İle Yapılan Deneysel Çalışmalar

Fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin giderim verimine etkisi güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve temas süresinin giderim verimine etkisinin incelendiği deneyler, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L metilen mavisi konsantrasyonlarında, 30-180 dk temas süresinde ve 5 g/30 ml miktarındaki granüler TiO_2 altında gerçekleştirilmiştir.

Güneş ışığı, çevremiz üzerinde toksik etkisi olmayan serbest bir kaynak olan güneş tarafından yayılan tükenmez bir enerji olma avantajına sahiptir.

5.3.1. Temas süresinin güneş ışığı altında boyar madde giderim verimine etkisi

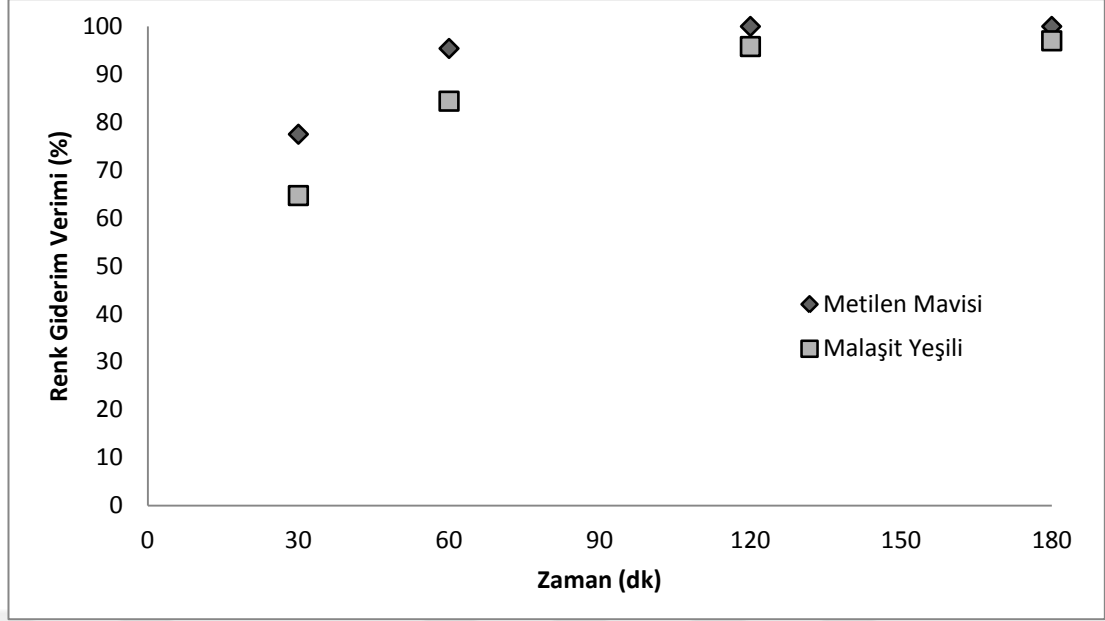
Fotokatalitik oksidasyon ile Metilen Mavisi ve Malaşit Yeşili boyar maddelerinin güneş ışığı ile giderim verimine etkisi, farklı temas sürelerinde (30-180dk), sabit boyar madde konsantrasyonlarında (10 mg/L) ve sabit granüler TiO₂ konsantrasyonunda (5 g/30mL) gerçekleştirilmiştir.

Temas süresinin fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi ve malaşit yeşilinin giderimi üzerindeki etkisinin incelenmesi Çizelge 5.9. ve Şekil 5.24.'te gösterilmektedir.

Çizelge 5.9. Temas süresinin güneş ışığı ile boyar madde giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	
	Metilen Mavisi	Malaşit Yeşili
0	10,00	10,00
30	2,25	3,53
60	0,46	1,56
120	0	0,42
180	0	0,30

Temas süresinin fotokatalitik oksidasyona etkisi metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddeleri ile güneş ışığı altında incelenmiştir. Artan temas süresine bağlı olarak giderim verimi her iki boyada da artmıştır. Örneğin; 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 15 dakika sonunda giderim verimi %77,5 iken 60 dakika sonunda giderim verimi %100 olmuştur. 10 mg/L malaşit yeşili konsantrasyonunda 15 dakika sonunda giderim verimi %64,7 iken 60 dakika sonunda giderim verimi %97 olmuştur.



Şekil 5.24. Temas süresinin metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyonunda giderim verimine etkisi ($C_{\text{boya}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 5 \text{ g/30ml}$, $V_{\text{boya}} = 30 \text{ ml}$)

Boyar maddelerin giderim verimleri, yavaşlamadan ve sabit kalmadan önce ilk iki saat boyunca önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.24). Bozunmanın yavaşlaması ve sabit olma eğilimi, çözelti içindeki boyaların tükenmesine bağlanabilir (Fajriati vd, 2019).

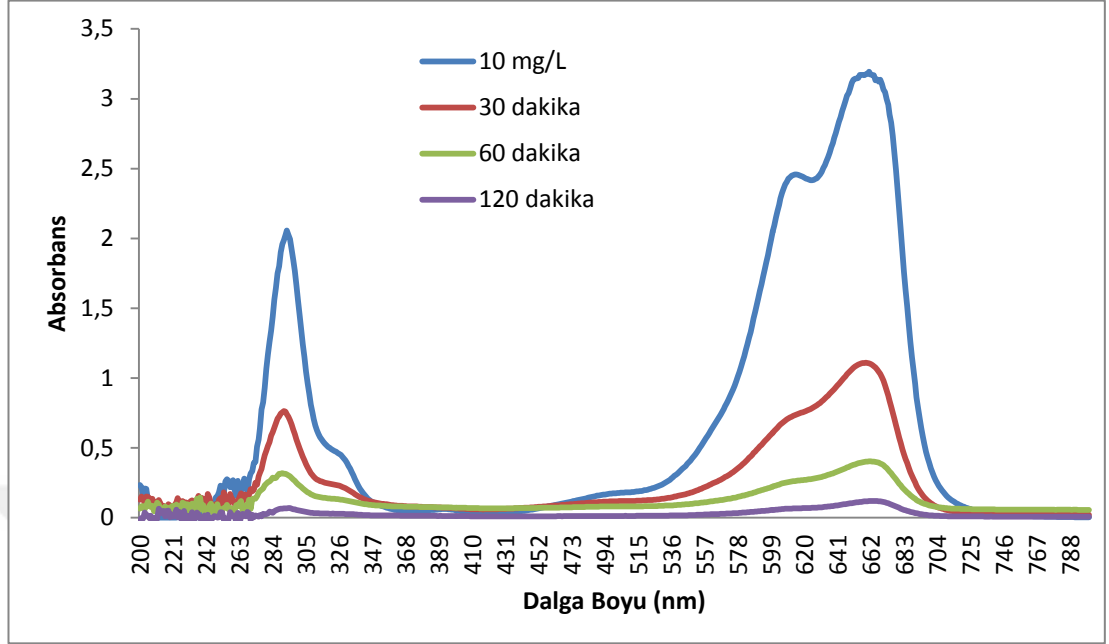
Giderim verimi artan ışınlama süresi ile birlikte arttığı görülmektedir. Bunun sebebi fotokatalizörün güneş ışığında bulunan ultraviyole ışınlarla maruz kalma süresi arttıkça, OH^\bullet oluşumu artacaktır. Artan OH^\bullet organik kirleticileri karbondioksit, su ve bazı basit mineral asitlere oksitlediği için foto parçalanma sürecinde çok önemlidir.

Brahmia (2016), metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik bozunmasını güneş ışığı altında TiO_2 (1 g/L) ve ZnO (1 g/L) varlığında araştırmıştır. Deneyde temas süresini 20-120 dk ve metilen mavisi konsantrasyonunu 10 mg/L olarak belirlemiştir. 120 dk sonucunda giderim verimini %100'e yakın bulmuştur.

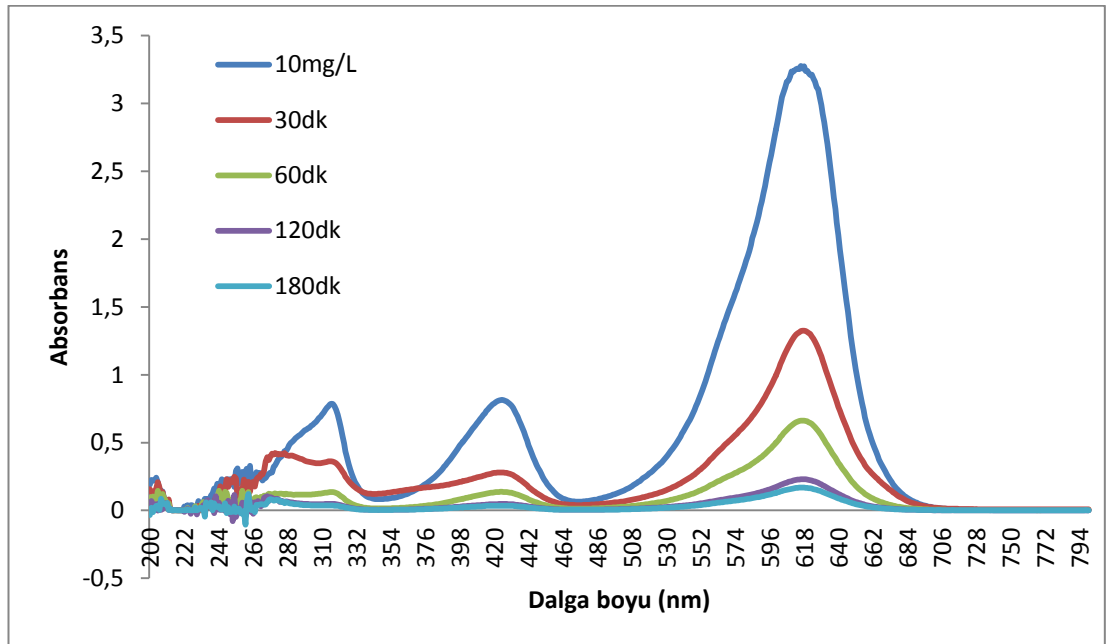
Boyar maddelerin spektrum grafikleri

Şekil 5.25. ve Şekil 5.26.'de verilen spektrum grafiğine göre aynı konsantrasyonda yapılan deneylere göre artan zamana bağlı olarak absorbansta azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebi, ışık kaynağının fotokatalizöre temas süresi uzadığında

daha fazla OH[•] oluşmasıdır. OH[•] oluştuğunda boyar maddedeki organik molekülleri parçalayarak boyar madde giderimine etki edecektir.



Şekil 5.25. Farklı temas sürelerinde, metilen mavisinin güneş ışığı altında spektrum grafiği ($C_{\text{boya}}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{boya}}= 30 \text{ ml}$, $C_{\text{TiO}_2}= 5 \text{ g/30ml}$)



Şekil 5.26. Farklı temas sürelerinde, malaşit yeşilinin güneş ışığı altında spektrum grafiği ($C_{\text{boya}}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{boya}}= 30 \text{ ml}$, $C_{\text{TiO}_2}= 5 \text{ g/30ml}$)

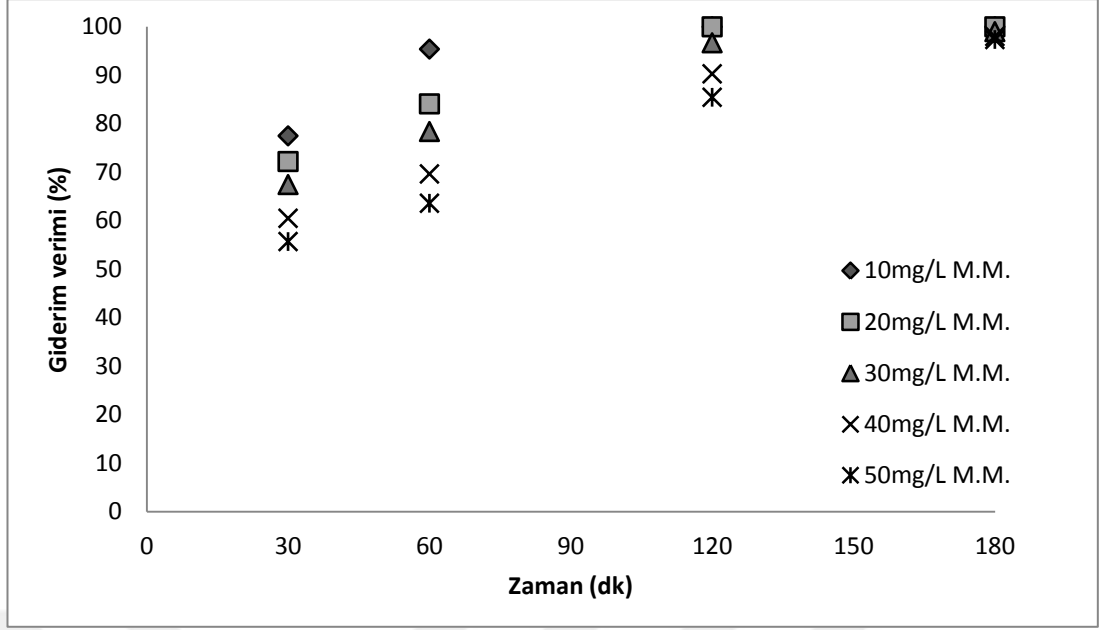
5.3.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun güneş ışığı altında giderim verimine etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin incelendiği deneyler, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L konsantrasyonlarında metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddeleri ile 5 g/30mL miktarındaki granüler TiO₂ varlığında güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.10., Şekil 5.27. ve Şekil 5.28.'de verilmiştir.

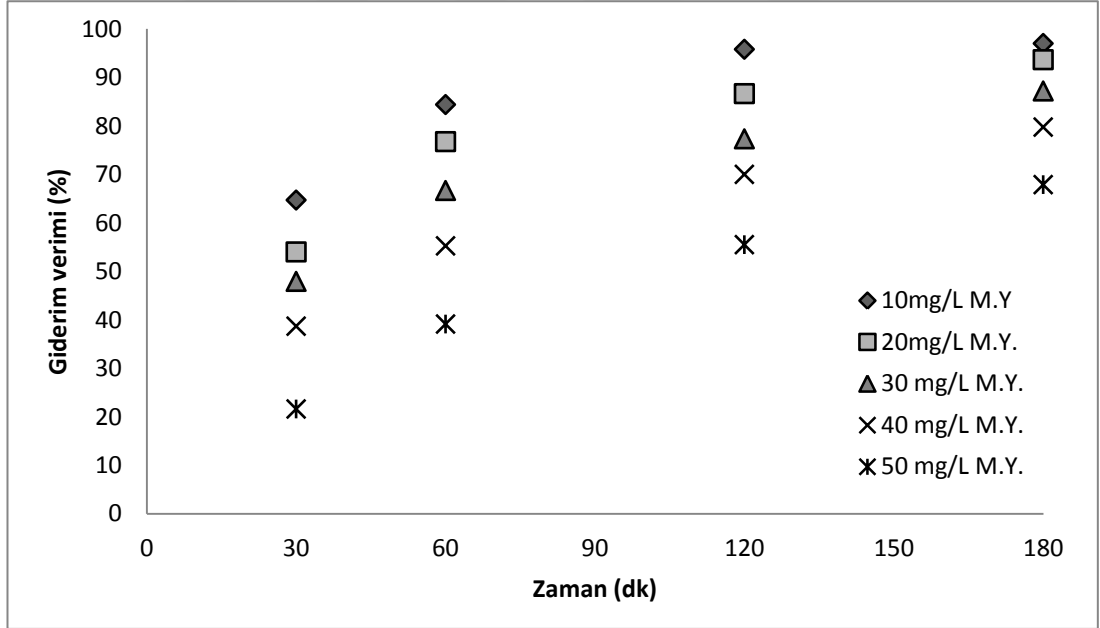
Çizelge 5.10. Başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarının güneş ışığı altında giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)									
	Metilen Mavisi					Malaşit Yeşili				
0	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00
	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00
30	2,25	5,56	9,76	15,8	22,15	3,53	9,20	15,62	24,53	39,20
60	0,46	3,18	6,48	12,14	18,20	1,56	4,65	9,99	17,90	30,40
120	0	0	1,00	3,88	7,27	0,42	2,67	6,80	12,00	22,25
180	0	0	0,30	0,78	1,31	0,30	1,27	2,94	8,10	16,06

Artan metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonları ile fotokatalitik giderim veriminde azalma gözlemlenmiştir. Örneğin; 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 30 dakika sonunda giderim verimi %77,5 iken 50 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 30 dakika sonunda giderim verimi %55,7 olmuştur. Örneğin; 10 mg/L malaşit yeşili konsantrasyonunda 60 dakika sonunda giderim verimi %84,4 iken 50 mg/L malaşit yeşili konsantrasyonunda 60 dakika sonunda giderim verimi %39,12 olmuştur.



Şekil 5.27. Metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ($C_{TiO_2} = 5g/30 mL$, $V_{boya} = 100 ml$)



Şekil 5.28. Malaşit yeşili boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ($C_{TiO_2} = 5g/30 mL$, $V_{boya} = 100ml$)

Başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artış giderim veriminde azalmaya neden olmuştur. Bu durum, başlangıç boya konsantrasyonu arttığında, TiO_2 yüzeyinde daha fazla sayıda boya molekülünün adsorbe edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, TiO_2 yüzeyinde bulunan aktif bölgeler boya

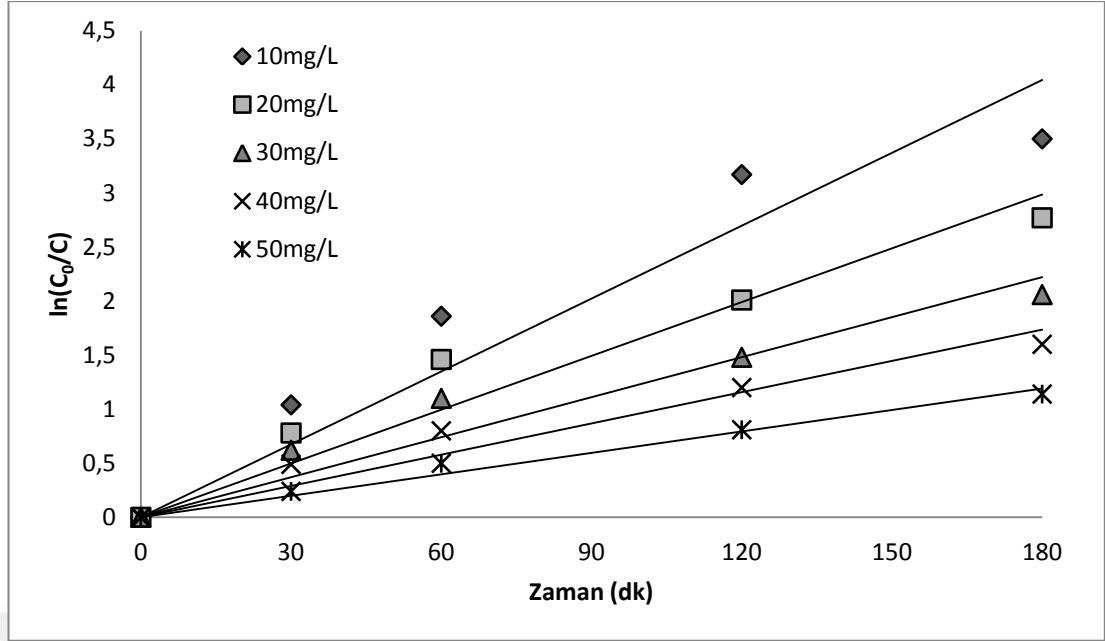
molekülleri tarafından kaplandığından, OH^\bullet oluşumu azalacaktır. Ek olarak, boya maddelerin başlangıçtaki konsantrasyonu arttıkça, fotonlar katalizör yüzeye ulaşmadan önce emilir. Bu da granüler TiO_2 'in etkinliğini azaltmaktadır (Mohammadi ve Karimi, 2017).

Ghaly vd (2007), sabit bir toz TiO_2 (1 g/L) konsantrasyonunda, 40 ila 100 mg/L arasında değişen başlangıç boya konsantrasyonlarının Maxilon Navy boyasının fotokatalitik ile giderim verimi üzerindeki etkisini güneş ışınımı altında incelemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması üzerine boya bozunumunda bir azalma gözlemişlerdir. Bunun nedeni; yüksek bir boya konsantrasyonunda, önemli bir miktarda güneş radyasyonu, TiO_2 partiküllerinden ziyade boya molekülleri tarafından absorbe edilebilir. Sonuçta, başlangıç boya konsantrasyonunun artırılmasıyla, katalizör partiküllerine ulaşan foton akışı, artan boya konsantrasyonundaki artış nedeniyle azalır. Fotonlar çözeltide ve/veya katalizör yüzeyinde bulunan boya molekülleri tarafından emilir ve böylece katalitik reaksiyonun verimini düşürür.

Ong vd (2011), sabit toz TiO_2 (0,2g/L) konsantrasyonunda , 20-60 mg/L Reactive Black 5 konsantrasyonunda güneş ışığı altında fotokatalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. 20 mg/L RB5 için 45 dakika içinde ve 40 mg/L RB5 durumunda yaklaşık 75 dakika içinde neredeyse tamamen renksizleşme gözlemişlerdir. RB5 çözeltilerinin tamamen çözülmesi için gereken süre, başlangıçtaki RB5 konsantrasyonunun artmasıyla arttığını belirlemişlerdir. Yüksek boya konsantrasyonunda, katalizörden çok boya molekülleri tarafından önemli miktarda güneş ışığı absorbe edilebilir ve bu aynı zamanda katalitik verimi de azaltabilir. Çözelti içerisindeki RB5 konsantrasyonu arttıkça, fotonlar TiO_2 yüzeyine ulaşmadan önce yakalanır, böylece fotonların katalizör tarafından emilimi azalır ve OH^\bullet 'nin daha yavaş üretilmesine neden olur.

Kinetik çalışmalar

Malaşit yeşilinin konsantrasyonları 10-50 mg/L arasında değiştirilerek boya maddenin yalancı birinci derece kinetiği incelenmiştir. Kinetikler, denklem 4.1. ve 4.2.'den yararlanılarak yapılmıştır ve Şekil 5.29.'da gösterilmiştir.



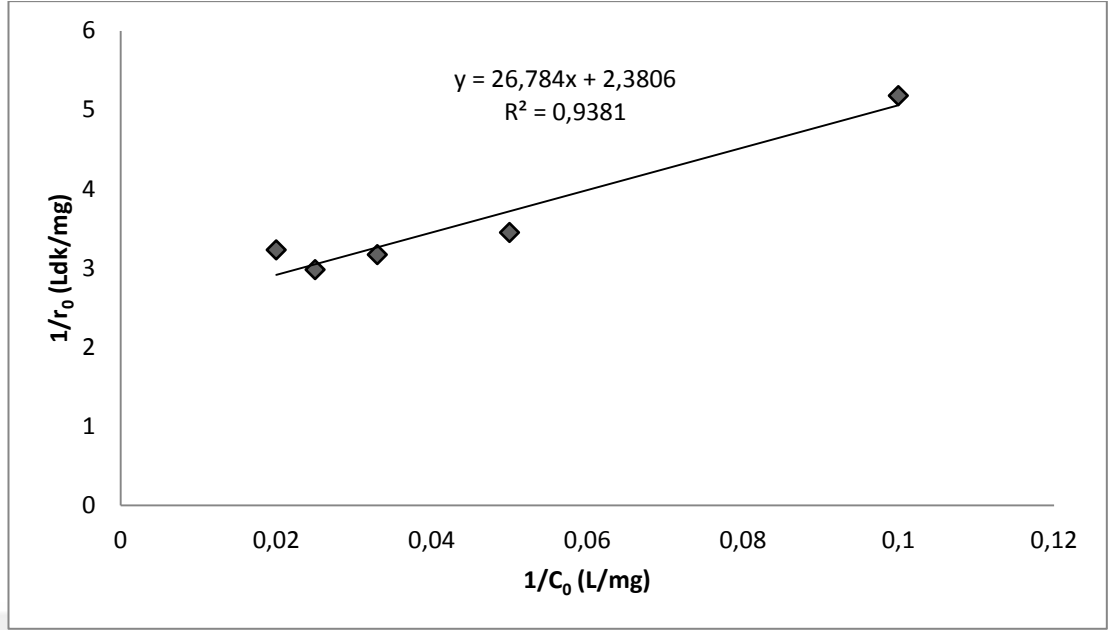
Şekil 5.29. Farklı malaşit yeşili konsantrasyonlarında granüler TiO₂ kullanılmasıyla oluşan zamana karşı ln(C₀/C) grafiği (C_{TiO₂}= 5g/30mL, V_{M.Y.}= 100 ml)

Malaşit yeşili başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hız sabiti (k') azalmıştır. Bunun sebebi OH[•] üretiminin azalmasından dolayı reaksiyon hızının yavaşlamasıdır.

Çizelge 5.11. Farklı başlangıç malaşit yeşili konsantrasyonu değerlerinde güneş ışığı altında boyar madde giderim kinetiği için k ve R² değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	k'	R ²
10	0,0225	0,8924
20	0,0166	0,9255
30	0,0123	0,9127
40	0,0096	0,9286
50	0,0066	0,9814

Boyar maddelerin granüler Si-TiO₂ kullanılmasıyla oluşan Langmuir-Hinshelwood modeli grafikleri Şekil 5.30.'da bulunmaktadır. Sonuçlar Çizelge 5.12.'te verilmektedir.



Şekil 5.30. Güneş ışığında granüler TiO_2 kullanılarak malaşit yeşili için Langmuir-Hinshelwood modeli grafiği

Çizelge 5.12. Farklı başlangıç metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında boyar madde giderimi için k_r ve K değerleri

Malaşit Yeşili	
k_r (dk^{-1})	K (L/mg)
0,42	0,089

5.4. Görünür Işık Altında Toz P- TiO_2 İle Yapılan Deneysel Çalışmalar

TiO_2 'nin fotokatalizör olarak kritik sınırlamalarından biri, görünür ışığa verdiği zayıf tepkisidir. Metal iyonu yüklemesi, katyonik ve anyonik katkılama gibi görünür ışık bölgesindeki aktivitesini arttırmak için TiO_2 'nin yüzeyini ve elektronik yapılarını değiştirmek için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur (Shon vd, 2008).

Azot, karbon, kükürt, fosfor, vb. gibi metal olmayan katyonlar veya anyonlarla katkılama işlemi uygulanarak TiO_2 'in görünür ışık fotoaktivitesini geliştirmek için girişimlerde bulunulmuştur. Çok sayıda ametal elementler arasında, fosfor katkılama anataz yapılarını stabilize etme ve TiO_2 çalışma spektrumunu görünür ışık aralığına genişletme kabiliyetleri nedeniyle önemli dikkat çekmektedir (Xia vd, 2014).

Shi vd (2006), yaptıkları çalışmada P-katkılı TiO₂'de görünür ışık bölgesinde yeni bir safsızlık enerji seviyesi gözlemlendi ve fosfor katmanının fotokatalitik gelişimi, artan yüzey alanına, daraltılmış bant boşluğuna ve fotojenlenmiş elektronların ve boşlukların rekombinasyon oranındaki azalmaya bağlamışlardır (Shi vd, 2006).

Yapılan deneylerde TiO₂'ye fosforik asit katkılama işlemi yapılarak ultraviyole bölgeden görünür bölgeye çekilmiştir.

Fotokatalitik giderim deneyleri TiO₂ ve P-TiO₂ kullanılarak, farklı fotokatalizör miktarları, farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu ve farklı temas süreleri kullanılarak incelendi. Metilen mavisinin absorban ölçümleri maksimum dalga boyu olan 665nm'de ölçülmüştür. Fotokatalizör miktarının boyar madde giderim verimine etkisi 2, 3, 4, 5 g/L konsantrasyonunda ve 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda yapılmıştır. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun giderim verimine etkisi 10, 20, 30, 40, 50 mg/L'lik çözeltiler oluşturularak yapılmıştır. Temas süresi ise 60, 120, 180 dakika süreyle yapılmıştır.

5.4.1. Fotokatalizör miktarının görünür ışık altında boyar madde giderim verimine etkisi

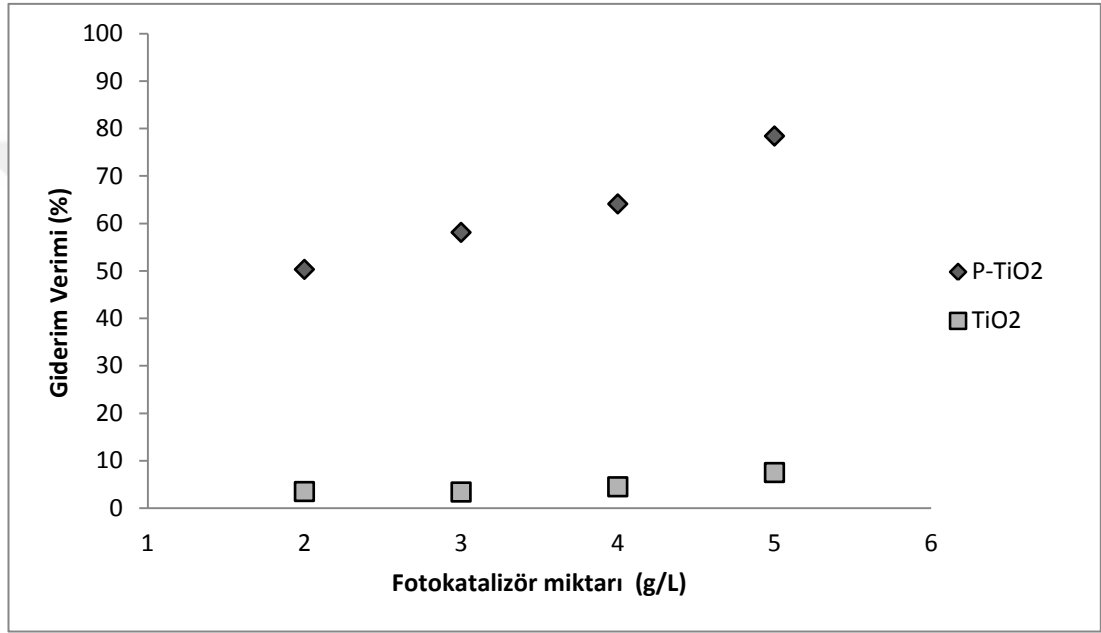
Fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi boyar maddesinin giderim verimine etkisi, farklı toz TiO₂ ve toz P-TiO₂ miktarlarında (2, 3, 4, 5 g/L), sabit boyar madde konsantrasyonunda (10 mg/L) ve 60 dakika temas süresinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.13.'da ve boyar madde giderim verimleri Şekil 5.31.'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Fotokatalizör miktarının ve türünün görünür ışık altında metilen mavisinin giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman (dk)	P-TiO ₂ (g/L)				TiO ₂ (g/L)			
	2	3	4	5	2	3	4	5
	Konsantrasyon (mg/L)				Konsantrasyon (mg/L)			
0	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
60	4,97	4,19	3,59	2,16	9,65	9,66	9,55	9,25

Şekil 5.31.'den de görüldüğü gibi saf TiO₂'in görünür ışıkta boyar madde giderim verimine etkisi yoktur. TiO₂ için en iyi giderim verimi 5 g/L konsantrasyonuyla %7.5 olmuştur. Artan P-TiO₂ fotokatalizör miktarına bağlı olarak boyar madde giderim veriminde artış sağlanmıştır. Bu durum, fotokatalizör yüzeyinde adsorplanan ışık fotonlarının artmasıyla birlikte OH• oluşumundaki artış ile ifade edilebilir. 2 g/L P-TiO₂ konsantrasyonunda boyar madde giderim verimi %50.3 iken 5 g/L P-TiO₂ konsantrasyonunda boyar madde giderim verimi %78.4 olmuştur.

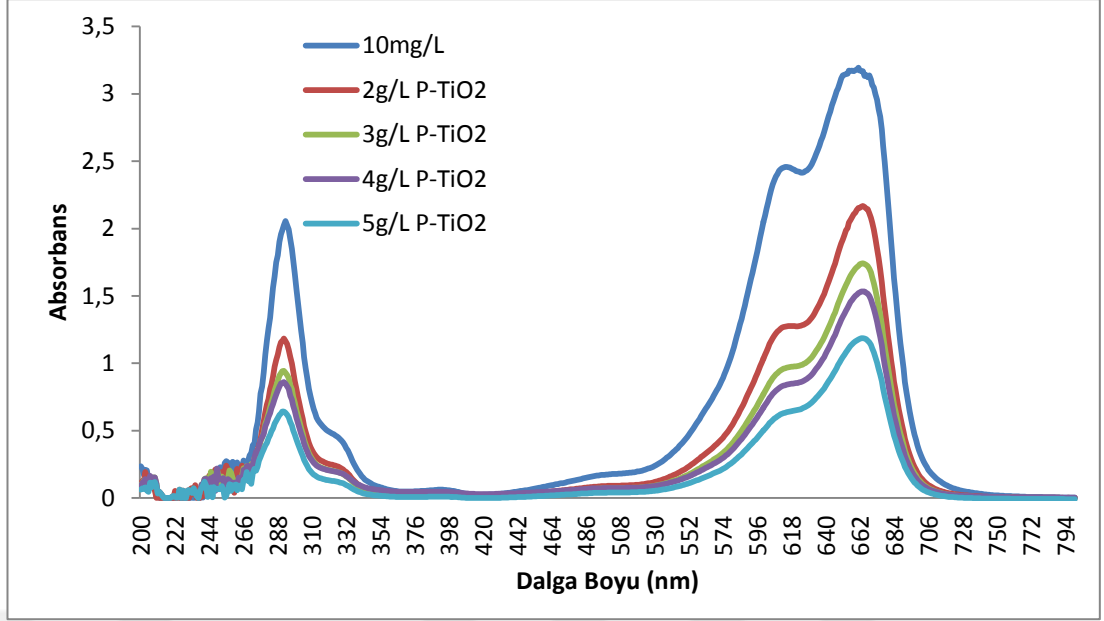


Şekil 5.31. TiO₂ ve P-TiO₂ miktarlarının metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonunda görünür ışık altında giderim verimine etkisi (C_{boya}= 10 mg/L, V_{boya}= 100 ml, t=60 dk)

Metilen mavisi spektrum grafiği

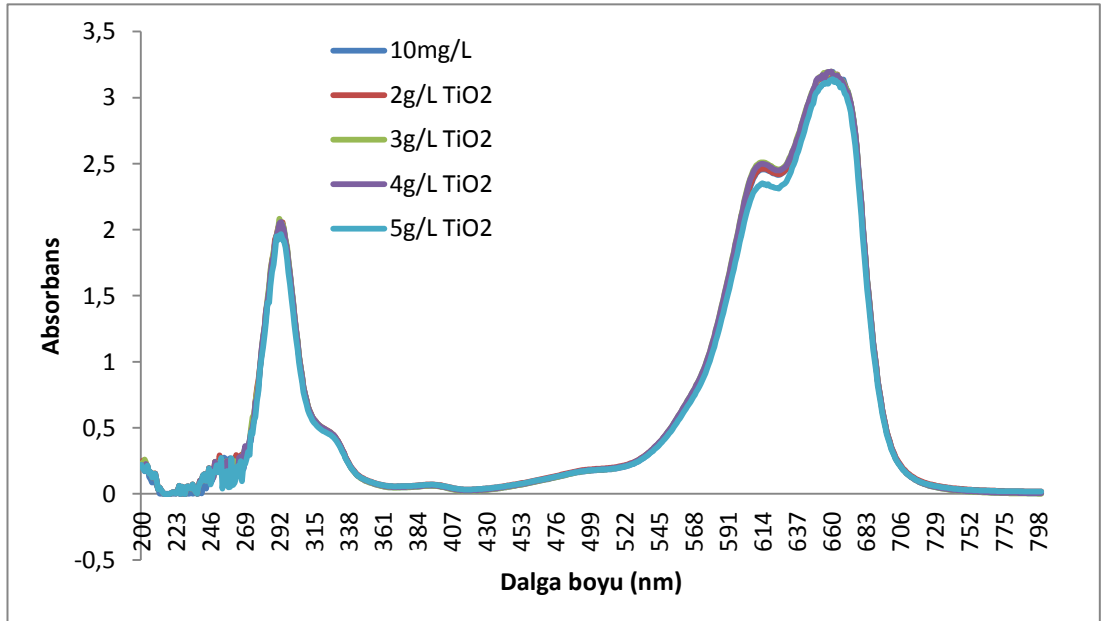
Şekil 5.32.'de görülebileceği gibi, metilen mavisinin absorpsiyon spektrumları, ikisi görünür bölgede, biri de UV bölgesinde olmak üzere üç ana bant ile karakterize edilir. Yapılan deneylerde en önemli bant 665 nm'dedir.

Aynı boyar madde konsantrasyonunda ve zamanda yapılan deneylerde artan fotokatalizör miktarında absorbansta azalma görülmüştür. Bunun nedeni P-TiO₂'in ışık kaynağı ile temas yüzeyinin artmasıdır. Temas yüzeyinin artmasıyla birlikte OH•'nde artış sağlanmaktadır. OH•'nin artması absorbansta azalmayı sağlamaktadır.



Şekil 5.32. Farklı P-TiO₂ miktarlarında 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda spektrum grafiği (C_{boya}= 10 mg/L, V_{boya}= 100 ml, t= 60dk)

Şekil 5.33.'de farklı TiO₂ fotokatalizör miktarında görünür ışıkla ışınlanan metilen mavisi boyar maddesinin UV görünür spektrumları gösterilmiştir. Spektrumlar 665nm'de bulunan karakteristik tepe noktalarını göstermektedir. Katalizör miktarı arttıkça, 665nm'deki tepe yüksekliğinde büyük bir fark görülmemiştir. Bu, görünür ışıkta saf TiO₂'in fotokatalitik verimi olmadığını göstergesidir.



Şekil 5.33. Farklı toz TiO₂ miktarlarında 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda spektrum grafiği (C_{boya}= 10 mg/L, V_{boya}= 100 ml, t= 60dk)

5.4.2. Temas süresinin görünür ışıktaki boyar madde giderim verimine etkisi

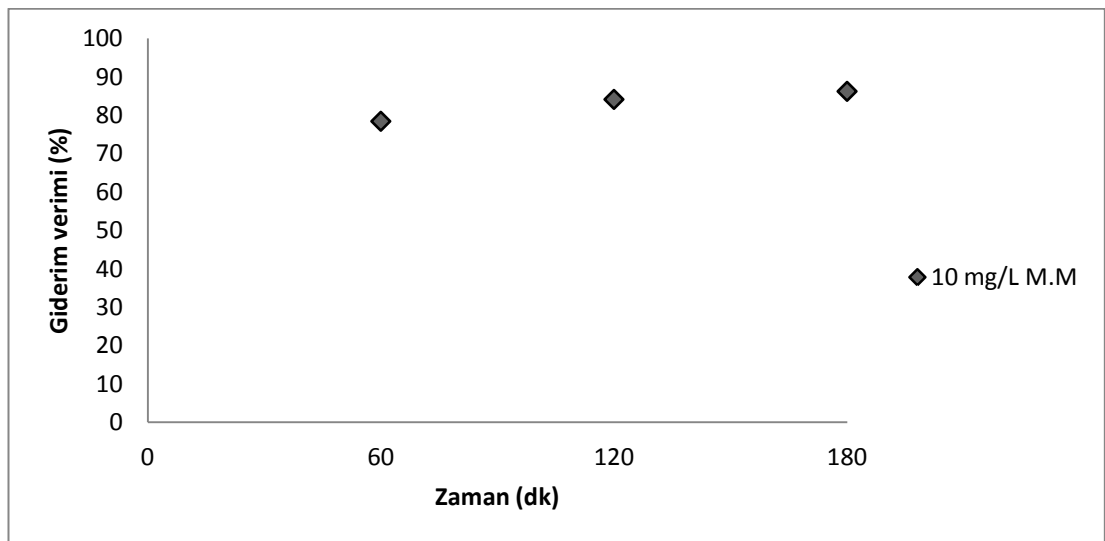
Fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi boyar maddesinin görünür ışık ile giderim verimine etkisi, farklı temas sürelerinde (60-180dk), sabit boyar madde konsantrasyonunda (10 mg/L) ve sabit P-TiO₂ konsantrasyonunda (5g/L) gerçekleştirilmiştir.

Temas süresinin fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi ve malaşit yeşilinin giderimi üzerindeki etkisinin incelenmesi Çizelge 5.14. ve Şekil 5.34.'da gösterilmektedir.

Çizelge 5.14. Temas süresinin görünür ışık ile boyar madde giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)
0	10,00
60	2,16
120	1,59
180	1,38

Temas süresinin fotokatalitik oksidasyona etkisi metilen mavisi boyar maddesi ile görünür ışık altında incelenmiştir. Şekil 5.34.'de görüldüğü üzere artan temas süresine bağlı olarak boyar madde giderim verimi artmıştır. Örneğin; 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 60 dakika sonunda giderim verimi %78,4 iken 180 dakika sonunda giderim verimi %86,2 olmuştur.

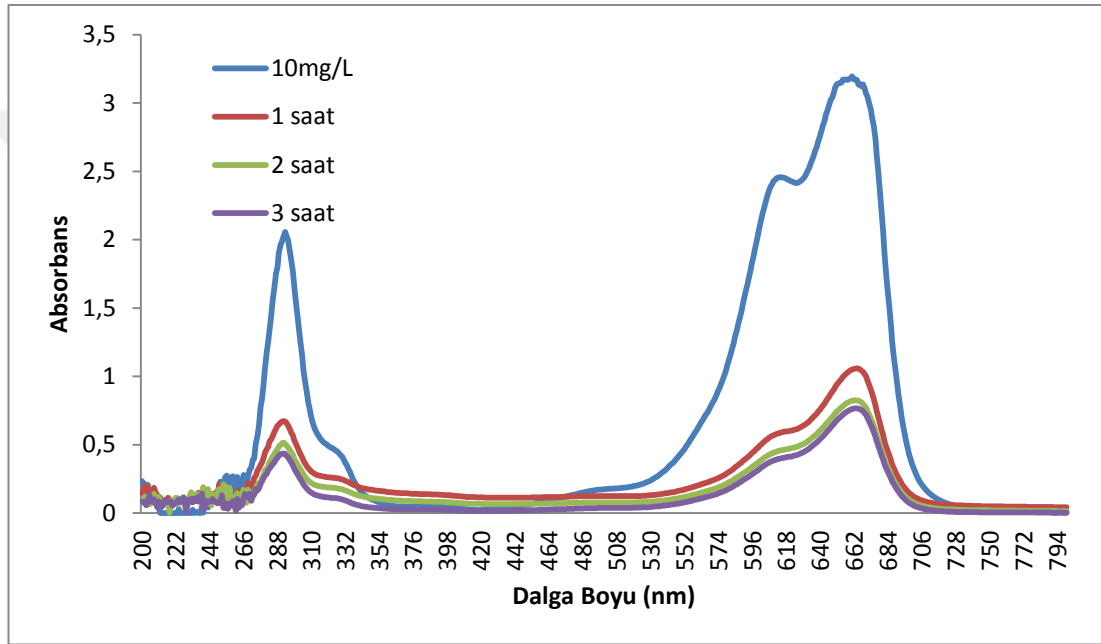


Şekil 5.34. Temas süresinin fotokatalitik oksidasyona etkisi ($C_{\text{boyar}}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{boyar}}= 100 \text{ ml}$, $C_{\text{P-TiO}_2}= 5 \text{ g/L}$)

Metilen mavisi spektrum grafiği

Temas süresinin görünür ışıktaki fotokatalitik oksidasyona etkisinin incelendiği deneylerde spektrum grafikleri incelenmiştir. 10 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi boyar maddesinin spektrum grafiği Şekil 5.35.'de gösterilmektedir.

Şekil 5.35.'deki metilen mavisi boyar maddesi için gözlemlendiği gibi 665 nm'de bir pik göstermiştir. Işınlama süresi arttığında, zirvenin 665 nm'deki emilim yoğunluğu azalmıştır. Bu da metilen mavisi boyar maddesinin bozunmasının artan temas süresine bağlı olarak arttığını göstermektedir.



Şekil 5.35. Temas süresinin 10mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda spektrum grafiği ($C_{\text{boya}}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{boya}}= 100 \text{ ml}$, $C_{\text{P-TiO}_2}= 5 \text{ g/L}$)

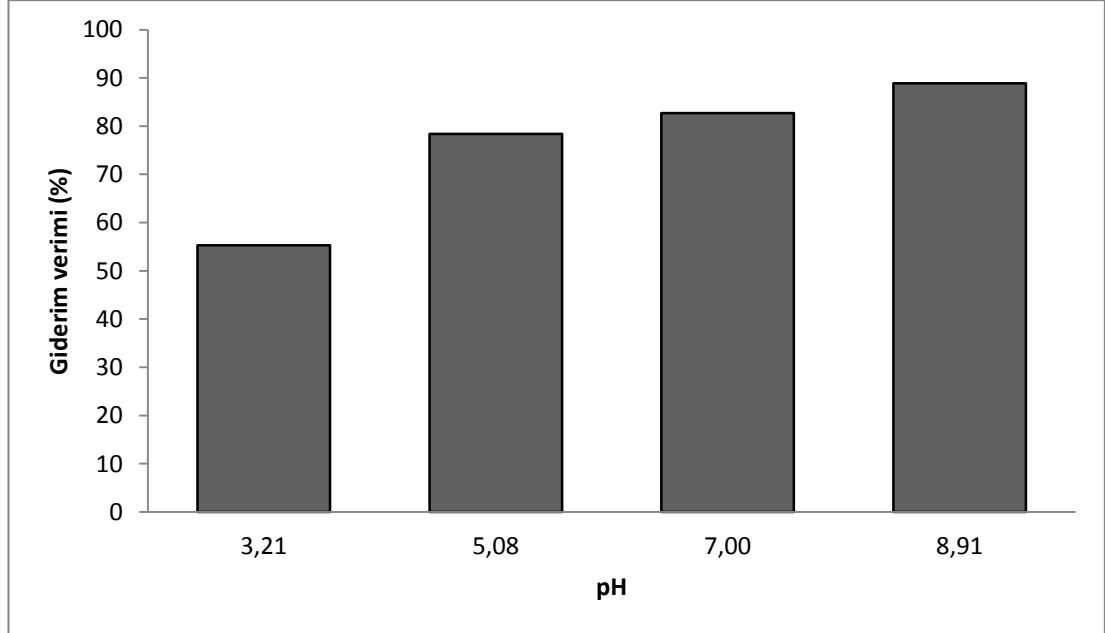
5.4.3. Farklı pH değerlerinin görünür ışık altında boyar madde giderim verimine etkisi

Deney, sabit toz P-TiO₂ konsantrasyonunda (5g/L), 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda, sabit zamanda (60dk) ve farklı pH değerlerinde (pH 3-9) yapıldı. Şekil 5.35., pH değerinin foto bozunma üzerindeki etkisini gösterir.

Çizelge 5.15.Farklı pH değerlerinin boyar madde giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

pH	Konsantrasyon (mg/L)
3,21	4,47
5,08	2,16
7,00	1,73
8,91	1,11

Şekil 5.36., metilen mavisinin foto bozunmasının pH değerinin 3,21'den 8,91'e yükselmesiyle arttığını göstermektedir. pH 3,21'de giderim verimi %55,3 iken pH 8,91'de giderim verimi %88,9 olmuştur. Doğal pH'ya (5,08, %78,4) göre giderim çok yükselmediği için deneylerde doğal pH kullanılmıştır.



Şekil 5.36. Farklı pH değerlerinin görünür ışıktaki fotokatalitik oksidasyona etkisi

pH değişimi, TiO_2 partiküllerinin yüzeyindeki yükü değiştirir ve katalizör reaksiyonlarının potansiyelini değiştirir. Potansiyelin değişmesi ile, katalizör yüzeyindeki boya adsorpsiyonu değişir ve sonuçta reaksiyon hızının değişmesine neden olur. Metilen mavisi katyonik boya olduğundan ve alkali ortamdaki TiO_2 partiküllerinin yüzeyi negatif yüke sahip olduğundan katyonik boyalar kolayca emilir. Böylece baz şartlarında foto-parçalanma daha iyi yapılır (Dariani vd, 2016).

5.4.4. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun görünür ışık altında giderim verimine etkisi

Fotokatalitik oksidasyon ile metilen mavisi boyar maddesinin giderim verimine etkisi, 5 g/L P-TiO₂ miktarında, farklı boyar madde konsantrasyonlarında (10, 20, 30, 40, 50 mg/L) ve farklı temas sürelerinde (60, 120, 180 dk) gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.16.'de ve boyar madde giderim verimleri Şekil 5.37.'da verilmiştir.

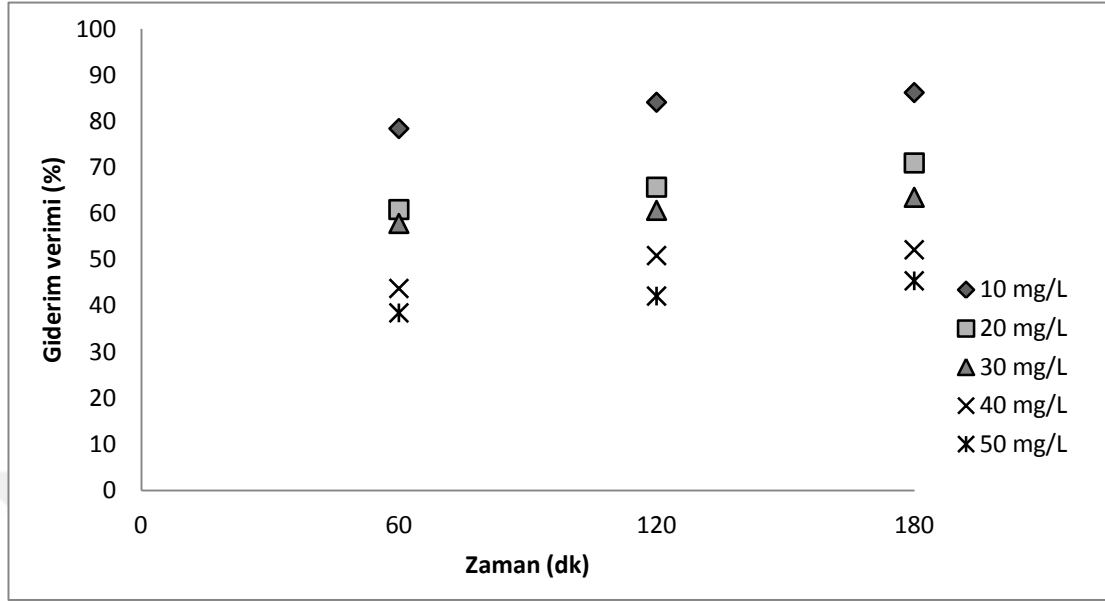
Çizelge 5.16.Fotokatalizör miktarının boyar madde giderim verimine ait gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)				
0	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00
60	2,16	7,83	12,65	22,50	30,77
120	1,59	6,86	11,80	19,64	28,95
180	1,38	5,81	10,95	19,15	27,30

Şekil 5.37.'den de görüldüğü gibi bütün konsantrasyonlar için fotokatalitik oksidasyon süresi arttıkça giderim veriminde artma gerçekleşmiştir. Bunun sebebi fotokatalizörün ışık kaynağından gelen fotonlara maruz kalma süresi arttıkça, OH[•] oluşumu artacaktır. Artan OH[•] organik maddeyi oksitleyerek foto parçalanmasını sağlayacaktır.

Artan metilen mavisi konsantrasyonu ile fotokatalitik giderim veriminde azalma gözlemlenmiştir. Örneğin; 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 60 dakika sonunda giderim verimi %78,4 iken 50 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 60 dakika sonunda giderim verimi %38,46 olmuştur. Başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artış giderim verimi üzerinde inhibe edici etkisi vardır. Bunun nedeni, başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttığında, TiO₂ yüzeyinde daha fazla sayıda boya molekülünün adsorbe edilmesidir. Büyük miktarlarda adsorbe edilmiş boyanın varlığı, fotokatalizör yüzeyinde bulunan boşluklar veya hidroksil radikalleri ile herhangi bir doğrudan temasın bulunmamasına neden olduğundan, bunun boya parçalanması üzerinde inhibe edici bir etkisi olabilir. Bu sonuçların diğer olası nedenleri, yüksek boya konsantrasyonlarında, büyük miktarda UV, boya molekülleri tarafından emilme

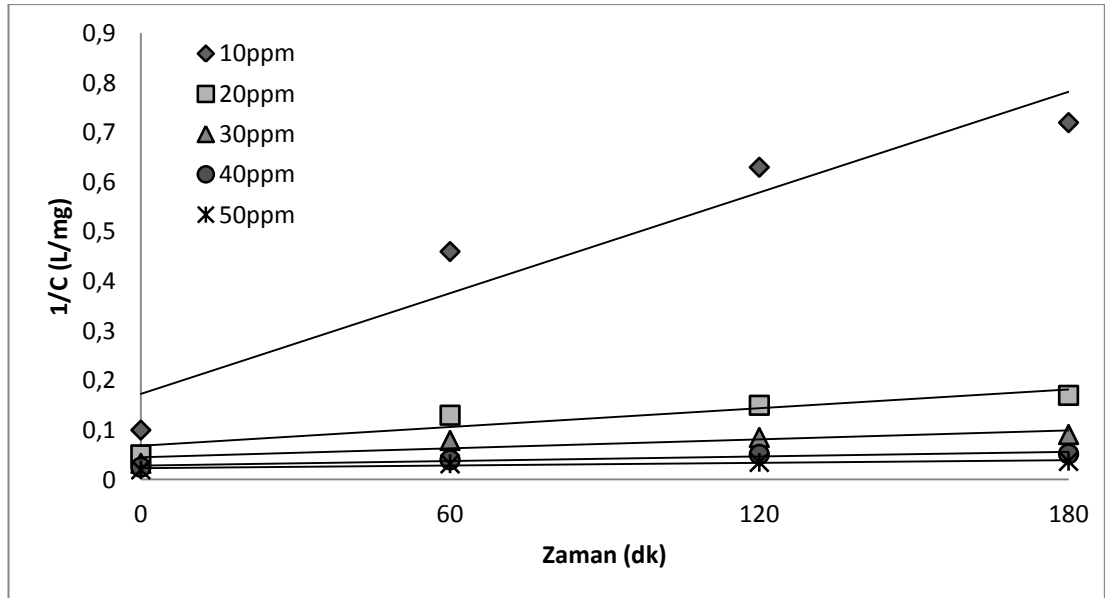
eğilimindedir. Bir başka olası sebep, ana boya moleküllerinin bozunması sırasında yan ürünlerin oluşmasıdır.



Şekil 5.37. Metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyonunda başlangıç boya madde konsantrasyonuna görünür ışık altındaki etkisi ($C_{P-TiO_2} = 5$ g/L, $V_{\text{boya}} = 100$ ml)

Kinetik çalışmalar

İkinci dereceden bir reaksiyonun hız sabitini bulmak için $1/C$ ve t arasında grafik çizilir. Kinetikler, denklem 4.3. ve 4.4.'den yararlanılarak yapılmıştır.



Şekil 5.38. Farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarının zamana karşı $1/C$ değerlerinin değişimi

Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hız sabiti (k') azalmıştır. Bunun sebebi OH^\bullet üretiminin azalmasından dolayı reaksiyon hızının yavaşlamasıdır. R^2 değerlerinin düşük olmasının sebebi, aynı konsantrasyon değerinde zaman bağlı boyar madde giderim verimlerinde büyük değişiklik olmamasıdır.

Çizelge 5.17. Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarının giderim kinetiği için k ve R^2 değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	k (10^3)	R^2
10	3,40	0,9163
20	0,60	0,8699
30	0,30	0,7714
40	0,20	0,8928
50	0,09	0,8379

6. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışmada, metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin fotokatalitik giderimi üzerine UV ışıktaki ve güneş ışığında granüler TiO_2 'nin kullanılabilirliği ve tekrarlı kullanımı araştırılmıştır. Ayrıca granüler TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini artırmak için granüler TiO_2 'ye silisyum katkılama yapılmıştır ve fotokatalitik etkinliği araştırılmıştır. Görünür ışıktaki ise fosforik asit katkılı toz TiO_2 'in ($P-TiO_2$) kullanımı araştırılmıştır. Her ışık kaynağında en uygun koşullar belirlendikten sonra reaksiyon kinetikleri incelenmiştir.

- UV ışıktaki yapılan deneylerde metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyon verimi üzerine fotokatalizör (granüler TiO_2) konsantrasyonu (5-20g/100mL), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-50mg/L) ve temas süresinin (15-60dk) etkileri incelenmiştir.
 - Fotokatalizör konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde en uygun katalizör miktarı her iki boya içinde 20g/100mL granüler TiO_2 olarak belirlenmiştir. 10 mg/L metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar madde konsantrasyonlarında 60 dk sonunda giderim verimleri sırasıyla %83 ve %93,3 olarak bulunmuştur.
 - Temas süresi etkisi incelendiğinde artan zamana bağlı olarak her iki boyada da giderim veriminde artış gözlemlenmiştir. 20g/100mL granüler TiO_2 varlığında 10 mg/L metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında, temas süresi 15dk'dan 60dk'ya yükseldiğinde giderim verimi sırasıyla, %55,3'den %83'e ve %65'den %93,3'e yükselmiştir.
 - Başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi incelendiğinde her iki boyada da artan boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak giderim veriminde azalma görülmüştür. 20g/100mL granüler TiO_2 varlığında 60 dk sonunda metilen mavisi ve malaşit yeşili için sırasıyla, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10mg/L'den 50mg/L'ye yükseldiğinde giderim verimi %83'den %50,24'e ve %93,3'den %59,04'e düşmüştür.
- UV ışıktaki yapılan deneylerde granüler Si- TiO_2 kullanarak metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyon verimi üzerine

başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-50mg/L) ve temas süresinin (15-60dk) etkileri incelenmiştir.

- Temas süresi etkisi incelendiğinde artan zamana bağlı olarak her iki boyada da giderim veriminde artış gözlemlenmiştir. 5g/100mL granüler Si-TiO₂ varlığında 10 mg/L metilen mavisi ve malaşit yeşili konsantrasyonlarında, temas süresi 15dk'dan 60dk'ya yükseldiğinde giderim verimi sırasıyla %42,7'den %90,2'ye ve %43,0'dan %91,6'ya yükselmiştir.
- Başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi incelendiğinde her iki boyada da artan boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak giderim veriminde azalma görülmüştür. 5g/100mL granüler Si-TiO₂ varlığında 60 dk sonunda metilen mavisi ve malaşit yeşili için sırasıyla, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10mg/L'den 50mg/L'ye yükseldiğinde giderim verimi %90,2'den %58,48'e ve %91,6'dan %51,48'e düşmüştür.
- ✓ 5g/100ml granüler TiO₂ kullanılan deneylerde 10mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 60 dakika sonunda boyar madde giderim verimi %58,3 iken granüler Si-TiO₂ kullanılarak yapılan deneylerde aynı koşullarda giderim verimi %90,2 olmuştur. Yapılan deneyler sonunda silisyum katkılamanın UV ışıkta fotokatalitik aktiviteyi artırdığı bulunmuştur.
- Güneş ışığında yapılan deneylerde metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyon verimi sabit katalizör konsantrasyonu (5g/30ml) kullanılarak, başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-50mg/L) ve temas süresinin (30-180dk) etkileri incelenmiştir.
 - Temas süresi etkisi incelendiğinde artan zamana bağlı olarak her iki boyada da giderim veriminde artış gözlemlenmiştir. 5g/30mL granüler TiO₂ varlığında 10 mg/L boyar madde konsantrasyonunda metilen mavisi ve malaşit yeşili için sırasıyla, temas süresi 30dk'dan 180dk'ya yükseldiğinde giderim verimi %77,5'den %100'e ve %64,7'den %97'ye yükselmiştir.
 - Başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi incelendiğinde her iki boyada da artan boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak giderim veriminde azalma görülmüştür. 5g/30mL granüler TiO₂ varlığında 60 dk sonunda metilen mavisi ve malaşit yeşili için sırasıyla, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10mg/L'den 50mg/L'ye yükseldiğinde giderim verimi %95,4'den %63,6'ya ve %84,4'den %39,12'ye düşmüştür.

- Görünür ışıktaki yapılan deneylerde metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik oksidasyon verimi üzerine iki farklı fotokatalizör (TiO_2 , P- TiO_2) ve fotokatalizör (toz TiO_2) konsantrasyonu (2-5g/L), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-50mg/L) ve temas süresi (60-180dk) etkileri incelenmiştir.
 - Fotokatalizör konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde en uygun katalizör miktarı her iki fotokatalizör içinde 5g/L toz P- TiO_2 olarak belirlenmiştir. 10 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda 60 dk sonunda giderim verimleri toz P- TiO_2 için %78,4 ve TiO_2 için %7,5 olarak bulunmuştur.
 - Temas süresi etkisi incelendiğinde artan zamana bağlı olarak giderim veriminde artış gözlemlenmiştir. 5g/L toz P- TiO_2 varlığında 10 mg/L boyar madde konsantrasyonunda temas süresi 60dk'dan 180dk'ya yükseldiğinde giderim verimi %78,4'den %86,2'ye yükselmiştir.
 - Başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi incelendiğinde artan boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak giderim veriminde azalma görülmüştür. 5g/L toz P- TiO_2 varlığında 180 dk sonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonu 10mg/L'den 50mg/L'ye yükseldiğinde giderim verimi %86,2'den %45,4'e düşmüştür.

ÖNERİLER

- Granüler TiO_2 ve granüler Si- TiO_2 kullanılan deneylerde farklı ışık kaynağı kullanılarak giderim veriminin incelenmesi.
- Toz P- TiO_2 kullanılan deneylerde farklı fosfor konsantrasyonlarının ilavesiyle görünür ışıktaki fotokatalitik gideriminin incelenmesi.
- Toz P- TiO_2 fotokatalizörünün granüler yapıya getirilerek görünür ışıktaki kullanılabilirliği ve tekrarlı kullanımının araştırılması.
- Farklı kimyasal yapılara sahip boyar maddeler kullanılarak fotokatalitik oksidasyon prosesinde giderim verimi üzerine etkilerinin araştırılması.
- Gerçek bir tekstil atık suyunun, granüler TiO_2 ve granüler Si- TiO_2 kullanarak fotokatalitik oksidasyon prosesiyle gideriminin araştırılması.
- TiO_2 fotokatalizörüne fosfor yerine farklı bir katkılama yaparak görünür ışıktaki boyar madde giderim verimi üzerine etkisinin incelenmesi
- Farklı reaktör kullanarak fotokatalitik aktiviteye etkisini incelenmesi.

KAYNAKLAR

- Abdellah, M.H. Nosier, S.A. El-Shazly, A.H. and Mubarek, A.A. 2018. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging. Alexandria Engineering Journal. 57(4), 3727-3735.
- Ahmed, S. Rasul, M.G. Brown, R. Hashib, M.A. and 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. Journal of Environmental Management. 92(3), 311-330
- Ahmed, S. Rasul, M.G. Martens, W.N. Brown, R. and Hashib, M.A. 2010. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. Desalination. 261(1-2),3-18
- Akpan, U.G. and Hameed, B.H. 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. Journal of Hazardous Materials. 170(2-3), 520-529
- Anonim, Introduction To Dyes. <http://apsacwestridge.edu.pk/assets/admin/upload/notes/ClassificationOfDyes.pdf> (Erişim Tarihi: 01.10.2019)
- Bahrudin, N.N.B. 2016. Fabrication, Photocatalytic and adsorption of immobilized TiO₂/chitosan-montmorillonite and TiO₂/Polyaniline bilayer systems for the removal of methyl orange dye from aqueous solutions. Universiti Sains Malaysia
- Benkhaya, S. El Harfi, S. and El Harfi, A. 2017. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. Applied Journal of Environmental Engineering Science. 3(3), 311-320
- Bibak, O. and Aliabadi, M. 2014. Photocatalytic degradation of malachite green in aqueous solution using TiO₂ nanocatalyst. Journal Of Biodiversity and Environmental Science. 5(4), 2222-3045
- Brahmia, O. 2016. Photocatalytic Degradation of a Textile dye under UV and solar light irradiation using TiO₂ and ZnO nanoparticles. International Journal of Advances in Chemical Engg., & Biological Sciences. 3(2), 225-227
- Büyükpınar, Ç. 2011. “Yüzeyi farklı karboksilik asitlerle modifiye edilerek yeni TiO₂ fotokatalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91s., 12.
- Chen, C.C. Lu, C.S. Chung, Y.C. and Jan, J.L. 2007. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles. Journal of Hazardous Materials. 141(3), 520-528

- Chen, Z. Liu, H. and Su, J. 2018. Titanium Oxide Photocatalytic Materials and Their Applications in Ceramics. Ceramic Sciences and Engineering.
- Çakıroğlu, E. 2011. “Titanyum dioksit esaslı (TiO₂) fotokatalizör kullanılarak toksik madde içerikli atık suların detoksifikasyonu”. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çalık, D. 2008. “Tekstil atıksularında bulunan reaktif bir boyanın fotokatalitik oksidasyonu”. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Daneshar, N. Salari, D. and Khataee, A.R. 2003. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 157(1), 111-116
- Dariani, R.S. Esmaili, A. Mortezaali, A. and Dehghanpour, S. 2016. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. Optics. 127(18), 7143-7154
- Diler, E. 2010. “Sulu ortamda bulunan azo boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile parçalanması ve kinetik parametrelerinin belirlenmesi”. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Elmaaty, T.A. and El-Aziz, E.A. 2018. Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: A review. Textile Research Journal. 88(10), 1184-1212
- Elmorsi, T.M. 2011. Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent. Journal Of Environmental Protection. 2(6), 817-827
- Fajriati, I. Mudasir, and Wahyuni, E.T. 2019. Adsorption and Photodegradation of Cationic and Anionic Dyes by TiO₂-Chitosan Nanocomposite. Indonesian Journal of Chemistry. 19(2). 441-453
- Florina, G.A. Paduraru, C. and Peptu, C.A. 2017. Valorisation Of Rapeseed As Biosorbent For The Removal Of Textile Dyes From Aqueous Effluents. Cellulose Chemistry And Technology. 51(1-2), 175-184
- Gajbhiye, S.B. 2012. Photocatalytic Degradation Study of Methylene Blue Solutions and Its Application to Dye Industry Effluent. International Journal of Modern Engineering Research. 2(3), 1204-1208.
- Gaya, U.I. and Abdullah, A.H. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 9(1), 1-12
- Ghaly, M.Y. Farah, J.Y. and Fathy, A.M., 2007. Enhancement of decolorization rate and COD removal from dyes containing wastewater by the addition of

- hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation. *Desalination*. 217(1-3), 78-84
- Gnanaprakasam, A. Sivakumar, V.M. and Thirumarimurugan, M. 2015. Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. *Indian Journal of Materials Science*.
- Guettai, N. and Amar, H.A. 2005. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination*. 185, 427-437.
- Gupta, V.K. Jain, R. Agarwal S. and Shrivastava, M., 2011. Kinetics of photocatalytic degradation of hazardous dye Tropaeoline 000 using UV/TiO₂ in a UV reactor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 378(1-3), 22-26
- Gürbüz, M. Atay, B. and Doğan, A. 2013. Synthesis of High-Temperature-Stable TiO₂ and its Application on Ag⁺-Activated Ceramic Tile. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 1-11. DOI:10.1111/ijac.12165
- Habib, M.A. Ismail, I.M.I. Mahmood, A.J. and Ullah, M.R. 2011. Photocatalytic decolorization of Brilliant Golden Yellow in TiO₂ and ZnO suspensions. *Journal Of Saudi Chemical Society*. 16, 423-429
- Han, C. Yang, H. and Xue, X. 2015. Kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue over CaTiO₃. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*. 30(5), 1103-1107
- He, C. Tian, B. and Zhang J. 2010. Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 344(2), 382-389
- Hou, C. Hu, B. and Zhu, J. 2018. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over TiO₂ Pretreated with Varying Concentrations of NaOH. *Catalysts*. 8(12),
- Iblahodan, A.O. and Fitzpatrick, P. 2013. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*. 3(1), 189-218
- Işık, M. Karadeniz, C. Baştürk, E. ve Karagöz, C. 2017. Reaktif kırmızı 198 ve metilen mavi boyar maddelerinin fotokatalitik ve sonokatalitik olarak giderilmesi. *Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi*.
- Jesionowski, T. Przybylska, A. Kurc, B. and Ciesielczyk, F. 2011. The preparation of pigment composites by adsorption of C.I. Mordant Red 11 and 9-aminoacridine on both unmodified and aminosilane-grafted silica supports. *Dyes And Pigment*. 88(1), 116-124
- Kaur, S. and Singh, V. 2007. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 141(1), 230-236

- Kondarides, D.I., Encyclopedia Of Chemical Sciences. Photocatalysis. <https://www.eolss.net/Sample-Chapters/C06/E6-190-16-00.pdf> (Erişim Tarihi: 27.09.2019)
- Krishina, L.S. Reddy, A.S. Yaacob, W.Z. and Taha, M.R. 2014. Indian Jujuba Seed Powder as an Eco-Friendly and a Low-Cost Biosorbent for Removal of Acid Blue 25 from Aqueous Solution. The Scientific World Journal. 2014. ID:184058, 11
- Kumar, A. and Pandey, G. 2017. A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials. Material Science & Engineering International Journal. 1(3).
- Liu, Y. Ohko, Y. Zhang, R. Yang, Y. and Zhang, Z. 2010. Degradation of malachite green on Pd/WO₃ photocatalysts under simulated solar light. Journal of Hazardous Materials. 184(1-3), 386-391
- Mahadwad, O.K. Parikh, P.A. Jasra, R.V. and Patil, C. 2010. Photocatalytic Degradation Of Reactive Black-5 Dye Using TiO₂ Impregnated ZSM-5. Indian Academy of Sciences. 34(3), 551-556
- Mahmıanı, Y. 2016. “Ftalosiyanınle kaplanmış titanyumdioksidin fotokatalitik uygulamaları”. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mahvi, A.H. Ghanbarian, M. Nasserı, S. and Khairı, A. 2009, Mineralization And Discoloration Of Textile Wastewater By TiO₂ Nanoparticles. Desalination. 239, 309-316
- Mairal, A.K. and Hardianto, A. 2009. Dyeability Studies of Modified Polyester In Silk Degumming Waste Liquor with Disperse Dye. Journal of the Textile Association. 167-174
- Mohammadi, A. and Karimi, A.A. 2017. Methylene Blue Removal Using Surface-Modified TiO₂ Nanoparticles: A Comparative Study on Adsorption and Photocatalytic Degradation. Journal of Water and Environmental Nanotechnology. 2(2), 118-128
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M. 2006. TiO₂–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. Journal Of Hazardous materials. 135(1-3), 78-86
- Natarajan, S. Bajaj, H.C. and Tayade, R.J. 2018. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. Journal of Environmental Science. 65, 201-222.
- Nemr, A.E. El Sadaawy, M.M. Khaled, A. and El Sikaily, A. 2014. Adsorption of the anionic dye Direct Red 23 onto new activated carbons developed from Cynara cardunculus: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Blue Biotechnology Journal. 3(1), 122-142

- Nguyen, A.T. and Juang, R.S. 2013. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*. 219, 109-117
- Ong, S.A. Min, O.M. Ho, L.N. Wong, Y.S. and Ridwan, F.M. 2011. Solar photocatalytic degradation of azo dye Reactive Black 5 in aqueous suspension of TiO₂. *Journal of Water Reuse and Desalination*. 1(4), 202-207
- Ong, S.T. Cheong, W.S. and Hung, Y.T. 2012. Photodegradation of Commercial Dye, Methylene Blue Using Immobilized TiO₂. 4th International Conference on Chemical. 43(23), 109-113
- Pawar, M. Sengođular, S.T. and Gouma, P. 2018. A Brief Overview of TiO₂ Photocatalyst for Organic Dye Remediation: Case Study of Reaction Mechanisms Involved in Ce-TiO₂ Photocatalysts System. *Journal of Nanomaterials*. ID: 5953609
- Philippopoulos, C.J. and Nikolaki, M.D. 2010. Photocatalytic Processes on the Oxidation of Organic Compounds in Water, *New Trends in Technologies*,
- Rauf, M.A. Meetani, M.A. and Hisaindee, S. 2011. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*. 276(1-3), 13-27
- Raval, N.P. Shah, P.U. and Shah, N.K. 2017. Malachite green “A Cationic Dye” And Its Removal From Aqueous Solution By Adsorption. *Applied Water Science*. 7, 3407-3445
- Reza, M.K. Kurny, A. and Gulshan, F. 2017. Parameters Affecting The Photocatalytic Degradation Of Dyes Using TiO₂: A Review. *Applied Water Science*. 7(4), 1569–1578
- Salama, A. Mohamed, A. Aboamera, N.M. Osman, T.A. and Khattap, A. 2018. Photocatalytic Degradation Of Organic Dyes Using Composite Nanofibers Under UV Irradiation. *Applied Nanoscience*. 8(1-2), 155-161.
- Salehi, M. Hashemipour, H. and Mirzaee, M. 2012. Experimental Study Of Influencing Factors And Kinetics In Catalytic Removal Of Methylene Blue With TiO₂ Nanopowder. *American Journal of Environmental Engineering*. 2(1), 1-7
- Samarghandi, M.R. Zarrabi, M. Amrane, A. Soori, M.M. and Sepehr, M.N. 2013. Removal Of Acid Black Dye By Pumice Stone As A Low Cost Adsorbent: Kinetic, Thermodynamic And Equilibrium Studies. *Environmental Engineering and Management Journal*. 12(11), 2137-2147.
- Saquib, M. Tariq, M.A. Faisal, M. and Muneer, M. 2008. Photocatalytic Degradation Of Two Selected Dye Derivatives In Aqueous Suspensions Of Titanium Dioxide. *Desalination*. 219(1-3), 301 311
- Shi, Q. Yang, D. Jiang, Z. And Li, J. 2006. Visible-light Photocatalytic Regeneration Of NADH Using P-doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 43(1-3), 44-48

- Shon, H.K. Phuntsho, S. Okour, Y.H. Cho, D.L. Kim, J.B. Na, S. and Kim, J.H. 2008. Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO₂). Journal Of The Korean Industrial and Engineering Chemistry. 19(1), 1-16
- Şam, E.D. Ürgen, M. ve Tepehan, F.Z. 2007. TiO₂ Fotokatalistleri. İTÜ Dergisi, 6(5-6), 81-92
- Tan, Y.N. Wong, C.L. and Mohamed, A.R. 2011. An Overview On The Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO₂ In The Degradation of Organic Pollutants. ISRN Materials Science. <http://dx.doi.org/10.5402/2011/261219>
- Tanyıldızı, A. 2016. Tekstil Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Degradasyon İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 90, Elazığ
- Toor, A.P. Verma, A. Jotshi, C.K. Bajpai, P.K. and Singh, V. 2006. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. Dyes And Pigments. 68, 53-60
- Uçar, B. 2009. Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 133, Ankara
- Viet, P.V. Huy, T.H. You, S.J. Hieu, L.V. and Thi, C.M. 2018. Hydrothermal Synthesis, Characterization And Photocatalytic Activity Of Silicon Doped TiO₂ Nanotubes. Superlattices and Microstructures. 123, 447-455
- Wang, C.C. Lee, C.K. Lyu, M.D. and Juang, L.C. 2008. Photocatalytic Degradation Of C.I. Basic Violet 10 Using TiO₂ Catalysts Supported By Y Zeolite: An Investigation Of The Effects Of Operational Parameters. Dyes and Pigments. 76(3), 817-824
- Wang, X.Q. Han, S.F. Zhang, Q.W. Zhang, N. and Zhao, D.D. 2018. Photocatalytic Oxidation Degradation Mechanism Study Of Methylene Blue Dye Waste Water With GR/TiO₂. International Conference on Novel Functional Materials. 238, 03006
- Xia, Y. Jiang, Y. Li, F. Xia, M. Xue, B. and Li, Y. 2014. Effect Of Calcined Atmosphere On The Photocatalytic Activity Of P-Doped TiO₂. Applied Surface Science. 289, 306-315

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Şahin Giray ATALI
Doğum Yeri : Samsun
Doğum Tarihi : 01.07.1994
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Recep Tanrıverdi Lisesi (06.2012)
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü (07.2016)
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (12.2019)

Yayınlar

ATALI Ş.G., AKBAL F., GÜRBÜZ M., (2019). Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue Using Granular TiO₂. ISAS 2019 3rd International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies. 4(1), 200-202.