

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru DİLER

**SULU ORTAMDA BULUNAN AZO BOYAR MADDELERİNİN FOTO-
KATALİTİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE PARÇALANMASI VE
KİNETİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ORTAMDA BULUNAN AZO BOYAR MADDELERİNİN FOTO-KATALİTİK
OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE PARÇALANMASI VE KİNETİK
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Ebru DİLER

YÜKSEK LİSANS

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 05/02/2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....	İmza.....	İmza.....
Prof. Dr.Oktay ERBATUR	Prof.Dr.Şermin GÜL	Doç. Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK
Danışman	Üye	Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından desteklenmiştir.
Proje No: **FEF 2009YL48**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SULU ORTAMDA BULUNAN AZO BOYAR MADDELERİNİN FOTO-
KATALİTİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE PARÇALANMASI
VE KİNETİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Ebru DİLER

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

Danışman : Prof.Dr.Oktay ERBATUR

II. Danışman:Dr.Erdal KUŞVURAN

Yıl :2010, **Sayfa :** 95

Jüri : Prof.Dr.Oktay ERBATUR

Prof.Dr.Şermin GÜL

Doç.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK

Bu çalışmada sırasıyla üç, dört ve beş aromatik halkaya sahip MG, RB5 ve RR198 boyar maddelerinin foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile uzaklaştırılması incelenmiştir. Her bir boyar maddenin en etkin parçalandığı pH araştırılmış, buna göre; MG'nin anataz sisteminde pH 7 de, rutil sisteminde pH 3'de ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 3'te en etkin parçalanmaların olduğu tespit edilmiştir. RB5 için ise anataz sisteminde pH 3' te, rutil sisteminde pH 7'de ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 10'da en etkin parçalanmaların olduğu tespit edilmiştir. RR198 için anataz sisteminde pH 3'te, rutil sisteminde pH 3'te ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 10'da en etkin parçalanmaların olduğu tespit edilmiştir. MG, RB5 ve RR198'in Foto-Katalitik oksidasyonu Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetik modeline başarıyla uygulandı. Anataz sistemi için İkinci dereceden hız sabitleri sırasıyla $6.79.10^{-3} dk^{-1}$, $1,75.10^{-3} dk^{-1}$, $1,20.10^{-3} dk^{-1}$ değerleridir.

Anahtar Kelimeler: UV/TiO₂ , Azoboya, Fotokatalitik oksidasyon.

ABSTRACT

MSC THESIS

THE DEGRADATION OF AZO DYES AND THE DETERMINE KINETIC PARAMETERS IN WATER DURING BY PHOTO- CATALYTIC OXIDATION PROCESS

Ebru DİLER

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
ÇUKUROVA UNIVERSITY

Supervisor: Prof.Dr.Oktay ERBATUR

II.Supervisor: Dr.Erdal KUŞVURAN

Year :2010, Sayfa : 95

Jury : Prof.Dr.Oktay ERBATUR

Prof.Dr.Şermin GÜL

Assoc.Prof.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK

In this study, the first aim of this study was to determine the photo-catalytic oxidation for three composed of 3, 4, and 5 aromatic rings of MG, RB5 ve RR198 in water until discolorization by UV/TiO₂ and UV/ZnO. the optimum decolorization pH values by photo-catalytic processes were investigated; this value for MG, rutile and ZnO, for RB5, anatase, for RR198, anatase and rutile, were acidic (pH3). The neutr pH was observed for MG with anatase and for RB5 with rutile. The basic pH (pH10) was observed for RB5 and RR198 with ZnO. Photocatalytic degradation kinetics of MG, RB5 and RR198 successfully fitted to Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetics model. The values of second order degradation rate constants (k'') for anatase system were determined as $6.79.10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $1,75.10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $1,20.10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively.

Key Words: UV/TiO₂, Azodyes, photo-catalytic oxidation.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana destek veren sayın danışman hocam öğretim üyesi Prof.Dr.Oktay ERBATUR'a teşekkür ederim. Tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen ve deneysel çalışmalarım sonucunda elde ettiğim verileri birlikte değerlendirerek, çalışmalarımnda nasıl bir yol izleyeceğim konusunda sürekli yardımlarını aldığım ikinci danışmanım öğretim görevlisi sayın Dr.Erdal KUŞVURAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında yapmam gereken bazı analizler için laboratuvarını ve imkanlarını esirgemeyen sayın Arş.Gör.Dr.Osman GÜLNAZ'a teşekkür ederim. Analitik Kimya çalışanlarına teşekkür ederim. Bu tezin oluşmasında az yada çok katkısı olan tüm Kimya Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bana her zaman destek olan sevgili eşim H.Mehmet DİLER ve varlığıyla bana güç veren biricik kızım Azra Diler'e teşekkür ederim. Tez çalışmamın her safhasında büyük yardımını ve desteğini gördüğüm anneciğim Emine OMAĞ'a teşekkürü bir borç bilirim. Sıkıntılı dönemlerimde her zaman yanımda olan değerli kardeşim Elif OMAĞ'a teşekkür ederim. Maddi ve manevi hiçbir yardımı benden esirgemeyen babam Mehmet OMAĞ'a ve kardeşim İsmail H. OMAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Boyar Maddeler.....	2
1.1.1.Bazık Boyar Maddeler.....	2
1.1.2.Asit Boyar Maddeler.....	2
1.1.3.Direkt Boyar Maddeler.....	2
1.1.4.Dispers Boyar Maddeler.....	2
1.1.5.Reaktif Boyar Maddeler.....	3
1.1.5.1.Reaktif Boyarmaddelerin Özellikleri.....	4
1.1.5.2.Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	6
1.1.5.1.(1).Reaktif Grubun Kimyasal Yapısına Göre.....	6
1.1.5.1.(2).Kromofor Gruplarına Göre.....	7
1.1.5.1.(3).Reaktivliklerine Göre.....	8
1.1.5.3.Reaktif Boyarmaddenin Reaktivliği.....	10
1.2. Su Arıtımında Fotokatalitik Prosesler.....	13
1.3. Refrakter Toksik Organik Maddelerin UV ile Parçalanması.....	15
1.3.1. UV/TiO ₂	16
1.3.2. UV-Fenton.....	17
1.3.3. UV Destekli Ultrasonik Yöntem ile Bozunma.....	17
1.4. Tekstil Atık Sularının Karakteristiği.....	18
1.5. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri.....	19
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	20
2.1. İleri Oksidasyon Yöntemleri.....	20

2.1.1. UV/Oksidasyon Yöntemleri	21
2.1.1.1. Homojen Yöntemler.....	21
2.1.1.1.(1).UV/H ₂ O ₂ Yöntemi.....	21
2.1.1.1.(2).UV/O ₃ Yöntemi.....	22
2.1.1.2. Heterojen Yöntemler.....	22
2.1.2. Fenton Yöntemi.....	27
2.2. Foto-Katalitik Sistemlere Etki Eden Faktörler.....	27
2.2.1. Katalizörün Etkisi.....	28
2.2.1.1. TiO ₂ 'nin Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi.....	29
2.2.2. Oksijen Akış Hızının Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi.....	32
2.2.3. pH Değişiminin Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi.....	32
2.2.4. UV Işın Kaynağının Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi.....	33
2.2.5. Organik madde Konsantrasyonunun Etkisi.....	34
2.3. Oksidasyon – Redüksiyon Reaksiyonları.....	35
2.4. Hidroksil Radikalleri.....	36
2.4.1. Hidroksil Radikallerinin Oluşum Şekilleri.....	36
2.4.1.1. Haber-Weiss Tepkimesi İle.....	36
2.4.1.2. Hidrojen Peroksitin UV Işını İle Etkileşimi Sonucunda Fotoliz.....	36
2.4.1.3. Doymun N ₂ O Sulu Çözeltisinin Radyolizi İle.....	36
2.4.1.4.Fenton Tepkimesi İle.....	37
2.4.1.5. Ozonlama İle.....	37
2.4.1.6. Ultrasonik Yöntem İle.....	37
2.4.1.7.Elektrokimyasal Yöntem İle.....	37
2.5.İleri Oksidasyon Proseslerinin Organik Madde Gideriminde Kullanımı.....	37
3.MATERYAL VE METOT.....	42
3.1. Materyal.....	42
3.1.1. Azo Boyar Maddeler.....	42
3.1.1.1. Malachite Green.....	42
3.1.1.2.Reactive Black 5.....	43
3.1.1.3.Reactive Red 198.....	44
3.1.2.Çalışmada kullanılan Kimyasallar.....	44

3.1.3. Kullanılan Cihaz Araç Gereçler.....	45
3.2. Metot.....	45
3.2.1. Fotokatalik Metot	45
3.2.1.1. Boyar Maddelerin UV/TiO ₂ ve UV/ZnO Sisteminde Parçalanması.....	46
3.2.1.1.(1). Optimum pH'nın Belirlenmesi.....	46
3.2.1.1.(2). MG, RB5 ve RR198'in Kinetik Deneyleri.....	46
3.2.2. Analitik Metot.....	47
3.2.2.1. UV-Visible Spektroskopi.....	47
3.2.2.2. TOC Analizleri.....	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1. Absorbans Taraması.....	48
4.1.1. Malachit Green'in Absorbans Taraması.....	48
4.1.2. RB5'in Absorbans Taraması.....	49
4.1.3. RR198'in Absorbans Taraması.....	50
4.2. Foto-katalitik İleri Oksidasyon Yönteminde pH'nın Etkisi.....	50
4.2.1. TiO ₂ 'nin Anataz Yapısının Oksidatif Özelliğinin pH ve Boya Türlerine Göre Değişimi.....	51
4.2.2. TiO ₂ 'nin Rutile Yapısının Oksidatif Özelliğinin pH ve Boya Türlerine Göre Değişimi.....	54
4.2.3. ZnO'nun Oksidatif Özelliğinin pH ve Boya Türlerine Göre Değişimi.....	57
4.3. Foto-Katalitik Bozunma Sürecine Başlangıç Derişimlerinin Etkisi.....	59
4.3.1. UV/TiO ₂ Anataz Sisteminde Bozunma Sürecine Başlangıç Derişimlerinin Etkisi.....	59
4.3.2. UV/TiO ₂ Rutil Sisteminde Bozunma Sürecine Başlangıç Derişimlerinin Etkisi.....	61
4.3.3. UV/ZnO Sisteminde Bozunma Sürecine Başlangıç Derişimlerinin Etkisi.....	63
4.4. Her Bir Başlangıç Konsantrasyonuna Ait, $K_{gözlenen}$, Hız Sabitlerinin Belirlenmesi.....	65

4.4.1.UV/TiO ₂ Anataz Sisteminde Her Bir Başlangıç Konsantrasyonuna Ait, $K_{gözlenen}$, Hız Sabitlerinin Belirlenmesi.....	65
4.4.2.UV/TiO ₂ Rutil Sisteminde Her Bir Başlangıç Konsantrasyonuna Ait, $K_{gözlenen}$, Hız Sabitlerinin Belirlenmesi.....	68
4.4.3.UV/ZnO Sisteminde Her Bir Başlangıç Konsantrasyonuna Ait, $K_{gözlenen}$, Hız Sabitlerinin Belirlenmesi.....	70
4.5.İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi.....	73
4.5.1.UV/TiO ₂ (Anataz) Sisteminde İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi.....	75
4.5.2.UV/TiO ₂ (Rutil) Sisteminde İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi.....	76
4.5.3. UV/ZnO Sisteminde İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi.....	77
4.6. Toplam Organik Karbon Azalışı.....	78
4.6.1.MG'ninUV/TiO ₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO Sisteminde Toplam Organik Karbon Azalışı.....	78
4.6.2.RB5'inUV/TiO ₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO Sisteminde Toplam Organik Karbon Azalışı.....	79
4.6.3.RR198'inUV/TiO ₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO Sisteminde Toplam Organik Karbon Azalışı.....	80
5.SOUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
6.KAYNAKLAR.....	84
ÖZ GEÇMİŞ.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Önemli Reaktif boyarmadde grupları.....	10
Çizelge 4.1.UV/TiO ₂ (Anataz) uygulamasına ait $k_{gözlener}(dk^{-1})$ değerleri ve yarılanma süreleri $t_{1/2}$	67
Çizelge 4.2.UV/TiO ₂ (rutil) uygulamasına ait $k_{gözlener}(dk^{-1})$ değerleri ve yarılanma süreleri $t_{1/2}$	70
Çizelge 4.3.UV/ZnO uygulamasına ait $k_{gözlener}(dk^{-1})$ değerleri ve yarılanma süreleri $t_{1/2}$	72
Çizelge 4.4.UV/TiO ₂ (anataz) ileri oksidasyonunda MG, RB5 ve RR198 boyalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri	75
Çizelge 4.5.UV/TiO ₂ (rutil) ileri oksidasyonunda MG, RB5 ve RR198 boyalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri.....	76
Çizelge 4.6.UV/ZnO ileri oksidasyonunda MG, RB5 ve RR198 boyalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı.....	4
Şekil 1.2. Örnek Reaktif Boya Molekülü.....	6
Şekil 1.3. Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları.....	7
Şekil 1.4. Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyarmadde Örneği.....	8
Şekil 1.5. Kromoforlarında fitalosiyanın grubu bulunduran reaktif boyarmadde Örneği.....	8
Şekil 1.6. Kromofor yapılarında metal kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyar madde örneği.....	8
Şekil 1.7. Monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyarmadde yapılarına ait birer örnek.....	9
Şekil 1.8. Ciprofloksacin'in yalnızca UV ışını ile oluşan fotoliz ürünü.....	16
Şekil 2.1. Bir Yarıiletken Katı.....	23
Şekil 2.2. Anataz ve rutil tetragonal kristal kafes yapıları.....	24
Şekil 2.3. TiO_2 'in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redox potansiyelleri	31
Şekil 3.1. Malachite Green.....	42
Şekil 3.2. Reactive Black 5.....	43
Şekil 3.3. Reactive Red 198.....	44
Şekil 3.4. Deney düzeneği.....	45
Şekil 4.1. MG'nin absorbands taraması (UV/ TiO_2 ;anataz).....	48
Şekil 4.2. RB5'in absorbands taraması(UV/ TiO_2 ;anataz).....	49
Şekil 4.3. RR198'in absorbands taraması(UV/ TiO_2 ;anataz).....	50
Şekil 4.4. MG'nin farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO_2 :anataz, [MG] ₀ =0.12 mM).....	52
Şekil 4.5. RB5'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik oksidasyonu (TiO_2 :anataz, [RB5] ₀ =0.12 mM).....	53
Şekil 4.6. RR198'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO_2 :anataz, [RR198] ₀ =0.12 mM).....	54

Şekil 4.7.MG'nin farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO ₂ :Rutil, [MG] ₀ =0.12 mM).....	55
Şekil 4.8.RB5'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO ₂ :Rutil, [RB5] ₀ =0.12 mM).....	56
Şekil 4.9.RR198'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO ₂ :Rutil, [RR198] ₀ =0.12 mM).....	56
Şekil 4.10.MG'nin farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, [MG] ₀ =0.12 mM)	57
Şekil 4.11.RB5'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, [RB5] ₀ =0.12 mM).....	58
Şekil 4.12.RR198'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, [RR198] ₀ =0.12 mM).....	58
Şekil 4.13.MG'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (pH= 7).....	59
Şekil 4.14.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri(pH= 3).....	60
Şekil 4.15.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (pH= 3).....	60
Şekil 4.16.MG'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri(pH=3).....	61
Şekil 4.17.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri(pH= 7).....	62
Şekil 4.18.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (pH=3).....	62
Şekil 4.19.MG'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma süreçleri(pH=3).....	63
Şekil 4.20.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, pH= 10).....	64
Şekil 4.21.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, pH= 10).....	64

Şekil 4.22.MG'in farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma süreçleri logaritmik dönüşüm grafikleri(pH= 7).....	66
Şekil 4.23.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri (pH= 3).....	66
Şekil 4.24.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri (pH= 3).....	67
Şekil 4.25.MG'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri(TiO ₂ :Rutil).....	68
Şekil 4.26.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunmasının logaritmik dönüşümleri (TiO ₂ :Rutil).....	69
Şekil 4.27.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri(TiO ₂ :Rutil).....	69
Şekil 4.28. MG'in farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma süreçleri (ZnO).....	71
Şekil 4.29.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri (ZnO).....	71
Şekil 4.30.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri (ZnO).....	72
Şekil 4.31.MG, RB5 ve RR198 boyalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri.....	75
Şekil 4.32.MG, RB5 ve RR198 boyalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri.....	76
Şekil 4.33.MG, RB5 ve RR198 boyalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri.....	77
Şekil 4.34.Boya ve katalizöre göre ikinci dereceden hız sabitlerinin değişimi.....	78
Şekil 4.35.MG'ninUV/TiO ₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO sisteminde Toplam Organik Karbon azalışı.....	79
Şekil 4.36.RB5'inUV/TiO ₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO sisteminde Toplam Organik Karbon azalışı	80
Şekil 4.37.RR198'inUV/TiO ₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO sisteminde Toplam Organik Karbon azalışı.....	81

SİMGELER VE KISALTMALAR

- AOP : İleri oksidasyon yöntemleri (Advanced Oxidation Processes)
- CB : İletkenlik Bandı(Conduction Band)
- EOP : Elektrokimyasal oksidasyon potansiyeli
- h^+ : Elektron boşluğu
- HPLC : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
- IC : İyon kromatografisi
- k : Kinetik hız sabiti
- KOİ : Kimyasal oksijen ihtiyacı (Chemical Oxygen Demand)
- MG : Malachite Green
- r : Hız
- RB5 : Reaktif siyah 5 (Reactive Black 5)
- RR198 : Reaktif kırmızı 198 (Reactive Red 198)
- TOC : Toplam organik karbon
- VB : Valans Bandı

1.GİRİŞ

Su kaynaklarını kirleten maddelerin önemlilerinden biri de boyar maddelerdir. Bu maddelerle kirletilmiş suların arıtılması için öncelikle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve su kaynaklarının bulunduğu çevresel matrikslerle etkileşimlerinin nitelik ve niceliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Genellikle boya olarak adlandırdığımız maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin büyük çoğunluğu sentetiktir. Boyarmaddelerin çok çeşitli türleri mevcuttur. Ancak organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır.

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır (Kapdan ve Kargı, 2000).

Boyar madde molekülleri, aromatik yapı gibi, görünür ışığı (400-750nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyanın elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan kromojen gruplar içerir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapıdır. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre; Nitroso, Nitro, Azo, Etilen, Karbonil, Karbon-Azot, Kükürt grupları olmak üzere 7 gruba ayrılırlar (Vandevivere ve ark., 1998). En yaygın kromofor grubu üretilen boyaların %90-80'ini oluşturan azo (-N=N-) sınıfıdır (Sarıoğlu ve Dean, 1998).

Ayrıca boya molekülünde oksokrom kısmı da bulunmaktadır. Bu grup moleküle elektrolitik çözünme özelliği ve boya molekülünün tuz meydana getirmesini sağlayan bir gruptur. Oksokrom grubu boyanın renk tonunu da değiştirebilir, fakat gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlayamaz. Boyanın asidik veya bazik olduğunu da belirleyen bu gruplara örnek olarak $-NR_2^+$, $-NH_2^+$, NH^+ , $-OH^-$, $-I^-$, $-Br^-$ ve Cl^- gösterilebilir (Temiz, 1994).

1.1. Boyar Maddeler

1.1.1. Bazik Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.1.2. Asit Boyar Maddeler

OH⁻, SO₃H⁻, COOH⁻ gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar Na⁺, K⁺, Ca⁺, NH₄⁺ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar (Rys ve Zollinger, 1972).

1.1.3. Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilen bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Başer ve İnanıcı, 1990). Kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve bast elyafın boyanmasında kullanılırlar (Özcan, 1984).

1.1.4. Dispers Boyar Maddeler

Amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Bozdoğan, 1984). Suda eser miktarda çözünebildiklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında

dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.1.5. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapısına sahiptirler. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol'dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selülozun -OH, poliamidin -NH₂, protein esaslı liflerin -NH₂, SH (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan, son yıllarda geliştirilen, bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Bu boyar madde çeşitleri ve uygulama tipleri göz önünde tutulacak olunursa, en çok kullanılan boyar maddeler azo-reaktif boyar maddelerdir. Çünkü %20-30'luk market payı vardır. Kullanılan bu boyar maddelerin %15'i yıkama gibi işlemler sonrasında çevreye karışmaktadır (Carliell ve ark., 1995; Phillips, 1996; Swamy,1998).

Azo boyar maddeleri tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite teşkil etmeleri nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadırlar (Yoo ve ark. 2000).

10-50 mg/L gibi çok düşük derişimlerde bile azo boyalarının renk vermesi, estetik görünümü bozması ve suyun ışık geçirgenliğini azaltması gibi alıcı ortamlarda problemlere neden olmaktadır (Wong ve Yu 1999). Azo grubundaki boyar maddelerin bir kısmı anaerobik ortamda kendini oluşturan benzidin gibi insanlar üzerindeki toksik etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir. Oluşan bu aromatik aminlerin arıtma tesislerindeki mikro organizmalar üzerindeki toksik

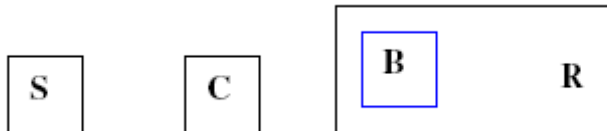
etkileri de bilinmektedir (Chung ve Stevens 1993). Azo boyar maddesi içeren renkli atıksuların arıtımı için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler (Auguliaro,ve ark.,1990). Bu proseste, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi sağlanmaktadır. Prosesin birçok organik kirleticinin (klorlu organikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb) gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, ileri oksidasyon yöntemleri bazı metallerin gideriminde (örn. siyanür) de denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

1.1.5.1. Reaktif Boyarmaddelerin Özellikleri

Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında bir reaktif grup, bir köprü grubu ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan gruptan oluşmasıdır.

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir:



Şekil.1.1. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı

S: Suda Çözülebilir Grup(Genellikle $-\text{SO}_3\text{Na}$, SO_3H):Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon

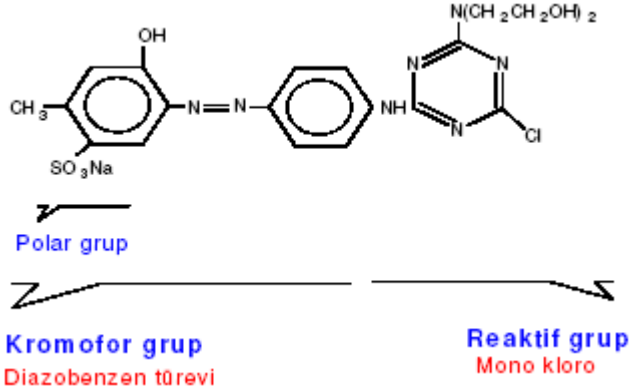
maddelerde rastlanmaz. Bunlarla dispers boyama yöntemine göre boyama yapılır. Selülozik elyafın boyamasında son yıllarda çokça kullanılan reaktif boyarmaddeler yapılarındaki bu anyonik grup nedeniyle anyonik azo boyarmaddeler konusuna içerisinde yer almaktadır.

C: Moleküle Renk Veren Grup:Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflandırmada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu, kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve diazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrokinon ve ftalosiyanın türevleri olduğu söylenebilir.

B: Köprü Bağları:Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan –NH- , -CO- , -SO₂- gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten baska etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosiyasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Böyle durumda substantivite ve buna bağlı olarak bağlanma hızı düşer. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasının önlenmesidir.

R: Reaktif Grup:Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif grup ile reaksiyona girebilirler. Yani boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidrolize uğramış boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf-

boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir.



Şekil.1.2. Örnek Reaktif Boya Molekülü

1.1.5.2.Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

1.1.5.2.(1).Reaktif Grubun Kimyasal Yapısına Göre

1- Oynak halojen atomu içeren heterosiklik halka sistemleri, nükleofilik bimoleküler substitüsyon mekanizmasına göre reaksiyon verirler. Bu gruba ait önemli reaktif gruplar şunlardır:

- _ Diklorotriazin
- _ Monoflorotriazin
- _ Triklorprimidin
- _ Difloromonoklorprimidin
- _ Flormetilklorprimidin
- _ Diklorokinoksalin

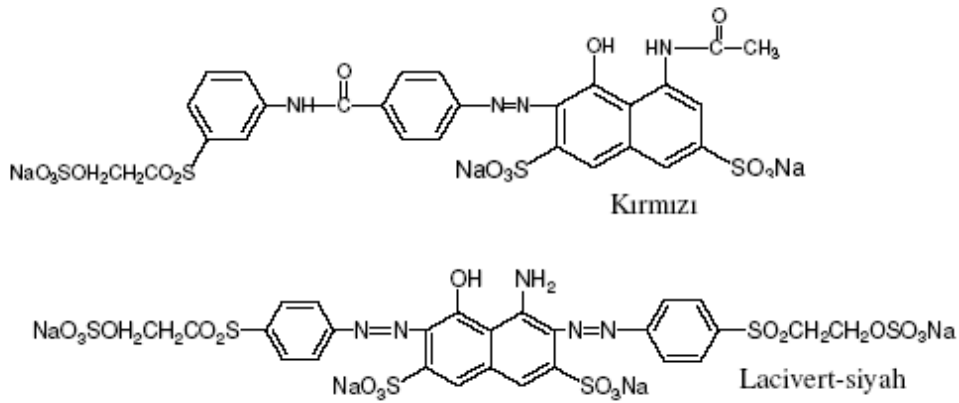
2- Nükleofilik adisyon mekanizması ile eter bağı oluşturanlar. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu gruba ait olan önemli boyarmadde grubu β -Sülfatoetilsülfon (Vinilsülfon) boyarmaddeleridir .

1.1.5.2.(2).Kromofor Gruplarına Göre

Reaktif boyar maddeler de bulunan kromofor gruplarının çoğu asit boyar maddelerinden türetilmiştir. Çoğunlukla azo, antrakinon ve fitalosiyenin türevleridir.

a) Azo Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler:

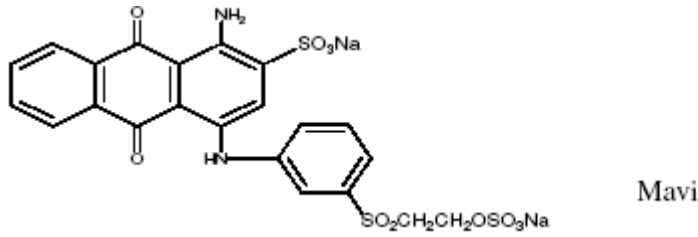
Kromofor yapılarında azo (-N=N-) grubu bulunduran reaktif boyarmaddeler olup çoğu reaktif boyarmadde grupları bu sınıfa dahildir. Aşağıda azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyarmadde yapıları görülmektedir.



Şekil 1.3. Azo grubuna ait farklı tiplerde reaktif boyar madde yapıları

b) Antrokinon grubuna sahip reaktif boyarmaddeler

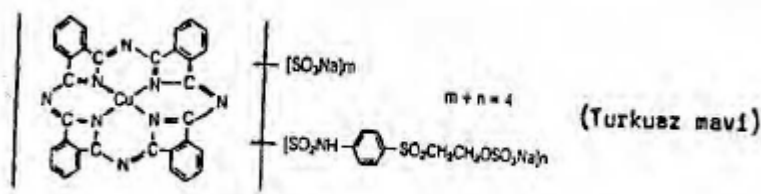
Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyar maddelerdir.



Şekil 1.4.Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyarmadde örneği

c) Fitalosiyanın grubuna sahip reaktif boyarmaddeler

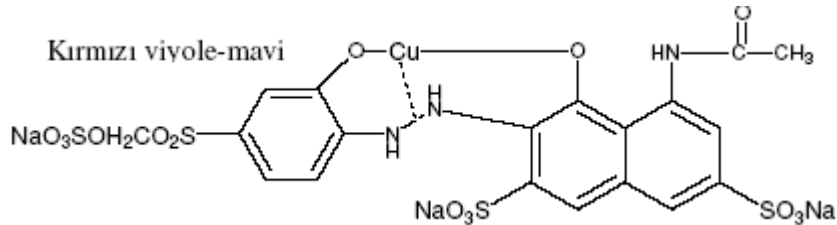
Kromoforlarında fitalosiyanın grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir.



Şekil 1.5.Kromoforlarında fitalosiyanın grubu bulunduran reaktif boyarmadde örneği

d) Metal-kompleks azo grubuna sahip reaktif boyarmaddeler

Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir. Metal kompleksi azo grubunun ışık enerjisine karşı dayanıklılığını artırmaktadır.



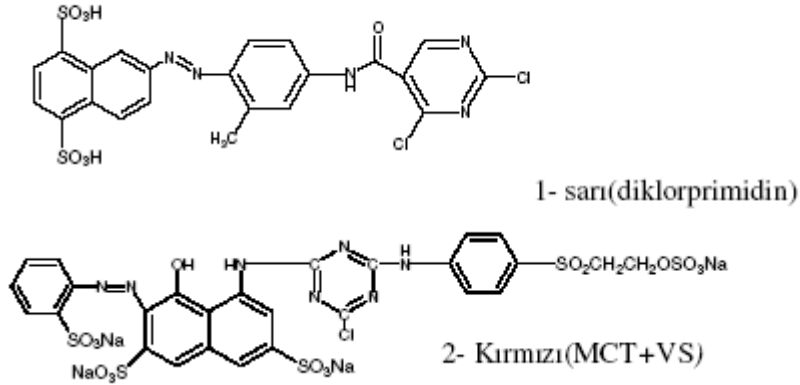
Şekil 1.6.Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyarmadde örneği

1.1.5.2.3. Reaktifliklerine Göre

Reaktif boyarmaddeleri reaktifliklerine göre soğukta boyayanlar (ılıkta boyayanlar da bu gruba dahil) ve sıcakta boyayanlar olarak iki gruba ayırmak mümkündür.

1- Soğukta Boyayan Reaktif Boyar Maddeler : Diflormonoklorprimidin, diklortriazin, monoflortriazin, diklorkinoksalin ve vinilsülfon boyarmaddeleri bu gruba dahildir. Ancak vinilsülfon boyarmaddelerini soğuk ve sıcak reaktif gruplar arasında geçiş grubu olarak kabul etmek daha doğru olacaktır.

2- Sıcakta Boyayan Reaktif Boyarmaddeler : Monoklortriazin, triklorprimidin ve florklormetilprimidin gibi reaktif boyarmaddeler bu grubun önemli üyelerindedir. Aşağıda monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyarmadde yapılarına ait birer örnek görülmektedir. Bifonksiyonel tip reaktif boyarmaddeler iki tane reaktif grubuna sahiptirler.



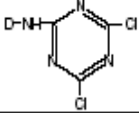
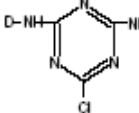
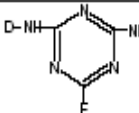
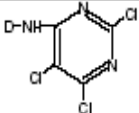
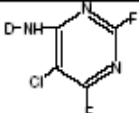
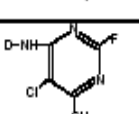
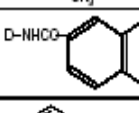
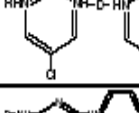

Şekil.1.7. Monofonksiyonel (1) ve bifonksiyonel (2) reaktif boyarmadde yapılarına ait birer örnek

Reaktif boyarmaddelerin boyama yöntem ve şartlarını reaktif grup belirler. Çünkü boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini bu grup tayin eder. Suda çözünürlük kazandıran gruplar ihtiva ettiklerinden suda çözünürler ve substantif boyar maddelerde olduğu gibi boyamalar doğrudan doğruya bunların sudaki çözeltileriyle yapılır. Reaktif boyarmaddeler selülozun -OH gruplarıyla, poliasidlerin $-NH_2$ grupları ve protein esaslı liflerdeki $-NH_2$ ve $-SH$ gruplarıyla kovalent bağ oluşturacak şekilde reaksiyon verirler.

1.1.5.3.Reaktif Boyarmaddenin Reaktifliği

Reaktif boyarmaddenin lif ile reaksiyona girme koşulları ve mekanizması, boyarmaddedeki grupların reaktiflik derecesine bağlı olarak değişiklik gösterir. Boyarmaddenin aplikasyon özelliği renk verici grup tarafından belirlenmektedir. Boyar maddenin reaktifliği, heterosiklik halkaya, substituent grubun özelliklerine, diğer substituentlerin özelliklerine bağlıdır. Boyarmadde ile lif arasındaki kovalent bağ, bunlardaki halkaya bağlı bir substituentin elyaf makromolekülündeki fonksiyonel gruplar ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu gruplar (-OH, $-NH_2$, $-SH$) gruplarıdır. Günümüzde piyasada bulunan önemli reaktif boyarmadde grupları, piyasaya çıkış tarihleri, ticari isimleri, imalatçı firmalar ve kullanım sahaları Çizelge1. de görülmektedir:

Çizelge 1.1. Önemli Reaktif boyarmadde grupları(Anonymous)

Reaktif	Grup	İmal Yılı	Ticari İsmi ve İmalatçı Firma	Uygulama Alanı
Vinilsülfon (VS)	$D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$ ($D-SO_2CH=CH_2$)	1957	Sumifix(Sumitomo) Remazol (Hoechst) Celmazol (Mitsui) Diamira(Mitsubishi)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Diklortriazin (DCT)		1956	Procion MX (ICI) Basilen M (BASF) Mikacion (Kayaku)	Emdirme
Monoklortriazin (MCT)		1957	Procion H (ICI) Cibacron (ciba-G.) DrimareneP(Sandoz) Basilen E, P(BASF) Kayacion P,A,E(Kayaku)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Monoflortriazin (MFT)		1978	Cibacron F(Ciba G.) Levafix EN(Bayer)	Emdirme
Triklorprimidin (TCP)		1960	Cibacron T(Ciba-G) DrimareneX(Sandoz) DrimareneZ(Sandoz)	Emdirme, Kontinü boyama,Baskı
Diflormonoklorprimidin (DFMCP)		1970	DrimareneK(sandoz) DrimareneR(SA ndoz) LevafixE-A(Bayer) LevafixP-A(Bayer)	Emdirme, Çektirme ve Baskı
Flormetilklorprimidin (FMCP)		1980	Levafix PN(Bayer)	Kontinü Boyama ve Baskı
Diklorkinoksalin (DCQ)		1961	Levafix E(Bayer)	Emdirme
Bifonksiyonel (MCT+MCT)		1968	Procion HE(ICI) Cibacron E(Ciba-G.)	Çektirme
Bifonksiyonel (VS+MCT)		1980	Sumifix Supra (Sumitomo)	Emdirme, Çektirme ve Baskı

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız

şehir bölgelerinden, cadde otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışması sonucunda gelen sular atık su olarak tanımlanır (Üçpınar, 2003).

Endüstriyel atık suları gıda, tekstil, kağıt ve selüloz, kimya petrol, kömür madenleri, metal, sentetik kauçuk/plastik ve diğer işletmelerden çıkan sular olarak düşünülebilir. Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlerle nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir (Uzal ve ark., 2005; Şen ve Demirer, 2003).

Kentsel ve endüstriyel atık sularda atık su arıtma tesislerine gelen doğal ve sentetik maddeler çeşitli iyileştirme proseslerine maruz kalırlar. Bu uygulamalar çeşitli etkinliklerdir ve bazı durumlarda bu maddeler değişikliğe uğramadan yüzey sularına salıverilebilmektedir(Shore ve ark., 1993; Kaplin ve ark., 1997; Alcock ve ark., 1999). Bunun yanı sıra daha az aktif konjuge formlar atık su arıtma uygulaması esnasında ve çevrede dekonjuge olabilmekte, daha etkili bileşikler oluşturabilmektedir (Desbrow ve ark.,1998; Ternes ve ark., 1999; Belfroid ve ark., 1999). Bu bileşikler arıtma tesislerinde etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı halde lağım atığı veya atık su uygulamasından sonra açığa çıkan çamurların tarımda kullanılmasıyla da yüzey sularına karışabilmektedir (Nichols ve ark., 1998). Potansiyel tehlike oluşturan bu maddeler sucul çevreye girerek doğal yaşamda ve besin zinciri yoluyla girdikleri insan vücudunda birtakım olumsuz fizyolojik etkilere sebep olmaktadır (Larsson ve ark., 1999).

Özellikle tekstil, kozmetik, boya kağıt, deri, gıda, plastik vs. gibi bir çok endüstriyel atık suların neden olduğu organik (proteinler, karbonhidratlar, yağ, gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisitler, klorlu bileşikler vb.), inorganik (krom, çinko, kurşun, nikel, bakır, arsenik, civa, antimon, kadmiyum vb.) ve çeşitli boyar madde kirlilikleri insan sağlığını ve ekolojik dengeyi tehdit etmektedir .

Yaklaşık olarak 10.000 farklı ticari boyar madde ve pigment mevcut olup, dünya çapında 7×10^5 ton/yıl üzerinde boyar madde ve pigment üretilmektedir. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10-15'nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir (Papić ve ark., 2004).

Son yıllarda Türkiye'de sanayinin hızla gelişmesine paralel olarak tekstil endüstrisinde dev adımlar atılmaktadır. Tekstil sektörü hayatımızın her alanında

ihtiyacımız olan ürünleri bize sunarken, yine bizim isteklerimiz doğrultusunda çevre şartlarına dayanıklı ve uzun ömürlü ürünleri sunmaya çalışmaktadır. Tekstil ürünlerine çeşitli özellikler kazandırmak amacıyla yapılan işlemler neticesinde bazı organik ve inorganik kirlilik sebebi maddeler atık suya karışmaktadır. Gerek iplik gerekse kumaş gibi ürünlere renk kazandırmak için yapılan çalışmalar sonucunda meydana gelen kirlilik, tekstil atık suları içinde en büyük paya sahiptir. Bu ürünlere renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyar maddeler kullanılırken artık günümüzde daha ucuza daha fazla boyama kapasiteli kimyasal yapılı boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu boyar maddelerin kimyasal yapıları değiştirilerek renklerinde solmaya ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı (rekalsitrant yapılı) boyar maddeler elde edilmekte ve tekstil sektörü ürünlerinin renklendirilmesinde çoğunlukla bu vb. boyar maddeler kullanılmaktadır (Arslan, 2004).

Su arıtımı için yeni yöntemlerle ilgili araştırmalar, faz transferini içeren proseslerden, kirleticilerin kimyasal olarak zararsız hale getirilmesini kapsayan proseslere yönelmektedir. İleri oksidasyon teknolojileri, özellikle de fotokatalitik bozunma, organik kirleticilerin zararsız hale getirilmesini sağlayan ümit verici bir yöntemdir. Bu yöntem, su ortamının korunması için, toksik organik kimyasalların gideriminde alternatif bir arıtım yöntemi teşkil etmektedir.

1.2. Su Arıtımında Fotokatalitik Prosesler

Doğal güneş ışığından ya da bir UV lambasından sağlanan UV ışınları ile oksijen ve fotokatalizörden oluşan sistemin kimyasal reaksiyonlar sonucunda organik/inorganiklerin parçalanıp yok edilmesine fotokatalitik proses denilmektedir.

Bir fotokatalitik reaktör sistemi istenmeyen kirleticileri uzaklaştırmak için bir foton enerji kaynağı içerir. Fotokatalitik proseslerin sudan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin ve ucuz bir araç olduğu kanıtlanmıştır (Devipriya ve Yesodharan, 2004).

Bir çok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun aktif yarı iletkenin TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , 3,2 eV'luk band aralığı enerjisine sahip olan ve 400 nm'den küçük dalga boylarında UV ışınlanması ile aktive edilen bir yarı iletkenidir. UV ışınlanması sırasında, TiO_2 yüzeyinde kimyasal reaksiyonları başlatma kapasitesine sahip elektronlar ve boşluklar oluşmaktadır. Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneş ışığından da yararlanılmaktadır. Güneş ışığı etkisiyle fotokatalizör varlığında kirleticilerin bozunumu ile ilgili en azından son 30 yıldır bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmesine rağmen, prosesin endüstriyel ve ticari uygulamaları ve mühendislik projelendirme sistemleri yalnızca son yıllarda gelişme göstermiştir. Bu yöntemle su ve atık suların arıtımı, halen birkaç deneysel işletme ile sınırlıdır. Bu tesislere örnek olarak, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1-6 m³/saatlik akış hızları ile işletilen tesisler örnek verilebilir (Balkaya ve Arslan, 2004).

J.Araña (2002), atık suya UV/ TiO_2 yöntemini uygulayarak organik maddenin fotokatalitik bozunmasını ozon ve bazı fosfat gibi bazı iyonlar varlığında incelemiştir. Katalizör olarak aktif karbon ve titanyum dioksit karışımını ve ozon kullanarak parçalanma süresinin 60 dakikadan daha az olduğunu gözlemlemiştir.

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunumu yani fotokatalitik bozunma son yıllarda pek çok organik kirleticide olduğu gibi pestisit gideriminde de ümit verici bir yöntem olarak görünmektedir(Devipriya ve Yesodharan, 2004).

Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkanı gibi avantajlara sahiptir (Mehos ve Turchi 1993). Çeşitli araştırmacılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuvarda UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürlerden bilinmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin

olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir (Balkaya ve Arslan, 2004).

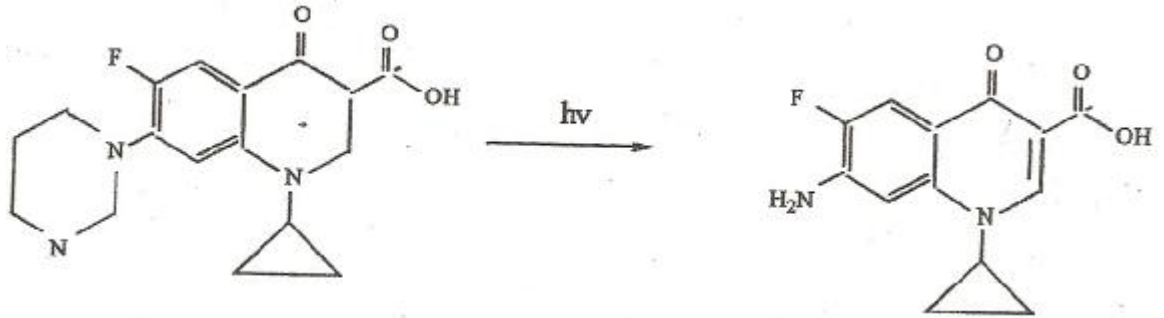
En önemlisi, bu teknolojinin doğanın kendi kendini temizleme mekanizması ile pek çok benzerliklere sahip olmasıdır. Ve bu prosesler gelişmiş ülkelerde olduğu kadar gelişmekte olan ülkelere de çeşitli alanlarda kullanıma sunulabilmektedir.

1.2. Refrakter Toksik Organik Maddelerin UV ile Parçalanması

Doğal şartlar altında güneşten kaynaklanan UV ışınları refrakter organik maddeleri parçalayabilmektedir. Ancak bu parçalama oldukça zaman alıcı ve düşük verimle gerçekleşmektedir. Doğal şartların simule edildiği bir çalışmada PCB'lerden Alachor 1254'ün 5 üyesinin 24 saat içerisinde UV ışını ile etkileştirilmesi sonucu ortalama olarak %30'unun parçalanması gerçekleştirilmiştir. Bu 24 saat süre içinde PCB'lerin absorbe ettiği ışın miktarı doğal şartlardaki 900 ila 1700 saatlik ışın absorpsiyonuna denk olacak şekilde ayarlanmıştır. Aynı çalışmada reaksiyon hızını artırıcı olarak dietilamin kullanılmış ve reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir(Lin, Y. ve ark., 1996).

Reaktif Red2 boyasının UV(254 nm, 10 mW/cm²) lambası ve TiO₂ kullanılarak parçalandığı bir çalışmada 120 dakikada reaktif boyanın %80'i bozundurulmuştur.

Reaksiyon ortamında H₂O₂ yada herhangi bir hızlı OH[•] Radikali üreticisi olmadığı durumda UV ışınları mineralizasyondan çok bir ya da iki basamak okside ürünler açığa çıkarır. Örneğin ciprofloxacın molekülünün 5 saat boyunca UV ışını absorblaması sonucunda sadece şekil.1.8. 'deki yükseltgenme ürünü oluşmuştur (Tornişinen, K. ve ark., 1997).



Şekil.1.8.Ciprofloxacin'ın yalnızca UV ışını ile oluşan fotoliz ürünü (Faust, C.B. ve ark.,1987)

Doğal organik maddeler varlığında toksik organiklerin çözeltilerdeki miktarlarında, güneş ışını adsorplaması sonucunda etkin bir azalma görülmektedir. Fenol'ün çözülmüş doğal organik madde varlığında güneş ışınıyla etkileşimi sonucunda çözeltilerdeki fenol miktarında etkin bir azalma gözlenmiştir. Ancak fenol mineralizasyonundan çok doğal organik maddelere katılma reaksiyonu vermektedir (Faust, C.B. ve ark.,1987).

İçme sularının arıtılmasında UV ışınlarının kullanılabilirliği ve etkinlik düzeyi üzerine yapılan çalışmada, suda çözülmüş olarak bulunan Hümkik Asit gibi doğal organik maddelerin UV ışınıyla etkileşimiyle(60 dk), doğal organik maddelerin %50'si mineralize olmuştur (Eggins, B.R. ve ark.,2002).

1.3.1. UV/TiO₂

Foto-oksidasyon ile çeşitli organikleri parçalama yönteminde maliyeti azaltma çabaları oldukça fazladır ve bu konuda özellikle son yıllarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar genellikle katalizörler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda fotolizde TiO₂'nin H₂O₂ ve O₃ olmadan OH⁻ radikallerini oluşturabildiği bulunmuştur. TiO₂'nin etkinliğini arttırmak için çeşitli katalizör karışımları hazırlama çalışmaları günümüzde de devam etmektedir.

Titanyum oksitlerle çeşitli metallerin karışımlarının fotolizde etkinliğinin araştırıldığı çalışmada(Cheng, S. ve ark., 1995), fenolün UV ışını altında parçalanması reaksiyonlarında titanyumun TiO₂, K₂Ti₄O₉, Al-Ti₃O₇, Si-Ti ve Zr-

Ti₃O₇ bileşiklerini ayrı ayrı denemişlerdir. Si-Ti katalizörlüğünde 24 saatlik süre sonunda en etkin parçalanmanın olduğu bulunmuş ve Si/Ti oranının 13 olduğu durum optimum olarak belirlenmiştir.

Hustert, K. ve ark., (1997) dikarboksilamid fungusitlerinden vinklozolin ve prosimid pestisitlerinin TiO₂ ve Fe₂O₃ katalizörlüğünde parçalanmalarını incelemişlerdir. Sonuç olarak TiO₂'nin çok belirgin bir şekilde Fe₂O₃'den daha etkin olduğu görülmüştür.

UV/TiO₂ sisteminde yüksek pH'larda çalışma imkanı da mevcuttur. Bu pH'larda oldukça etkin parçalanma gerçekleşebilmektedir. Trinitroanilin'nin %1'lik metanol çözeltisinin pH=9'da UV/TiO₂ ortamında 90 dk süreyle fotolizi sonucu TNT'nin %99'u parçalanmaktadır. Parçalanma sırasında 4-amino-2,6-dinitrotoluen, 2-amino-4,6-dinitrotoluen ve 3,5-dinitroanilin ara ürünleri oluşmakta ve ilk 20 dk'lık süre sonunda bu ürünlerde parçalanmaktadır. Metanol'ün %1'lik çözeltisi ise reaksiyon artırıcı etki göstermektedir(Nahen, M. ve ark., 1997).

1.3.2. UV-Fenton

UV destekli Fenton reaksiyonu kullanılması refrakter organiklerin mineralizasyonu için oldukça etkili bir yöntemdir. 4-klorbifenil(4-CBP) ve 4,4-diklorbifenil(4,4'CDP)'in UV, Fe²⁺ ve H₂O₂'li ortamlarda çeşitli kombinasyonlarının denendiği çalışmada(Chao-Yinkuo ve ark.,1998) 500 µg/l ana reaktif konsantrasyonunda optimum H₂O₂'nin 1,25 mM, optimum Fe²⁺'nin 0,4 mM ve optimum pH'nın 3 olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda 4-CBP'in ve 4,4'CDP'in etkin bir şekilde parçalandığı gözlenmiştir.

1.3.3. UV Destekli Ultrasonik Yöntem ile Bozunma

Refrakter organiklerin bir diğer parçalanma yöntemi ise parçalanmada etkin olan OH⁻ radikallerinin ultrasonik sistemde üretilmesidir. Klorprofen fungusitinin hem ultrasonik (20 kHz ve 482 kHz) hem de UV-Fenton ortamında parçalanmasını

incelendiği bir çalışmada(David, B. Ve ark., 1997) her iki yönteminde aynı etkinliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

Reaktif Red 2 (RR2)'in US(Ultrasonik), US/TiO₂, UV/TiO₂ ve UV/US/TiO₂ yöntemleriyle dekolorizasyonunun incelendiği bir çalışmada(Wu, C.H., Yu C.H., 2009) bozunma etkinliğinin sırasıyla UV/US/TiO₂ >UV/TiO₂> US/TiO₂> US (40 kHz ve 400W) olduğu belirlenmiştir.

Düşük frekansa sahip ultrasonik titreşimler tek başlarına kullanıldıklarında organik madde bozunmasında çok az etkin olmaktadır, ancak UV ile birlikte kullanıldıklarında bozunmanın etkinliği artmaktadır. Tek başına UV kullanıldığı zaman bozunmanın yetersiz olduğu durumlarda Ultrasonik titreşimlerin desteğiyle bozunma hızı artırılabilir(Wu, C. Ve ark., 2001).

;

1.4. Tekstil Atık Sularının Karakteristiği

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atık suların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Kullanılan liflerin, boyar maddelerin işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atık sular kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptir. Bu nedenle, bu tür atık sular alışlagelen atık su arıtım tesisleri ile yeterli derecede arıtılamamaktadır (Pagga ve Brown, 1986; Donlon ve ark., 1997; Rajagura ve ark., 2000). Boya kazanlarından kaynaklanan atık suyun karakteristiği, boyar maddenin çeşidine, fabrikada uygulanan proseslere, boyamada kullanılan teknoloji çeşidine ve yardımcı bağlayıcı maddelerin konsantrasyonuna bağlı olarak her zaman değişiklik gösterir (Talarposhti ve ark., 2000).

Tekstil atık suları yüksek konsantrasyonda boyar madde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve askıda katı madde (AKM) içerir (Kestioğlu ve Yalılı, 2006). Aynı zamanda bu sular yüksek alkalinite ve sıcaklığa sahiptir (Nemerow, 1978).

Tekstil atık sularında boyar maddeler dışındaki önemli kirleticiler; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler, pH ve tuzlardır (Şen ve Demirer, 2003). Boyar maddelerin dışında:

poliakrilatlar, fosfonatlar, deflokulasyon ajanları (lignin gibi), boyar maddeyi liflere fikse eden ajanlar da bulunabilmektedir (Vandevivere ve ark., 1998).

1.5. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde kaynaklı renk atık sularında tanımlanmış ilk kirleticidir ve nehirlere veya karaya deşarj edilmeden önce atık sudan uzaklaştırılmalıdır. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki doğal ekolojik dengeyi bozarlar. Böylece fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Sonuçta da çözülmüş oksijen seviyesi azalmakta ve aerobik organizmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Bunun sonucu anaerobik sürecin başlamasıdır. Boyar maddeler, görünüm, ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı alıcı ortama verilmeden önce mutlaka rengin giderilmesi gereklidir. Boyar maddeler ve tekstil fabrikası atık sularının bir kısmının toksik etkileri de belirtilmiştir (Ramchandani ve ark., 1994; Hu ve Wu, 2001).

Tekstil atık sularındaki en önemli kirleticilerden biri olan sıcaklık ise akuatik canlıların büyüme hızını yükselterek organik maddelerin dekompozisyonunu hızlandırır. Böylece oksijen tüketim hızı artar (Kök., 1998).

Aynı zamanda boyar maddenin liflere fikse etmesine aracılık eden ajanların oluşturduğu kirleticiler ise toksisite değerlerinden dolayı toplu balık ölümleri gibi doğal ortamlarında yaşamakta olan canlılara etki ederler (Banat ve ark., 1996).

Memeli hayvanlarda azo boyalarının indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatik enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküller canlıya toksik etkide bulunmaktadır (Rafii ve ark., 1995).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. İleri Oksidasyon Yöntemleri

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir. Hidroksil radikalleri (OH[•]), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar(Cooper, ve ark.,1983).

Doğal sulardaki OH[•] konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H₂O₂) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH[•] kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümitik maddeler oksijeni süperoksit anyonu (O₂^{•-}) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H₂O₂ oluşumuna neden olmaktadır (Zepp, ve ark.,1987). Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi OH[•] oluşturmaktadır, fakat H₂O₂ güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle OH[•] oluşumu nispeten yavaştır.



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirirde daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H₂O₂ ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH[•] oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir (Topudurti, ve ark.,1992).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu

ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany, ve ark.,1992).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksinin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

2.1.1. UV/Oksidasyon Yöntemleri

UV/Oksidasyon Teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit yada ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda yada yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir(Sun,ve ark.,1993). Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/ H_2O_2 , UV/ O_3) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. OH^\bullet , fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde OH^\bullet , hidrojen peroksinin Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir (Rajenshwar, K.,1996).

2.1.1.1. Homojen Yöntemler

2.1.1.1.(1).UV/ H_2O_2 Yöntemi

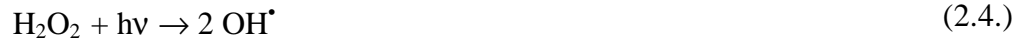
Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır. Hidrojen peroksit UV ışınlanması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksinin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH^\bullet oluşturmaktadır (Draper, ve ark.,1984). H_2O_2 tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana

gelmektedir. H_2O_2 'in UV ışığıyla fotolizi ile OH^\bullet oluşumu aşağıdaki denklemle verilmektedir.



2.1.1.1.(2).UV/O₃ Yöntemi

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH^\bullet oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H_2O_2 oluşturmaktadır (Topudurti, ve ark.,1992). Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



ya da



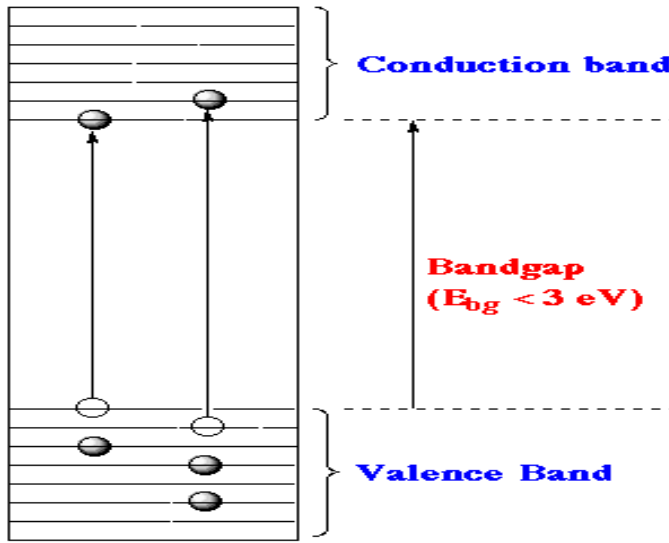
2.1.1.2. Heterojen Yöntemler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Pelizzetti, ve ark.,1990;Bahnemann, ve ark.1991).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , $SrTiO_3$, In_2O_3 , K_4NbO_{17} , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve $ZnFe_2O_4$ gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati,ve ark.,1995; Ha, ve ark.,1996). Bunlar

içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2 'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır (Crittenden, ve ark.,1997).

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (CB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletkende kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.



SEMICONDUCTOR SOLID

Şekil 2.1. Bir Yarıiletken Katı (Anonymous)

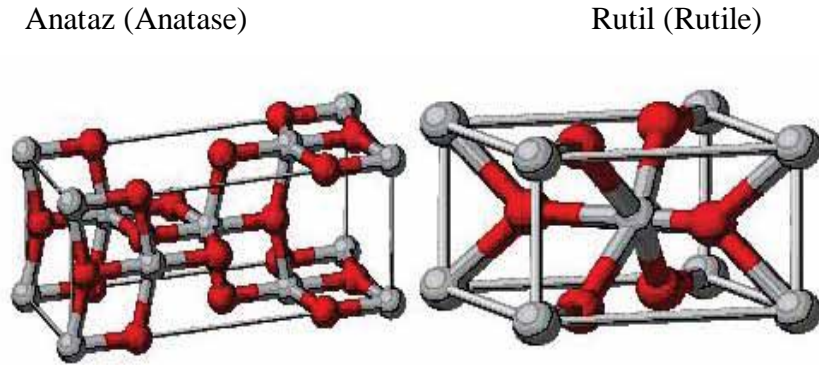


Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir. Fotokataliz temel olarak birbirinden bağımsız 5 basamakta gerçekleşir.

- a- Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
- b- Reaktantların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
- c- Adsorplanmış yüzeyde fotokatalitik reaksiyon
- d- Ara ürünlerin desorpsiyonu
- e- Ürünlerin yüzeyden ayrılması

Yapılan araştırmalar fotokatalitik aktivite ve kararlılık yönünden TiO_2 nin diğer metaloksitlerden daha kullanışlı olduğunu göstermiştir. TiO_2 genel olarak 3 değişik kristal yapısına sahiptir. Bu yapılar içinde anataz yapının aktivitesi diğerlerine oranla çok daha yüksektir.

Anataz TiO_2 'nin üç mineral formundan birisidir. Rutil ve brokit diğer iki türdür. Anataz'da rutil gibi tetragonal kristal yapısına sahiptir. Fakat her iki mineralin de kristalde simetri açıları aynı olmasına karşın ara yüzey açıları arasında bir ilişki yoktur (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Anataz ve rutil tetragonal kristal kafes yapıları [Bilim ve teknoloji]

UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2 'in valans bant boşlukları ile OH^\bullet oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi, ve ark.,1990).

Yarı iletkenlerde OH^\bullet oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

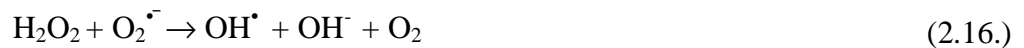
- a. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla;



- b. O₂^{-•} 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂^{-•}) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O₂^{-•} ile H⁺ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO₂[•]) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H₂O₂'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH[•] meydana getirmektedir. H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H₂O₂ fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H₂O₂ fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.





Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir (Tseng, ve ark.,1991).



Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir (Kim, ve ark.,1994).

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halinde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO_2 kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon TiO_2 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspansiyon halinde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspansiyon halinde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır (Haarstrick, ve ark.,1996). Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn. H_2O_2) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür (Manilal, ve ark.,1991). Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

2.1.2. Fenton Yöntemi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede OH[•] aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe⁺²'in OH[•] meydana getirmek üzere H₂O₂ ile oksidasyonudur (Leung, ve ark.,1992).



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde OH[•], Fe⁺² fotolizi ve Fe⁺² ile H₂O₂ reaksiyonuyla oluşmaktadır (Haag, ve ark.,1992).



2.2. Foto-Katalitik Sistemlere Etki Eden Faktörler

Foto-katalitik bozundurma yönteminde pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti ve O₂'nin kısmi basıncı gibi çeşitli parametreler etkindir.

pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti ve O₂'nin kısmi basıncı ile organik maddenin bozundurulması arasındaki ilişkinin incelendiği bir çalışmada (Chen,D. Ve ark.,1998), organik madde olarak 4-nitrofenolün (4-NP) sözü edilen parametrelerle nasıl bozunma kinetiği gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmaya göre, 4-NP'nin değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan bir dizi deneyde, başlangıç konsantrasyonu arttıkça 4-NP'nin bozunma kinetiği azalmaktadır. Asidik ve bazik pH'larda bozunma hızı düşerken TiO₂'nin

yüzeyinin yüksüz kaldığı pH'da bozunma hızının arttığı belirtilmiştir. TiO₂ miktarının artırılması sonucunda ise, bozunma hızı artış göstermiş ancak limit değer olarak 2g/L belirlenmiştir. O₂'nin kısmi basıncındaki artış sonucu yine 4-NP'nin bozunma hızı artmıştır. Çözünmüş oksijen miktarı 0,2 atm kısmi basıncında bozunma maksimum değerine çıkmaktadır(%70). Işın şiddetindeki artışa paralel olarak 4-NP'nin bozunma hızı da artmıştır. Son olarakta sıcaklık artışı sonucu 4-NP'nin bozunma hızını arttırmıştır.

2.2.1. Katalizörün Etkisi

Oldukça toksik bir madde olan siyanürün (CN⁻) ZnO sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonu üzerine yapılan bir çalışmada (Domenenech ve Peral, 1988), ışın şiddetinin, ZnO miktarının, pH'nın, sıcaklığın etkisini ve ZnO'nun reaksiyon boyunca kararlılığını araştırmışlardır. Kullanılan lambanın ışın şiddetinin artırılmasıyla CN⁻ gideriminin % 10 arttığı belirlenmiştir. Bu sonucun prosesin, (e⁻ h⁺) çiftlerinin yeniden birleşmesi ile sınırlı olduğunu gösterdiği düşünülmektedir. Sistemde ZnO miktarının artırılmasıyla giderim hızının arttığı ve pH artışının CN⁻ giderimini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. ZnO'nun özellikle yüksek pH değerlerinde kimyasal olarak bozunduğu ve zinkata (ZnO₂²⁻) dönüştüğü bilinmektedir. Ayrıca ZnO h⁺ ile tepkimeye girerek Zn(II)⁺ ve oksijene dönüşebilmektedir. pH'nın azalmasıyla ZnO'nun kimyasal bozunması da azalmaktadır.

Pelizetti ve arkadaşlarının (1990) yaptığı bir çalışmada, s-triazin grubu pestisitler olarak adlandırılan atrazin, simazin, trietrazin, prometon ve prometinin TiO₂ sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. Katalizör miktarının bozunma hızını etkilediği ve TiO₂ miktarının 0,1 g/L'den 2 g/L'ye artmasıyla atrazinin bozunma hızının arttığı belirlenmiştir. Pestisitlerin fotokatalitik oksidasyonu sırasında TOC analizleri incelendiğinde; bütün pestisitler için TOC'un belirli bir değere kadar azaldığı ve bu değerde sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç fotokatalitik oksidasyon sonucunda pestisitlerin tamamen mineralize olmadığını, su ve CO₂ yerine başka ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.

Fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine yapılan bir çalışmada (Wei ve Wan, 1992), TiO₂ olmadan fenolün fotokatalitik bozunmasının gerçekleşmediğini, katalizör miktarının artmasıyla giderilen fenol miktarının da arttığını ve reaktör tipine bağlı olarak optimum TiO₂ miktarının 1-3 g/L olduğu belirlenmiştir.

2-fenilfenolün (OPP) TiO₂ ve ZnO ile fotokatalitik bozunmasının incelendiği bir çalışmada (Khodja, A.A. ve ark., 2001) UV ışını dalga boyu $\lambda > 300$ nm olan lamba kullanılmıştır. ZnO'nun OPP bozundurulmasında oldukça iyi foto-katalitik etki gösterdiği saptanmıştır. 400 dk reaksiyon süresi sonunda yaklaşık %90 civarında bir bozunma gözlenmiştir. TiO₂ için bu oran %70 civarındadır. ZnO ve TiO₂'nin Langmiur-Hinshelwood tipi hız bağıntısına göre ($1/r_0 = 1/k + 1/(kKC_0)$) TiO₂ için $K = 6205 \text{ mol}^{-1}\text{L}$ ve $k = 18,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$; ZnO için $K = 7370 \text{ mol}^{-1}\text{L}$ ve $k = 9,7 \times 10^8 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$ adsorpsiyon ve hız sabitleri bulunmuştur.

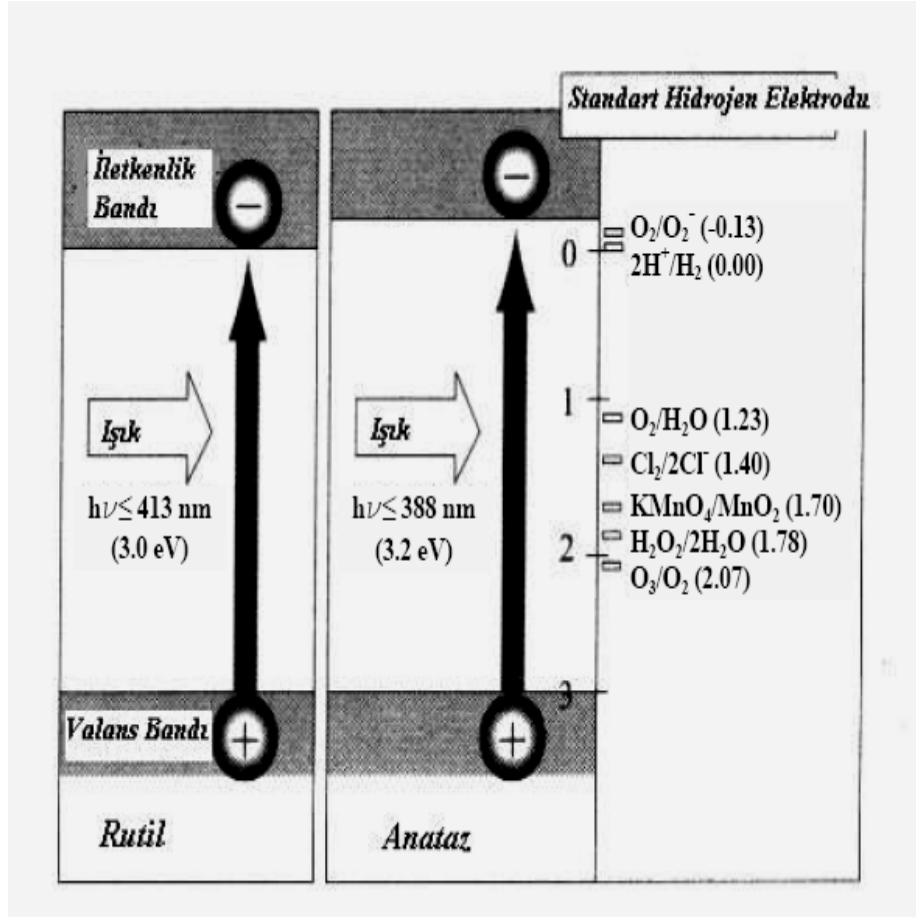
Fotokatalitik bozunma için TiO₂, ZnO, SnO₂, ZrO₂, α -Fe₂O₃, WO ve CdS'ün katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada model bileşik olarak Acid Brown14 seçilmiştir. Işın kaynağı olarak güneş ışığının kullanıldığı çalışmada Acid Brown14'ün degradasyonu için en aktif katalizörün ZnO olduğu tespit edilmiştir. Katalizörler için aktiflik sırasının ise $\text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{CdS} > \text{WO}_3 > \text{SnO}_2$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Sakthivel, S. ve ark., 2003).

2.2.1.1. TiO₂'in Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi

TiO₂'in anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Hem anatazın hemde rutilin kristal yapısı tetragonaldır. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858°C'dir. Genellikle sadece minerallerde bulunan brukitin kristal yapısı ortorombiktir.

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti⁺⁴ iyonunun 6 tane O⁻² iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO₆ oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan, anataz, rutil göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anataz da, Ti-Ti mesafeleri rutil göre daha fazladır. Bununla birlikte,

anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu $3,894 \text{ g/cm}^3$ iken rutilin kütle yoğunluğu $4,250 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Anatazın yasak bant aralığı $3,2 \text{ eV}$ iken rutilin yasak bant $3,0 \text{ eV}$ 'tur (Linsebigler ve ark., 1995). Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir (Fujishima ve ark., 1999; Fujishima ve ark., 2000a). (Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi $3,2 \text{ eV}$ olup 388 nm ve daha düşük dalgalı boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi $3,0 \text{ eV}$ olup 413 nm ve daha düşük dalgalı boylarında ki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO_2 yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ($\cdot\text{OH}$) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler.



Şekil 2.3. TiO₂'in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redox potansiyelleri (İTÜ Dergisi, 2007).

Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, Şekil 2.3.'de gösterilen enerji diyagramında çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anatazın hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların (ve hidroksil radikallerinin) yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır, fakat anatazın iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektedir ve bu da anatazın daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı anataz, çok önemli bir reaksiyon olan moleküler oksijenin (O₂) süperoksit (O₂⁻) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir.

2.2.2. Oksijen Akış Hızının Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi

Fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine oksijen akış hızının etkisinin incelendiği bir çalışmada(Wei ve Wan, 1992), oksijen akış hızının 2 L/min. değerine kadar artırılmasıyla fenol gideriminin arttığı; ancak gaz akış hızının daha fazla artırılmasıyla fenol gideriminde büyük bir azalma olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç şöyle açıklanmıştır; yüksek gaz akış hızında süspansiyondaki küçük baloncuklar birbirleriyle birleşerek büyük baloncuklar oluştururlar, bunun sonucunda gaz/sıvı temas alanı ve büyük baloncukların süspansiyonda kalma süreleri dolayısıyla giderim azalır.

TiO₂ ve UV kullanımında, parçalanma süreci başlamadan OH[•] radikalleri oluşması için O₂ molekülleri etkin rol oynamaktadır. Bu yüzden çözelti içerisinde O₂ gazı geçirilir. Ancak çözelti içinden geçen oksijen gazı miktarı artışı organik kirliliğin parçalanmasında önemli bir artış sağlamaz (Kartal, Ö. E. ve ark., 2001).

2.2.3. pH Değişiminin Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi

Miller.J.S. ve ark.,(2001) Benzo[a]piren (BAP), chrisen (CHR) ve fluorene (FLU) polisiklik aromatik yapıların etanol içerisindeki nM konsantrasyon seviyesinde çözeltileri hazırlanıp 254 nm dalga boyunda düşük basınçlı 15 Watt'lık UV lambası kullanılarak bozunmalarını incelenmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda BAP 120 saniyede tamamen bozunurken CHR 240 saniyede %70 civarında fotolitik olarak bozunmuştur. FLU ise 600 saniyede %90 oranında bozunmuştur. Asidik bazik ve nötral pH'larda uygulanan fotolizde CHR'nin bozunması en hızlı asidik pH'da (pH=2,5) gerçekleşmiştir ve tamamı 210 saniyede bozunmuştur. Nötral ve bazik pH'larda bozunma açısından fazla bir fark gözlenmemiştir(%70).

Kuşvuran ve ark.,(2005) yaptıkları çalışmada Reaktif Black5(RB5)'in fotokatalitik degradasyonu üzerine pH'nın etkisini incelemişlerdir. Bunun için 4 farklı pH da çalışmışlardır (PH;3, 5, 7, 9). RB5'in konsantrasyonunun 40 mgL⁻¹ ve ışın kaynağının 254 nm (UVP-CPQ-7871) olduğu çalışmada pH'nın artmasıyla dekolizasyon oranının azaldığı tespit edilmiştir. İlk 20 dakika içerisinde RB5'in

tamamının bozundurulması pH 3'te başarılmıştır.

Fotokatalitik reaksiyonlarda çözeltinin pH değeri TiO₂ yüzeyinin elektrostatik yükünü etkileyebilmektedir. Bu nedenle pH, fotokatalizör yüzey yük yoğunluğunu ve dolayısı ile fotokatalitik oksidasyon verimini belirleyici bir faktördür. Özellikle iyonik organik maddelerin TiO₂ yüzeyinde adsorpsiyonunda pH önemli bir parametredir.

Reaktif Red 2(RR2)'nin US(Ultrasonik), US/TiO₂, UV/TiO₂ ve UV/US/TiO₂ yöntemleriyle dekolorizasyonunun incelendiği bir çalışmada(Wu, C.H., Yu C.H., 2009) pH değişimine karşı bozunma etkinliği karşılaştırılmıştır. Çalışılan pH'lar asidik, nötr ve bazik olarak seçilmiştir(4, 7 ve 10). US(Ultrasonik), US/TiO₂, UV/TiO₂ ve UV/US/TiO₂ yöntemlerinin tümünde en etkin parçalanmanın asidik pH'da olduğu saptanmıştır. UV/US/TiO₂ sisteminde aktivasyon enerjisi sırasıyla pH 4 iken 6,58 kJ/mol, 7 iken 11,62 kJ/mol, 10 iken 21,32 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

2.2.4. UV Işın Kaynağının Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi

Yapısında fosfor bulduran pestisitlerden dimetil-2,2-diklorvinil fosfat (DDVP) ve dimetil-2,2,2-triklor-1-hidroksietil fosfat (DEP)'in sulu TiO₂ süspansiyonunda fotokatalitik bozunmasının incelendiği bir çalışmada (Harada ve ark., 1990) UV ışınının reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Her iki madde TiO₂ süspansiyonunda 500W süper-yüksek basınç cıva lamba ile aydınlatıldığında bozunmuş ve yarılanma süreleri DDVP için 90 dk., DEP için 35 dk. olarak belirlenmiştir. Karanlıkta TiO₂ sulu süspansiyonu karıştırılarak yapılan deneyde DDVP ve DEP derişimlerinin çok az azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle etkin bir giderim için hem UV ışını hem de katalizör gereklidir.

Fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkisinin incelendiği bir çalışmada (Wei ve Wan, 1991) UV ışını olmadan fenol derişiminde bir değişiklik olmadığı ve ışın şiddetinin artmasıyla fenol gideriminin arttığı belirlenmiştir.

Sörensen ve Frimmel (1997), doğal sularda mevcut olan ve UV ışını ile etkileşimi sonucunda OH⁻ radikalleri oluşturan nitrat iyonlarının, UV/H₂O₂

sistemiyle bozunmasını incelemişlerdir. Nitrat konsantrasyonu arttıkça, UV/H₂O₂ işleminde mikro kirleticilerin parçalanma hızı azalmıştır. H₂O₂ varlığında nitrat iyonu iç filtre gibi davranmakta ve fotoreaktördeki UV ışığının şiddetini azaltmaktadır. Sadece UV kullanılarak yapılan bozulmalar nitrat ile zenginleştirilerek bozunma hızı arttırılmıştır. 222 nm ve 254 nm’ de ışınlanma ile yapılan bozunma deneyleri karşılaştırıldığında nitrat iyonunun kısa dalga boyunda daha çok UV ışığı absorpladığından bozunmasının daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak nitratın UV ile ışınlanması sonucunda nitrit ve peroksinitrit oluştuğu gözlemlenmiştir ve bu iyonların varlığının işlemlerde problemlere neden olabileceği bildirilmiştir.

2.2.5. Organik madde Konsantrasyonunun Etkisi

Heredia, J.B.D. ve ark., (2001) p-hidroksibenzoik asidin hem UV hem de UV/TiO₂ eşliğinde bozundurulmasını incelemiştir. Kullanılan ışın kaynağının dalga boyu 185-436 nm’dir. UV/TiO₂ eşliğinde meydana gelen parçalanma hızı UV’ye göre %220-%435 oranında daha fazla olmuştur. 2,5;5;10;25 ve 50 ppm konsantrasyonlarda gerçekleştirilen parçalanma deneyleri sürecinde düşük konsantrasyonlardaki parçalanmalar daha hızlı olmuştur. P-hidroksibenzoik asidin konsantrasyonu azaldıkça molekül başına düşen foton miktarının artması neden olarak ileri sürülmüştür.

Seven Yalap, K., ve Akmeahmet Balcıoğlu, I., (2008), yaptıkları çalışmada sulu çözeltide bulunan bir tetrasiklin (TC) grubu antibiyotiği olan oksitetrasiklinin (OTC) fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri ile arıtımını incelemişlerdir. OTC giderim hız sabiti 0,05-0,1 mM antibiyotik derişimi aralığında artış göstermekte ve daha yüksek OTC derişimleri fotokatalizörün yüzeyinde aktif bölgeleri kaplaması nedeniyle •OH radikallerinin oluşumunun azalmasına neden olmaktadır.

2.3. Oksidasyon – Redüksiyon Reaksiyonları

Fotokatalitik reaksiyonlar titanyum dioksit ince filmlerinin yüzeylerinde oluşurlar. TiO_2 , ışık ile uyarıldığı zaman reaksiyon başlar. Işık, TiO_2 tarafından absorplandıktan sonra iki tür taşıyıcı [elektronlar (e^-) ve boşluklar (h^+)] oluşur.

TiO_2 'in karakteristik özelliklerinden bir tanesi, boşlukların oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların redükleme güçlerinden daha fazla olmasıdır. Katalistin yüzeyinde, sıkıca yapışmış olan (adsorplanmış) yaklaşık tek bir su molekülü tabakası vardır. Adsorbe olan su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) oluşur. Hidroksil radikaller, başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız moleküller) oluşturarak, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler. Bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alırlar. Kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri tamamen parçalarlar yani karbon dioksit ve suya çevirirler. Bu arada, elektron-boşluk çiftlerinde üretilen elektronlar, havadaki oksijeni redüklemek için (yani, elektronlar ekler) kullanılırlar. Oksijeni redüklemek, suyu redüklemekten daha kolay olduğu için, oksijen, süperoksijen radikal anyonu ($O_2^{\cdot -}$) üreterek redüklenir. Süperoksit anyonu, kendisini, yukarıda sözü geçen peroksil radikale bağlar. Bu durumda, ortaya çıkan bu kararsız ürün en az dört oksijen içermektedir ve bir karbon dioksit molekülü üretebilmek için parçalamayı gerçekleştirebilir. Genelde, organik bileşiklerin oksitlenmesi, suyun oksitlenmesinden daha muhtemeldir. Bundan dolayı, organik bileşiklerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman, ışık etkisiyle üretilen boşlukların, önce suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturmak yerine doğrudan bu bileşiklerle reaksiyona girme olasılığı artacaktır (Fujishima ve ark., 1999).

2.4. Hidroksil Radikalleri

Serbest hidroksil radikalleri oldukça reaktif, hidrokarbonlardan hidrojen yakalama kabiliyetli yüksek oksidasyon gücüne sahip ($E=2,80$ V) reaktiflerdir (Fujishima ve ark., 2000a). Flordan sonra ikinci yüksek oksidasyon gücüne sahip hidroksil radikalleri bütün organik bileşiklerle kolayca reaksiyona girmektedir. Oksidasyon reaksiyonlarında daha az seçici olduğundan ve ozon, hidrojen peroksit ve UV ışını oksidasyon reaksiyonları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek hız sabitine sahiptir.

2.4.1. Hidroksil Radikallerinin Oluşum Şekilleri

2.4.1.1. Haber-Weiss Tepkimesi İle



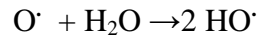
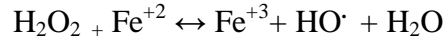
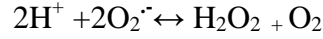
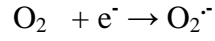
2.4.1.2. Hidrojen Peroksitin UV Işını İle Etkileşimi Sonucunda Fotoliz



Oluşan hidroksil radikalleri organik molekülden bir hidrojen kopararak bir radikal oluşmasını sağlar. Oluşan radikal zincir reaksiyonu başlatmış olur.

2.4.1.3. Doymun N_2O Sulu Çözeltisinin Radyolizi İle



2.4.1.4. Fenton Tepkimesi İle**2.4.1.5. Ozonlama İle****2.4.1.6. Ultrasonik Yöntem İle****2.4.1.7. Elektrokimyasal Yöntem İle**

Hidroksil radikalleri oksidasyon reaksiyonlarında daha az seçicidir ve ozon, hidrojen peroksit ve UV ışını oksidasyon reaksiyonları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek hız sabitlerine sahiptir.

2.5. İleri Oksidasyon Proseslerinin Organik Madde Gideriminde Kullanımı

UV, O₃, O₃-UV, O₃-H₂O₂, UV-H₂O₂, O₃-UV-H₂O₂, Fenton ve UV-TiO₂ ileri oksidasyon yöntemlerinin fenolün bozundurulmasındaki etkinliğinin karşılaştırıldığı çalışmada elde edilen sonuçlar şu sıralama doğrultusunda olmuştur, fenton > UV-H₂O₂ > O₃ > O₃-UV-H₂O₂ > O₃-UV > O₃-H₂O₂ > UV-TiO₂ > UV. Kullanılan

yöntemlerin maliyetleri açısından olaya bakıldığında ise durum, UV > UV-H₂O₂ > O₃-UV > O₃-UV-H₂O₂ > O₃-H₂O₂ > Fenton > O₃ şeklinde belirlenmiştir (Esplugas, S. Ve ark., 2002).

Kusvuran, E. ve ark., (2004), Biyolojik olarak parçalanamadığı bilinen Reactive Black 5 (RB5), azo boyasını UV/TiO₂ ve diğer ileri oksidasyon yöntemlerini kullanarak parçalamıştır. Her bir proseste renk giderimi ve mineralizasyon verimliliğini, toplam organik karbon miktarındaki azalma ile takip ederek, karşılaştırmalı olarak tartışmıştır. Renk giderim ve mineralizasyonda en etkili metodun WAO (wet-air oxidation) yöntemi olduğunu belirtmiştir. Mineralizasyon verimliliği kıyaslandığında ise WAO > UV/TiO₂ > UV/EF > EF olduğu gözlenmiştir. Boya çözeltilisine ileri oksidasyon proseslerinin 90 dk. uygulanmasıyla güvenle çevreye verilebileceğini gözlemlemiştir. RB5 in azalma kinetiği ise Langmuir – Hinshelwood kinetik modeli ile açıklanmıştır. İkinci dereceden hız sabiti (k'') ve adsorpsiyon sabiti sırasıyla (K) 5,085 mg L⁻¹ dk⁻¹ ve 0,112 Lmg⁻¹, olarak belirlenmiştir.

Reaktif Red 120 (RR120) boyasının UV/TiO₂, electro-Fenton (EF), ıslak-hava oksidasyonu (wet-air oxidation WAO), ve UV/electro-Fenton (UV/EF) ileri oksidasyon yöntemleri ile sulu ortamdan uzaklaştırıldığı bir çalışmada ise en etkili yöntemin WAO (ıslak hava oksidasyonu) olduğu görülmüştür (Kusvuran, E. ve ark., 2004). RR120 boyasının UV/TiO₂ yöntemi ile parçalanma deneylerinde farklı pH değerleri ile çalışılmıştır. pH 3 de RR120 boyasının fotokatalitik bozunma kinetiği Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetik modeline başarılı bir şekilde uymuştur. (k'') sabiti ve adsorpsiyon sabiti (K) sırasıyla 4,525 mg L⁻¹ min⁻¹ ve 0,387 Lmg⁻¹, olarak belirlenmiştir. Renk giderimi verimlilik sıralaması WAO > UV/TiO₂ = UV/EF > EF iken mineralizasyon sıralaması WAO > UV/TiO₂ > UV/EF > EF şeklinde olduğu TOC analizleri yapılarak bulunmuştur. Bütün ileri oksidasyon yöntemleri için 90 dk reaksiyon süresinden sonra çözeltildeki bozunma ürünlerinin çevre açısından güvenli olduğu saptanmıştır.

4-klor-2-metilfenol (PCOC) ün sulu çözeltilisinin TiO₂ varlığında UV ışığı ile uzaklaştırılması çalışılmıştır (Irmak, S. ve ark., 2004). Bu proses ile PCOC nin yalnızca % 51.4 ünün bozunduğu belirlenmiştir. Bozunma düzeylerinde iyileştirme,

elektron alıcısı olarak kullanılan çeşitli oksidantlar ile başarılmıştır. Periyodat iyonu, PCOC'in bozunmasını geliştirmekte diğerlerinden çok daha fazla etkili oksidant olmaktadır. PCOC'in bozunma oranında UV/TiO₂ sistemlerinde kullanılan oksidantın etkisi, sırasıyla IO₄⁻ > BrO₃⁻ > H₂O₂ > O₂ > ClO₃⁻ şeklindedir. UV/TiO₂/H₂O₂ sisteminde metal iyonlarının varlığı, organik substratın, parçalanma oranını artırmıştır. Mn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının TiO₂/UV/H₂O₂/Mn²⁺ sisteminde 4-kloro-2-metilfenolün fotokatalitik bozunmasına olan etkisi IO₄⁻ > BrO₃⁻ > H₂O₂ > O₂ > ClO₃⁻ şeklindedir. UV/TiO₂/H₂O₂ sistemine metal iyonlarının eklenmesi organik substratın bozunma oranını arttırmıştır. TiO₂/UV/H₂O₂/Mn²⁺ sistemine Mn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ metal iyonlarının eklenmesi PCOC nin bozunmasına şu şekilde arttırmıştır: Fe³⁺ > Fe²⁺ > Mn²⁺ > Cr³⁺.

Bir başka çalışma da ise fenoksi herbisitlerinin endüstriyel üretiminde kullanılan ve buradan çevreye yayılan toksik ve bozunmaya dayanıklı 4-kloro-2-metilfenol (PCOC) kimyasalının sulu çözeltisi Elektro-Fenton ve fotoelektro-Fenton yöntemleri kullanılarak parçalanması incelenmiştir (Irmak, S. ve ark., 2005). Hidroksil radikallerinin üretimine dayalı ileri oksidasyon tekniklerinden Elektro-Fenton yöntemi ile Fenton reaktifi katalitik yolla yerinde üretilmekte ve PCOC'nin bozundurulmasında etkin olmaktadır. Bu sistemde Fe²⁺ yerine Mn²⁺ iyonları kullanıldığında oksidasyon daha az yük harcanarak etkin bir şekilde gerçekleşmektedir.

Irmak, S. ve ark., (2005), 17β-estradiol (E2) ve bisfenol A (BPA) olarak adlandırılan endokrin yıkıcı maddelerin dekompozisyonunu ve tamamen parçalanmasını ozon(O₃) ve O₃/UV ileri oksidasyon proseslerini kullanarak incelemiştirlerdir. E2'in O₃/UV sistemiyle oksidasyonunda tüketilen ozon miktarı, bu maddenin bozunması için tüketilen (0,68 mmol) ozon miktarının 2,78 katı olduğu belirlenmiştir. Bisfenol A ve bu maddenin bozunması sonucu oluşan tüm ara ürünlerin O₃/UV yöntemiyle tamamen parçalanmasında ise Bisfenol A'nın bozunması için gereken ozon miktarının 1,26 katı ozon gerektiği gözlenmiştir. Estradiol hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek çeşitli oksidasyon ara ürünleri oluşturmuştur. E2'nin aromatik halkasının hidroksil radikalleriyle yada doğrudan ozonla tepkimeye girmesi sonucunda benzer ürünler olduğu gözlemlenmiştir.

Kertmen, M. ve ark.,(2006) çalışmasında *Aspergillus flavus*; night blue, kristal viyole ve metilen mavisi'nin sulu çözeltiden adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Biyosorpsiyon üzerine, temas süresi, çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Adsorplanan maksimum boyar madde miktarının 90. dakikada meydana geldiği görülmüştür. Ve bu nedenle 90. dakika biyosorpsiyon dengesi olarak kabul edilmiştir. Her üç boyar madde için artan konsantrasyonla adsorplanan boyar madde miktarı artarken, artan sıcaklıkla azalma gözlenmiştir. Ayrıca kristal viyole ve metilen mavisi için artan pH ile biyosorpsiyon artarken, night blue için ise artan pH ile azalma gözlenmiştir. Termodinamik incelemeler neticesinde, her üç boya içinde biyosorpsiyon negatif Gibbs enerjisine ve negatif entalpi değerine sahip iken, biyosorpsiyon entropisi pozitif olarak bulunmuştur. İzoterm incelemelerinin bir sonucu olarak ise Freundlich izoterm modeline en iyi uyum gözlenmiştir.

Mercimek, H. A. ve ark.,(2007) çalışmasında özellikle boya ve tekstil endüstrisi işletmeleri tarafından kullanılan ve bu işletmelerden çevreye bırakılan atık su içerisindeki önemli kirlilik faktörü olan sentetik boyar maddelerin düşük maliyetle ve kısa sürede biyolojik olarak arıtılmasının araştırılmasıdır. Bu amaçla beyaz çürükçül fungus olan *Trametes versicolor*'ın anyonik özellikte reaktif boyar maddeler (Reactive Black 5, Reactive Blue 19 ve Reactive Red 194) üzerine renk giderim aktivitesi araştırılmıştır. Maksimum renk giderimini belirleyebilmek için farklı boya konsantrasyonları kullanılarak laboratuvar koşullarında hazırlanmış sentetik tekstil atık suyuna misel süspansiyonları eklenmiştir. Çalkalamalı ve statik koşullarda yürütülen bu çalışmada; çalkalamalı kültürlerde 4 gün sonunda renk giderim oranı Reactive Black 5 için % 97, Reactive Blue 19 için % 93 ve Reactive Red 194 için % 92, statik kültürlerde 14 günün sonunda bu oran sırasıyla % 93, % 87 ve % 79 olarak bulunmuştur. Mantarın boyar maddeleri ileri düzeyde metabolize ederek ortamdaki elimine ettiği KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) analizi yapılarak belirlenmiştir.

Garcia ve ark. (2007), tekstil atıksularında UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂ ve UV/Fe₂/H₂O₂ yöntemleriyle kirlilik giderimini incelemişlerdir. Organik kirliliklerin gideriminde en etkili yöntem TiO₂ ve H₂O₂'nin birlikte

bulunduğu UV/TiO₂/H₂O₂ yöntemidir. Çalışma sonucunda fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiştir. Renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekte en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/Fe⁺²/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV/H₂O₂ sırasında gerçekleşmiştir.

Muruganandham ve ark. (2007) ileri oksidasyon prosesleriyle Reactive Orange4 (RO4) ve ReactiveYellow14 (RY14) azo boyar maddelerinin parçalanabilirliklerini UV/TiO₂, UV/H₂O₂, Fe⁺²/H₂O₂/UV prosesleriyle araştırmışlar, her üç proseste de boya tamamen giderebilmişlerdir. Bu proseslerin içinde en yüksek boya giderim verimi her iki boya için de fotofenton prosesinde elde edilirken, en düşük verim UV/H₂O₂ prosesinde düşük UV adsorpsiyonu nedeniyle elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca tüketilen elektrik enerjisi de hesaplanmıştır. Boya giderim verimleri en yüksekte en düşüğe doğru, Fe⁺²/H₂O₂/UV > UV/TiO₂ > UV/H₂O₂ prosesi sırasına göre, tüketilen elektrik enerjisi de UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > Fe⁺²/H₂O₂/UV prosesi sırasına göre elde edilmiştir. Çalışmada foto-Fenton prosesinin elektrik tüketimi ve boya giderim verimi bakımından en etkili proses olduğu belirtilmiştir.

Gürsoy, B. H. ve ark.,(2007) çalışmasında, bir krom kompleks disazo boyar madde (Asit Mavi 193) sentez atık suyunun Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu incelenmiştir. Bu amaçla atık su, farklı demir(II) katalizör, hidrojen peroksit oksidan ve KOİ değerlerinde, renk, KOİ ve TOK giderim verimlerine göre optimize edilmiştir. Gerek renk gerekse organik karbon giderimi verimleri açısından en uygun arıtma koşulları, 245 mg/L KOİ için pH = 3'te, Fe²⁺ = 3 mM; H₂O₂= 25 mM ve arıtma süresi ise 10 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, sırası ile %96 renk, %82 KOİ ve %51 TOK giderimleri elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

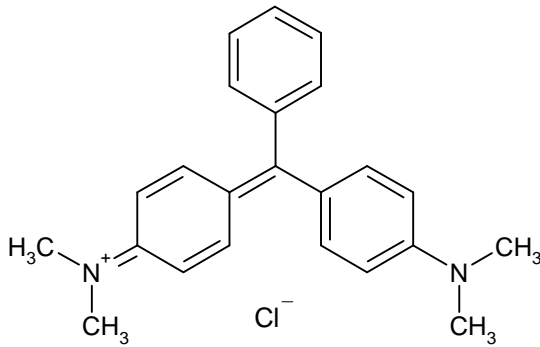
3.1. Materyal

3.1.1. Azo Boyar Maddeler

365 nm UV ışık ve foto-katalitik olarak TiO_2 (anataz, rutil formu) ve ZnO kullanıldığı reaksiyon ortamında parçalanma süreçleri incelenen Malachite Green, Reaktif Black5 ve Reaktif Red 198 boyları kullanılmıştır.

3.1.1.1. Malachite Green:

Malahit yeşili, kapalı formülü $C_{23}H_{25}N_2Cl$ olan bir boyarmaddedir. Benzaldehit ve dimetil anilin den elde edilen malahit yeşili trifenilmetan yapısındadır. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da bilinir. Sanayide ipek, yün, deri ve jütü doğrudan, pamuk da mordanlandıktan sonra boyamada kullanılır. Tıpta, seyreltik çözeltileri yerel antiseptik olarak kullanılır. Bu bileşik mantar ve bakterilere karşı da etkilidir. Yeşil kristal yapısı ile malahit'e benzediğinden malahit yeşili denmektedir.

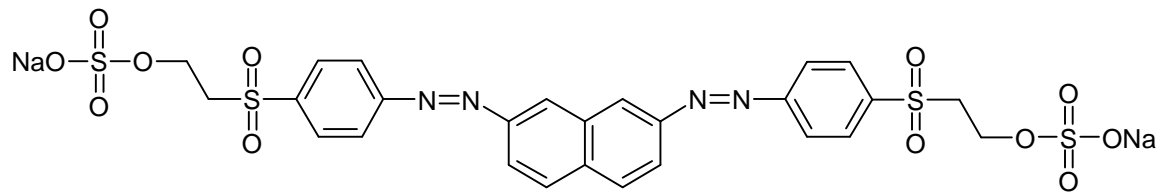


Şekil 3.1. Malachite Green

Malahit yeşilinin orijinal kullanım alanı tekstil ürünlerinin boyanması olup, akuakültürde ektoparazitik, fungusit ve antiseptik amaçlarla kullanılmasına 1933 yılında başlanmıştır (Bergwerff ve Scherpenisse, 2003). Balıklar ve yumurtalarında funguslarla mücadelede, balıklarda protozoa ve bakteriyel enfeksiyonlarda kullanılmasının yanında yine balıklar için aşırı toksik bir kimyasaldır (Boyd, 1992). Malahit yeşili organik bir boya olup çok düşük dozlarda bile yüksek derecede fungusit özelliği ile 50 yılı aşkın zamandır yaygın olarak kullanılmaktadır (Brown, 1993). Triarilmethan boyası (Malahit yeşili) güçlü antifungal, antibakteriyel ve antiparazitik ajan olarak balık çiftliklerinde yaygın olarak kullanılması yanında etkili bir tropik antiprotozoal dezenfektandır (Sirivastava ve ark., 1995). Malahit yeşili [malachite green] Boya ve mantar öldüren bir maddedir. Önceleri balık çiftliklerinde mantara karşı kullanılmaktaydı. Kansere neden olduğu belirlendikten sonra kullanımı yasaklanmıştır.

Malahit yeşili sucul canlılarda solunum zehiri etkisindedir ve su ürünleri dokularında kalıcı özelliği vardır. Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa Birliği ülkeleri, Şili ve Finlandiya başta olmak üzere birçok ülkede kullanımı yasaktır. Ülkemizde Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nca hazırlanan "Su Ürünleri, Kanatlı Hayvan ve Etlere, Bal ve Çiğ Sütte İzleme Genelgesi (No:2003/33)" nin su ürünleri başlığında, izlenecek parametrelerde (B3e grubunda) malahit yeşili yer almaktadır. Bu kimyasalın balıkta bulunacak miktarının "0 ppm" olduğu bildirilmiştir (Baykan, 2004).

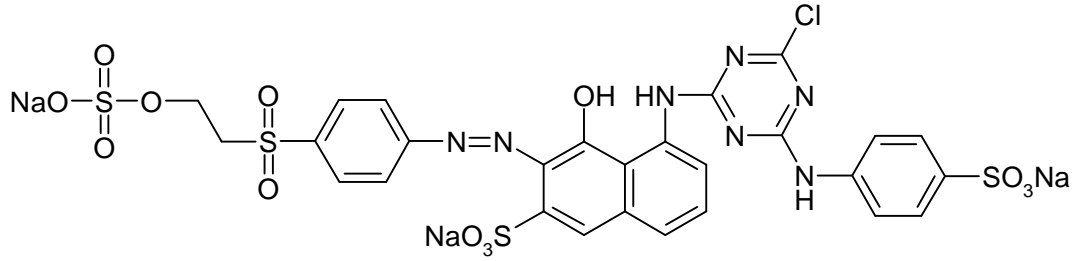
3.1.1.2. Reactive Black 5 (RB5)



Şekil 3.2. Reactive Black 5

3.1.1.3. Reactive Red 198:

Reaktif boyarmaddeler, selüloz esaslı lifler, yün, ipek, orlon, akrilik ve karışımları için kullanılan boyar maddelerdir. Reaktif boyarmaddeler, yüksek ölçüde suda çözünebilmektedir. Boyanacak materyal ile kovalent bağ, elektrostatik bağlar, hidrojen köprüleri, van der Waals kuvvetleriyle bağlanırlar. Bunun sonucu olarak reaktif boyarmaddeler yıkama ve sürtünmeye dirençlidir. Soğuk ortamda (20-40 ° C) boyama yapılabilir. Reaktif boyalar diğer boyalarla karşılaştırıldıklarında: Daha hızlı boyama yapmak, daha az kimyasal madde tüketimi, daha az enerji tüketimi, yüksek boyarmadde verimi, tekrarlanabilme olanağının daha iyi olması gibi üstünlüklere sahiptir.



Şekil 3.3. Reactive Red 198

3.1.2.Çalışmada kullanılan Kimyasallar

TiO₂(anataz ve rutil formu), ZnO(Sigma Aldrich) UV ile birlikte Fotokatalitik deneylerde katalizör olarak kullanıldı. H₃PO₄(%85 Merck marka) ve NaOH (Merck marka) tampon çözelti hazırlamada kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan Cihaz Araç Gereçler

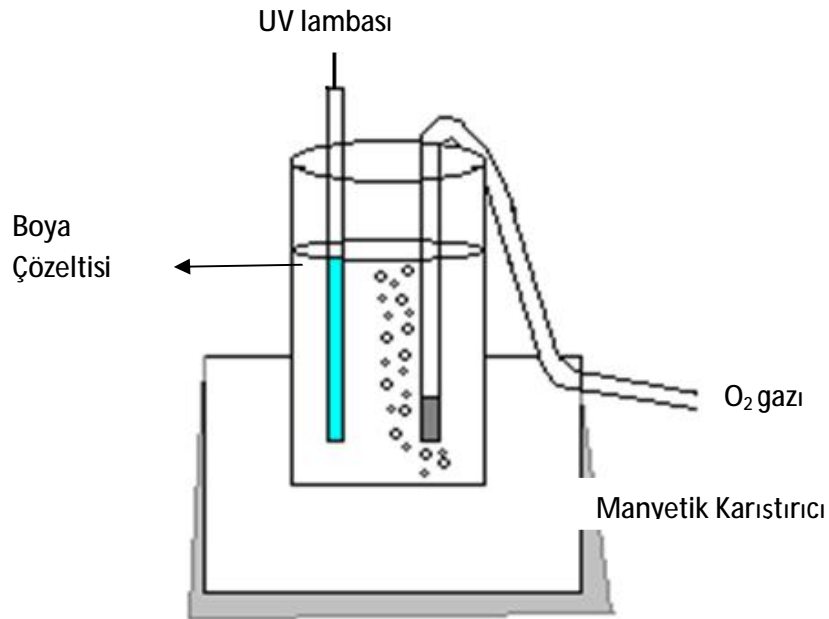
Deneyler 250 ml hacminde pyrex silindirik cam reaktör de gerçekleştirildi. pH değişimlerini takip etmekte ve tampon çözelti hazırlamakta Hanna8417 marka pH metre kullanıldı. Çözeltileri karıştırmakta magnetik karıştırıcı kullanıldı.

Refrakter azo boyar maddelerin parçalanmasında Pen Ray marka 365 nm dalga boyunda ışın sağlayan UV lambası kullanıldı.

Parçalanma deneyleri sırasında boya miktarındaki azalmayı takip edebilmek için Shimadzu marka UV-2101 PC kullanıldı. Quartz küvet (HELLMA (45x12.5 mm) Spektrofotometre cihazı kullanıldı. Renk(Absorbans) ölçümleri MG için 618nm, RB5 için 580nm ve RR198 için 542 nm de yapıldı.

Hach Lange marka TOC analizörü toplam organik karbon azalışını takip etmekte kullanıldı. LCK380(2-65 mg/L) ve LCK381(60-735mg/L) TOC analiz kitleri kullanıldı.

3.2.Metot



Şekil.3.4. Deney düzeneği

3.2.1. Fotokatalik Metot

Malachite Green, RB5 ve RR198 in fotokatalitik olarak bozundurulmasında 365 nm dalga boyunda ışık üreten UV lambası kullanıldı. Fotokatalizör olarak TiO₂(anataz ve rutil formu) ve ZnO kullanıldı.

3.2.1.1. Boyar Maddelerin UV/TiO₂ ve UV/ZnO Sisteminde Parçalanması

3.2.1.1.(1). Optimum pH'nın Belirlenmesi

0,1 M H₃PO₄'ün pH= 3, 7 ve 10'a tamponlanmış çözeltilerinin her biriyle M.G., RB5 ve RR198 in 0,12 mM'lık çözeltileri hazırlandı. Her çözeltiliye 0,5 g/l olacak şekilde TiO₂ (anataz) eklendikten sonra 10 dk. karıştırıldı. T=0 anını temsil etmesi için 1 ml örnek alındı. UV lambası çözeltinin merkezinde olacak şekilde çözeltiliye dik olarak daldırıldı ve çözeltiden 0,34 L/dk. akış hızında O₂ gazı geçirildi. UV lambası çalıştırıldığında deney başlamış kabul edildi, t=10, 20, 30, 40, 50, 60. Dakikalarda çözeltilerden birer ml'lik örnekler alındı ve hemen santrifüjlenerek TiO₂ çöktürüldü. Berrak çözelti içindeki M.G., RB5 ve RR198 analizi için UV/Visible spektrofotometre kullanıldı. Deney süresi renk giderimi göz önünde tutularak belirlendi, bu süre bazı deneyler için 180 dakikaya kadar uzatıldı.

TiO₂ (Rutil) ve ZnO katalizörleri içinde aynı işlemler tekrarlandı.

3.2.1.1.(2). M.G., RB5 ve RR198' in Kinetik Deneyleri

M.G., RB5 ve RR198'in 0,2, 0,16, 0,12, 0,08, 0,04 mM konsantrasyonunda ki çözeltileri, her bir boya ve katalizör için belirlenmiş optimum pH'larda tamponlanmış çözeltiler içerisinde hazırlandı. Her çözeltiliye 0,5 g/l olacak şekilde katalizör eklendi ve çözeltiler karıştırıldı. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcı ile karıştırılıyorken t=0 anını temsil etmesi için çözeltilerden birer mililitre örnekler alındı. UV lambası çözeltinin merkezinde olacak şekilde çözeltiliye dik olarak daldırıldı ve çözeltiden 0,34 L/dk. hızında O₂ geçirildi. UV lambası çalıştırıldığında deney başlamış kabul edildi, t=10, 20, 30, 40, 50, 60. Dakikalarda çözeltilerden birer ml'lik örnekler alındı ve hemen santrifüjlenerek TiO₂ çöktürüldü. Berrak çözelti içindeki M.G., RB5 ve RR198 analizi UV/Visible spektrofotometre de yapıldı. Deney süresi renk giderimi göz önünde tutularak belirlendi, bu süre bazı deneyler için 180 dakikaya kadar uzatıldı.

3.2.2. Analitik Metot

3.2.2.1. UV-Visible Spektroskopi

Boyar maddelerin absorbands taraması yapılarak hangi dalga boyunda maksimum absorbandsın gözleendiği belirlendi. Analiz sırasında alınan örnekler içindeki organik maddelerin nicel analizleri için UV-Visible Spektroskopi yöntemi kullanıldı.

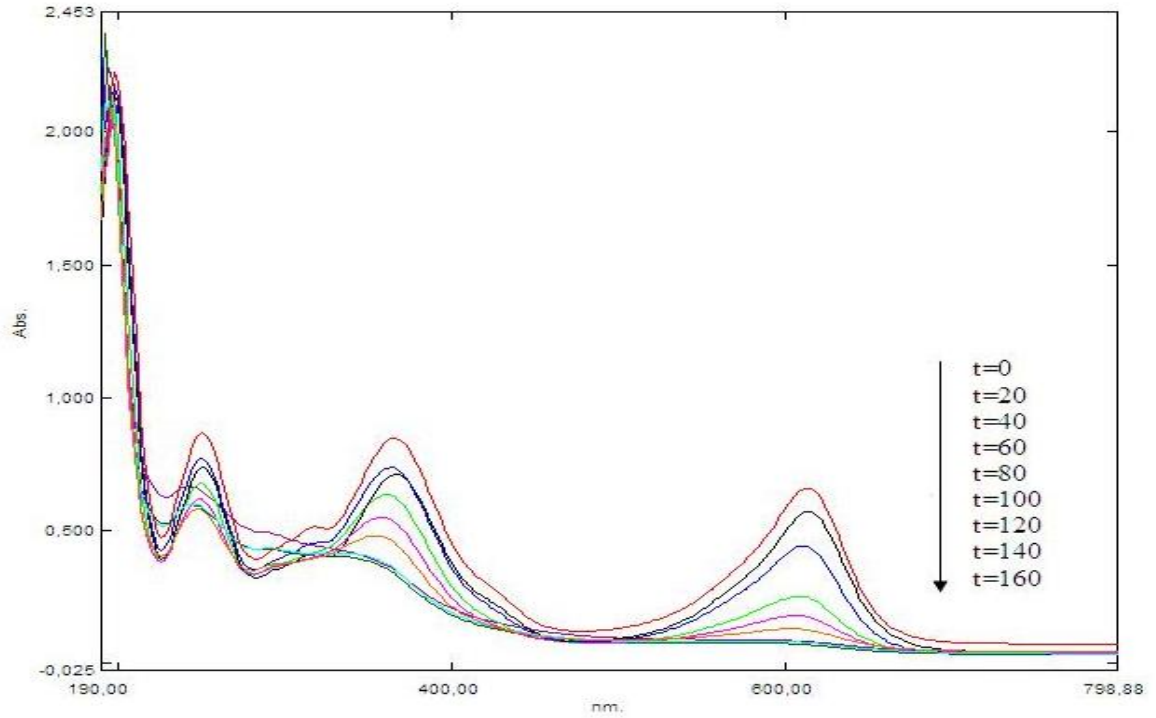
3.2.2.2. TOC Analizleri

Boyar maddelerin fotokatalitik yöntemle bozundurulması esnasında çözeltilerde ki toplam organik karbon (TOC) azalışının izlenmesi için toplam organik karbon analizörü kullanıldı.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Absorbans Taraması

4.1.1.Malachit Green'in Absorbans Taraması

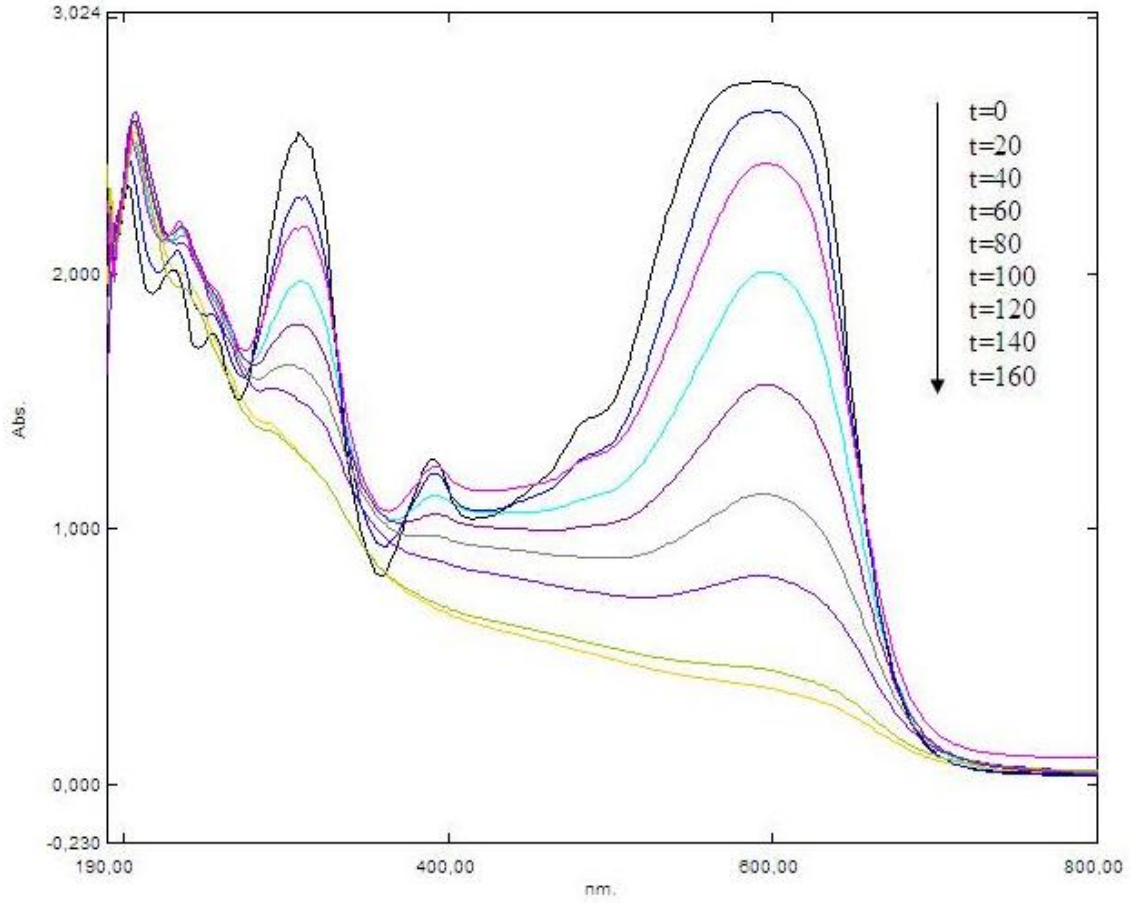


Şekil 4.1.MG'nin absorbans taraması (UV/TiO₂;anataz)

Şekil 4.1.de t=0 anında MG'nin 0,12 mM'lık çözeltisinin absorbans taraması ile MG'nin UV/TiO₂(Anataz) sisteminde 160 dakikalık fotokatalitik oksidasyonu esnasında 20'şer dakikalık aralıklarla alınan örneklerin absorbans taramaları verilmektedir.

618 nm'deki absorbans boyar maddenin kromofor gruplarının etkisiyle oluşan rengine ait absorbans olarak değerlendirildi. Boyar maddenin UV/TiO₂ ile muamelesiyle renk ve aromatikliğin büyük ölçüde giderildiği spektrumdan açıkça görülmektedir.

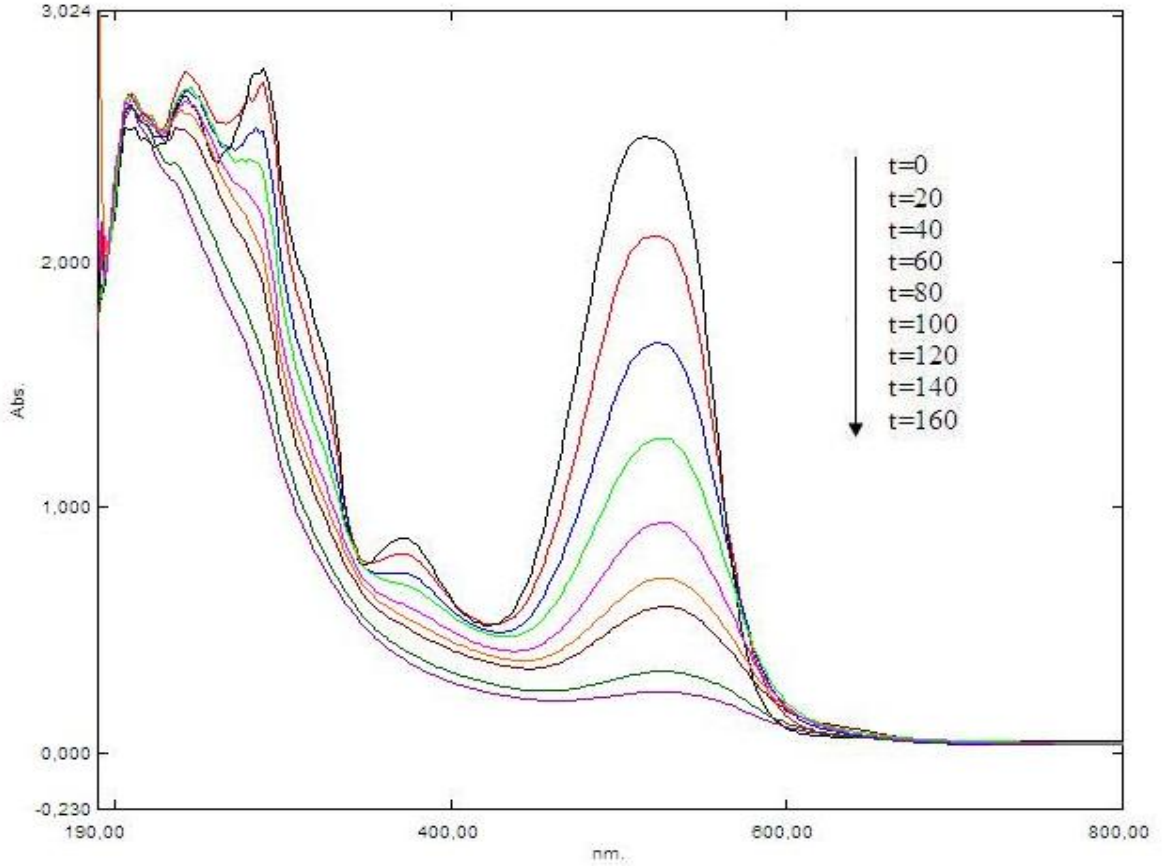
4.1.2.RB5'in Absorbans Taraması



Şekil 4.2.RB5'in absorbans taraması(UV/TiO₂;anataz)

Şekil.4.2.de t=0 anında RB5'in 0,12 mM'lık çözeltisinin absorbans taraması ile RB5'in UV/TiO₂(Anataz) sisteminde 160 dakikalık fotokatalitik oksidasyonu esnasında 20'şer dakikalık aralıklarla alınan örneklerin absorbans taramaları verilmektedir. 580 nm'deki absorbans boyar maddenin kromofor gruplarının etkisiyle oluşan renge ait absorbans olarak değerlendirildi.

4.1.3.RR198'in Absorbans Taraması



Şekil 4.3.RR198'in absorbans taraması(UV/TiO₂;anataz)

Şekil 4.3.te t=0 anında RR198'in 0,12 mM'lık çözeltisinin absorbans taraması ile RR198'in UV/TiO₂(Anataz) sisteminde 160 dakikalık fotokatalitik oksidasyonu esnasında 20'şer dakikalık aralıklarla alınan örneklerin absorbans taramaları verilmektedir. 542 nm'deki absorbans boyar maddenin kromofor gruplarının etkisiyle oluşan renge ait absorbans olarak değerlendirilmektedir.

4.2.Foto-katalitik İleri Oksidasyon Yönteminde pH'nın Etkisi

Foto-katalitik ileri oksidasyon uygulamalarında reaksiyon ortamının pH'sı reaksiyon hızını ve mekanizmasını belirleyen önemli bir parametredir. Oksidasyon, fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan substrat ve yine fotokatalizör yüzeyinde oluşan

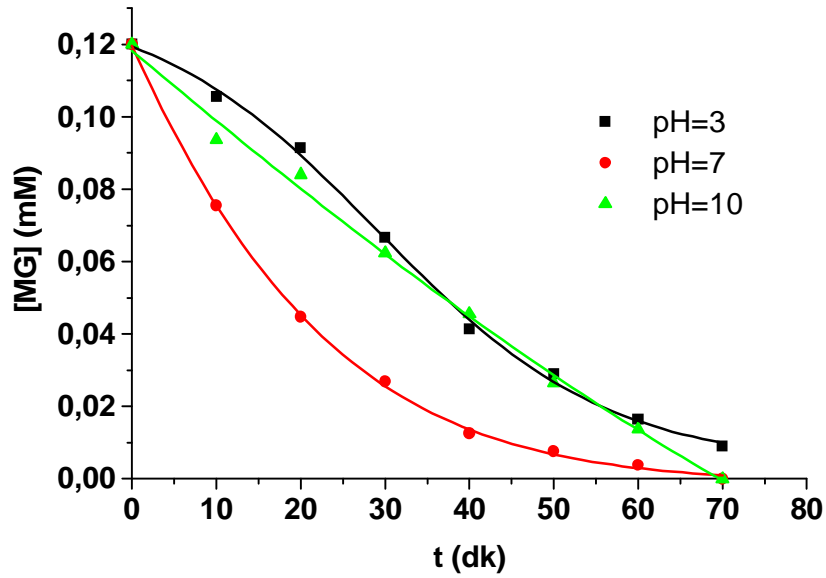
OH[•] radikalleri arasında gerçekleşmektedir. Fotokatalitik teoriye göre katalizörün yüzeyinde oluşan OH[•] radikalleri yüksek oksidasyon özelliğinden dolayı (2,80 eV) yüzeye yakın noktalarda karşılaştıkları substrat ile reaksiyona girerler. Bu çalışmada, oksidasyonu amaçlanan MG, RB5 ve RR198 boyaalarının, oksidasyon için kullanılan katalizör etkinliğinin pH'ya bağlı olarak nasıl değiştiği araştırılmıştır. Bu amaç için, her üç boyanın asidik (pH 3), nötral (pH 7) ve bazik (pH 10) pH'lara sahip 0.1 M fosfat tamponu içinde hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır.

4.2.1.TiO₂'nin Anataz Yapısının Oksidatif Özelliğinin pH ve Boya Türlerine Göre Değişimi

Foto-katalizörün içinde bulunduğu pH, katalizör yüzeyinin elektriksel yükünü doğrudan etkileyen bir parametredir. pH'nın asidik, nötral ve bazik olması durumlarında fotokatalizörün yüzey yükü izoelektrik (anataz için $pH_{zpc} \approx 4$) noktaya bağlı olarak sırasıyla pozitif, hafif negatif ve negatif olarak değişmektedir.

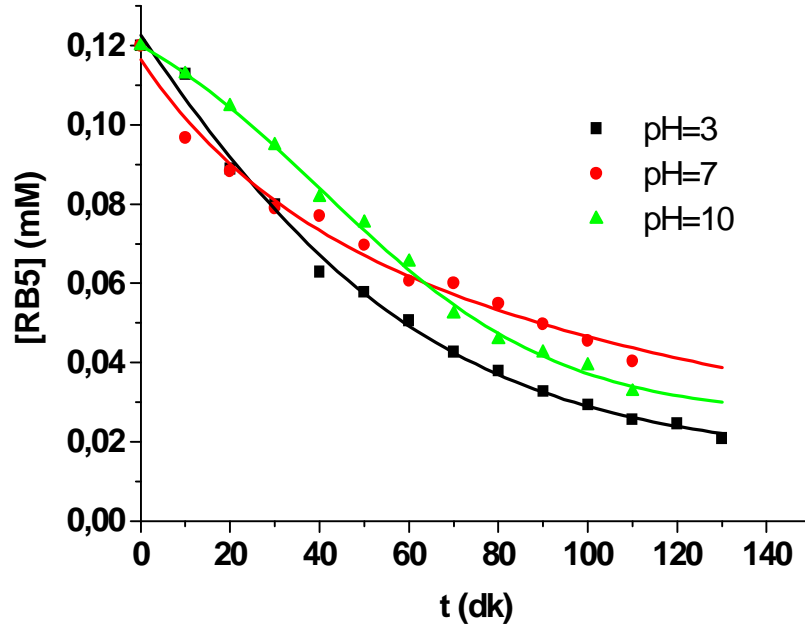
Çalışmada kullanılan boyalardan biri olan MG'nin, etkin bir şekilde okside olabilmesi için katalizör yüzeyine adsorbe olması gereklidir. Adsorpsiyondan sonra yüzeyde oluşan OH[•] radikalleri ile reaksiyona girmesi tipik bir fotokatalitik oksidasyondur. Bu nedenle oksidasyonun gerçekleşebilmesi için oluşan OH[•] radikalleri yanında çözelti içinde bulunan MG moleküllerinin katalizörün yüzeyine yakın bir noktada bulunması gerekmektedir. Şekil 4.4.de görüldüğü gibi MG'nin en etkin oksidasyonunun pH=7'de olduğu belirlendi. MG sulu ortamda pozitif net bir yüke sahip olarak çözünür. Bu nedenle katalizör yüzeyinde adsorbe olabilmesi için katalizör yüzeyinin negatif yük yoğunluğuna sahip olması gereklidir. Katalizör yüzeyinin yükünün sıfır olduğu noktanın (zero point charge) pH değeri 4'e eşittir. Asidik pH'da MG'nin fotokatalitik oksidasyonu nötral pH değerine göre daha düşüktür. Bu pH'da (pH3) fotokatalizörün yüzeyi pozitif yüke sahiptir ve çözelti içerisinde pozitif yüklü olarak çözünen MG molekülleri ile katalizör arasında elektrostatik çekme kuvvetine karşılık elektrostatik itme kuvveti daha baskın olmaktadır. Bu etkileşim nedeni ile, MG'nin fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonunu azalmaktadır. Yüzeye yeterince yaklaşamayan MG molekülleri çok kısa ömre sahip

olan OH radikalleri ile reaksiyona girip okside olamamaktadır. pH'nın bazik olduğu durumda ise, MG, katalizör yüzey yükünün negatif olması nedeni ile foto-katalizöre aşırı derecede adsorbe olmakta ve katalizör yüzeyinin foto-aktif bölgelerini bloke etmektedir. Bloke nedeni ile yeterince OH radikali oluşamamakta ve MG'nin oksidasyonu nötral pH'daki oksidasyonundan düşük, asidik pH'daki değeri ile hemen hemen aynı düzeyine gerçekleşmiştir.



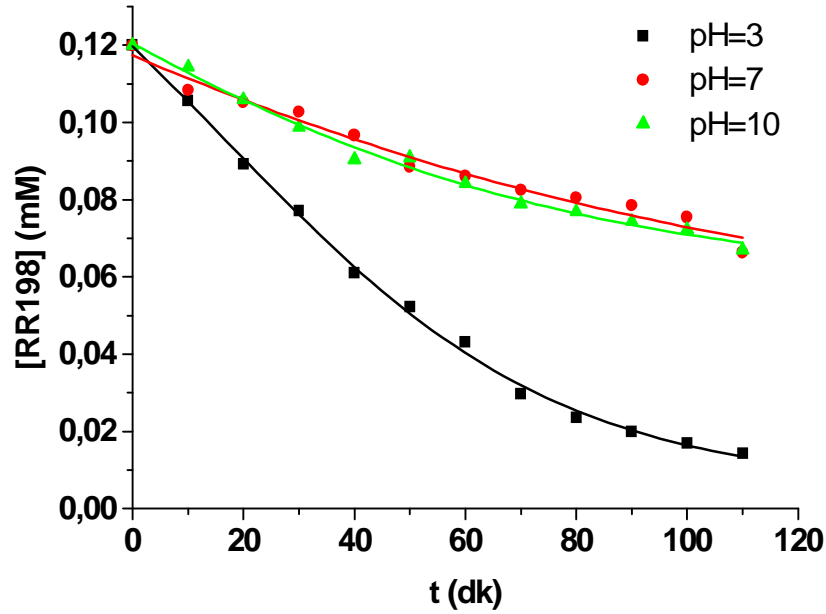
Şekil 4.4.MG'nin farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO₂:anataz, [MG]₀=0.12 mM)

RB5 boyası için gerçekleştirilen pH çalışmalarında (Şekil 4.5.), oksidasyon düzeyinde ciddi bir fark olmamasına karşın oksidasyon süresinin artmasına bağlı olarak asidik pH'nın oksidasyonda daha etkin olduğu belirlendi. pH'nın 3 olduğu deney şartlarında, anataz yüzeyinde oluşan pozitif yük yoğunluğu, sulu çözeltisinde negatif iyon vererek oluşan boya moleküllerini elektrostatik çekim kuvveti ile çekerek RB5 moleküllerini adsorpsiyona zorlamaktadır. Adsorpsiyonun bu pH'da daha fazla olması oksidasyonu artırıcı etki göstermektedir. Ortam pH'sının artmasına bağlı olarak RB5 adsorpsiyonu azalmakta ve adsorpsiyon azalışı da RB5 moleküllerinin oksidasyonu azalmaktadır.



Şekil 4.5.RB5'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik oksidasyonu (TiO₂:anataz, [RB5]₀=0.12 mM)

Foto-katalitik çalışmada belirlenen üçüncü ve en büyük moleküler yapıya sahip olan RR198 molekülü MG'nin aksine RB5 ile benzer bir mekanizma ile okside olmaktadır. RB5 moleküllerinin aksine pH 3 değerindeki oksidasyon, pH 7 ve 10 değerindekilerden yaklaşık olarak 3 kat daha fazladır(Şekil 4.6.). RB5 ile RR198 moleküler yapı olarak karşılaştırıldığında, ana molekülde sırasıyla 4 ve 5 aromatik halka bulunmaktadır. RR198 yapısında bulunan -OSO₃Na grupları RB5'e oranla daha fazla olmasının yanında bu grupların üçü doğrudan aromatik halkaya bağlıdır. -OSO₃⁻ gruplarının elektrostatik çekim kuvveti ile anataz yüzeyine adsorbe olması durumunda bu gruplara bağlı olan aromatik halkalar RB5'e oranla OH radikallerinin yoğun bulunduğu yüzeye daha yakındırlar. Bu yakınlık OH radikalleri ile RR198 moleküllerinin RB5'e oranla reaksiyona girme olasılıklarını artırmaktadır. OH radikalleri oluştuktan hemen sonra π bağlarının yoğun olduğu aromatik halka ile reaksiyona girmektedir.



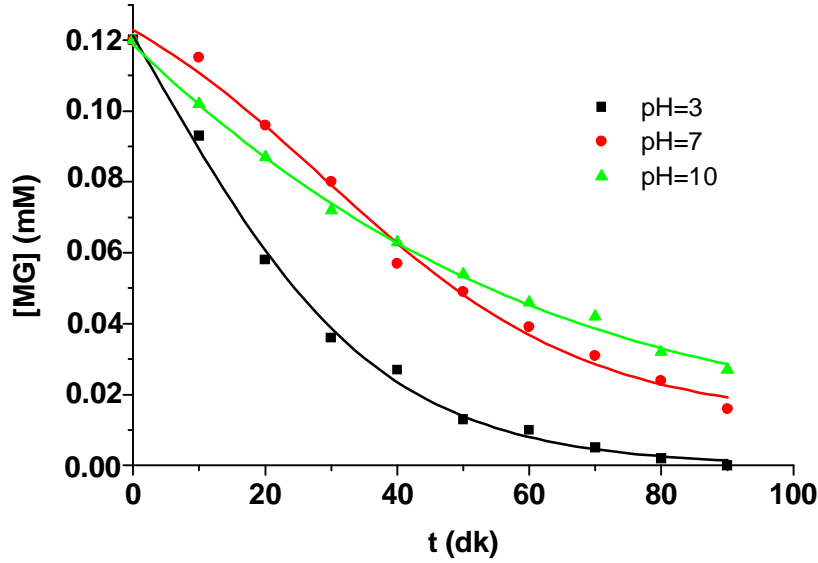
Şekil 4.6. RR198'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO₂:anataz, [RR198]₀=0.12 mM)

4.2.2. TiO₂'nin Rutile Yapısının Oksidatif Özelliğinin pH ve Boya Türlerine Göre Değişimi

Anatazın aksine rutile kristal yapısına sahip TiO₂'nin sıfır yüzey yük pH'sı (pH_{zpc}= 4.5-6.0) daha negatif değere sahiptir. Çalışılan 3, 7 ve 10 pH'ları için foto-katalizörün yüzey yükleri pozitif, hafif negatif ve negatif olmak üzere sırasıyla asidik, nötr ve bazik pH'larda anataz ile aynı sıralamadır. Anatazdan farklı, çalışılan pH'larda foto-katalizörün yükleneceği yüzey yük yoğunluklarıdır. Nötr ve bazik pH'larda daha hafif negatif yüzey yük yoğunluğu oluşmasına karşın asidik pH'da rutile yüzey yük yoğunluğu anatazdan daha pozitif bir değere sahiptir.

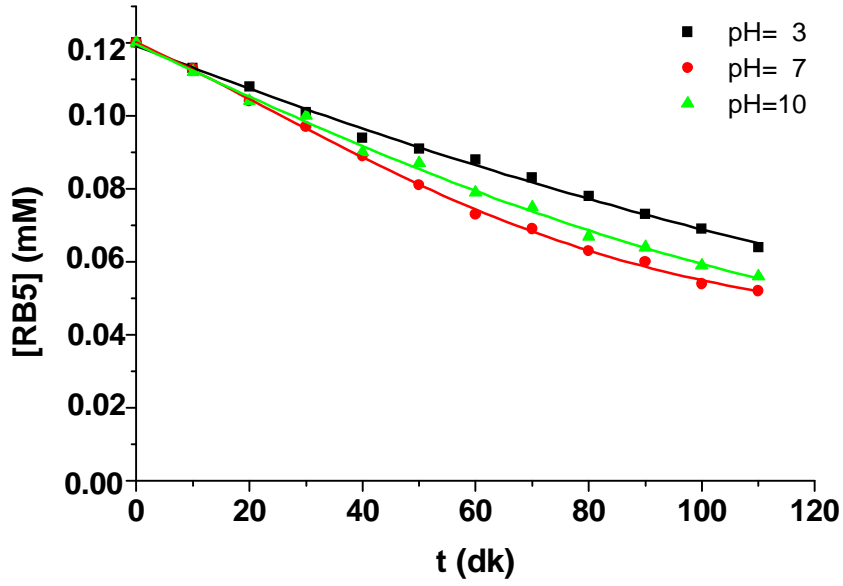
Asidik deney şartlarında gerçekleşen MG'nin foto-katalitik oksidasyonu nötral ve bazik deney şartlarına göre daha fazladır (Şekil 4.7.). Rutile yüzey yükünün ve MG moleküllerinin pozitif yüklü olduğu asidik pH'da oksidasyonun fazla olması, adsorpsiyon mekanizmasını değiştirdiğini ve pozitif yüklü MG moleküllerinin ortamda bulunan H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ anyonları üzerinden pozitif yüklü rutile yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun daha zayıf düzeyde olduğu pH 3 deney

şartlarında nötral ve bazik pH'lara oranla daha fazla oksidasyon olmaktadır. Nötral ve bazik pH'larda yüzey yükünün negatife doğru kayması aşırı MG adsorpsiyonu gerçekleştirdiğinden foto-aktif bölgeler bloke olmaktadır. Bu nedenle asidik pH'da gerçekleşen oksidasyon düzeyi diğerlerine göre yaklaşık 3 kat daha fazla olmaktadır.

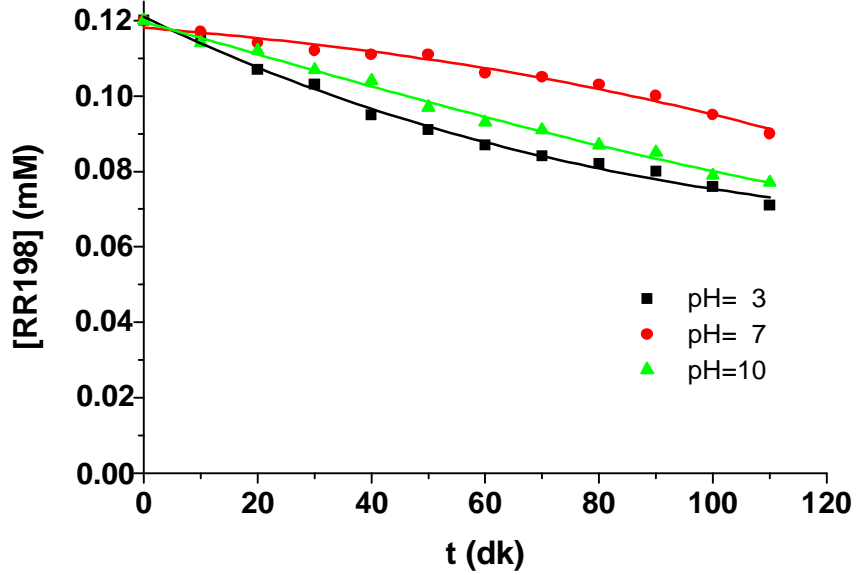


Şekil 4.7. MG'nin farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO₂:Rutil, [MG]₀=0.12 mM)

RB5 ve RR198 boyalarının rutile eşliğinde gerçekleştirilen foto-katalitik oksidasyon düzeylerinde önemli bir fark olmamasına karşın RB5 ve RR198 molekülleri için en fazla oksidasyon değerleri sırasıyla pH 7 (Şekil 4.8.) ve pH 3'tür (Şekil 4.9.). Nötral pH'da hafif negatif yük yoğunluğuna sahip katalizör yüzeyi RB5 moleküllerinin adsorpsiyonunu pH 10 değerindeki aşırı negatif yük yoğunluğuna oranla daha düşük düzeyde engellemektedir. Bir başka ifade ile, RB5 moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu yüzey yükünün pozitifliği ile doğru orantılıdır. Bu durum RR198 molekülü için gerçekleştirilen oksidasyon düzeylerinde daha net bir şekilde görülmektedir. RR198 oksidasyonu önemli bir fark olmamasına karşın asidik pH'da gerçekleşmektedir.



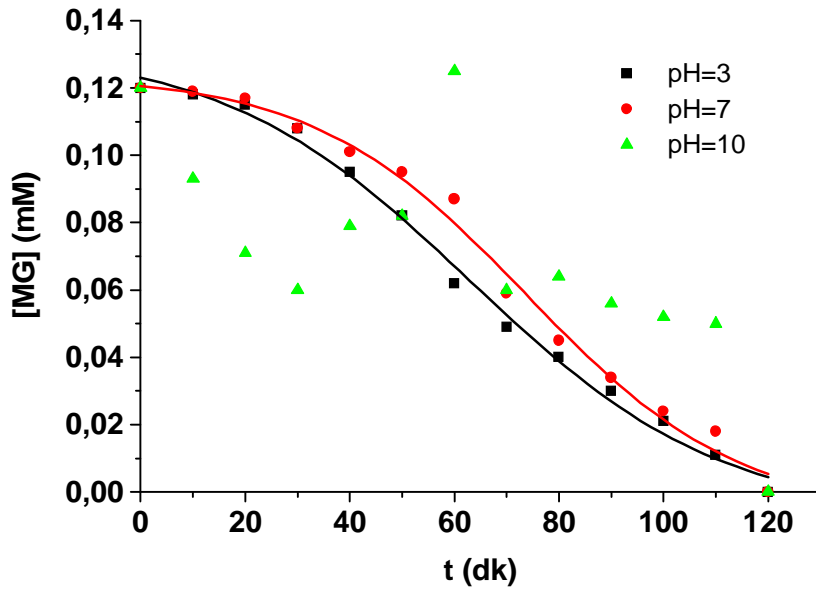
Şekil 4.8.RB5'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO₂:Rutil, [RB5]₀=0.12 mM)



Şekil 4.9.RR198'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (TiO₂:Rutil, [RR198]₀=0.12 mM)

4.2.3. ZnO'nun Oksidatif Özelliğinin pH ve Boya Türlerine Göre Değişimi

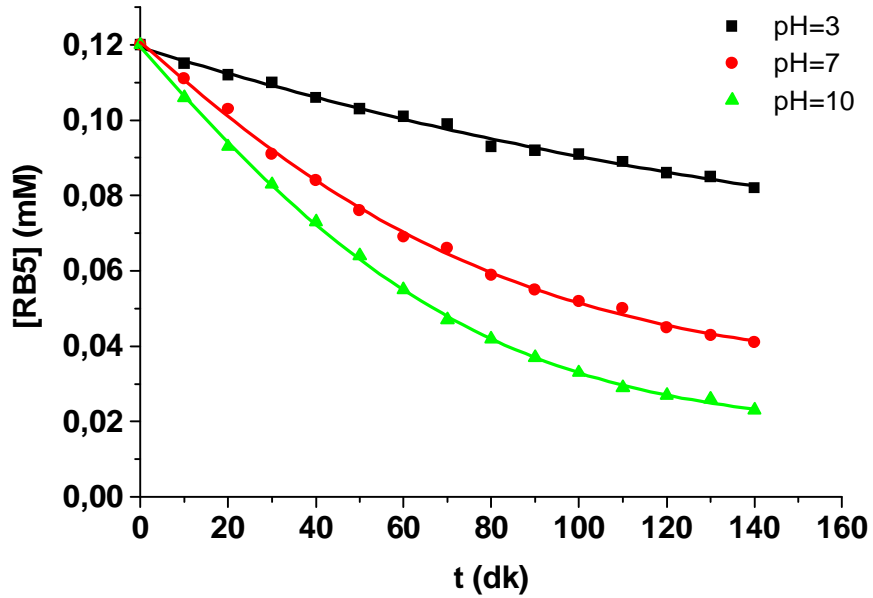
Boyaların foto-katalitik oksidasyonunda en yüksek sıfır yüzey yük pH'sına sahip foto-katalizör ($pH_{zpc} = 8.7-10.3$) olarak ZnO seçilmiştir. Çalışılan 3, 7 ve 10 pH'ları için foto-katalizörün yüzey yükleri pozitif, hafif negatif ve negatif olmak üzere sırasıyla asidik, nötr ve bazik pH'larda anataz ve rutile ile aynı sıralamadır. Anatazdan ve rutileden farkı, çalışılan pH'larda foto-katalizörün yükleneceği yüzey yük yoğunluklarıdır. Nötr ve bazik pH'larda daha hafif negatif yüzey yük yoğunluğu oluşmasına karşın asidik pH'da ZnO yüzey yük yoğunluğu anataz ve rutileden daha pozitif bir değere sahiptir.



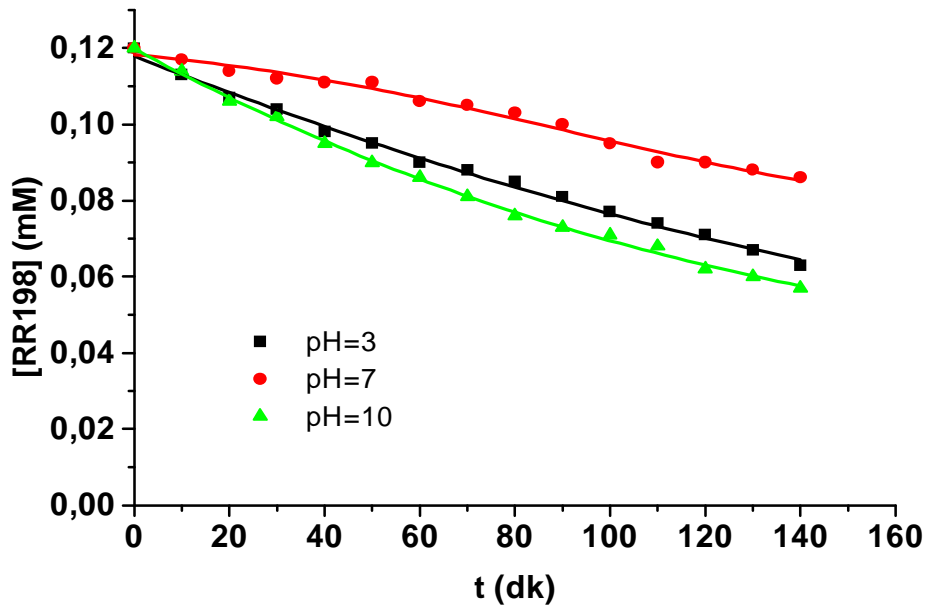
Şekil 4.10. MG'nin farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, $[MG]_0=0.12$ mM)

Negatif yük yoğunluğunun fazla olduğu pH 10'da MG molekülleri doğrudan görsel olarak fark edilebilecek ölçüde aşırı bir şekilde ZnO'ye adsorbe olmaktadır ve foto-katalitik oksidasyonu engellemektedir. MG'nin bazik pH'da bu denli adsorbe olması ilgili pH'da çalışmaya engel olmuştur (Şekil 4.10.) pH 10 değerlendirme dışı bırakıldığında önemli bir fark olmamasına karşın asidik ortamda daha fazla oksidasyon gerçekleşmiştir. RB5 ve RR198 boya türleri için asidik ortam oksidasyonu

daha fazladır (Şekil 4.11.ve Şekil 4.12.). Katalizör yük yoğunluğuna bağlı olarak oksidasyon hızı ilişkisi, diğer anataz ve rutile foto-katalizörlerinde belirtilen benzer mekanizma ile gerçekleşmiştir.



Şekil.4.11.RB5'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, [RB5]₀=0.12 mM)



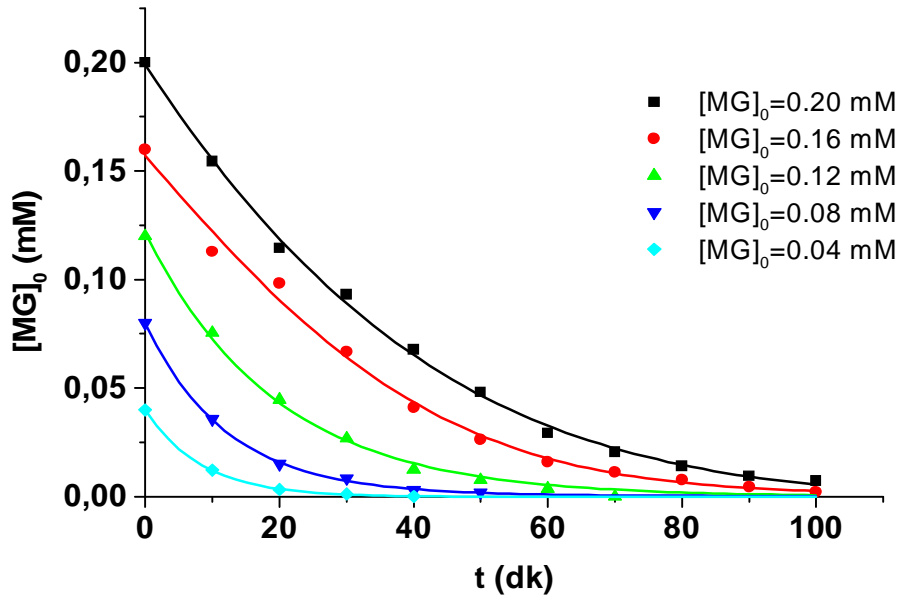
Şekil 4.12.RR198'in farklı pH'lardaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, [RR198]₀=0.12 mM)

4.3.Foto-Katalitik Bozunma Sürecine Başlangıç Derişimlerinin Etkisi

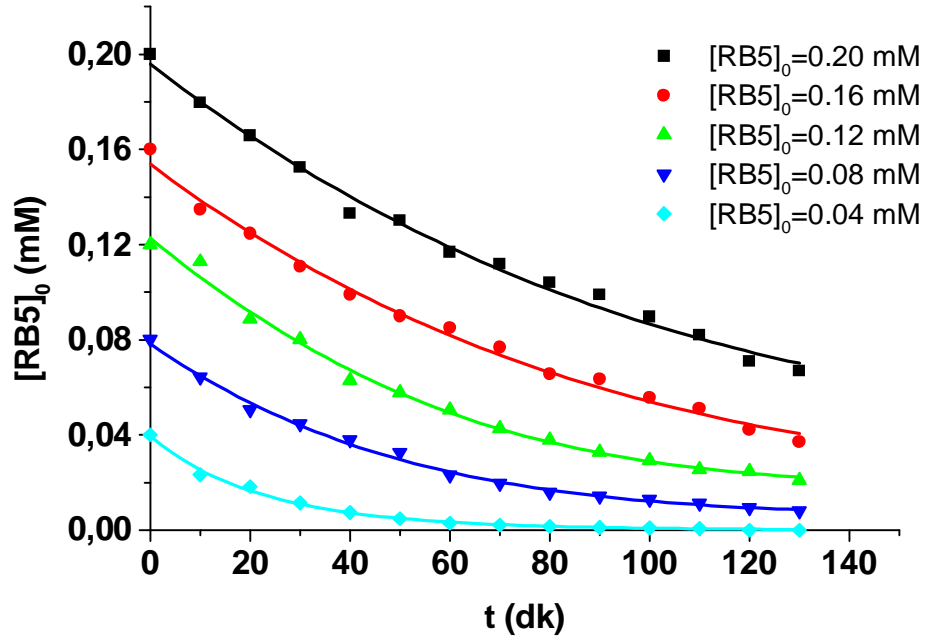
MG, RB5 ve RR198'in başlangıç konsantrasyonlarının artması, Foto-katalizör yüzeyine adsorbe olan boya miktarını da artırmakta, buna paralel olarak Foto-katalizör yüzeyindeki foto aktif bölgeler azalmakta ve bu da boyaların bozunma hızını azaltıcı etki göstermektedir (San. N. ve ark., 2002).

4.3.1.UV/TiO₂ Anataz Sisteminde Bozunma Sürecine Başlangıç Derişimlerinin Etkisi

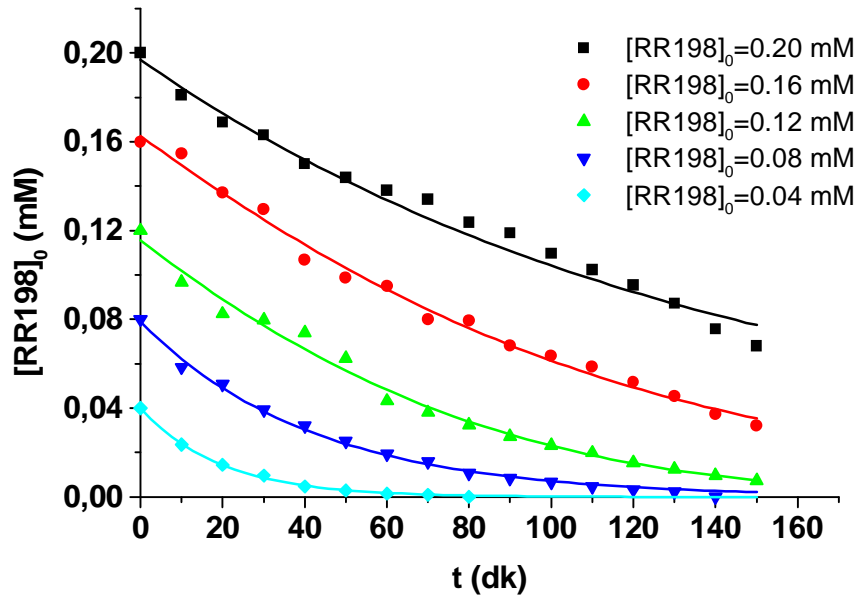
MG, RB5 ve RR198'in fotokatalitik bozunmasına başlangıç konsantrasyonlarının etkisi 0.04-0.20 mM konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltiler ile incelendi. Şekil.4.13. Şekil 4.14. ve Şekil.4.15.'e göre bozunma hızı ile başlangıç konsantrasyonları birbiri ile ters ilişkili olarak değişmektedir. Fotokatalitik oksidasyon sürecinin 40. dakikasında 0.2 mM başlangıç konsantrasyonuna sahip MG'nin % 65 düzeyinde bozunmasına karşılık, 0.16 mM, 0.12 mM ve 0.08 mM MG çözeltilerindeki bozunma oranı sırasıyla %69, % 83 ve %92 dolaylarında olmuştur.



Şekil 4.13.MG'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (pH= 7)



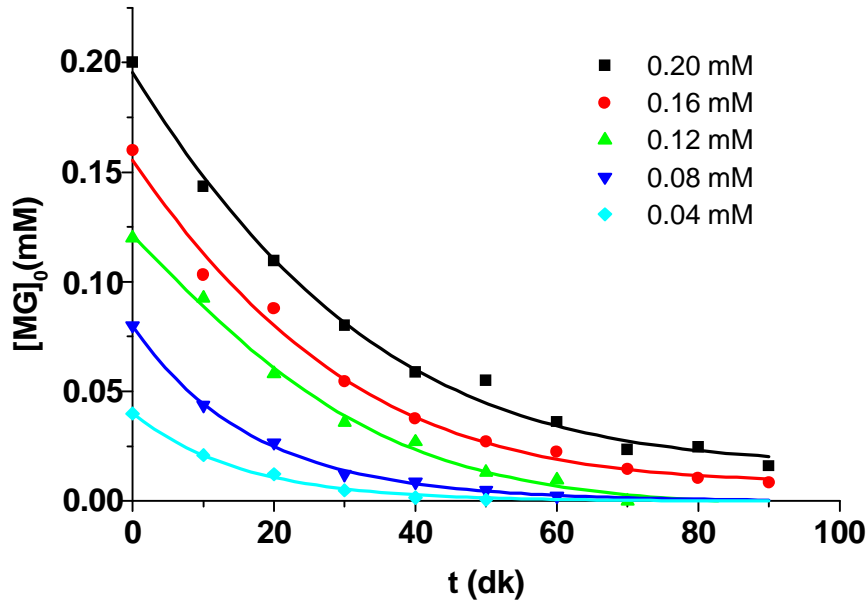
Şekil 4.14.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri(pH= 3)



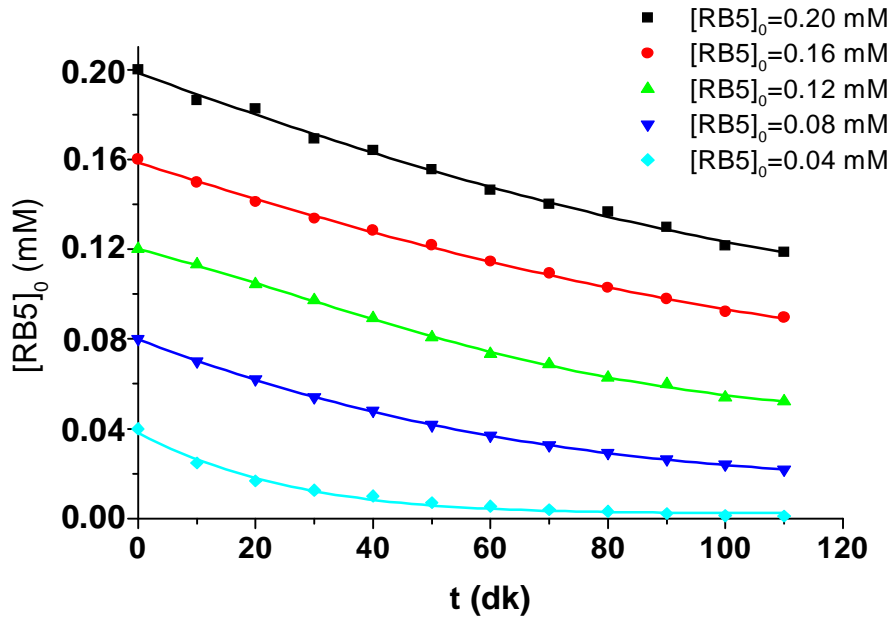
Şekil 4.15.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (pH= 3)

4.3.2.UV/TiO₂ Rutil Sisteminde Bozunma Sürecine Başlangıç Derişimlerinin Etkisi

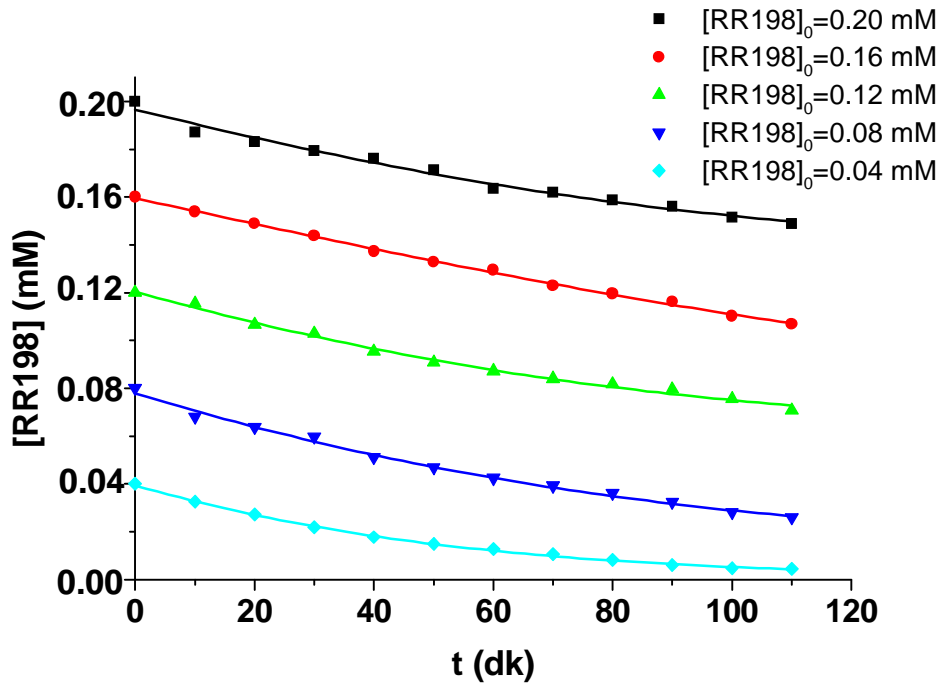
MG'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanmış sulu çözeltileri UV/TiO₂ (Rutil) uygulamaları ile bozunma süreçleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil.4.16. te verilmiştir. Şekil 4.16. incelendiğinde, MG başlangıç konsantrasyonları artışıyla bozunma hızının ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. 0.04 mM'dan 0.20 mM'a değiştirilen MG konsantrasyonlarında UV/TiO₂ uygulaması sonucu en fazla bozunma 0.04 mM'da görülmektedir. Fotokatalitik oksidasyon giderim hızının derişimin artması ile azaldığı saptandı. Benzer sonuçlar RB5 ve RR198 için de elde edilmiştir(Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.).



Şekil 4.16.MG'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri(pH=3)



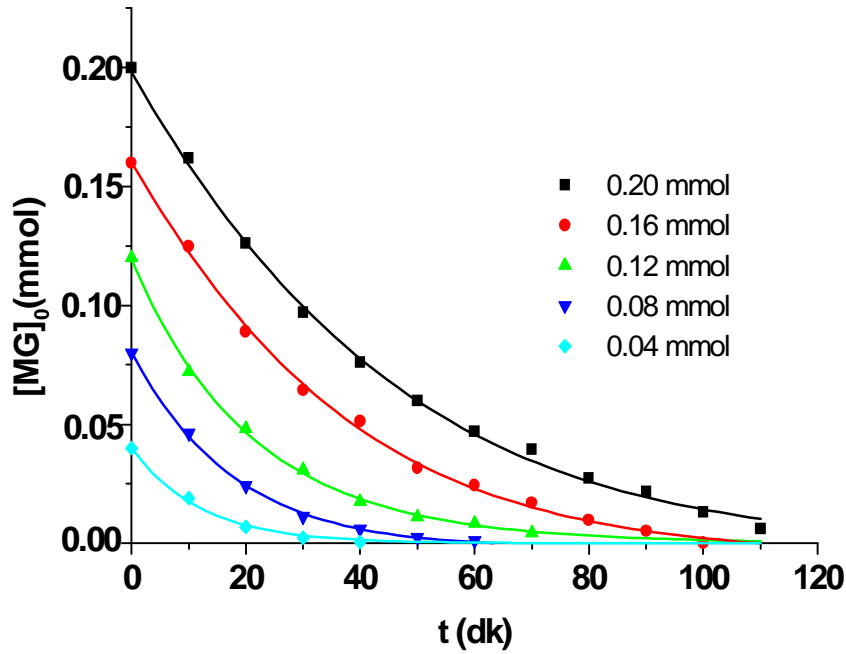
Şekil 4.17.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri(pH= 7)



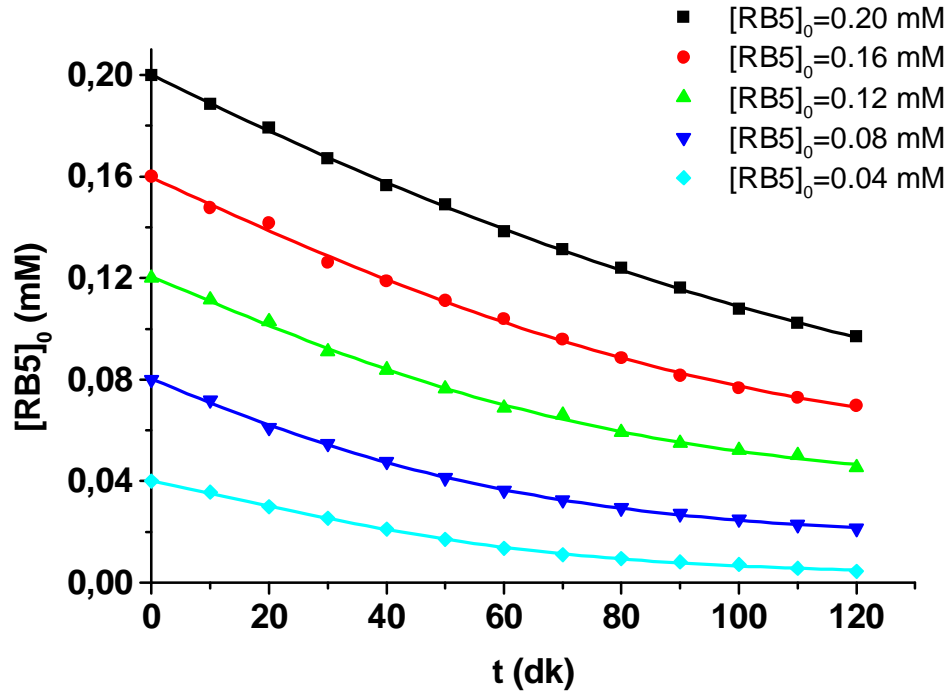
Şekil 4.18.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (pH=3)

4.3.3.UV/ZnO Sisteminde Bozunma Sürecine Başlangıç Derişimlerinin Etkisi

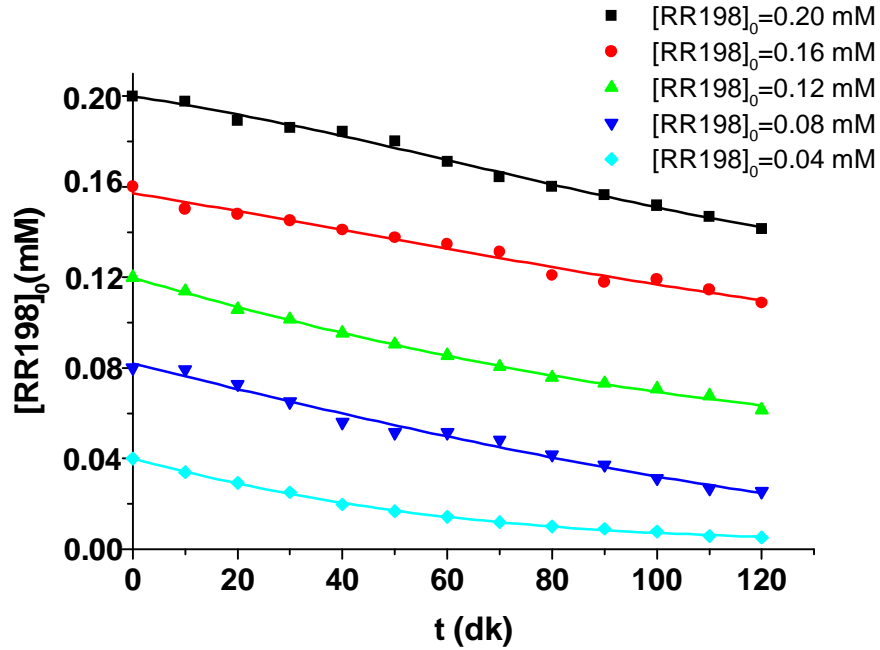
MG, RB5 ve RR198 başlangıç konsantrasyonlarının 0.04 mM dan 0.20 mM'a artması, fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan boyar madde miktarını da artırmakta, buna paralel olarak katalizör yüzeyindeki foto aktif bölgeler azalmakta (San, N. ve ark., 2002) ve bu da boyar maddelerin bozunma hızını azaltıcı etki göstermektedir. Bu nedenle bozunma ile konsantrasyon ters ilişkilidir(Şekil.4.19., Şekil.4.20. ve Şekil.4.21.).



Şekil 4.19.MG'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma süreçleri(pH=3)



Şekil 4.20.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, pH= 10)



Şekil 4.21.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunma süreçleri (ZnO, pH= 10)

4.4. Her Bir Başlangıç Konsantrasyonuna Ait, $K_{gözlenen}$, Hız Sabitlerinin Belirlenmesi

Her bir boyar madde başlangıç konsantrasyonunun zamanla azalması birinci dereceden bozunma gibi kabul edilebilir (Kusvuran, E. 2002).

$$-\frac{d[B]}{d[t]} = k_{gözlenen} \quad (4.1.)$$

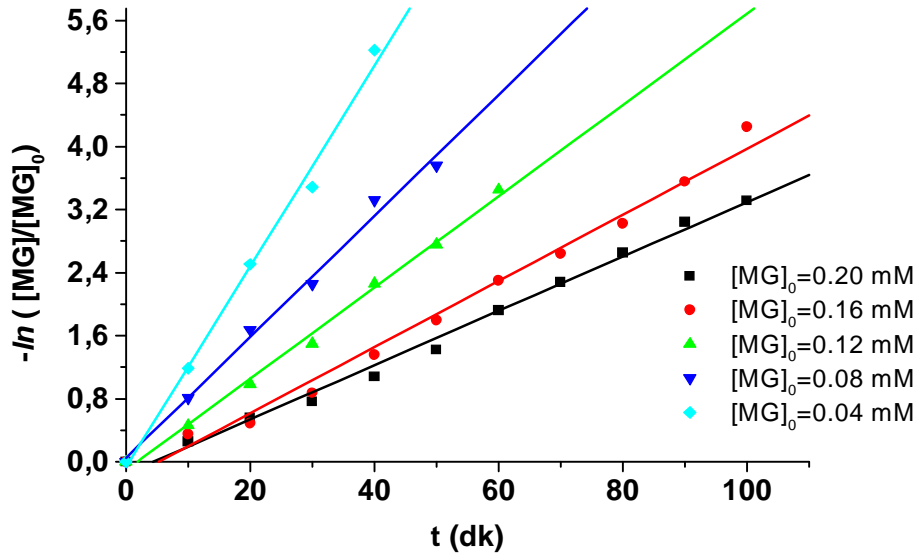
1 numaralı eşitlik integre edilirse,

$$-\ln \frac{[B]}{[B]_0} = k_{gözlenen} t \quad (4.2.)$$

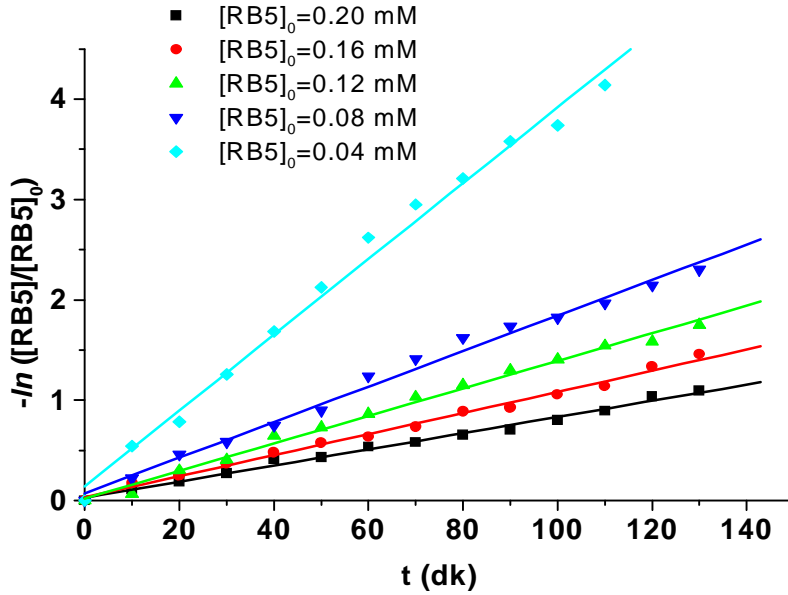
t 'ye karşı $-\ln([B]/[B]_0)$ grafiğe geçirildiğinde, eğim $k_{gözlenen}$ 'i verecektir.

4.4.1. UV/TiO₂ Anataz Sisteminde Her Bir Başlangıç Konsantrasyonuna Ait, $K_{gözlenen}$, Hız Sabitlerinin Belirlenmesi

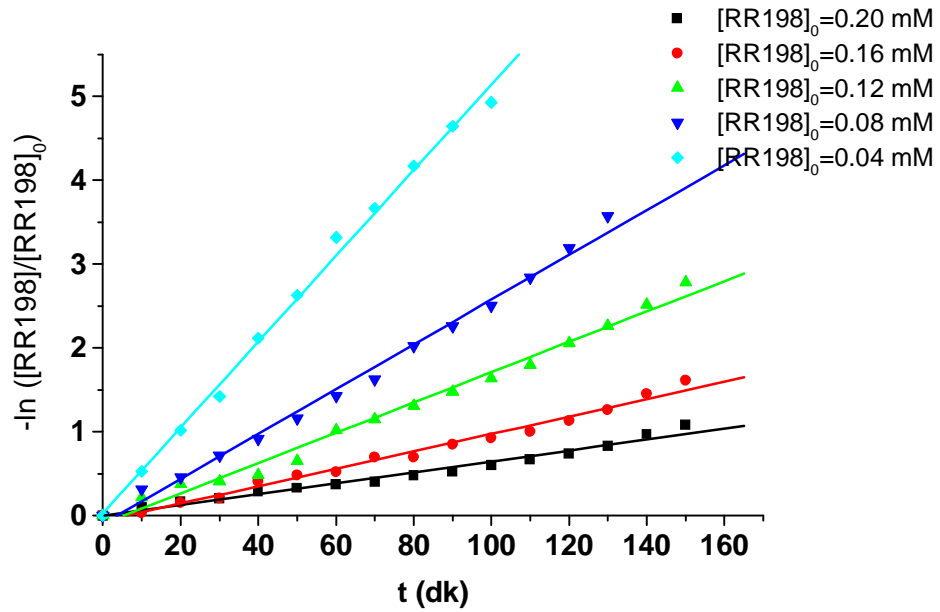
UV/TiO₂ Anataz sisteminde MG, RB5 ve RR198 için farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma grafiklerinden yararlanarak zamana karşı logaritmik dönüşüm grafikleri çizilmiştir $k_{gözlenen}$ değerleri Şekil 4.22. Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.deki doğruların eğiminden hesaplanmıştır ve sonuçlar yarılanma süreleri ile birlikte Çizelge 4.1.de verilmiştir.



Şekil 4.22.MG'in farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma süreçleri logaritmik dönüşüm grafikleri(pH= 7)



Şekil 4.23.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri (pH= 3)



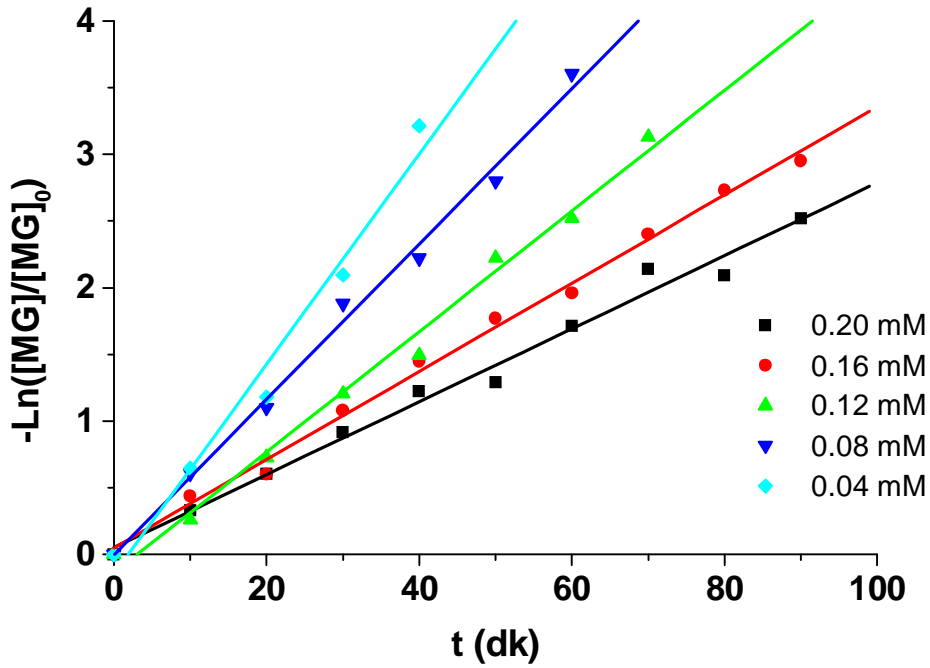
Şekil 4.24.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri (pH= 3)

Çizelge 4.1.TiO₂ Anataz uygulamasına ait $k_{gözlener}(dk^{-1})$ değerleri ve yarılanma süreleri $t_{1/2}$

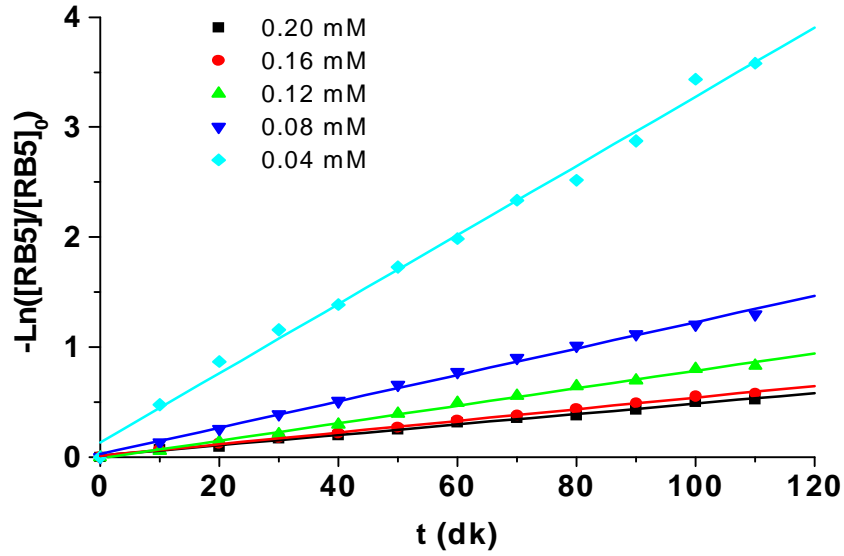
Foto-Katalizör	Boyar madde	Başlangıç konsantrasyonu nM	$k_{gözlener}(dk^{-1})$	$t_{1/2}$ (dk)
ANATAZ TiO ₂	Malachite Green	0,04	0,1252	5,5
		0,08	0,0781	8,9
		0,12	0,0555	12,5
		0,16	0,0388	17,9
		0,20	0,0323	21,5
	Reaktif Black5	0,04	0,0396	17,5
		0,08	0,0185	37,5
		0,12	0,0139	49,9
		0,16	0,0109	63,6
		0,20	0,0083	83,5
	Reaktif Red198	0,04	0,0357	19,4
		0,08	0,0215	32,2
		0,12	0,0122	56,8
		0,16	0,0097	71,5
		0,20	0,0072	96,3

4.4.2.UV/TiO₂ Rutil Sisteminde Her Bir Başlangıç Konsantrasyonuna Ait, $K_{gözlenen}$, Hız Sabitlerinin Belirlenmesi

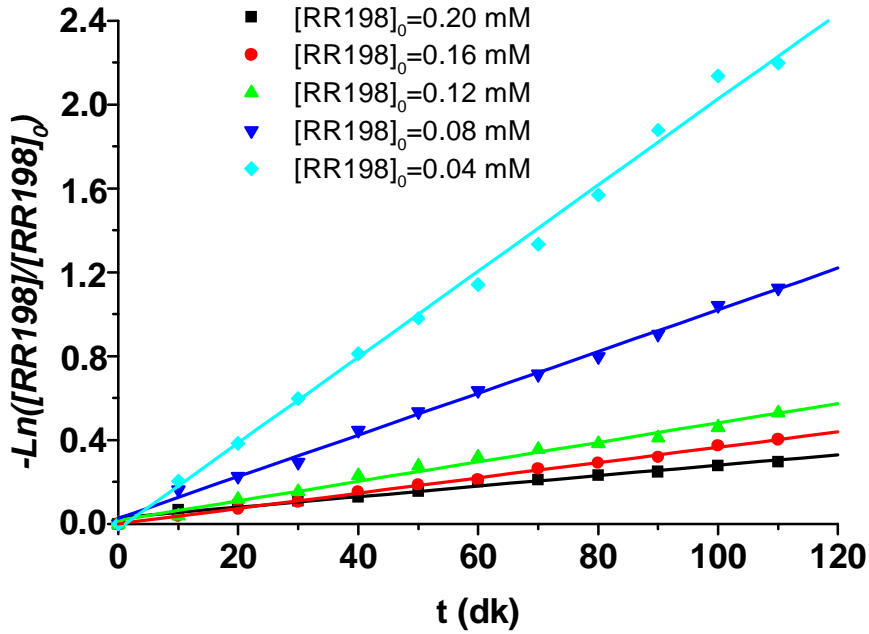
UV/TiO₂ Rutil sisteminde MG, RB5 ve RR198 için farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma grafiklerinden yararlanarak zamana karşı logaritmik dönüşüm grafikleri çizilmiştir $k_{gözlenen}$ değerleri Şekil 4.22. Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.deki doğruların eğiminden hesaplanmıştır ve sonuçlar yarılanma süreleri ile birlikte Çizelge 4.2.de verilmiştir.



Şekil 4.25.MG'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri(TiO₂:Rutil)



Şekil 4.26.RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Foto-Katalitik bozunmasının logaritmik dönüşümleri (TiO₂:Rutil)



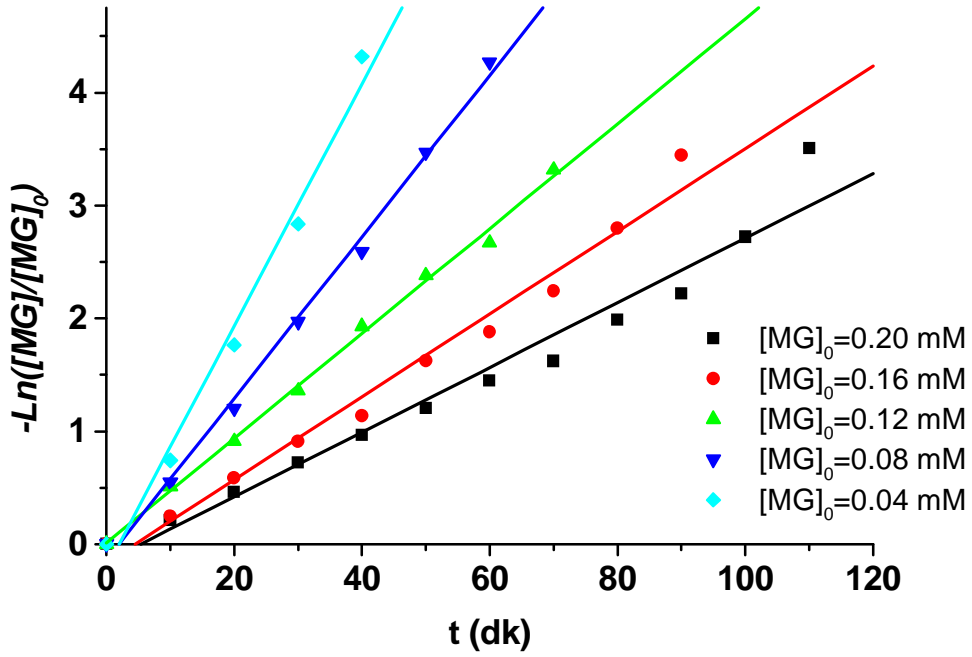
Şekil 4.27.RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri(TiO₂:Rutil)

Çizelge 4.2.TiO₂ Rutil uygulamasına ait $k_{gözlenen}$ (dk⁻¹) değerleri ve yarılanma süreleri $t_{1/2}$

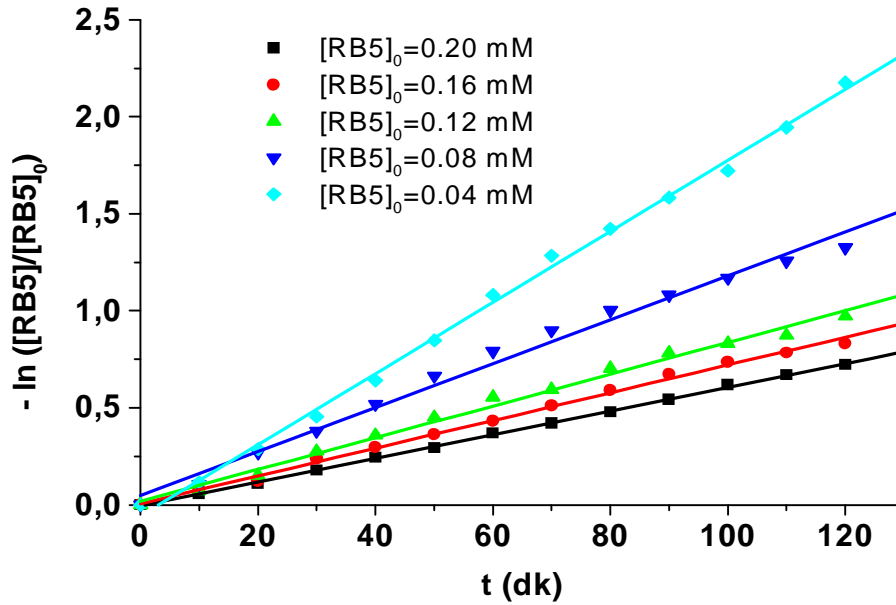
Foto-Katalizör	Boyar madde	Başlangıç konsantrasyonu nM	$k_{gözlenen}(dk^{-1})$	$t_{1/2} (dk)$
RUTİL TiO ₂	Malachite Green	0,04	0,0738	9,4
		0,08	0,0582	11,9
		0,12	0,0425	16,3
		0,16	0,0339	20,4
		0,20	0,0282	24,6
	Reaktif Black5	0,04	0,0332	20,9
		0,08	0,0123	56,4
		0,12	0,0078	88,9
		0,16	0,0055	126,0
		0,20	0,0049	141,5
	Reaktif Red198	0,04	0,0202	34,3
		0,08	0,0103	67,3
		0,12	0,0049	141,5
		0,16	0,0037	187,3
		0,20	0,0029	239,0

4.4.3.UV/ZnO Sisteminde Her Bir Başlangıç Konsantrasyonuna Ait, $k_{gözlenen}$, Hız Sabitlerinin Belirlenmesi

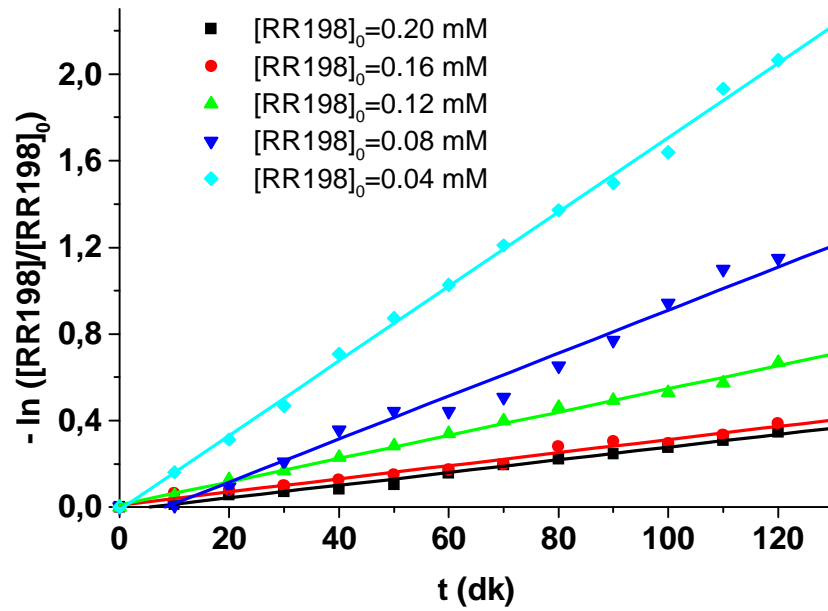
UV/TiO₂ Rutil sisteminde MG, RB5 ve RR198 için farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma grafiklerinden yararlanarak zamana karşı logaritmik dönüşüm grafikleri çizilmiştir $k_{gözlenen}$ değerleri Şekil 4.28. Şekil 4.29. ve Şekil 4.30.daki doğruların eğiminden hesaplanmıştır ve sonuçlar yarılanma süreleri ile birlikte Çizelge 4.3.de verilmiştir.



Şekil 4.28. MG'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarının zamanla bozunma süreçleri (ZnO)



Şekil 4.29. RB5'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri (ZnO)



Şekil 4.30. RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki bozunma süreçlerinin logaritmik dönüşümleri (ZnO)

Çizelge 4.3. ZnO uygulamasına ait $k_{gözlenen}(dk^{-1})$ değerleri ve yarılanma süreleri $t_{1/2}$

Foto-Katalizör	Boyar madde	Başlangıç konsantrasyonu nM	$k_{gözlenen}(dk^{-1})$	$t_{1/2}$ (dk)
ZnO	Malachite Green	0,04	0,1002	6,9
		0,08	0,0683	10,1
		0,12	0,0466	14,9
		0,16	0,0340	20,4
		0,20	0,0267	26,0
	Reaktif Black5	0,04	0,0176	39,4
		0,08	0,0119	58,2
		0,12	0,0084	82,5
		0,16	0,0072	96,3
		0,20	0,0061	113,6
	Reaktif Red198	0,04	0,0105	66,0
		0,08	0,0073	95,0
		0,12	0,0045	154,0
		0,16	0,0031	223,6
		0,20	0,0027	256,7

4.5.İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi

TiO₂ katalizörlüğünde organik maddenin bozunması kinetiği için önerilen hipoteze göre (Heredja, J.B.D. ve ark., 2001) oksidasyon, birincil olarak organik maddenin TiO₂ yüzeyine adsorbe olması ve daha sonrasında yüzeyde oluşan OH radikalleri ile reaksiyona girmesi şeklindedir. OH radikallerinin oluşumu, ortamda bulunan oksijen moleküllerinin yüzeye adsorbe olması sonucunda UV fotonları ile etkileşim sonucunda fotokatalizör yüzeyinin iletken banda uyarılmış elektronlarını kopararak yüzeyde bir elektron boşluğu oluşturması esasına dayanmaktadır. Bu elektron boşlukları OH radikalleri kadar olmasa da oldukça yüksek oksidatif özelliktedirler ($h^+=2,7\text{eV}$) ve yüzeye adsorbe olan su moleküllerini yükseltgeyerek OH radikalleri oluştururlar. Adsorpsiyon mekanizması üzerinden yürüyen reaksiyonlar için her bir bileşenin yüzeyi adsorpladığı oranların matematiksel çarpımı hız ile doğru orantılıdır. Hipoteze göre yüzeyde gerçekleşen bozunma reaksiyonu ikinci dereceden bir reaksiyondur ve organik maddelerin bozunması için Langmiur-Hinshelood kinetik denklemi yazılabilir.

$$r = k'' \varphi_{OH} \varphi_{MG} \quad (4.1.)$$

k'' : Yüzey ikinci dereceden hız sabiti

φ_{OH} : Yüzeyin hidroksi radikalleri tarafından kaplanan kesri

φ_B : Boyar madde tarafından kaplanan yüzey kesri

$$\varphi_{OH} = \frac{K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \quad (4.2.)$$

$$\varphi_B = \frac{K_B [B]}{1 + K_B [B] + \sum_i K_i [I_i]} \quad (4.3.)$$

K_{O_2} : O₂'nin adsorpsiyon sabiti

K_B : Boyar madde moleküllerinin TiO₂'ye adsorpsiyon sabiti

K_i : Ara ürünlerin adsorpsiyon sabitleri

I_i : Oluşan nara ürünlerin denge konsantrasyonları

3 numaralı denklemde birkaç bilinmeyen faktör vardır, aşağıdaki kabul ile modifiye edilebilir:

$$K_B [B] + \sum_i K_i [I_i] = K_B [B]_0 \quad (4.4.)$$

$[B]_0$: Boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonu

eşitlik 4 eşitlik 3'te yerine konursa ve tüm bağıntılar eşitlik 1'de yerine yazılırsa,

$$r = k'' \frac{K_{O_2} P_{O_2} K_B [B]}{1 + K_{O_2} P_{O_2} + K_B [B]_0} \quad (4.5.)$$

elde edilir ve fotokatalitik deneylerde O_2 'nin kısmi basıncı sabit olduğundan hidroksi radikalleri tarafından TiO_2 yüzeyinde kapladığı kesirde sabit olacaktır. Buna göre

$$r = \frac{K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} = \text{sabit} = k_c \quad (4.6.)$$

belirtilebilir ve eşitlik 5 tekrar yazılırsa,

$$r = k_c'' \frac{K_B [B]}{1 + K_B [B]_0} = k_{g\text{özlenen}} [B] \quad (4.7.)$$

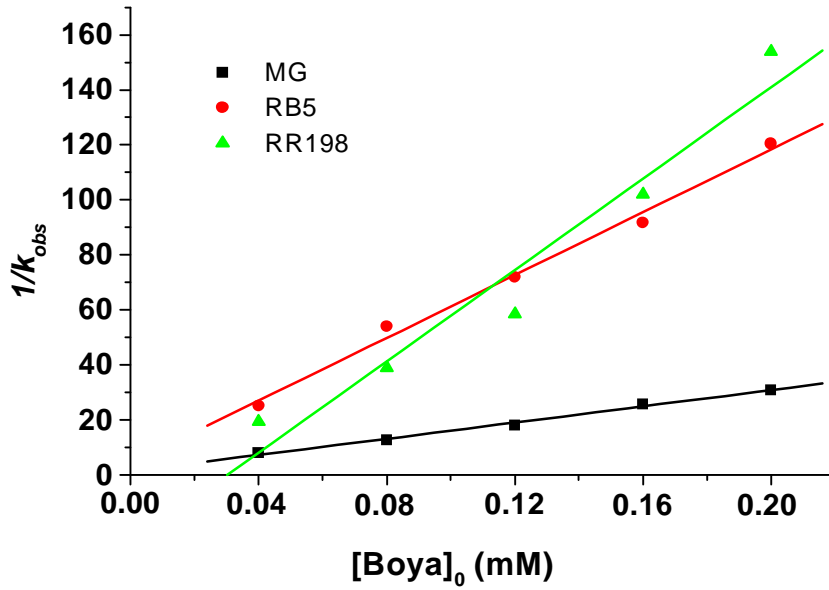
elde edilir.

Eşitlik 7, boyar maddenin konsantrasyonuna bağlı birinci dereceden kinetik denklemdir. $k_{g\text{özlenen}}$ ve $[MG]_0$ arasındaki ilişkiye göre düzenlenirse

$$\frac{1}{k_{g\text{özlenen}}} = \frac{1}{k_c K_B} + \frac{[B]_0}{k_c} \quad (4.8.)$$

[MG]₀'a karşı $1/k_{gözlenn}$ grafiğe geçirilirse eğimden k_c ,(ikinci dereceden hız sabiti) bulunabilir.

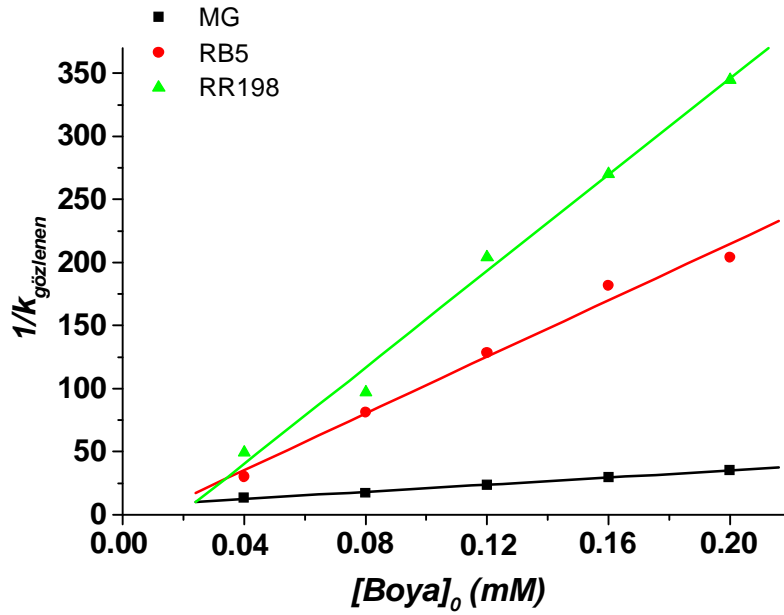
4.5.1. UV/TiO₂ (Anataz) Sisteminde İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi



Şekil 4.31.MG, RB5 ve RR198 boyaalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri

Çizelge 4.4. UV/TiO₂ (anataz) ileri oksidasyonunda MG, RB5 ve RR198 boyaalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri

Katalizör	Boya	$k_c (dk^{-1})$	r^2
Anataz	MG	$6.79.10^{-3}$	0.996
	RB5	$1.75.10^{-3}$	0.996
	RR198	$1.20.10^{-3}$	0.974

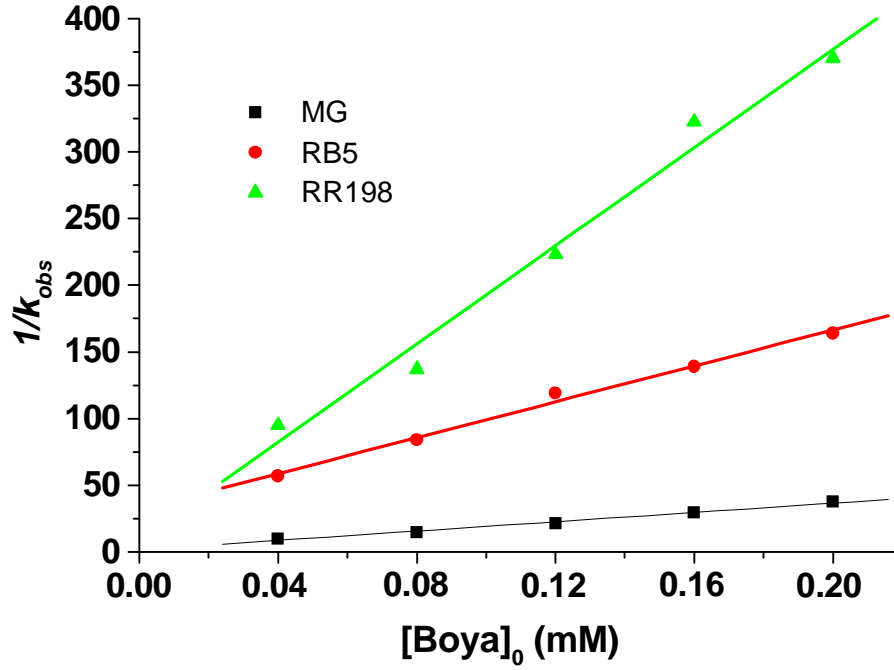
4.5.2. UV/TiO₂ (Rutil) Sisteminde İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi

Şekil 4.32.MG, RB5 ve RR198 boyaalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri

Çizelge 4.5 UV/TiO₂ (rutile) ileri oksidasyonunda MG, RB5 ve RR198 boyaalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri

Katalizör	Boya	$k_C (dk^{-1})$	r^2
Rutil	MG	$7.13 \cdot 10^{-3}$	0.996
	RB5	$0.89 \cdot 10^{-3}$	0.993
	RR198	$0.52 \cdot 10^{-3}$	0.995

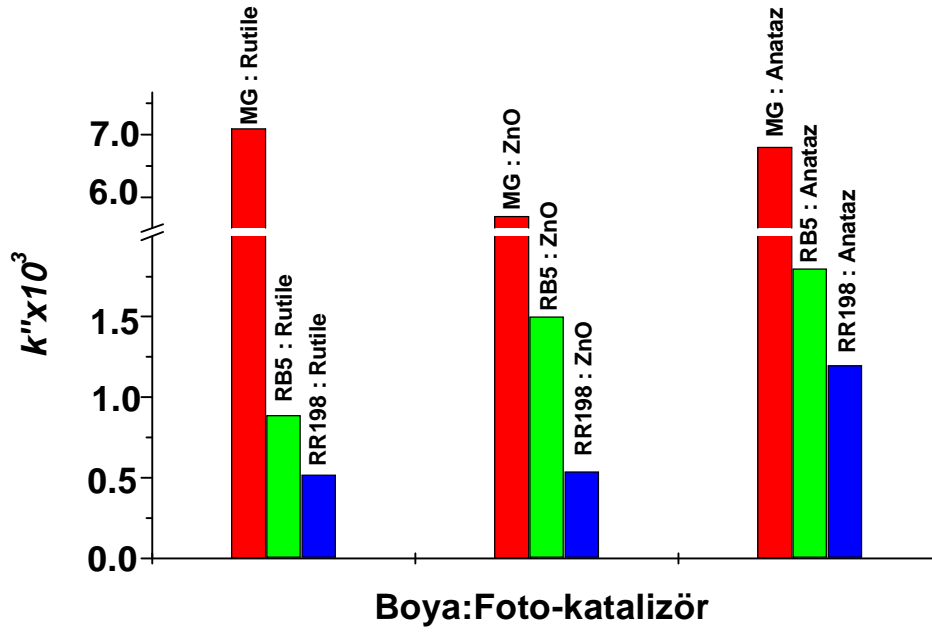
4.5.3. UV/ZnO Sisteminde İkinci Dereceden Hız Sabitinin Belirlenmesi



Şekil 4.33.MG, RB5 ve RR198 boyaalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri

Çizelge 4.6. UV/ZnO ileri oksidasyonunda MG, RB5 ve RR198 boyaalarının bozunma hızlarına ait ikinci dereceden hız sabitleri

Katalizör	Boya	$k_c (dk^{-1})$	r^2
ZnO	MG	$5.74.10^{-3}$	0.995
	RB5	$1.49.10^{-3}$	0.996
	RR198	$0.54.10^{-3}$	0.991

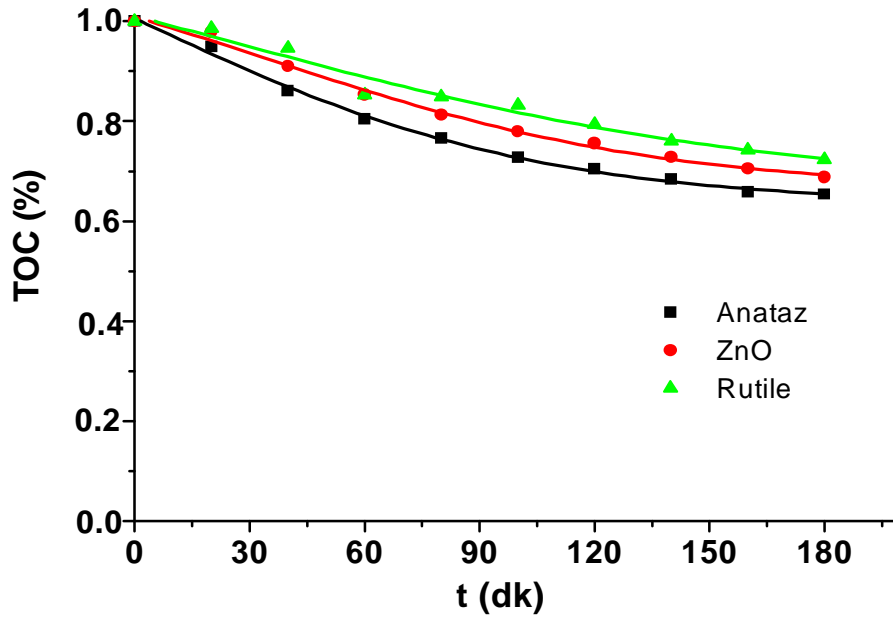


Şekil 4.34.Boya ve katalizöre göre ikinci dereceden hız sabitlerinin değışimi

4.6. Toplam Organik Karbon Azalışı

4.6.1.MG'ninUV/TiO₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO Sisteminde Toplam Organik Karbon Azalışı

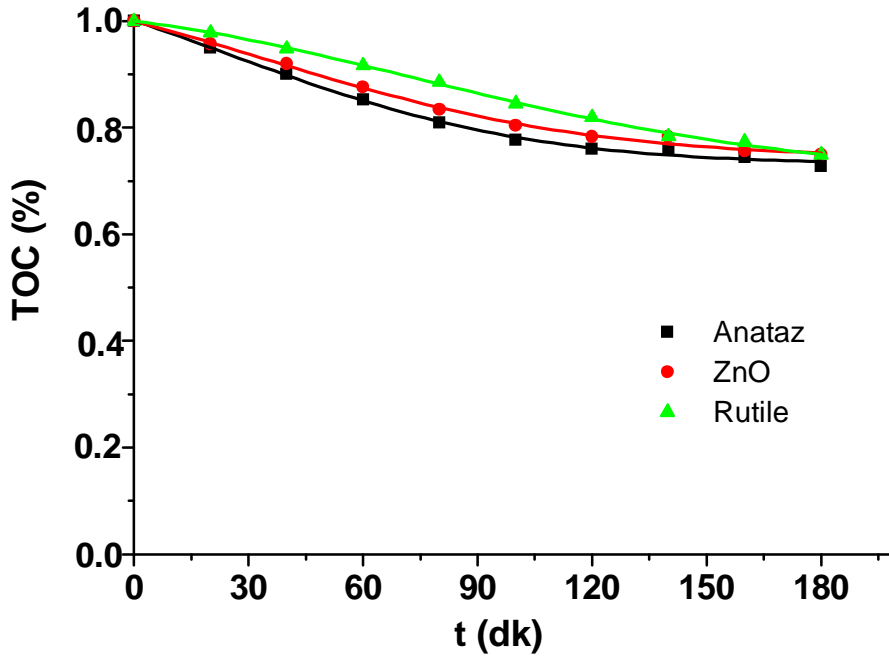
MG boyası katalizör olarak TiO₂ (anataz, rutil) ve ZnO'nun kullanıldığı üç ayrı sistemde okside edildi. UV/ TiO₂Anataz sisteminde ki toplam organik karbon giderim verimi UV/ ZnO'dan, UV/ZnO sisteminde ki giderim verimi de UV/ TiO₂ Rutil sisteminden daha fazla olduğu gözlemlendi(Şekil 4.35.).



Şekil 4.35.MG'ninUV/TiO₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO sisteminde Toplam Organik Karbon azalışı

4.6.2.RB5'inUV/TiO₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO Sisteminde Toplam Organik Karbon Azalışı

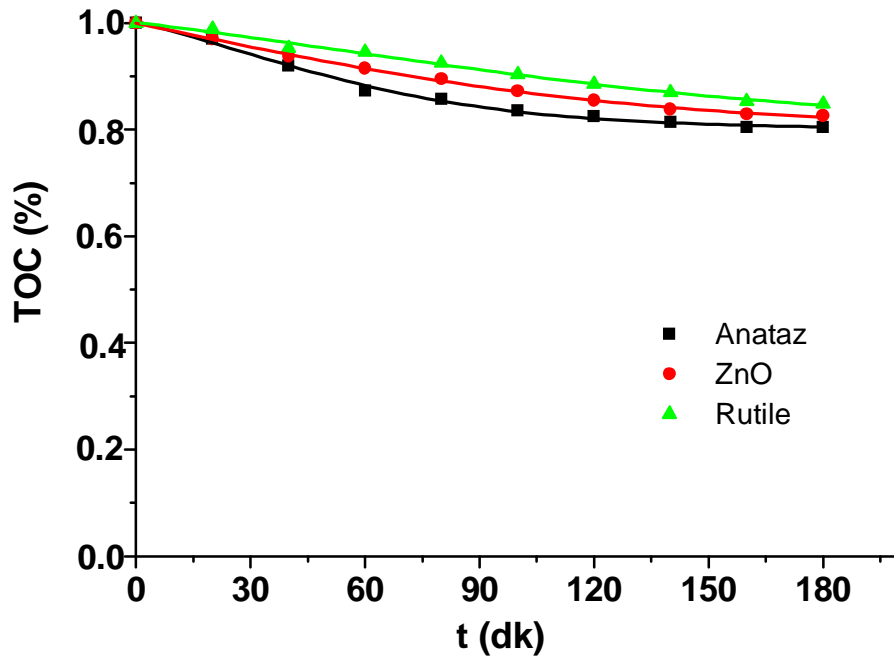
RB5 boyası katalizör olarak TiO₂ (anataz, rutil) ve ZnO'nun kullanıldığı üç ayrı sistemde okside edildi. UV/ TiO₂Anataz sisteminde ki toplam organik karbon giderim verimi UV/ ZnO'dan, UV/ZnO sisteminde ki giderim verimi de UV/ TiO₂ Rutil sisteminden daha fazla olduğu gözlemlendi(Şekil 4.36.).



Şekil 4.36.RB5'inUV/TiO₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO sisteminde Toplam Organik Karbon azalışı

4.6.3.RR198'inUV/TiO₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO Sisteminde Toplam Organik Karbon Azalışı

RR198 boyası katalizör olarak TiO₂ (anataz, rutil) ve ZnO'nun kullanıldığı üç ayrı sistemde okside edildi. UV/ TiO₂Anataz sisteminde ki toplam organik karbon giderim verimi UV/ ZnO'dan, UV/ZnO sisteminde ki giderim verimi de UV/ TiO₂ Rutil sisteminden daha fazla olduğu gözlemlendi(Şekil 4.37.).



Şekil 4.37.RR198'inUV/TiO₂ (Anataz, Rutil) ve UV/ZnO sisteminde Toplam Organik Karbon azalışı

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1.Bu çalışmada sırasıyla üç, dört ve beş aromatik halkaya sahip MG, RB5 ve RR198 boyar maddelerinin foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile uzaklaştırılması incelendi. Her bir boyar maddenin en etkin parçalandığı pH araştırıldı, bunun için asidik(pH=3), nötr(pH=7) ve bazik(pH=10) pH'lar denendi. MG'nin anataz sisteminde pH 7 de, rutil sisteminde pH 3'de ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 3'te en etkin parçalanmaların olduğu tespit edildi.

2.RB5 için ise anataz sisteminde pH 3' te, rutil sisteminde pH 7'de ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 10'da en etkin parçalanmaların olduğu tespit edildi.

3.RR198 için anataz sisteminde pH 3'te, rutil sisteminde pH 3'te ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 10'da en etkin parçalanmaların olduğu tespit edildi.

4.MG'nin fotokatalitik bozunmasına başlangıç konsantrasyonlarının etkisi 0,04-0,20 mM konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltiler ile çalışıldı. Fotokatalitik oksidasyon sürecinin 40. dakikasında 0,2 mM başlangıç konsantrasyonuna sahip MG'nin % 65 düzeyinde bozunmasına karşılık, 0,16 mM, 0,12 mM ve 0,08 mM MG çözeltilerindeki bozunma oranı sırasıyla %69, % 83 ve %92 dolaylarında olmuştur. Bozunma hızı ile başlangıç konsantrasyonları birbiri ile ters ilişkili olarak değişmektedir.

5. MG, RB5 ve RR198'in farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanmış sulu çözeltileri UV/TiO₂ uygulamaları ile bozunma süreçleri incelendi. Boyar madde başlangıç konsantrasyonları artışıyla bozunma hızının ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. 0,04 mM'dan 0,20 mM'a değiştirilen boyar madde konsantrasyonlarında UV/TiO₂ uygulaması sonucu en fazla bozunma 0,04 mM'da görülmektedir.

6. MG'nin fotokatalitik bozunmasında UV/TiO₂(anataz) sisteminde ikinci dereceden hız sabiti $k_c=6,79.10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ olarak, UV/TiO₂(rutil) sisteminde ikinci dereceden hız

sabiti $k_c=7,13.10^{-3}dk^{-1}$ olarak, UV/ZnO sisteminde ikinci dereceden hız sabiti $k_c=5,74.10^{-3} dk^{-1}$ olarak hesaplandı.

7.RB5'in fotokatalitik bozunmasında UV/TiO₂(anataz) sisteminde ikinci dereceden hız sabiti $k_c=1,75.10^{-3}dk^{-1}$ olarak, UV/TiO₂(rutil) sisteminde ikinci dereceden hız sabiti $k_c=0,89.10^{-3}dk^{-1}$ olarak, UV/ZnO sisteminde ikinci dereceden hız sabiti $k_c=1,49.10^{-3} dk^{-1}$ olarak hesaplandı.

8.RR198'in fotokatalitik bozunmasında UV/TiO₂(anataz) sisteminde ikinci dereceden hız sabiti $k_c=1,20.10^{-3}dk^{-1}$ olarak, UV/TiO₂(rutil) sisteminde ikinci dereceden hız sabiti $k_c=0,52.10^{-3}dk^{-1}$ olarak, UV/ZnO sisteminde ikinci dereceden hız sabiti $k_c=0,54.10^{-3}dk^{-1}$ olarak hesaplandı.

9.MG, RB5 ve RR198 boyları katalizör olarak TiO₂ (anataz, rutil) ve ZnO'nun kullanıldığı üç ayrı sistemde okside edildi. UV/TiO₂(anataz) sisteminde ki oksidasyon verimi UV/ZnO'dan, UV/ZnO sisteminde ki oksidasyon verimi de UV/TiO₂(rutil) sisteminden daha fazla olduğu gözlemlendi.

6.KAYNAKLAR

- AKBAL, F., BALKAYA, N., 2002.Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kurupelit-SAMSUN, YTÜD 2002/4.
- ALCOCK R.E.,SWEETMAN A.,JONES K.C.,1999. Chemosphere, 38:2247.
- ARAÑA J.,. et al., 2002. “TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater” Catalysis Today 76:279-289.
- ARSLAN, H.A., 2004. Bazı Boyar Madde Gruplarının Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliği. Yüksek Lisans Tezi,Çukurova Üniversitesi. Adana.
- AUGULIARO, V., DAVI, E., POLMISANO, L., et al., 1990. Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, Applied Catalysis, 65, 101-116.
- BAHNEMANN, D., BOCKELMAN, D., GOSLICH, R., 1991.Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions, Solar Energy Materials, 24, 564-583.
- BALKAYA, N. ve ARSLAN, A., 2004. “Sulu Çözeltilerdeki Pestisitlerin Güneş Işığı Etkisiyle Bozunumu”, Ekoloji Dergisi, 14, 53:18-24.
- BANAT, I.M., NIGAM, P., SINGH, D. and MARCHANT, R., 1996. Microbial Decolorization of Textil-Dye Containing Effluents: A Review.Bioresource Technology, 58: 217-227.
- BAŞER, I. and INANICI, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37, 90-187.
- BELFROID,A.C., and et al.,1999. Sci. Total Environ.225:101.
- BERGWERFF, A. A., SCHERPENISSE, P., 2003. Determination of residues of malachite green in aquatic animals, Journal of Chromatography B-analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 788 , 2, 351-359.
- BİLİM ve TEKNOLOJİ 2007. Nucleation Kinetics of Rutile and Anatase Phases from TiO₂ Melt,Kasım-Aralık / November-December /No.23.

- BOZDOĞAN, A., 1984. Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Rengin
Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi. Doktora Tezi, İ.T.Ü.,İstanbul.
- BOYD, C.E., (1992). Water Quality Management for Pond Fish Culture, Elsevier Scientific Publishing Co, 280-281.
- BROWN, M.A., DEVITO, S.C., 1993. Predicting Azo-dye Toxicity, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 23, 3, 249-324.
- CARLIELL, C.M., BARCLAY, S.J., NAIDOO, N., BUCKLEY, C.A., MULHOLLAND, D.A. and SENIOR, E., 1995. Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye Under Anaerobic Conditions. Water(SA), 21: 61-69.
- CHAO-YINKUO and SHAN-LIENLO., 1998. Oxidation of aqueous Chloro biphenyls with Photo-Fenton Process. Chemosphere., 39,2041-2051.
- CHEN, D., RAY, A.K., 1998. Photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ Suspension, Wat. Res.,32,3223-3234.
- CHENG, S., TSAI, S.J., LEE, Y.F.,1995. Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures, Catalysis Today, Volume 26, Issue 1, 30, Pages87-96.
- CHUNG, K.T., STEVENS, S.E.,1993. Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganisms and Helminths, Environmental Toxicology and Chemistry, 12:11, 2121-2132.
- CLARKE, N., KNOWLES, G., 1982. High-Purity Water Using H₂O₂ and UV-Radiation, Effluent & Water Treatment Journal, 22, 9, 335.
- COOPER, W., ZIKA, P. R., 1983.Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight, Science, 200, 22, 711-712.
- CRITTENDEN, J.C., LIU, J., HAND, D.W. et al., 1997.Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water, Water Res., 31, 3, 429-438.
- DAVID, B., and et al., 1997. Ultrasonic and photochemical degradation of chloroprophan and 3-choloaniline in aqueous solution., Water Res.,32:2451-2461.

- DAVIDSON, R.S, MORRISON, C.L AND ABRAHAMS, J., 1984. A comparison of the Photochemical Reactivity of Polycrystalline (Anatase), Amorphous and Colloidal Forms of Titanium Dioxide, *J. Photochem.*, 24, 27-35.
- DESBROW, C., and et al., 1998. *Env. Sci. & Tech.*, 32(11):1549-1558.
- DEVIPRIYA S. and YESODHARAN S., 2004. "Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water" *Solar energy materials and solar cells* 86/3: 309-348
- DOMÉNECH, J. PERAL J., 1988. Removal of toxic cyanide from water by heterogeneous photocatalytic oxidation over ZnO *Solar Energy*, Volume 41, Issue 1, Pages;55-59.
- DONLON, B., RAZO-FLORES, E., LUIJTEN, M., SWARTS, H., LETTINGA, G. and FIELD, J., 1997. Detoxification and Partial Mineralization of The Azo Dye Mordant Orange I in a Continuous Upflow Anaerobic Sludge-Blanket Reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 47: 83-90.
- DRAPER, W. M., CROSBY, D. G., 1984. Solar Photooxidation of Pesticides in Dilute Hydrogen Peroxide, *J. Agric. Food. Chem.*, 32, 2, 231- 237.
- EGGINS, B. R., PALMER, F. L. 2002. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 148, Issues 1-3, 31 May 2002, Pages 137-143.
- ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTERAS, S., PASCUAL, E., RODRÍGUEZ, M., 2002. Comparasion of Different Advanced Oxidation Processes for phenol Degradation, *Water Research*, 36, 1034-1042.
- FAUST, B.C., and at all., 1996. Aqueous-phase photolysis of biacetyl (An α -dicarbonyl compound): A sink for biacetyl, and a source of acetic acid, peroxyacetic acid, hydrogen peroxide, and the highly oxidizing acetylperoxyl radical in aqueous aerosols, fogs, and clouds *Atmospheric Environment*, Volume 31, Issue 3, Pages 497-510.
- FENTON, H.J.H., 1984. *J. Chem. Soc.*, 65:899-910.
- FLESZAR, B., SOBKOWIAK, A., 1983. Hydroxylation of benzene and phenol during electroreduction of oxygen. *Electrochimica Acta*, 28:1315.

- FU, Y. and VIRARAGHAVAN, T., 2002. Removal of Congo Red From an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, 7: 239-247.
- FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K. and WATANABE, T., (1999). *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc Publishers, Japan.
- FUJISHIMA, A., RAO, T.N. and TRYK, D.A., (2000a). TiO₂ Photocatalysts and Diamond Electrodes, *Electrochimica Acta*, 45, 28, 4683-4690.
- GARCÍA, J. C., and at al., (2007). Comparative Study of the Degradation of Real Textile Effluents by Photocatalytic Reactions Involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ Systems, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105-110.
- GETAHUN, A., REED, M.H., SYMONDS, R., 1996. Mount St Augustine volcano fumarole wall rock alteration: Mineralogy, zoning, composition and numerical models of its formation process, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 71: 2-4, 73-107.
- GLAZE, W. H., KENNEKE, J. F., FERRY, J. L., 1993. Chlorinated Byproducts from the TiO₂-Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 27, 177-184.
- GÜRSOY, B. H. and ARK., 2007. Advanced Oxidation Of Azo Dye Synthesis Waste water With Fenton Process, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Fakültesi, Çevre Mühendisliği.
- HA, H.Y. and ANDERSON, M.A., 1996. Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania, *Journal of Environmental Engineering*, March.
- HAAG. W. R., YAO, C. C. D., 1992. Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26, 26, 1005-1013.
- HAARSTRICK, A., KUT, O.M. AND HEINZLE, E., 1996. TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3, 817-824.

- HABER, F., and WEISS, J., 1934. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron salts. Proc. R. Soc. London A 147:332.
- HARADA, K., HISANAGA, T., TANAKA, K., 1990. Photocatalytic Degradation Of Organophosphorous Insecticides In Aqueous Semiconductor Suspensions, Water Research, Volume 24, Issue 11, November 1990, Pages 1415-1417.
- HEREDIA, J.B.D., TORREGROSA, J., DOMINGUEZ, J.R., PERES, J.A., 2001. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV Radiation and by UV/TiO₂ Radiation Comparison and Modelling of Reaction Kinetic, Journal of Hazardous Materials, B83, 255-264.
- HU, T.L. and WU, S.C., 2001. Assessment of The Effect of Dye RP2B on The Growth of a Nitrogen Fixing Cyanobacterium – *Anabaena* sp. Bioresource Technology, 77: 93-95.
- HUSTERT, K., MOZA, N., 1997. Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituents, Chemosphere, Volume 35, Issues 1-2, Pages:33-37.
- IRMAK, S., and al., 2005. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, Applied Catalysis B: Environmental 63 (2006) 243–248.
- IRMAK, S., KUSVURAN, E., ERBATUR, O., 2004. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 85–91.
- IRMAK, S., ERBATUR, O., AKGERMAN, A., 2005. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques, Journal of Hazardous Materials B126 (2005) 54–62.
- KAPDAN, I.K. and KARGI, F., 2000. Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi. Turk J. Engin. Environ. Sci., 24: 161-169.
- KAPLIN C., HEMMING J., HOLMBOM B., 1997. Environ. res., 2:239.
- KARTAL, Ö.E., TURHAN, G.D., 2006. Azo boyar maddelerin fotokimyasal prosesler ile giderimi, İnönü üniversitesi, Malatya.

- METİN KERTMEN, 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi yüksek lisans tezi Sayfa:57.
- KESTİOĞLU, K. and YALILI, M., 2006. Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atık Sularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği. Ekoloji, 59: 27-31.
- KHODJA, A.A., SEHIL, T., PILICHOWSKI, J.F., BOULE P.,2001. Photocatalytic Degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in Aqueous Suspensions, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 141,231-239.
- KİM, D.H. and ANDERSON, M.A., 1994. "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin-Film Electrode", Environ. Sci. Technol., 28, 3, 479-483.
- KOCHANY, J., BOLTON, J. R., 1992. Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH• Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H₂O₂ , Environ. Sci. Technol., 26, 2, 262-265.
- KÖK, K., 1998. Endüstriyel Atık Sular ve Uygulanabilecek Kontrol ve Yöntemler. I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 96-101.
- KURBANOVA, R., MIRZAOĞLU, R., AHMEDOVA, G., ŞEKER, R. and ÖZCAN,E.,1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi. Selçuk Üni. Fen-Edeb. Fak. Yay. No: 34, Konya, 264.
- KUSVURAN, E., SAMIL, A., ATANUR, O. M., ERBATUR, O., 2005. Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV, Applied Catalysis B: Environmental 58 (2005) 211–216.
- KUSVURAN, E., and at al., 2005. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye, Journal of Hazardous Materials B119 (2005) 109–116.

- KUSVURAN, E., and at al., 2004. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials B109* (2004) 85–93.
- LARSSON, D.G.J., and at al., 1999. *Aquatic Toxicology* 45:91.
- LEUNG, W. S., WATTS, R. J., MILLER, G. C., 1992. Degradation of Perchloroethylene by Fenton 's Reagent: Speciation on Pathway, *J. Environ. Qual.*, 21, 377-381, Malati, M.A., "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environ. Tech*, 15, 1093-1099, 1995.
- LİN, Y., GUPTA, G., BAKER, J., 1996. Photodegradation of Aroclor 1254 using diethylamine and simulated sunlight, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 45, Issues 2-3, February 1996, Pages 259-264.
- LİNSEBİGLER, A.L., LU, G., YATES, J.T., (1995). Photocatalysis in TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results, *Chemical Reviews*, 95, 3, 735-758.
- MANILAL, V.B., HARIDAS, A., ALEXANDER, R., et al., 1992. Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of photodegradation Products", *Water Res.*, 26, 8, 1035-1038.
- MEHOS, M.S., TURCHI, C.S., 1993. Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater, *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199.
- MERCİMEK, H.A., 2007. Trametes Versicolor'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları, Ç.Ü. Biyoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi Sayfa 64.
- MILLER, J.S., OLEJNIK, D., 2001. Photolysis of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, *Wat. Res.*, 35, 233-243.
- MURUGANANDHAM, M. and SWAMİNATHAN, M. (2006). Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe⁺² Processes-A Comparative Study, *Separation and Purification Technology*, 48, 297-303.

- NAHEN, M., 1997. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: reductive and oxidative pathways *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 110, Issue 2, *Pages 191-199*.
- Nano, G.V. and Strathmann, T.J., 2006. Ferrous Iron Sorption by Hydrous Metal Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 297, 443-454.
- NARITA, N., TEZUKA, T., 1982. On the Mechanism of Oxidation of Hydroxycyclohexadienyl Radicals with Molecular-Oxygen, *Journal of the American Chemical Society*, 104, 25, 7316-7318.
- NEMEROV, N.L., 1978. *Industrial Water Pollution Characteristic and Treatment*. Addison-Wesley Publishing Company, 733s.
- NICHOLS, D.J., DANIEL, T.C., EDWARDS, D.R., MOORE, P.A., POTE, D.H., 1998. *J. Soil Water Cons.* 53:74.
- ÖZCAN, Y., 1984. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Sayı 3176, No:60, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- PAGGA, U. and BROWN, D., 1986. The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Anaerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4): 479-491.
- PAPIĆ, S., KOPRIVANAC, N., BOŽIĆ, A.L., METEŠ, A., 2004. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewaters by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*, 62:291-298.
- PHILIPS, D., 1996. Environmentally Friendly, Productive and Reliable: Prioritized for Cotton Dyes and Dyeing Processes. *J. Soc. Dyers Color.*, 12:183-186.
- PELIZZETTI, E., PRAMURO, E., MINERO, C., et al., 1990. Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems", *Waste Management*, 10, 65- 71, Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S., "Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation", *Water Res.*, 22, 663-668, 1988.
- RAFFI, F., MOORE, J.D., RUSELER-VAN EMBDEN, J.G.H. and CERNIGLIA, C.E., 1995. Bacterial Reduction of Azo Dyes Used in Foods, Drugs and Cosmetics, *Microecology and Therapy*, 25: 147-156.

- RAJAGURU, P., KALAISELVI, K., PALANIVEL, M. and SUBBURAM, V., 2000. Biodegradation of Azo Dyes in a Sequential Anaerobic-Aerobic System. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54: 268-273.
- RAJENSHWAR, K., 1996. Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution, *Chemistry&Industry*, 454-458,.
- RAMCHANDANI, S., DAS, M., KHANNA, S.K.,1994. *Fd.Chemic.Toxic*,32(6): 559-563.
- RYS, P. and ZOLLINGER, H., 1972. *Fundamentals of The Chemistry and Application of Dyes*, Willey, London, 3-21, 160-183, 83.
- SAKTHIVEL S. et al., 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 77, Issue 1, 30 April 2003, Pages 65-82.
- SAN, N., HATIPOĞLU, A., KOÇTÜRK, G., ÇINAR, Z., 2002, Photocatalytic Degradation of 4-nitrophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions:Theoretical Prediction of The Intermediates, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 146, 189-197.
- SAPACH, R., VIRARAGHAVAN, T., 1997. An Introduction to the Use of Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation: An advanced Oxidation Process, *Journal of Environmental Science and Health Part a-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 32, 8, 2355-2366.
- SARIOĞLU, M. and DEAN, C., 1998. Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi İçin UASB(Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği. *İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 37-42.
- SEDLAK, D. L., ANDREN, A. W., 1991.Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 25, 1419-1427.
- SEVEN YALAP, K., AKMEHMET BALCIOĞLU I., 2008. *İTÜ dergisi su kirlenmesi kontrolü Cilt: 18, Sayı: 2-3*, 51-60.
- SHORE, L.S., M. GUREVITZ, M. SHEMESH, 1993. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 51:361.

- SÖRENSEN, M., FRİMMELE, F. H., 1997. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: Influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonate, *Water Research*, Volume 31, Issue 11, November 1997, Pages 2885-2891.
- SRIVASTAVA SJ, SINGH ND, SRIVASTAVA AK, 1995. Acute toxicity of malachite green and its effects on certain blood parameters of a catfish, *heteropneustes-fossilis*, *Aquatic Toxicology*, 31, 3, 241-247.
- SUN, Y., PIGNATELLO, J. J., 1993. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/ H₂O₂ /UV, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2, 304-310.
- SWAMY, J., 1998. The Biodecoloration of Textile Dyes by White – Rot Fungus *Trametes versicolor*. A Master Thesis Submitted to The Department of Chemical Engineering, 1-100.
- SEN, S. and DEMIRER, G.N., 2003. Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater With a Fluidized Bedreactor. *Water Research*, 37,1868-1878.
- ŞAM, E.D., 2007. İTÜ Dergisi, Mühendislik Cilt:6, Sayı:5-6, 81-92.
- TALARPOSHTI, A.M., DONNELLY, T. and ANDERSON, G.K., 2000. Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor. *Water Research*, 35(2): 425-432.
- TEMİZ, A., 1994. Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri. Şafak Matbaacılık, Ankara, 86-89.
- TERNES, T.A., KRECKEL, P., MUELLER, J., 1999. *Sci. Total Environ.*225,91.
- ÜÇPINAR, S., 2003. Sıvı Atıklar. Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi, 5,9-18.
- TOPUDURTİ, K.V., LEWİS, N.M., HİRS, S.H., 1993.The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater, *Environmental Progress*, 12, 1, 54-60.
- TORNIQINEN, K., and at all.,1997. Structure Elucidation of APhotodegradation Product of Ciprofloxacin, *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15,887-894.

- TSENG, J.M., HUANG, C.P., 1991. Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation, *Wat. Sci. Tech.*, 23, 377-387.
- TURCHI, C.S., OLLIS, D.F., 1990. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack, *J. Catalysis*, 122, 178-192.
- TÜRELİ, G., 2008. Azo boyar madde üretimi atıksuların Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı, *İTÜ dergisi su kirlenmesi kontrolü* Cilt: 18, Sayı: 2-3, 13-22.
- UĞURLU, M., 2003. Kağıt Endüstrisi Atık Sulardan Lignin ve Fenol'ün Perlit Minerali İle Giderimi. *Ekoloji*, 47: 11-16.
- UZAL, N., YILMAZ, L. and YETİS, Ü., 2005. İndigo Boyama Atıklarının Ön Arıtımı: Kimyasal Çöktürme Ön Filtrasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması. 6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, 429-437.
- WEI T., WAN C., 1992. Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 69, Issue2, December 1992, Pages: 241-249.
- WONG, Y.X., YU, J., 1999. Laccase-catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes, *Water Research*, 33, 16, 3512-3520.
- WU, C.H., YU, C.H., 2009. Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 169, Issues 1-3, 30 September 2009, Pages 1179-1183.
- YOO, E.S., LIBRA, J., WIESMANN, U., 2000. Reduction of Azo Dyes by *Desulfovibrio Desulfuricans*, *Water Science and Technology*, 41, 12, 15-22.
- ZEPP, R. G., HOIGNE, J., BADER, H., 1987. Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 443-450.

ÖZGEÇMİŞ

1980 Yılında Adana'da doğdu. İlk öğrenimini Emine Nabi Menemencioğlu İlk Okul'unda, orta ve lise öğrenimini Baraj Lisesi'nde (Şehit Temel Cingöz Lisesi) tamamladı. 1997 yılında Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 2001 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Ç.Ü. Fen Bilimleri Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans sınavını kazanarak bu programa kayıt oldu ve Ç.Ü. Yabancı Diller Merkezinde İngilizce eğitimi aldı. 2003 yılında yüksek lisans çalışmasını bırakmak zorunda kaldı. 2003-2008 yılları arasında özel dersanelerde Kimya öğretmeni olarak çalıştı. 2008 yılında yürürlüğe giren yüksek öğrenim af kanunu çerçevesinde yüksek lisans öğrenimini bitirmeye hak kazandı. Evli ve 5 yaşında bir kız çocuğu annesidir.