

**SANAYİ ATIK SULARINDAN Cr(III) İYONLARININ
TİTANYUM OKSİT – SİLİKA NANOPARTİKÜLER
FOTOKATALİSTLE UZAKLAŞTIRILMASI**

Veysel Doğan ÖZKAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Haziran 2015

T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SANAYİ ATIK SULARINDAN Cr(III) İYONLARININ TİTANYUM OKSİT –
SİLİKA NANOPARTİKÜLER FOTOKATALİSTLE UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Veysel Doğan ÖZKAN

Anabilim Dalı : KİMYA
Programı : FİZİKOKİMYA

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

KARAMAN-2015

TEZ ONAYI

Veysel Doğan ÖZKAN tarafından hazırlanan “**Sanayi Atık Sularından Cr(III) İyonlarının Titanyum Oksit – Silika Nanopartiküler Fotokatalistle Uzaklaştırılması**” adlı tez çalışması aşığıdaki jüri tarafından oy birliğı ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Aysel ÇİMEN

Jüri Üyeleri

İmza

Doç. Dr. Murat YILDIZ

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

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

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

Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

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

Tez Savunma Tarihi:26 /06/2015

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Veysel Doğan ÖZKAN

**15-YL-13 NO'LU, "KMÜ, BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOMİSYONU" TARAFINDAN DESTEKLENMİŞTİR.**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SANAYİ ATIK SULARINDAN Cr(III) İYONLARININ TİTANYUM OKSİT – SİLİKA NANOPARTİKÜLER FOTOKATALİSTLE UZAKLAŞTIRILMASI

Veysel Doğan ÖZKAN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Haziran, 2015, 73 sayfa

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

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Fotodegradasyon, Konjüge bağlı yüzey, Titanyum/Silikajel, Fotokatalitik reaktör.

ABSTRACT

Ms. Thesis

REMOVAL OF Cr(III) IONS FROM INDUSTRIAL WASTE WATERS WITH TITANIUM OXIDE-SİLİCA NANOPARTICLES PHOTOCATALYST

Veysel Doğan ÖZKAN

**Karamanoglu MehmetbeyUniversity
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Aysel ÇİMEN

June, 2015, 73 pages

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

Keywords: Heavy metal, Photodegradation, Surface bond conjugation, Titania/silica

ÖNSÖZ

Çalışmalarım esnasında konu belirlenmesinde ve bu konu doğrultusunda hem çalışmaların yönlendirilmesini hem de araştırma noktasında laboratuvar imkânlarından faydalanmamı sağlayan ve bunların dışında yüksek lisans eğitimim boyunca göstermiş olduğu iyi niyet, sabır ve anlayış noktasında hiçbir maddi ve manevi yardımını esirgemeyen ve bu tezin başarılı bir şekilde başlangıç, oluşum ve sonuçlandırılması aşamalarındaki en büyük pay sahibi olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN'e şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım boyunca emeği geçen başta Anabilim Dalı Başkanımız Prof. Dr İbrahim YILMAZ olmak üzere Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Zorlu laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen, bu tezin ortaya çıkmasında katkısı bulunan arkadaşım Uzm. H. Sibel KARAPINAR'a, tüm çalışma süreçlerinde bilgi paylaşımında bulunan arkadaşım Merve ÇELİK' e teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans sürecinde manevi desteğini yanımda hissettiğim sevgili annem, babam ve kardeşim e teşekkür ederim.

Veysel Doğan ÖZKAN
Haziran, 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Silika Jel Kimyası	5
2.1.1. Silika Jel.....	5
2.1.2. Silika Jelin Yüzey Kimyası	6
2.1.3. Silika Jel Yüzeyinin İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile Karakterizasyonu	7
2.2. Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Fotokatalitik Reaksiyonlarının Mekanizması	8
2.2.1. TiO ₂ 'in Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi	8
2.3. İleri Oksidasyon Teknolojileri	9
2.3.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri.....	10
2.3.2. UV/TiO ₂	10
2.3.3. UV/Yarı İletken Prosesi.....	12
2.4. Oksidasyon – Redüksiyon Reaksiyonları	15
2.4.1. Heterojen İleri Oksidasyon Reaksiyonları	16
2.5. Fotokatalitik Sistemlere Etki Eden Faktörler.....	19
2.5.1. Katalizörün Etkisi	20
2.5.2. pH Değişiminin Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi	22

2.5.3. UV Işın Kaynağının Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi	23
2.5.4. Organik madde Konsantrasyonunun Etkisi	23
2.6. Fotokatalitik Oksidasyon Konusunda Yapılan Bazı Çalışmalar.....	24
3. MATERYAL VE METOD	31
3.1. Materyal	31
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.1.2. Kullanılan Aletler	31
3.2. Metot.....	32
3.2.1. Fotokatalist Hazırlanması	32
3.2.2. Fotokatalitik Deneyler	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1. TiO ₂ -SiO ₂ Fotokatalizörün Hazırlanması ve Karakterizasyonu	34
4.1.1. FT-IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	35
4.1.2. XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	36
4.2. Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi.....	37
4.3. Aydınlatma Süresi ve Katalizör Etkisi.....	41
4.4. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi	43
4.5. TiO ₂ - SiO ₂ Katalizörü Fotokatalitik Aktiviteleri	44
4.6. Sentezlenen TiO ₂ -SiO ₂ Katalizörün Gerçek Atıksu Numunelerine Uygulanması .	46
4.7. TiO ₂ - SiO ₂ Katalizörün Reaksiyon Mekanizması	47
5. SONUÇ	49
6. KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

Çizelge 2.1: Silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki (400–4000 cm ⁻¹) pik yerleri..	7
Çizelge 3.1: Destek maddesi olarak kullanılan silika jel'in özellikleri	33
Çizelge 4.1: 500 mg, 700 mg, 1000 mg katalistlerin (R %) çizelgesi.....	43
Çizelge 4.2: Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (400-700 °C) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (1-5 saat) Cr giderme verimi	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: TiO ₂ 'in kullanım alanları	3
Şekil 2.1: Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi.	6
Şekil.2.2: Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması	13
Şekil 2.3: Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler.....	17
Şekil 2.4: Bir yarı iletkenin uyarılması sonucu bandlarda gerçekleşen olaylar	18
Şekil 3.1: Kerman UV 8/18 reaktör	32
Şekil 4.1: Si(a) ve 21 saatte hazırlanan TiO ₂ -SiO ₂ katalistin SEM görüntüsü(b) ...	34
Şekil 4.2: TiO ₂ -SiO ₂ katalistin yapı modeli.....	35
Şekil4.3:Sentezlenen TiO ₂ -SiO ₂ karışımının FTIR spektrumu	36
Şekil 4.4: 21 saatte hazırlanan TiO ₂ -SiO ₂ katalistin x-ray difraksiyon modeli	37
Şekil 4.5: 400 °C de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 500 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği	38
Şekil 4.6: 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği	39
Şekil 4.7: 400 °C de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 700 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği	40
Şekil 4.8: 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 700 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği.....	41
Şekil 4.9: 400 °C de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 1000 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği	41
Şekil 4.10: 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 1000 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği.....	43
Şekil 4.11: Krom giderme verimine aydınlatma zamanının etkisi.....	44
Şekil 4.12: 500 mg, 700 mg, 1000 mg katalistlerin konsantrasyona karşı (R %) grafiği.....	44
Şekil 4.13: Absorbansa karşılık gelen krom konsantrasyonun kalibrasyon eğrisi	46
Şekil 4.14: 500 mg, 700 mg ve 1000 mg katalist için hız sabitine karşı zaman grafiği.47	
Şekil 4.15: 1000 mg katalistin R% ye karşı degradasyon zamanı grafiği	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

C	Konsantrasyon
C₀	Başlangıç Konsantrasyonu
C_t	t zamanında Konsantrasyon
t	t Zaman
q	1 g katının tuttuğu iyon miktarı
M	Molarite
g	Gram
L	Litre
m	Adsorban miktarı

Kısaltmalar

Açıklama

C₀	Başlangıç çözelti konsantrasyonu
R	Evrensel gaz sabiti
T	Sıcaklık (C)
eV	Elektro Volt
ε	Polanyi potansiyeli
ppm	Konsantrasyonu
k	Hız Sabiti

E	Ortalama adsorpsiyon enerji
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
XRD	X-Ray Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Günümüzde ağır metal kirlilikleri çevresel açıdan en zararlı kirleticiler arasında yer almaktadır. Yüzyılı aşkın bir süredir hızla gelişen ve ilerleyen endüstrileşme sonucu çevre kirliliği her geçen gün artmakta ve atıkların niteliği ve niceliği değişmektedir. Doğa çevre dengesi sayesinde bu kirliliği kendi içinde belirli ölçüde yok edebilmektedir. Ancak doğal denge çevre kirliliğini engelleyecek önlemlerin alınmaması ve kirlenmenin hızla artması sonucu bozulmaktadır. Sulu ortamlarda metal iyon kirlilikleri, değişik su kaynaklarının maden, mineral veya taşların taşıdıkları metal iyonlarını ile oluşabilmektedir. Bunun yanında insanların endüstriyel yatırımlardan evsel aktivitelere kadar hayatın her alanında oluşturdukları kirliliklerde metal kirlenmelerinde önemli katkıya sahiptir. Bu kirliliklerin sürekli olarak kontrol altında tutulması gerekir (Ünlü 2004).

Sanayi tarafından oluşturulan atık suların ana kaynağı, 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). Kirlilik fabrikada uygulanan proseslere, kullanılan teknoloji çeşidine ve yardımcı bağlayıcı maddelerin konsantrasyonuna bağlı olarak her zaman değişiklik gösterir (Talarposhti ve ark., 2000). Sanayi 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 alkanite ve sıcaklığa sahiptir (Nemerow, 1978). Ayrıca biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler, pH ve tuzları içerir (Şen ve Demirer, 2003).

Suya karışan maddelerin suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmesi sonucu su kirliliği ortaya çıkmaktadır. Su kirliliğine neden olan etmenler:

- a) Tarımsal etkinlikler,
- b) Endüstriyel atıklar,
- c) Evsel atıklar,
- d) Kimyasal, fizyolojik, biyolojik ve atmosferik kirliliklerdir.

(<http://veri.sth.org.tr>, 2007)

Endüstriyel atıksular zehirli bileşikler içerdiğinden, bu suların alıcı ortamlara boşaltılmasının etkileri çok daha olumsuz ve kalıcı olmaktadır. Su kirliliğine neden olan en önemli endüstriler kağıt, kimya, tekstil, petrol, demir-çelik ve boyadır.

Son yıllarda, titanyum dioksit (TiO_2) üzerinde, fotokatalitik aktivite özelliğinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. TiO_2 , UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarıiletken bir malzemedir. TiO_2 , ışığa maruz bırakıldığında, suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen, buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında kullanılabilir. TiO_2 filmler, kimyasal buhar biriktirme, sıçratma, elektron demeti ile buharlaştırma, iyon ışını destekli biriktirme ve sol-jel gibi yöntemlerle değişik yüzeyler üzerine kaplanabilirler. TiO_2 , anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Birçok uygulamada TiO_2 'in anataz formu en iyi fotoaktivite özelliği göstermektedir. TiO_2 'in, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturan UV ışığı ile aktive edilebiliyor olması bu malzemenin pratik uygulamalardaki kullanımını sınırlandırmaktadır. Bundan dolayı, pratik uygulamalar için, TiO_2 'in fotoaktivitesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Fotoaktiviteyi arttırmanın bir yolu, TiO_2 'in geçiş metalleri veya soy metallerle katkılandırma işlemi yaparak soğurma (adsorpsiyon) bandının UV bölgesinden, görünür bölgeye kaydırılmasıdır. Literatürde, titanyum oksit filmlere gümüş, tungsten ve molibden katkılandırılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve üç katkılandırmanın da, titanyum oksit filmlerin fonksiyonalitesine farklı mekanizmalar üzerinden ciddi katkılar yapacak nitelikte olduğu belirtilmiştir (Şam ve Ark. 2007).

Titanyum dioksit, geniş bant boşluğuna sahip olması, yarı iletken metal oksit olarak kolay bulunabilmesi, pahalı olmaması, çevreyi kirletmemesi, zehirli olmaması nedeniyle en önemli ve en çok kullanılan yarı iletken foto-katalitik malzemedir. Yarı iletken metal oksitlerin elektronik ve optik özellikleri, bizlere çok geniş kullanım alanları sunmaktadır. Kendi kendini temizleyen camlar, fotokatalitik maddeler, düşük sıcaklık oksidasyon katalizörleri yarı iletken metal oksitlerin uygulama alanlarına örnektir.

Genel olarak yarı iletken bir malzeme kendi band boşluğundan daha yüksek enerjiye sahip ışık tarafından aktif hale getirilebilir. Aktif hale gelmiş bir yarı iletken, valans bandında oluşan boşluk (h^+) ve hidroksil radikalleri (OH^*), iletim bandında oluşan oksijen (O_2^-) ve elektron radikalleri ile yüzeye temas halindeki mikroorganizmaları, oksidasyon tepkimeleri ile öldürmektedir. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini etkileyen, partikül boyutu, aktif yüzey alanı, yüzeyde bulunan hidroksil miktarı, kristal yapısı gibi çeşitli parametreler mevcuttur.



Şekil 1.1. TiO_2 'in kullanım alanları

Heterojen fotokataliz, oksidasyon, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, metal çökeltme, su detoksifikasyonu, gaz kirleticilerin giderimi, bakterisit işlemler gibi farklı reaksiyonlar içeren bir bilim dalıdır. Son yıllarda hava ve su saflaştırma işlemleri için “İleri Oksidasyon Teknolojileri” kullanılmaktadır. Heterojen fotokataliz gaz fazı, saf organik sıvı fazların ya da sulu çözeltilerin içinde yürütülebilir. Ağır metaller genellikle suyun kirlenmesine neden olan zehirli maddelerdir. Genellikle madencilik faaliyetleri, metal kaplama, tabakhane, elektronik cihaz üretim birimleri ve güç üretim tesislerinde mevcuttur. Adsorpsiyon prosesi sadeliği, kolaylığı ve yüksek giderme verimi nedeniyle ağır metal iyonlarının giderimi için popüler yöntemlerden biridir. Cr ve diğer metallerin

kalıntıları sağlığa çok zararlıdır. Bu sebeple toksik metallerin giderimi, su kalitesi ve insan sağlığı için büyük önem taşımaktadır. Hg, Cr, Pb, Cd, As, Ni ve Cu gibi ağır metallerin giderimi için heterojen fotokatalizin çevresel uygulamaları başarılı bir şekilde rapor edilmiştir. Kirli veya atık suların iyileştirilmesi için fotokatalist uygulamaları, umut verici çevresel saflaştırma tekniği olarak bilimsel topluluklar tarafından oldukça ilgi çekicidir. Titanyum dioksit (TiO₂) yüksek verimi, yaygın kimyasal kararlılığı, insan sağlığına az zarar vermesi ve kolay işlenebilme özelliği nedeniyle çok yaygın olarak kullanılan bir fotokatalisttir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Silika Jel Kimyası

2.1.1. Silika Jel

Silika jel, metal oksitler, polimer, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, iyon değiştirici reĉineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturucu organik maddelerin immobilizasyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Gao ve ark., 2007, Prado ve ark., 2004). Aktif bir adsorban; yüksek seçicilik, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık ve iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır. Farklı adsorbanlar arasında özellikle metal tutma yeteneğine sahip çeşitli organik bileşenler immobilize edilen silika jel büyük bir öneme sahiptir (Jal ve ark., 2004). Silika jel diğer organik-inorganik destekler üzerinde belirgin avantajlara sahiptir.

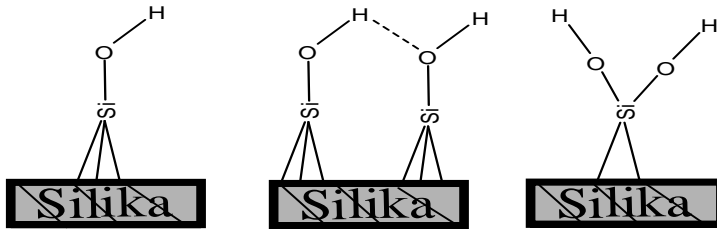
Silika jel destek maddesinin avantajları:

- Silikajel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir (Buszewski ve ark., 1999),
- Silikajel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır (Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır).
- Silikajel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir.
- Silikajel de şişme özelliği yoktur.
- Silikajel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal karalılığa sahiptir.

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır. Silikajel'in yüzey modifikasyonu metal ekstraksiyonu yanında iyon değiştirici reaksiyonlarda, katalitik uygulamalarda, kromatografide sabit faz olarak kullanılabilir.

2.1.2. Silika Jelin Yüzey Kimyası

Geniş spesifik yüzey alanı ile aktif silika yüzeyi, adsorpsiyon ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir. Aslında silika yüzeyinin şekli bilinmemesine rağmen bu özellikler oldukça fazla çalışılmıştır. Modifiye edilmiş silika jel veya silika jelin yüzeyinin direkt olarak ölçülmesi atomik kuvvet mikroskopunda (AFM) silika yüzeyinin özel bir proje ile taranmasına dayalı olarak yapılabilmektedir. Yüzeyde yapı ya yüzey üzerinde oksijen atomuna sahip olan siloksan grupları ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) ya da silanol gruplarının ($\equiv\text{Si-OH}$) birkaç formundan biri ile sonlanır. Silanol grupları yüzey üzerinde üç farklı şekilde bulunabilir (Şekil.2.1).



İzole edilmiş silanol, Vicinal silanol, Geminal silanol

Şekil 2.1. Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi.

İzole silanol gruplarına serbest silanol grupları da denilmektedir ve bu yapıda yüzeye üçlü bağla bağlanmış olan silikaya dördüncü bağ ile hidroksil (-OH) molekülü bağlanmıştır. Vicinal silanollere köprü silanol grubu da denilmektedir. Bu grupta iki tane izole silanol grubu -H bağı ile aralarında köprü kurularak oluşmaktadır. Üçüncü tür olan geminal silanoller, bir silika atomuna iki adet hidroksil grubunun bağlanması ile oluşmaktadır. Bu üç farklı türde silanol grubunun enstrümental metotlar kullanılarak tayin edebileceği belirtilmiştir. Infrared spektroskopisi kullanarak bu silanol gruplarının

hangi adsorpsiyon bantlarında pik vereceği belirlenmiştir (Jal ve ark. 2004). Yüzey silanollerinin asiditeleri, yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde silika jel parçalanır. Silika jel türlerinin asitlik sıralaması şöyledir: Serbest silanol > Geminal silanol > vicinal silanol

2.1.3. Silika Jel Yüzeyinin İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile Karakterizasyonu

Silika yüzeylerinin karakterizasyonu ve yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarının hangi tür silanol grubuna ait olduğunun belirlenmesi için İnfrared spektroskopisi kullanılmaktadır. Farklı silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) pik yerleri Çizelge 2.1’de belirtilmektedir. 3747 , 3680 ve 3535 cm^{-1} de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve vicinal silanol gruplarını gösterir. Vicinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve absorbanası $\approx 3660\text{ cm}^{-1}$ de yer alır. Geminal silanolün absorbanası izole edilmiş silanolün absorbanası ile birleştiği için FT-IR hesabından tam olarak ayrılamaz. Bunun yanında silika jel yüzeyi vakumda yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra sadece izole edilmiş yüzey silanolü FT-IR absorbanası gösterir (Hatay, 2006).

Çizelge 2.1. Silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) pik yerleri

Silanol Türleri	Adsorpsiyon bandı, cm^{-1}
Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol	3745
Yüzey üzerindeki vicinal silanol	3660(geniş)
Yüzey üzerinde adsorblanan moleküler su	3400,1627

2.2. Titanyum Dioksidin (TiO₂) Fotokatalitik Reaksiyonlarının Mekanizması

2.2.1. TiO₂'in Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi

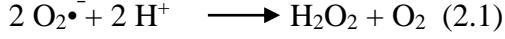
TiO₂'in anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Hem anatazın hemde rutilin kristal yapısı tetragonaldir. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858°C'dir. Genellikle sadece minerallerde bulunan brukitin kristal yapısı ortorombiktir (Fujishima vd., 1999). Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti⁴⁺ iyonunun 6 tane O²⁻ 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, rutille göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anataz da, Ti-Ti mesafeleri rutille göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutille göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm³ iken rutilin kütle yoğunluğu 4.250 g/cm³'tür. Anatazın yasak bant aralığı 3.2 eV iken rutilin yasak bant 3.0 eV'tur (Linsebigler vd., 1995).

2.3. İleri Oksidasyon Teknolojileri

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir (Glaze 1993). Hidroksil radikalleri (-OH), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Sedlak 1991). Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar (Zepp 1987).

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 hümik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($O_2^{\cdot-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadır (Cooper 1983). Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi ($-OH$) oluşturmaktadır, fakat H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle ($-OH$) oluşumu nispeten yavaştır (Zepp 1987).



2.3.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri

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

2.3.2. UV/ TiO_2

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 TiO_2 'nin H_2O_2 ve O_3 olmadan OH radikallerini oluşturabildiği bulunmuştur. TiO_2 '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 TiO_2 , $K_2Ti_4O_9$, $Al-Ti_3O_7$, $Si-Ti$ ve Ti_3O_7 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 TiO_2 ve Fe_2O_3 katalizörlüğünde parçalanmalarını incelemiştir. Sonuç olarak TiO_2 'nin çok belirgin bir şekilde Fe_2O_3 'den daha etkin olduğu görülmüştür. UV/ TiO_2 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/ TiO_2 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).

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 imkânı gibi avantajlara sahiptir (Mehos ve Turchi 1993). Çeşitli araştırmacılar tarafından

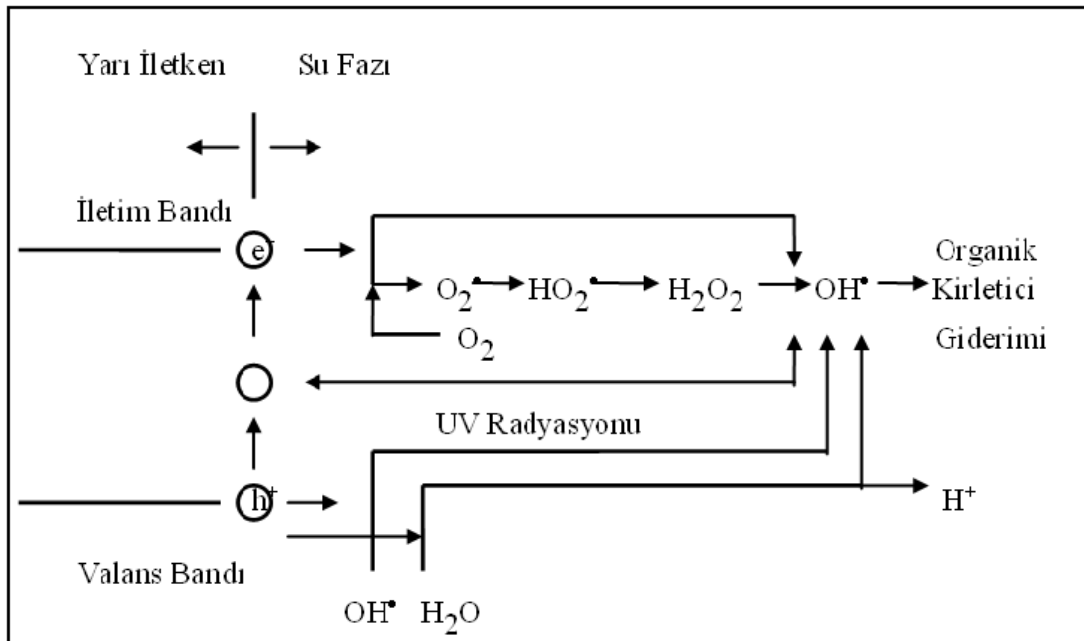
arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuarda UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürlerden bilinmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun 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 ülkelerde de çeşitli alanlarda kullanıma sunulabilmektedir.

2.3.3 UV /Yarı İletken Prosesi

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnmann 1991).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Çeşitli oksit yarıiletken fotokatalizörler (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , CdS , WO_3 , SrO_2 , FeO , CeO_2) çok çeşitli çevresel kirleticilerin olan; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Kansal 2007, Neppolian 2002). Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Mehos 1993). 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 (Suri 1993, Tanaka 1992). Ayrıca TiO_2 ve ZnO boyaların, fenollerin, pestisitlerin vs. bozulması için en etkin iki katalizördür (Neppolian 2002, Konstantinou 2003, Senthilkumaar 2005).

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 (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir (Pelizzetti 1990). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

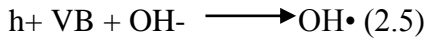
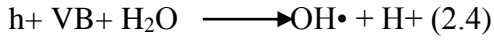
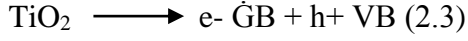


Şekil 2.2. Yarı iletken partikülde hidroksil radikalinin oluşum mekanizması

UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH⁻ iyonları ve H₂O molekülleri, TiO₂ yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂' in valans bant boşlukları ile OH• oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi 1990).

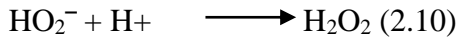
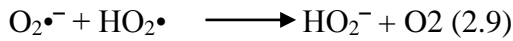
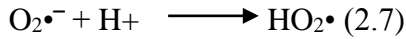
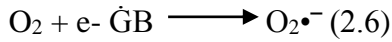
Yarı iletkenlerde OH• oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

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

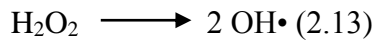
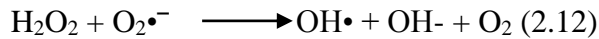


2. O₂•⁻ 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla;

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.



Oluşan hidroksil radikalleri organik kirlilikleri parçalayarak daha küçük moleküllere ayırmaktadır (Shifu 2007). Ayrıca uyarılan yarı iletkenin yüzeyinde oluşan boşluklar kuvvetli yükseltgen, elektronlar ise kuvvetli indirgendirlerdir. (Evgenidou 2005, Evgenidou 2007).

Organik kirlilik + OH• \longrightarrow bozunma ürünleri (2.14)

Organik kirlilik + h+ VB \longrightarrow yükseltgenme ürünleri (2.15)

Organik kirlilik + e- ĞB \longrightarrow indirgenme ürünleri (2.16)

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 1991).

e- ĞB + h+ VB \longrightarrow ısı (2.17)

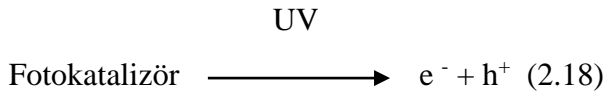
Yarı iletken metal oksit nanoparçacıklarının organik kirliliklerin giderimi konusundaki çalışmalar genellikle UV ışık altında yapılmaktadır. Ancak dünyamıza gelen güneş ışığı içinde sadece %5 civarında UV ışık olduğu düşünüldüğünde endüstriyel uygulamalar için metal oksit nanoparçacıklarının modifiye edilmesi gerekmektedir. Metal oksit nanoparçacıklara azot, sülfür, bor, halojen, çeşitli metaller/metal oksit vb. maddeler çeşitli yöntemlerle doplanarak nanoparçacıklar modifiye edilir ve yarı iletkenin iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki boşluk küçültülerek güneş ışığı altında absorpsiyon yapması sağlanarak, çeşitli organik veya inorganik atıkların giderimi incelenmektedir (Rehman 2009).

2.4. Oksidasyon – Redüksiyon Reaksiyonları

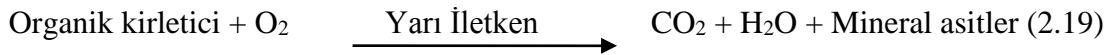
Fotokatalitik reaksiyonlar titanyum dioksit ince filmlerinin yüzeylerinde oluşurlar. TiO_2 , ışık ile uyarıldığı zaman reaksiyon başlar. Işık, TiO_2 tarafından absorplandıktan sonra iki tür taşıyıcı [elektronlar (e^-) ve boşluklar (h^+)] oluşur. TiO_2 'in karakteristik özelliklerinden bir tanesi, boşlukların 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 ($\bullet OH$) 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 ($O_2^{\bullet-}$) üreterek redüklenir. Süperoksit anyonu, kendisini, yukarıda sözü geçen peroksil radikaline bağlar. Bu durumda, ortaya çıkan bu kararsız ürün en az dört oksijen içermektedir ve bir 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).

2.4.1. Heterojen İleri Oksidasyon Reaksiyonları

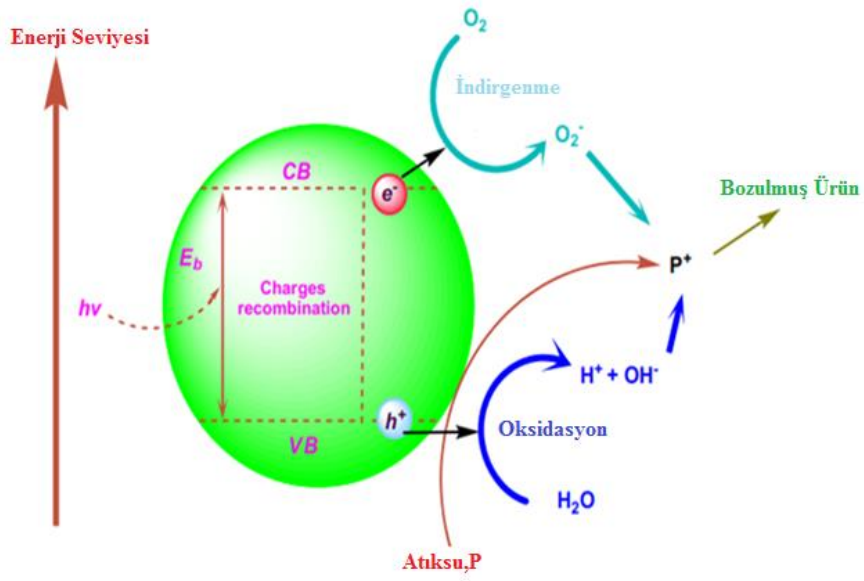
Heterojen fotokatalitik oksidasyon, sudaki organik kirliliklerin giderimi için ümit verici yeni alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene gerek vardır: uygun dalga boyunda foton yayan ışın, katalizör yüzeyi (genellikle yarı iletken madde) ve güçlü bir oksitleyici ajan (genellikle oksijen). Heterojen fotokatalitik proses fotonun enerjisi fotokatalizörün band aralık enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda, katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronların ve düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların üretildiği gözlenmektedir.



Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir. Ancak elektron ve elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse proste verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle elektron boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir. Heterojen fotokatalitik oksidasyonla organik kirliticilerin giderimi aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir.



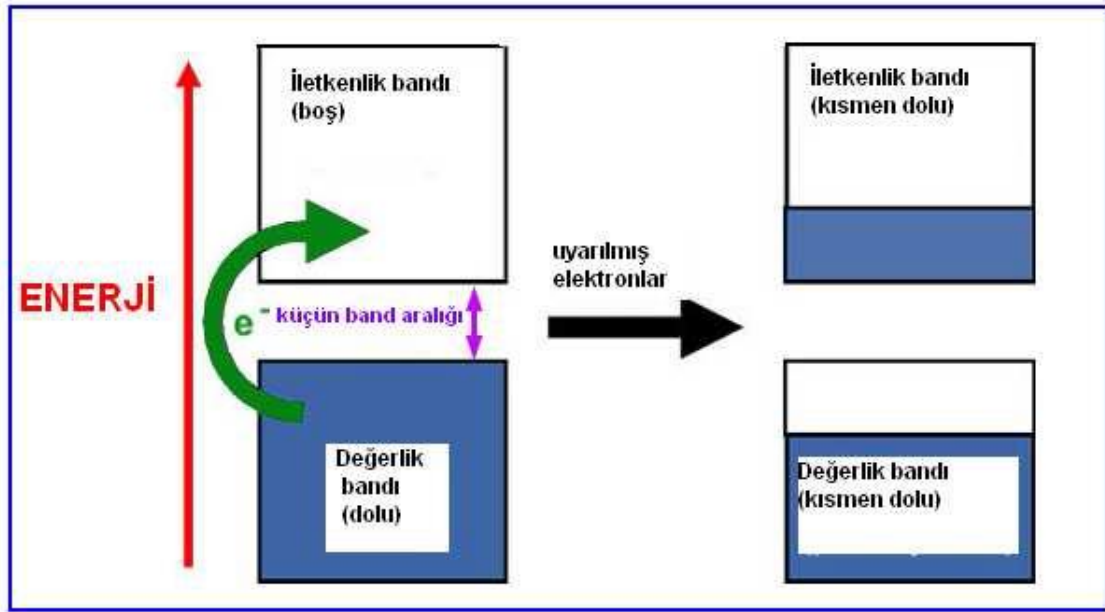
Bu proste, organik kirliticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO₂, H₂O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir (Kartal 2000).



Şekil 2.3. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler

Bir fotokatalitik tepkimede şu adımlar gerçekleşmektedir:

- Bir yarı iletkenin uygun enerji ile uyarılarak yarı iletkende elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması,
- Oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ayrılması,
- Ayrılan elektron-boşluk ile redoks tepkimelerinin gerçekleştirilmesi,
- Tepkime ürünlerinin oluşması ve yüzeyin rejenerasyonu.



Şekil 2.4. Bir yarı iletkenin uyarılması sonucu bandlarda gerçekleşen olaylar (www.chemistry.wustl.edu, 2008).

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla, alifatik alkoller (metanol, etanol v.b.), alifatik karboksilik asitler (sitrik asit, formik asit v.b.), aminler, aromatikler (toluen v.b.), fenolik bileşikler, halofenoller (2,4 - diklorofenol v.b.), sürfaktanlar (trimetil fosfat v.b.), herbisitler (atrazin v.b.), pestisitler/fungisitler (fenitroton, metalaksil v.b.), boyalar, sülfidler (tiyofen, trimetilen sülfid v.b.) gibi birçok madde giderilebilmektedir (Wang et al. 1999, Chun et al. 2000, Habibi et al. 2001, Vulliet et al. 2002, Garcia and Takashima 2003, Gogate and Pandit 2004).

Fotokatalitik oksidasyonun üstün yönleri aşağıdaki gibidir:

- Birçok organik kirleticinin tam mineralizasyonunun başarılması,
- Ortam koşullarında çalışılması (oda sıcaklığı v.b.),
- Güneş ışığı gibi doğal kaynakların kullanılabilmesi,
- pH'nın geniş aralığında ve sulu ortamda TiO_2 'nin kimyasal kararlılığa sahip olması,
- TiO_2 'nin ucuz olması,
- Düşük derişimlerde sistemin uygulanabilirliği,
- Sistemin katkı maddesine ihtiyaç duymaması.

Fotokatalitik oksidasyonun istenmeyen yönleri aşağıdaki gibidir:

- a) Yaygın kimyasal tepkime hızlarıyla karşılaştırıldığında yavaş gerçekleşmektedir,
- b) Gerçek atıksuyun daha kompleks olması nedeniyle giderim zorlaşmaktadır,
- c) Uzun süre katalizörün kullanımı yapısını bozmaktadır,
- d) Katalizörün uniform ısınlanması büyük ölçekli sistemlerde zor olmaktadır,
- e) Katalizörün sıvı fazdan ayrımı zor ve pahalı olmaktadır (Gogate and Pandit 2004).

Fotokatalitik oksidasyonda katalizör olarak çeşitli soy metaller (Ru, Pt, Ir ve Pd) ve bazı metal oksitler (Cu, Mn, Co, Cr, Ti, Bi, V ve Zn) kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalar için katalizörde aranan özellikler aşağıdaki gibidir:

- Yüksek aktivite,
- Yüksek sıcaklıkta kararlılık,
- Zehirlenmeye karşı direnç,
- Mekanik kararlılık ve aşınmaya karşı direnç,
- Her türlü maddede uygulanabilme,
- Fiziksel ve kimyasal kararlılık (Pirkanniemi and Sillanpää 2002).

2.5. Foto-Katalitik Sistemlere Etki Eden Faktörler

Foto-katalitik bozundurma yönteminde pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti ve O_2 'nin kısmi basıncı gibi çeşitli parametreler etkindir. pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti ve O_2 '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 TiO_2 'nin yüzeyinin yüksüz kaldığı pH'da bozunma hızının arttığı belirtilmiştir. TiO_2 miktarının artırılması sonucunda ise, bozunma hızı artış göstermiş ancak limit değer olarak 2g/L belirlenmiştir. O_2 '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.

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

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

2.5.1. 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 (ZnO_2^{2-}) 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 prometrinin TiO_2 sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. Katalizör miktarının bozunma hızını etkilediği ve TiO_2 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).

2.5.2. 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 dekolorizasyon oranının azaldığı tespit edilmiştir. İlk 20 dakika içerisinde RB5'in tamamının bozundurulması pH 3'te başarılmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlarda çözeltinin pH değeri TiO_2 yüzeyinin elektrostatik yükünü etkileyebilmektedir. Bu nedenle pH, fotokatalizör yüzey yük yoğunluğunu ve dolayısı ile fotokatalitik oksidasyon verimini belirleyici bir faktördür. Özellikle iyonik organik maddelerin TiO_2 yüzeyinde adsorpsiyonunda pH önemli bir parametredir.

Reaktif Red 2(RR2)'nin US(Ultrasonik), US/ TiO_2 , UV/ TiO_2 ve UV/US/ TiO_2 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. US(Ultrasonik), US/ TiO_2 , UV/ TiO_2 ve UV/US/ TiO_2 yöntemlerinin tümünde en etkin parçalanmanın asidik pH'da olduğu saptanmıştır. UV/US/ TiO_2 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.

2.5.3. UV Işın Kaynağının Foto-Katalitik Reaksiyona Etkisi

Yapısında fosfor bulunduran pestisitlerden dimetil-2,2-diklorvinil fosfat (DDVP) ve dimetil-2,2,2-triklor-1-hidroksietil fosfat (DEP)'in sulu TiO_2 süspansiyonunda fotokatalitik bozunmasının incelendiği bir çalışmada (Harada ve ark., 1990) UV ışınının reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Her iki madde TiO_2 süspansiyonunda 500W süper-yüksek basınç cıva lamba ile aydınlatıldığında bozunmuş ve yarılanma süreleri DDVP için 90 dk., DEP için 35 dk. olarak belirlenmiştir. Karanlıkta TiO_2 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.

2.5.4. 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 Akme Mehmet 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.

2.6. Fotokatalitik Oksidasyon Konusunda Yapılan Bazı Çalışmalar

Fotokatalitik oksidasyon konusunda çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Çalışmalarda kullanılan sistemler incelendiğinde; katalizör olarak TiO_2 kullanımı hariç, deney sistemi, yöntem vb. konularda ortak bir nokta bulunmamaktadır. Bu nedenle kullanılan sisteme benzer olanlar tercih edilerek araştırma yapılmıştır. Kaynak araştırmasının ilk kısmında TiO_2 'i katalizör olarak kullanan çalışmalara yer verilirken, ikinci kısmında ise farklı modifiye katalizörlerle yapılan çalışmalar üzerine inceleme yapılmıştır.

Zielinska et al. (2001), Reactive Black 5'in (RB5) iki farklı katalizör varlığında (TiO_2 -Tytanpol A11 ve TiO_2 - Degussa P25) fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. P25 ile çok daha hızlı giderim gerçekleştirilmiştir. Optimum katalizör derişimi iki tür içinde $0.4 \text{ g}/0.5 \text{ dm}^3$ ve optimum pH 2 olarak belirlenmiştir. Boyanın katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu P25 için A11'den 5 kat daha iyi olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin band aralık enerjilerini, A11 için 3.31 eV ve P25 için 3.14 eV bulmuşlardır. pH=2'de RB5'in giderimi katalizör yüzeyinde gerçekleşirken, pH=12'de boyanın OH radikalleri ile tepkimesi gerçekleşmiştir. Tüm durumlarda giderim derecesi A11 için P25'den % 30 daha düşük hesaplanmıştır. P25'in yüzey alanı A11'inkinden 5 kat daha yüksek olduğu ve band aralık enerjisi daha yüksek belirlendiği için verimler arasında farklılık gözlemlendiği ortaya konmuştur.

So et al. (2002), çeşitli fiziko-kimyasal koşullar altında Procion Red MX-5B'nin fotokatalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. Boyarmaddenin derişimi arttıkça, UV'yi boyanın absorplamasından dolayı giderimin azaldığını, UV - şiddeti arttıkça katalizör tarafından absorplanan foton sayısı artacağından giderimin de doğrusal olarak arttığını belirtmişlerdir. Optimum katalizör derişimi 500 mg/L ve H_2O_2 derişimi 10 mM olarak bulunmuştur. Bu derişimin üzerindeki değerlerde H_2O_2 'nin bulanıklığa neden olması ve çökmesi gibi etkenlerden dolayı giderimin değişmediği ileri sürülmüştür. Optimum koşullar altında 20 dk'da %100 renk giderimi ve 80 dk da % 90 mineralizasyon elde etmişlerdir. Mineralizasyonun, fotokatalitik oksidasyona karşı dirençli son ürünler nedeniyle tamamen başarısız olduğunu belirtmişlerdir.

Daneshvar et al. (2003), TiO₂ süspansiyonunda UV-C lamba ile Acid Red 14'ün fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. Optimum katalizör derişimi 40 ppm, pH 2 ve H₂O₂ 10 mmol/L olarak belirlenmiştir. Boya derişimi arttıkça giderim azalmıştır. Etanolün, OH radikallerinin oluşumunu önleyici etkisinden dolayı giderimi azalttığını belirtmişlerdir.

Tang and Chen (2004), halka şeklinde foto-tepkime kabında TiO₂/UV sistemini kullanarak Reactive Black 5'in fotokatalitik gideriminde pH, katalizör derişimi gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada boya gideriminin, asidik koşullar altında arttığı, boyanın başlangıç derişimi arttıkça azaldığı, katalizör derişimi arttıkça (belirli bir değere kadar) arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca yüksek çözünmüş oksijen (15 ppm) ve NaCl bulunan ortamda renk giderim ve mineralizasyon hızlarının daha çok arttığını bulmuşlardır. Sistem için optimum TiO₂ derişimi, pH ve boya derişimi sırasıyla 1 g/L, 2.4 ve 50 ppm olarak belirlenmiştir. Çalışılan sistemde renk giderim hızı Langmuir-Hinshelwood eşitliğiyle uyum göstermiş, tepkime hız sabiti $k = 2,45$ ppm/dk ve adsorpsiyon denge sabiti $K = 0,048$ 1/ppm olarak belirlenmiştir.

Habibi et al. (2005), sulu TiO₂ süspansiyonlarında üç farklı diazo tekstil boyasının (Solophenyl red 3BL, Direct Copper Navy Blue RL ve Light Yellow X6G) fotokatalitik giderimleri üzerine işletme parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Oksijen akışı arttıkça, RL ve X6G giderimi daha kısa sürede gerçekleşirken, 3BL giderimini etkilememiştir. Sıcaklık artışı ise RL ve 3BL'nin giderim süresini etkilemezken, X6G'nin daha kısa sürede giderimini sağlamıştır. Optimum TiO₂ derişiminin, X6G için 7 mg/L, 3BL için 10 mg/L ve RL için 25 mg/L olduğu, optimum pH'nin, RL ve 3BL için 8 - 12 ve X6G için asidik koşullarda olduğu belirlenmiştir. Organik iyonların hidroksil radikalini tüketici etkisinden dolayı giderimi azalttığı ve UV ışınlama süresi arttıkça giderimin arttığı belirlenmiştir. Boyaların fizikokimyasal özelliklerinin farklı olmasından dolayı sistem parametrelerinden farklı şekillerde etkilendikleri belirtilmiştir. Fotokatalitik giderim kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood hız yasasıyla uyumlu olduğunu belirlemişlerdir.

Muruganandham and Swaminathan (2006), TiO₂ – UV prosesiyle Reactive Orange 4'ün fotokatalitik renk giderimi ve mineralizasyonunu incelemişlerdir. Optimum katalizör derişiminin 4 g/L olduğunu, boya derişimi arttıkça giderimin azaldığını ve pH'ın 10 olduğu durumda en iyi giderimin gerçekleştiğini bulmuşlardır. Katalizör bulunmadığı ortamda ihmal edilebilir bir giderim gözlenirken, karanlıkta katalizör varlığında % 25 giderim ve UV+ TiO₂ bulunduğunda % 95.1 renk giderimi ve % 63.88 mineralizasyon (60 dk) gözlenmiştir. Tam renk giderimi 80 dk'da ve tam mineralizasyon 180 dk'da gerçekleşmiştir. H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈ ve KBrO₃ gibi elektron alıcılarının giderimi arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum, elektron alıcıların elektron boşluk yeniden birleşimini önlemesiyle açıklanmıştır. Sistem için H₂O₂'nin optimum miktarı 15 mmol olarak belirlenmiştir.

Muruganandham and Swaminathan (2006), Reactive Yellow 14'ün TiO₂-UV fotokatalitik oksidasyonu üzerine işletme parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara bakıldığında; en iyi katalizörün ZnO ve optimum TiO₂ derişiminin 4 g/L olduğunu, elektron alıcıların ilavesiyle giderimin arttığını belirlemişlerdir. Sistemde UV ışın şiddeti arttıkça, katalizörün daha çok foton absorplamasından dolayı, giderimin arttığı ve inorganik iyonların (Na₂CO₃ ve NaCl) eklenmesiyle (inorganik iyonların hidroksil radikalini tüketici etkilerinden dolayı) giderimin azaldığını gözlemlemişlerdir.

Yin et al. (2006), TiO₂'nin bulunduğu ortamda 4BS azo boyanın fotokatalitik giderimi üzerine kinetik çalışma yapmışlardır. Optimum pH 3.5 olarak bulunmuştur. Işınlama alanı ve karıştırma hızı arttıkça giderim artmıştır, optimum karıştırma hızı 350 devir/dk olarak belirlenmiştir. Işık kaynağı için optimum uzaklık 17 cm olarak belirlenmiştir. Bu uzaklıkta ışınlama şiddeti 1000 µw/mm² olarak bulunmuştur. Hız sabitleri, TiO₂'nin 0.5 g/L derişimi için 28.57 m/dk ve 1-6 g/L derişimleri arasında ise 91.07 m/dk olarak belirlenmiştir.

Toor et al. (2006), çamur 'slurry' tepkime kabında UV/TiO₂ kullanarak Direct Yellow 12'nin fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. 1,5 saat sonra tam renk giderimi ve 2,5 saat sonra % 94 KO₂ giderimi gözlenmiştir. Optimum katalizör derişimi 2 g/L'dir. Optimum pH 4,5 olarak belirlenmiştir. Işık şiddeti arttıkça lineer olarak giderim

artmıştır. Optimum H_2O_2 derişimi 2,5 g/L olarak bulunmuştur. Organik moleküllerin giderimi Langmuir-Hinshelwood eşitliğine göre pseudo 1.mertebe olarak belirlenmiştir.

Bizani et al. (2006), iki farklı ticari boyanın (Cibacron Red FNR ve Cibacron Yellow FN2R) fotokatalizör olarak TiO_2 süspansiyonunun bulunduğu ortamda fotokatalitik giderimini incelemiştir. En hızlı giderimi TiO_2 Hombikat UV-100 ile başarmışlar ve bu durumu katalizörün P25'e göre daha geniş yüzey alanına sahip olmasıyla açıklamışlardır. Boyaların giderimi Langmuir-Hinshelwood modeline göre pseudo-1.mertebe olarak belirlenmiştir. Oksitleyicilerin (H_2O_2 gibi) ilavesiyle giderimde artış gözlenmiştir. Mineralizasyon, DOC (çözünmüş oksijen derişimi) ölçülerek 5 saat sonra % 80 olarak belirlenmiştir. Ara ürünlerin ana üründen daha zehirli olduğu gözlemlenmiştir. Gerçek atık su ile yapılan çalışmalarda tam renk giderimi 6 saat sonra basarılırken, DOC ve zehirlilik giderimi 6 saat sonra sırasıyla % 29 ve 35 olarak belirlenmiştir.

Gupta et al. (2007), TiO_2 katalizörünü kullanarak tehlikeli bir boya olan Safranin-T'nin fotokimyasal giderimini incelemiştir. Deneysel sonuçlardan, optimum TiO_2 miktarının 12 mg/L olduğu, boya derişimi arttıkça giderimin azaldığı ve H_2O_2 miktarı arttıkça giderimin arttığı saptanmıştır. Sistemde kullanılan boyarmadde için optimum pH 11,4 olarak bulunmuştur. Boya derişimi arttıkça, katalizör yüzeyine adsorplanan boya miktarı arttığı ve katalizörün aktivitesi azaldığı için giderimin azaldığını belirtmişlerdir.

Kositzi et al. (2007), Cibacron Yellow LS-R'nin fotokatalitik oksidasyonunu incelemiştir. Deneysel sonuçlara bakıldığında ZnO 'nun 90 dk'da % 80 KO_2 giderimiyle en iyi katalizör olduğuna ve bakteri vibrio fischeri için zehirli etki gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Sistemin kinetiği, Langmuir – Hinshelwood modeline göre kaydırılmış (pseudo) 1. mertebe kinetik olarak belirlenmiştir. Heterojen fotokatalitik tepkimelerin sıcaklığa çok fazla bağlı olmadığını belirtmişler ve nedenini TiO_2 'nin band aralık enerjisinin çok yüksek (3.2 eV) olmasına bağlamışlardır. Tepkime sıcaklığının ara yüzeyde organik bileşiklerin oksidasyon hızını arttırabileceğini, fakat aynı zamanda organik bileşikler ve çözünmüş oksijenle bağlantılı adsorptif kapasiteyi azaltabileceğini belirtmişlerdir. Sıcaklık arttıkça giderim hızı her iki katalizör içinde

artmıştır. Ayrıca Arrhenius eşitliğinden yararlanarak katalizörler için aktivasyon enerjilerini (0.5 g/L TiO₂, pH=6 için Ea= 36.316 ± 2.644 kJ/mol ve 0.5 g/L ZnO, pH = 7.5 için 15.232 ± 2.020 kJ/mol) hesaplamışlardır.

Kaur and Singh (2007), UV ışınlamasıyla Reactive Red 198'in TiO₂ ortamında fotokatalitik giderimini incelemiştir. Deneysel sonuçlara bakıldığında optimum TiO₂ derişimi 0.3 g/L bulunmuş ve TiO₂ derişimi - renk giderim hızı arasındaki bağlantı 0.45 olarak belirlenmiştir. Ayrıca optimum pH 3.5, optimum H₂O₂ derişimi 5 mM olarak belirlenmiştir. Çözelti aynı koşullar altında güneş ışığı ve yapay UV ışığıyla ışınlandığında, güneş ışığı (29 W/m² ortalama ışın şiddeti) altında 20 dk'da % 98 boya giderimi, yapay UV ışığıyla aynı sürede % 86 boya giderimi belirlenmiştir. Katalizörün dört kez kullanımıyla giderim verimi % 98'den % 40'a düşmüştür. Reactive Yellow 14'ün mineralizasyonunu KO₂ giderimiyle belirlemiştir. Optimum koşullar altında 3 saat ışınlama sonrasında KO₂ değeri 104'den 5 mg/L'ye azaldığını belirlemiştir.

Bu kısımda, fotokatalitik oksidasyonda değişik türde katalizör kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalardan iki tür katalizör için yapılan araştırmalara yer verilmiştir:

- 1- B/TiO₂ (Bor-yüklü TiO₂)
- 2- Aktif karbon üzerine sabitlenmiş TiO₂ nanokristalleri

Carpio et al. (2005), toz ve pellet olmak üzere aktif karbonun iki farklı formuna TiO₂'nin (sol – gel metoduyla) sabitlenmesiyle oluşturulan katalizörlerle fenolün UV ve güneş ışığı altında fotokatalitik giderimini incelemiştir. TiO₂, AC toz haldeyken pellet forma göre daha iyi yayılmıştır. Spesifik yüzey alanları incelendiğinde, AC toz halde daha büyük yüzey alanına sahipken (1007±15 m²/g), TiO₂/AC formunda; pelletle hazırlanmış katalizörün tozla hazırlanmış olana göre daha büyük yüzey alanına (780±54 m²/g) sahip olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları yapıldığında sadece AC'nun bulunduğu ortamda sonuçlar daha iyi çıkmış ve UV-A ışığı altında TiO₂/AC katalizörüyle fenolün giderimi başarılıdır. TiO₂/AC tozu ile fenolün adsorpsiyonu, TiO₂/AC pellete göre daha yüksek çıkmıştır. Fotokatalizle % 50 fenol giderimi başarılıdır. UV ve güneş ışığı altında giderimin gerçekleşebileceğini belirlemiştir.

Li et al. (2006), TiO₂/AC katalizörüyle metil oranjin fotokatalitik giderimini ve kinetiğini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarında BET, SEM, XRD ve optik absorpsiyon spektroskopisini kullanmışlardır. BET verilerine göre, AC/TiO₂ yüzey alanı AC'a göre azalmıştır. Ortamın sıcaklığı arttıkça TiO₂'nin anatase yapıdan rutil yapıya geçtiği gözlenmiştir. Katalizörün fotokatalitik aktivitesinin çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Sistemin kinetiği pseudo 1.mertebe olarak bulunmuştur. TiO₂ ağırlıkça % 47 olduğu zaman en iyi verilerini elde etmişlerdir. Kc (adsorpsiyon sabiti)'yi 0,1116 L/mmol ve kc (hız sabiti)'yi 0,1872 mmol/Ldk olarak hesaplamışlardır. Cordero et al. (2007), 4-klorofenolün (4 CP) fotokatalitik giderimi üzerinde TiO₂ ve AC arasında sinerjik etki olup olmadığını incelemişlerdir. Kullandıkları aktif karbonları Tabebuia pentaphyla ağacından CO₂ ile fiziksel aktivasyonla ya da azot bulunan ortamda 1 saat boyunca 450° C 'da karbonizasyonla elde etmişlerdir. Sonuçlar TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin aktif karbonun yüzey kimyasıyla doğrudan bağlantılı olduğunu göstermiştir. Karbon desteğinde elektronik yoğunluğun artmasının TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırarak 4CP giderimini kolaylaştırdığı belirlenmiştir.

Bettinelli et al. (2007), TiO₂ üzerine bor ve vanadyum yüklenmiş (modifiye sol-gel yöntemiyle) katalizörlerin fotokatalitik etkinliğini ve bu katalizörlerle metilen mavisinin fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. Bor miktarı arttıkça B/TiO₂ katalizörünün spesifik yüzey alanı artmıştır. Molce % 1 vanadyum ilavesi ile metilen mavisinin fotogiderimi artmıştır, ancak deaktivasyon ve bazı zehirli etkiler gözlenmiştir. Bor ilave edilmiş TiO₂ katalizörü ile metilen mavisinin en iyi giderimi molce % 9 bor ilave edildiğinde gözlenmiştir.

Zaleska et al. (2008), UV ve görünür ışık altında bor-yüklü TiO₂'nin (sol-gel metodu ve havan ile toz haline getirme) fotokatalitik etkinliğini incelemişlerdir. Sadece borik asit trietil ester ile TiO₂'nin karıştırılıp öğütüldüğü katalizör a>400 nm de aktif bulunmuştur. UV ışığı altında fenolün fotokatalitik oksidasyonu için saf TiO₂'ye göre daha iyi sonuçlar elde edilememiştir. Sol-gel metoduyla hazırlanan katalizör TiO₂'nin amorf yapıdan anatase yapıya dönüşümünü engellemiştir. Daha çok bor ilavesi (% 10) diboron trioksit (Fotokatalitik etkinliği TiO₂'nin yüzeyini kaplayarak azaltmaktadır.) fazın oluşumuyla sonuçlanmıştır. B-TiO₂ görünür ışık altında etkin duruma getirilmiştir.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinin giderim verimini arttırmak amacıyla yapılabilecek çalışmalardan biri de sistemde farklı katalizörler denemektir. Kaynak araştırmasından da görüldüğü gibi pek çok çalışmada üstün yönlerinden dolayı TiO₂ kullanılırken, son yıllarda TiO₂ yerine kullanılabilir modifiye katalizörler üzerine ilgi artmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Silika jel 60 (0,063–0,2 mm) (Merck)
- Titanyum(IV)Bütoksit %97 (C₁₆H₃₆O₄Ti) (Sigma-Aldrich)
- Cr(NO₃)₃H₂O (Merck)
- Çözücüler: Saf su, Siklohegzan (Merck)

3.1.2. Kullanılan Aletler

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

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

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

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

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

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

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

Fotokatalitik Reaktör: Fotokatalitik deneyler Kerman UV 8/18 reaktör ile yapılmıştır. Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kerman UV 8/18 reaktör

3.2. Metot

3.2.1. Fotokatalist Hazırlanması

Silika jel kurutuldu ve $Ti(OC_4H_9)_4$ ün siklohegzan çözeltisiyle emdirme metodu ile 15 saat bekletilerek hazırlandı. $40\text{ }^\circ\text{C}$ de siklohegzan çözeltisi buharlaştırıldıktan sonra $120\text{ }^\circ\text{C}$ de 6 saat kurutuldu ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ de 1, 2, 3, 4 saat, $500\text{ }^\circ\text{C}$ de 3 saat, $600\text{ }^\circ\text{C}$ de 3 saat ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ de 3 saat kalsine edildi.

Çizelge 3.1. Destek maddesi olarak kullanılan silika jel'in özellikleri

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

3.2.2. Fotokatalitik Deneyler

Bütün deneyler dikey dairesel silindirik reaktör kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 3.1 Kullanılan UV lambaların (18 lamba) dalga boyu 365 nm dir. Farklı kalsinasyon zamanında ve kalsinasyon sıcaklığında 0.5 g, 0.7 g, 1.0 g katalist numuneler alınarak 25, 50, 75, 100 ppm 300 ml Cr(NO₃)₃ çözeltisi içinde çözüldü. Çözeltiler fotokatalitik reaktör içine koyuldu. Başlangıç, 1 saat, 2 saat ve 3 saat sonra pH ve sıcaklık değerleri ölçüldü. Ayrıca numuneler (1 ml) 10 ml ye seyreltilerek Cr iyonu konsantrasyonu AAS de ölçüldü. Katalizörün fotokatalitik etkinliği, metal iyonlarının giderilmesi eşitlik 3.1 kullanılarak değerlendirildi. Giderim yüzdesi (%R) için kullanılan formül Eşitlik 3.1 de gösterilmiştir.

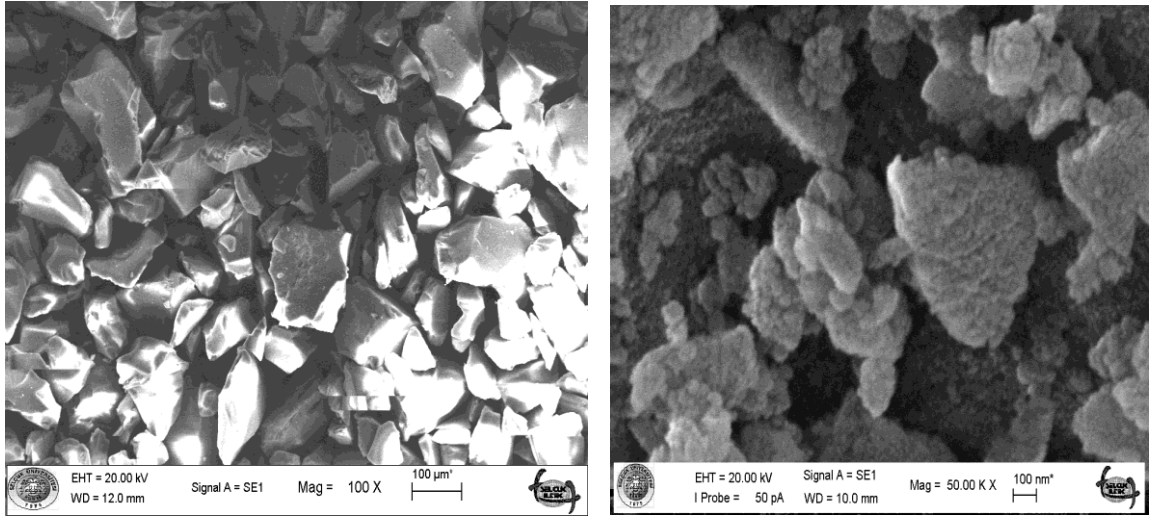
$$R(\%) = \left[\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \right] \times 100 \quad (3.1)$$

R giderme verimini, C₀ metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu, C_t herhangi bir zamanda konsantrasyonu göstermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. TiO₂-SiO₂ Fotokatalizörün Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Titanyum oksit katalizörün hazırlanması işleminde elde edilecek ürünün yüzey alanını geliştirmek ve fotokatalitik etkisini arttırmak için hayati önem taşıyan birkaç faktör vardır. Bu faktörler; reaksiyon süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, farklı konsantrasyonlardır. Titanyum oksit- silika jel katalistin oluşumu için gerekli şartları anlayabilmek için 21 saatte sentezlenen TiO₂-SiO₂ katalistin SEM mikrografisi şekil 4.1. de gösterilmiştir.

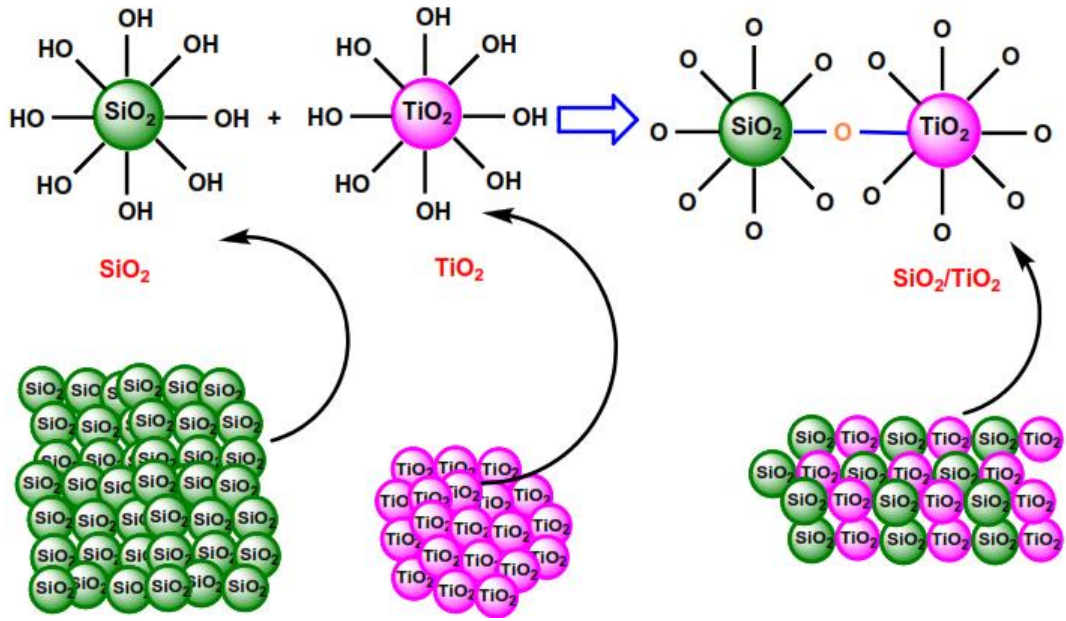


(a)

(b)

Şekil 4.1. Si(a) ve 21 saatte hazırlanan TiO₂-SiO₂ katalistin SEM görüntüsü(b)

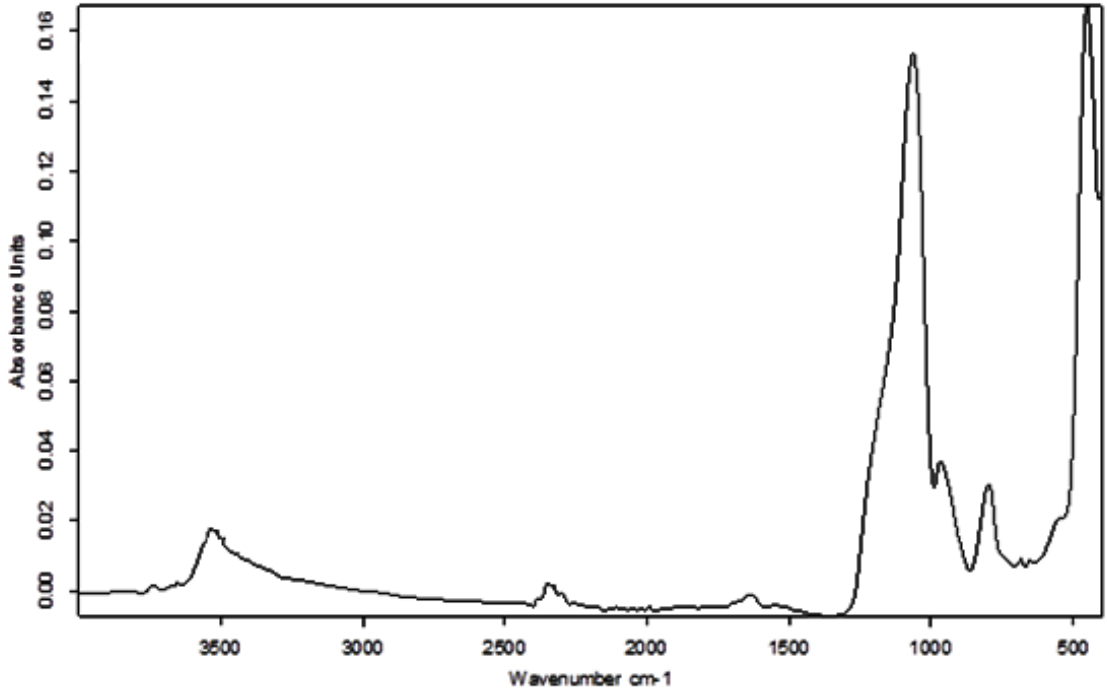
Titanyum oksit ile silisyum dioksit arasında kimyasal bağların olması hazırlanan katalizin karahlığını sağlar. Şekil 4.2. de TiO₂-SiO₂ katalistin yapı modeli gösterilmiştir.



Şekil 4.2. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalistin yapı modeli.

4.1.1. FT- IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ karışımının FTIR spektrumu Şekil 4.3. de gösterilmiştir. Yaklaşık 1074 veya 1238 cm^{-1} dalga boyundaki pik, Ti-O-Si titreşimi için $930\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ deki, Ti-O-Ti titreşimi için için $1340\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ deki Si-O-Si nin gerilme titreşimine karşılık gelir. 970 cm^{-1} seviyesinde silika jel görülmektedir. Fakat Ti-O-Si piki silika jel için. 970 cm^{-1} deki pik tarafından örtülen zayıf adsorpsiyon bandıdır. 1384 cm^{-1} deki pik $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ katalist için gözlenen piktir. Bu pik Ti-O-Ti gerilimine karşılık gelir. $1100,91\text{ cm}^{-1}$ de, Si-O-Si gerilme titreşimi için gözlenen band aynı zamanda silika jel içinde gözlemlendi. 1635 ve 3441 cm^{-1} de gözlemlenen pikler sırası ile su ve OH bağlarının gerilimini göstermektedir.



Şekil 4.3. Sentezlenen TiO₂-SiO₂ karışımının FTIR spektrumu

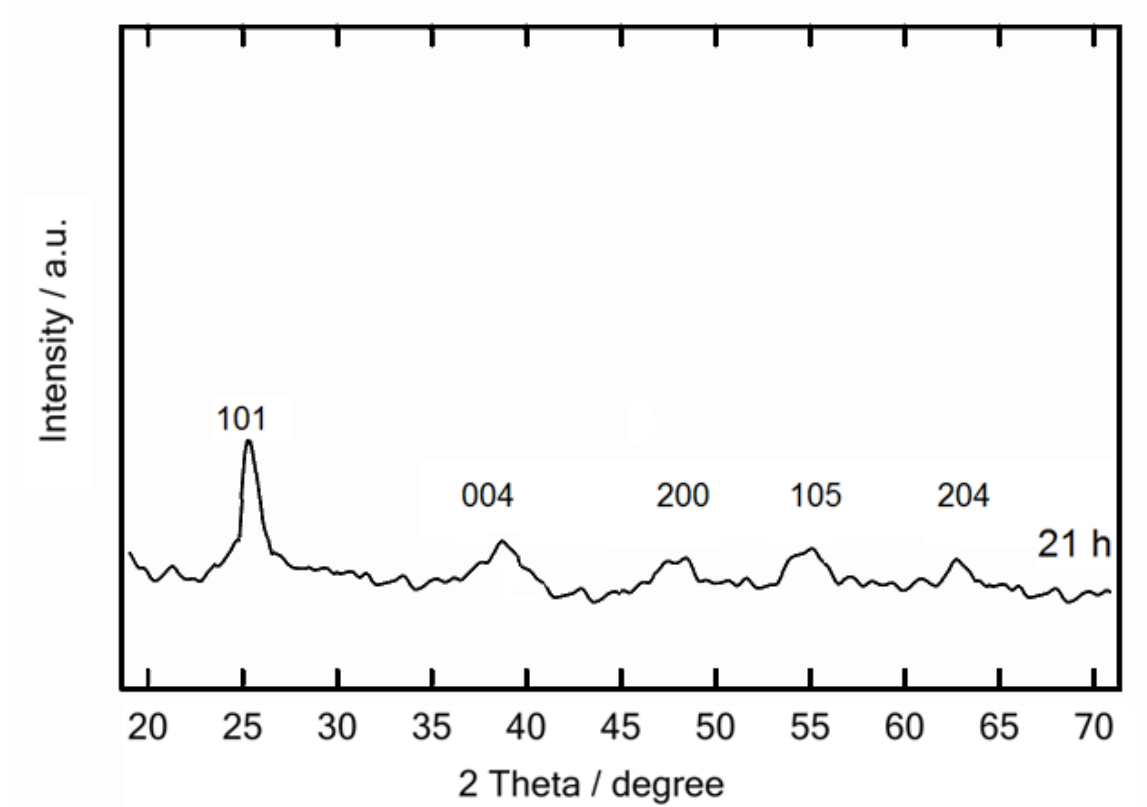
4.1.2. XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi

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

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (4.1)$$

Burada k ; kristal biçimine bağlı bir sabit, λ ; X ışını dalga boyu, θ ; Bragg açısı ve β ; FWHM (full width at half max) pikin yarısındaki maksimum genişliktir. Sentezlenen TiO₂/SiO₂ katalizinin XRD modeli Şekil 4.4 de gösterilmektedir. Fazın kimliği ürünün saf olduğunu göstermektedir. Anataz fazına ait pik haricinde başka pik gözlenmemektedir. Piklerin yoğunluğu ve şekli iyi bir kristal olduğunun göstergesidir. Genişleyen XRD piki esasen sentezlenen TiO₂ katalizörün küçük çaplı boyutuna

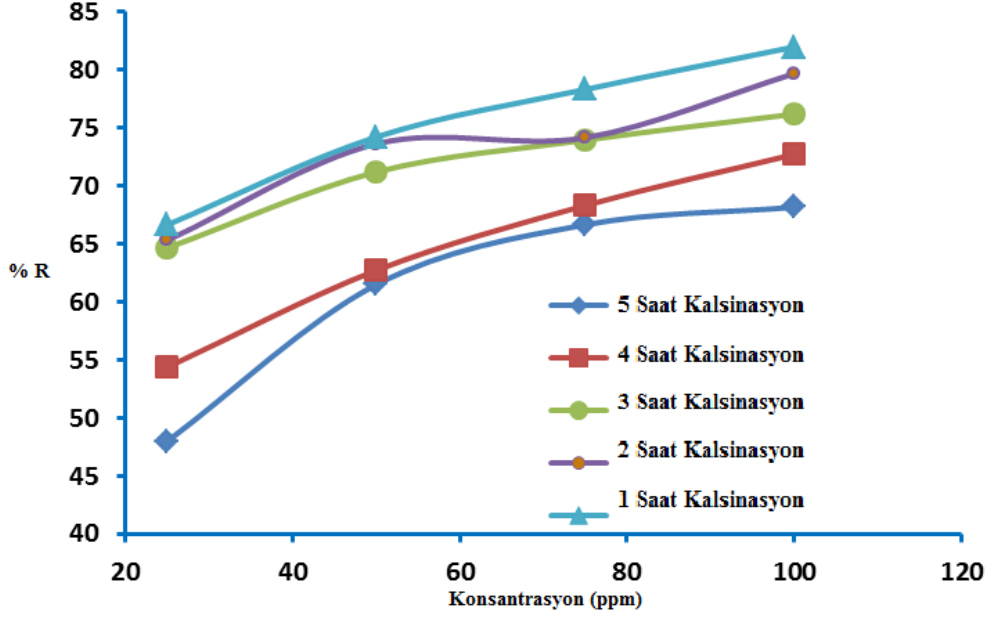
katkıda bulunur. Sherrer denkleminde 21 saatte sentezlenen fotokatalistin kristal boyutu 10.85 Mm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. 21 saatte hazırlanan TiO₂-SiO₂ katalistin x-ray difraksiyon modeli

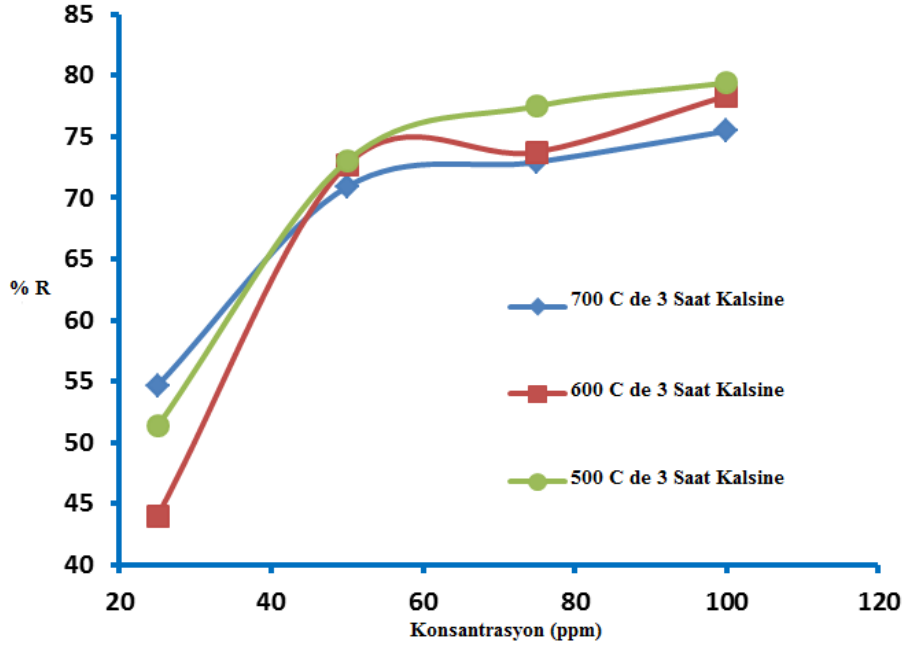
4.2. Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi

Çözelti konsantrasyonunun Cr(III) iyonlarının giderimi üzerine oldukça önemli olduğu gözlenmiştir. Cr(III) iyonları için giderme verimini gösteren grafikler 500, 700 ve 1000 mg katalizler için gösterilmiştir. Şekil 4.5 te 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 500 mg katalistin konsantrasyon artışına karşı %R grafiği gösterilmiştir. Konsantrasyon artışı ile giderme veriminin arttığı tespit edilmiştir. En iyi Cr(III) giderimi 400 °C de 1 saat kalsine edilmiş katalist için elde edilmiştir. Şekil 4.5



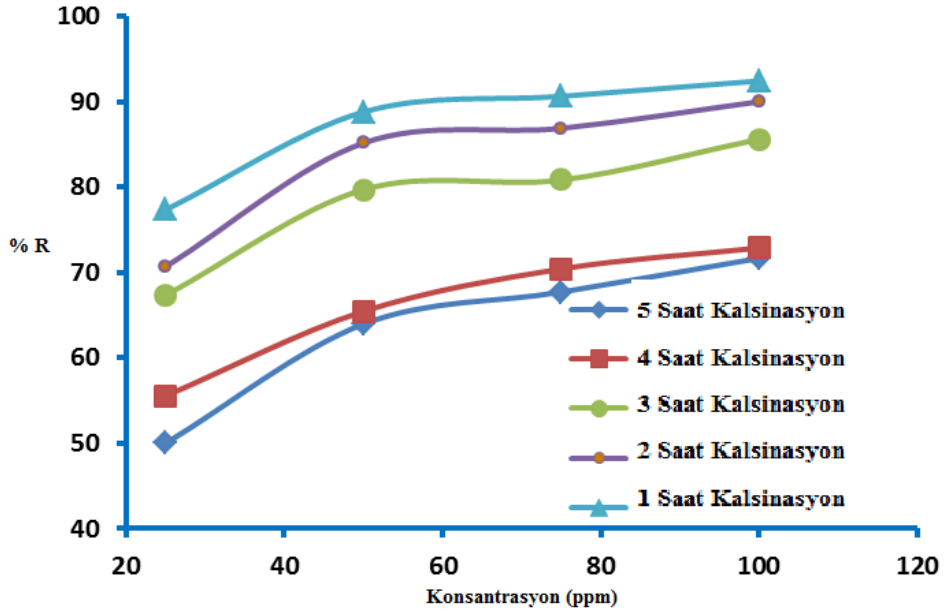
Şekil 4.5. 400 °C de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 500 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği

Şekil 4.6. da 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği gösterilmiştir.



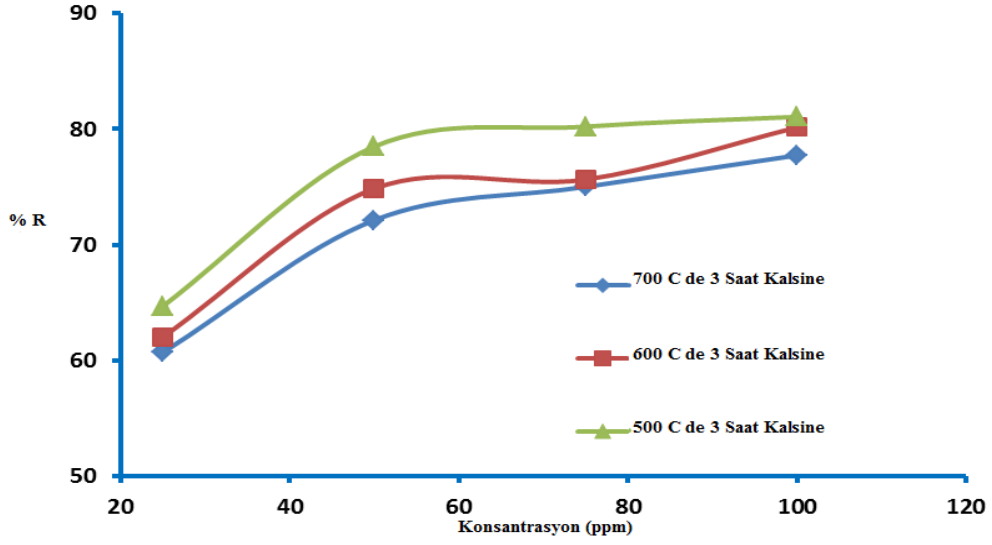
Şekil 4.6. 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 500 mg katalistin konsantrasyona karşı % R grafiği

Kullanılan katalist miktarının artışı ile % R verimin arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.7. de 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 700 mg katalistin konsantrasyona karşı % R grafiği görülmektedir.



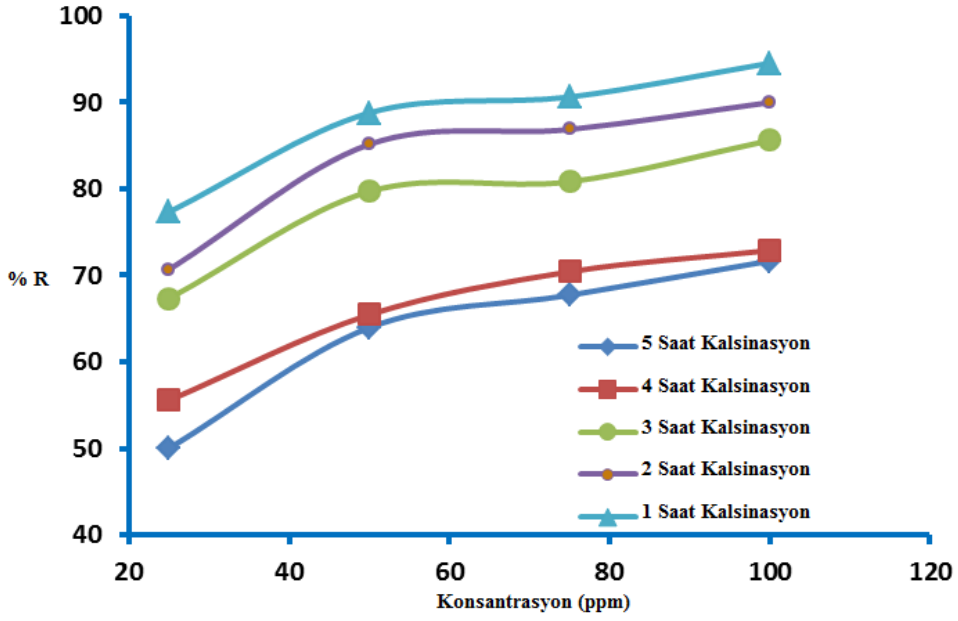
Şekil 4.7. 400 °C de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 700 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği.

Şekil 4.8. de 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 700 mg katalistin konsantrasyona karşı % R grafiği görünmektedir.



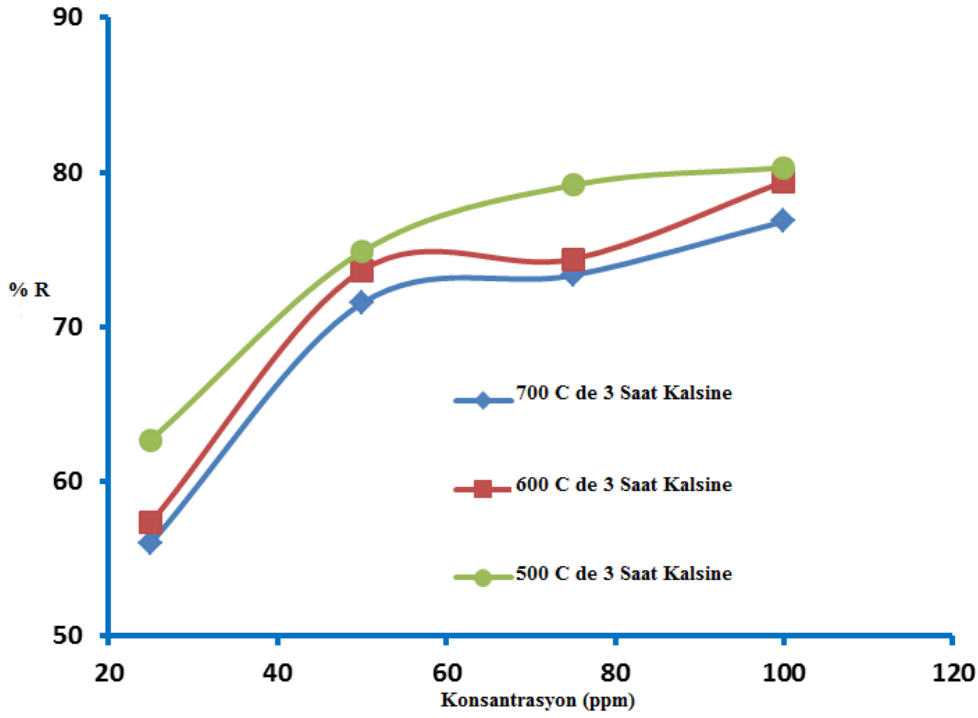
Şekil 4.8. 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 700 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği

1000 mg katalist kullanılarak yapılan çalışmalarda % R verimin diğer çalışmalara göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.9. de 400 °C de 1, 2, 3, 4, 5 saat kalsine edilmiş 1000 mg katalistin konsantrasyona karşı % R grafiği görülmektedir.



Şekil 4.9. 400 °C de 1,2,3,4,5 saat kalsine edilmiş 1000 mg katalistin konsantrasyonuna karşı %R grafiği

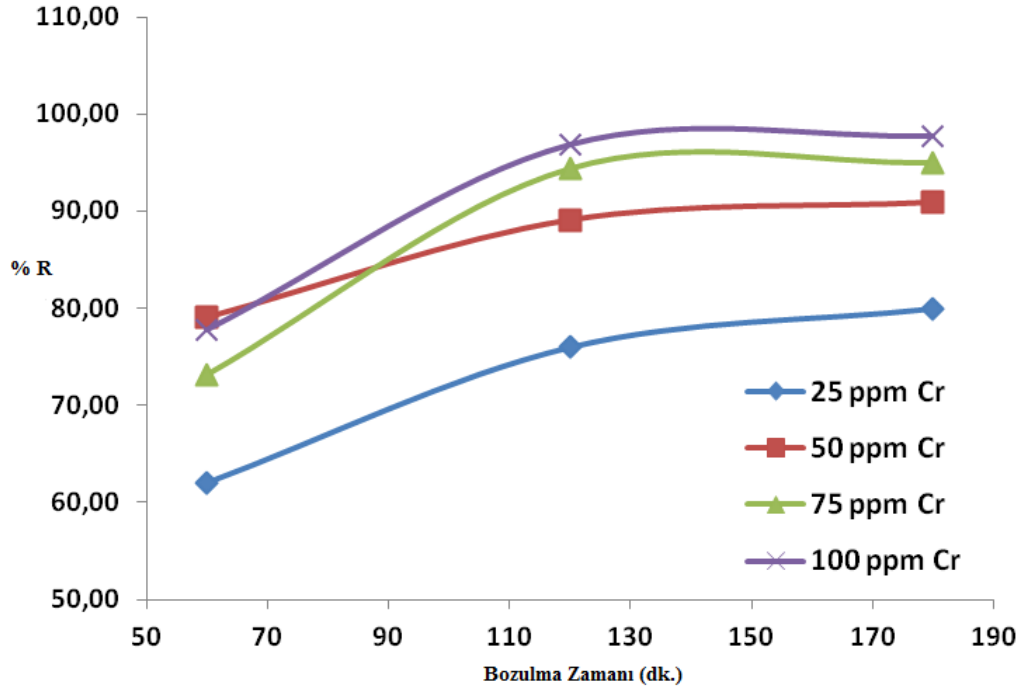
Şekil 4.10. da 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 1000 mg katalistin konsantrasyonuna karşı % R grafiği görünmektedir. 500 mg, 700 mg, 1000mg katalistlerle yapılan farklı konsantrasyonlardaki deneyler sonucunda en iyi Cr(III) giderimi 1000 mg katalist ve 100 ppm Cr(NO₃)₃ çözeltisi için gerçekleştirilmiştir.



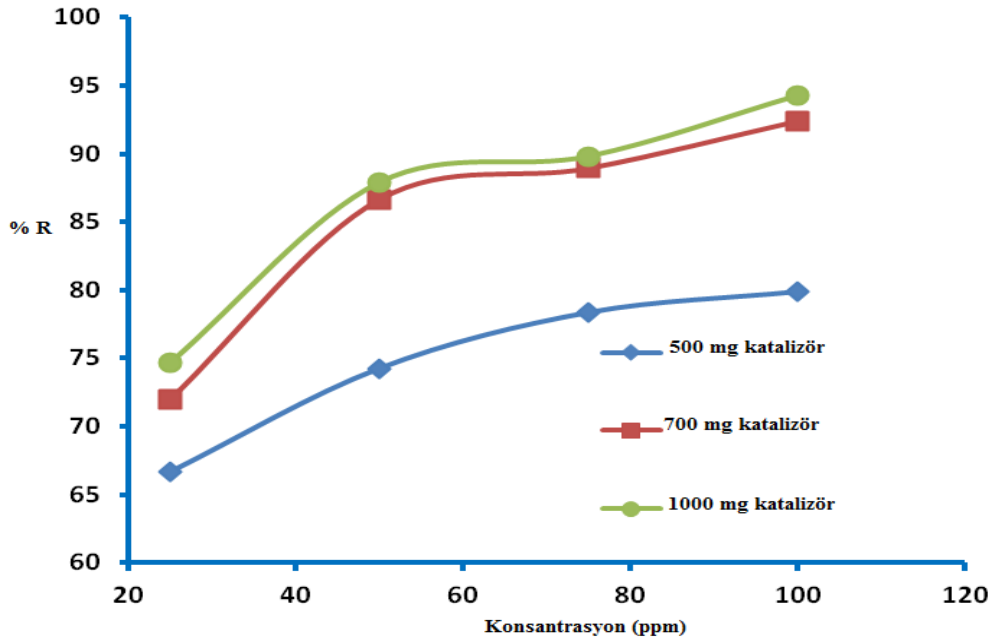
Şekil 4.10. 500 °C, 600 °C, 700 °C de 3 saat kalsine edilmiş 1000 mg katalistin konsantrasyona karşı %R grafiği

4.3. Aydınlatma Süresi ve Katalizör Etkisi

Krom giderme verimine aydınlatma süresinin etkisi Şekil 4.11 de gösterilmiştir. Genel bir eğilim olarak, giderim verimi 1 saat' den 3 saat' e kadar temas süresi arttıkça, tüm ağır metaller için artmıştır. En etkili giderme verimi 3 saat temas süresinden sonra, hedef metal iyonu olan Cr için elde edilmiştir 97.73%. Daha sonra reaksiyon süresi 3 saat' te sabit tutularak giderme verimine farklı katalizör ağırlıklarının (500, 700 ve 1000 mg) etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1. de ve Şekil 4.12. de gösterilmektedir. Katalizör ağırlığı 1000 mg da giderme veriminin Cr için 94,55% olduğu görülmüştür. Katalizör ağırlığı arttıkça, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve dolayısıyla artan yüzey alanına adsorbe metallerin miktarında artış olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.11. Krom giderme verimine aydınlatma zamanının etkisi



Şekil 4.12. 500 mg, 700 mg, 1000 mg katalistlerin konsantrasyona karşı (% R) grafiği

Çizelge 4.1. 500 mg, 700 mg, 1000 mg katalistlerin (% R) çizelgesi

Degredasyon Zamanı (saat) /Katalizör Miktarı(mg) ve Kalsinasyon Süresi (saat)	Giderme Verimi %.
	Cr
1/500 mg 1h	54.55
2/500 mg 1h	91.82
3/500 mg 1h	93.18
3/700 mg 1h	98.18
3/1000 mg 1h	99.55

4.4. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

Kalsinasyon, TiO₂ nin fotokatalitik etkinliğini optimize etmek için etkili bir yöntemdir. Krom giderme verimi katalizör miktarına, kalsinasyon sıcaklığına ve zamanın etkisine bağlı olarak değişmektedir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (400 - 700 °C) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (1-5 saat) yapılan çalışmalar incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2. de özetlenmiştir. 400 °C de 500 mg katalist için giderme verimi % 79,85 iken 700 mg katalist için % 92,42 1000 mg katalist için 94,55% olarak gözlenmiştir. 700 °C de 500 mg katalist için giderme verimi % 68,18 iken 700 mg katalist için % 71,67 1000 mg katalist için % 72,58 ağır metal giderme verimi ile sonuçlanmıştır. Yüzey alanı ve kristalit boyutu azalmaya neden olmuştur. 100 ppm krom çözeltisi ve 400 °C 1 saat kalsinasyon sıcaklığı ve süresinde 1000 mg katalizör en yüksek fotokatalitik aktiviteyi göstermiştir.

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

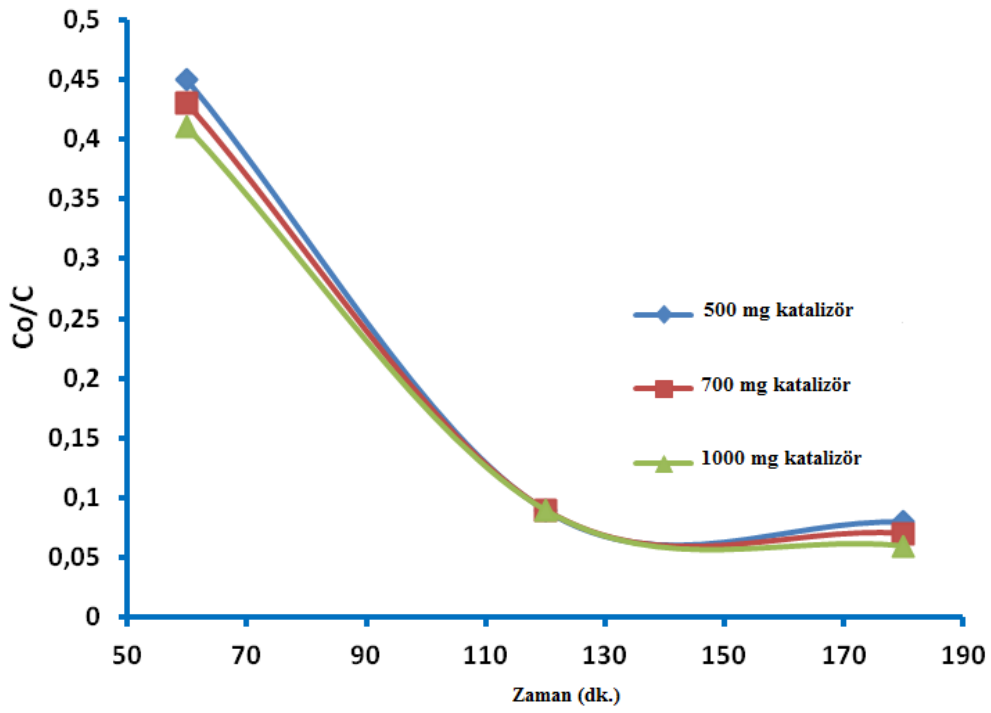
Calcination Temperature, (°C)/ Calcination time, (h)	Heavy metal removal %		
	500 mg Katalizör	700 mg Katalizör	1000mg Katalizör
400/1	79.85	92.42	94.55
400/2	79.70	90.00	90.76
400/3	76.21	85.61	86.52
400/4	79.39	80.30	81.06
400/5	78.33	79.39	80.15
500/3	75.45	76.82	77.73
600/3	72.73	72.88	73.33
700/3	68.18	71.67	72.58

4.5. TiO₂- SiO₂ Katalizörün Fotokatalitik Aktiviteleri

Sentezlenen TiO₂-SiO₂ katalizörün fotokatalitik aktiviteleri, krom çözeltisi içinde, dikey, silindirik bir reaktör kullanılarak 365 nm dalga boyunda test edilmiştir Farklı metallerin TiO₂-SiO₂ katalistlerle fotodegradasyonu Langmuire Hinshelwood kinetiği ile hesaplanabilir. Langmuire Hinshelwood eşitliği Şekil 4.2 de gösterilmiştir.

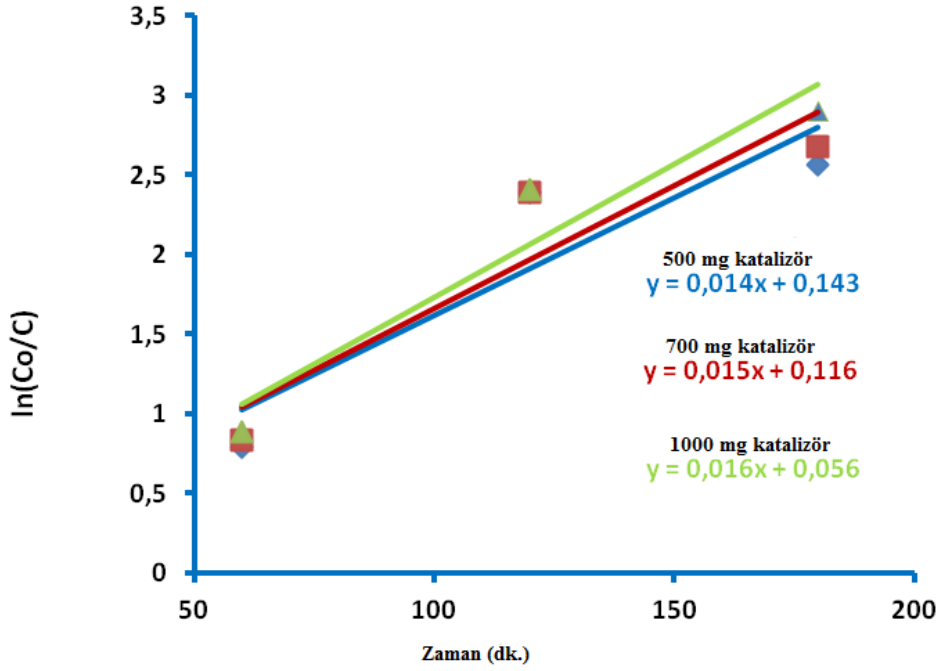
$$\ln(C_0/C) = kt \quad (4.2)$$

C, t zamanında metalin konsantrasyonu, C₀ başlangıç konsantrasyonu ve k hız sabiti ni göstermektedir. 500 mg, 700 mg ve 1000 mg TiO₂-SiO₂ katalizin fotokatalitik etkisi tanımlanmıştır. C₀ / C ye karşı zaman grafiği Sonuçlar Şekil 4.13. de gösterilmiştir. TiO₂-SiO₂ katalizörün fotodegradasyon aktiv itesinin genel düzeni 500 mg < 700 mg < 1000 mg olarak gözlenmiştir. TiO₂-SiO₂ katalizörün 1000 mg konsantrasyonda en yüksek aktiviteyi gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.13. Absorbansa karşılık gelen krom konsantrasyonunun kalibrasyon eğrisi

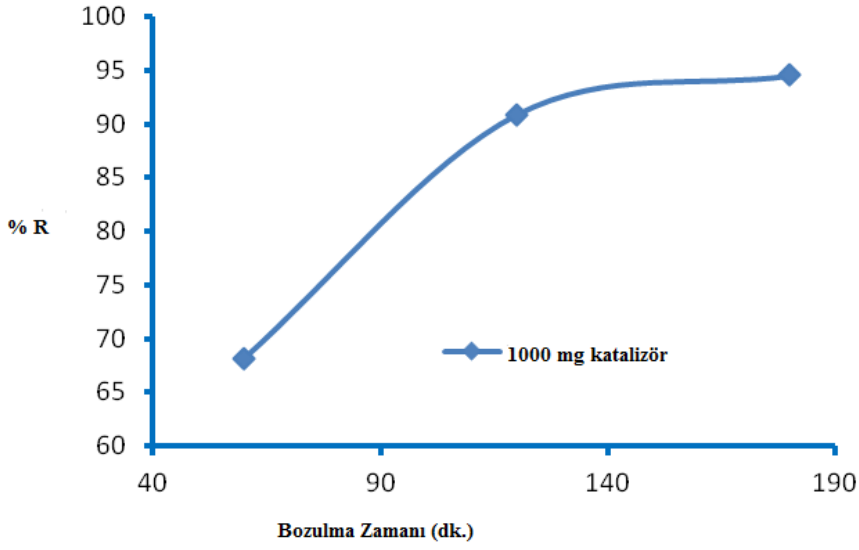
Başlangıç konsantrasyonu C_0 in t , zamanındaki konsantrasyona oranı ile deney süresi arasında grafik çizildi. Sonuçlar Şekil 4.14. de gösterilmiştir. Ayrıca; Eşitlik 4.1, kullanılarak grafiğin eğiminden elde edilen hız sabitleri 500 mg, 700 mg ve 1000 mg katalizör için sırasıyla $1.4 \cdot 10^{-3}$, $1.5 \cdot 10^{-3}$, $1.6 \cdot 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. 1000 mg TiO_2-SiO_2 katalizör diğerlerinden daha yüksek bir fotokatalitik aktivite göstermiştir.



Şekil 4.14. 500 mg, 700 mg ve 1000 mg katalist için hız sabitine karşı zaman grafiği

4.6.Sentezlenen TiO₂-SiO₂ Katalizörün Gerçek Atıksu Numunelerine Uygulanması

DeneySEL çalışmalar TiO₂-SiO₂ katalizörü içeren çözeltinin 365 nm UV ışığı altında bozulması ile gerçekleştirdi. Krom giderimi için en uygun koşullar belirlendi. Bu koşullar; 1000 mg, 100 ppm Cr(NO₃)₃ çözeltisi, 400 °C de 1 saat kalsine edilmiş katalist ve degradasyon süresi 3 saattir. Bu koşullar altında gerçek numune ile yapılan deneyler sonucunda Cr(III) gideriminin % 94,55 olduğu bulunmuştur. Şekil 4. 15.



Şekil 4.15. 1000 mg katalistin % R ye karşı bozulma zamanı grafiği

4.7. Fotokatalitik Reaksiyonların Mekanizması

Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir (Fujishima vd., 2000). Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalgaboylarında 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 değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Değerlik bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. değerlik bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ($\bullet OH$) oluşturur. Hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler (Fujishima vd.,1999).

Anataz ve rutilin değerlik bant enerjileri, çok düşük seviyededir. Bu durum, hem anatazın hem de rutilin değerlik 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 (O_2) speroksite ($O_2^{\bullet-}$) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir (Fujishima vd., 1999).

5. SONUÇ

TiO₂-SiO₂ fotokatalizör başarılı bir şekilde emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. SEM, FTIR ve XRD analizleriyle homojen çap ve küresel nanopartiküllerin dar bir aralık dağılımı ile kristal anataz fazının varlığını doğrulamıştır. Sentezlenen katalizör, sulu çözeltiler içinden ağır metal Cr (III) çgiderimi için mükemmel bir fotokatalitik aktivite göstermiştir. Fotokatalitik performansın katalizör, seçilen konsantrasyonlar, reaksiyon süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve zamana açıkça bağımlı olduğu görülmüştür. Ağır metal giderme veriminin 100 ppm çözelti içinde ortalama 94,55% olduğu tespit edilmiştir. Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir. Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımlı söz konusu olduğu görülmektedir. TiO₂-SiO₂ üzerinde ağır metal gideriminde herhangi bir toksik kirlenmeden gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma, çevre dostu ve atık su gideriminde kullanılabilir bir projedir.

6. KAYNAKLAR

- Almquist, C.B. ve Biswas P., 2002. Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity, *Journal of Catalysis*, vol.212, 145-156.
- An, T., Gu, H., Xiong, Y., Chen, W., Zhu, X., Sheng, G. ve Fu, J., 2003. Decolourization and COD removal from reactive dye-containing wastewater using sonophotocatalytic technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 1142-1148.
- Auguliario, V., Davi, E. ve Polmisano, L., 1990. Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, *Applied Catalysis*, vol. 65, 101–116.
- Bahnmann, D., Bockelman, D. ve Goslich, R., 1991. Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions. *Solar Energy Materials*, vol. 24, 564–583.
- Berberidou, C., Poullos, I., Xekoukoulotakis, N. P. ve Mantzavinou D., 2007. Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Appl. Catal. B.*, vol. 74, 63–72.
- Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I. ve Tsiridis, V. 2006., Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials* 136, 85-94.
- Carpio, E., Zuniga, P., Ponce, S., Solis, J., Rodriguez, J. ve Estrada, W., 2005. Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228, 293-298.
- Chen, D., Yang, D., Wang, Q. ve Jiang, Z., 2006. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4110-4116.

- Chun, H., Yizhong, W. ve Hongxiao, T., 2000. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere*, 41, 1205-1209.
- Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J. ve Suib, S. L., 1999. Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts, *Journal of Catalysis*, 188, 48.
- Casados-Solis, D. E., Viguera-Santiago, S. ve Camacho-Lopez, M.A., 2009. Characterization and Photocatalytic Performance of Tin Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1249–1252.
- Chern, J. ve Wu, C., 2006. Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 6450–6457.
- Cooper, W., ve Zika, P. R., 1983. Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight, *Science*, 711–712.
- Crittenden, J.C., Liu, J., ve Hand, D.W., 1997. Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water., *Water Res.*, 429-438.
- Chen, D., Yang, D., Wang, Q. ve Jiang, Z., 2006. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4110-4116.
- Daneshvar, N. , Salari, D. ve Khataee, A.R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 317–322.
- Daneshvar, N., Aleboyeh, A. ve Khataee, A. R. 2005. The evaluation of electrical energy per order (EEo) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere*, 761–767.
- Davidson, R., Morrison S. ve C.L., Abrahams, J., 1984. A comparison of the Photochemical Reactivity of Polycrystalline (ANATAZ). *Amorphous and Colloidal Forms of Titanium Dioxide*, *J. Photochem.* 24, 27-35.

- Draper, W. M. ve Crosby, D. G., 1984. Solar Photooxidation of Pesticides in Dilute Hydrogen Peroxide. *J. Agric. Food. Chem.*, 32, 231- 237.
- Evgenidou, E., Fytianos, K. ve Poullos, I., 2005. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 29–38.
- Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poullos, I. ve Albanis, T., 2007. Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 124, 156–162.
- Fouad, O.A., Ismail, A.A., Zaki, Z.I. ve Mohamed, R.M., 2006. Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 144–149.
- Fu, G., Vary, P.S. ve Lin, C-T., 2005. Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 18, 8889-8898.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., 1999. TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Inc Publishers, Japan.
- Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., 2000. TiO₂ Photocatalysts and Diamond Electrodes, *Electrochimica Acta*, 45, 28, 4683-4690.
- Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H., Zainal, Z. ve Hussein, M.Z., 2010. Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenol in Irradiated Aqueous ZnO Suspension. *International Journal of Chemistry*, 2, 180–193.
- Glaze, W. H., Kenneke, J. F. ve Ferry, J. L., 1993. Chlorinated Byproducts from the TiO₂- Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 177-184.

- Gürten, I., 2008. Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.*
- Gündoğdu, M.N., Temel, A., Öner, F., Demir, T. ve Baysal, O., 1988. Bigadiç Zeolitli Tüflerinin Bazı Ağır Metal Katyonlarının Atık Sulardan Arıtımında Kullanımı, *Çevre*, 5, 3-7.
- Gökçay, C.F. ve Sağ, Y., 1992. Endüstriyel Uygulamalar, Endüstriyel Atıksu Arıtma, A. Tanyolaç ve S.S. Çelebi (eds.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Ankara Şubesi, Ankara, 244 -253,
- Habibi, M.H., Tangestaninejad, S. ve Yadollahi, B., 2001. Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33, 57-63.
- Kansal, S.K. , Singh, M. ve Sud, D., 2008. Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 412–417.
- Karadeniz, M., 2004. Çevre sorunlarının giderilmesinde endüstriyel hammaddeler. *Kimya Teknolojileri Dergisi Yayınları: Aralık 2004, İstanbul.*
- Kartal, Ö.E., Erol, M. ve Oguz, H., 2001. Photocatalytic destruction of phenol by TiO₂ powders . *Chemical Engineering & Technology CET* 24, 645-649.
- Kocak-Enturk E., Yetilmezsoy K. ve Ozturk M., 2007. “A Small Scale Biogas Digester Model for Hen Manure Treatment: Evaluation and Suggestions”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 16, 804-811.
- Leung, W. S., Watts, R. J. ve Miller, G. C., 1992. Degradation of Perchloroethylene by Fenton 's Reagent: Speciation on Pathway. *J. Environ. Qual.*, 21, 377–381.
- Liu, Y., Zhang Y. C. ve Xu X. F., 2009. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of CdO₂ nanocrystal, *J. Hazard. Mater.*, 163, 1310–1314.

- Lee, H.Y., Park, Y.H. ve Ko, K.H., 2000. Correlation between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD-TiO₂ Films, *Langmuir*, 16, 18, 7289-7293.
- Li, Y., Li, X., Li, J. ve Yin, J., 2006. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂- coated activated carbon and kinetic study. *Water Research* 40, 1119-1126.
- Lorimor J., Powers W. ve Sutton A., 2000. "Manure Characteristics", Manure Management System Series. Section 1, MWPS (Midwest Plan Service)-18.
- Mercimek, H.A., 2007. Trametes Versicolor'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları, *Ç.Ü. Biyoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, 64.
- Miller, J.S., Olejnik, D., 2001. Photolysis of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, *Wat. Res.*,35,233-243.
- Murunganandham, M. ve Swaminathan, 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.
- San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. ve Çınar, 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.
- Sayılkan, F. 2007., Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi. *Doktora tezi. İnönü Üniversitesi* , 109., Malatya.
- Sarıoğlu, M. ve 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.
- Sung S. ve Santha H., 2001. "Performance of Temperature-Phased Anaerobic Digestion (TPAD) System Treating Dairy Cattle Wastes", *Tamkang Journal of Science and Engineering*, 4, 301-310.

- Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya. *Gazi kitabevi*, Ankara.
- Wang, K.H., Hsieh, Y.-H., Chou, M.-Y. ve Chang, C.-Y., 1999. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2- nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21, 1-8.
- Şam, E.D., Ürgen, M. ve Tepehan F.Z. 2007. “TiO₂ Fotokatalistleri”, *İtü dergisi Mühendislik Cilt:6, Sayı:5-6*, 81-92,
- Tatsuma, T., Saitoh, S., Ohko, Y. ve Fujishima, A., 2001. TiO₂-WO₃ Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability, *Chemistry of Materials*, 13, 2838-2842.
- Türel, 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.
- Uzal, N., Yılmaz, L. ve Yetiş, Ü., 2005. İndigo Boyama Atıklarının Ön Arıtımı: Kimyasal Çöktürme Ön Filtrasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması. *6.Ulusal Çevre Müh. Kongresi*, 429-437.
- Yu J.C., Yu, J.G., Ho, W.K., Jiang, Z. ve Zhang, L., 2002. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders, *Chemistry of Materials*, 14, 9, 3808-3816.
- Yetilmezsoy K. ve Sapci-Zengin Z., 2009., “Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer”, *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 260-269.
- Wang, J.A., Limas-Ballesteros, R., López, T., Moreno, A., Gomez, R., Novaro, O. ve Bokhimi, X., 2001. Quantitative Determination of Titanium Lattice Defects and Solid-State Reaction Mechanism in Iron-Doped TiO₂ Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B.*, 105, 9692–9698.

- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. ve Watanabe, T., 1997. Light-Induced Amphiphilic Surfaces, *Nature*, 388, 431–432.
- Zaleska, A., Sobczak, J. W., Ewelina, G. ve Hupka, J., 2008. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 92-100.
- Zhao, G. ve Stevens, E.S., 1998. Multiple Parameters for the Comprehensive Evaluation of the Susceptibility of Escherichia Coli to the Silver Ion, *BioMetals*, 11, 27-32.
- Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C. ve Shen, R., 2002. Improvement of Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film by Sn Ion Implantation, *Vacuum*, 65, 2, 155-159.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Veysel Doğan ÖZKAN
Doğum Tarihi ve Yer : 28.11.1987 / KARAMAN
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 549 405 05 13
e-mail : veyseldoganozkan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmet Bey Üniv. Kamil Özdağ Fen Fakültesi- Kimya Bölümü	2015
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2010
Lise	Dikmen Lisesi	2004

İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2015-....	Biskot Bisküvi Çikolata Fabrikası	Kalite Sağlama Şf.
2011-2015	Som Ambalaj	Kalite Kontrol Müh.