



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI OKSİT ESASLI KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE
FOTOKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Ebru YİĞİT

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

Danışman

Doç. Dr. Gülin Selda Pozan SOYLU

Ocak, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 13/02/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



İmza

Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya ve Metalurji Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Tuba ŞİŞMANOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 23552 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleriyle her konuda yardımcı olan, en güzel anlarımda dahi desteğini esirgemeyen, sabırlı, bir danışman hocadan daha öte Sayın Doç. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU ve ailesine teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımdayardımlarını esirgemeyen, sonsuz destek veren Meltem İŞLEYEN, Eda SINIRTAŞ ve Saliha KUNDUZ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın tamamlanmasında her zaman beni motive eden, varlıklarıyla bana güç veren, hayatımın her döneminde koşulsuz sevgilerini her an hissettiğim canım anneciğim Yurda KILIÇ, babacığim Süfyan KILIÇ, kardeşlerim Tamer KILIÇ ve Ezgi KILIÇ'a sonsuz teşekkürler.

Yüksek lisans eğitimimi gönülden destekleyen, çalışmalarım boyunca beni cesaretlendiren, hayatıma renk katan eşim Onur YİĞİT'e teşekkür ederim.

Son olarak yardımcı olup da burada sayamadığım herkese teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2015

Ebru YİĞİT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ	4
2.1.1. Homojen Prosesler	4
2.1.2. Heterojen Prosesler	5
2.1.3. Fenton Proses	9
2.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	9
2.2.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi	10
2.2.2. Emdirme Metodu	10
2.2.3. Sol-jel Metodu	10
2.2.4. Çöktürme Metodu	11
2.2.5. Katı Hal Dağıtma Yöntemi	12
2.3.SÜLFOSALİSİLİK ASİT'İN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARI	12
2.3.1. Sülfosalisilik Asit'in Yapısı ve Bozunma Mekanizması	12
2.3.2.Literatürde Farklı Kirleticiler İle Yapılan Çalışmalar	14
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	18
3.1. MALZEME.....	18
3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler	18
3.1.2.SSA'nın Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler ..	18

3.1.3.Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)'nde Kalibrasyonunda Kullanılan Malzemeler.....	19
3.2. YÖNTEM	20
3.2.1.Titanyum Dioksit (TiO ₂) Katalizörlerinin Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması..	20
3.2.2. Zirkonyum Dioksit (ZrO ₂) Katalizörlerinin Hazırlanması	20
3.2.3. Metal Oksitlerin Hazırlanması	21
3.2.4.Alüminyum Hidroksit (Al ₂ O ₃) Katalizörlerinin Hidrotermal Çöktürme Yöntemiyle Hazırlanması	21
3.2.5. Metal Oksit Katkılı γ -Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin Hazırlanması	22
3.2.6. Çinko Oksit (ZnO) Katalizörlerinin Hazırlanması	23
3.2.7. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri	24
3.2.7.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi.....	24
3.2.7.2. X-ışını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini.....	26
3.2.7.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri.....	27
3.2.7.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	28
3.2.7.5. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) Analizi	28
3.2.8. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları	29
3.2.9. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HLPC) ile Analizi.....	30
4. BULGULAR	32
4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI	32
4.1.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları	32
4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları	33
4.1.2.1. Saf Haller TiO ₂ , ZnO ve ZrO ₂ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....	34
4.1.2.2. Metal Oksit ile Modifiye Edilmiş Katalizörlere Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....	36
4.1.3. Transmisyon Elektron Mikroskopu (TEM) Analizi Sonuçları	39
4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi Sonuçları.....	41
4.1.5. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizi Sonuçları	43
4.2.SÜLFOSALİSİLİK ASİT'İN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARININ SONUÇLARI.....	46
4.2.1. TiO ₂ , ZrO ₂ ve ZnO Katalizörlerinin Sülfosalisilik Asit'in Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi....	47
4.2.2. α -Al ₂ O ₃ ve γ -Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin Sülfosalisilik Asit'in Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi	48

4.2.3. Geçiş Element Katkılı γ -Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin Sülfosalisilik Asit'in Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi	50
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	52
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması.	7
Şekil 2.2: Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması (Yiğit ve diğ., 2007)	7
Şekil 2.3: SSA'nın açık formülü	13
Şekil 2.4: Sülfosalisilik asitin katalizör varlığında UV ışığı altındaki reaksiyonu.	14
Şekil 3.1: Hidrotermal çöktürme işleminin gerçekleştirildiği otoklav.	21
Şekil 3.2: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç görünümü.	30
Şekil 3.3: SSA için kalibrasyon eğrisi	31
Şekil 4.1: Farklı yöntemlerle üretilen saf katalizörlere ait XRD diyagramları.....	35
Şekil 4.2: Saf hallerdeki α -Al ₂ O ₃ ve γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRD diyagramları.....	36
Şekil 4.3: Metal oksit modifiye edilmiş γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRD diyagramları.....	38
Şekil 4.4: TiO ₂ katalizörüne ait TEM görüntüsü	39
Şekil 4.5: ZrO ₂ katalizörüne ait TEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.6: ZnO katalizörüne ait TEM görüntüsü	40
Şekil 4.7: Saf α -Al ₂ O ₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü; 50000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....	41
Şekil 4.8: Saf γ -Al ₂ O ₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü; 50000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....	42
Şekil 4.9: 1CuO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörüne ait SEM görüntüleri; 50000 büyütme (solda), 150000 büyütme (sağda)	42
Şekil 4.10: Örnek bir DRS spektrumu.....	44
Şekil 4.11: TiO ₂ , ZrO ₂ ve ZnO katalizörlerinin sülfosalisilik asit'in fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.	47
Şekil 4.12: α -Al ₂ O ₃ ve γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerinin sülfosalisilik asit fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması	49
Şekil 4.13: Farklı geçiş elementi katkılı γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerinin SSA fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması	50

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1: Farklı oranlarda metal oksit katkı γ -Al ₂ O ₃ katalizörleri.....	23
Tablo 4.1: Al ₂ O ₃ -metal oksit ve diğer katalizörlere ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.....	32
Tablo 4.2: TiO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, α -Al ₂ O ₃ ve γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.....	34
Tablo 4.3: Metal oksit - γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.....	37
Tablo 4.4: Bazı oksit yapılarına ve geçiş elementi katkı katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri	44
Tablo 4.5: TiO ₂ , ZrO ₂ ve ZnO katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve SSA bozunma etkinlikleri (%)	48
Tablo 4.6: α -Al ₂ O ₃ ve γ -Al ₂ O ₃ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve SSA bozunma etkinlikleri (%)	49
Tablo 4.7: CuO-NiO-Fe ₂ O ₃ katkı γ -Al ₂ O ₃ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve SSA bozunma etkinlikleri (%).....	51
Tablo 5.1: Saf maddeler ve metal oksit katkı γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve UVB ışığı altında 30 dakika sonundaki SSA bozunma etkinlikleri (%)	54

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Toprak alkali metal
α	: Yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı
A_0	: Katsayı
B	: Geçiş metali
β	: Maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği
c	: Kristalit şekle göre değişen bir faktör
c_B	: İletim bandı
C_0	: Başlangıç kirletici konsantrasyonu
e^-	: Elektron
E_g	: Bant boşluk enerjisi
h	: Planck sabiti
h^+	: Elektron boşluğu
I	: Bağlı yoğunluk
K_{ads}	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
k_b	: Boltzman sabiti
k_r	: Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti
M	: Adsorplanan molekül ağırlığı
n	: Sabit
n_i	: Taşıyıcı başlangıç yoğunluğu
N_0	: Avogadro sayısı
p	: Gaz kısmi basıncı
p_0	: Doygunluk basıncı
ppm	: Milyonda bir madde derişimi
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
R	: Reflektans
r_0	: Başlangıç reaksiyon hızı
S_g	: Yüzey alanı
D	: Ortalama kristalit boyut
T	: Sıcaklık
V	: Katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi
V_B	: Değerlik bandı
V_m	: Tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmi
	: Elektromanyetik radyasyon frekansı
λ	: Dalga boyu
θ	: Yansıma açısı

Kısaltmalar	Açıklama
SSA	: Sülfosalisilik asit
DPT	: Devlet planlama teşkilatı
FWHM	: Yarı yükseklikteki pik genişliği
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HT	: Hidrotermal yöntem
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
UV	: Ultraviyole
WHO	: Dünya sağlık örgütü
Xe	: Ksenon lambası

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI OKSİT ESASLI KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ebru YİĞİT

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Su ortamındaki organik zehirli maddelerin giderimi insan ve çevre sağlığı için önemlidir. Bu tip kirleticilerin daha zararsız bileşiklere dönüşümü veya tam oksidasyonu için etkili yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemler içerisinde son yıllarda su ve atık su arıtımı için ileri oksidasyon teknolojileri olarak adlandırılan yöntemler dikkat çekmektedir. Bu prosesler organik kirleticilerin gideriminde önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

Bu tez çalışmasında, bozunmayı tam ve düşük reaksiyon sürelerinde gerçekleştirebilecek oksit karışımı bir fotokatalizörün sentezlenmesi amaçlanmıştır. α - Al_2O_3 ve γ - Al_2O_3 katalizörleri hidrotermal yöntemle, TiO_2 sol-jel yöntemiyle, ZnO ve ZrO_2 çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. En yüksek aktiviteye γ - Al_2O_3 katalizörü varlığında ulaşılmıştır. Bu katalizörün aktivitesini iyileştirmek amacıyla metal oksit (CuO , Fe_2O_3 , NiO) katkılı γ - Al_2O_3 katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörler uygun reaksiyon şartlarında model kirletici olarak seçilmiş sülfosalisilik asidin fotokatalitik oksidasyonunda test edilmiştir. Katalizörlerin XRD, BET, SEM ve DRS analizleri ile optik ve yapısal özellikleri belirlenmiştir.

Ürün dağılımı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazıyla takip edilmiştir. Fotokatalitik bozunma reaksiyonunda ışık kaynağı, metal oksit miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek katalizörlerin sülfosalisilik asidin fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri

karşılaştırılmıştır. %1 CuO ilavesiyle hazırlanmış γ -Al₂O₃ katalizörü ile UV-B lamba varlığında 30 dakika sonunda tam bozunma sağlanmış ve hazırlanan tüm katalizörler arasında en yüksek bozunma hızı (3,25 mg/Ldak) elde edilmiştir.

Ocak 2015, 74 sayfa.

Anahtar kelimeler: Sülfosalisilik asit, metal oksit, fotokatalitik, karakterizasyon.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF SOME OXIDE-BASED CATALYSTS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES

Ebru YİĞİT

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

It is important to remove organic compounds in aqueous media for environment and human health. There is a need to find effective methods for degradation to less harmful compounds or complete oxidation of these pollutants. In recent years, new treatment methods called advanced oxidation Technologies have received increasing attention. Advanced oxidation Technologies represent a valuable alternative for the elimination of toxic organic contaminants.

The aim of this study, a mixture oxide photocatalyst was synthesised for degradation in complete and short reaction times. α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by the hydrothermal method, TiO₂ catalys were prepared by the sol-gel method, ZnO ve ZrO₂ catalysts were prepared by the precipitation method. The highest activity has been reached with the γ -Al₂O₃ catalyst. In order to enhance the photocatalytic activity of this catalyst metal oxides (CuO, Fe₂O₃, NiO) doped γ -Al₂O₃ catalyst were prepared. The catalysts were performed to evaluate the photocatalytic oxidation of sulfosalicylic acid as a model pollutant under appropriate reaction conditions. The optical and structural properties of catalysts were determined by XRD, BET, SEM and DRS techniques.

Product distribution has been observed by high performance liquid chromatography (HPLC) analysis. The parameters such as light source, amount of metal oxide were investigated in photocatalytic degradation. Evaluating the results obtained by the different catalysts are compared with the activities of the photocatalytic oxidation reactions of sulfosalicylic acid. γ -Al₂O₃ mixed oxide catalyst that prepared by the addition of 1% CuO provided a complete decomposition at the end of 30 minutes under the UV-B irradiation. In this way, the highest reaction rate (3,25 mg /Lmin) was obtained among all catalysts.

January 2015, 74 pages.

Keywords: Sulfosalicylic acid, metal oxide, photocatalytic, characterization.

1. GİRİŞ

Son yıllarda endüstrileşmenin zamanla artış göstermesiyle birlikte artan üretimin çevre üzerindeki olumsuz baskıları temiz bir çevreyi tehdit eder duruma gelmiştir. Bunun yanı sıra günümüzde kuraklığın ortaya çıkardığı su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, temiz su kaynaklarının en optimum şekilde kullanılması gerekliliği, endüstrilerde alternatif su kullanım yollarının aranmasına neden olmuştur. Bu nedenle endüstriyel üretim sonucunda oluşan atık suların çevreye zararsız hale getirilecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması konuları araştırmaların ana konusu olmuştur.

Endüstriyel üretim sonucunda açığa çıkan atık suların deşarj edildiği kanalizasyon sisteminde ya da alıcı ortamda çevresel problemleri oluşturmaması açısından, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde verilen deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtılmaları gerekmektedir. Atık suların içeriğindeki organik madde, askıda katı madde, nutrient madde ve toksik maddelerin çeşitli arıtma yöntemleriyle istenen düzeye indirgenme gerekliliği son derece önemlidir (Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

Endüstriyel atık suyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı endüstriye, ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının çoğaltılması, net su tüketimi ile atık su oluşumunun ve atık su arıtma maliyetlerinin azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır. Dünya çapında geri kazanılan atık suyun yaklaşık %25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır (Metcalf&Eddy 1991; Lens ve diğ., 2002).

Kimyasal mücadele ilaçları olarak adlandırılan pestisitler de bir çeşit su kirleticisidir. SSA (sülfosalisilik asit) pestisit ve bazı ilaçlarda kullanılan kimyasaldır ve organik kirletici sınıfındadır. Toksik olması ve zayıf biyobozunur özelliğinden dolayı bertarafı için çeşitli katalizörler geliştirilerek çalışmalar yapılmıştır.

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atık sularındaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atık suyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Biyolojik bozunma prosesi, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bu araştırmalar atık suyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ileri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır (Gogate ve Pandit, 2004a).

İleri oksidasyon prosesleri birçok organik kirliliği hızlı bir şekilde ve ayırım yapmaksızın oksitleyen hidroksil radikallerinin (OH^\cdot) üretimi temeline dayanmaktadır. Bu prosesler yarı iletkenler ve ışık, yarı iletken ve oksitleyiciler gibi farklı fotokataliz sistemlerini içermektedir. Bu sistemler içerisinde heterojen fotokataliz ise reaktif boyaları içeren birçok organik kirliliğin tam mineralizasyonunu sağlayan önemli yıkıcı bir teknoloji olarak bilinmektedir (Kansal ve diğer., 2007).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany ve Bolton, 1992).

Bu tez çalışması kapsamında, sentezlenen katalizörlerde temel amaç; basit ve ucuz nitelikte katalizör üretim metodolojisi oluşturmak sülfosalisilik asit (SSA) bozunma reaksiyonu sonrası daha az tehlikeli ürünlerin oluşumunu sağlamaktır. Ayrıca sentezlenen katalizörlerin yüksek mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, hidrofobik

Özellik ve en ideal durumlarda da bozunma sonrası kullanılabilir zararsız bileşiklere dönüşümü sağlayabilecek özellikte seğici ve etkin olması gerekmektedir. Bu tez çalışmasının amacı, bozunmanın tam ve düşük reaksiyon sürelerinde tamamlanabilmesini sağlayacak oksit karışımı bir fotokatalizörün sentezlenmesi ve bazı metal oksit (CuO, Fe₂O₃, NiO) katalizörlerin geliştirilmesi, karakterize edilmesi ve bu katalizörler ile su kirleticilerinden biri olan sülfosalisilik asidin UV ışık altında bozunmasını sağlamaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

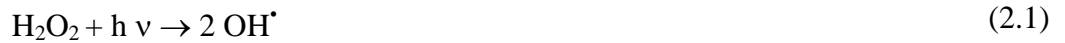
İleri Oksidasyon Teknolojileri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan “ileri” nitelendirmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır (Legrini ve ark., 1997, Bolton ve ark., 2001a, Bolton 2001b).

İleri oksidasyon proseslerinin ortak özelliği, ortamda OH^{*} radikallerinin reaktivitesini arttırarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamak, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerinin de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir forma dönüştürmektir. İleri oksidasyon proseslerinde farklı reaktif sistemler kullanılsa da tümünde amaç OH^{*} radikallerinin üretimidir (Sağlam, 2008).

Bu teknolojiler genel olarak homojen ve heterojen prosesler olarak da ikiye ayrılmaktadır (Legrini ve ark., 1997, Bolton ve ark., 2001a, Bolton 2001b).

2.1.1 Homojen Prosesler

UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H₂O₂) prosesi: Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır (Prat ve diğ., 1988). Hidrojen peroksit UV ışınlanması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH^{*} oluşturmaktadır (Draper ve Crosby, 1984). H₂O₂ tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana gelmektedir. H₂O₂'in UV ışığıyla fotolizi ile OH^{*} oluşumu aşağıdaki denklemle verilmektedir.



UV radyasyonu/ozon (UV/O₃) prosesi: Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH[•] oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H₂O₂ oluşturmaktadır (Topudurti ve diğ. 1993). Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir (Kambur, 2010).



ya da



Ozon ve hidrojen peroksit (O₃/H₂O₂) prosesi: Glaze ve arkadaşları (1987), yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve OH radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂ aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir

(Yonar, 2005).

2.1.2 Heterojen Prosesler

UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin varlığında kirleticilerin degradasyonu (fotokatalitik degradasyon), birçok organik kirletici ve toksik madde gideriminde etkin bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemin en

aktif yükseltgenleridir. Heterojen kataliz prosesi birbirinden bağımsız beş aşamaya ayrılabilir:

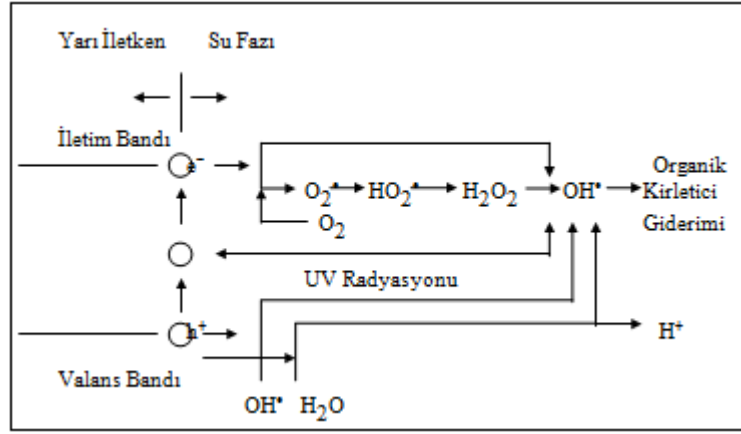
1. Reaktiflerin akışkan faz içinde yüzeye transferi
2. Reaktiflerden en az birinin yüzeyde adsorbsiyonu
3. Adsorblanmış faz içinde reaksiyon
4. Ürünün desorpsiyonu
5. Arayüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneği olur (Sağlam, 2008).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise TiO_2 olduğu belirlenmiştir.

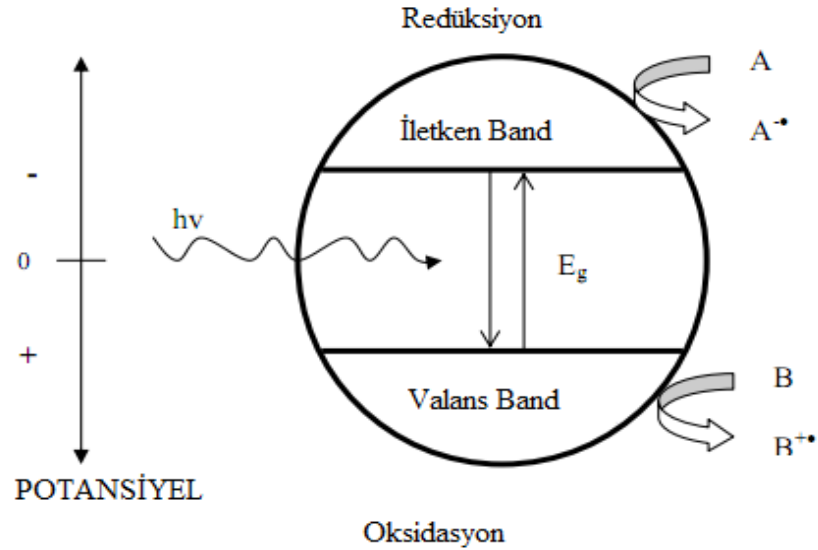
Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir (Pelizzetti ve diğ., 1990). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.





Şekil 2.1: 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 H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2 'in valans bant boşlukları ile OH^\bullet oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi ve Ollis, 1990). Radikal oluşumu bir başka gösterimle şöyledir:



Şekil 2.2: Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması.

(A, indirgenbilir ve B, oksitlenebilir maddeler) (Yiğit ve diğ., 2007)

Yarı iletkenlerde OH^\bullet oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

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



2. O₂⁻ 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeğe 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 (Pelizzetti ve diğ., 1990). H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H₂O₂ fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H₂O₂ fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.

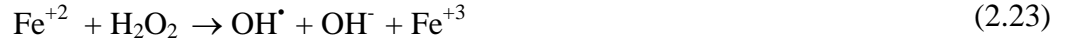


Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak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



2.1.3 Fenton Prosesi

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



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde OH^{*}, Fe⁺² fotolizi ve Fe⁺² ile H₂O₂ reaksiyonuyla oluşmaktadır (Haag ve Yao, 1992).



2.2 KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Katalizör hazırlamak için birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları; hidrotermal sentez sol-jel, emdirme, süspansiyon, çöktürme, iyon değiştirme, mikroemülsiyon, hibrit ve solvotermal metotlarıdır (Meille, 2006). Literatürde en çok kullanılan yöntemler hidrotermal sentez, emdirme, sol-jel ve çöktürmedir.

2.2.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez genellikle suyun mevcudiyetinde yer alan prosesi ifade etmek için kullanılır. Hidrotermal sentez yöntemi, olağan koşullarda çözünmeyen maddeleri yüksek sıcaklık ve basınçta çözmek ve kimyasal etkileşimlerle ürünü kristal yapıda sentezlemek amacıyla yapılmaktadır. Bu yöntem yüksek sıcaklık katı-hal reaksiyonları için oldukça elverişlidir. Bunun yanında serbest tek kristalin büyütülmesi ve saflaştırılması açısından da önemlidir. Günümüzde çok büyük sayıda yeni materyaller hidrotermal sistem kullanılarak sentezlenmektedir. Bu sisteme giderek artan ilginin sebebi yüksek reaktivite, çözücü kontrolü, meta stabil fazların oluşumu, az hava ve çevre kirliliği ve de düşük enerji harcanması gibi avantajlarından dolayıdır. Mikro poröz maddelerin sentezi ve kristal yapımı, iyonik iletkenler, kompleks oksitler gibi maddelerin sentezinde hidrotermal metodun çok etkili bir sistem olduğu kanıtlanmıştır.

2.2.2 Emdirme Metodu

Bu yöntemin temel prensibi aktif komponentin çözeltilisinin destek materyal üzerine emdirilmesidir. Özellikle aktif komponenti pahalı olan katalizörler bu şekilde hazırlanmaktadır. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve yüksek sıcaklıktaki kalsinasyon işlemi ile metal tuzlarından kaynaklanan safsızlıklar giderilir. Böylece metal tuzlarının oksitleri şeklinde ayrılması sağlanır. Üretim şartlarına bağlı olarak aktif komponentin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Sonuç olarak katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluştururlar.

2.2.3. Sol-Jel Metodu

Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon ve jelleşme kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Sol-jel yöntemi yeni bir üretim yöntemidir. Özellikle toz, kaplama ve fiber üretiminde önemli bir potansiyele sahiptir.

Genellikle sol-jel metodunda metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılır. Çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır. Çözeltilerdeki tanecikler arasındaki uzaklıkların kısaltılması, var olan uzaklıkların korunması için sol-

jel iyi bir metottur. Sol-Jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu proses bir çözücüde bulunan metal okso polimerlerin büyüyüp gelişmesinden faydalanarak makromoleküller elde edebilen bir yöntemdir. Moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondensasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metaloksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir .

Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır.

Kolloid; olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm (1 nm = 10⁻⁹ m) ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

Jel; kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır.

2.2.4. Çöktürme Metodu

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da ikiden fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Sulu metal tuzu çözeltisi sulu alkali ile reaksiyona sokulur ve çözünmeyen metal hidroksit ya da karbonat çöktürülür. Metal hidroksitler ya da karbonatlar ısıtıldığında oksitleri ile yer değiştirir. Çökelti çok fazla kristalden oluşmuşsa, kristallerin büyüklükleri, destekli metal katalizörlerin partikül büyüklükleri üzerinde etkili olabilir. Sonuç olarak ince kristaller destekli metal katalizörlerin yüksek yüzey alanlı olmasını sağlar. Fakat kristallerin çok ince olması filtrasyonu zorlaştırabilir. Çok bileşenli katalizörlerde beraber çöktürme yapılırsa kristaller küçük olabilir. Ayrıca kristal büyüklükleri sıcaklıktan ve karıştırmadan etkilenir.

Bu yöntemin avantajlarından biri katalizörde aktif merkezlerin dağılımının düzgün olmasıdır. Ayrıca gözenek büyüklüğü ve dağılımının kontrolü açısından da oldukça elverişli bir yöntemdir. Sonuçlanan katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı çöktürme pH'ına karşı hassastır. Dolayısıyla çöktürme işlemi devamlı karıştırılmalı bir sistemde ve pH kontrolü ile yapılmalıdır.

2.2.5 Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi

Katı hal dağıtma metodu diğer yöntemler kadar yaygın değildir. Katı haldeki malzemelerin fiziksel olarak karıştırılmaları esasına dayanmaktadır. Diğer yöntemlerde en az bir faz sıvıdır ve genellikle katalitik olarak aktif olan materyal sıvı fazdan katı faza aktarılır. Katı hal dağıtma reaksiyonları ‘‘katıdan katıya’’ reaksiyonlar şeklindedir. Başlangıç materyali de sonuçta oluşan da bir katıdır. Katı hal dağıtma metodunda moleküler düzeyde karıştırma olması önemlidir.

2.3 SÜLFOSALİSİLİK ASİT’İN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARI

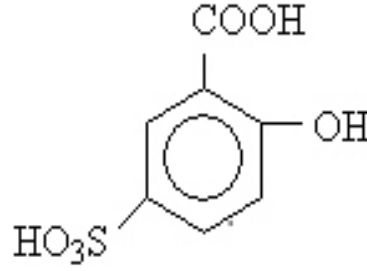
Biyolojik yöntemler atık suların bertaraf edilmesinde ekonomik ve en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Ancak endüstriyel atık suların bertaraf edilmesinde aynı yöntemi kullanmak oldukça zordur. Çünkü endüstriyel atık su bileşimlerinde bulunan kimyasallar, stabil olan diğer atıklar aynı yöntemle bertaraf edilemez, biyolojik yöntemler dışında konvansiyonel faz ayırma teknikleri ya da kimyasal oksidasyon prosesleri gibi yöntemler kullanılır. Kimyasal oksidasyon prosesleri kirleticileri karbon dioksit, su ve inorganik bileşenlerine mineralize ederler ve böylece kullanılabilir kaynaklara dönüştürürler (Tong ve diğ., 2005).

Salisilik asit ve metanolün esterifikasyonu ile metil salisilat oluşur. Metil salisilat yüksek konsantrasyonlu salisilik asit ve güçlü asitler reaksiyona sokulur ve sonunda sülfosalisilik asit (SSA) elde edilir. SSA endüstriyel atıklarda oldukça sık rastlanan zararlı bir organik bileşiktir. Deoksitetraklin ilaçlarında kullanılan bir ara üründür, ilaç kirliliği ve su kirliliğine neden olmaktadır. Bu kirliliği bertaraf etmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Zayıf biyobozunur yapısından dolayı fotokatalizörler geliştirilerek fotodegradasyonu için çalışmalar yapılmıştır (Liu ve diğ., 2007).

2.3.1 Sülfosalisik Asit’in Yapısı ve Bozunma Mekanizması

Sülfosalisilik asit (SSA) aromatik oksiasit ailesindedir ve mavi spektrum aralığında ana floresans kaynağı olarak bilinir. SSA suda çok iyi çözünebilirliği özelliğiyle diğer salisilik asit türevlerine nazaran birçok alanda yaygın olarak kullanılır. Biyokimyasal

analizlerde proteinlerin tespit edilmesinde kullanılır. SSA aynı zamanda çeşitli metal iyonların kendi molekül yapısına katabilme karakterini gösteren çözünürlüğü yüksek bir organik maddedir. Bu özelliğinden dolayı metal iyonlarının transferinde kullanılır. Nadir bulunan metal elementlerinin spektrofotometrik analizlerinde SSA kullanılır (Zhang ve diğ., 2012). Sülfosalisilik asit sentetik boyar maddelerde, yüzey aktif ajanlarında, deoksitetraklin ilaçlarında önemli bir ara üründür (Ping ve diğ., 2002).



Şekil 2.3: SSA'nın açık formülü.

SSA'nın molar formülü $2\text{-HOC}_6\text{H}_3\text{-1-COOH-5-SO}_3\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve molar ağırlığı 254 g'dır (Morks ve diğ., 2006).

SSA'nın daha önce de yüzey modifikasyonu için kullanıldığı belirtilmişti. Bu anlamda kullanım amaçları aşağıdaki gibidir,

- Fenil grupları etkileşimi içinden TiO_2 üzerinde benzonoid kirleticilerinin yüzey kaplamasının artırılması amacıyla kullanılır.
- Kolay ve hızlı yüzey modifikasyonu teknolojisi, $-\text{COOH}$ ya da $-\text{SO}_2\text{OH}$ grupları ile TiO_2 'nin $-\text{OH}$ grupları arasındaki bağlar gibi bir ester TiO_2 tarafından kimyasal adsorbsiyonu kullanılarak sağlanmasında tercih edilir.
- Hidrofobik fenil grubu ve $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ ve $-\text{OH}$ hidrofilik gruplar tarafından polar ve polar olmayan solventlerde iyi disperse kapasitesi olduğundan tercih edilir.
- TiO_2 'nin yüzeyindeki kirleticinin migrasyon hızını arttırmak amacıyla kullanılır.
- Dalgaboyu aralıklarını genişletmek. Heterojen fotokatalizlerin fotokatalitik aktivitesi için bu çok önemlidir (Li ve diğ., 2005).

Bu nedenle, yüksek fotokatalitik aktivite gösterebilen orjinal malzemelerden sentezlenen dar bant boşluğuna ($E_g < 3.0$ eV) sahip özellikle görünür alanda aktif olabilecek, yeni katalizörlerin sentezlenmesi gereksinimi ortaya çıkmaktadır (Thompson ve Yates, 2006).

Bugüne kadar SSA'nın fotokatalitik bozunmasında ait pek fazla bir çalışma yapılmadığı gözlenmiştir. Wang ve diğ. (2008) yaptığı çalışmada TiO_2 mikrokürecikleri farklı pH aralıklarında kullanarak sülfosalisilik asidin bozunma reaksiyonunu incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada sülfosalisilik asidin TiO_2 mikrokürecik fotokatalizörler varlığında 80 dk. sonunda tamamen bozunabildiği görülmüştür. Ayrıca, SSA'nın fotokatalitik degradasyonunda pH değerinin oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır. Çözeltinin pH değeri 7.2'ye ulaştığında en hızlı, pH değeri 11.5'a ulaştığında ise en yavaş bozunma görülmüştür.

Li ve diğ. (2003) farklı TiO_2 katalizörleri kullanarak salisilik asit ve SSA'nın bozunma reaksiyonu incelemişlerdir. TiO_2 ilave edilmemiş ve ilave edilmiş iki katalizörün bozunma reaksiyonunda gösterdikleri etkinlikler karşılaştırılmıştır. Yapılan ilk testte UV ışınması altında 90 dk sonunda SA'nın %34, sülfosalisilik asidin ise %19 bozunma gösterdiği görülmüştür. Bu çalışmada, TiO_2 katalizörü varlığında bozunmanın daha hızlı olduğu ve 90 dk sonunda %100 bozunma sağlandığı anlaşılmıştır.

Huang D. ve diğ. (2013) nitrojen katkılı TiO_2 (N- TiO_2) ve gama Al_2O_3 katalizörü hazırlayarak 2,4-diklorofenol'ün fotokatalitik bozunmasını incelemişlerdir. Hammadde olarak titanyum sülfat ve alüminyum nitrat kullanmışlar ve bu bileşiği hazırladıktan sonra 550 °C'de kalsine etmişlerdir. Kalsinasyon sonrasında oluşan granülün kristalit boyutunu XRD'de ölçmüş ve 3.5-25 nm arasında olduğunu tespit etmişlerdir. TiO_2/Al_2O_3 oranı 1/1 olduğundan en yüksek fotokatalitik aktiviteye ulaşabildiği tespit edilmiştir. 60 W'lık floresan ışığında 9 saat sonunda 2,4-diklorofenolün %92.5 oranında bozunduğu görülmüştür.

Alimoradzadeh ve diğ. (2012) UV/ H_2O_2 /NiO prosesiyle 4-klorofenol'ün bozunma reaksiyonunu incelemişlerdir. Klorofenoller ve türevlerinin parçalanmasında

fotokatalitik reaksiyonlarda özellikle geçiş metallerinin aktif olduğu grlmştir. Bunlar arasında, NiO yaygın olarak kullanılan önemli bir geçiş metali ve katalizördür. Yapılan alışmada 150 W'luk 247 nm dalga boylu bir UV lambası (orta-basınç lamba) kullanılmıştır. UV/H₂O₂/NiO prosesinde 4-klorofenol'n bozunma reaksiyonunda pH'ın etkili olduğu grlmştir. 4-klorofenol'n dönüşüm oranı 10 dk boyunca farklı pH larda ölçülmüş ve en hızlı dönüşümün 10 dk sonunda pH=10 değerinde %58.4 olduğu tespit edilmiştir. pH=7 olduğunda ise dönüşüm %48.5 değerine dşmştir. Optimum koşulların ise nötral pH, 0.2 mol/L H₂O₂, 0.05 g/L NiO olduğu ve bu koşullar altında 60 dk sonunda 4-klorofenol'n %100 bozunduğu sonucuna varılmıştır.

Comanescu ve diğ. (2012) NiO ve silika kaplı NiO nanopartiküllerini fotokatalizör olarak kullanarak violet ve klorofenollerin bozunma reaksiyonlarını incelemişlerdir. NiO'yi yarı iletken olarak seçmelerinin en önemli nedeni bant boşluk değerinin 3.5 eV olmasıdır. Klorofenollerin bozunmasını UVA ışması altında incelenmiştir. Maksimum emisyonu 375 nm olan 4 siyah tp kullanmışlardır. 4-klorofenol bozunmasında NiO, katalizör olarak kullanılmış 240 dk sonunda %96 bozunma gerçekleşmiştir. NiO silika (SiO) ile kaplandığında aynı süre sonundaki fotokatalitik aktivite incelenmiş ve bozunmanın %92 olduğu grlmştir. NiO katalizörü aynı oranda kullanılarak 2,4-diklorofenol'n bozunması incelenerek, bozunmanın 240 dk sonunda %75 olduğu, NiO/SiO katalizörü kullanarak aynı süre sonunda bozunmanın %70 olduğu grlmştir. Yapılan çalışmada, kullanılan ışık şiddetinin fotokatalitik bozunmaya etkisi de incelenmiştir. UVA ve UVC lambalarının bozunmada daha etkili olduğu grlmştir. 4-klorofenol'n 240 dk sonunda UVA ışması ile %97, UVC ışması ile de %82 bozunduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada ışıma şiddetinin bozunma etkinliği üzerindeki etkisi açıkça grlmştir.

Xia. ve diğ. (2007), CuO/SnO₂ nanokompozit katalizör kullanarak güneş ışığı altında asit mavi (62) pigmentinin bozunmasını incelemişlerdir. Kalsinasyon süresinin fotokatalitik bozunmaya etkisini incelemişler. Maksimum fotokatalitik etkiyi; 3 saat sonunda 500 °C'de kalsine edilen CuO/SnO₂ (1:1) karışımı göstermiştir. Aynı şartlar altında CuO/SnO₂ katalizörü ile ticari Degussa P25 katalizörü karşılaştırılmıştır. 120 dk sonunda CuO/SnO₂ kullanılarak AB62'nin %95.4' bozunmuştur. Aynı süre sonunda

Degussa P25 katalizörü kullanılarak güneş ışığı altında AB62'nin %68.25'inin bozunduğu tespit edilmiştir.

Danwittayakul ve diğ. (2013), çinko oksit ve çinko stannat (ZnO/ZTO) katalizörü hazırlamışlar ve metil oranjin fotokatalitik bozunma reaksiyonunda kr etkisini araştırmışlardır. UV ışığı altında 1 saat sonunda metil oranjin %50, 3 saat sonunda ise yaklaşık %95 bozunma gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Literatürde metal oksit katkılı fotokatalizörler kullanılarak sülfosalisilik asit bozunumunu inceleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışma özgün değeriyle literatürdeki eksikliği gidermeye yardımcı olacaktır. Ayrıca araştırmacıların dikkatini konu üzerine çekerek gelişmelere basamak teşkil edeceği düşünülmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Bu çalışma kapsamında SSA'nın fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılmak üzere α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ olmak üzere TiO₂, ZrO₂, ZnO ve γ -Al₂O₃/metal oksit katkılı katalizörler hazırlanmıştır. Katalizör hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

Amonyak çözeltisi, NH ₄ OH	(Lachema, % 25)
Asetik asit, CH ₃ COOH	(Sigma-Aldrich, % 100)
Etil alkol, C ₂ H ₆ O	(Sigma-Aldrich, % 100)
Hekzadesiltrimetil-amonyum bromit (HTAB)	(Merck, % 97)
N-Setil-NNN-trimetil amonyum bromid (CTAB)	(Merck, % 99)
Sodyumdodesil sülfat (SDS)	(Merck, % 85)
Titanyum(IV) tetra klorür, TiCl ₄	(Fluka, > % 99)
Zirkonyum(IV) oksinitrat hidrat, ZrO(NO ₃) ₂ .H ₂ O	(Fluka, %27)
Alüminyum nitrat	
Sülfosalisilik asit	

3.1.2. SSA'nın Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler

Sülfosalisilik asitin fotokatalitik bozunma reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere yaklaşık 100 ml hacimli 3 boyunlu, kuvarz reaktör kullanılmıştır. UV-B ışınması altındaki reaksiyonları gerçekleştirmek üzere kendinden karıştırma ve havalandırma sistemine sahip, içerisine 8 adet lamba takılabilen, saat ayarlamalı fotoreaktör sistemi kullanılmıştır. Reaksiyonlarda bidestile su ile seyreltilen SSA kullanılmıştır. Aynı zamanda karışımın daha iyi sağlanabilmesi için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kalibrasyonu İçin Kullanılan Malzemeler

Bozunma reaksiyonları sonucunda meydana gelen sülfosalisilik asit dönüşümünü belirlemek üzere HPLC cihazında SSA konsantrasyonları analiz edilmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu amaçla kullanılan kimyasal malzemeler:

Sülfosalisilik asit

Metanol

(Sigma Aldrich, HPLC gradient)

3.2 YÖNTEM

3.2.1 Titanyum Dioksit (TiO₂) Katalizörlerinin Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması

Katalizörü hazırlamada titanyum tetra klorür (TiCl₄) ve etil alkol hacim oranları sırasıyla 1:10 olacak şekilde kullanılmıştır. Gerekli miktarda TiCl₄ etil alkol üzerine manyetik karıştırma altında ve oda sıcaklığında damla damla ilave edilmiştir. Açık sarı bir solüsyon oluşmuştur. Oluşan solüsyon jel oluşturmak üzere birkaç gün bekletilmiş ardından da etüvde kurutulmuştur (Zhu ve diğ., 2000). Kurutulan katalizör 600 °C'de 10 °C/dk ısıtma hızıyla 4 saat kalsine edilmiştir.

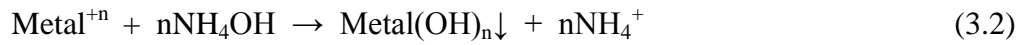
TiCl₄ ile hazırlanan TiO₂'nin oluşum mekanizması şu şekilde gösterilebilir:



3.2.2. Zirkonyum Dioksit (ZrO₂) Katalizörlerinin Hazırlanması

Fotokatalitik SSA bozunması reaksiyonlarında test edilmek üzere hazırlanan ZrO₂ katalizörü çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır (Lai ve diğ., 2008).

Zirkonyum nitratin 0,6M'lik çözeltisi destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 50 ml alınarak ultrasonik karıştırıcıda 50 °C'de tamamen çözünme sağlanana kadar karıştırılmıştır. pH değeri 10 olana kadar manyetik karıştırma altında, damla damla amonyak çözeltisi ilave edilmiştir. Amonyak çözeltisi ilavesiyle birlikte zirkonyum hidroksit çökmüştür.



Çöktürme işleminin ardından CEM marka mikrodalga fırında 500W'da 3dk bırakılmıştır. Mikrodalga fırından çıkarılan karışım süzölmüş ve destile su ile yıkandıktan sonra 100°C'de 20 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemiyle nemi uzaklaştırılan malzeme, toz haline gelene kadar bilyalı öğütücüde iyice öğütüldükten sonra 500 °C'de 3 saat kalsine edilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.3. Metal Oksitlerin Hazırlanması

Katalizör yapısına ilave etmek üzere farklı metal oksitler (NiO, CuO, Fe₂O₃) hazırlanmıştır. Metal oksitler, nitrat tuzlarından birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Yeterli miktarda metal nitrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O) sıcak deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Oluşan çözelti 65 °C'ye ısıtılmıştır. Çözelti üzerine yavaş yavaş NH₃ çözeltisi (%25 ağı.) ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş ve pH değeri 10'a ayarlanmıştır. Oluşan çözeltilere 65 °C'de 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltilere 3 dakika 500W mikrodalga ışınlanması uygulanmıştır. Çökelti filtre edilmiş bir kaç kez deiyonize su ile yıkanıp, 100 °C'de 20 saat kurutulmuş ve 500 °C'de 5 saat kalsine edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan metal oksitlerin tamamı bu yöntemle ayrı ayrı hazırlanmıştır.

3.2.4 Alüminyum Hidroksit (Al₂O₃) Katalizörlerinin Hidrotermal Çöktürme Yöntemiyle Hazırlanması

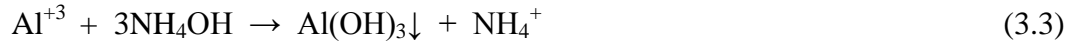
Bohmit katalizörler, yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta çalışabilen, paslanmaz çelikten yapılmış bir otoklavda (Parr, Model 4843) hidrotermal çöktürme yöntemine göre hazırlanmıştır. Kullanılan otoklava ait resim Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Hidrotermal çöktürme işleminin gerçekleştirildiği otoklav.

Bohmit otoklavda 160 °C'de 7 saat olgunlaştırma işlemi ile hazırlanmıştır. Alüminyum tuzu olarak alüminyum nitrat kullanılmıştır.

Hidrotermal çöktürme yöntemine göre, alüminyum tuzlarının 0.5 M'lık sulu çözeltileri hazırlanmış pH=7 olana kadar damla damla sulu amonyak çözeltisi ilave edilmiştir. Amonyak çözeltisinin bazik etkisiyle birlikte beyaz renkli ve kıvamlı alüminyum hidroksit çökeltisi oluşmuştur (3.3).



Çökelti, hidrotermal işlem süresince otoklav içerisindeki yüksek sıcaklık ve basınç altında suyunu kaybederek bohmite dönüşmüştür.



Hidrotermal çöktürme işlemi sonucunda elde edilen çökeltiler süzölmüş ve destile su ile bir gün boyunca yıkandıktan sonra 105°C'de 16 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemiyle nemi uzaklaştırılan bohmit, toz haline gelene kadar küreli değirmende iyice öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan bohmit, 600 ve 1200 °C 'de 4 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bohmit, 300 °C'den sonra dekompozisyona uğrar ve yapısında barındırdığı hidroksil gruplarını kaybederek alümina fazına geçer (Yuanyuan ve diğ., 2006; Inoue ve diğ., 2000). 300 °C'de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya, 900 °C civarında $\delta,\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya ve 1200 °C'de de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya dönüşmektedir (Jiansirisomboon ve MacKenzie, 2006).

3.2.5. Metal Oksit Katkılı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin Hazırlanması

Katalizör yapısına ilave edilmek üzere farklı metal oksitler (CuO, NiO, Fe₂O₃) sentezlenmiştir. Tez çalışmasında en yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösteren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü olduğu için bu katalizöre CuO, NiO, Fe₂O₃ gibi metal oksitler katı hal dağıtma yöntemiyle ilave edilmiştir. Katı hal dağıtma yönteminde, belirlenen ağırlıkça oranlarda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve metal oksitler (CuO, Fe₂O₃, NiO) tartılarak seramik havana alınmıştır. Hazırlanan metal oksit katkı karışımlar etüvde belirlenen sıcaklık (110°C) ve sürede (90 dakika) kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır. Kurutma sonunda elde

edilen toz halindeki ürün 10°C/dak hızla ısıtma uygulanarak kalsinasyon fırınında 450°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası ürün bilyalı öğütücüde 10 dakika öğütülmüştür.

Tez çalışması kapsamında öncelikle ağırlıkça %1 CuO katkılı γ -Al₂O₃ katalizörü hazırlanmıştır ve fotokatalitik reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörün aktivitesinin iyi olduğu tespit edilince diğer konsantrasyonlardaki katalizörler de %5 ve %10 şeklinde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalizörler içerisinde ağırlıkça %1 CuO katkılı katalizörün en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tüm bu hazırlanan katalizörlere ait bilgiler Tablo 3.1'de ve aktivite sonuçları ise bulgular kısmında verilmiştir.

Tablo 3.1: Farklı oranlarda metal oksit katkılı γ -Al₂O₃ katalizörleri.

Katalizör Adlandırılması	Ağırlıkça (%)	Doplanan Metal Oksit
γ -Al ₂ O ₃	1	CuO
γ -Al ₂ O ₃	5	CuO
γ -Al ₂ O ₃	10	CuO
γ -Al ₂ O ₃	1	Fe ₂ O ₃
γ -Al ₂ O ₃	1	NiO

3.2.6. Çinko Oksit (ZnO) Katalizörlerinin Hazırlanması

Saf ZnO, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bir miktar Zn(NO₃)₂.H₂O (çinko nitrat heksahidrat) sıcak deiyonize su içerisinde çözündürülmüş ve çözelti 65 C°'ye kadar ısıtılmıştır. Bu karışım pH değeri 10 olana kadar NH₃ eklenerek çöktürülmüştür. Hazırlanan çözelti 65 C° de 2 saat yavaşça karıştırılmıştır. Daha sonra solüsyon 3 dakika boyunca 500 W'lık mikrodalga fırında bekletilmiştir. Daha sonra bu çözelti süzölmüş ve deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen toz 20 saat 100 C° de kurutulmuş ve sonra 500 C° de 5 saat kalsine edilmiştir.

3.2.7. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri

3.2.7.1 Braun-Emmet-Teller(BET) Yüzey Alanı Analizi

Katalizörlerin yüzey alanlarını ölçmek için uygulanan standart metot, bir gazın katı yüzeyi üzerine adsorplanması esasına dayanır. Genellikle dengede (1 atm ve 0 °C) ve normal kaynama noktasında (-195.8 °C) yüzeye adsorplanan azot miktarı 1 atm'den düşük farklı azot basınçlarda ölçülür. Bu metot Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu olarak bilinir. Dengede adsorplanan azot miktarları cm^3 cinsine çevrilir ve mm cinsinden basınç değerlerine karşılık gelen grafikleri çizilir. Elde edilen grafiğe adsorpsiyon izotermi adı verilir. Brunauer ve Emmett, 0.606 silika üzerinde çeşitli gazların adsorpsiyonunu gerçekleştirerek adsorpsiyon izotermi elde etmişlerdir. Klasik prosedürü kolaylaştırmak için helyum (adsorplanamayan gaz) ve azot karışımının katı yüzeye adsorplandığı bir metot geliştirilmiştir. Çalışma basıncı sabit tutulurken adsorplanacak gazın kısmi basıncı, gaz karışımının kompozisyonun değiştirilmesiyle çeşitlendirilmiştir. Bu metoda göre ortam deneye gelene kadar kompozisyonu bilinen gaz karışımı katı yüzeyine adsorplanmış ve ardından yüzeye adsorplanan azot, ısıtma ve helyum akışı altında yüzeyden desorplanmıştır. Desorplanan azot miktarı termal iletkenlik dedektörü ile belirlenmiştir. Her bir karışım için elde edilen sonuç bir noktayı gösterir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan bütün gaz karışımları katıya adsorplanarak bütün izoterm tamamlanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon izoterminde düşük basınçlarda yapılan çalışmalarda doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Basınç yükseldikçe doğrusallık bozulmuştur ve sapmalar görülmüştür. İşte bu doğrusal alan tek tabakalı adsorpsiyona karşılık gelmektedir. Yani bu bölgede adsorplanan azot katı yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Basınç artışıyla katı yüzeyinde oluşan tabaka sayısı artmakta yani çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Smith, 1981).

Brunauer, Emmett ve Teller, Langmuir izotermine ait denklemi (3.5) genişleterek çok tabakalı adsorpsiyona uyarlamışlardır (Smith, 1981).

$$\bar{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{1}{v_m} \quad (3.5)$$

Bu denklemde p, gazın kısmi basıncını; K, adsorpsiyon denge sabitini; V, katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmini; V_m ise katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin

kaplanması yani tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmini temsil etmektedir. Brunauer, Emmett ve Teller bu denklemi genişleterek, çok tabakalı adsorpsiyon denklemini (3.6) elde etmişlerdir (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \quad (3.6)$$

Genişletilmiş bu denklemde p_0 , doygunluk basıncı olup c ise gaz-katı sistemi için belli bir sıcaklıktaki sabit bir sayıdır. $p/V(p_0-p)$ ve p/p_0 arasında çizilen grafik lineer bir doğru verir. x p/p_0 ve y değeri $p/V(p_0-p)$ olan bu denklemin y eksenini kesen noktası (3.5) ve doğrunun eğimi (3.6) V_m 'nin elde edilmesini sağlayan denklemlerdir (Smith, 1981).

$$1 = \frac{1}{cV_m} \quad P/P_0=0 \quad (3.7)$$

$$s = \frac{c-1}{cV_m} \quad (3.8)$$

(3.7) ve (3.8) denklemlerinin ortak çözümüyle V_m değerini veren (3.9) denklemi elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$V_m = \frac{1}{1+s} \quad (3.9)$$

Yüzeğe adsorplanan gaz hacmi (V_m) kolayca molekül sayısına dönüştürülmüştür. Katı malzemenin yüzeyinde bir tane molekülün kapladığı alan α ile gösterilmiş ve yüzeyde adsorplanan toplam molekül sayısı ile bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan çarpıldığında katının toplam yüzey alanı (3.10) elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$S_g = \left(\frac{V_m N_0}{V} \right) \times \alpha \quad (3.10)$$

(3.10) denkleminde N_0 , Avogadro sayısını (6.023×10^{23} molekül/mol) V ise V_m 'nin ölçüldüğü şartlarda gazın mol başına hacmini göstermektedir. V_m 'nin standart şartlarda (1 atm basınç ve 0 °C sıcaklık) ölçülmesiyle $V=22.4$ cm³/g mol alınmaktadır. adsorplanan molekül sayısını ve S_g ise katının gramı başına karşılık gelen yüzey alanını göstermektedir (Smith, 1981). Sorptometre cihazında yapılan analizde katalizörlerin yüzey alanları bu teoriye dayanılarak elde edilmiştir.

Brunauer ve Emmett, molekülerin iki boyutlu olması nedeniyle α değerinin yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı olduğunu önermiştir. Adsorplanan molekülün küresel olduğu düşünülürse bu değer daha büyük olacak ve yüzey üzerindeki izdüşüm alanı da dairesel olacaktır. α değeri (3.11) denklemi ile gösterilmiştir (Smith, 1981).

$$\alpha = 1.09 \times \left(\frac{M}{N_0 \rho} \right)^{2/3} \quad (3.11)$$

Bu denklemde M, adsorplanan moleküllerin ağırlığını ve ρ ise adsorplanan moleküllerin yoğunluğunu temsil etmektedir. adsorplanan bir molekülün hacmini göstermektedir. Yoğunluk olarak, saf likidin adsorpsiyon sıcaklığındaki yoğunluğu alınmıştır. Azotun - 195.8 °C'deki yoğunluğu 0.808 g/cm³ olup (3.11) denkleminde α değeri 16.2×10^{-16} bulunmuştur. Bu sonuç (3.10) denkleminde yerine konulduğunda katı malzemenin gram başına yüzey alanı (3.12) elde edilmiştir. Birimi cm²/g'dır (Smith, 1981).

$$S_g = 4.35 \times 10^4 V_m \quad (3.12)$$

Hazırlanan katalizörlerin, bu teoriye dayanılarak elde edilen BET yüzey alanı ve por dağılım değerleri, Costech marka 1042 model sorptometrede gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı por dağılım ölçümleri, örneklerin nemini gidermek amacıyla 150 °C'de 3 saat boyunca ön işleme tabi tutulmasından sonra yapılmıştır.

3.2.7.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini

XRD analizi, UV ışınından daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf bir ışın olan X-ışınının kullanılmasıyla yapılan bir analizdir. Katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Katı maddelerdeki atomik ve moleküler düzenlenmelerin ve düzlemler arası uzaklıkların anlaşılmasını sağlar. Cihazın çalışma prensibi, katı numuneye X-ışınının gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneye karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalga boyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara (d) sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu (λ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar.

X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından “Bragg Bentano” yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilir. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın “Bragg” açısı adı verilen belirli bir θ açısına sahiptir. Bragg yasasına ($n\lambda = 2d\sin\theta$) göre, X-ışınlarının sahip olduğu dalga boyu, atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ve yansıma açısı ile bir ilişki içerisinde dir.

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir. Kristalit boyut, Scherer denklemi ($t = C\lambda / B\cos\theta$) kullanılarak hesaplanır. Burada λ , X-ışınının dalga boyu olup birimi angström (Å)’dür. B, 100’lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM); θ , Bragg açısı ya da yansıma açısı; C kristalit şekle göre değişen bir faktör ve t ise kristalit boyut olup birimi angström (Å)’dür.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, $\text{Cu/K}\alpha$ ($\lambda=1.5405$) radyasyonu üreten, Rigaku marka D/Max-2200/PC model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $2^\circ/\text{dak}$. tarama hızıyla 20° ile 80° açıları arasında yapılmıştır.

3.2.7.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri

Difüz reflektans spektroskopisi UV bölgeden IR bölgeye kadar uygulanabilir. Katı-toz numunelere kolaylıkla uygulanabilir. İnce filmleri karakterize etmek için de uygundur. DRS’de örnek hazırlamak için herhangi bir standart yöntem yoktur. İyice öğütölmüş standart ya da numune deliğe yerleştirilir ve ölçüm alınır. Bu analiz yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjisinin hesaplanmasında kullanılır. Katalizörlerinin bant boşluk

enerjilerini belirlemek üzere DRS analizleri Shimadzu UV-3600 markalı cihazda yapılmıştır.

3.2.7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümlerinin temel prensibi, birincil elektron ışınları tarafından uyarılan yüzeyden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkarılması ile yüzey şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasına dayanır. Elektron ışınları örnek üzerine gelir, ışının pozisyonuna göre detektörler tarafından saptanan sinyaller ile bir şekil oluşturulur.

Tipik bir SEM de elektronlar tungstenden veya lantanyum heksaboridden (LaB_6) yapılmış bir katottan anoda doğru hızlı bir şekilde ve de termoiyonik olarak yayılırlar. Katotlarda tungsten kullanılma nedeni, tungstenin metaller içinde en yüksek erime noktasına ve en düşük buhar basıncına sahip olan metal olmasıdır. Bu suretle katot, elektron emisyonunun gerçekleştirilebilmesi için yüksek sıcaklıklara dek ısıtılabilir. Kullanılan elektron ışını genellikle 100 eV ile 50 keV arasında bir enerjiye sahiptir ve bu ışın, bir veya iki adet kondansatör mercekle 1-5 nm aralığında değişen boyutlarda odaksal bir noktanın içine toplanır. Işın objektif mercekler içinde bulunan bir çift bobinin üzerinden geçer. Bu bobinler ışının dikdörtgen bir alana sahip kafes biçiminde örnek yüzeyinden sapmasına neden olur. Birincil elektronlar yüzeye çarpmaları ile birlikte, örneğin atomları tarafından elastik olmayan bir şekilde saçılırlar. Saçılma sonucunda birincil elektron ışınları yayılarak etkileşim hacmi olarak bilinen ve göz yaşı damlası şeklinde olan bir hacmi doldurup, yüzeyde bulunan ve 100 nm den küçük olan derinlikleri 5 μm ye kadar genişletirler. Bu bölgede meydana gelen etkileşimler, sonradan ortaya çıkan ve detektörler tarafından bir şekil tasvir etmek üzere kaydedilen elektron emisyonlarına öncülük ederler (Mert, 2006).

Bu tez çalışmasındaki SEM analizleri FESEM-QUANTA 450 FEG marka cihazda yapılmıştır.

3.2.7.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Analizi

Bir elementin atomik halde buhar fazında kendine özgü belirli dalga boylarında radyasyon absorplamasına atomik absorpsiyon denir. Atomik absorpsiyon bir elementin

atomlarının iyonlaşmamış, uyarılmamış ve serbest halde buldukları zaman belirli dalga boylarındaki elektromanyetik ışımayı soğurabilmeleri esasına dayanır. Belli elementin atomları sadece kendine özgü dalga boylarına ilişkin ışımayı soğurabilir. Bu soğurma elementin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

AAS tekniğinde analiz edilen element, uygun bir alevle ya da elektrotermal yoldan atom buharına dönüştürülür ve bu elementi katoda içeren oyuk katot lambası (OKL) gibi çizgisel bir ışın kaynağından çıkan belirli dalga boylarındaki radyasyon, atom buharı tarafından absorplanır. Absorbsiyon sonrası bir monokromatörden geçirilen ışık, intensitesi (şiddeti) zayıflamış olarak detektöre ulaşır. Böylece absorpsiyon ölçülerek madde konsantrasyonuna geçilir.

AAS analizi katalizör içerisinde bulunan metallerin nicel analiz için yapılmaktadır. 5 mg örnek 10 ml HCl ile asitlendirilerek asit tamamen uçana kadar ısıtma yapılır. Bu işlem iki kez tekrarlandıktan sonra, asitlendirilmiş örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Hazırlanan katalizörlerin metal içerikleri Varian Spectra 220 Fast Sequential marka AAS cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan metal oksit oranlarına geçilmiştir.

3.2.8. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları

Bu çalışma kapsamında, sülfosalisilik asitin fotokatalitik bozunma reaksiyonları kuvars malzemeden yapılmış, 100 ml hacimli, üç boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar Şekil 3.2'de iç ve dış görünümü yer alan, içine 8 adet toplam 64W güce ve 8 mW/cm² ışına şiddetine sahip UV lamba takılan, kendinden manyetik karıştırmaya sahip Luzchem marka fotoreaktör sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda UV-B ($\lambda=312$ nm) lamba kullanılmıştır. Sıcaklık uygulanmamıştır. Çözeltinin nötral pH'ı değiştirilmeden çalışılmıştır. Reaktörün boyunlarından biri örnek almak için, diğeri gaz girişini sağlamak, bir diğeri ise gaz çıkışını sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Reaktöre önce SSA çözeltisi ardından katalizör konulmuştur. Ürün dağılımının gözlemlenebilmesi için belirli zaman aralıklarında numune alınmış ve alınan numuneler 0,45µm çapında teflon filtrelerden geçirildikten sonra yüksek performanslı sıvı kromatografisinde analiz edilmek üzere şişelere yerleştirilmiştir. Bütün reaksiyonlar 1

saat ışık vermeden (karanlıkta) ve karıştırma altında, 1 saatten sonra 1 saat ışık vererek devam ettirmeyeyle birlikte toplam 2 saat sürdürülmüştür.

Literatürde konsantrasyon ya da toplam süre hakkında bilgilere rastlanmamıştır. Ancak kullanılan reaktörün hacmi gözönünde bulundurularak 50 ml SSA çözeltisi ile çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiştir. Tüm reaksiyonlarda uygulamak üzere değişik SSA konsantrasyonu, katalizör miktarı ve karanlıkta bekletme süresi gibi parametreler denenmiş. En yüksek aktivitenin 25 ppm SSA konsantrasyonunda, 0,1 g katalizör ile birlikte alındığı sonucuna varılmıştır. Denenen farklı karanlıkta bekletme sürelerinin ardından 1 ve 2 saat karanlıkta bekletmenin reaksiyona etkisine bakıldığında ikisinin de yakın sonuçlar verdiği kanaat getirilmesinin ardından tüm reaksiyonlarda 1 saat karanlıkta bekletme yapılmıştır. Hazırlanan tüm katalizörler bu reaksiyon şartları uygulanarak test edilmiştir.



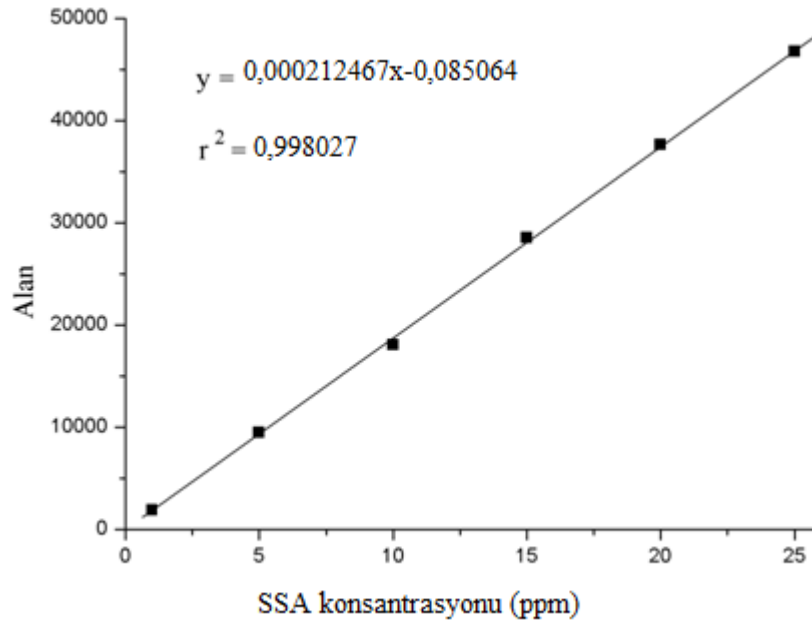
Şekil 3.2: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç ve dış görünümü.

3.2.9. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Analizi

Bu çalışma kapsamında, yapılan fotokatalitik reaksiyonların ürün dağılımı analizleri Thermo Finnigan markalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında gerçekleştirilmiştir. HPLC’de hareketli faz olarak %70 metanol+%30 su karışımı ve sabit faz olarak C₁₈ kolonu kullanılmıştır.

Sıvı kromatografisi yönteminin özel bir uygulaması olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yönteminde, sabit faz olarak kullanılan parçacık boyutlarının önemli ölçüde küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği artırılmış olur. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için bir basınç uygulanması gerekir. Bu yüksek verimdeki kolonların ve oldukça yüksek basınçların kullanıldığı HPLC, element türlendirilmesinde en yaygın biçimde uygulanan kromatografi türüdür.

Okunan absorbans değerlerinden sülfosalisilik asit (SSA) konsantrasyonuna geçebilmek amacıyla bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan SSA standartlarının absorbanslarının ölçülmesinin ardından konsantrasyon ile absorbans arasında grafik oluşturulmuş ve kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. SSA'ya ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3: SSA için kalibrasyon eğrisi.

4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI

4.1.1. Braun –Emmet- Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Oksit yapıdaki katalizörlerin ve metal oksit katkılarıyla hazırlanmış katalizörlerinin sorptometre cihazında BET yüzey alanları tayin edilmiş ve Tablo 4.1’de listelenmiştir.

Tablo 4.1: Al₂O₃-metal oksit ve diğer katalizörlere ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
TiO ₂	29
ZnO	28
ZrO ₂	96
α-Al ₂ O ₃	37
γ-Al ₂ O ₃	179
%1NiO/γ-Al ₂ O ₃	129
%1Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	130
%1CuO /γ-Al ₂ O ₃	127

Tablo 4.1’de destek malzemelerinin yüzey alanları incelendiğinde en yüksek yüzey alanı γ-Al₂O₃ yapısında belirlenmiştir. Hazırlanan Bohmit yapısının 500 °C de ve 1175 °C de 4 saat kalsinasyonu ile elde edilmiş olan γ-Al₂O₃ ve α-Al₂O₃’e ait yüzey alanları farklılık göstermektedir. Bu sonuç, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla gözeneklerin kapanarak yüzey alanının azalmasına neden olması ile açıklanabilir.

Fotokatalitik reaksiyonlar karmaşık proseslerdir ve katalizörün kalsinasyon sıcaklığı gibi pek çok faktörden etkilenebilirler. Kalsinasyon sıcaklığındaki yükselme yüzey alanında ters etki yapar ve bu bazen fotokatalitik aktivitede tahmin edilemeyen sonuçlar elde edilmesine yol açabilir. Kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte yüzey alanında meydana

gelen azalma ile kristal boyutta meydana gelen yükselme karşılaştırıldığında kristal boyuttaki artış fotokatalitik reaksiyonda daha önemlidir (Gao ve diğ., 2010).

Li ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada hazırladıkları katalizörleri farklı sıcaklarda kalsine etmişler ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça BET yüzey alanlarında azalma olduğunu ifade etmişlerdir.

Bu sonuçlar ışığında, en yüksek yüzey alanına sahip γ -Al₂O₃ destek malzemesi kullanılarak bazı geçiş elementi ilave edilen katkılı katalizörler hazırlanmıştır. Metal oksitin yapısına bağlı olarak yüzey alanı da değiştiği anlaşılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip katalizör %1Fe₂O₃ katkılı γ -Al₂O₃'tür, yüzey alanı 130 m²/g'dir. En düşük yüzey alanı ise 28 m²/g ile ZnO yapısında elde edilmiştir.

Tablo 4.1'de görüldüğü üzere, saf γ -Al₂O₃ yapısına kıyasla, metal oksit ilavesi ile katalizörlerin yüzey alanında bir azalma olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç, geniş molekül yapısına sahip metal oksit yapıların, destek malzemesi olan γ -Al₂O₃ yapısındaki tabakaların bir kısmını örtmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesinde ve fazlarının tespitinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 2°/dak. tarama hızıyla 10° ile 90° açıları arasında yapılmıştır. XRD analizi yapılan katalizörlerin kristalit boyutları 100'lük saçılım piki kullanılarak Scherrer denklemi (4.1) ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{c\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

D : Ortalama kristalit boyut

C : Kristalin şekline göre 0.8 - 1 arasında değişen faktör (1 alınmıştır)

λ : X-ışınının dalga boyu (1.54056'ya eşittir)

β : 100'lük pikin radyan cinsinden maksimum yarı yükseklikteki genişliği

θ : Yansıma açısı (Bragg açısı)

Ölçümler sonucu elde edilen XRD diyagramları peakfit programında yeniden düzenlenerek maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (β) yerine kullanılan ve 100'lük pike karşılık gelen FWHM (full width half maximum- yarı yükseklikteki pik genişliği) değeri hesaplanmıştır. FWHM değeri radyana dönüştürülüp denklemde yerine konulmuş ve böylece katalizörlerin ortalama kristalit boyutları hesaplanmıştır. (Wen ve diğ., 2009).

4.1.2.1. Saf Haller TiO_2 , ZnO ve ZrO_2 Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Farklı yöntemler ile hazırlanan TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , $\alpha-Al_2O_3$ ve $\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları Tablo 4.2'de görülmektedir.

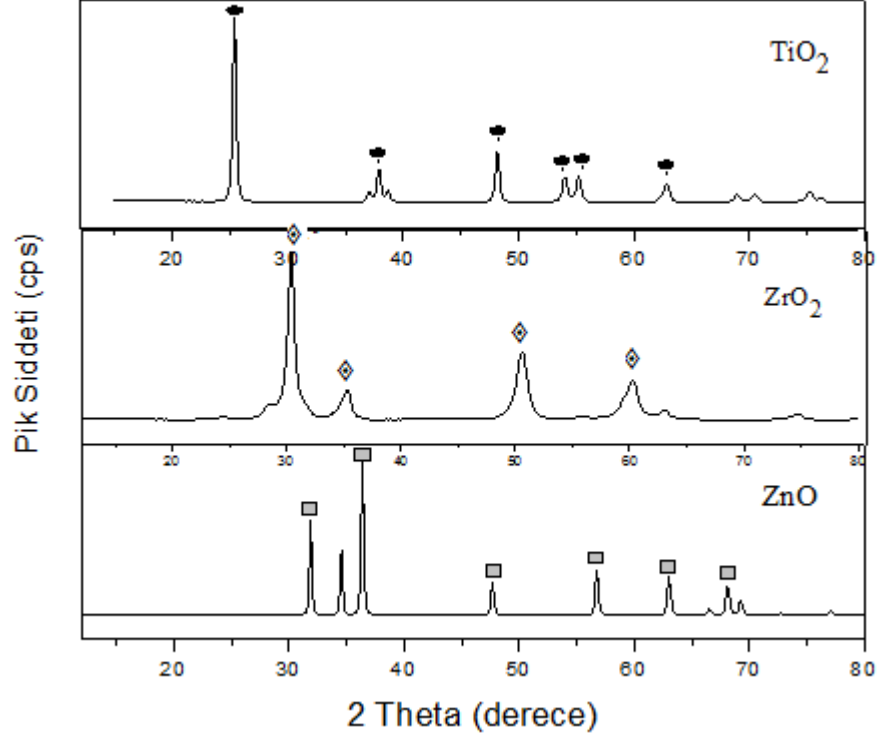
Tablo 4.2: TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , $\alpha-Al_2O_3$ ve $\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	Kristalit Boyut (nm)	Kristal Yapı
TiO_2	43	Anataz
ZrO_2	7	Tetragonal
ZnO	65	Hegzagonal
$\alpha-Al_2O_3$	31	Triklirik
$\gamma-Al_2O_3$	14	Triklirik

Saf katalizörlerin XRD diyagramları ve tespit edilen tüm fazlara ait karakteristik pikler Şekil 4.1'de görülmektedir.

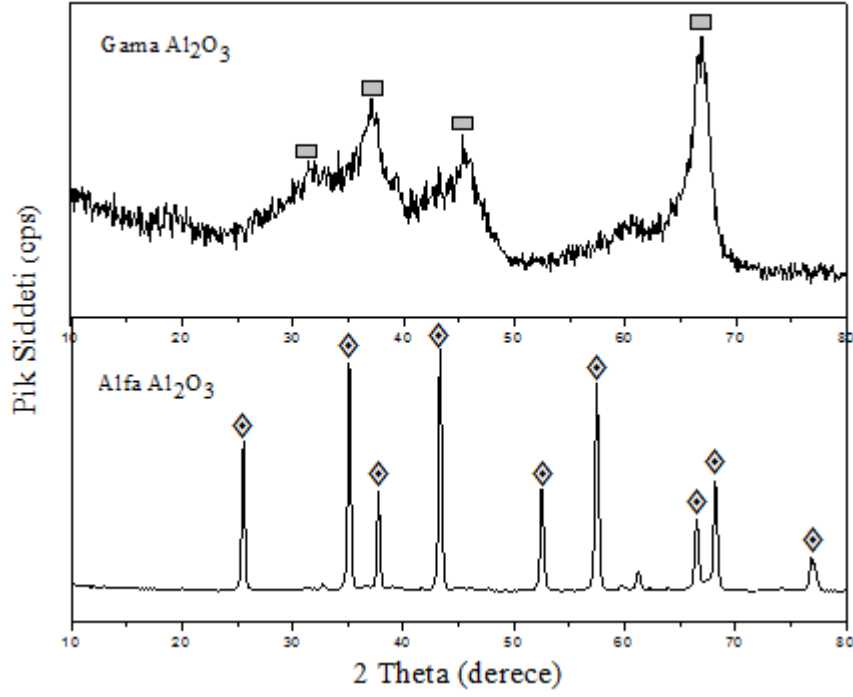
600 °C'de kalsine edilmiş TiO_2 katalizörlerine ait XRD diyagramı, anataz kristal düzenine sahip TiO_2 (JCPDS (21-1272)) ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır. 25.4, 37.0, 37.9, 38.6, 47.9, 54.0, 55.2, 62.9, 68.9, 70.4, 75.2, 76.2, 83.1 2 θ değerleri belirlenmiştir.

Saf ZrO_2 yapısında ise 30.02, 35.0, 50.41 ve 60.0 2θ değerleri ile tetragonal ZrO_2 yapısı tespit edilmiştir.



Şekil 4.1: Farklı yöntemlerle üretilen saf katalizörlere ait XRD diyagramları.

Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan $\alpha-Al_2O_3$ ve $\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerinin XRD diyagramları ve ortaya çıkan tüm fazlara ait karakteristik pikler Şekil 4.2'de görülmektedir. XRD diyagramlarında $\alpha-Al_2O_3$ 'ün triklinik (JCPDS (46-1212)) ve $\gamma-Al_2O_3$ 'ün triklinik (JCPDS (010-0425)) kristal düzenine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2: Saf hallerdeki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine ait XRD diyagramları.

XRD diyagramında 31.40, 37.10, 45.46 ve 66.90 2θ açılarında triklinik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e ait pikler görülmüştür. 25.56, 35.12, 37.77, 43.33, 52.53, 57.50, 66.51, 68.21 ve 76.91 2θ açılarında triklinik $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya ait piklere sahiptir. 37.08 ve 66.61 açılarında ise ortak pikler olduğu tespit edilmiştir.

4.1.2.2. Metal Oksit Katkılı Katalizörlere Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

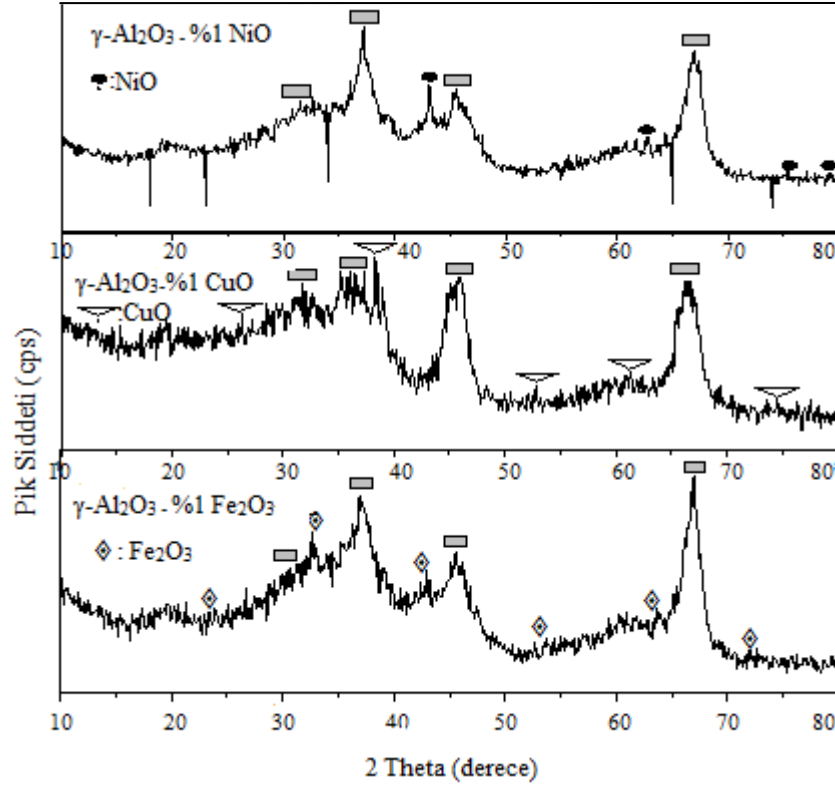
Katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan metal oksit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları Tablo 4.3'de görülmektedir.

Tablo 4.3: Metal oksit - γ -Al₂O₃ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	Kristalit Boyut (nm)	Kristal Yapı
%1NiO / γ -Al ₂ O ₃	11	Kübik
%1CuO/ γ -Al ₂ O ₃	9	Homoklinik
%1Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	12	Hegzagonal

Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan metal oksit katkı γ -Al₂O₃ katalizörlerinin XRD diyagramları, ortaya çıkan tüm fazlara ait karakteristik pikler Şekil 4.3'de görülmektedir. Metal oksit- γ -Al₂O₃ katalizörlerine ait XRD diyagramlarında, kübik NiO (JCPDS (78-0643)), homoklinik CuO (JCPDS (05-0661)) ve hegzagonal Fe₂O₃ (JCPDS (33-0664)) kristal düzenine sahip yapılar belirlenmiştir.

Gao ve diğ. (2010) kristal boyutta meydana gelen azalmanın fotokatalitik reaksiyonda önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada, metal oksit katkısı ile saf γ -Al₂O₃ yapısının kristal boyutunda bir azalma meydana gelmiş ve katalizör arasında, %1CuO/ γ -Al₂O₃'ün daha düşük kristal boyuta (9 nm) sahip olduğu belirlenmiştir.



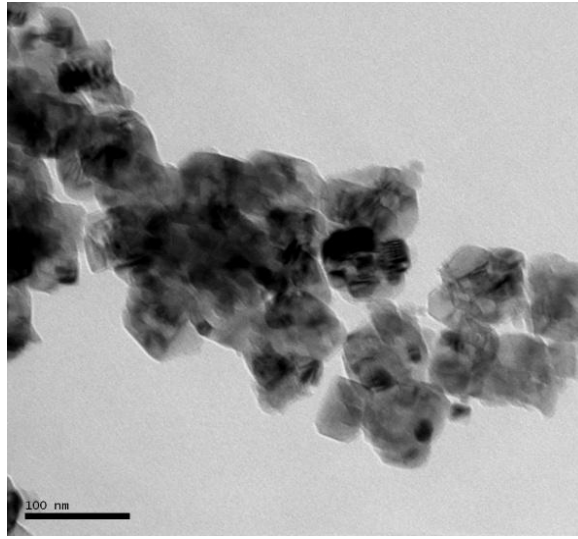
Şekil 4.3: Metal oksit modifiye edilmiş $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine ait XRD diyagramları.

Şekil 4.3’de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desteği üzerine hazırlanmış katalizörlerin XRD diyagramları görülmektedir. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü 31.4, 37.10, 45.46 ve 66.90 2θ açılarında karakteristik pikler vermiştir. NiO ilavesiyle 43.14, 62.79, 66.99 ve 75.31 2θ açılarında kübik NiO’ye ait pikler görülmüştür. Ayrıca CuO ilavesiyle, 26.45, 38.34, 52.76 ve 74.60 2θ açılarında homoklinik CuO’ya ait pikler görülmüştür. %1 Fe₂O₃ katkılı katalizörün XRD diyagramı incelendiğinde ise; 37.10, 45.46 ve 66.90 2θ açılarında hegzagonal Fe₂O₃’ye ait pikler belirlenmiştir. Bu sonuçlar, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısına metal oksitlerin katıldığını göstermiştir.

4.1.3. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi Sonuçları

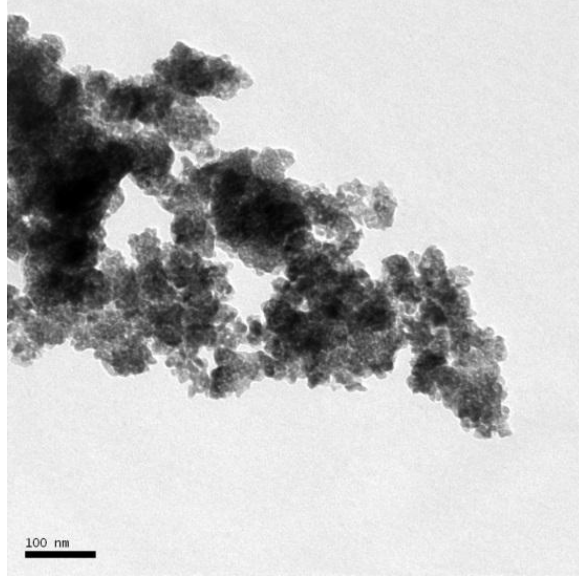
Nano yapıda hazırlanan TiO_2 , ZrO_2 ve ZnO katalizörlerine ait yüzey morfolojisi ayrıntılı olarak TEM analizi ile aydınlatılmış ve tane boyutları incelenmiştir. Bu katalizörlere ait TEM görüntüleri Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Saf TiO_2 katalizörüne ait TEM görüntüsünde, homojen bir dağılım mevcut olup tanelerin kübik şekilde dizildiği görülmektedir. Ortalama tane boyut 40-45 nm olarak belirlenmiştir.



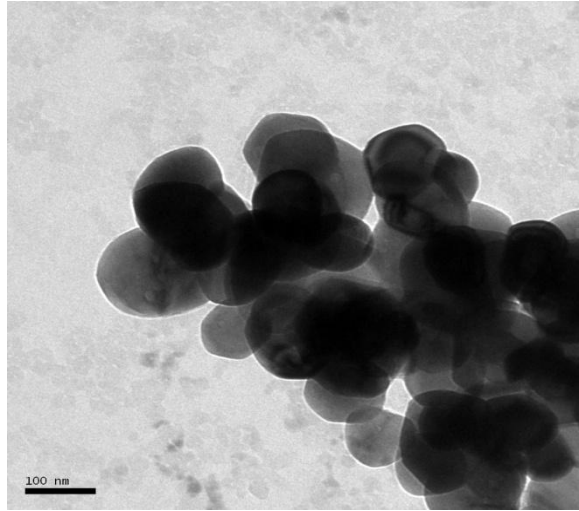
Şekil 4.4: TiO_2 katalizörüne ait TEM görüntüsü.

Saf ZrO_2 katalizörüne ait TEM görüntüsünde ise katalizör tanelerinin TiO_2 'ye göre çok daha küçük yapıda olduğu görülmektedir. ZrO_2 katalizörüne ait tane boyutu 7 nm olarak bulunmuştur. TEM analizi sonuçlarında elde edilen tane boyutlarının XRD analizi sonrası elde edilen kristal boyutlar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5: ZrO₂ katalizörüne ait TEM görüntüsü.

Saf ZnO katalizörünün TEM görüntüsü incelendiğinde, yapı içerisinde kübik şekilde yer yer kümelenmeler görülmüştür. Saf ZnO katalizörüne ait tane boyutu 65 nm olarak bulunmuştur. Saf ZnO katalizöre ait TEM görüntüsü Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

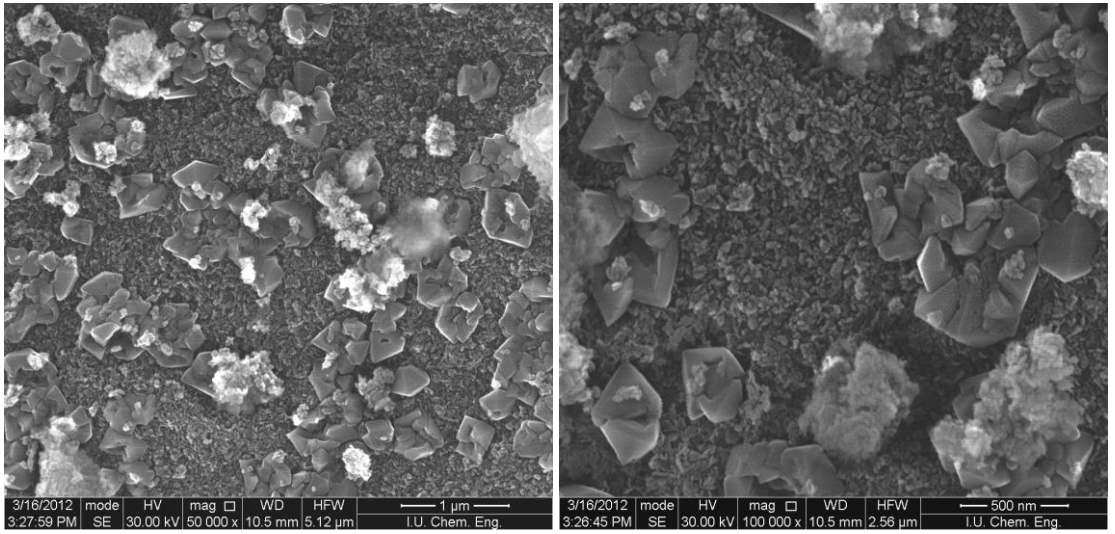


Şekil 4.6: ZnO katalizörüne ait TEM görüntüsü.

4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

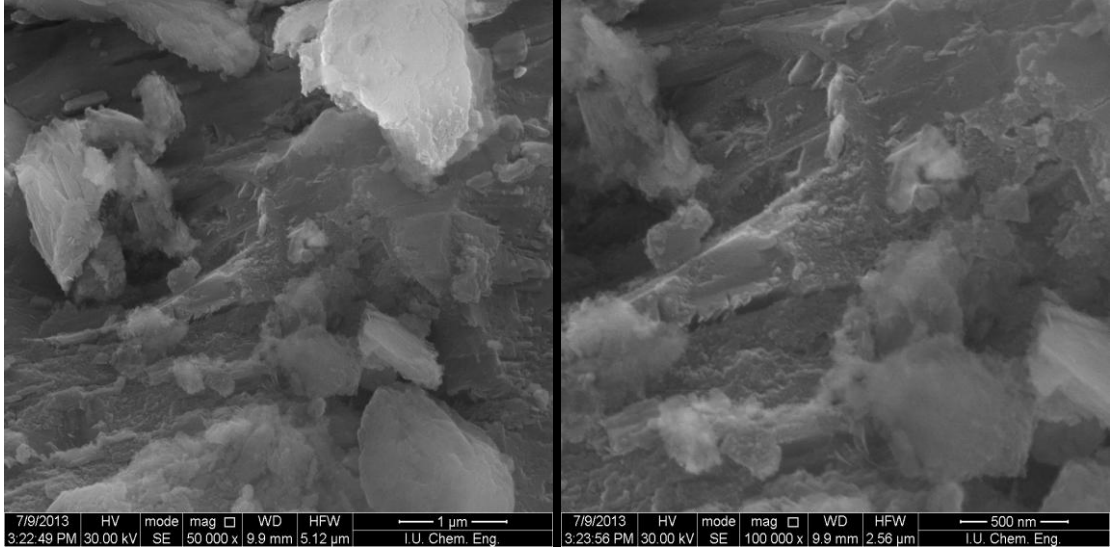
Hidrotermal çöktürme yöntemiyle hazırlanan α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ katalizörüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.

α -Al₂O₃ yapısına ait SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde çiçek görünümünde yer yer kümelenmeler meydana gelmiştir. Yüksek kalsinasyon sıcaklığından dolayı yüzeyde aglomerasyon meydana gelmiştir.



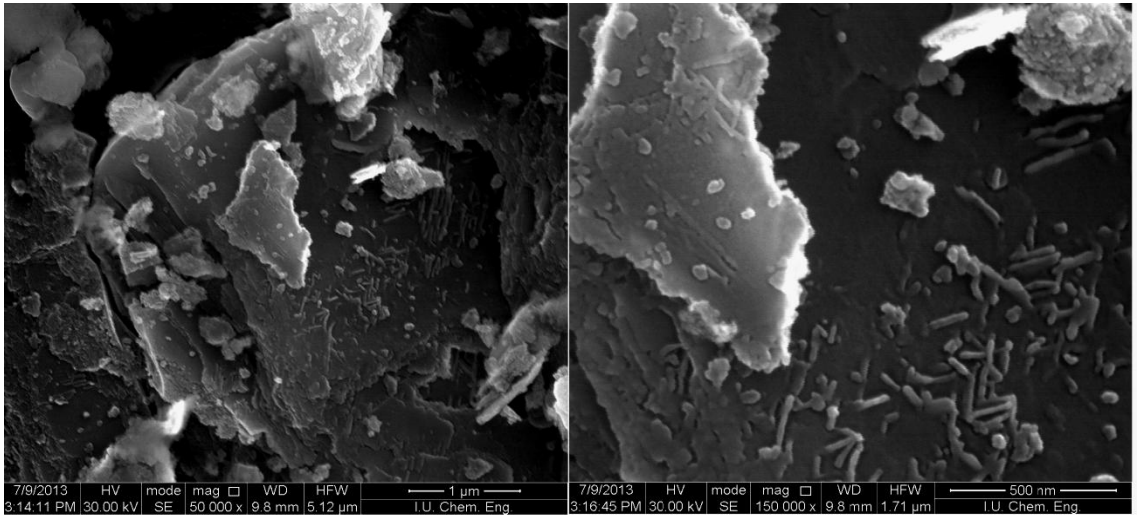
Şekil 4.7: Saf α -Al₂O₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü; 50000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).

γ -Al₂O₃ yapısına ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise, yüzeyde irili ufaklı taneler görülmektedir.



Şekil 4.8: Saf γ - Al_2O_3 katalizörüne ait SEM görüntüsü; 50000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).

Şekil 4.9’de %1 CuO katkılı γ - Al_2O_3 katalizöre ait 50000 ve 150000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü verilmiştir. Yüzeyde irili ufaklı yapılar dikkati çekmektedir. Çubuksu görünümdeki CuO tanelerinin yapı içerisinde belirgin bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Görüntülerden γ - Al_2O_3 yapısına CuO tanelerinin katıldığı anlaşılmıştır. Sonuç olarak, CuO ve γ - Al_2O_3 ’in kuvvetli etkileşimi ve gerekse küçük tane boyutu fotokatalitik aktivite üzerine olumlu etki sağlamıştır.



Şekil 4.9: 1CuO/ γ - Al_2O_3 katalizörüne ait SEM görüntüleri; 50000 büyütme (solda), 150000 büyütme (sağda).

Metal oksit katkılı katalizörlerde yapıdaki % metal içerikleri Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) Analizi ile belirlenmiş ve yüksek bir doğrulukla teorik ve ölçülen değerlerin birbirine yakın olduğu anlaşılmıştır.

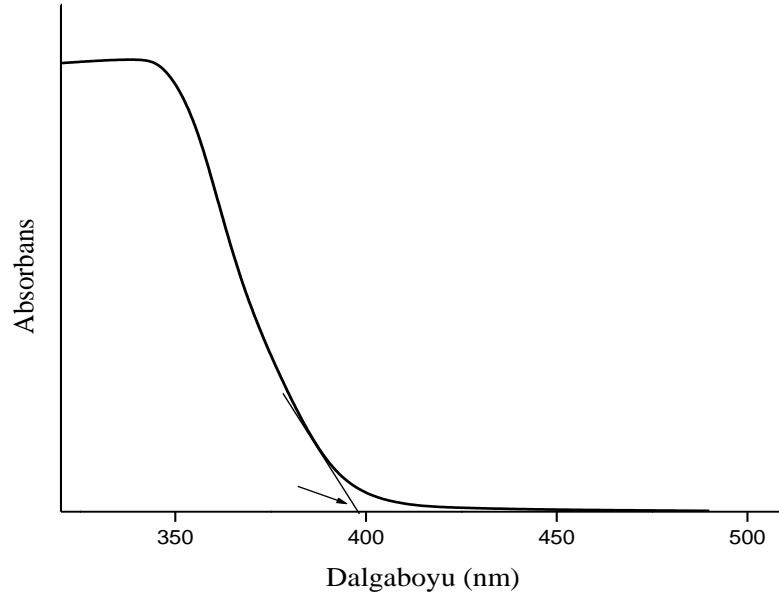
4.1.5. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizi Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ile aydınlatılmıştır.

Analizler Ocean Optics DH-2000 BAL (UV-vıs-NIR) marka cihazda yapılmış olup reflektans spektrumları 200-800 nm arasında alınmıştır. Elde edilen % reflektans değerlerine 4.6'daki eşitlik uygulanmış ve Kubelka-Munk dönüşümü yapılarak absorbans değerlerine geçilmiştir (Fuller ve Griffiths, 1978).

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad R = \text{Reflektans} \quad (4.2)$$

Şekil 4.7'de görüldüğü üzere absorbans ile dalgaboyu arasında çizilen grafikte oluşan eğriden x eksenine çekilen teğetin x eksenini kestiği noktadaki dalgaboyu değeri okunmuştur. Okunan değer “Bant boşluğu enerjisi= 1240/Dalgaboyu” (Hisieh ve diğ., 2009) eşitliğinde yerine konularak malzemenin bant boşluğu enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 4.10: Örnek bir DRS spektrumu.

DRS diyagramlarından elde edilen sonuçlar değerlendirilerek hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri Tablo 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Bazı oksit yapılarına ve geçiş elementi katkılı katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri.

Katalizör Kodu	Bant boşluğu enerjisi (eV)
TiO ₂	3,09
ZnO	3,11
ZrO ₂	4,59
α -Al ₂ O ₃	3,98
γ -Al ₂ O ₃	3,58
1 NiO/ γ -Al ₂ O ₃	2,74
1 Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	1,81
1 CuO/ γ -Al ₂ O ₃	1,51

α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ katalizörlerinin de bant boşluk enerjilerinin birbirinden farklı olduğu anlaşılmıştır. Daha düşük bant boşluk enerjisine sahip γ -Al₂O₃ yapısına geçiş elementi katkısı ile bant boşluk enerjisinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca 1CuO/ γ -Al₂O₃ katalizörünün bant boşluk enerjisinin diğer geçiş elementi katkılarına göre daha çok düşürdüğü gözlenmiştir. Geçiş katkısı ile birlikte absorbansın daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisinde azalma olduğu görülmüştür. Bu düşük bant boşluk enerjisi SSA'nın fotokatalitik bozunma reaksiyonunda aktivite açısından çok olumlu etki sağlamıştır.

4.2. SÜLFOSALİSİLİK ASİT'İN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARININ SONUÇLARI

Tez çalışması kapsamında, bazı yarı iletken malzemelerin (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ve geçiş element (NiO , Fe_2O_3 , CuO) katkılı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ karışık oksit katalizörlerin aktiviteleri sülfosalisilik asitin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir. Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla örnek alınarak, sülfosalisilik asitin konsantrasyonu ve ürün dağılımları HPLC cihazında test edilmiştir.

Sülfosalisilik asitin fotokatalitik bozunma reaksiyonunda, farklı ışık kaynakları, başlangıç fenol konsantrasyonu, katalizör miktarı, başlangıç çözelti pH'ı, reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi incelendikten sonra optimum reaksiyon koşulları belirlenmiş ve hazırlanan tüm katalizörler bu şartlar altında denenmiştir.

Bozunma reaksiyonlarda en aktif rol oynayan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerine farklı oranlarda geçiş elementleri (CuO , NiO , Fe_2O_3) ilave edilerek SSA'nın bozunma etkinliğinin iyileştirilmesine çalışılmıştır.

Sülfosalisilikasit'in fotokatalitik bozunma reaksiyonunda 1 saat karanlıkta bekletme süresi, 25 ppm başlangıç SSA konsantrasyonu, 0.1 gr katalizör miktarı ilavesi optimum reaksiyon koşulları olarak kararlaştırılmış ve hazırlanan tüm katalizörler bu şartlar altında test edilmiştir.

Genel olarak yüzeyde adsorplanmış aktif türlerin difüzyon hızı fotokatalitik reaksiyon hızından daha yüksektir. Bu nedenle fotokatalitik reaksiyon, hızı belirleyen adım olarak tercih edilir. Fotokatalitik bozunma Denklem 4.3'de gösterilen Langmuir-Hinshelwood eşitliği ile ifade edilir (Liu ve diğ., 2008).

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{ads} C_0} + \frac{1}{k_r} \quad (4.3)$$

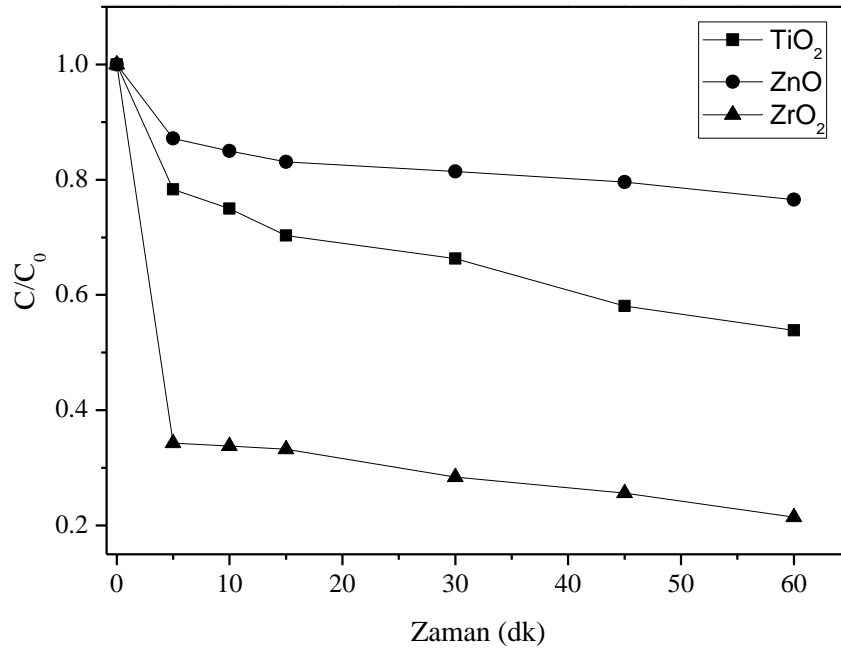
r_0 = Başlangıç reaksiyon hızı ($\text{mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$)

k_r = Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti ($\text{mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$)

K_{ads} = Langmuir adsorpsiyon sabiti (L mg^{-1})

4.2.1. TiO_2 , ZrO_2 ve ZnO Katalizörlerinin Sülfosalisilik Asit'in Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

ZrO_2 ve ZnO çöktürme yöntemiyle, TiO_2 ise sol-jel yöntemiyle hazırlanarak bu katalizörlerin SSA'nın fotokatalitik bozunma reaksiyonunda gösterdikleri aktivite değişimleri incelenmiştir. Bozunma reaksiyonlarına ait konsantrasyon değişimleri Şekil 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.11: TiO_2 , ZnO ve ZrO_2 katalizörlerinin sülfosalisilik asit'in fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

Bu reaksiyonlara ait hız sabitleri ve % SSA bozunma etkinlikleri Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5: TiO₂, ZrO₂ ve ZnO katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve SSA bozunma etkinlikleri (%).

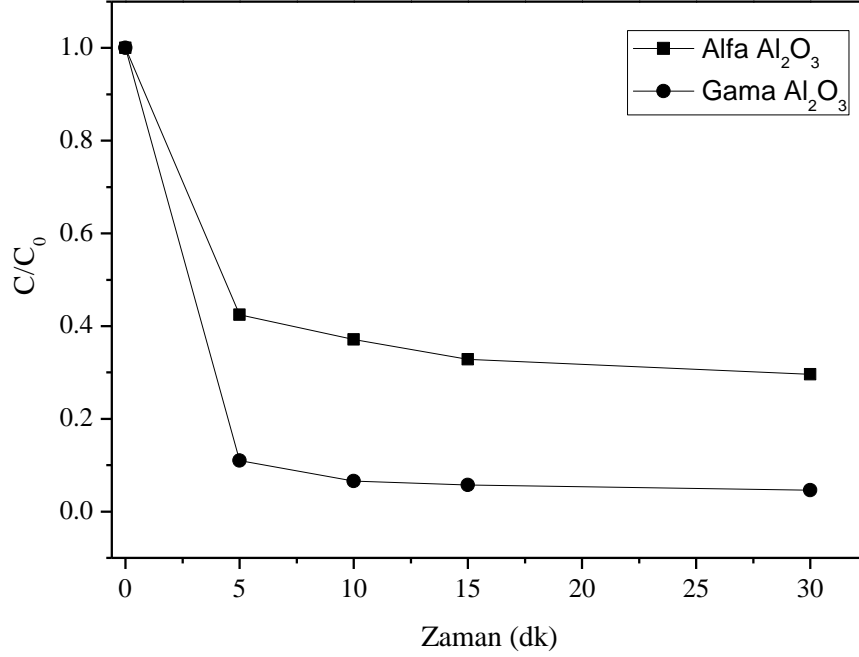
Katalizör	30 dk Sonundaki SSA Bozunma Etkinlikleri (%)	60 dk Sonundaki SSA Bozunma Etkinlikleri (%)	k _r (mg/Ldk)
TiO ₂	34	46	0,43
ZrO ₂	72	79	0,75
ZnO	19	24	0,38

Tablo 4.5’de reaksiyon hız sabitleri ve % SSA bozunma etkinlikleri değerlendirildiğinde ZrO₂ katalizörünün daha yüksek bozunma etkinliği gösterdiği belirlenmiştir.

Fotokatalitik aktivitesi en düşük katalizör ise ZnO’tir. Bozunma hız sabiti diğer oksitlere göre daha düşük değerdedir. Sonuç olarak, oksitlerin fotokatalitik aktivite sırası ZrO₂ > TiO₂ > ZnO şeklindedir.

4.2.2. α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ Katalizörlerinin Sülfosalisilik Asit’in Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Bu tez çalışmasında, SSA’nın fotokatalitik bozunmasında Al₂O₃’in farklı faz yapısının oldukça etkili olduğu görülmüştür. Hidrotermal yöntemle elde edilmiş bohmit yapının farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu ile elde edilmiş γ -Al₂O₃ ve α -Al₂O₃ katalizörleri 0.1 g tartılarak SSA çözeltisine eklenmiştir. Ultrasonik karıştırma sonrasında 1 saat karanlıkta bekletilmiş ve sırasıyla 15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk fotoreaktörde UV-B lambası altında SSA konsantrasyonları takip edilmiştir. Bozunma reaksiyonları incelendiğinde, 30 dk bozunma süresinin yeterli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12: α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ katalizörlerinin sülfosalisilik asit fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

γ -Al₂O₃ katalizörü ile 30 dk sonunda ise %95.33, α -Al₂O₃ katalizörü 30 dakika sonunda %70.32 SSA bozunması sağlanmıştır.

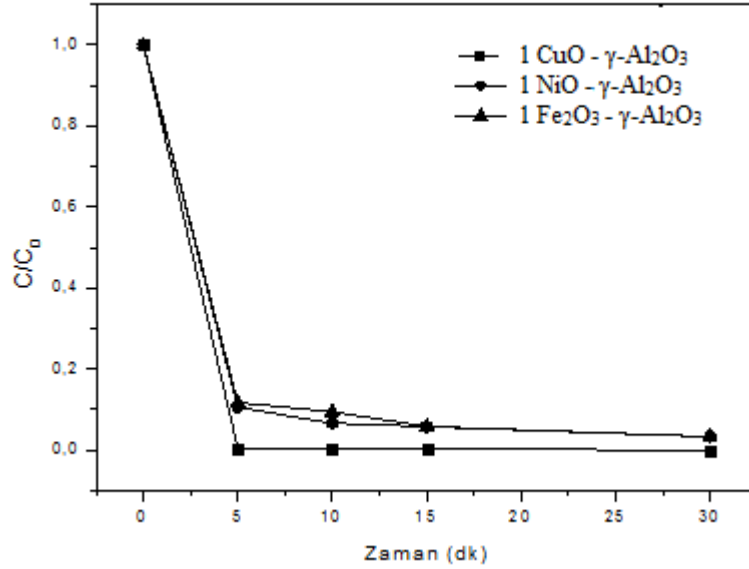
Tablo 4.6: α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve SSA bozunma etkinlikleri (%).

Katalizör	30 dk Sonundaki SSA Bozunma Etkinlikleri (%)	k _r (mg/Ldk)
α -Al ₂ O ₃	70	1.01
γ -Al ₂ O ₃	95	2.89

Tablo 4.6’da görüldüğü üzere γ -Al₂O₃ katalizörü varlığında daha yüksek bozunma hızı elde edilmiştir. Gerek bozunma etkinliğinin ve gerekse bozunma hızının yüksek oluşu nedeniyle, bundan sonraki çalışmalarda geçiş element katkıları γ -Al₂O₃ yapısına yapılmış ve bozunma reaksiyonları takip edilmiştir.

4.2.3. Geçiş Element Katkılı γ -Al₂O₃ Katalizörlerinin Sülfosalisilik Asit'in Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

SSA'nın fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ katalizörleri öncelikle karşılaştırılmış ve γ -Al₂O₃'ün daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bozunma oranını arttırmak ya da %100 bozunmaya ulaşmak için çeşitli geçiş elementleri γ -Al₂O₃ yapısına ilave edilerek katalizörün aktivitesi iyileştirilmiştir. CuO, NiO ve Fe₂O₃ metal oksitler %1 oranında γ -Al₂O₃'e ilave edilmiş ve Tablo 4.8'de görüldüğü üzere 30 dakika sonunda %1 CuO katkılı γ -Al₂O₃ katalizörü ile %100 bozunmaya ulaşılmıştır.



Şekil 4.13: Farklı geçiş elementi katkılı γ -Al₂O₃ katalizörlerinin SSA fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.13'de görüldüğü gibi geçiş elementi ilavesinin aktiviteyi iyileştirdiği görülmektedir. Katkisız γ -Al₂O₃ varlığında 30 dk sonunda %95 bozunma gerçekleşirken %1 CuO ilavesiyle tam bozunma sağlanmıştır.

%1 CuO katkısının geçiş elementlerine göre daha hızlı ve daha yüksek bozunma etkinliği sağladığı görülmüştür. Bu da metal oksitlerin özellikle CuO'in γ -Al₂O₃ katalizörünün aktivitesini arttırdığını açıkça göstermektedir. Ayrıca, %5 CuO ve %10 CuO ilavesi ile aktivitede azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu aktivitedeki

azalmanın, yüksek oranda yapılan CuO ilavesinin γ -Al₂O₃'nın yüzeyindeki porları kapatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.7: CuO-NiO-Fe₂O₃ katkılı γ -Al₂O₃ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve SSA bozunma etkinlikleri (%).

Katalizör	30 dk sonundaki	k _r
	SSA Bozunma Etkinlikleri (mg/Ldk)	
	(%)	
%1 CuO / γ -Al ₂ O ₃	100	3.25
%5 CuO / γ -Al ₂ O ₃	95	2.92
%10 CuO / γ -Al ₂ O ₃	92	2.84
%1 NiO / γ -Al ₂ O ₃	96	2.95
%1 Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	96	2.91

Tablo 4.8 incelendiğinde, %1 NiO ve %1 Fe₂O₃ katkılı katalizörler varlığında bozunma hız değerlerinin ve SSA bozunma etkinliklerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonucun karakterizasyon verileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Yapısal ve optik analizler değerlendirildiğinde, geçiş elementi katkılı γ -Al₂O₃'ün tane yapısı, kristal boyutu ve bant boşluk enerjisinin SSA'nın fotokatalitik bozunma hızını etkilemektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada metal oksit katkılı ve saf haldeki katalizörler varlığında su kirleticilerinden biri olan SSA'nın fotokatalitik bozunma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla hidrotermal yöntemle γ -Al₂O₃ ve α -Al₂O₃, çöktürme yöntemiyle ZnO ve ZrO₂, sol-jel yöntemiyle TiO₂ katalizörler hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra fotokatalitik etkinliği iyileştirmek amacıyla, γ -Al₂O₃ yapısına CuO, NiO ve Fe₂O₃ metal oksit maddeler katı hal dağıtma yöntemiyle ilave edilmiş ve aktiviteleri UV ışığı altında sülfosalisilik asitin bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir.

Sülfosalisilik asitin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında; 1 saat karanlıkta bekletme süresi, 25 ppm başlangıç SSA konsantrasyonu, 0.1 gr katalizör miktarı optimum reaksiyon koşulları olarak dikkate alınmış ve hazırlanan tüm katalizörler bu şartlar altında test edilmiştir.

SSA'nın fotokatalitik bozunma reaksiyonları, hazırlanan katalizörler varlığında 5 dakika ultrasonik banyoda karıştırmanın ardından 1 saat karanlıkta bekletme, 25 ppm SSA konsantrasyonu, 0.1 g katalizör kullanılarak UV-B ($\lambda=312$ nm) lamba varlığında gerçekleştirilmiştir.

γ -Al₂O₃ ve α -Al₂O₃ katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırıldığında; γ -Al₂O₃ katalizörün SSA bozunmasında daha etkili olduğu görülmüştür. Bu yüzden başarılı olan γ -Al₂O₃ katalizörüne %1 CuO, %1 NiO ve %1 Fe₂O₃ ilave edilmiştir. %1 CuO ilave edilmiş γ -Al₂O₃ katalizörü ile 30 dakikada tam bozunma gerçekleşmiştir. Saf α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ katalizörlerinin aktivite sırasının ve bozunma hızlarının α -Al₂O₃ (%70, 1.01 mg/Ldk.) < γ -Al₂O₃ (%96, 2.91 mg/Ldk.) şeklinde olduğu görülmüştür. Saf γ -Al₂O₃ katalizörünün bozunma oranı çok yüksek olmasına rağmen tam bozunmaya ulaşma hedefi için metal oksitlerle modifiye edilmiştir. Diğer metal oksit maddeler ilave edilen γ -Al₂O₃ katalizörlerin aktivite sırasının ve bozunma hızlarının Fe₂O₃ (%94, 2.89 mg/Ldk.) <

NiO (%96, 2.95 mg/Ldk.) < CuO (%100, 3.25 mg/Ldk.) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Böylece geçiş elementi katkılarıyla SSA bozunma etkinliğinin iyileştirildiği görülmüştür.

Katalizör yapıların ve tanecik boyutların fotokatalitik aktiviteyi etkilediği tespit edilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde saf γ -Al₂O₃ katalizörünün yapısının triklinik iken bu saf katalizöre %1 CuO ilave edildiğinde, yapının homoklinik olduğu anlaşılmıştır. Bu değişim SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. CuO katkısı ile daha homojen ve çubuksu bir yapı elde edilmiştir. Bu da CuO'in γ -Al₂O₃ yapısı ile kuvvetli bir etkileşim oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca geçiş elementlerinin katkısı ile saf γ -Al₂O₃ katalizörünün yüzey alanın ve kristal boyutun azaldığı görülmüştür. Gerek XRD analizi gerekse SEM sonuçları dikkate alındığında, tanecik boyutu arttığında fotokatalitik aktivitenin azaldığı tespit edilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektrofotometresinde (DRS) tayin edilmiştir. γ -Al₂O₃ katalizörüne geçiş elementlerinin ilavesi ile bant boşluk enerjisinde oldukça azalma meydana gelmiştir. Özellikle, CuO ilavesi ile daha yüksek dalgaboylarına doğru kaymanın gerçekleştiği görülmektedir. Kaymanın daha yüksek dalga boylarına doğru olması ile bant boşluk enerjilerinde bir azalma gözlenmiştir. CuO katkılı bu katalizörlerin bant boşluk enerjilerinde meydana gelen azalma bozunma etkinliğini arttırmıştır. Saf γ -Al₂O₃ katalizörüne kıyasla 1CuO/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile bant boşluk enerjisi 3.58 eV'den 1.51 eV'ye düşmüştür.

Sülfosalisilik asitin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılan saf maddeler ve geçiş elementleri katkılı γ -Al₂O₃ katalizörlerinin 30 dakika sonundaki bozunma etkinlikleri, reaksiyon hız sabitleri, bant boşluk enerjileri, BET yüzey alanları ve kristalit boyutları, Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Saf maddeler ve metal oksit katkılı γ -Al₂O₃ katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve UVB ışığı altında 30 dakika sonundaki SSA bozunma etkinlikleri (%).

Katalizör	Kristalit boyut (nm)	BET yüzey alanı (m ² /g)	Bant Boşluk enerjisi (eV)	k _r (mg/Ldak)	Bozunma Etkinliği-30 dakika (%)
TiO ₂	43	29	3,09	0,43	40
ZrO ₂	7	96	4,59	0,89	72
ZnO	65	28	3,11	0,50	19
α -Al ₂ O ₃	31	37	3,98	1,01	70
γ -Al ₂ O ₃	14	179	3,58	2,89	95
1CuO / γ -Al ₂ O ₃	9	132	1,51	3,25	100
1NiO/ γ -Al ₂ O ₃	11	128	2,74	2,95	96
1Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	12	127	1,81	2,91	96

1CuO/ γ -Al₂O₃ katalizörü varlığında, UV-B ışığı altında diğer katalizörlerden daha kısa sürede (30 dakika) %100 SSA dönüşümüne ulaşılmıştır.

Sonuç olarak;

- ✓ γ -Al₂O₃ katalizörü, TiO₂, ZrO₂ ve ZnO gibi diğer fotokatalizörlere göre sülfosalisilik asitin fotokatalitik bozunma reaksiyonunda oldukça yüksek aktivite göstermiştir.
- ✓ Saf γ -Al₂O₃ katalizöre yapılan geçiş elementi katkısının, sülfosalisilik asitin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında iyileştirici bir rol oynadığı anlaşılmıştır.
- ✓ Bozunma reaksiyonlarında elde edilen bu iyileştirici etkinin, metal oksitlerin yapıya katılması sonucunda bazı yapısal ve optik özelliklerin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- ✓ γ -Al₂O₃ katalizörü varlığında, UVB ışığı altında 90 dakika sonunda yaklaşık tam bozunma sağlanırken, %1 CuO ilavesi ile bozunma 30 dakikada tamamlanmıştır.

Bu tez çalışması sonucunda, nano yapıda sentezlenmiş geçiş element katkılı katalizörler ile sülfosalisilik asit'in bozundurulmasında başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörler ile sülfosalisilik asit gibi bir kirleticinin atık sulardan uzaklaştırılması

konusunda elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ALİMORADZADEH, R., ASSADİ, A., NASSERİ, S., MEHRASBİ, M, R., 2012, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by UV/H₂O₂/NiO process in aqueous solution, *Iranian journal of environmental health science & engineering*, 10.1186, 1735-2746.
- BOLTON, J.R., 2001, *Ultraviolet applications handbook*, 2nd ed., Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, 40.
- COMANESCU, A., MIHALY, M., MEGHEA, A., 2012, Photocatalytic degradation of organic pollutants using NiO based materials, *U.P.B. Sci. bull., series, B Vol. 74*, ISSN 1454-2331.
- DANWITTAYAKUL, S., JAISAI, M., KOOTTATEP, T., DUTTA, J., 2013, Enhancement of photocatalytic degradation of methyl orange by supported zinc oxide nanorods/zinc stannate (ZnO/ZTO) on porous substrates, *Industrial engineering chemistry research*, 52, 13629-13636.
- DRAPER, W. M., CROSBY, D. G., 1984, Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide, *J. Agric. food. chem.*, 32, 2, 231- 237.
- FULLER, M., GRIFFITHS, P., 1978, Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry, *Analytical chemistry*, 50(13), 1906–1910.
- GAO, B., LIM, T., M., SUBAGIO, D. P., LIM, T., Zr-doped TiO₂ for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A, 2010, *Applied catalysis A: General*, 375, 107-115.
- GLAZE, W.H., KANG, J., 1987, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone science & engineering*, 9, 335-352.
- GOGATE, P, R., PANDIT, A, B., 2004a, A review of technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient condition, *Advances in environmental research*, 8, 501-551.
- HA, H.Y., ANDERSON, M.A., 1996, Photocatalytic degradation of formic acid via metal supported titania, *Journal of environmental engineering*, 122, 217-221.
- HAAG, W. R., YAO, C. C. D., 1992, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. sci. technol.*, 26, 1005-1013.

- HISIEH, C. T., FAN, W. S., CHEN, W. Y., LIN, J. Y., 2009, Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on Co-doped titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis, *Separation and purification technology* 67, 312–318
- HUANG, D., XIE, W., TU, Z., ZHANG, F., QUAN, S., LIU, L., 2013, N-TiO₂/gamma-Al₂O₃ granules: Preparation, characterization and photocatalytic activity for the degradation of 2,4 dichlorophenol, *J Nanosci, Nanotechnol*, 13(1), 260-9.
- INOUE M., KIMURA M., INUI T., 2000, Alkoxyalumoxanes, *Chemistry of materials*, 12, 55- 61.
- JIANSIRISOMBOON S., MACKENZIE K.J.D., 2006, Sol–gel processing and phase characterization of Al₂O₃ and Al₂O₃/SiC nanocomposite powders, *Materials research bulletin* 41, 791–803.
- KAMBUR, A., 2010, *Nano boyutlu metal oksit katalizörlerinin hazırlanması ve fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- KANSAL, S.K., SINGH, M. and SUD, D., 2007., Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of hazardous materials*, 141, 581-590.
- KILIÇ YALILI, M., KESTİOĞLU K., 2008, Endüstriyel atıkların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13, 67-80.
- KOCHANY, J., BOLTON, J.R., 1992, Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. measurement of primary rate constants for reaction of OH[•] radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H₂O₂, *Environmental science and technology*, 26(2), 262-265.
- LAI, T., LAI, Y., LEE, C., SHU, Y., WANG, C., 2008, Microwave-assisted rapid fabrication of Co₃O₄ nanorods and application to the degradation of phenol, *Catalysis today*, 131, 105-110.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M., 1993, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93, 671-698.
- LEUNG, W. S., WATTS, R. J., MILLER, G. C., 1992, Degradation of perchloro ethylene by Fento's Reagent: Speciation on Pathway, *J. Environ. Qual.*, 21,377-381.
- LI, S., ZHENG, F., LIU, X., WU, F., DENG, N., YANG, J., 2005, Photocatalytic degradation of p-nitrophenol on nanometer size titanium dioxide surface modified with 5-sulfosalicylic acid, *Chemosphere*, 61, 589-594.

- LI, X, Z., LIU, H., CHENG, L, F., TONG, H, J., 2003, Photocatalytic oxidation using a new catalyst-TiO₂ microspere-for water and wastewater treatment, *Environ. sci. technol.*, 37, 3989-3994.
- LI, Z., HOU, B., XU, Y., WU, D., SUN, Y., HU, W., DENG, F., 2005, Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles, *Journal of Solid state Chemistry*, 178, 1395-1405.
- LIU, F., XIA, M., FEI, Z., CHEN, J., LI, A., 2007, Adsorbtion selectivity salicylic acid and 5-sulfosalicylic acid onto hypercrosslinked polymeric adsorbents, *Environ. sci. engin.*, 1(1), 73-78
- LIU, Y., LI, Y., WANG, Y., XIE, L., ZHENG, J., LI, X., 2008, Sonochemical synthesis and photocatalytic activity of meso- and macro-porous TiO₂ for oxidation of toluen, *Journal of hazardous materials*, 150, 153-157.
- MALATI, M.A., 1995, The photocatalysed removal of pollutants from water, *Environ. tech*, 15, 1093-1099.
- MEILLE, V., 2006, Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Applied catalysis*, 315, 1 - 17.
- MERT, H., 2006, *TiO₂ nin fotokatalitik aktivitesinin arttırılması, Askorbik asit ile modifiye edilen TiO₂ nin karakterizasyonu ve hidrokinonun fotokatalitik degredasyon reaksiyonunun modellenmesi*, Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri enstitüsü
- METCALF and EDDY, 1991, *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., New York. ISBN: 0070416907.
- MORKS, M, F., HAMDY, A. S., FAHIM, N, F., SHOEIB, M, A., 2006, Growth and characterization of anodic films on aluminum alloys in 5-sulfosalicylic acid solution, *Surface&coating technology*, 200, 5071-5076.
- MOZIA, S., TOYODA, M., INAGAKI, M., TRYBA, B., MORAWSKI, A.W., 2007, Application of carbon coated TiO₂ for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor, *J. Hazard. mater.*, 140, 369–375.
- PELIZETTI, E., PRAMURO, E., MINERO, C., 1990, Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste Management*, 10, 65-71.
- PING, T, S., HUA, L, W., QING, Z, J., NAN, C, C., 2002, Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid, *The journal of the International ozone association*, 24:2, 117-122.
- PRAT, C., VICENTE, M., ESPLUGAS, S., 1988, Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Water res.*, 22, 663668.

- SMITH, J.M., 1981, *Chemical engineering kinetics*, Third Edition, McGraw Hill Book Company.
- SUN, B., REDDY, E.P., SMIRNIOTIS, P.G., 2005, Visible light Cr(VI) reduction and organic chemical oxidation by TiO₂ photocatalysis, *Environ. sci. technol.*, 39, 6251–6259.
- ŞAFAK SAĞLAM, Ç., 2008, *Boyar madde içeren atık suların arıtımında farklı fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- THOMPSON, T.L., YATES, J.T., 2006, Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-New photochemical processes, *Chem. rev.*, 106, 4428–4453.
- TONG, S., XIE, D., WEI, H., LIU, W., 2005, Degredation os sulfosalicylic acid by O₃/UV O₃/TiO₂/UV and O₃/V-O/ TiO₂: A comparative study, *Ozone science and engineering*, 27, 233-238.
- TOPUDURTI, K.V., LEWIS, N.M., HIRS, S.H., 1993, The applicability of UV/Oxidation technologies treat contaminated groundwater, *Environmental progress*, 12, 1, 54-60.
- TSENG, J.M., HUANG, C.P., 1991, Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation, *Wat. sci. tech.*, 23, 377-387.
- TURCHI, C.S., OLLIS, D.F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanism involving hydroxyl radical attack, *J. Catalysis*, 122, 178192.
- WANG, C., ZHANG, X., LIU, H., LI, X., LI, W., XU, H., 2009, Reaction kinetics of photocatalytic degradation of sulfosalicylic acid using TiO₂ microspheres, *Journal of hazardous materials*, 163, 1101-1106.
- WEN, C., ZHU, Y., KANBARA, T., ZHU, T., XIAU, C., 2009, Effects of I and F codoped TiO₂ on the photocatalytic degradation of methylene blue, *Desalination*, 249, 621-625.
- XIA, H., ZHUANG, H., ZHANG, T., XIAO D., 2007, Photocatalytic degradation of acid blue 62 over CuO-SnO₂ nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight, *Journal of environmental science*, 19, 1141-1145.
- YİĞİT, Z., İNAN, H., SELÇUK, H., 2007, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam ve Çevre Teknolojisi, Su Arıtımında Nanopor Titanyum Dioksitin Fotokatalitik / Fotoelektrokatalitik Proseslerinde Kullanılması, 23-27 Ekim 2007, İzmir, TMMOB ÇEVRE MÜHENDİSLERİ ODASI.
- YONAR, T., 2005, *Fotokimyasal oksidasyon yöntemiyle organik kirliliklerin giderilmesi ve bu yöntemin küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan atık sulara uygulanması*, Doktora, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- YUANYUAN, L., JINPING, L., ZHIJIE, J., 2006, Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process, *Materials letters*, 60, 3586 - 3590.
- ZHANG, J., YAN, Q., LIU, J., LU, X., ZHU, Y., WANG, J., WANG, S., 2012, Study of the interaction between 5-sulfosalicylic acid and bovine serum albumin by fluorescence spectroscopy, *Journal of luminescence*, 134, 747-753.
- ZHU, Y., ZHANG, L., YAO, W., CAO, L., 2000, The chemical states and properties of doped TiO₂ film photocatalyst prepared using the Sol-Gel method with TiCl₄ as Precursor, *Applied surface science*, 158, 32-37.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Ebru YİĞİT
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1985, İSTANBUL
Telefon	+90553 594 38 88
E-mail	engebru@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Proses ve Reaktör Tasarımı Programı	2015
Lisans	Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	2007
Lise	Pendik Lisesi	2002

