ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEĞİŞİK ÖZELLİKLERDEKİ ZnO KRİSTALLERİNİN BRILLANT BLACK BOYAR MADDESİNİN BOZUNDURULMASINA FOTOKATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

HANİM ESRA SAĞLAM

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI

2021

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Hanim Esra SAĞLAM tarafından hazırlanan "Değişik Özelliklerdeki ZnO Kristallerinin Brillant Black Boyar Maddesinin Bozundurulmasına Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 17/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN

Jüri Üyeleri :

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Barış ŞİMŞEK
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "Değişik Özelliklerdeki ZnO Kristallerinin Brillant Black Boyar Maddesinin Bozundurulmasına Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (17/06/2021).

Hanim Esra SAĞLAM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DEĞİŞİK ÖZELLİKLERDEKİ ZnO KRİSTALLERİNİN BRİLLANT BLACK BOYAR MADDESİNİN BOZUNDURULMASINA FOTOKATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Hanim Esra SAĞLAM

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılan Brillant Black'in UV ışık altındaki fotokatalitik bozunma prosesi çinko oksit fotokatalizörü varlığında en iyi fotokatalizörü tespit etmek üzere optimize edilmiştir. Seçilen parametre ve seviyeler için uygulanacak optimizasyon için L_9 (3^4) Taguchi deneysel tasarımı kullanılmıştır. Fotokatalitik bozundurma deneylerinde kullanılan ZnO fotokatalizörler kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve üretilen ZnO malzemelerle ile fotokatalitik bozundurma süreleri incelenmiştir. Böylelikle "daha küçük daha iyi" ilkesinin kabul edilmesiyle elde edilen sonuçlara göre en iyilenmiş şartlara göre ZnO malzeme üretilmiştir. Bu noktadan sonra üretilen ZnO fotokatalizör kullanılarak reaksiyon kinetiği belirleme çalışmaları yapılmış ve dönüşüm oranının bulunmasına yönelik zamana bağlı bir denklem üretilmiştir.

2021, 110 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz**,** Çinko Oksit, Brillant Black, Taguchi, İleri Oksidasyon Proses Sistemi

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE PHOTOCATALYTIC EFFECT OF ZnO CRYSTALS WITH DIFFERENT PROPERTIES ON THE DEGRADATION OF BRILLANT BLACK DYES

Hanim Esra SAĞLAM

Çankırı Karatekin University

Institute of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Muhammed Bora AKIN

In this study, the photocatalytic degradation process of Brilliant Black, which is used as a dyestuff in the textile industry, under UV light was optimized to detect the best photocatalyst in the presence of zinc oxide photocatalyst. L_9 (3^4) Taguchi experimental design was used for the optimization to be applied for the selected parameters and levels. ZnO photocatalysts used in photocatalytic decomposition experiments were synthesized by chemical precipitation method and photocatalytic degradationperiods were investigated by using the produced ZnO materials. Thus, ZnO material was produced again according to the optimized new conditions with the results obtained by accepting the principle of “smaller is beter”. After this point, the reaction kinetics determination studies were carried out using the produced ZnO photocatalyst and a time dependent equation was produced to find the conversion rate.

2021, 110 pages

Keywords: Photocatalysis, Zinc Oxide, Brilliant Black, Taguchi, Advanced Oxidation Process System

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve destek olan değerli danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN'a, ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmadığı tez sürem boyunca yardımları ve anlayışı için sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan Arş. Gör. Dr. Mustafa DAĞ ve Arş. Gör. Mehmet Ali BOZ hocalarıma teşekkür ederim.

Her zorlukta yanımda olan ve beni sürekli destekleyen, benim için her türlü fedakârlıkta bulunan varlıklarının büyük bir şans ve mutluluk sebebim olan sevgili annem ve babama sonsuz teşekkür ediyorum.

Hayatıma girdiği günden bugüne kadar beni her konuda cesaretlendiren, arkamda duran ve her konuda destek olan beni motive eden ve varlığını hep yanımda hissederek huzur bulduğum sevgili eşim Hüseyin SAĞLAM'a çok teşekkür ediyorum. Bu yazıyı okuyamayacak kadar küçük olmasına rağmen hayatımıza girdiği günden itibaren dünyamı güzelleştiren ve bakış açımı değiştiren oğlum Yusuf Enes SAĞLAM'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Hanim Esra SAĞLAM

ÇANKIRI-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ii
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ iv
SİMGELER DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGE DİZİNİ ix
1. GİRİŞ 1
1.1 Tekstilde Boya ve Boyar Madde 6
1.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler 7
1.2.1 Asit boyalar 8
1.2.2 Doğrudan (Direkt) boyalar 8
1.2.3 Azoik boyalar 9
1.2.4 Dispers boyalar 9
1.2.5 Kükürt boyalar 10
1.2.6 Reaktif boyalar 10
1.3 Tekstil Atık Sularının Arıtım Yöntemleri 11
1.4 Atık Suların Arıtılması 12
1.4.1 Fiziksel yöntemler 13
1.4.2 Kimyasal yöntemler 14
1.4.3 Biyolojik yöntemler 15
1.4.4 İleri oksidasyon prosesi (İOP) 17
1.5 Fotokataliz ve fotokatalitik oksidasyon 24
1.5.1 ZnO 28
1.6 Optimizasyon 29
1.7 Deney tasarım yöntemleri 30
1.8 Heterojen reaksiyonların kinetiği 33
1.8.1 İlerleyen dönüşüm modeli 34
1.8.2 Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeli 35
2. LİTERATÜR ÖZETİ 44
3. MATERYAL YÖNTEM 53
3.1 Materyal 53
3.2 Deneysel Cihaz, Araç ve Gereçler 54
3.2.1 ZnO sentezi 54
3.2.2 Fotokatalitik inceleme 55
3.3 Yöntem 55
3.3.1 Deney planlaması 56
3.3.2 ZnO Sentezi 57
3.3.3 FTIR karakterizasyonu 57

4. BULGULAR 61
4.1 BB Bozunma Reaksiyon Derecesinin İncelemesi 61
4.2 Taguchi Optimizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi 62
4.3 Bozunma Deneyindeki Parametrelerin İncelenmesi 65
4.4 Kinetik Çalışma 67
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 70
KAYNAKLAR 72
EKLER 81
ÖZGEÇMİŞ 100

SİMGELER DİZİNİ

C	Akışkan kütlesinde akışkan reaktantın konsantrasyonu
E	Aktivasyon Enerjisi
BB	Brillant Black (Parlak Siyah)
ÇN	Çinko Nitrat Hekzahidrat
ZnO	Çinko Oksit
N	Deney sayısı
D_e	Difüzyon katsayısı
R	Evrensel gaz sabiti
k	Faktör sayısı
FK	Fotokatalizör miktarı
GF	Gaz filmi
HMT	Hekzametilentetramin
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
$OH^{\bullet}$	Hidroksil İyonu
IK	Işık kaynağına uzaklık
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
X	Katı reaktanın dönüşüm kesri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
k_g	Kütle transfer katsayısı
MB	Methylene Blue (Metilen Mavi)
µM	Mikromolar
mM	Milimolar
mL	Mililitre
O_3	Ozon
r	Reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarı çapı
n	Seviye sayısı
b	Stokiometrik katsayı
UV	Ultraviyole
α	Tasarımda eksenel noktalar

KISALTMALAR

NACE	Avrupa Topluluğunda Ekonomik Faaliyetlerin İstatistiki Sınıflaması
MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
GSYİH	Gayri Safi Yurt İçi Hasıla
MET	Mevcut En İyi Teknik
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
MKT	Merkezi Kompozit Tasarımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Sektörlere (NACE Ver 2 kodları) göre su temini dağılımı (Yetiş ve Çapar 2018) 3
Şekil 1.2 Sektörlere (NACE Ver 2 kodları) göre su tüketimi dağılımı (Yetiş ve Çapar 2018) 4
Şekil 1.3 Menekşe asit'in moleküler yapısı (Guaratini and Zanoni 2000) 8
Şekil 1.4 Kongo kırmızısı'nın moleküler yapısı (Guaratini and Zanoni 2000)..... 9
Şekil 1.5 V- lonamina kırmızı'nın çözünme reaksiyonu (Guaratini and Zanoni 2000) 10
Şekil 1.6 Fotokataliz ve Fotosentez olayları 26
Şekil 1.7 Optimizasyon süreci 30
Şekil 1.8 Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı (Levenspiel 1999, Dağ 2019).. 33
Şekil 1.9 İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999, Dağ 2019) 35
Şekil 1.10 Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999, Dağ 2019)..... 36
Şekil 1.11 Reaksiyona girmemiş nüve modelinde konsantrasyon profili (Levenspiel 1999, Dağ 2019) 37
Şekil 1.12 Heterojen reaksiyondan etkilenen partikülde direnç bölgeleri (Levenspiel 1999, Dağ 2019) 38
Şekil 1.13 Akışkan ile çevrelenmiş küresel tek bir partikülün, tam dönüşüm için gerekli zaman cinsinden tepkime ilerlemesi (Levenspiel 1999)..... 41
Şekil 1.14 Akışkan ile çevrelenmiş küresel tek bir partikülün, tam dönüşüm için gerekli zaman cinsinden tepkime ilerlemesi (Levenspiel 1999)..... 41
Şekil 1.15 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bireysel hız katsayıları (Levenspiel 1999) 43
Şekil 3.1 ZnO sentez sistemi 54
Şekil 3.2 Spektrofotometre..... 55
Şekil 3.3 FTIR analiz sonuçları 58
Şekil 3.4 Kalibrasyon eğrisi 59
Şekil 4.1 Daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği..... 63
Şekil 4.2 Doğrulama deneyi için üretilen ZnO fotokatalizör performans grafiği 64
Şekil 4.3 Doğrulama deneyi için üretilen ZnO fotokatalizörün BB bozunmasına etkisi: a) Bozunma deneyi başlamadan önce ve b) bozunma deneyi bitirildikten sonra..... 64
Şekil 4.4 Boyar madde miktarının fotobozunma süresi üzerine etkisi 66
Şekil 4.5 Katalizör miktarının fotobozunma süresi üzerine etkisi..... 66
Şekil 4.6 Işık kaynağına olan uzaklığın fotobozunma süresi üzerine etkisi 67
Şekil 4.7 $(1-X) - (1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X))$ grafiği..... 69
Şekil 4.8 Dönüşüm oranlarının teorik ve deneysel olarak karşılaştırılması..... 69

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.1 NACE[1] Kodlarına Göre Sanayide Su Tüketimi (TÜİK, 2016, Yetiş ve Çapar 2018) 2
Çizelge 3.1 Kimyasal maddelerin özellikleri 54
Çizelge 3.2 Parametreler ve seviyeleri..... 56
Çizelge 3.3 Çalışmada kullanılan L_9 (3^4) deney tasarımı şablonu 57
Çizelge 4.1 Fotokatalitik bozunma deneylerine ait regresyon değerleri..... 61
Çizelge 4.2 Cevap süreleri 62
Çizelge 4.3 Varyans analizi..... 63
Çizelge 4.4 Parametreler ve seviyeleri..... 65
Çizelge 4.5 Reaksiyon kinetiği için hız denklemleri ve regresyon katsayıları 68

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte mevcut doğal kaynaklarımızın kullanımında önemli bir artış meydana gelmiştir. Bu kaynaklar içinde su insanoğlunun varoluşu için havadan sonra en önemli kaynaktır. Kuraklık insanlığı tehdit eden en tehlikeli doğa olaylarından biridir. Kuraklığın oluşmasında başlıca sabepler olarak ormanların yok edilmesi ve iklimler üzerinde kötü etkileri bulunan üretimler sayılsa da su kaynaklarının bilinçsizce, hiç bitmeyecek gibi kullanılması da kuraklığın en önemli bir nedeni olarak insanoğlunun karşısına çıkmaktadır. Yağışların az düzeyde olması veya hiç olmaması, var olan suyun kıymetini daha da arttırmaktadır. Su kaynaklarının sınırlı olması ve bizden sonraki nesillerin de bu kaynaklardan faydalanabilmesi için su kaynakların korunması gerekliliği, çevre bilincini ortaya çıkarmıştır (Kepoğlu 2014).

Türkiye, su kaynaklarının fazla olmadığı bir bölge olan Ortadoğu'da yer almaktadır. 2000'li yıllardan önce su kaynakları olarak zengin kabul edilebilecek durumda iken, günümüzde su sıkıntısı yaşayan ülkeler içerisine girmektedir. Su yönetiminde uygulanan yanlışlar, artan nüfusla beraber tüm sektörlerde artan su talebi, küresel iklim değişikliği, yaşanılan su sorununun nedenleri arasında gösterilmektedir (Aküzüm vd. 2010). Tatlı suyun azalması bir sorun olarak karşımıza çıkmış olsa da, bir başka önemli sorun sanayi ve evlerde kullanılan suların doğaya verebileceği zarardır. Kullanılan sular atık su olarak tanımlanmakta ve doğal ortamlarına kirletildikleri şekilde geri verildiği takdirde doğaya zarar vermektedir. Atık suların doğaya verdiği zararlar, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır (Kepoğlu 2014).

Çevre kirliliği, ne yazık ki endüstriyel gelişmeye paralel şekilde artmıştır ve gün geçtikçe artmaya devam etmektedir. Kirleticilerin başında fosfatlar ve boyar maddeler gelmektedir. Boyar maddeler, tekstil, deri, kâğıt ve plastik endüstrisi gibi farklı endüstri alanlarında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Tüketici toplumunun artan nüfusuyla talep ve ihtiyaçlar yükselmiş, bununla beraber gelişen sanayinin dünyada ve Türkiye'de su kullanımı gün geçtikçe büyümüştür.

Ülkemizde sanayide kullanılan su miktarları TÜİK verilerine göre, temin edilen ve tüketilen proses suyu miktarlarının en yüksek olduğu sektörler; gıda, tekstil, giyim eşyaları, kağıt ve kağıt ürünleri, kok kömürü ve rafine edilmiş petrol ürünleri, kimyasalların ve kimyasal ürünlerin imalatı, diğer metalik olmayan mineral ürünlerin imalatı ve ana metal sanayi ürünlerinin imalatıdır (Çizelge 1.1). Bu sektörler içerisinde kaybedilen su miktarının en yüksek olduğu ilk üç sektör; gıda ürünleri imalatı, tekstil ürünleri imalatı ve metalik olmayan mineral ürünlerin imalatıdır. Kaybedilen su miktarı, ürün bünyesinde kalan (örneğin içecekler), buharlaşan vb. nedenlerle sistemin dışında kalan ve doğrudan kullanılabilir olmayan su olarak tanımlanmıştır (Yetiş ve Çapar 2018).

Çizelge 1.1 NACE[1] Kodlarına Göre Sanayide Su Tüketimi (TÜİK, 2016, Yetiş ve Çapar 2018)

İktisadi faaliyet kodu ve (NACE Rev.2) tanımı	**Temin edilen su miktarı (1000m^3)**	**Tüketilen proses suyu miktarı[2] (1000 m^3)**	**Sektörde kaybedilen su[3] (%)**
10-Gıda Sanayi	132.326,67	110.112,62	2,4
13-Tekstil Sanayi	176.182,30	160.477,30	1,72
14-Giyim Eşyaları Sanayi	22.870,19	14.318,34	0,94
17-Kâğıt ve Kâğıt Ürünleri Sanyi	27.687,64	25.463,62	0,24
19-Kok Kömürü ve Rafine Edilmiş Petrol Ürünleri Sanayi	25.364,26	21.458,85	0,43
20-Kimyasal ve Kimyasal Ürünler Sanayi	358.434,19	354.436,00	0,44
23-Diğer Metalik Olmayan Mineral Ürünler Sanayi	67.941,60	54.509,69	1,47
24-Ana Metal Sanayi	17.481,57	14.173,09	0,36

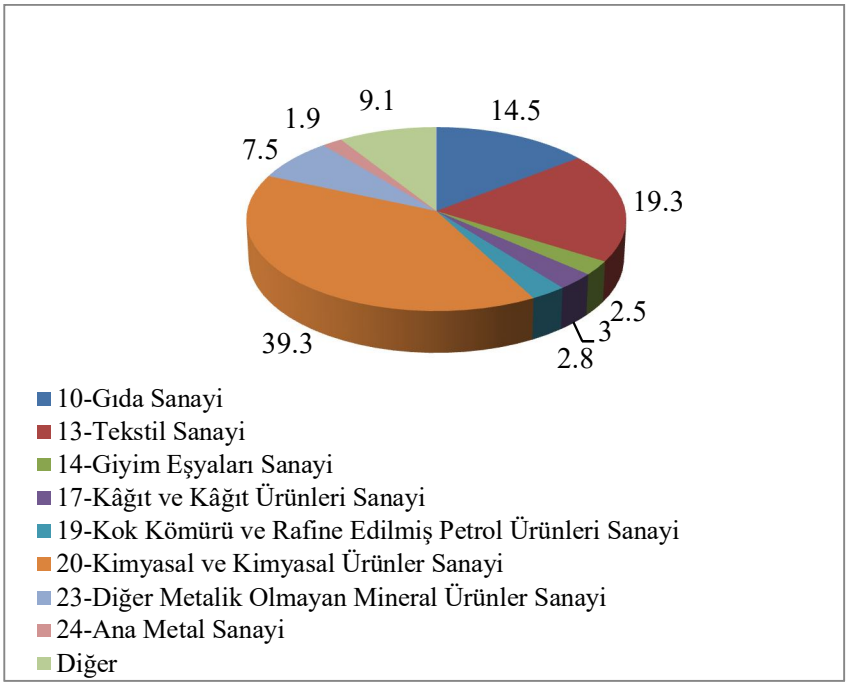
Kapsam: 2016 yılında 50 kişi ve üzerinde çalışanı olan Türkiye'deki tüm imalat sanayi yerel birimlerdir (Yetiş ve Çapar 2018).

Şekil 1.1 incelendiğinde su temininde en büyük pay %39,3 ile kimyasalların ve kimyasal ürünlerin imalatına aittir. %19,3 ve %14,5 ile sırasıyla tekstil ürünlerinin imalatı ve gıda ürünlerinin imalatı gelmektedir (Yetiş ve Çapar 2018).

[1] Avrupa Birliği'nde Ekonomik Faaliyetlerin İstatistiki Sınıflaması anlamına gelen NACE kodu

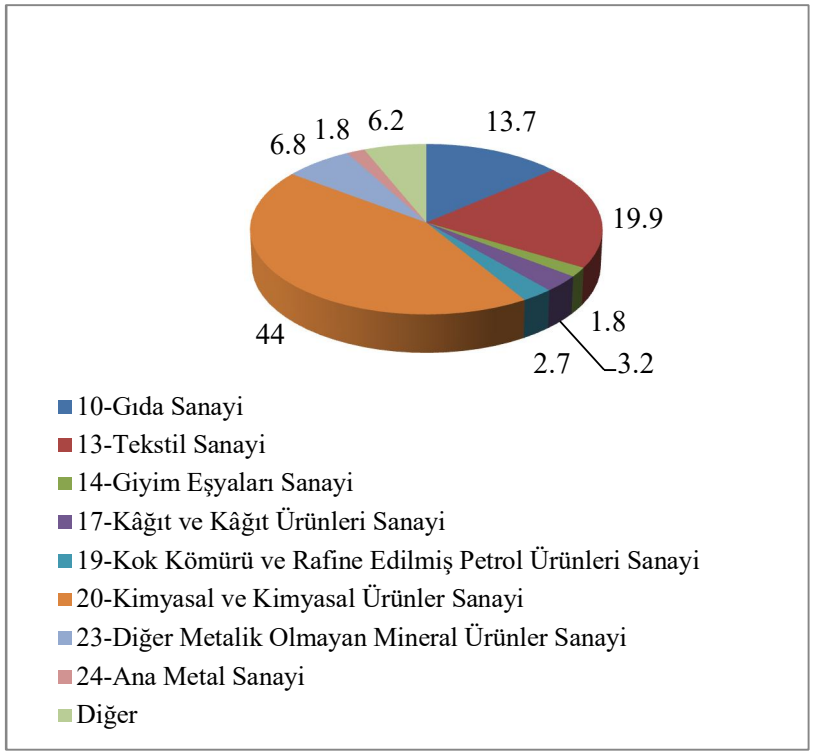
[2] Tüketilen proses suyu miktarına proses suyu, takviye kazan suyu, soğutma suyu, gaz türbünü NO_x enjeksiyon sistemi suyu, su hazırlama ünitesinde kullanılan su, baca gazı desülfürizasyon tesisi suyu, hidrant testleri ve sistematik kaçaklar, klima, atıksu arıtma tesisinde kullanılan su, kazanaltı cüruf teknesi katma suyu, kül nemlendirme ve sevk suları dahil edilmiştir.

[3] Sektörde kaybedilen su, temin edilen ve tüketilen su miktarlarının farkının, toplam temin edilen su miktarına bölünmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 1.1 Sektörlere (NACE Ver 2 kodları) göre su temini dağılımı (Yetiş ve Çapar 2018)

Su tüketimindeki oranlarda, su teminindekine benzer şekilde aynı sektörel dağılımı göstermektedir (Şekil 1.2). Tekstil sektöründe yüksek su kullanımının olması, sektördeki tesislerin büyük bir çoğunluğunun nispeten su kaynaklarının sınırlı olduğu Marmara Bölgesi'nde olması gerçeği nedeniyle su kaynakları üzerinde ciddi baskılara neden olmaktadır. Bu nedenle sektörde yüksek teknolojinin uygulanması su tüketimini azaltmaya yönelik Mevcut En İyi Teknik (MET) uygulamalarının yaygınlaştırılması önemli bir ihtiyaç haline gelmektedir. MET uygulamalarının ve beraberinde atık su geri kazanımının yaygınlaştırılması, su verimliliği açısından sektöre önemli bir katkı sağlayacaktır. Ülkemiz GSYİH içindeki payı %2,7 olan tekstil ürünleri imalatının endüstriyel su tüketimindeki payı %19 olup ıslak işlemlerin ardından uygulanan kurutma prosesleri nedeniyle meydana gelen kayıpların yoğunluğuna işaret etmektedir. Su verimliliği göstergesi (TL/m^3) cinsinden bir değerlendirme yapıldığında, tekstil sektörünün yüksek su tüketimine rağmen oluşturduğu yüksek katma değer nedeniyle ana metal sanayi ve kimyasalların üretimi sektörlerinden daha iyi durumda olduğu söylenebilmektedir (Yetiş ve Çapar 2018).



Şekil 1.2 Sektörlere (NACE Ver 2 kodları) göre su tüketimi dağılımı (Yetiş ve Çapar 2018)

İncelenen sektörlerdeki birim üretim başına kullanılan su miktarları tam olarak bilinememektedir (Yetiş ve Çapar 2018). Daha nitelikli ve gerçek bir su verimliliği değerlendirmesi yapılabilmesi için birim üretim başına kullanılan su miktarlarının tüm alt sektörler için bilinmesi gereklidir. Özellikle gıda imalatı, tekstil imalatı ve kimyasalların üretimi gibi yoğun su tüketen sektörlerde su verimliliğini ve atık suların tekrar kullanımını esas alan uygulamaların hayata geçirilmesi önem taşımaktadır (Mahramanlıoğlu ve Arkan 2002).

Tekstil sektöründe gerek boyama prosesi sırasında, gerekse kimyasal ve boyar maddelerin tekstil ürününden uzaklaştırılması için yapılan yıkama sırasında kullanılan sular yüksek miktarda boyar madde atık sular haline dönüşmekte ve bu atık sular hem firma için hem de ülkemiz için ciddi bir problem haline dönüşmektedir (Gulnaz vd. 2006). Elyafa yapışmadığı için atık sulara karışan boyalar arıtılmadan alıcı ortama verildiklerinde renk kirliliği oluşturmakta, estetik görünümü ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak suda gerçekleşen fotosentez prosesini de olumsuz anlamda

etkilemektedirler. Boyar maddelerin ve yan ürünlerinin toksik olması, insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etki göstermeleri nedeniyle arıtılmalarını zorunlu hale getirmektedir (Rajaguru et al. 2002, Weisburger 2002, Pandey et al. 2007, Cırık vd. 2013). Tekstil endüstrisindeki boyama ve bitirme işlemlerinin işleyişi sırasında pek çok boyar madde ve kimyasal kullanılmaktadır. Tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerin %60'ını reaktif boyar maddeler oluşturmaktadır. Reaktif boyarmaddeler, kolay uygulanmaları ve yıkama prosesindeki kararlılıklarından dolayı çok fazla tercih edilmektedir (Riga et al. 2007, Peternel et al. 2007, Kaur and Singh 2007, Kositzi et al. 2007, Özbay ve Gülce 2014).

Boyar madde kullanımının artması ile oluşan endüstriyel kirlilik için arıtım yapılması ve bu arıtımın en uygun, hızlı ve doğaya zarar vermeden ve tekrar atık oluşturmadan sağlanması, yaşadığımız çevre ve canlılar hayati önem taşımaktadır.

Günümüzde su kaynaklarının yetersizliğiyle birlikte oluşan sıkı deşarj standartları nedeniyle, yüksek verim alınacak ekonomik arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doğrultuda arıtılmış suların geri dönüşümü ve tekrar kullanımı büyük önem arz etmektedir (Manu and Chaudhari 2002).

Atık suların tekrar kullanımı için birçok yöntem ve arıtma metodları üzerinde çalışılmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisinde oluşan atık suda renk giderimi için çöktürme, adsorpsiyon, flokülasyon gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel prosesler tercih edilmektedir (Mahramanlıoğlu ve Arkan 2002). Fakat bu geleneksel metotlar kirleticiyi tamamen ortadan kaldırmamakta ve ikincil atık oluşturdukları için daha kullanışlı metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer yandan biyolojik arıtma boyar maddelerin biokanserojen yapılarından dolayı yetersiz kalmaktadır. Atık suların arıtımı için direkt olarak kirleticinin suyun içerisinde yok edilmesi fikri üzerinde düşünen bilim insanlarıı yaptıkları araştırmalarda son yıllarda alternatif bir arıtım yöntemi olan İleri Oksidasyon Proses (İOP) sistemleri üzerine yoğunlaşmaktadır (Kansal et al. 2007, Kansal et al. 2009, Kositzi et al. 2007).

İOP sistemleri pek çok organik kirliliği hızlı bir şekilde ve ayrım yapmadan oksitleyen hidroksil ($OH^{\bullet}$) radikallerinin üretimi temeline dayanmaktadır. İOP yarı iletkenler ve ışık, yarı iletkenler ve oksitleyiciler gibi farklı fotokataliz sistemlerinin kombine şekilde çalışmasını içerir (Kansal et al. 2007). Fotokataliz, ultraviyole (UV) ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin bulundukları ortamda bağlarının bozulması dolayısıyle zararsız ürünlere (H_2O, CO_2, mineral tuzlar) dönüşmesini sağlanmaktadır. En çok kullanılan yarı iletkenlerin; TiO_2, SnO, ZnS, ZnO, WO_3, $FeTiO_3$ ve $SrTiO_3$ olduğu araştırmalarda görülmektedir (Gündağ 2017). Tekstil endüstrisinde boyar madde olarak, metilen mavi (methylene blue), asit kırmızı 14 (acid red 14), remazol kırmızı (remazol red-RR), mavi 19 (blue 19) ve metil oranj (methyl orange) vb. pek çok boyar madde sebebiyle sular kirlenmekte ve anlatılan sebeplerle en hesaplı, en kolay ve en hızlı yöntemlerle bu kirliliğin sudan uzaklaştırılması gerekmektedir (Ali et al. 2003, Akyol vd. 2004, Daneshvar et al. 2004, Ali ve Gupta et al. 2007, Gupta 2009, Gupta et al. 2011a, Gupta et al. 2011b, Saravanan et al. 2013).

1.1 Tekstilde Boya ve Boyar Madde

Cisimlerin yüzeylerinin her türlü etkenden korunması veya daha güzel bir görünüme sahip olması için kullanılan maddelere boya denir. Cisimlerin kendi renkleri dışında başka renklere dönüştürülmesi boyamak kelimesiyle adlandırılır. Ayrıca bir madde başka bir maddeyi "boyamak" özelliğine sahip ise, yani bu iki maddenin birbirinden ayrılmasına imkan vermeden sürekli bir renklendirme sağlarsa boyar madde adını alır (Hachette 1993). Bu tanım, anorganik pigmentlere boya, hayvani veya nebati elyafın boyanmasını sağlayan ürünlere de boyar madde adının verilmesini desteklemiştir. İlk boyar maddeler nebati (kök boya, indigo, rezeda çiçeği, bakam ağacı) veya hayvani (kırmız böceği) malzemelerden üretilmiştir (Koçak ve Evliya 2011).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler aşağıda belirtilen dört özelliğe sahip olmalıdır (Aygün 2012, Kuruloğlu 2006).

- Boyama işleminin gerçekleşmesi için suda çözünmeli,

- Boyar madde ile elyaf arasında affinite olmalı, yani boyama işlemi sonucunda elyaf ile boyar madde molekülleri birbirine bağlanmalı,
- Boyama işlemi sonunda elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli,
- Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde, dış etkilere karşı dirençli olabilmelidir, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır.

1.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

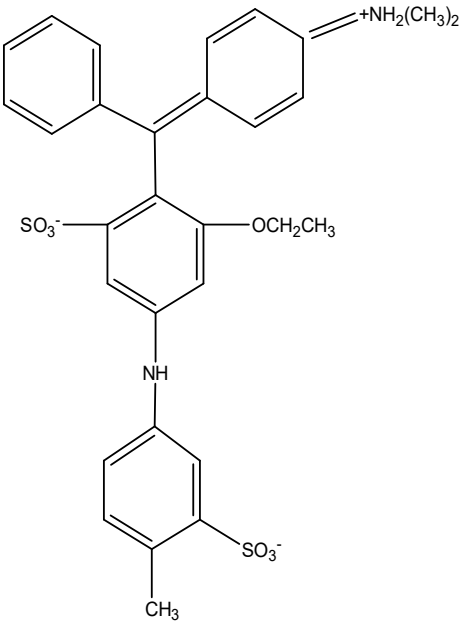
Kumaş boyama yıllar öncesinden başlayan ve hala günümüzde gelişerek ilerleyen bir sanattır. Modern boyama teknolojisi ise tekstil lifinin doğası, yapısal özellikleri, boyaların sınıflandırılması ve kullanılması, boyanacak malzeme ile uyumlu özelliklerin sabitlenmesi ve daha pek çok adımdan oluşmaktadır (Guaratini and Zanoni 2000, Rajaguru et al. 2002).

Tekstil boyar maddeleri 14 kategori veya sınıfta gruplandırılır (Kulkarni et al. 1985).

- Asit Boyalar,
- Doğrudan (Direkt) Boyalar,
- Azoik Boyalar,
- Dispers Boyalar,
- Kükürt Boyaları
- Reaktif Boyalar,
- Bazik Boyalar,
- Oksidasyon Boyaları,
- Mordan (Krom) Boyaları,
- Geliştirilen Boyalar,
- Vat Boyaları,
- Pigmentler,
- Optik / Flüoresan Parlatıcılar
- Çözücü Boyaları.

1.2.1 Asit boyalar

Asit boya terimi bir ile üç sülfonik grup taşıyan büyük bir anyonik boya grubuna denk gelir. Bu iyonize edilebilir gruplar, boyayı suda çözünür kılar ve protein liflerine (yün, ipek) ve sentetik poliamid liflerine boya uygulama yönteminde hayati öneme sahiptir (Guaratini and Zanoni 2000). Asit boyalar tipik olarak akrilik, yün, naylon ve naylon / pamuk karışımlarını boyamak için kullanılır. Asit boyalar olarak adlandırılırlar çünkü normal olarak organik kumaşların azotlu liflerine uygulanırlar. Ticari olarak en önemlileri azo, antrakinon ve triarilmetandır. Bu boyaların zayıf ıslak haslığı vardır. Molekül ağırlığı 200 ila 900 arasında değişmektedir. Molekül ağırlığı arttıkça, tesviye (boya alımının tek biçimliliği) özelliği daha düşük olmaktadır (Kulkarni et al. 1985). Bu boyalara Şekil 1.3'deki Menekşe Asit bir örnek olarak verilebilir. (Guaratini and Zanoni 2000)

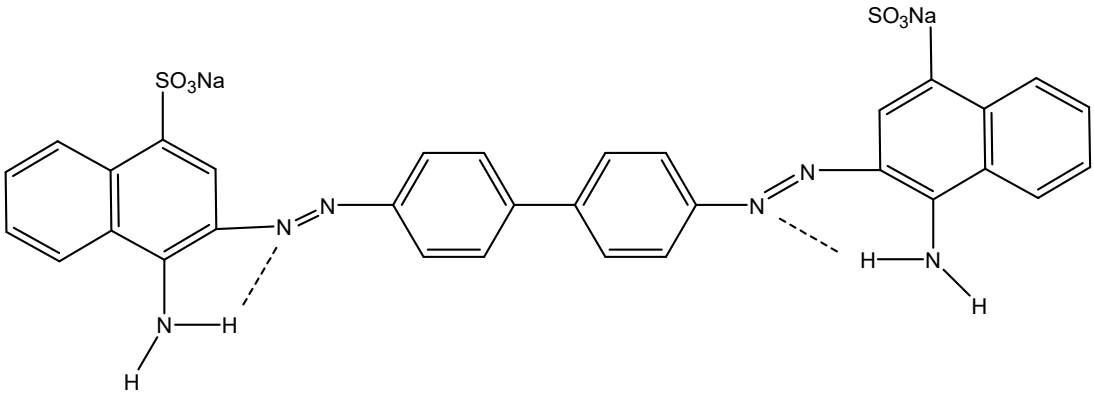


Şekil 1.3 Menekşe asit'in moleküler yapısı (Guaratini and Zanoni 2000)

1.2.2 Doğrudan (Direkt) boyalar

Direkt boyalar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır (Şekil 1.4). Renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bazıları yapı bakımından azo boyar maddeleri grubuna girer. Direkt boyar maddelerin ucuz

olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilebilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kâğıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar (Özcan ve Ulusoy 1978, Bozkan 2012).



Şekil 1.4 Kongo kırmızısı'nın moleküler yapısı (Guaratini and Zanoni 2000).

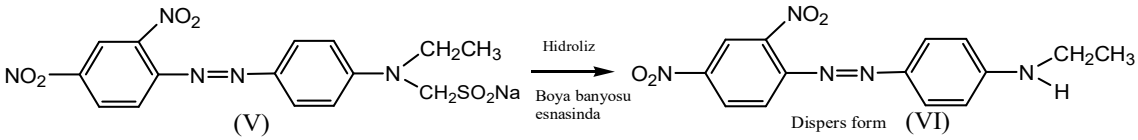
1.2.3 Azoik boyalar

Azoik boyalar, boyama işlemi sırasında elyafta gerçekte sentezlenen renkli ve suda çözünmeyen bileşiklerdir. Bu işlem sırasında, (elyaf selüloz için) yüksek afiniteye sahip olan bir birleştirme maddesi (örneğin naftol) olarak bilinen suda çözünür bir bileşik ile emprenye edilir. Boya üretim sisteminde doğrudan elyaf üzerinde, sülfonik gruplar içermeyen bir prekürsör boya ve çözülebilir bir bileşik oluşumu ile birleştirilmesi, yüksek sabitleme standardına sahip (özellikle uzatılmış) selülozik elyafların boyama yöntemine göre ışığa ve neme karşı yüksek dirençli olurlar (Guaratini and Zanoni 2000).

1.2.4 Dispers boyalar

Dispers boyalar, amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat içine difüzyon oldukça yavaştır. Dolayısıyla boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir (Bozkan 2012). Dispers boyalar kolloidaldir ve suda çözünürlüğü çok düşüktür. Bu

boyaların çoğu polyester, naylon, asetat ve triasetat elyaflarında kullanılır. Genellikle bir boya banyosundan direkt kolloidal absorpsiyonla dispersiyon halinde uygulanırlar (Şekil 1.5). Boya banyosu koşulları (sıcaklık, kullanımı, taşıyıcı) boyanan elyafın içine nüfuz etmede boyaların karşılaştığı zorluk derecesine bağlı olarak değişmektedir. Süblimasyon yoluyla yüksek sıcaklıklarda kuru olarak da uygulanabilirler. Yüksek sıcaklık, boyayı süblime eder ve bir kez lifin içine girdiğinde, boya katı bir kolloidal duruma yoğunlaşır ve lif üzerinde emilir (Kulkarni et al. 1985).



Şekil 1.5 V- lonamina kırmızı'nın çözünme reaksiyonu (Guaratini and Zanoni 2000)

1.2.5 Kükürt boyalar

Sülfür boyaları, boyanın suda çözünür indirgenmiş hali ile çözünmeyen oksitlenmiş form arasında dikkatlice planlanmış dönüşümleri gerektirir. Sülfür boyaları hem parti hem de kesintisiz işlemlerde uygulanabilir. Düşük boya hacminden dolayı sürekli uygulamalar tercih edilir. Bu boyalar genellikle zayıf klor direncine sahiptir. Sülfür boyalar pamuk ve ipek için kullanılabilir. Kükürt siyahları ticari olarak en önemli renklerdir ve iyi renk haslığının gölge parlaklığından daha önemli olduğu yerlerde kullanılır. Kükürt boyaları yün veya ipeğe uygulanmazlar. Çünkü kimyasal boyama nedeniyle zarar görürler (Kulkarni et al. 1985).

1.2.6 Reaktif boyalar

Reaktif boya, tüm boyalar arasındaki lif ile ortak bağ oluşturan tek boya sınıfıdır.

Reaktif boyalar + Elyaf = Reaktif boya – Elyaf

Reaktif bir boyanın genel yapısı "R – B – X" ise, reaksiyon;

R – B – X + lif = R – B – X – lif (Boyalı lif)

Şeklinde ifade edilebilir. Burada,

R = Kromofor Grubu (Azo, Anthaquinone, Ftalosiyanin vb.)

B = Köprü Grubu (Imino, Etil ve Metil, Oksit, Sülfit grubu)

X = Reaktif Grup (-Cl, -Br, -SH, -OCH vb.)

Reaktif boya doğada anyoniktir, suda çözünür bir boyadır. Reaktif boyaların daha iyi yıkama ve ışık haslığı özellikleri vardır. Daha iyi bir dayanıklılığa sahiptirler. Selülozik ile güçlü ortak bağ oluştururlar. Belli bir miktar boya sırasında hidrolize olur (yaklaşık %15-20). Reaktif boya ile geniş renk yelpazesi üretilebilir. Nispeten fiyatları daha ucuzdur (Chinta and Kumar 2013).

1.3 Tekstil Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Boyalar çıplak gözle yüksek oranda tespit edilebilir ve bazı durumlarda 1 ppm kadar düşük konsantrasyonlarda bile görülebilir. Atık sulara boşaltılan küçük bir miktar bile nehirlerin renginde belirgin bir değişime neden olabilir. Bu da çevre sorunlarını kontrol eden kamu ve yetkililer tarafından kolayca tespit edilebilir olmasında bir avantaj sağlamaktadır. Tekstil endüstrilerinde büyük oranda toksik ve biyolojik olarak giderilemeyen renkli boya atıkları üretilmekte ve bu atıklar alıcı ortama boşaltıldığında birçok çevresel soruna neden olmaktadır (Alaton ve Balcioglu 2001, Daneshvar et al. 2003, Guettai and Amar 2005, Peternel et al. 2007, Riga et al. 2007, Janus and Morawski 2007, Kaur and Singh 2007, Pekel 2008). Kimyasal madde ve suyun fazla miktarda kullanımı, çok kirli atık suların oluşumuna neden olmaktadır (Dos Santos et al. 2007). Dünyada 100.000'nin üzerinde ticari boya türü bulunmakta olup, her yıl 1 milyon tonun üzerinde boyar madde üretilmektedir (Budak 2014). Tekstil endüstrisi bir ton ürün başına tipik olarak 200-350 m^3 atık su üretir, ortalama kirlilik her ton için 100 kg KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) olarak belirtilmiştir (Verma et al. 2012).

Geleneksel renk giderimi metotları, fiziko kimyasal, kimyasal ve biyolojik prosesleri içerir; son zamanlarda en çok tercih edilen metodlardan biri de İOP sistemleridir. Renk giderim metodu seçiminde bazı hususlar dikkate alınmalıdır. Bunlar;

- Çamur oluşumu ve bertaraf maliyetleri,
- İşletmedeki ustalık seviyesi,
- İşletme ve bakım ihtiyacı,
- Uzun süreli sistem güvenirliliği,
- Toplam sistem maliyetidir (Birgül 2006, Pekel 2009).

Geleneksel renk giderim metodları, kirliliği sadece sudan çamura aktardığı için ve ileri arıtım tekniği ile temizlenmesi gereken yeni bir kirlilik oluşturduğu için tercih sebebi olmazlar. Klorlama ve ozonlama da kimyasal tepkimeyle giderime önderlik eden ve çok tercih edilen yöntemlerdir. Ancak klorlama işlemi dikkat isteye bir prosestir. Klorlu organik bileşikleri içeren sular, var olan kirlilikten daha zararlı bir yapıya sahip olacaklardır. Ozonlama ise daha temiz bir proses olarak bilinse de, ozonun kararsızlığı, suda çözünürlüğünün az olması ve yüksek işletim bedeli gibi etmenler dolayısıyla fazla tercih edilememektedir. Biyolojik arıtım etkilidir, fakat reaktif boyaların çoğunun hem kanserojenik hem de dayanıklı yapılarından dolayı biyolojik arıtımda yapılamamaktadır. Bu yüzden İOP sistemlerinin kirleticiyi su içerisinde bozundurarak yeni bir ortama kirletici aktarmaması ve diğer yöntemlere göre göreceli yüksek etkisi günümüzde daha çok tercih edilmesine yol açmaktadır (Alaton ve Balcioglu 2001, Daneshvar et al. 2003, Guettai and Amar 2005, Peternel et al. 2007, Riga et al. 2007, Janus and Morawski 2007, Kaur and Singh 2007, Çalık 2008).

1.4 Atık Suların Arıtılması

Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için

uygulanan yöntemlere atık su arıtımı denir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği 2004). Atık su arıtım yöntemleri aşağıda verilmiştir.

1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri
2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri
3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri
4. İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtma Yöntemleri

1.4.1 Fiziksel yöntemler

1.4.1.1 Adsorpsiyon

Konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı adsorbsiyon teknikleri son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan uygun bir yöntemdir ve aynı zamanda yüksek kalitede ürün oluşumunu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fiziksel ve kimyasal faktörün etkisi altındadır. Renk gideriminde en çok kullanılan teknik aktif karbondur. Kullanılan karbona ve atık suyun karakteristiğine göre aktif karbonun performansı etkilenir (Pekel 2009).

1.4.1.2 Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu ile boyanın sürekli arıtımı ve konsantre edilebilmesi ve atık sudan ayrılması mümkün olabilecektir. Diğer arıtımlara göre avantajı ise, sistemin sıcaklığa ve beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktivitelere karşı dirençli olmalarıdır. Ters ozmoz membranları ise birçok iyonik tür için %90 üzerinde verim sağlar ve yüksek kalitede permeat elde edilir. Boya banyoları, çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta arıtılmış olur. Fakat yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmozun uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

1.4.1.3 İyon değişimi

İyon değişimi boya içeren atık suların arıtımında henüz çok kullanılan bir yöntem değildir. Bunun sebebi ise iyon değiştiriciler kullanılarak iyi sonuç alınan boya sınıfının sınırlı olduğunun düşünülmesidir. Organik çözücülerin oldukça pahalı olması en büyük dezevantajıdır. Ayrıca dispers boyalar için çokta etkili bir yöntem değildir (Robinson et al. 2001, Kocaer ve Alkan 2002).

1.4.2 Kimyasal yöntemler

Tekstil atık sularının arıtımında kimyasal yöntemler uzun yıllardır rağbet gören bir tekniktir. En önemli nedeni ise atık su kalitesinde oluşan değişikliklerin kullanılan kimyasal ve uygulanan doz için yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Kocaer ve Alkan 2002, Tekoglu ve Ozdemir 2010). Tekstil atık sularında en yaygın kullanılan kimyasal yöntemler; Oksidasyon, Kimyasal çöktürme ve Flokülasyon, Cucurbituril ile arıtımdır (Kocaer ve Alkan 2002).

1.4.2.1 Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi

Boyar madde içeren atık suların arıtımında veya ön arıtımında düşük maliyeti sebebiyle koagülasyon uzun yıllardan beri uygulanmaktadır (Anjaneyulu et al. 2005, Golob et al. 2005). Bununla birlikte çamur üretimine de sebep olmaktadır ve bazı çözünebilir boyaların gideriminde etkili olamamaktadır (Anjaneyulu et al. 2005, Hai et al. 2007). Suda çözünebilir boyaların koagülasyonla giderilmesi oldukça zordur. Ayrıca sentez teknolojilerinin gelişmesiyle, kompleks yapıda pekçok boya sentezlenmekte ve bu durum doğru koagülant seçiminde sorun oluşturmaktadır (Yu et al. 2002). Koagülasyon/flokülasyon ile renk giderimi amaçlandığında, öncelikle arıtılması istenen renkli atık suyun özelliğine, kullanılan boyaların özellikleri dikkate alınarak bir seçimde bulunulmalıdır (Bouyakoub et al. 2009, Zahrim et al. 2010). Kimyasal koagülasyon kompleks bir olay olduğu için belli şartlar altında koagülantın ne şekilde reaksiyon vereceğini bilmek oldukça önemlidir (Verma et al. 2012).

Bu yöntemde, inşaat masraflarından daha çok işletme masrafları önem taşımaktadır. Floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi en önemli dezavantajlarındandır.

1.4.2.2 Cucurbituril ile arıtım

Glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Cucurbitaceae bitki sınıfından olan balkabağına benzemesinden dolayı bu ismi almıştır. Uril, bileşiğinde üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda bileşiğin çeşitli tiplerdeki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir. Reaktif boyaların adsorbsiyonu için bu mekanizmanın uygulanabileceği düşünülmektedir (Karcher et al. 1999). Kimyasal yöntemlerin çoğu gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir.

1.4.3 Biyolojik yöntemler

Tekstil endüstrisi atık sularındaki boyar madde giderimi için kullanılan çoğu yöntem yüksek maliyet gerektiriyor ve her boya tipi içinde etkili olmaması kullanım alanlarını sınırlandırıyor. Son yapılan çalışmalar pek çok boya türünü sudan gideren yaygın mikroorganizma türlerinin varlığını vurgulamış. Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler içinen önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Teorikte kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre maliyetin düşük olması, çamur oranının daha az olması, zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı ideal çözüm olarak görülmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

1.4.3.1 Aerobik arıtım

Endüstriyel atık suları arıtmak için konvansiyonel aktif çamur sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde birçok boya bileşiği biyolojik olarak zor indirgenebilmektedir. Direkt ve bazı azo boya atıklarının, suda iyi çözünebilen bazik olması durumunda mikroorganizmalar bu bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekte ve boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta bu sayede renk giderimi sağlanabilmektedir. Tekstil atık suyu içerisinde azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir atık suyun renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir Tekstil atık sularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersiz olduğu görülmüştür (Nigam et al. 1996).

1.4.3.2 Anaerobik arıtım

Anaerobik arıtma, organik ve inorganik maddelerin oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla parçalanarak CO_2, CH_4, H_2S ve NH_3 gibi ürünlere dönüştürülmesi olarak kısaca açıklanabilir. Anaerobik arıtmanın avantajı, aerobik arıtmayla kıyaslandığında daha az enerji gerektirmesi ve hatta oluşan metanın enerjiye dönüştürülebilmesidir. Anaerobik arıtım gerçekleştiğinde atık su içerisindeki organik maddeden biyogaz üretimi yapılabilir ve bu biyogazda enerji üretimi için kullanılabilir (Çifçi 2005).

1.4.3.3 Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından tutunması veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Tekstil boyaları geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak bağlanma hızları ve kapasiteleri farklıdır. Boyar madde

içeren atık suların içeriği çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson et al. 2001).

1.4.4 İleri oksidasyon prosesi (İOP)

İOP, seçici olmamaları, verimli olmaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle çok tercih edilmektedirler. İOP, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi ile giderimi sağlanmaktadır. Yapılan pek çok çalışmada birçok organik kirleticinin (deterjanlar, klorlu organik bileşikler, boyalar, pestisitler, fenoller vb.) gideriminin İOP sistemleri ile sağlandığı görülmüştür. İleri oksidasyon yöntemleri bunun dışında metallerin giderimi üzerindede denenmiş ve güzel sonuçlar alınmıştır (Auguliaro et al. 1990). İOP fotokatalizle meydana gelen oksitleyici radikallere dayanır. $OH^{\bullet}$ radikalleri suda bulunan organik ve inorganik birçok kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girer. $OH^{\bullet}$ radikalleri bu sebeple doğal sularda diğer proseslerde bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandır (Sedlak and Andren 1991).

İOP, ileri arıtma yöntemleri içinde, işletim sorunları nispeten daha az olduğundan ve yüksek arıtma verimi sağlamasından dolayı, endüstriyel atık suların arıtımında öne çıkan bir metottur (Pera-Titus et al. 2004). Oksidasyonun su ve atık su arıtımında kullanılmasının amacı istenmeyen maddelerin oksitlenerek zararsız son ürünlere dönüştürülmesidir (Dursun 2005). Ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanan indirgenme-yükseltgenme prosesi olarak da bilinir. Uygulamasının basit oluşu ve oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılır ve boyar madde atık sudan giderilir. (Pera-Titus et al. 2004).

Başlangıç konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametreler ile temas süresi ve ışınlama şartları İOP çalışma verimini ciddi şekilde etkilemektedir. İOP sistemlerinin avantajlarından kısaca şöyle bahsedilebilir:

- Verimlerinin yüksek olması,
- Oksidasyonun yüksek hızlarda oluşması,
- Seçicilik göstermemeleri,
- Su kalitesindeki değişikliklerden etkilenmemeleri,
- Kullanım alanlarının geniş olmalarıdır.

İOP sistemlerinin dezavantajlarından kısaca bahsedilirse,

- H_2O_2, O_3 gibi reaktiflerin kullanılması nedeniyle proseslerin özel dizayn gerektirmesi,
- UV ışığı kullanılan İOP sistemleri elektrik kullandığı için, yüksek işletme maliyetine sebep olabilmektedir (Pera-Titus et al. 2004).

UV lambaların yüksek elektrik sarfiyatlarına karşılık olarak son yıllarda UV-LED (UV-Light Emitting Diode- ultraviyole ışık saçan diyot) lambalar üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Mevcut UV kaynaklarında ağırlıklı olarak cıva lambaları kullanılmaktadır. Bu lambaların dezavantajları büyük olmaları, civanın lambanın kırılması durumunda çevreye zarar verebilme potansiyelinin olması ve yüksek güç tüketimi olarak sayılabilir. Buna karşılık, UV LED'ler kompakt, çevre dostudur ve düşük enerji gücü gerektirir. Onlardan beklenen ise, mevcut birçok uygulamada geleneksel UV lambaların yerini almaları ve UV lambaların asla kullanılamayacağı yeni uygulamaları mümkün hale getirmeleridir (Muramoto et al. 2014). Son on yılda, UV-A (315-400 nm), UV-B (290 - 315 nm) ve UV-C (200 - 290 nm) aralığını kapsayan yüksek verimli UV LED'lere yönelik olarak büyük araştırma ilerlemeleri kaydedilmiştir (Khan et al. 2008, Kneissl et al. 2010, Hirayama et al. 2014). Mavi LED'lerin verimlilik değerleri üzerinde de karşılaştırılmıştır. UV ışığının geniş spektrumu arasındaki ~280 nm ışık emisyonunu hedefleyen UV LED'leri, su sterilizasyonu ve dezenfeksiyon uygulamalarıyla daha fazla araştırma çabası gerektirmiştir. Bu 280 nm'de dikkate değer önemli bir verimlilik zirvesiyle sonuçlansa da, güç dönüşüm verimliliği hala %30 kadar yüksek olabilen geleneksel UV lambalardan daha düşüktür (Zhang 2018).

Oksidasyon ile arıtılabilen maddeler organik ve inorganik maddeler olarak iki grupta incelenmektedir. Organik maddelerden; fenoller, aminler, hümik asitler ve diğer renk, tad ve koku oluşturan bileşikler, bakteriler, algler ve toksik bileşikler oksidasyon yoluyla giderilmektedir. İnorganik maddelerden ise Mn^{+2}, Fe^{+2}, S^{-2}, CN^{-}, $SO4^{-2}$ oksidasyon prosesleri ilegiderilmektedir (Akyol 2004). Yukarıda bahsedilen organik ve inorganik maddelerin oksidasyon prosesleri ile giderilmesinde fenton oksidasyonu, ozon, H_2O_2 ve fotokatalitik oksidasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca iki veya daha fazla oksidasyon prosesinin birlikte kullanılmasıyla oluşan H_2O_2/UV prosesi, O_3/UV prosesi, O_3/H_2O_2 prosesi gibi İOP'de uygulanabilmektedir (Mahiroğlu 2006).

1.4.4.1 O_3 (Ozon) prosesi

Ozon (O_3), oksijenin üç atomlu bir allotropudur. Ozonun oksidasyon potansiyeli (2,07 V) öncelikle hidrojen peroksit (1,77 V) olmak üzere tekstil sektöründe kullanılan oksidasyon maddelerinden daha da yüksektir (Strickland and Perkins 1995). Ozonlama da, sistemin kurulum maliyeti ve yüksek işletme maliyetleri (koagulant maliyeti ve atık yönetimi) bulunmaktadır. Ozonun yarılanma ömrü suda 20 °C'da 20 dakika, havada ise 3 gündür. Ozonun sudaki çözünürlüğü gaz fazında bulunan ozonun konsantrasyonu ve sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişiklik göstermektedir (Strickland and Perkins 1995, Eren ve Pervin 2006).

Ozon, havanın oksijeninden elde edilir. Ozonun oksijen atomlarından birisi kolayca ayrılabilir ve ayrılan oksijen atomu kararlı halde bulunmamaktadır. Bu sebeple bir oksijen atomu başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir. Bu durum ozonu güçlü bir oksitleyici yapar. Ozon neredeyse bütün organik maddelerle reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidandır. Platin, iridyum ve altın dışındaki bütün metalleri en yüksek oksidasyon seviyesine kadar oksitleyebilir (Akyol 2004).

Ozon, sulardaki tat, koku, renk, bulanıklık gideriminde, metallerin uzaklaştırılmasında, bakteri ve virüslerin giderilmesinde, nitrit, amonyak, siyanür gibi organik maddelerin giderilmesinde, deterjan ve pestisit gideriminde, kullanılabilmektedir. Bu yönlerinden

dolayı kaynak ve maden suyu şişeleme tesislerinde, gıda endüstrisinde, endüstriyel atık suların kontrolü ve dezenfeksiyonunda ve ayrıca atıksu arıtımında biyolojik olarak parçalanamayan endüstri atıklarını parçalanır duruma getirmek için kendine alan bulmaktadır (Mahiroğlu 2006).

Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Atık sulardaki boyar maddelere uygulanan dozaj atık suda bulunan toplam renge bağlıdır. Ozonlama sonucu giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna, toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atık suların incelendiği bir çalışmada ozonlama yöntemiyle ozon transfer hızının başlangıç boya konsantrasyonuna uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir (Wu and Wang 2001).

Ozonlama tekniğinin önemli bir avantajı da ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve diğer yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Ozonun bozunması alkali şartlarda hız kazandığı için atık suyun pH'ının dikkatle izlenmesi gerekmektedir. Ozonlama yönteminin bir dezavantajı ise kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Robinson et al. 2001).

1.4.4.2 O_3/UV (Ozon–UV)

O_3 ile UV'nin birlikte tesis edildiği şartlarda organik bileşiklerin farklı reaksiyon mekanizmalarıyla katkı sağlamaları sayesinde oksidasyon veriminde artış görülebilir. UV hali hazırda birçok organik bileşiği doğrudan uyarır. Bu bileşikler O_3 ile yaptıkları reaksiyon sonucu farklı ürünlere dönüşürler. Bu sayede, söz konusu mekanizmanın verimliliğinin ozon konsantrasyonu ile arttırılabileceği açıktır. O_3'un UV ışığı absorbe ettiği ve UV'den doğan enerjiyi kendisi için alarak diğer organik bileşikler ile rekabet halinde olduğu bilinmektedir (Berkün 2006). Burada iki reaksiyondan bahsetmek söz konusu olmaktadır. Birinci olasılıkta O_3'un su içerisinde fotolizi sayesinde hidrojen peroksit oluşmakta ve bu hidrojen peoksit hidroksil iyonlarına dönüşmektedir . İkinci

olasılıkta O_3 UV ışınımı sayesinde reaksiyon vermekte ve $OH^{\bullet}$ radikalinin oluşumunu sağlamaktadır. İlgili reaksiyonlar Denklem (1.1), Denklem (1.2) ve (1.3)'te verilmektedir (Akbal ve Balkaya 2002):

$$O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (1.1)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (1.2)$$

ya da

$$H_2O_2 + 2\ O_3 \rightarrow 2\ OH^{\bullet} + 3\ O_2 \quad (1.3)$$

Burada dikkatle üzerinde durulması gereken durum, bu yol ile H_2O_2'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerine göre daha az verimli olmasıdır. Ayrıca, O_3/UV prosesinin O_3/H_2O_2 prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir (Berkün 2006, Mahiroğlu 2006).

1.4.4.3 Ozon–Hidrojen peroksit (O_3/H_2O_2)

H_2O_2 en kuvvetli oksitleyicilerden biri olarak bilinmektedir. Diğer oksidan maddelerle bir araya geldiğinde ortamda bir gaz açığa çıkarmaması, ara basamaklarda toksik başka kimyasal maddelerin oluşumuna yol açmaması ve kimyasal kalıntı bırakmaması nedeniyle çok tercih edilen bir prosestir. Koku ve korozyon kontrolü (sülfür bileşiklerini oksitleyerek), organik madde giderimi, siyanür, sülfür bileşikleri, nitrit gibi inorganik kirleticilerin giderimi, ağır metal oksidasyonu, toksisite giderimi ve dezenfeksiyon gibi birçok alanda kullanılmaktadır. H_2O_2, kağıt, tekstil, gıda, mineral, madencilik, petrokimya, deterjan vb. pekçok endüstrinin atık sularının arıtılmasında tercih edilmektedirler (Mahiroğlu 2006).

H_2O_2, atık su arıtımda tek başına kullanılabileceği gibi verimi arttırmak için demir gibi bir katalizör madde eklenerek kombine olarak da kullanılabilmektedir. Bu proses ise yukarıda bahsedilen ve bir oksidasyon metodu olan fenton prosesini oluşturmaktadır (Kang et al. 1999, Akyol 2004).

H_2O_2'nin suda kolay çözünmesi, ısıl kararlılığı, yatırım maliyetinin düşük olması ve kolay işletilebilir olması bu prosesin sağladığı avantajlardan bazılarıdır (Akyol 2004). H_2O_2/UV prosesi, yeraltı sularının, endüstriyel atık suların, sızıntı sularının, içme sularının ve endüstriyel geri kullanım sularının arıtılmasında kullanılmaktadır (Metcalf et al. 1979).

1.4.4.4 H_2O_2/UV

H_2O_2'nin UV ışınları ile fotolizi sonucunda iki mol hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller ise organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir parçalanma oluşma döngüsü oluşur.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (1.4)$$

Yeterli miktarda H_2O_2, hidroksil üretimini hızlandıran ve UV ışığını absorbe edebildiğinden önemli bir unsurdur. H_2O_2 nin aşırı miktarda olması ise radikal parçalanmaları engelleyebilir. Ozondan farklı olarak H_2O_2, 200-300 nm dalga boyları aralığında molar absorblama kapasitesi düşüktür. Bu sebeple, suyun içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, H_2O_2 ile daha hızlı bir reaksiyona girebilirse, bu prosesin veriminin daha fazla olması beklenebilir (Duyar 2015).

1.4.4.5 O_3/H_2O_2/UV

O_3/H_2O_2/UV prosesinde oluşan $OH^{\bullet}$ radikalleri ile organik kirleticiler foto okside ve mineralize olurlar. $OH^{\bullet}$ radikalleri, UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H_2O_2'inin O_3'ü parçalanmasını başlatması sonucu üretilir. O_3 ile oluşan organik kirliliklerin verecekleri reaksiyonlar, H_2O_2 katılmasıyla elde edilen $OH^{\bullet}$ radikalleri sayesinde hep birlikte oksidatif degredasyon verimini arttırmaktadır. Bu proses de fotokimyasal olarak $OH^{\bullet}$ radikallerinin meydana gelmesini hızlandırmaktadır (Gürü ve Yalçın 2000).

1.4.4.6 Fenton prosesi (H_2O_2/Fe^{2+})

Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit fenton ayıracı olarak bilinir. Fenton ayıracının kullanımı biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atık suların oksidasyonu için çok uygun bir arıtım tekniğidir. Fenton ayıracı kullanılarak yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Fenton ayıracı kullanılarak yapılan bir çalışmada ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve giderimin büyük bir kısmının (renk ve KOİ) ön oksidasyonda gerçekleştiği görülmüştür (Alaton ve Gürses 2004).

Fenton proses H_2O_2/Fe^{+2} oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{+2} miktarı H_2O_2 miktarından çok olduğunda arıtım, oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon yoluyla gerçekleşmektedir. Fe^{2+} ve H_2O_2 ucuz bulunabilmesi, homojen katalitik yapı nedeniyle kütle transfer sınırlaması bulunmaması ve basit bir proses olması fenton prosesinin avantajları olarak sayılabilir. En büyük dezavantajı; etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılmasına ihtiyaç duyulmasıdır. Arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerden dolayı tek başına uygulanmaz (Gürü ve Yalçın 2000).

1.4.4.7 Foto-Fenton prosesi (UV/ H_2O_2/ Fe^{2+})

Fe^{2+}, H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonu foto-fenton proses olarak adlandırılmaktadır. Fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonunu önemli derecede artırır. Fe^{+2}'ye indirgenen ve fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3}'e yükseltgenen demir iyonlarının fotokimyasal olarak çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2} / Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Alaton ve Gürses 2004).

UV etkisi altında gerçekleşen prosese foto-fenton prosesi denir. Fentonun oksitleyici gücü UV ışınları ile birleşince verim büyük ölçüde artar (Haag and Yao 1992).

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{+2} + OH^{\bullet} \quad (1.5)$$

$$FeOH^{+2} + hv \rightarrow Fe^{+2} + OH^{\bullet} \quad (1.6)$$

Foto fenton proseslerine ait endüstriyel uygulamalar hakkında veriler çok kısıtlı olsa da laboratuvar ölçekli pek çok çalışma yapılarak yeni geliştirmeler önerilmekedir. Etkin pH aralığının dar olması bu proseste pH değerlerinin sürekli ve dikkatli izlemesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Bir diğer sorun ise arıtma sonrası meydana gelen çamurunun giderilememesidir. pH, sıcaklık, başlangıç (Fe^{+2}, Fe^{+3} ve H_2O_2) konsantrasyonları, bileşenlerin türleri ve miktarları fenton proseslerinin verimliliğine etki eden faktörler olarak sayılabilir (Gürü ve Yalçın 2000).

1.5 Fotokataliz ve fotokatalitik oksidasyon

Sentetik (UV) veya güneş ışığı kullanılarak bir yarı iletkenin aktif hale getirilmesi ile atık sular içeirisndeki organik kirleticilerin bozunarak zararsız ürünlere (su, CO_2, mineral tuzlar) dönüşmesi için kullanılan fotokataliz suların verimli şekilde arıtıldığı bir metottur. Bu yöntemde; ultraviyole ışık altında organik kirleticilerin parçalanması için seçilen bir yarı iletkenin bir arada kullanılması esas alınır (Duyar 2015).

Fotokatalizör, ışın ile etkileşime girdiğinde kuvvetli yükseltgen veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletkendir. Yeryüzüne bakıldığında; nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtmanın güneş ışığı tarafından gerçekleştirdiğini görülmektedir. Güneş ışınları büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanmasını başlatır ve tüm bu reaksiyon zinciri sonunda su, karbondioksit ve diğer moleküler ürünlerin oluşması sağlanır. 80'li yıllardan itibaren yapılan laboratuvar çalışmaları sayesinde yarı iletken maddelerin güneş ışığı ile doğal arıtmayı başarıyla hızlandırdıkları bulunmuştur. UV ışık ile aydınlatılan su içerisinde askıda tutulan ZnO'in değişik organik bileşiklerin parçalanmasını sağladığı bulunmuştur. SnO_2, ZrO_2, MnO_x, CeO_2, CdS, $SrTiO_3$, Fe_2O_3 ve WO_3 gibi yarı iletken

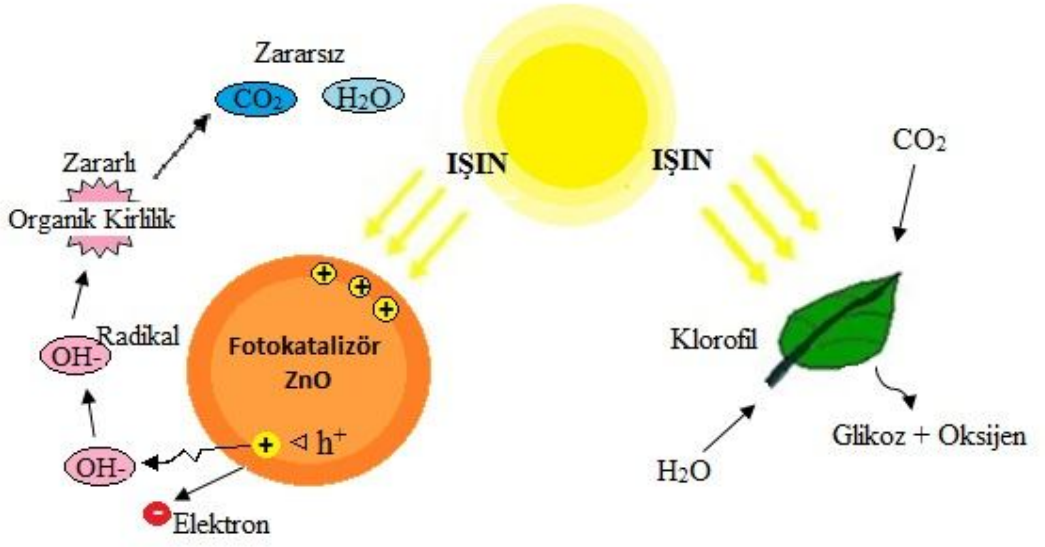
maddeler fotokatalizör olarak kullanılabilen maddeler olarak karşımıza çıkmaktadır (Duyar 2015).

İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması istenmektedir;

- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Sentezlenebilmesi kolay olmalı,
- Ucuz ve kolay elde edilebilmeli,
- Safsızlık içermemeli,
- Mümkün olabilen en düşük boyutlarda (nano) kristal yapıya sahip olmalı,
- Kimyasallara ve dış etkilere dayanıklı olmalı,
- Görünür ışık veya UV ile aktif hale geçebilmeli,
- Oldukça geniş yüzey alanına sahip olmalı ve ucuz olmalıdır (Duyar 2015).

Fotokatalizör yüzeyinde oluşan mekanizma fotosentez mekanizmasıyla benzerlik göstermektedir (Şekil 1.6). Bitkilerde bulunan klorofil bir çeşit fotokatalizör gibi davranarak, üzerine düşen güneş ışınlarını absorblar. Böylece su ve karbondioksiti oksijen ve glikoza dönüştürür. Fotokatalizör ise güneş ışınlarını absorblayarak yüzeyinde kuvvetli yükseltgen (oksit, peroksit ve hidroksil) radikalleri oluşturarak, zararlı organik molekülleri bozundurmaktadır. Böylece su ve karbon dioksit gibi zararsız ürünlerin oluşmasını sağlanır.

İOP ürettikleri yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikalleri ile konvansiyonel arıtma sistemlerine göre daha üstündür. Prosesin temel mekanizması, $OH^{\bullet}$ radikalleri ile hedef organik molekülü mineralize ederek CO_2 ve inorganik iyonlara indirgemektir (Arslan vd. 2000, Esplugas et al. 2007). Örneğin; aromatik bileşiklerde, aromatik yapı hidroksilasyonu ve oksidasyonu ile halka yapı açılır, aldehidler ve karboksilik asitler dekarboksilleşir (Bir amino asitten karbondioksidin uzaklaştırılması) ve CO_2 üretir (Malato et al. 2002).



Şekil 1.6 Fotokataliz ve fotosentez olayları

İleri oksidasyon yöntemlerinden son yıllarda en çok tercih edilen fotokataliz (FK) prosesidir. FK terimi fotokimya ile katalizin bir kombinasyonudur. Fotokatalitik proses ile karboksilik asitler, kloroanilinler, mono-karboksilik asitler, kloro fenoller, boyar maddeler, fungusitler, herbisitler, ketonlar ve fenolikler ile farmasötikler gibi birçok organik maddenin bozunumunun sağlandığı belirtilmiştir. Fakat proses verimini etkileyen parametrelerin optimize edilmesi gereklidir. Fotokataliz proses verimini etkileyen faktörlerden, foto reaktör geometrisi ve konfigürasyonu, fotokatalizör partikül çapı, O_2 miktarı, pH koşulları, ışınım seviyesi ve dalga boyu aralığı ile sıcaklık başta gelmektedir (Malato et al. 2002, Elmolla and Chaudhuri 2010).

Fotokatalitik oksidasyon, su içinde bulunan düşük konsantrasyonlardaki kirletici maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, suda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışık ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılması prensibine dayanır (Esplugas et al. 2002, Mahiroğlu 2006).

Fotokatalitik oksidasyon yöntemi; organik moleküllerin, yarı iletkenler veya hidrojenperoksit gibi çeşitli kimyasal maddelerin, kısa dalga boylu UV ışığı

radyasyonu ile okside olarak CO_2 ve H_2O'a dönüşmesi şeklinde açıklanabilir. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşmasıyla gerçekleşmektedir. Fotokatalizörler veya hidrojenperoksit kısa dalga boylu ultraviyole ışınlarla etkileştiğinde ışığı aktive ederek güçlü bir oksidant olan hidroksil radikallerini üretir ve katalizörün yüzeyi kısmen pozitif yüklü davranır ve bu sayede organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşmiş olur (Arslan vd. 2000).

Fotokatalitik bir sistemde; sıvı fazda askıda bulunan yarı iletken partiküller ve bu süspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağı (UV) vardır. Yarı iletken partiküller içerisinde, elektronlar ile dolu olan bir valens bandı (VB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, Eg'den daha büyük olduğunda, elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} çiftleri oluşur. Yarı iletken ışığı absorbe ettiğinde valens bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçerler. Ortamda uygun redoks çiftleri olduğunda bu e^-/h^+ çiftleri indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonlarını meydana getirirler (Mahiroğlu 2006).

$A + e^-_{CB} \rightarrow A^-$(Mahiroğlu 2006) (1.7)

$D + h^+_{VB} \rightarrow D^+$(Mahiroğlu 2006) (1.8)

Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneş ışığından da yararlanıldığı çalışmalar vardır. Güneş ışığından faydalanarak su ve atık suların arıtımı, birkaç deneysel veri ile sınırlıdır. Örnek olarak, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1-6 m^3/h akış hızları ile işletilen tesislerin bulunduğu bilinmektedir (Balkaya ve Arslan 2004).

UV ışınlama enerjisi, yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjisinden daha büyük olduğunda, yük ayrımı meydana gelir ve fotokatalizör bir yükseltgenme-indirgenme reaksiyonuna girer. Kullanılan yarı iletkenlerin bazıları; SnO, ZnS, TiO_2, ZnO, WO_3, $FeTiO_3$ ve $SrTiO_3$'dir. Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde diğer inorganik nanopartiküller içerisinde ZnO katalizörü önemli bir yarı iletkendir (Dhanavel et al. 2014). ZnO'in geniş bant aralığına (3,37 eV) sahip olması, yüksek fotokatalitik aktivite göstermesi ve toksik olmayan bir özelliğe sahip olması ve organik

kirleticilerin gideriminde ve mikrobiyal sterilizasyonda oldukça etkili bir nano partikül olması onun daha çok tercih edilmesine sebep olmuştur (Kong et al. 2010, Dhanavel et al. 2014). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların ZnO/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi ile giderimi yaygın olarak kullanılmaktadır (Chakrabarti and Dutta 2004, Whang et al. 2012). Fotokatalitik ileri oksidasyon prosesi boya moleküllerini, katalizör ve UV ışığı ile hidroksil radikali oluşturarak CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürmektedir. Ayrıca hidrojen peroksit ilavesi ile de hidroksil oluşumunun arttırılması mümkündür (Kocaer ve Alkan 2002, Birgül ve Solmaz 2007).

1.5.1 ZnO

Tekstil, kağıt ve plastik endüstrisinde kullanılan boyar maddeler önemli derecede çevre kirliliğine neden olmaktadır (Konstantinou and Albanis 2004). Kullanılan bu boyalar zehirli ve kanserojendir (Constapel et al. 2009). Geleneksel atık su arıtma yöntemleri etkisiz, pahalı ve kirliliği yok etmeyip başka bir kirliliğe çevirmektedir (Raghu and Basha 2007). Son yıllarda yapılan çalışmalar yarı iletkenlerin (ZnO ve TiO_2) sudan boyar madde kirliliğini gidermede alternatif olduğunu göstermiştir (Kyung et al. 2005). TiO_2 ve ZnO organik kirliliklerin degradasyonunda fotokataliz olarak en çok kullanılan yarı iletkenlerdendir. ZnO'i TiO_2 ile kıyasladığımızda ZnO, UV spectrumda daha geniş fraksiyonda ve daha fazla quanta absorplar. Aynı zamanda ZnO hem bazik hem asidik ortamda çeşitli organik kirliliklerin degradasyonunda yüksek fotokatalitik verim göstermektedir (Gürses Akçalı 1999, Cakir vd. 2011).

ZnO kristal yapıda bir beyaz renkli toz olup, özgül ağırlığı 5,606 g/cm^3, erime noktası 1975°C olarak bildirilmektedir. ZnO suda çözünmez, asit ve baz içerisinde iyi çözünür. Genel olarak Zn metali hava kullanılan fırınlarda oksijen kullanılarak oksitlenme reaksiyonu sayeside ticari üretimi yapılmaktadır. Elektriksel özelliklerinden bahsetmek gerekirse ZnO, n-tipi yarı iletken olup II-VI grupta yer almaktadır. Oda sıcaklığında yaklaşık 3,5 eV yasak enerji aralığına sahiptir. ZnO; yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu gibi, aynı zamanda görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe de sahiptir. Elektriksel direnç değerleri 10^{-3}-10^{+2} Ω.cm değerleri arasında bildirilmektedir (Weißenrieder and Müller 1997, Gürses

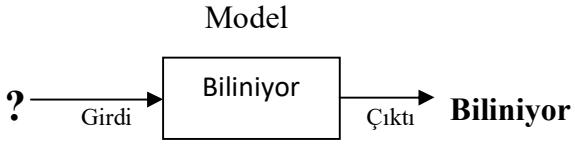
Akçalı 1999). ZnO alınan olumlu performans verileri sebebiyle güneş pillerinde (Crossay et al. 2012), gaz sensörlerinde (Lee et al. 2013), diyotlarda (Lupan et al. 2011) ve fotokatalizde (Kaneva et al. 2010, Eskizeybek vd. 2012, Haspulat vd. 2013) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ZnO yüksek kalitede tek kristal ve ince film olarak da üretilebilmektedir. GaN ile kristal yapısının aynı olmasından dolayı GaN alt yüzeyi olarak kullanılabilecektir (Fan et al. 2013, Gu et al. 2004) *p*-tipi olarak üretimi yapılabilir ise GaN'a alternatif olarak kullanılma düşüncesi yaygındır. ZnO aynı zamanda radyasyona karşıda yüksek dayanıklılık göstermektedir, bu da uzay çalışmaları için üretilen cihazlarda kullanılmasına olanak sağlamış olacaktır (Look 2001). Bu özelliklerinden dolayı ZnO sürekli ilgi odağı olmuş ve uzun zamandır da üzerinde çalışılan ve araştırılan bir malzemedir (Fan et al. 2013).

ZnO' in bant aralığı 3,44 eV (Hümmer 1973) ve eksiton bağlanma enerjisi 60 meV'dur (Liang and Yoffe 1968). Bağlanma enerjisi oda sıcaklığındaki ısı enerjisinden çok daha yüksektir. Bu sayede de oda sıcaklığında ve yukarısında eksitonik ışımalar yapabilmektedir. ZnO hegzagonal ve kübik "zinc-blend" olarak iki formda da bulunabilir fakat hegzagonal yapı daha kararlıdır. 1962 yılından itibaren ZnO 9 GPa basınç altında hegzagonal yapıdan kübik "rocksalt" yada NaCl yapısına geçiş yaptığı deneysel olarak bilinmektedir ve 56 GPa kadar ki basınçta ZnO "rocksalt" yapıda kararlı olarak kalmıştır denebilir (Özgür vd. 2005). II-VI grubu elementlerden meydana gelen yarı iletkenlerin birçoğu kübik "zinc blend" yapıda ya da anyonların merkezde olup katyonların köşelerde bulunduğu (ya da tam tersi) dört yüzlülerden meydana gelen vurzit yapıda bulunmaktadırlar (Ozoliņš and Zunger 1999). Bu altıgen yapı sp^3 kovalent bağlarından kaynaklamaktadır. Bu yapılar iyonik olduklarından kovalent bağlı yapılara göre daha büyük bant aralığına sahiptirler. ZnO yarı iletkeni de böyle bir geometriye sahiptir (Çekil 2013).

1.6 Optimizasyon

Optimizasyon, bir sistemde verilen hedef veya hedefler doğrultusunda belirli kısıtlamalar altında en uygun çözümün bulunmasıdır. Bu süreçte istenen çıktıları elde etmek için girilen girdilerin ve değerlerinin ne olacağını belirlenir. Optimizasyonda

hedef en iyi sonuca ulaşmaktır. Optimizasyonda en iyileme demek, probleme göre en küçüklenmesi (minimizasyon) veya en büyüklenmesi (maksimizasyon) olabilir (Küçükkoç 2020). Optimizasyon, istenilen sonucu elde edebilmek amacıyla, girdilerin veya bu girdilerin değerlerinin ne olacağının tahmin edilme sürecidir. Şekil 1.7'de optimizasyon sürecinin nasıl işlediği verilmiştir. Deneysel çalışmalarda, deney tasarımının doğru seçilmesi, parametrelerin doğru olarak belirlenmesi ve deney sonucunda görülmek istenen şeyin doğru olarak bilinmesi, doğru sonuca ulaşmak için önemlidir. Bu şartlar sağlandığında bile aynı numune ve deneylerden birden çok tekrarlama gerekebilir. Bu durum ise fazla zaman kaybı ve maliyete sebep olabilir. Deney tasarımı yapılırken temel hedef, deney hatalarını minimuma indirmektir (Küçükkoç 2020).



Şekil 1.7 Optimizasyon süreci

1.7 Deney tasarım yöntemleri

Deney tasarımı yöntemleri yapılan deneylerin sonuçlarının güvenilirliğini artıran, maliyetlerini düşüren, daha az deney ile istenen hedefe kısa sürede ulaştıran tekniklerdir. Uygun olan deney tasarım yöntemi seçimi ile gerçeğe en yakın ve hassas sonuca ulaşmak mümkündür. Literatürdeki çalışmalarda yaygın olarak kullanılan deney tasarım yöntemleri; tam faktöriyel dizaynı, Taguchi metodu, Box–Behnken tasarımı, merkezi kompozit tasarımı ve Plackett–Burman tasarım yöntemleridir (Akkuş vd. 2020). Tasarım yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Tam faktoriyel dizaynı: Tam faktöriyel deney tasarımının çok boyutlu bir yöntem olması sebebiyle proseslerin maliyetlerinin azaltılması, kalitenin artırılması sağlanabilmektedir. Tam faktöriyel yöntemine göre deney sayısı Eşitlik 1.9'da verilmiştir.

$$N = n.k \tag{1.9}$$

Üstteki eşitlik'te verilen N deney sayısını, n seviye sayısını, k faktör sayısını göstermektedir (Zümrüt 2009).

Box–Behnken tasarımı: Deneysel çalışmada gözlemlenecek yanıtı etkileyen faktörlerin doğrusal, üssel ve ikili etkilerinin incelendiği bir yaklaşım olan yüzey yanıt metoduna benzer diğer bir yöntem Box- Behnken tasarımıdır. Bu tasarımda, minimum (-1), orta (0) ve maksimum (+1) olmak üzere her bir değişkenin eşit aralıkta üç farklı seviyede ölçümü yapılarak yanıt değişkeninde oluşan değişim incelenmektedir (A. Arslan vd. 2018). Bu tasarım ile 1. ve 2. dereceden model katsayılarının etkili bir şekilde kestirimi yapılabilir. Aynı sayıda faktörün olduğu deney için, az nokta içerdiğinden bu yöntem daha ekonomiktir. Dezavantaj olarak ise, içinde faktöriyel tasarım bulundurmadığı için ardışık sıralı denemeler için uygun olmadığı, yani yapılmış bir faktöriyel tasarımdaki denemelerle birleştirilemeyeceği unutulmamamladır. Bu tasarımda eksen noktaları bulunmadığı için faktör seviyelerinin alt ve üst limitlerinin dışına çıkılması mümkün değildir (Gökçe ve Taşgetiren 2009 , Demir vd. 2017, Akkuş ve Karabudak 2020).

Merkezi kompozit tasarımı (MKT): Optimizasyon tasarımında yaygın olarak tercih edilen diğer bir yöntem, Merkezi Kompozit Tasarımıdır (MKT). Tasarımda eksenel noktalar (α) ve merkez noktalar olmak üzere iki faktöriyel nokta bulunur. Tasarımda iki faktöriyel noktası, deneydeki bir faktörün + (en yüksek) veya – (en düşük) düzeyleridir. Eksenel noktalar aşağıdaki Eşitlik 1.10'da verilen denklemle bulunur. k değeri bağımsız değişken sayısını ifade etmektedir (Türk 2016).

$$\alpha = 2k/4 \qquad (1.10)$$

Deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalar ise Merkez noktalardır. MKT'de her bir parametrenin beş düzeyi vardır. Bunlar +1 ve -1 faktöriyel noktalar + α ve – α eksenel noktalar, 0 olarak ifade edilen merkez noktasıdır. MKT yöntemi ile elde edilen sonuçlar karesel model kullanılarak değerlendirilir. En küçük kareler yönteminde regresyon analizi ile beraber ikinci derece modeldeki katsayılar tahmin edilerek regresyon denklemi oluşturulur. Oluşturulan regresyon denkleminde de

yanıtlar için tahmini sonuçlar elde edilerek, modelin deney tasarımı için yeterliliği, tahminlerin doğruluğu kontrol edilir (Türk 2016, Akkuş ve Karabudak 2020).

Plackett–Burman tasarımı: En basit tarama yöntemlerinden biri olarak tercih edilmektedir ve iki seviyeli kısmi faktöriyel tasarım yöntemidir. Biyolojik örneklerin kararlı olmaması, çevreden kolayca etkilenmesi ve ayrıca biyoproseslerde gerçekleşen biyokimyasal ve fizikokimyasal değişiklikler Plackett-Burman tasarımının uygulanmasını popüler hale getirmiştir (Jacyna et al. 2019).

Plackett-Burman tasarımından deney sonuçlarına bağlı çeşitli faktörlerin etkilerini tanımlamak için aşağıdaki Eşitlik 1.11'de verilen denklem kullanılır.

$$Y = \beta_{\circ} + \sum_{i=1}^{k} \beta i . \mathcal{X} i \qquad (1.11)$$

Eşitlik'te verilen Y yanıt, β_0 sabit, β_i doğrusal katsayıyı, X_i seçilen faktör derecelerini göstermektedir. Bu yöntemle deneysel sonuçların varyans analizinde, ANOVA testiyle anlamlı faktörler seçilir (Plackett and Burman 1946, Akkuş ve Karabudak 2020).

Taguchi metodu: Parametre, sistem ve tolerans tasarımı üzerine kurulmuş bir deney tasarım ve optimizasyon yöntemidir. Taguchi metodu, farklı parametrelerin, farklı seviyeleri arasındaki optimum kombinasyonu saptayabilmek adına oldukça faydalı bir tasarım yöntemidir. Seçilen her bir parametre ve seviyelerini içereren kombinasyonlar için fazla sayıda deneysel çalışmanın gerektiği durumlarda Taguchi Yöntemi bize daha az sayıda deney ile daha doğru sonuca ulaşma imkanı sağlamaktadır (Gökçe ve Taşgetiren 2009).

Taguchi deney tasarımında amaç; hedeflenen araştırmanın sonuçları veya bu sonuçlardan meydana gelen sapmaların doğru deney grubunu etkili bir şekilde analiz etmek için kullanılmasını planlamaktır. Bu nedenle farklı deney tasarım matrisleri oluşturulmuştur. Taguchi'nin deney tasarım matrislerinde ortogonal dizinlerin kullanılması hem zaman hem de maliyet açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Taguchi deneysel tasarımları, genellikle dikey diziler (Orthagonal Array) olarak

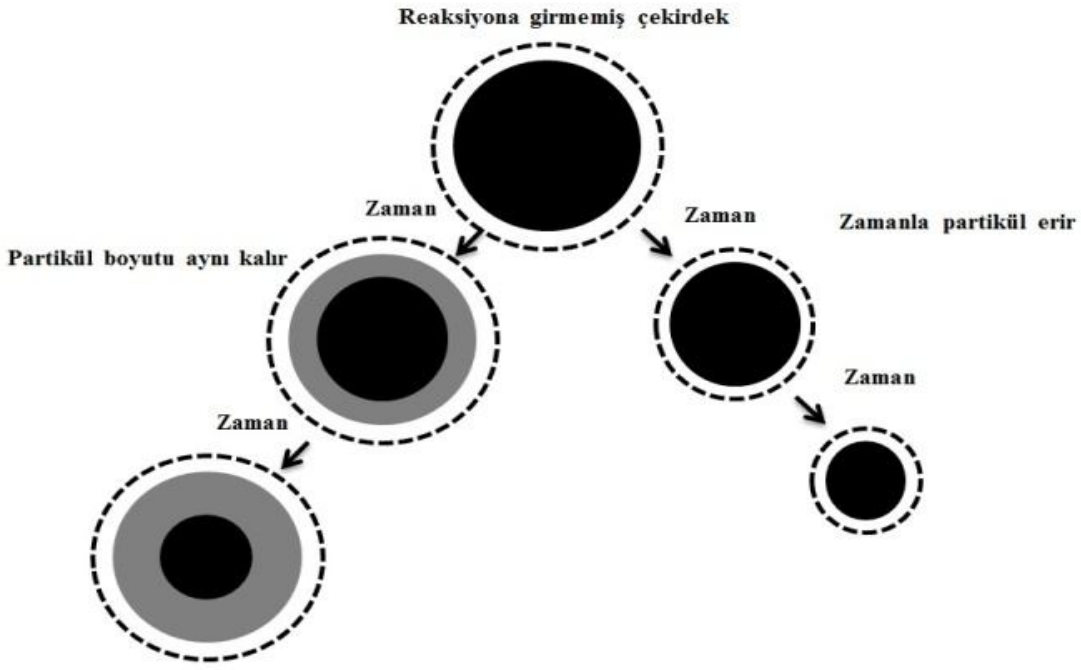
adlandırılan etkileşimi görmezden gelen ve ana etki tahminine dayalı bir dizi kesirli faktöriyel tasarımdan oluşur. Taguchi, dikey dizileri adlandırmak için L_a (b^c) kullanılır (Şirvancı 1997, Erdem vd. 2010).

1.8 Heterojen reaksiyonların kinetiği

Akışkan-tanecik reaksiyonları heterojen reaksiyonlardır. Bu tür reaksiyonlarda bir gaz veya bir sıvı akışkan bir katı ile temasa girer, onunla reaksiyon verir ve ürünlere dönüşür.

$$A(\text{akışkan}) + B(\text{katı}) \rightarrow C(\text{akışkan}) + D(\text{katı}) \qquad (1.12)$$

Reaksiyon esnasında kabuk teşkil etmeyen bir kül olarak kalan safsızlıklar büyük miktarlarda olduğu veya reaksiyonlarla katı bir ürün oluştuğu zaman katı tanecikler boyutça değişmeden kalırlar. Eğer ürünler kabuk oluşturmaz ise taneciğin boyutu gittikçe küçülecektir (Şekil 1.8) (Levenspiel 1999, Dağ 2019).



Şekil 1.8 Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı (Levenspiel 1999, Dağ 2019)

Akışkan-tanecik reaksiyonlarının hızlarının incelenmesinde, homojen reaksiyonların incelenmesinde göz önüne alınan faktörlere ilaveten fazlar arasındaki kütle transferinin ve bu fazların temas şekillerinin de göz önüne alınması gerekir (Levenspiel 1999, Dağ 2019).

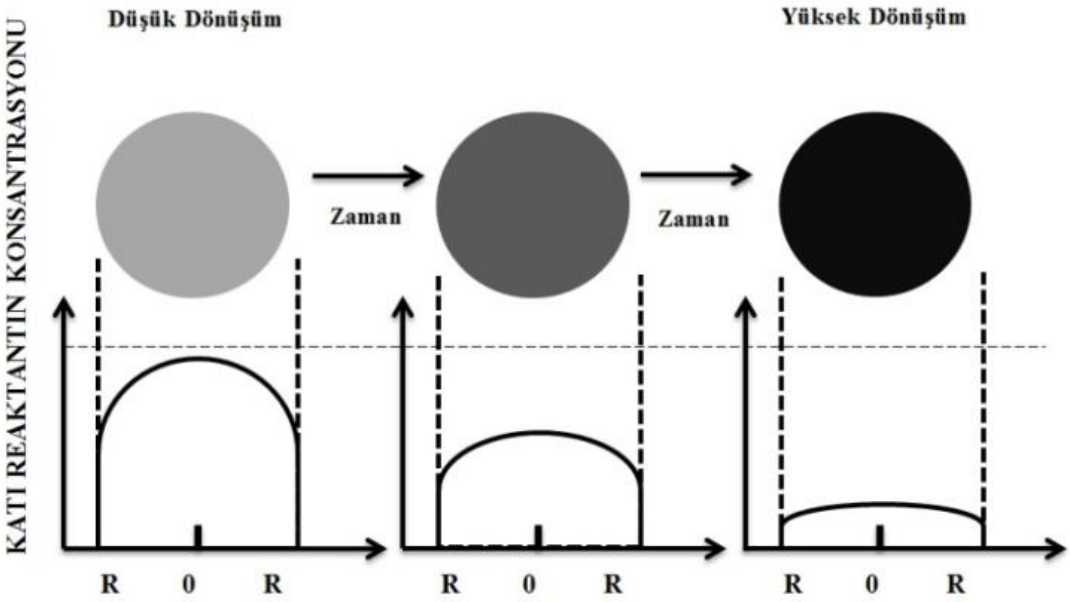
Reaksiyonların hız ifadelerini türetmek için ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyon vermemiş nüve modeli olmak üzere iki modelden birinin seçilmesi gerekir. İlerleyen dönüşüm modelinde reaksiyon veren akışkanın katı taneciğe girdiği ve taneciğin her tarafında reaksiyon verdiği kabul edilir. Bu reaksiyon, tanecik içerisinde farklı noktalarda, muhtemelen farklı hızlarda meydana gelir ve reaksiyon devam ettiği sürece daima taneciğin merkezi istikametinde henüz reaksiyona girmemiş bir nüve vardır (Levenspiel 1999, Dağ 2019).

1.8.1 İlerleyen dönüşüm modeli

Katı reaktanın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğin içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun homojen bir ortamda meydana geldiği ve homojen reaksiyon hızının sistemi kontrol ettiği düşünülebilir (Şekil 1.9). Böyle reaksiyonların hızı homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleri ile ifade edilebilir. Örneğin, birinci ve ikinci derece homojen reaksiyon modelleri için eşitlikler aşağıdaki gibi verilebilir:

$-\ln(1-X) = kt$ (Birinci derece reaksiyon hız eşitliği) (1.13)

$-\frac{X}{1-X} = kt$ (İkinci derece reaksiyon hız eşitliği) (1.14)

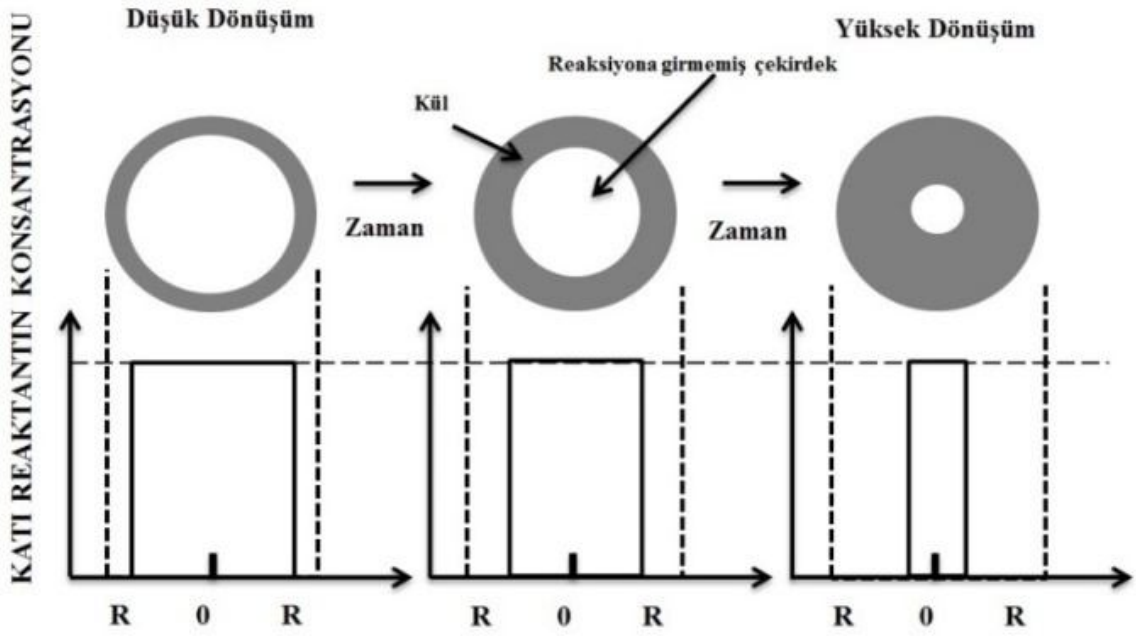


Şekil 1.9 İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999, Dağ 2019)

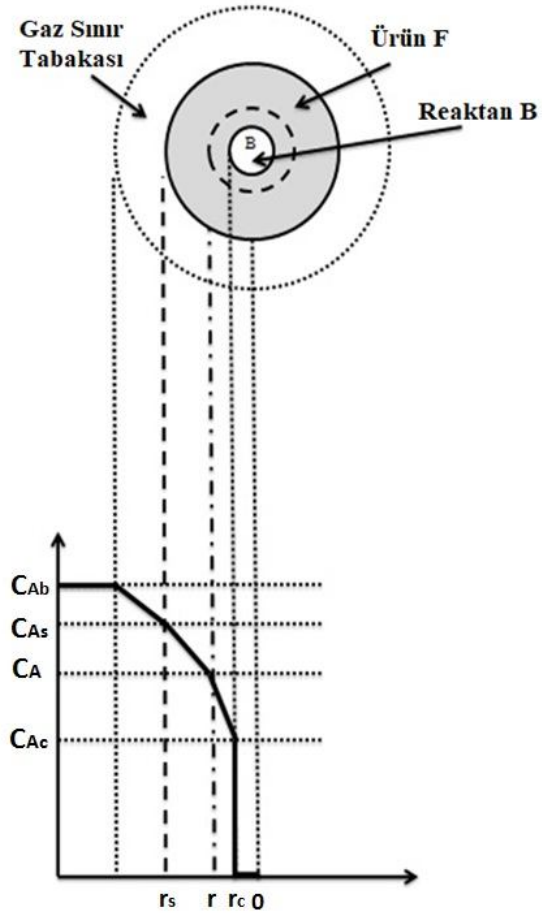
1.8.2 Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeli

Bu modelde ise reaksiyon başlayınca, reaksiyon ürünü olarak bir katı meydana gelir ve zaman ilerledikçe bu katı kalınlığı artar (Şekil 1.10). Reaksiyona girmemiş nüve modelinde konsantrasyonun gaz profilinden çekirdek merkezine kadar değişimi olmaktadır (Şekil 1.10). Kısmen reaksiyona girmiş olan katı taneciklerin ara kesitini incelerken reaksiyona girmemiş katı maddenin bir kül veya ürün tabakası ile çevrildiği görülür. Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş nüve modelinde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonda beş direnç söz konusudur.

- Akışkanın akışkan kütlesinden kül filmi yüzeyine gelinceye kadar bir akışkan filmi direnci,
- Akışkanın kül filminden reaksiyon yüzeyine geçerken bir kül (ürün) filmi direnci,
- Reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyon direnci
- Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz veya sıvı ürünler kül filminden akışkan filmine geçerken bir kül filmi direnci
- Reaksiyon ürünü akışkan filminden akışkanın ana kütlesine geçerken bir akışkan filmi direnci.

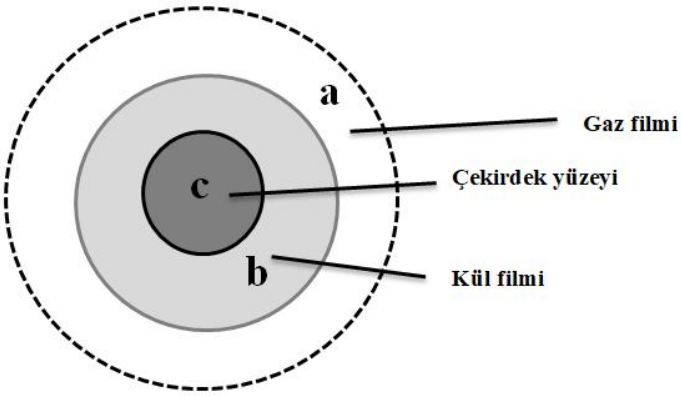


Şekil 1.10 Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999, Dağ 2019)



Şekil 1.11 Reaksiyona girmemiş nüve modelinde konsantrasyon profili (Levenspiel 1999, Dağ 2019)

İncelenen sistemde bu kademelerin hepsi her zaman bulunmaz. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hızı üzerinde bir direnç etkisi gösterir ve bu dirençler sistemden sisteme büyüklük olarak fark ederler. Böyle sistemlerde en yüksek direnci gösteren kademe, hızı kontrol eden kademedir. Şekil 1.12'de görüldüğü gibi küresel taneciklerde a bölgesinde direnç meydana geliyorsa akışkan filminden difüzyon, b bölgesinde direnç meydana geliyorsa ürün veya kül filminden difüzyon ve c bölgesinde direnç meydana geliyorsa kimyasal reaksiyon ile kontrol edilen sistemler olarak tanımlanmaktadır (Levenspiel 1999, Dağ 2019)



Şekil 1.12 Heterojen reaksiyondan etkilenen partikülde direnç bölgeleri (Levenspiel 1999, Dağ 2019)

1.8.2.1 Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemler

Eğer kül poroz bir yapıya sahipse ve reaksiyonda çok hızlı ise bu durumda kül direnci ihmal edilebilir ve reaksiyon akışkan filminden difüzyon kontrollü olur. Reaksiyon, reaksiyona girmemiş nüve ile kül ara yüzeyinde gerçekleşir ve sistem akışkan filminden akışkan reaktanın difüzyonu ile kontrol edilir. Reaksiyon hızının yüksek olması dolayısıyla reaksiyon yüzeyinde akışkan reaktanın tükendiği kabul edilir. Bu sistem için integre hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$X_B = \frac{3b \cdot k_g \cdot M_B \cdot (C_A)_b}{\rho_B \cdot r_s} \cdot t \qquad (1.15)$$

Burada, b stokiometrik katsayı, k_g, kütle transfer katsayısı, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B, B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999, Dağ 2019).

1.8.2.2 Üründen difüzyon kontrollü sistemler

Ara yüzeyde hızlı bir kimyasal reaksiyon ve düşük D_e halinde ürün tabakasından difüzyon, hızı kontrol edebilir. Bu durumda integre hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = \frac{6 \cdot b \cdot D_e \cdot M_B \cdot (C_A)_b}{\rho_B \cdot r_s^2} \cdot t \qquad (1.16)$$

Burada, b stokiometrik katsayı D_e, difüzyon katsayısı, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999, Dağ 2019).

1.8.2.3 Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler

Reaksiyonun ilerlemesi kül veya ürün tabakasının mevcudiyetinden etkilenmiyorsa reaksiyona giren madde miktarı reaksiyona girmemiş nüve yüzeyi ile orantılı olacaktır. Böyle durumda r_c deki reaksiyon basamağı hızı kontrol edecektir. Bu durumda hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} = \frac{b \cdot k \cdot M_B \cdot (C_A)_b}{\rho_B \cdot r_s} \cdot t \qquad (1.17)$$

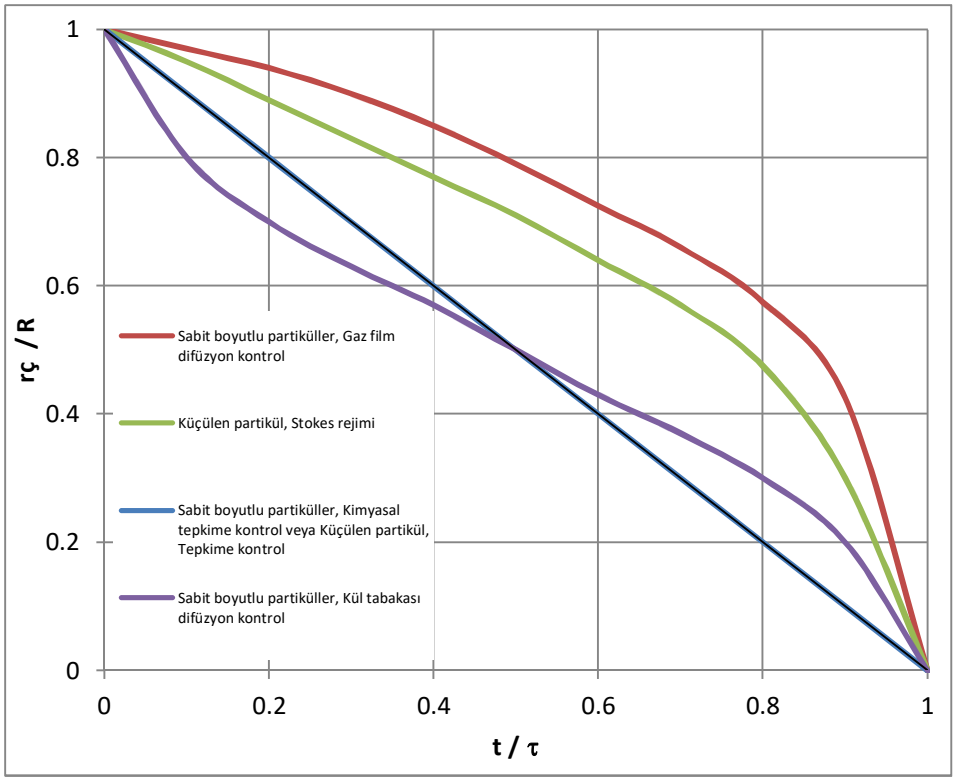
Burada, b stokiometrik katsayı, k, yüzey reaksiyon hız sabiti, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999, Dağ 2019).

1.8.2.4 Hız kontrol basamağının belirlenmesi

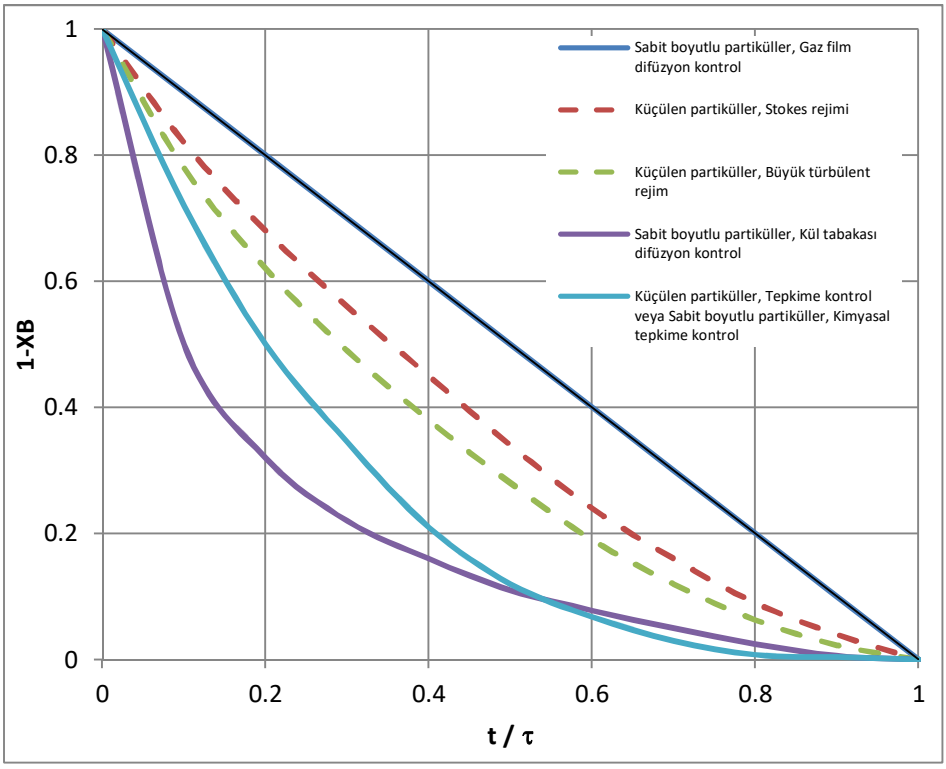
Akışkan-katı tepkimelerin kontrol basamağı, partikülün dönüşüm ilerlemesinin partikül boyutu ve çalışma sıcaklığı ile nasıl etkilendiğinden bulunabilir. Mevcut imkanlar ve eldeki maddeye bağlı olarak bu bilgiler çeşitli yollarla elde edilir. Aşağıdaki verilen gözlemler; deneysel çalışmaların ve elde edilen sonuçların yorumlanmasında yol gösterecektir.

Sıcaklık: Kimyasal adım, fiziksel adımlara göre genellikle çok daha fazla sıcaklığa duyarlıdır. Yani farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerin kolaylıkla, kül ve film difüzyonu bir tarafta ve tepkime adımı diğer tarafta olmak üzere kontrol adımının hangi taraf olacağını öğrenebiliriz (Levenspiel 1999).

Zaman: Şekil 1.13 ve 1.14'de kontrol adımının; kimyasal tepkime, film difüzyon ve kül tabakası difüzyon olmasına karşılık dönüşüm ilerlemesini göstermektedir. Kinetik deney sonuçlarının öngörülen eğrilerle karşılaştırılması kontrol adımını bize verir. Kül ve tepkime adımları arasındaki fark çok belirgin değildir ve deneysel verilerdeki dağınıklık bunu maskeleyebilir (Levenspiel 1999).



Şekil 1.13 Akışkan ile çevrelenmiş küresel tek bir partikülün, tam dönüşüm için gerekli zaman cinsinden tepkime ilerlemesi (Levenspiel 1999)



Şekil 1.14 Akışkan ile çevrelenmiş küresel tek bir partikülün, tam dönüşüm için gerekli zaman cinsinden tepkime ilerlemesi (Levenspiel 1999)

Partikül boyutu: Farklı boyutlarda ama değişmez boyutlu partiküllerin aynı dönüşüme ulaşması için gerekli sürenin,

$1 \propto R^{1.5\text{-}2.0}$ film difüzyon kontrollü olması durumunda (Reynolds sayısı yükselirken üs değeri düşer),

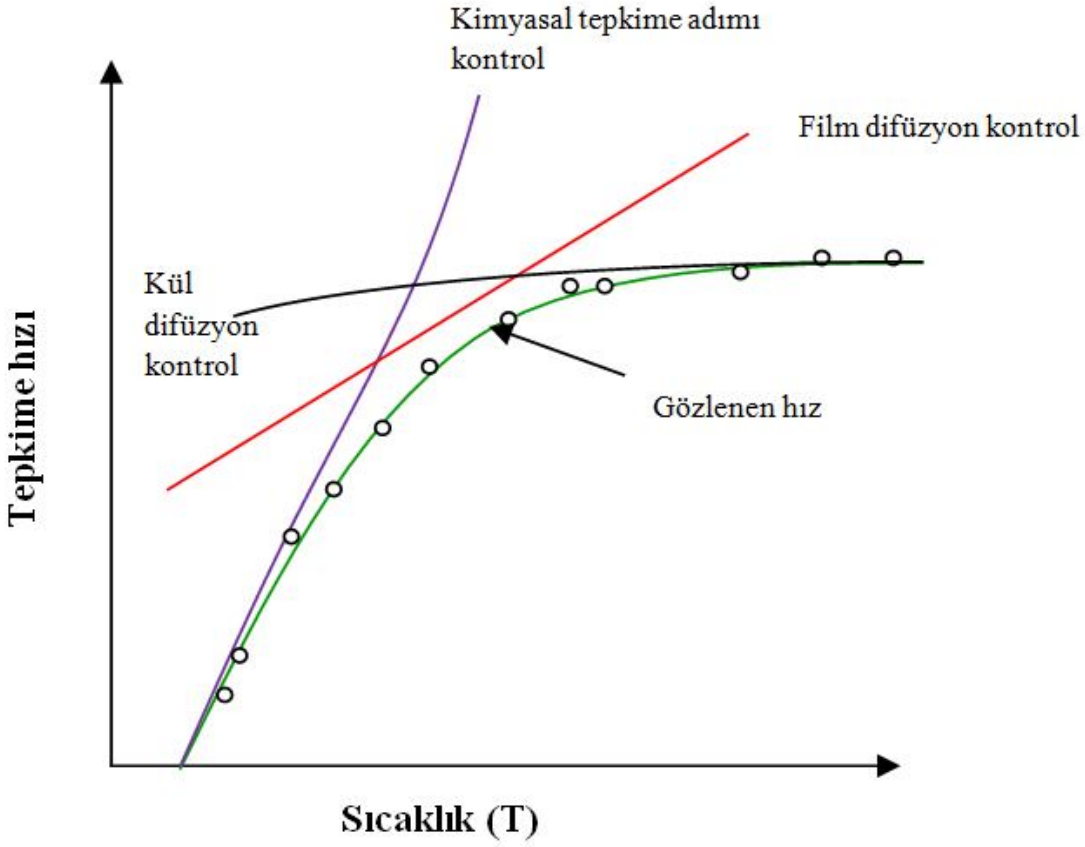
$t \propto R^2$ kül tabakası difüzyon kontrollü olması durumunda,

$t \propto R$ kimyasal tepkime kontrollü olması durumunda, şeklinde orantılı olacağını gösterir. Kinetik deneylerde kullanılan farklı boyuttaki partiküllerle hangi adımın kontrol adımı olduğunu bulunabilir (Levenspiel 1999).

Film direncine karşı kül direnci: Tepkime süresince sert katı bir kül tabakası oluşuyorsa bu tabakanın direnci, gaz reaktantin geçişi için, gaz film direncinden çok daha büyük olur. Yani dökülmeyen (nonflaking) kül tabakasının varlığında gaz-film direnci göz ardı edilebilir. Ek olarak, gaz hızındaki değişmelerden kül direnci etkilenmez (Levenspiel 1999).

Gaz film direncinin Ön Kestirimi: Gaz-film direncinin büyüklüğü boyutsuz korelasyon ilişkisinden kestirilebilir. Gözlenen hız hesaplanan hıza eşit ise gaz-film direnci kontrol faktörüdür.

Bireysel Dirence Karşı Toplam Direnç: Şekil 1.15'de verildiği gibi, bireysel hiz sabiti sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde toplam hız sabitinin herhangi bir bireysel hız sabitinden büyük olamayacağı görülür. Tepkime süresince kül tabakası oluşmadığından, elde küçülen bir partikül var demektir ve bu durumda iki direnç, gaz-film ve tepkime direnci rol oynayacaktır.



Şekil 1.15 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bireysel hız katsayıları (Levenspiel 1999)

Denenmemiş yeni çalışma koşullarında, kontrol adımında ne zaman bir değişiklik yapılacağını ve ne zaman yapılamayacağını bilmek zorundayız. Örneğin, dökülmeyen kül tutan bir partikül için sıcaklıktaki yükselme az etkili olmakla beraber, boyuttaki bir artış kontrol adımını tepkimeden kül tabakasına kaydırmaktadır. Kül tabakasının bulunmadığı tepkimelerde sıcaklığın yükselişi ile kontrol basamağı tepkimeden gaz-film difüzyonuna doğru kayar. Kül tabak mevcut hali ile kontrol adımı ise sıcaklıktaki artış kontrol adımını değiştirmez gaz-film difüzyon ya da tepkime adımları kontrol adımı olamazlar (Levenspiel 1999).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Tekstil atık sularından boyar maddelerin uzaklaştırılması üzerine pek çok araştırma yapılmıştır fakat çalışmalarda kullanılan sistemler incelendiginde deney sistemi, yöntem vb. konularda ortak bir nokta bulunmamaktadır. Bu nedenle kullanılan sisteme benzer olanlar tercih edilerek kaynak araştırması yapılmıştır.

Masilompane ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada, kağıt ve siyah hamur liköründen, kitosan ve titanyadan (TiO_2) elde edilen kraft ligninden bir nanoadsorbent sentezleyerek, sentezlenen malzeme ile sulu çözeltiden Parlak Siyah boyayı (Brillant Black) uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Yapılan analizlerden termogravimetrik analiz, nanoadsorbentin termal olarak 300 °C'ye kadar stabil olduğunu, taramalı elektron mikroskobu, ligninin iyi tanımlanmış kenarları olan daha büyük partiküllere sahip olduğunu göstermiştir. Lignin; hamurdan ve siyah kâğıt likörden ekstrakte edilmişitr. Siyah likör, 0,1 M sülfürik asit kullanılarak pH 3'e asitleştirilerek, çözeltinin; yavaş pıhtılaşmasına ve lignin çökelmesinin oluşmasına izin vermek için -4 °C'de 3 gün bırakılmıştır. Çöken lignin, 4000 devir/dk'da 20 ^{o}C'de 15 dakika santrifüj edilerek ayrılmıştır. Kahverengi bir çökelti olarak elde edilen geri kazanılan lignin, bir gece 35 °C'de kurutularak karakterize edilmişitir. TiO_2 nanopartikülleri, sol jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Deney, ortam sıcaklığında 15 mL boya çözeltisi ve yaklaşık 0,2 g absorban kullanılarak ve 250 devir/dk'da karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Temas süresinin etkisini araştırmak için numuneler pH 5,8'e ayarlanarak karıştırılmış, başlangıç konsantrasyonunun etkisini araştırmak için 10, 20, 40, 50 ve 100 mg/L'de BB solüsyonları pH 5,8'e ayarlanarak, 60 dakika çalkalanmıştır. Çıkan sonuçlara göre, bir Chitosan-lignin-titanya nanoadsorbent'in BB'yi kontamine atık sudan ayırma kapasitesine sahip olduğunu ve benzerleriyle karşılaştırıldığında sudan giderme kapasitesi elde ettiğini göstermiştir. TiO_2-kitosan nanokompozitleri geliştirilerek reaktif boyaların bozunarak ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Masilompane et al. 2018).

Nzaba ve arkadaşları (2018) bu çalışmada, N ve Pt katkılı TiO_2 fotokatalizörleri kullanılarak parlak siyahın (BB) fotokatalitik bozunmasını incelemişlerdir.

Sentezlenen fotokatalizörler, Degussa P-25 ile karşılaştırıldığında daha düşük bant aralığı enerjileri göstermiştir, bu da görünür ışık absorpsiyon bölgesine doğru bant aralığında kırmızı bir kayma ortaya çıkarmıştır. N, Pt katkılı TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi, BB boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonu ile ölçülmüştür. BB'nin geliştirilmiş foto bozunma etkinliği, 50 ppm'lik bir başlangıç konsantrasyonu ile 180 dakikalık reaksiyon süresinin sonunda elde edilmiştir. Bu çalışmada, N, Pt katkılı TiO_2 tozları, TiO_2'ye görünür ışık absorpsiyonu sağlamak için eşzamanlı olarak N ve Pt katkılı maddelerinin katılması amacıyla modifiye edilmiş bir sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentezlenen materyallerin fotokatalitik aktivitesi, parlaklığın fotokatalitik bozunması ölçülerek değerlendirmiştir.TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi metal ve metal dışı katkılı anataz-TiO_2, görünür ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir (Nzaba et al. 2018).

Rodrigues ve arkadaşları (2020), endüstriyel atık sularda Reactive Blue 19 ve Reactive Blue 21 boyalarının giderimi için ZnO kullanılarak fotokatalitik bozunmasını incelemişlerdir. Emdirilme işlemi için; 45 dakika karıştırılarak 100 °C'de konsantre hidroklorik asit içinde bir paladyum (II) klorür çözeltisi hazırlanarak çözelti buharlaştıkça damıtılmış su ilave edilmiştir. Pd^{+2} iyonlarının tamamen çözülmesinden sonra çözelti, 45 dakika boyunca 80 °C sıcaklıkta su içinde ZnO süspansiyonu (Pd'ye göre kütlece %99) ile hazırlanan ikinci bir çözeltiye ilave edilmiştir. Pd'nin ZnO'ya metal emdirilmesi için, elde edilen karışım daha sonra 120 °C'de 12 saat kurutularak ve 3 saat boyunca 500 °C'de bir fırında kalsine edilmiştir. Son olarak elde edilen malzeme (ZnO-Pd), hidrojen akışı olan bir fırında 300 °C'de 3 saat indirgenmiştir. ZnO emdirilmiş Ag ve Pd metalleri, silindirik bir UV fotoreaktörü kullanılarak tekstil atık sularında bulunan iki reaktif boya RB 19 ve RB 21'in fotokatalitik bozunması için sentezlenmiştir. Üç katalizör arasında, sadece ZnO katalizörünün, atık sulardaki boyaların bozunmasını sağladığı gözlenmiştir. ZnO katalizörünün yoğunluğu, ortalama parçacık çapı, yüzey alanı, porozitesi sırasıyla 5550 kg/m^3, $1{,}19\times10^{-7}$ m, 16,830 m^2/g ve 0,1 olarak verilmektedir. ZnO nanoparçacıklarının RB 19 ve RB 21'i altı saat boyunca sırasıyla %100 ve %91 oranında bozunmaya uğrattığı görülmüştür. Fotokatalitik bozunma süreci daha sonra kütle koruma yasasına göre modellenmiştir. Maksimum fotokatalitik bozunma, daha küçük katalizör boyutunda, daha düşük

başlangıç boya konsantrasyonunda ve fotokatalitik reaktörün çap başına daha yüksek uzunluk oranında modeller tarafından elde edilmiştir (Rodrigues et al. 2020).

Udom ve arkadaşları (2014), gelişen endüstri ile birlikte boyar madde kullanımının artışı ile kirlenen atık sulardan fotokataliz yoluyla uzaklaştırılması hakkında çalışmalar yapmışlardır. Kirleticilerin iyileştirilmesi ve fotokatalitik özelliklerinden dolayı çok sayıda mikroorganizmanın degradasyonu için WO_3, Bi_2O_3, ZnS, TiO_2 ve ZnO dahil olmak üzere pek çok yarı iletken fotokatalizör kullanılmıştır (Goswami et al. 1997, Tian et al. 2009). Bunlardan TiO_2 ve ZnO en sık çalışılan malzemeler arasında başta gelmektedir. MO (metil orange)'nun fotokatalitik bozunması için UV ışını altında 2 saat boyunca ZnO, Ag-ZnO nanotelleri (%1,2) ve P25 katalizörlere birkaç döngü boyunca fotokatalitik deneyler yapılmıştır. Her deneyden sonra, katalizörler tekrar kurutulmuş ve devam eden deney için tekrar kullanılmıştır. Dördüncü döngüsünde, MO'nun katalizörler tarafından foto-bozunması %61, %76 ve %80 şeklinde ölçülmüştür (Udom et al. 2014).

Dong ve arkadaşları (2009) bu çalışmada, ZnO nanoçubuk/PVC kompoziti, hidrotermal yöntemle ve polimer PVC ile hazırlanan ZnO nanoçubuk kompleksleri ile sentezlenmiştir. Çalışmada, görünür ışık altında bu kompozitin fotokatalitik özellikleri üzerinde incelemeler yapılmıştır ve prob reaksiyonu olarak MO kullanılarak ZnO nanoçubuk /PVC kompoziti değerlendirilmiştir. Deneyi hazırlamak için optimum koşullar altında, ZnO nanoçubuk ve PVC kalsine sıcaklığı 250 °C olarak hazırlanmıştır ve kalsine süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Fotokatalizör oranı, 0,5 g/L alındı ve MO konsantrasyonu 10 mg/L olduğunda görünür ışık altında 3 saat için %80'e kadar bozunma olduğu görülmüştür (Topçuoğlu 2016). ZnO nançubuk/PVC kompozitin fotokatalitik özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması sonucunda MO çözeltisinin fotokatalitik bozunma oranı artan fotokatalizör miktarı ile arttığı görülmüştür. MO başlangıç konsantrasyonu daha yüksek alındığında ise, bozulma hızı daha yavaş ve aynı zamanda bozulma daha uzun sürede olduğu ayrıca pH altı iken MO'nun en iyi fotokatalitik bozunma oranlarına ulaştığı görülmüştür (Dong et al. 2009).

Özgür ve arkadaşları (2019) bu çalışmada, Cupressus arizonica (CA) bitkisinin yaprak ve kozalaklarının su ve etanol ekstrakları ve çinko asetat tuzu kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen ZnONPs'in fotokatalizör olarak kullanılmasını deneysel olarak araştırmışlardır. Bu sebeple tekstil boyası olarak kullanılan Basic Yellow (BY), Basic Violet 39 (BV), Methylene Blue (MB), Brilliant Blue (BB) ve Basic Red 46 (BR) boyar maddelerinin sulu çözelti içerisinde ZnONP'ler tarafından fotokatalitik bozunma oranları fotokatalizör kombinasyonları kullanılarak incelenmiştir. Deney için optimum koşullarda ZnONP'ler sentezlenmişitir. Üretilen ZnONP'ler 400 °C'de kül fırınında 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kalsine edilen ZnONP'ler kullanılarak, önce karanlıkta 1 saat ve sonra 7 saat süreyle gün ışığında ve aynı şekilde önce karanlıkta 1 saat ve sonra UV-lamba altında 7 saat karıştırılarak tekstil sanayisinde çok sık kullanılan boyar maddelerin fotokatalitik bozunmasını incelemişlerdir. Adsorbsiyon nedeniyle BV boyar maddenin ZnONP'lere tutunmadığı ancak fotokatalitik bozunma sonucu rengin de açılma olduğu görülmüştür. Aynı konsantrasyondaki boya ve fotokatalizör içeren diğer boyar madde (10 ppm boyarmadde + 0,05 g ZnONP) çözeltilerinin UV-VIS spektrumlarına bakıldığı zaman rengin daha az açıldığı görülmüş ve ayrıca adsorpsiyon olayı da gözlenmiştir. 50 nm boyutundaki ZnO nanoparçacıkları için fotokatalizör reaksiyon etkinliği, 4 saat içinde çalışılan boyalar için %24- %77 arasında değişirken 8 saat içinde %54- %100'e varan renk giderimi gerçekleştiği görülmüştür. BV ve MB boyar maddelerin sulu çözeltilerinde 7-8 saatte tamamlanan foto bozunma nano ZnO partiküllerinin önemli fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Özgür vd. 2019).

Rogé ve arkadaşları (2018) bu çalışmada, atık veya yüzey suyunda yaygın olarak bulunan yedi ksenobiyotik (endüstriyel kimyasal maddeler ilaçlar) içeren bir çözeltinin fotokatalitik arıtımı için bir MOCVD (Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme) işlemi ile yetiştirilen ZnO nanotellerinin faydalı olabilecek özelliklerini incelemişlerdir. Ek olarak, karbamazepin, diklofenak, lidokain, metoprolol, propranolol, sülfadimidin ve atenololün fotokatalitik degradasyonu, 365 nm UV ışığı (2,28 $mW.cm^2$) altında aşamalı bir deney sistemi kullanılarak incelenmiştir. Çözeltideki tüm ksenobiyotiklerin hızlı fotodegradasyon kinetiği gösterdiği izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, ksenobiyotiklerin uzaklaştırılması ve bozulması için

fotokatalitik yöntemlerin kullanılmasının faydalı olduğunu desteklemiştir (Rogé et al. 2018).

Demirci ve arkadaşları (2020) bu çalışmada, ZnO partiküllerini 2 saat süreyle 500 °C'de farklı ısıtma hızında sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. ZnO tozları sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), tarama elektron mikroskopisi (SEM), raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), UV-VIS spektroskopisi ve fotoluminesans ile analiz edilip incelenmiştir. Isıtma hızının ZnO partiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri üzerindeki etkisi metilen mavisinin (MB) bozunması takip edilerek değerlendirilmiştir. XRD sonuçları, ZnO'nun altıgen wurtzit yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Isıtma hızının bant boşluğunun azaltılması ve fotokatalitik performansların üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. ZnO parçacıklarının enerji bant aralığı 3,10-3,17 eV arasında değişmiştir. 1 °C/dk'da hazırlanan ZnO numunesi en yüksek fotokatalitik aktiviteyi göstermiştir. Nispi fotokatalitik bozunma hızı ve kinetik sabiti sırasıyla %92,7 ve 1,069x10^{-2} dk^{-1}'olarak bulunmuştur. Bu çalışma, ZnO fotokatalizörünün organik kirleticileri parçalamak ve fotokatalitik performanslarını iyileştirmek için yeni bir umut sunduğu görülmüştür (Demirci vd. 2020).

Ameur ve arkadaşları (2019) bu çalışmada, sprey piroliz ile esnek PEI (Polieterimid) substrat üzerinde büyütülmüş katkısız ZnO, Co (%1) katkılı ZnO (CZO) ve In (%1) katkılı ZnO (IZO) ince filmlerin fotokatalitik aktiviteleri üzerinde çalışılmıştır. Kristal menekşe boyasının UV ve güneş ışıması altında fotodegradasyonu incelenmiştir. Tüm ZnO ince filmleri 210 dakika boyunca UV veya güneş ışığı altında %80'e kadar yüksek fotokatalitik verim göstermiştir. Bununla birlikte, CZO'nun UV ışıması altında daha yüksek fotokatalitik performans gösterdiği ve IZO'nun fotodegradasyon verimliliği, optik boşluğunun daralması nedeniyle güneş ışığı altında arttığı gözlenmiştir. ZnO filmlerinin fotokatalitik stabilitesi üzerinde de inceleme yapılmıştır. Bunun sonucundada, üç fotokataliz döngüsünden sonra, tüm ZnO ince filmleri hala etkili olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar katkılı ZnO/PEI kullanımı için umut vericidir denilmiştir (Ameur et al. 2019).

Xu ve arkadaşları (2019), CuO nanoparçacıkları yüzey modifikasyonu ile gözenekli ZnO ince filmlerin gelişmiş fotokatalitik performansını araştırmışlardır. Gözenekli ZnO ince filmler önce sol-jel yöntemi ile üretilerek ve daha sonra CuO nanoparçacıkları gözenekli ZnO ince filmleri üzerine CuO-ZnO hetero bileşimini oluşturmak için bırakılmışlardır. CuO-ZnO hetero bileşiminin oluşumu, fotojenere elektron deliği çiftlerini etkili bir şekilde ayırdığını ve ZnO ultraviyole emiliminin önemli ölçüde azalmasına neden olduğunu göstermiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozulması, tüm CuO/ZnO ince filmlerinin fotokatalitik aktivitesinin önemli ölçüde iyileştiğini göstermiştir. Fotokatalitik performanstaki bu gelişme, görünür ışık emiliminin artması ve fotojenere elektron delik çiftlerinin gelişmiş ayırma verimliliğinden kaynaklanmaktadır denilmiştir. CuO/ZnO ince filminin, numunelerde Cu ila Zn'nin atomik yüzdesi %3,78 olduğunda en yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösterdiği bulunmuştur. Sonuç olarak, bu tür fotokatalizörün (CuO nanoparçacıkları tarafından modifiye edilmiş gözenekli ZnO ince filmleri) atık su arıtımında potansiyel uygulamaya sahip olabileceğini düşündürmüştür (Xu et al. 2019).

Adam ve arkadaşları (2020), Mg katkılı ZnO nano partikülleritek aşamalı olarak sentezlenerek elde etmişlerdir. SEM görüntüsü, Mg katkısını arttırdıkça NP'lerin boyut dağılımının artması ile muntazam bir dağılım yaptığını göstermiştir. Mg'nin ZnO kristal örgüsüne ve kimyasal bileşime katılması, sırasıyla XPS ve EDX ölçümleriyle de incelenerek doğrulanmıştır. MB'nin bozunması ile elde edilen en iyi değer, Mg katkılı ZnO'lar için %7, NP'ler için %96 olarak ölçülmüştür. En yüksek sabit oran $2{,}25 \times 10^{-2}$ dk'dır. Foto bozunmanın mekanizmasını ortaya çıkarmak için delik/radikal temizleyiciler kullanılmıştır. Deliklerin MB'nin fotodegradasyonundan sorumlu ana tür olduğu bulunmuştur. Kongo kırmızısı (CR) ile kıyaslandığında, MB için Mg katkılı ZnO nanopartiküllerin daha iyi bir fotokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Burada sunulan çalışma, başka bir ısıl işlem yapılmadan tek aşamalı bir sentez yoluyla üretilen Mg-katkılı ZnO NP'lerin, görünür güneş ışığı altında verimli fotokatalitik kirletici bozunması için uygulanabileceğini deneysel olarak göstermiştir (Adam et al. 2020).

Wang ve arkadaşları (2020) bu çalışmada grafenin yapı, morfoloji, optik özellikler üzerindeki etkileri, ZnO ve Ce katkılı ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi araştırmışlardır. ZnO, Ce katkılı ZnO (ZnCeO), ZnO-Grafen (ZG), Ce katkılı ZnO-Grafen (ZGCeO) fotokatalizörleri tek aşamalı hidrotermal yöntemi ile sentezlenerek, X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir (XRD). X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), ultraviyole görünür absorpsiyon (UV-VIS) özellikleride incelenmiştir. Hazırlanan ZnO, altıgen wurtzit kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. SEM ile çiçek benzeri bir ZG ve yaklaşık olarak çiçek benzeri bir ZGCeO görülmüştür. UV-VIS spektrumlar, absorbsiyon kenarlarının kırmızı kaymalara sahip olduğunu ve absorbsiyon bandının tüm katkılı veya kompozit örneklerde genişlediğini göstermiştir, bant boşluk enerjisi 3,26 eV'den 3,06 eV'ye düşmüştür. Sonuçlar, saf ZnO ile karşılaştırıldığında, ZnCeO, ZG ve ZGCeO'nun fotokatalitik aktivitelerinin geliştirilebilir olduğu ve bunlar arasında, ZGCeO'nun üstün fotokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür (Wang et al. 2020).

Fotokatalitik deneyler, Nanjing Xujiang Enerji Santrali'nin fotokimyasal reaktöründe gerçekleştirilmiş ve ışık kaynağı olarak 350 W'lık bir ksenon lambası kullanılarak MB bozundurmaya çalışılmıştır. Organik boyaların konsantrasyonu, 10 mg/L ve 3 saat karıştırma yapılmış ve 50 mL organik boyalar içeren dört tüpte, 30 mg'lik numuneler tartılarak karıştırılmıştır. Bu sayede katalizörler ve boyalar tamamen temas ettirilebilmiştir. MB'nin fotokatalizör ile koyu tedavisi, adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesini sağlamak için 30 dakika boyunca devam edilmiştir. Daha sonra, ksenon lambası açıldığında her 30 dakikada bir 3−4 mL çözelti çıkarılarak ve süpernatant içinde 664 nm'de MB'nin emilme zirvesi ultraviyole-görünür spektroskopi ile belirlenmiştir. Özetle, dört fotokatalizör (ZnO, ZnCeO, ZG, ZGCeO) aynı hidrotermal yöntemle hazırlanarak yapısı, morfolojisi, bileşimi ve kimyasal durumu, optik özellikleri ve fotokatalitik özellikleri sırasıyla XRD, SEM, XPS, UV-VIS ve fotokatalitik deney gerçekleştirilerek bakılmıştır. ZGCeO, mükemmel fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Güneş ışımasının simüle edildiği zamanki performans 90 dakika sürdü ve fotokatalitik bozunma hızı %99,17 olarak elde edilmiştir. Diğer fotokatalizörler; saf ZnO, ZnCeO ve ZG'nin fotokatalitik bozunma verimleri sırasıyla %18,61, %42,27 ve %77,79 olarak elde edilmiştir. ZnO ile karşılaştırıldığında,

ZGCeO'nun bozunma verimliliği %0,56 oranında artmıştır. Katkılı numuneler (ZnCeO) ve kompozitler (ZG), ZGCeO'nun fotokatalitik aktivitesi %56,90 ve %21,38 oranında artmıştır. Deneysel veriler, yüksek iletken grafen ve fotokatalitik sinerjistik etkinin önemini vurgulamıştır (Wang et al. 2020).

Güneş ışığı altında yeni hetero sistem La_2NiO_4/ZnO üzerinde MO'nun fotokatalitik bozulması incelenmiştir. Bir emprenye yöntemi ile hazırlanan II-tipi La_2NiO_4/ZnO üzerinde MO tam fotokatalitik bozunması 60 dakika içinde elde edilmiştir. La_2NiO_4 ve ZnO'nun bant aralığı 1,87 ve 3,10 eV'dur. MO degradasyonunun kinetiği, 0,022 dk^{-1} oran sabiti ile birinci dereceden görünen reaksiyona uyduğu görülmüştür. La_2NiO_4/ZnO fotokatalizörlerinin tekrar kullanılarak bozunma elde edilir mi araştırılmıştır. Bu yüzden güneş ışığı ışınlaması altında MO fotodegradasyonu için geri dönüşüm çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Birinci tekrardan sonra, fotokatalizör santrifüjleme ile geri kazanılmış, daha sonra basit bir yıkama ile damıtılmış su ile filtrelenmiş ve suyun uzaklaştırılması için 100 °C'de kurutulmuştur. La_2NiO_4/ZnO fotokatalizörü herhangi bir aktivasyon işlemi yapılmadan tekrar kullanılmış ve işlem devam ettirilmiştir. La_2NiO_4/ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesi, üç fotokataliz çalışmasından sonra korunmaya devam etmiştir. Fakat ikinci ve üçüncü çalışma, örnekleme prosedürü sırasında küçük fotokatalizör kayıplarına bağlı olarak birinci aşamaya kıyasla MO'nun bozulmasında daha düşük aktivite göstermiştir. Ancak sırasıyla %90 ve %85'lik çıkarma verimlilikleri ile yinede yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlar, La_2NiO_4/ZnO hetero-fotokatalizörünün MO'nun art arda bozulması için stabil olduğunu göstermiştir (Lahmar et al. 2020).

Görünür ışık altında malahit yeşilin (MG) gelişmiş fotokatalitik degradasyonu ile ZnO/CNT nanokompozitlerini hazırlamak için ilk kez, çinko oksit/çok duvarlı karbon nanotüp nanokompozitlerini farklı miktarlarda karbon nanotüp (CNT) ile sentezlemek için iki aşamalı bilyalı öğütme-hidrotermal sentetik yöntem kullanılmıştır. Bilyalı öğütmenin spesifik koşulları altında, CNT'lerin işlevselleştirilmesine gerek yoktur ve bu nedenle ZnO nanoparçacıkları doğrudan bu malzemeler üzerinde oluşturulabilmiştir. X ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), amaçlanan nanokompozitlerin oluştuğunu

doğrulamıştır. Hazırlanan numunelerin yüzey morfolojisi, alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ile incelenmiş ve sonuçlar sentezlenen nanokompozitlerin 50-60 nm aralığında olduğunu göstermiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden elde edilen veriler, nanokompozitlerin yüzey alanındaki artış ve gözenek boyutlarındaki azalma, nanokompozitlerdeki gözenekliliğin arttığını göstermiştir. Elde edilen nanokompozitler, görünür ışık altında MG'nin fotokatalitik degradasyonunda kullanılmıştır. Tüm nanokompozit numunelerin saf ZnO'dan daha iyi fotokatalitik davranış gösterdiği, bunun da ZnO'nun CNT'lerle hazırlanmasının ZnO'nun fotokatalitik performansını artırdığını göstermiştir. %5 CNT içeren nanokompozitin, saf ZnO'ya (%32) kıyasla görünür ışık altında 60 dakika içinde maksimum %79 bozunma verimliliği gösterdiği görülmüştür (Arsalani et al. 2020).

3. MATERYAL YÖNTEM

Çalışmada yapılan deneyler için dört aşamalı bir yöntem izlenmiştir. Birinci aşamada deneysel tasarım çalışması yapılmıştır. İkinci aşamada ilk aşamaya göre ortaya çıkan deneyler yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise ikinci aşamada sentezlenen malzemelerin fotokatalitik etkileri seçilen boyar madde üzerinde incelenmiş ve ilk aşamadaki tasarıma cevaplar üretilmiştir. Elde edilen cevaplar tasarım ile birlikte kullanılarak en iyi malzemenin üretim şartları bulunduktan sonra doğrulama amacıyla bu malzeme üretilerek birinci, ikinci ve üçücü aşamanın doğrulaması yapılmıştır. Bu en iyileme için üretilen malzeme dördüncü aşama için tekrar sentezlenmiş ve bu aşamada fotokatalitik bozunma deneyine ait parametrelerin incelenmesi için kullanılmıştır. Bu aşamada parametreler incelenirken aynı zamanda heterojen reaksiyon kinetiğine ait bir inceleme de gerçekleştirilmiştir.

3.1 Materyal

Çalışmada ZnO sentezinde çinko nitrat hekzahidrat (ÇN) ve hekzametilentetramin (HMT) kullanılmıştır. Bu kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Kimyasal formülleri sırasıyla; $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve $C_6H_{12}N_4$ şeklindedir. Deneyler Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu doğrultuda Taguchi deneysel tasarım metodunda kullanılacak faktörler literatür çalışmaları incelenerek belirlenmiştir. Sentezlenecek ZnO kristallerinin özellikleri üzerinde etkili olan faktör ve parametrelerin, üretilen ZnO'nun UV ışık altında Brillant Black (BB) fotokatalitik bozunma süresi üzerindeki etkisi cevap olarak kabul edilmiştir. Bu doğrultuda sürenin kısalması üretilen fotokatalizörün etkisinin arttığına işaret etmektedir. Fotokatalitik bozunma deneylerinde kullanılan boyar madde olan BB Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Kullanılan tüm kimyasalların özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kimyasal maddelerin özellikleri

Kimyasal madde	Kapalı formül	Molekül ağırlığı(g/mol)	CAS numarası	Saflık
Çinkonitrathekzahidrat	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	297,49	10196-18-6	%99
Hekzametilentetramin	$C_6H_{12}N_4$	140,19	100-97-0	%99
Brillant Black	$C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S_4$	867,66	2519-30-4	%99

3.2 Deneysel Cihaz, Araç ve Gereçler

3.2.1 ZnO sentezi

ZnO sentezi sırasında çözeltilerin karıştırılması için Heidolph Mr HeiTec marka ısıtıcılı manyetik karıştırmalı ısıtıcı ve PolyScience marka soğutmalı sirkülatörlü su banyosu ve 500 mL'lik çift cidarlı cam reaktör kullanılmıştır. Deney sisteminin fotoğrafı Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 ZnO sentez sistemi

Sentezleme işlemi sonrasında çöktürülen ZnO, vakumla süzme işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi 8 saat boyunca DaihanWOV-30 marka vakumlu etüvde yapılmıştır.

3.2.2 Fotokatalitik inceleme

Sentezlenen ZnO malzemesinin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi amacıyla kurulan sistemde ışık kaynağı olarak Philips TUV 30W/G30 marka UV lamba kullanılmıştır. Deneyler sırasında konsantrasyon değişimini takip etmek amacıyla Shimadzu marka UV-1800 spektrofotometre kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 ZnO sentez sistemi

3.3 Yöntem

Bu bölümde Taguchi Deneysel Tasarım metoduna göre tasarım hazırlanmıştır. Taguchi metoduna göre deneyler için yapılacak parametrelere karar verilerek ZnO sentezi gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik bozunma deneyleri için BB boyar maddesinin konsantrasyonunun takip edilmesi amacıyla spektrofotometre kullanılacağı için deneylerdeki konsantrasyon aralığına ait bir kalibrasyon eğrisi hazırlandı. Deneyler tamamlandıktan sonra en iyi katalizörü üretebilmek için en iyi seviyeler seçilerek tekrar malzeme üretildi. HMT, ÇN, karıştırma hızı ve ışık kaynağına uzaklık

parametreleri değiştirilerek bir dizi deney yapılmıştır ve elde edilen ZnO konsantrasyonları ile homojen ve heterojen reaksiyon kinetiği modellerinden çeşitli non-linear tahmin modellerine uygunluğu incelenmiştir.

3.3.1 Deney planlaması

Deneylerin planlamasında Taguchi Deneysel Tasarım metodu kullanılmıştır. Bu metodun tercih edilmesiyle, deney sayısının ve kullanılan malzeme miktarının azaltılması hedeflenmiştir. Deneysel tasarıma göre karar verilen dört parametre: HMT miktarı (0,02; 0,03; 0,04 M), ÇN miktarı (0,02; 0,03; 0,04 M), karıştırma hızı (350; 400; 450 devir/dk) ve sıcaklık (70; 74; 78 °C)'dır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Parametreler ve seviyeleri

Parametreler / **Seviyeler**	**A** **HMT (M)**	**B** **ÇN (M)**	**C** **Karıştırma hızı (devir/dk)**	**D** **Sıcaklık (°C)**
1	0,02	0,02	350	70
2	0,03	0,03	400	74
3	0,04	0,04	450	78

Bu aşamada malzeme üretimi yapılmadan önce 4 faktör için 3 değişken seçimine karar verilmiş olup, bu şekilde $L_9(3^4)$ ortogonal dizi matrisinin kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bir katalizörün bir boyar maddeyi fotokatalitik bozundurmasında sürenin kısalmasının daha iyi olacağı bilindiğinden, "daha küçük daha iyi" modeli seçilmiştir. Gerçekleştirilen Taguchi Deneysel Tasarımına göre dokuz deney yapılacağı ortaya çıkmaktadır. Bu deneylerin de ikişer kere tekrar edilmesine karar verilmiştir. Ayrıca söz konusu tasarıma göre en iyi malzeme tespit edildikten sonra bu malzemenin de üretimi yapılarak doğru sonuca ulaşılıp ulaşılmadığı kontrol edilecektir. Bu deney doğrulama deneyi olarak adlandırılmaktadır. Karar verilen Taguchi Deneysel Tasarımına göre uygulanacak model Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.3 Çalışmada kullanılan L_9 (3^4) deney tasarımı şablonu

Deney No	A	B	C	D
1	1 (0,02)	1 (0,02)	1 (350)	1 (70)
2	1 (0,02)	2 (0,03)	2 (400)	2 (74)
3	1 (0,02)	3 (0,04)	3 (450)	3 (78)
4	2 (0,03)	1 (0,02)	2 (400)	3 (78)
5	2 (0,03)	2 (0,03)	3 (450)	1 (70)
6	2 (0,03)	3 (0,04)	1 (350)	2 (74)
7	3 (0,04)	1 (0,02)	3 (450)	2 (74)
8	3 (0,04)	2 (0,03)	1 (350)	3 (78)
9	3 (0,04)	3 (0,04)	2 (400)	1 (70)

3.3.2 ZnO Sentezi

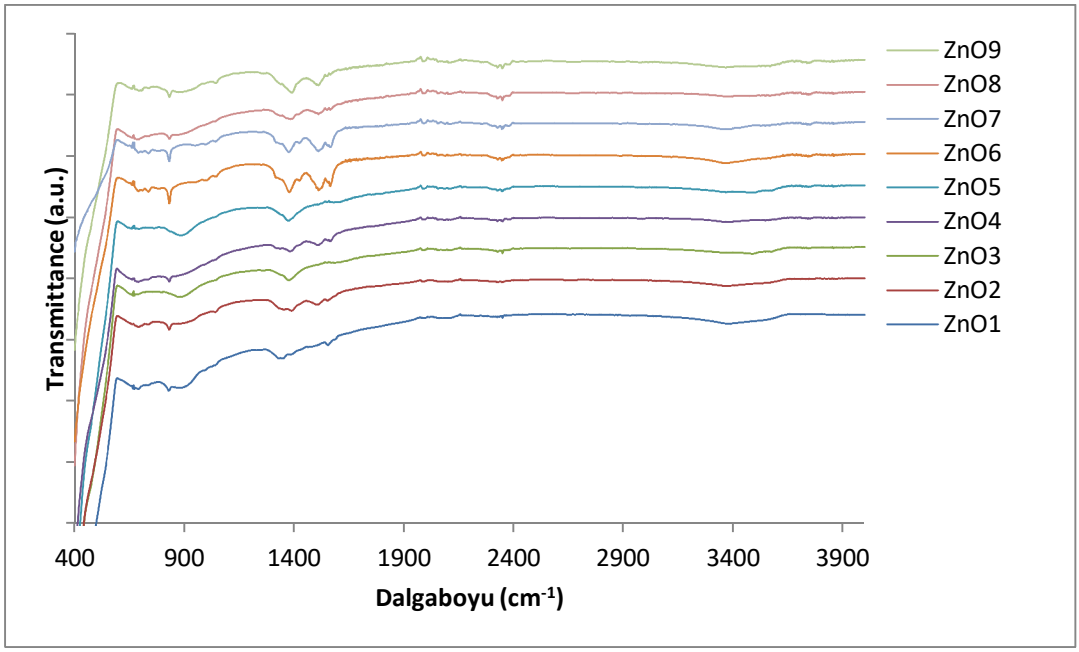
ZnO'nun sentezlenmesi için düşük maliyetli ve kolay bir yöntem olduğu için kimyasal çöktürme yöntemi tercih nedeni olmuştur.

ZnO kristallerinin üretilmesinde kullanılmak üzere ÇN ve HMT çözeltileri 0,02 M; 0,03 M; 0,04 M olacak şekilde hazırlandı. ÇN bir erlende istenen sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra daha önceden soğutmalı sirkülatörlü su banyosuna bağlı bulunan çift çidarlı reaktörde HMT ile birleştirilmiştir. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra deney 1 saat sürdürülmüştür. Sonrasında elde edilen çökelti vakum altında süzülmüş ve elde edilen çökelti vakum etüvünde 8 saat kurutulmuştur.

3.3.3 FTIR karakterizasyonu

Taguchi deneysel tasarım metoduna göre gerçekleştirilen sentezler sonrasında üretilen tüm malzemenin FTIR analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde üretilen malzemelerin hepsinin aynı olup olmadığı araştırılmıştır. Üretilen dokuz malzemenin FTIR

analizleri Şekil 3.3'de incelendiğinde malzemelerin piklerinin hepsinin birbiriyle uyumlu şekilde yer aldığı görülmektedir.

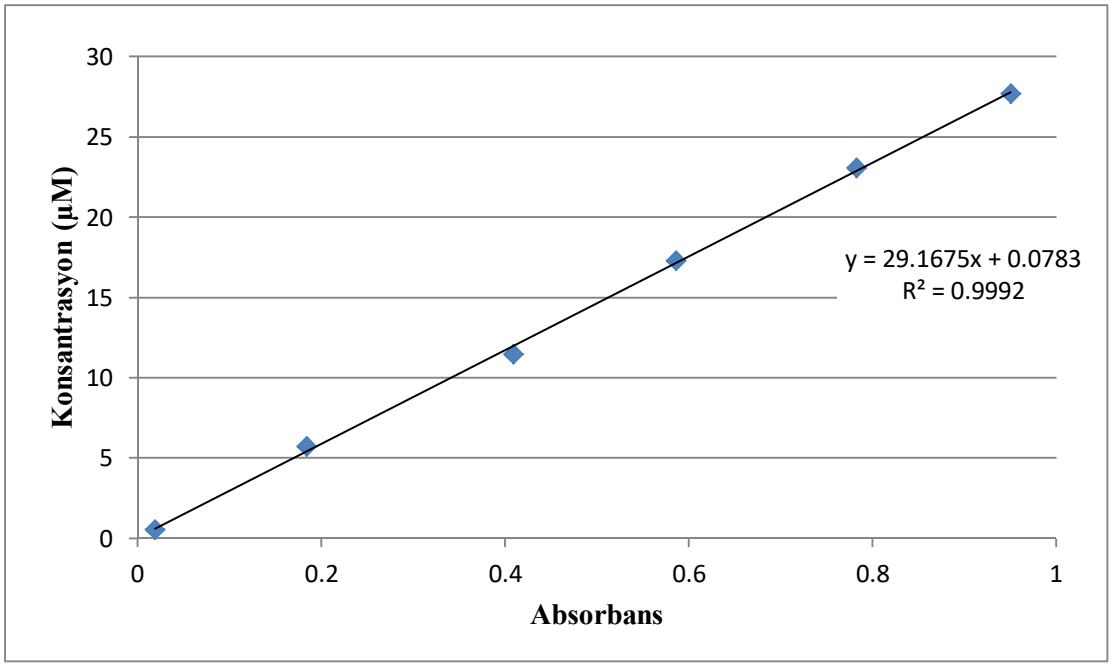


Şekil 3.3 FTIR analiz sonuçları Fotokatalitik inceleme

En başta farklı konsantrasyonlarda yapılacak deneyler için stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok çözelti kullanılarak spektrofotometre ölçümleri yapılmak üzere 0,576; 5,76; 11,5; 17,3; 23,1 ve 27,7 µM konsantrasyonlarında altı adet çözelti hazırlanmıştır. Böylece deneylerdeki konsantrasyon aralığına ait bir kalibrasyon eğrisi hazırlandı (Şekil 3.4). Kalibrasyon eğrisi deney sırasında spektrofotometre ile ölçülen absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçmek amacıyla elde edilen aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$[C]= 29{,}168.[Abs] \qquad (3.1)$$

Elde edilen doğrusal denkleme ait regresyon değeri $R^2 = 0{,}9992$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4 Kalibrasyon eğrisi

Yapılan Taguchi optimizasyon uygulamasıyla BB bozundurulması için fotokatalizör olarak kullanılan ZnO kristallerinin sentezlenmesi sırasındaki parametrelerin etkileri incelenmektedir. Bazı ön denemeler sonucu BB ve fotokatalizör miktarı sabit tutularak, 5,76 µM BB, 4,9 mM fotokatalizör miktarı seçilerek üretilen ZnO'ların fotokatalitik bozunmasına bakılmıştır. Deneyler yapılırken 5,76 µM BB ve 4,9 mM ZnO tartılıp bir behere alınarak saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Manyetik karıştırıcı yardımı ile 15 dk boyunca karıştırma yapılarak daha sonra UV cihazına konarak 5 ya da 10 dk ara ile absorbans ölçümleri alınmıştır. Yapılan deneylerde kıstas olarak 0,046 değeri okunduğunda deneyler sonlandırıldı ve alt indis olarak bu değer belirlendi. Deney süreleri cevap olarak kaydedilmiştir. Tüm üretilen ZnO'lar için deneyler bu düzende yapılmıştır. Deneylerin sonucunda en iyi katalizörü üretebilmek için en iyi seviyeler seçilmiştir.

En iyileme yapılarak tekrar üretilen malzeme ile deneylerin doğruluğunu ölçmek ve en iyilemenin sonucunu görmek için; katalizör miktarı (mM) ve Brillant Black miktarı (µM) ve ışık kaynağına uzaklık (cm) gibi parametreler değiştirilerek yeni deneyler yapılmıştır. Bozunmanın en kısa sürede bitmesi üretilen katalizörün başarısını gösteren

en önemli etmen olacaktır. Katalizör miktarı; 2,4; 4,9; 12,2 mM, BB miktarı; 2,30; 5,76; 11,5 μM, ışık kaynağına uzaklık ise 4; 6; 10 cm olarak seçilmiştir. Elde edilen ZnO konsantrasyonları ile homojen ve heterojen reaksiyon kinetiği modellerinden çeşitli non-linear tahmin modellerine uygunluğu incelenmiştir.

4. BULGULAR

4.1 BB Bozunma Reaksiyon Derecesinin İncelemesi

Çalışmada tasarlanan 9 deneyin yapılmasıyla elde edilen konsantrasyon değerlerinin uygunluğu sıfırıncı, birinci ve ikinci derece reaksiyonlara göre incelenmiş ve sonuç olarak tüm deneylerde gerçekleşen fotokatalitik bozunma reaksiyonun reaksiyon mertebesinin bulunması amaçlanmıştır. Ele alınan her deney için;

- Sıfırıncı mertebeye uyumu incelenirken: konsantrasyon-zaman grafiği çizilerek,
- Birinci mertebeye uyumu incelenirken ln(konsantrasyon)-zaman grafiği çizilerek,
- İkinci mertebeye uyumu incelenirken 1/(konsantrasyon)-zaman grafiği çizilerek,

tüm regresyon (R^2) değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Fotokatalitik bozunma deneylerine ait regresyon değerleri

	R^2		
Deney No	**Sıfırıncı Derece**	**Birinci Derece**	**İkinci Derece**
1	0.9772	**0.9953**	0,9279
2	0,9809	**0,9881**	0,8890
3	0,9838	**0,9838**	0,9211
4	0,9848	**0,9897**	0,9146
5	0,9222	**0,9917**	0,9776
6	0,9806	**0,989**	0,8999
7	0,9627	**0,9924**	0,9017
8	0,7079	**0,9283**	0,9283
9	0,9774	**0,9964**	0,9370

Elde edilen değerler içerisinde en yüksek regresyon katsayısına sahip olan reaksiyon derecesinin ilgili deney için en doğru derece olduğu anlaşılmakta ve böylelikle ilgili deneyin reaksiyon derecesi tespit edilmiş olmaktadır.

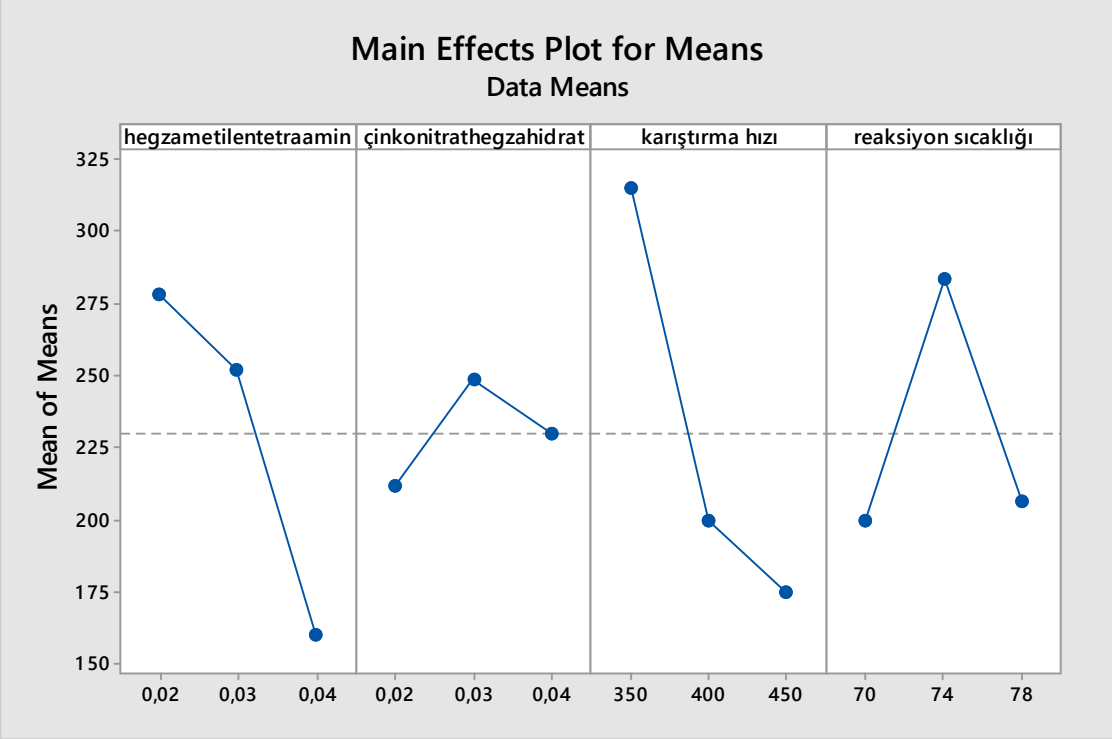
4.2 Taguchi Optimizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Taguchi optimizasyon metodu uygulamasıyla tasarlanan deneyler gerçekleştirilmiş ve bu deneylerin herbirinden elde edilen boyar madde bozunma süresi cevap olarak kullanılmıştır. Tüm deneylere ait cevap süreleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Cevap süreleri

Deney No	A	B	C	D	Süre(dk)
1	1 (0,02)	1 (0,02)	1 (350)	1 (70)	315
2	1 (0,02)	2 (0,03)	2 (400)	2 (74)	320
3	1 (0,02)	3 (0,04)	3 (450)	3 (78)	200
4	2 (0,03)	1 (0,02)	2 (400)	3 (78)	180
5	2 (0,03)	2 (0,03)	3 (450)	1 (70)	185
6	2 (0,03)	3 (0,04)	1 (350)	2 (74)	390
7	3 (0,04)	1 (0,02)	3 (450)	2 (74)	200
8	3 (0,04)	2 (0,03)	1 (350)	3 (78)	240
9	3 (0,04)	3 (0,04)	2 (400)	1 (70)	340

Minitab programı kullanılarak yapılan en iyileme çalışması için cevap değerleriyle elde edilen analiz Şekil 4.1'de verilmektedir. BB bozunma süresinin küçük olması üretilen ZnO fotokatalizörün daha iyi çalıştığına işaret etmesi dolayısıyla daha küçük daha iyi prensibi kullanılmaktadır. Bu sayede çalışmadaki parametreler ve seviye aralıkları için en etkili fotokatalizörün elde edilebilmesi mümkün olmaktadır. En iyi ZnO fotokatalizör üretimi için, HMT ve ÇN reaktanlarının hangi sıcaklıkta karıştırılarak ZnO sentezinin yapılması gerektiği ve deney boyunca hangi karıştırma hızının uygulanması ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.2 Daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği

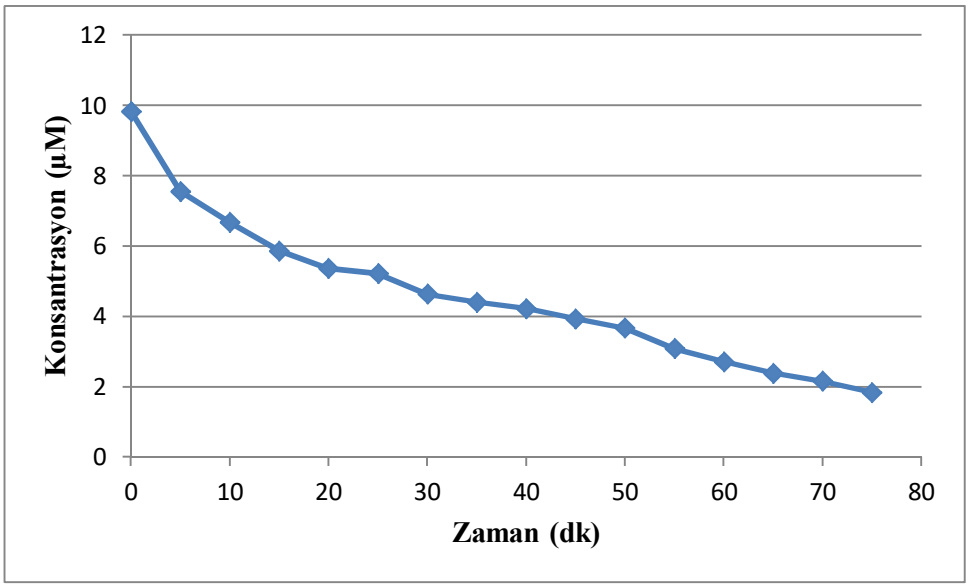
Taguchi metoduna göre parametre analizi yapılmıştır. Regrasyon analizi sonuçları bir program yardımıyla özetlenmiş şekilde alınmaktadır (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 Varyans analizi

Source	**DF Serbestlik derecesi**	**SS Karelerin Toplamı**	**MS Karelerin Ortalaması**	**F-Value**	**P-Value**	**ETKİNLİK % 90 güven aralığında**
Regrasyon	4	50975,0	12743,7	2,49	0,199	Etkin değil
HMT	1	21004,2	21004,2	4,10	0,113	Etkin değil
ÇN	1	504,2	504,2	0,10	0,769	Etkin değil
Karıştırma Hızı	**1**	**29400,0**	**29400,0**	**5,74**	**0,075**	**Etkin**
Reaksiyon Sıcaklığı	1	66,7	66,7	0,01	0,915	Etkin değil
Error	4	20475,0	5118,7			
Total	8	71450,0				

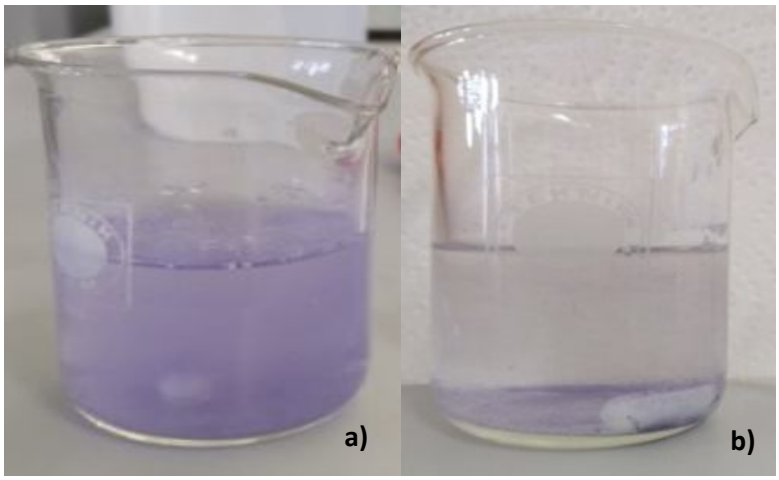
Varyans analiz tablosu incelendiğinde parametreler için etkinlik sıralaması yapılabilmekte ve en etkin parametre tespit edilebilmektedir.

En iyileme sonucu bulunan reçeteye göre üretilen ZnO fotokatalizörün BB bozundurması için uygulandığı bir doğrulama deneyi de yapılmıştır. Bu deneyin performansı konstrasyon-zaman grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Doğrulama deneyi için üretilen ZnO fotokatalizör performans grafiği

Yine en iyileme reçetesine göre üretilen ZnO fotokatalizörün performansının incelendiği bu en iyileme deneyinin başlamadan önceki ve 80 dk geçtikten sonraki renk farkı çok net bir şekilde fotokatalizör etkisini gözler önüne sermektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Doğrulama deneyi için üretilen ZnO fotokatalizörün BB bozunmasına etkisi: a) Bozunma deneyi başlamadan önce ve b) bozunma deneyi bitirildikten sonra.

4.3 Bozunma Deneyindeki Parametrelerin İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında en etkili fotokatalizör üretimi sağlandıktan sonra bu malzemenin kullanıldığı yeni parametrelerle bir dizi deney daha planlanmıştır. Bu parametreler fotokatalizör miktarı, BB miktarı ve ışık kaynağına uzaklık olarak belirlenerek heterojen reaksiyon kinetiği incelemesi yapılarak dönüşüm %'sini verecek zamana bağlı bir fonksiyon üretilmiştir. Dönüşüm %'lerinin hesaplanması için kinetik modellerden çeşitli non-linear tahmin modelleri kullanılmıştır. Bu modellerden en uygun model seçilerek bu çalışmanın kinetik modeli elde edilmiştir. Sıcaklık sabit alınarak kinetik çalışmalar yapılarak modelleme yapılmıştır.

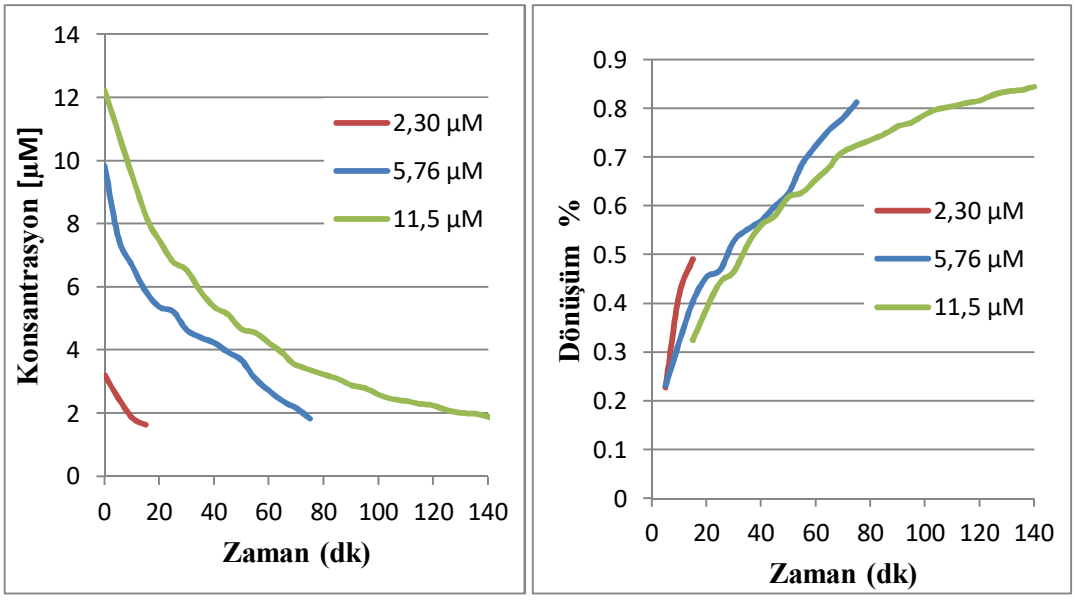
İncelenen parametrenin etkisini anlayabilmek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak çalışma gerçekleştirilmiştir. Parametreler ve seviyeleri: Katalizör ZnO miktarı (2,4; 4,9* ve 12,2 mM), boyar madde BB miktarı (2,30; 5,76* ve 11,5 µM) ve ışık kaynağı uzaklığı (4*, 6 ve 10 cm) olarak seçilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 Parametreler ve seviyeleri

Parametre	Seviyeler
Boyar madde (µM)	2,30 – 5,76* - 11,5
Katalizör miktarı (M)	2,4 - 4,9* - 12,2
Işık kaynağı uzaklığı (cm)	4* - 6 - 10

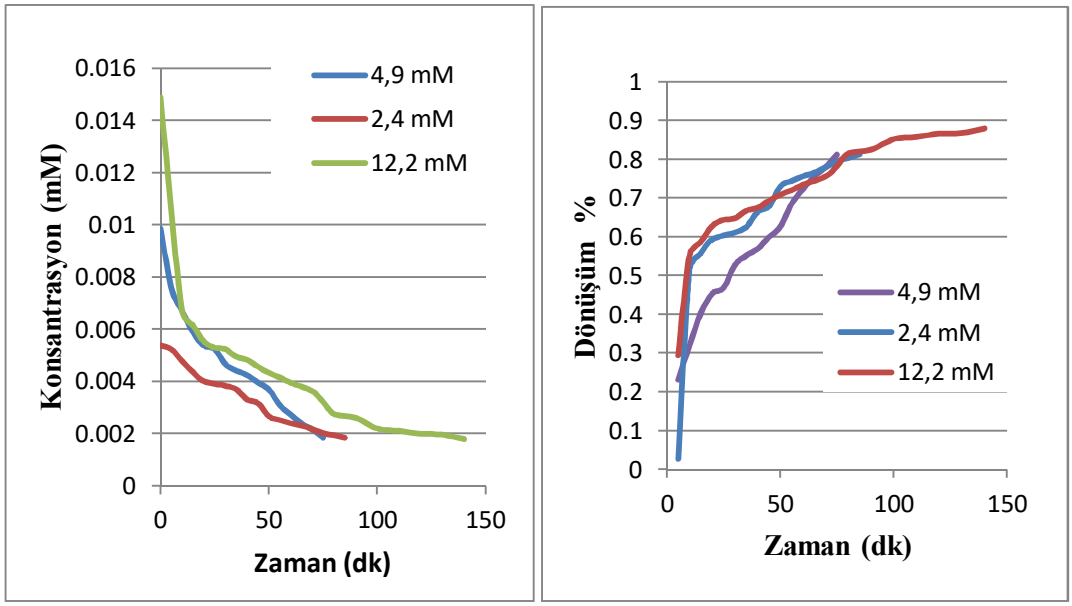
*Sabit tutulan seviyeler

Katalizör ve ışık kaynağına olan uzaklık sırasıyla 4,9 mM ve 4 cm değerlerinde sabit tutulduğunda boyar madde miktarı 2,30; 5,76 ve 11,5 µM olarak değiştirilmiş ve bekleneceği gibi boyar madde miktarı arttıkça dönüşüm süresi artmıştır (Şekil 4.4). Bu durum ışık kaynağından gelen ışınların, boyar maddenin koyu rengi nedeniyle katalizörün üzerine düşmesinin engellenmesiyle açıklanmaktadır.



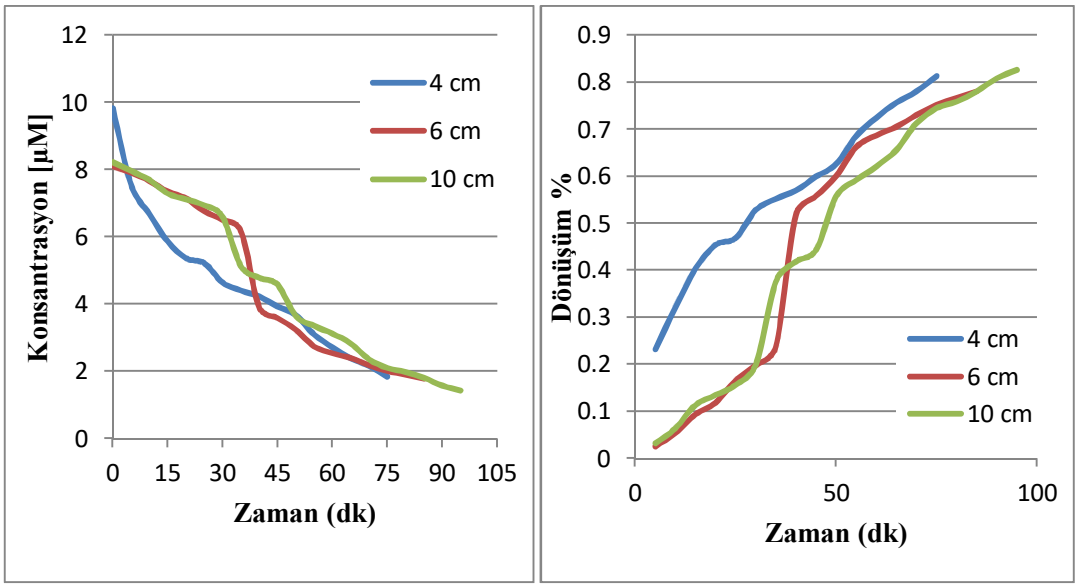
Şekil 4.4 Boyar madde miktarının fotobozunma süresi üzerine etkisi

Boyar madde ve ışık kaynağına olan uzaklık sırasıyla 5,76 µM ve 4 cm değerlerinde sabit tutulduğunda katalizör miktarı 2,4; 4,9 ve 12,2 mM olarak değiştirilmiş ve bekleneceği gibi katalizör miktarı arttıkça dönüşüm süresi kısalmıştır (Şekil 4.5). Buradaki sürenin katalizör miktarının artışıyla kısalması kaynaktan gelen ışınlar tarafından daha fazla fotokatalizörle buluşması sonunda oluşan radikallerin artması olarak açıklanmaktadır.



Şekil 4.5 Katalizör miktarının fotobozunma süresi üzerine etkisi

Boyar madde ve katalizör miktarı sırasıyla 5,76 µM ve 4,9 mM değerlerinde sabit tutulduğunda ışık kaynağına olan uzaklık 4, 6 ve 10 cm olarak değiştirilmiş ve bekleneceği gibi mesafe arttıkça dönüşüm süresi uzamıştır (Şekil 4.6). Işık kaynağından çıkan ışınların gücü kaynaktan uzaklaştıkça azalmakta dolayısıyla uzaklık arttıkça katalizör üzerine gelen ışınların etkisinin azalmasıyla bozunma süresi uzamaktadır.



Şekil 4.6 Işık kaynağına olan uzaklığın fotobozunma süresi üzerine etkisi

4.4 Kinetik Çalışma

Üretilen ZnO fotokatalizörünün BB fotobozundurma reaksiyonlarını üzerine boyar madde BB miktarı, fotokatalizör ZnO miktarı ve ışık kaynağı uzaklığı parametreleri kullanılarak homojen ve heterojen reaksiyon modellerine uyumluluğu grafiksel ve istatistiksel olarak araştırılmıştır. Statistica programı kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda araştırılan bazı modeller Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çalışmada elde edilen deneysel verilerden bir heterojen reaksiyon kinetik modeline uyma olasılığı tahmin edilmiştir. Uygun bir hız denklemi bulmak için yapılan denemeler sonucunda denklemler içerisinde kül filmi boyunca difüzyon modeline ait R^2 değerinin 0,9497 olması ile ortam reaksiyonunu açıklayan uygun modelin, non-linear tahmin modellerinden Quasi Newton modeli olduğu görülmüştür.

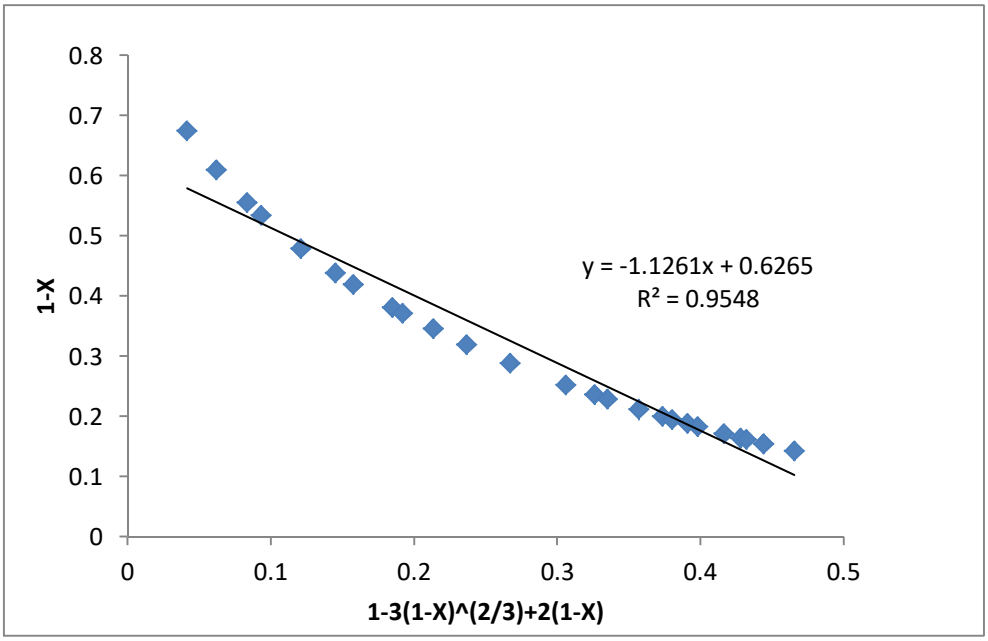
Çizelge 4.5 Reaksiyon kinetiği için hız denklemleri ve regresyon katsayıları

Hız Denklemleri	Hız Kontrol Şekilleri	R^2
$kt=1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	Sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre	**0,9497**
$kt=1-(1-X)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrollü	0,9285
$kt=1-(1-X)^{1/2}$	Büzülen küre için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	0,9213
$kt=1-(1-X)^{2/3}$	Büzülen küre için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	0,9130
$kt=X^2$	Kül film difüzyon kontrollü düz levha	0,9299
$kt=-\ln(1-X)$	Birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeli	0,9292
$kt=X+(1-X)\ln(1-X)$	Kül film difüzyon kontrollü silindir levha	0,9376

Model oluşturmak için yapılan çalışmada T (K) değerinin sabit alındığı aktivasyon enerjisi E (kj.mol^{-1}) ve boltzman sabiti k için bilgisayar programı yardımı ile aktivasyon enerjisi 6,64 kj.mol^{-1} ve boltzman sabiti 0,00137 olarak bulunmuştur. Modelden elde edilen denklem aşağıda verilmiştir;

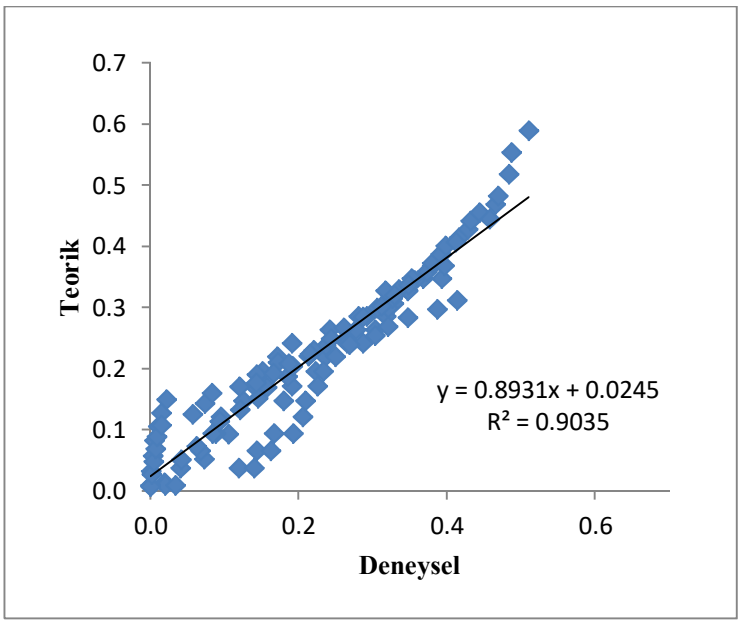
$$1-3\cdot(1-X)^{\frac{2}{3}}+2\cdot(1-X)=0{,}00137.(\boldsymbol{FK})^{-0{,}080}\cdot(\boldsymbol{BB})^{-0{,}45}\cdot(\boldsymbol{IK})^{-0{,}34}\cdot e^{\left(-\frac{6{,}64}{8{,}314\cdot T}\right)}\cdot t$$

Bu denkleme göre çalışılan ortamda oluşan reaksiyonların kül filmi boyunca difüzyon modeline göre hareket ettiği düşünülmektedir. Denklemde; X: dönüşüm oranını, FK: ZnO fotokatalizör miktarını (mM), BB: Brilliant Black boyar madde miktarını (µM), IK: Işık kaynağına uzaklığı (cm), T: Reaksiyon sıcaklığını (K), t: zamanı (dk) temsil etmektedir. Kinetik deney sonuçlarının hız kontrol basamağını bulduktan sonra öngörülen eğrilerle karşılaştırılması kontrol adımını bize verir. Şekil 1.13'de verilen grafik incelendiğinde ve Şekil 4.7'de verilen grafik ile bir doğru elde edilmesi "sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre" modeliyle doğruluğunun kanıtı olmaktadır.



Şekil 4.7 (1-X) - (1-3(1-X)$^{2/3}$ + 2(1-X)) grafiği

"Sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre" modelinde ele geçen denklemde zaman t, değerleri kullanılarak teorik dönüşüm değerleri elde edilmiş ve bu teorik dönüşüm değerlerinin deneysel dönüşüm oranları ile kıyaslanması yapılmıştır (Şekil 4.8). Uydurulan doğrusal eğilim çizgisi çevresinde yoğunlaşan noktalar bize deneylerde doğru bir yol izlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.8 Dönüşüm oranlarının teorik ve deneysel olarak karşılaştırılması

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

ZnO'in fotokatalizör olarak kullanıldığı BB bozundurma reaksiyonunun derecesinin tespiti; sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceler arasında regresyon analizi yapılarak kıyaslamalı incelenmiş ve bu inceleme sonucunda ilgili reaksiyonun birinci derece olduğu bulunmuştur.

Taguchi deneysel tasarımı varyans analizi incelendiğinde %90 güvenilirlik aralığında sadece karıştırma hızının etkili olduğu görülmektedir. Her ne kadar HMT etkisinin de yüksek olduğu izlense de sayısal değerler bu parametrenin etkisiz olduğunu bildirmektedir. Parametreler en etkiliden etkisize doğru sırasıyla; karıştırma hızı, HMT miktarı, ÇN miktarı ve sıcaklık olmaktadır.

Taguchi deneysel tasarım metodu uygulaması sonucu en iyi ZnO fotokatalizör üretimi için, 0,04 M HMT ve 0,02 M ÇN reaktanlarının 70 °C sıcaklıkta karıştırılarak ZnO sentezine başlanması ve deney boyunca 450 devir/dk karıştırma hızının uygulanması ortaya çıkmıştır.

Doğrulama deneyi sonucunda 80 dk'da %85'e yakın bozundurma verimi elde edilmektedir.

Uygun bir hız denklemi bulmak için yapılan denemeler sonucunda denklemler içerisinde kül filmi boyunca difüzyon modeline ait R^2 değerinin 0,9497 olması ile ortam reaksiyonunu açıklayan uygun modelin, non-linear tahmin modellerinden Quasi Newton modeli olduğu görülmüştür.

Parametre olarak seçilen boyar madde miktarı, katalizör miktarı ve ışık kaynağı uzaklığı sonuç üzerine etkileri araştırılmıştır. Boyar madde miktarı ve ışık kaynağı uzaklığının artışıyla fotobozunma süresi uzamakta ve fotokatalizör miktarı artışıyla fotobozunma süresi düşmektedir.

Kinetik model oluşturmak için sıcaklık değerinin sabit alındığı çalışmada bilgisayar programı yardımı ile aktivasyon enerjisi 6,64 kj.mol^{-1} ve boltzman sabiti 0,00137 olarak bulunmuştur. Modelden elde edilen denklem aşağıda verilmiştir

$$1 - 3 \cdot (1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - X) = 0{,}00137 . (\boldsymbol{FK})^{-0{,}080} \cdot (\boldsymbol{BB})^{-0{,}45} \cdot (\boldsymbol{IK})^{-0{,}34} \cdot e^{\left(-\frac{6{,}64}{8{,}314 \cdot T}\right)} \cdot t$$

Bu denkleme göre çalışılan ortamda oluşan reaksiyonların “sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre” modeline göre hareket ettiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Adam, R.E., Hatim, A., Galia, P., Xianjie, L., Magnus, W. and Nur, Ö. 2020. Synthesis of Mg-doped ZnO NPs via a chemical low-temperature method and investigation of the efficient photocatalytic activity for the degradation of dyes under solar light. Solid State Sciences 99: 106053.

Akbal, Feryal ve Balkaya, Nilgün. 2002. Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri. Derleme yazısı. On dokuz Mayıs Üniversitesi, 69 s., Samsun.

Aküzüm, T., Çakmak, B. ve Gökalp, Z. 2010. Türkiye'de su kaynakları yönetiminin değerlendirilmesi. International Journal of Agricultural and Natural Sciences (IJANS) E-ıssn: 2651-3617 3, sy 1: 67-74.

Akyol, A. 2004. Boyar maddeler ve tekstil atıksularının fotokimyasal yöntemlerle arıtabilirliğinin araştırılması. Yüksek lisans tezi. Gebze YTE, 121 s., İzmit

Akyol, A, Yatmaz, H.C. ve Bayramoglu, M. 2004. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspension. Applied Catalysis B: Environmental 54, sy 1: 19-24.

Akkuş, Meryem Sena ve Sema Karabudak. 2020. Biyoproses Çalışmalarında Deneysel Tasarım Yönteminin Uygulanması. İleri Mühendislik Çalışmaları ve Teknolojileri Dergisi 1 (2): 188-97.

Alaton, Arslan, İ. ve Akmehmet Balcioglu, I. 2001. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 141, sy 2-3: 247-54.

Alaton, Arslan, İ. ve Gürses, F. 2004. Penisilin prokain g antibiyotik formülasyon atıksuyunun fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 119 s., İstanbul.

Ameur, B.S., BelHadjltaief, H., Duponchel, B., Leroy, G., Amlouk, M., Guermazi, H. and Guermazi, S. 2019. Enhanced photocatalytic activity against crystal violet dye of Co and In doped ZnO thin films grown on PEI flexible substrate under UV and sunlight irradiations. Heliyon 5, sy 6: e01912.

Anjaneyulu, Y., Chary, N.S. and Samuel Suman Raj, D. 2005. Decolourization of industrial effluents–available methods and emerging technologies–a review. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 4, sy 4: 245-73.

Arsalani, N., Bazazi, S., Abuali, M. and Jodeyri, S. 2020. A new method for preparing ZnO/CNT nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of malachite green under visible light. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 389: 112207.

Arslan, İ., Akmehmet Balcioğlu, I. And Bahnemann, D.W. 2000. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO2/UV-A processes. Dyes and pigments 47, sy 3: 207-18.

Auguliaro, V., Davi, E., Palmisano, L., Schiavello, M. and Sclafani, A. 1990. Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion. Applied Catalysis 65, sy 1: 101-16.

Aygün, Ahmet. 2012. Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon. Doktara tezi. Selçuk Üniversitesi, 218 s., Konya.

Balkaya, N. ve Arslan, A.2004. Sulu çözeltilerdeki pestisitlerin güneş ışığı etkisiyle bozunumu. Ekoloji 14, sy 53: 18-24.

Berkün, M. 2006. Atık su arıtma ve deniz deşarjı yapıları. Seçkin Yayınevi, 374 s., Ankara.

Birgül, A. 2006. Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı. Yüksek lisans tezi. Uludağ üniversitesi, 137 s., Bursa.

Birgül, A. ve Kutlu Akal Solmaz, S. 2007. Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması. Ekoloji 15, sy 62: 72-80.

Bouyakoub, A.Z., Kacha, S., Lartiges, B., Bellebia, S. and Derriche, Z. 2009. Treatment of reactive dye solutions by physicochemical combined process. Desalination and Water Treatment 12, sy 1-3: 202-9.

Bozkan, H. 2012. Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. Yüksek lisans tezi. Selçuk Üniversitesi, 66 s., Konya.

Budak, Ç. 2014. Endüstrilerde Temiz Üretim ve Su Minimizasyonu Yaklaşımları Ab ve Türkiye'de Temiz Üretim Uygulamaları: Tekstil Endüstrisi Örneği. Uzmalık Tezi. Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Su ve Toprak Yönetimi Dairesi Başkanlığı, 194 s., Ankara.

Cakir, A.C., Güloğlu, P.ve Erten-Ela, Ş. 2011. ZnO Nanoparçacıkların Fotokatalizde Kullanımları. 25. Ulusal Kimya Kongresi, s1, Erzurum.

Chakrabarti, S., and Dutta, B.K. 2004. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. Journal of hazardous materials 112, sy 3: 269-78.

Chinta, S.K. and Shrivastava V.K. 2013. Technical facts & figures of reactive dyes used in textiles. Int J Eng Manag Sci 4, sy 3: 308-12.

Cırık, K, Çınar, Ö., Şahinkaya, E., Uysal, Y., Başak, S., Aydoğmuş, D., Özdemir, Ş., Yiğit, N.Ö., Kitiş, M. ve Civelekoğlu, G. 2013. Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.

Çifçi, Deniz İzlen. 2005. Evsel atıksuların doğal ortam sıcaklıklarında anaerobik arıtımı. Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 68 s., İstanbul.

Constapel, M., Schellenträger, M., Marzinkowski, J.M. and Gäb, S. 2009. Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. Water research 43, sy 3: 733-43.

Crossay, A., Buecheler, S., Kranz, L., Perrenoud, J., Fella, C.M., Romanyuk, Y.E. and Tiwari, A.N. 2012. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells. Solar energy materials and solar cells 101: 283-88.

Çalık, D. 2008. Tekstil atıksularında bulunan reaktif bir boyanın fotokatalitik oksidasyonu. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, 160 s., Ankara.

Çekil, H.C. 2013. Geçiş Metalleri ile Katkılı Zno'nun Elektronik Özellikleri. Yüksek lisans tezi. Çukurova üniversitesi, 57 s., Adana.

Dağ, Mustafa. 2019. Kükürtdioksit gazı kullanılarak kolemanitten borik asitüretiminin optimizasyonu ve kinetiği Optimization and kinetic of boric acid from colemanite using sulphur dioxide gas. Doktora tezi. Çankırı Karatekin Üniversitesi, 110 s., Çankırı.

Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A.R. 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry 162, sy 2-3: 317-22.

Demir, Önder, Buket Aksu, ve Yıldız Özsoy. 2017. İlaç formülasyonu geliştirilmesinde deney tasarımı (doe) seçimi ve kullanımı. Marmara Pharmaceutical Journal 21(2): 211–222.

Demirci, S., Dikici, T., Tünçay, M.M. ve Kaya, N. 2020. A study of heating rate effect on the photocatalytic performances of ZnO powders prepared by sol-gel route: Their kinetic and thermodynamic studies. Applied Surface Science 507: 145083.

Dhanavel, S., Nivethaa, E.A.K., Narayanan, V. and Stephen, A. 2014. Photocatalytic activity of Chitosan/ZnO nanocomposites for degrading methylene blue. International Journal of ChemTech Research 6, sy 3: 1880-82.

Dong, P., Han J., Shao, Q. and Cheng, R. 2009. Study on the photocatalytic property of ZnO nanorod/PVC composite [J]. Journal of East China Normal University (Natural Science) 5.

Dos Santos, André B, Francisco J Cervantes, and Jules B van Lier. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource technology 98 (12): 2369-85.

Dursun, Ş. 2005. Evsel Atık Sudan Çökeltmeyle Fosfat Giderim Metotlarının Karşılaştırılması. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi 1, sy 26: 51-58.

Duyar, N. 2015. Hidrotermal yöntemle ZnO üretimi ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Selçuk Üniversitesi, 92 s., Konya.

Elmolla, E.S. and Chaudhuri, M. 2010. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO_2 and $UV/H_2O_2/TiO_2$ photocatalysis. Desalination 252, sy 1-3: 46-52.

Erdem, V., Belevi, M. ve Koçhan, C. 2010. Taguchi Metodu ile Plastik Enjeksiyon Parçalarda Çarpılmanın En Aza İndirilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi 12, sy 2: 17-29.

Eren, H.A. ve Pervin, A. 2006. Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi". Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering 11, sy 1.

Eskizeybek, V., Sarı, F., Gülce, H., Gülce, A. ve Avcı, A. 2012. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. Applied Catalysis B: Environmental 119: 197-206.

Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T. and Dezotti, M. 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. Journal of hazardous materials 149, sy 3: 631-42.

Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. and Rodrí guez, M. 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water research 36, sy 4: 1034-42.

Fan, J. C, Sreekanth, K. M., Xie, Z., Chang, S. L. and Rao, K. V. 2013. p-Type ZnO materials: theory, growth, properties and devices. Progress in Materials Science 58, sy 6: 874-985.

Golob, V., Vinder, A. and Simonič, M. 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. Dyes and pigments 67, sy 2: 93-97.

Goswami, D.Y., Trivedi, D.M. and Block, S.S. 1997. Photocatalytic disinfection of indoor air.

Gökçe, B. ve Taşgetiren S. 2009. Kalite İcin Deney Tasarımı. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 6 (1): 71-83.

Gu, Xing, Reshchikov, M. A., Teke, A., Johnstone, D., Morkoc, H., Nemeth, B. and Nause, J. 2004. GaN epitaxy on thermally treated c-plane bulk ZnO substrates with O and Zn faces. Applied physics letters 84 (13): 2268-70.

Guaratini, C.C.I. and Zanoni, M.V.B. 2000. Corantes têxteis. Química nova 23, sy 1: 71-78.

Guettai, N. and Amar, H.A. 2005. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. Desalination 185, sy 1-3: 439-48.

Gulnaz, O., Kaya, A. ve Dincer, S. 2006. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. Journal of Hazardous Materials 134, sy 1-3: 190-96.

Gupta, V.K., Jain, R., Mittal, A., Mathur, M. and Sikarwar, S. 2007. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO2 catalyst. Journal of colloid and interface science 309, sy 2: 464-69.

Gupta, V.K. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review. Journal of environmental management 90, sy 8: 2313-42.

Gupta, V.K., Jain, R., Agarwal, S. and Shrivastava, M. 2011. Kinetics of photo-catalytic degradation of hazardous dye Tropaeoline 000 using UV/TiO2 in a UV reactor. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 378, sy 1-3: 22-26.

Gupta, V.K., Jain, R., Saleh, T.A., Nayak, A., Malathi, S. and Agarwal, S. 2011. Equilibrium and thermodynamic studies on the removal and recovery of safranine-T dye from industrial effluents. Separation Science and Technology 46, sy 5: 839-46.

Gündağ, P. 2017. Fotolitik ve ince film tabanlı fotokatalitik yöntemler ile parasetamol giderimi. Yüksek lisans tezi. Namık Kemal Üniversitesi, 111 s., Tekirdağ.

Gürses Akçalı, S. 1999. Zenginleştirilmiş çinko cevherinden çinko oksit üretimi için yeni bir metodun tasarımı. Yüksek lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 99 s., İstanbul.

Gürü, M. ve Yalçın H. 2000. Su Teknolojisi. 2. baskı. Palme Yayınları, 640 s., Ankara.

Haag, W.R. and Yao, C.C.D. 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. Environmental Science & Technology 26, sy 5: 1005-13.

Hachette, G. 1993. Alfabetik Genel Kültür Ansiklopedisi. Sabah Gazetesi.

Hai, F.I., Yamamoto, K. And Fukushi, K. 2007. Hybrid treatment systems for dye wastewater. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 37, sy 4: 315-77.

Haspulat, B., Gülce, A. ve Gülce, H.2013. Efficient photocatalytic decolorization of some textile dyes using Fe ions doped polyaniline film on ITO coated glass substrate. Journal of hazardous materials 260: 518-26.

Hirayama, H., Maeda, N., Fujikawa, S., Toyoda, S. and Kamata, N. 2014. Recent progress and future prospects of AlGaN-based high-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes. Japanese Journal of Applied Physics 53, sy 10: 100209.

Hümmer, K. 1973. Interband magnetoreflection of ZnO. physica status solidi (b) 56, sy 1: 249-60.

Imran, A. and Gupta, V.K. 2006. Advances in water treatment by adsorption technology". Nature protocols 1, sy 6: 2661.

Imran, A., Gupta, V.K. and Aboul-Enein, H. Y. 2003. Chirality: a challenge for the environmental scientists. Current Scıence-Bangalore- 84, sy 2: 152-56.

Jacyna, J., Kordalewska, M. and Markuszewski, M. J. 2019. Design of Experiments in metabolomics-related studies: An overview. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis 164: 598-606.

Janus, M., and Morawski, A. W. 2007. New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition. Applied Catalysis B: Environmental75, sy 1-2: 118-23.

Kaneva, N., Stambolova, I., Blaskov, V., Dimitriev, Y., Vassilev, S. and Dushkin, C. 2010. Photocatalytic activity of nanostructured ZnO films prepared by two different methods for the photoinitiated decolorization of malachite green. Journal of alloys and compounds 500, sy 2: 252-58.

Kang, S.F., Liao C. H. and Hung, H.P. 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. Journal of Hazardous materials 65, sy 3: 317-33.

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, sy 3: 581-90.

Kansal, S.K., Kaur, N. And Singh, S. 2009. Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts. Nanoscale research letters 4, sy 7: 709.

Karcher, S, Kornmüller, A. and Jekel, M. 1999. Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. Water science and technology 40, sy 4-5: 425.

Kaur, S. and Singh, V. 2007. TiO_2 mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. Journal of Hazardous Materials 141, sy 1: 230-36.

Kepoğlu, C. 2014. Kişisel bakım ürünleri ve gri atıksu numunelerinin ozon ve fotokataliz ile arıtımı, toksisite incelemesi. Yüksek lisans tezi. Namık Kemal üniversitesi, 106., Tekirdağ.

Khan, A., Balakrishnan, K. and Katona, T. 2008. Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides. Nature photonics 2, sy 2: 77.

Kneissl, M., Kolbe, T., Chua, C., Kueller, V., Lobo, N., Stellmach, J., Knauer, A., Rodriguez, H., Einfeldt, S. and Yang, Z. 2010. Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology. Semiconductor Science and Technology 26, sy 1: 014036.

Kocaer, F.O. ve Alkan, U. 2002. Boyarmadde içeren tekstil atiksularinin aritim alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlik Fakültesi Dergisi7:47-55.

Koçak, G. ve Evliya, H. 2011. Bacillus subtilis ile reaktif black 5 boyar maddesinin renk giderim kinetiğinin araştırılması. Yüksek lisans tezi. Çukurova Üniversitesi, 80 s., Adana.

Kong, J. Z., Li, A.D., Li, X. Y., Zhai, H. F., Zhang, W. Q., Gong, Y. P., Li, H. and Wu D. 2010. Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. Journal of solid state chemistry 183, sy 6: 1359-64.

Konstantinou, I. K., and Albanis, T. A. 2004. TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. Applied Catalysis B: Environmental 49, sy 1: 1-14.

Kositzi, M., Poulios, I., Samara, K., Tsatsaroni, E. and Darakas, E. 2007. Photocatalytic oxidation of cibacron yellow LS-R. Journal of hazardous materials 146, sy 3: 680-85.

Kulkarni, S. V., Blackwell, C. D., Blackard, A. L., Stackhouse, C. W. and Alexander, M.W. 1985. Textile dyes and dyeing equipment: classification, properties and environmental aspects. US Government Printing Office.

Kuruloğlu, H. E. 2006. Aspergillus oryzaeile procion blau boyar maddesinin renk giderimi. Yüksek lisans tezi. Mersin Üniversitesi, 112 s., Mersin.

Küçükkoç, İ. 2020. Optimizasyon Teknikleri. http://ikucukkoc.baun.edu.tr/lectures/EMM3208/EMM3208BirlestirilmisNotlar.pdf. Erişim Tarihi: 05.03.2021.

Kyung, H., Lee, J. and Choi, W. 2005. Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO_2 suspensions under visible-light illumination. Environmental science & technology 39, sy 7: 2376-82.

Lahmar, H., Benamira, M., Douafer, S., Messaadia, L., Boudjerda, A. and Trari, M. 2020. Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel hetero-system La2NiO4/ZnO under solar light. Chemical Physics Letters 742: 137132.

Lee, Y.M., Huang, C.M., Chen, H.W. and Yang, H.W. 2013. Low temperature solution-processed ZnO nanorod arrays with application to liquid ethanol sensors. Sensors and Actuators A: Physical189: 307-12.

Levenspiel, O. 1999. Chemical reaction engineering. Industrial & engineering chemistry research 38 (11): 4140-43.

Liang, W. Y. and Yoffe, A. D. 1968. Transmission spectra of ZnO single crystals. Physical Review Letters 20, sy 2: 59.

Look, D.C. 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. Materials Science and Engineering: B 80, sy 1-3: 383-87.

Lupan, O., Pauporté, T., Viana, B. and Aschehoug, P. 2011. Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for color tunable light emitting diode applications. Electrochimica Acta 56, sy 28:10543-49.

Mahiroğlu, A. 2006. Asitli maden drenajlarının (AMD) fenton prosesiyle arıtımı. Yüksek lisans tezi. Selçuk Üniversitesi, 127 s., Konya.

Mahramanlıoğlu, M. ve Arkan, B. 2002. Kömürden elde edilen adsorbent ile boyarmadde uzaklaştırılması. Türkiye 13: 29-31.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A. and Richter, C. 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. Applied Catalysis B: Environmental 37, sy 1: 1-15.

Manu, B. and Chaudhari, S. 2002. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. Bioresource technology 82, sy 3: 225-31.

Masilompane, T. M, Nhamo C., Shivani B. M. and Ajay K. M. 2018. Chitosan-lignin-titania nanocomposites for the removal of brilliant black dye from aqueous solution. International journal of biological macromolecules 120: 1659-66.

Metcalf, L., Eddy, H. P. and Tchobanoglous, G. 1979. Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse. McGraw-Hill New York.

Muramoto, Y., Kimura, M. and Nouda, S. 2014. Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp. Semiconductor Science and Technology 29, sy 8: 084004..

Nigam, P., Banat, İ.M., Singh, D. and Marchant, R. 1996. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. Process biochemistry 31, sy 5: 435-42.

Nzaba, S. K. M., Ntsendwana, B., Mamba, B. B. and Kuvarega, A. T. 2018. PAMAM templated N, Pt co-doped TiO 2 for visible light photodegradation of brilliant black. Environmental Science and Pollution Research 25 (15): 15146-58.

Ozoliņš, V., and Zunger, A. 1999. Theory of systematic absence of NaCl-type (β-Sn–type) high pressure phases in covalent (ionic) semiconductors. Physical review letters 82, sy 4: 767.

Özbay, E. 2014. Çinko oksit nanopartiküllerinin üretimi, karakterizasyonu ve fotokatalitik uygulamaları. Yüksek lisans tezi. Selçuk Üniversitesi, 77 s., Konya.

Özcan, Y. ve Ulusoy, E. 1978. Tekstil elyaf ve boyama tekniği. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 597 s., İstanbul.

Özgür, M., Ortadoğulu, E. ve Erdemir, B. 2019. Nanofotokatalizör Olarak Nano-Zno Kullanarak Uv Işıması Altında Sulu Çözeltilerde Tekstil Boyalarının Fotokatalitik Bozunması.

Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., Avrutin, V.C.S.J., Cho, S.J. and Morkoç, H. 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of applied physics 98, sy 4: 11.

Pandey, A., Singh, P. And Iyengar, L. 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. International biodeterioration & biodegradation 59, sy 2: 73-84.

Pekel, L.C. 2009. Çöktürme yönteminin kullanıldığı boya atıksu arıtma sisteminin genelleştirilmiş tahmin edici kontrol (GPC) ile pH kontrolü. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, 110 s., Ankara.

Pera-Titus, M., Garcí a-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J. and Esplugas, S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Applied Catalysis B: Environmental 47, sy 4: 219-56.

Peternel, I.T., Koprivanac, N., Lončarić Božić, A.M. and Kušić, H.M. 2007. Comparative study of UV/TiO_2, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. Journal of hazardous materials 148, sy 1-2: 477-84.

Plackett, R. L. and Burman, J. P. 1946. The design of optimum multifactorial experiments. Biometrik*a* 33 (4): 305-25.

Raghu, S. and Basha, C.A. 2007. Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater. Journal of Hazardous Materials 149, sy 2: 324-30.

Rajaguru, P., Vidya, L., Baskarasethupathi, B., Kumar, P.A., Palanivel, M. and Kalaiselvi, K. 2002. Genotoxicity evaluation of polluted ground water in human peripheral blood lymphocytes using the comet assay. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 517, sy 1-2: 29-37.

Riga, A., Soutsas, K., Ntampegliotis, K., Karayannis, V. and Papapolymerou, G. 2007. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H_2O_2/UV, Fenton,

UV/Fenton, TiO_2/UV and TiO_2/UV/H_2O_2 processes. Desalination 211, sy 1-3: 72-86.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource technology 77, sy 3: 247-55.

Rodrigues, J., Hatami, T., Rosa, J.M., Tambourgi, E.B. and Innocentini Mei, L.H. 2020. Photocatalytic degradation using ZnO for the treatment of RB 19 and RB 21 dyes in industrial effluents and mathematical modeling of the process. Chemical Engineering Research and Design 153: 294-305.

Rogé, V., Guignard, C., Lamblin, G., Laporte, F., Fechete, I., Garin, F., Dinia, A. and Lenoble, D. 2018. Photocatalytic degradation behavior of multiple xenobiotics using MOCVD synthesized ZnO nanowires. Catalysis Today 306: 215-22.

Saravanan, R., Karthikeyan, S., Gupta, V.K., Sekaran, G., Narayanan, V. and Stephen, A.J.M.S. 2013. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. Materials Science and Engineering: C 33, sy 1: 91-98.

Sedlak, D. L. and Andren, A.W. 1991. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. Environmental science & technology 25, sy 8: 1419-27.

Strickland, A.F. and Perkins, W.S. 1995. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. Textile chemist and colorist 27, sy 5: 11-15.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004. Resmi Gazete Sayısı 25687.

Şirvancı, M. 1997. Kalite için deney tasarımı, Taguçi yaklaşımı. Literatür.

Tekoglu, O. ve Özdemir, C. 2010. Wastewater of textile industry and its treatment processes. BALWOIS 2010 - Ohrid, Republic of Macedonia - 25, 29 May 2010 sy 25-29.

Tian, J., Chen, L., Yin, Y., Wang, X., Dai, J., Zhu, Z., Liu, X. and Wu, P. 2009. Photocatalyst of TiO_2/ZnO nano composite film: Preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange. Surface and Coatings Technology 204, sy 1-2: 205-14.

Topçuoğlu, E. 2016. Boyar Maddelerin Çeşitli Adsorbanlarla Adsorpsiyonunun İncelenmesi.Yüksek lisans tezi. İstanbul Üniversitesi, 68 s., İstanbul.

Türk, T. 2016. Merkezi Kompozit Tasarımı Kullanılarak Bakır Cürufundan Arsenik Liçinin İncelenmesi. Yerbilimleri 37 (3): 193-202.

Udom, I., Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K., Hepp, A.F., Elzein, R., Schlaf, R. and Goswami, D.Y. 2014. A simple photolytic reactor employing Ag-doped ZnO nanowires for water purification. Thin Solid Films 564: 258-63.

Verma, A.K., Dash, R.R. and Bhunia, P. 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. Journal of environmental management 93, sy 1: 154-68.

Wang, Y.N., Li, J. and Wang, Q. 2020. The performance of daylight photocatalytic activity towards degradation of MB by the flower-like and approximate flower-like complexes of graphene with ZnO and Cerium doped ZnO. Optik 204: 164131.

Weisburger, J.H. 2002. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis 506: 9-20.

Weißenrieder, K.S. and Müller, J. 1997. Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors. Thin Solid Films 300, sy 1-2: 30-41.

Whang, T.J., Hsieh, M.T. and Chen, H.H. 2012. Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue with laser-induced Ag/ZnO nanoparticles. Applied Surface Science 258, sy 7: 2796-2801.

Wu, J. and Wang, T. 2001. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. Water research 35, sy 4: 1093-99.

Xu, L., Su, J., Zheng, G. And Zhang, L. 2019. Enhanced photocatalytic performance of porous ZnO thin films by CuO nanoparticles surface modification. Materials Science and Engineering: B 248: 114405.

Yetiş, Ü., Çapar, G. 2018. Sanayide Su Verimliliğinin Ülkemizdeki Durumu.Ankara Üniversitesi, 6 s., Ankara.

Yu, Y., Zhuang, Y.Y., Li, Y. and Qiu, M.Q. 2002. Effect of dye structure on the interaction between organic flocculant PAN-DCD and dye. Industrial & engineering chemistry research 41, sy 6: 1589-96.

Zahrim, A.Y., Tizaoui, C. and Nidal, H. 2010. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated CI Acid Black 210 dye. Journal of hazardous materials 182, sy 1-3: 624-30.

Zhang, Y. 2018. Tunnel Junction-based Ultra-violet Light Emitting Diodes. Graduate Program in Electrical and Computer Engineering. The Ohio State University, 157 s., Amerika.

Zümrüt, Z. 2009. Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Tekniği ile Hidroksiapatit Kaplı Titanyum İmplant Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin Etkisi. Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 109 s. İstanbul.

EKLER

EK-1

Taguchi metoduna göre yapılan 1. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM – **[ZnO]**: 4,9mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	C_A (µM)	$1/C_A$	LN C_A
0	6,85448	0,14589	1,9249
10	6,650304	0,150369	1,8947
20	6,183616	0,161718	1,8219
30	6,008608	0,166428	1,7932
40	5,804432	0,172282	1,7586
50	5,629424	0,177638	1,7280
60	5,425248	0,184323	1,6911
70	4,95856	0,201671	1,6011
90	4,696048	0,212945	1,5467
100	4,3752	0,228561	1,4760
110	4,141856	0,241438	1,4211
120	4,025184	0,248436	1,3926
130	3,733504	0,267845	1,3173
140	3,587664	0,278733	1,2775
150	3,412656	0,293027	1,2275
160	3,266816	0,306108	1,1838
170	3,06264	0,326516	1,1193
180	2,9168	0,342841	1,0705
190	2,800128	0,357127	1,0297
210	2,537616	0,394071	0,9312
220	2,304272	0,433977	0,8348
230	2,1876	0,457122	0,7828
240	2,070928	0,482875	0,7280
250	1,925088	0,519457	0,6550
260	1,808416	0,55297	0,5925
270	1,691744	0,591106	0,5258
280	1,575072	0,634892	0,4543
290	1,516736	0,659311	0,4166
300	1,429232	0,699676	0,3571
315	1,341728	0,745308	0,2940

EK-2

Taguchi metoduna göre yapılan 2. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM– **[ZnO]**: 4,9 mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	8,60456	0,116217	2,152292
10	8,517056	0,117411	2,142071
20	8,371216	0,119457	2,124799
30	8,050368	0,124218	2,085718
40	7,817024	0,127926	2,056304
50	7,525344	0,132884	2,018277
60	7,029488	0,142258	1,950114
70	6,766976	0,147776	1,912054
80	6,475296	0,154433	1,867994
90	6,12528	0,163258	1,812424
100	5,8336	0,171421	1,763634
110	5,512752	0,181398	1,707064
120	5,221072	0,191532	1,652703
130	4,95856	0,201671	1,601115
140	4,637712	0,215624	1,534221
150	4,579376	0,21837	1,521563
160	4,200192	0,238084	1,43513
170	3,996016	0,250249	1,385298
180	3,733504	0,267845	1,317347
190	3,470992	0,288102	1,24444
200	3,295984	0,3034	1,192705
215	2,9168	0,342841	1,070487
230	2,595952	0,385215	0,953953
245	2,362608	0,423261	0,859766
260	2,1876	0,457122	0,782805
275	1,954256	0,511704	0,67001
290	1,691744	0,591106	0,52576
305	1,575072	0,634892	0,454301
320	1,429232	0,699676	0,357137

EK-3

Taguchi metoduna göre yapılan 3. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM– **[ZnO]**: 4,9mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	6,27112	0,159461	1,835955
20	6,183616	0,161718	1,821903
40	5,54192	0,180443	1,712341
60	4,929392	0,202865	1,595216
80	4,200192	0,238084	1,43513
100	3,587664	0,278733	1,277501
120	2,975136	0,336119	1,09029
140	2,829296	0,353445	1,040028
160	2,1876	0,457122	0,782805
180	1,866752	0,53569	0,6242
200	1,60424	0,623348	0,47265

EK-4

Taguchi metoduna göre yapılan 4. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM– **[ZnO]**: 4,9mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	6,5628	0,152374	1,881417
20	5,8336	0,171421	1,763634
40	5,25024	0,190467	1,658274
60	4,433536	0,225554	1,489197
80	3,704336	0,269954	1,309504
100	3,033472	0,329655	1,109708
120	2,508448	0,398653	0,919664
140	2,012592	0,496872	0,699423
160	1,575072	0,634892	0,454301
180	1,341728	0,745308	0,293958

EK-5

Taguchi metoduna göre yapılan 5. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM– **[ZnO]**: 4,9mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	9,946288	0,10054	2,297199
15	8,225376	0,121575	2,107224
25	7,14616	0,139935	1,966575
45	6,183616	0,161718	1,821903
65	5,39608	0,18532	1,685673
85	4,608544	0,216988	1,527912
105	3,908512	0,255852	1,363157
125	3,646	0,274273	1,293631
145	2,975136	0,336119	1,09029
165	2,595952	0,385215	0,953953
185	2,304272	0,433977	0,834765

EK-6

Taguchi metoduna göre yapılan 6. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM– **[ZnO]**: 4,9 mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	5,891936	0,169724	1,773585
10	5,804432	0,172282	1,758622
30	5,54192	0,180443	1,712341
50	5,337744	0,187345	1,674803
70	4,95856	0,201671	1,601115
90	4,608544	0,216988	1,527912
110	4,258528	0,234823	1,448924
130	3,93768	0,253957	1,370592
150	3,704336	0,269954	1,309504
170	3,237648	0,308866	1,174847
190	2,975136	0,336119	1,09029
210	2,829296	0,353445	1,040028
230	2,654288	0,376749	0,976176
250	2,508448	0,398653	0,919664
270	2,304272	0,433977	0,834765
290	2,100096	0,476169	0,741983
310	2,012592	0,496872	0,699423
330	1,779248	0,562035	0,576191
350	1,575072	0,634892	0,454301
370	1,370896	0,72945	0,315465
390	1,195888	0,836199	0,178889

EK-7

Taguchi metoduna göre yapılan 7. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM– **[ZnO]**: 4,9 mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	5,97944	0,16724	1,788327
20	5,1044	0,195909	1,630103
40	4,3752	0,228561	1,475952
60	3,646	0,274273	1,293631
80	3,004304	0,332856	1,100046
100	2,829296	0,353445	1,040028
120	2,216768	0,451107	0,79605
160	1,4584	0,685683	0,37734
180	1,254224	0,797306	0,226517
200	0,933376	1,07138	-0,06895

EK-8

Taguchi metoduna göre yapılan 8. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM – **[ZnO]**: 4,9mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	30,568064	0,032714	3,419956
20	16,975776	0,058907	2,831787
40	12,804752	0,078096	2,549816
60	11,142176	0,089749	2,410738
80	9,246256	0,108152	2,224219
100	9,100416	0,109885	2,20832
160	4,608544	0,216988	1,527912
180	4,346032	0,230095	1,469263
200	4,112688	0,24315	1,414077
220	3,93768	0,253957	1,370592
240	3,821008	0,261711	1,340514

EK-9

Taguchi metoduna göre yapılan 9. deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM– **[ZnO]**: 4,9 mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	5,658592	0,176722	1,733175
20	5,133568	0,194796	1,635801
40	4,871056	0,205294	1,583311
60	4,404368	0,227047	1,482597
80	4,141856	0,241438	1,421144
100	3,821008	0,261711	1,340514
140	3,266816	0,306108	1,183816
160	2,975136	0,336119	1,09029
180	2,62512	0,380935	0,965127
200	2,420944	0,413062	0,884158
220	2,216768	0,451107	0,79605
240	2,070928	0,482875	0,727997
260	1,866752	0,53569	0,6242
280	1,662576	0,601476	0,508368
300	1,545904	0,646871	0,435609
320	1,31256	0,76187	0,271979
340	1,254224	0,797306	0,226517

EK-10

En iyileme değerleriyle üretien ZnO'in kullanıldığı doğrulama deney değerleri

Deney şartları: [BB]: 5,76µM– **[ZnO]**: 4,9 mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	**C_A (µM)**	**$1/C_A$**	**LN C_A**
0	9,829616	0,101733	2,2854
5	7,554512	0,132371	2,022145
10	6,679472	0,149712	1,899039
15	5,862768	0,170568	1,768622
20	5,366912	0,186327	1,680253
25	5,221072	0,191532	1,652703
30	4,637712	0,215624	1,534221
35	4,404368	0,227047	1,482597
40	4,22936	0,236442	1,442051
45	3,93768	0,253957	1,370592
50	3,675168	0,272096	1,301599
55	3,091808	0,323435	1,128756
60	2,712624	0,368647	0,997916
65	2,391776	0,418099	0,872036
70	2,158432	0,463299	0,769382
75	1,837584	0,544193	0,608452

EK-11

Deney şartları: [BB]: 5,76 µM– **[ZnO]**: 4,9 mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	9,829616	-
5	7,554512	0,231454
10	6,679472	0,320475
15	5,862768	0,403561
20	5,366912	0,454006
25	5,221072	0,468843
30	4,637712	0,52819
35	4,404368	0,551929
40	4,22936	0,569733
45	3,93768	0,599407
50	3,675168	0,626113
55	3,091808	0,68546
60	2,712624	0,724036
65	2,391776	0,756677
70	2,158432	0,780415
75	1,837584	0,813056

EK-12

Deney şartları: [BB]: 2,30 µM– **[ZnO]**: 4,9 mM – **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	3,20848	-
5	2,47928	0,227272727
10	1,866752	0,418181818
15	1,633408	0,490909091

EK-13

Deney şartları: [BB]: 11,5 µM– **[ZnO]**: 4,9 mM– **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	12,221392	-
15	8,254544	0,324582
20	7,467008	0,389021
25	6,796144	0,443914
30	6,533632	0,465394
35	5,862768	0,520286
40	5,366912	0,560859
45	5,133568	0,579952
50	4,66688	0,618138
55	4,550208	0,627685
60	4,22936	0,653938
65	3,908512	0,680191
70	3,529328	0,711217
85	3,091808	0,747017
95	2,887632	0,763723
100	2,800128	0,770883
105	2,595952	0,787589
110	2,450112	0,799523
115	2,391776	0,804296
120	2,304272	0,811456
125	2,245936	0,816229
130	2,100096	0,828162
135	2,012592	0,835322
140	1,983424	0,837709
145	1,89592	0,844869

EK -14

Deney şartları: [BB]: 5,76 µM– **[ZnO]**: 4,9 mM – **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	9,829616	-
5	7,554512	0,231454006
10	6,679472	0,320474777
15	5,862768	0,403560831
20	5,366912	0,454005935
25	5,221072	0,46884273
30	4,637712	0,528189911
35	4,404368	0,551928783
40	4,22936	0,569732938
45	3,93768	0,599406528
50	3,675168	0,62611276
55	3,091808	0,685459941
60	2,712624	0,724035608
65	2,391776	0,756676558
70	2,158432	0,78041543
75	1,837584	0,81305638

EK-15

Deney şartları: [BB]: 5,76 µM– **[ZnO]**: 2,4 mM – **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	5,366912	-
5	5,221072	0,027173913
10	4,754384	0,516320475
15	4,346032	0,557863501
20	3,996016	0,59347181
30	3,821008	0,611275964
35	3,675168	0,62611276
40	3,295984	0,664688427
45	3,150144	0,679525223
50	2,654288	0,729970326
55	2,508448	0,744807122
60	2,391776	0,756676558
65	2,304272	0,765578635
70	2,158432	0,78041543
75	2,012592	0,795252226
80	1,925088	0,804154303
85	1,837584	0,81305638

EK-16

Deney şartları: [BB]: 5,76 µM– **[ZnO]**: 12,2 mM – **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	14,846512	-
5	10,471312	0,294695481
10	6,650304	0,552062868
15	6,12528	0,587426326
20	5,512752	0,628683694
25	5,279408	0,644400786
30	5,221072	0,648330059
35	4,929392	0,667976424
40	4,81272	0,675834971
45	4,550208	0,693516699
50	4,316864	0,709233792
55	4,141856	0,721021611
60	3,93768	0,734774067
70	3,616832	0,756385069
75	3,20848	0,78388998
80	2,741792	0,815324165
90	2,595952	0,825147348
100	2,1876	0,852652259
110	2,100096	0,858546169
120	1,983424	0,866404715
130	1,954256	0,868369352
140	1,779248	0,880157171

EK-17

Deney şartları: [BB]: 5,76 µM– **[ZnO]**: 4,9 mM – **Uzaklık:** 4 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	9,829616	
5	7,554512	0,231454006
10	6,679472	0,320474777
15	5,862768	0,403560831
20	5,366912	0,454005935
25	5,221072	0,46884273
30	4,637712	0,528189911
35	4,404368	0,551928783
40	4,22936	0,569732938
45	3,93768	0,599406528
50	3,675168	0,62611276
55	3,091808	0,685459941
60	2,712624	0,724035608
65	2,391776	0,756676558
70	2,158432	0,78041543
75	1,837584	0,81305638

EK-18

Deney şartları: [BB]: 5,76 µM– **[ZnO]**: 4,9 mM – **Uzaklık:** 6 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	8,108704	-
5	7,904528	0,025179856
10	7,671184	0,053956835
15	7,350336	0,09352518
20	7,14616	0,118705036
25	6,766976	0,165467626
30	6,504464	0,197841727
35	6,183616	0,237410072
40	3,908512	0,517985612
45	3,587664	0,557553957
50	3,237648	0,600719424
55	2,741792	0,661870504
60	2,537616	0,68705036
65	2,391776	0,705035971
70	2,1876	0,730215827
75	2,012592	0,751798561
80	1,89592	0,76618705
85	1,779248	0,78057554

EK-19

Deney şartları: [BB]: 5,76 µM– **[ZnO]**: 4,9 mM – **Uzaklık:** 10 cm

Zaman (dk)	Konsantrasyon (µM)	Dönüşüm (%)
0	8,225376	-
5	7,962864	0,031914894
10	7,700352	0,063829787
15	7,292	0,113475177
20	7,116992	0,134751773
25	6,941984	0,156028369
30	6,591968	0,19858156
35	5,133568	0,375886525
40	4,783552	0,418439716
45	4,579376	0,443262411
50	3,646	0,556737589
55	3,35432	0,592198582
60	3,120976	0,620567376
65	2,829296	0,656028369
70	2,362608	0,712765957
75	2,100096	0,744680851
80	1,983424	0,758865248
85	1,808416	0,780141844
90	1,575072	0,808510638
95	1,429232	0,826241135

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Hanim Esra SAĞLAM

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Kurşunlu Anadolu Lisesi, 2008

Lisans: Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, 2013

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

1. SÖĞÜTSEN SERAMİK A.Ş (2014-2015)
2. AKBULUT GERİ DÖNÜŞÜM (2019- devam ediyor)