T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN OKSİT ESASLI KATALİZÖRLER VARLIĞINDA FARKLI YÖNTEMLERLE GİDERİLMESİNİN İNCELENMESİ

Esra Yeliz ALTUN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 28.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU
İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerinden faydalandığım, yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU'ya sonsuz teşekkür ederim.

Adsorpsiyon çalışmalarındaki yardımları ve sağladığı teknik destek için üniversitemiz Kimya Bölümü hocalarından Sayın Prof. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU'na teşekkür ederim.

Yapılan SEM analizleri için Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a, FTIR analizleri için İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL'a, BET analizleri için bölümümüz hocalarından Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ ve Arş. Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve verdiği moral ile yanımda olup beni cesaretlendiren sevgili Recep ALTUN'a teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2019 Esra Yeliz ALTUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. BOYAR MADDELER 3
2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 3
2.1.1.1. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması 3
2.1.1.2. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması 4
2.1.1.3. Boyama Özelliklerine Sınıflandırma 4
2.2. ADSORPSİYON 5
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri 5
2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon 5
2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon 6
2.2.1.3. İyonik Adsorpsiyon 6
2.2.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon 7
2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 7
2.2.2.1. Parçacık Boyutu 7
2.2.2.2. Yüzey Alanı 7
2.2.2.3. Adsorban Özellikleri ve Seçimi 7
2.2.2.4. Adsorbatın Çözünürlüğü 8
2.2.2.5. pH 8
2.2.2.6. Karıştırma Hızı 8
2.2.2.7. Temas Süresi 9
2.2.2.8. Sıcaklık 9
2.2.3. Adsorpsiyon İzotermleri 9

2.2.3.1. Giles İzotermi 9
2.2.3.2. Langmiur İzotermi 11
2.2.3.3. Freundlich İzotermi 13
2.2.3.4. Dubinin–Radushkevich (D-R) İzotermi 13
2.3. FOTOKATALİZ 15
2.3.1. Fotokatalizörler 15
2.3.2. Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler 16
2.3.2.1. Parçacık Boyutunun ve Yüzey Alanının Etkisi 17
2.3.2.2. Metal İyonu İlavesi 17
2.3.2.3. Fotokatalizör Miktarının Etkisi 18
2.3.2.4. Işık Şiddetinin Etkisi 18
2.3.2.5. Su Moleküllerinin Etkisi 19
3. MALZEME VE YÖNTEM 20
3.1. MALZEME 20
3.1.1. Katalizör Hazırlamada Sırasında Kullanılan Malzemeler 20
3.1.1.1. Etüv 20
3.1.1.2. Kalsinasyon fırını 21
3.1.1.3. Ultrasonik su banyosu 22
3.1.2. Adsorpsiyonda Kullanılan Malzemeler 22
3.1.2.1. Analitik Terazi 22
3.1.2.2. Çalkalayıcılı Su Banyosu 23
3.1.2.3. Saf (Destile) Su Cihazı 23
3.1.2.4. Santrifüj 24
3.1.2.5. UV-VİS Spektrofotometresi 24
3.1.3. Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler 25
3.1.3.1. Fotoreaktör Sistemi 25
3.1.3.2. Manyetik Karıştırıcı 26
3.2. YÖNTEM 26
3.2.1. Katalizörlerin Hazırlanması 26
3.2.1.1. Bi_2O_3 Katalizörünün Birlikte Çöktürme Metodu ile Hazırlanması 26
3.2.1.2. ZnO Katalizörünün Birlikte Çöktürme Metodu ile Hazırlanması 27
3.2.1.3. Yüzey Aktif Madde (YAM) Katkılı Katalizörlerin Hazırlanması 28
3.2.2. Katalizör Karakterizasyon Teknikleri 29
3.2.2.1. BET (Braun-Emmet-Teller) Yüzey Alanı Analizi 29

3.2.2.2. XRD (X-ışını Kırınımı) ile Yapı Analizi 31
3.2.2.3. FTIR (Fourier Infrared Dönüşümü) Spektroskopisi Analizi 33
3.2.2.4. DRS (Difüz Reflektans Spektroskopisi) Analizleri 33
3.2.2.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) 33
3.2.3. Adsorpsiyon Çalışma Şartları 34
3.2.3.1. Victoria Blue Stok Çözeltisinin Hazırlanması 34
3.2.3.2. Malachite Green Stok Çözeltisinin Hazırlanması 35
3.2.4. Fotokatalitik Reaksiyon Çalışma Şartları 35
3.2.4.1. Boyar madde Konsantrasyonlarının Tayin Edilmesi 36
4. BULGULAR 37
4.1. NANO MALZEMELERE AİT KATALİZÖR KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 37
4.1.1. BET (Braun-Emmet-Teller) Yüzey Alanı Sonuçları 37
4.1.2. XRD (X-ışını Kırınımı) Sonuçları 37
4.1.3. DRS (Difüz Reflektans Spektroskopisi) Sonuçları 42
4.1.4. FTIR (Fourier Infrared Dönüşümü) Spektroskopisi Sonuçları 44
4.1.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları 46
4.2. ADSORPSİYON ÇALIŞMA SONUÇLARI 49
4.2.1. Adsorpsiyon İzotermleri 49
4.3. FOTOKATALİTİK REAKSİYON ÇALIŞMA SONUÇLARI 59
4.3.1. Victoria Blue Boyar Maddesinin Farklı Katalizörler ile UV Işıma Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonlarının Sonuçları 60
4.3.1.1. Victoria Blue Boyar Maddesinin Bi_2O_3 Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları 62
4.3.1.2. Victoria Blue Boyar Maddesinin ZnO Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları 63
4.3.1.3. Victoria Blue Boyar Maddesinin Bi_2O_3-CTAB Katalizörü ile Görünür, UV-B, UV-C ve Güneş Işığı Altında Bozunma Reaksiyonları 64
4.3.1.4. Victoria Blue Boyar Maddesinin ZnO-CTAB Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları 65
4.3.2. Malachite Green Boyar Maddesinin Farklı Katalizörler ile UV Işıma Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonlarının Sonuçları 66
4.3.2.1. Malachite Green Boyar Maddesinin Bi_2O_3 Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları 68
4.3.2.2. Malachite Green Boyar Maddesinin ZnO Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları 69

4.3.2.3. Malachite Green Boyar Maddesinin Bi_2O_3-CTAB Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları 70

4.3.2.4. Malachite Green Boyar Maddesinin ZnO-CTAB Katalizörü ile Görünür, UV-B, UV-C ve Güneş Işığı Altında Bozunma Reaksiyonları..... 71

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 73

KAYNAKLAR 79

ÖZGEÇMİŞ 83

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Farklı tip Giles izoterm eğrilerinin gösterimi. 11

Şekil 2.2: Fotosentez ve fotokataliz arasındaki ilişki. 16

Şekil 3.1: Etüv. 21

Şekil 3.2: Kalsinasyon Fırını. 21

Şekil 3.3: Ultrasonik su banyosu. 22

Şekil 3.4: Analitik Terazi. 23

Şekil 3.5: Çalkalayıcılı su banyosu. 23

Şekil 3.6: Saf Su Cihazı. 24

Şekil 3.7: Santrifüj. 24

Şekil 3.8: UV-VIS Spektrofotometresi. 25

Şekil 3.9: Fotoreaktör Sistemi. 26

Şekil 3.10: Bi_2O_3 hazırlanmasına ait akış şeması. 27

Şekil 3.11: ZnO hazırlanmasına ait akış şeması. 28

Şekil 3.12: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon sırasında iç görünümü. 36

Şekil 4.1: Saf Oksit Yapılara ait XRD diyagramı. 39

Şekil 4.2: Saf Bi_2O_3 ve CTAB katkılı katalizörlere ait XRD diyagramı. 39

Şekil 4.3: Saf Bi_2O_3 ve CTAB katkılı katalizörlere ait 2θ kayması. 40

Şekil 4.4: Saf ZnO ve CTAB katkılı katalizörlere ait XRD diyagramı. 40

Şekil 4.5: Saf ZnO ve CTAB katkılı katalizörlere ait 2θ kayması. 41

Şekil 4.6: Örnek bir DRS spektrumu. 43

Şekil 4.7: Farklı katalizörlere ait DRS spektrumları. 44

Şekil 4.8: Oksit yapılara ait FT-IR spektrumları. 45

Şekil 4.9: ZnO katalizörüne ait SEM görüntüsü. 46

Şekil 4.10: Bi_2O_3 katalizörüne ait SEM görüntüleri. 47

Şekil 4.11: ZnO-CTAB katalizörüne ait SEM görüntüsü. 48

Şekil 4.12: Bi_2O_3-CTAB katalizörüne ait SEM görüntüsü. 49

Şekil 4.13: 25 ºC'de Bi_2O_3 katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 50

Şekil 4.14: 25 ºC'de Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 51

Şekil 4.15: 40 ºC'de Bi_2O_3 katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 52

Şekil 4.16: 40 ºC'de Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 52

Şekil 4.17: 55 ºC'de Bi_2O_3 katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 53

Şekil 4.18: 55 ºC'de Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 54

Şekil 4.19: 25 ºC'de ZnO katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 55

Şekil 4.20: 25 ºC'de ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 55

Şekil 4.21: 40 ºC'de ZnO katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 56

Şekil 4.22: 40 ºC'de ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 57

Şekil 4.23: 55 ºC'de ZnO katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 58

Şekil 4.24: 55 ºC'de ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi. 58

Şekil 4.25: Bi_2O_3, Bi_2O_3-CTAB, ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Victoria Blue boyar maddesinin UV-B ve UV-C ışık altında % renk giderimi. 61

Şekil 4.26: Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında farklı ışık kaynakları altında Victoria Blue boyar maddesinde % renk giderimi. 62

Şekil 4.27: Victoria Blue boyar maddesinin Bi_2O_3 katalizörü varlığında karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği. 63

Şekil 4.28: Victoria Blue boyar maddesinin ZnO katalizörü varlığında karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği. 64

Şekil 4.29: Victoria Blue boyar maddesinin Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında karanlık, görünür ışık, güneş ışığı, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği. 65

Şekil 4.30: Victoria Blue boyar maddesinin ZnO katalizörü varlığında karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği. 66

Şekil 4.31: Bi_2O_3, Bi_2O_3-CTAB, ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Malachite Green boyar maddesinin UV-B ve UV-C ışık altında % renk giderimi. 67

Şekil 4.32: ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin farklı ışık kaynakları altında % renk giderimi. 68

Şekil 4.33: Bi_2O_3 katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği. 69

Şekil 4.34: ZnO katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği. 70

Şekil 4.35: Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği. 71

Şekil 4.36: ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin karanlık, görünür ışık, güneş ışığı, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği. 72

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddelerin Sınıflandırılması. 4

Tablo 2.2: Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Madde Sınıflandırılması. 4

Tablo 2.3: Boyama Özelliklerine Göre Boyar Madde Sınıflandırması. 5

Tablo 2.4: Kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar. 6

Tablo 4.1: Oksit yapılara ait BET yüzey alanı sonuçları. 37

Tablo 4.2: Katalizörlere ait XRD analizi sonuçları. 38

Tablo 4.3: Oksit yapılara ait bant boşluk enerjileri. 43

Tablo 4.4: 25 ºC'de Bi_2O_3 ve Bi_2O_3-CTAB katalizörleri varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri. 50

Tablo 4.5: 40 ºC'de Bi_2O_3 ve Bi_2O_3-CTAB katalizörleri varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri. 51

Tablo 4.6: 55 ºC'de Bi_2O_3 ve Bi_2O_3-CTAB katalizörleri varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri. 53

Tablo 4.7: 25 ºC'de ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri. 54

Tablo 4.8: 40 ºC'de ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri. 56

Tablo 4.9: 55 ºC'de ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri. 57

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

q_d : Adsorplanan madde miktarı
q_{max} : Adsorplanan maksimum madde miktarı
b : Adsorpsiyon sabiti
c_d : Adsorplanan maddenin denge derişimi
K_F : Freundlich izoterm sabiti
n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti
K_{DR} : Dubinin-Radushkevich sabiti
ε : Polanyi potansiyeli
R : Reflektans
E : Adsorpsiyon enerjisi
α : Molekülün izdüşüm alanı
β : Maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği
θ : Yansıma açısı
λ : Dalga boyu
M : Adsorplanan molekül ağırlığı
N_0 : Avogadro sayısı
p : Gaz kısmi basıncı
p_0 : Doygunluk basıncı
S_g : Yüzey alanı
D : Ortalama kristalit boyutu
V : Adsorplanan gaz hacmi
V_m : Tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmi

Kısaltmalar	Açıklama
VB	: Victoria Blue
MG	: Malachite Green
BET	: Braun-Emmet-Teller
XRD	: X-ışını Kırınımı
FTIR	: Fourier Infrared Dönüşümü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FWHM	: Yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği
CTAB	: Cetyltrimetil-amonyum bromit
YAM	: Yüzey Aktif Madde

ÖZET

TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN OKSİT ESASLI KATALİZÖRLER VARLIĞINDA FARKLI YÖNTEMLERLE GİDERİLMESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra Yeliz ALTUN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Tekstil boyar maddeleri atık sularda bulunan, insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyen kirleticilerden biridir. Bu kimyasalların atık sulardan uzaklaştırılması canlı yaşamı için önemlidir.

Bu tez çalışmasında, birlikte çöktürme yöntemi ile Bi_2O_3 ve ZnO sentezlenmiştir. , Sentezlenen fotokatalizörler yardımı ile boyar maddelerin (Victoria Blue, Malachite Green) giderilmesi için adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktivitesini iyileştirmek amacı ile saf oksit yapılara yüzey aktif madde (CTAB) ilavesi yapılmış ve Bi_2O_3-CTAB ve ZnO-CTAB katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörlerin BET, XRD, DRS, FTIR ve SEM analizleri ile yapısal özellikleri belirlenmiştir. Boyar maddelerin, hazırlanan katalizörler varlığında adsorpsiyonu ve fotokatalitik bozunma reaksiyonları incelenmiştir.

Boyar maddelerin, hazırlanan katalizörler varlığında adsorpsiyonu UV-VIS spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm yöntemleri üç farklı sıcaklık ve dört farklı derişimde adsorpsiyon izoterm deneyleri için uygulanmıştır.

Fotokatalitik bozunma reaksiyonları ise hazırlanan katalizörler ile farklı ışık kaynakları altında gerçekleştirilmiştir. Değiştirilen ışık kaynaklarının boyar madde giderimine etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sonuçları UV-VIS cihazı ile analiz edilmiş, boyar maddelerin % renk giderimleri hesaplanmıştır. Victoria Blue boyar maddesinin, Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında güneş ışığı altında 60 dakika içersinde tam olarak (%100) renk giderimi sağlanmıştır. Malachite Green boyar maddesinin ise, ZnO-CTAB katalizörü varlığında güneş ışığı altında 120 dakika içerisinde tam olarak (%100) renk giderimi sağlanmıştır.]

Haziran 2019, [101.] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Boyar madde, adsorsiyon, fotokatalitik bozunma, yüzey aktif madde]

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF TEXTILE DYES BY DIFFERENT METHODS IN THE PRESENCE OF OXIDE BASED CATALYSTS

M.Sc. THESIS

Esra Yeliz ALTUN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Textile dyestuffs are one of the pollutants found in wastewater that negatively affect human and environmental health. Removal of these chemicals from waste water is important for living life.

In this thesis, Bi_2O_3 ana ZnO were synthesized with coprecipitation method. The adsorption and photocatalytic degradation reactions were performed to remove dyes (Victoria Blue, Malachite Green) by synthesized photocatalysts. Bi_2O_3 ana ZnO were modified with Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) in order to improve the degradation activity of the catalysts.

Structural properties of catalysts were determined by BET, XRD, DRS, FTIR and SEM analyzes. Adsorption of dyes on prepared catalysts and photocatalytic degradation reactions were investigated.

Adsorption of dyes on prepared catalysts was analyzed by UV-VIS spectrophotometer. Langmuir, Freundlich and D-R isotherm methods were applied for adsorption isotherm experiments at three different temperatures and four different concentrations.

The photocatalytic degradation reactions were carried out with the prepared catalysts under different light sources. The effect of light sources on degradation was investigated. The reaction results were analyzed by UV-VIS spectrophotometer and color removal of the dyes (%) was calculated. The Victoria Blue dyestuff achieved complete (100%) decolorization in 60 minutes under sunlight in the presence of Bi_2O_3-CTAB catalyst. Malachite Green dyestuff, in the presence of Bi_2O_3-CTAB catalyst under sunlight in 120 minutes, complete (100%) color removal was achieved.

June 2019, 101 pages.

Keywords: Dyestuff, adsorption, photocatalytic degradation, surfactant

1. GİRİŞ

Endüstrinin gelişmesi ve nüfusun artmasıyla birlikte son yıllarda ortaya çıkan kirlilikler ve bu kirliliklerin sudan giderimi önemli bir problem oluşturmaktadır. Yeraltı sularının ve yüzeysel suların kirlenmesine neden olan başlıca kaynaklar endüstriyel atık sularıdır.

Ülkemizde ve dünyada artan endüstri ile birlikte ilaç, gıda, tekstil, kağıt, petrokimya gibi sanayi tesisleri birbirinden farklı ve sayılması mümkün olmayacak kadar fazla maddeyi atık olarak sulara bırakmaktadır. Suların içerisindeki bu zararlı maddelerin değişik arıtma yöntemleri ile çevreye zarar vermeyecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılmasının sağlanması çevresel açıdan büyük yararlar sağlayacaktır. Ayrıca geri kazanılan atık suların endüstride tekrar kullanılmasının, var olan temiz su tüketiminin azalması, güvenilir su kaynaklarının zarar görmemesi ve çoğaltılması gibi faydaları bulunmaktadır.

Tekstil boyar maddelerinin kimyasal kirleticiler arasında önemli bir yeri vardır ve suya bir kere karıştığında, sentetik kökenleri ve karmaşık molekül yapıları nedeniyle sudan uzaklaştırılması güç olur. Günümüzde yaklaşık olarak yüz binden fazla ticari boyanın yılda 7×10^5-10^6 ton üretildiği düşünülmektedir. Yüksek miktarlardaki bu üretimlerin çevreye deşarjının kesin verileri kantitatif olarak bulunmamaktadır. Ancak endüstride kullanılan bu boyların %10-15'inin atık sular aracılığıyla çevreye geçtiği raporlanmıştır (Gupta, 2009).

Yapılan bu çalışmanın amacı, tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma yöntemleri ile atık sulardan giderilmesinin incelenmesidir. Uygulanacak yöntemlerde kullanılmak üzere farklı oksit katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin mekanik dayanımının ve kimyasal kararlılıklarının yüksek olması, bozunma sonrasında zararsız bileşiklere dönüşümünü sağlayabilecek şekilde etkin ve seçici olması gerekmektedir.

Tekstil boyar maddelerinin, saf oksit katalizörler ve aktivitelerini arttırmak amacı ile yüzey aktif madde katkılı halleri üzerinde adsorpsiyonlarının UV-VIS Spektrofotometresi ile takip edilmesi, farklı sıcaklık ve derişimlerde Langmuir, Freundlich, D-R adsorpsiyon izotermlerinin uygulanması yapılan tez çalışmasının amaçlarından biridir.

Tam bozunmanın gerçekleşmesi ve reaksiyon sürelerinin kısa olması için katalizör hazırlamak, hazırlanan katalizörün geliştirilmesini sağlamak ve bu katalizörler kullanılarak tekstil boyar maddelerinden olan Victoria Blue ve Malachite Green ‘in UV ışık altında bozulmasını sağlamak bu tez çalışmasının amaçları arasındadır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BOYAR MADDELER

Uygulandığı materyalin renklendirilmesinde kullanılan ve bu materyale kimyasal bağlar ile bağlanan maddelere 'boyar madde' denir. Bitkilerden veya hayvanlardan doğal yollarla elde edilebilen boyar maddeler, yapay olarak da üretilebilirler.

Karmaşık kimyasal yapılarından dolayı biyolojik bozunmaya dayanıklı olan boyar maddeler uzun yıllar boyunca bozunmadan kalabilirler. Karıştıkları doğal sularda ışığı engellediklerinden dolayı ortamdaki canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilerler. Ekolojik dengenin bozulmasına yol açarlar. Bu yüzden boyar maddelerin giderilmesi için çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyokimyasal yöntemler uygulanmaktadır.

2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Çözünürlükleri, boyama özellikleri, kimyasal yapıları, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristik özellikleri göz önüne alınarak farklı şekillerde sınıflandırılabilirler.

2.1.1.1.Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Bu sınıflandırma çeşidine göre boyar maddeler incelenirken yapılarındaki tuz meydana getiren gruba bakılır. Eğer boyar madde molekülünde tuz oluşturabilen grup yok ise bu grup sentez sırasında boyar madde molekülüne sonradan eklenebilir. Bu sayede çözünürlük sağlanır. Boyar maddeler çözünürlüklerine göre iki grupta incelenirler. Bunlar suda çözünen boyar maddeler ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir (Başer ve İnanıcı, 1990). Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması Tablo 2.1' de gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.

Suda Çözünen	Suda Çözünmeyen
• Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler • Katyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler • Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler	• Substratta Çözünen Boyar Maddeler • Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler • Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler • Polikondensasyon Boyar Maddeleri

2.1.1.2.Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler içerdikleri kimyasal yapılarına göre de gruplandırılabilirler. Yapısal olarak sınıflandırmada molekülün temel yapısı, molekülün renk verici ve kromojen özellikteki grupları esas alınır (Yılmaz, 2019). Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması Tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Madde Sınıflandırılması.

Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma
• Azo Boyar Maddeler • Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler • Polimetin Boyar Maddeler • Arilmetin Boyar Maddeler • Karbonil Boyar Maddeler • Kükürt Boyar Maddeler

2.1.1.3.Boyama Özelliklerine Sınıflandırma

Tekstil uygulamalarında boyar maddelerin kimyasal yapılarına değil genellikle elyafı hangi yöntemle boyadığına bakılır. Bu nedenle oluşturulan boyama özelliklerine göre sınıflandırma Tablo 2.3'de gösterilmektedir.

Tablo 2.3: Boyama Özelliklerine Göre Boyar Madde Sınıflandırması.

Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler
• Bazik Boyar Maddeler • Asidik Boyar Maddeler • Direkt Boyar Maddeler • Mordan Boyar Maddeler • Reaktif Boyar Maddeler • Metal Kompleks Boyar Maddeler • Dispersiyon Boyar Maddeler • Pigment Boyar Maddeler

2.2.ADSORPSİYON

Farklı fazlardaki sıvı ya da gaz moleküllerinin katı veya sıvı fazda bulunan bir yüzeye tutunması olayına ya da bir maddenin iki faz arasındaki arayüzde birikimine 'adsorpsiyon' denir. Yüzeyde tutunan ve konsantrasyonu artan madde için adsorplanmış madde, adsorpsiyonun meydana geldiği bölüm için ise adsorban ifadesi kullanılmaktadır (Onursal, 2019; İlyas, 2019).

2.2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyon olarak dört ayrı başlık altında sınıflanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde, bu dört ayrı sınıf altındaki adsorpsiyon türleri birlikte veya peş peşe görülebilirler.

2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde molekülleri ile katı yüzey arasında oluşan dipol dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri neticesinde meydana gelen adsorpsiyon çeşidine fiziksel adsorpsiyon denir. Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir elektron paylaşımı olmamakla birlikte, tek tabakalı ya da multimoleküler olabilen tepkime tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermik olup sıcaklıktaki artış ile verim azalmaktadır (Arslanoğlu, 2012; Demir ve Yalçın, 2014; Hamutoğlu ve diğ., 2012; Aşkın, 1994; Oğuz, 1986).

2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller ile yüzey arasında oldukça büyük olan Van der Vaals kuvvetleri kimyasal bağ oluşturur. Genellikle kovalent olan bu bağlarda, elektron paylaşımı ve alışverişi meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmakla birlikte tersinmezdir. Adsorbe olan moleküller ile yüzey arasındaki kuvvet arasında yüksek ısıda gerçekleşen bu kimyasal reaksiyon sonucu sıcaklık artışı görülmektedir (Özer 1994). Yüksek sıcaklıklarda reakte olduğundan sıcaklık artışına paralel olarak adsorpsiyonun hızı ve veriminde artış görülmektedir (Arslanoğlu, 2012; Demir ve Yalçın, 2014; Hamutoğlu ve diğ., 2012; Aşkın, 1994). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Tabla 2.4'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4: Kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar.

Fiziksel Adsorpsiyon	**Kimyasal Adsorpsiyon**
Zayıf van der waals kuvvetleri vardır.	Daha kuvvetli kimyasal bağlar etkilidir.
Multi-moleküler tabaka oluşturabilir.	Genel olarak monomoleküler tabaka oluşturur.
Adsorpsiyon ısısı 20-100 kj.mol^{-1}'dir.	Adsorpsiyon ısısı 100-400 kj.mol^{-1}'dir
Spesifik değildir.	Spesifiktir.
Tersinirdir.	Tersinmezdir.

2.2.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonların adsorplanan madde yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile tutunması olayı iyonik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Zıt yüklere sahip adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyin bu ters yüklenmeden dolayı birbirlerini çekmesi önemli olmakla birlikte, elektriksel anlamda daha yüklü iyonlarla çap bakımından daha küçük olan iyonlar daha iyi adsorplanırlar (Orbak, 2009; Demir ve Yalçın, 2014).

2.2.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Koku, metal ve boya oluşturan maddelerin canlı ve ölü biyokütle ya da benzerleri ile giderilmesi yöntemi biyosorpsiyon (biyolojik adsorpsiyon) olarak nitelendirilmektedir. Biyolojik adsorpsiyon yönteminde biyolojik etmenler adsorban olarak kullanılırlar. Biyosorpsiyonda katı ve sıvı faz bulunmaktadır ve katı faz biosorbent, sıvı faz sorbent olarak adlandırılmaktadır (Fomina, ve Gadd, 2014; Arslanoğlu, 2012).

2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorbentin parçacık boyutu, adsorbentin özellikleri ve seçimi, sıcaklık, karıştırma hızı, pH, adsorbentin yüzey alanı, temas süresi adsorpsiyona etki eden faktörler olup bu faktörler aşağıda detaylandırılmıştır.

2.2.2.1. Parçacık Boyutu

Adsorbentin parçacık büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Adsorbentin adsorplama hızı, tanecik boyutunun büyüklüğü arttıkça azalmaktadır. Belirli miktar aralığındaki adsorbentle gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinde eşit parçacık boyutlarındaki taneciklerin adsorpsiyon kapasitesi ve hızı yaklaşık olarak doğrusal değişim göstermektedir (Berkan, 2010).

2.2.2.2. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon prosesii gerçekleşme şekli itibariyle yüzey olayı olması bakımından adsorbanın sahip olduğu etken özelliklerinden bir tanesi de yüzey alanıdır. Katı maddelerin tümü adsorbat olarak kullanılabilir fakat adsorbentin yüzey yapısı, adsorpsiyon kapasitesine doğrudan etki etmektedir. Adsorpsiyon sürecinde maksimum verimin alınması yüzey alanı ile doğru orantılıdır.

2.2.2.3. Adsorban Özellikleri ve Seçimi

Katı maddenin içindeki ve yüzeyindeki boşluklar, çatlak ve kanallar ile oyuklar gözenek olarak adlandırılır. Gözenek yapısının yüzey alanı artırıcı özelliğinin bulunması itibariyle yüksek gözenek hacmi olan maddelerin tercih edilmesi avantajlıdır. Gözenek çapı ile adsorplanmak istenen maddenin molekül çapının orantılı olması gerekmekle birlikte belli bir kütleye sahip

katı adsorbentin adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbentte gözenekli yapının olması ve birim yüzey ağırlığı ile artar. Katı adsorbentin bir gramındaki gözeneklerin toplam hacmi, özgül gözenek hacmi olarak nitelendirilmektedir. Bu gözeneklere sahip duvarların toplam yüzeyi ise özgül yüzey alanı olarak tanımlanmaktadır (Tasmakıran, 2010).Endüstriyel alanlarda adsorpsiyon teknikleri için tercih edilen ve çok rastlanan adsorbentler; gözenek boyutu büyük reçineler, silikajel, bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif karbonlardır.

2.2.2.4. Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorbat yapısını etkileyen önemli faktörlerden olan çözünürlük; adsorpsiyon prosesinde dengeyi kontrol altında tutmasıyla sürece etki eden önemli faktörler arasında yer alır. Çözelti içindeki maddenin adsorpsiyonu ile adsorpsiyon sürecinin gerçekleştiği ortam çözünürlüğü arasında ters ilişki vardır. Suda az çözünebilen (hidrofobik) yapıdaki adsorbanlar bunlara örnektir. Çözünen ile çözücü arasındaki bağ güçlendikçe adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacağından çözünen ile çözücü arasındaki bağ ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon o kadar düşer. Yüklü iyonlarda görülen adsorpsiyon en düşük seviyelerde olurken nötrler için adsorpsiyon en yüksek değerlerde olmaktadır (Berkan, 2010).

2.2.2.5. pH

Adsorpsiyona etki eden en önemli ve temel faktörlerden biri de pH değeri olup çözeltinin pH'ının adsorpsiyona etki etmesinin birçok sebebi bulunmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde sıvı fazın pH değerindeki değişim, içerisinde çözünen adsorbatın iyonlaşma seviyesini doğrudan etkilemektedir. pH seviyesinin değişmesi adsorbatın elektrostatik yükünün de değişmesine neden olur. Bu durum da adsorpsiyonu pozitif ya da negatif etkiler (Taşkın, 2013).

2.2.2.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak etkilenmekle birlikte karıştırma hızındaki dengesiz artış ya da düşüş adsorpsiyon kapasitesini düşürecek birer parametre olarak karşımıza çıkar. Bu noktada optimum karıştırma hızı önem kazanmakla birlikte adsorpsiyon yüzdesini artırıcı faktör, karıştırma hızında optimumun sağlanmasıdır.

2.2.2.7. Temas Süresi

Etken faktörlerden bir diğeri olan temas süresi arttıkça genel olarak adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde maksimum verim elde edilebilecek optimum temas süresinin belirlenmesi bu noktada önem kazanmaktadır.

2.2.2.8. Sıcaklık

Adsorpsiyonun hangi tip olacağının karakterize edilmesinde en önemli parametrelerden biri sıcaklık faktörüdür. Ekzotermik ya da endotermik karakter göstermesinde sıcaklık parametresinin değişimi önemli etkendir. Adsorpsiyonun ekzotermik özellik göstermesi durumunda ortamın sıcaklığının düşmesi adsorpsiyon kapasitesini artıracaktır. Endotermik özellik göstermesi durumunda ortamın sıcaklığındaki artış ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artma meydana gelecektir (Demir, 2014).

2.2.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon prosesi, adsorplayıcının tanecik büyüklüğü, pH,yüzey alanı, sıcaklık, temas süresi ve karıştırma hızı gibi bir çok fizikokimyasal faktörün etkisindedir. Bu faktörlere bağlı olan adsorpsiyon proseslerindeki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır. Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarının denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki bağıntı "adsorpsiyon izotermi" olarak ifade edilmektedir. Denge tepkimesi olan adsorpsiyon prosesinde denge sağlandıktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır; sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı konsantrasyonun fonksiyonu olarak bulunur. Sabit sıcaklıkta denge durumunda olan çözeltideki kalan çözünen konsantrasyonu, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen madde miktarına karşı grafik çizilerek adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bir fonksiyon elde edilir (Arslan, 2009). Adsorpsiyon izotermleri, adsorplanacak maddenin özelliklerine, sıcaklığına, derişimine ve adsorplanan maddenin miktarına bağlıdır. Adsorpsiyon izoterm çeşitleri olarak; Giles İzotermi, Freundlich izotermi, Langmuir izotermi, Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi hakkında bilgi verilecektir.

2.2.3.1. Giles İzotermi

Katı yüzeylerdeki adsorpsiyon mekanizmaları dört temel başlık (L tipi, S tipi, C tipi ve H tipi) ve bu başlıkların alt grupları olarak ayrılmaktadır (Akdut, 2015). Giles izoterm eğrileri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

‘S’ tipi izoterm;

İzotermin bükülme noktası S harfine benzer ve bu tip adsorpsiyonda en az bir çift zıt mekanizma bulunur. Örnek olarak kil ve benzeri katılar üzerinde, iyonik olmayan organik maddelerin adsorpsiyonu gösterilebilir.

‘L’ tipi izoterm;

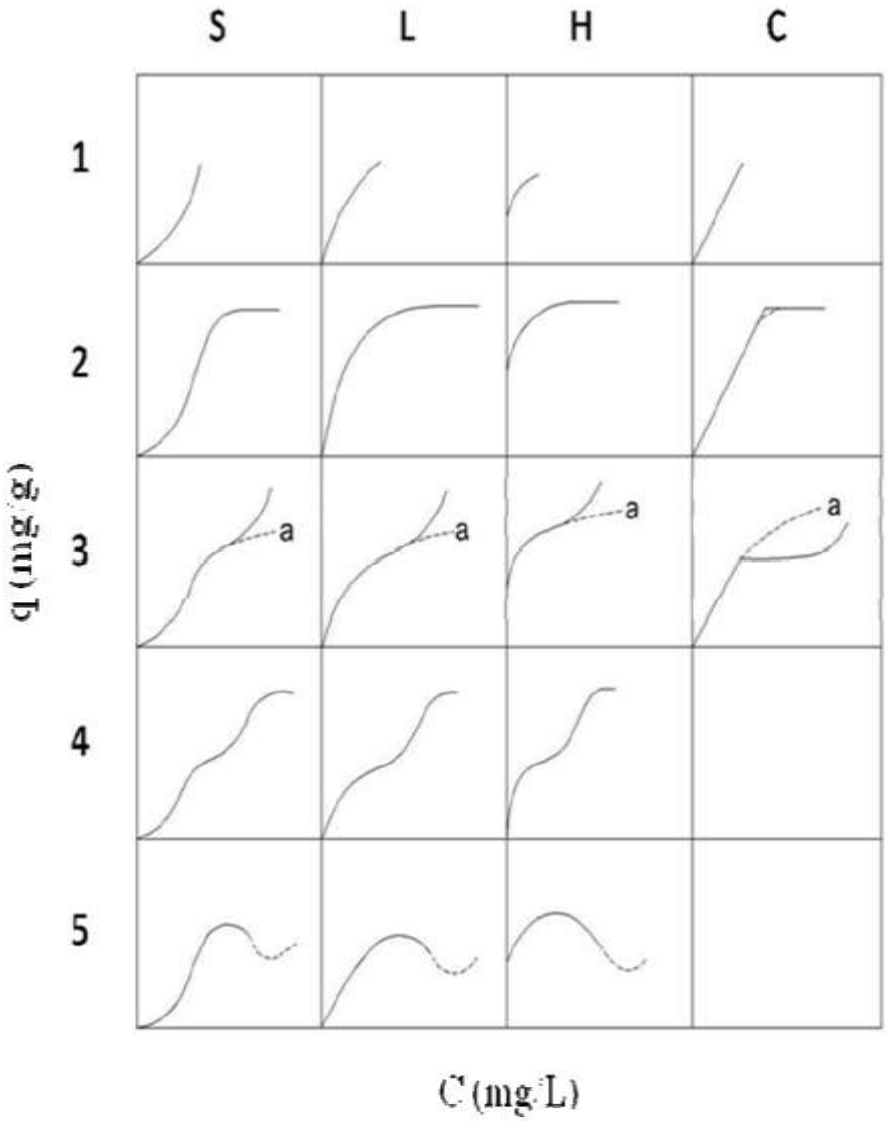
Katı tarafından adsoplanan miktar ile çözelti içerisinde kalan bileşiğin konsantrasyonu arasındaki oran çözücünün derişimi arttıkça içbükey bir eğri oluşturarak azalma gösterir. Katı üzerindeki aktif bölgeler doyma noktasına ulaştıkça adsorplama işlemi zorlaşır.

‘H’ tipi izoterm;

Bu izoterm, ‘L’ tipi izotermin başlangıç konsantrasyonunun çok yüksek olduğu durumlardır. Adsorbatın, adsorbana çok büyük bağlanma isteği göstermesiyle meydana gelir. Örnek olarak polimerik moleküller ya da iyonik miseller gösterilebilir.

‘C’ tipi izoterm;

Katı tarafından adsorplanan miktar ile çözelti içerisinde kalan bileşiğin konsantrasyonu arasında herhangi bir derişimde belirli bir oran olduğunu gösterir ve bu orana dağılım katsayısı ya da bölünme katsayısı adı verilir. Oluşan eğri orijinden geçmektedir.



Şekil 2.1: Farklı tip Giles izoterm eğrilerinin gösterimi.

2.2.3.2. Langmiur İzotermi

Adsorpsiyon prosesleri içinde en yaygın olarak kullanılan modellerden bir tanesi Langmuir denklemidir. Langmuir aşağıdaki prensipleri kabul etmiştir.

- Adsorpsiyon monomolekülerdir.

- Adsorpsiyon dengesi, dinamik bir dengedir. Herhangi bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı ile katının yüzeyinden ayrılan madde miktarı birbirine eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise, katının daha önce monomoleküler bir tabaka tarafından örtülmüş yüzeyi ile orantılıdır.
- Bir adsorbatın adsorpsiyonu, katı yüzeyinde tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır. Bu katı yüzeyi heterojen değildir yani her bağ noktasının birbirini çekim kuvveti adsorbat molekülü için aynıdır. Adsorplanmış moleküler sınırlandırılmıştır. Yani katı yüzeyi etrafında hareketsizdirler.

Adsorbe edilen madde miktarı, sabit sıcaklıktaki kısmi basıncın veya derişiminin bir fonksiyonu olarak nitelendirilir ve adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Abdueva, 2006). Langmuir izoterm denklemi, katı yüzey üzerindeki maddelerin adsorpsiyonunu, katı/sıvı ara yüzeyindeki bir ortamın sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonuna ya da gaz basıncına bağlayan bir fonksiyondur. Langmuir izoterm modeli başlangıçta gözenekli katılar üzerine gazların fiziksel adsorpsiyonu için geliştirilmiş olsa da zamanla kimyasal adsorpsiyona da uygun bir model olduğu saptanmıştır (Sayda, 2017). Adsorbentin homojen yüzeyine adsorplanan boyar maddeler, denge anına kadar yüzeyi doldurarak denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşırlar. Bu da tek tabaka adsorpsiyonunun gerçekleşmesini zorunlu kılar. Düşük konsantrasyonlarda analitik hassasiyet azaldığından dolayı daha iyi sonuç göstermektedir.

Bu adsorpsiyon izotermi Denklem 2.1 ile açıklanmaktadır.

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}.b.C_d} \qquad (2.1)$$

q_d = Birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

q_{max} = Tek tabakada adsorplanan en yüksek madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

b = Langmuir adsorpsiyon sabiti ($L.mg^{-1}$)

c_d = Adsorplanan maddenin denge derişimi ($mg.g^{-1}$)

2.2.3.3. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modelinde, adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının konsantrasyon ile hızlı bir şekilde artış gösterip sonrasında katı yüzeyindeki moleklüllerin doyma noktasına gelmesi ile yavaşlayan bir artış görülür. Bu modele göre, adsorbentin derişimin artmasıyla birlikte adsorpsiyonun kapasitesi artar. Aynı bağ enerjisine sahip yüzeylerde ve adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu kabul edilen durumlarda bu model, Langmuir izoterminden elde edilmiş bir denklemdir. Langmuir modelindeki b adsorpsiyon sabitinin heterojen yüzey enerjileri için q_e'nin bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu anlatmaktadır. Bu tip olaylar içim Freundlich denklem 2.2'yi geliştirmiştir (Savcı, 2005).

$$q_d = K_F . C_d^n \tag{2.2}$$

q_d = Birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

K_F = Freundlich izoterm sabiti (Adsorpsiyon kapasitesi)

n = Adsorpsiyon şiddeti (Freundlich izoterm sabiti)

c_d = Dengede çözeltideki adsorbanın derişimi ($mg.g^{-1}$)

Denklem 2.2'nin her iki tarafının doğal logaritması alındığında Denklem 2.3 oluşur.

$$lnq_d = lnK_F + n . lnC_d \tag{2.3}$$

lnq_d ile lnc_d arasında çizilen grafiğin eğiminden Freundlich adsorpsiyon izoterm sabiti K_F ve kesiminden Freundlich adsorpsiyon izoterm sabiti n bulunmaktadır. n<1 olduğu durumlarda, yüzey konsantrasyonunun artması ile birlikte bağlanma enerjisi azalma gösterir ve bu olayın nedeni farklı yüzey konumlarının farklı bağlanma enerjilerine sahip olması olarak açıklananır. Bu durumdan dolayı ortalama bağlanma kuvveti azalır. Adsorpsiyon şiddetinin 1'den küçük olması; tercih edilen bir adsorpsiyon oluştuğunu göstermektedir (Reed, 1994).

2.2.3.4. Dubinin–Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, gözenek doldurma mekanizması ile subkritik buharların mikro gözenekli katı maddeler üzerine adsorpsiyonu için tasarlanmış olup genel olarak adsorpsiyon mekanizmasını heterojen yüzeylere ifade etmek için Gaussian enerji

dağılımı ile uygulanan deneysel bir adsorpsiyon modelidir. D-R izotermi, özellikle metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ayırmak için gerçeklenmiştir.

Adsorpsiyonun görünür serbest enerjisini ve karakteristik gözenekliliği tespit edebilmek amacıyla Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılmıştır. Lineer form Denklem 2.4'deki şekilde gösterilebilir (Celebi ve diğ., 2007; Dubinin, 1959; Ayawei ve diğ., 2017; Theivarasu ve Mylsamy, 2011).

$$lnq_e = lnq_m - K_{DR}.\varepsilon^2 \quad (2.4)$$

q_e = birim adsorban başına düşen adsorbat miktarı (mg.g^{-1} ya da mol.g^{-1})

q_m = en yüksek adsorban kapasitesi

K_{DR} = Dubinin-Radushkevich sabiti (L.mg^{-1} ya da L.mol^{-1})

ε = Polanyi potansiyeli

Polanyi potansiyelinin konsantrasyon ile ilişkisi ise Denklem 2.5 ile açıklanır.

$$\varepsilon = R.T.\ln(1 + {}^{1}/_{C}) \quad (2.5)$$

R = Gaz sabiti (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1})

T = Sıcaklık

C = Denge konsantrasyonu

Ortalama adsorpsiyon enerjisi ise Denklem 2.6 ile ifade edilir.

$$E = (-2K)^{1/2} \quad (2.6)$$

Adsorpsiyon enerjisi (E) değeri, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. E, 8 ile 16 Kj.mol^{-1} aralığında ise mekanizma iyon değişimi, E<8 Kj.mol^{-1} ise fiziksel adsorpsiyon, E>16 Kj.mol^{-1} ise difüzyondur.

2.3.FOTOKATALİZ

Işığı absorplayan cismin enerjisini bir başka cisme aktarmak suretiyle o cismin değişimini sağlaması işlemi fotokataliz olarak adlandırılmaktadır. Heterojen fotokataliz işlemi, atık sulardaki zararlı organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması işleminde son zamanlarda umut verici metodlardan olmuştur. Bu yöntemle organik kirleticiler CO_2, H_2O ve mineral asitlere, tuzlara kadar tamamen parçalanarak doğaya kazandırılması bakımından önem taşır. Fotokataliz, maliyetinin düşüklüğü, yüksek verimliliği, düşük organik kirletici seviyeleri sağlayabilmesi, yöntemin uygulanması bakımından basit oluşu, zararsız son ürünler oluşturması gibi özelliklerinden dolayı günümüzde en çok kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir (Levent, 2008; Duyar, 2015)

Fotokataliz, temelde birbirinden ayrı beş basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar, elektronların sıvı fazdan katı madde (katalizör) yüzeyine hareketi, reaktanların katı madde yüzeyine adsorpsiyonu, adsorplanan yüzeyde fotokatalitik reaksiyon gerçekleşmesi, oluşan yan ürünlerin desorpsiyonu, ürünlerin katı yüzeyinden ayrılması olarak ifade edilir.

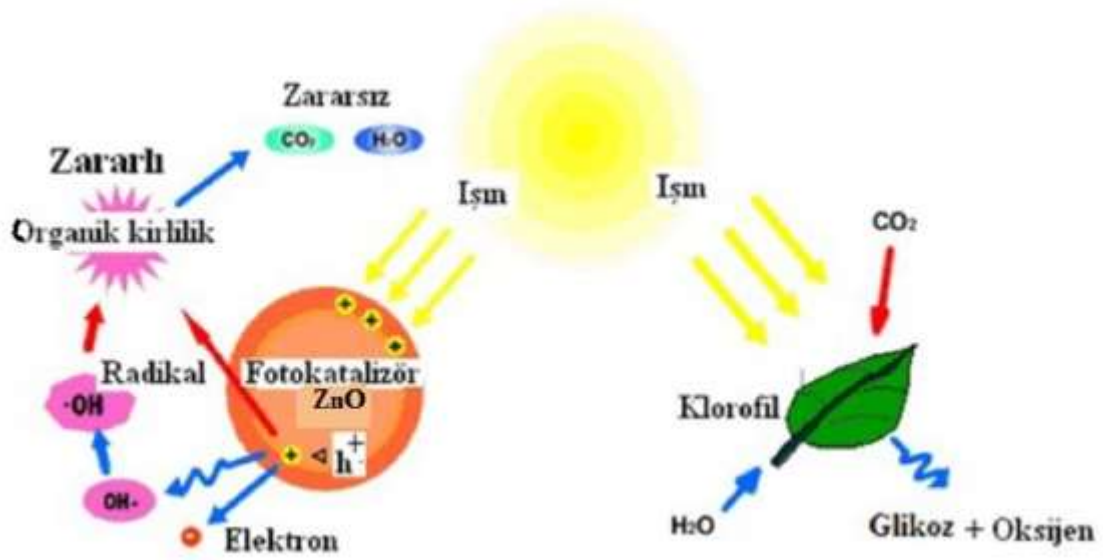
Fotokatalitik reaksiyon, katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşir. Reaktanın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlar ve parçalanma olayı bitene kadar devam eder.

2.3.1. Fotokatalizörler

Fotokatalizör, halojen ışık kaynağı veya UV ışık varlığında aktifleşerek oksijen ve hidroksil radikalleri gibi güçlü yükseltgen ya da indirgen aktif yüzeyler meydana getiren bir yarı iletken malzemeye denilmektedir. İdeal fotokatalizörde bulunması gereken özellikleri halojen ya da UV ışımaları altında aktif hale gelebilmesi, kolay sentezlenebilir ve ucuz olması, dış ortamdan etkilenmemesi ve kimyasallara karşı direnç gösterebilmesi, toksik özellikte olmaması ve fotokatalitik aktivasyonunun yüksek olması, nano boyutlarda kristal bir yapıya sahip olması ve geniş yüzey alanının bulunması şeklinde sıralamak mümkündür (Sarıbel, 2017).

Fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen süreç, fotosentez sürecine benzetmek mümkündür. Bitkilerde bulunan klorofil de bir çeşit fotokatalizör işlemi gerçekleştirmektedir. Şöyle ki klorofil, bitki üzerine gelen güneş ışınlarını absorplayarak, karbondioksit ve suyu glikoz ve oksijene dönüştürür. Aynı şekilde fotokatalizörler de absorpladığı güneş ışınları ve UV ışınlarını ile yüzeydeki kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (hidroksil radikalleri,

peroksit ve oksitleri) meydana getirerek, toksik organik moleküllerin parçalanmasını sağlayarak, su ve karbondioksit gibi zararsız türlerin meydana gelmesini sağlar. Birbirine benzetilen fotosentez ve fotokataliz süreçleri basit olarak Şekil 2.2'de gösterilmektedir (Duyar, 2015).



Şekil 2.2: Fotosentez ve fotokataliz arasındaki ilişki.

2.3.2. Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler

Katalizör yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik bozunma reaksiyonun kesin veya bağıl hızı fotokatalik aktivite olarak ifade edilmektedir (Kaneko, 2002). Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi:

- Yarı iletkenin parçacık boyutu ve yüzey alanı,
- Eklenen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler,
- Fotokatalizör miktarı,
- Işık şiddeti (uygulanan ışın şiddeti ve süresi),
- Su moleküllerinin etkisi,
- Kristal boyutu ve kristal türü,
- Ortamın sıcaklığı,

- Çözeltideki boya derişimi,
- pH,
- Ortamdaki anyon ve katyonlar,

gibi faktörlerden etkilenmektedir (Konstantinou, 2004). Belirtilen bu faktörler, bir katalizörün yüzeyine gönderilen UV ya da halojen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşluk (hol) çiftlerinin tekrardan birleşmesi ve katalizör yüzeyinde bulunan aktif kısımların miktarı ile yakından alakalıdır (Chen ve diğ., 2015). Bu faktörlerden bazıları aşağıdaki şekilde açıklanabilir.

2.3.2.1. Parçacık Boyutunun ve Yüzey Alanının Etkisi

Fotokatalitik bağlamda değerlendirildiğinde herhangi bir kirliliğin parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiğinden dolayı, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun icra edildiği toplam yüzey alanına bağlıdır. Bu nedenle de tanecik boyutuna da önemli ölçüde bağlı olmaktadır. Parçacık boyutunun ve yüzey alanının etkisi üzerine birçok çalışma yapılmış olmasıyla birlikte fotokatalitik aktivitenin bu parametreden nasıl etkilendiği kesinlik kazanamamıştır. Bazı çalışmalarda yüzey alanı arttıkça fotokatalitik aktivitede artış gözlemlenirken, bazı çalışmalarda ise bu durumun tam tersi doğrultusunda fotokatalitik aktivitede azalma gözlemlenmiştir.

2.3.2.2. Metal İyonu İlavesi

Fotokatalitik aktivite gösteren yarı iletken madde, bir diğer faz ile temasa geçtiğinde yarı iletken madde içerisinde tekrar yük dağılımı meydana gelmektedir. Dinamik yük taşıyıcıları, yarı iletken ve yarı iletkenin temas ettiği faz arasında taşındığında, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesi veya tükenmesiyle paralel olarak yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli bozulabilmektedir. Uyarılmaları için yeterli miktarda ışın alan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktive olmak üzere katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bunun neticesinde oldukça etkin bir katalitik aktivitenin ortaya çıkmasına neden olurlar. Yüzeye ilave edilen metal iyonu aracılığıyla bu potansiyel değişimi önemli derecede değiştirilebilmektedir (Stathatos, 2000). Metal iyonunun eklenmesi neticesinde uygun potansiyel değişimi oluşarak, katalizör yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir bölge oluşturmuş olur. Eklenmiş olan metalin derişimi de fotokatalitik aktivitede etkin bir

rol oynamaktadır. Bu doğrultuda yapılan bazı bilimsel çalışmalarda, yüksek derişimde metal iyonunun eklendiği durumlarda yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerde azalma, fotokatalitik aktivitenin düşmesine sebep tespit edilmiştir.

2.3.2.3. Fotokatalizör Miktarının Etkisi

Fotokatalitik reaksiyonlarda, yarı iletken yüzeyine gelen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesine olanak sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından mümkün olunabildiği kadar uzak kalabilmek için maksimum fotokatalitik aktivite temin eden katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Gerekli olan katalizörün en uygun miktarının ne olacağı ortamdaki kirlilik derişimiyle doğrudan alakalı olmakla birlikte katalizör miktarının etkisini, fotokataliz reaksiyonunun gerçekleştirildiği ortamlar göz önünde bulundurarak farklı iki şekilde değerlendirilebilir. Eğer fotokatalitik bozunma reaksiyonu, kirlilik moleküllerinin ve katalizörün bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyor ise, katalizör miktarı değişim gösterdikçe fotokatalitik aktivitesi de değişir. Ancak en yüksek miktarının ne kadar olacağı, katalizörün yüzey özellikleriyle, sentez yöntemiyle ve parçalanacak moleküllerin yapısıyla önemli derecede ilgilidir. Genellikle, bu tür ortamlarda katalizör miktarının belli bir orana kadar artması ile kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da doğrusal olarak artış göstermektedir. Katalizör miktarı belirli bir oranın üzerinde olduğunda ise fotokatalitik parçalanma hızı yavaşlamaktadır. Katalizör miktarının artması ile süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisiyle etkileşerek aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında ışın ile etkileşemediği için temel halde duran tanecikler de bulunacaktır (Sarıbel, 2017).

2.3.2.4. Işık Şiddetinin Etkisi

Yarı iletkenlerin sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmalarıyla fotokatalitik aktivite başlatılmış olur. Fotokataliz reaksiyonunda kullanılacak yarı iletkenin çeşidine göre, kullanılan ışık kaynağının şiddetine bağlı olarak fotokataliz reaksiyonunda bazı değişiklikler oluşabilmektedir. Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla karşılaştığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artmaktadır. Orta şiddette ışın ile karşılaştığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artış göstermektedir. Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlemlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynı olmaktadır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak

artış göstermektedir. Çok yüksek ışın şiddetinin kullanılması durumunda bazen elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi durumu söz konusu olabilmektedir. Bu durumda hızda istenilen ve beklenen oranda artma görülmemektedir. Işın kaynağı olarak UV ışın kullanmak yerine, doğrudan güneş ışınlarının kullanıldığı durumlarda, belli bir süreç sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta artış gösterdiği, bir süre sonra ise sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak belli bir süre sonunda ışın yoğunluğunda çok fazla değişmenin olmaması gösterilmektedir.

2.3.2.5. Su Moleküllerinin Etkisi

Fotokatalitik aktivite üzerinde su moleküllerinin önemli bir etkisi bulunmaktadır. Fotokatalitik bozunma ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin UV ışınları ile etkileşim göstermesinin ardından yüzeyden oksijen atomlarının ayrılmasıyla oluşan boşluklara yükseltgen olarak etki yapacak olan OH^- radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılırlar. Fotokatalitik reaksiyonlarda, yarı iletkenin tanecik olarak ya da ince bir film şeklinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeylerinin hidrofilik (suyu seven) özellik kazanması önemli bir rol oynamaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Katalizör Hazırlamada Sırasında Kullanılan Malzemeler

Bu çalışma kapsamında, adsorpsiyon ve fotokatalitik bozulma reaksiyonlarında kullanılmak üzere saf Bi_2O_3, saf ZnO ve Bi_2O_3/CTAB, ZnO/CTAB olmak üzere YAM (yüzey aktif madde) katkılı katalizörler sentezlenmiştir. Katalizör hazırlama işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddeler şunlardır:

Amonyak çözeltisi, NH_4OH

Bizmut nitrat pentahidrat, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$

Cetyltrimetil-amonyum bromit, CTAB

Çinko nitrat hekzahidrat, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$

Etil alkol, C_2H_6O

Nitrik asit, HNO_3

Sodyum hidroksit, NaOH

Katalizör hazırlama işleminde kullanılan cihazlar şunlardır:

3.1.1.1. Etüv

Bu çalışmada hazırlanan katalizörlerin kurutulması için TERMAL markalı etüv kullanılmıştır. Etüv Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Etüv.

3.1.1.2. Kalsinasyon fırını

Hazırlanan katalizörlerin kalsine edilmesi için Protherm Furnaces kalsinasyon Fırını kullanılmıştır. Kalsinasyon fırını Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Kalsinasyon Fırını.

3.1.1.3. Ultrasonik su banyosu

Hazırlanan çözeltilerin daha hızlı ve iyi bir çözünme sağlanması için ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan ultrasonik su banyosu Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Ultrasonik su banyosu.

3.1.2. Adsorpsiyonda Kullanılan Malzemeler

Victoria Blue (VB) ve Malachite Green (MG) tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyon işlemini gerçekleştirmek üzere 10ml hacimli kahverengi cam şişeler kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sırasında kendinden ısıtmalı, zaman ayarlı çalkalayıcılı su banyosu kullanılmıştır. Çözeltideki katı/sıvı fazı birbirinden ayırmak amacı ile santrifüj kullanılmıştır. Bu işlem sırasında kullanılan aletler şunlardır:

3.1.2.1. Analitik Terazi

Bu çalışmada örneklerin tartılması için Santorius CP224S terazisi kullanılmıştır. Terazi Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Analitik Terazi.

3.1.2.2.Çalkalayıcılı Su Banyosu

Bu çalışmada hazırlanan çözeltilerin çalkalanması için Wisd Wisebath çalkalayıcılı su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan su banyosu Şekil 3.5'de gösterilmektedir.



Şekil 3.5: Çalkalayıcılı su banyosu.

3.1.2.3. Saf (Destile) Su Cihazı

Bu çalışmada çözeltilerin hazırlanmasında 'mp MİNİpure DESTup' cihazı kullanılarak saf (destile) su elde edilmiştir. Saf su cihazı Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Saf Su Cihazı.

3.1.2.4.Santrifüj

Bu çalışmada çözeltideki katı/sıvı fazı birbirinden ayırmak amacıyla santrifüj cihazı kullanılmıştır. Cihaz Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7: Santrifüj.

3.1.2.5. UV-VİS Spektrofotometresi

Bu tez çalışmasında çözeltilerin absorbans değerlerini ölçmek amacıyla 'CHEM Bios s.r.l optimum-one UV-VIS' markalı spektrofotometre kullanılmıştır. Dalga boyu 190 nm ile 1100 nm aralığındadır. Spektrofotometre Şekil 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8: UV-VIS Spektrofotometresi.

3.1.3. Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler

Victoria Blue (VB) ve Malachite Green (MG) tekstil boyar maddelerinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere 100ml hacimli tek boyunlu kuvartz reaktör kullanılmıştır. UV-B, UV-C, görünür lamba ve güneş ışığı kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çeşitli lambalar kullanılarak reaksiyonları gerçekleştirmek üzere havalandırma sistemine sahip, içerisine 8 adet lamba takılabilen, kendinden karıştırmalı ve zaman ayarlamalı fotoreaktör sistemi kullanılmıştır. Güneş ışığı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar için ise karıştırma sistemine sahip olan manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bu işlemler sırasında kullanılan aletler şunlardır:

3.1.3.1. Fotoreaktör Sistemi

Bu çalışmada UV-B, UV-C ve görünür lamba kullanılarak fotokatalitik bozunma reaksiyonlarını gerçekleştirmek üzere Luzchem LZC-5 markalı fotoreaktör sistemi kullanılmıştır. Fotoreaktör kabini Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Fotoreaktör Sistemi.

3.1.3.2. Manyetik Karıştırıcı

Bu çalışmada güneş ışığı altında gerçekleştirilen reaksiyonlar sırasında manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

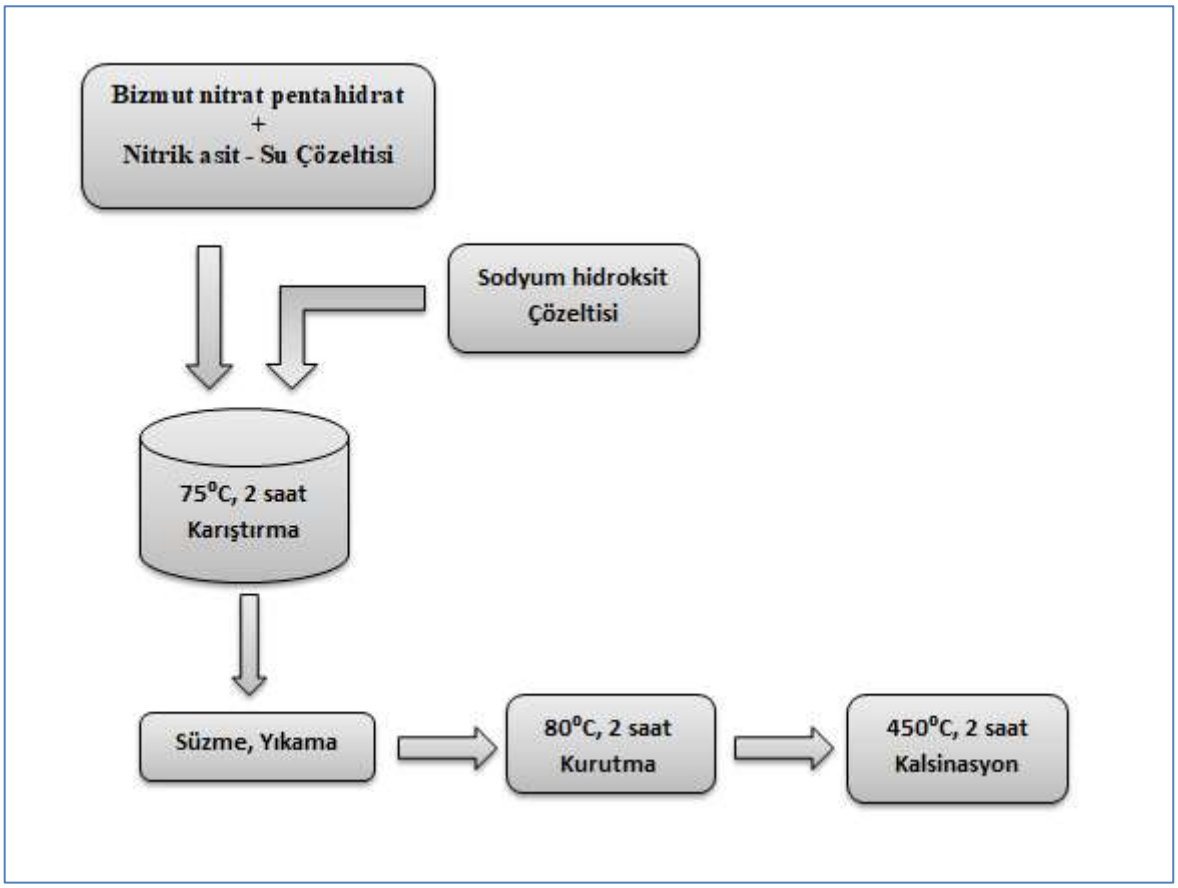
3.2.YÖNTEM

3.2.1. Katalizörlerin Hazırlanması

3.2.1.1. Bi_2O_3 Katalizörünün Birlikte Çöktürme Metodu ile Hazırlanması

Katalizör hazırlamada bizmut nitrat pentahidrat (0,97gr), nitrik asit-su çözeltisi (10ml) içerisinde çözündürülmüştür. 100 ml destile su ile sodyum hidroksit (0,8gr) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 15 dakika ultrasonik su banyosunda bekletilmiştir. Bizmut nitrat pentahidrat çözeltisi içerisine sürekli karıştırma altında pH=11 olana kadar sodyum hidroksit çözeltisi damlalık yardımıyla yavaş yavaş ilave edilmiştir. Çözeltinin pH'ı ayarlandıktan sonra manyetik karıştırıcıda sıcaklık 75 ºC'ye gelene kadar ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşan çözelti sürekli karıştırma altında sıcaklık değiştirilmeden 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Çökelti halinde oluşan Bi_2O_3 partikülleri süzülüp önce destile su, daha sonra mutlak etanol ile yıkanmıştır. Etüvde 2 saat boyunca 80 ºC sıcaklıkta kurutulmuştur. Elde

edilen partiküller kalsinasyon fırınında 10 ºC /dk hızla ısıtma işlemi uygulanarak 2 saat, 450 ºC sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası oluşan partiküller öğütülmüş ve Bi_2O_3 katalizörü elde edilmiştir. Bi_2O_3 katalizörünün hazırlanmasına ait akış şeması Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

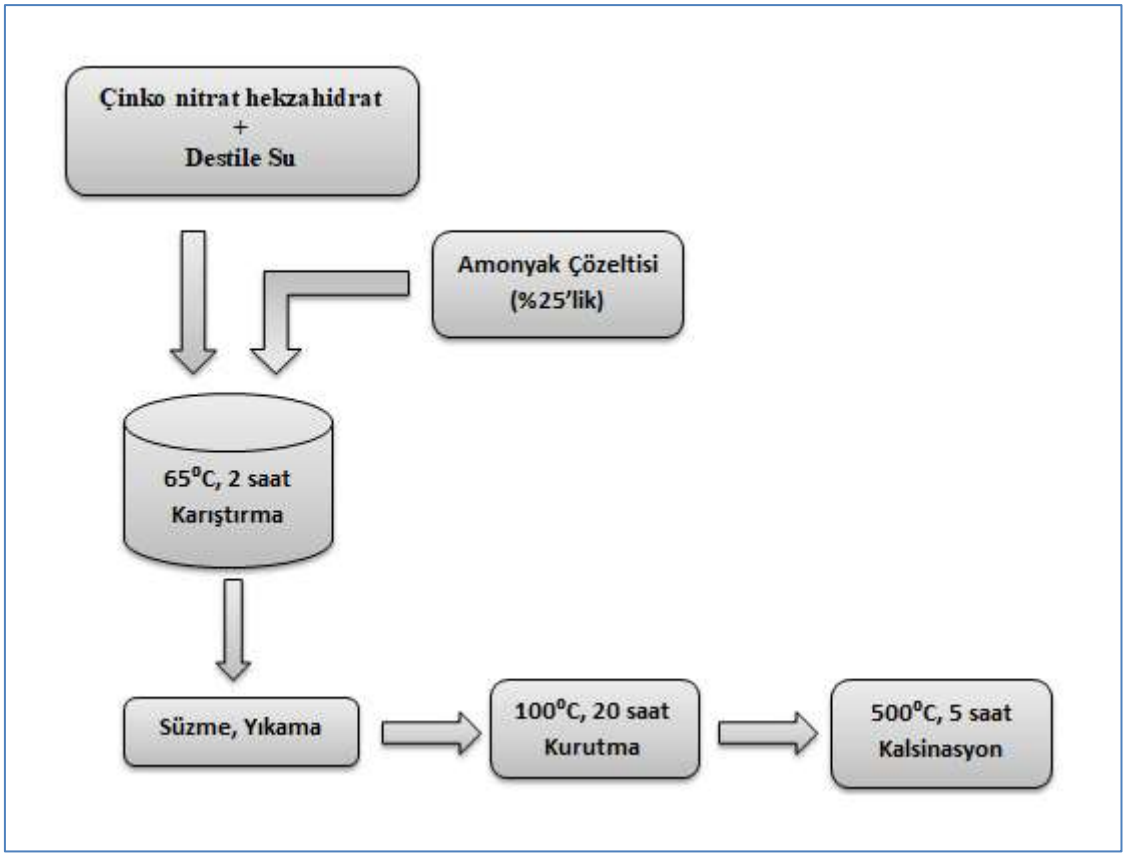


Şekil 3.10: Bi_2O_3 hazırlanmasına ait akış şeması.

3.2.1.2. ZnO Katalizörünün Birlikte Çöktürme Metodu ile Hazırlanması

Katalizör hazırlamada çinko nitrat hekzahidrat (8,93gr), 50 ml destile suda çözündürülmüş, 50 ºC'deki ultrasonik su banyosunda 10 dakika bekletilmiştir. Hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcıda 65 ºC'ye ısıtılmıştır. Sıcaklık sabitlenince amonyak çözeltisi (%25'lik) ile pH=10'a ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan çözelti 2 saat süre ile 65 ºC sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Çökelti halinde oluşan ZnO partikülleri süzülüp 2 saat boyunca destile su ile yıkanmıştır. Etüvde 100 ºC'de 20 saat kurutulmuştur. Elde edilen partiküller kalsinasyon fırınında 10 ºC /dk hızla ısıtma işlemi uygulanarak 5 saat boyunca 500

ºC sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası oluşan partiküller öğütülmüş ve ZnO katalizörü elde edilmiştir. ZnO katalizörünün hazırlanmasına ait akış şeması Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11: ZnO hazırlanmasına ait akış şeması.

3.2.1.3. Yüzey Aktif Madde (YAM) Katkılı Katalizörlerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Bi_2O_3 ve ZnO katalizörleri üzerine yüzey aktif madde CTAB eklenerek aktiviteye olan etkileri incelenmiştir. YAM (yüzey aktif madde) katkılı oksit katalizörleri katı hal dağıtma metodu ile hazırlanmıştır. Bu yöntem katı haldeki maddelerin fiziksel olarak karıştırılmalarına dayanmaktadır.

Katı hal dağıtma metodunda, katalizörler (Bi_2O_3, ZnO) ve yüzey aktif madde (CTAB) ağırlıkça 1:1 oranında tartılarak seramik havana koyulmuştur. Seramik baget yardımıyla iyice ezilerek birbirleri içerisinde karıştırılmıştır. Her iki maddenin tanecikleri birbirinden ayırt edilemeyecek duruma gelene kadar bu işlem sürdürülmüştür. İstenilen duruma gelen

maddelere damlalık yardımıyla birkaç damla mutlak etanol eklenerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Pasta kıvamına gelen karışıma tekrar birkaç damla daha mutlak etanol eklenerek kurutulmak üzere etüve koyulmuştur. 110 ºC'de 90 dakika kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi sonunda elde edilen partiküller kalsinasyon fırınında 10 ºC /dk hızla ısıtma işlemi uygulanarak 5 saat boyunca 150 ºC sıcaklıkta kalsine edilmiştir. CTAB'nin (yüzey aktif maddenin) bozunma sıcaklığına uygun olacak şekilde kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Kalsine edilen ürün bilyalı öğütücüde yaklaşık 10 dakika öğütülmüştür.

3.2.2. Katalizör Karakterizasyon Teknikleri

3.2.2.1. BET (Braun-Emmet-Teller) Yüzey Alanı Analizi

BET (Braun-Emmet-Teller) yüzey alanı analizi, bir gazın katı yüzeyi üzerine adsorplanması temeline dayanarak katalizörlerin yüzey alanlarını ölçmek için kullanılan standart yöntemdir. Genel olarak, 1 atm ve 0 ºC'de dengede ve normal kaynama noktasında (-195,8 ºC) yüzeye adsorplanan azot miktarı için, 1 atmosfer basınçtan düşük farklı azot basınçlarında ölçüm yapılır. Basınç değerlerine karşılık dengede adsorplanan azot miktarları arasında grafik çizilir. Burada azot miktarı cm^3 cinsinden, basınç ise mm cinsinden kullanılır. Çizilen bu grafik adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Brunauer ve Emmett bu adsorpsiyon izotermini, çeşitli gazların 0,606 silika üzerinde adsorpsiyonunu inceleyerek elde etmişlerdir. Genelde kullanılan yöntemi kolaylaştırmak için adsorplanamayan gaz (azot ve helyum) karışımının katı madde yüzeyine adsorplandığı bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışma sırasındaki basınç sabit tutulmuş, adsorplanacak gazın kısmi basıncının çeşitlendirilebilmesi için gaz karışımının oranları değiştirilmiştir. Bu yönteme göre ortam dengeye gelene kadar oranları bilinen gaz karışımı önce katı yüzeyine adsorplanmıştır. Ardından madde yüzeyine adsorplanan azot, helyum akışı ve ısıtma altında yüzeyden desorplanmıştır. Termal iletkenlik dedektörü ile desorplanan azot miktarı belirlenmiştir. Oranları bilinen gaz karışım için elde edilen her bir sonuç bir noktayı gösterir. Oranları farklı hazırlanan bütün gaz karışımları katı maddeye adsorplanarak izoterm tamamlanmıştır. Ortaya çıkan adsorpsiyon izoterminde, düşük basınç değerleri altında yapılan çalışmalar doğrultusunda doğrusal bir grafik meydana gelmiştir. Basınç arttıkça elde edilen doğrusallık bozulmuş ve sapmalar meydana gelmiştir. Buradaki doğrusal alan tek tabakalı adsorpsiyonu ifade etmektedir. Bu bölgede adsorplanan azot, katı madde yüzeyinde monomoleküler bir tabaka meydana getirmektedir. Basıncın artması ile katı

yüzeyinde oluşan tabaka sayısı artmaktadır. Yani gerçekleşen adsorpsiyon çok tabakalıdır (Smith, 1981).

Brunauer, Emmett ve Teller, Langmuir izotermine ait denklemi (3.1), genişleterek çok tabakalı adsorpsiyona uyarlamışlardır (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \tag{3.1}$$

Bu denklemde gazın kısmi basıncı 'p'; katı madde yüzeyi üzerine adsorplanan gaz hacmi 'V'; adsorpsiyon denge sabiti 'K'; katı madde yüzeyi üzerinde tek tabaka oluşturmak için adsorplanan gaz hacmi ise 'V_m' ile gösterilmektedir. Emmett, Brunauer ve Teller bu denklemi geliştirerek, çok tabakalı adsorpsiyon denklemini (3.2) elde etmişlerdir (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \tag{3.2}$$

Genişletilmiş olan bu denklemde c katı/gaz sistemi için belli bir sıcaklıktaki sabit bir sayı olup doygunluk basıncı p_0'dır. p/p_0 ve $p/V(p_0 - p)$ arasında çizilen grafik doğrusal bir doğru verir. p/p_0 x değeri ve $p/V(p_0 - p)$ y değeri olan bu denklemde y eksenini kesen nokta (3.1) ve doğrunun eğimi (3.2) V_m'nin elde edilmesini sağlayan denklemlerdir (Smith, 1981).

$$1 = \frac{1}{cV_m} \qquad P/P_0=0 \tag{3.3}$$

$$s = \frac{c-1}{cV_m} \tag{3.4}$$

(3.3) ve (3.4) denklemlerinin birlikte çözülmesiyle V_m değerini veren (3.5) denklemi elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$V_m = \frac{1}{1+s} \tag{3.5}$$

V_m (yüzeye adsorplanan gaz hacmi) molekül sayısına kolayca dönüştürülmüştür. Bir tane molekülün katı malzemenin yüzeyinde kapladığı alan α ile gösterilmiştir. Bir adet molekülün yüzey üzerinde kapladığı alan ile yüzey üzerinde adsorplanan tüm moleküllerin sayısı çarpıldığında katının toplam yüzey alanı (3.6) elde edilmiş olur (Smith, 1981).

$$S_g = \left(\frac{V_m N_0}{V}\right) \times \alpha \quad (3.6)$$

(3.6) denkleminde yüzeye adsorplanan gaz hacminin ölçüldüğü şartlarda gazın mol başına hacmi V, Avogadro sayısı (6.023×10^{23} molekül/mol) ise N_0 ile gösterilmektedir. V_m'nin standart şartlarda ölçülmesiyle V=22,4 cm^3/g mol alınmaktadır. S_g katının gramına karşılık gelen yüzey alanını, $(V_m N_0/V)$ ise adsorplanan molekül sayısını göstermektedir (Smith, 1981). Yüzey alanı cihazında yapılan analizde bu teoriye dayanılarak katalizörlerin yüzey alanları elde edilmiştir.

Brunauer ve Emmett, moleküler iki boyutlu olduğu için α değerinin molekülün yüzeyde oluşturduğu görüntünün alanı olduğunu düşünmüştür. Adsorplanan molekülün küresel olduğu düşünülür ise bu değer daha fazla olacaktır. Yüzeyde oluşan görüntünün alanı da dairesel olacaktır. Denklem 3.7'de α değeri gösterilmiştir (Smith, 1981).

$$\alpha = 1.09 \times \left(\frac{M}{N_0 \rho}\right)^{2/3} \quad (3.7)$$

Bu denklemde ρ, adsorplanan moleküllerin yoğunluğunu ve M ise adsorplanan moleküllerin ağırlığını temsil etmektedir. Adsorplanan bir molekülün hacmi $(M/N_0\rho)$ ile gösterilmektedir. Saf likidin adsorpsiyon sıcaklığındaki yoğunluğu, denklemdeki yoğunluk olarak kabul edilmiştir. Azotun -195,8 ºC sıcaklıktaki yoğunluğu 0,808 g/cm^3 olmakla birlikte denklem 3.7'den α değeri $16,2 \times 10^{-16}$ hesaplanmıştır. Sonuç, denklem 3.6'da yerine konulduğunda denklem 3.8 (katı malzemenin gram başına yüzey alanı) elde edilmiştir. Birimi ise $cm^2.g^{-1}$'dır (Smith, 1981).

$$S_g = 4.35 \times 10^4 V_m \quad (3.8)$$

Sentezlenen katalizörler Costech marka 1042 model sorptometre cihazında analiz edilmiş, bu teoriye dayanılarak por dağılım ve BET yüzey alanı değerleri analizler sonucunda elde edilmiştir. Örneklerin nemininin giderilmesi için 180 ºC'de 4 saat boyunca ön işleme tabi tutulduktan sonra katalizörlerin yüzey alanı por dağılım ölçümleri yapılmıştır.

3.2.2.2. XRD (X-ışını Kırınımı) ile Yapı Analizi

Gama ışınlarından daha zayıf, UV ışınlarından daha güçlü X-ışınının kullanılması ile yapılan analiz, XRD analizdir. XRD analizi, katı maddelerin tanımlanması ve kristal yapıların

anlaşılması amacıyla yapılan bir karakterizasyon metodudur. Katı maddelerdeki düzlemler arası uzaklıkların, atomik ve moleküler düzenlenmelerin belirlenmesini sağlar. Cihazın çalışma prensibi, katı numunelere X-ışınının gönderilmesi ile dağılma ve kırılma verilerinin ölçülmesine dayanır. Gönderilen ışın işe düzenli atomlardan oluşan katı madde karşılaştığında kırınım meydana gelir. λ (X-ışınlarının dalga boyu) katıların molekülleri arasındaki boşluklara denk gelecek kadar kısa dalga boyuna sahiptir. Farklı atomik düzene sahip katılar gelen ışını farklı şiddetle ve farklı açıyla kırarlar. X-ışınları katı maddeye çarptıklarında kırılırlar ve düzenli bir biçimde dizilmiş bulunan atomlar tarafından "Bragg Bentano" yansıma şartını sağlayan doğrultulara yönelirler. Katı maddeye çarparak yansıyan ışın belirli bir θ açısına sahiptir. Bu açıya "Bragg" açısı adı verilir. Bragg yasasına ($n\lambda = 2d\sin\theta$) göre, X-ışınının dalga boyu, yansıma açısı ve atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ile bir ilişki içerisindedir.

Cihaz paralel X-ışınları üreten, gonyometre merkezine yerleştirilmiş bir adet kollimatöre sahiptir. XRD cihazının çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesi ile belirli yansıma açıları ayarlanır. Kristal üzerine X-ışını istenilen dalga boyunda düşürülür. Dalga boylarına göre farklılık gösteren fakat belirli açılarla yansıyan X-ışınları ile kırınım diyagramı çizilir. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli θ açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu pikleri içerir. Piklerin pozisyonlarına göre hangi fazların bulunduğu, pik genişliklerinden kristalit boyutu ve pik yüksekliklerinden de fazların derişimi elde edilen bu diyagramlardan hesaplanabilir. Scherer denklemi (3.9) kullanılarak kristalit boyut hesaplanır.

$$t = C/B\cos\theta \qquad (3.9)$$

Burada λ, X-ışınının dalga boyudur. Birimi ise angström (A°)'dür. C kristalit şekle bağlı olarak değişen bir faktör; B, 100'lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM); θ, yansıma açısı ya da Bragg açısıdır. Buradaki 't' ise kristalit boyuttur ve birimi angström (Å)'dür.

Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin XRD analizleri, 10˚ ile 80˚ açıları arasında 2˚/dk tarama hızıyla yapılmıştır. Cu/Kα (λ=1,54056) radyasyonu üreten, Rikagu marka D/Max-2200 model cihaz kullanılmıştır.

3.2.2.3. FTIR (Fourier Infrared Dönüşümü) Spektroskopisi Analizi

Sentezlenen katalizörlerin FT-IR analizleri, 4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasında yer alan kızılötesi bölgede ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesinde yapılır. Kızılötesi ışınlarının enerjisi, molekül bağlarını bozacak kadar güçlü değildir. Elektronik uyarma yapamazlar fakat molekül geometrisi, bağların gücü ve atomların kütleleri ile orantılı olarak bağların titreşim genlikleri artar.

Bileşiğin sahip olduğu bağların ve gerilmelerin bulunması amacıyla FT-IR analizi yapılır. İnfrared spektrumu olarak adlandırılan sonuçlar dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilirler. Bileşiklerin infrared spektrumları birbirinden farklıdır. Spektrumların oluşumunda, infrared ışınının molekülleri titreştirmesi sırasında absorpsiyon bantlarının üretilmesi temeli esas alınır. Kızılötesi ışınının molekül üzerine absorplanma şiddeti, foton enerjisinin moleküle transferine bağlıdır.

FT-IR spektrofotometresi, dedektör, monokromatör ve ışın kaynağı olmak üzere üç temel bölümden oluşur. Kaynaktan gönderilen ışının yarısı hazırlanan örnekten, diğer yarısı ise referanstan maddeden geçer. Referans olarak potasyum bromür (KBr) gibi katı numunelerin ölçümlerinde kullanılan ve infrared ışınlarını absorplamayan maddeler tercih edilir. Monokromatörden geçerek dalga boylarına ayrılan ışın dedektör üzerine düşerek elektrik sinyaline dönüşür.

3.2.2.4. DRS (Difüz Reflektans Spektroskopisi) Analizleri

UV bölgeden IR bölgeye kadar katı/toz numunelere kolaylıkla uygulanabilen bir yöntemdir. İnce filmlerin karakterizasyonu için de uygun bir yöntemdir. Difüz reflektans spektroskopisinde numune hazırlamak için belirli bir yöntem yoktur. Öğütülmüş numune cihaz içerisine yerleştirilir ve ölçüm alınır. DRS analizi yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisini hesaplamak amacıyla kullanılır. Hazırlanan katalizörlerin (Bi_2O_3, ZnO, Bi_2O_3/CTAB, ZnO/CTAB) bant boşluk enerjilerini belirlemek için DRS analizleri yapılmıştır.

3.2.2.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

SEM (Taramalı Elektron Mikrokobu), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronların yüzeyi taranması prensibiyle çalışır. SEM, geniş odak derinliği, yüksek

çözünürlük, yüksek büyütme ve örnek yüzeylerinde gözlem kolaylığı sağlar. Özellikle yüzeyin pürüzlü yapısıyla ilişkili görüntü oluşturur. Taramalı Elektron Mikrokobunun ayırma gücü 10 nm mertebesindedir.

Taramalı elektron mikroskobu, görüntüleme sistemi, optik kolon ve numune hücresi olmak üzere başlıca üç bölümden oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron tabancası, anot plakası, objektif merceği, kondenser mercekleri, çeşitli çaplarda apatürler ve tarama bobinleri yer almaktadır.

Bu çalışmadaki SEM analizleri FESEM-QUANTA 450 FEG markalı Taramalı Elektron Mikroskobunda yapılmıştır.

3.2.3. Adsorpsiyon Çalışma Şartları

Elde edilen tüm katalizörler (Bi_2O_3, ZnO,Bi_2O_3/CTAB ve ZnO/CTAB) kullanılarak boyar maddelerin (Victoria Blue ve Malachite Green) renk giderimi üzerine çalışma yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları farklı boyar maddelerde, katalizör, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek yürütülmüştür. Adsorpsiyon prosesleri kahverengi cam şişelerde, çalkalayıcılı su banyosunda 250 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, iki farklı boyar madde (Victoria Blue, Malachite Green), dört farklı katalizör (Bi_2O_3, ZnO, Bi_2O_3/CTAB, ZnO/CTAB), üç farklı sıcaklık (25 ºC, 40 ºC, 55 ºC) ve dört farklı başlangıç konsantrasyonu (25 ppm, 50 ppm, 75ppm, 100ppm) ile yürütülmüştür.

Adsorpsiyon işlemi sırasında belirli zaman aralıklarında örnekler alınmış santrifüj tüplerine koyulmuştur. Oluşan katı/sıvı fazı birbirinden ayırmak için santrifüjlenmiştir. Tüplerin üst kısmında kalan berrak sıvı alınarak UV-VIS cihazında absorbans değerleri ölçülmüştür. Standart grafiklerinden yararlanılarak ölçülen absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

3.2.3.1. Victoria Blue Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Victoria Blue boyar maddesinden 0,025 gram tartılarak balon jojeye koyulmuş, destile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Daha iyi ve daha hızlı çözünebilmesi için kısa bir süre ultrasonik su banyosunda bekletilerek stok çözelti 250 ppm olarak hazırlanmıştır.

Standart grafiği çizimi için 250 ppm stok çözeltiden seyreltme yapılarak 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm derişimlerinde standart çözeltiler hazırlanmıştır. İzoterm çalışmaları için 4 farklı konsantrasyon kullanılmıştır. Bunlar 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100ppm'dir.

3.2.3.2. Malachite Green Stok Çözeltisinin Hazırlanması

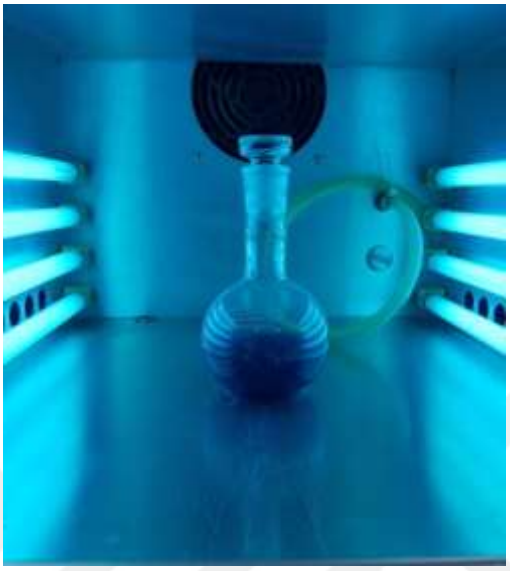
Malachite Green boyar maddesinden 0,025 gram tartılarak balon jojeye koyulmuş, destile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Daha iyi ve daha hızlı çözünebilmesi için kısa bir süre ultrasonik su banyosunda bekletilerek stok çözelti Victoria Blue boyar maddesinde olduğu gibi 250 ppm olarak hazırlanmıştır.

250 ppm stok çözeltiden seyreltme yapılarak 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm derişimlerinde standart çözeltiler, standart grafiği çizimi için hazırlanmıştır. İzoterm çalışmaları için 4 farklı konsantrasyon kullanılmıştır. Bunlar 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm'dir.

3.2.4. Fotokatalitik Reaksiyon Çalışma Şartları

Bu çalışma kapsamında boyar maddelerin (victoria blue, malachite green) fotokatalitik bozunma reaksiyonları tek boyunlu, 100 ml hacimli kuvarts malzemeden yapılmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar UV-B, UV-C, görünür ışık ve doğal güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Doğal güneş ışığı altında gerçekleştirilen reaksiyonlar 9.00-14.00 saat aralığında fotoreaktörün güneş ışığını doğrudan alabileceği noktaya yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktör manyetik karıştırıcı üzerinde yerleştirilmiş ve sürekli karıştırma gerçekleştirilmiştir. UV-B, UV-C ve görünür lamba ışıması altındaki reaksiyonlar, içerisine 8 adet lamba takılabilen, 8 mW/cm^2 ışıma şiddetine ve toplam 64 W güce sahip fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Kendinden manyetik karıştırmaya sahip Luzchem marka fotoreaktör sisteminin reaksiyon esnasındaki görünümü Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Sıcaklık kontrolünün sağlanması için fotoreaktör kabini içerisinde fan sistemi bulunmaktadır. Sıcaklık reaksiyon süresi boyunca takip edilmiş olup, ortalama sıcaklığın 25±2 olduğu belirlenmiştir. Reaktöre önce katalizör daha sonra boyar madde ilave edilmiştir. Belirli zaman aralıklarında santrifüj tüplerine numuneler alınmış, katı/sıvı fazı birbirinden ayırmak için santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında tüplerin üst kısımda kalan berrak sıvı UV-VIS cihazında analiz edilmek üzere alınmıştır. Bütün reaksiyonlar 2-3 dakika ultrasonik karıştırma

sonrasında 30 dakika ışık verilmeden (karanlıkta) karıştırılmaya tabi tutulmuştur. Karanlık evre bitiminde ışık verilerek örnekler alınmaya başlanmıştır. Bu işlem 2 saat boyunca devam ettirilmiştir. Toplam reaksiyon süresi 2 saat 30 dakika sürmüştür.



Şekil 3.12: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon sırasında iç görünümü.

Literatürde fotokatalitik bozunma reaksiyonları ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle 50 ml boyar madde çözeltisi kullanıldığı görülmüştür. Reaktörün hacmi de göz önüne alınarak 50 ml boyar madde çözeltisi ile reaksiyonları gerçekleştirmenin uygun olduğuna karar verilmiştir. 25 ppm boyar madde konsantrasyonunda çalışılmış, m/V=1 olacak şekilde katalizör miktarı belirlenmiştir. Reaksiyonlar, hazırlanan tüm katalizörler ve boyar maddeler ile bu şartları uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.1. Boyar madde Konsantrasyonlarının Tayin Edilmesi

Belirli zamanlarda reaktörden alınan örnekler santrifüjlendikten sonra üst kısımlarında kalan berrak sıvının UV-VIS cihazında absorbans değerleri ölçülmüştür. Bu absorbans değerlerinden yola çıkılarak alınan örneklerin konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. NANO MALZEMELERE AİT KATALİZÖR KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

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

Hazırlanan saf oksit yapıların ve yüzey aktif madde katkılı katalizörlerinin cihazında BET yüzey alanları sorptometre cihazında ölçülmüştür.

Analiz sonuçları Tablo 4.1' de verilmiş olup, en yüksek yüzey alanı (28 m^2/g) ZnO katalizöründe elde edilmiştir. En düşük yüzey alanı ise saf Bi_2O_3 katalizörüne ait olup, 2 m^2/g değeri elde edilmiştir.

Yüzey aktif madde ilavesi ile ZnO ve Bi_2O_3 katalizörlerinin yüzey alanları değişmiştir. Yüzey aktif madde katkısı (CTAB) saf Bi_2O_3 katalizörün yüzey alanının yükselmesine, saf ZnO katalizörünün ise yüzey alanının düşmesine neden olmuştur. Yüzey alanındaki bu değişimin nedeni, saf oksit yapılara katılan CTAB molekülünün yapısı ve büyüklüğü ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.1: Oksit yapılara ait BET yüzey alanı sonuçları.

Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m^2/g)
ZnO	28
Bi_2O_3	2
ZnO-CTAB	8
Bi_2O_3-CTAB	9

4.1.2. XRD (X-ışını Kırınımı) Sonuçları

Oksit yapıların fazlarının tespitinde ve kristal yapılarının belirlenmesinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 10˚ ile 80˚ açıları arasında 2˚/dak tarama hızıyla yapılmıştır. XRD

analizi yapılan katalizörlerin kristalit boyutları 100'lük saçılım piki kullanılarak Scherrer denklemi (4.1) ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{c\lambda}{\beta cos\theta} \tag{4.1}$$

D = Ortalama kristalit boyut

C = Kristalin şekline göre 0,8-1 arasında değişen faktör (1 alınmıştır)

λ = X-ışınının dalga boyu (1,54056'ya eşittir)

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

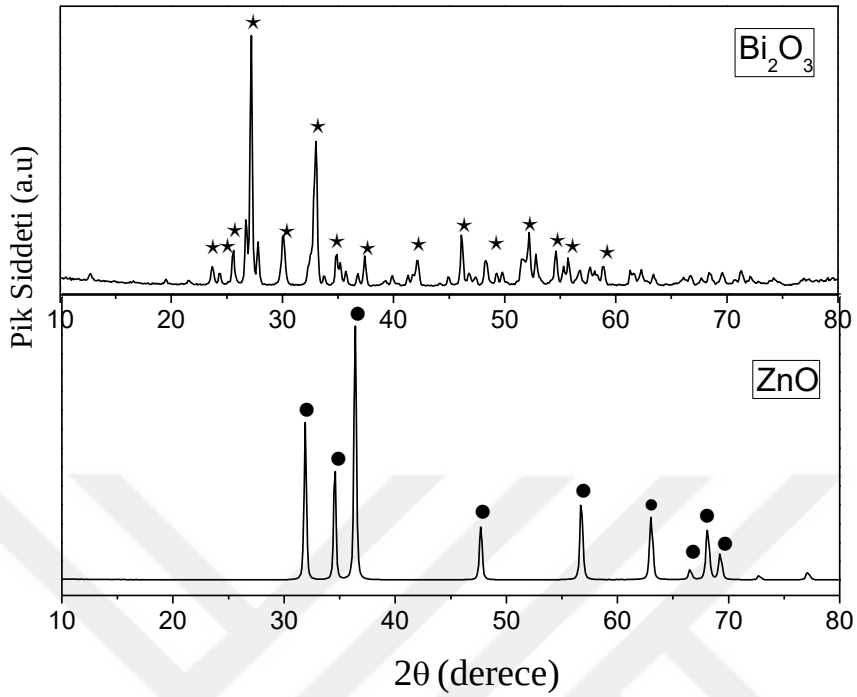
θ = Yansıma açısı (Bragg açısı)

Ölçümler sonucu elde edilen kırınım datasından 100'lük pike karşılık gelen FWHM (full width half maximum-yarı yükseklikteki pik genişliği) değerinden maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (β) radyan cinsinden hesaplanmış ve ortalama kristalit boyutları hesaplanmıştır.

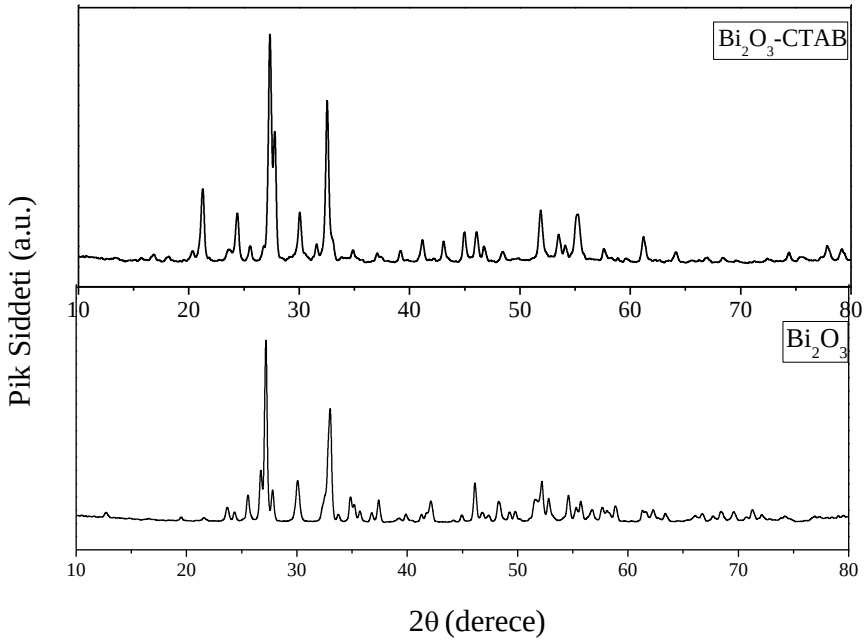
Tablo 4.2: Katalizörlere ait XRD analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	**Kristalit Boyut (nm)**	**Morfoloji**
ZnO	65	Hekzagonal
Bi_2O_3	42	Monoklinik
ZnO-CTAB	33	Hekzagonal
Bi_2O_3-CTAB	23	Monoklinik

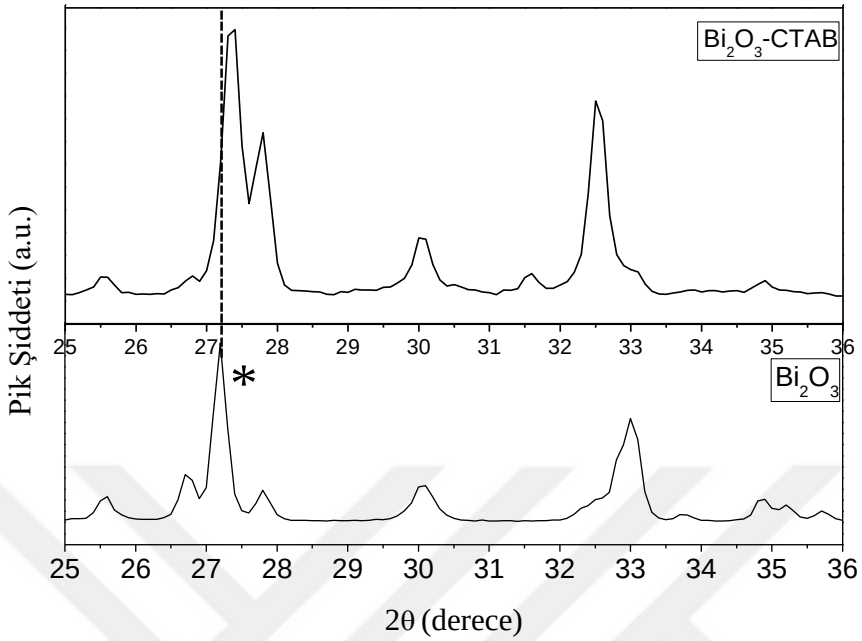
XRD diyagramlarında, belirlenen fazlara ait karakteristik pikler Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.4'de görülmektedir.



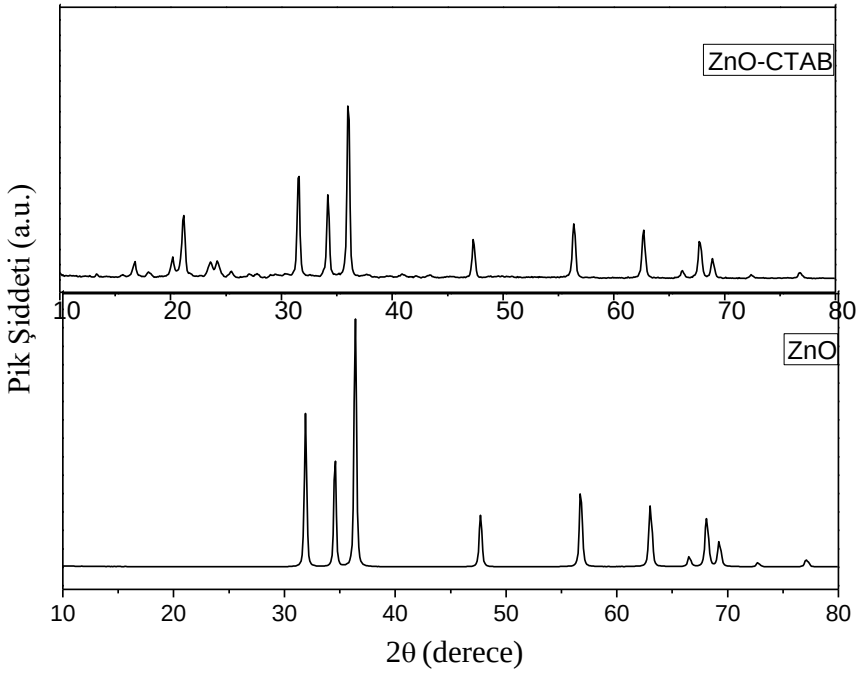
Şekil 4.1: Saf Oksit Yapılara ait XRD diyagramı.



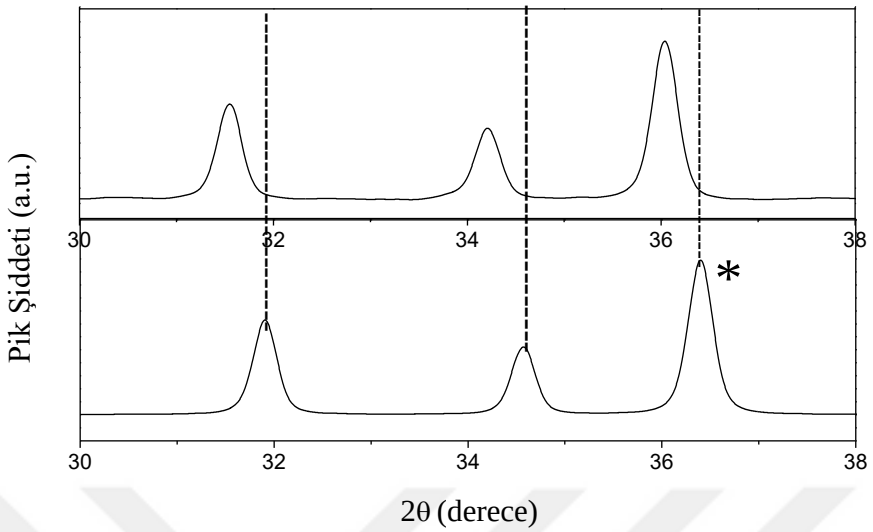
Şekil 4.2: Saf Bi_2O_3 ve CTAB katkılı katalizörlere ait XRD diyagramı.



Şekil 4.3: Saf Bi_2O_3 ve CTAB katkılı katalizörlere ait 2θ kayması.



Şekil 4.4: Saf ZnO ve CTAB katkılı katalizörlere ait XRD diyagramı.



Şekil 4.5: Saf ZnO ve CTAB katkılı katalizörlere ait 2θ kayması.

XRD diyagramları incelendiğinde yüzey aktif madde katkısı ile katalizörün yapısında hiçbir değişikliğin olmadığı, monoklinik Bi_2O_3(JCPDS 41-1449) ve hekzagonal ZnO (JCPDS 36-1451) kristal düzeni ile uyum içerisinde ve oldukları görülmektedir.

CTAB katkılı Bi_2O_3 katalizörüne ait XRD diyagramları 2θ=25-36º aralığında incelendiğinde (Şekil 4.3) monoklinik Bi_2O_3'ün 100'lük pikine ait 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Saf Bi_2O_3 yapısında rastlanan 2θ= 27,20º değerinin CTAB ilavesiyle 27,37º olduğu görülmüştür. 2θ değerlerinin yüksek açı değerine kaymasının, CTAB'nin Bi_2O_3 hücresindeki Bi^{+3} katyon boşlukları ile yer değiştirmesi ve sonuçta yapıya katılması sonucu olduğu söylenebilir. Bu etkileşim sonucunda, saf Bi_2O_3'nin kristal boyutunun azaldığı görülmüştür.

CTAB katkılı ZnO katalizörüne ait XRD diyagramları 2θ=30-38º aralığında incelendiğinde (Şekil 4.5) hekzagonal ZnO'nun 100'lük pikine ait 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Saf ZnO yapısında rastlanan 2θ= 36,40º değerinin CTAB ilavesiyle 36,04º

olduğu görülmüştür. 2θ değerlerinin azalması, tabakalar arası mesafenin arttığını ve CTAB bileşiğinin ZnO kafes yapısına girebildiğini göstermektedir. ZnO katalizöründe, Bi_2O_3 yapısına kıyasla daha yüksek kristal boyut elde edildiği için, yüzey aktif madde ZnO kafes yapısına rahatlıkla girebilmiştir.

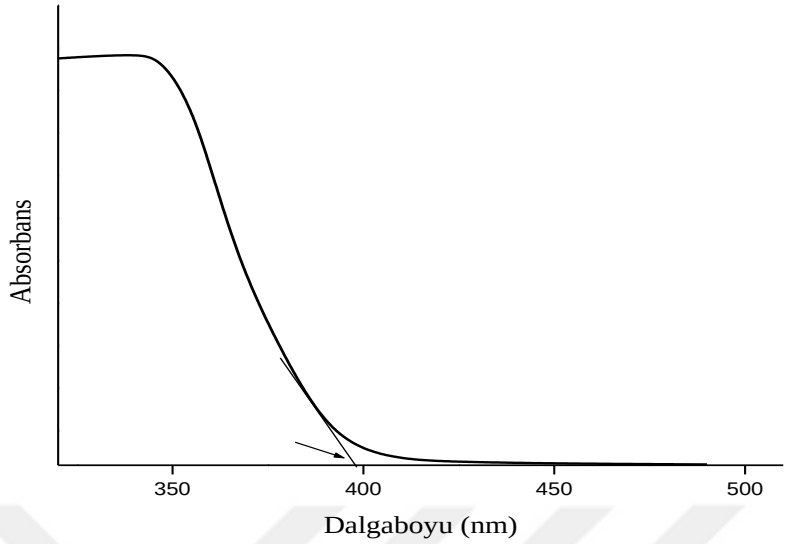
4.1.3. DRS (Difüz Reflektans Spektroskopisi) Sonuçları

Oksit yapılalrın bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ile belirlenmiştir.

Ölçümler Shimadzu UV-3600 markalı cihazda yapılmıştır. Reflektans spektrumları 200-800 nm arasında alınmıştır. Elde edilen % Reflektans değerlerine 4.2'deki eşitlik uygulanmış ve Kubelka-Munk dönüşümü yapılarak absorbans değerlerine geçilmiştir (Fuller ve Griffiths, 1978).

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

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi dalgaboyu ile absorbans arasında çizilen grafikte oluşan eğriden x eksenine çekilen teğetin x eksenini kestiği noktadaki dalga boyu değeri okunmuştur. Okunan değer "Bant boşluğu enerjisi= 1240/Dalga boyu" (Hisieh ve diğ, 2009) eşitliğinde yerine konularak malzemenin bant boşluğu enerjisi hesaplanmıştır.



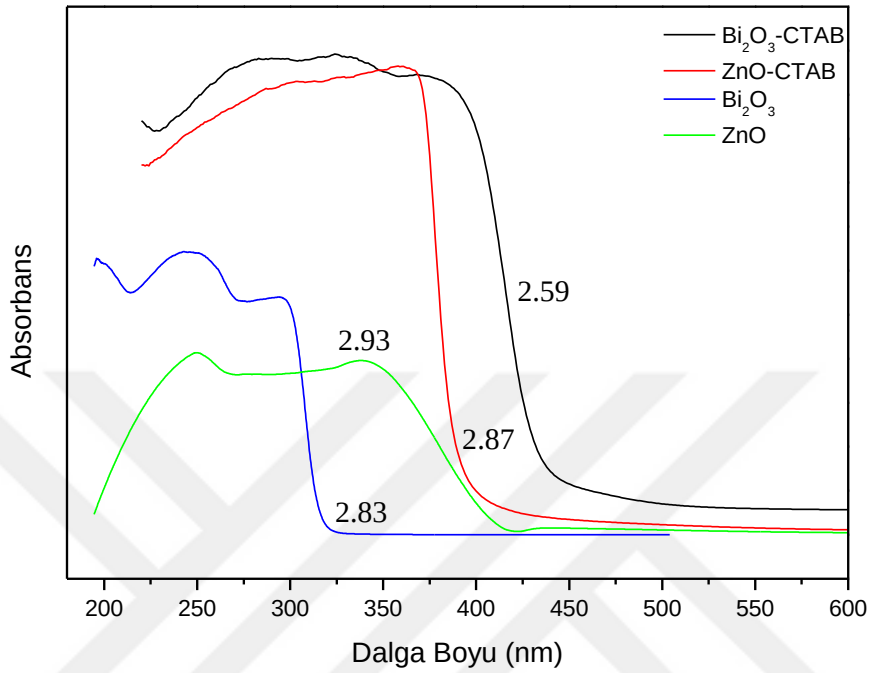
Şekil 4.6: Örnek bir DRS spektrumu.

DRS diyagramlarından elde edilen sonuçlar değerlendirilerek hazırlanan katalizörlerin bant boşluk enerjileri hesaplanmış ve Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Oksit yapılara ait bant boşluk enerjileri.

Katalizör Kodu	**Bant boşluğu enerjisi (eV)**
ZnO	2,93
Bi_2O_3	2,83
Zn-CTAB	2,87
$B_{i2}O_3$-CTAB	2,59

CTAB katkılı katalizörlerine ait DRS spektrumları ise Şekil 4.7'de verilmiştir. DRS profilleri incelendiğinde Bi_2O_3 ve ZnO katalizörlerine CTAB ilave edildiğinde, kırmızı kaymanın yani daha yüksek dalga boylarına kaymanın olduğu görülmüştür. Dalga boyundaki bu kaymanın Bi_2O_3 yapısında daha fazla olduğu ve görünür bölgeye doğru yaklaşıldığı dikkati çekmektedir.



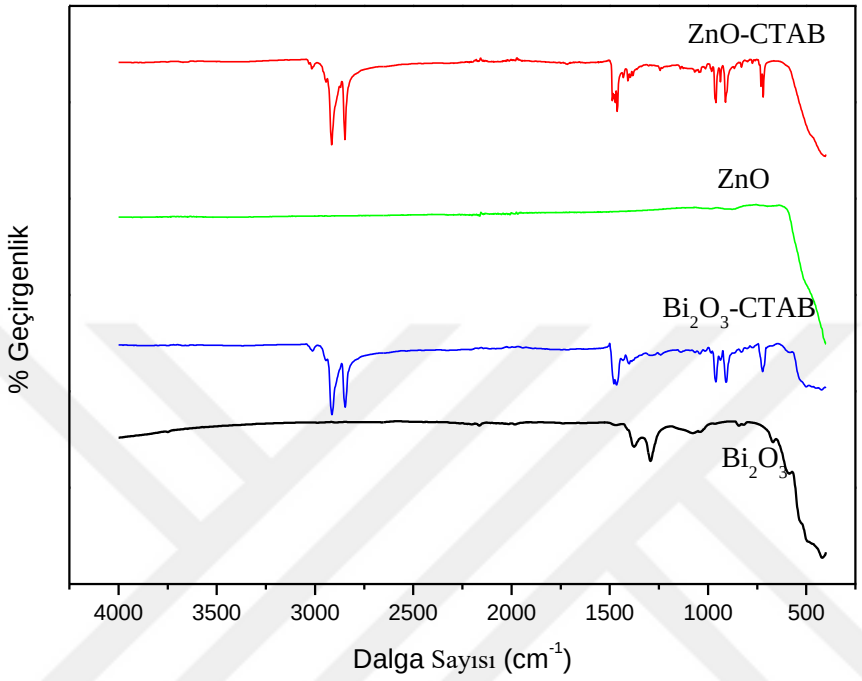
Şekil 4.7: Farklı katalizörlere ait DRS spektrumları.

Bant boşluk enerjisinin CTAB katkısın Bi_2O_3 yapısına katılmasıyla ile 2,83 eV'dan 2,59 eV'a (0,24 eV'luk azalma), ZnO yapısına katılmasıyla ise, 2,93 eV'dan 2,87 eV'a (0,06 eV'luk azalma) düştüğü anlaşılmaktadır. Bi_2O_3 katalizöründe, CTAB katkısı ile daha düşük bant boşluk enerjisinin elde edilmesi, bu örneğin güneş ışığında absorpsiyon yeteneğini artıran bir alt iletim bandına sahip olduğunu göstermektedir. Katalizör yapısı içine CTAB ilavesinin yapılması katalizör içine azot ve karbonun girmesi sonucu görünür ışık emilimi gerçekleşmektedir. Elde edilen sonuçların literatürde rastlanan değerlerle uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4. FTIR (Fourier Infrared Dönüşümü) Spektroskopisi Sonuçları

FTIR-ATR analizi hazırlanan katalizörlerin yapısında bulunan bağların ve gerilmelerin ispatlanması, mevcut olan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve fotokatalitik reaksiyonlarda

önem taşıyan hidroksil grubunun belirlenmesi amacıyla yapılmış ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen ATR spektrumları Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Oksit yapılara ait FT-IR spektrumları.

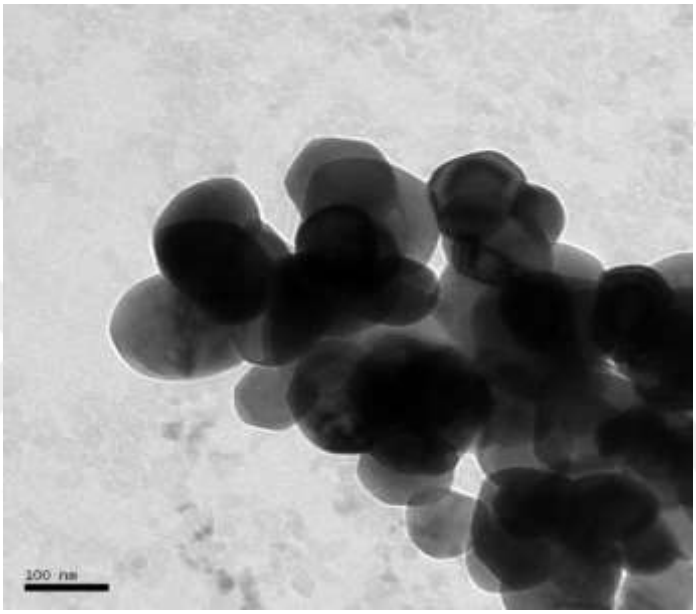
Saf Bi_2O_3 katalizörününde 1260 cm^{-1} civarında Bi-O-Bi titreşim piki ve 1360 cm^{-1} civarında ise C-H piki görülmüştür. Yapıya CTAB katılmasıyla, bu iki pikin kaybolduğu, yeni bazı piklerin oluştuğu gözlenmiştir. 912-962 cm^{-1} pik değerlerinde ν(C–N) gerilmesi, 1460 cm^{-1} değerinde ise CTAB yapısına ait CH_2 grubunu, 2838 ve 2922 cm^{-1} değerlerinde ise CH_3 yapısını göstermektedir. CTAB katkılı katalizörde, bu gerilmelerin meydana gelmesi ilave edilen yüzey aktif maddenin kalsinasyon sonrası bozunmadığını ve Bi_2O_3 yapısına katıldığını göstermektedir.

FTIR-ATR analizi sonrası, benzer pikler saf ZnO katalizörüne CTAB ilave edildikten sonra da gözlemlenmiştir.

4.1.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları

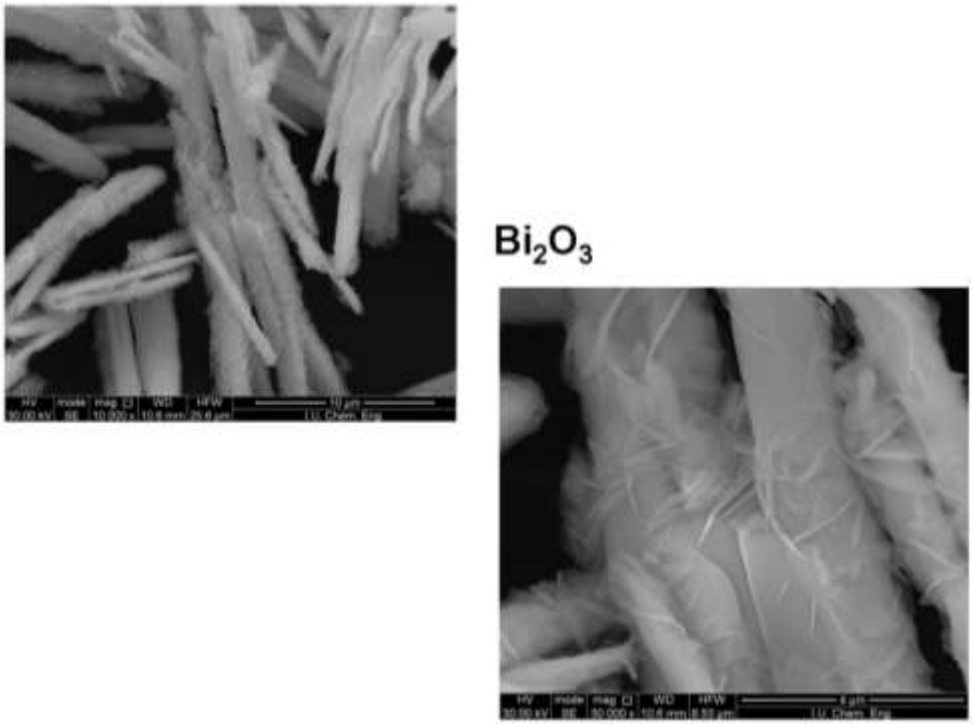
Nano yapıda hazırlanan ZnO katalizörüne ait yüzey morfolojisi ayrıntılı olarak TEM analizi ile aydınlatılmış ve tane boyutları incelenmiştir. Bu katalizöre ait TEM görüntüsü Şekil 4.9'da verilmiştir.

Saf ZnO katalizörünün TEM görüntüsü incelendiğinde, yapı içerisinde kübik şeklinde yer yer kümelenmeler görülmüştür. Saf ZnO katalizörüne ait tane boyutu 65 nm olarak bulunmuştur.



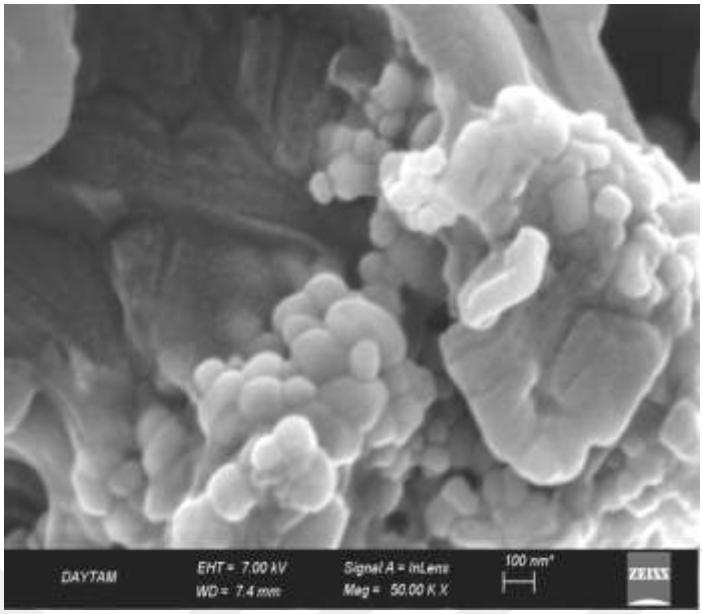
Şekil 4.9: ZnO katalizörüne ait TEM görüntüsü.

Saf Bi_2O_3 yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. SEM görüntüsünde, farklı uzunluk ve kalınlıklarda çubuksu yapılar dikkat çekmektedir.



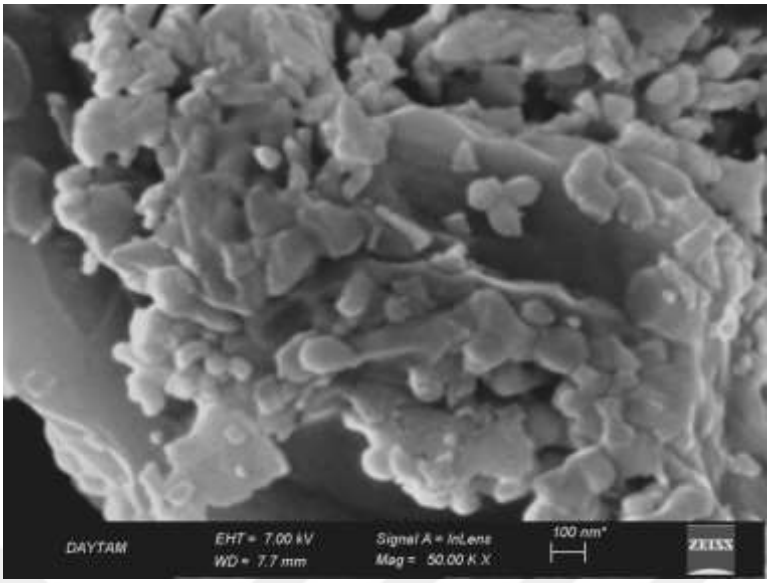
Şekil 4.10: Bi_2O_3 katalizörüne ait SEM görüntüleri.

YAM ilavesi sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.11) saf ZnO katalizörün küresel yapısının değişmediği, ancak homojen olmayan bir tane dağılımı olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca irili ufaklı karışık tanelerin bir arada olduğu ve tane boyutunun azaldığı görülmektedir. Bu değişim fotokatalitik aktivite üzerine olumlu etki sağlamıştır. Bu durum Fourier Infrared Dönüşümü analizinde de bahsedildiği gibi CTAB'nin yapıya girdiğini doğrulamaktadır. Yüzey aktif maddeler, XRD sonuçlarında da görüldüğü üzere, tanecik boyutunun düşmesini sağlayan bir yapıdadır ve bu şekilde tanecik morfolojisini etkilemektedir.



Şekil 4.11: ZnO-CTAB katalizörüne ait SEM görüntüsü.

ZnO-CTAB yapısından farklı olarak, Bi_2O_3 yapısına yüzey aktif madde katılmasıyla çubuksu yapıların bir araya gelerek yığın oluşturduğu görülmüştür. (Şekil 4.12) Ayrıca küçük parçacıkların aglomerasyonu ve az sayıda çubuksu yapı dikkati çekmektedir. Tane yapısının azalması ve tabakalar şeklinde yüzey görüntüsü, kristal yüzeyde adsorplanan yüzey aktif maddenin kümelenme eğiliminden kaynaklanmaktadır. Moleküller arasındaki Van der Waals etkileşimi aglomerasyona neden olmuştur. Sonuç olarak CTAB ilave ile Bi_2O_3 yüzeyi oldukça değişmiş ve daha küçük yapılar meydana gelmiştir. Bu değişim fotokatalitik aktivite üzerine olumlu etki sağlamıştır.



Şekil 4.12: Bi_2O_3-CTAB katalizörüne ait SEM görüntüsü.

4.2.ADSORPSİYON ÇALIŞMA SONUÇLARI

Adsorpsiyon çalışmaları sırasında Victoria Blue boyar maddesinin diğer saf katalizörlere göre Bi_2O_3 ile daha iyi sonuç verdiği görülmüş, bu yüzden hazırlanan YAM (CTAB) katkılı Bi_2O_3-CTAB ile denemelere devam edilmiştir. Victoria Blue Boyar maddesinin Bi_2O_3 ve Bi_2O_3-CTAB katalizörleri üzerindeki adsorpsiyon izoterm süreleri en uygun 60 dakika olarak bulunmuştur.

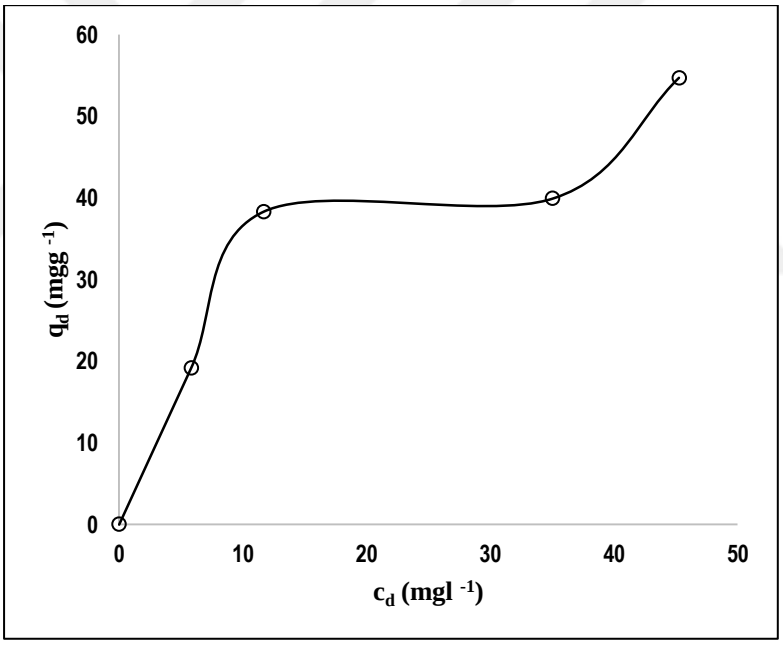
Malachite Green boyar maddesinin ise diğer saf katalizörlere göre ZnO ile daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Bu yüzden YAM (CTAB) katkılı ZnO-CTAB katalizörü ile denemelere devam edilmiştir. Malachite Green boyar maddesinin ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri üzerindeki adsorpsiyon izoterm süreleri ise en uygun 90 dakika olarak belirlenmiştir.

4.2.1. Adsorpsiyon İzotermleri

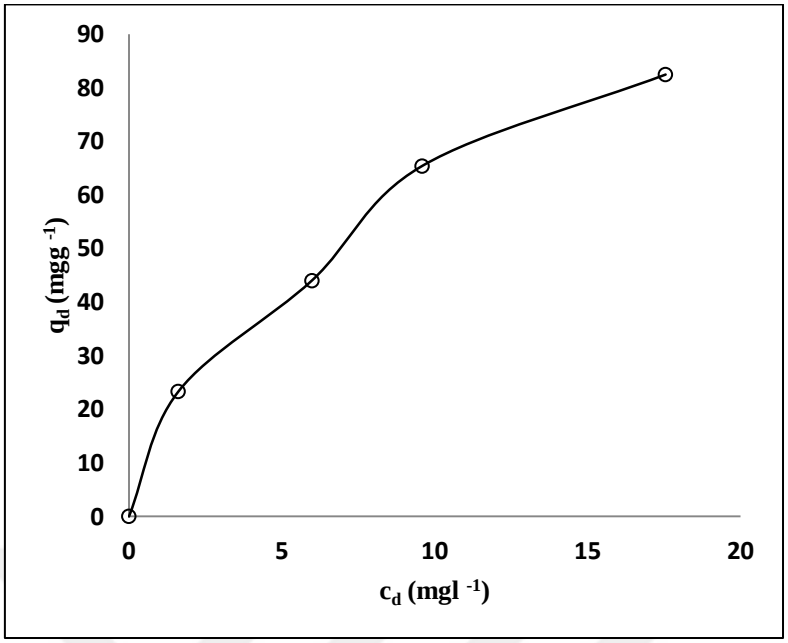
Bu çalışmada tekstil boyar maddelerinin dört farklı derişiminde farklı katalizörler üzerindeki adsorpsiyon izoterm çalışmaları 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC'de yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen Freundlich, Langmiur ve D-R izotermine ait parametreler Tablo 4.4 – 4.9'da verilmiştir. İzoterm eğrileri ise Şekil 4.13 – 4.24'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: 25 ºC'de Bi_2O_3 ve Bi_2O_3-CTAB katalizörleri varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri.

	Langmiur İzotermi			**Freundlich İzotermi**			**D-R İzotermi**			
	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	b ($L.mg^{-1}$)	R^2	n	K_f ($L.mg^{-1}$)	R^2	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	K_{dr} ($L.mg^{-1}$)	E ($kj.mol^{-1}$)	R^2
Bi_2O_3	69	0,07	0,92	0,41	10,8	0,81	48	5,96	0,43	0,91
Bi_2O_3-CTAB	94	0,2	0,98	0,54	17,8	0,99	66	0,75	1,21	0,84



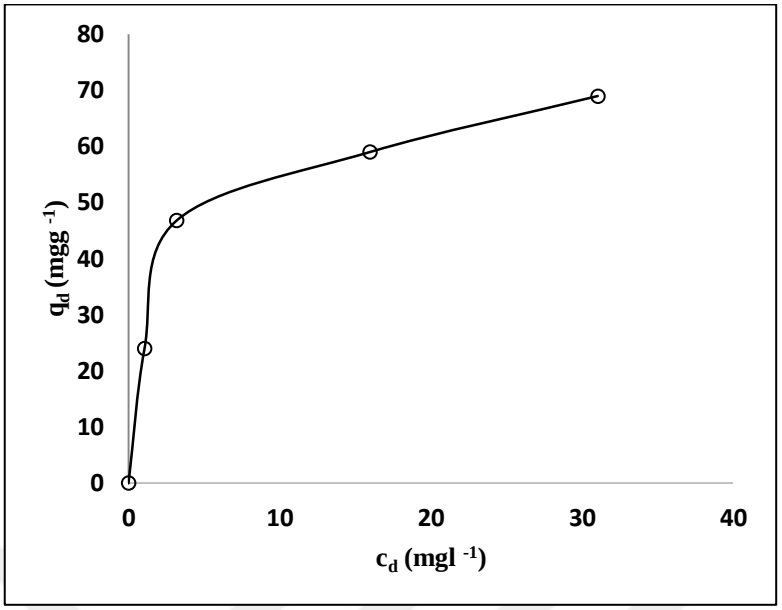
Şekil 4.13: 25 ºC'de Bi_2O_3 katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.



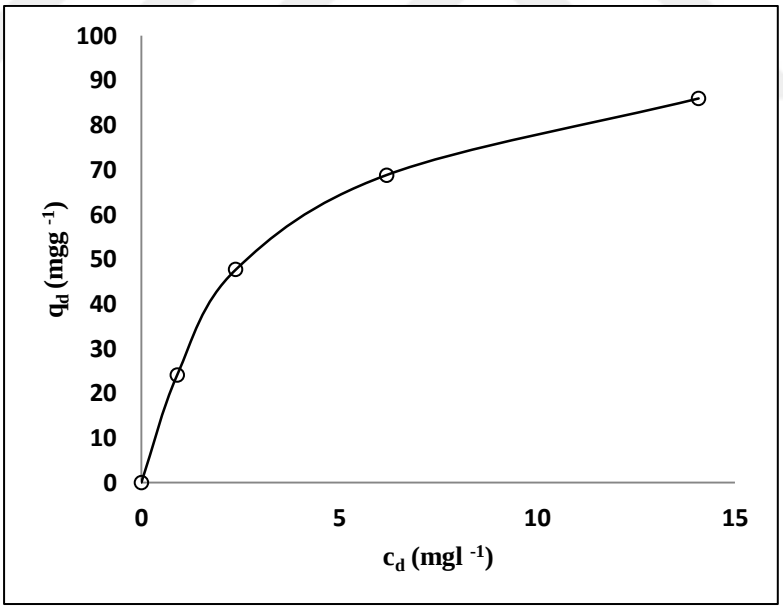
Şekil 4.14: 25 ºC'de Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.

Tablo 4.5: 40 ºC'de Bi_2O_3 ve Bi_2O_3-CTAB katalizörleri varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri.

	Langmiur İzotermi			**Freundlich İzotermi**			**D-R İzotermi**			
	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	b ($L.mg^{-1}$)	R^2	n	K_f ($L.mg^{-1}$)	R^2	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	K_{dr} ($L.mg^{-1}$)	E ($kj.mol^{-1}$)	R^2
Bi_2O_3	73	0,47	0,99	0,29	27	0,90	61	0,35	1,76	0,96
Bi_2O_3-CTAB	105	0,40	1	0,46	28	0,96	74	0,34	1,79	0,93



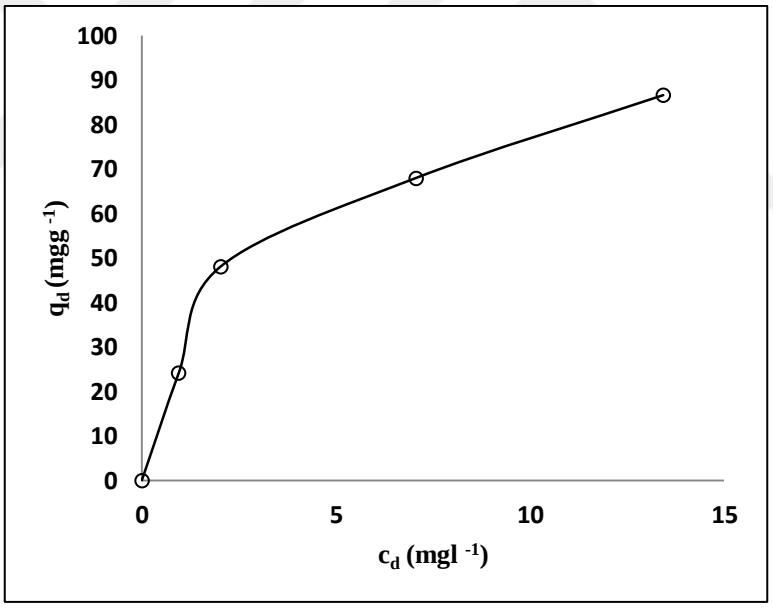
Şekil 4.15: 40 ºC'de Bi_2O_3 katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.



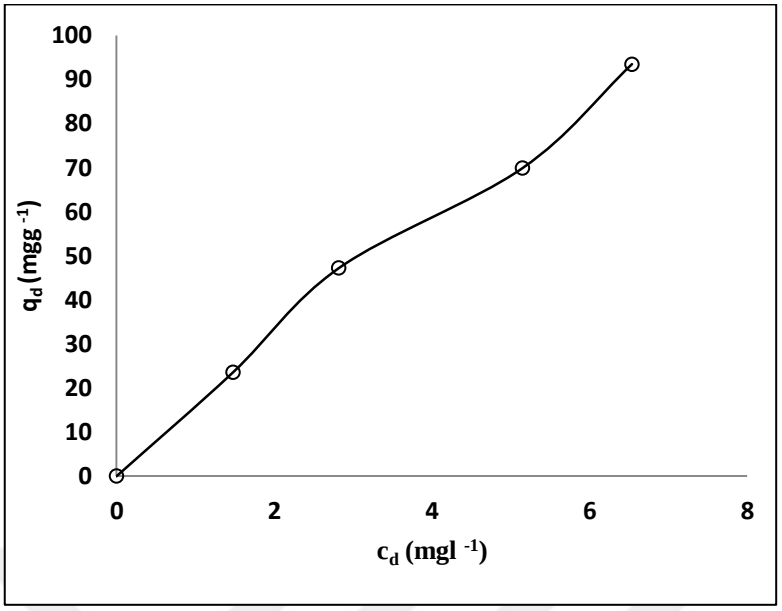
Şekil 4.16: 40 ºC'de Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.

Tablo 4.6: 55 ºC'de Bi_2O_3 ve Bi_2O_3-CTAB katalizörleri varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri.

	Langmiur İzotermi			**Freundlich İzotermi**			**D-R İzotermi**			
	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	b ($L.mg^{-1}$)	R^2	n	K_f ($L.mg^{-1}$)	R^2	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	K_{dr} ($L.mg^{-1}$)	E ($kj.mol^{-1}$)	R^2
Bi_2O_3	111	0,30	0,98	0,45	28,5	0,93	76	0,37	1,72	0,96
Bi_2O_3-CTAB	625	0,027	0,98	0,89	17,3	0,99	88	0,83	1,15	0,94



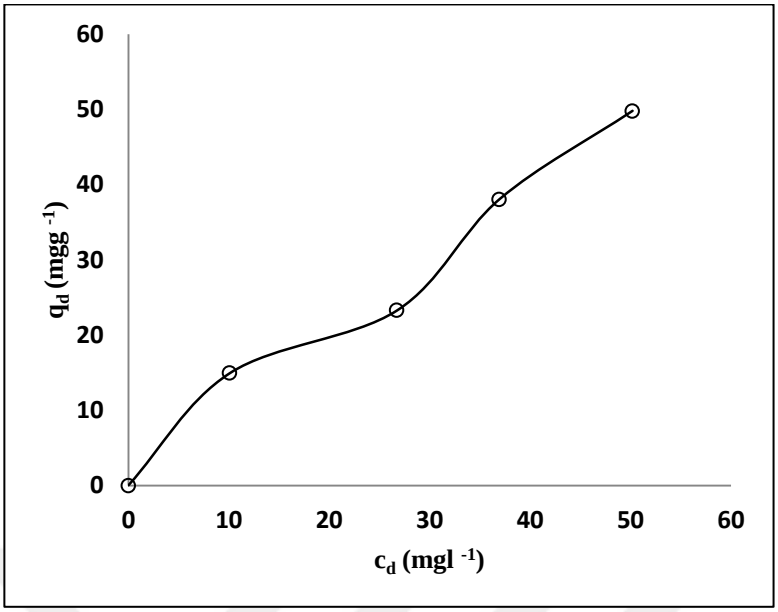
Şekil 4.17: 55 ºC'de Bi_2O_3 katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.



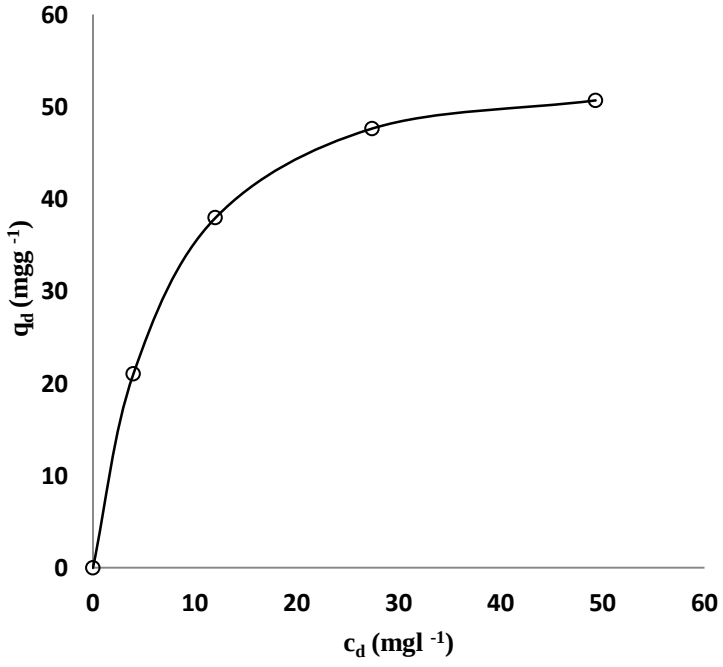
Şekil 4.18: 55 ºC'de Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında Victoria Blue boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.

Tablo 4.7: 25 ºC'de ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri.

	Langmiur İzotermi			**Freundlich İzotermi**			**D-R İzotermi**			
	q_{max} (mg.g^{-1})	b (L.mg^{-1})	R^2	n	K_f (L.mg^{-1})	R^2	q_{max} (mg.g^{-1})	K_{dr} (L.mg^{-1})	E (kj.mol^{-1})	R^2
ZnO	73	0,025	0,95	0,74	2,5	0,93	39	18	0,28	0,75
ZnO-CTAB	60	0,134	1	0,35	14	0,93	47	2,66	0,72	0,96



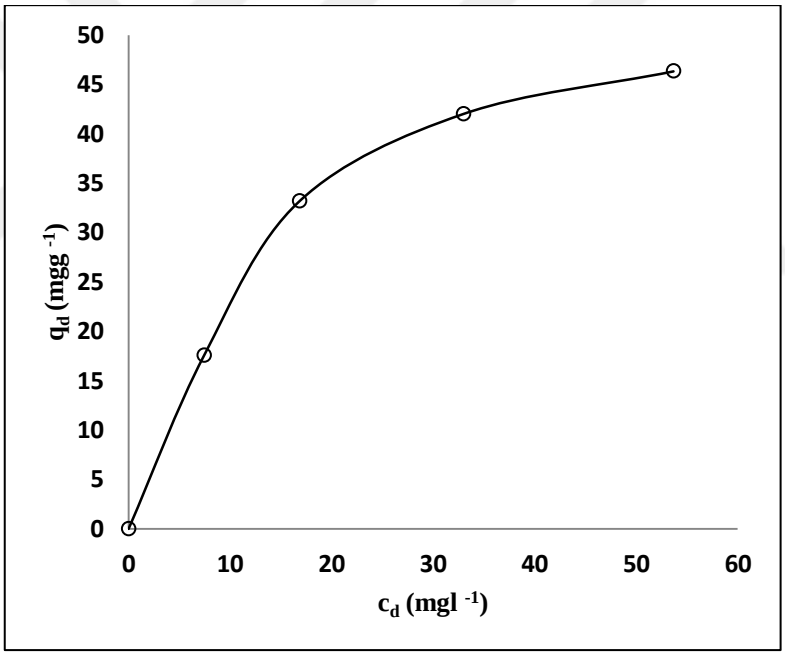
Şekil 4.19: 25 ºC'de ZnO katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.



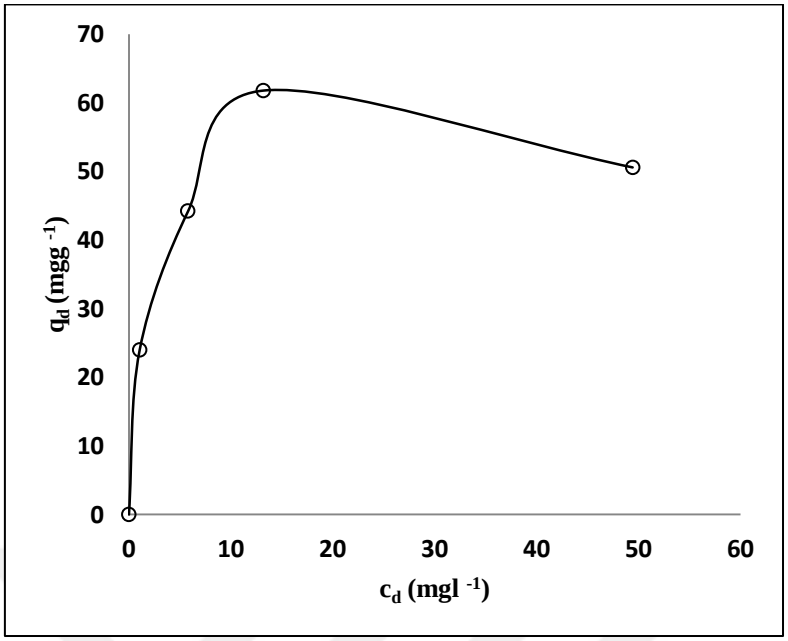
Şekil 4.20: 25 ºC'de ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.

Tablo 4.8: 40 ºC'de ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri.

	Langmiur İzotermi			**Freundlich İzotermi**			**D-R İzotermi**			
	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	b ($L.mg^{-1}$)	R^2	n	K_f ($L.mg^{-1}$)	R^2	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	K_{dr} ($L.mg^{-1}$)	E ($kj.mol^{-1}$)	R^2
ZnO	70	0,046	0,99	0,49	7,2	0,93	44	9,6	0,38	0,98
ZnO-CTAB	58	0,67	0,96	0,21	27	0,70	53	0,29	2,17	0,91



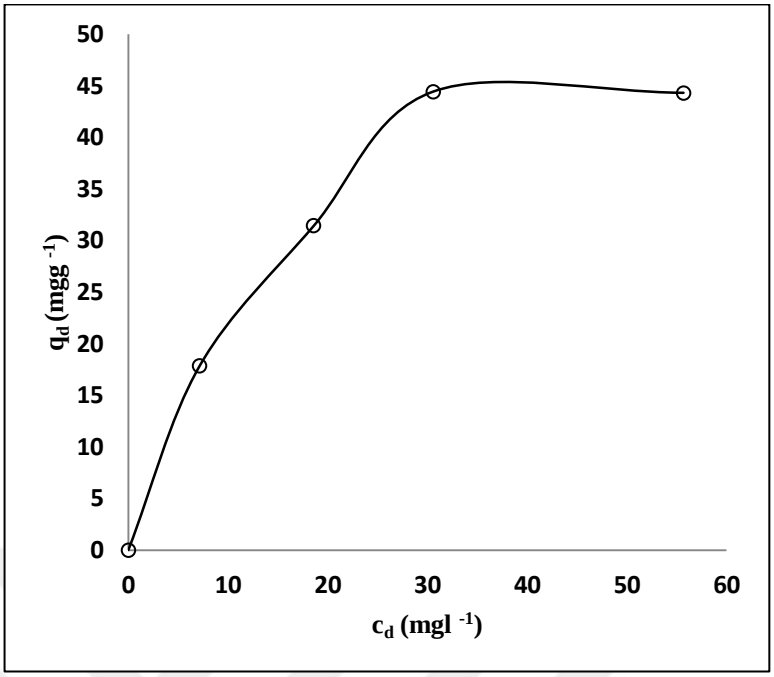
Şekil 4.21: 40 ºC'de ZnO katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.



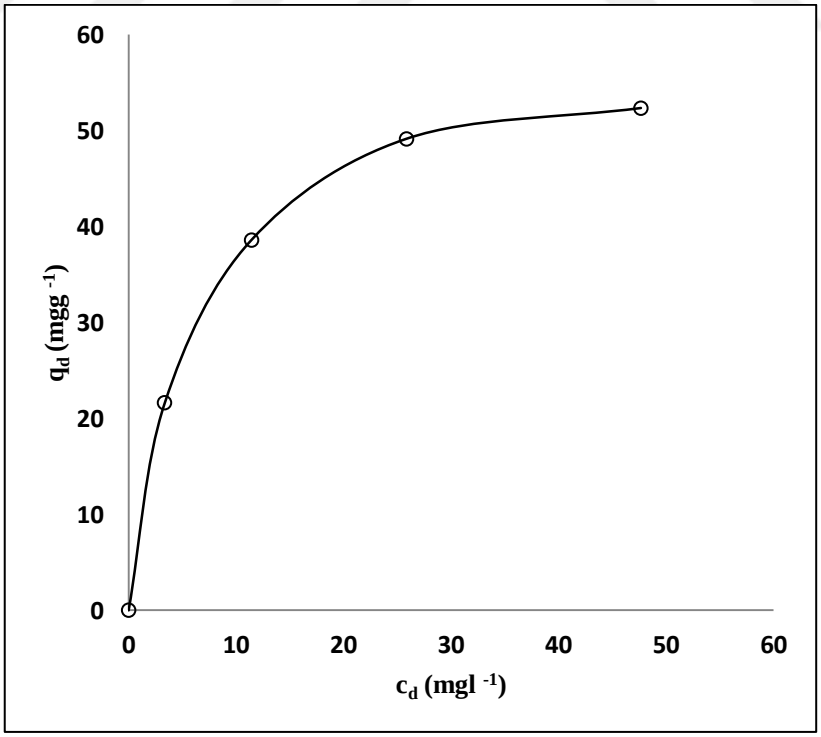
Şekil 4.22: 40 ºC'de ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.

Tablo 4.9: 55 ºC'de ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm parametreleri.

	Langmiur İzotermi			**Freundlich İzotermi**			**D-R İzotermi**			
	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	b ($L.mg^{-1}$)	R^2	n	K_f ($L.mg^{-1}$)	R^2	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	K_{dr} ($L.mg^{-1}$)	E ($kj.mol^{-1}$)	R^2
ZnO	64	0,054	0,99	0,47	7,5	0,91	43	8,5	0,40	0,93
ZnO-CTAB	59	0,17	0,99	0,34	15,2	0,95	48	1,96	0,84	0,94



Şekil 4.23: 55 ºC'de ZnO katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.



Şekil 4.24: 55 ºC'de ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm eğrisi.

4.3.FOTOKATALİTİK REAKSİYON ÇALIŞMA SONUÇLARI

Bu tez çalışması kapsamında, hazırlanan saf ZnO ve saf Bi2O3 katalizörleri üzerine yüzey aktif madde katılmış katalizörlerin aktiviteleri boyar maddelerin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir. Reaksiyon sırasında ortamdan belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbans değerleri UV-VIS cihazında ölçülmüş, konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Victoria Blue (VB) boyar maddesinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunda karanlık evre süresi 30 dakika, toplam reaksiyon süresi 2 saat 30 dakika olarak belirlenmiştir. 25 ppm başlangıç konsantrasyonundaki VB için 0,05 gram katalizör ilavesi ile optimum reaksiyon koşulları kararlaştırılmıştır. Hazırlanan katalizörler bu koşullar altında test edilmiştir.

Malachite Green (MG) boyar maddesinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunda ise karanlık evre süresi VB'da olduğu gibi 30 dakika, toplam reaksiyon süresi 2 saat 30 dakika olarak belirlenmiştir. 25 ppm başlangıç konsantrasyonundaki MG için 0,05 gram katalizör ilavesi ile optimum reaksiyon koşulları kararlaştırılmıştır. Hazırlanan katalizörler bu koşullar altında test edilmiştir.

Yüzeyde adsorplanan aktif türlerin difüzyon hızı genel olarak fotokatalitik reaksiyon hızından daha yüksektir. Bu sebeple fotokatalitik denemeler için nozunma modeli 1. Dereceden reaksiyon ile modellenir. 1. Dereceden reaksiyon denklemi, Denklem 4.2'de gösterilmiştir.

$$ln(C_t/C_0) = -k.t \tag{4.2}$$

C_0 = Başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu

C_t = 't' anındaki boyar madde konsantrasyonu

t = Reaksiyon zamanı

k = Reaksiyon hız sabiti

Denklem 4.2'ye göre, $\ln(C_t/C_0)$ ile zaman (t) arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ile reaksiyonun bu modele uygun olduğu görülmektedir. Çizilen grafiğin eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmaktadır.

Farklı katalizörler ile boyar maddelerin bozunma etkinliği karşılaştırılmıştır. Hazırlanan saf katalizörler üzerine yüzey aktif madde ilavesi ile fotokatalitik aktivite iyileştirilmeye çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonuncunda boyar maddelerin renk giderimleri Denklem 4.3 kullanılarak % olarak hesaplanmıştır.

$$\%RG = ((C_0 - C_t)/C_0) * 100 \quad (4.3)$$

RG = Renk Giderimi

C_0 = Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu

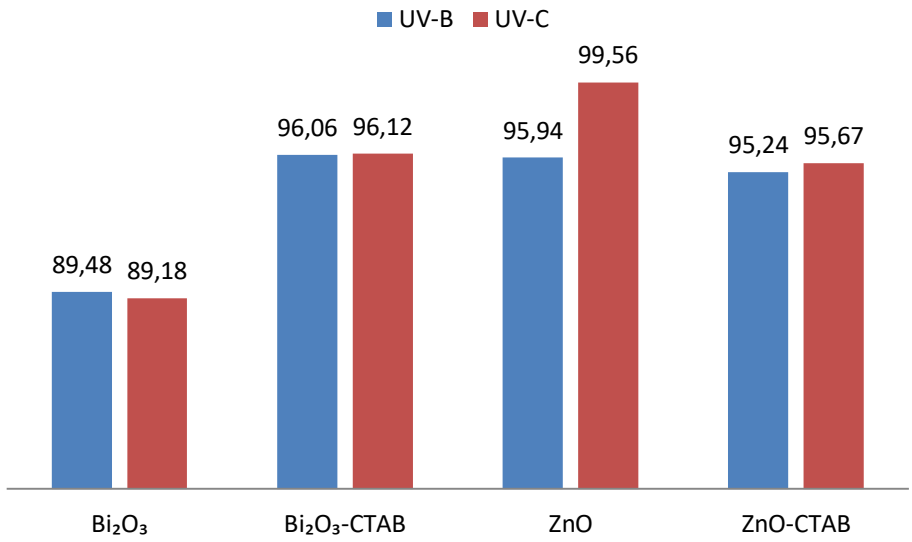
C_t = 't' anındaki boyar madde konsantrasyonu

4.3.1. Victoria Blue Boyar Maddesinin Farklı Katalizörler ile UV Işıma Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonlarının Sonuçları

Fotokatalitik reaksiyonlarda, ışık açılmadan önce katalizör ile bozundurulacak boyar maddenin adsorpsiyonunun sağlanabilmesi için 30 dakika ışıksız ortamda karıştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı karanlıkta bekletme sürelerinin uygulandığı görülmüştür. Karanlık evre süresi adsorpsiyon dengesi sağlanana kadar devam etmektedir (Carpio ve diğ, 2005).

Yapılan bu tez çalışmasında Victoria Blue (VB) boyar maddesinin katalizörlerle gösterdiği aktivitenin kıyaslanması için herhangi bir ışık kaynağı kullanılmadan karanlıkta ve katalizör kullanmadan sadece ışık altında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

30 dakika karanlık, 120 dakika ışık altında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen sonuçlar kullanılarak VB'nun farklı katalizörler ve farklı ışımalar altındaki renk giderimi % olarak hesaplanmış, Şekil 4.25'de gösterilmiştir.

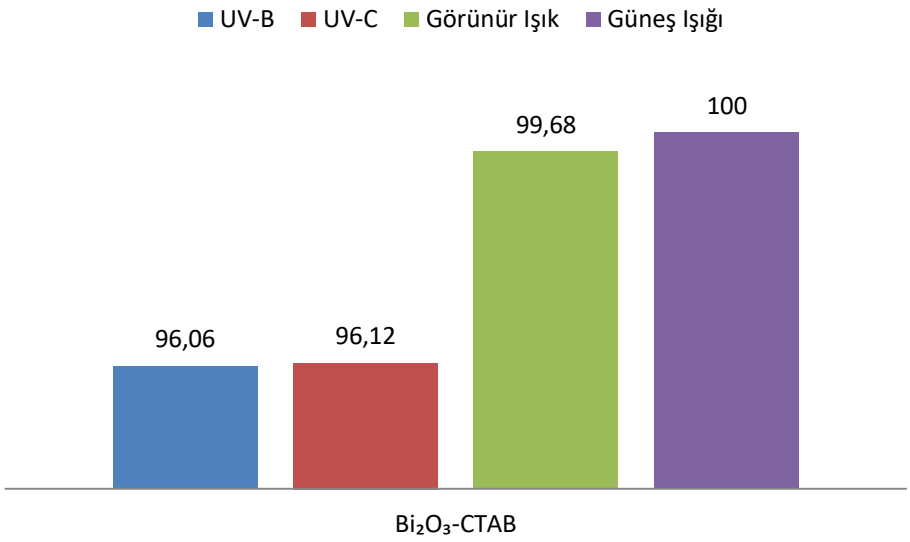


Şekil 4.25: Bi_2O_3, Bi_2O_3-CTAB, ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Victoria Blue boyar maddesinin UV-B ve UV-C ışık altında % renk giderimi.

Şekil 4.25 incelendiğinde saf Bi_2O_3 katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla YAM (CTAB) kullanımının etkili olduğu görülmüş, Bi_2O_3-CTAB katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda renk giderimin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı işlem saf ZnO katalizörü için de uygulanmış, YAM katkılı ZnO-CTAB katalizöründe deaktivitenin artması beklenmiştir. Fakat YAM kullanımı, saf ZnO katalizörünün aktivitesini arttırıcı etki göstermemiştir.

Işımalar kıyaslandığında ise genel olarak UV-C ışıması altında gerçekleşen reaksiyonların UV-B ışıması altında gerçekleşen reaksiyonlardan daha etkili olduğu görülmüştür.

VB ile Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar, görünür ışık ve güneş ışığı altında da yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile % renk giderimi hesaplanmış Şekil4.26'da gösterilmiştir.

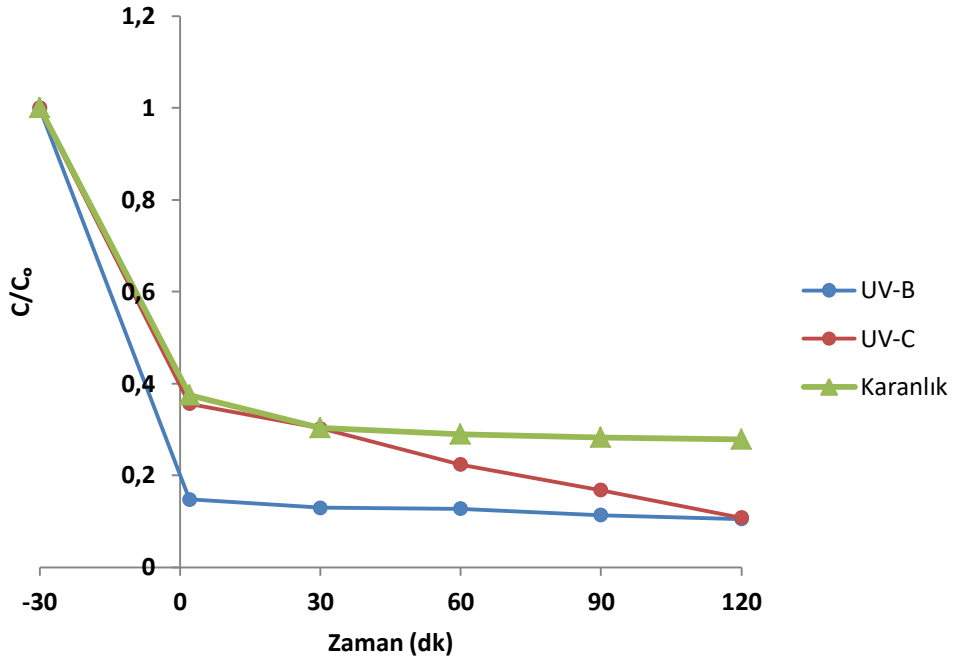


Şekil 4.26: Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında farklı ışık kaynakları altında Victoria Blue boyar maddesinde % renk giderimi.

Şekil 4.26 incelendiğinde farklı ışımalar altında Bi_2O_3-CTAB katalizörünün % renk giderimleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre Bi_2O_3-CTAB katalizörü en yüksek aktiviteyi güneş ışığı altında göstermiş, %100'lük bir dönüşüm sağlanmıştır. Görünür ışık, UV-B ve UV-C ışımaları altında ise sırasıyla, %99,68 , %96,06 ve %96,12'lik dönüşümler gözlemlenmiştir.

4.3.1.1. Victoria Blue Boyar Maddesinin Bi_2O_3 Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları

Reaksiyon sırasında, birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan Bi_2O_3 katalizörü kullanılmıştır. Bizmut kaynağı olarak bizmut nitrat kullanılan, 450 ºC'de 2 saat kalsine edilen katalizörün UV-B ve UV-C ışıması altındaki bozunma grafiği Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Grafikte karanlık evre, -30 ve 0 zaman aralığında gösterilerek ifade edilmiştir.

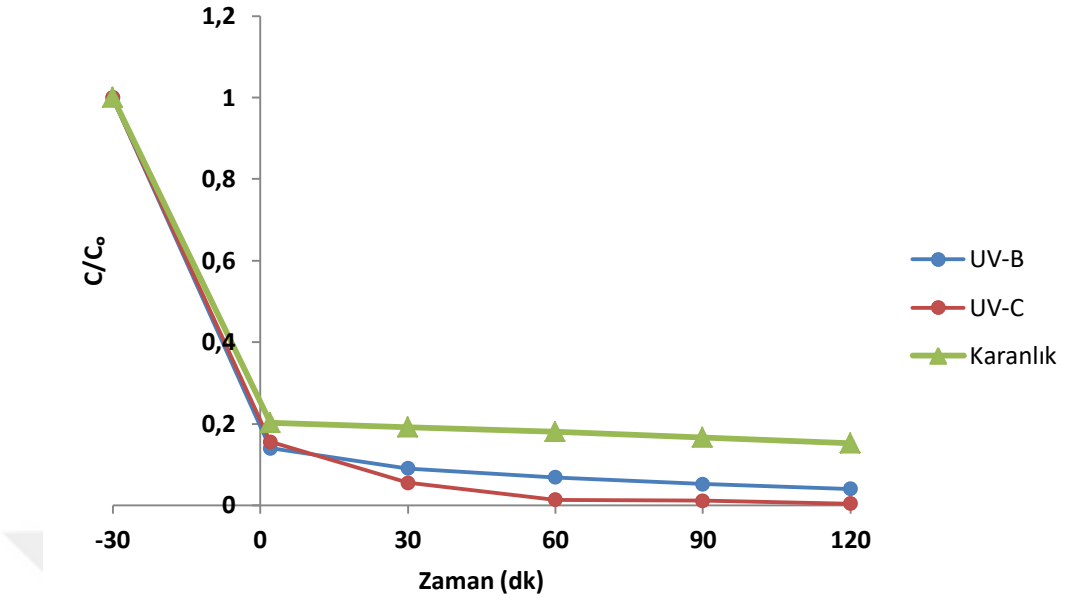


Şekil 4.27: Victoria Blue boyar maddesinin Bi_2O_3 katalizörü varlığında karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği.

Bozunma etkinlikleri incelendiğinde, hazırlanan saf Bi_2O_3 katalizörü VB için karanlıkta da aktivite göstermiş fakat UV-B ışıması altında diğer ışımalara göre daha yüksek aktiviteye ulaşmıştır.

4.3.1.2. Victoria Blue Boyar Maddesinin ZnO Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları

Reaksiyon sırasında, birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan ZnO katalizörü kullanılmıştır. Çinko kaynağı olarak çinko nitrat kullanılan, 500 ºC'de 5 saat kalsine edilen katalizörün UV-B ve UV-C ışıması altındaki bozunma grafiği Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Grafikte karanlık evre, -30 ve 0 zaman aralığında gösterilerek ifade edilmiştir.

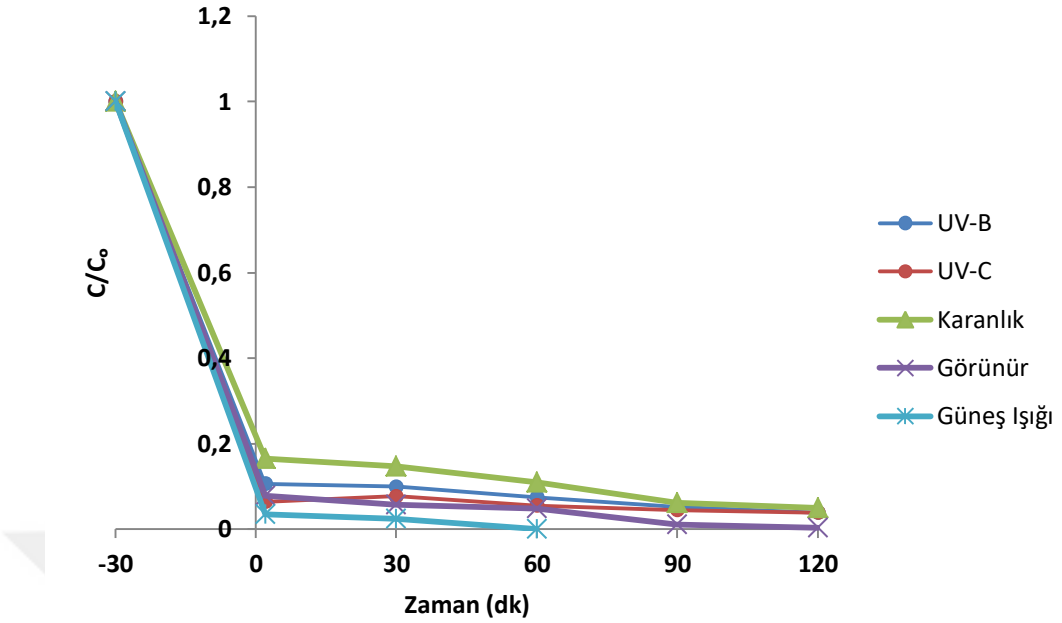


Şekil 4.28: Victoria Blue boyar maddesinin ZnO katalizörü varlığında karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, saf ZnO katalizörü varlığında VB herhangi bir ışıma altında olmadan da aktivite göstermiş fakat sonuçlar kıyaslandığında UV-C ışıması altında en iyi aktiviteyi göstermiştir.

4.3.1.3. Victoria Blue Boyar Maddesinin Bi_2O_3-CTAB Katalizörü ile Görünür, UV-B, UV-C ve Güneş Işığı Altında Bozunma Reaksiyonları

Bozunma reaksiyonları sırasında birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan Bi_2O_3 katalizörü üzerine yüzey aktif madde (CTAB) katılmasıyla elde edilen Bi_2O_3-CTAB katalizörü kullanılmıştır. 5 saat boyunca 150 ºC'de ısıl işleme tabi tutulan katalizörün karanlıkta, görünür, UV-B, UV-C ışıması ve güneş ışığı altındaki bozunma grafiği Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Grafikte karanlık evre, -30 ve 0 zaman aralığında gösterilerek ifade edilmiştir.



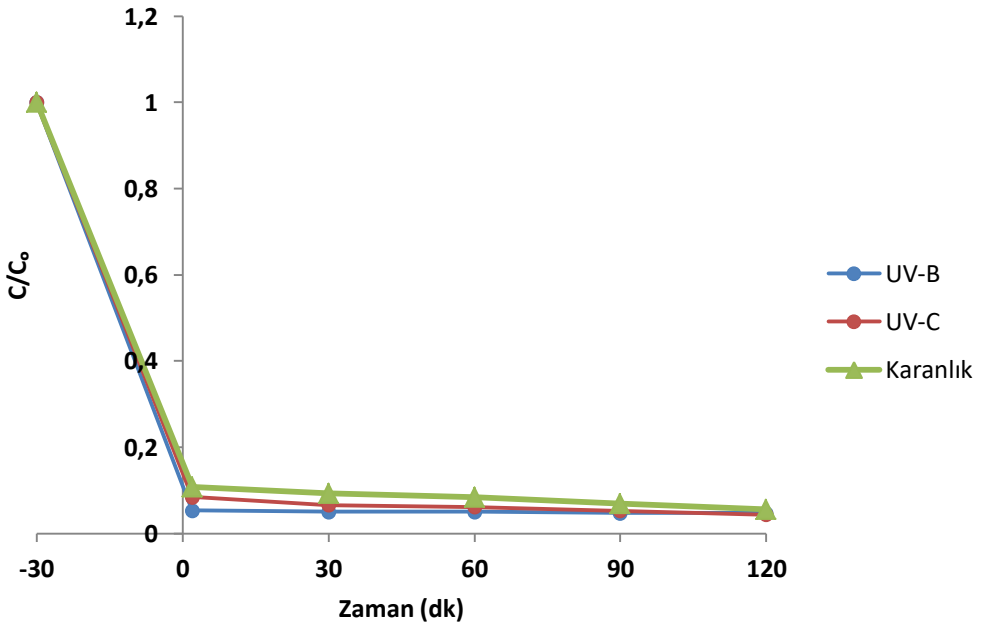
Şekil 4.29: Victoria Blue boyar maddesinin Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında karanlık, görünür ışık, güneş ışığı, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği.

VB'nun saf katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonları incelendiğinde Bi_2O_3 katalizörünün aktivitesinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden aktiviteyi arttırmak amacı ile YAM (CTAB) katkılı Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında VB'nun bozunma reaksiyonları diğer katalizörlerden farklı olarak görünür ışık ve güneş ışığı altında da gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29 incelendiğinde görünür ışık altındaki reaksiyonda 120 dakika sonunda tamamen bozunma gerçekleşmiştir. Güneş ışığı altındaki reaksiyonda ise 60 dakika sonunda bozunma işlemi tamamlanmıştır. Ayrıca YAM kullanımının aktiviteyi arttırdığı ve daha hızlı bir bozunma sağladığı gözlemlenmiştir.

4.3.1.4. Victoria Blue Boyar Maddesinin ZnO-CTAB Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları

Yapılan reaksiyonlar sırasında birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan ZnO katalizörü üzerine yüzey aktif madde (CTAB) katılmasıyla elde edilen ZnO-CTAB katalizörü kullanılmıştır. 5 saat boyunca 150 ºC'de ısıl işleme tabi tutulan katalizörün karanlıktaki, UV-B ve UV-C

ışıması altındaki bozunma grafiği Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Grafikte karanlık evre, -30 ve 0 zaman aralığında gösterilerek ifade edilmiştir.



Şekil 4.30: Victoria Blue boyar maddesinin ZnO katalizörü varlığında karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği.

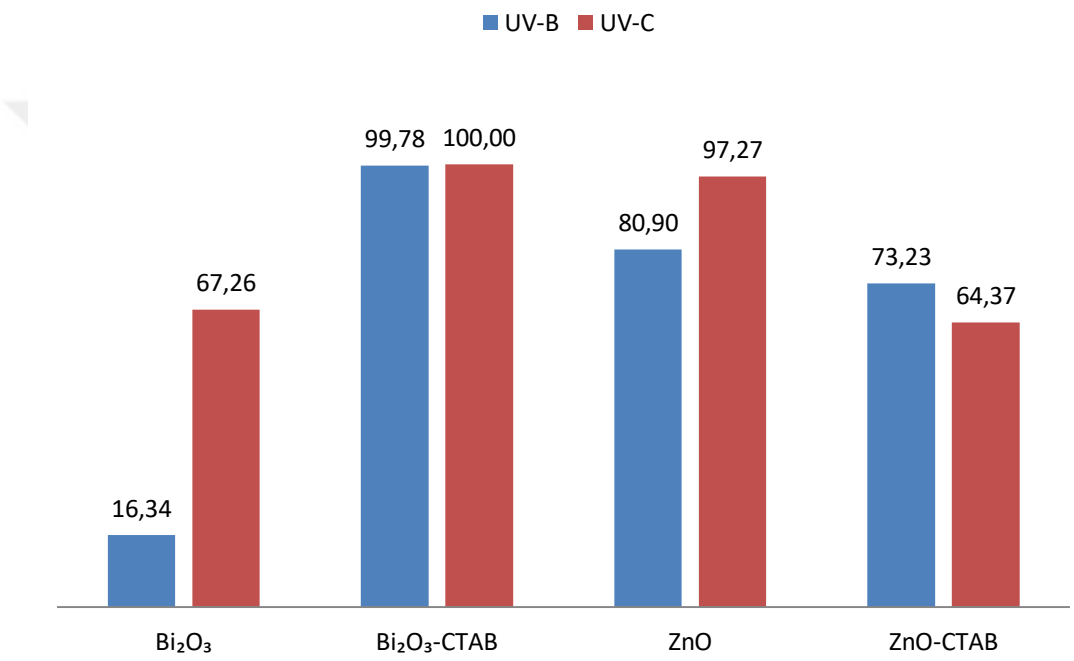
Saf ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında aktiviteyi arttırmak amacı ile YAM (CTAB) katkılı ZnO-CTAB katalizörü hazırlanmış, UV-B ve UV-C ışımaları altında aktivitesi incelenmiştir. Şekil 4.30 incelendiğinde YAM (CTAB) katkısının ZnO katalizörünün aktivitesini arttırıcı etki yapmadığı gözlemlenmiştir.

4.3.2. Malachite Green Boyar Maddesinin Farklı Katalizörler ile UV Işıma Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonlarının Sonuçları

Fotokatalitik reaksiyonlarda, ışık açılmadan önce katalizör ile bozundurulacak boyar maddenin adsorpsiyon dengesinin sağlanabilmesi için 30 dakika ışıksız ortamda karıştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı karanlıkta bekletme sürelerinin uygulandığı görülmüştür. Karanlık evre süresi adsorpsiyon dengesi sağlanana kadar devam eder (Carpio ve diğ., 2005).

Yapılan bu tez çalışmasında Malachite Green (MG) tekstil boyar maddesinin katalizörlerle gösterdiği aktivitenin kıyaslanması için herhangi bir ışık kaynağı kullanılmadan karanlıkta ve katalizör kullanmadan sadece ışık altında reaksiyonları yapılmıştır.

Reaksiyonlardan elde edilen sonuçlar kullanılarak MG'nin farklı katalizörler ve farklı ışımalar altındaki renk giderimi % olarak hesaplanmış, Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

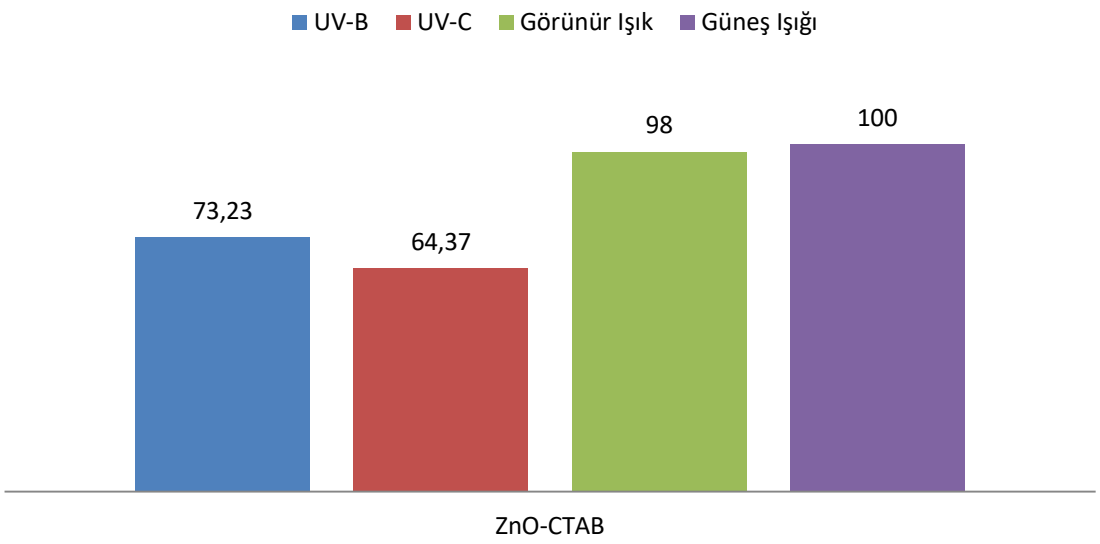


Şekil 4.31: Bi_2O_3, Bi_2O_3-CTAB, ZnO ve ZnO-CTAB katalizörleri varlığında Malachite Green boyar maddesinin UV-B ve UV-C ışık altında % renk giderimi.

Şekil 4.31 incelendiğinde saf Bi_2O_3 katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla YAM (CTAB) kullanımının etkili olduğu görülmüş, Bi_2O_3-CTAB katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda renk giderimin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı işlem saf ZnO katalizörü için de uygulanmış, YAM katkılı ZnO-CTAB katalizöründe aktivitenin artması beklenmiştir. Fakat YAM kullanımı, saf ZnO katalizörünün aktivitesini arttırıcı etki göstermemiştir.

Işımalar incelendiğinde ise genel olarak UV-C ışımasının, UV-B ışımasına göre daha etkili olduğu görülmüştür.

MG ile ZnO-CTAB katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar, görünür ışık ve güneş ışığı altında da yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile % renk giderimi hesaplanmış Şekil 4.32'de gösterilmiştir.

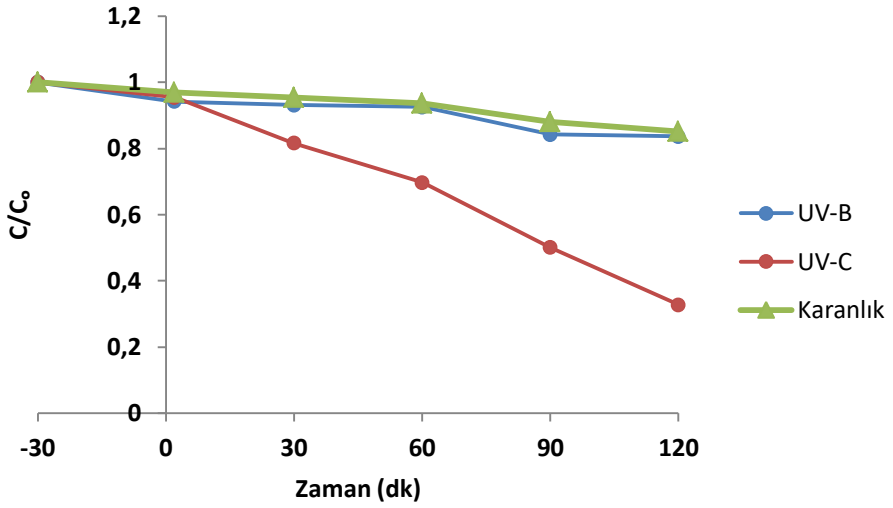


Şekil 4.32: ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin farklı ışık kaynakları altında % renk giderimi.

Şekil 4.32 incelendiğinde farklı ışımalar altında ZnO-CTAB katalizörünün % renk giderimleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre ZnO-CTAB katalizörü en yüksek aktiviteyi güneş ışığı altında göstermiş, %100'lük bir dönüşüm sağlanmıştır. Görünür ışık, UV-B ve UV-C ışımaları altında ise sırasıyla %98, %73,23 ve %64,36'lık dönüşümler gözlemlenmiştir.

4.3.2.1. Malachite Green Boyar Maddesinin Bi_2O_3 Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları

Reaksiyon sırasında, birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan Bi_2O_3 katalizörü kullanılmıştır. Bizmut kaynağı olarak bizmut nitrat kullanılan, 450 ºC'de 2 saat kalsine edilen katalizörün UV-B ve UV-C ışıması altındaki bozunma grafiği Şekil 4.33'de gösterilmiştir. Grafikte karanlık evre, -30 ve 0 zaman aralığında gösterilerek ifade edilmiştir.

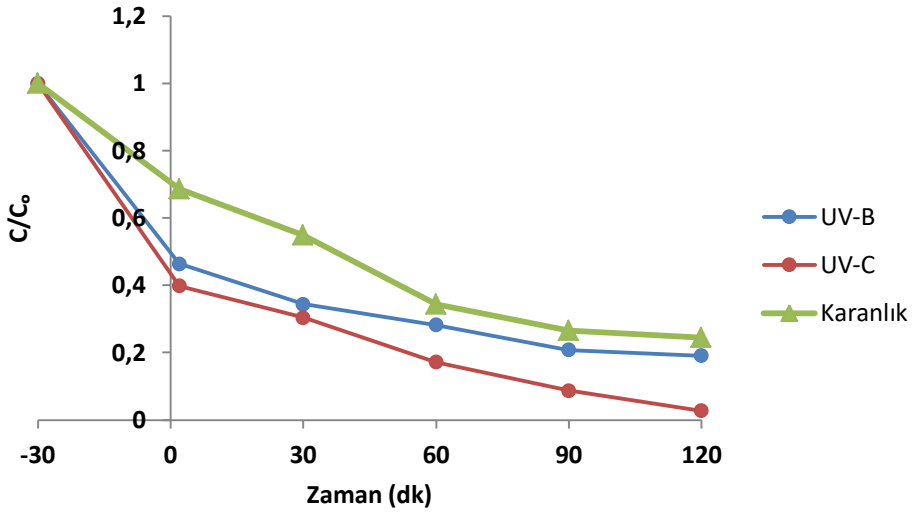


Şekil 4.33: Bi_2O_3 katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği.

Şekil 4.33'deki bozunma etkinlikleri incelendiğinde Bi_2O_3 katalizörünün MG boyar maddesi üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. UV-B ışımasının bu boyar madde ve katalizör üzerinde aktivite göstermemiş, en iyi reaksiyon sonuçları UV-C ışıması altında meydana gelmiştir.

4.3.2.2.Malachite Green Boyar Maddesinin ZnO Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları

Reaksiyonda, birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan ZnO katalizörü kullanılmıştır. Çinko kaynağı olarak çinko nitrat kullanılan, 500 ºC'de 5 saat kalsine edilen katalizörün UV-B ve UV-C ışıması altındaki bozunma grafiği Şekil 4.34'de gösterilmiştir. Grafikte karanlık evre, -30 ve 0 zaman aralığında gösterilerek ifade edilmiştir.

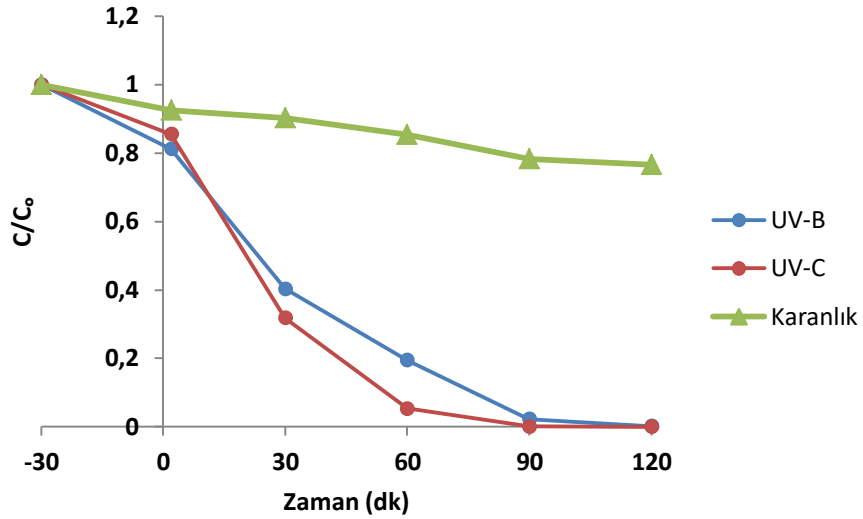


Şekil 4.34: ZnO katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği.

Bozunma etkinlikleri incelendiğinde, MG ile saf ZnO katalizörünün aktivitesinin saf Bi_2O_3 katalizörünün aktivitesine göre daha etkili olduğu görülmüştür. ZnO katalizörü ile MG'nin bozunma reaksiyonunda elde edilen sonuçlara göre UV-C ve UV-B ışımaları karşılaştırıldığında ZnO katalizörü üzerinde UV-C ışıması UV-B ışımasından daha etkili olmuştur.

4.3.2.3. Malachite Green Boyar Maddesinin Bi_2O_3-CTAB Katalizörü ile UV-B ve UV-C Işık Altında Bozunma Reaksiyonları

Birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan Bi_2O_3 katalizörü üzerine yüzey aktif madde (CTAB) katılmasıyla elde edilen Bi_2O_3-CTAB katalizörü bozunma reaksiyonlarında kullanılmıştır. 5 saat boyunca 150 ºC'de ısıl işleme tabi tutulan katalizörün UV-B, UV-C ışıması altındaki bozunma grafiği Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Grafikte karanlık evre, -30 ve 0 zaman aralığında gösterilerek ifade edilmiştir.

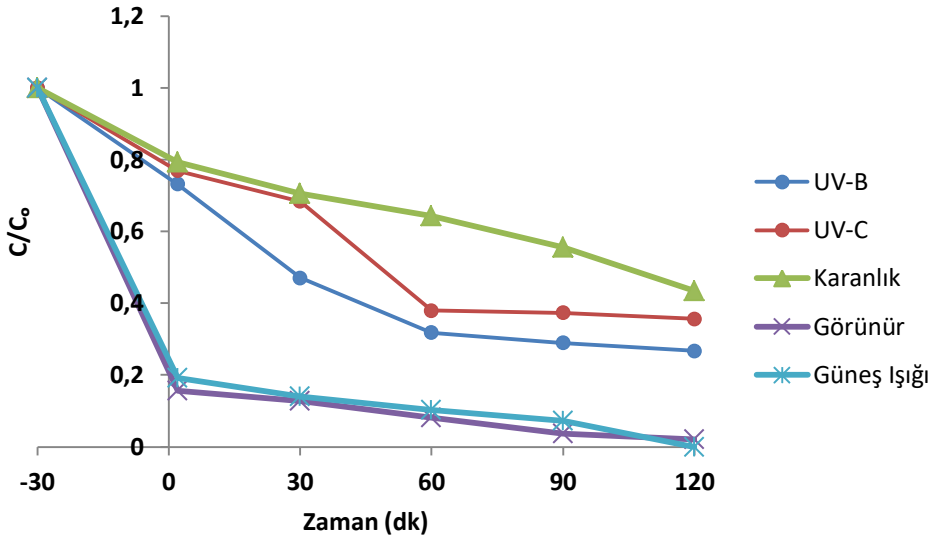


Şekil 4.35: Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin karanlık, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği.

MG'nin saf katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonları incelendiğinde Bi_2O_3 katalizörünün etkili bir aktiviteye sahip olmadığı görülmüş ve aktiviteyi arttırmak amacıyla YAM (CTAB) katkılı Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında MG'nin bozunma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.35 incelendiğinde 120 dakika sonunda UV-B ve UV-C ışımalarının her ikisinde de boyar maddenin tamamen bozunmaya uğradığı görülmüştür. UV-C ışıması UV-B ışımasına göre daha hızlı bir bozunma sağlamıştır. Ayrıca YAM kullanımının aktiviteyi arttırdığı ve daha hızlı bir bozunma sağladığı gözlemlenmiştir.

4.3.2.4. Malachite Green Boyar Maddesinin ZnO-CTAB Katalizörü ile Görünür, UV-B, UV-C ve Güneş Işığı Altında Bozunma Reaksiyonları

Yapılan reaksiyonlar sırasında, birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan ZnO katalizörü üzerine yüzey aktif madde (CTAB) katılmasıyla elde edilen ZnO-CTAB katalizörü kullanılmıştır. 5 saat boyunca 150 ºC'de ısıl işleme tabi tutulan katalizörün, karanlıktaki, UV-B ve UV-C ışıması, görünür ve güneş ışığı altındaki bozunma grafiği Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Grafikte karanlık evre, -30 ve 0 zaman aralığında gösterilerek ifade edilmiştir.



Şekil 4.36: ZnO-CTAB katalizörü varlığında Malachite Green boyar maddesinin karanlık, görünür ışık, güneş ışığı, UV-B ve UV-C ışıması altında gösterdiği bozunma grafiği.

MG'nin saf katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonları incelendiğinde saf ZnO katalizörünün aktivitesinin Bi_2O_3 katalizörüne göre daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden aktiviteyi arttırmak amacı ile YAM (CTAB) katkılı ZnO-CTAB katalizörü ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Diğer katalizörlerden farklı olarak görünür ışık ve güneş ışığı altında da bozunma reaksiyonları incelenmiştir. Şekil 4.36 incelendiğinde MG'nin ZnO-CTAB varlığında gerçekleştirilen reaksiyonları güneş ışığı altında 120 dakika sonunda tamamen bozunmaya ulaşmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, oksit yapıdaki saf ZnO, Bi_2O_3 ve yüzey aktif madde (CTAB) katkılı ZnO-CTAB, Bi_2O_3-CTAB katalizörleri varlığında, Victoria Blue (VB) ve Malachite Green (MG) tekstil boyar maddelerinin tekstil atık sularından giderilmesi amacı ile adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, birlikte çöktürme metoduyla saf ZnO ve Bi_2O_3 oksit katalizörleri hazırlanmış, hazırlanan katalizörlerin aktivitesini arttırmak için yüzey aktif madde (CTAB) ilave edilerek ZnO-CTAB, Bi2O3-CTAB katalizörleri sentezlenerek aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

Saf ZnO oksit katalizörü hazırlamak için çinko kaynağı olarak çinko nitrat, saf Bi_2O_3 oksit katalizörü hazırlamak için ise bizmut kaynağı olarak bizmut nitrat kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. BET yüzey alanı analizi sonuçlarına incelendiğinde, sentezlenen saf ZnO katalizörünün yüzey alanının (28 m^2/g), saf Bi_2O_3 katalizörünün yüzey alanından (2 m^2/g) daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca yüzey aktif madde katkısı olan CTAB'ın yüzey alanı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Yüzey aktif madde katkısı (CTAB) saf Bi_2O_3 katalizörün yüzey alanının yükselmesine, saf ZnO katalizörünün ise yüzey alanının düşmesine neden olmuştur. Yüzey alanındaki bu değişimin nedeni, saf oksit yapılara katılan CTAB molekülünün yapısı ve büyüklüğü ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Saf ZnO katalizörünün SEM görüntüsü incelendiğinde, yapı içerisinde kübik şeklinde yer yer kümelenmeler görülmüştür. Saf ZnO katalizörüne ait tanecik boyutu 65 nm olarak bulunmuştur. Saf Bi_2O_3 yapısına ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise, farklı uzunluk ve kalınlıklarda çubuksu yapılar dikkat çekmektedir.

Yüzey aktif madde (CTAB) ilavesi sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde saf ZnO katalizörünün küresel yapısının değişmediği, ancak homojen olmayan bir tane dağılımı olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca irili ufaklı karışık tanelerin bir arada olduğu ve tane boyutunun azaldığı görülmektedir. Saf Bi_2O_3 yapısına yüzey aktif madde katılmasıyla çubuksu yapıların bir araya gelerek yığın oluşturduğu görülmüştür. CTAB ilavesi ile Bi_2O_3 yüzeyi oldukça değişmiş ve daha küçük yapılar meydana gelmiştir. Bu değişim fotokatalitik aktivite üzerine olumlu etki sağlamıştır.

XRD diyagramları incelendiğinde saf ZnO katalizörünün hekzagonal, saf Bi_2O_3 katalizörünün ise monoklinik yapıda olduğu görülmektedir. Yüzey aktif madde (CTAB) katkısının ise saf oksit katalizörlerin morfolojik yapılarını etkilemediği görülmüştür.

XRD analizleri sonrasında katalizörlerin kristalit boyutları hesaplanmış ve yüzey aktif madde katkısının ile saf katalizörlerin kristalit boyutlarının azaldığı anlaşılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonrasında kristalit boyutu sıralaması ZnO > Bi_2O_3 > ZnO-CTAB > Bi_2O_3-CTAB olarak bulunmuştur.

CTAB katkılı Bi_2O_3 katalizörüne ait XRD diyagramları incelendiğinde monoklinik Bi_2O_3'ün 100'lük pikine ait 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Saf Bi_2O_3 yapısında rastlanan 2θ= 27,20º değerinin CTAB ilavesiyle 27,37º olduğu görülmüştür. 2θ değerlerinin yüksek açı değerine kaymasının, CTAB'nin Bi_2O_3 hücresindeki Bi^{+3} katyon boşlukları ile yer değiştirmesi ve sonuçta yapıya katılması sonucu olduğu söylenebilir. Bu etkileşim sonucunda, saf Bi_2O_3'nin kristal boyutunun azaldığı görülmüştür.

CTAB katkılı ZnO katalizörüne ait XRD diyagramları incelendiğinde hekzagonal ZnO'nun 100'lük pikine ait 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Saf ZnO yapısında rastlanan 2θ= 36,40º değerinin CTAB ilavesiyle 36,04º olduğu görülmüştür. 2θ değerlerinin azalması, tabakalar arası mesafenin arttığını ve CTAB bileşiğinin ZnO kafes yapısına girebildiğini göstermektedir. ZnO katalizöründe, Bi_2O_3 yapısına kıyasla daha yüksek kristal boyut elde edildiği için, yüzey aktif madde ZnO kafes yapısına rahatlıkla girebilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluk enerjilerinin tayin edilebilmesi için DRS (Difüz Reflektans Spektroskopisi) analizleri yapılmıştır. Saf ZnO katalizörüne ait bant boşluk enerjisi 2,93 eV, saf Bi_2O_3 katalizörüne ait bant boşluk enerjisi ise 2.83 eV olarak hesaplanmıştır.

DRS profilleri incelendiğinde Bi_2O_3 ve ZnO katalizörlerine CTAB ilave edildiğinde, daha yüksek dalga boylarına kaymanın olduğu görülmüştür. Dalga boyundaki bu kaymanın Bi_2O_3 yapısında daha fazla olduğu ve görünür bölgeye doğru yaklaşıldığı dikkati çekmektedir.

Bant boşluk enerjisinin CTAB katkısın Bi_2O_3 yapısına katılmasıyla ile 2,83 eV'dan 2,59 eV'a (0,24 eV'luk azalma), ZnO yapısına katılmasıyla ise, 2,93 eV'dan 2,87 eV'a (0,06 eV'luk azalma) düştüğü anlaşılmaktadır. Bi_2O_3 katalizöründe, CTAB katkısı ile daha düşük bant

boşluk enerjisinin elde edilmesi, bu örneğin güneş ışığında absorpsiyon yeteneğini artıran bir alt iletim bandına sahip olduğunu göstermektedir. Katalizör yapısı içine CTAB ilavesinin yapılması katalizör içine karbon ve azotun girmesi sonucu görünür ışık emilimi gerçekleşmektedir. Literatürde rastlanan değerlerle elde edilen sonuçların uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır.

Hazırlanan oksit katalizörlerin yapısında bulunan gerilmelerin ve bağların ispatlanması, mevcut olan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve fotokatalitik reaksiyonlarda önem taşıyan OH^- grubunun belirlenmesi amacıyla FTIR-ATR analizi yapılmıştır. Elde edilen ATR spektrumları incelendiğinde saf Bi_2O_3 katalizöründe 1260 cm^{-1} civarında Bi-O-Bi titreşim piki ve 1360 cm^{-1} civarında ise C-H piki görülmüştür. Yapıya CTAB katılmasıyla, bu iki pikin kaybolduğu, yeni bazı piklerin oluştuğu gözlenmiştir. 912-962 cm^{-1} pik değerlerinde ν(C–N) gerilmesi, 1460 cm^{-1} değerinde ise CTAB yapısına ait CH_2 grubunu, 2838 ve 2922 cm^{-1} değerlerinde ise CH_3 yapısını göstermektedir. Benzer pikler saf ZnO katalizörüne CTAB ilave edildikten sonra da gözlemlenmiştir. CTAB katkılı katalizörde, bu gerilmelerin meydana gelmesi ilave edilen yüzey aktif maddenin kalsinasyon sonrası bozunmadığını ve Bi_2O_3 yapısına katıldığını göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında adsorpsiyon izotermlerinin değerlendirilmesinde, Victoria Blue (VB) ve Malachite Green (MG) tekstil boyar maddelerinin farklı katalizörler varlığında 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC'de elde edilen değerlerine göre q_d ve c_d arasında grafik çizilmiş, çizilen grafiklerden adsorpsiyon izoterm tipleri belirlenmiştir.

VB boyar maddesinin Bi_2O_3 katalizörü varlığında 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC'de elde edilen değerlerle q_d ve c_d arasında çizilen grafiklerine bakılarak Giles izoterm eğrilerinden sırasıyla L3, L3 ve L2 tipine benzer oldukları görülmektedir. Bu nedenle başlangıçta tek tabaka adsorpsiyonu oluşurken zamanla adsorpsiyonun bu tabaka üzerinde yeni bir yüzey gibi davranması ve çoklu moleküler tabakalar oluşturmuş olduğu düşünülmektedir. Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametrelerine bakıldığında; VB'nun Bi_2O_3 katalizörü varlığındaki adsorpsiyonunun Freundlich izotermi için her bir sıcaklıktaki adsorpsiyon şiddeti $n<1$ olarak bulunmuştur. Yani artan yüzey derişimi ile bağlanma enerjisi azalmıştır. İstenilen adsorpsiyon meydana gelmiştir. Langmuir ve D-R izotermleri için q_{max} değerlerine bakıldığında, q_{max} (tek tabakada adsorplanan madde miktarı) 25 ºC için 69 $mg.g^{-1}$ ve 48 $mg.g^{-1}$, 40 ºC için 73 $mg.g^{-1}$ ve 61 $mg.g^{-1}$, 55 ºC için ise 111 $mg.g^{-1}$ ve 76 $mg.g^{-1}$ olarak

bulunmuştur. D-R adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon enerjisi (E) 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC için sırasıyla 0,43 Kj.mol^{-1}, 1,76 Kj.mol^{-1} ve 1,72 Kj.mol^{-1} olarak bulunmuştur. Her bir sıcaklık için E < 8 Kj.mol^{-1} olduğundan adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmüştür.

VB boyar maddesinin Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC'de elde edilen değerlerle q_d ve c_d arasında çizilen grafiklerine bakılarak Giles izoterm eğrilerinden sırasıyla L4, L2 ve L3 tipine benzer oldukları görülmektedir. Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametrelerine bakıldığında; VB'nun Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığındaki adsorpsiyonunun Freundlich izotermi için her bir sıcaklıktaki adsorpsiyon şiddeti n<1 olarak bulunmuştur. Yani artan yüzey derişimi ile bağlanma enerjisi azalmıştır. İstenilen adsorpsiyon meydana gelmiştir. Langmuir ve D-R izotermleri için q_{max} değerlerine bakıldığında, q_{max} (tek tabakada adsorplanan madde miktarı) 25 ºC için 94 mg.g^{-1} ve 66 mg.g^{-1}, 40 ºC için 105 mg.g^{-1} ve 74 mg.g^{-1}, 55 ºC için ise 625 mg.g^{-1} ve 88 mg.g^{-1} olarak bulunmuştur. D-R adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon enerjisi (E) 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC için sırasıyla 1,21 Kj.mol^{-1}, 1,79 Kj.mol^{-1} ve 1,15 Kj.mol^{-1} olarak bulunmuştur. Her bir sıcaklık için E < 8 Kj.mol^{-1} olduğundan adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmüştür.

MG boyar maddesinin ZnO katalizörü varlığında 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC'de elde edilen değerlerle q_d ve c_d arasında çizilen grafiklerine bakılarak Giles izoterm eğrilerinden sırasıyla L4, L2 ve L4 tipine benzer oldukları görülmektedir. Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametrelerine bakıldığında; MG'nin ZnO katalizörü varlığındaki adsorpsiyonunun Freundlich izotermi için her bir sıcaklıktaki adsorpsiyon şiddeti n<1 olarak bulunmuştur. Yani artan yüzey derişimi ile bağlanma enerjisi azalmıştır. İstenilen adsorpsiyon meydana gelmiştir. Langmuir ve D-R izotermleri için q_{max} değerlerine bakıldığında, q_{max} (tek tabakada adsorplanan madde miktarı) 25 ºC için 73 mg.g^{-1} ve 39 mg.g^{-1}, 40 ºC için 70 mg.g^{-1} ve 44 mg.g^{-1}, 55 ºC için ise 64 mg.g^{-1} ve 43 mg.g^{-1} olarak bulunmuştur. D-R adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon enerjisi (E) 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC için sırasıyla 0,28 Kj.mol^{-1}, 0,38 Kj.mol^{-1} ve 0,40 Kj.mol^{-1} olarak bulunmuştur. Her bir sıcaklık için E < 8 Kj.mol^{-1} olduğundan adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmüştür.

MG boyar maddesinin ZnO-CTAB katalizörü varlığında 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC'de elde edilen değerlerle q_d ve c_d arasında çizilen grafiklerine bakılarak Giles izoterm eğrilerinden sırasıyla L2, L5 ve L2 tipine benzer oldukları görülmektedir. Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm

parametrelerine bakıldığında; MG'nin ZnO-CTAB katalizörü varlığındaki adsorpsiyonunun Freundlich izotermi için her bir sıcaklıktaki adsorpsiyon şiddeti n<1 olarak bulunmuştur. Yani artan yüzey derişimi ile bağlanma enerjisi azalmıştır. İstenilen adsorpsiyon meydana gelmiştir. Langmuir ve D-R izotermleri için q_{max} değerlerine bakıldığında, q_{max} (tek tabakada adsorplanan madde miktarı) 25 ºC için 60 $mg.g^{-1}$ ve 47 $mg.g^{-1}$, 40 ºC için 58 $mg.g^{-1}$ ve 53 $mg.g^{-1}$, 55 ºC için ise 59 $mg.g^{-1}$ ve 48 $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur. D-R adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon enerjisi (E) 25 ºC, 40 ºC ve 55 ºC için sırasıyla 0,72 $Kj.mol^{-1}$, 2,17 $Kj.mol^{-1}$ ve 0,84 $Kj.mol^{-1}$ olarak bulunmuştur. Her bir sıcaklık için $E < 8$ $Kj.mol^{-1}$ olduğundan adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmüştür.

Bu çalışma kapsamında, hazırlanan ve karakterizasyonları yapılan ZnO, Bi_2O_3, ZnO-CTAB ve Bi_2O_3-CTAB katalizörleri varlığında UV-B, UV-C, görünür ışık ve güneş ışığı altında Victoria Blue (VB) ve Malachite Green (MG) tekstil boyar maddelerinin fotokatalitik bozunma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Victoria Blue boyar maddesinin hazırlanan katalizörler varlığında, UV-B ışıması altında gerçekleştirilen reaksiyonlarında 120 dakika sonundaki renk giderimleri değerlendirildiğinde, Bi_2O_3-CTAB (%96,06) > ZnO (%95,94) > ZnO-CTAB (%95,24) > Bi_2O_3 (%89,48) olduğu görülmüştür. En yüksek aktiviteye Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında ulaşıldığı için görünür ışık ve güneş ışığı altında da reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda görünür ışık altında 120 dakika içerisinde %99,68 renk giderimi, güneş ışığı altında ise 60 dakika içerisinde tam bozunma (%100 renk giderimi) gerçekleşmiştir. Tüm katalizörlerin UV-C ışıması altında gerçekleştirilen reaksiyonlarında ise 120 dakika sonundaki renk giderimleri ZnO (%99,56) > Bi_2O_3-CTAB (%96,12) > ZnO-CTAB (%95,67) > Bi_2O_3 (%89,18) olarak bulunmuştur.

Malachite Green boyar maddesinin hazırlanan katalizörler varlığında, UV-B ışıması altında gerçekleştirilen reaksiyonlarında 120 dakika sonundaki renk giderimleri değerlendirildiğinde ise, Bi_2O_3-CTAB (%99,78) > ZnO (%80,90) > ZnO-CTAB (%73,23) > Bi_2O_3 (%16,34) olduğu görülmüştür. Tüm katalizörlerin UV-C ışıması altında gerçekleştirilen reaksiyonlarında ise 120 dakika sonundaki renk giderimleri Bi_2O_3-CTAB (%100) > ZnO (%97,27) > Bi_2O_3 (%67,26) > ZnO-CTAB (%64,37) olarak bulunmuştur. UV-C ışıması altında 120 dakika içerisinde tam bozunma sağlanmıştır.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, saf Bi_2O_3 katalizörüne YAM (CTAB) katkısının aktiviteyi olumlu yönde etkilediği, renk giderimini arttırdığı görülmüştür. Fakat ZnO katalizörüne YAM katkısının aktiviteyi iyileştirici bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak;

- Adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde, D-R izotermine göre tüm adsorpsiyon denemeleri için, adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmüştür.
- Freundlich izoterm verilerine göre tüm adsorpsiyon denemeleri için, bağlanma enerjisi, artan yüzey konsantrasyonuyla birlikte azalma göstermiştir. Bu da adsorpsiyonun tercih edilen bir adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.
- Saf oksit katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanarak Victoria Blue ve Malachite Green tekstil boyar maddelerinin bozunmasında test edilmiştir. Etkin fotokatalitik bozunma sağlanmıştır.
- Tüm katalizörler dikkate alındığında Bi_2O_3-CTAB katalizörünü ile boyar maddelerin daha kısa sürede renk gideriminin sağlandığı görülmüştür.
- Bi_2O_3 katalizörünün üzerine yüzey aktif madde ilave edilmesi ile katalizörün aktivitesinin iyileştiği anlaşılmıştır.
- Hazırlanan katalizörler ve yapılan tüm reaksiyonlar göz önüne alındığında güneş ışığının UV ışık kaynaklarından daha etkili bozunma sağladığı anlaşılmıştır.
- Bi_2O_3 üzerine CTAB yüzey aktif maddesinin ilave edilmesi ile VB boyar maddesinin güneş ışığı altındaki bozunma etkinliği iyileştirilmiş, 60 dakika içerisinde tam bozunma sağlanmıştır.
- Yüzey aktif madde katkılı Bi_2O_3-CTAB katalizörü varlığında MG boyar maddesinin UV-C ışıması altında 120 dakika içerisinde %100 bozunması sağlanmıştır.

Bu tez çalışmasının neticesinde sentezlenen katalizörler Victoria Blue ve Malachite Green tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılmış, başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin, Victoria Blue ve Malachite Green gibi boyar maddelerinin tekstil atık sularından arındırılması konusunda yapılacak çalışmalara örnek olacağı ve bu konu hakkında literatürdeki boşluğu dolduracağı düşünülmektedir

KAYNAKLAR

Abdueva D, 2006, Probe-target hybridization modeling and ıts application to the analysis of microarrays, DR Thesis, School, Unıversıty Of Southern California Faculty Of The Graduate.

Akdut, G., 2015, Yeni bir polimer adsorban üzerinde tehlikeli organik atıkların adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Arslanoğlu, I.H., 2012, Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aşkın A., 1994, Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N. and Wankasi, D., 2017, Modelling and ınterpretation of adsorption ısotherms, Journal of Chemistry, 1-11.

Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, vol. 482, p. 214

Berkan, P., 2010, Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle cr(ıı ı)'ün giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Carpio, E., Zuniga, P., Ponce, S., Solis, J., Rodriguez, J., Estrada, W., 2005, Photocatalytic degradation of phenol using TiO_2 catalysis supported on activated carbon, Journal of Moleular Catalysis A: Chemical, 228, 293-298.

Celebi, O., Uzum C., Shahwan, T. and Erten, H.N. 2007, A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron, Journal of Hazardous Materials, 148:3, 761-767.

Chen, X.J., Liu, F.L., Liu, B., Tian, L.H., Hu, W., Xia, Q.H., 2015, A novel route to graphite-like carbon supporting sno2 with high electron transfer and photocatalytic activity, J Hazard Mater, 287, 126-32

Demir E., Yalçın H., 2014, Adsorbentler; sınıflandırma, özellikler kullanım ve öngörüler, Türk Bilimsel Derleme Dergisi, 7 (2), 70-79.

Demir, M., 2014, Deniz ve tatlı su makrofitleri üzerine etidyum bromür'ün adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Dubinin, M.M., 1959, the potentıal theory of adsorptıon of gases and vapors for adsorbents wıth energetıcally nonunıform surfaces. Chemical Reviews, 60:2, 235-241.

Duyar, N., 2015, Hidrotermal yöntemle ZnO üretimi ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Fomina, M., and Gadd, G.M., 2014, Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application, Bioresource Technology, 160, 3–14.

Fuller, M., Griffiths, P., 1978, Diffuse reflectance measurements by infrared fourier transform spectrometry, Analyticall Chemistry, 50(13), 1906-1910.

Gupta V. K., 2009, Application of low cost adsorbents for dye removal; a rewiev, Journal of Environmental Management, 90, 2313-2342.

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. D., Cansaran, D., Aras, S., Taylan A., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 4, 235-253.

Hisieh, C. T., Fan, W. S., Chen, W. Y., Lın, J. Y., 2009, Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on co-doped titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis, Separation and Purification Technology 67, 312-318.

İlyas B., 2019, Hidrojel bazlı kompozitlerin sentezi ve endüstriyel alanda kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kaneko, M., Okura, I., 2002, Photocatalysis, Science and Technology, Springer, 29-33.

Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004, TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, Applied Catalysis B: Environmental,Volume 49, Issue 1, 1–14.

Levent, E., 2008, Titanyum-dioksit üzerinde organik maddelerin adsorpsiyonu ve fotokatalitik bozunması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Oğuz, H., 1986. The ınfluence of suspended ınert particles on gas-liquid mass transfer in a stirred reactor with organic liquids, Actes Eur. Conf. Mixing, 4-20.

Onursal, N., 2019, bazı ağır metal iyonlarının doğal ve modifiye edilmiş kil mineralleri üzerindeki adsorpsiyonunun izoterm kinetik ve termodinamik analizi, Doktora Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Orbak, İ., 2009. aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi ,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Özer N., 1994, Askorbik asit'in serbest oksijen radikal temizleyici olarak açık kalp cerrahisinde kullanımı, SSK Ankara Hastanesi Kalp Damar Cerrahisi Kliniği, AnkaraÖzert.

Reed B. E., Cline S.R., 1994, Retention and release of lead by a very fine sandy loam I. ısotherm modeling, Separation Science and Technology, 122, 1529-1551.

Sarıbel, M., 2017, SnO nanopartiküllerinin sentezi karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Savcı S., 2005, Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki myriophyllum spıcatum tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sayda, A.W., 2017, Study and removal some sulfide compounds from crude oil via adsorption by ZnO–nanoparticle, Yuzuncu Yıl Unıversity, Institute Of Natural and Applied Sciences.

Smith, J. M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, Third Edition, McGraw Hill Book Company.

Stathatos, E., Lianos, P., Falaras, P., Siokou, A., 2000, Photocatalytically deposited silvernanoparticles on mesoporous TiO_2 films, Langmuir, 16 2398-2400.

Tasmakıran, A. F., 2010., Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Taşkın, M.B., 2013, Ticari aktif karbonun modifikasyonu ve bsa adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Theivarasu, C. and Mylsamy, S., 2011, Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon developed from cocoa (theobroma cacao) shell- a kinetic and equilibrium studies, E-Journal of Chemistry, 8:1, 363-371.

Yılmaz, F., 2019, Reaktif boyar maddelerin tekli ve ikili karışımlarının fotokatalitik degradasyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Esra Yeliz ALTUN
Doğum Yeri	İSTANBUL
Doğum Tarihi	25.07.1993
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0534 573 43 83
E-Posta Adresi	esrayelizaltunn@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı

Makale ve Bildiriler
-