KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SAF PANI, PANI/ZnO VE PANI/ZrO_2 POLİMERİK NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE GİDERİMİNDE FOTOKATALİTİK ETKİNİN ARAŞTIRILMASI

BİLGE BUDAK

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SAF PANI, PANI/ZnO VE PANI/ZrO_2 POLİMERİK NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE GİDERİMİNDE FOTOKATALİTİK ETKİNİN ARAŞTIRILMASI

BİLGE BUDAK

Prof. Dr. Sibel ZOR
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof.Dr. Nalan TEKİN
Jüri üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç.Dr. Ali KARA
Jüri üyesi, Uludağ Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 03.01.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Üzerinde çalıştığımız bu yüksek lisans tezinin, gelecekte bu konuyla ilgili yapılacak olan çalışmalarda yol gösterici olmasını dilerim. Bilimin aşamalılık ilkesine bağlı olarak bu tezi hazırlarken, çalışmamda faydalandığım önceki araştırmalar için emeği geçenlere teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimin başından itibaren beni daima destekleyen, ilgisini ve yardımını esirgemeyen, engin tecrübesi ile her zaman yol gösteren, çalışma azmini, disiplinini örnek aldığım, bilimsel çalışmalara ömrünü adayan ve sayısız öğrenci yetiştiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sibel ZOR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin ölçüm ve karakterizasyon aşamasında yardımını esirgemeyen teyzem Prof. Dr. Şenay ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Doğduğum günden bugüne kadar maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen canım annem Selma KAYMAKÇI ve canım babam Mehmet KAYMAKÇI'ya minnettarım. Benim için her türlü fedakarlığı yapan ve desteğini her daim yanımda hissettiğim ve bundan sonraki çalışmalarımızda birbirimize destek olacağımız değerli eşim Fatih BUDAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Ocak-2018 Bilge BUDAK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR……..i
İÇİNDEKİLER…….ii
ŞEKİLLER DİZİNİ……..iv
TABLOLAR DİZİNİ…….…vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ…….ix
ÖZET ...……...……xi
ABSTRACT ……..…….....xii
GİRİŞ ……...1
1. KURAMSAL TEMELLER ……..…4
1.1. Boyar Maddeler…….……...4
1.2. Boyalar ve Yapıları…….……...5
1.3. Boyaların Çeşitleri…….……..10
1.3.1. Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler…….……11
1.3.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler…….……11
1.3.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler…….……...12
1.3.3.1. Asidik boyar maddeler……..……12
1.3.3.2. Direkt boyar maddeler…….…..……12
1.3.3.3. Azoik boyar maddeler……..….12
1.3.3.4. Dispers boyar maddeler…….……...13
1.3.3.5. Bazik boyar maddeler…….……..13
1.3.3.6. Sülfür boyar maddeler…… ..13
1.3.3.7. Reaktif boyar maddeler……13
1.3.3.8. Kongo kırmızısı boyar maddeler……..... 15
1.4. Boyar Maddelerin Atık Sularda Yer Alması ile Çevreye Etkileri…….. 17
1.5. Fotokatalitik Bozunma…… 21
1.5.1. Fotokatalitik sistem……...22
1.5.2. Yarı iletken fotokatalizörler……...25
1.5.3. İletken polimerler ve uygulama alanları……28
1.5.3.1. İletken polimerlerin sentezi……..30
1.5.4. Polimer nanobileşik hazırlama……..31
1.6. Polianilin (PANI)……32
1.7. Fotokatalitik Malzemeler ve Özellikleri ……34
1.7.1. Titanyum dioksit (TiO_2)……35
1.7.2. Çinko oksit (ZnO)…… 36
1.7.3. Zirkonyum dioksit (ZrO_2)……..37
1.8. Adsorpsiyon İzotermi……..38
1.9. Karakterizasyon Yöntemleri……40
1.9.1. FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi)……40
1.9.2. DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetri)…….....40
1.9.3. TGA (Termogravimetrik analiz)……...41
1.9.4. XRD (X-ışını kırınım spektroskopisi)……...42
1.9.5. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)……..43
1.9.6. TEM (Geçirimli elektron mikroskobu)……44

1.9.7. UV-VIS (Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektrofotometri)……..…….…….…….....45
1.9.8. Fotokabin …….. 46
1.10. Boyar Maddelerin Fotokatalitik Yöntemle Arıtılması ile İlgili Çalışmalar……...……...……...47
2. DENEYSEL…….……...54
2.1. Materyaller…….……..54
2.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar…….…… 54
2.3. Stok Kongo Kırmızısı Çözeltisinin Hazırlanması …….…… 55
2.4. Saf PANI, PANI-ZnO ve PANI-ZrO_2 Nanokompozitlerinin Sentezi….…… 55
2.5. Maksimum Absorbans Değerinin Belirlenmesi……..…. 56
2.6. Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması……..…… 57
2.7. Çözeltide Adsorbe Edilen Kongo Kırmızısı Miktarının Hesaplanması…….. 58
2.8. Fotokatalitik Aktivite Ölçümleri……..… 59
3. ARAŞTIRMA BULGULARI…….62
3.1. Saf PANI, PANI-ZnO ve PANI-ZrO_2 Nanokompozitlerine Ait Karakterizasyon Sonuçları……..…….……62
3.1.1. FT-IR sonuçları…….…… 62
3.1.2. TGA sonuçları…….. .65
3.1.3. DSC sonuçları…….…... 67
3.1.4. SEM sonuçları……... 69
3.1.5. TEM sonuçları……... 71
3.1.6. XRD sonuçları……73
3.2. Fotokatalitik Aktivite Sonuçları…….. 77
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER……. 159
KAYNAKLAR…… 163
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER…… 172
ÖZGEÇMİŞ……. 173

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Renklendiricilerin sınıflandırılması……..…….5
Şekil 1.2. Boyar maddenin kimyasal yapısı……8
Şekil 1.3. Boyar maddelerin sınıflandırılması……..……..10
Şekil 1.4. Kongo kırmızısının molekül yapısı…….…….16
Şekil 1.5. Kongo kırmızısının 3 boyutlu yapısı…….…16
Şekil 1.6. Genel olarak organik kirleticileri giderme yöntemleri…….…….20
Şekil 1.7. İleri oksidasyon proseslerinin(AOP) sınıflandırılması…….…….21
Şekil 1.8. Fotokatalitik aktivite…….……...…...…...…23
Şekil 1.9. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlarınband boşluk enerjileri…..…….....26
Şekil 1.10. Polimerik nanobileşik hazırlama yöntemleri…...……...……31
Şekil 1.11. Polianilinformları……..…...…….33
Şekil 1.12. Polianilin formları dönüşümü…..……..……34
Şekil 1.13. Fotakatalitik reaksiyon…….……..35
Şekil 1.14. ZnO'nun kristal yapısı……..……..37
Şekil 1.15. ZnO'nun bant boşluk enerjisi……..……...37
Şekil 1.16. ZrO_2'nin kristal yapısı…….……...38
Şekil 1.17. ZrO_2 'nin bant boşluk enerjisi……..……...38
Şekil 1.18. Bir IR cihazının çalışma şeması…..……....40
Şekil 1.19. Isı akışlı DSC hücresinin şematik gösterimi……..…….41
Şekil 1.20. Termal bir terazinin bileşenleri……..…….. ……..42
Şekil 1.21. Bir kristal tarafından soğurulan X-ışını…….…...43
Şekil 1.22. Bir SEM şeması……..……43
Şekil 1.23. Bir TEM şeması……..……...44
Şekil 1.24. UV-Visible Spektrofotometresi ……..….. 46
Şekil 1.25. Fotokabin …… 46
Şekil 2.1. PANI, PANI/ZnO, PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin üretimi…..…… 55
Şekil 2.2. Maksimum Absorbans Değerinin Belirlenmesi……...……... 56
Şekil 2.3. Kongo kırmızısı için kalibrasyon grafiği ...……57
Şekil.2.3 UV kabini ve UV Spektrofotometresi deney düzeneği…….…58
Şekil 3.1. Saf PANI ve PANI/ ZnOpolimerik nanokompozitinin FT-IR görüntüsü…...…….…61
Şekil 3.2. Saf PANI ve PANI/ ZrO_2 polimerik nanokompozitin FT-IR görüntüsü…..…… 62
Şekil 3.3. Saf PANI ve PANI/ZnO nanokompozitlerinin TGA eğrileri…..…….. 64
Şekil 3.4. Saf PANI ve PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin TGA eğrileri……....65
Şekil 3.5. Saf PANI ve PANI/ZnO nanokompozitlerinin DSC eğrileri…….…....66
Şekil 3.6. Saf PANI ve PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin DSC eğrileri……....67
Şekil 3.7. Saf PANI ve PANI/ZnO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri……..68
Şekil 3.8. Saf PANI ve PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri...…...69
Şekil 3.9. Saf PANI ve PANI/ZnO nanokompozitlerinin TEM görüntüleri…..…70
Şekil 3.10. Saf PANI ve PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin TEM görüntüleri…..... 71
Şekil 3.11. Saf PANI ve PANI/ZnO polimerik nanokompozitlerinin XRD görüntüsü……. 72

Şekil 3.12. Saf PANI ve PANI/ ZrO_2 polimerik nanokompozitlerinin XRD görüntüsü……..74
Şekil 3.13. Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarından önce ve sonra çözelti renkleri……..……..…..75
Şekil 3.14. 0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği...…76
Şekil 3.15. 0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği...…76
Şekil 3.16. 0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği …..……..……77
Şekil 3.17. 0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği …..……..……77
Şekil 3.18. 0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……..…….……78
Şekil 3.19. 0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……..…….……79
Şekil 3.20. 0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..…..…….……79
Şekil 3.21. 0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……...…….……80
Şekil 3.22. 0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……..…….……81
Şekil 3.23. 0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……..…….……81
Şekil 3.24. 0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..…..…….……82
Şekil 3.25. 0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……...…….……82
Şekil 3.26. 0,1 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……...83
Şekil 3.27. 0,1 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……...84
Şekil 3.28. 0,1 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..……...84
Şekil 3.29. 0,1 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..……...85
Şekil 3.30. 0,3 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……...86
Şekil 3.31. 0,3 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……...86
Şekil 3.32. 0,3 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..……...87
Şekil 3.33. 0,3 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..……...87

Şekil 3.34. 0,5 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……...88
Şekil 3.35. 0,5 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……...89
Şekil 3.36. 0,5 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..……...89
Şekil 3.37. 0,5 g PANI-ZnO(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..……...90
Şekil 3.38. 0,1 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……...91
Şekil 3.39. 0,1 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……...91
Şekil 3.40. 0,1 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..……...92
Şekil 3.41. 0,1 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..……...92
Şekil 3.42. 0,3 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……...93
Şekil 3.43. 0,3 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……...94
Şekil 3.44. 0,3 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..……...94
Şekil 3.45. 0,3 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..……...95
Şekil 3.46. 0,5 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……...96
Şekil 3.47. 0,5 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……...96
Şekil 3.48. 0,5 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..……...97
Şekil 3.49. 0,5 g PANI-ZnO(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..……...97
Şekil 3.50. 0,1 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……...98
Şekil 3.51. 0,1 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……...99
Şekil 3.52. 0,1 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..……...99
Şekil 3.53. 0,1 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..……100
Şekil 3.54. 0,3 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği……101
Şekil 3.55. 0,3 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……101
Şekil 3.56. 0,3 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..……102
Şekil 3.57. 0,3 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..……102
Şekil 3.58. 0,5 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li

ortamdaki %C-t grafiği…….103
Şekil 3.59. 0,5 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği……..104
Şekil 3.60. 0,5 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği…..…….104
Şekil 3.61. 0,5 g PANI-ZnO(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği……..…….105
Şekil 3.62. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……106
Şekil 3.63. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……106
Şekil 3.64. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……107
Şekil 3.65. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……107
Şekil 3.66. 0,3 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……108
Şekil 3.67. 0,3 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……109
Şekil 3.68. 0,3 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……109
Şekil 3.69. 0,3 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……110
Şekil 3.70. 0,5 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……111
Şekil 3.71. 0,5 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……111
Şekil 3.72. 0,5 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……112
Şekil 3.73. 0,5 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……112
Şekil 3.74. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……113
Şekil 3.75. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……114
Şekil 3.76. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……114
Şekil 3.77. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……115
Şekil 3.78. 0,3 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……116
Şekil 3.79. 0,3 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……116
Şekil 3.80. 0,3 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……117
Şekil 3.81. 0,3 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……117
Şekil 3.82. 0,5 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……118

Şekil 3.83. 0,5 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……119
Şekil 3.84. 0,5 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……119
Şekil 3.85. 0,5 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……120
Şekil 3.86. 0,1 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……121
Şekil 3.87. 0,1 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……121
Şekil 3.88. 0,1 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……122
Şekil 3.89. 0,1 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……122
Şekil 3.90. 0,3 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……123
Şekil 3.91. 0,3 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……124
Şekil 3.92. 0,3 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……124
Şekil 3.93. 0,3 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……125
Şekil 3.94. 0,5 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği ……126
Şekil 3.95. 0,5 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği ……126
Şekil 3.96. 0,5 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği ……..……127
Şekil 3.97. 0,5 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği ..……127
Şekil 3.98. Kongo kırmızısının farklı pH ortamlarında renkleri…..……..134
Şekil 3.99. pH 4 'te UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZnO fotokatalizörü için %C-t ……..……....135
Şekil 3.100. pH 4 'te ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZnO fotokatalizörü için %C-t ……..……....135
Şekil 3.101. pH 4 'te UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZnO fotokatalizörü için qe-t ……...……..……....136
Şekil 3.102. pH 4 'te ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZnO fotokatalizörü için qe-t …..……..……....136
Şekil 3.103. pH 10'da UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZnO fotokatalizörü için %C-t ……..……....137
Şekil 3.104. pH 10'da ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZnO fotokatalizörü için %C-t ……..……....137
Şekil 3.105. pH 10'da UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZnO fotokatalizörü için qe-t ……...……..……....138
Şekil 3.106. pH 10'da ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZnO fotokatalizörü için qe-t ……..……...138
Şekil 3.107. pH 4'te UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 fotokatalizörü için %C-t ……..……..…..139

Şekil 3.108. pH 4'te ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 fotokatalizörü için %C-t ……..……..…..139
Şekil 3.109. pH 4'te UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 fotokatalizörü için qe-t ……..……..……..…..140
Şekil 3.110. pH 4'te ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 fotokatalizörü için qe-t ……..……..…....140
Şekil 3.111. pH 10'da UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 fotokatalizörü için %C-t ……..……..…..141
Şekil 3.112. pH 10'da ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 fotokatalizörü için %C-t ……..……..…..141
Şekil 3.113. pH 10'da UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 fotokatalizörü için qe-t ……..……..……..…..142
Şekil 3.114. pH 10'da ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 fotokatalizörü için qe-t ……..……....…..142
Şekil 3.115. 0,1 g saf PANI içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)……...…143
Şekil 3.116. 0,1 g PANI -ZnO (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)…….……...…144
Şekil 3.117. 0,1 g PANI -ZnO(0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği(pH=4)……...……144
Şekil 3.118. 0,1 g PANI -ZnO(1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)……...……145
Şekil 3.119. 0,1 g PANI -ZrO_2 (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)……...…145
Şekil 3.120. 0,1 g PANI -ZrO_2 (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği(pH=4)…….…..146
Şekil 3.121. 0,1 g PANI -ZrO_2 (1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)……..146
Şekil 3.122. 0,1 g saf PANI içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72)…….....147
Şekil 3.123. 0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72) …….....147
Şekil 3.124. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72) ……..…….....148
Şekil 3.125. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72) …….....148
Şekil 3.126. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72) …….....149
Şekil 3.127 0,1 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72) …….……....149
Şekil 3.128. 0,1 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72) …….……....150
Şekil 3.129. 0,1 g saf PANI içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=10) ……..….....150
Şekil 3.130. 0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği(pH=10) ……..….....151
Şekil 3.131. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği(pH=10) …….....151
Şekil 3.132. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) içeren 100 ppm boya

çözeltisi için $\ln C/C_0$-t grafiği(pH=10) …….....152
Şekil 3.133. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,1 g) içeren 100 ppm boya
çözeltisi için $\ln C/C_0$-t grafiği (pH=10) …….....152
Şekil 3.134. 0,1 g PANI-ZrO_2(0,5 g) içeren 100 ppm boya
çözeltisi için $\ln C/C_0$-t grafiği (pH=10) …….....153
Şekil 3.135. 0,1 g PANI-ZrO_2(1 g) içeren 100 ppm boya
çözeltisi için $\ln C/C_0$-t grafiği (pH=10) …….…….....153
Şekil 3.136. PANI-ZnO fotokatalizörü ile gerçekleşen
fotokimyasal reaksiyon……..……..……156
Şekil 3.137. PANI-ZrO_2 fotokatalizörü ile gerçekleşen
fotokimyasal reaksiyon……..……..156

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı organik boyalar ve bunların kromofor grupları…….6
Tablo 1.2. Emilen ışığın renk ve dalga boyu arasındaki ilişki……..9
Tablo 1.3. İletken polimerlerin kullanılabileceği potansiyel uygulama alanları…….……..29
Tablo 2.1. Kongo kırmızısının ve fotokatalizörün fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında kullanıldığı miktarlar……...…..59
Tablo 3.1. Saf PANI ve PANI/ ZnO ve PANI/ ZrO_2 polimerik nanokompozitin FT-IR spektrum verileri…….62
Tablo 3.2. Saf PANI, PANI-ZnO ve PANI-ZrO_2 nanopartiküllerinin XRD modellerinde 2θ açılarının dereceleri..……..73
Tablo 3.3. Sentezlenen fotokatalizörler kullanılarak yapılan fotokimyasal reaksiyonların UV'li ve ışıksız ortamda, farklı çözelti ortamlarında bozunma süreleri……..…...129
Tablo 3.4. Sentezlenen fotokatalizörler kullanılarak yapılan fotokimyasal reaksiyonların UV'li ve ışıksız ortamda, farklı çözelti ortamlarında bozunma süreleri……..…..….133
Tablo 3.5. pH=4' te 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm 'lik boya çözeltisi için veriler…….....154
Tablo 3.6. pH=7,72' de 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm 'lik boya çözeltisi için veriler……..155
Tablo 3.7. pH=10' da 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm 'lik boya çözeltisi için veriler…….....…....155

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

θ	:Faz açısı
ε	:Molar absorpsiyon katsayısı, (L mol^{-1} cm^{-1})
π	:P orbitallerinin dikey olarak örtüşmesi ile oluşan bağ
λ_{max}	:Maksimum dalga boyu, (absorbans)
ε_{max}	:Maksimum enerji
A	:Absorbans
b	:Işının aldığı yol
C	:Analit derişimi
Ce	:Adsorbatın denge anındaki derişimi, (mg/L, mol/L)
Co	:Adsorbatın başlangıç derişimi, (mg/L, mol/L)
$h\nu$	:Enerji seviyesi
m	:Adsorbentin ağırlığı, (g)
Mw	:Moleküler kütle
P	:Örnek hücresinden geçen ışığın şiddeti
pH	:Hidrojen gücü
p_o	:Örnek hücresine gelen ışığın şiddeti
pK_a	:Asitlik sabiti
R^2	:Korelasyon sabiti
V	:Çözelti hacmi, (L)
q_e	:Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g, mol/g)

KISALTMALAR

AKM	:Askıda Katı Madde
AOP	:Advanced Oxidation Process (İleri Oksidasyon Prosesleri)
BAP	:Benzo[A]Piren
BOİ	:Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CB	:Conductivity Band (İletkenlik Bandı)
CHR	:Chrisen
CI	:Colour Index (Boya İndeks)
CR	:Congo Red (Kongo Kırmızısı)
DSC	:Differantial Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
EV	:Etil Viyole Boya
FT-IR	:Fourier Transform (IR Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
FLU	:Fluorene
KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MG	:Malahit Green (Malahit Yeşili)
PAN	:Poliakrilonitril
PANI	:Polianilin
SEM	:Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA	:Thermal Gravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)

TEM	:Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TY	:Titanium Yellow (Titanyum Sarısı)
UV-VIS	:Ultraviyole-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometrisi
UV	:Ultraviyole
VB	:Değerlik Band (Valens Bandı)
XRD	:X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınım Spektrofotometri)

SAF PANI, PANI/ZnO VE PANI/ZrO_2 POLİMERİK NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE GİDERİMİNDE FOTOKATALİTİK ETKİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu tez çalışmasında, fotokatalizör olarak, saf PANI, PANI/ ZnO ve PANI/ZrO_2 nanokompozitleri kimyasal polimerizasyon metodu ile sentezlendi ve sentezlediğimiz polimerik nanokompozitler XRD ve FTIR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Polimerik nanokompozitlerin SEM ve TEM ile yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş ve karakterize edilmiş olan fotokatalizörlerin Kongo kırmızısı boyar maddesinin parçalanması üzerindeki etkisi, görünür bölgede ve ışıksız ortamda incelenmiştir. Nanokompozitlerin fotokatalitik etkisi, farklı katalizör miktarı ve farklı pH ortamında gerçekleştirilerek, fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının kinetiği araştırılmıştır. Kullanılan PANI/ZnO nano kompozitin özellikle görünür bölgede Kongo kırmızısı boyar maddesinin gideriminde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. PANI/ZrO_2 fotokatalizörünün de fotokatalitik degradasyon aktivitesi, PANI/ZnO nanokompozitin fotokatalitik degradasyon aktivitesinden oldukça fazladır. Çalışmamızda kullanılan her iki fotokatalizörde de fotokatalizör miktarı 0,5 g alınarak yapılan fotokimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede%100 bozunmaya ulaşmıştır. Kullanılan fotokatalizörlerin sulu Kongo kırmızısı içeren organik kirleticili atık ortamında arıtılma süreleri de boyar madde derişiminin artmasıyla artmıştır. Çalışmamızda fotokatalitik aktivite etkinlik sıralaması, farklı pH ortamlarında şu şekildedir: pH 4>pH 10>pH 7,72. Langmiur-Hissheldwood kinetik modeli ile belirlenen fotokatalitik bozunma reaksiyonları için reaksiyon hız sabitleri, çözeltinin doğal pH (7,72) değerinde, saf PANI (0,1 g) polimerik nanokompoziti için UV'li ortamda 0,0176 dk^{-1} 'dir. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) polimerik nanokompoziti için UV'li ortamda 0,0221 dk^{-1} olup, 0,1 g PANI-ZrO_2 (1 g) polimereik nanokompoziti için de 0,0404 dk^{-1} 'dir. Ayrıca saf PANI (0,1 g) polimerik nanokompoziti için UV'li ortamda R^2 değeri 0,882'dir. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) polimerik nanokompoziti için UV'li ortamda R^2 değeri 0,8671 olup, PANI-ZrO_2 (1 g) polimereik nanokompoziti için de 0,930 ˙dur.

Anahtar Kelimeler: Boyar Madde, Fotokatalizör, Kongo Kırmızısı, Polianilin, Polimerik Nanokompozit.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PURE PANI, PANI/ZnO AND PANI/ZrO_2 POLYMERIC NANOCHOMPOSITES AND, INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC EFFECT FOR REMOVAL OF DYE

ABSTRACT

In this thesis, pure PANI, PANI/ZnO and PANI/ZrO_2 nanocomposites were synthesized via chemical polymerization as photocatalysts. Then, the polymeric nanocomposites were characterized by XRD and FTIR methods. Structural characterization of polymeric nanocomposites was carried out by SEM and TEM. Synthesized and characterized photocatalysts have been studied for the degradation of the Congo red dye material in the visible region in the absence of light. The photocatalytic effects of the nanocomposites were investigated to determine the kinetics of photocatalytic degradation reactions that were conducted with different amounts of catalysts and with different pH conditions. It has been determined that the PANI/ZnO nanocomposite is very effective for the removal of Congo red dye material, especially in the visible region. The photocatalytic degradation activity of the PANI/ZrO2 photocatalyst is also significantly higher than the photocatalytic degradation activity of the PANI/ZnO nanocomposite. In both of our photocatalysts, 0.5 g of photocatalyst was added and photochemical reactions reached 100% decay in a relatively shorter time. The purification times of the photocatalysts used in the organic contaminant waste medium containing aqueous Congo red have also increased with increasing dye content. In our study, the order of activity of the photocatalytic activity in different pH environments is as follows: pH 4> pH 10> pH 7.72. The reaction rate constants for the photocatalytic degradation reactions determined by the Langmuir-Hissheldwood kinetic model are 0.0186 min^{-1} at the native pH (7.72) of the solution, and 0.0186 min^{-1} for the pure PANI (0.1 g) polymeric nanocomposite. 0.1 g PANI/ZnO (1 g) is 0.0221 min^{-1} for the UV environment and 0.1 g PANI/rO_2 (1 g) for the polymeric nanocomposite is 0.0425 min^{-1} for the polymeric nanocomposite. Also, for the Pure PANI (0.1 g) polymeric nanocomposite, the R^2 value in the UV environment is 0.882. The R^2 value for 0.1 g PANI/nO (1 g) polymeric nanocomposite is 0.8671 in the UV environment and 0.930 for the PANI/rO2 (1 g) polymeric material.

Keywords: Luminescent (Dye) Material, Photocatalyst, Congo Red, Polyaniline, Polymeric Nanocomposite.

GİRİŞ

Günümüzde nüfus artışıyla birlikte yer altı ve yer üstü sularındaki kirlilik oranı her geçen gün artmaktadır. Organik boyar maddeler insan sağlığı üzerinde kanserojen etkisi, biyolojik parçalanabilirliliğinin olmaması gibi nedenlerden dolayı, en önemli çevre kirleticilerinden biridir. Yer altı ve yer üstü su kaynaklarında kirliliğe yol açan başlıca kirleticilerden biri de organik boyar maddelerdir. Günümüzde tekstil ve sanayi endüstrilerinde kullanılan boyar maddelerin büyük çoğunluğu sentetiktir. Sentetik boyalar tekstil, boya ve kâğıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır [1].

Boyar madde molekülleri, aromatik özellikli malzemeler gibi görünür ışığı (400-750 nm) absorplayabilirler. Ayrıca, boyar maddeler boyanın elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan kromojen grupları içerirler. Kromojen gruplar, aromatik yapıdır ve kromofor adı verilen grupları içerirler. Üretilen boyaların %80-90 'ını oluşturan azo(-N=N-) sınıfı, kromofor adı verilen grupları içerir [2]. Ayrıca boya molekülünde oksokrom adı verilen, moleküle elektrolitik çözünme özelliği ve boya molekülünün tuz meydana getirmesini sağlayan bir grup yer alır. Oksokrom grubu, gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlayamaz fakat, boyanın renk tonunu değiştirebilir. Boyanın asidik veya bazik olduğunu da belirleyen bu gruplara örnek; $–NR_2^+$, $-NH_2^+$, NH^+, -OH-, -I-,-Br- ve Cl^- gruplarıdır [3].

Tekstil, boya, kâğıt sanayinde oldukça yoğun olarak kullanılan organik boyar maddeler alıcı su ortamlarında önemli bir kirlilik oluşturmaktadır. Organik boyalardan biri olan Kongo kırmızısı(KK), benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sülfonik asit denilen asidin sodyum tuzunun ikincil (R-N=N-R bağı) boyasıdır. Bir anyonik boya olan Kongo kırmızısı laboratuvar ortamında midedeki serbest hidroklorik asit testlerinde, amiloidoz (amiloid proteininin organlarda birikmesi) tanılanmasında, ve pH indikatörü olarak kullanılır. Kongo kırmızısı suda çözünebilir ayrıca güçlü ve sert yapısı nedeniyle selüloz lifleri ile

benzerliği vardır. Ancak kongo kırmızısı zamanla, kıyafetlerin renk değiştirmesi ve zehirleyici etki yaratması nedeniyle selüloz ile ilgili sektörlerde (pamuk, kâğıt, kâğıt hamuru…) kullanımı terk edilmekle birlikte tekstil sanayinde hala kullanılmaktır [4] .

Organik boyaların zararlarını azaltmak ve boyarmaddeleri alıcı ortamlardan uzaklaştırmak amacıyla fotokatalitik yöntem kullanılmaktadır[5]. Alıcı su ortamlarında toksik etki yaratan bu organik boyaların ortamdan uzaklaştırılması için adsorpsiyon, oksidasyon, indirgenme ve membran filtrasyonu... gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır. Ancak düşük sıcaklıkta uygulanabilir olması, kolay ve temiz olması nedeniyle fotokatalitik çalışmalar son birkaç yıldır güçlü bir ivme kazanmıştır. Organik boyanın çevreye verdiği hasarı azaltmak ve bunları zararsız hale dönüştürmek için farklı fotokatalizörler kullanılmaktadır. Günümüzde nanoteknolojinin ilerlemesi ile nano boyutta metal oksitlerin (ZnO, TiO_2, CeO_2, SnO_2, NiO ve ZrO_2...) geniş yüzey alanına sahip olmaları, elektronik yapılarındaki düzenlenme, ışığı absorplama kabiliyetleri, yüksek elektron transfer karakteristikleri ve porlu yapıları sayesinde bunların oluşturduğu kompozitler fotokatalitik parçalanmada katalizör olarak kullanılmaktadırlar [6]. Yarı iletken metal oksit nanoparçacıkları, biyolojik olarak parçalanmayan boyaları fotokatalitik yollarla yükseltgeme, yaygın şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda , iletken polimerler ile ZnO ve TiO_2 gibi nano metal oksitlerin kompozit oluşturarak, katalitik etkinliği arttırarak kirleticilerin bozunma hızının arttırılması üzerine araştırmalar önem kazanmıştır.

Çalışmamızda, katalizör olarak saf PANI, PANI/ZnO ve PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin kullanıldığı hem UV'li ortamda (görünür iritasyonunda) hem de ışıksız ortamda Kongo kırmızısı(CR) boyar maddesinin fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Kimyasal polimerizasyon metodu ile saf PANI, PANI/ZnO (0.1, 0.5, 1.0g) ve PANI/ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1,0 g) polimerik kompozitler sentezlenmiş, kompozitlerin yüzey yapıları ve morfolojileri SEM ve TEM ile analiz edilmiştir. Ayrıca, yapı karakterizasyonu XRD ve FT-IR yöntemleri ile yapılmıştır. Termal karakterizasyonları ise DSC ve TGA ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin fotokatalitik etkisi farklı katalizör miktarı kullanılarak araştırıldı. Ayrıca nanokompozitlerin fotokatalitik etkinliği için farklı pH ortamında fotokatalitik

bozunma reaksiyonları yapıldı. Bunlara ek olarak, fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının kinetiği araştırıldı. Kullanılan PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin özellikle görünür bölgede, Kongo kırmızısı boyar maddesinin gideriminde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir.

1. KURAMSAL TEMELLER

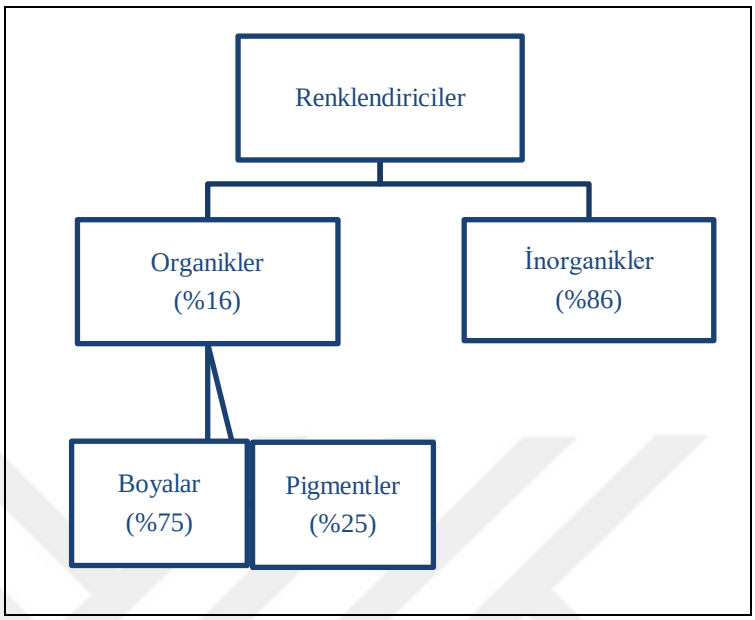
1.1. Boyar Maddeler

Renk ya da katkı maddesi, mevcut olduğu boya, kâğıt veya pamuk gibi bir alt tabakaya rengini verebilen maddelere denir. Boyalar ve pigmentler bir malzemeyi renklendirmek ya da bir şeyin rengini değiştirmek için kullanılan en önemli renklendiricilerdir. Renklendirme işlemi sırasında bir boya, uygulama ortamında çözünebilir olmalıdır ki bu ortam genellikle sulu ortamdır. Ayrıca, boyanan ve sulu çözeltiden emilecek materyal için bir özdeşlik sergilemesi gerekir. Bunun yanında pigmentler, uygulama ortamında çözünmeyen parçacıklardan oluşan renklendiricilerdir [7]. Renklendirici malzemeler olarak boyalar ve pigmentler; tekstil, ilaç, gıda, kozmetik, plastik, mürekkep, fotoğraf ve kâğıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tahmini olarak, sanayide 10.000'den fazla farklı boyanın ve pigmentin kullanıldığı düşünülmektedir ve yılda 7×10^5 ton sentetik boyanın dünya çapında üretildiği bilinmektedir [8].

Boyalar, koruma, dekorasyon veya tanımlama için ya da yüzeydeki düzensizliklerin doldurulması, ışık ve sıcaklığın modifikasyonu gibi işlevsel amaca hizmet etmek için kullanılır [9]. Hem pigment hem de boya çeşitli maddelere renk katmak için kullanılır ve eski zamanlardan beri insanlar için büyük öneme sahiptir. Aralarındaki fark, boyaların substrat içinde çözünür olması ve bu nedenle moleküler düzeyde dağılım sergileyebilmesidir. Buna karşın pigmentler, çözünmezdir ve partiküller halinde dağılması olanaksızdır [10].

Tarih öncesi zamandan beri, insanlar günlük hayatlarında kullandıkları malzemeleri inorganik tuzlar veya doğal sebzeler, hayvanlar ve mineral kökenli pigmentler kullanarak renklendirmekten çok etkilenmiştir. Boyalar olarak bilinen renklendirme maddeleri, kumaşları, deri, plastik, kâğıt, gıda maddeleri, kozmetik ürünleri renklendirmek; ayrıca, mürekkep üretmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Boyalar genel olarak iki çeşittir [12]. Bunlar; sentetik ve doğal

boyalardır. Sentetik boyaların temeli petrol bileşiğine dayanmaktadır. Buna karşın, doğal boyalar bitki, hayvan ve mineral maddelerinden elde edilmektedir [11].



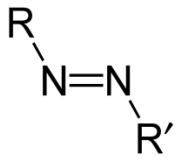
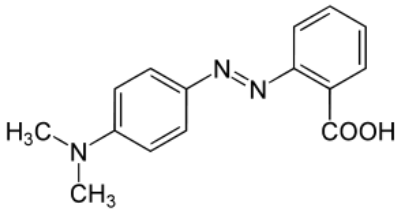
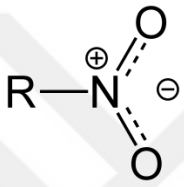
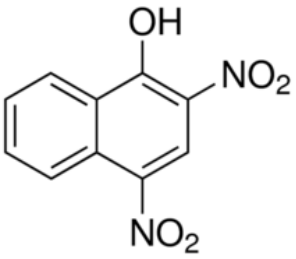
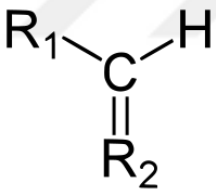
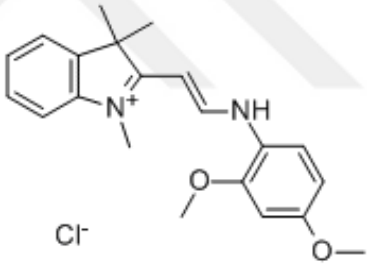
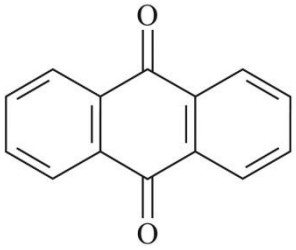
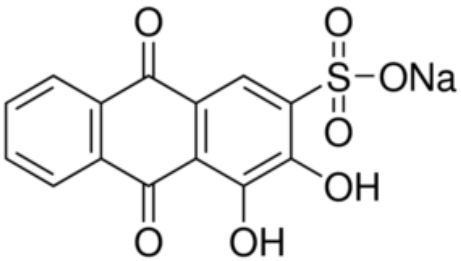
Şekil 1.1. Renklendiricilerin sınıflandırılması [12]

Boyalar geleneksel olarak, uygulama ortamında çözünmüş organik molekülleri, moleküler kromofor olarak ifade ederler. Buna örnek olarak, azo boyaları, kumarin boyaları ve perilen boyaları verilir. Boya ile elde edilen renk, başka bir deyişle çözeltiye kazandırılan renk, kromofor molekülünün elektronik özelliklerine bağlıdır. Boya renklendiricileri, mükemmel parlaklık ve renk dayanımına sahiptirler ve işlenmeleri kolaydır. Fakat dayanıklılıkları azdır, ısıya karşı kararlılıkları da azdır [13].

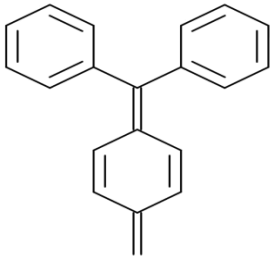
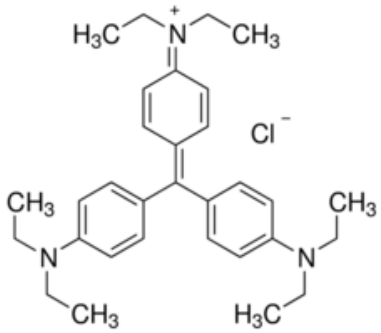
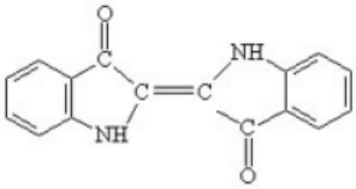
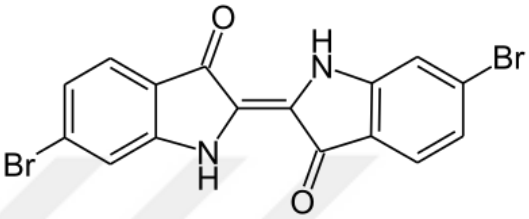
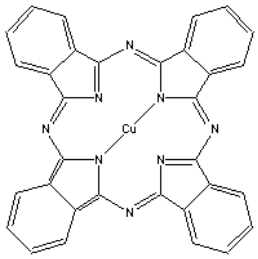
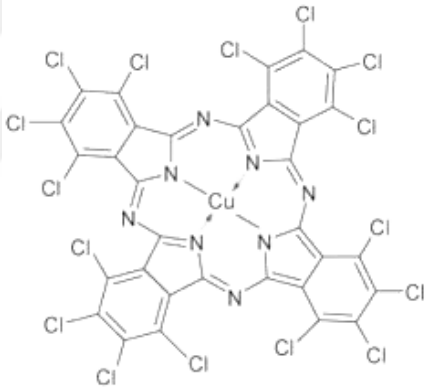
1.2. Boyalar ve Yapıları

Bir molekül tarafından UV ve görünür bölgelerdeki elektromanyetik radyasyonların absorbe edilmesi ile elektronik uyarılma meydana gelir. Böylece bir elektron daha düşük bir seviyeden daha yüksek elektronik enerjili seviyeye geçer. UV veya görünür bölgede absorpsiyondan sorumlu olan kovalent özellik olarak doymamış olan grup, kromofor grubudur. Örneğin, C = C, C≡C, C = O, C≡N, N = N, NO_2'dir. Bir bileşik görünür bölgedeki (400-800 nm) ışığı absorplayarak renkli olur.

Bu nedenle, bir kromoforun, görünür veya UV bölgesindeki radyasyonu absorbe edip etmemesine bağlı olarak, bileşiğe renk katabilir ya da renklendirmeyebilir.

Kromofor grupları	Örnek boya
	
Azo	Metin oranj
	
Nitro	Martius sarı
	
Metin	Bazik sarı 11
	
Antrakinon	Alizarin kırmızı

Şekil 1.2. Bazı organik boyalar ve bunların kromofor grupları [14].

	
Triarilmetan	Etil viyolet
	
İndigo	Trian mor
	
Ftalosiyanin	Pigment yeşil 7

Şekil 1.2. (Devam) Bazı organik boyalar ve bunların kromofor grupları [14].

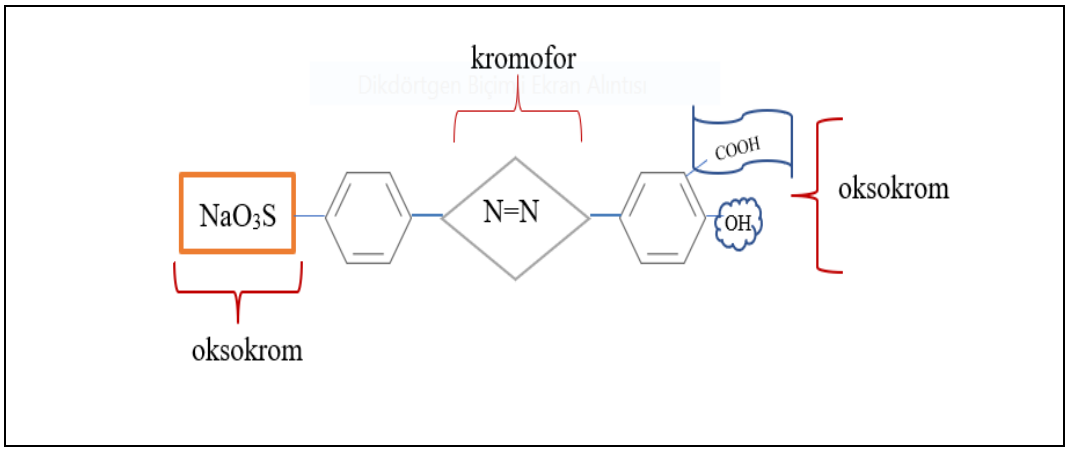
π elektronlarına sahip C = C veya C≡C bağı içeren kromoforlar, π → π * geçişlerine uğrar. Bunla birlikte π ve bağlanmamış elektronlara, C = O, C≡N veya N = N, sahip olan π → π *, n → π * ve n → σ * geçişleri meydana gelir. Emilimin dalga boyu ve yoğunluğu birçok faktöre bağlı olduğundan, bir kromoforun tanımlanması için belirlenmiş genel geçer bir kural yoktur.

Genel olarak, konjuge bir sistem ne kadar uzun olursa, λmax ve εmax değerleri o kadar yüksek olur. Böylece, yeterli konjügasyona sahip bir bileşik, görünür bölgede emilir ve renklenir. Örneğin, havuçta bulunan turuncu renkli bir pigment olan β-

karoten, on bir karbon-karbon çift bağ içerir ve görünür bölgede ışığı emer (λ_{max} 450 nm, ε_{max} 14 x10^4) ve renklidir [15].

O. Witt tarafından formüle edilen boyaların ilk teorisi, renk ile molekül yapısı arasındaki ilişkiyi anlamaya yönelik temel sağlamıştır. Bu teoriye göre bir boya üç bileşenden meydana gelir. Bunlar; bir veya daha fazla, kromofor olarak adlandırılan doymamış gruplara (örn., -N = N-, -NO_2, -C = O) bağlı benzen halkaları ve oksokromlar adı verilen temel gruplardır (örn., NH_2, OH grupları). Her ikisi de renkten sorumludur [16]. Witt'in teorisi 1927'de Dilthey ve Wizinger tarafından genişletilmiştir. Temel olarak, organik boya molekülleri, kromojen, kromofor ve oksokrom gibi üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar;

- Kromojen, renklendirilmiş veya uygun renklendirici eklenmesi ile renklendirilebilen kimyasal bileşiktir. Kromofor ve oksokrom/oksokromlar da kromojenin bir parçasıdır [17].
- Kromofor, bileşiklerin renklerinden sorumlu kimyasal gruptur. Renklendiriciler bazen ana kromofor gruplarına göre sınıflandırılır (örneğin, azo boyaları, kromofor -N = N- içerir) [16].
- Oksokrom, bir kromojen içinde bulunan, rengi etkileyen gruptur. Kromofor veya kromoforik grup ise renklendirilecek olan kromojenlerden sorumludur. [18].



Şekil 1.3. Boyar maddenin kimyasal yapısı

Absorbe edilerek, maddenin rengini belirleyen ışığın dalga boyu, kromofor ve oksokrom gibi bileşenlerin kimyasal yapısından etkilenir. Tablo 1.2'de görünür dalga boyu ile renk arasındaki ilişkiler gösterilmektedir.

Tablo 1.2. Emilen ışığın renk ve dalga boyu arasındaki ilişki

Dalga boyu(nm)	Absorbe edilen renk	Gözlenen renk
400-435	Viyolet	Sarı-yeşil
435-485	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-mavi	Turuncu
490-500	Mavi-yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarı-yeşil	Viyolet
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Yeşil-mavi
605-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

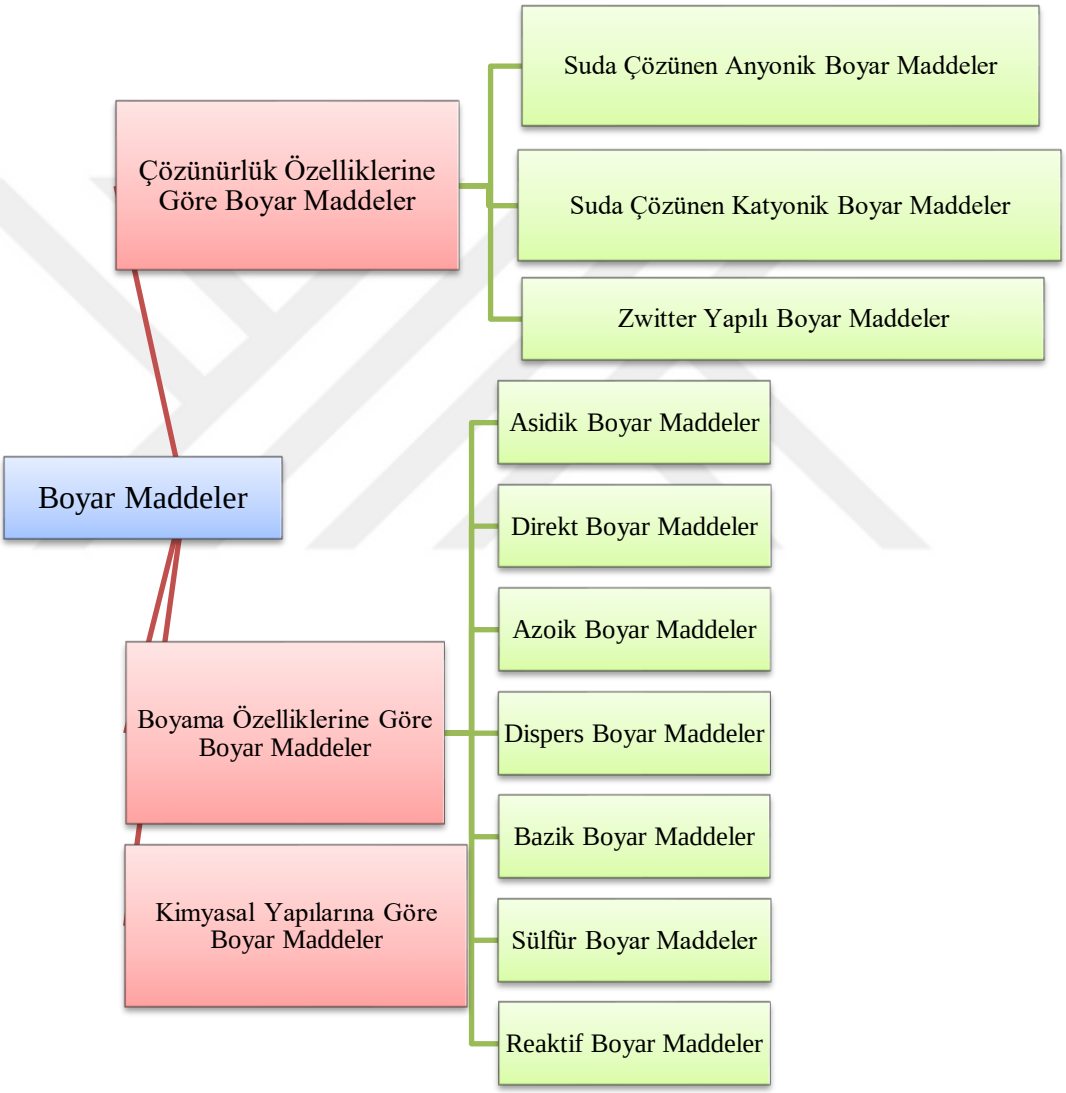
Kaynaklarda kimyasal yapılarına göre ya da uygulanma türüne göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boyarmadde yer almaktadır [19, 20].

Nitros Boyalar	Ftalosiyanin Boyalar	Azoik Boyalar	Akridin Boyalar	Azin Boyalar
Aminoketon Boyalar	Doğal Organik Renklendirici Maddeler	Kuinolin Boyalar	Karotenoid Boyalar	Oksazin Boyalar
Antrakuinon Boyalar	Oksidasyon Temelli Boyalar	Difenilmetan Boyalar	Ksanten Boyalar	Methin Boyalar
Hidroksiketon Boyalar	İnorganik Renklendirici Maddeler	Stilben Boyalar	Tiazin Boyalar	Tiazol Boyalar
Indigo Boyalar	Nitro Boyalar	Triarilmetan Boyalar	İndofenol Boyalar	İndamin Boyalar
Sülfür Boyalar	Lakton Boyalar			

Şekil 1.4. Boyaların kimyasal bileşimine göre sınıflandırılması [19].

1.3. Boyaların Çeşitleri

Boyaların uluslararası sınıflandırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntem, Society of Dyers and Colourists tarafından geliştirilmiş olup, C.I. (Colour Index) sistemi uygulanmıştır. Boyanın her birinin kendine özgü ve kimyasal yapılarına bağlı olarak C.I. numarası vardır. Boyar maddeler genel olarak, çözünürlükleri, boyama özellikleri ve kimyasal yapıları gibi çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılır.



Şekil 1.5.Boyar maddelerin sınıflandırılması

1.3.1. Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler

Boyar maddenin moleküler yapısında en az bir adet tuz meydana getirebilecek grup bulunur. Sentezlenme sırasında kullanılan maddelerde suda çözünebilen grup yer almıyorsa, bu grup boyar madde molekülüne sonradan ilave edilerek çözünme sağlanabilir. Bununla birlikte, boyar madde üretiminde tercih edilen maddelerin kendiliğinden iyonik grup içermesi gereklidir. Suda çözünebilen boyar maddeler yapısına göre 3'e ayrılır.

Suda Çözünen Anyonik Boyar Maddeler: Suda çözünen grup olarak daha çok sülfonik ($-SO_3H$), bazen de karboksilik (-COOH) asitlerin sodyum tuzlarını ($-SO_3Na$ ve -COONa) ihtiva ederler.

Suda Çözünen Katyonik Boyar Maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayanbir bazik grup ($-NH_2$), asitlerle tuz meydana getirmiş halde bulunur. Asit olarak inorganik asitler ya da organik asitler tercih edilir.

Zwitter Yapılı Boyar Maddeler: Yapısında hem asidik hem de bazik gruplar bulunmaktadır ve bir iç tuz meydana getirirler.

1.3.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Kimyasal yapıya göre gruplandırmanın esası molekülün kromojen ve renklendirici temel yapısıdır [21]. Kimyasal boyar maddeler: başlıca azo boyar maddeler, nitro ve nitrozo boyar maddeler, karbonil boyar maddeler, kükürt boyar maddeler, polimetin boyar maddeler, arilmetin boyar maddeler ve aza annulen boyar maddeler olmak üzere ana gruplara ayrılır. Azo boyalar yapısında azo grup içeren (-N=N-) tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyalardır ve çeşitli doğal ve yapay materyallerin boyanmasında kullanılırlar [22]. Azo boyalar, elyafların (pamuk, yün, naylon, ipek) yapısında bulunan -OH, -NH, -SH grupları ile kovalent bağ meydana getiren reaktif gruplarla ifade edilirler. Sarı, turuncu ve kırmızı gibi renkleri elde etmek için azo boyar maddeler tercih edilmektedir [23]. Azo boyalar: asit, reaktif, dispers, vat, metal kompleks, mordant, direkt, bazik ve sülfür boyalardır. Kullanım amacına uygun olarak istenilen rengi elde etmek için boya karışımları kullanılır.

1.3.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

1.3.3.1.Asidik boyar maddeler

Asit boyalar, akrilik, yün, naylon, ipek ve naylon/pamuk karışımlarının renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılırlar. Asit boya olarak adlandırılmalarının nedeni organik ya da inorganik asit çözeltileri ile birlikte kullanılmalarından dolayıdır. Molekül ağırlıkları 200-900 g/mol arasında değişmektedir. Moleküllerinde sülfonil ($-SO_4H$) veya karboksilik asit (COOH) grubu içerirler [24].

1.3.3.2. Direkt boyar maddeler

Genellikle pamuk ve selülozik liflerin boyanmasında, bazen de kâğıt, deri, ipek ve naylon boyamasında kullanılırlar. Bu boyalar elektrostatik etkileşimler sayesinde liflere tutunmaktadır. Ayrıca bu boyalar soğuk suda çözünmektedir, rengi veren kısım anyon yapısındadır. Yapı olarak bir çoğunluğu azo boyar madde grubunda yer almaktadır. Boyar maddeler derişimin fazla olduğu yerlerden, az olduğu yerlere doğru hareket ederler. Bu nedenle de kaynatma ile hareketlenen boyar maddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılır. Böylece, ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler. Bu boyaların en önemli tercih sebepleri; ucuz olmaları, boya uygulama işleminin kolay oluşu ve boyama sırasında elyafın yapısını bozmamasıdır [25].

1.3.3.3. Azoik boyar maddeler

İki çözünür bileşiğin bir araya gelerek çözünmeyen renk molekülünü oluşturması ile elde edilir. Boyar maddedeki azo bağlarının ayrılmasıyla meydana gelen aminler, toksik özelliklidir. Boyalar bu aromatik karakterlerinden dolayı dirençli organik kirleticilerdir ve atık suların arıtımında zorluklara yol açmaktadır ve uzun süre atık sularda kalabilmektedirler. Bu da çevre ve insan sağlığına oldukça zararlıdır. Azo boyar maddeler, boyar maddeler içinde en çok tercih edilen gruptur [25].

1.3.3.4. Dispers boyar maddeler

Dispers boyar maddeler amino grubu ve hidroksil grupları içerirler. Bunların molekül ağırlıkları düşüktür. Bu boyalar kolloidal çözelti olarak bilinmektedir. Bunun nedeni de çok düşük su çözünürlüğüne sahip olmalarıdır. Elyaf malzemeye, suda dispersiyon şeklinde uygulanmaktadır. Bu boyalar genel olarak; polyester, naylon, asetat, triasetatlar için kullanılmaktadır. Boyar maddeler, boyama işlemi esnasında sudan elyaf üzerine difüzyon aracılığıyla çekilmelerine karşın, Dispers boyarın maddelerin elyaf içine difüzyonu güçtür. Difüzyon zorluğundan dolayı boyama çok uzun sürede meydana gelir [25]. Çevre sağlığı açısından avantaja sahip boyar maddelerdir. Molekül ağırlıklarının düşük olması da avantaj sağlar; arıtma tesislerinde aktif çamur üzerinde büyük kısmı adsorplanır.

1.3.3.5. Bazik boyar maddeler

Bazik boyar maddeler, organik bazların hidroklorürleri ya da asetatları şeklindedirler. Renkli kısmı katyoniktir. N ve S atomu pozitif yük taşıyıcılardır. Çözeltilerde bulunan boyar madde katyonu ile elyaftaki anyonik grup birleşerek elyaf-boyar madde tuzunu meydana getirir. Renklerinin yoğun olması ve parlak olmaları bu boyaların en önemli özelliklerindendir [25].

1.3.3.6. Sülfür boyar maddeler

Sülfür boyar maddeler, amino ve nitro gruplarını içerirler Kükürt ya da sodyum sülfür ile organik bileşiklerin yüksek sıcaklıkta tepkimeye girmesi sonucunda elde edilirler. Genel olarak, alkali banyolarda pamuk boyanmasında kullanılır. Bununla birlikte, sülfür boyalar yapay ipeğin boyanmasında da kullanılmaktadırlar. Sülfür boyalar suda çözünmezler. Çözünmeleri için yüksek sıcaklık ve kimyasal indirgeyici maddeler kullanılır. Özellikle mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renklerde kullanılırlar [26].

1.3.3.7. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyalar tekstil endüstrisinde sağladığı faydalardan dolayı günümüzde de yaygın olarak kullanılırlar. Üretimine 1950’ li yıllarda başlanmıştır, kullanım alanı

giderek genişlemiştir. Reaktif boyar maddelerin uygun şartlar altında lif molekülleriyle reaksiyona girebilmesi, giderek yaygın hale gelmelerinde en önemli etmendir. Ayrıca, liflere kovalent bağlarla bağlanabilirler ve renk stabilliği oldukça fazladır [27]. Difüzyon mekanizmasını kullanarak boyama yapmazlar. Boya içinde reaktif gruplar yer alır. Bu grup lif moleküllerine kovalent olarak bağlanır. Günümüzde en yaygın reaktif gruplardan biri olan, basit molekül yapılı vinilsülfondur ($-SO_2CH=CH_2$). Molekül ağırlıkları 69-221 g/mol arasında değişmektedir. Lif molekülüne hızlı bir şekilde etki etmelerinin nedeni, küçük parçacıklı yapılarıdır. Ayrıca bu boyalar suda kolay çözünürler. Molekülün renkli kısmına reaktif grup bağlanır. Yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da tercih edilen bu boyalar çoğunlukla selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar [25].

Reaktif boyar maddelerin başlıca özellikleri şunlardır; kalıcı parlak renkleri, geniş ve koyu renk skalaları ve yıkamaya karşı dayanımıdır. Yıkamaya karşı dayanımı sayesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Reaktif grup, molekülün renkli kısmına bağlıdır, molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine hızlı difüzyon olur. Genellikle zayıf asit banyolarında amonyum sülfat ve özel maddeler ile birlikte boyama yapılır. En yaygın boyar madde azo-reaktif boyar maddedir. Tekstil boyamasında en yaygın kullanılan boyar madde azo-reaktif boyar maddedir. Ancak biyolojik parçalanmanın gerçekleşmemesi ve canlılar üzerinde zehirli etkilerinin bulunması nedeniyle atık su arıtımında sorun teşkil etmektedir. Reaktif boyalar dayanımları bakımından tekstil sektörünce avantajlı kabul edilseler de bu dayanıklı boya bileşiğinin giderilmesi oldukça zordur. Bundan dolayı da çevresel problemlere yol açmaktadırlar. Reaktif boya molekülleri boyama esnasında su ile parçalanarak hidroliz olma eğilimindedir, ancak bazı reaktif boyar maddeler hidroliz reaksiyonunu yenerek etkisiz hale gelirler. Kimyasal stabilitesi yüksek ve biyolojik parçalanabilirliği yok denebilecek kadar az olan reaktif boyalar ancak ileri arıtma yöntemleri ile bertaraf edilebilirler [25].

Bütün reaktif boyar maddeler; kromofor, reaktif grup, köprü grubu ve moleküle çözünürlük sağlayan gruptan meydana gelmektedir.

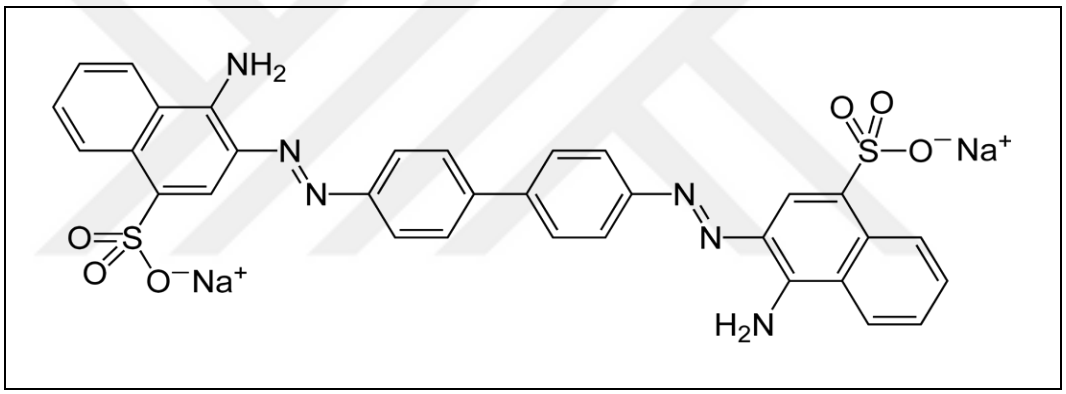
- Suda Çözünebilen Grup; Boyar maddenin suda tek düzen çözünmesini sağlayan gruplar olup, sülfon gruplarıdır (-SO_3Na, -SO_3H).
- Renkli, Kromofor Grup; Reaktif boyar madde molekülünde, renk verici gruptur.
- Köprü Grubu; Boyar maddeyi reaktif gruba bağlayan gruplara köprü grubu denilmektedir. (-NH_2, -CO ve -SO_2 gibi) Köprü grubunun bir diğer özelliği de boyar madde ile elyaf arasında oluşan bağın ayrılmasını engellemesidir.
- Reaktif Grup; Her reaktif boyar maddede kromofor grubunu selüloza bağlayan fonksiyonel gruptur ve bu grup elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ meydana getirir. Reaktif grup boyar maddenin boyama yöntemini, reaksiyon kabiliyetini ve koşullarını belirler. Boyamanın gerçekleştiği ortamda su da bulunduğu için sudaki hidroksil iyonları ile reaktif grup arasında tepkime meydana gelirse, boyar madde hidrolize uğrar. Hidrolize uğrayan boyar madde elyaf ile reaksiyona giremez. Kovalent bağın su içeren çeşitli işlemlerde hidrolize karşı dayanıklı olması oldukça önemlidir [26].

1.3.3.8. Kongo kırmızısı

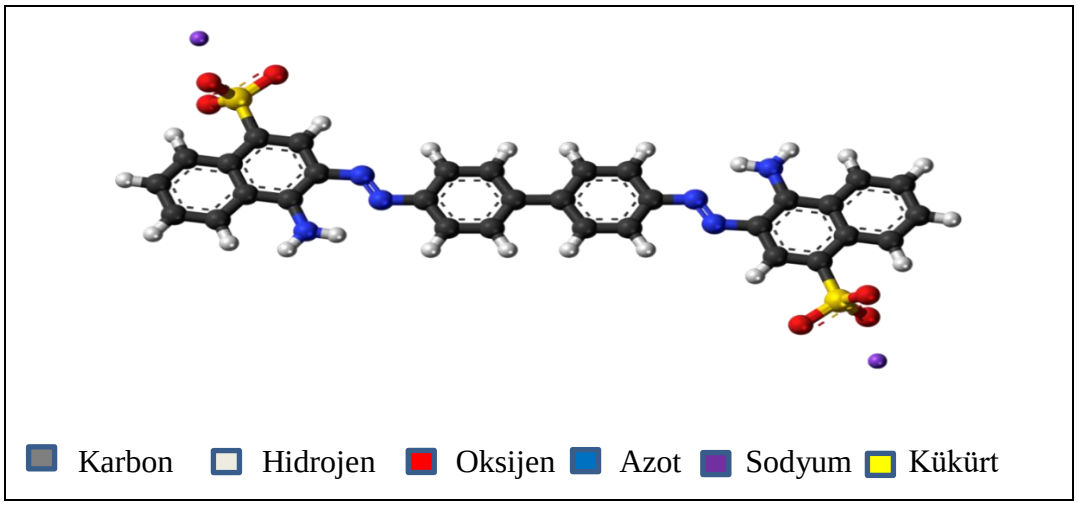
Kongo kırmızısı, disodyum 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naftalen-2-il)diazenilfenil]fenil] diazenil-naftalen-1-sulfonat olarak adlandırılan asidin sodyum tuzu olup, ikincil diazo (R-N=N-R bağı) boyasıdır. Kongo kırmızısı suda çözünebilmektedir. Etanol gibi organik çözücülerde daha iyi çözünür. Güçlü ve sert yapısı nedeniyle selüloz lifleri ile benzer özelliklere sahiptir. Kongo kırmızısının selüloz ile ilgili olan pamuk, kâğıt, kâğıt hamuru gibi sektörlerde kullanımı çoktan terk edilmiştir. Özellikle terli ellerle dokunulduğu zaman, kıyafetlerin renk değiştirmesi ve zehirleyici özelliğinden dolayı bu sektörlerde kullanılmamakla birlikte tekstil endüstrisinde hala kullanım alanı bulunmaktadır. Kongo kırmızısı aynı zamanda Renal amiloidosis'in tanısında kullanılan boyalardan biridir. Kongo kırmızısı, çözeltilerde kümeleşmeye yatkındır; boya molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler π kümeleşmesine neden olur. Meydana gelen bu kümeleşme derişik, yüksek tuzlu ya da düşük pH'lı Kongo kırmızısı çözeltilerinde daha çok görülür. %0,1'lik sulu çözeltisi hazırlanarak pH indikatörü olarak kullanımı

yaygındır. pH=5'te kırmızı, pH=3'te mavi-menekşe rengindedir. 3,0-5,2 pH arasında renk değişimine uğraması sebebiyle bu madde bir asit-baz indikatördür. Mide suyu analizleri gibi biyolojik işlemlerde, serbest HCl'in tayininde ve tekstil boyası olarak kullanımı yaygındır. Bunlara ek olarak, biyokimyada ve histolojide mikroskobik ortamları boyamada; özellikle sitoplazmayı ve alyuvarları boyamada kullanılır [4].

Kongo kırmızısının UV görünür absorpsiyon spektrumu düşük boya konsantrasyonlarında, 498-500 nm civarında karakteristik pik göstermek gibi önemli spektrofotomektrik özelliklere sahiptir [28]. Kongo kırmızısının molekül yapısı ve 3 boyutlu yapısı Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'de kimyasal ve fiziksel özellikleri [29] Çizelge 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Kongo kırmızısının molekül yapısı



Şekil 1.7.Kongo kırmızısının 3 boyutlu yapısı [28].

Kimyasal formülü	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S$
Adlandırma	Disodyum4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sülfonato-naftalen-2il) diazenilfenil]fenil]diazenilnaftalen-1-sülfonat
Molekül ağırlığı	696,663 g mol^{-1}
pKa	4
Dalga boyu (λmax)	498-500 nm
Erime noktası	360° C
Kaynama basıncı	760 mmHg
Sudaki çözünürlüğü	25 g L^{-1} (20° C)
Alkolde çözünürlüğü	Fazla
Görünüşü	Kahverengimsi kırmızı toz

Şekil 1.8. Kongo kırmızısının kimyasal ve fiziksel özellikleri

1.4. Boyar Maddelerin Atık Sularda Yer Alması İle Çevreye Etkileri

Atık sularda bulunan ve özellikle tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler çevre ve insan sağlığı için oldukça etkili kirleticiler olup, karada deşarj olmadan ve sulara karışmadan uzaklaştırılması gereken toksik maddelerdir. Boyar maddeler içeren atık sular doğaya karıştığında ekolojik yaşamı olumsuz yönde etkileyip büyük tehlike arz ederler. Boyar maddeler, ışık geçirgenliği ve çözünürlüğü gibi özelliklerinden dolayı, verileceği ortama bırakılmadan önce renk gideriminin yapılması gereklidir. Atık sudan nehirlere geçen rengin gün ışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır [29]. Sanayi sıvı atıkları, su kirliliğine ve dolaylı olarak da toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere neden olduğu ve ekosistemde tahribata yol açtığı bilinmektedir [30].

Tekstil sanayi atıkları, renkli olmalarından da dolayı su kirliliğinin en belirgin göstergelerinden biridir. Bu renkli sanayi atıkları genellikle zararlı veya zehirli kimyasal kirleticilerle kirlendiğinden toprak verimliliğini düşürerek bitkilerin çimlenmelerini olumsuz ekiler [31]. Yüksek konsantrasyonlardaki endüstriyel

tekstil atık sulardaki boyar madde, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) içermektedir [32].

Sanayi ve endüstrideki teknolojik gelişmeler topluma fayda sağlamakla birlikte, yeni ve önemli çevre sorunlarını da yol açmıştır. Boyar madde kaynaklı rengin giderimi için gerekli olan seçenekler kimyasal atık boyanın cinsine bağlı olarak değişmektedir [33].

Endüstriyel atık sular akarsu, deniz ve alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmalıdır. Bununla birlikte atık suların ayırma yöntemlerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belirli oranda arıtılması gerekmektedir [33,34]. Direkt olarak akarsu, göl ve denizlere karışan bu maddeler, deşarj edildikleri ortamda oksijeni tüketerek, solunması ile zehirlenmeye yol açabilir ve canlılar için tehdit haline gelebilirler. [35].

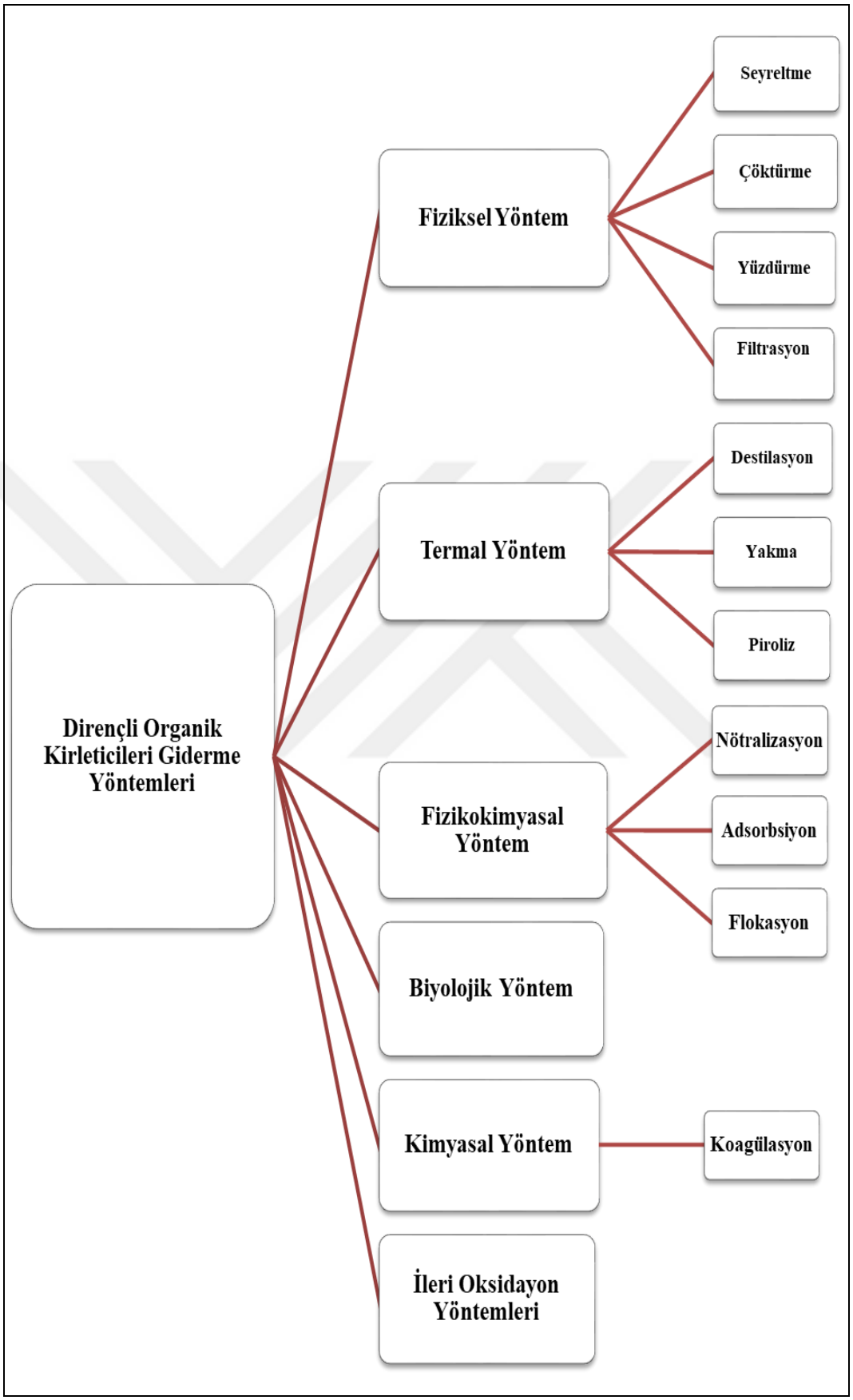
Bazı tekstil atık sularında işletmeye bağlı olarak yüksek değerde ve biyolojik olarak parçalanması zor organik kirlilikler bulunmaktadır. Avrupa Birliği yolcusu olan Türkiye'nin renk sorununu ileri arıtma yöntemleriyle giderip, inhilal kriterlerine ulaşılması gerekmektedir [36]. Tekstil atık sularında bulunan organik kirlilikler biyolojik olarak parçalanabildiği takdirde, kimyasal arıtmaya dayalı biyolojik arıtma uygulanabilir.

Su kirliliği; suların aktığı ortamlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak doğal niteliğini ve görünümünü bozması olarak nitelendirilebilir. Su kirliliği, meydana geliş şekillerine göre üç gruba ayrılır. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirliliklerdir. Fiziksel kirlilik; suyun renk, bulanıklık ve sıcaklık gibi özelliklerinin bozulması ile ilgilidir. Kimyasal kirlilik; suda organik ve inorganik maddelerin bulunmasından doğan kirliliktir. Biyolojik kirlilik ise suda bakteri, mantar ve alglerin sebep olduğu kirliliktir [37].

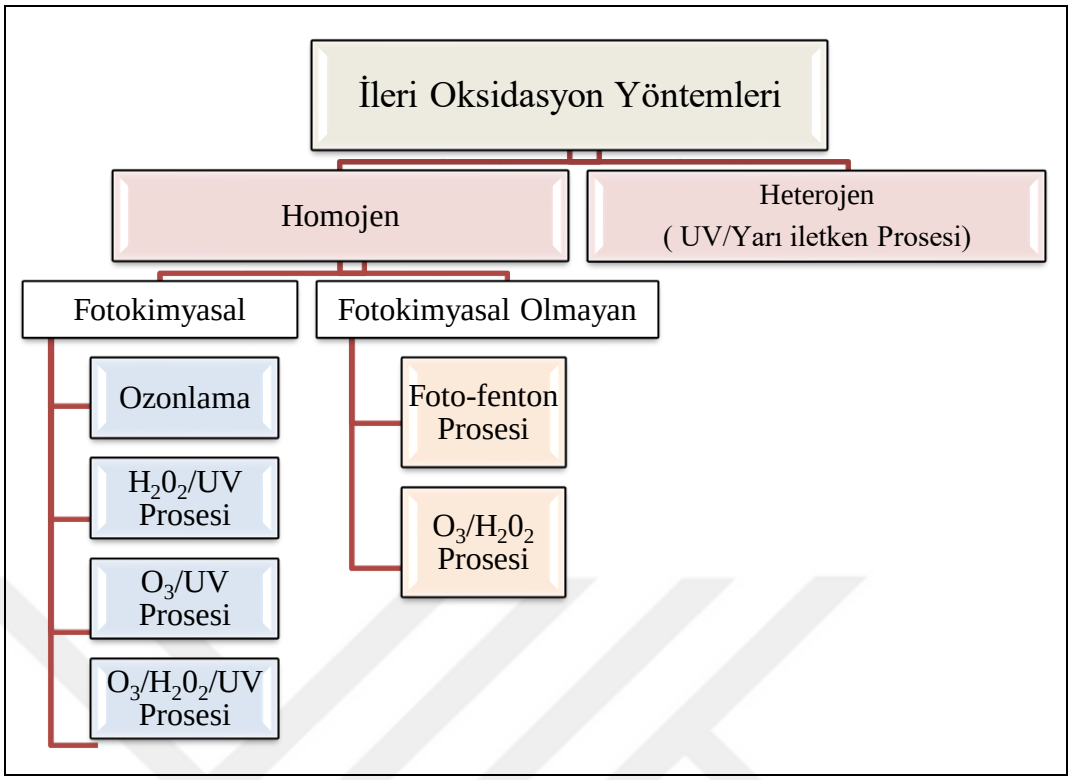
Gıda, tekstil, kâğıt ve selüloz, petrol ve kömür madenleri, metal, sentetik kauçuk/plastik ve diğer işletmelerden çıkan sular, endüstriyel atık sulardır. Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere göre boşaltım hacmi ve çıkış suyu özelliği

göz önüne alındığında en çok çevresel kirliliğe sebep olan sektördür [38]. Her boyar maddenin sebep olduğu kirlilik farklı orandadır. Tekstil atık sularında yer alan aromatik aminlerin neden olduğu renk ve aromatik halkaların varlığı oldukça önemli problemdir [39]. Atık boyaların fizikokimyasal yöntemlerle uzaklaştırılması olanaklıdır. Fakat fizikokimyasal yöntemler oldukça pahalı olmakla birlikte konsantre çamur birikimine neden olurlar. Böylece istenmeyen bir atık problemi yaratırlar [40]. Buna rağmen, klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde endüstriyel atıkların bulundukları ortamlardan uzaklaştırılmalarında kullanılan çeşitli yöntemlerdendir. Tekstil endüstrisi çıkış sularının yüksek verim elde edilecek yöntemlerle degradasyon yapılması çevresel açıdan oldukça önemlidir. Çevre ve insan sağlığı için en uygun arıtma yöntemleri belirlenmelidir.

Organik kirleticileri giderme yöntemleri aşağıdaki tabloda kısaca özetlenmiştir. Son yıllarda, yer altı ve yer üstü atık sularının hayati tehlikelere yol açması ve çevreyi kirletici etkilerinden dolayı, ulusal ve uluslararası çevre standardizasyonlarının etkisiyle, atık suları iyileştirme amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu yöntemler arasında yer alan ileri oksidasyon prosesleri, boyar maddelerin gideriminde dikkati çeken yöntemler olmuştur. Bu bağlamda yapılan nano teknolojik araştırmalar, çevresel hasarlardan kurtulmak içindir. Yeni bir çalışma alanı olan ileri oksidasyon teknikleri içinde yer alan fotokimya (fotokatalitik degradasyon-bozunma) kullanılarak bu sorunlara çözüm getirilmesi hedeflenmektedir.



Şekil 1.9. Genel olarak organik kirleticileri giderme yöntemleri [94].



Şekil 1.10. İleri oksidasyon proseslerinin(AOP) sınıflandırılması

1.5. Fotokatalitik Bozunma

Sularda bulunan düşük konsantrasyonlu organik kirleticilerin uzaklaştırılması için öne sürülmüş bir yöntem olan heterojen fotokatalitik bozunmanın ilk adımları 1976 yılında atılmıştır [41]. Bu yöntem, suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması ve zararsız bileşenlere dönüştürülmesi için ultraviyole ışığın(UV) ve yarı iletken malzemenin bir arada kullanılması esasına dayanmaktadır. Güneşten gelen radyasyonun yaklaşık %7'sini UV ışınları oluşturmaktadır. Yeryüzüne ulaşan UV ışınlarının dalga boylarına istinaden çeşitli türleri vardır. Bunlar; UV-A, UV-B ve UV-C'dir. Dalga boyu dağılım spektrumunun 315-400 nm arasında olan kısmı UV-A ışınlarına aittir. 280-315 nm arasındaki dalga boyu da UV-B ışınlarını meydana getirmektedir. Ozon tabakasının çeşitli kimyasallar tarafından harap edilmesiyle yeryüzüne UV-B ışınları ulaşmaktadır. UV-B ışınlarından çok çok daha tehlikeli olan UV-C (<280 nm)ışınları ozon tabakasının üst kısmında tutulabilmektedir. Yeryüzüne ulaşan kısmen insan sağlığına ve çevreye oldukça zararlı olan UV-B ışınları DNA yapısına zarar vererek, çeşitli tiplerdeki kanserlere yol açmaktadır [42].

Düşük enerjili UV-A ışığının ve yarı iletkenlerin, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması işlemine dayanan yöntem, 'fotokatalitik degradasyon' işlemidir. Yeryüzünde bulunan akarsu, göl ve havuz gibi sistemlerin, doğal arıtma işlemi güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO_2, H_2O ve çeşitli moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar [43]. Şimdiye kadar farklı reaktör sistemleri ile fotokatalitik bozunma reaksiyonları incelenmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında TiO_2 fotokatalizör olarak kullanılmış ve ince bir film şeklinde hareketsiz faz haline getirilmiştir [44]. Bazı çalışmalarda da sisteme partikül halinde ilave edilerek kullanılmıştır. Fazlar arası alan büyük olduğundan süspansiyonlarda yapılan denemeler daha başarılı sonuçlar vermiştir.

Yarı iletkenler ile gerçekleştirilen, dirençli organik kirliliklerin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının maksimum aktivite sağlaması için bazı değişkenlerin optimize edilmesi gerekmektedir. Fotokatalitik bozunmanın aktivitesini etkileyen pek çok parametre vardır. Bunlar; katalizör miktarı, katalizör cinsi, ortam pH'ı, başlangıç derişimi, kirliliğin yapısı, ışık yoğunluğu, ortamdaki organik bileşiklerin etkisi ve inorganik bileşiklerin etkisidir [95-102].

1.5.1. Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik bir sistemi meydana getiren bileşenler; sıvı fazda asılı halde bulunan yarı iletken partiküller ve çözelti karışımını irrite etmek için kullanılan bir ışık kaynağıdır. Şekil 5'te küresel bir yarı iletken partikülün yapısı gösterilmektedir. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandı(VB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandı(CB) içerir. Kullanılan ışığın hν enerjisi ile yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji farkı meydana gelir. Bu enerji farlı Eg'den daha büyük olduğunda partikül içinde elektron/boşluk, eCB /h^+VB, çiftleri meydana gelir.

Eğer, hν enerjili bir foton (hν = Eb veya hν> Eb) yarı iletken tarafından soğurulursa, değerlik bandında bulunan elektronlar, iletkenlik bandına geçerek yarı iletken materyal uyarılır. Uyarılma sonucunda, değerlik bandında pozitif elektron boşluğu oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu meydana gelir. Oluşan

boşluklar, elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar bir arada redoks reaksiyonlarında yer alırlar[45]. Bunlar genellikle elektron-boşluk çifti olarak tanımlanır ve gösterdikleri redoks özellikleri sayesinde, yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemli bir rol oynar.



Şekil 1.11. Fotokatalitik aktivite [45]

Genellikle süspansiyonda yarı iletken partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan hidroksil, OH·, radikalleri oluşumu organik bileşiklerin oksitlenmesi ile açıklanabilmektedir. Bu radikaller, oldukça reaktif ve seçici olmayan oksitleyici maddeler olmaları nedeniyle, organik bileşiklerin tamamını oksitleyerek basit ve zararsız moleküllere dönüştürürler [45]. Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının meydana gelebilmesi için sistemde oksijenin bulunması gereklidir.

Fotokatalitik degradasyon mekanizmasını şöyle açıklayabiliriz;

Görünür ışık irritasyonunda polimer moleküllerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi meydana gelir. Böylece polimer molekülleri uyarılabilir ve kullanılan nanopartikülün iletken bandına transfer olabilir. Aynı zamanda pozitif yüklenen boşluk polimerden

nanopartiküle değerlik band elektronlarını aktif hale getirebilir. Partikülün iletken bandındaki elektronlar moleküler oksijeni azaltır ve süper oksit anyonları üretir. Böylece hidroksil radikalleri oluşur. Bu oksijenli radikaller (O_2, HO_2, OH) organik moleküllerin degredasyonu için potansiyel oksitleyici maddeler olarak davranırlar. Üretilen bu radikaller fotokatalitik ürünleri elde etmek için hidroksil radikalleri ile tepkimeye giren ara ürünlerin oluşmasıyla organik kirleticiye saldırma yeteneğine sahiptir [46].

Polimerik kompozit yüzeyinde meydana gelen fotokatalitik bozunma reaksiyonları aşağıdaki gibidir [46];

$$PANI/TiO_2 \text{ ya da } ZnO + h\nu \rightarrow PANI + TiO_2 \text{ ya da } ZnO + e_{CB} \quad (1.1)$$

$$e_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -} \quad (1.2)$$

$$PANI + TiO_2 \text{ ya da } ZnO \rightarrow PANI + TiO_2 \text{ ya da } ZnO + h\nu^{+}_{VB} \quad (1.3)$$

$$h\nu^{+}_{VB} + (H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-) \rightarrow H^+ + OH^{\cdot} \quad (1.4)$$

$$Boya + OH^{\cdot} \rightarrow \text{degradasyon ürünleri} \quad (1.5)$$

Fotokatalitik sistemlere etki eden faktörleri şöyle sıralayabiliriz;

- pH,
- Sıcaklık,
- Katalizör miktarı,
- Organik madde konsantrasyonu,
- Işın şiddeti ve
- Oksidant derişimi gibi çeşitli parametrelerdir.

Fotokatalizör: ışık ile uyarıldığı durumda aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ya da indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken maddedir. İdeal bir fotokatalizörün bazı temel özelliklere sahip olması gereklidir. Bunlar;

- Dış etkilerden (kimyasal vb.) etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya UV ışınları ile aktif hale geçebilmeli,
- Düşük maliyetli olmalı,

- Sentezi kolay olmalı,
- Toksik olmamalı,
- Fotokatalitik aktivitesi yüksek olmalı,
- Yüzey alanı geniş olmalı,
- Saf ve nano ölçekli boyutta kristal yapılı olmalıdır.

Bu özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur. Fotokatalizörler reaksiyon ortamı açısından, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokatalizör bulunan sistemlerde, reaksiyon tek fazda gerçekleşirken; heterojen fotokatalizörlü sistemlerde, reaksiyon/reaksiyonlar fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzde meydana gelir. Heterojen fotokatalizörler; tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların temizlenmesinde, değişik yüzeylerin temizlenmesinde, gaz kirliliklerinin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknolojiye de gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (Advanced Oxidation Technologies/AOT) denilmektedir. Heterojen fotokatalizörler ise katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi farklı farklı ortamlarda kullanılırlar [47-50].

Fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

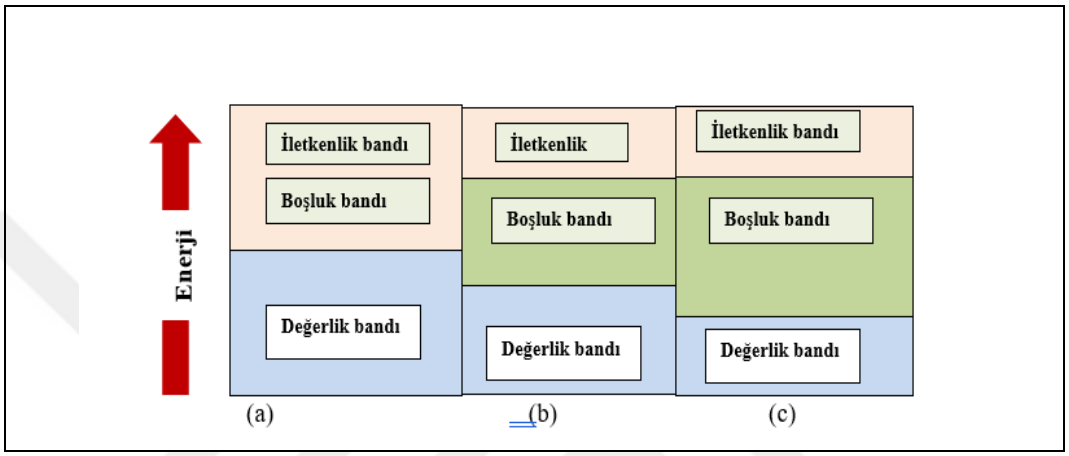
- Foton absorpsiyonu sonucu fotokatalizörün uyarılması,
- Sıvı fazdan katalizör yüzeyine reaktant transferi ve buna bağlı olarak adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme (redoks) reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin fotokatalizör yüzeyinden desorpsiyonu [48-50].

1.5.2. Yarı iletken fotokatalizörler

Metal oksitlerin değerlik iletkenlik bant boşlukları diğer yarı iletken materyallere göre daha fazladır. Metal oksitlerin değerlik bantlarının pozitif olması nedeniyle, fotokatalitik bozunma proseslerinde kullanılırlar [51]. Yarı iletken fotokatalizörler olarak; TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS, ZnS, WO_3… gibi metal oksit bileşikleri kullanılır.

Fotokatalitik bozunma sistemi bir foton kaynağı ile ışıklandırıldığında, yarı iletkenin absorpladığı enerji, yarı iletkenin band boşluk enerjisinden yüksek ya da eşitse (hν> Eg); uyarılmış elektronlar dolu olan değerlik bandından boş olan iletkenlik bandına geçerler. Suyun oksidasyonu sonucunda ˙OH radikalinin meydana gelmesi bu duruma örnektir [52].

$H_2O + h^+_{DB} \rightarrow OH^{\bullet} + H^+$ (1.6)



Şekil 1.12. a) iletken b) yarı iletken c) yalıtkan maddelerin iletkenliklerine göre band boşluk enerjileri

Yarı iletkenlerde $OH^{\bullet}$ oluşumu iki şekildedir:

- Adsorplanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile değerlik bandı boşluklarının reaksiyonu yoluyla;

$TiO_2 \rightarrow e^-_{iB} + h^+_{VB}$ (1.7)

$h^+_{VB} + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^+$ (1.8)

$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow OH^{\bullet}$ (1.9)

- Diğer yol da $O_2^{\bullet -}$'den, H_2O_2 oluşumudur. Yüzeye adsorplanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($O_2^{\bullet -}$) vermek üzere reaksiyona girer. $O_2^{\bullet -}$ ile H^+ reaksiyonundan, asidik koşullar altında perhidroksil radikali ($HO_2^{\bullet}$) oluşabilir. Oluşan perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.

$O_2 + e^-_{iB} \rightarrow O_2^{\bullet -}$ (1.10)

$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$ (1.11)

$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (1.12)

$O_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO_2^{-} + O_2$ (1.13)

$HO_2^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O_2$ (1.14)

- H_2O_2'nin herhangi bir reaksiyonla parçalanması $OH^{\bullet}$ meydana getirmektedir [53]. H_2O_2, $OH^{\bullet}$ meydana getiren elektron alıcısı olarak ve elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan madde olarak davranmaktadır.

$H_2O_2 + e^{-}_{iB} \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{-}$ (1.15)

$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{-} + O_2$ (1.16)

$H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^{\bullet}$ (1.17)

Uyarılmış partiküllerin yakınında ya da uzağında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu birleşme enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik olarak verim azalır [54]. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron boşluk prosesinin ömrü, birkaç nano saniye ile birkaç saat arasında değişim göstermektedir [55].

$e^{-}_{iB} + h^{+}_{VB} \rightarrow$ ısı (1.18)

Pek çok yarı iletken materyal organik boyar madde renk gideriminde kullanılmaktadır. TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma işlemi ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirlilik oluşumu sayesinde, günümüzde ticari açıdan son derece ilgi görmektedir [56].

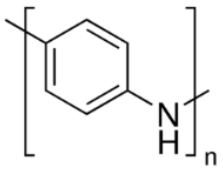
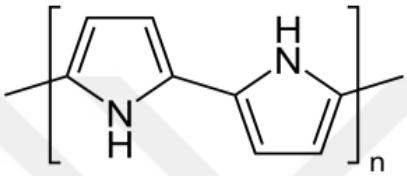
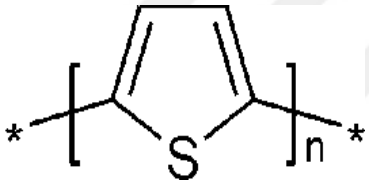
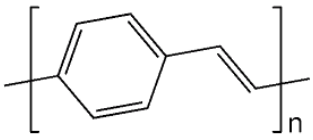
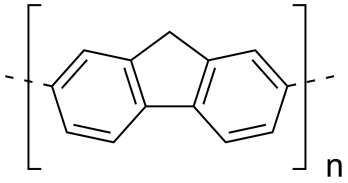
1.5.3 İletken polimerler ve uygulama alanları

Çok sayıdaki polimerik nanokompozit yer altı ve yer üstü suları veya sanayi atıkları, gazlar, topraklar ve onların çevresel uygulamalarından sorumlu ana mekanizmalarının katalitik bozunması veya adsorpsiyonu gibi çeşitli çevresel ortamlardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılırlar.

En basit konjüge polimer olan poliasetilenin bir metal gibi elektriği iletebildiği Heeger, Macdiarmid ve Shirikawa gibi bilim adamlarının yaptığı çalışmalar sonucu, 50 yıl önce keşfedildi. Bu buluşları sayesinde polimerlerin hep yalıtkan olduğu düşüncesi de ortadan kalkmış oldu. Polimerlerin bu özelliklerinin bulunması, akademik anlamda ve teknolojik uygulamalarda umut verici oldu. Bu sayede bir dizi yeni polimerin sentezi yapıldı. Bu yarı iletkenler, inorganik malzemelerle karşılaştırılabilecek kadar iyi iletken olmalarının yanında düşük maliyetli ve çevreciydiler [56-60].

Malzemenin kimyasal yapısının modifiye edilmesi ile konjüge polimerlerin optik ve elektronik özelliklerini optimize ederek kontrol altına almak oldukça kolaylaşır. Elektronik ve optik özelliklerin tek bir malzemede toplanması, organik diyotlar, transistörler, güneş pilleri, elektrokromikler ve sensör cihazlar gibi birçok teknolojik uygulamada yeni bir dönem açmıştır [61-64]. Polianilin, politiyofen, polipirol, polifloren ve polikarbazoller; poliheterosiklik bu yapılardan sadece birkaç tanesidir. Bu polimerler, optik ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin yüksek olması, kontrast oranının yüksek olması ve işlenmelerinin kolay olması sebebiyle tercih edilmektedirler. İletken polimerin sentezinde genellikle elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon kullanılır.

Polimerler, yeni teknolojilere ayak uydurabilen bilinen metal ve alaşımlara oranla üstün özellikler sergileyen malzemelerdir. Bu özellikler kısaca şöyle sıralanabilir; iletkenliklerinin fazla oluşu, boyut çeşitliliği, düşük maliyetli oluşları, yüksek verimlilik, taşınabilir olma, esneklik ve bükülebilmedir. Bu nedenle de çeşitli pek çok uygulama alanı mevcuttur. Tablo 1.3'de iletken polimerlerin kullanılabileceği potansiyel uygulama alanları yer almaktadır [65].

İletken Polimerler	Uygulama Alanları
Polianilin ve Türevleri 	• Elektrokromik Ekran • Tekrar şarj edilebilir bataryalar • Elektrokimyasal Kapasitörler • Korozyon Engelleyici • Sensörler
Polipirol ve Türevleri 	• Elektrokromik Ekran • Taşınabilir Batarya • Sensörler • Güneş Enerji Hücreler • Yakıt Hücreleri
Politiyofen ve Türevleri 	• Elektrolüminesans • Elektrokimyasal Kapasitörler • Güneş Enerji Hücreleri • Bataryalar için Karşıt Elektrot • Sensörler • Korozyon Engelleyiciler
Poli (p-fenilenvinile) ve Türevleri 	• Elektroluminesans • Foto iletkenler • Güneş Enerji Hücreleri • Lazer Malzemeler
Polifloren ve Türevleri 	• Elektrokromik Ekran • Taşınabilir Batarya • Tekrar Şarj Edilebilir Bataryalar • Işık Saçan Diyotlar • Sensörler

Şekil 1.13. İletken polimerlerin kullanılabileceği potansiyel uygulama alanları [65]

1.5.3.1. İletken polimerlerin sentezi

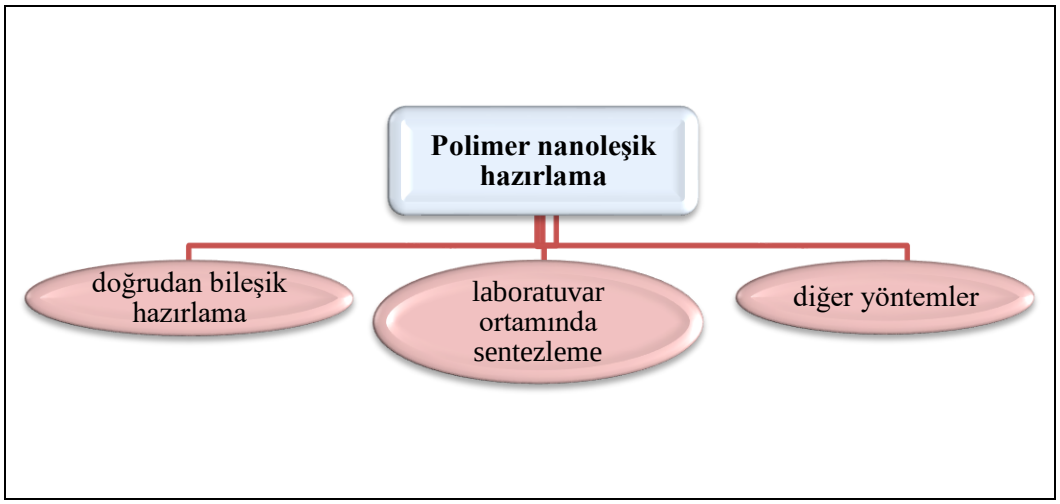
İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan pek çok yöntem vardır. Bunlar; kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu ve ziegler natta katalizörü gibi tekniklerdir. Bu polimerizasyon metodları arasından en çok kullanılanlar, elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyondur [66].

Kimyasal polimerizasyonda; özelliklerine uygun olarak, çözücüde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme amacıyla kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleşme sağlanır. Bu yöntemin bazı dezavantajları mevcuttur; yükseltgenme basamağı kontrol edilemeyebilir ve oluşan ürün saf olmayabilir. Buna rağmen, kimyasal polimerizasyon yönteminde istenilen miktarda ve düşük maliyetle ürün elde etmek mümkündür. Bu da yöntemin avantajıdır [67].

Asetofosfonik asit, 4-aminofenilfosfonik asit ve toluen-4-sülfonik asit gibi asitlerle anilinin yükseltgenmesi sağlanarak, Laska ve arkadaşları 2002 yılında, polianilini sentezlemişlerdir. Elde edilen polianilin polimerinin iletkenliğinin iyi olduğu, ayrıca kullanılan asitlerin anilinle reaksiyonu sırasında suda çözünebilen tuzların oluştuğu gözlenmiştir. Kimyasal polimerizasyonda, yıkama yapılırken aromatik asitlerin kullanılmasının iletkenlikte azalma meydana getirmediği gözlenmiştir. Stejskal ve arkadaşlarının 2002 yılında rapor edilen başka bir çalışmasında da anilin ile eşdeğer miktarda HCl ve amonyum peroksidisülfat kullanılarak çok yüksek verimle polianilin sentezlenebilmiştir [68].

1.5.4. Polimer nanobileşik hazırlama

Kullanılan reçine ve takviye malzemesine ilave olarak, üretim yöntemi de bir kompozit yapının beklenen özelliklerini belirlemede önemli rol oynadığına değinmiştik. Bunun için de en uygun yöntem seçilmelidir. Nano bileşikler oluşum süreçlerine göre genel olarak iki kategoriye bölünebilir. Bunlar doğrudan bileşik hazırlama ve laboratuvar ortamında sentezleme ve diğer yöntemlerdir.



Şekil 1.14. Polimerik nanobileşik hazırlama yöntemleri

Doğrudan bileşik hazırlama yöntemi geniş üretim yelpazesi için düşük maliyet sağlamakla beraber, günümüzde polimerik nanokompozitlerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Nanodolgular ve polimer destekçileri ilk önce ayrı ayrı hazırlanır ve emülsiyon, füzyon ya da mekanik kuvvetler tarafından birleştirilir [69-75].

Birçok metal sülfit ve halojenür nanopartiküller laboratuvar ortamında sentez yöntemiyle polimer faz içerisine kolayca yüklenebilir. Laboratuvar ortamında sentezleme, başlangıç materyalleri ve fabrikasyon işlemine göre 3 tiptir.

a) İyonların homojen olarak dağılması gerektiğinden metal iyonları nano parçacığın öncüsü olarak hizmet ettiği için polimer matrisi içine önceden yüklenmiştir.

b) Nanopartiküller ilk önce polimerik ana monomer ya da öncü maddeleri içinde dağılmıştır. Daha sonra karışım uygun bir katalizör ilavesi ile istenilen koşullar altında polimerize edilmiştir. ZnO/PMMA (polimetil metakrilat) yapısı buna örnektir [76,77].

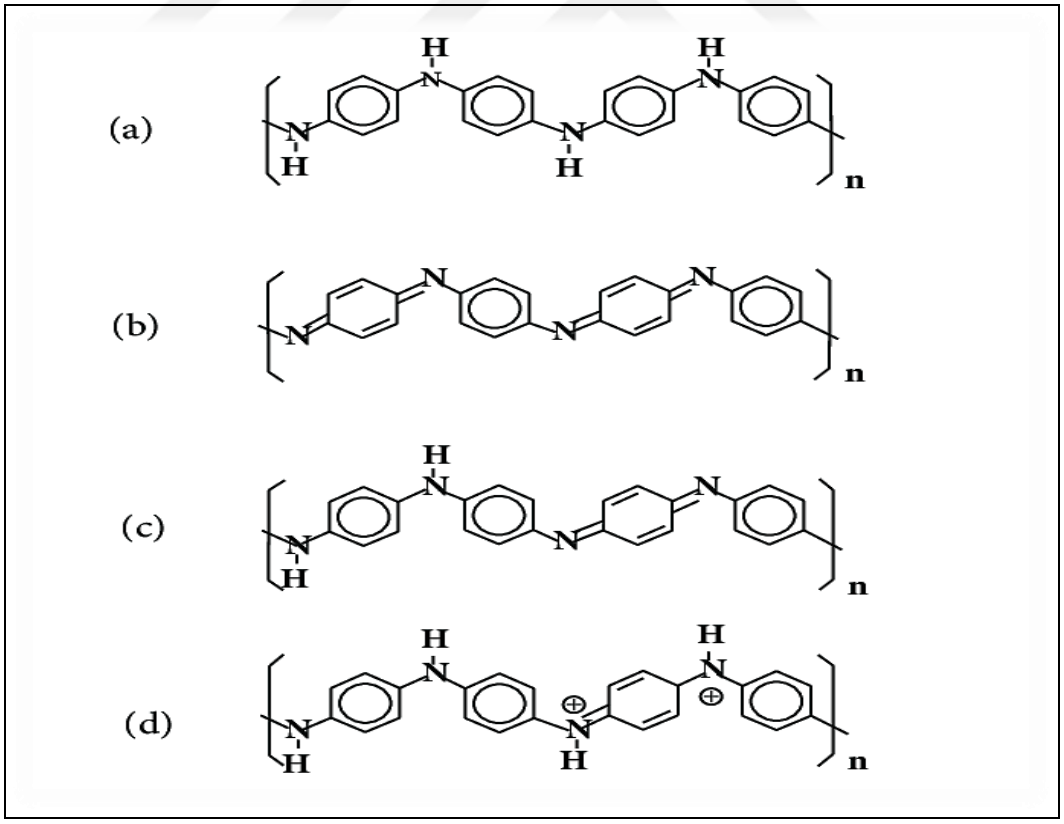
c) Nanotanecikler ve polimerler uygun bir çözücü içinde bir başlatıcı ile polimerlerin monomerleri ve nanopartiküllerin öncülerinin karışmasıyla aynı anda da hazırlanabilir. Reçine/ titanyum filmi yapısı buna örnektir [78].

Polimerik nanokompozitlerin üretilmesinde kullanılan diğer yöntemler özellikler son yıllarda araştırılmaya başlanmış ve önem kazanmıştır. Bunlar metal sentezi, kendi kendine montaj, faz ayrımı ve elektro spining gibi yöntemlerdir [79-83].

Nanoporlu materyal olarak katı veya içi boş şekilde nano ölçekli dolgu maddeleri yapmak için kullanılırlar.

1.6.Polianilin (PANI)

İlk olarak 1834'te Runge tarafından sentezlenen polianilin, bilinen en eski organik polimerlerden biridir. İlerleyen yıllarda Fritzche, poliasidini ''anilin siyahı'' olarak adlandırmış ve deneysel çalışmaların temelini atmıştır [84]. Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle polianilin sentezinde hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, oksalik asit, p-toluen, sülfonik asit katkılayıcı olarak kullanılır. Demir(III)klorür, hidrojen peroksit, potasyum dikromat, potasyum permanganat yükseltgen olarak kullanılır. Polianilin, diğer birçok iletkende olduğu gibi, erimez ve çözünmez özelliklidir. Polianilinin yapısında bulunan imin azot atomları protonlanarak tuz oluştururlar. Polianilin, değişik yapı formlarında bulunur. Bunlar; lökomeraldin, emeraldin, nigranilin, pernigralindir.

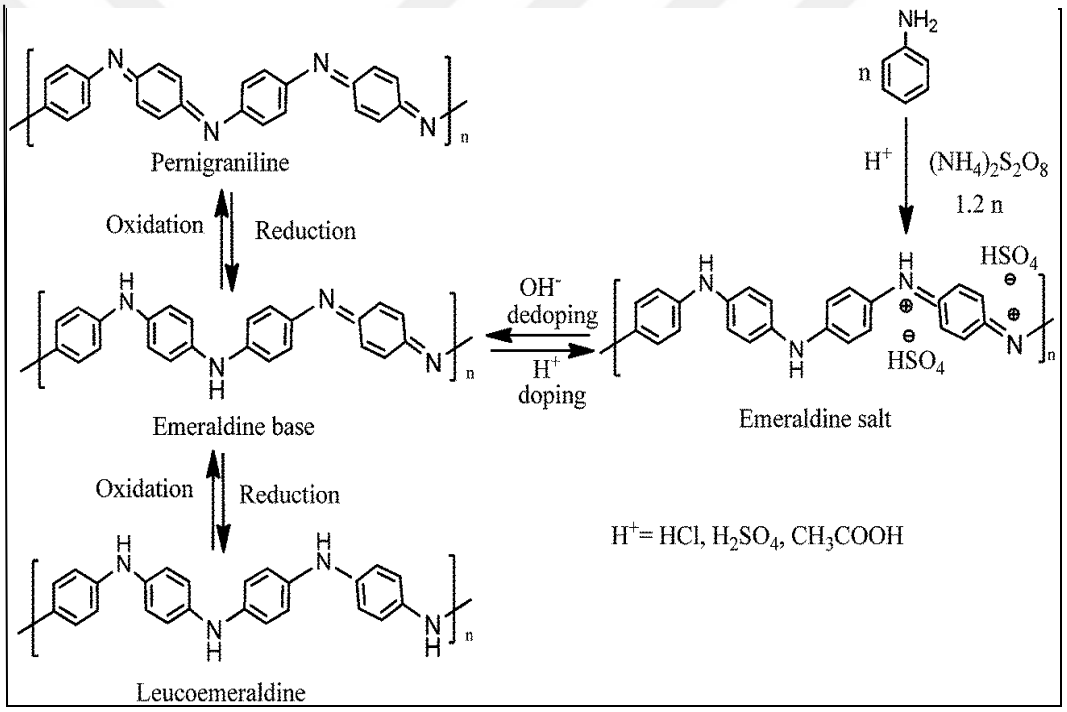


Şekil 1.15. Polianilin formları : a) Leucoemeraldin, b) Emeraldin, c) Nigralin, d) Pernigralin [85].

Polianilinin iletken formuna, emeraldin tuzu adı verilir. Emeraldin tuzu uygun bir baz ile etkileştirildiğinde, iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına yani pernigraniline dönüşür [86].

n $C_6H_5NH_2$ + [O] → $[C_6H_4NH]_n$ + H_2O (Polianilin kolaylıkla anilinin oksidasyonu sonucu oluşturulabilir.)

Polianilinin önemli bir polimer oluşunun pek çok sebebi vardır; yarı-iletken oluşu, esnek olması kararlılığı, pH aralığı, redoks aktivitesi ve iletkenliği onu önemli bir polimer türü yapmaktadır. Polianilinin bu çeşitli özellikleri, onu çeşitli uygulama alanları içinde daha umut verici hale getirir [87].



Şekil 1.16. Polianilin formlarının dönüşümü [86].

Son yıllarda yapılan çalışmalarla polianilin, pek çok alanda tercih edilmeye başlandı. En çok da şarj edilebilir pillerde tercih edilmeye başlanmıştır. PANI pillerinin jel ve katı pillere göre daha uzun ömürlü olması en önemli tercih sebebidir. PANI filmlerinin iletkenliği çeşitli katkılanmalarla arttığından elektrokromik cihazlarda kullanılmıştır. Ayrıca, derişik pH aralıklarında çözeltilerindeki renk değişiminden dolayı indikatör olarak kullanılmıştır. Bunların

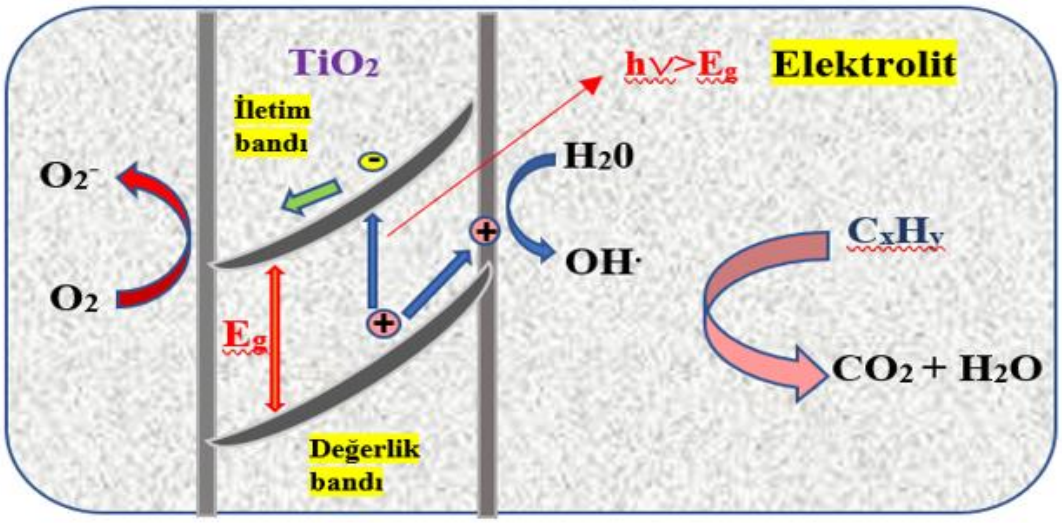
yanı sıra kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak, elektronik cihazlarda, fotokimyasal hücrelerde ve iyon değişim kromotografisinde de kullanılmaktadır.

1.7. Fotokatalitik Malzemeler ve Özellikleri

Titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), demir(III) oksit (Fe_2O_3), kadmiyum sülfür (CdS), galyum fosfor (GaP), tungsten oksit (WO_3) fotokatalizör olarak tercih edilen ve kullanılan başlıca malzemelerdendir. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında daha yüksek oksitleme gücüne sahip oldukları için fotokatalizör olarak kullanılırlar [6]. Fotokatalizör özellikli bu yarı iletken metal oksitlerin redoks reaksiyonunu başlatabilmeleri için bir ışık kaynağıyla uyarılmaları gerekmektedir. Bu kaynağın enerjisinin valens ve band boşluğu enerjisinden daha büyük bir enerjiye sahip olması gereklidir.

1.7.1.Titanyum dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit (TiO_2), titanyum(IV) oksit olarak da bilinen molekül kütlesi 79,866 g/mol olan ve tetragonal yapıda bulunan, beyaz renkli bir yarı iletken metal oksittir. Anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç forma sahiptir. Bu formlardan brokit fazı fotokatalitik özellik sergilememektedir. Rutil fazın band gap enerjisi 3.0 eV; anataz fazının band gap enerjisi ise 3,2 eV'dir. Anatas fazı rutil fazından daha yüksek band boşluk enerjisine sahip olmasından dolayı daha yüksek fotokatalitik etki göstermektedir. Fotokatalitik etkiyi en iyi anataz formunun sergilediğini, Fujishima ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış olduğu çalışma kanıtlar niteliktedir. Titanyum dioksit katalizör olarak kullanıldığında tükenmemekle birlikte tekrar tekrar yerine kullanılabilmektedir. Güçlü oksitleme yeteneği, yüksek redoks seçiciliği, kolay temini ve laboratuvarda kolayca üretilebilmesi, maliyetinin düşük olması, toksik olmaması, yüksek sıcaklıkta UV ışınına maruz kaldığında kararlı yapıya sahip olması TiO_2' nin tercih sebepleridir[109]. Ayrıca, fotokatalitik etki ile kendi kendini temizleme özelliği ile en çok kullanılan fotokatalizör olmuştur [88].



Şekil 1.17. Fotakatalitik reaksiyon [109].

Sulu çözeltilerde azo boyalarının TiO_2 ile fotokatalitik bozunma kinetiğinin incelendiği bir çalışmada, bozunmanın pH, katalizör konsantrasyonuna, ışık şiddetine, boya konsantrasyonuna bağlı olduğu ve reaksiyon kinetiğinin yalancı 1.mertebeden reaksiyon kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Boyaların fotokatalitik bozunmalarının genel mekanizmaları aşağıdaki gibi verilmiştir [46].

$TiO_2 + h\nu\,(UV) \rightarrow TiO_2\,(e_{CB}^- + h_{VB}^+)$ (1.19)

$TiO_2\,(h_{VB}^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + OH^*$ (1.20)

$TiO_2\,(h_{VB}^+) + OH^- \rightarrow TiO_2 + OH^*$ (1.21)

$TiO_2\,(e_{CB}^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^*$ (1.22)

$O_2^* + H^+ \rightarrow HO_2^*$ (1.23)

Boya + OH^* → Bozunma ürünleri (1.24)

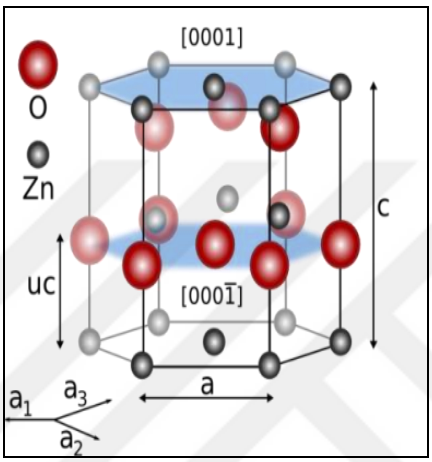
Boya + (h_{VB}^+) → Oksidasyon ürünleri (1.25)

Boya + (e_{CB}^-) → Redüksiyon ürünleri (1.26)

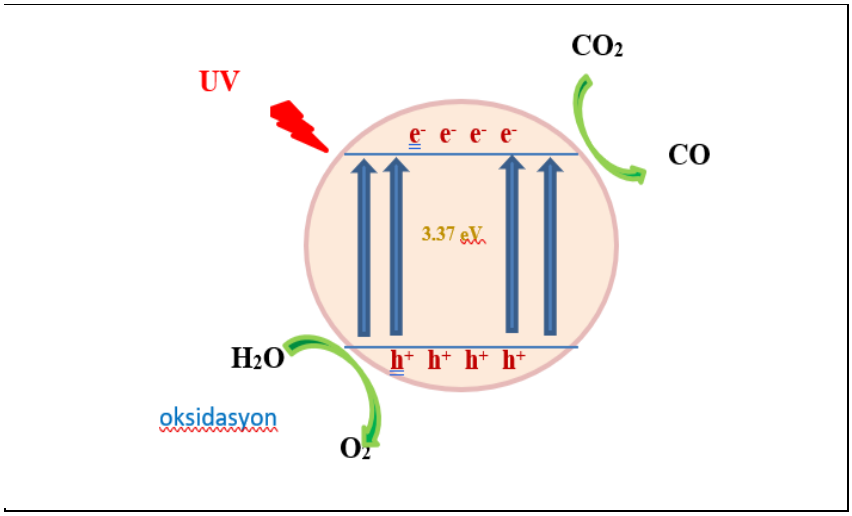
1.7.2.Çinko oksit (ZnO)

Çinko oksit (ZnO), molekül kütlesi 81,38 g/mol olan ve hekzagonal yapıda bulunan beyaz renkli yarı iletken metal oksittir. Boya, ilaç, lastik, plastik sektörlerinde; yapıştırıcı malzemelerde, sızdırmayı önleyici maddelerde, pigmentler, seramik, cam, çimento, yağlama maddeleri, gıdalarda katkı maddesi olarak, pillerde ve ilk

yardım bantları gibi pek çok alanda kullanımı mevcuttur [89]. Band boşluk aralığı 3.37 eV bağlama enerjisine sahip olduğu için fotokatalitik sistemlerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Bilinen ilk çalışma Akira Fujishima tarafından 1960 yılında yapılmış olan, ışığa tepki verecek yarı iletken metal oksitlerle su arıtımı çalışmasıdır. Bu çalışmada ZnO, havadaki oksijenin iyonlaşmasını sağlayan elektronları bulundurduğu için katalizör olarak görev yapmaktadır. Burada kir moleküllerinin yok edilmesi için kullanılmıştır [88].



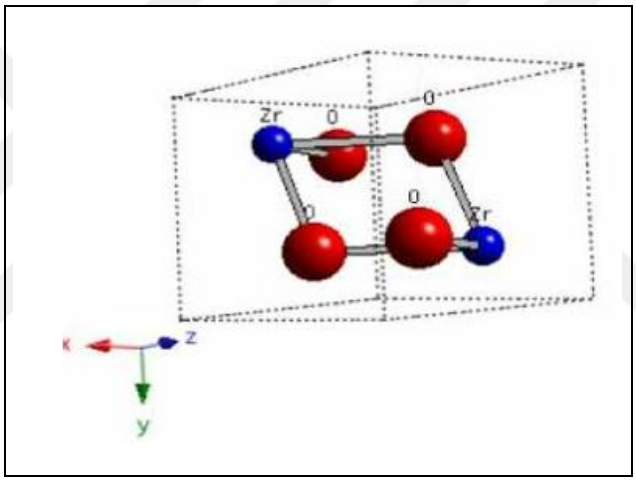
Şekil 1.18. ZnO'nun kristal yapısı



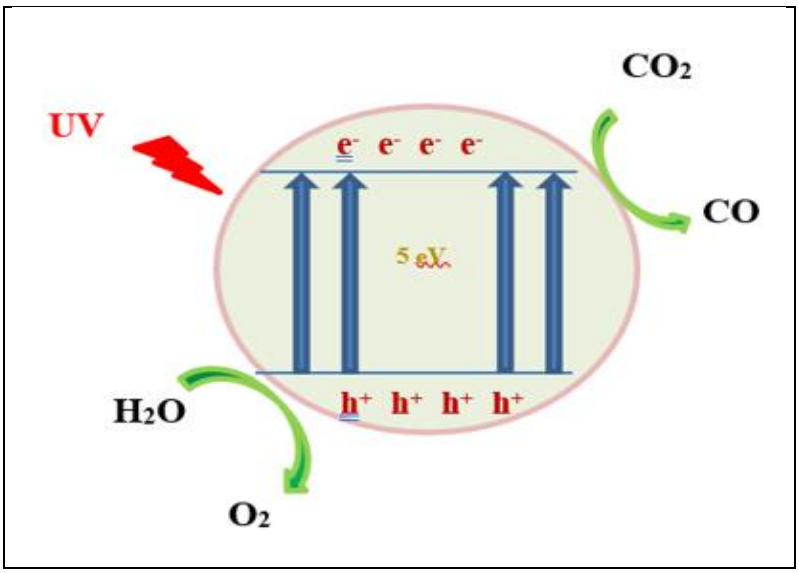
Şekil 1.19. ZnO'nun bant boşluk enerjisi

1.7.3. Zirkonyum dioksit (ZrO_2)

Zirkonyum Dioksit(ZrO_2), geniş bant aralığı değeri ve iletme bant potansiyelinin yüksek negatif değeri nedeniyle farklı kimyasal reaksiyonlarda bir fotokatalizör olarak düşünülmüştür. ZrO_2 aralığının bildirilen bant boşluğu enerjisi, numunenin hazırlama tekniğine bağlı olarak 5.1 eV olabilmektedir. ZrO_2, fotokatalizör olmasının yanı sıra çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Özdeş ZrO_2 nano ölçekli yapıların imalatında kullanılır ve son zamanlarda büyük bir ilgi uyandırmıştır. ZrO_2 üç polimorform yapıya sahiptir. Bunlar; monoklinik, tetragonal ve kübik yapılarıdır. ZrO_2'nin nihai kristal yapısının belirlenmesinde hazırlama yöntemleri, önemli bir rol oynamaktadır [90].



Şekil 1.20. ZrO_2'nin kristal yapısı



Şekil 1.21. ZrO_2 'nin bant boşluk enerjisi

1.8. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarının, denge çözelti derişimi ile olan ilişkisi "adsorbsiyon izotermi" olarak bilinir. Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşittir [105].;

$$q_e = [(C_0 - C_e) \times V] / m \quad (1.27)$$

q_e = Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_o = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

C_e = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = adsorbentin ağırlığı (g)

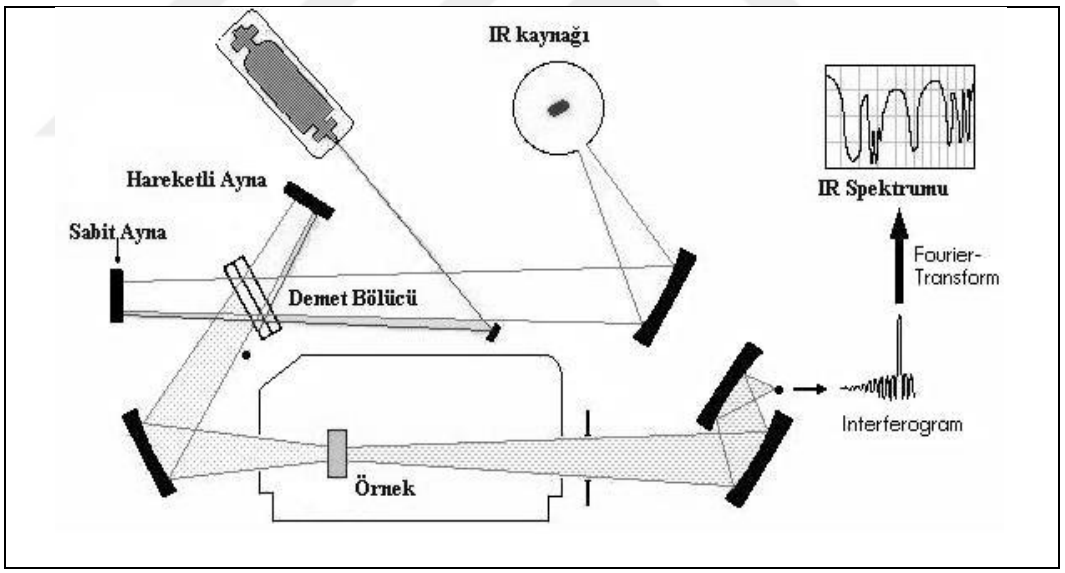
Adsorpsiyon izotermleri için önerilen bazı matematiksel modellemeler mevcuttur. Bunlardan bazıları Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermleridir. Freundlich ve Langmuir izotermleri diğerlerine göre daha yaygın kullanılmaktadır [106].

Genel olarak organik kirleticilerin yarı iletken metal oksitler üzerinde fotokatalitik degradasyonu Langmiur-Hissheldwood kinetik modeli ile belirlenir [107].

1.9. Karakterizasyon Yöntemleri

1.9.1. FT-IR (Fourier transform ınfra-red)

FT-IR, matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen kimyasal analiz yöntemidir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır. Üç ana bölgeden oluşmaktadır; yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; 4000~14000 cm^{-1}), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; 400~4000 cm^{-1}) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; 4~400 cm^{-1}). IR spektrofotometrelerinde, dedektörde meydana gelen sinyal genelde zayıftır. Sinyal gücü zayıf olduğundanIR spektrofotometrelerinin ayırma gücü ve duyarlığı azdır. Detektörde oluşan sinyali aynı anda çok sayıda ölçüm alarak, bir bilgisayar belleğinde biriktiren ve ortalamasını aldıktan sonra matematiksel dönüşüm(Fourier) sağlayan spektrofotometrelere, 'Fourier Transform IR spektrofotometresi' (FTIR) denir [91].

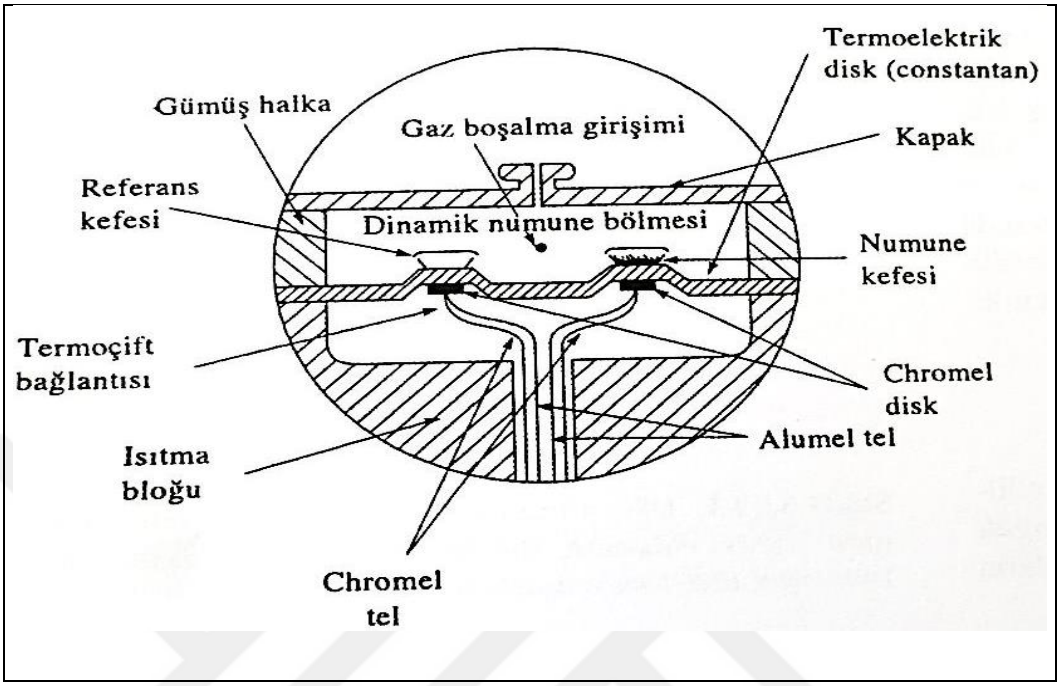


Şekil 1.22. Bir IR cihazının çalışma şeması

1.9.2. DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetri)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak, sıcaklık fonksiyonu olarak inceleyen termal bir analiz yöntemidir. Enerji farkının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem

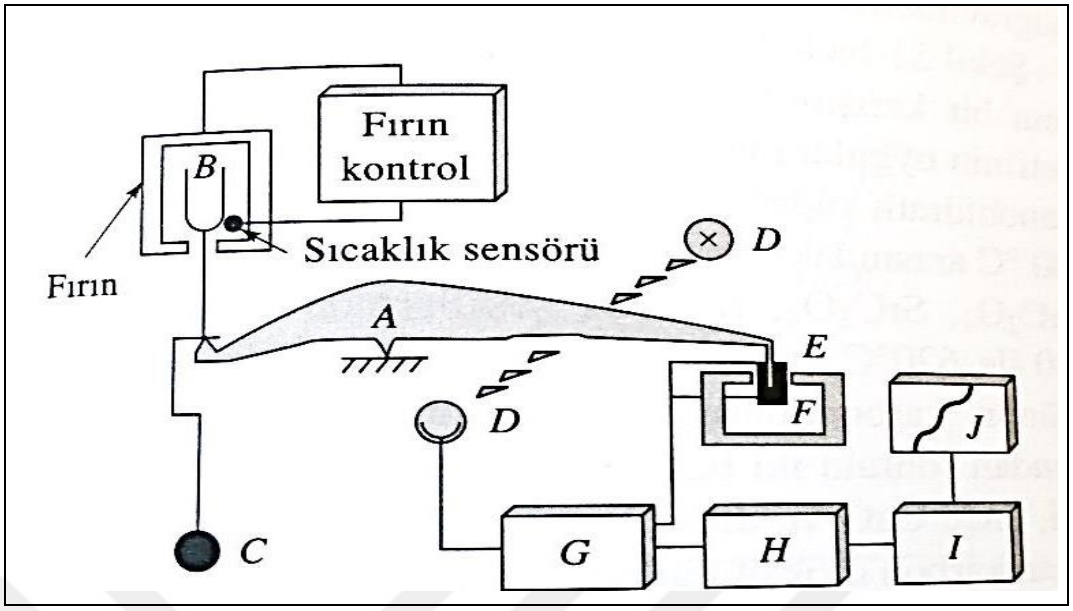
olmakla beraber sıcaklık farkı ölçümüne de dayanır. Termal yöntemler arasında günümüzde en çok kullanılanı, diferansiyel taramalı kalorimetridir [91].



Şekil 1.23. Isı akışlı DSC hücresinin şematik gösterimi

1.9.3. TGA (Termogravimetrik analiz)

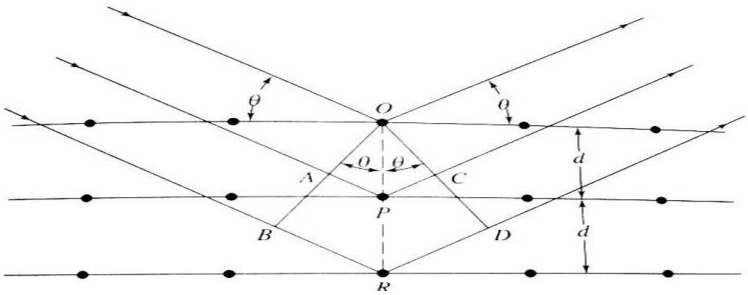
Termogravimetrik analizde, bir numune kütlesi kontrol edilen bir atmosferde, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir (zamanla doğrusal olarak). Kütle ya da kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram ya da termal bozunma eğrisidir. Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alanlardan biri, polimerlerle ilgili çalışmalardır. Elde edilen eğriler, hazırlanan farklı özelliklerdeki polimerlerin ürünleri için bozunma mekanizması ile ilgili bilgi verebilir. Bu bozunmalar karakteristik olduğundan, polimerlerin tanınmasında da faydalıdır [91].



Şekil 1.24. Termal bir terazinin bileşenleri: A, terazi kolu; B, numune kabı; C, dengeleyici ağırlık; D, lamba ve fotodiot; E, sarım; F, mıknatıs G, kontrol yükselticisi; H, dara alıcı; I, yükseltici; J, kaydedici (Mettler Instrument Corp, Heightstown NJ)

1.9.4. XRD (X-Işını kırınım spektrofotometri)

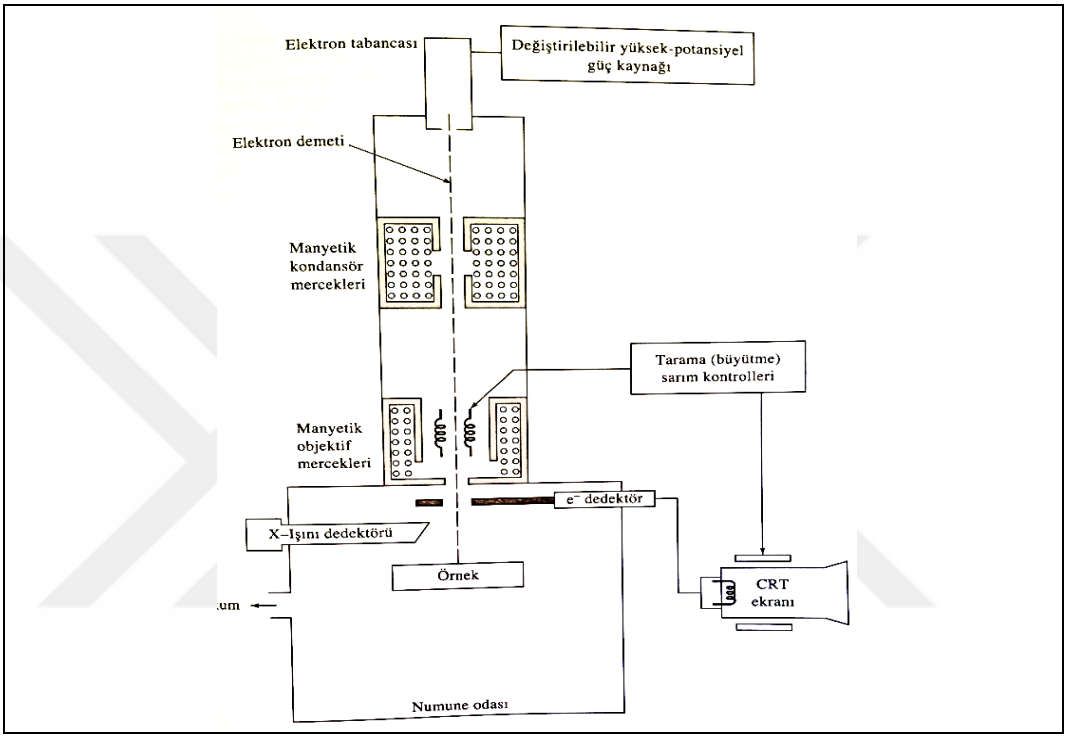
1912 yılında Von Laue tarafından keşfedilen, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilimde çokça kullanıldı. Kristal malzemenin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğunluğu kırınım çalışmaları sayesinde edinildi. Metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok iyi anlaşılmasına katkı sağlamıştır. X- ışınları kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif tanınmasında oldukça uygun bir yöntemdir. X- ışınları toz kırınımı yöntemi ise katı numunenin bileşikleri hakkında bilgi veren tek yöntemdir [91].



Şekil 1.25. Bir kristal tarafından soğurulan X-ışını

1.9.5. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

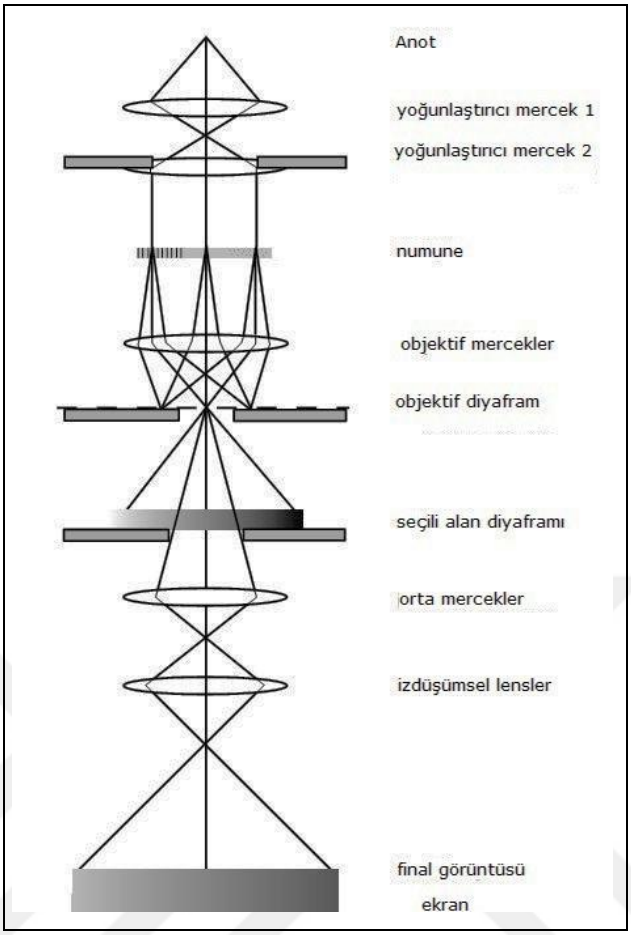
Taramalı elektron mikroskobunda, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demeti ile taranmaktadır. Yüzeyde çeşitli sinyaller (saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve diğer değişik enerjili fotonlar) oluşturulur [91].



Şekil 1.26. Bir SEM şeması

1.9.6. TEM (Geçirimli elektron mikroskobu)

Geçirimli elektron mikroskobu, optik mikroskoba benzer bir çalışma sistemine sahiptir. Aralarındaki tek fark, ışık ışını yerine elektron ışını kullanılmasıdır. Fiziki çalışma sistemi tamamen farklıdır. Optik mercekler yerine elektron mercekleri kullanılır. Bütün işlem ve görüntünün elde edilmesi tamamen bir vakum içerisinde gerçekleştirilir. (Elektronlar kolayca yollarından sapabilme özelliğine sahip olduğundan) [92-93].



Şekil 1.27. Bir TEM şeması

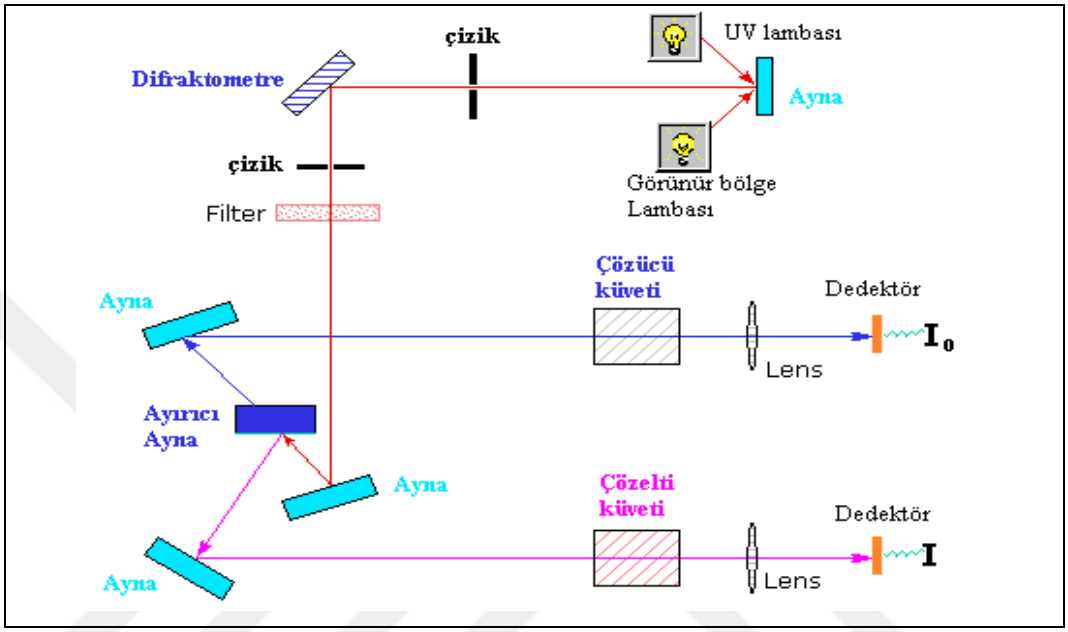
1.9.7. Ultraviyole-Görünür bölge (UV-VIS) moleküler absorpsiyon spektrofotometri

Moleküler absorpsiyon spektroskopisidir. UV-VIS absorbans spektroskopisinde, örnekten ultraviyole ışık ya da görünür ışık geçirilir. Işın demetinin bir kısmı olduğu gibi numuneden geçerken, bir kısmı da numune tarafından absorbe edilir. Geçirgenlik (T), P/Po ile; absorbans değeri ise –logT ile ifade edilir. Absorbans değeri, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile doğrusal olarak değişir. Bunun sonucu geliştirilen Beer Yasası aşağıdaki gibidir [103].

$$A = -\log T = \log (P_o/P) = \varepsilon bC \quad (1.28)$$

C= Analit derişimi, b= Işının aldığı yol, ε= Molar absorptivite (Absorplayıcı tür için), Po = Örnek hücresine gelen ışığın şiddeti, P= Örnek hücresinden geçen ışığın şiddeti.

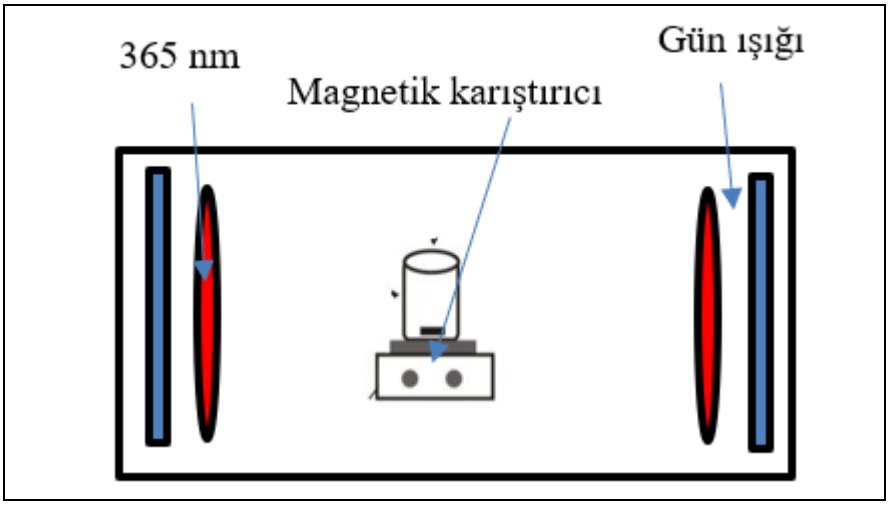
Bir absorpsiyon spektrumu, ışığın hangi dalga boylarını absorpladığını gösterir. UV veya görünür bölgede absorpsiyon genellikle bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımak için kullanılır [103].



Şekil 1.28. UV-Visible Spektrofotometresi [104].

1.9.8. Foto-kabin

UV çalışma kabini, ön kısmında numunenin rahat bir şekilde sokulabilmesi için sağa sola kaydırılabilir perde mevcuttur. Gözetleme bölgesinde gözü uv ışınlarından koruyucu uv filtresi vardır. Darbeye dayanıklı plastikten yapılmıştır. 254 nm kısa dalga ve 365 nm uzun dalga boyu içeren UV lamba çifti bulunur. İçine magnetik karıştırıcı yerleştirilerek, degradasyon işleminin gerçekleşmesi sağlanır. Belli zaman aralıklarında içindeki numune alınarak UV spektrofotometre cihazı yardımıyla absorbans ve konsantrasyon değerleri ölçülür.



Şekil 1.29. Fotokabin [108].

1.10. Boyar Maddelerin Fotokatalitik Yöntemle Arıtılması İle İlgili Çalışmalar-Literatür Bilgileri

A. Sınağ ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, Malahit yeşili(MG) ve Titanyum sarısı(TY) organik boyaların fotokatalitik arıtımında, SnO_2 nanopartiküllerinin fotokatalitik etkinliği araştırılmıştır. Bu çalışmada; kalay dioksit nanopartikülleri hidrotermal metot ile başarılı bir şekilde yaklaşık 4 nm boyutunda sentezlenmiştir. UV altında Malahit yeşili(MG) ve Titanyum sarısı(TY) boyar maddelerinin fotokatalitik aktiviteleri belirlendi. Çözelti olarak 12 ppm MG ve TY; 100 ml başlangıç hacminde kullanıldı. Katalizörlerin miktarları; 10,30 ve 50 mg'dı. Katalizör yüklenmesinin reaksiyon kinetik modeline etkileri ve renk gideriminin oran sabitine(k) etkileri belirlendi. Oksijen türlerinin reaksiyon mekanizması üzerine etkisi, azot kabarcığına yol açtığı için renk giderme oranında değişikliğe neden olmamıştır. Boyaların en yüksek dolu moleküler orbitalin (HOMO) enerjileri, kuantum kimyasal software kullanılarak, iki boyanın renk giderme farkını karşılaştırmak amacıyla hesaplandı. Sentezlenen nano kalay oksit partiküllerinin fotokatalitik aktivitenin temsilcisi olduğu kanıtlandı [110].

Chiing-Chang Chen ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada, Etil viyole boyanın (EV; N, N, N'', N', N'', N''hegza etil pararosanilin) TiO_2 destekli UV görünür bölge uyarılması ile fotokimyasal bozunmasının mekanistik detayları ile ilgili çalışmada; bozunma işlemi kademeli bir şekilde mono-di-tri-tetra-penta-hegza-N-de-etillenmiş etil viyolet türlerine uygulandı. Bu çalışmaya göre, EV boya

çözeltileri TiO_2 yokluğunda görünür ışık altında kararlı olup, sulu TiO_2 dispersiyonunda ise, görünür ışık altında etkili bir şekilde bozunduğu saptanmıştır. Görünür ışık etkileşiminden 68 saat sonra boyar maddenin tamamı bozunmuş ve maksimum absorpsiyon dalga boyu 592 nm'den 560,7 nm'ye kaymıştır. TiO_2 katkılı fotokimyasal bozunma sisteminde, hidroksillenmiş arayüzler tarafından gerçekleştirilen N-de-etillendirmenin iritasyon boyunca baskın olduğu saptanmıştır. TiO_2/Vis prosesinin bu çalışmada önerilen mekanizması gelecek uygulamalara, boyaların renk giderimi uygulamalarına, ışık tutacak niteliktedir [111].

S. Sarmah ve A. Kumar tarafından yapılan çalışmada, polianilin-TiO_2 nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesi ile ilgili yapılan bir çalışmada; yüksek aktiflikteki nano yapılı TiO_2 anataz formunda Malahit Yeşilinin(MG) UV-ışıma degradasyonunun karakteristiği, bulk polianilin(PANI) nanopartikülleri ve PANI-TiO_2 nanokompozitlerinde çalışıldı. Dodesil benzen sülfonik asit katkılı PANI-TiO_2 nanokompozitleri, su destekli kendiliğinden oluşturma metodu ile sentezlendi. Örnekler TEM, XRD, FT-IR ve fotolimünisans teknikleri ile karakterize edildi. TiO_2 nanopartiküllerinin fotolimünisans yoğunluğu PANI miktarı ile arttı. Bu artış arayüzdeki elektron-boşluk çiftinin rekombinasyonundaki redüksiyondan kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada absorbans değerindeki azalış ölçüldü ve Langmiur-Hishelwood kinetik modeli kullanılarak kinetik çalışmaları yapıldı. PANI-TiO_2 nanopartikülleri, saf TiO_2, bulk PANI ve PANI nanokompozitlerinden daha fazla fotokatalitik aktivite sergiledi. TiO_2 naopartiküllerinin oksidasyon özelliği, fotokatalitik performans arttırıcı etki yaptı [112].

M.Asiltürk ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, malahit yeşili boyasının UV ve görünür bölge irritasyonunda TiO_2'nin fotokatalitik degradasyonuna Fe^{3+} iyon dopinginin etkisi ile iligili bir çalışmada; Fe^{3+} iyon katkılı TiO_2 partikülleri 225ºC' de hidrotermal yöntem ile sentezlendi. Titanyum izopropoksit[$Ti(OPr^i)_4$)] öncü materyal olarak kullanıldı. Hem katkılı hem de katkısız TiO_2 partikülleri cam yüzey kaplamada kullanıldı. Kaplanmış yüzeyin malahit yeşili boyasının sulu çözeltisinin UV ve görünür bölge altında fotokatalitik degradasyon performansı incelendi. Partiküller ve filmlerin XRD, SEM ve UV/vis/NIR teknikleri ile karakterizasyonu yapıldı. Anataz yalnızca kristalin fazda

kullanıldı. Fe^{3+} iyon katkısı TiO_2 kaplanmış yüzeylerin degradasyon performansı UV ve görünür bölge ışıması altında incelendi. Fe^{3+} iyon katkısı TiO_2 ile kaplı yüzeylerin fotodegradasyon performansını iyileştirdi. Sonuç olarak, 2,5 mg. l^{-1} MG'nin UV irritasyonu altındaki degradasyonu Fe^{3+} katkılı TiO_2 katalizörlüğünde pseudo-1.derecede reaksiyon kinetiğinde meydana geldi [113].

L.Zan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, yeni bir tür olan fotokimyasal bozunma sergileyebilen polistiren(PS)-TiO_2 nanokompozit filmi sentezlendi. TiO_2 nanopartikülleri verici donör (graft) ile modifiye edildi(G-TiO_2). Sonrasında PS-G-TiO_2 kompozit filmin polimerizasyonu sağlandı. Kompozit filmlerinin fotokatalitik degradasyonu araştırıldı. Hazırlanan filmler SEM, GPC (jel geçirgenlik kromatografisi), FT-IR ve UV-vis spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Sonuçlar, PS-G-TiO_2 kompozit filmin UV aydınlatması altında etkili bir şekilde degrade olduğunu gösterdi. PS-G-TiO_2 kompozit filmin kütle kaybı %29 oranına ulaştı. Ortalama moleküler ağırlık, orijinal moleküler ağırlığın ¼'ü kadar azaldı. UV irritasyonu 300 saat sürdü. Bazı benzen halkaları yapışma(yarılma) olduğuna işaret etti [114].

D.Wang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, in-situ yöntemle hazırlanan polipirol-TiO_2 nanokompozitlerinin güneş ışığındaki fotokatalitik aktivitesi araştırıldı. Farklı ppy'li polipirol-TiO_2 nanokompozitler dizisi, farklı TiO_2 oranlarında, bir buz banyosu içinde soğutulan anataz formunda olup, oksitleyici olarak $FeCl_3$ kullanılarak, in-situ yöntemle oksidatif polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Numuneler TEM, XRD, XPS ve UV-vis-diffüz yansıma spektroskopisi ile karakterize edildi. Bunların fotokatalitik aktiviteleri güneş ışığı altında, metil oranj sulu çözeltisinde fotokatalitik bozunmaları araştırıldı. Ppy-TiO_2 nanokompozitleri, TiO_2 parçacıklarından daha iyi bir fotokatalitik aktivite sergilediği belirtilmiştir [115].

V. Eskizeybek ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada, elektrospin poliakrilonitril (PAN) nanofiberleri, esnek çok fonksiyonlu nanofiber zarı hazırlamak için, ilk defa TiO_2, ZnO ve TiO_2/ZnO nanopartiküller ile modifiye edildi. İlk olarak, ark boşaltma işlemi, TiO_2, ZnO ve TiO_2/ZnO nanopartikülleri hazırlamak için kullanıldı ve daha sonra, hibrid elektro kaplanmış nanofiberleri,

PAN/nanoparçarık kolloidlerden dönüştürüldü. Elde edilen nanoparçacıklar ve nanofiber yüklü nanoparçacıkları karakterize etmek için X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) kullanıldı. Mikroskopik incelemeler, spesifik olarak TiO_2 nanopartiküllerinin, artan yüzey pürüzlülüğü ile sonuçlanan PAN, nanofiber içinde yığılma eğilimi gösterdi; bununla birlikte, 1D morfolojisine sahip ZnO nanorodların fiber eksenine paralel olarak hizalandığı görüldü. Hibrid nanofiberlerin fotokatalitik etkinliği, UV ışınlaması altında malahit yeşili (MG) boya bozunumunun izlenmesi ile gerçekleştirildi. Üretilen TiO_2/ZnO/PAN hibrit nanofiberleri çıplak PAN nanofiberlere kıyasla en az iki kat daha yüksek reaksiyon hızıyla mükemmel fotokatalitik etkinlik gösterdi. Sonuçlar, fotokatalitik olarak aktif TiO_2/ZnO/PAN hibrit nanofiberlerin, katalizörlerin sıvı ortamdan ayrılması için işleme safhalarına ihtiyaç duymadan atık su sistemleri alanında çeşitli uygulamalar için filtreleme malzemeleri olarak düşünülebileceği belirtilmiştir [116].

İ. Özbay ve ark., tarafından yapılan çalışmada da polianiline modifiye edilmiş TiO_2 ve ZnO'nun fotokatalitik etkinlikleri, Sunfix kırmızı S3B reaktif boyanın, görünür ışık altında fotodegradasyonu ile incelenmiş. Nanokompozitler in-situ oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Hazırlanan fotokatalizörlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri Fourier transform infrared spektroskopi ve taramalı elektron mikroskobu teknikleri ile analiz edildi. Sonuçlar sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik etkinliklerinin, TiO_2 ve ZnO'daki artan elektron yoğunluğu nedeniyle arttığını gösterdi. Işınlama testleri, fotokatalist miktarı, başlangıçtaki boya konsantrasyonu ve ışınlama süresinin, fotodegradasyonun verimliliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel koşullar ile elde edilen fotokatalitik etkinlikler arasındaki ilişkilerin gücü ve yönü de iki değişkenli korelasyon analizi ile incelendi. Fotokatalizör miktarı, PANI/TiO_2 ve PANI/ZnO için sırasıyla 0.76 ve 0.77 korelasyon katsayılarıyla en etkili faktör olarak bulundu. Çalışmanın son aşamasında, sentetik nanokompozitlerin fotodegradasyon verimliliklerini belirlemek için yapay sinir ağları uygulanmış ve seçilen ağ mimarisi, her iki nanokompozit türü için de iyi performans sağlamıştır [117].

D.Wang ve arkadaşları tarafında gerçekleştirilen bir çalışmada, Poli(3-heksiltiofen) (P3HT), oksidan olarak susuz $FeCl_3$, monomer olarak 3-heksiltiofen ve çözücü

olarak kloroform ile kimyasal oksidatif polimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir. Az miktarda P3HT($Ti0_2$/P3HT) ile modifiye edilmiş TiO_2 nanopartikülleri, TiO_2 nanoparçacıklarını ve P3HT'yi kloroform solüsyonunda karıştırarak hazırlandı. Elde edilen fotokatalizörler, TEM, XRD, FT-IR, XPS ve UV-vis spektroskopi yöntemleriyle karakterize edildi. TiO2/ P3HT'nin fotokatalitik etkinliği, metil oranjın görünür ışık altında bozunarak araştırılmıştır. Metil oranj bozunma hızı sırasıyla, 10 saat süreyle TiO_2/P3HT ve düzgün TiO_2 (P-25) ile bozunduğunda%88,5 ve %13,5 idi. Ayrıca, TiO_2/P3HT nanokompozitleri, gözle görülebilir ışık ışınlaması altında 10 devirden sonra mükemmel fotokatalitik stabilite gösterdi. Fotokatalitik oksidatif degradasyon için olası bir mekanizma da tartışılmıştır [118].

Miller J.S. ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, benzo[a]piren (BAP), chrisen (CHR) ve fluorene (FLU) polisiklik aromatik yapıların etanol içerisindeki nM konsantrasyon seviyesinde çözeltileri hazırlanıp 254 nm dalga boyunda düşük basınçlı 15 Watt'lık UV lambası kullanılarak bozunmaları araştırılmıştır. Elde ettikleri sonuçlarda BAP 120 saniyede tamamen bozunurken, CHR 240 saniyede %70 civarında fotokimyasal olarak bozunmuştur. FLU ise 600 saniyede %90 oranında bozunmaya uğramıştır. Asidik, bazik ve nötral pH'larda uygulanan fotolizde CHR'nin bozunması pH=2,5'de gerçekleşmiştir ve tamamı 210 saniyede bozunmuştur. Nötral ve bazik pH'larda bozunma açısından fazla bir fark gözlenmemiştir [119].

Wu, C.H. ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, reaktif Red 2(RR2)'nin US(Ultrasonik), US/TiO_2, UV/TiO_2 ve UV/US/TiO_2 yöntemleriyle dekolorizasyonunun incelenmiş olup, pH değişimine karşı bozunma etkinliği karşılaştırılmıştır. Bunun için; asidik, nötr ve bazik ortamlar seçilmiştir (4, 7 ve 10). Kullanılan (US(Ultrasonik), US/TiO_2, UV/TiO_2 ve UV/US/TiO_2) yöntemlerinin tümünde en etkin parçalanma asidik pH'da meydana gelmiştir. UV/US/TiO_2 sisteminde aktivasyon enerjisi sırasıyla (pH 4'de) 6,58 kj/mol, (pH 7'de) 11,62 kj/mol, (pH 10' da) 21,32 kj/mol olarak saptanmıştır [120].

H. Guo ve ark. Tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada; NiS nanopartikülleri (NiS NP), hidrotermal olarak hazırlanmış ve X-ışını kırınımı, taramalı elektron

mikroskobu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, UV-Vis dağınık yansıma spektrumları, fotolüminesans ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. NiS NP'ler, ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için en iyi olduğu kinetik model saptanmıştır. Sulu çözeltide Kongo kırmızısının (CR) uzaklaştırılmasında hızlı adsorpsiyon sergilemiştir. NiS NP'leri, 230 mg / L CR'nin aydınlatma sonrasında 210 dakika boyunca görünür ışık altında neredeyse tamamen bozulduğu görülmüştür. Fotokatalitik bozunum sürecindeki OH radikalleri flüoresan tekniği ile gözlenmiştir [121].

Meng Nan Chong ve ark. tarafından yapılan çalışmada, halka şeklindeki fotokatalitik reaktör (APR) sistemi tasarlanmış ve Kongo Kırmızısı (CR) 'nın fotokatalitik bozunumu, yeni sentezlenmiş bir titanyum emdirilmiş kaolinit fotokatalizörü (TiO_2/K) ile optimize edilmiştir. APR'nin tasarım parametreleri: reaktör konfigürasyonu, kütle transferi, karıştırma ve hidrodinamikler tartışılmıştır. Çalışma parametrelerinin etkileri: pH, kritik TiO_2/K yüklemesi, havalandırma hızı ve başlangıçtaki CR konsantrasyonu, fotokatalitik performanslar üzerinde incelendi. Sonuçlar, başlangıç pH'ının APR-TiO_2/K sistemindeki hem adsorpsiyon hem fotokatalitik reaksiyonları önemli ölçüde etkileyen en önemli parametre olduğunu gösterdi. TiO_2/K için sıfır yüklenme noktasının pH 9.5'e kaydığı bulundu. 40 ppm CR'nin tamamen bozunması 4 saat içinde gerçekleşti. CR degradasyonu sırasında olası ara maddeler ve yan ürünler LC/MS tekniği kullanılarak tanımlandı. TiO_2/K yeniden aktivasyon çalışması, TiO_2/K parçacıklarının oldukça istikrarlı olduğunu ve en azından beş döngüye kadar her geri dönüşüm denemesinde fotoaktiflikte mütevazı bir gelişime sahip olduğunu gösterdi. Sonuçlar, APR-TiO_2/K sisteminin teknik olarak uygulanabilir ve endüstriyel su ve atıksu arıtma prosesinin geliştirilmesi için umut verici bir uygulama olduğunu ortaya koymuştur [122].

A.Mittal ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada; atıksuların üzerindeki renklendirici Kongo kırmızısını uzaklaştırmak için atıkların (alt kül ve soyulmuş soya) uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. Adsorbanların adsorpsiyon özellikleri ve boya uzaklaştırma verimi, pH etkisi, boya konsantrasyonunun etkisi, adsorbent miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi etkenler araştırarak belirlenmiştir. Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri devam eden

adsorpsiyonu değerlendirmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileriyle serbest enerji gibi farklı termodinamik parametreler; entalpi ve entropi hesaplanmıştır. Tahmini serbest enerji alt kül için -21.52 kJ mol^{-1} ve dekanlanmış soya için -16.88 kJ mol^{-1} olarak elde edilmiştir. Birinci mertebeden ve ikinci mertebeden kinetik denklem temelinde farklı kinetik parametreler elde edilmiştir. Kolon işlemleri, Kongo kırmızısı için adsorpsiyon eğilimleri, % 96,95 ve % 97,14 sırasıyla alt kül ve sökülmüş soya üzeri boya için etkinlik sağladı. Doymuş sütunların rejenerasyonu için NaOH çözeltisi kullanılarak yıkandı ve her iki durumda % 90' dan fazla boya geri kazanıldı [123].

2. DENEYSEL

2.1. Materyaller

Anilin (ANI, C_6H_7N) monomeri; 1L, 1,02 kg, 93,13 g/mol moleküler kütleli ve %99,5 saflıkta olup, Merck firmasından temin edilmiştir.
Hidroklorik asit (HCl); %37'lik olup, Merck firmasından temin edilmiştir.
ZnO nano parçacıkları; <100 nanopartikül boyutunda, CAS: 1314-13-2, Mw= 81.38g/mol olup, Merck firmasından temin edilmiştir.
ZrO_2 nano parçacıkları; <100 nanopartikül boyutunda, CAS: 1314-23-4, Mw=123,22 g/mol olup, Merck firmasından temin edilmiştir.
Amonyumperoksidisülfat (APS) ($(NH_4)_2S_20_8$); Mw=228,19g/mol olup, Merck firmasından temin edilmiştir.
Etanol (C_2H_6O); Mw=46,07 g/mol olup, Merck firmasından temin edilmiştir.
Kongo kırmızısı boyar maddesi ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$); CI 22120, BDH Chemical Ltd. Firmasından temin edilmiştir.
Sodyum klorür (NaCl), Merck firmasından temin edildi.

Tüm kimyasallar saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

2.2.Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Spektrofotometre; Perkin Elmer marka UV-Görünür spektrofotometre denemeler boyunca çözeltideki boyar madde konsantrasyonlarını ölçmek için kullanılmıştır.
Magnetik karıştırıcı; IKA-CMAG HS7 marka, belirli sabit sıcaklık ve karıştırma hızlarında adsorpsiyon deneyleri için kullanılmıştır.
Analitik Terazi; ATX 224 marka hassas terazi deneyler sırasında hassas tartım işlerinde kullanılmıştır.
pH metre; ADWA AD110 marka sabit sıcaklıklı pH metre hazırlanan çözeltilerin pH'larının ölçülmesinde kullanılmıştır.

Vakummetre; EV 018 Nüve marka elektronik kontrollü vakummetre adsorban maddenin kurutulmasında ve deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kurutulmasında kullanılmıştır.

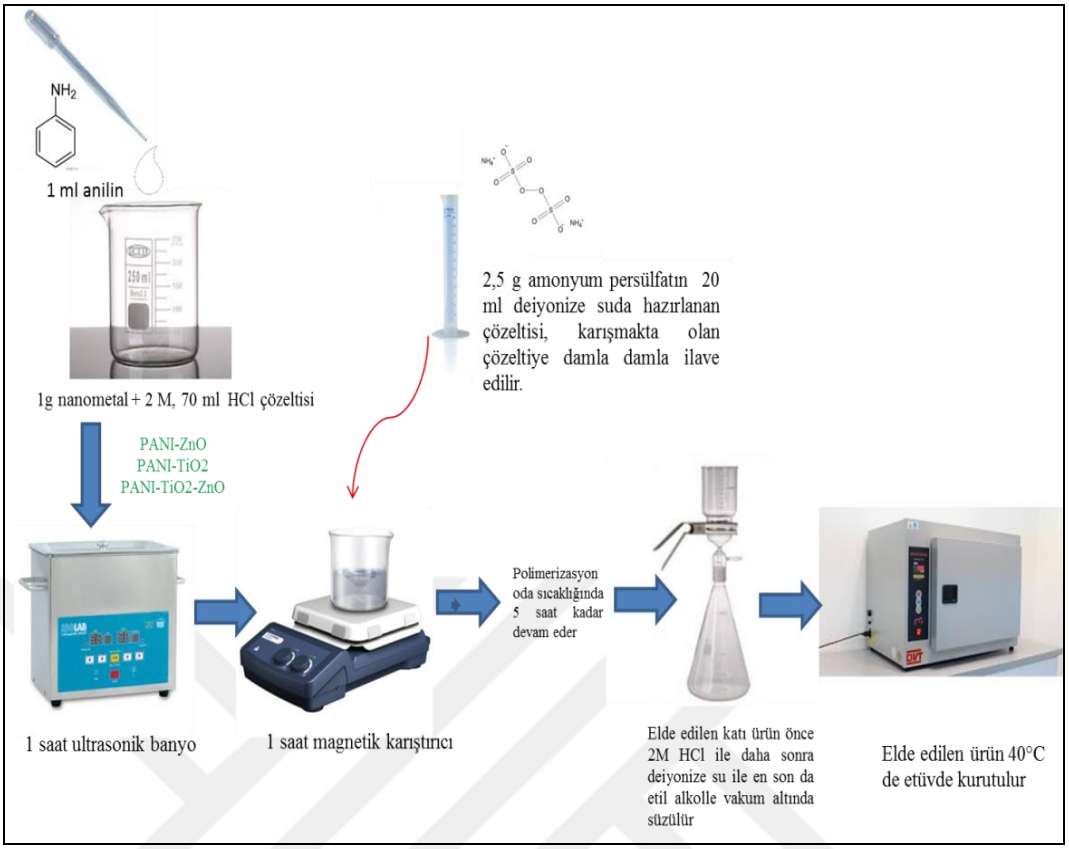
2.3. Stok Kongo Kırmızısı Çözeltisinin Hazırlanması

0,5 g Kongo kırmızısı hassas terazide tartılmış ve 1000 mL'lik balon jojede distile su ile tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılacak olan çözeltiler stok çözeltiden seyreltme yaparak 20, 50, 100, 150 ppm olarak hazırlanmıştır.

2.4. Saf PANI ve PANI/ZnO ve PANI/ZrO_2 Nanokompozitlerinin Sentezi

Saf PANI polimerleri, kimyasal polimerizasyon metodu ile sentezlendi. Bunun için; 2 M 70 ml HCl çözeltisinin üzerine 1 ml anilin eklendi. 2 saat magnetik karıştırıcıda sabit hızda karıştırıldı. 2,5 g amonyumperoksidisülfatın($(NH_4)_2S_2O_8$) 20 ml deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanmış çözelti, sabit hızda karışmakta olan çözeltiye damla damla ilave edildi. Polimerizasyon oda sıcaklığında 5 saat kadar devam etti. Elde edilen ürün 2M HCl, deiyoize su ve etil alkol ile yıkanarak süzüldü. Sonuçta elde edilen katı ürün 60℃ de vakum altında kurutuldu.

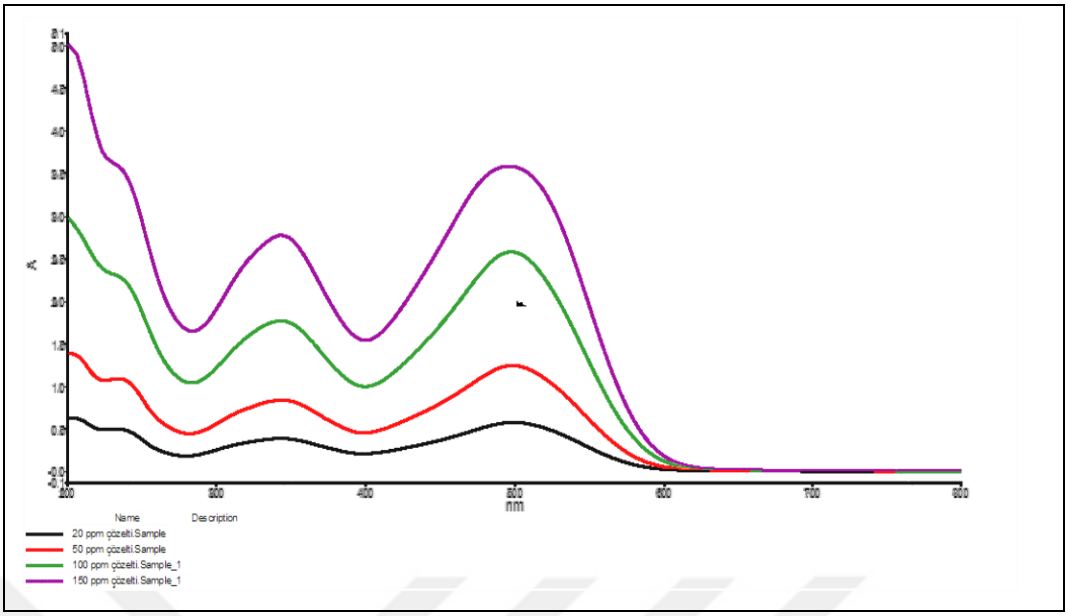
PANI/ZnO ve PANI/ZrO_2 nanokompoziti için; 2 M 70 ml HCl çözeltisine ZnO ya da ZrO_2 nano parçacıkları (0,1g :0,5g: 1 g) eklendi ve daha önce olduğu gibi, çözelti üzerine 1 ml anilin ilave edildi. 1 saat ultrasonik banyoda (nano partiküllerin dağılımını sağlamak için) ve 1 saat de magnetik karıştırıcıda sabit hızda karıştırıldı. 2,5 g amonyumperoksidisülfatın($(NH_4)_2S_2O_8$) 20 ml deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanmış çözelti, sabit hızda karışmakta olan çözeltiye damla damla ilave edildi. Polimerizasyon oda sıcaklığında 5 saat kadar devam etti. Elde edilen ürün, 2M HCl, deiyoize su ve etil alkol ile yıkanarak süzüldü. Sonuçta elde edilen katı ürün 60℃ de vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.1. PANI ve PANI/ZnO ya da PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin üretim metadolojisi

2.5. Maksimum Absorbans Değerinin Belirlenmesi

Maksimum absorbans değerini belirlemek için 4 farklı derişimde (20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 150 ppm) dalga boyu taraması yapıldı. Böylece maksimum absorbans değeri 499-500 nm olarak saptandı. Belirlenen maksimum absorbans değerine göre de kalibrasyon eğrisine geçiş yapıldı.



Şekil 2.2. Maksimum Absorbans Değerinin Belirlenmesi

2.6. Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması

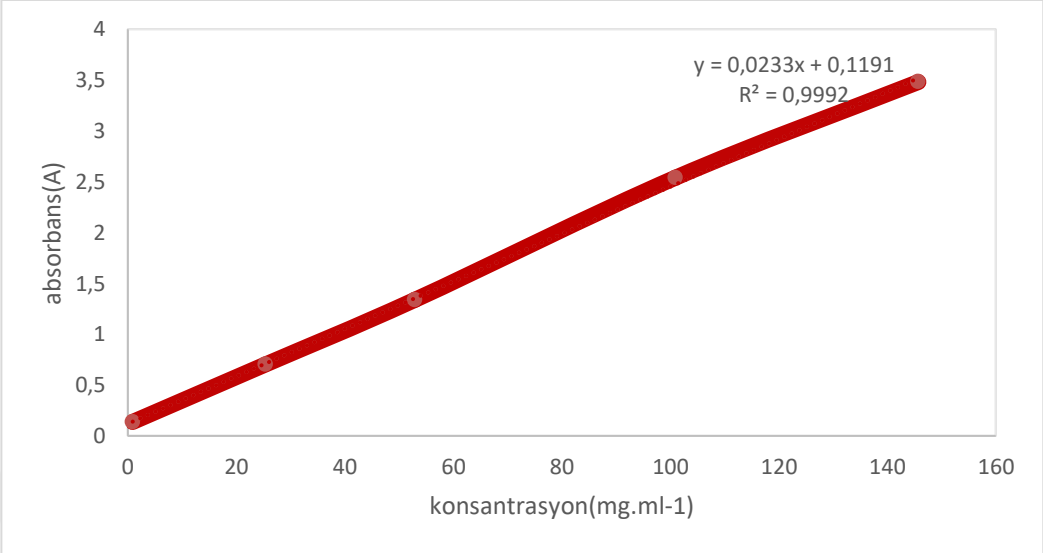
Denemelerden önce spektrofotometre suya karşı kalibre edilmiş, konsantrasyonları bilinen numunelerin absorbans değerleri okunarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu kalibrasyon eğrileri örneklerin konsantrasyonlarının bulunması için kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiğinde kullanılacak çözeltilerin konsantrasyon değerleri Lambeert-Beer kanununa uyacak şekilde belirlenmiştir.

Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Bu eşitlik [91];

$$A = \varepsilon \times c \times l \qquad (2.1)$$

Şeklinde ifade edilir. Eşitlikte; A: Absorbans, ε: Molar absorpsiyon katsayısı (L mol^{-1} cm^{-1}), l: Işığın çözelti içinde aldığı yoldur (küvet kalınlığı-cm).

Absorbans değeri de örneğe gelen ve çıkan ışığın şiddetine bağlı olarak değişir. Lambert-Beer kanunu 0,01 M'dan daha seyreltik çözeltiler için geçerlidir.



Şekil 2.3. Kongo kırmızısı (KK) için kalibrasyon grafiği ve verileri

2.7. Çözeltide Adsorbe Edilen Kongo Kırmızısı Miktarının Hesaplanması

Boyar madde miktarı 2.2. eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e=[(C_0-C_e) \times V]/m \quad (2.2)$$

q_e: Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_o: Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mgL^{-1}),

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg L^{-1}),

V: Kullanılan çözelti hacmi (L) ,

w: Kullanılan adsorbanın miktarı (g)'dır.

2.8. Fotokatalitik Aktivite Ölçümleri

Kongo kırmızısı boyar maddesi($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$), saf PANI, PANI/ZnO ve PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitelerini saptamak amacıyla kirletici olarak kullanıldı. Kongo kırmızısı için maksimum absorbans değeri λ=499-500 nm olarak saptandı. Daha sonra kalibrasyon eğrisi çizildi. Kongo kırmızısı ve fotokatalizör içeren süspansiyon UV ışıması altında 365 nm'de, bozunma %100 olana kadar denemelere devam edildi. Fotokatalitik denemeler oda sıcaklığında, Kongo kırmızısının sudaki fotokatalitik degradasyonunu saptamak için yapıldı.

Degradasyon denemeleri için farklı katalizörler, farklı miktarlarda ve farklı başlangıç derişimli çözeltilere ilave edildi.

Kongo kırmızısının UV ışığı altında fotokatalitik renk giderme denemeleri 365 nm'de UV kabini kullanılarak yapıldı. Belli derişimde hazırlanan kongo kırmızısının sulu çözeltisine katalizör eklenerek, UV kabini içindeki magnetik karıştırıcıda degrade olması sağlandı. Belli zaman aralıklarında şırınga ile çözeltiden örnek alınarak sprektrofotometre ile konsantrasyon ve dalga boyu ölçümleri yapıldı. Her çözelti için degradasyon ışıklı ve ışıksız ortamda tekrar edildi.



Şekil 2.4. 6 watt 254/365 nm uv lamba içeren UV kabini ve Perkin Elmer UV Spektrofotometresi ile hazırlanan deney düzeneği

Kongo kırmızısının UV ışığı altında fotokatalitik renk giderme denemeleri 365 nm'de UV kabini kullanılarak yapıldı. Belli derişimde hazırlanan kongo kırmızısının sulu çözeltisine katalizör eklenerek, UV kabini içindeki magnetik karıştırıcıda degrade olması sağlandı.

Tablo 2.1. Kongo kırmızısının ve fotokatalizörün fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında kullanıldığı miktarlar

Kullanılan polimerik katalizörler	Katalizör miktarları	Başlangıçtaki boyar madde çözelti derişimleri
Saf PANI	0,01 g 0,1 g 0,3 g 0,5g	20 ppm 50 ppm 100 ppm 150 ppm
PANI-ZnO (0,1 g)		
PANI-ZnO (0,5 g)		
PANI-ZnO (1,0 g)		
PANI-ZrO_2(0,1 g)		
PANI-ZrO_2(0,5 g)		
PANI-ZrO_2(1 g)		

Kongo kırmızısının konsantrasyon değeri UV–vis spektroskopi metodu ile ölçüldü. Degradasyonun etkinliği aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı [68]:

$$\%C = [(C/C_0) \times C_0] /100 \quad (2.3)$$

C_0, boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu ve C, UV ışık uyarılmasından sonraki boyar madde konsantrasyonudur.

Genel olarak organik kirleticilerin yarı iletken metal oksitler üzerinde fotokatalitik degradasyonu Langmiur-Hissheldwood kinetik modeli ile belirlenir [73].

$$kt=-\ln (C/C_0) \quad (2.4)$$

k, reaksiyon hız sabiti veya kinetik sabittir ve t, uyarılma zamanıdır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

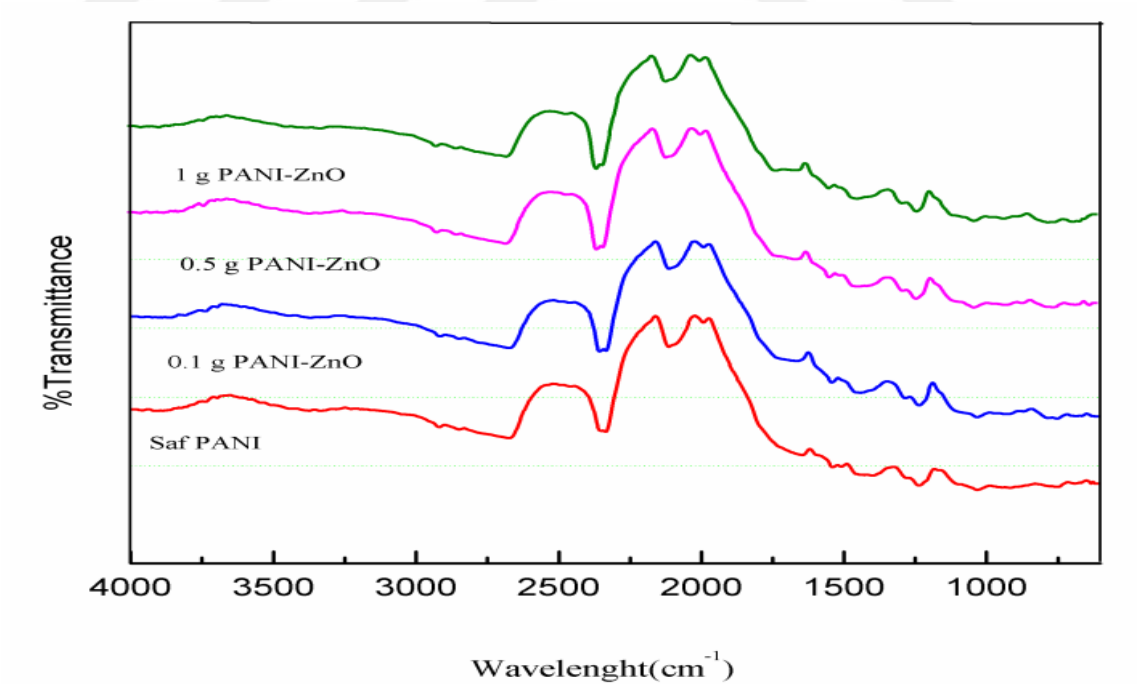
Çalışmamızda öncelikle yarı iletken materyaller olan ZnO ve ZrO_2 kullanılarak, günümüzde fotokatalitik ve iletkenlik çalışmalarında kullanımı yaygınlaşan PANI(polianilin) polimeri, modifiye edilerek kimyasal polimerizasyonu sağlandı. Saf PANI, PANI-ZnO ve PANI-ZrO_2 polimerik nanokompozitleri üretildi. Üretilen polimerik nanokompozitler, fotokatalitik aktivite araştırmaları için fotokatalizör olarak kullanıldı. Daha sonra da hazırlanan nanokompozit materyallerin karakterizasyonları yapıldı. Ayrıca, Kongo kırmızısı boyar maddesi, atık sularda bulunan organik kirleticileri gidermede en uygun ve en düşük maliyete sahip olan fotokatalitik degradasyon yöntemi ile arıtmada, kirletici olarak kullanıldı. Parametrelerden elde edilen atık su giderimlerine ait bulgular tablo ve çizelgeler halinde sunulmaktadır. Sentezlenen saf PANI ve PANI/ZnO ve PANI-ZrO_2 nanokompozitlerinin TGA ve DSC analizleri Mettler Toledo analizörleri ile yapıldı. (ısınma oranı 10 °C/min.) FT-IR ölçümleri spektra Perkin Elmer sistemi kullanılarak 2000 infrared spektrometre ile (KBr referans örnek) 2000-600 cm^{-1} dalga boyunda karakterize edildi. Toz örneklerin XRD ölçümleri, Bruker Advaced D8 XRD cihazı ile yapıldı. SEM analizi Cressington 208 C cihazı ile TEM analizi ise JEOL-2100 LaB6 cihazı kullanılarak nanokompozitlerin morfolojik ve yapısal özellikleri belirlendi. Fotokatalitik aktivite ölçümleri de Perkin Elmer UVLab spektrofotometresi kullanılarak yapıldı.

3.1. Saf PANI, PANI-ZnO ve PANI-ZrO_2 Nanokompozitlerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

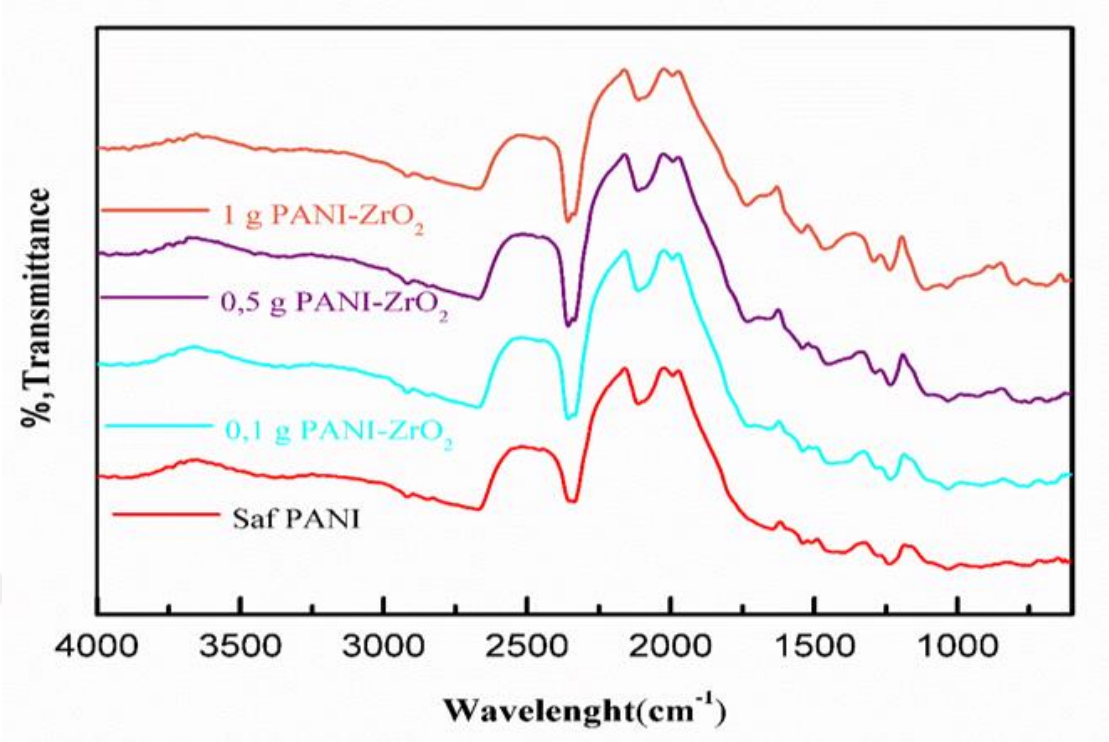
3.1.1. FT-IR sonuçları

Kimyasal olarak elde edilen Saf PANI, PANI/ZnO (0,1g; 0,5g; 1g) ve PANI-ZrO_2 (0,1g; 0,5g; 1g) nano kompozitlerinin FT-IR spektrum eğrileri Şekil 30' da ve bunların karakteristik absorpsiyon pikleri Tablo 3.1'de yer almaktadır. Saf PANI spektrumunun ana karakteristik absorpsiyon bantları 3455,85; 3417,85; 3346,58 ; 3202,12; 2919,27; 2850,19; 2462,87; 2341,78; 2113,99; 2089,31; 1991,36; 1539,16; 1494,59; 1291,69; 1040,95; 880,06 ve 672,37 cm^{-1}.

Elde edilen absorpsiyon piklerinden de görüldüğü gibi nanopartikül içeren polimerik kompozitlerin absorpsiyon piklerinde sade PANI'ye göre kaymalar görülmüştür. Örneğin; saf PANI' de N-H gerilim 3455 cm^{-1} iken, PANI-ZnO(1 g)' da N-H gerilimi 3401 cm^{-1} , PANI- ZrO_2 ' de ise 3380 cm^{-1} 'dir. Saf PANI' de kinoid halkasının C=N gerilimi N-H gerilim 1583 cm^{-1} iken, PANI-ZnO (1 g)' da N-H gerilimi 1539 cm^{-1} , PANI-ZrO_2' de ise 1734 cm^{-1} 'dir.



Şekil 3.1. Saf PANI ve PANI/ ZnO (0,1g;0,5g;1g) polimerik nanokompozitin FT-IR görüntüsü



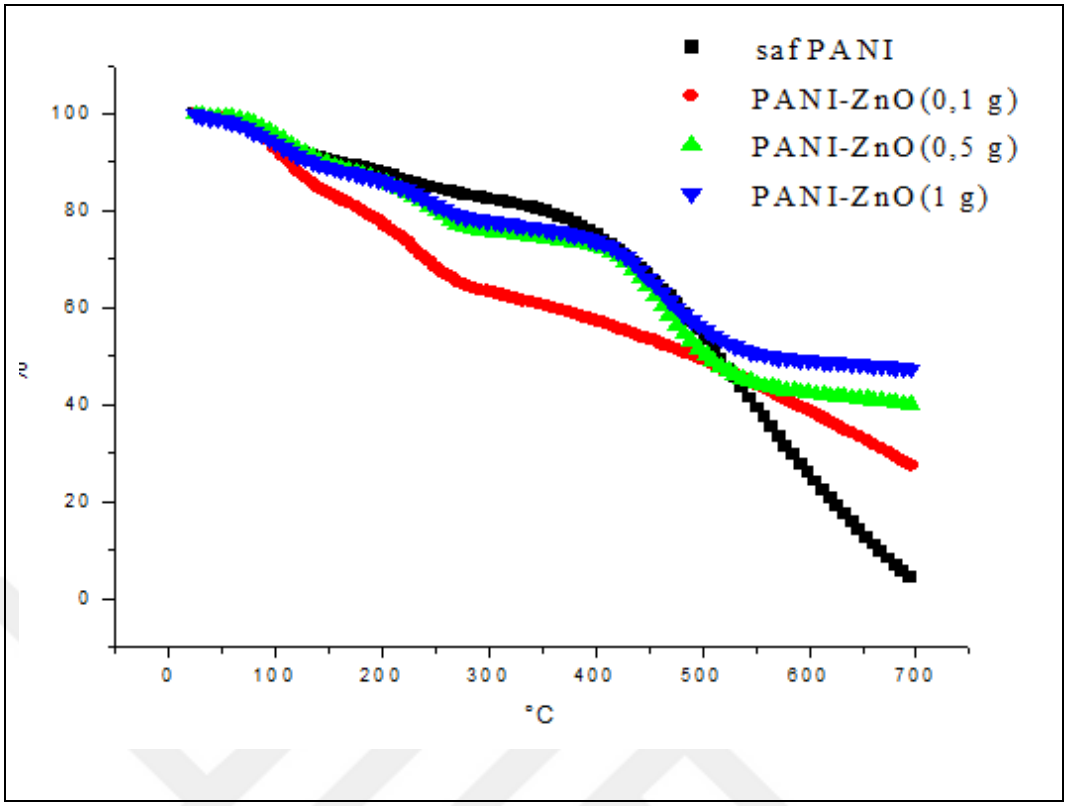
Şekil 3.2. Saf PANI ve PANI/ ZrO_2 (0,1g;0,5g;1g) polimerik nanokompozitin FT-IR görüntüsü

Tablo 3.1. Saf PANI ve PANI/ ZnO ve PANI/ ZrO_2 polimerik nanokompozitin FT-IR spektrum verileri

Maddeler	N-H gerilimi modu (cm^{-1})	Benzenoid halkasının C=C gerilimi modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi modu (cm^{-1})	Benzenoid halkasının C-N gerilimi modu (cm^{-1})	Kinoid halkasının C=N gerilimi modu (cm^{-1})	Aromatik halka C-H,C=C Gerilimi modu (cm^{-1})
Saf PANI	3455	1494	1109	1291	1583	797
PANI/ZnO (0,1 g)	3447	1473	1108	1291	1577	791
PANI/ZnO (0,5 g)	3425	1458	1038	1287	1541	788
PANI/ ZnO (1 g)	3401	1457	1036	1281	1539	787
PANI/ ZrO_2 (0,1 g)	3446	1450	1110	1255	1712	654
PANI/ ZrO_2 (0,5 g)	3422	1438	1108	1253	1723	651
PANI/ ZrO_2 (1 g)	3380	1435	1115	1250	1734	647

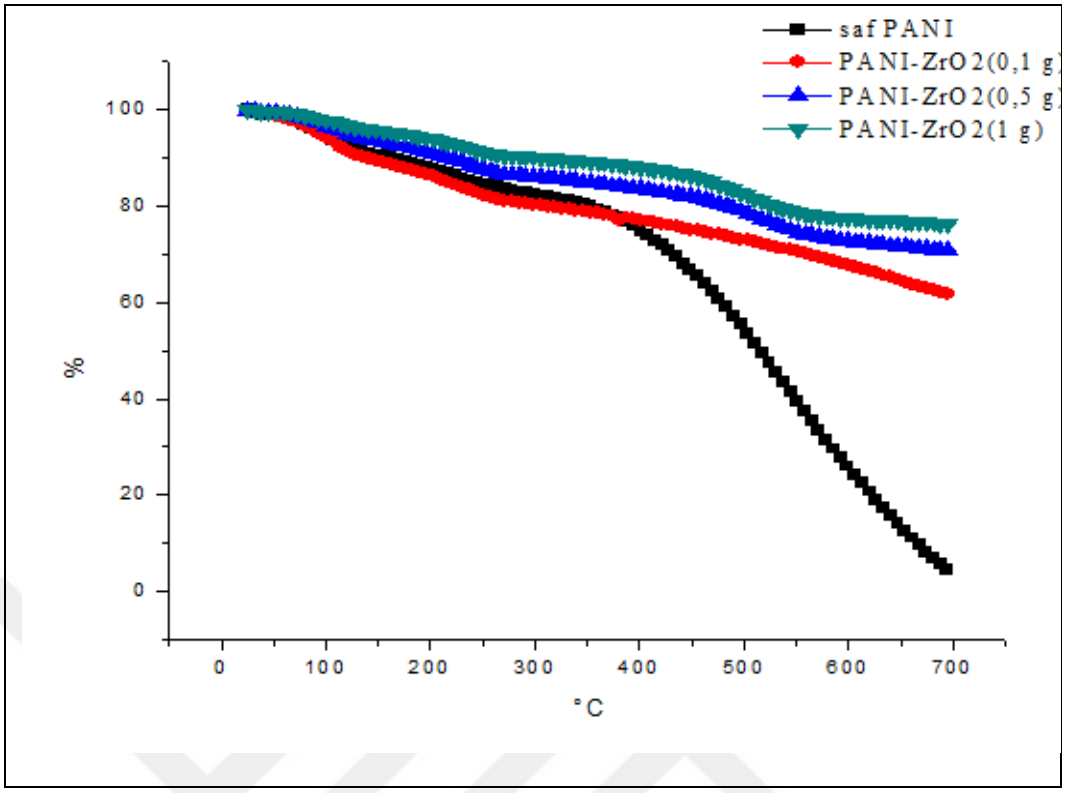
3.1.2. TGA sonuçları

Kompozit malzemelerin TGA ölçümleri bozunma sıcaklığı, malzemenin absorpladığı nemi ve ayrışma noktalarındaki çözücü kalıntılarını belirlemede kullanılmaktadır. Saf PANI, PANI-ZnO (0,1g; 0,5g; 1g) ve PANI-ZrO_2 (0,1g; 0,5g; 1g) nanokompozitin Termogravimetrik analiz(TGA) sonuçları Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Termogravimetrik analiz 25-700 ^oC sıcaklık aralığında 10 $^oC\ min^{-1}$ ısınma değerinde Mettler Toledo cihazı ile mikro ve ultra mikro teraziler kullanarak dinamik azot atmosferinde (30 $cm^3\ min^{-1}$) gerçekleştirildi. Malzemelerin absorbe edilen nem içeriği ve ayrışma noktasındaki çözücülerin kalıntılarını belirlemek için uygulandı. Saf PANI örneğinde 235 ^oC' ye kadarki ısınmada absorplanan nem ve çözücüden kaynaklanan ağırlık kaybı görülmektedir. Farklı miktarlarda ZnO(0,1g;0,5g;1g) içeren nanokompozitlerde termal azalma 3 aşamalı gerçekleşmektedir. Birinci aşama suyun giderilmesi, ikinci aşamadaki azalma ise anyonların serbest kalmasından kaynaklanmıştır. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı ise polimerin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Grafiklere göre saf PANI'nin kütle kaybı %98-99 civarıdır. PANI-ZnO (0,1 g) 'ın kütle kaybı %70 civarındadır. PANI-ZnO (0,5 g) 'ın kütle kaybı %60 civarındadır. PANI-ZnO (1 g) 'ın kütle kaybı %30 civarındadır. Kütle kaybının ZnO eklenmesi ile azalması polimerik nanokompozitin termal davranışının arttığını göstermektedir.



Şekil 3.3. Saf PANI ve PANI/ZnO nanokompozitlerinin TGA eğrileri (ısıtma hızı 10 $^{o}Cmin^{-1}$).

Farklı miktarlarda ZrO_2 içeren nanokompozitlerde termal azalma tek aşamalı meydana gelmektedir. Tek aşamalı gerçekleşen bu bozunmanın da polimerin ayrışmasından kaynaklandığı görülmektedir. PANI-ZnO nanokompozitlerinde olduğu gibi, kütle kaybının ZrO_2 eklenmesi ile azalması polimerik nanokompozitin termal davranışının arttığını göstermektedir (Şekil 3.4). Grafiğe göre saf PANI'nin kütle kaybı %98-99 civarıdır. PANI-ZrO_2 (0,1 g) 'ın kütle kaybı %35 civarındadır. PANI-ZrO_2 (0,5 g) 'ın kütle kaybı 25 civarındadır. PANI-ZrO_2 (1 g) 'ın kütle kaybı %20 civarındadır.



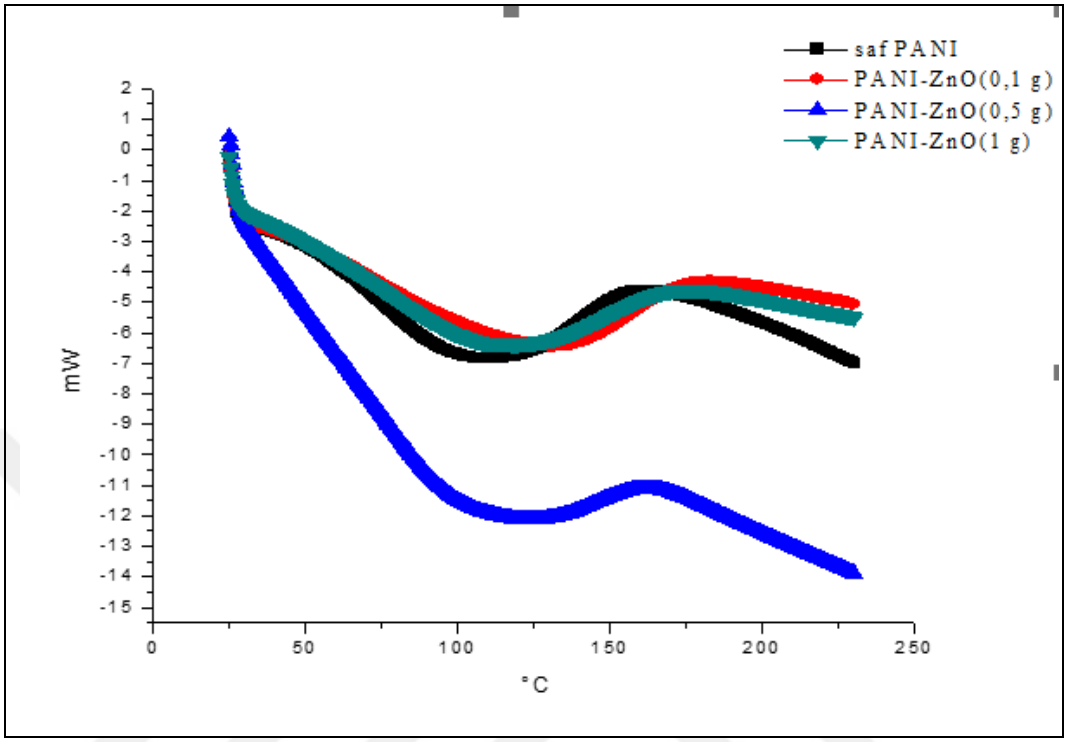
Şekil 3.4. Saf PANI ve PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin TGA eğrileri (ısıtma hızı 10 $^oC\ min^{-1}$).

Hem PANI-ZnO hem de PANI-ZrO_2 nanokompozitleri için verilen her iki TGA eğrisinden, saf PANI için kütle kaybının %95'ten fazla olduğu görülmektedir. Buna karşın ZnO (1 g) içeren kompozitte yaklaşık %30 ve ZrO_2 (1 g)'de %20 civarındadır. Bu da nanoyapılı malzemede hem ZnO hem de ZrO_2 nano partikül miktarı arttıkça nanokompozitin termal kararlılığının arttığını göstermektedir.

3.1.3. DSC sonuçları

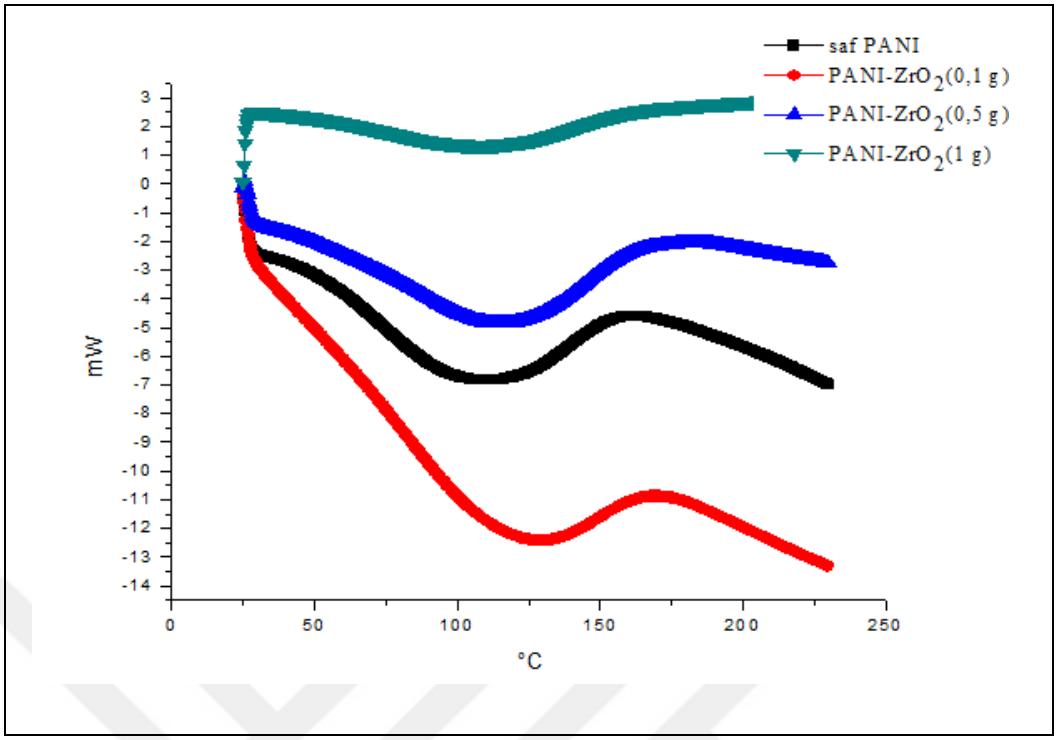
Saf PANI, PANI-ZnO (0,1g;0,5g;1g) ve PANI-ZrO_2(0,1g; 0,5g; 1g) nanokompozitlerinin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemi ile araştırıldı. Şekil 3.5'te DSC analiz sonuçları sergilenmektedir. DSC eğrileri farklı materyaller için kristal erime, kristallenme ve dekompozisyon için endotermik ve ekzotermik pikleri verir. Farklı miktarlardaki (0,1 g, 0,5 g ve 1 g) nanopartikül içeren polimerik nanokompozitlerin ısıl davranışları incelenmiştir. DSC eğrilerine baktığımızda saf PANI'nin endotermik pikleri görülmektedir. Polimerik nanokompozitlerin ısıl davranışını belirlemek amacıyla kullanıldı. Bu endotermik piklerin su çıkışından meydana geldiği görülmektedir ve tek basamaklı bir

endotermik geçiş bulunmaktadır. Bu eğrilere baktığımızda tek endotermik ve bir tane de ekzotermik pik görülmektedir.



Şekil 3.5. Saf PANI ve PANI/ZnO nanokompozitlerinin DSC eğrileri

ZnO eklenmesi ve ZnO nanopartikül içeriğinin arttırılması PANI-ZnO nanokompozitlerinin termal stabilitesini arttırılmıştır. Buna karşın ZrO_2 eklenen kompozit materyalin termal davranışına baktığımızda, iletken metal oksit miktarının artması kompoziti daha da stabil hale getirmiştir. Kristallenme süresi 15 dakikadır. Özellikle 1 g PANI-ZrO_2 içeren polimerik nanokompozitte ekzotermik geçiş yoktur (Şekil 3.6).

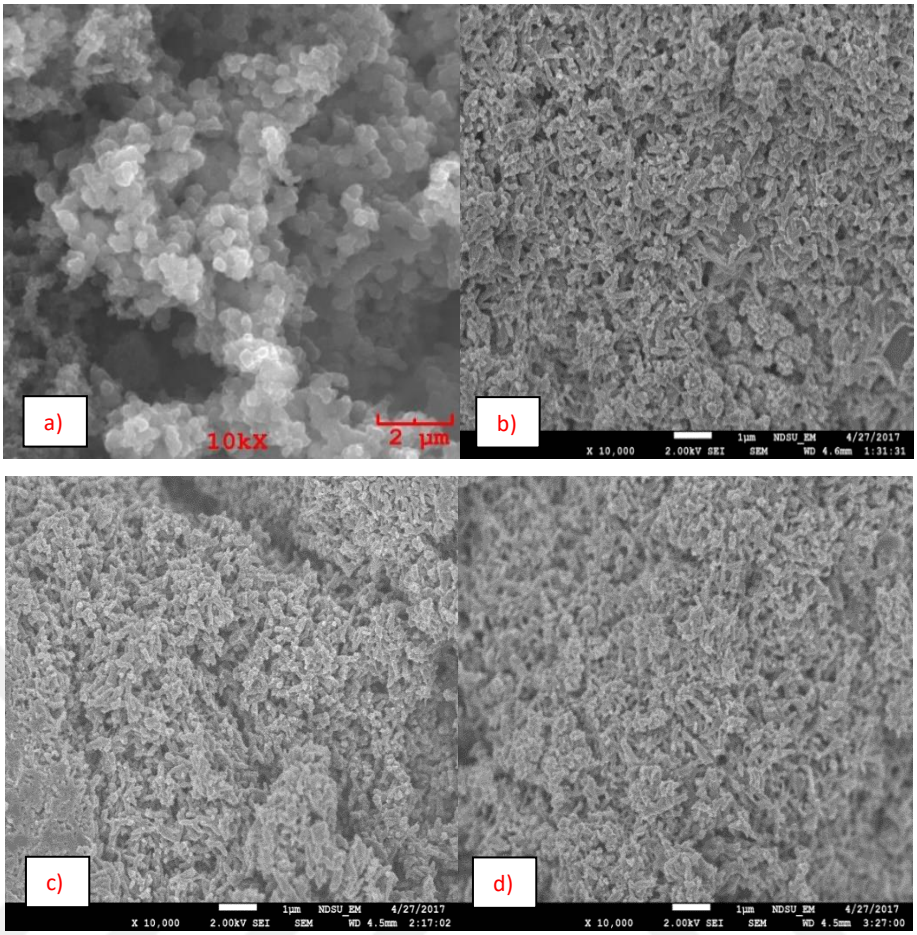


Şekil 3.6. Saf PANI ve PANI/ZrO_2 nanokompozitlerinin DSC eğrileri

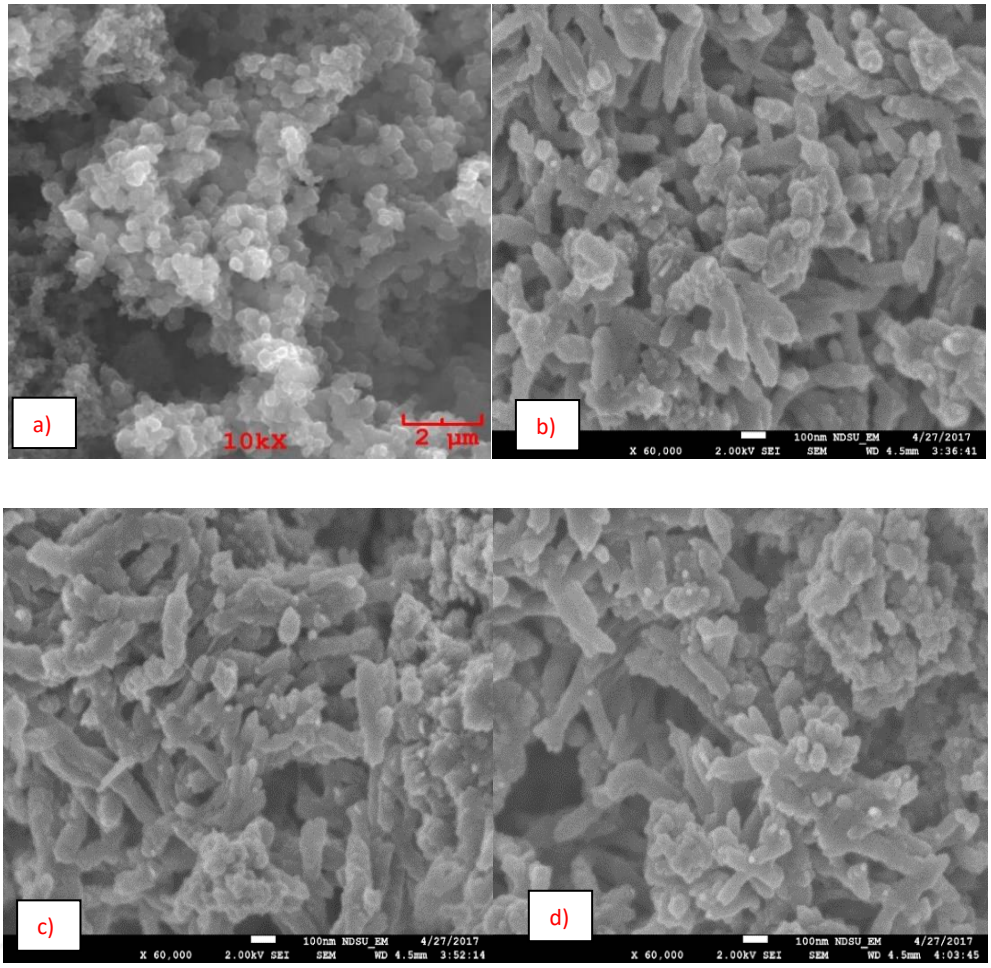
3.1.4. SEM sonuçları

Sentezlenen polimerik nanokompozitlerin yapısı veya morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Polimerik nanokompozit örnekleri SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 36'dan PANI nanokompozitlerinin küresel yapısı görülmektedir ve homojen bir dağılım göstermektedir. Polimerik kompozite nano ZnO ilavesiyle metal oksit partikülleri kompozit yapısına girerek, bazı bölgelerde az da olsa kümeleşmeler, oluşturmuştur (Şekil 3.7). ZnO nanopartiküllerinin polimerik yüzeydeki çubuksu yapısı da polimerik malzeme üzerinde görülmektedir.

Polimerik kompozite aynı şekilde ZrO_2 ilavesiyle metal oksit partikülleri kompozit yapısına girerek, bazı bölgelerde ZnO de olduğu gibi nano partiküllerin biraraya geldiği yani aglomere olduğu görülmektedir (Şekil 3.8), polimerik yüzeyde ZrO_2 nanopartikülleri sarmal yapı oluşturmuştur.



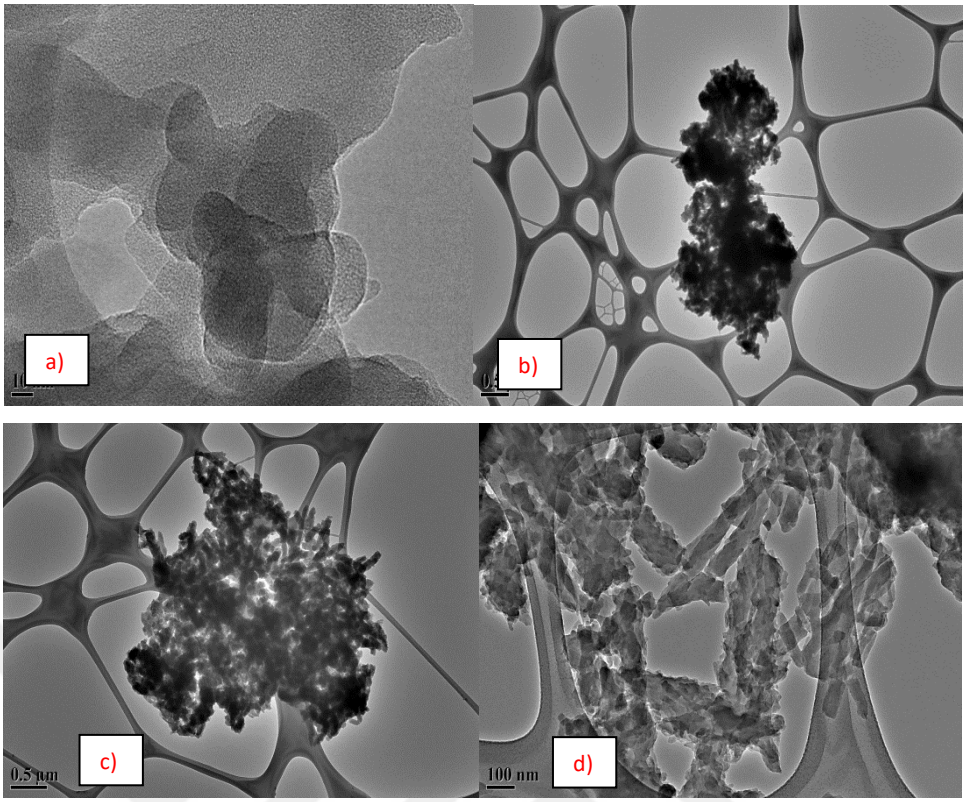
Şekil 3.7. a) saf PANI b) PANI-ZnO (0,1 g) c) PANI-ZnO (0,5 g) d) PANI- ZnO (1 g) SEM görüntüleri



Şekil 3.8. a) saf PANI b) PANI-ZrO_2 (0,1 g) c)PANI- ZrO_2 (0,5 g) d) PANI-ZrO_2 (1 g) SEM görüntüleri

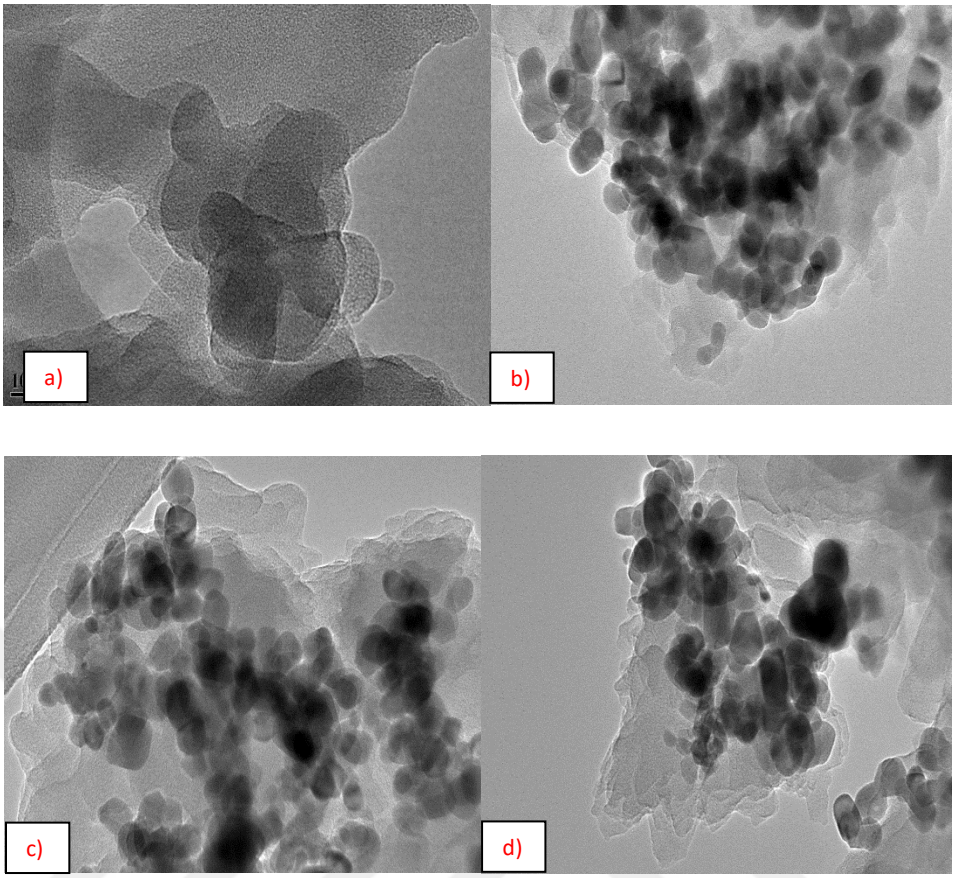
3.1.5. TEM sonuçları

Şekil 3.9'da sentezlenen nanokompozitlerin TEM görüntüleri yer almaktadır. PANI moleküllerinin ağ yapısı TEM sonuçlarında görülmektedir. Ayrıca PANI içindeki ZnO dağılımı, PANI 'de bulut şeklinde gözüken polimerik ağ yapısına ZnO partiküllerinin yerleştiği görülmektedir. ZnO nano partiküllerinin ince çubuksu görüntüsü polimerik ağ yapısı içerisinde yer aldığı ve bazı bölgelerde aglomere olduğu görülmektedir (Şekil 3.9 a-d).



Şekil 3.9. a) saf PANI b) PANI-ZnO (0,1 g) c) PANI- ZnO (0,5 g) d) PANI- ZnO (1 g) TEM görüntüleri

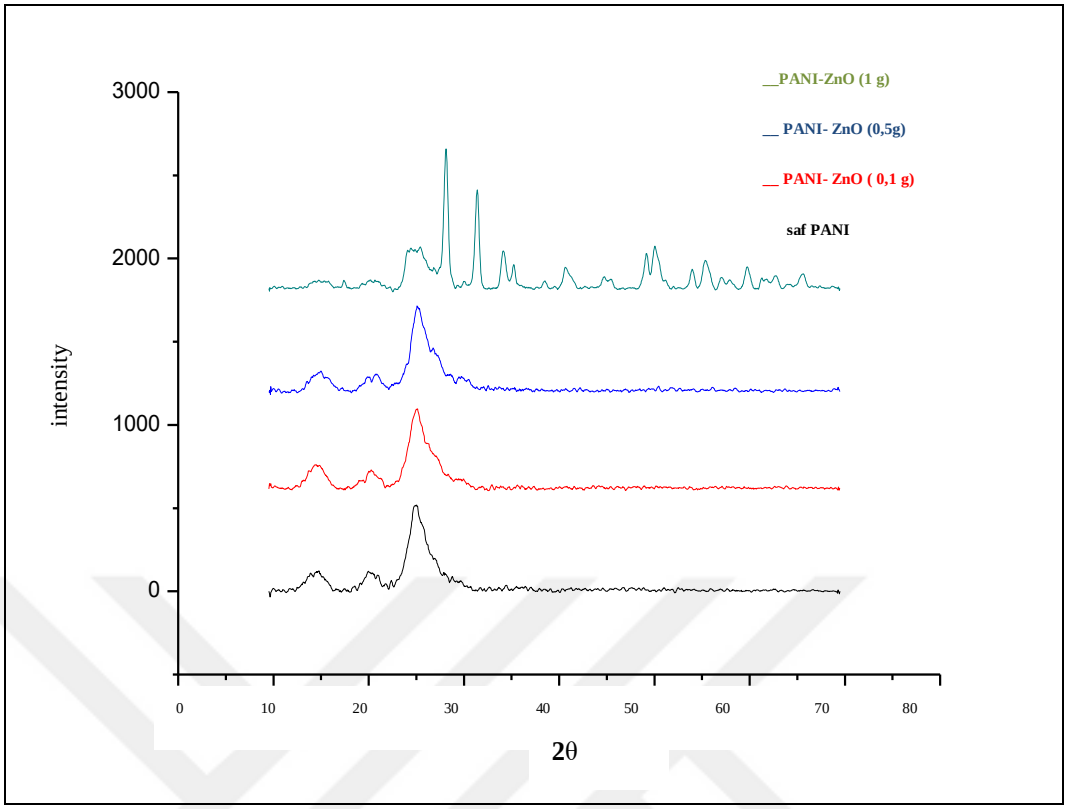
Aynı şekilde PANI içindeki ZrO_2 dağılımı, PANI 'de bulut şekilde bulunan polimerik ağ yapısına kümesel olarak ZrO_2 partiküllerinin yerleştiği ve ZrO_2 nano partiküllerinin polimerik ağ yapısı içerisinde bolca yer aldığı ve bazı bölgelerde aglomere olduğu görülmektedir (Şekil 3.10 a-d).



Şekil 3.10. a) Saf PANI b) PANI-ZrO_2 (0,1 g) c) PANI- ZrO_2 (0,5 g) d) PANI- ZrO_2 (1 g) TEM görüntüleri

3.1.6. XRD Sonuçları

Kimyasal polimerizasyon metodu ile sentezlenen nanopartiküllerin XRD modellemeleri Şekil 3.11' de verilmektedir. Saf PANI tozları için 2θ açısında 4 karakteristik pik bulunmaktadır. Bunlar; 14,786°, 20,022°, 24,861°, 35,434°. Litertürde saf PANI polimeri için 2θ derecesi 20,3◦ ve 25,1° 'dir. Genel olarak polimerlerin amorf yapıda olması beklenebilir fakat sentezlenen PANI polimerleri benzenoid ve kinoid fonksiyonel gruplarının düzlemsel doğası nedeniyle kristalin yapıdadır. PANI/ZnO nanopartiküllerinin XRD modellerinde ise 0,1 g ZnO ve 0,5 g ZnO eklenerek hazırlanan nanokompozitlerin piklerindeki kayma çok fazla olmamakla birlikte, 1 g ZnO eklenerek hazırlanan nanokompozitte ise gözlenen pikler şöyledir; 14,969°, 20,369°, 24,094°, 28,171°, 31,435°, 34,038°, 50,004°. Literatürde ise ZnO yarı iletken metal oksit partikülü için 2θ derecesi 34,57° ve 72,61° 'dir.

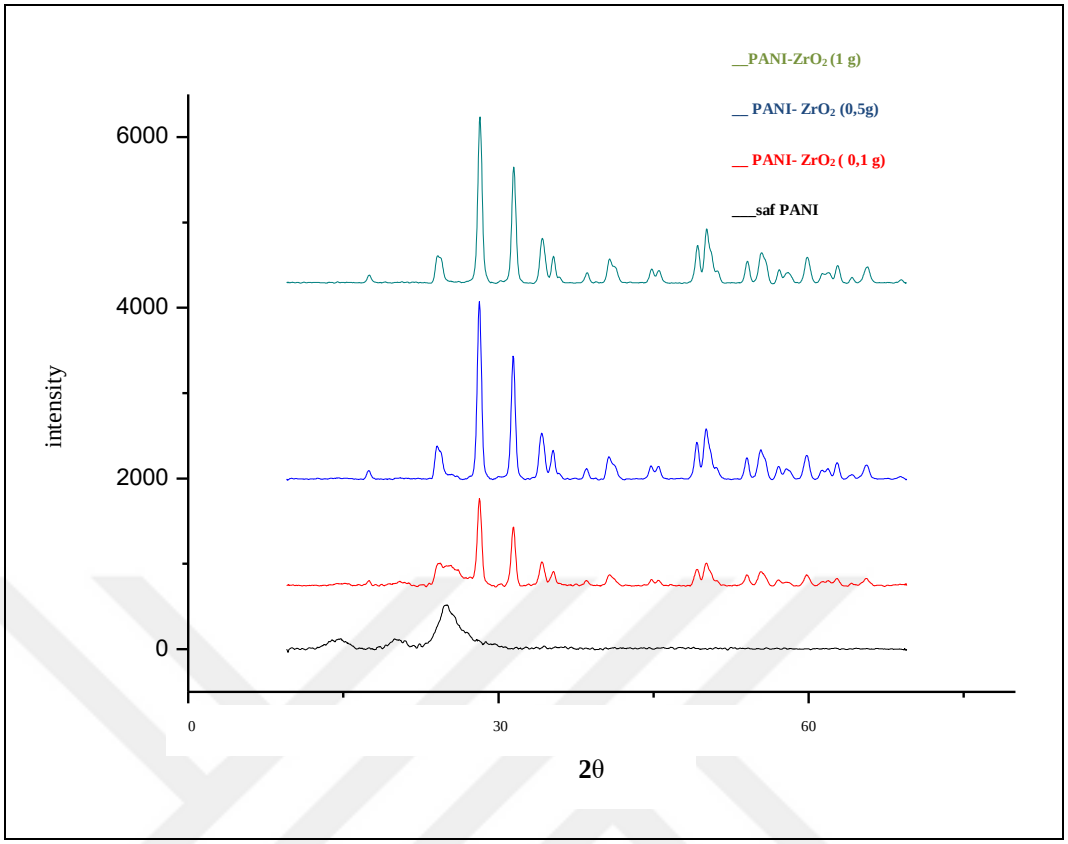


Şekil 3.11. Saf PANI ve PANI/ ZnO (0,1g; 0,5g; 1 g) polimerik nanokompozitlerinin XRD görüntüsü

Saf PANI tozları için 2θ açısında 3 karakteristik pikinin 14,786°, 20,022°, 24,861°, 35,434° 'de bulunduğunu belirtmiştik. PANI/ZrO_2 nanopartiküllerinin XRD modellerinde ise ZrO_2 eklenerek hazırlanan nanokompozitlerin piklerinde belirgin bir kayma mevcuttur. Eklenen ZrO_2 metal oksit parçacığının artması ile kayma daha da fazlalaşmıştır. PANI/ZrO_2 nanokompozitinin 2θ açısındaki karakteristik pikleri şöyledir; 17,505°, 24,034°, 35,339°, 44,792° ve 50,124°'dir (Şekil 3.12). Literatürde ZrO_2 yarı iletken metal oksit partikülü için 2θ açılarının dereceleri, 24,2°, 28,2°, 31,4° ve 34,3° 'dir. Tablo 6'da kullanılan tüm polimerik fotokatalizörlerin 2θ açıları sunulmuştur.

Tablo.3.2. Saf PANI, PANI-ZnO ve PANI-ZrO_2 nanopartiküllerinin XRD modellerinde 2θ açısılarının dereceleri

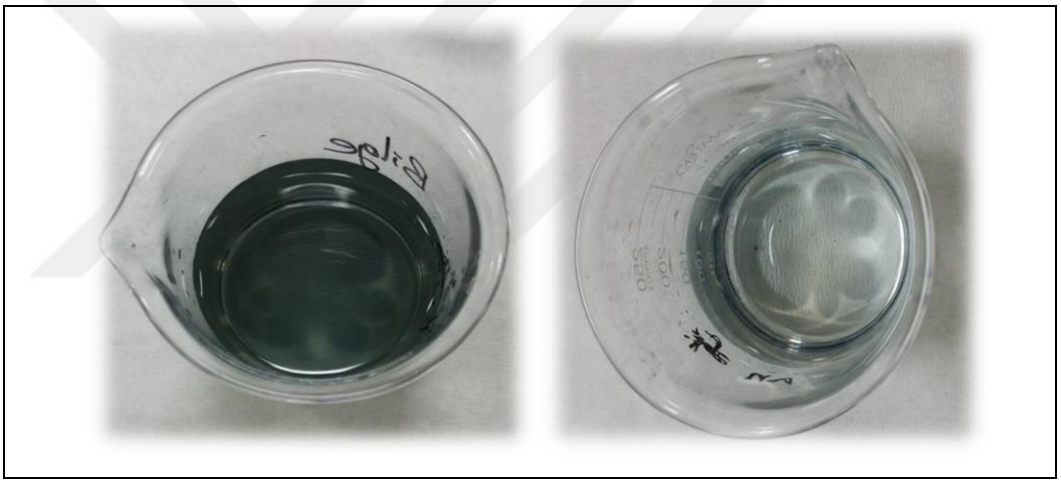
Saf PANI	PANI/ZnO (0,1 g)	PANI/ZnO (0,5 g)	PANI/ZnO (1 g)	PANI/ZrO_2 (0,1 g)	PANI/ZrO_2 (0,5 g)	PANI/ZrO_2 (1 g)
14,786	14,671	14,281	14,969	15,316°	17,507°	17,505°
20,022	20,672	20,542	20,369	17,363°	23,994°	24,034°
24,861	24,932	24,981	24,094	21,185°	28,169°	28,224°
35,434			28,171	24,011°	31,438°	31,481°
			31,435	28,180°	34,054°	34,210°
			34,038	31,464°	35,312°	35,339°
			35,236	34,186°	38,522°	38,578°
			38,496	35,313°	40,586°	40,703°
			40,647	38,527°	44,733°	44,792°
			45,448	40,699°	45,512°	45,553°
			49,161	45,531°	49,195°	49,256°
			50,004	46,195°	50,069°	50,124°
			55,251	50,054°	53,025°	51,522°
			59,685	54,048°	55,292 °	54,082°
			65,669	55,305°	57,055°	55,364°
				59,823°	59,953°	59,819°
				62,768°	62,817°	62,777°
				65,635°	65,729°	65,757°



Şekil 3.12. Saf PANI ve PANI/ ZrO_2 (0,1g; 0,5g; 1g) nanokompozitlerinin XRD görüntüsü

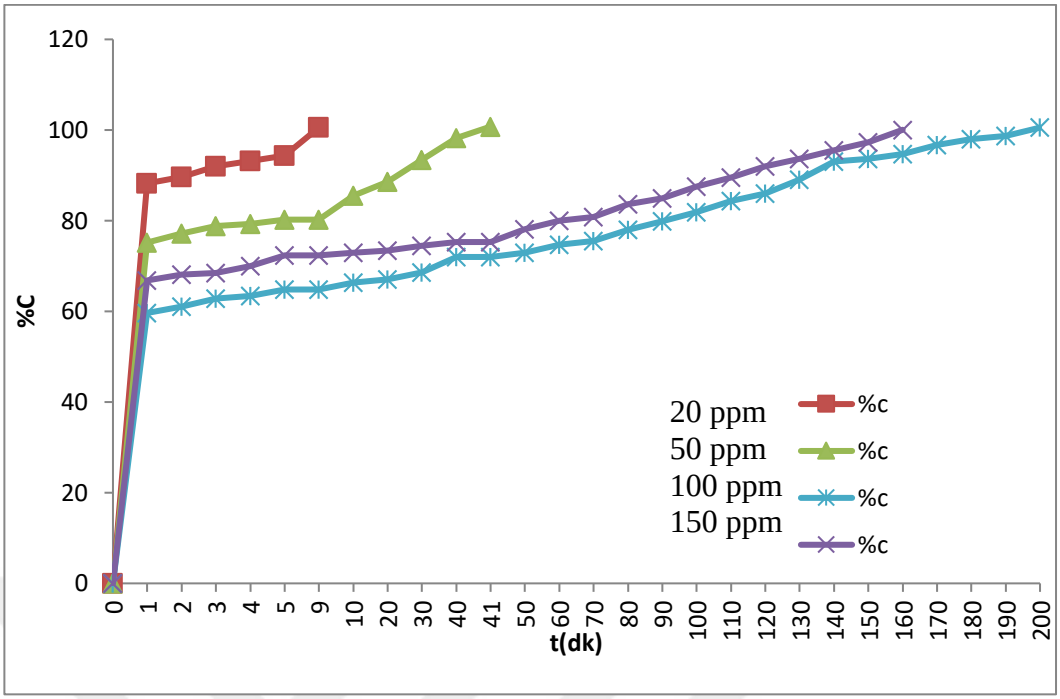
3.2. Fotokatalitik Aktivite Sonuçları

Kongo kırmızısı boyar maddesinin fotokatalitik aktivitesi farklı fotokatalizör ve farklı fotokatalizör miktarları kullanılarak incelenmiştir. Buna ek olarak da aynı zamanda farklı farklı çözelti derişimlerinde de sulardaki atığın miktarına bağlı bir inceleme yapılmıştır. Farklı pH ortamlarında da yine fotokatalizörlerin etkinliği araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden faktörlerden adsorbent miktarı etkisi, başlangıç Kongo kırmızısı konsantrasyonu, farklı fotokatalizör miktarları ve pH gibi değişkenlerin etkilerinin deneysel sonuçları verilecektir. Adsorpsiyon işleminin mekanizmasını belirlemek için ise izoterm grafikleri çizildi ve kinetik çalışmalar sonucunda fotokimyasal olarak gerçekleşen reaksiyonların R^2 değerleri saptanmıştır.

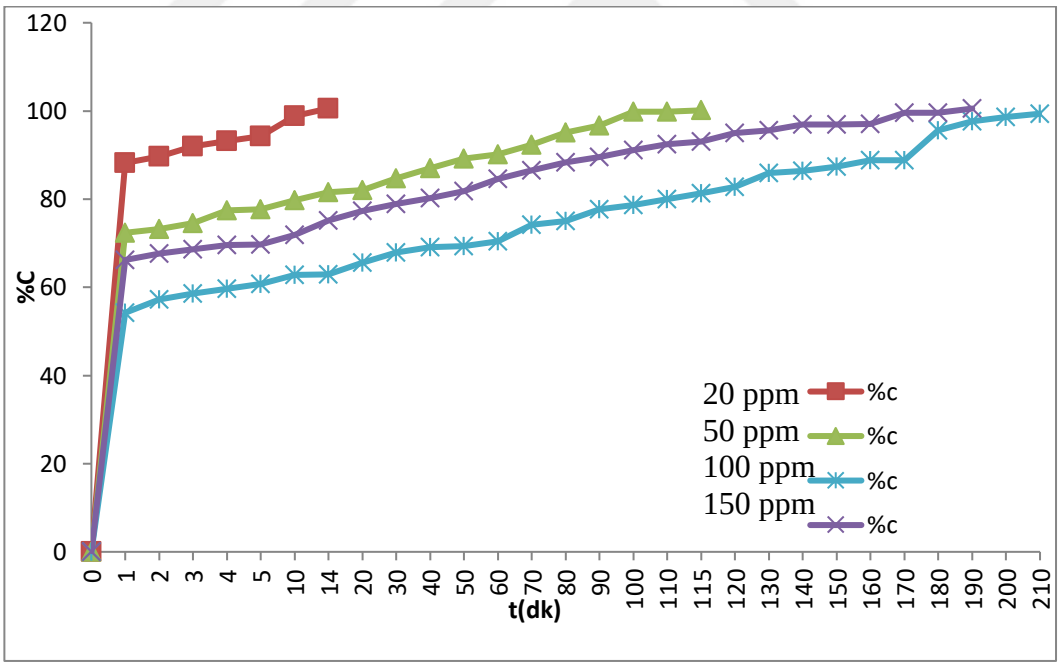


Şekil 3.13. Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarından önce ve sonra çözelti renkleri

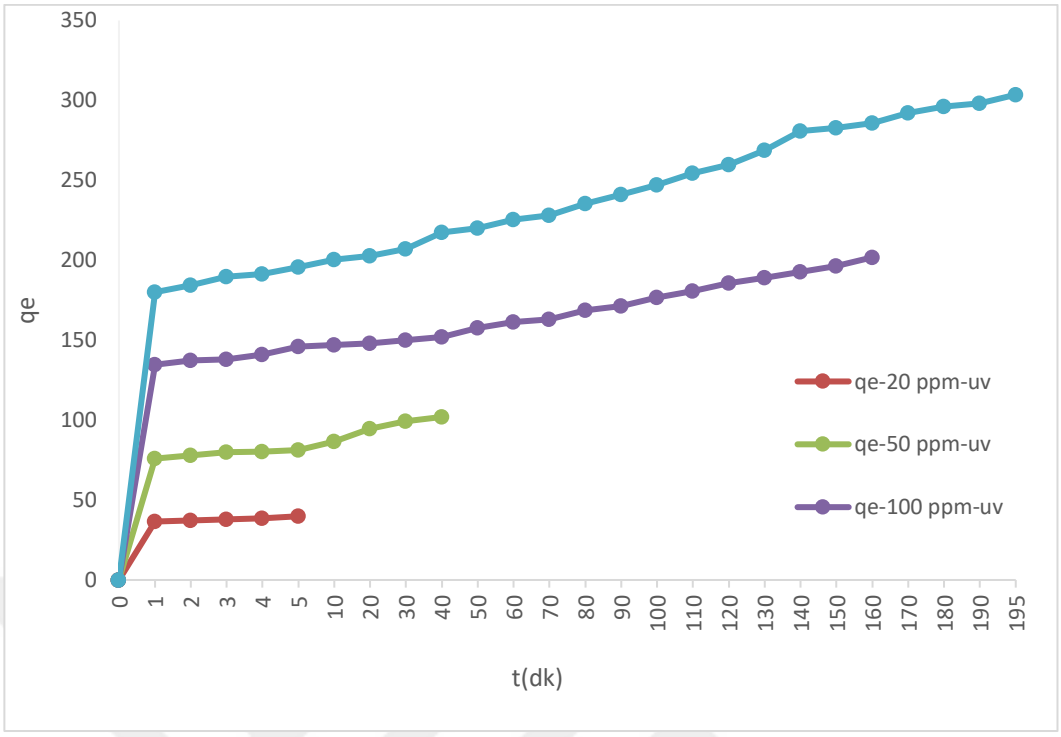
Saf PANI fotokatalizörünü içeren Kongo kırmızısı boyar maddesi için hem UV'li hem de ışıksız ortamda yüzde bozunma ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi grafikleri aşağıdaki gibidir:



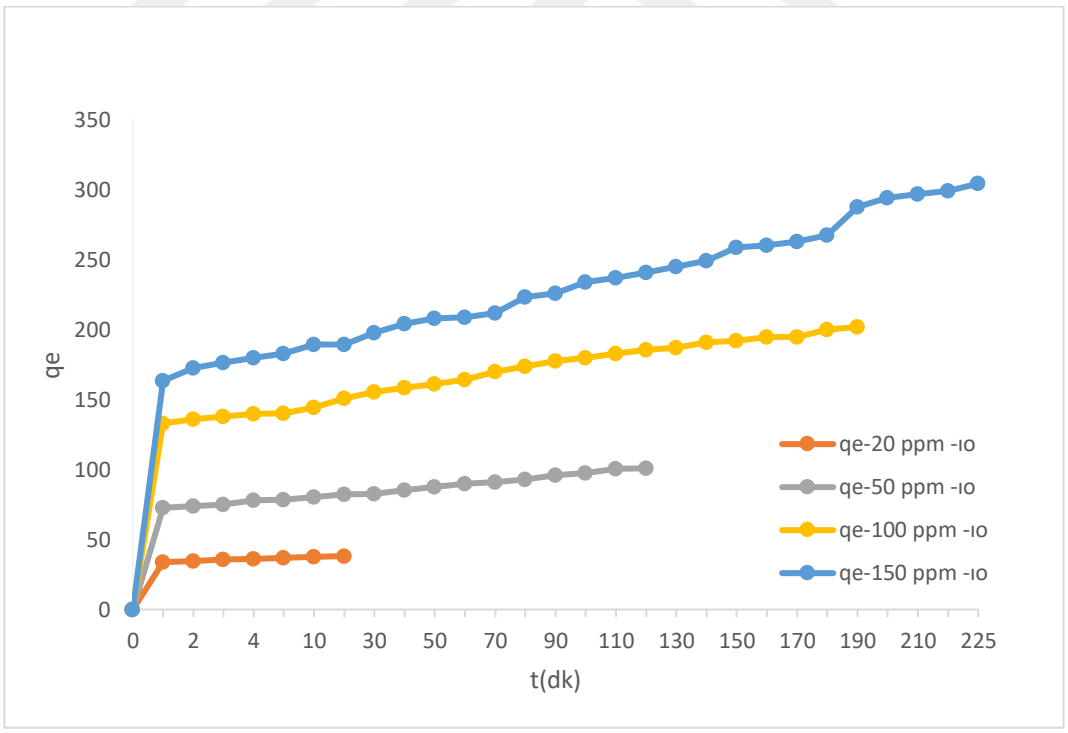
Şekil 3.14. 0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği



Şekil 3.15. 0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği

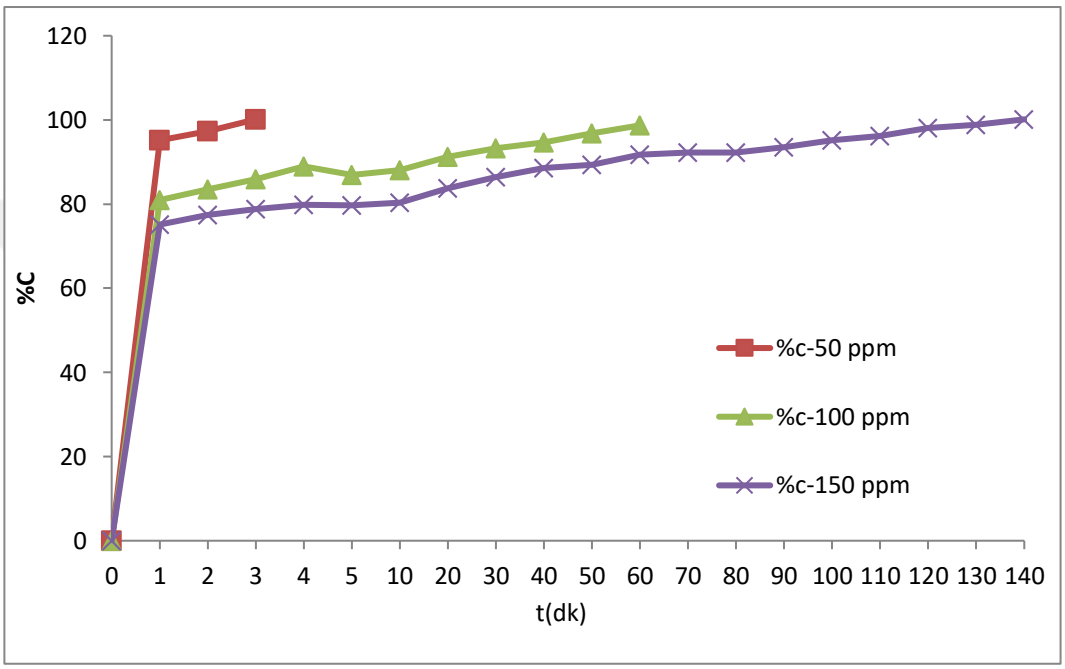


Şekil 3.16. 0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği

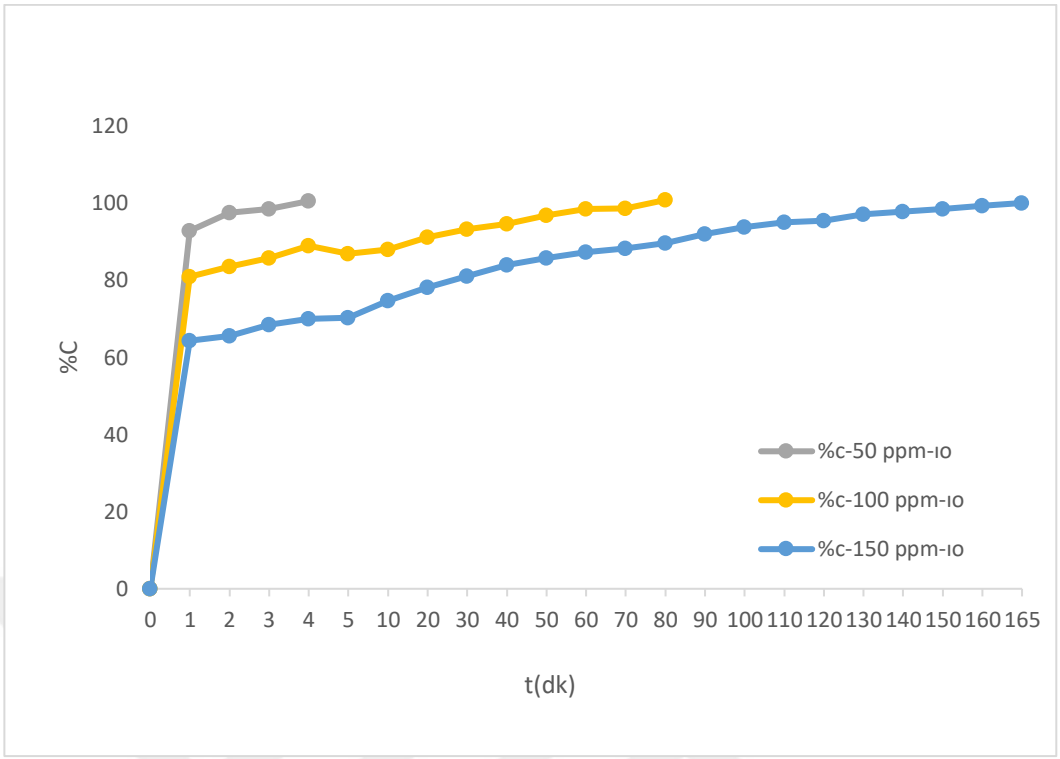


Şekil 3.17. 0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda ortamdaki qe- t grafiği

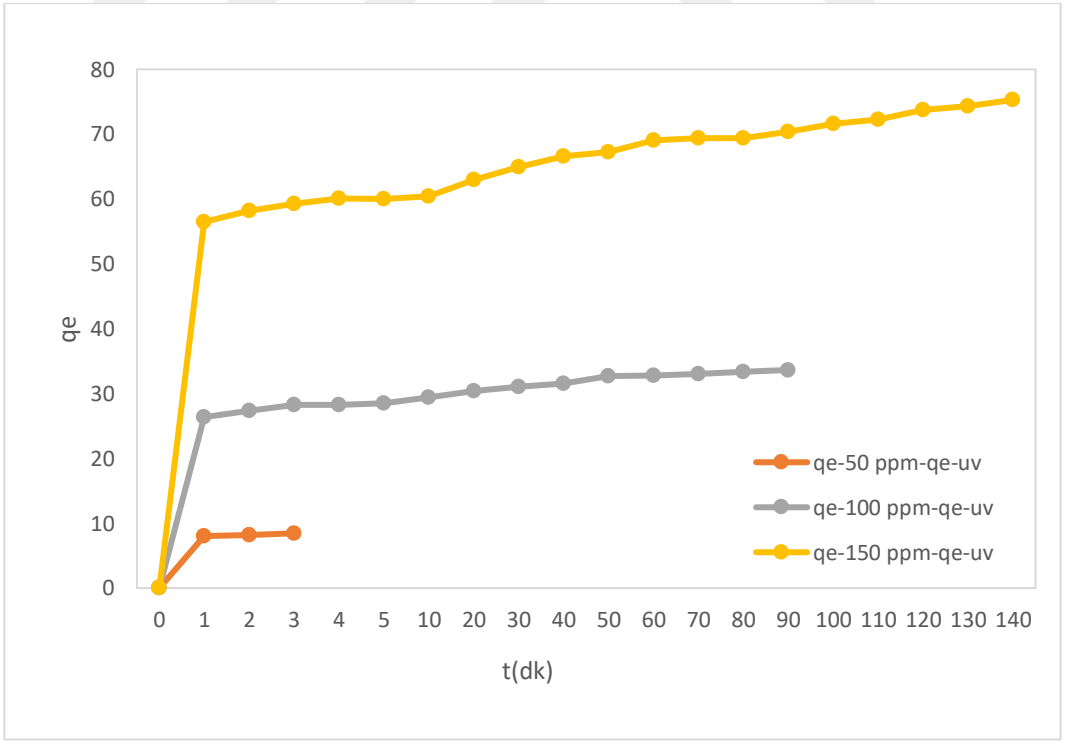
0,1 g saf PANI içeren boya çözeltisi için ışıklı (UV A) ortamda ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.14-17 'de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi 20 ppm boyar madde çözeltisinde % bozunmaya hemen ulaşılırken, absorpsiyon kapasitesi ise en düşüktür. Boyar madde derişimi arttıkça % bozunma süresi ve absorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Işıksız ortamda daha fazla olan bu süre UV ışığı kullanılarak azaltılmıştır.



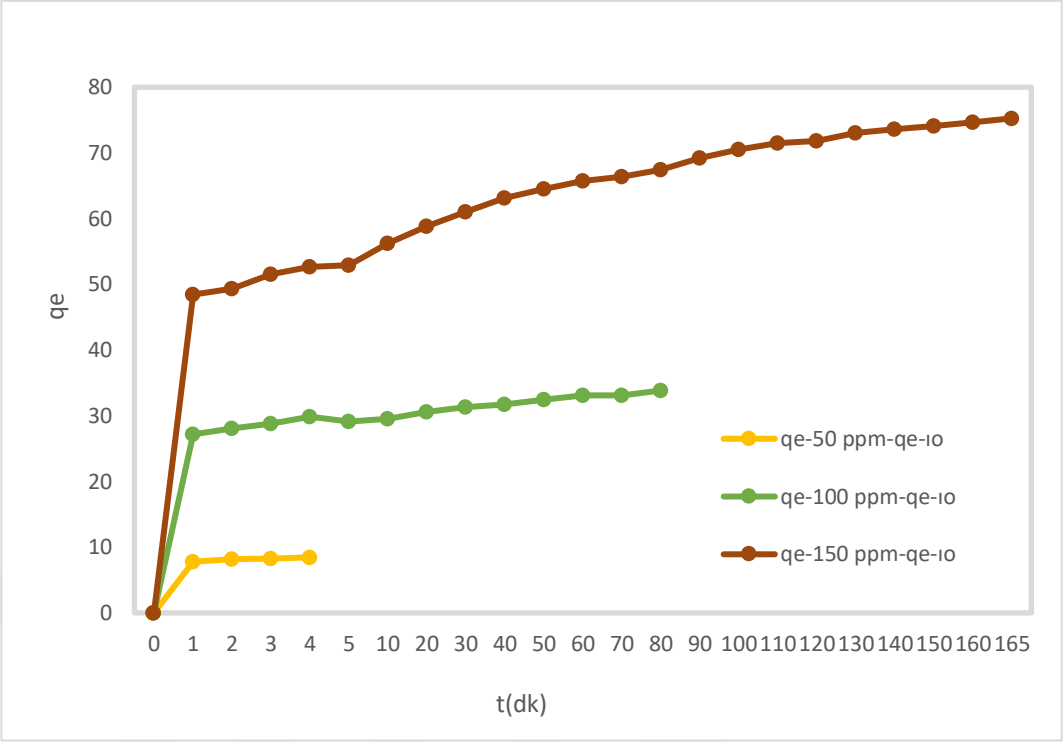
Şekil 3.18. 0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği



Şekil 3.19. 0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği

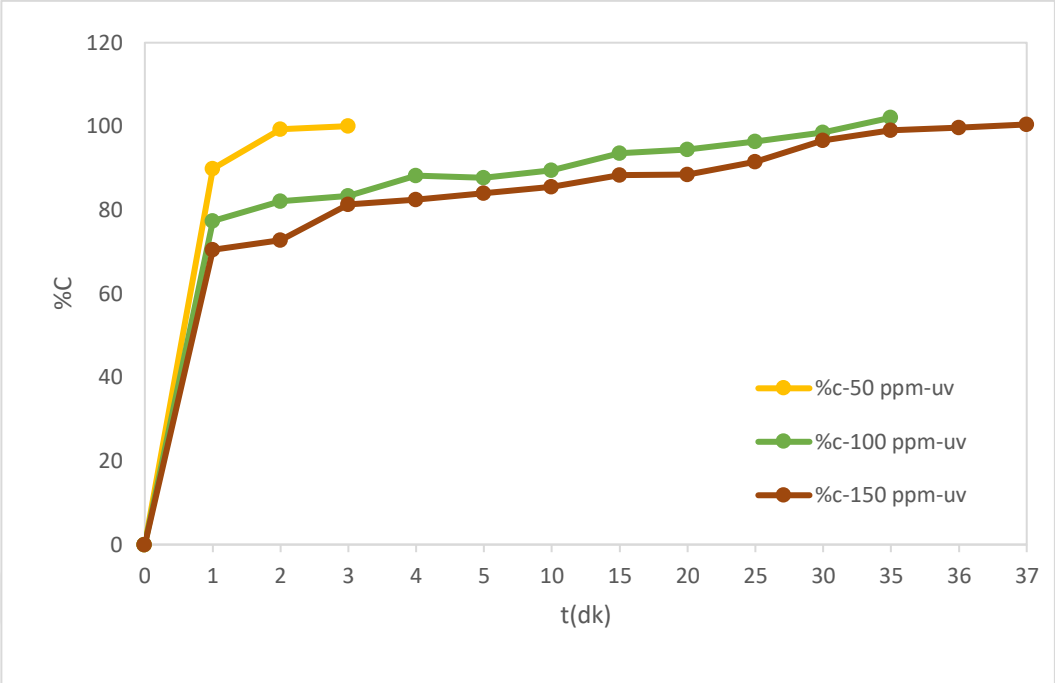


Şekil 3.20. 0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği

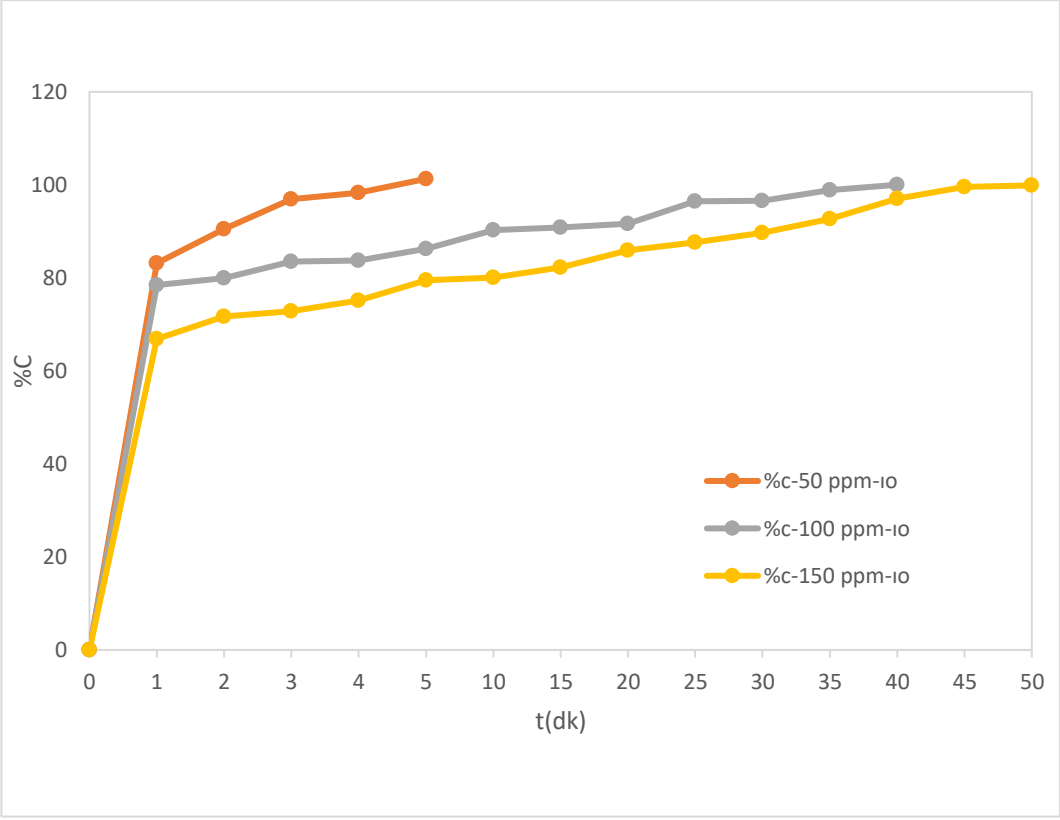


Şekil 3.21. 0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda ortamdaki qe-t grafiği

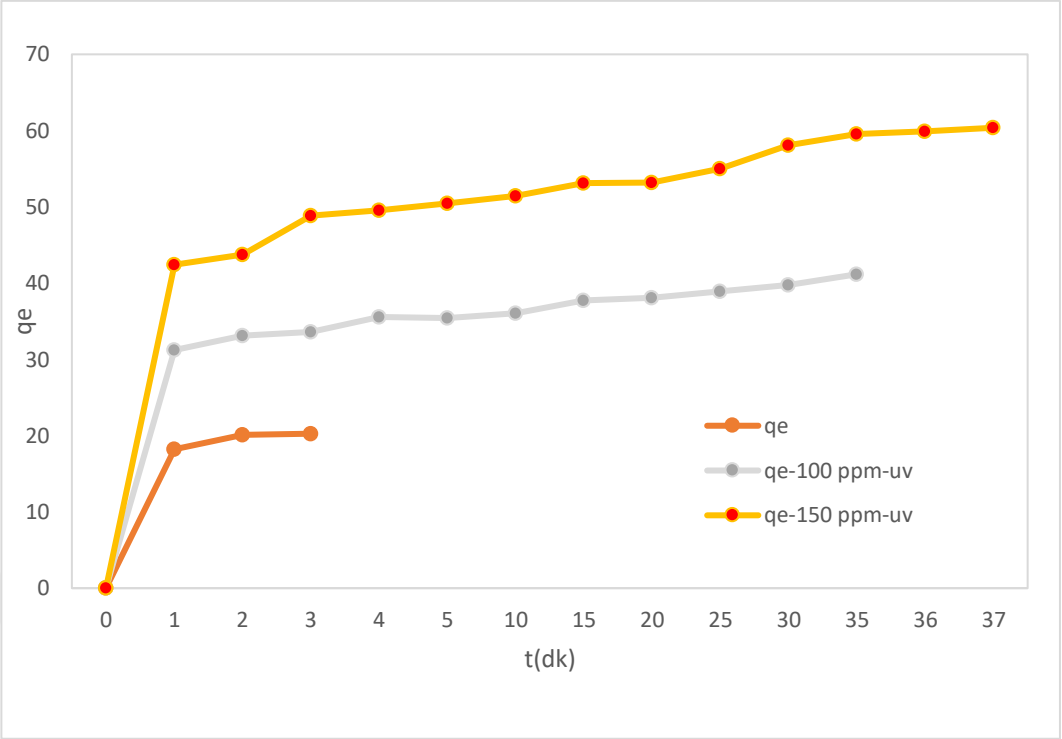
0,3 g saf PANI içeren boya çözeltisi için ışıklı (UV A) ortamda ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.18-22. ve d.' de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi 20 ppm boyar madde çözeltisininin fotokatalitik bozunması degradasyonun başında % bozunma olduğundan sadece 50,100 ve 150 ppm boyar madde çözeltilerinde fotokatalitik ölçüm yapıldı. Aynı şekilde boyar madde derişimi arttıkça % bozunma süresi ve absorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Işıksız ortamda daha fazla olan bu süre UV ışığı kullanılarak azaltılmıştır.



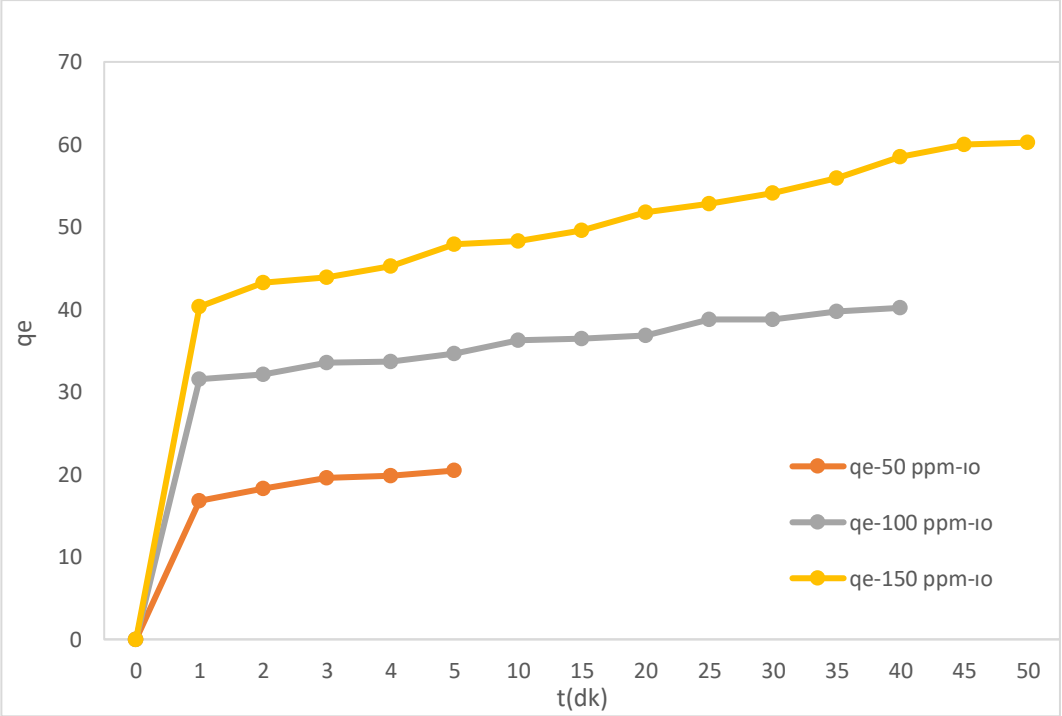
Şekil 3.22. 0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki %C-t grafiği



Şekil 3.23. 0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki %C-t grafiği



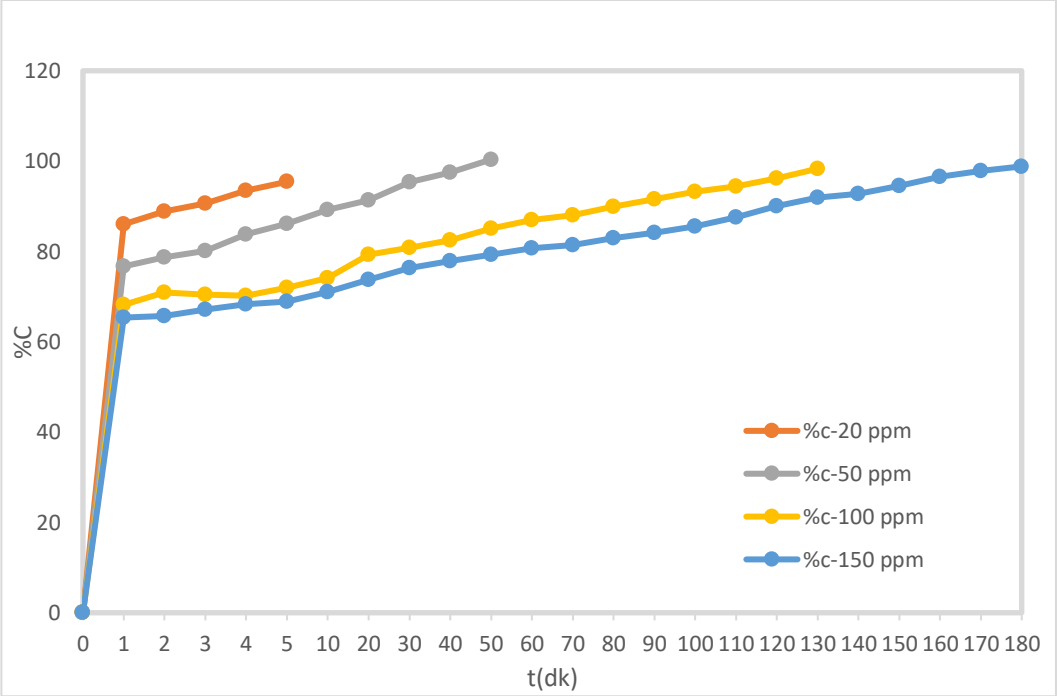
Şekil 3.24. 0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisinin UV'li ortamdaki qe-t grafiği



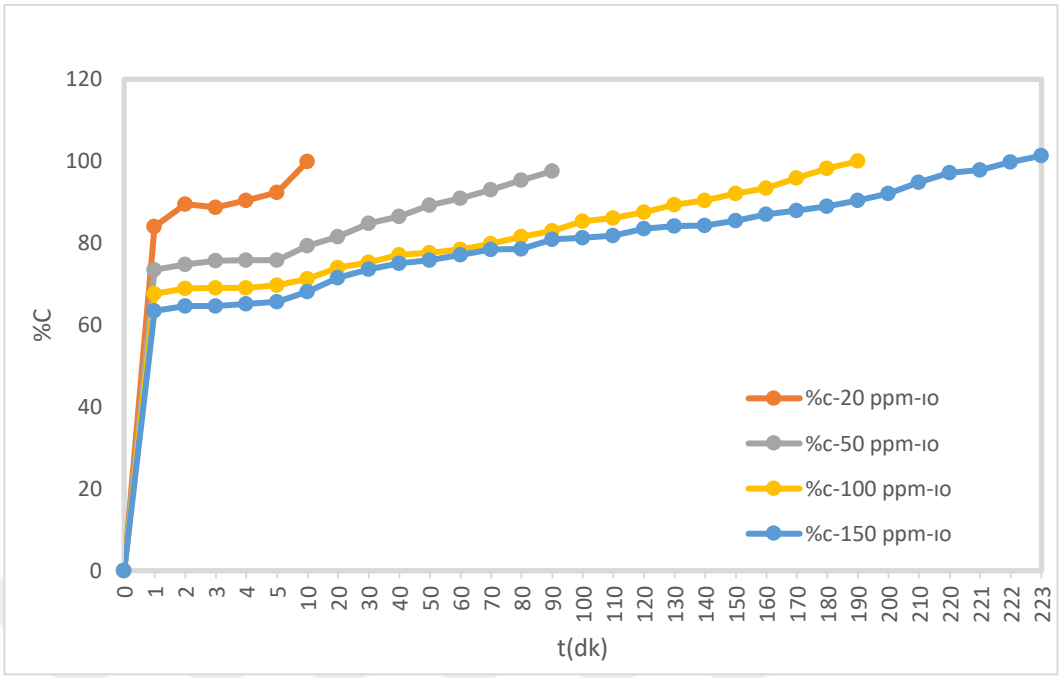
Şekil 3.25. 0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamdaki qe-t grafiği

0,5 g saf PANI içeren boya çözeltisi için ışıklı ortamda ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.22-25 'te verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi 0,3 g saf PANI içeren çözeltide olduğu gibi, 20 ppm boyar madde çözeltisininin fotokatalitik bozunması degradasyonun başında % bozunma olduğundan sadece 50,100 ve 150 ppm boyar madde çözeltilerinde fotokatalitik ölçüm yapıldı. Bu ölçümlerde de boyar madde derişimi arttıkça % bozunma süresi ve absorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Işıksız ortamda daha fazla olan bu süre UV ışığı kullanılarak azaltılmıştır.

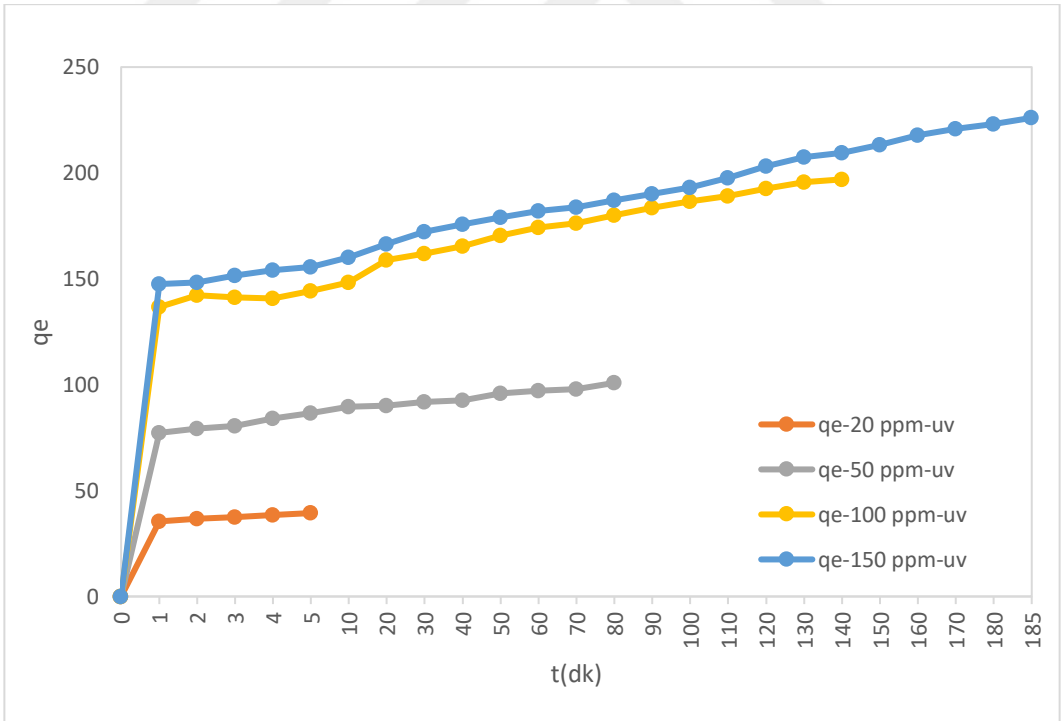
PANI-ZnO (0.1 g) fotokatalizörünü içeren Kongo kırmızısı boyar maddesi için hem UV'li hem de ışıksız ortamda yüzde bozunma ve absorbent miktarının grafikleri aşağıdaki gibidir:



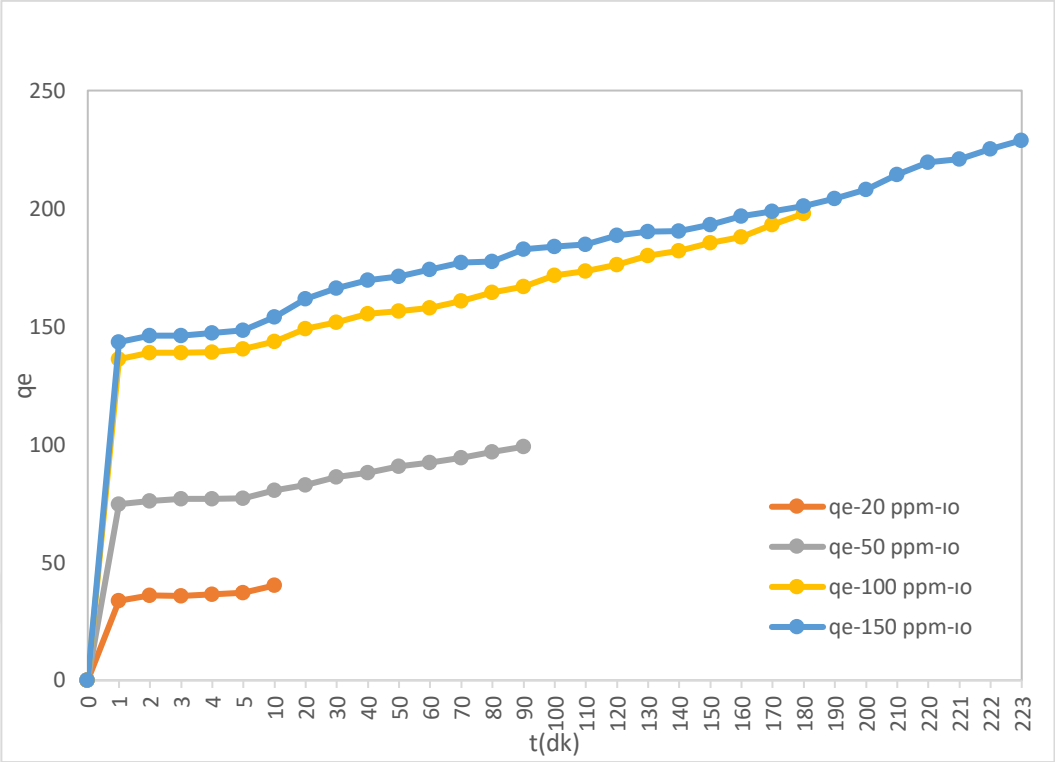
Şekil 3.26. 0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.27. 0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

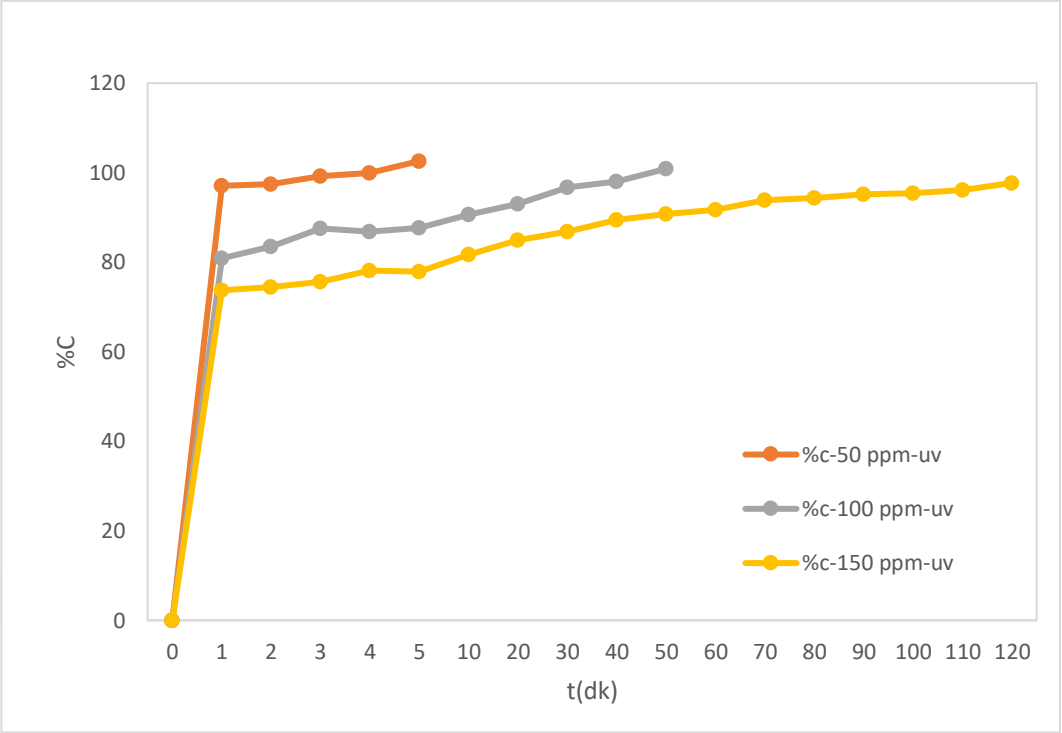


Şekil 3.28. 0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

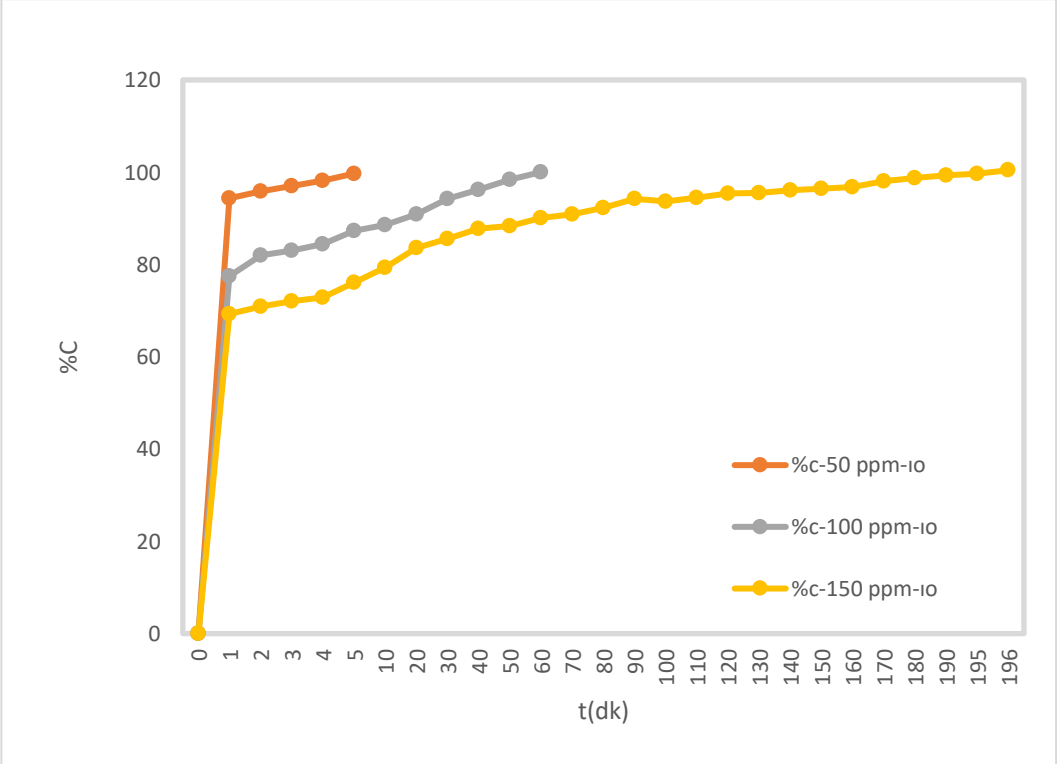


Şekil 3.29. 0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

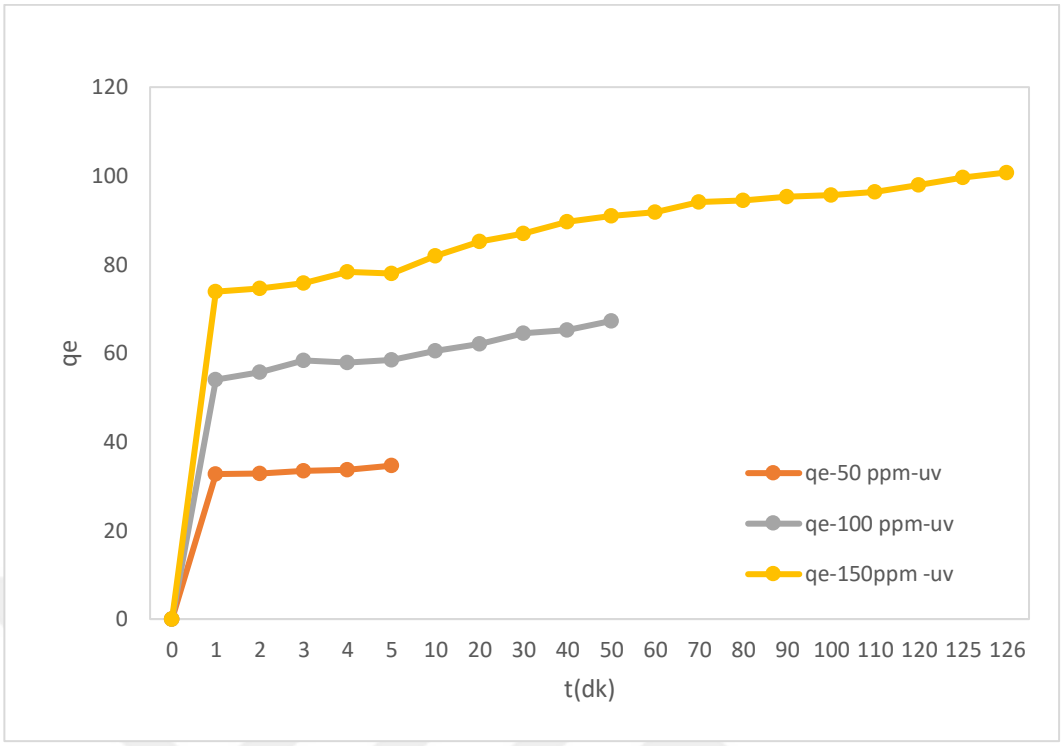
0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisi için ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.26-29' da verilmiştir. Saf PANI'ye göre ZnO nanopartikülünün ilavesi ile fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır. Bu azalma ışıksız ortamda yapılan degradasyon reaksiyonlarında da mevcuttur (Tablo 3.3).



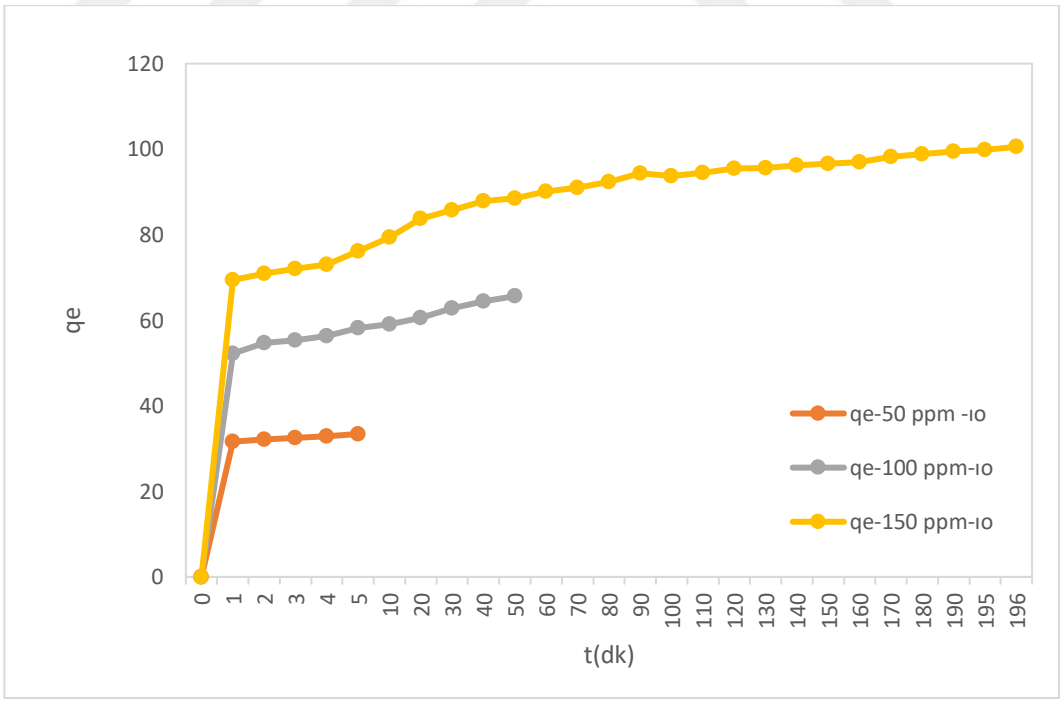
Şekil 3.30. 0,3 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.31. 0,3 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

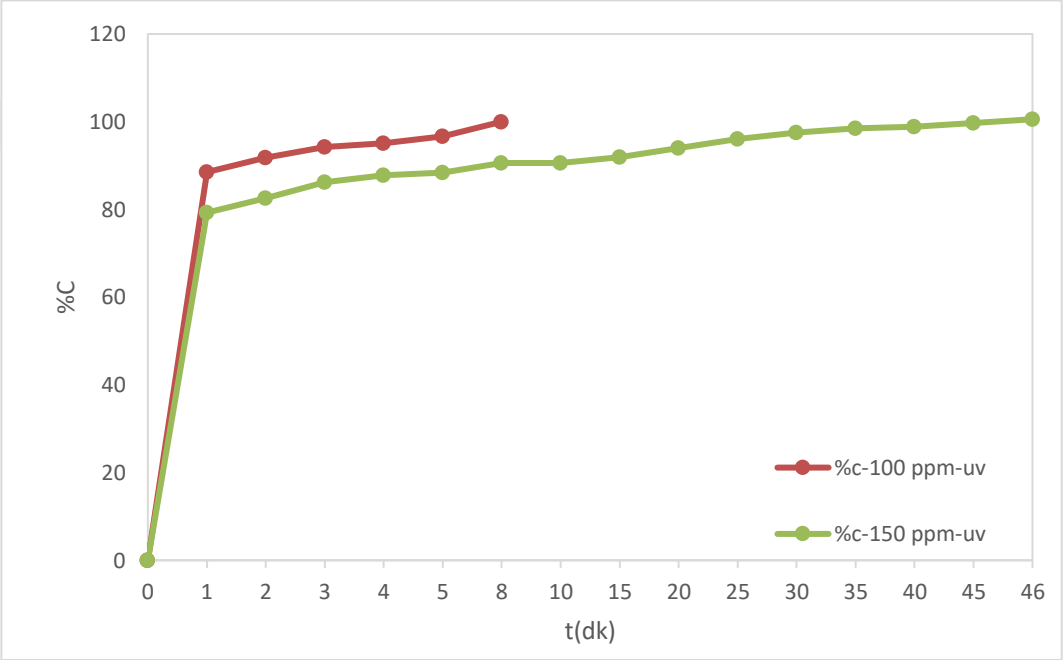


Şekil 3.32. 0,3 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

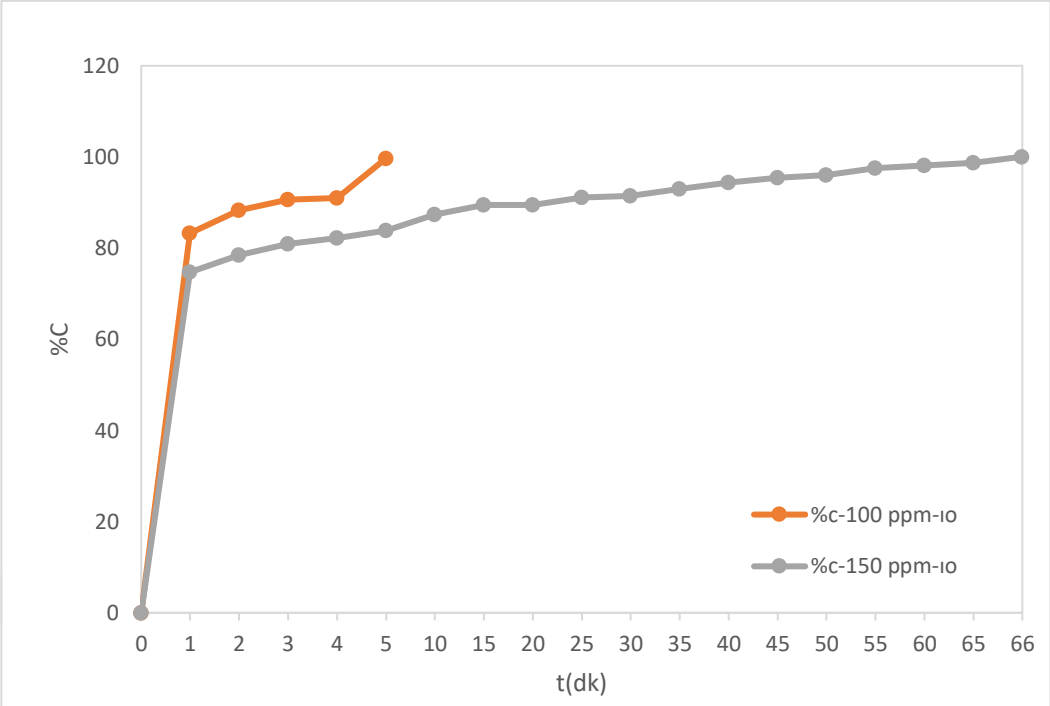


Şekil 3.33. 0,3 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

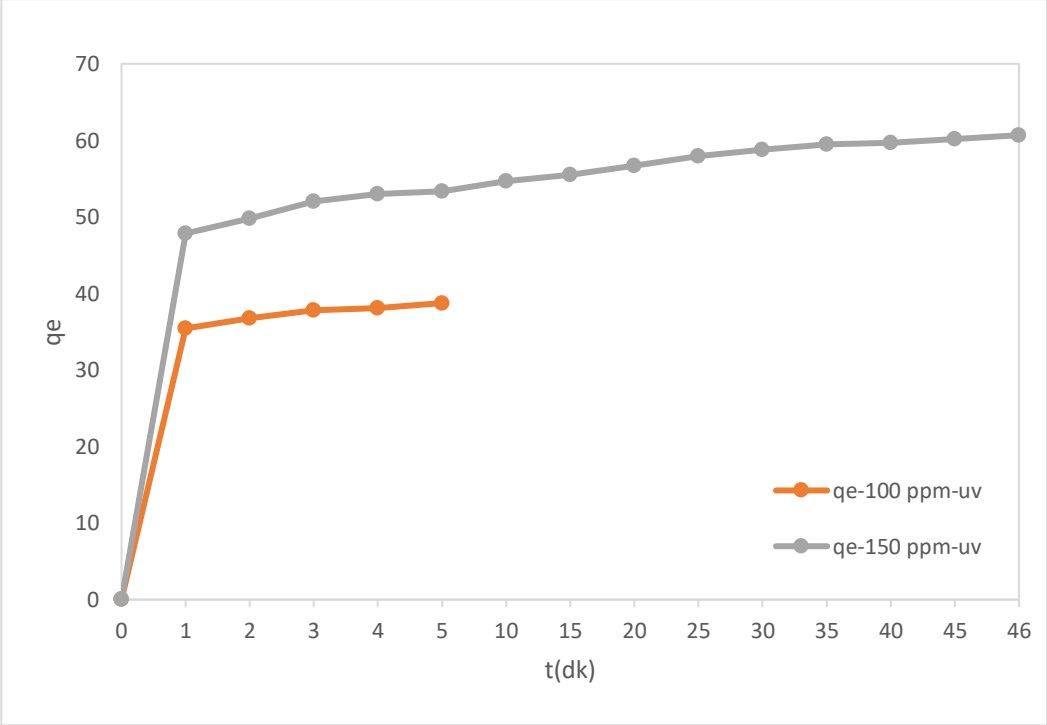
0,3 g PANI-ZnO (0,1 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.30-33' de verilmiştir. PANI-ZnO nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında etkili olduğu, bu nedenle de 20 ppm'lik çözeltide 3.dakikada %bozunmaya neden olduğu şekillerden açıkça görülmektedir. Saf PANI'ye göre ZnO nanopartikülünün ilavesi ile fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır. Bu azalma ışıksız ortamda yapılan degradasyon reaksiyonlarında da mevcuttur (Tablo 3.3).



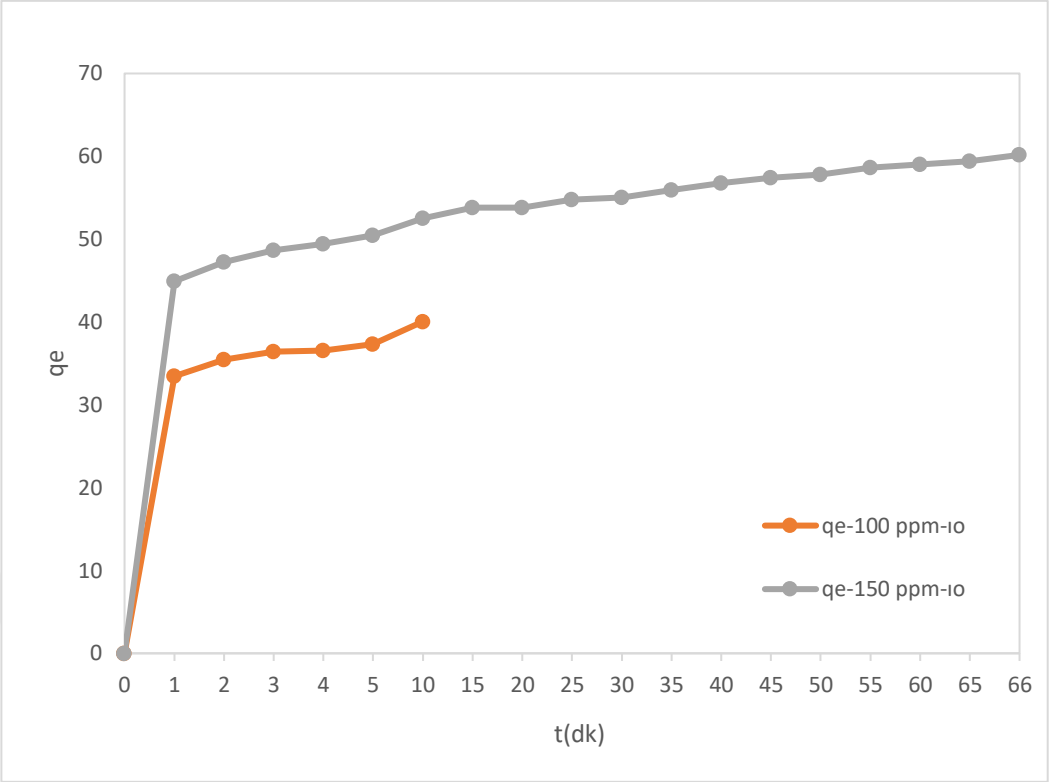
Şekil 3.34. 0,5 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.35. 0,5 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği



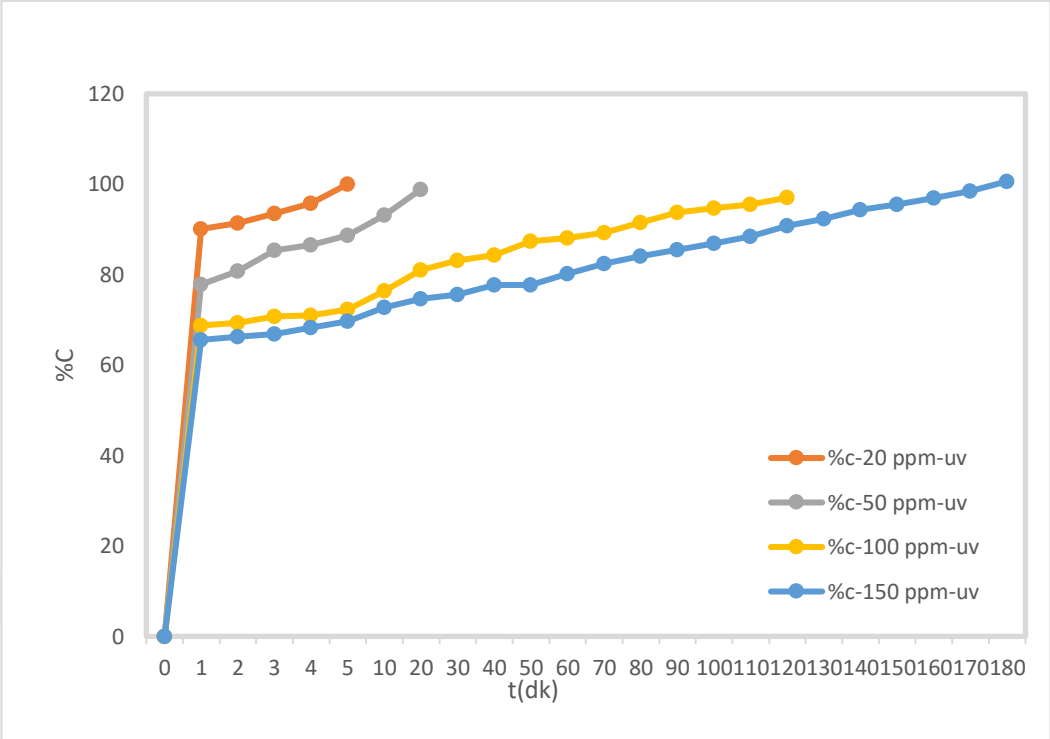
Şekil 3.36. 0,5 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği



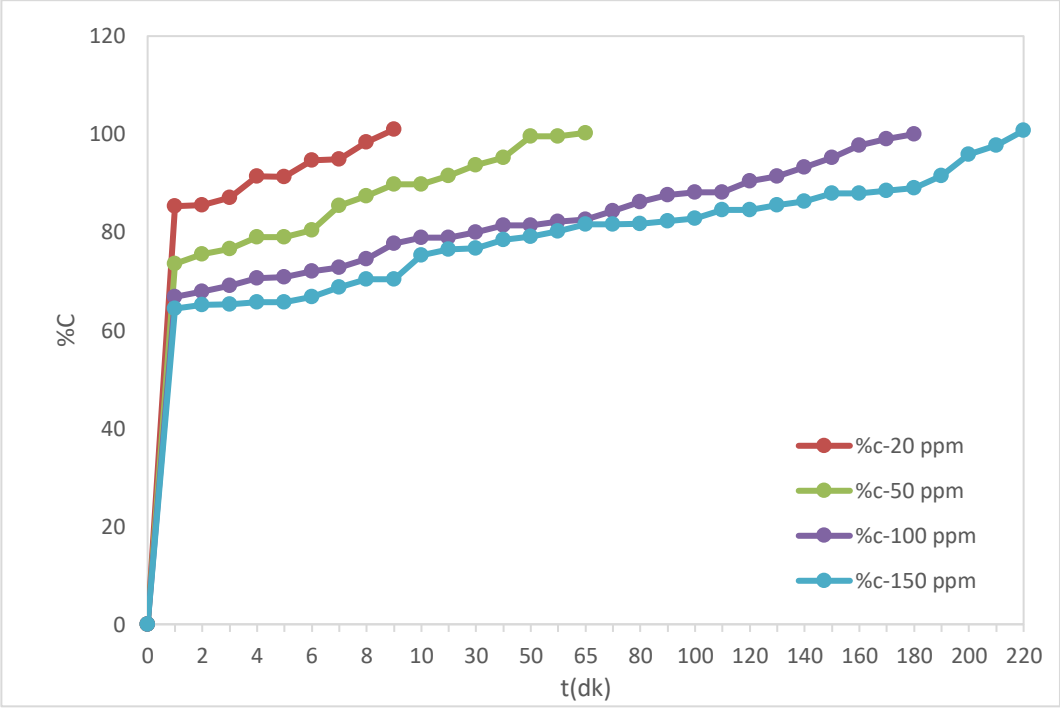
Şekil 3.37. 0,5 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

0,5 g PANI-ZnO (0,1 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.34-37' de verilmiştir. PANI-ZnO nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında etkili olduğu, bu nedenle de 20 ve 50 ppm'likçözelti derişimi hemen % bozunmaya neden olduğu şekillerden açıkça görülmektedir. Aynı şekilde saf PANI'ye göre ZnO nanopartikülünün ilavesi ile fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır. Bu azalma ışıksız ortamda yapılan degradasyon reaksiyonlarında da mevcuttur (Tablo 3.3).

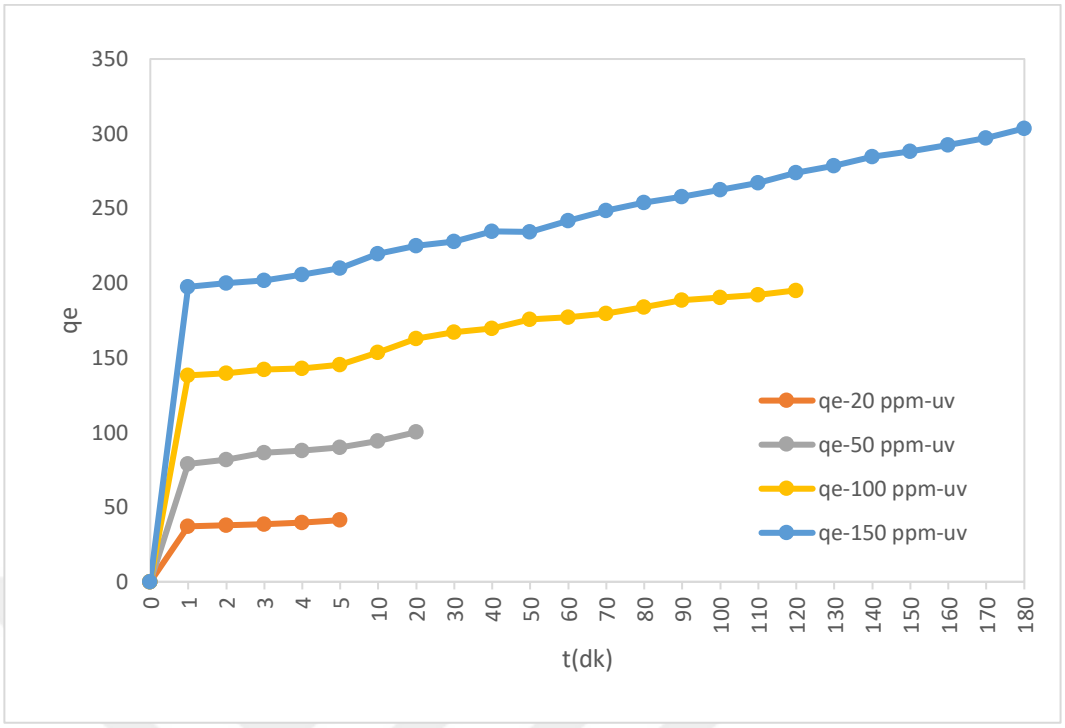
PANI-ZnO (0.5 g) fotokatalizörünü içeren Kongo kırmızısı boyar maddesi için hem UV'li hem de ışıksız ortamda yüzde bozunma ve absorbent miktarının grafikleri aşağıdaki gibidir:



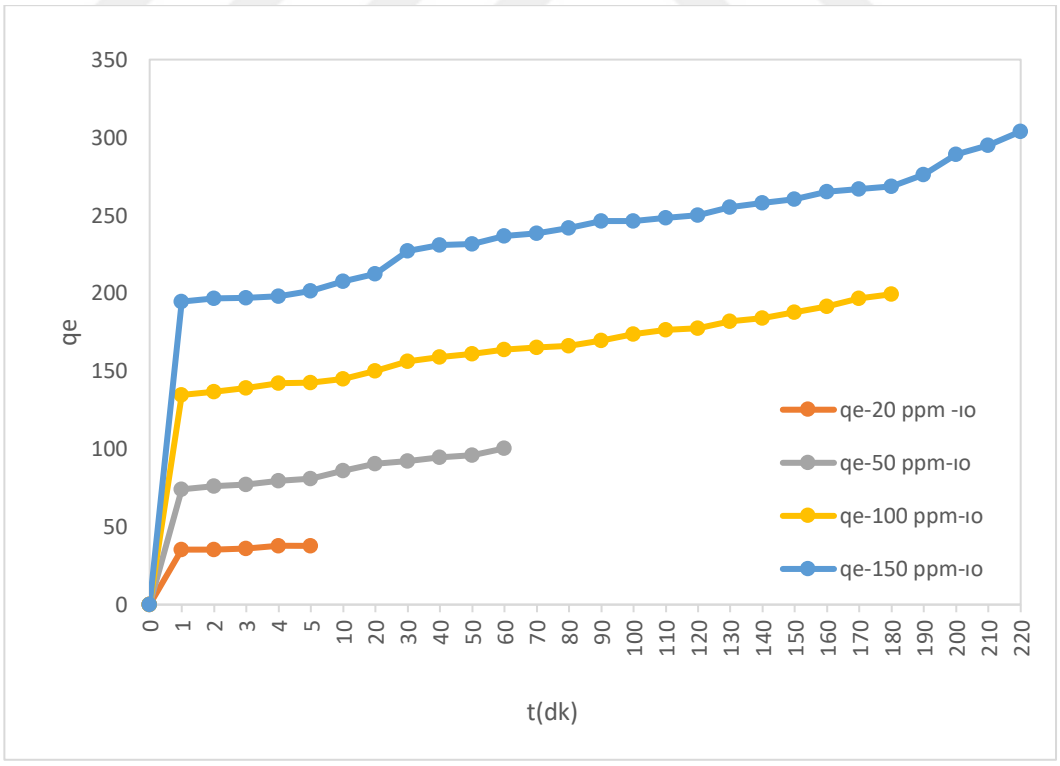
Şekil 3.38. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.39. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

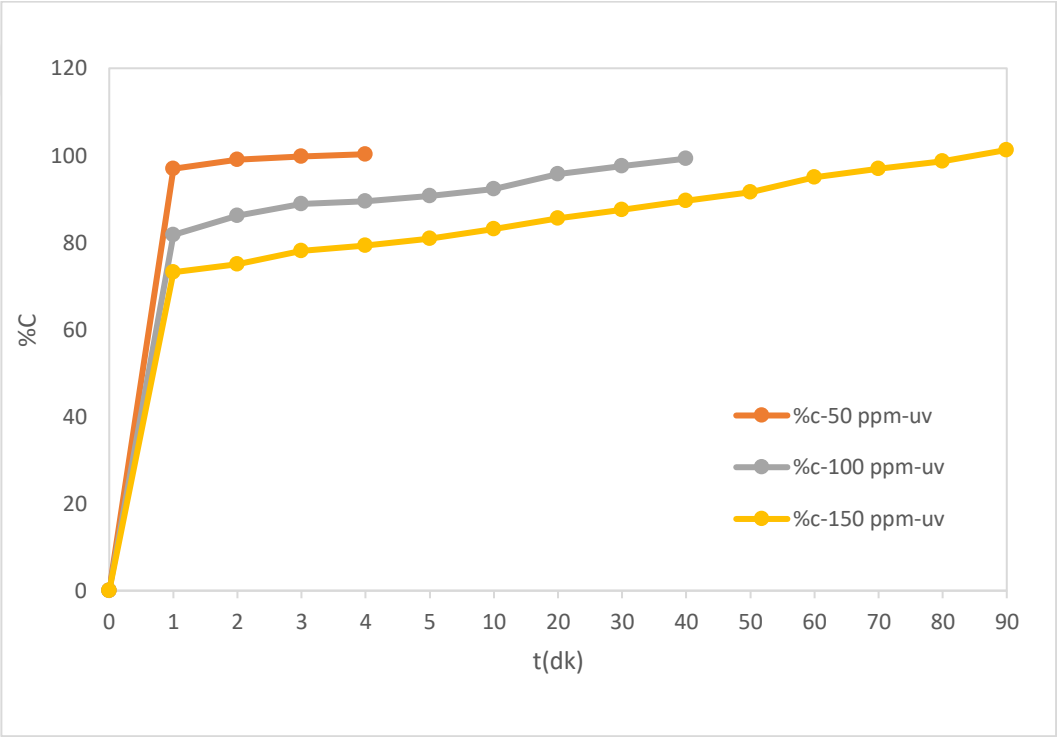


Şekil 3.40. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

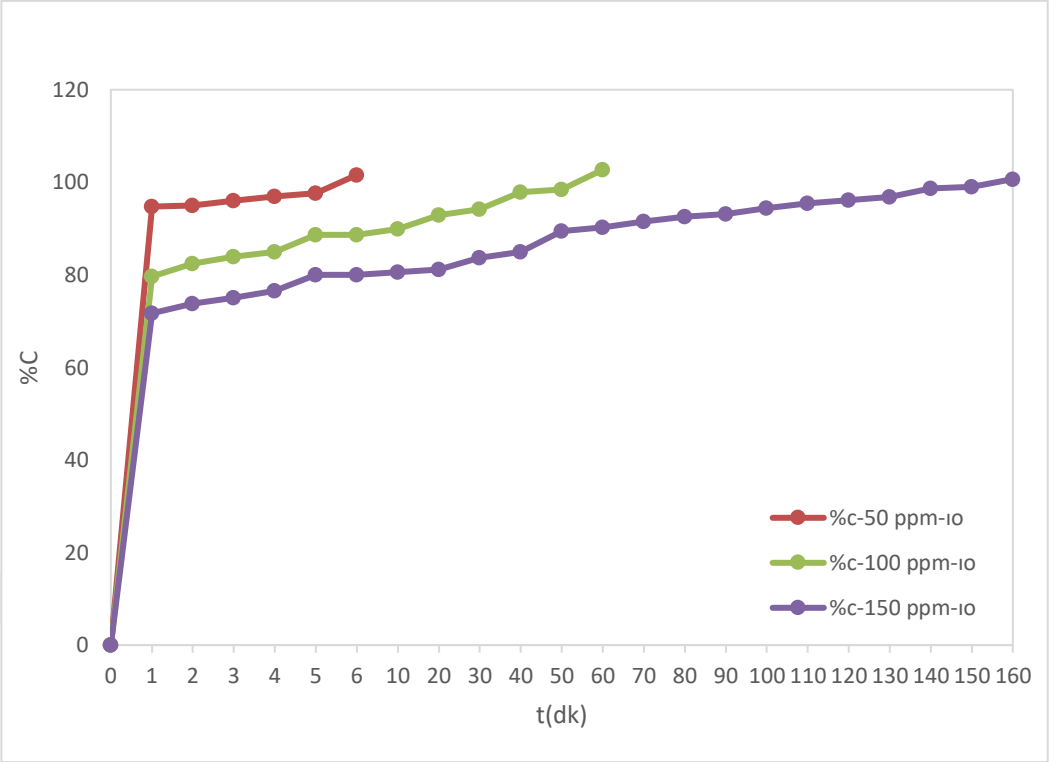


Şekil 3.41. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

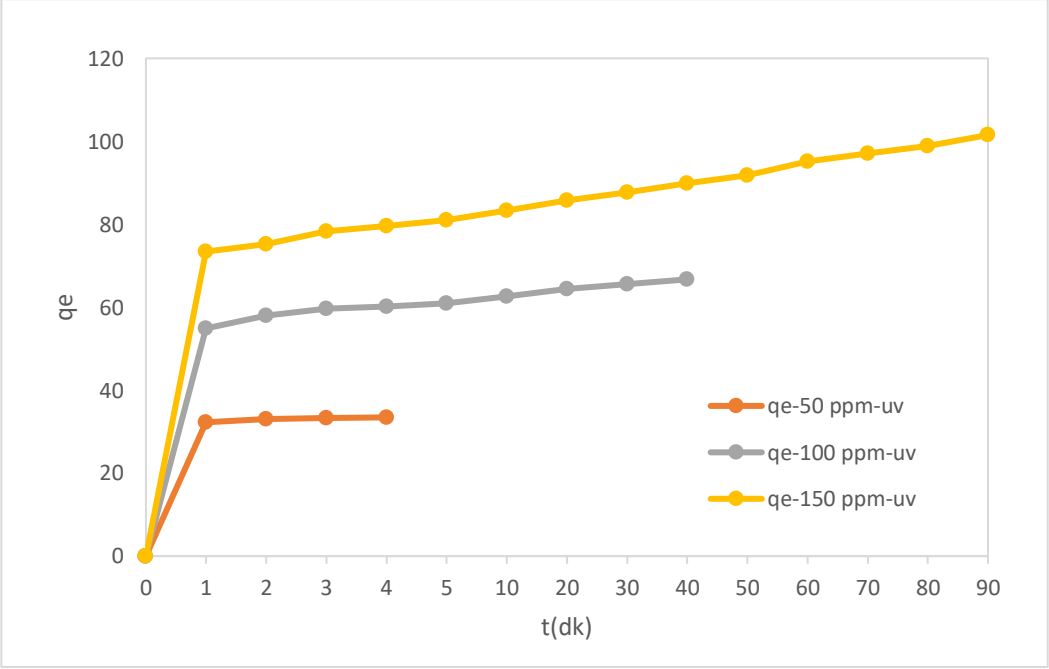
0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.38-41' de verilmiştir. PANI-ZnO nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında etkili olduğu görülmektedir. Aynı şekilde saf PANI'ye göre ZnO nanopartikülünün ilavesi ile fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır. Bu azalma ışıksız ortamda yapılan degradasyon reaksiyonlarında da görülmektedir. Polimerik nanokompozite kullanılan nano metal oksidin miktarı arttıtıldıkça fotokatalitik etkisinin de arrtığı görülmektedir (Tablo 3.3).



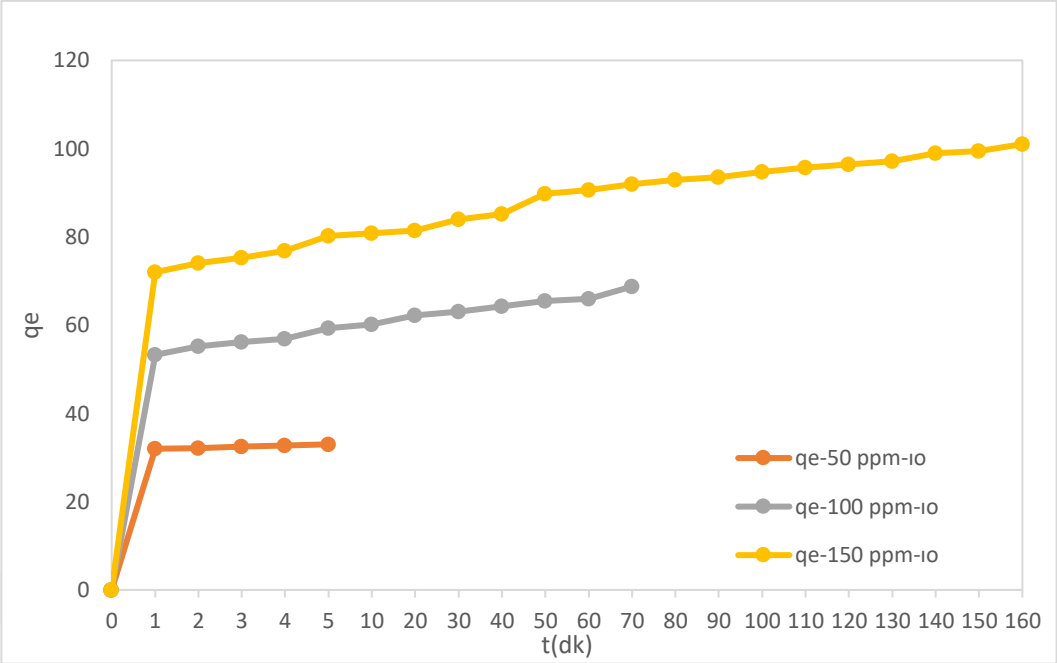
Şekil 3.42. 0,3 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.43. 0,3 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

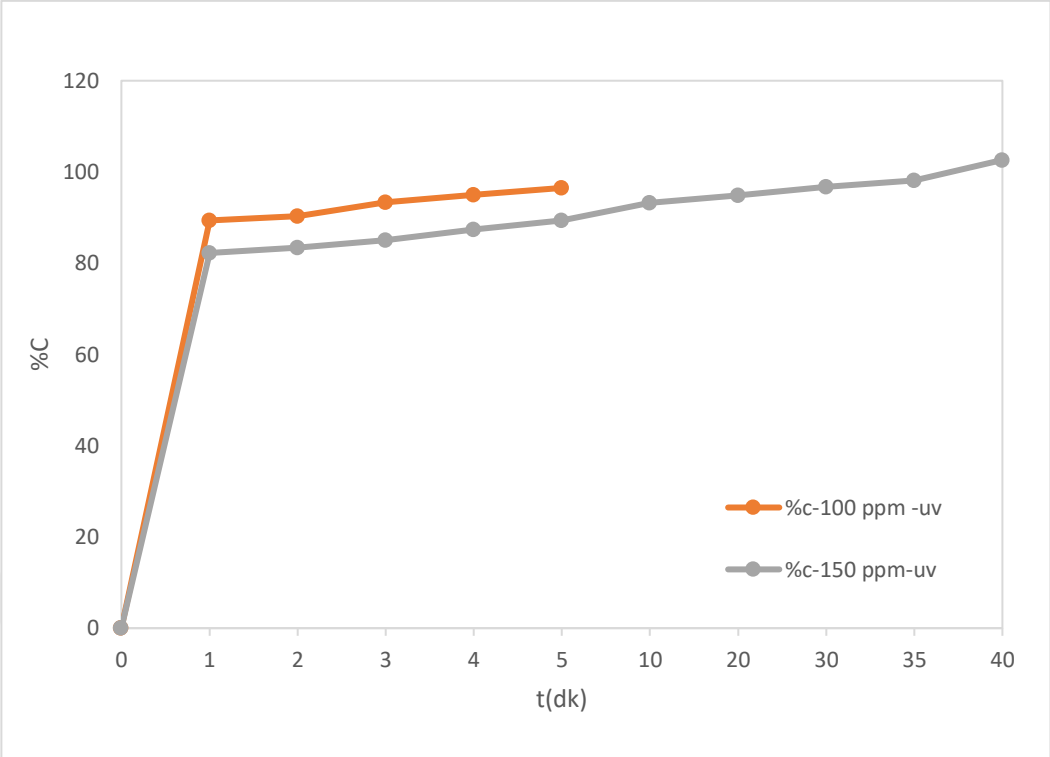


Şekil 3.44. 0,3 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

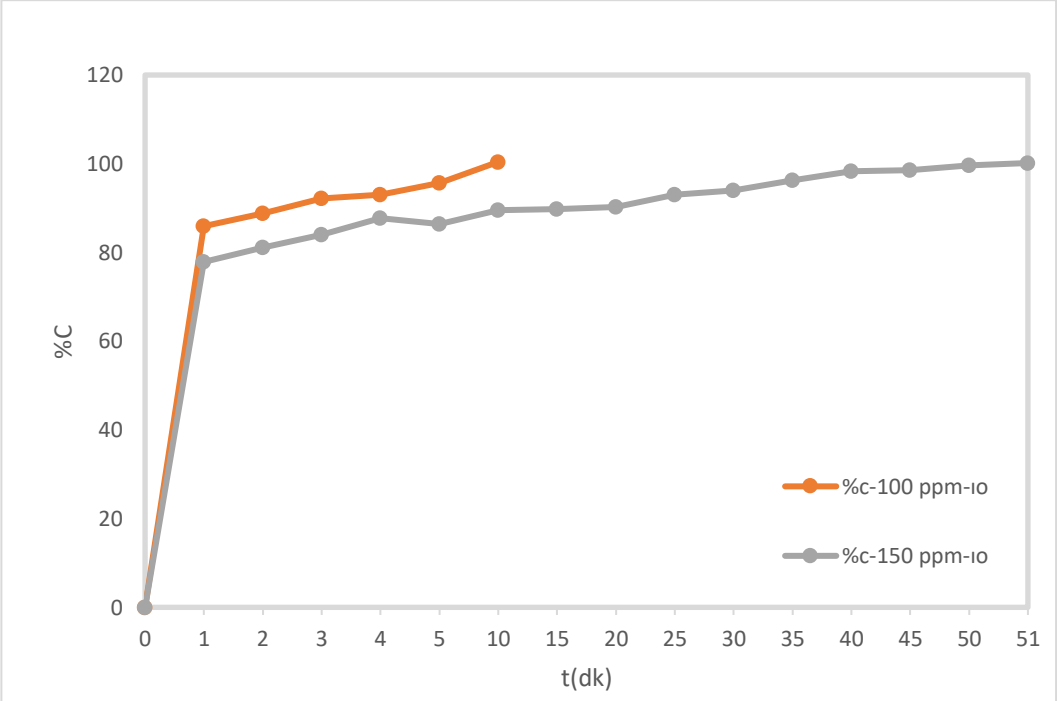


Şekil 3.45 0,3 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

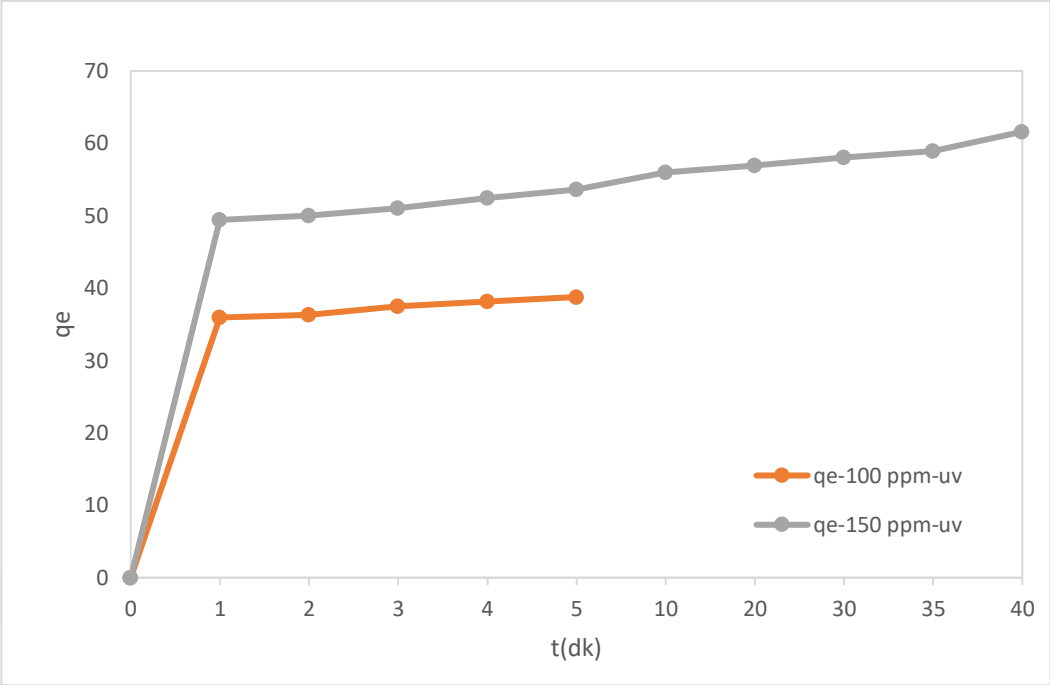
0,3 g PANI-ZnO (0,5 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.42-45' de verilmiştir. PANI-ZnO nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında etkili olduğu görülmektedir. 20 ppm boyar madde çözeltisi kısa sürede bozunduğu için fotokatalitik işlemlere 50,100 ve 150 ppm'lik çözeltilerle devam edilmiştir. Aynı şekilde saf PANI'ye göre ZnO nanopartikülünün ilavesi ile fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır (Tablo 3.3).



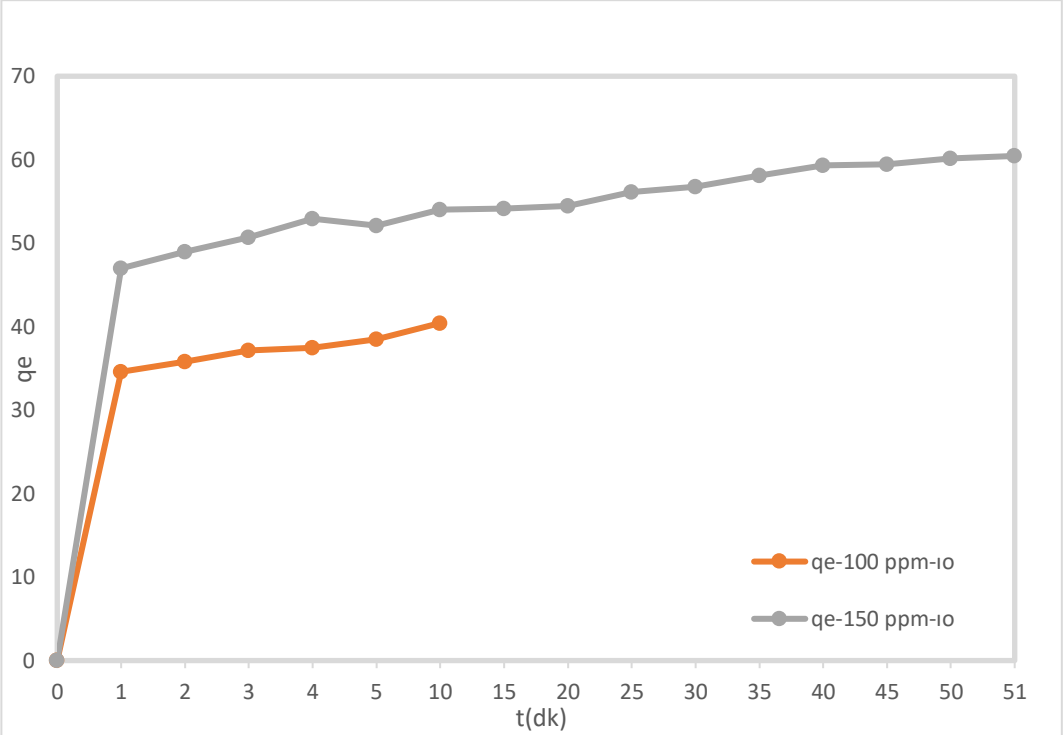
Şekil 3.46. 0,5 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.47. 0,5 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği



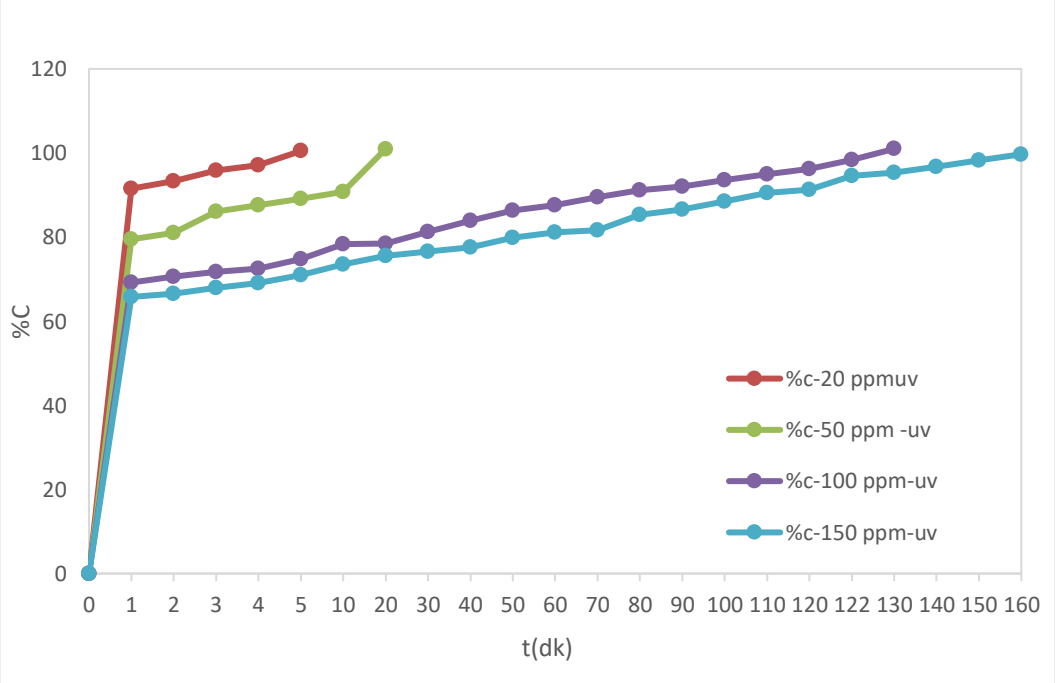
Şekil 3.48. 0,5 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği



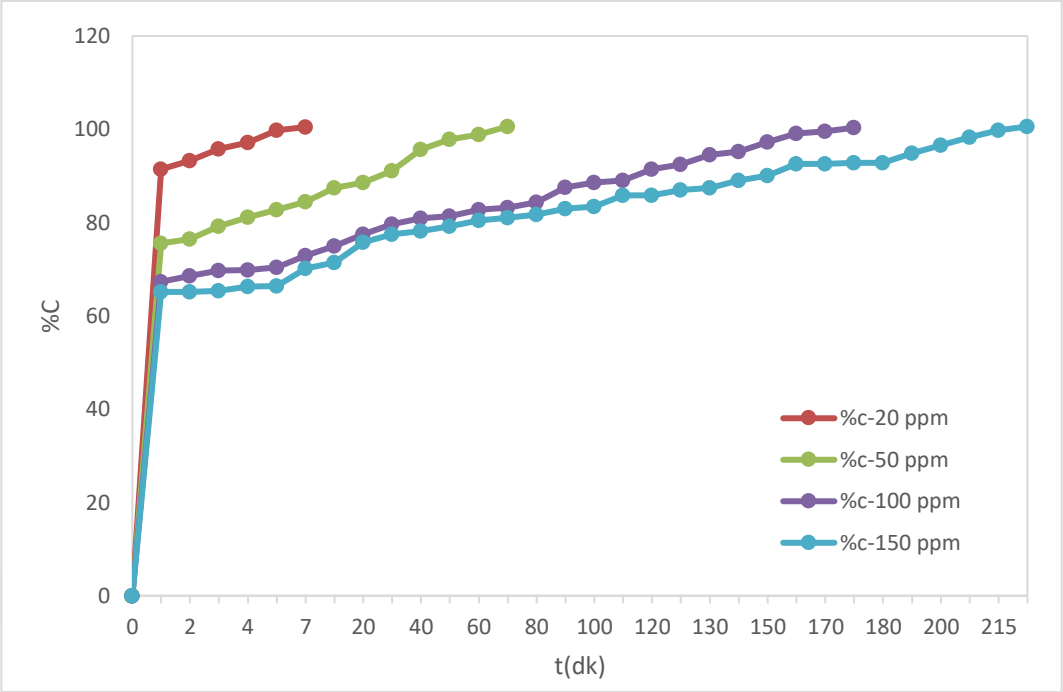
Şekil 3.49. 0,5 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

0,5 g PANI-ZnO (0,5 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.46-49' da verilmiştir. PANI-ZnO nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında etkili olduğu görülmektedir. 20 ve 50 ppm boyar madde çözeltisi kısa sürede bozunduğu için fotokatalitik işlemlere100 ve 150 ppm'lik çözeltilerle devam edilmiştir. Aynı şekilde saf PANI'ye göre ZnO nanopartikülünün ilavesi ile fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır (Tablo 3.3).

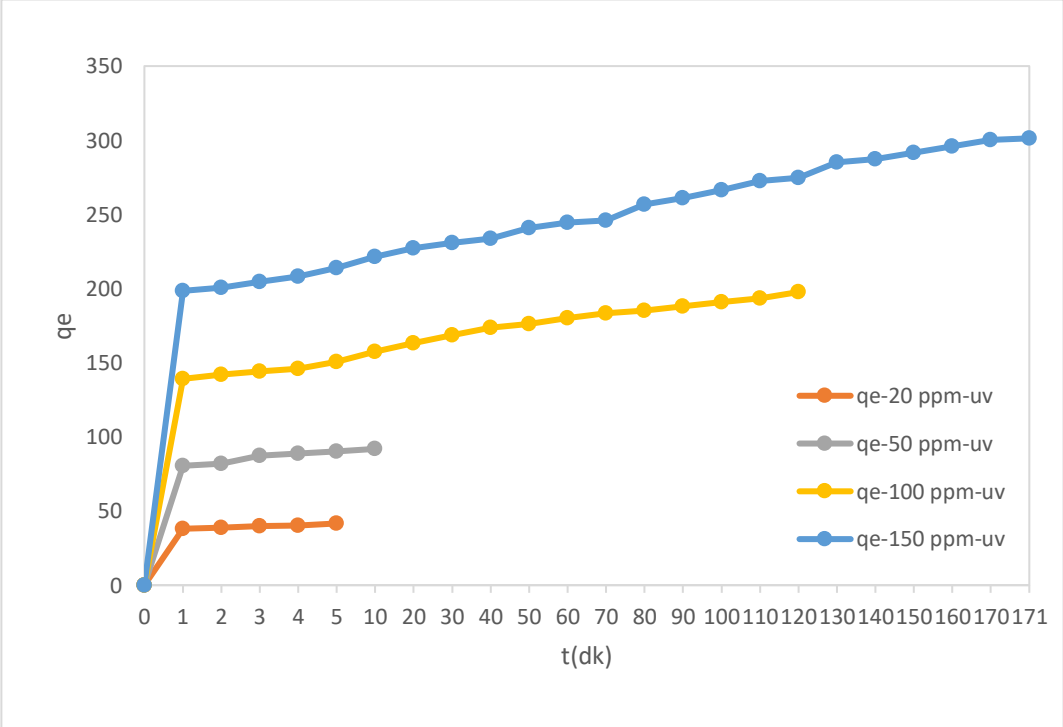
PANI-ZnO (1 g) fotokatalizörünü içeren Kongo kırmızısı boyar maddesi için hem UV'li hem de ışıksız ortamda yüzde bozunma ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi grafikleri aşağıdaki gibidir:



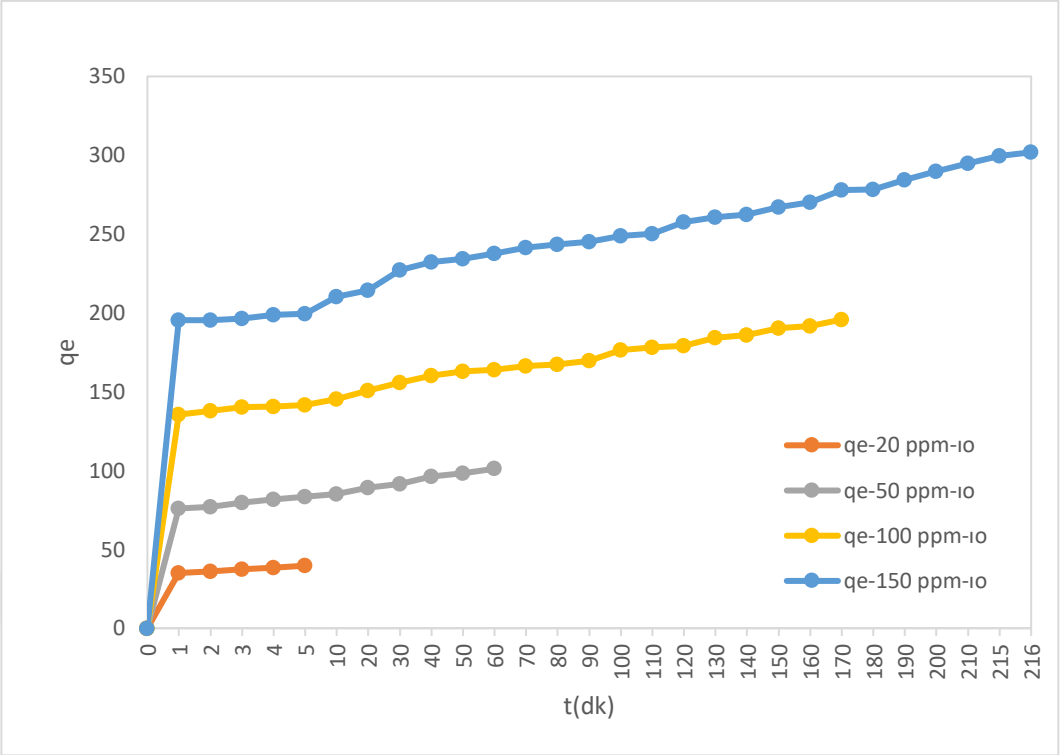
Şekil 3.50. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.51. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

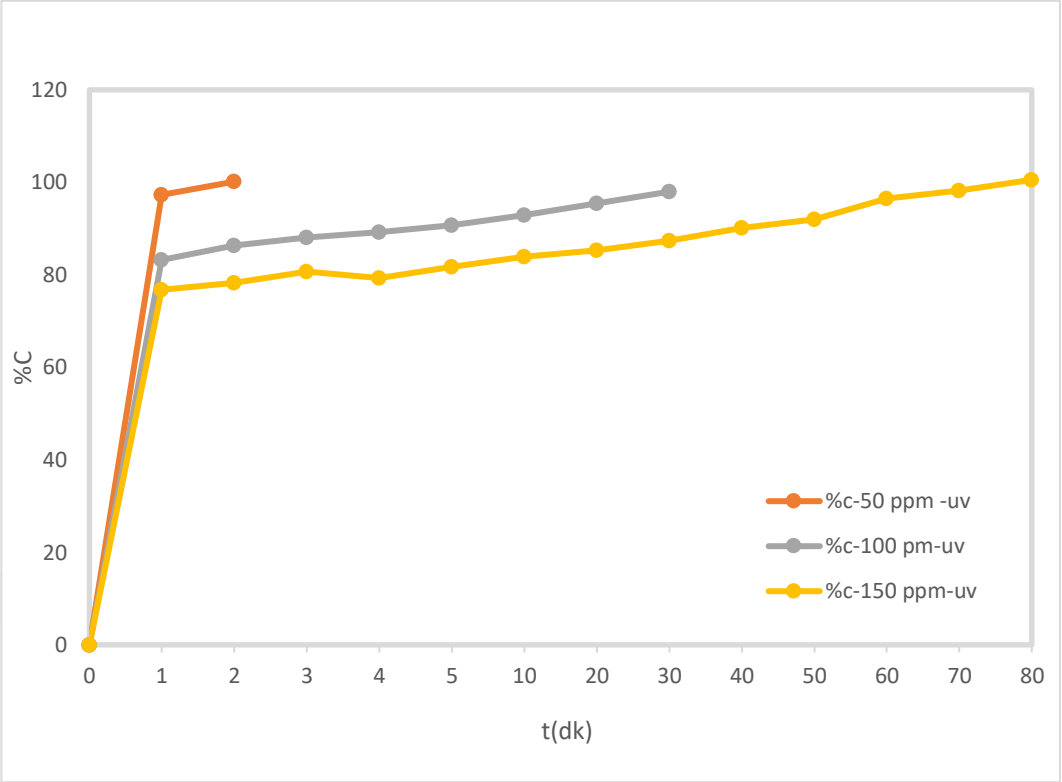


Şekil 3.52. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

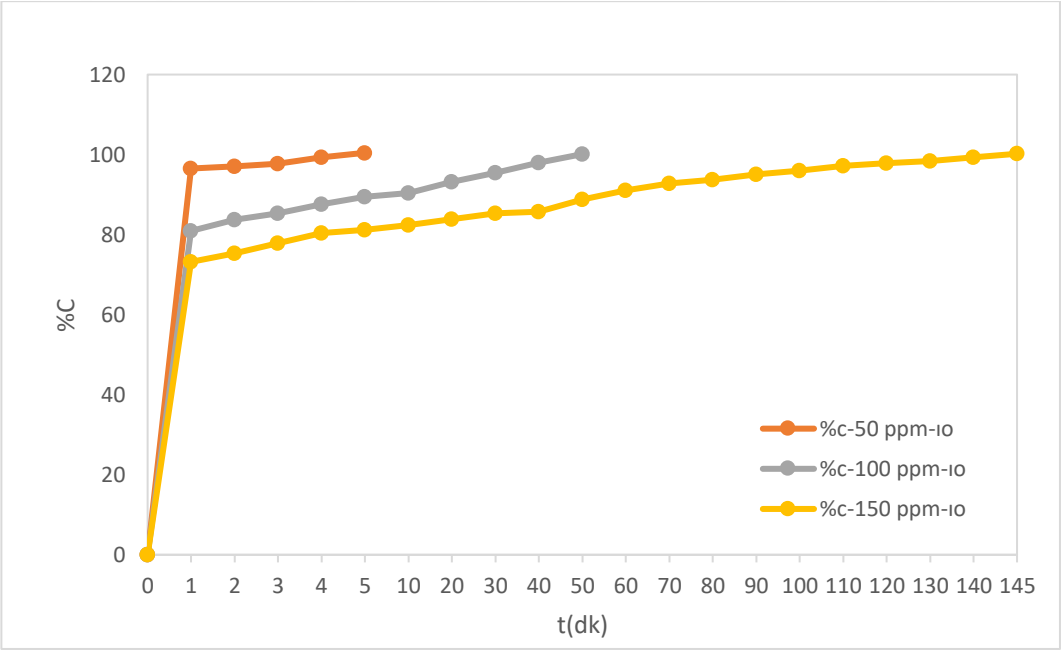


Şekil 3.53. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

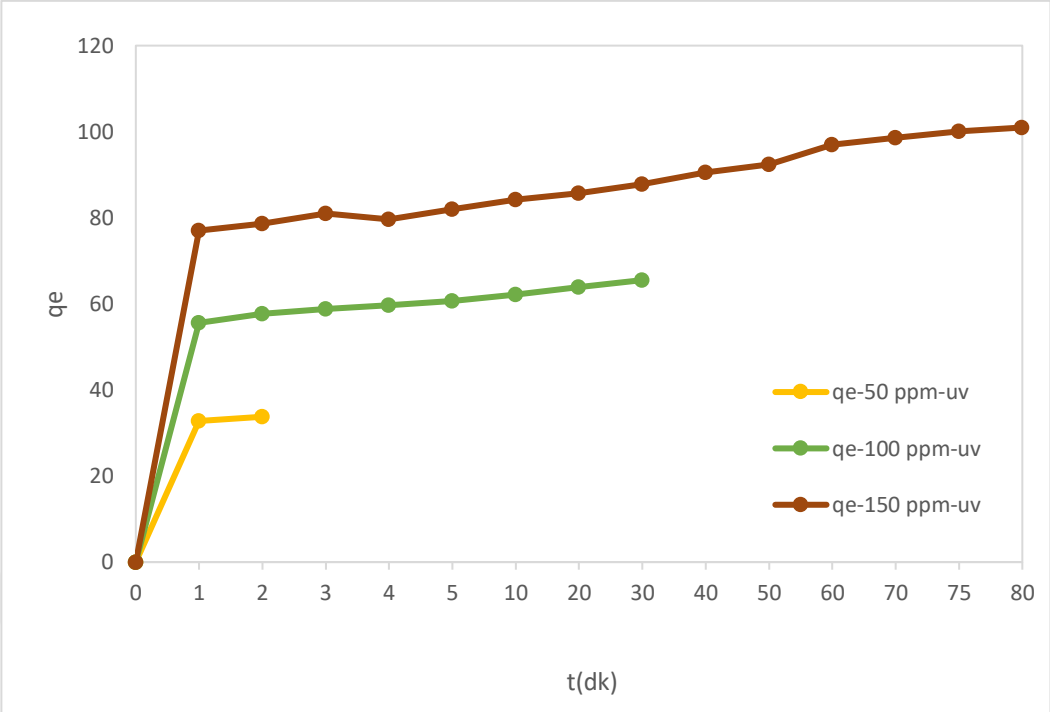
0,1g PANI-ZnO (1 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.50-53'de verilmiştir. PANI-ZnO nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında etkili olduğu görülmektedir. Saf PANI'ye göre ZnO nanopartikülünün ilavesi ile fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır (Tablo 3.3). Fotokatalizör miktarı arttıkça dengedeki absorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.



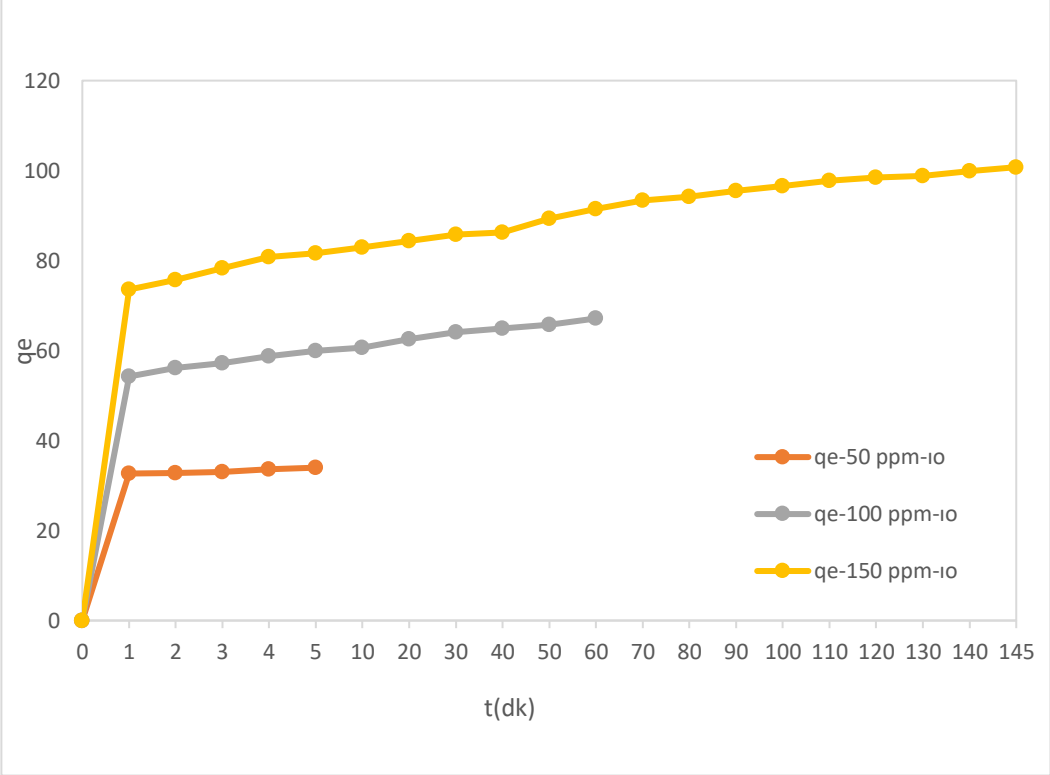
Şekil 3.54. 0,3 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.55. 0,3 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

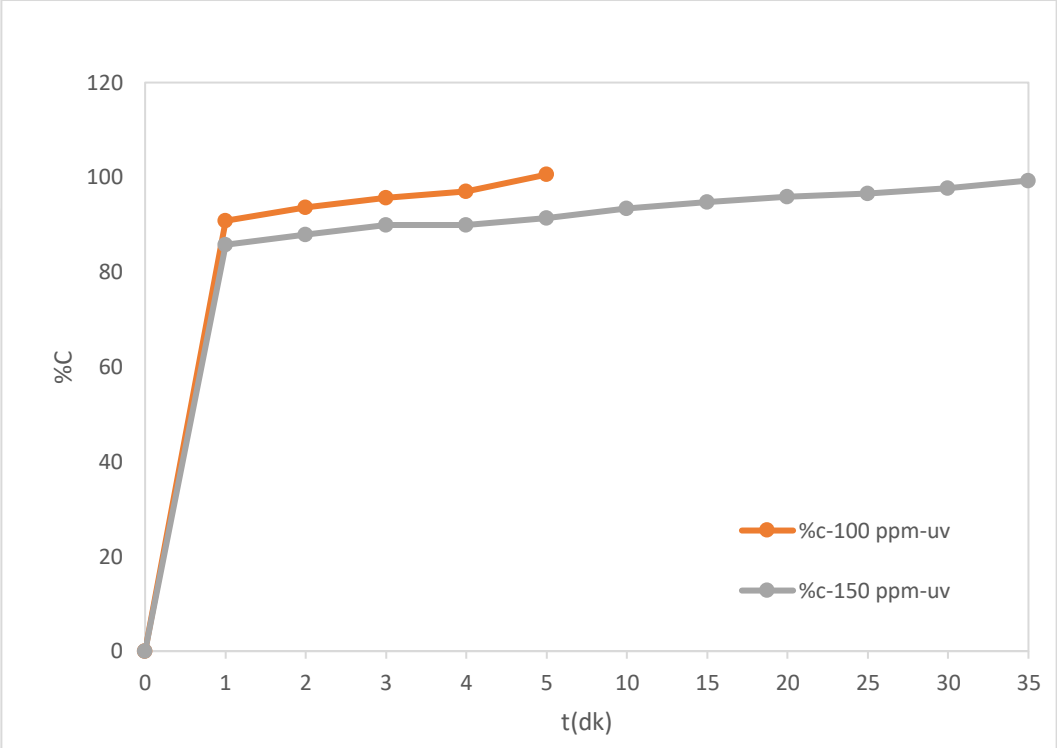


Şekil 3.56. 0,3 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

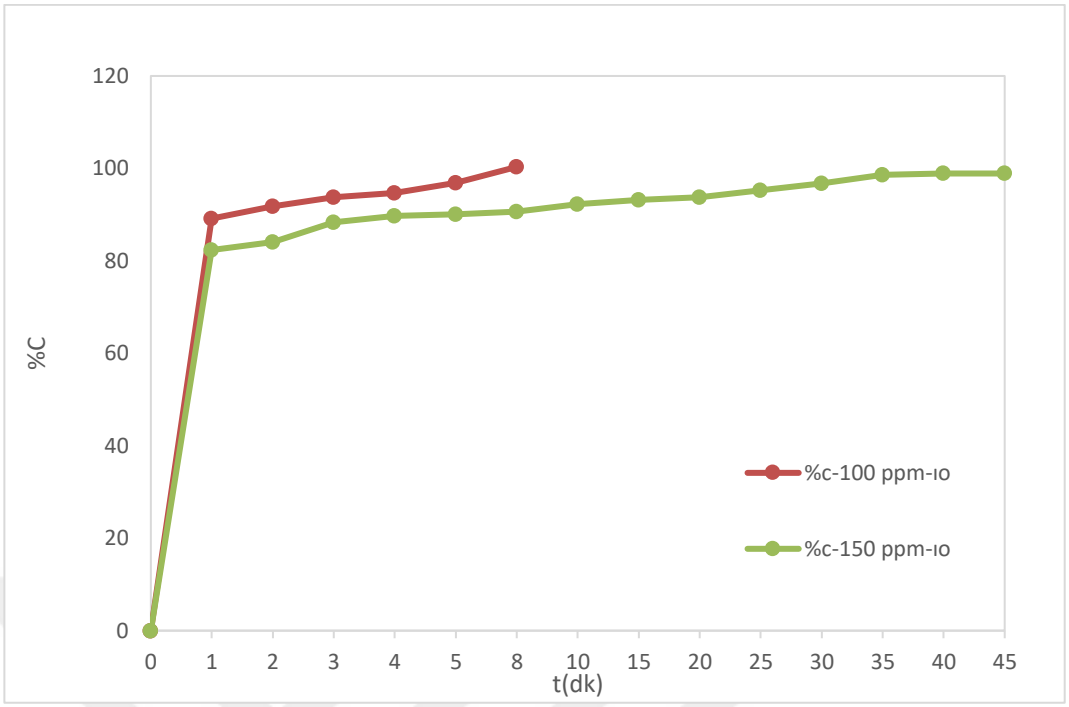


Şekil 3.57. 0,3 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

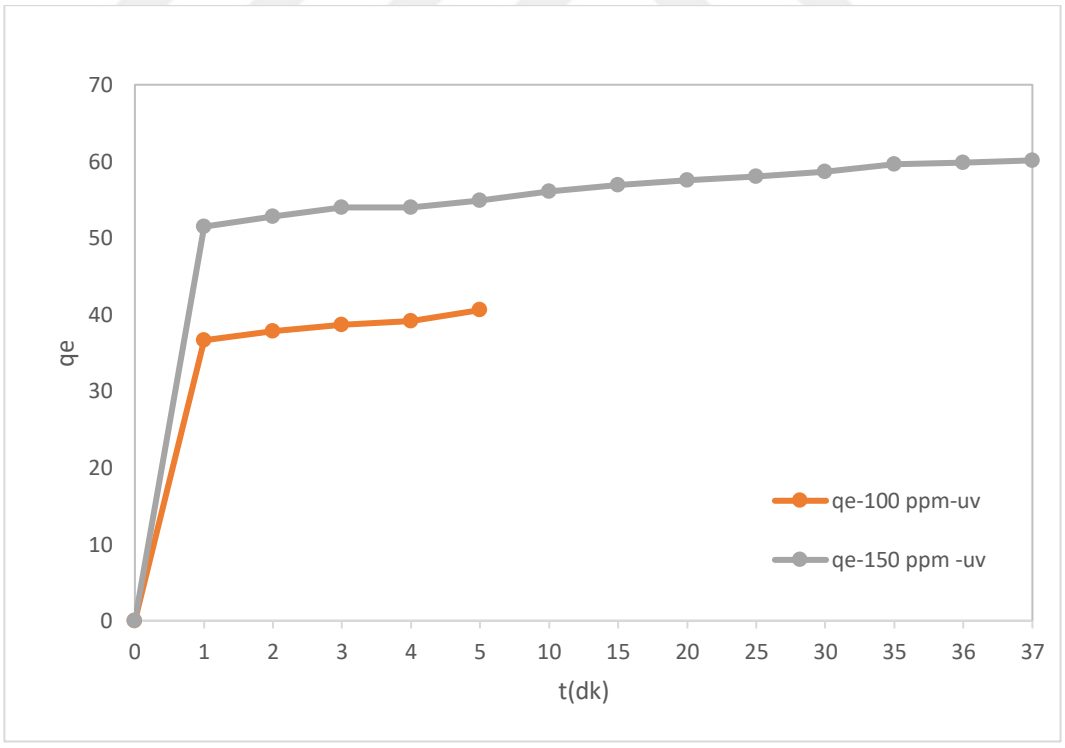
0,3g PANI-ZnO (1 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.54-57'de verilmiştir. 20 ppm boya çözeltisi hemen bozunduğu için degradasyona diğer çözelti derişimleri ile devam edilmiştir. 0,1g PANI-ZnO (1 g) fotokatalizörüne göre 0,3g PANI-ZnO (1 g) fotokatalizörü daha kısa sürede % bozunmaya ulaşmıştır (Tablo 3.3).



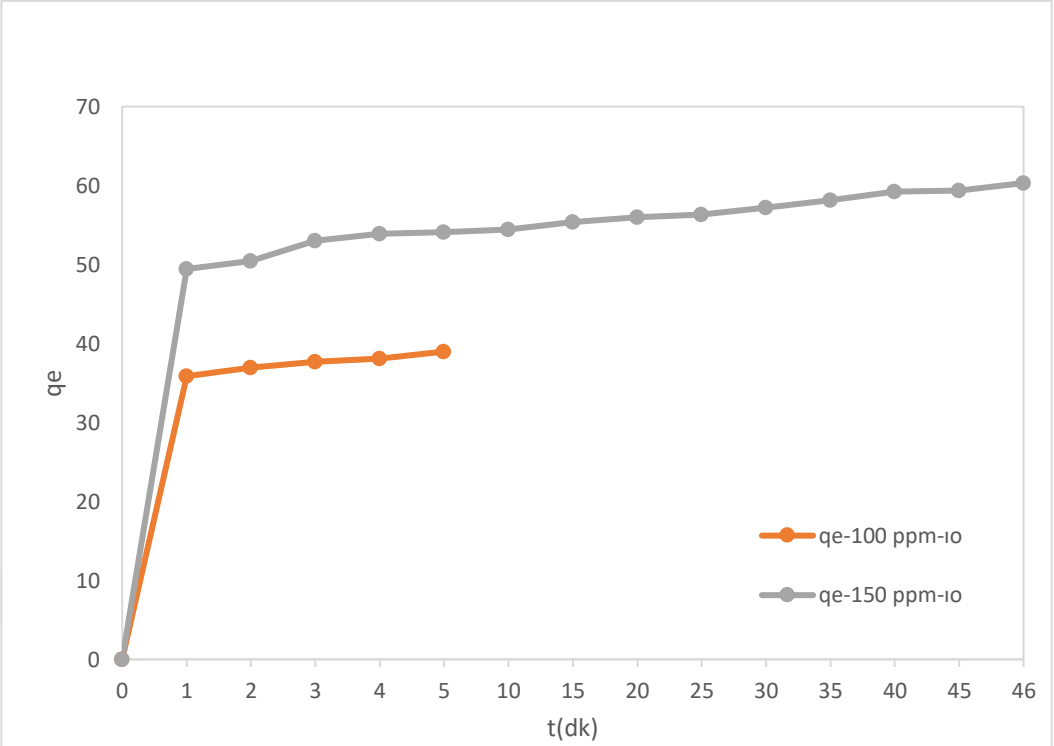
Şekil 3.58. 0,5 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.59. 0,5 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği



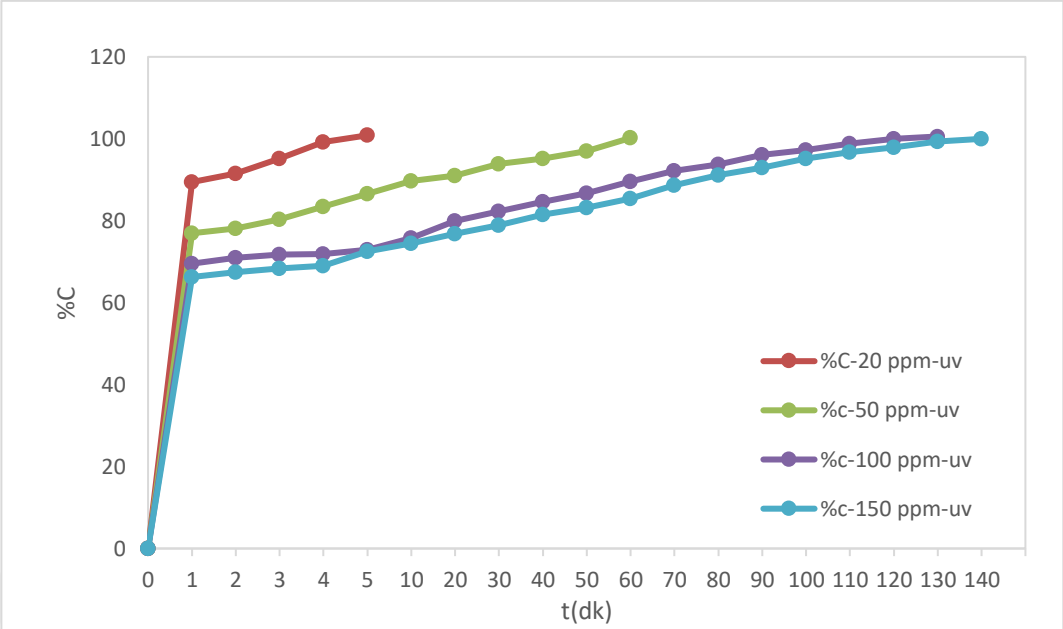
Şekil 3.60. 0,5 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği



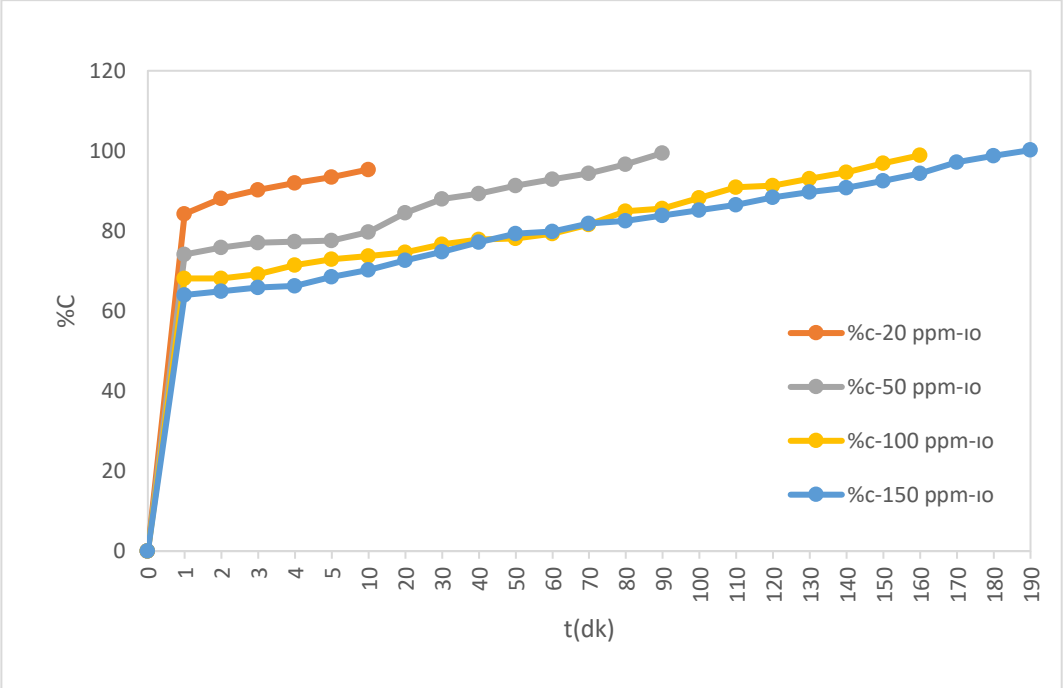
Şekil 3.61. 0,5 g PANI-ZnO (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

0,5 g PANI-ZnO (1 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.58-61'de verilmiştir. 20 ve 50 ppm boya çözeltisi hemen bozunduğu için degradasyona diğer çözelti derişimleri ile devam edilmiştir. 0,1g PANI-ZnO (1 g), 0,3g PANI-ZnO (1 g) fotokatalizörlerine göre 0,5 g PANI-ZnO (1 g) fotokatalizörü daha kısa sürede % bozunmaya ulaşmıştır (Tablo 3.3).

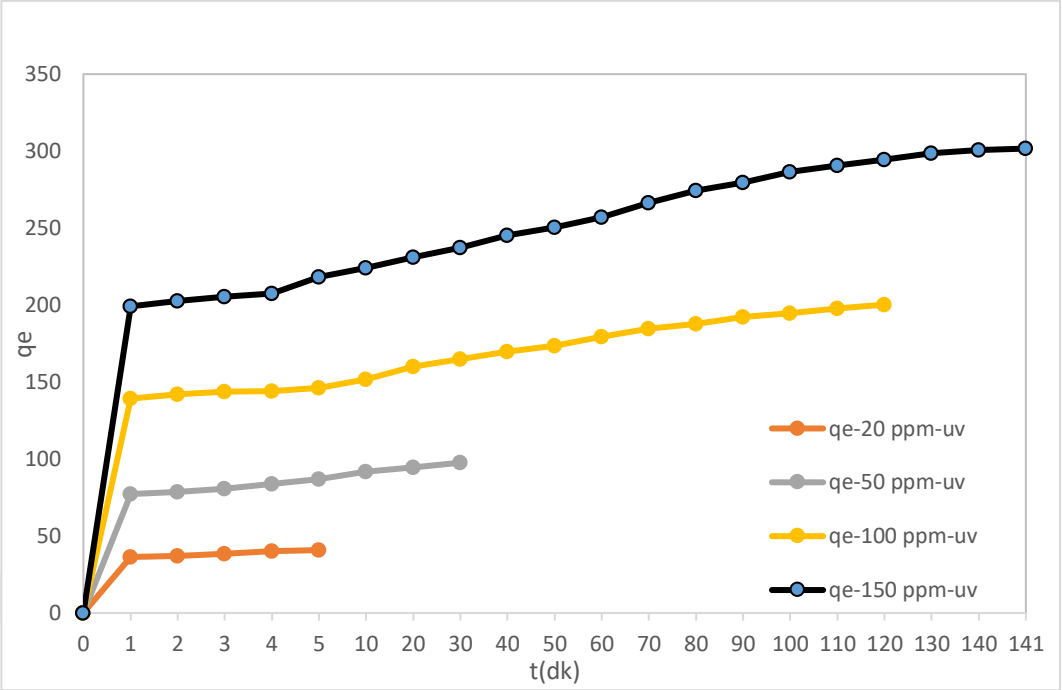
PANI-ZrO_2 (0,1 g) fotokatalizörünü içeren Kongo kırmızısı boyar maddesi için hem UV'li hem de ışıksız ortamda yüzde bozunma ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi grafikleri aşağıdaki gibidir:



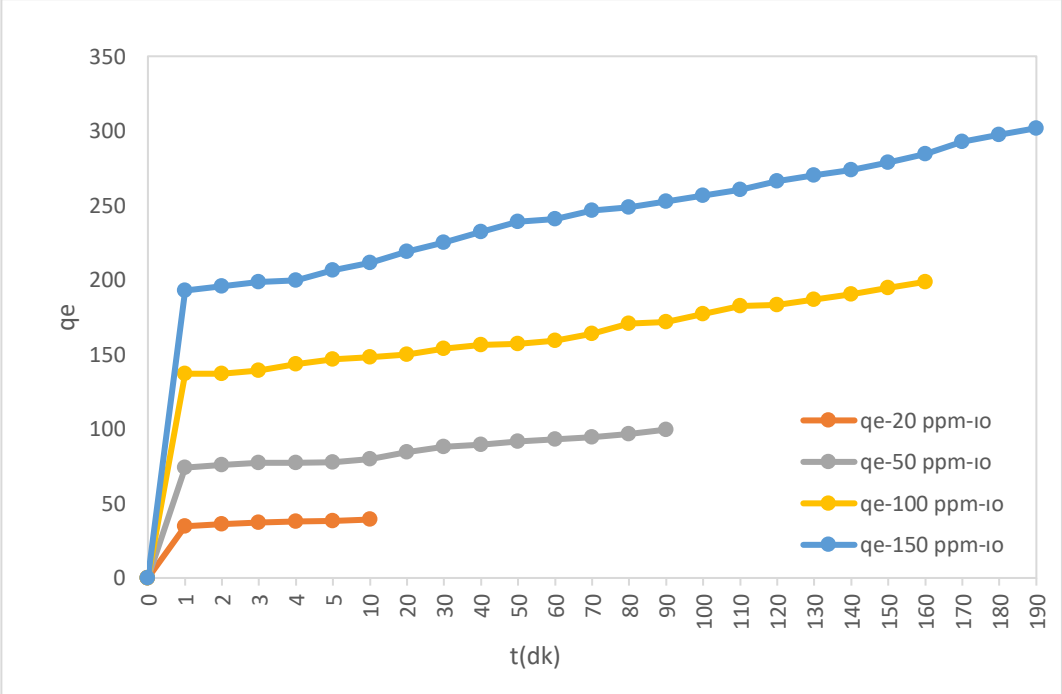
Şekil 3.62. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.63. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

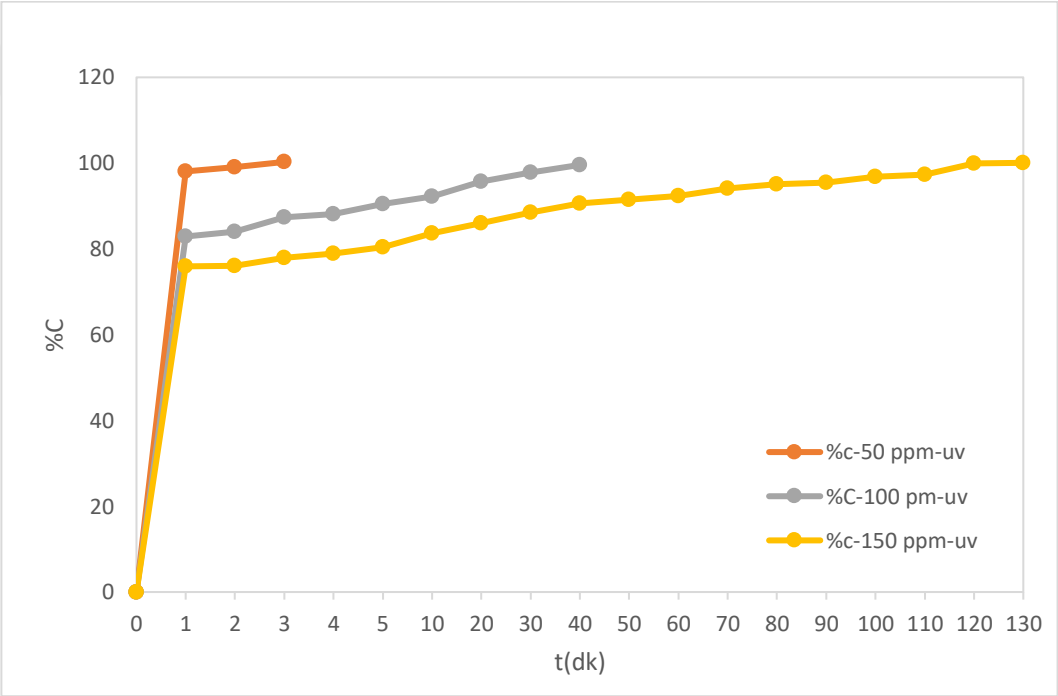


Şekil 3.64. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

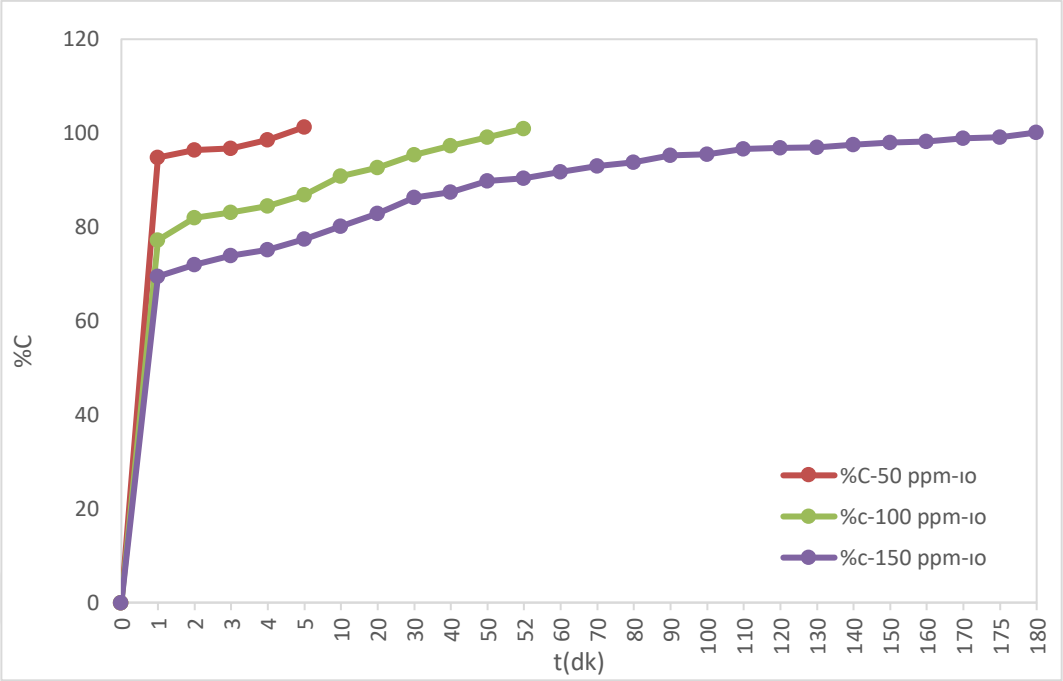


Şekil 3.65. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

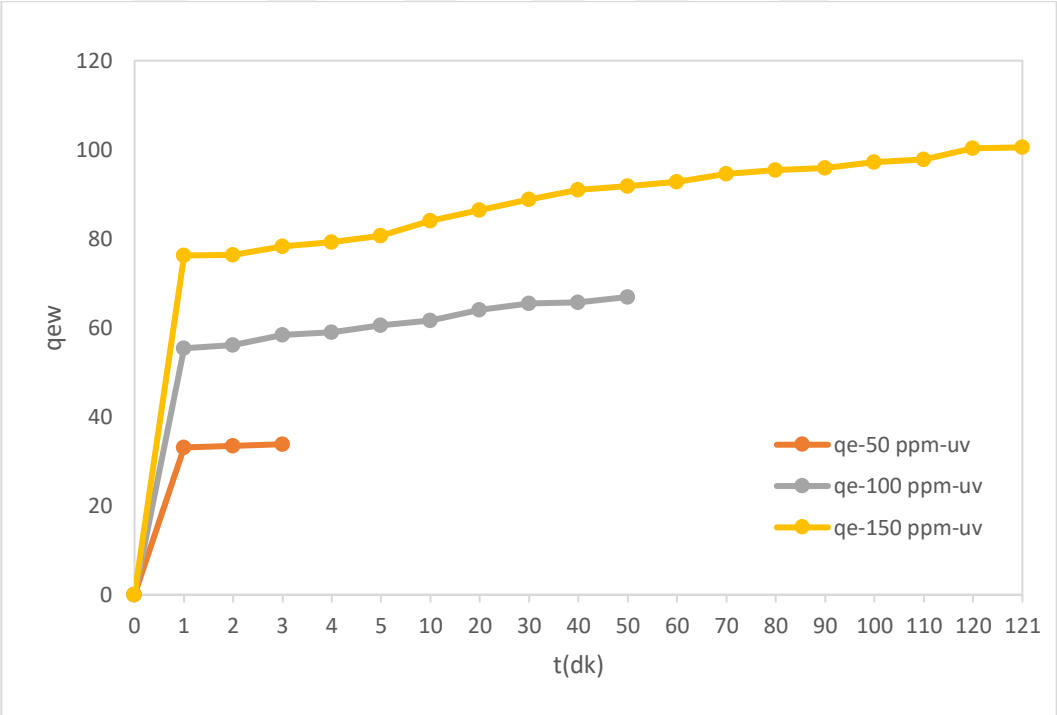
0,1 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.62-65' te verilmiştir. PANI- ZrO_2 nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında oldukça etkili olduğu görülmektedir. PANI-ZnO nanokompozitine kıyasla degradasyon daha kısa sürmüştür. ZrO_2 metal oksidinin daha geniş olan band boşluk enerjisi sayesinde PANI polimeri daha fazla modifiye olabilmiştir. Saf PANI-ZnO ve PANI-ZnO fotokatalizörlerine göre ZrO_2 nanopartikülünün PANI 'ye ilavesi ile fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır (Tablo 3.3).



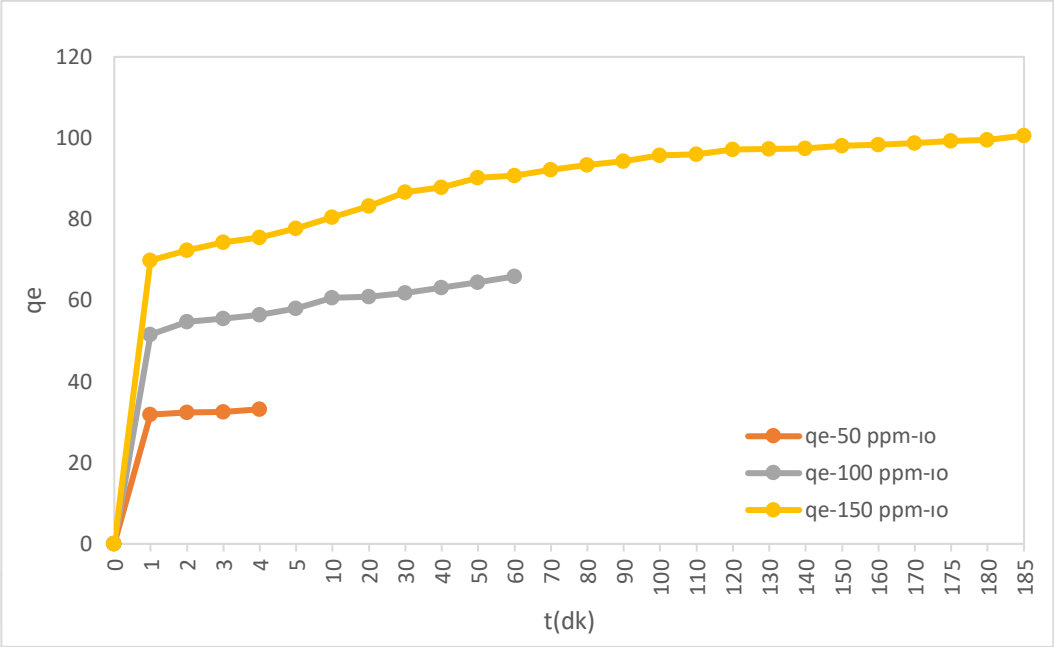
Şekil 3.66. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.67. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

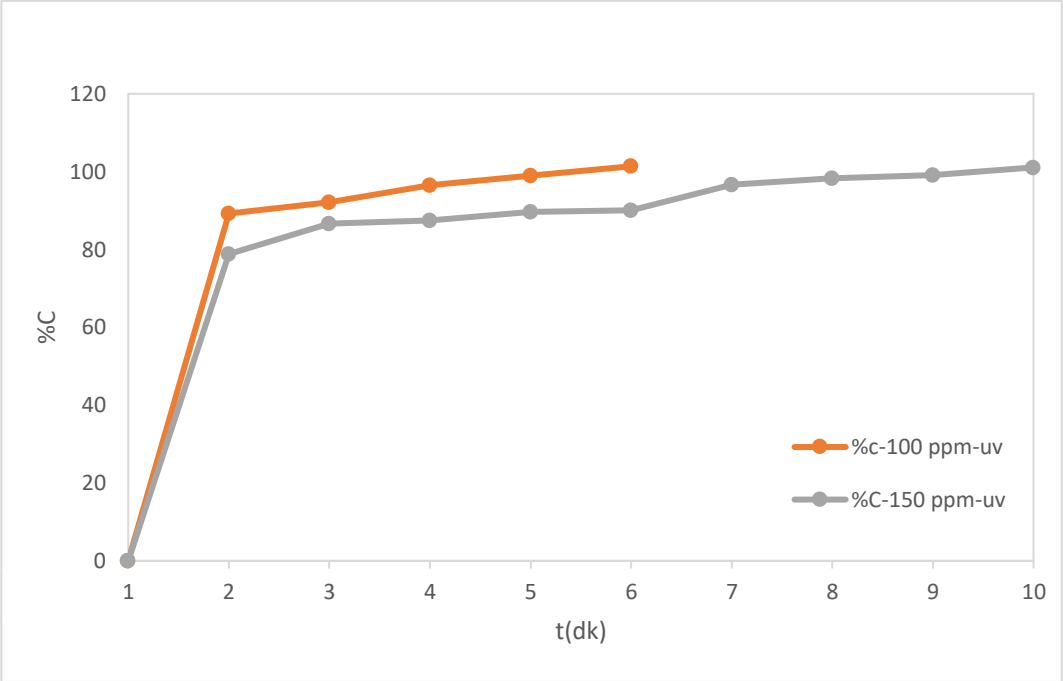


Şekil 3.68. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

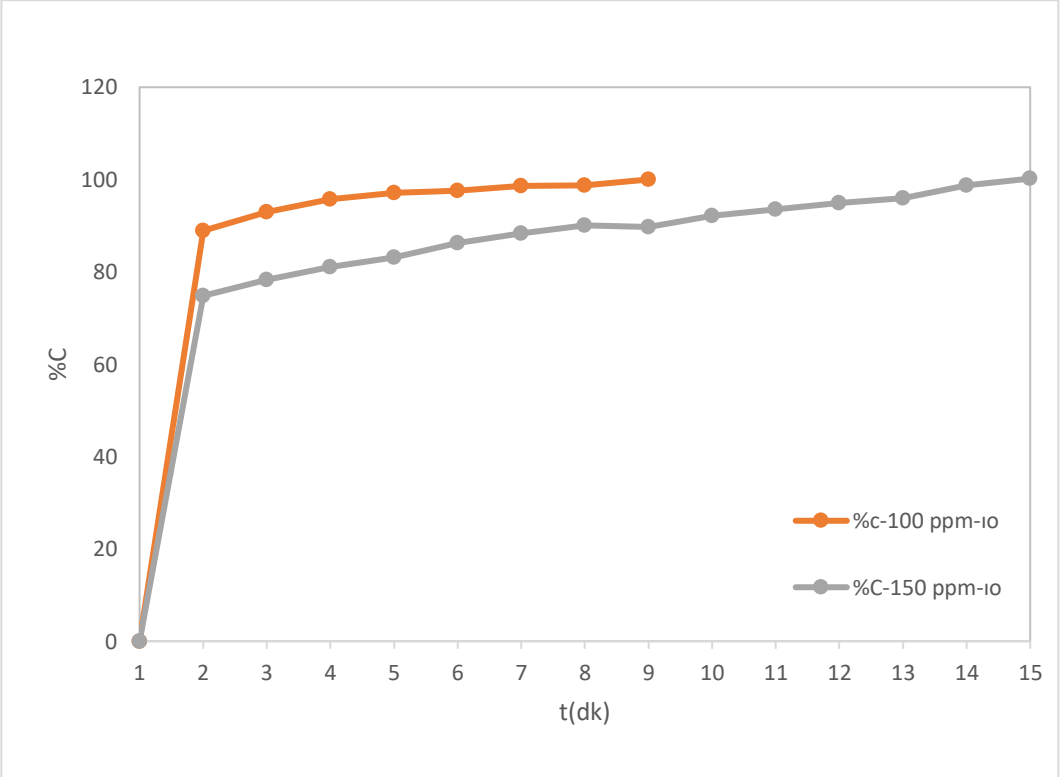


Şekil 3.69. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

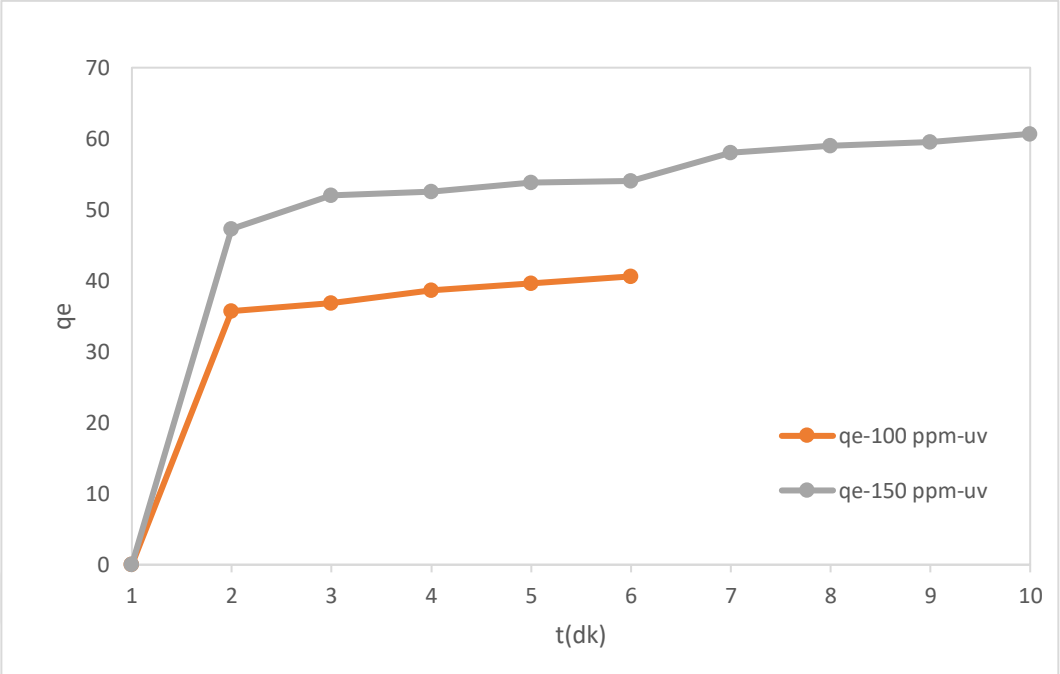
0,3 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.66-69 'da verilmiştir. PANI- ZrO_2 nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında oldukça etkili olduğu görülmektedir. 20 ppm boya çözeltisi kısa sürede bozunmaya uğramış ve diğer çözelti derişimleri ile degradasyon işlemlerine devam edilmiştir. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) fotokatalizörlerine göre 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) nanopartikülünün fotokatalitik bozunmanın süresi azalmıştır (Tablo 3.3).



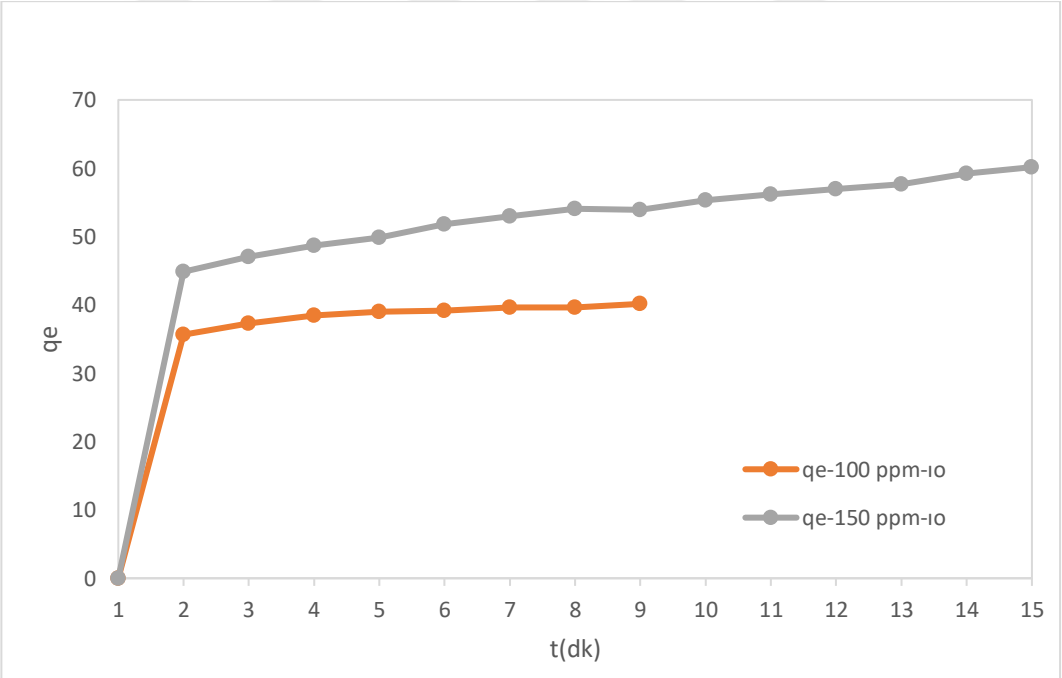
Şekil 3.70. 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.71. 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği



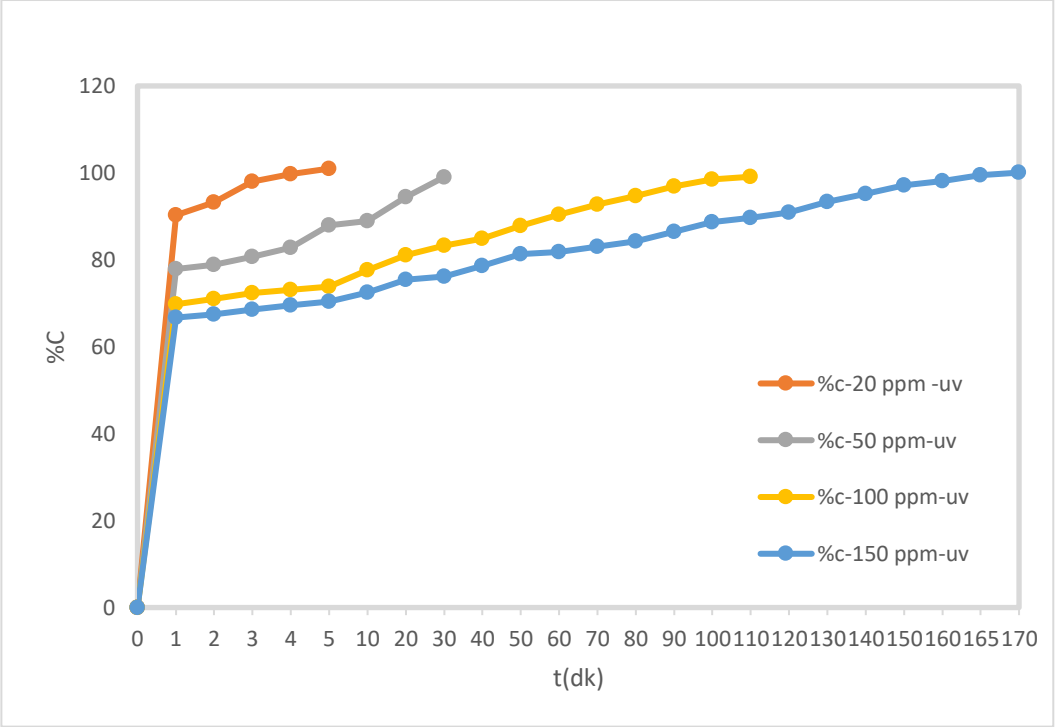
Şekil 3.72. 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği



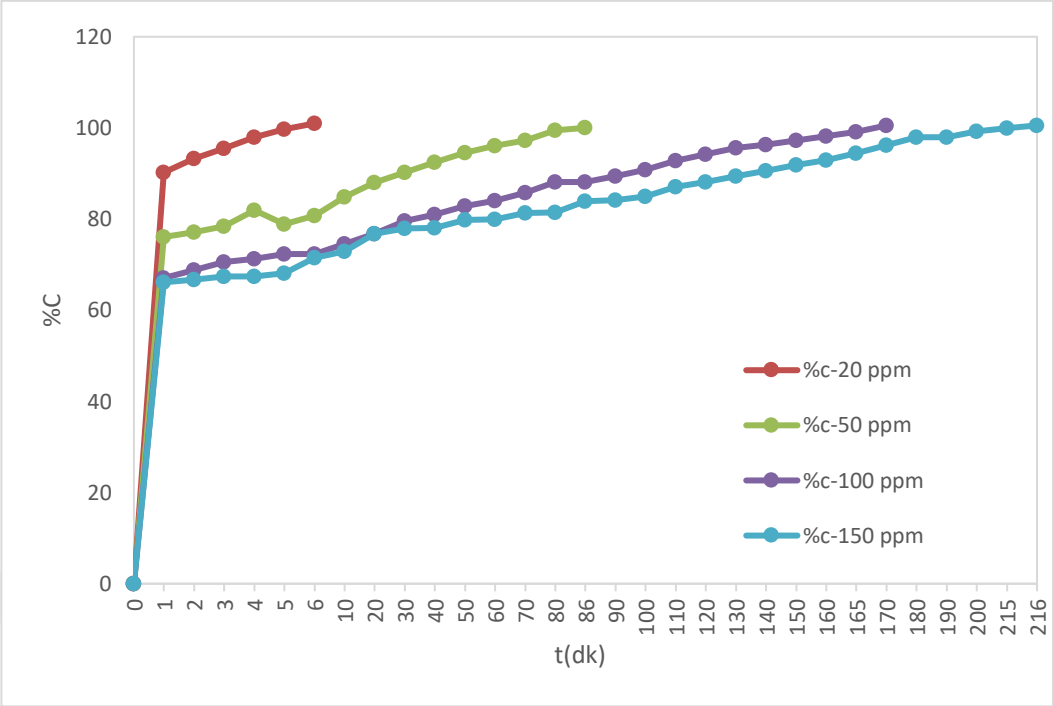
Şekil 3.73. 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

0,5 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şeki 3.70-73'de verilmiştir. PANI- ZrO_2 nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında oldukça etkili olduğu görülmektedir. 20ve 50 ppm boya çözeltisi kısa sürede bozunmaya uğramıştır. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) fotokatalizörlerine göre 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) nanopartikülünün fotokatalitik bozunmanın süresi hem ışıklı hem de ışıksız ortamda azalmıştır (Tablo 3.3).

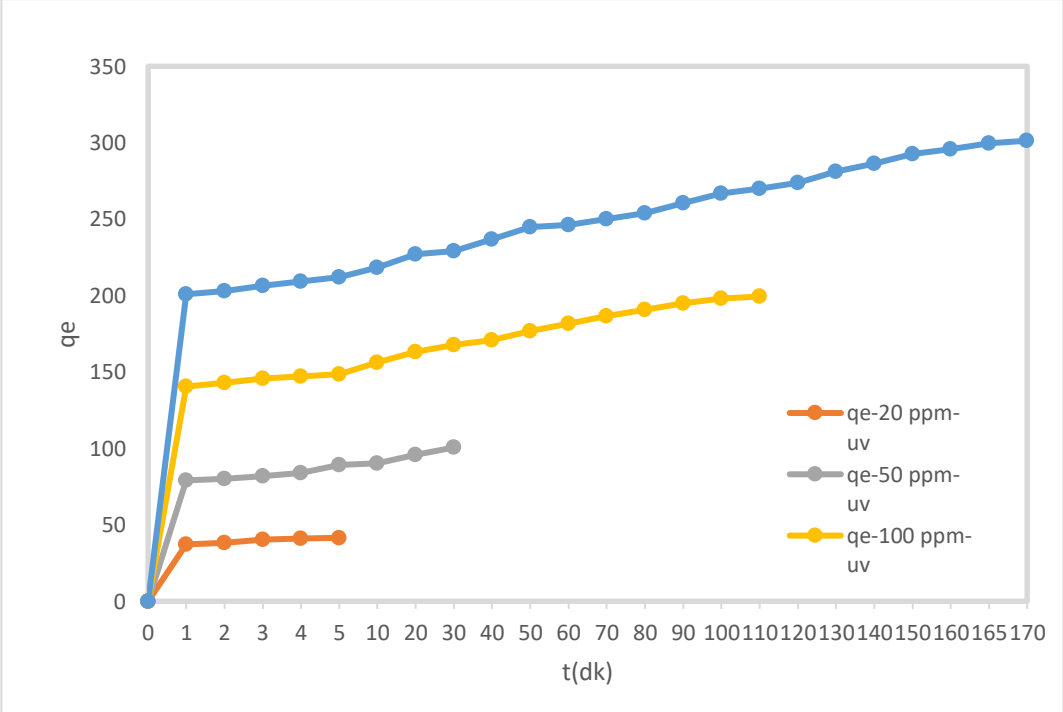
PANI-ZrO_2 (0.5 g) fotokatalizörünü içeren Kongo kırmızısı boyar maddesi için hem UV'li hem de ışıksız ortamda yüzde bozunma ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi grafikleri aşağıdaki gibidir:



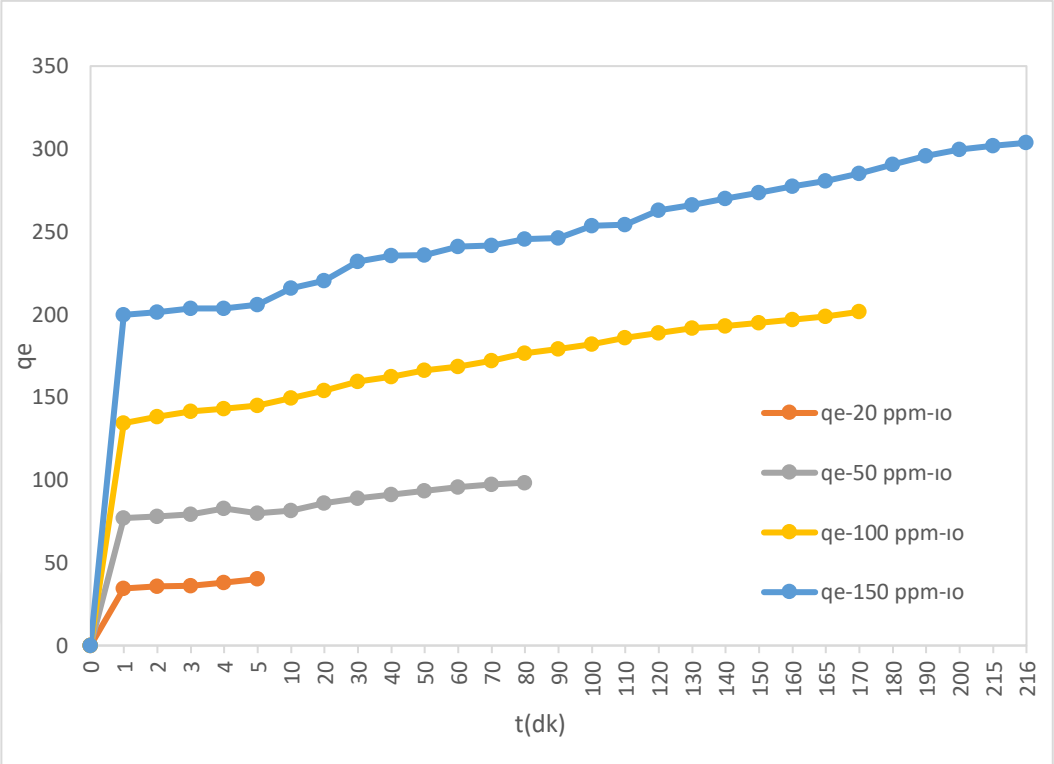
Şekil 3.74. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.75. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

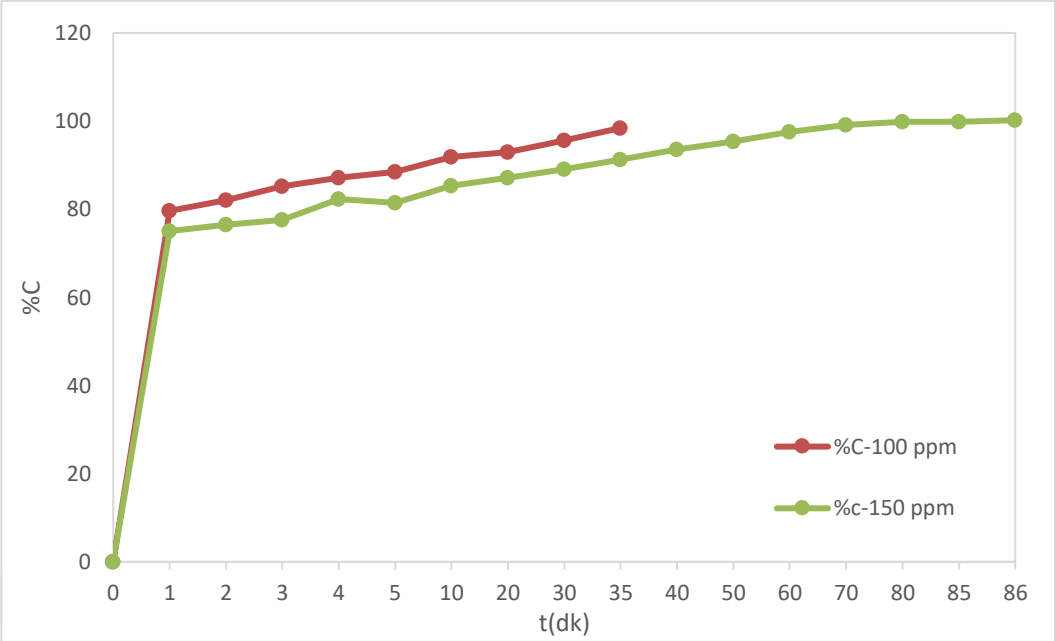


Şekil 3.76. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

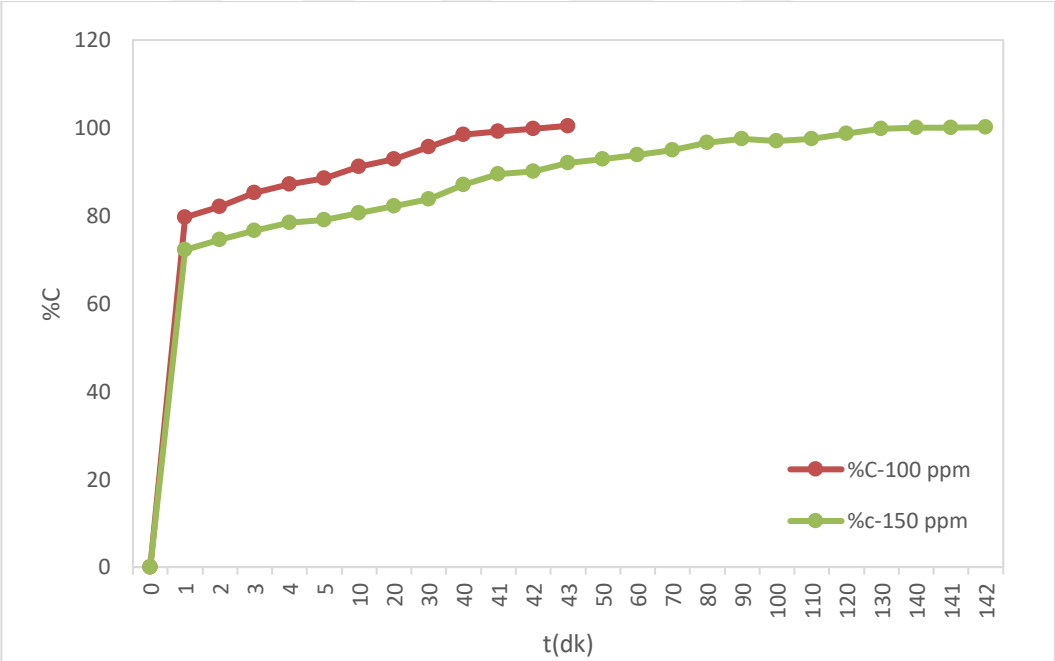


Şekil 3.77. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

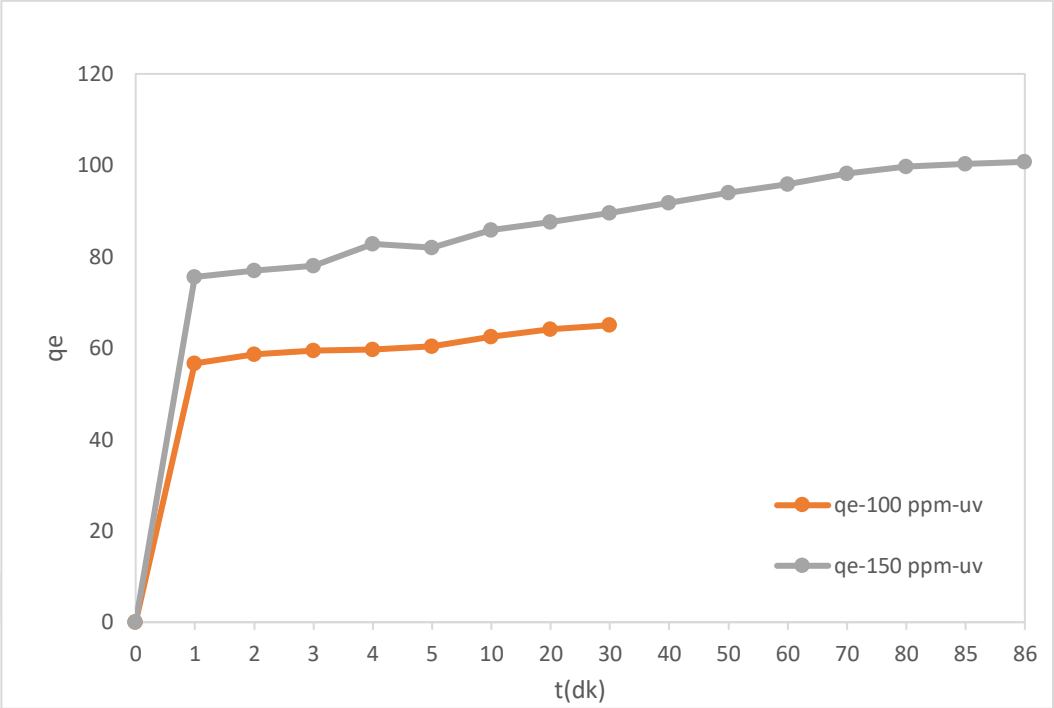
0,1 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.74-77'de verilmiştir. PANI- ZrO_2 nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında etkili olduğu görülmektedir. Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında fotokatalizör miktarı arrtıkça hem UV' li hem de ışıksız ortamda % bozunma zamanı azalmıştır (Tablo 3.3).



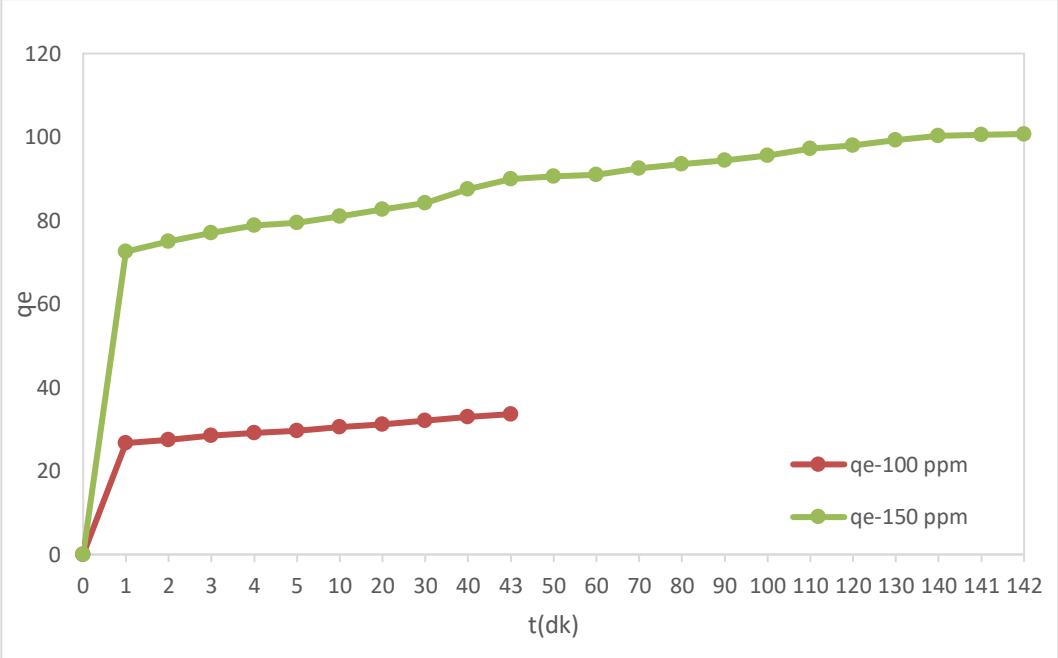
Şekil 3.78. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.79. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

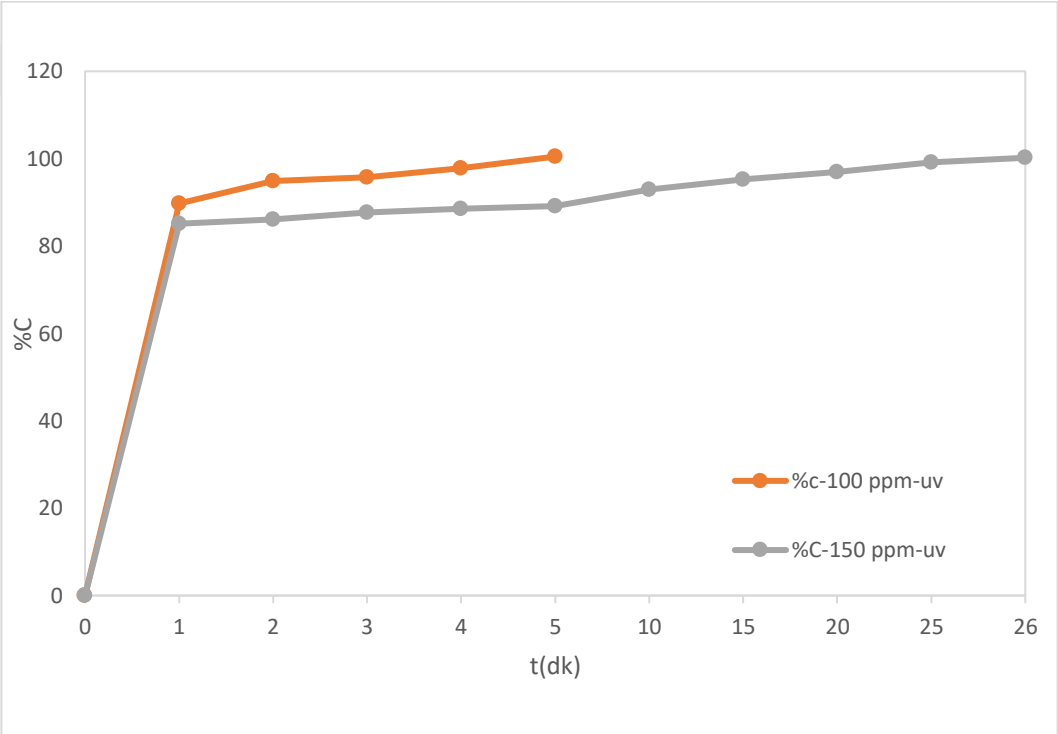


Şekil 3.80. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

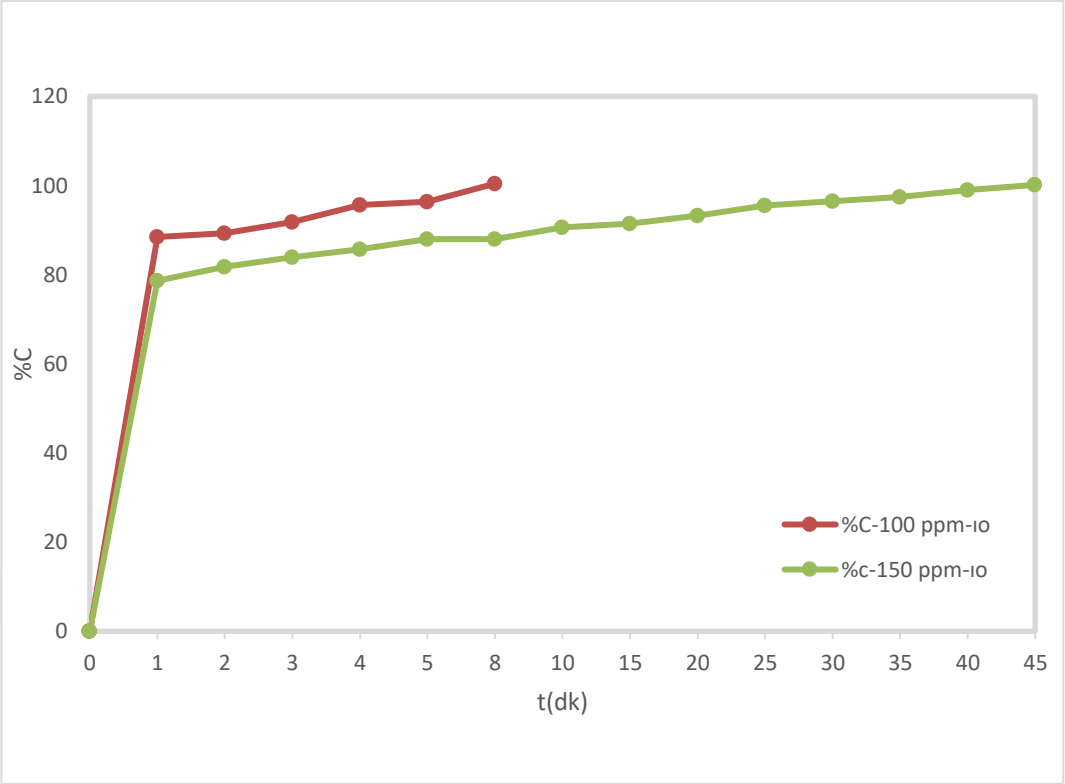


Şekil 3.81. 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

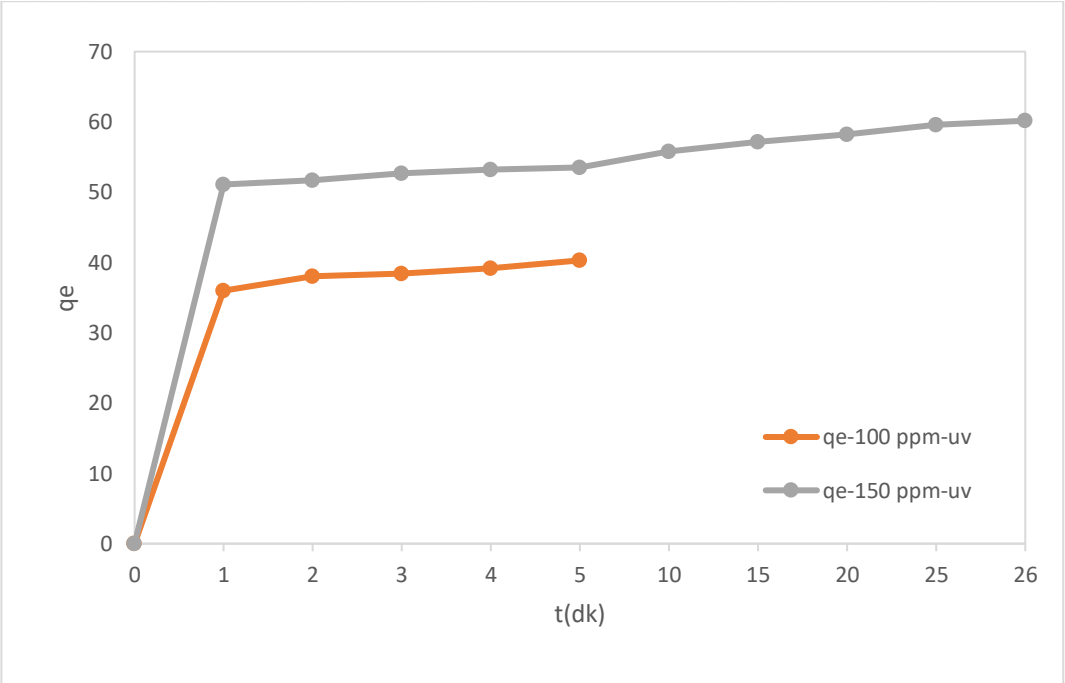
0,3 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.78-81'de verilmiştir. PANI- ZrO_2 nanokompozitinin boyar madde çözeltisinin bozunmasında etkili olduğu görülmektedir. 20 ve 50 ppm boya çözeltileri kısa sürede bozunduğundan fotokatalitik şlemlere 100 ve 150 ppm boya çözeltileri ike devam edildi. Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında fotokatalizör miktarı arrtıkça hem UV' li hem de ışıksız ortamda % bozunma zamanı azalmıştır (Tablo 3.3). Buna bağlı oalarak da absorpsiyon kapasiteleri artmaktadır.



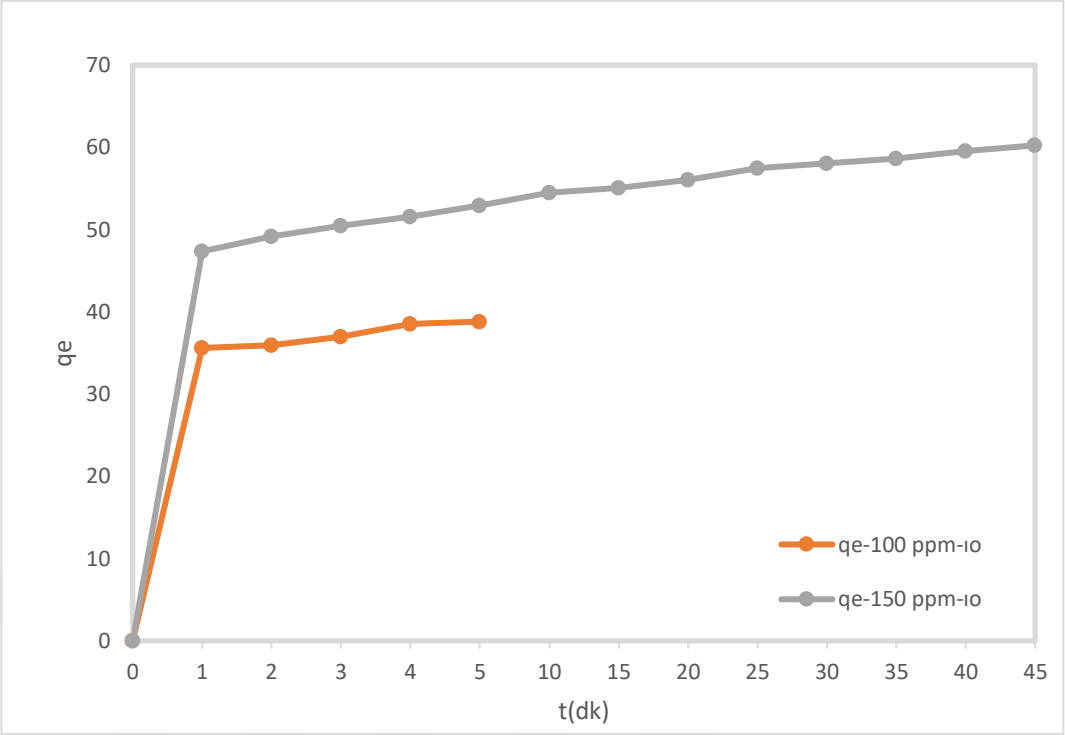
Şekil 3.82. 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.83. 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği



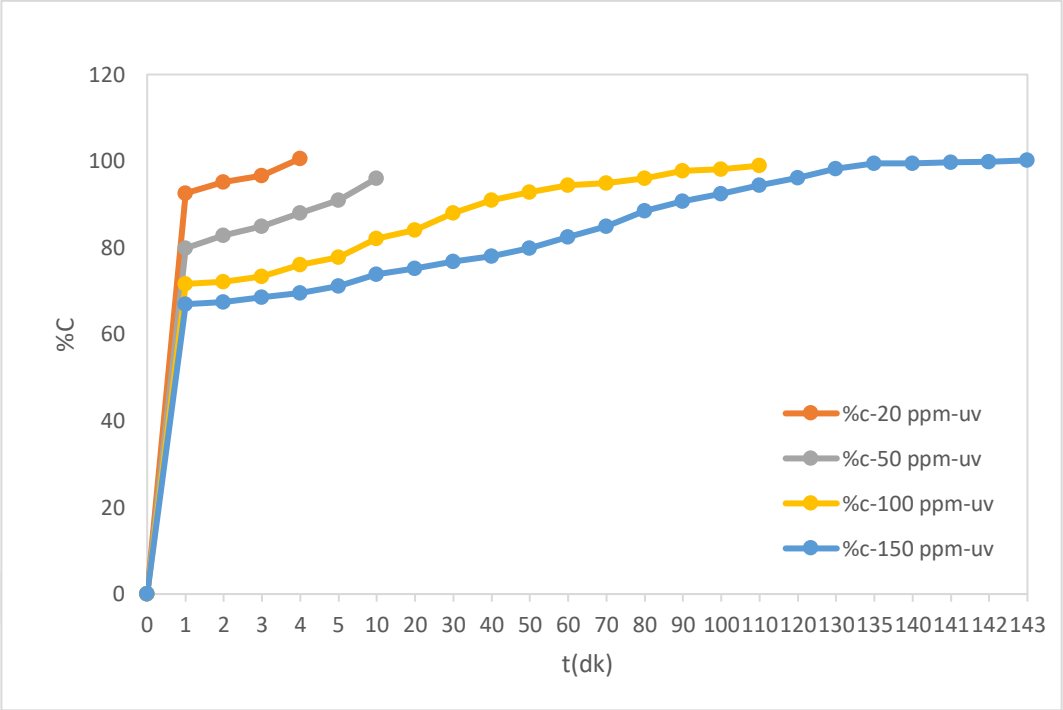
Şekil 3.84. 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği



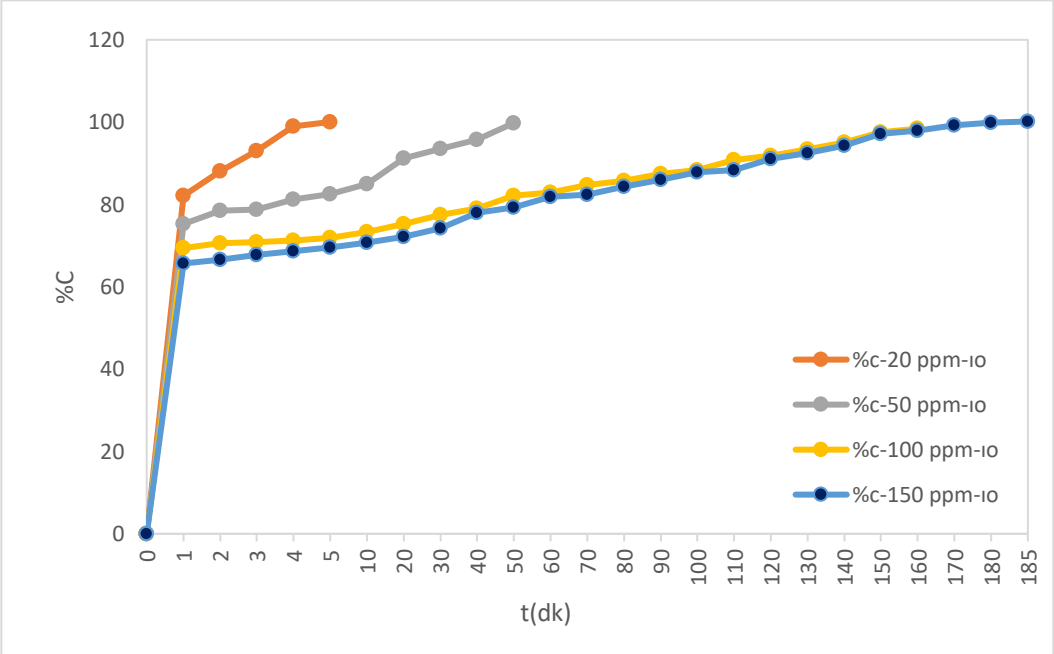
Şekil 3.85. 0,5 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

0,5 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.82-85' te verilmiştir. 20 ve 50 ppm boya çözeltileri 0,3 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) kullanılan fotokatalitik prosesde olduğu gibi kısa sürede bozunduğundan fotokatalitik işlemlere 100 ve 150 ppm boya çözeltileri ile devam edildi. Yine burada da görüldüğü gibi fotokatalizör miktarı arttıkça fotokatalitik etki de artmaktadır (Tablo 3.3).

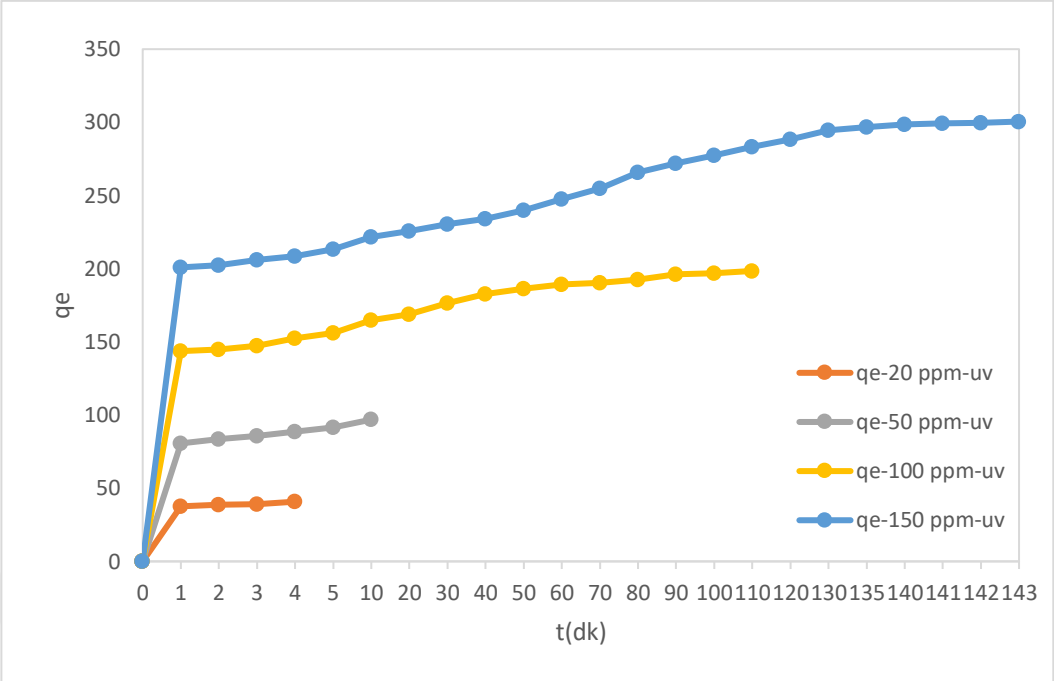
PANI-ZrO_2(1 g) fotokatalizörünü içeren Kongo kırmızısı boyar maddesi için hem UV'li hem de ışıksız ortamda yüzde bozunma ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi grafikleri aşağıdaki gibidir:



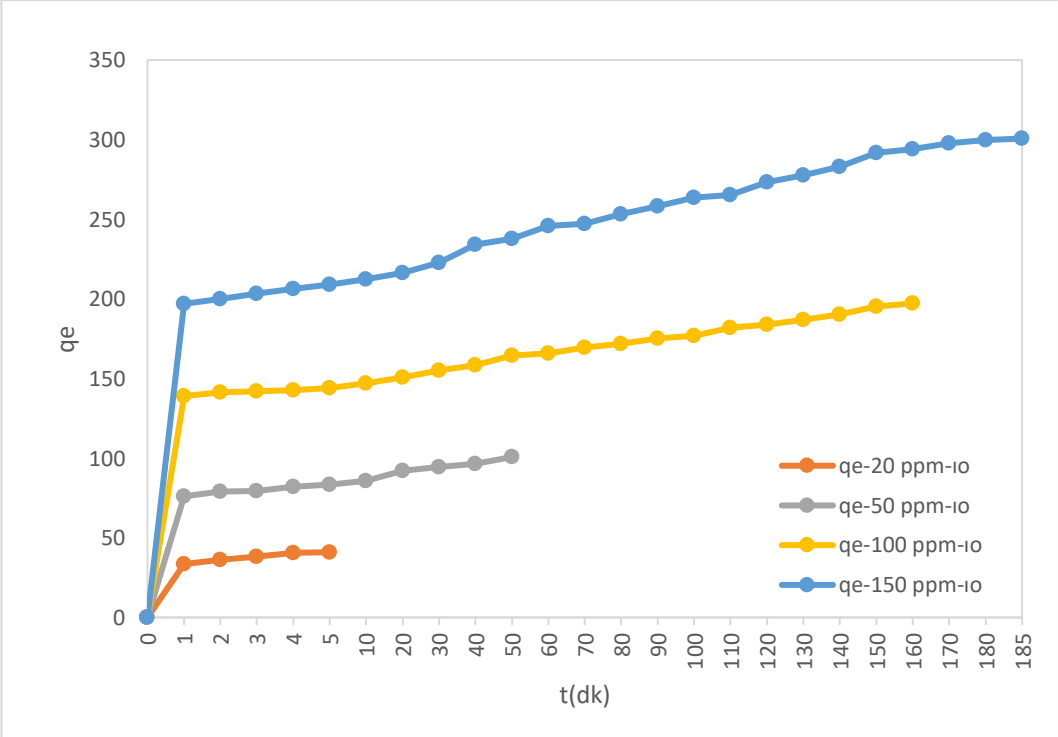
Şekil 3.86. 0,1 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.87. 0,1 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

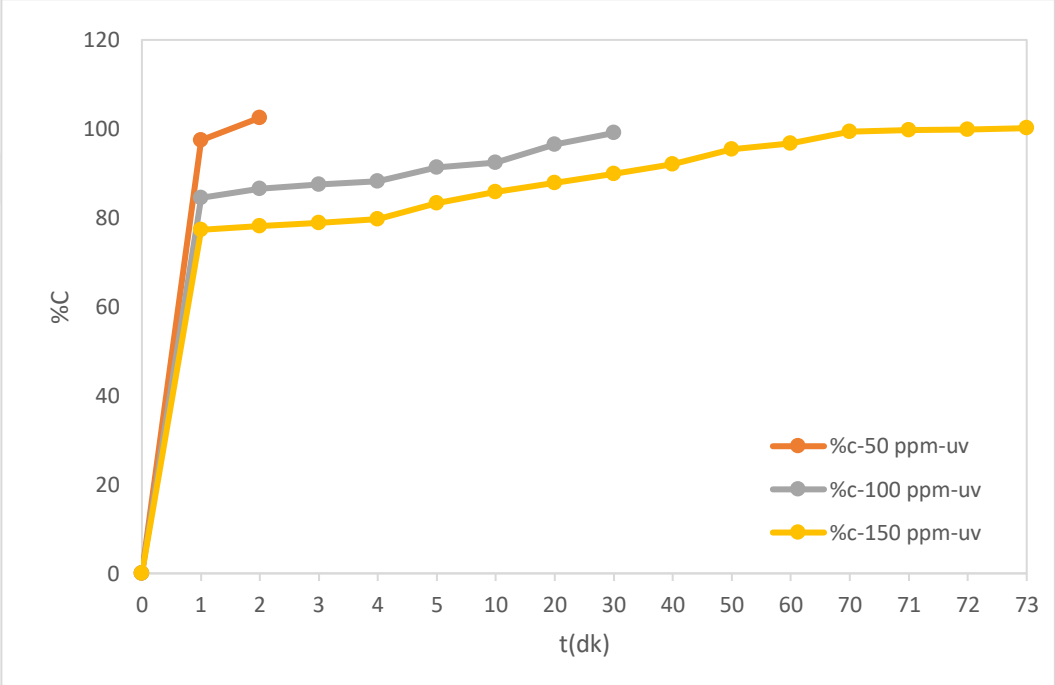


Şekil 3.88. 0,1 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren çözeltinin UV'li ortamda qe-t grafiği

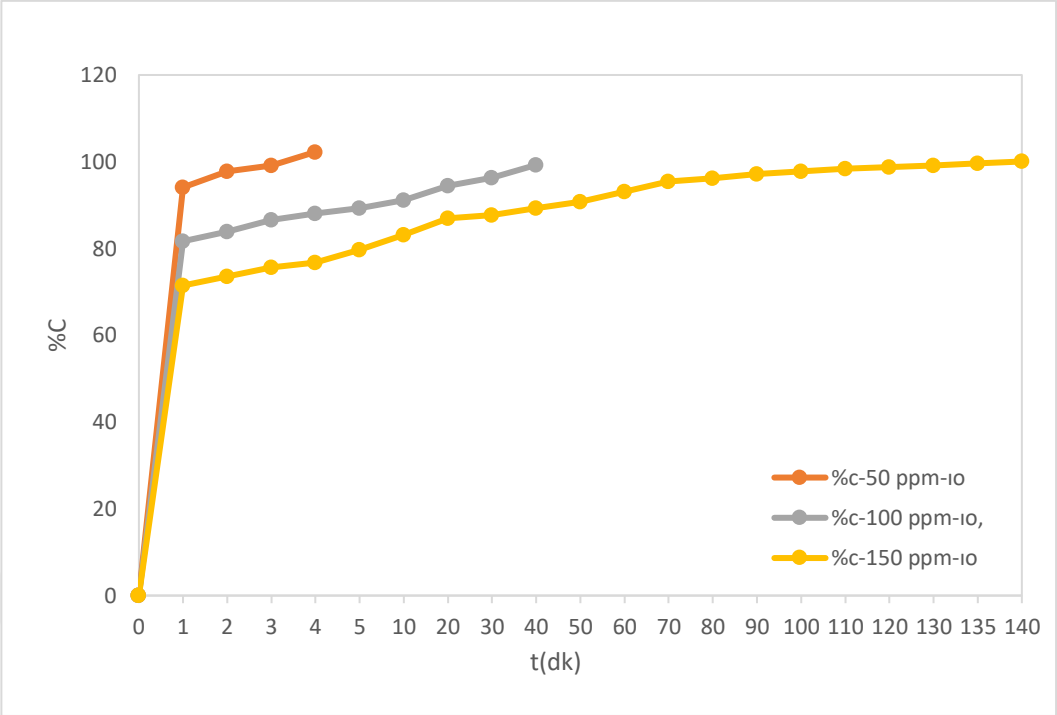


Şekil 3.89. 0,1 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

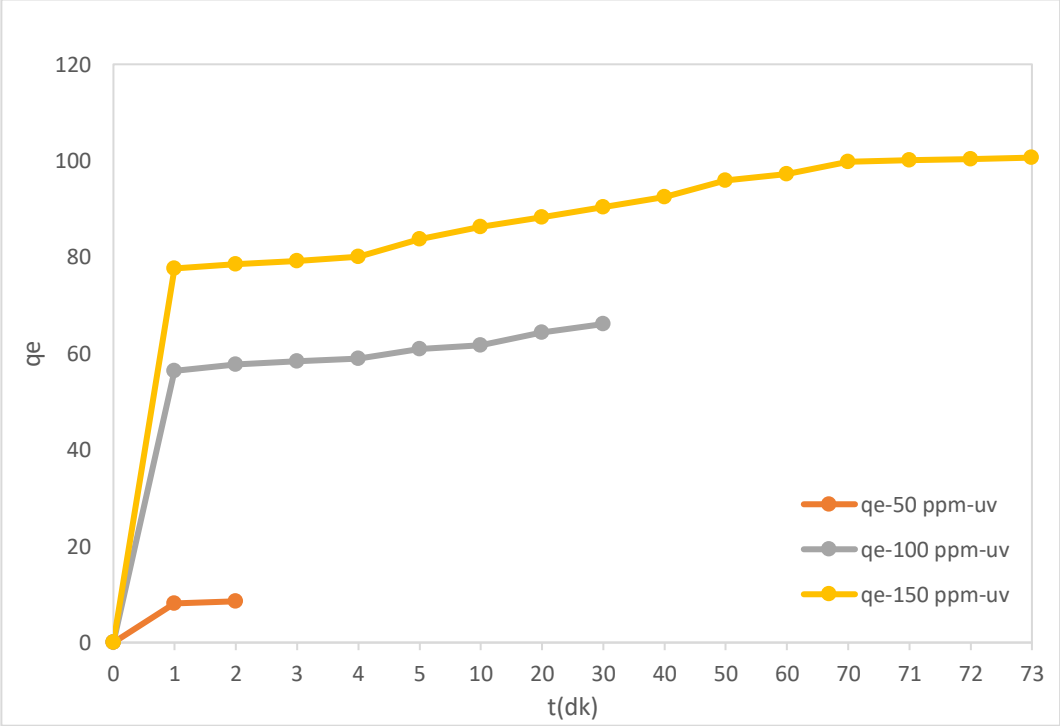
0,1g PANI-ZrO_2 (1g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.86-89' da verilmiştir. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) ve 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) fotokatalizörlerine göre daha kısa sürede bozunma sağladığı görülmektedir. Aynı şekilde fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında fotokatalizör miktarı arrtıkça hem UV' li hem de ışıksız ortamda % bozunma zamanı azalmıştır (Tablo 3.3).



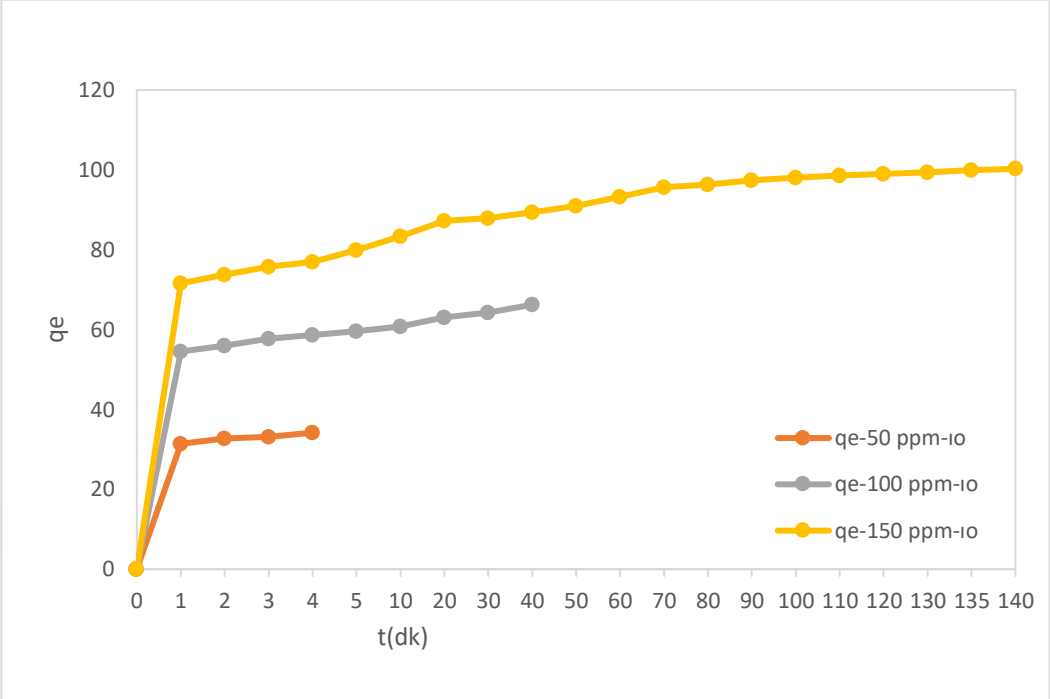
Şekil 3.90. 0,3 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.91. 0,3 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği

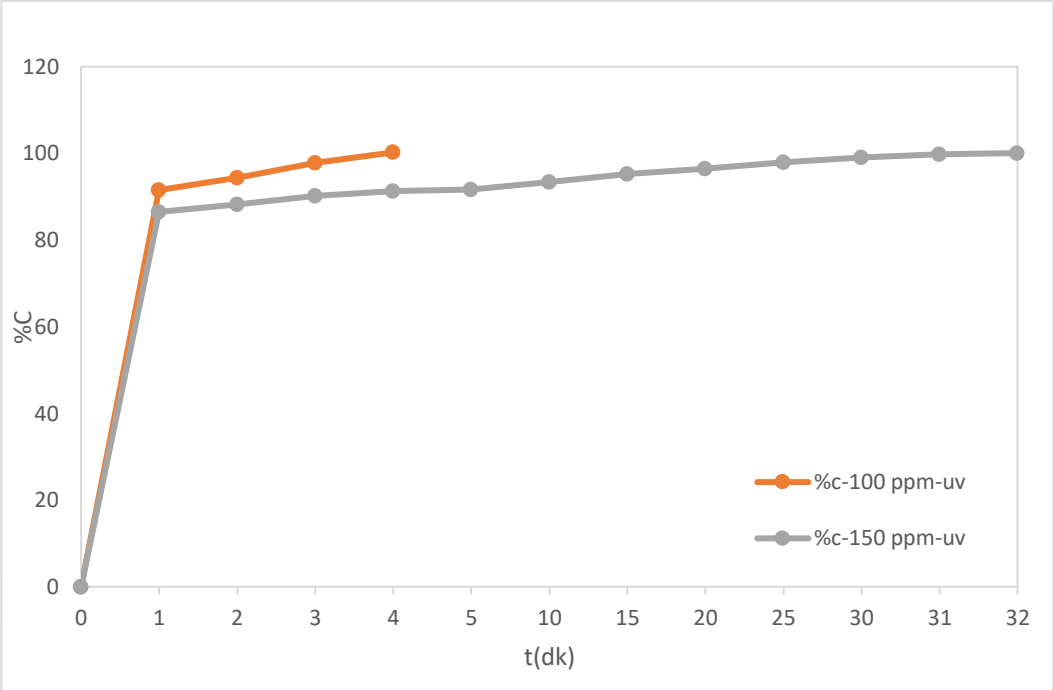


Şekil 3.92. 0,3 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği

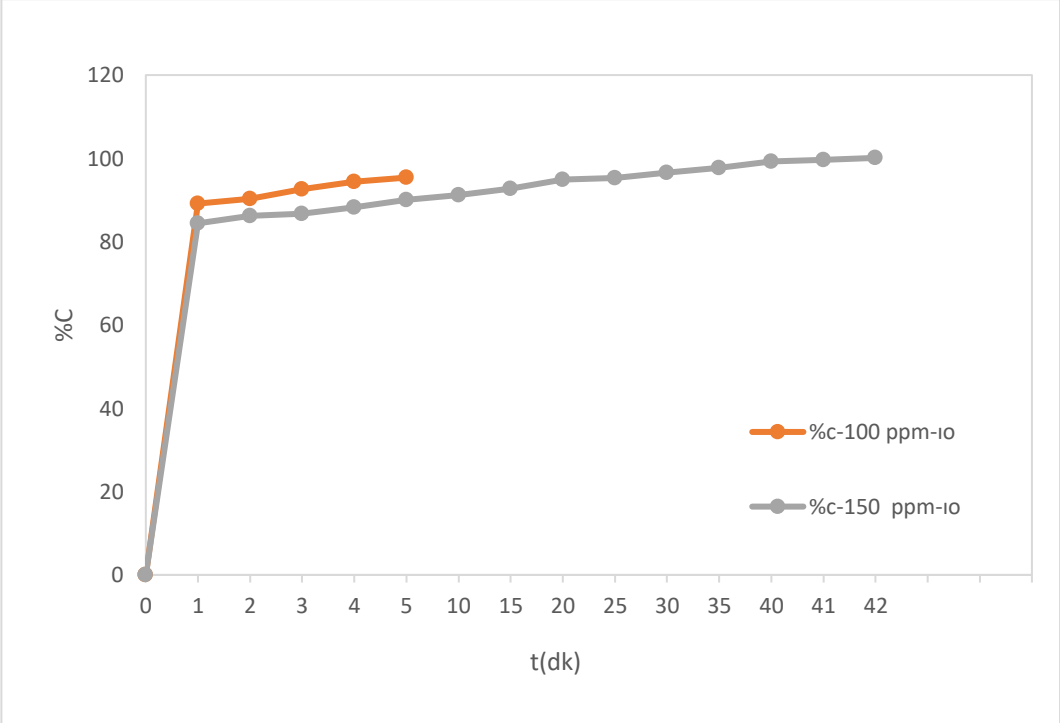


Şekil 3.93. 0,3 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

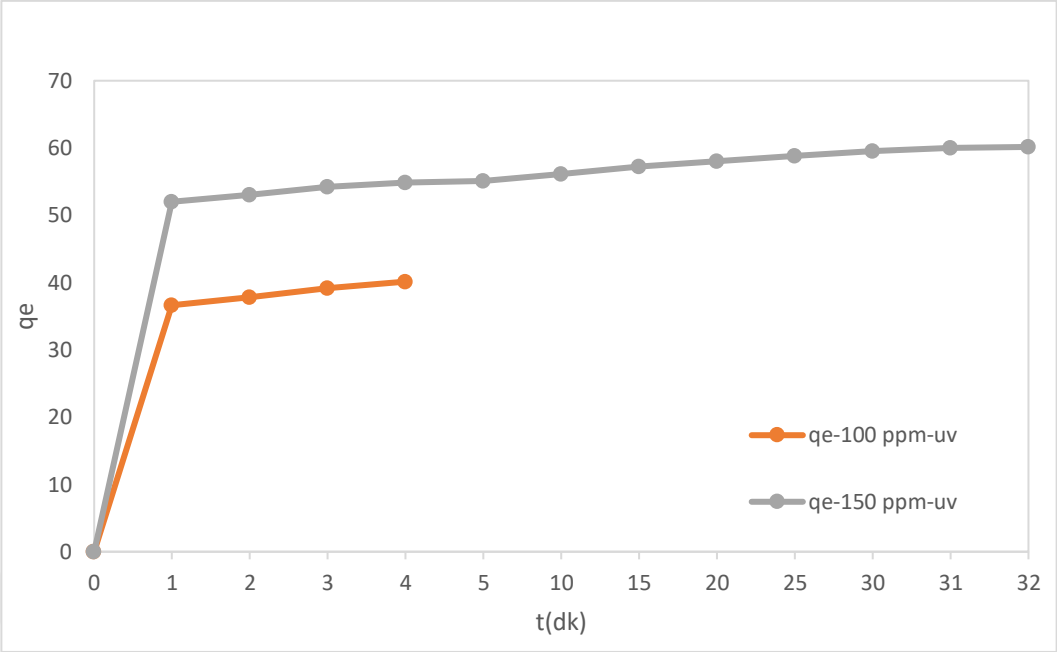
0,3g PANI-ZrO_2 (1g) polimerik nanokompozitnin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.90-93' de verilmiştir. 20 ppm boyar madde çözeltisi hemen bozunduğundan işlemlere diğer üç derişim ile devam edilmiştir. Aynı şekilde fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında fotokatalizör miktarı arrtıkça hem UV' li hem de ışıksız ortamda % bozunma zamanı azalmıştır (Tablo 3.3).



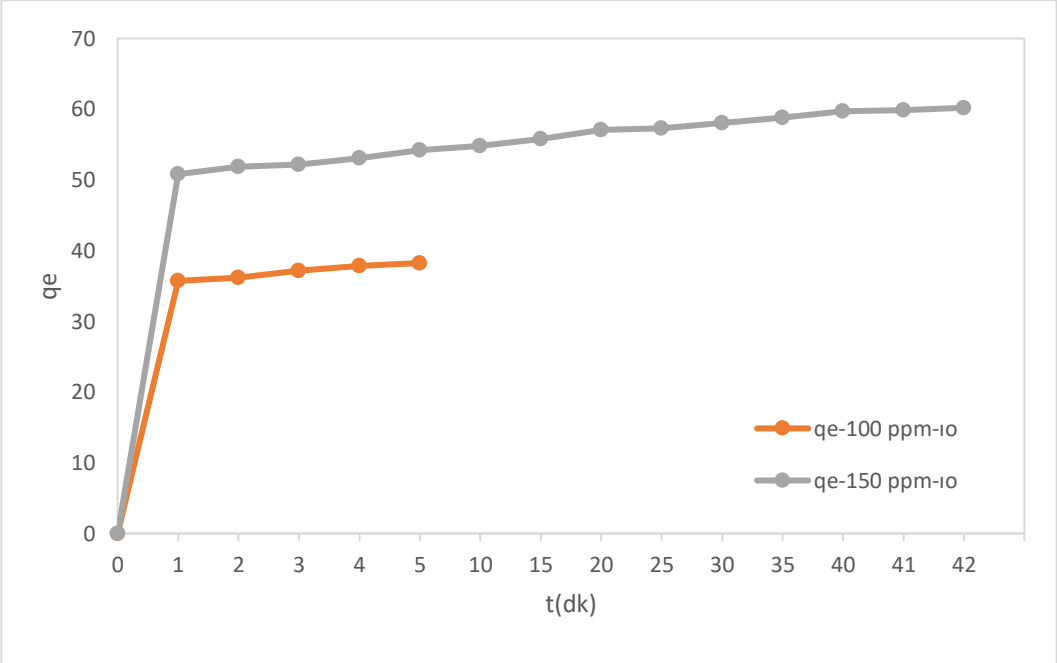
Şekil 3.94. 0,5 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.95. 0,5 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda %C-t grafiği



Şekil 3.96. 0,5 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin UV'li ortamda qe-t grafiği



Şekil 3.97. 0,5 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren boya çözeltisinin ışıksız ortamda qe-t grafiği

0,5 g PANI-ZrO_2 (1g) polimerik nanokompozitinin fotokatalizör olarak kullanıldığı boyar madde çözeltisinin ışıklı ve ışıksız ortamdaki % bozunma ve absorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi eğrileri sırasıyla Şekil 3.94-97' de verilmiştir. 20 ve 50 ppm boyar madde çözeltisi hemen bozunduğundan işlemlere 100 ve 150 ppm derişimli çözeltiler ile devam edilmiştir. Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında fotokatalizör miktarı arrtıkça hem UV' li hem de ışıksız ortamda % bozunma zamanı azalmıştır (Tablo 3.3). Ayrıca boyar madde derişimi arttıkça katalizörün absorplayabildiği çözelti miktarı da artmaktadır.

Tablo 3.3. Sentezlenen fotokatalizörler kullanılarak yapılan fotokimyasal reaksiyonların UV'li ve ışıksız ortamda, farklı çözelti ortamlarında bozunma süreleri.(0,1 g, 0,3 g ve 0,5 g)

Fotokatalizör İsmi	Boyar Madde Çözelti Derişim	UV'li ortamda %100 bozunma gerçekleşene kadar geçen zaman (dk)	Boyar Madde Çözelti Derişim	Işıksız ortamda %100 bozunma gerçekleşene kadar geçen zaman(dk)
0,1 g saf PANI	20 ppm	9	20 ppm	14
	50 ppm	11	50 ppm	41
	100 ppm	160	100 ppm	190
	150 ppm	195	150 ppm	215
0,3 g saf PANI	20 ppm	1.	20 ppm	1
	50 ppm	3	50 ppm	4
	100 ppm	60	100 ppm	66
	150 ppm	140	150 ppm	165
0,5 g saf PANI	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	3	50 ppm	5
	100 ppm	31	100 ppm	41
	150 ppm	38	150 ppm	51
0,1 g PANI-ZnO(0,1 g)	20 ppm	8	20 ppm	11
	50 ppm	37	50 ppm	96
	100 ppm	131	100 ppm	185
	150 ppm	185	150 ppm	222
0,3 g PANI-ZnO(0,1 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	5	50 ppm	6
	100 ppm	50	100 ppm	57
	150 ppm	126	150 ppm	196

Tablo 3.3. (Devam) Sentezlenen fotokatalizörler kullanılarak yapılan fotokimyasal reaksiyonların UV'li ve ışıksız ortamda, farklı çözelti ortamlarında bozunma süreleri.(0,1 g, 0,3 g ve 0,5 g)

0,5 g PANI-ZnO(0,1 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	1	50 ppm	1
	100 ppm	8	100 ppm	11
	150 ppm	46	150 ppm	66
0,1 g PANI-ZnO(0,5 g)	20 ppm	5	20 ppm	9
	50 ppm	21	50 ppm	65
	100 ppm	125	100 ppm	181
	150 ppm	180	150 ppm	220
0,3 g PANI-ZnO(0,5 g)	20 ppm	1	20 ppm	3
	50 ppm	4	50 ppm	6
	100 ppm	41	100 ppm	60
	150 ppm	90	150 ppm	160
0,5 g PANI-ZnO(0,5 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	1	50 ppm	1
	100 ppm	7	100 ppm	10
	150 ppm	30	150 ppm	51
0,1 g PANI-ZnO(1 g)	20 ppm	5	20 ppm	7
	50 ppm	18	50 ppm	60
	100 ppm	122	100 ppm	177
	150 ppm	171	150 ppm	216
0,3 g PANI-ZnO(1 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	2	50 ppm	5
	100 ppm	36	100 ppm	50
	150 ppm	80	150 ppm	145

Tablo 3.3. (Devam) Sentezlenen fotokatalizörler kullanılarak yapılan fotokimyasal reaksiyonların UV'li ve ışıksız ortamda, farklı çözelti ortamlarında bozunma süreleri.(0,1 g, 0,3 g ve 0,5 g)

0,5 g PANI-ZnO(1 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	1	50 ppm	1
	100 ppm	5	100 ppm	8
	150 ppm	37	150 ppm	46
0,1 g PANI-ZrO_2(0,1 g)	20 ppm	5	20 ppm	9
	50 ppm	35	50 ppm	91
	100 ppm	125	100 ppm	165
	150 ppm	146	150 ppm	190
0,3 g PANI-ZrO_2(0,1 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	3	50 ppm	5
	100 ppm	46	100 ppm	52
	150 ppm	121	150 ppm	185
0,5 g PANI-ZrO_2(0,1 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	1	50 ppm	1
	100 ppm	5		8
	150 ppm	9	150 ppm	14
0,1 g PANI-ZrO_2(0,5 g)	20 ppm	5	20 ppm	6
	50 ppm	31	50 ppm	86
	100 ppm	115	100 ppm	175
	150 ppm	185	150 ppm	215
0,3 g PANI-ZrO_2(0,5 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	2	50 ppm	4
	100 ppm	35	100 ppm	43
	150 ppm	86	150 ppm	142

Tablo 3.3. (Devam) Sentezlenen fotokatalizörler kullanılarak yapılan fotokimyasal reaksiyonların UV'li ve ışıksız ortamda, farklı çözelti ortamlarında bozunma süreleri.(0,1 g, 0,3 g ve 0,5 g)

	20 ppm	*1*	*20 ppm*	*1*
0,5 g PANI-ZrO_2(0,5 g)	50 ppm	1	50 ppm	1
	100 ppm	5	100 ppm	8
	150 ppm	26	150 ppm	45
0,1 g PANI-ZrO_2(1 g)	20 ppm	1	20 ppm	4
	50 ppm	16	50 ppm	55
	100 ppm	115	100 ppm	167
	150 ppm	143	150 ppm	185
0,3 g PANI-ZrO_2(1 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	2	50 ppm	4
	100 ppm	32	100 ppm	42
	150 ppm	73	150 ppm	140
0,5 g PANI-ZrO_2(1 g)	20 ppm	1	20 ppm	1
	50 ppm	2	50 ppm	3
	100 ppm	4	100 ppm	6
	150 ppm	31	150 ppm	42

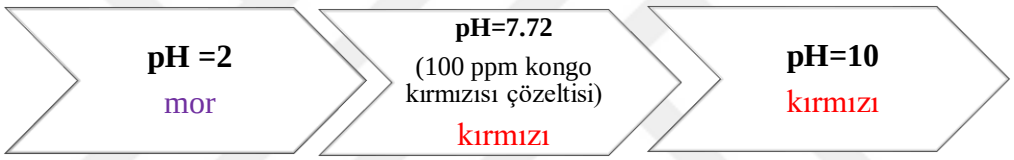
Fotokatalizörlerle yapılan fotokatalitik aktivite ölçümlerinde, organik kirletici olarak seçilen Kongo kırmızısı boyar maddesinin 20, 50, 100 ve 150 ppm derişimli çözeltilerinde çalışıldı. Fakat 20 ppm kirletici içeren çözeltinin fotokimyasal bozunması çok kısa sürede gerçekleştiği için, her fotokatalizörden 0,01 g alınarak bozunma reaksiyonu denemelerine devam edildi. Bununla birlikte 0,01 g fotokatalizör kullanıldığında 150 ppm olan kirletici ortamda da belli bir noktaya kadar fotokatalitik aktivite sağlanabildi. Bozunmada %100 verime ulaşılamadı. Yani, 0,01 g fotokatalizör kullanılan fotokatalitik aktivite ölçümleri 20, 50 ve 100 ppm 'lik boya çözeltilerine uygulandı.

Tablo 3.4. Sentezlenen fotokatalizörler kullanılarak yapılan fotokimyasal reaksiyonların UV'li ve ışıksız ortamda, farklı çözelti ortamlarında bozunma süreleri.(0,01 g)

Fotokatalizör İsmi	Boyar Madde Çözelti Derişim	UV'li ortamda %100 bozunma gerçekleşene kadar geçen zaman (dk)	Boyar Madde Çözelti Derişim	Işıksız ortamda %100 bozunma gerçekleşene kadar geçen zaman(dk)
0,01 g saf PANI	20 ppm	50	20 ppm	60
	50 ppm	101	50 ppm	125
	100 ppm	200	100 ppm	225
0,01 g PANI-ZnO(0,1 g)	20 ppm	32	20 ppm	40
	50 ppm	95	50 ppm	115
	100 ppm	185	100 ppm	210
0,01 g PANI-ZnO(0,5 g)	20 ppm	30	20 ppm	37
	50 ppm	91	50 ppm	108
	100 ppm	180	100 ppm	195
0,01 g PANI-ZnO(1 g)	20 ppm	30	20 ppm	36
	50 ppm	87	50 ppm	106
	100 ppm	176	100 ppm	202
0,01 g PANI-ZrO_2(0,1 g)	20 ppm	31	20 ppm	36
	50 ppm	85	50 ppm	111
	100 ppm	170	100 ppm	200
0,01 g PANI-ZrO_2(0,5 g)	20 ppm	27	20 ppm	35
	50 ppm	81	50 ppm	96
	100 ppm	166	100 ppm	195
0,01 g PANI-ZrO_2(1 g)	20 ppm	22	20 ppm	30
	50 ppm	60	50 ppm	80
	100 ppm	160	100 ppm	190

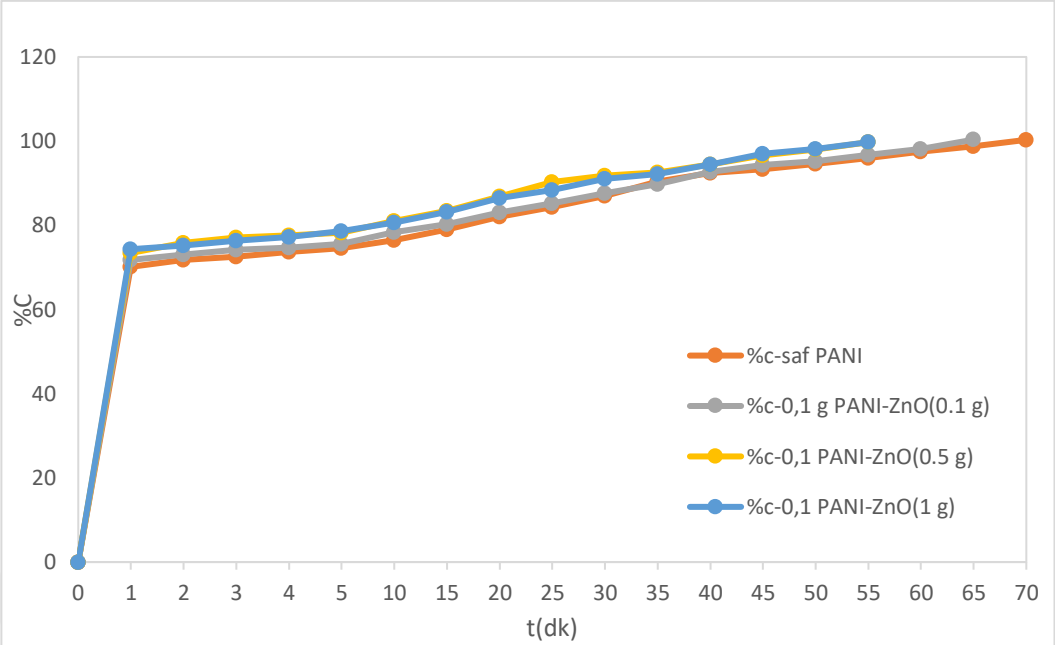
%C-t ve qe-t grafiklerinden elde edilen verilere göre pH ölçümlerine geçildi. Bunun içinde en uygun boyar madde derişimi 100 ppm ve fotokatalizör miktarı da 0,1 g olarak seçildi. Fotokatalitik aktivite için en uygun pH seçiminde bir asidik, bir de bazik ortamda çalışıldı. Bunun için öncelikle 0,1 g saf PANI fotokatalizörünü içeren 100 ppm'lik boyar madde çözeltisi pH 2 'de fotokimyasal bozunmaya uğratıldı.

Kongo kırmızısı boyar maddde çözeltisine 0,1 M HCl damla damla eklenerek pH ayarlaması yapıldı. Sonrasında 0,1 g fotokatalizör eklenerek hem UV'li hem de ışıksız ortamda fotokatalitik bozunma gerçekleştirildi. Çözelti rengi asidik ortamda mor oldu. Daha sonra Kongo kırmızısı boyar maddde çözeltisine 0,1 M NaOH damla damla eklenerek bazik pH ayarlaması yapıldı. Sonrasında yeniden 0,1 g fotokatalizör eklenerek hem UV'li hem de ışıksız ortamda fotokatalitik bozunma gerçekleştirildi. Çözelti rengi bazik ortamda yeniden kırmızı oldu.

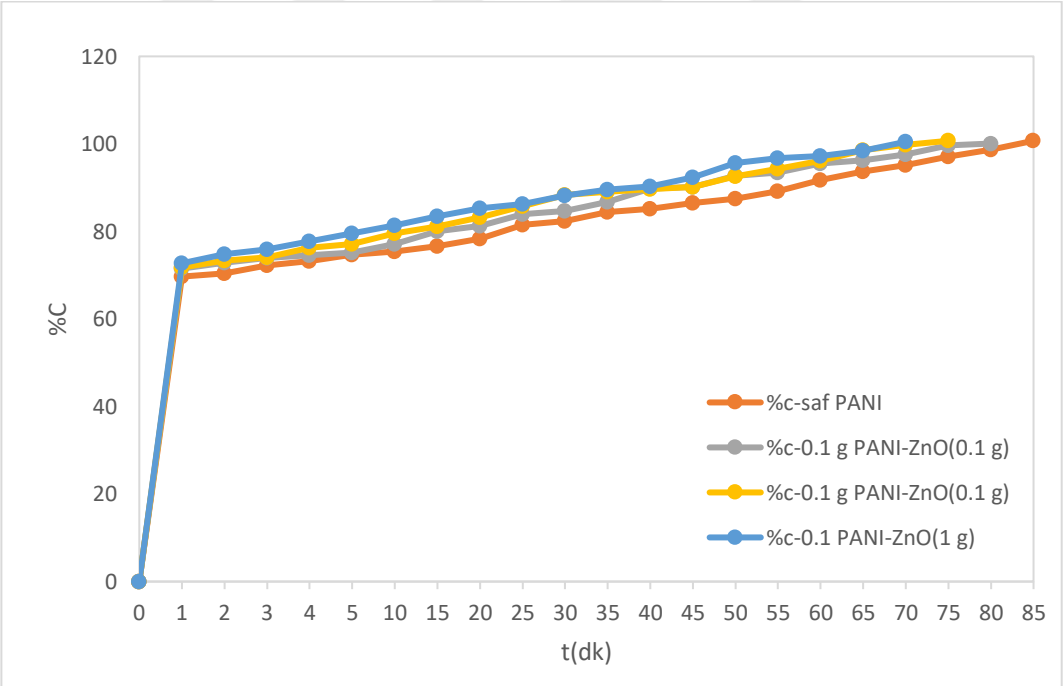


Şekil 3.98. Kongo kırmızısının farklı p H ortamlarında renkleri

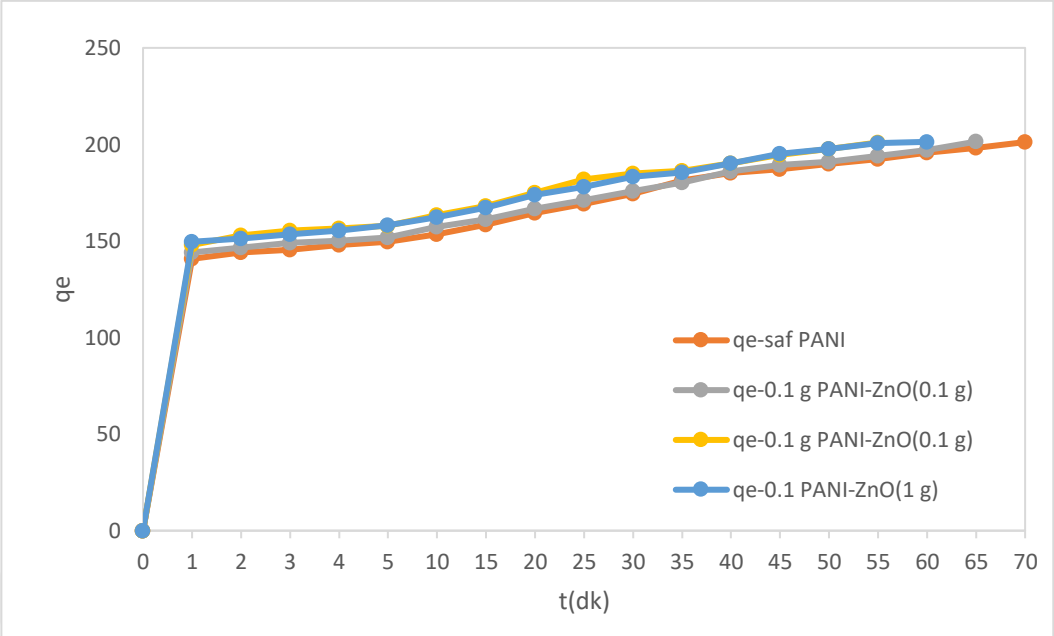
pH 2'de yapılan denemelerde boyar madde 1. dakikadan itibaren bozunmaya uğradığı için grafik elde edilemedi. Daha sonra pH değeri 4 yapılarak fotokimyasal aktivite ölçümleri gerçekleştirildi.



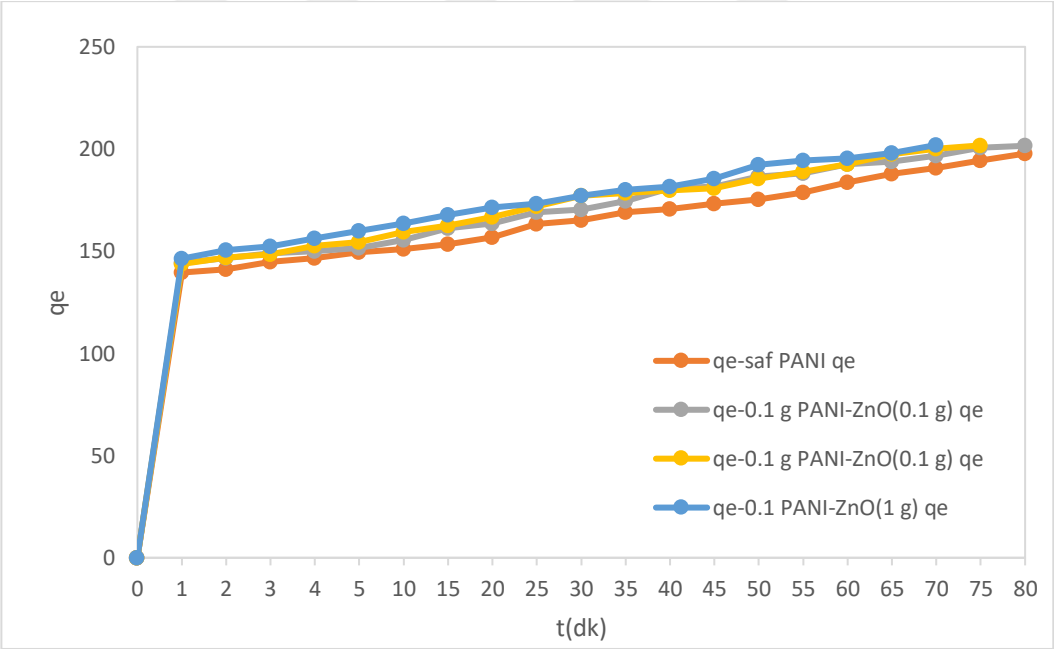
Şekil 3.99. pH 4 'te UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZnO (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için %C-t grafiği



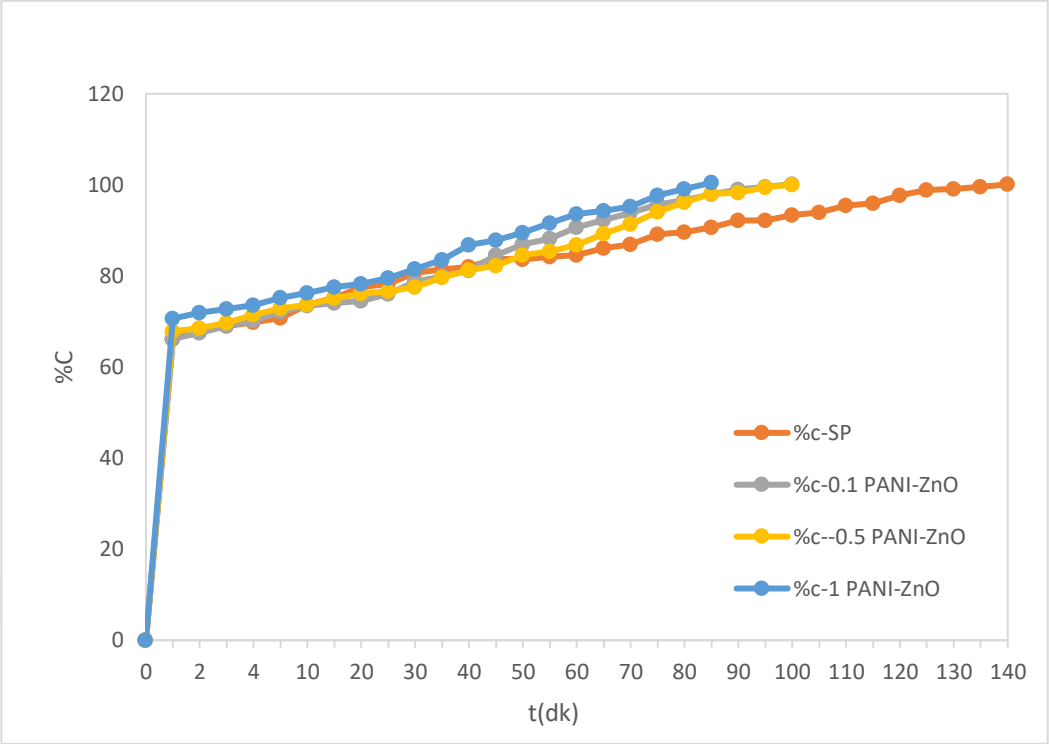
Şekil 3.100. pH 4 'te ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZnO (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için %C-t grafiği



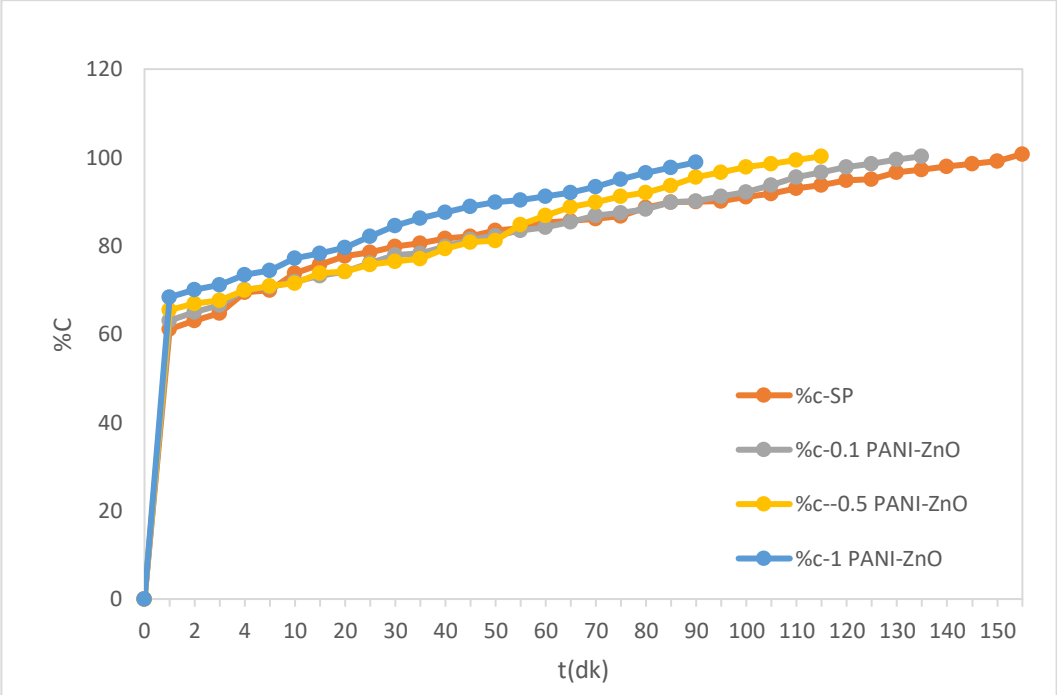
Şekil 3.101. pH 4 'te UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZnO (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için qe-t grafiği



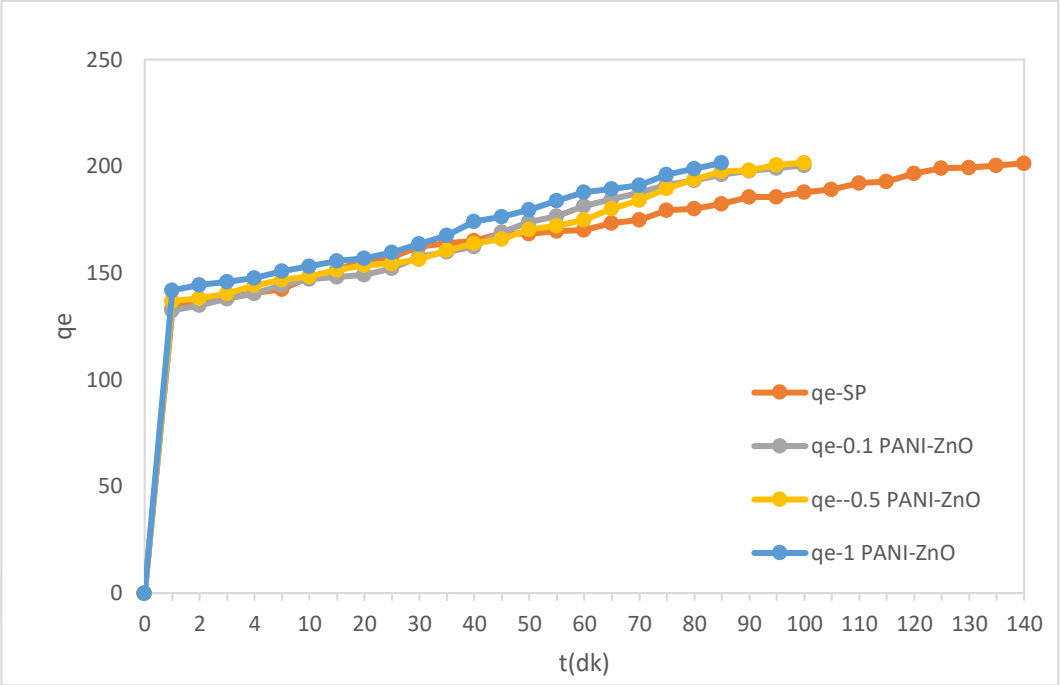
Şekil 3.102. pH 4 'te ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZnO (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için qe-t grafiği



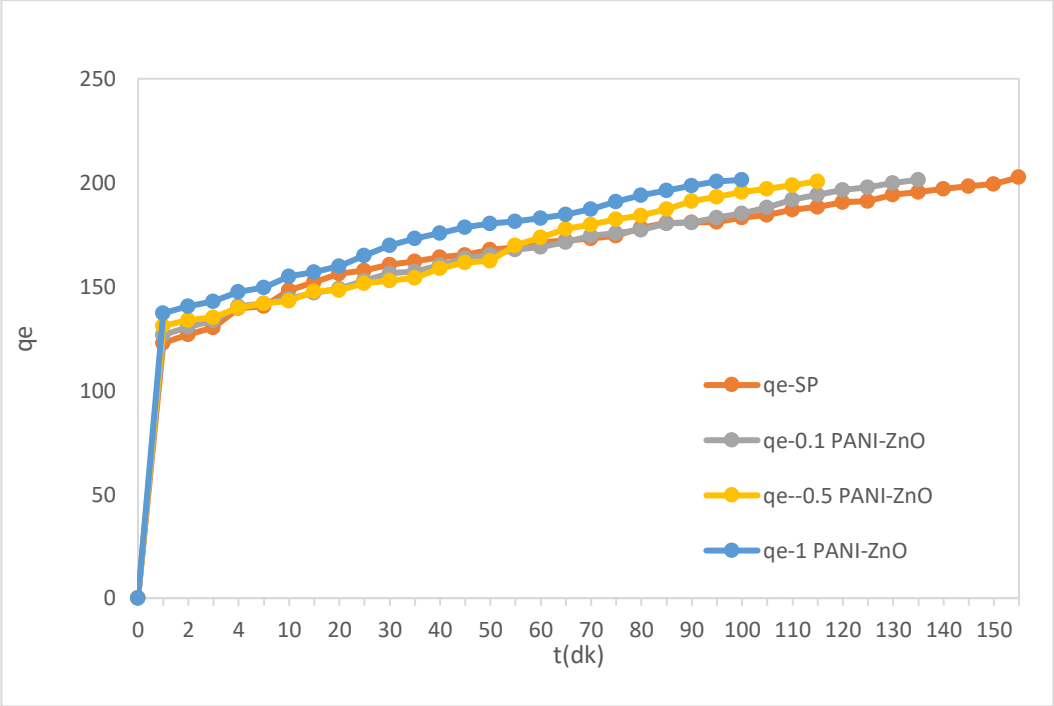
Şekil 3.103. pH 10'da UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZnO (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için %C-t grafiği



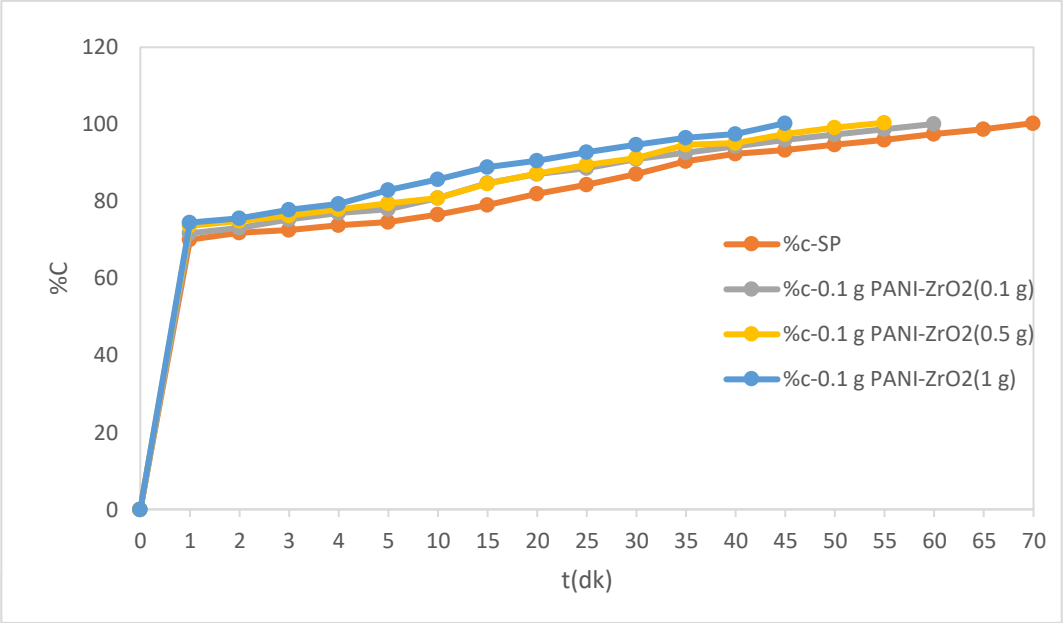
Şekil 3.104. pH 10'da ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZnO (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için %C-t grafiği



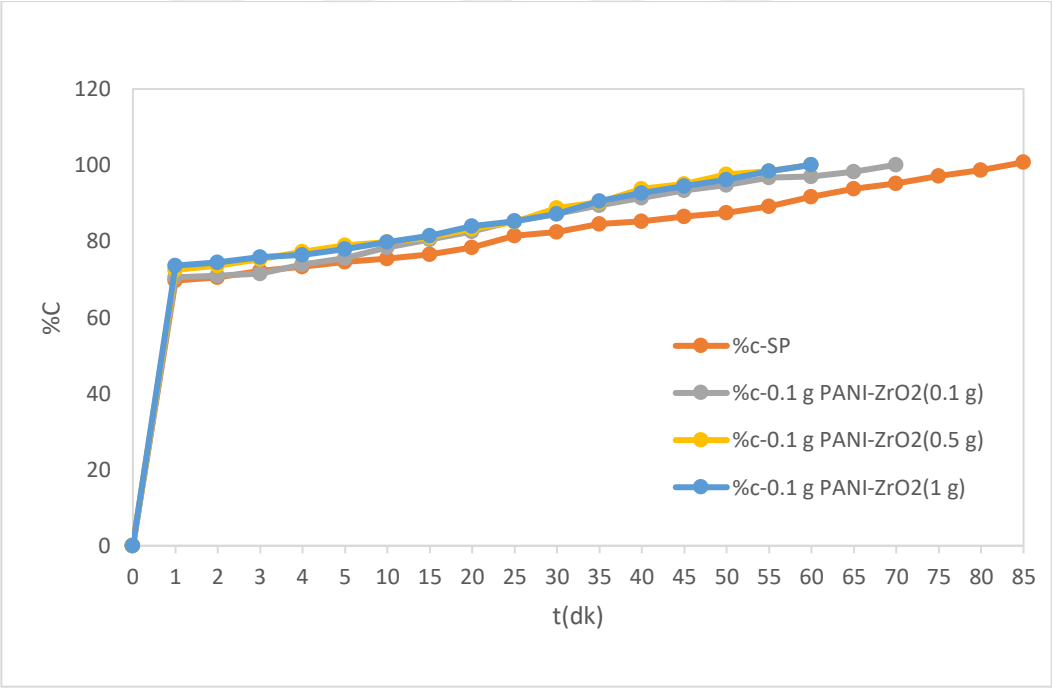
Şekil 3.105. pH 10'da UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZnO (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için qe-t grafiği



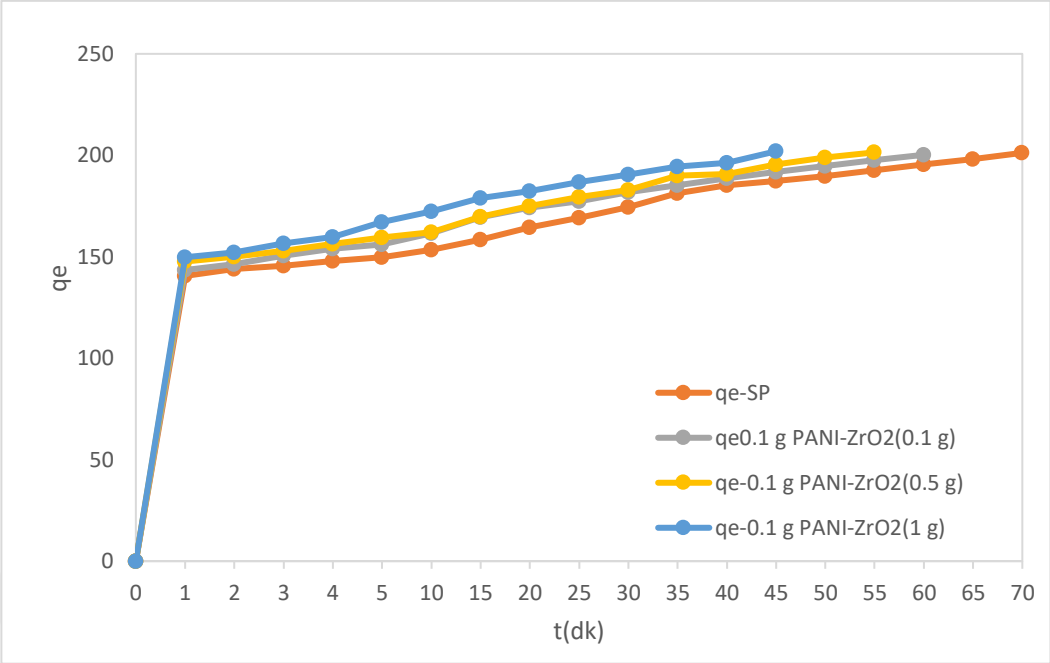
Şekil 3.106. pH 10'da ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZnO (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için qe-t grafiği



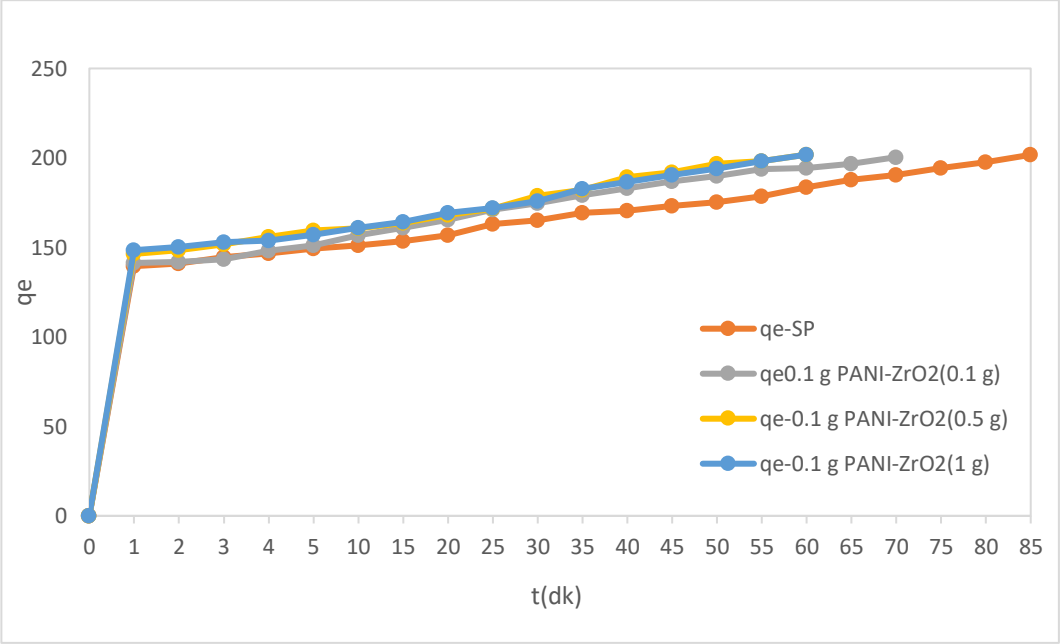
Şekil 3.107. pH 4 'te UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için %C-t grafiği



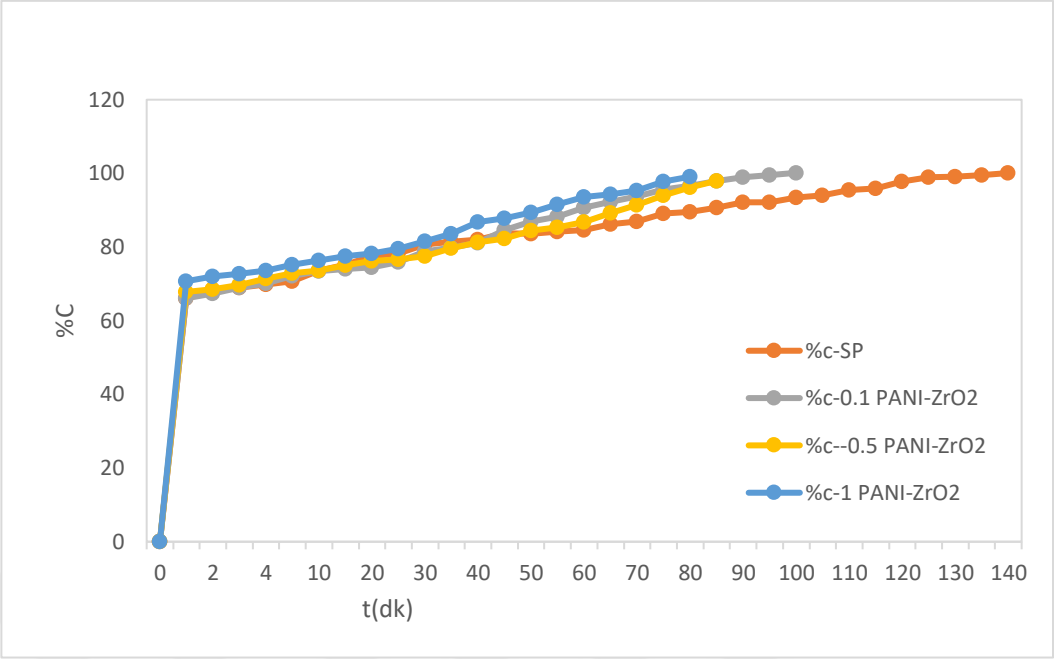
Şekil 3.108. pH 4 'te ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için %C-t grafiği



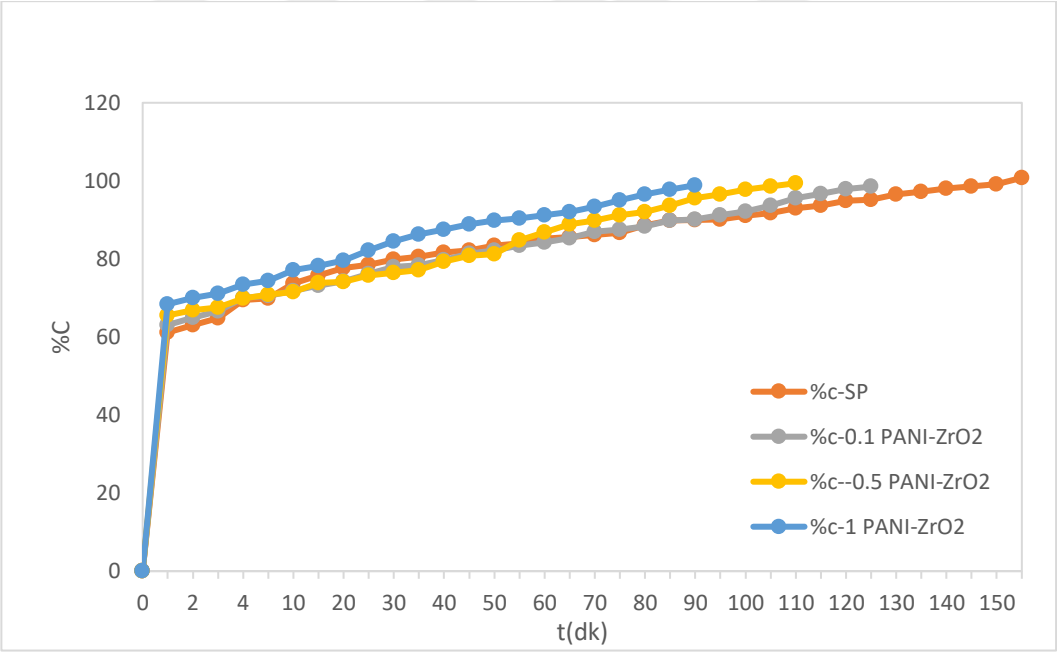
Şekil 3.109. pH 4 'te UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için qe-t grafiği



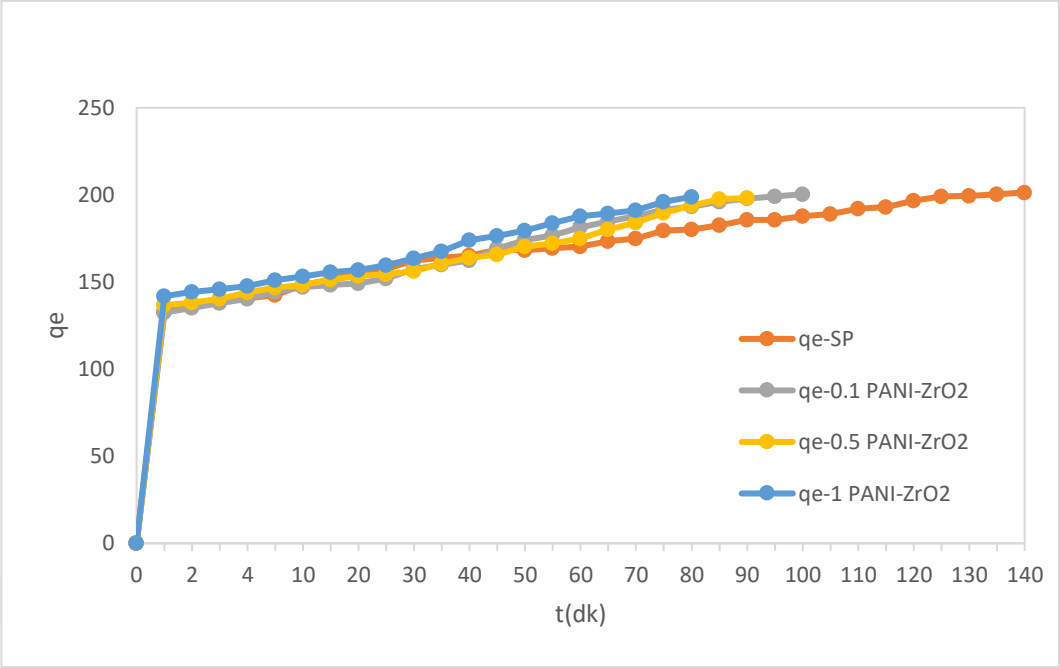
Şekil 3.110. pH 4 'te ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için qe-t grafiği



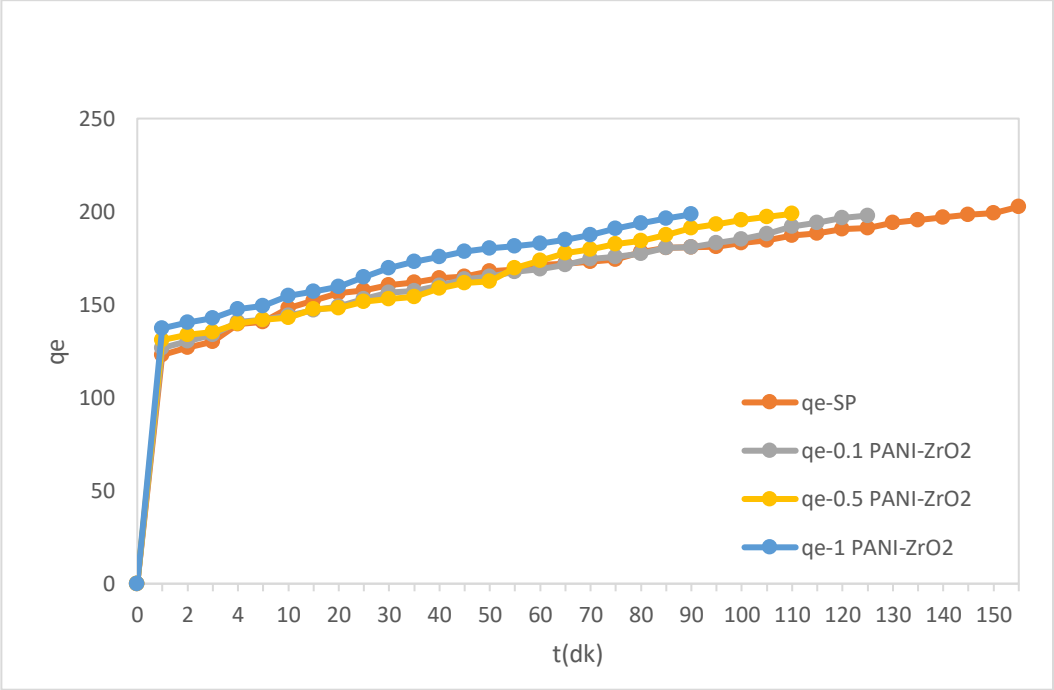
Şekil 3.111. pH 10 'da UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için %C-t grafiği



Şekil 3.112. pH 10 'da ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için %C-t grafiği



Şekil 3.113. pH 10 'da UV'li ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için qe-t grafiği

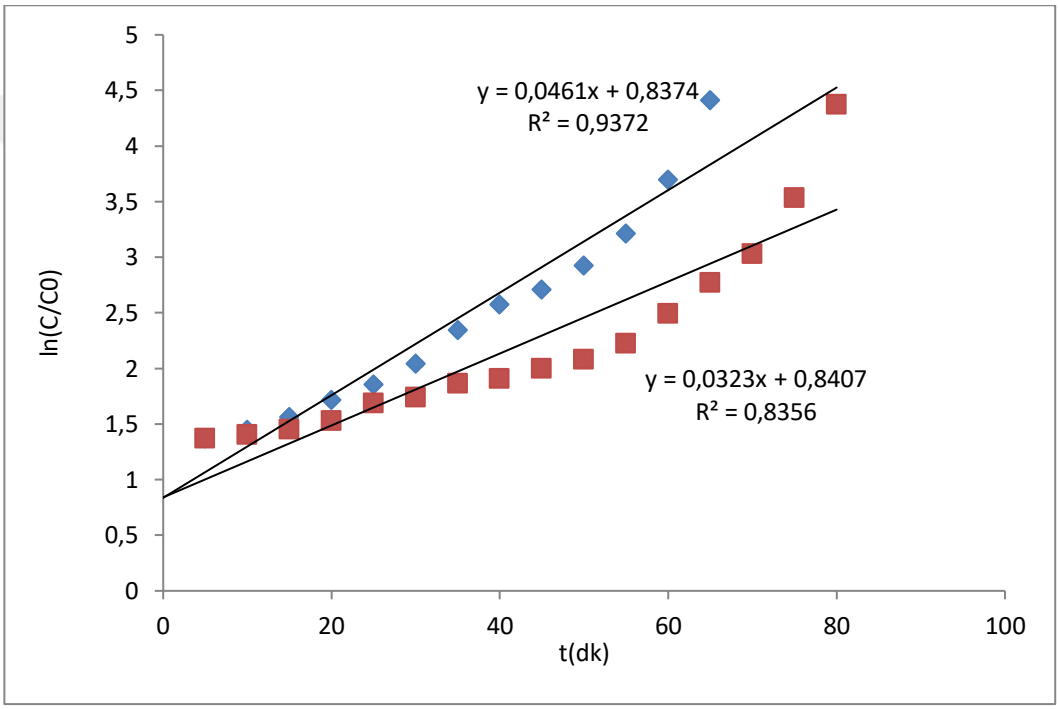


Şekil 3.114. pH 10 'da ışıksız ortamda saf PANI ve PANI-ZrO_2 (0,1, 0,5 ve 1 g) fotokatalizörü için qe-t grafiği

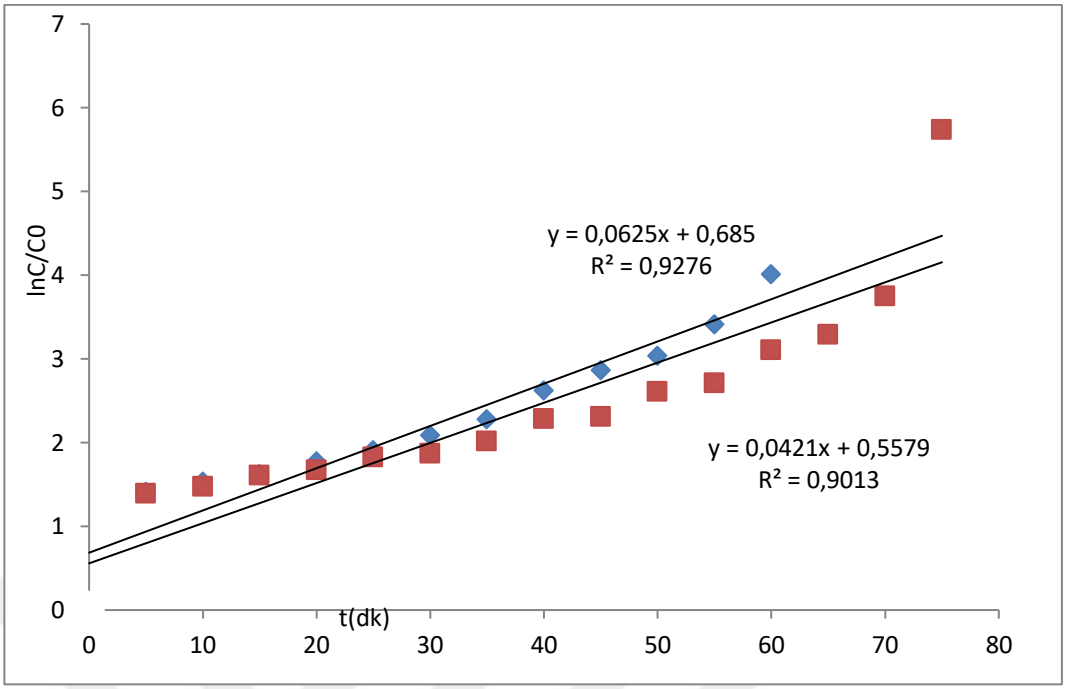
Organik kirleticilerin yarı iletken metal oksitler üzerinde fotokatalitik degradasyonu Langmuir-Hissheldwood kinetik modeli ile belirlenir.

$kt=-\ln(C/C_0)$

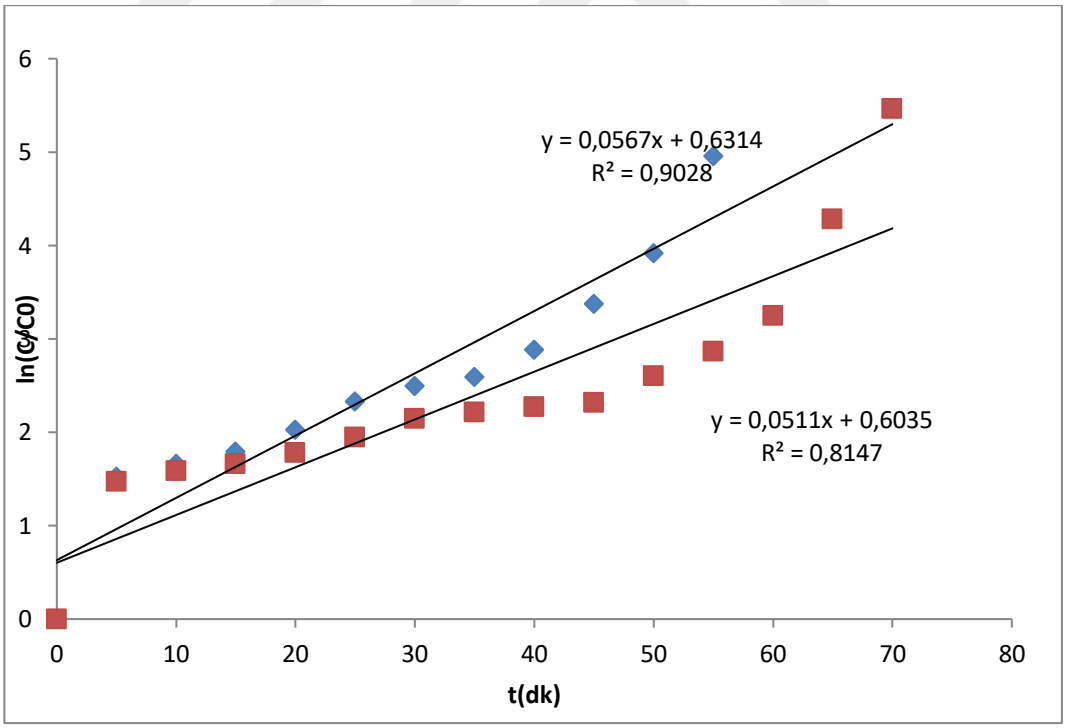
$\ln C/C_0$ 'ın zamana karşı çizilen grafiğin eğimi, 1.derecede reaksiyon hız sabitini verir. Buna göre pH 4, pH 7,72 ve pH 10 'da her fotokatalizörden 0,1 g alınarak ve hem UV'li hem de ışıksız ortamda yapılan fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının kinetik modellemeye uygun grafikleri aşağıdaki gibidir.



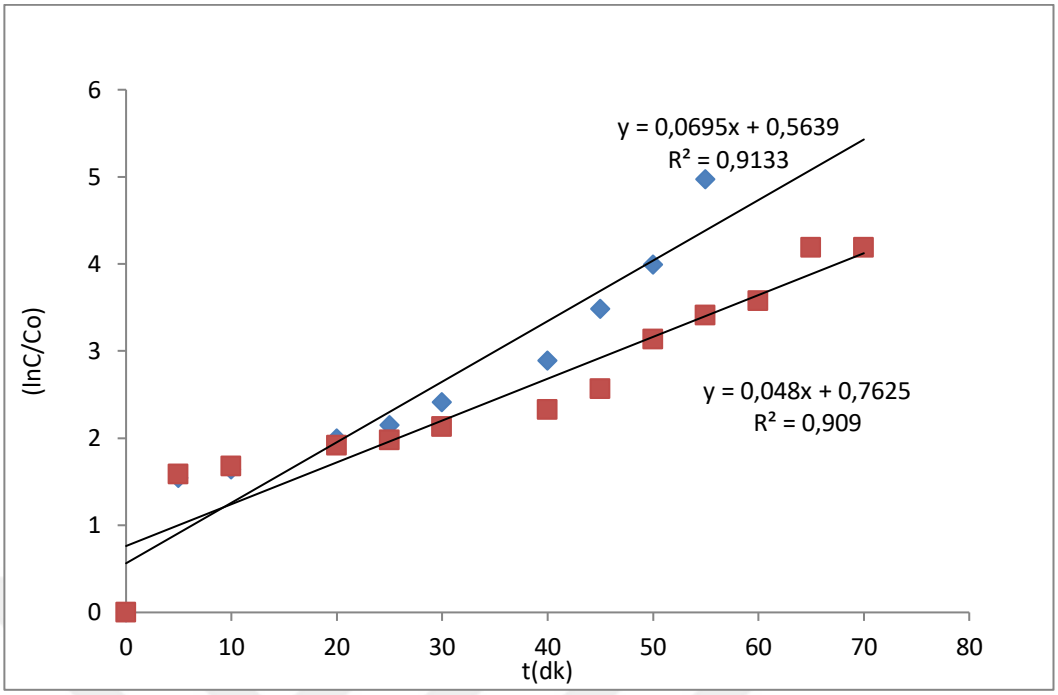
Şekil 3.115. 0,1 g saf PANI içeren 100 ppm çözeltisi için $\ln C/C_0$-t grafiği (pH=4)



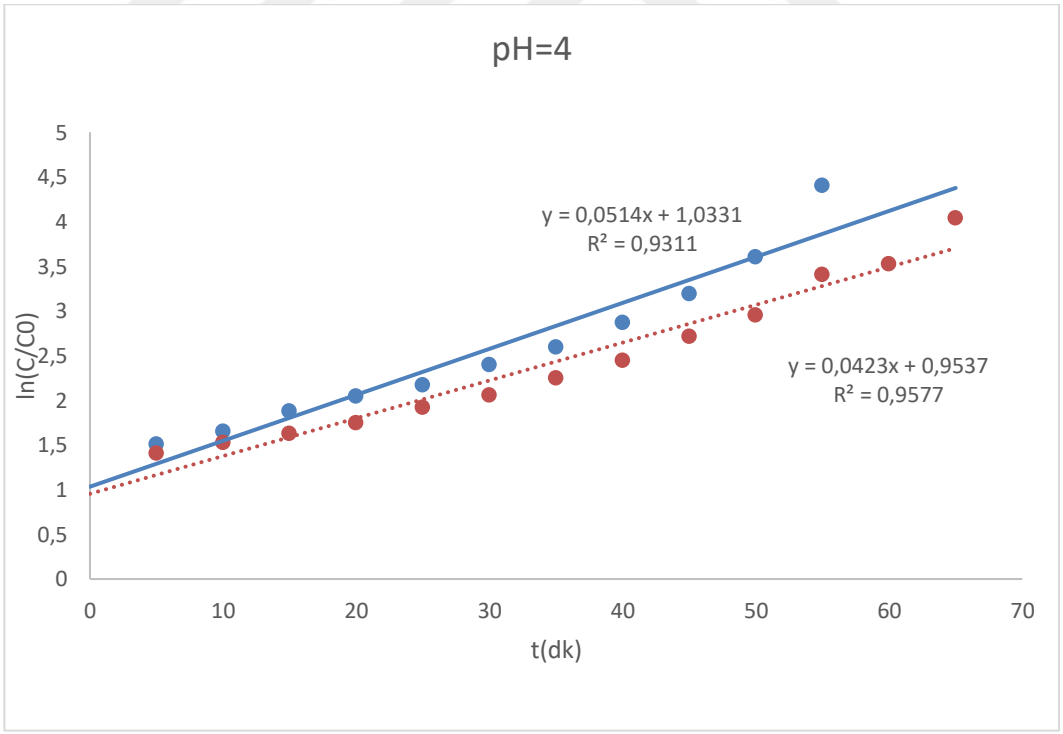
Şekil 3. 116. 0,1 g PANI -ZnO (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)



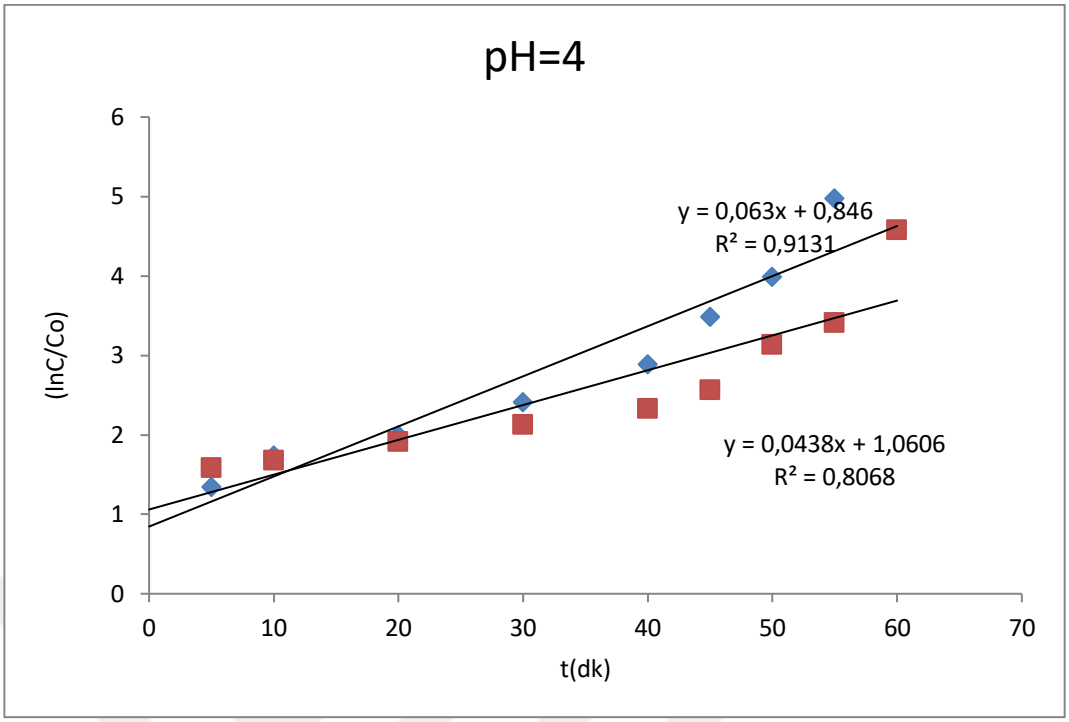
Şekil 3. 117. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)



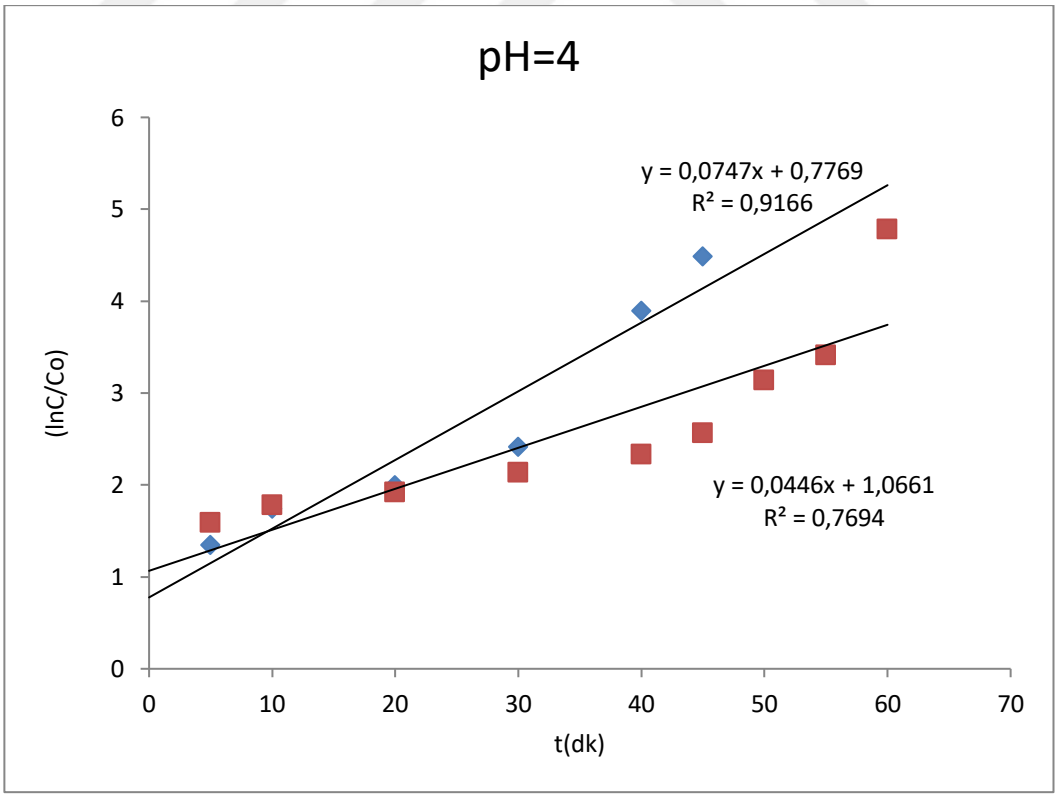
Şekil 3.118. 0,1 g PANI -ZnO (1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)



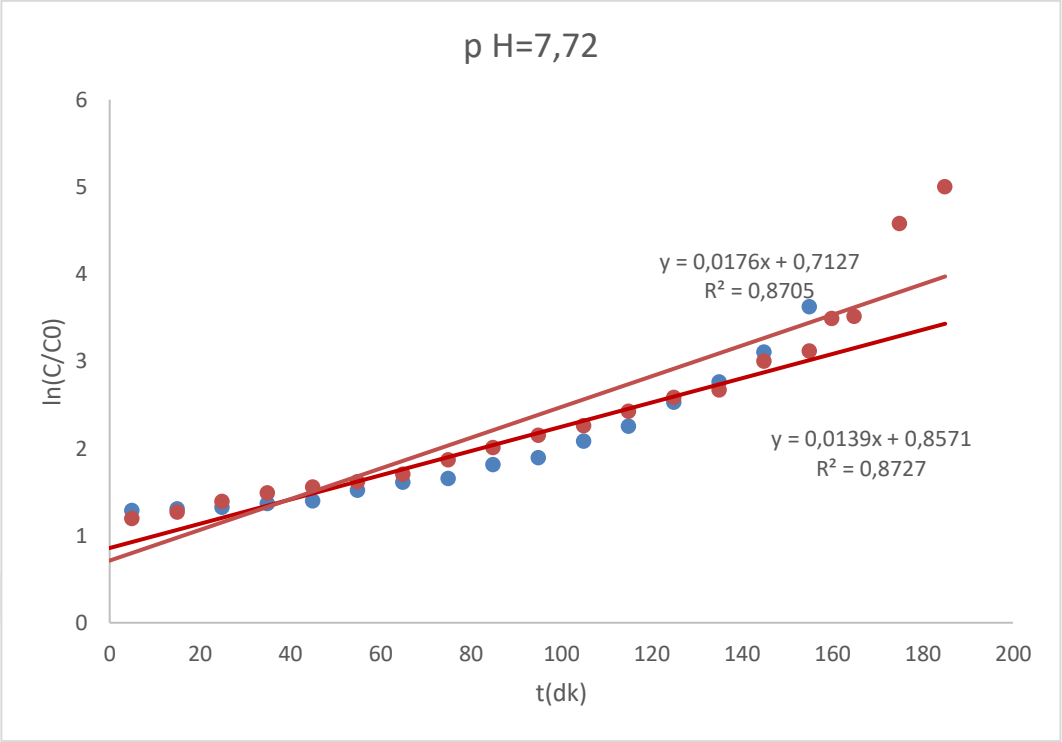
Şekil 3.119. 0,1 g PANI -ZrO_2 (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)



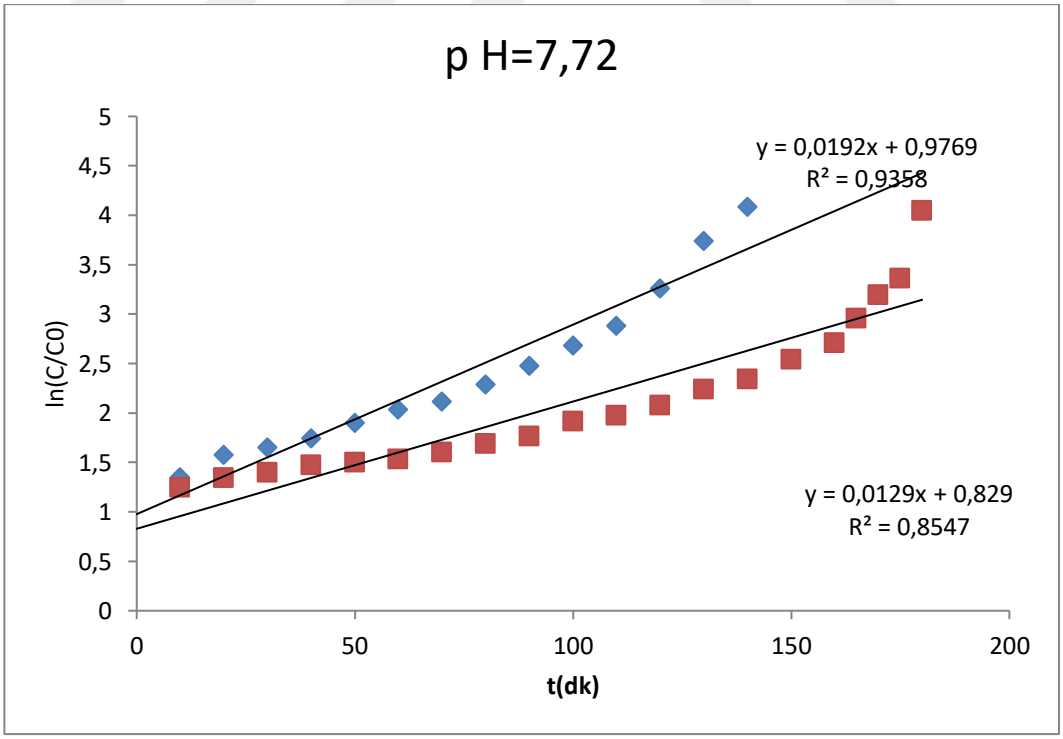
Şekil 3.120. 0,1 g PANI -ZrO_2 (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)



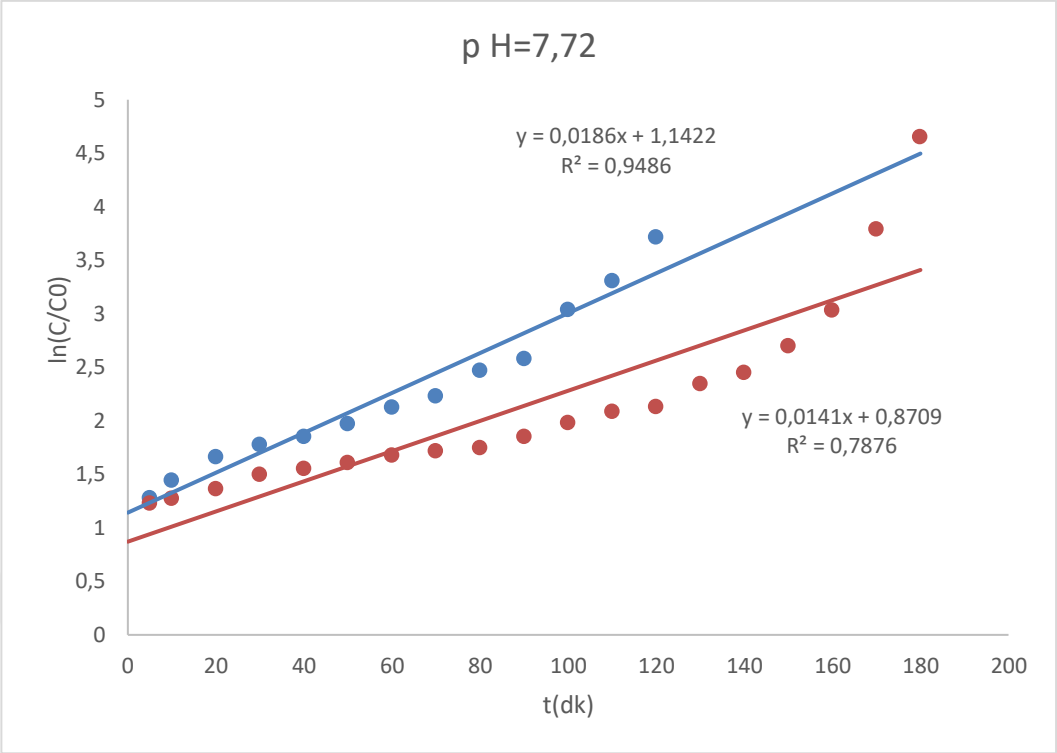
Şekil 3.121. 0,1 g PANI -ZrO_2 (1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=4)



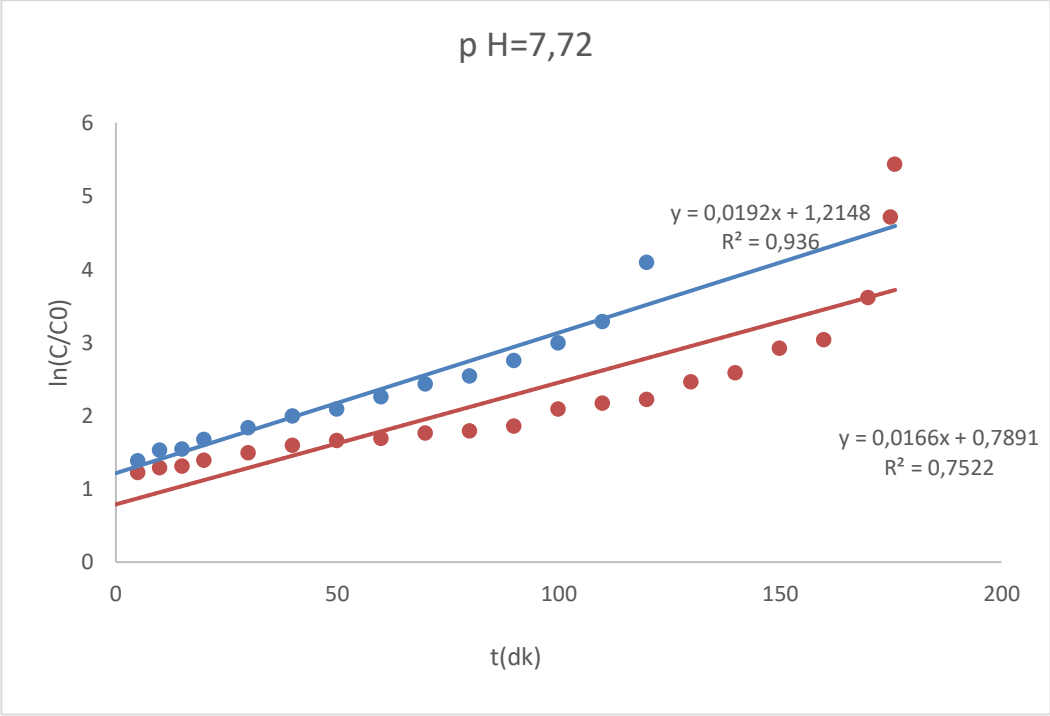
Şekil 3.122. 0,1 g saf PANI içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72)



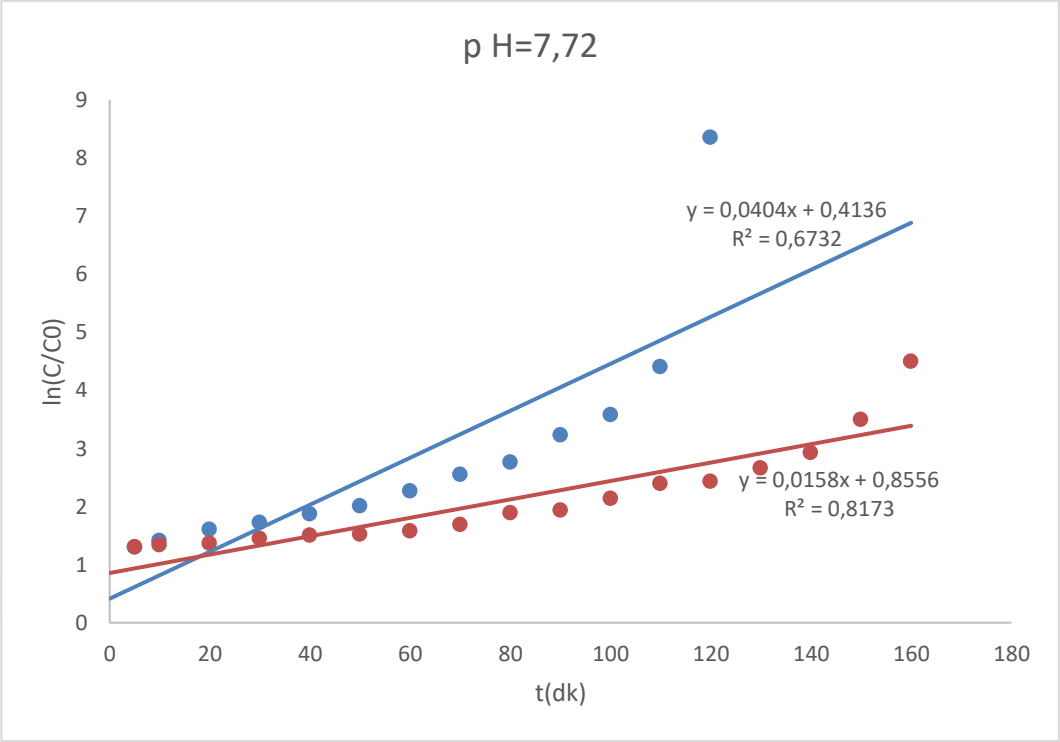
Şekil 3. 123. 0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72)



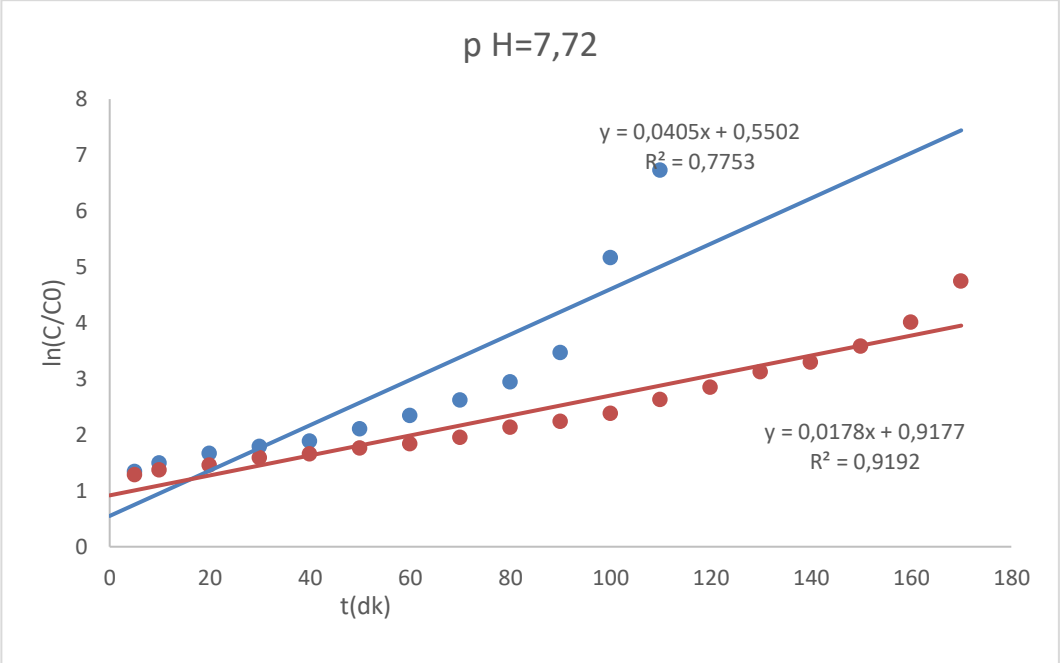
Şekil 3.124. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72)



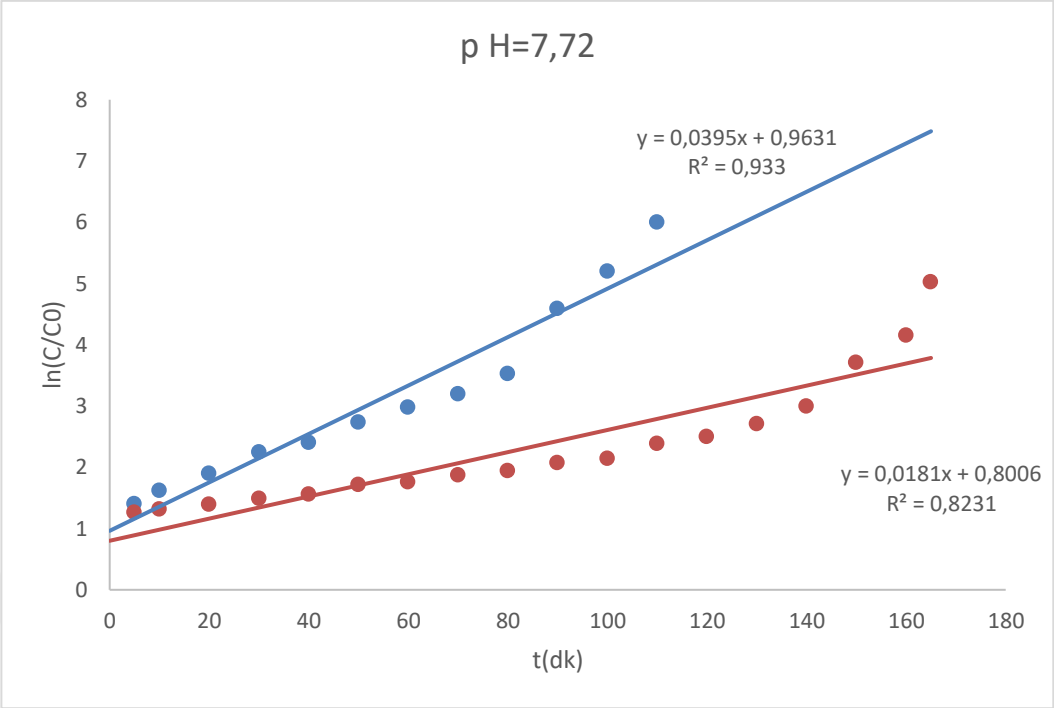
Şekil 3.125. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72)



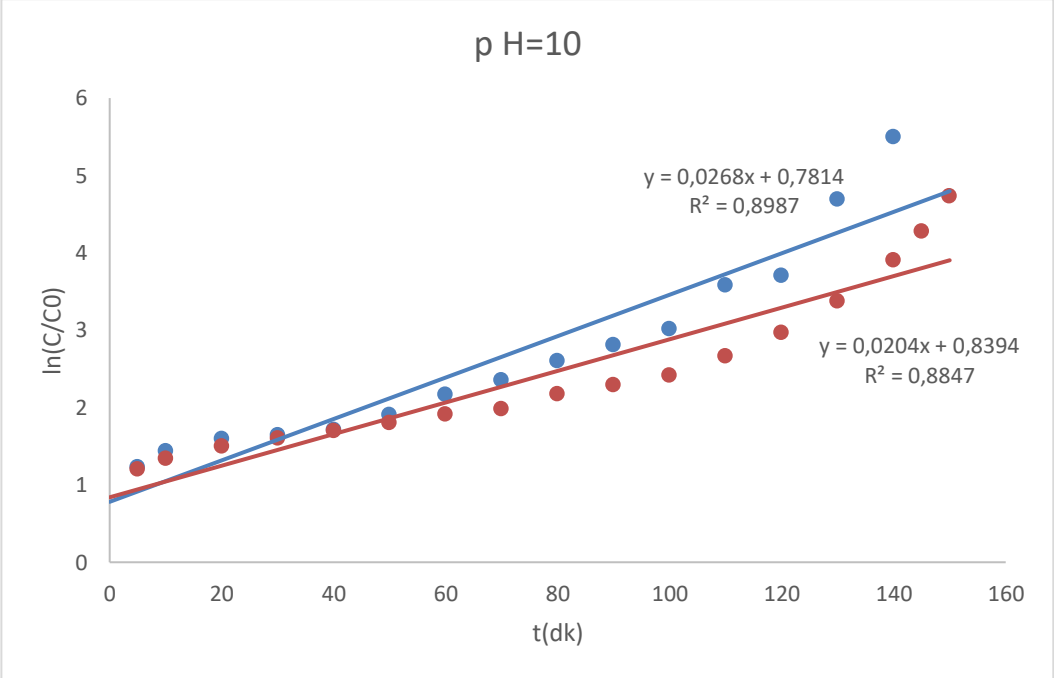
Şekil 3.126. 0,1 g PANI-ZrO $_2$ (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72)



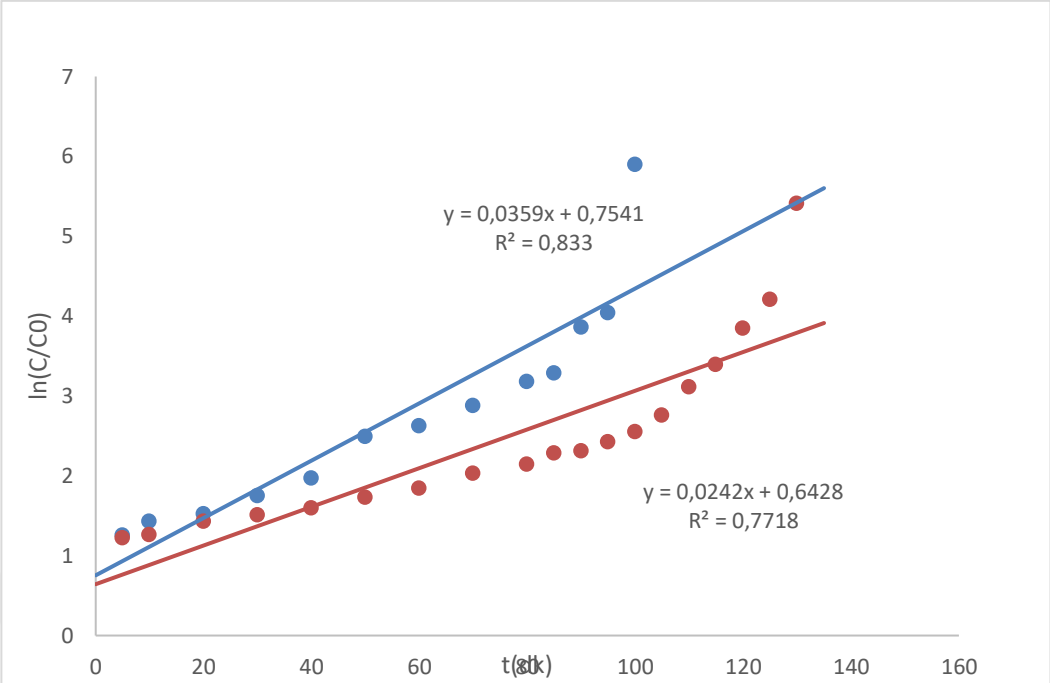
Şekil 3.127. 0,1 g PANI-ZrO $_2$ (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72)



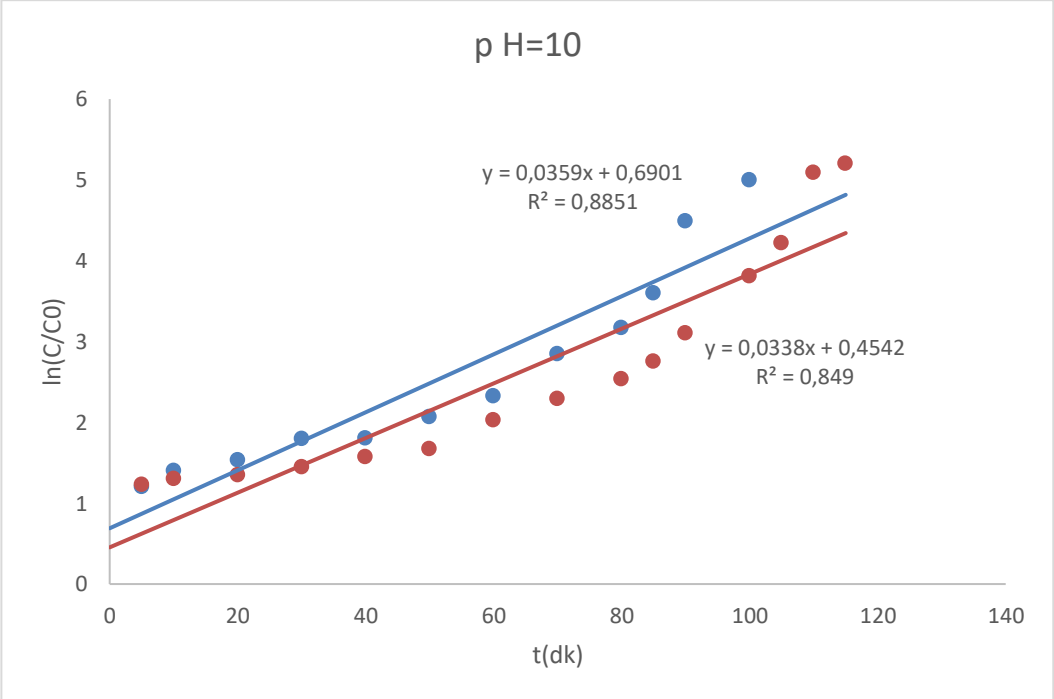
Şekil 3.128. 0,1 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=7,72)



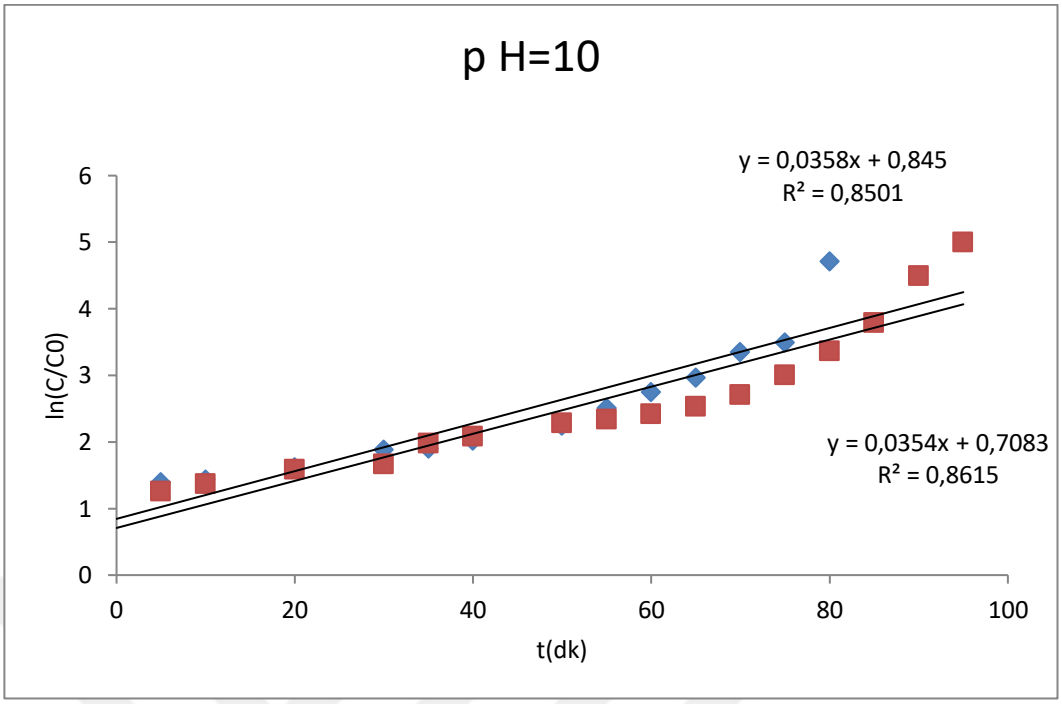
Şekil 3.129. 0,1 g saf PANI içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=10)



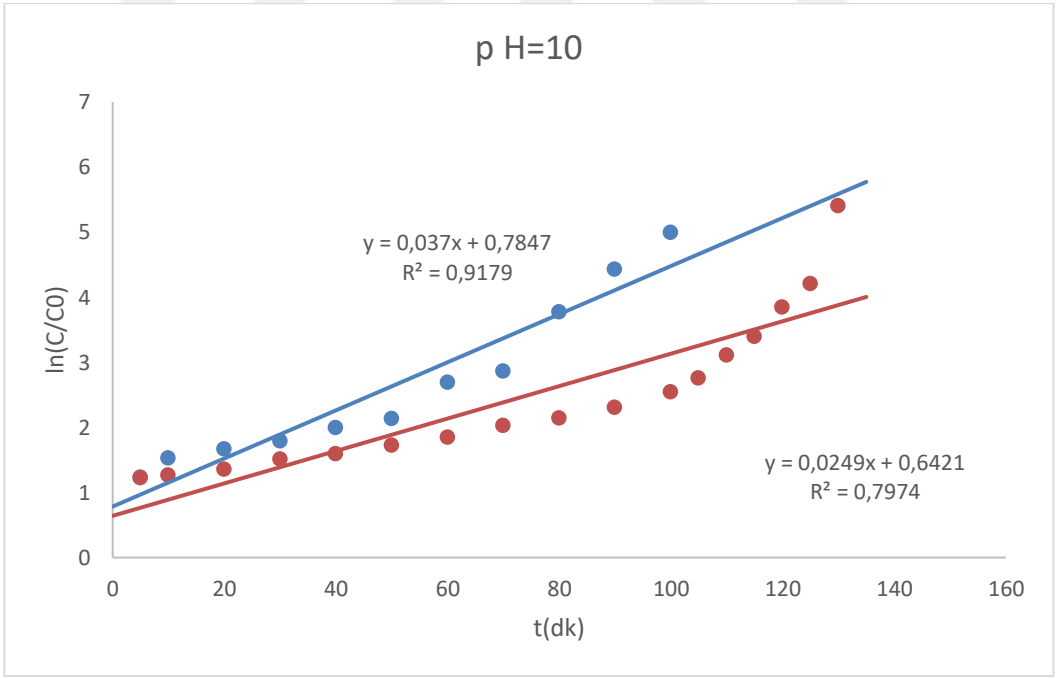
Şekil 3.130. 0,1 g PANI-ZnO (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=10)



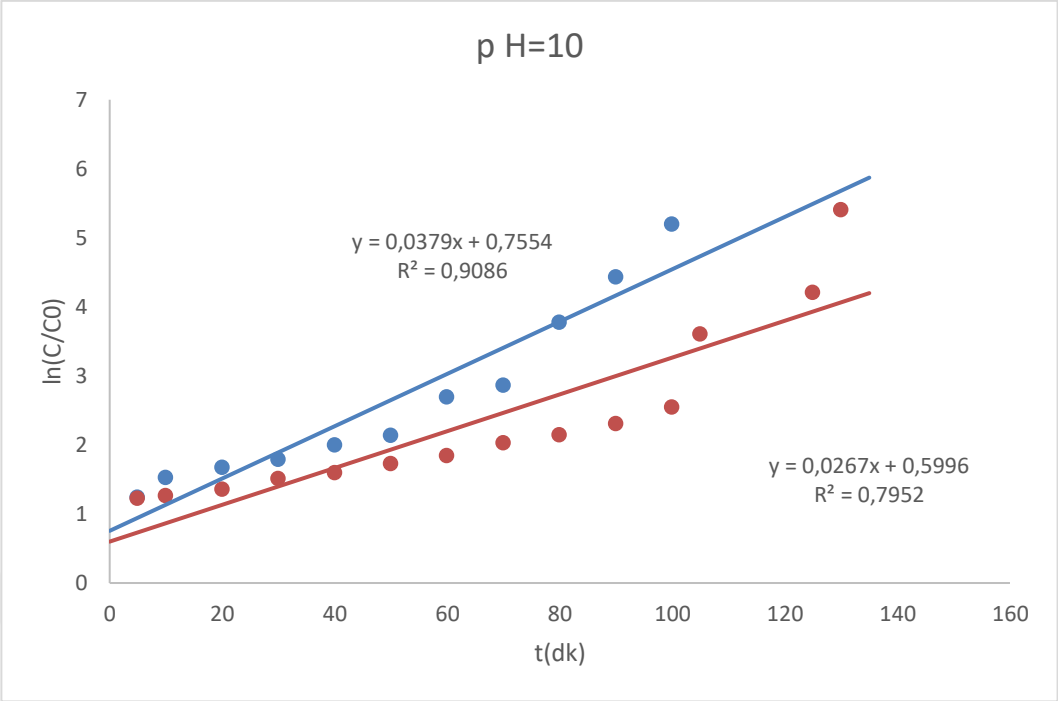
Şekil 3.131. 0,1 g PANI-ZnO (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=10)



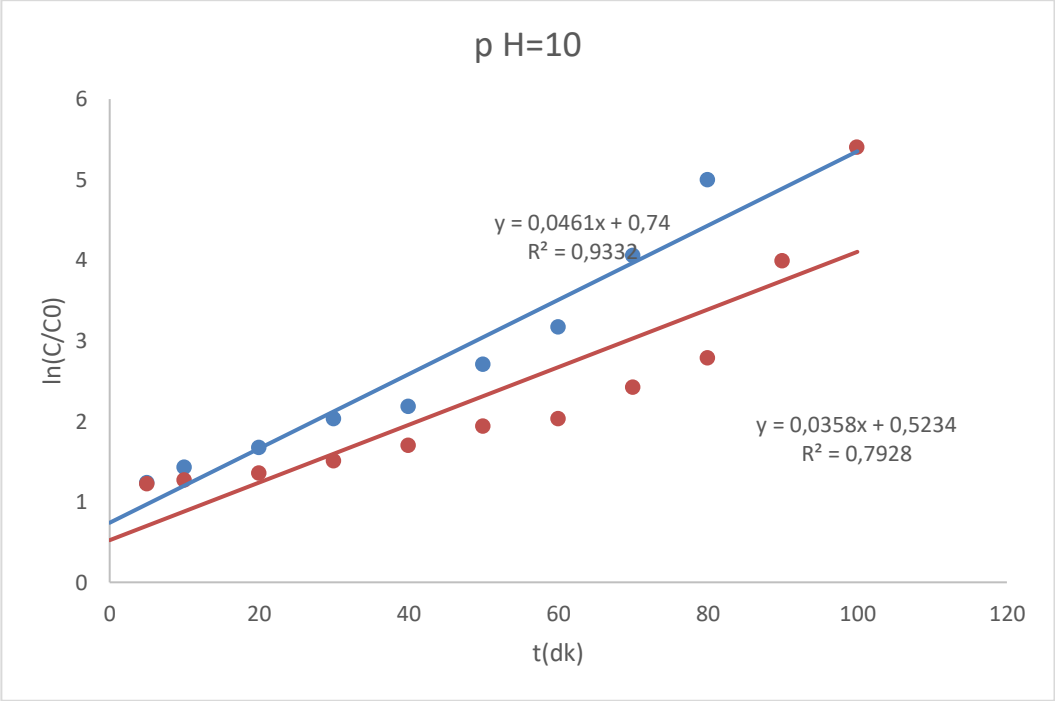
Şekil 3.132. 0,1 g PANI-ZnO (1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=10)



Şekil 3.133. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=10)



Şekil 3.134. 0,1 g PANI-ZrO_2 (0,5 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=10)



Şekil 3.135. 0,1 g PANI-ZrO_2 (1 g) içeren 100 ppm boya çözeltisi için lnC/C_0-t grafiği (pH=10)

Kongo kırmızısı 2 adet sülfonik grup içerdiğinden güçlü asidik ortamda bu sülfonik grupları iyonlaşmaktadır. Sonrasında Kongo kırmızısı anyonik olur. Anyonik olduğu içinde asidik koşullarda partikülü kolayca adsorplayabilir. Bunu da pozitif yüzey yükleri sayesinde yapar. p H>7,72 olduğu zaman yani çözeltinin doğal pH 'ında genel olarak yüzeydeki negatif yüklü nanopartiküller dışarı atılır ve bozunma oranı azalır. Buradan çıkarılan sonuca göre de çalışmamızda fotokatalitik aktivite etkinlik sıralaması şu şekildedir: pH 4 > pH 10> pH 7,72.

Tablo 3.5. pH=4' te 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm 'lik boya çözeltisi için veriler

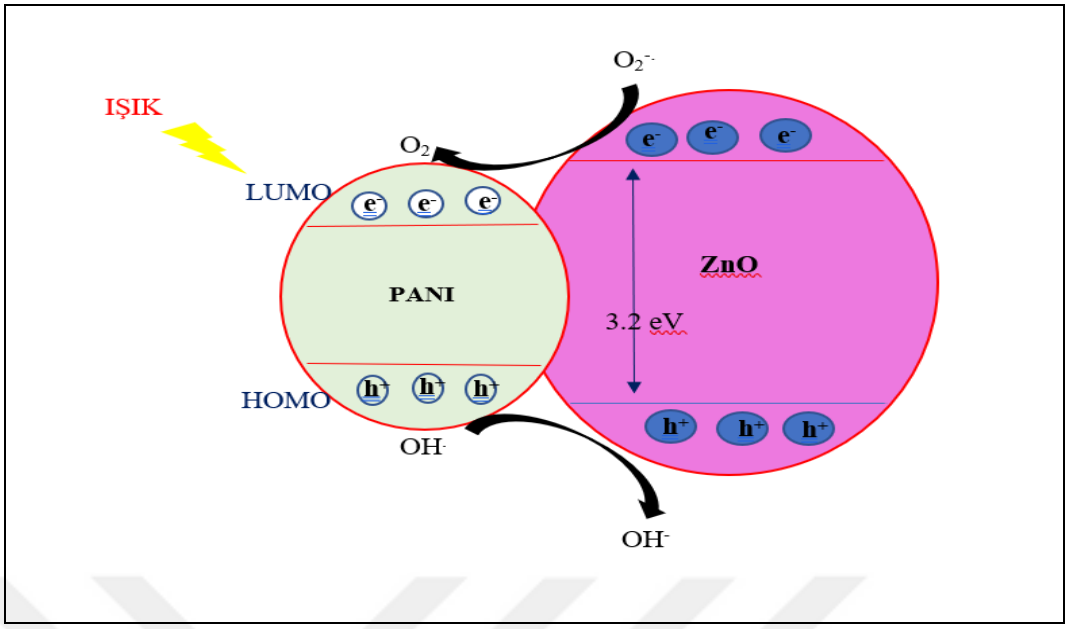
pH=4' te 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm 'lik boya çözeltisi				
	UV'li ortamda k (dk^{-1})	Işıksız ortamda k (dk^{-1})	UV'li ortamda R^2	Işıksız ortamda R^2
Saf PANI	0,0461	0,0323	0,9372	0,835
PANI-ZnO(0,1 g)	0,0625	0,0421	0,9183	0,9276
PANI-ZnO(0,5 g)	0,0667	0,051	0,9028	0,8147
PANI-ZnO(1 g)	0,0695	0,0481	0,9133	0,909
PANI-ZrO_2 (0,1 g)	0,0514	0,0423	0,9311	0,9577
PANI-ZrO_2 (0,5 g)	0,063	0,0438	0,9133	0,8068
PANI-ZrO_2 (1 g)	0,0747	0,0446	0,9166	0,7694

Tablo 3.6. pH=7,72’ de 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm ‘lik boya çözeltisi için veriler

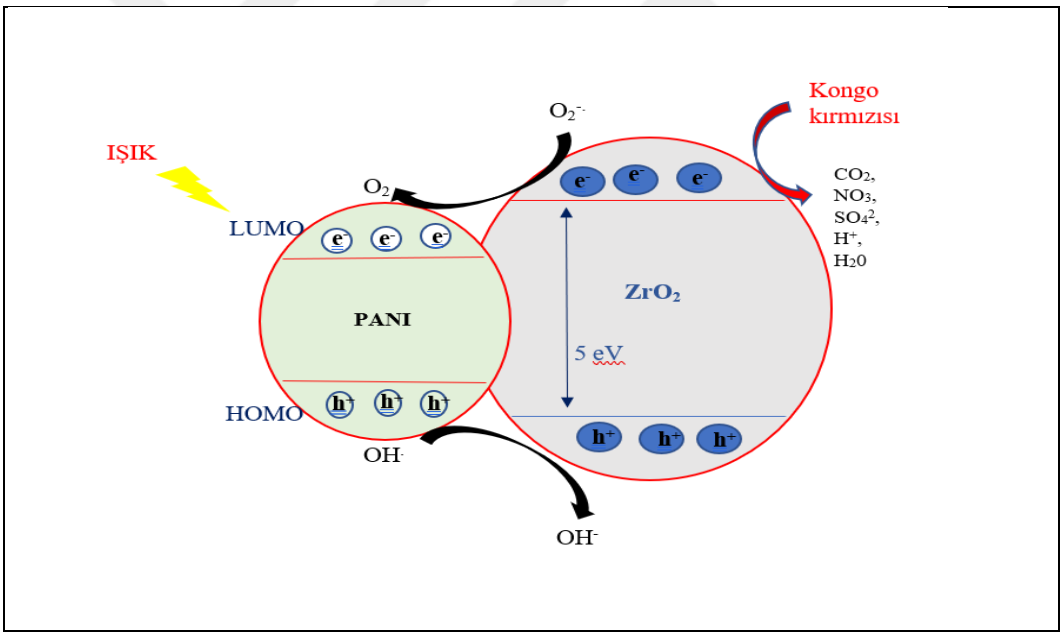
pH=7,72’ de 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm ‘lik boya çözeltisi				
	UV’li ortamda k (dk^{-1})	Işıksız ortamda k (dk^{-1})	UV’li ortamda R^2	Işıksız ortamda R^2
Saf PANI	0,0176	0,0139	0,8705	0,8727
PANI-ZnO(0,1 g)	0,0192	0,0129	0,9358	0,8547
PANI-ZnO(0,5 g)	0,0186	0,01441	0,9486	0,7876
PANI-ZnO(1 g)	0,0192	0,0166	0,936	0,7522
PANI-ZrO_2 (0,1 g)	0,0404	0,0158	0,6722	0,8173
PANI-ZrO_2 (0,5 g)	0,0405	0,0178	0,7753	0,9192
PANI-ZrO_2 (1 g)	0,0425	0,0193	0,930	0,8392

Tablo 3.7. pH=10’ da 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm ‘lik boya çözeltisi için veriler

pH=10’ da 0,1 g fotokatalizör içeren 100 ppm ‘lik boya çözeltisi				
	UV’li ortamda k (dk^{-1})	Işıksız ortamda k (dk^{-1})	UV’li ortamda R^2	Işıksız ortamda R^2
Saf PANI	0,0268	0,0204	0,8987	0,8847
PANI-ZnO(0,1 g)	0,0359	0,0242	0,833	0,7718
PANI-ZnO(0,5 g)	0,0359	0,0338	0,8851	0,849
PANI-ZnO(1 g)	0,0358	0,0354	0,8561	0,8615
PANI-ZrO_2 (0,1 g)	0,037	0,0249	0,9176	0,7974
PANI-ZrO_2 (0,5 g)	0,0379	0,02667	0,9086	0,7952
PANI-ZrO_2 (1 g)	0,0461	0,0358	0,933	0,7928



Şekil 3.136. PANI-ZnO fotokatalizörü ile gerçekleşen fotokimyasal reaksiyon



Şekil 3.137. PANI-ZrO_2 fotokatalizörü ile gerçekleşen fotokimyasal reaksiyon

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmamızda ilk olarak, ZnO ve ZrO_2 yarı iletken nano partikülleri kullanılarak polianilinin amonyum peroksidisülfat ile kimyasal polimerizasyonu sağlandı ve saf PANI, PANI-ZnO ve PANI-ZrO_2 polimerik nanokompozitleri sentezlendi. Sentezlenen polimerik nanokompozitler, fotokatalitik aktivite araştırmaları için fotokatalizör olarak kullanıldı.

Kongo kırmızısı boyar maddesi, atık sularda bulunan organik kirleticileri gidermede en uygun ve en düşük maliyete sahip olan fotokatalitik degradasyon yöntemi ile arıtmada kirletici olarak kullanıldı. Parametrelerden elde edilen atık su giderimlerine ait bulgular tablo ve çizelgeler halinde sunuldu.

Daha sonra da hazırlanan nanokompozit materyallerin karakterizasyonları yapıldı. Kimyasal olarak elde edilen saf PANI, PANI-ZnO ve PANI- ZrO_2 için FT-IR spektrumunun ana karakteristik absorpsiyon bantları elde edildi. ZnO ve ZrO2nano partiküllerinin polimerik ağ yapısı içerisine girmesi sonucu, nanopartikül içeren polimerik kompozitlerin (PANI- ZnO ve PANI-ZrO_2) absorpsiyon piklerinde sade PANI'ye göre kaymalar görülmüştür (Şekil 3.1, 3.2).

Polimerik nano kompozit malzemelerin TGA ölçümleri sonucunda, saf PANI-ZnO ve PANI-ZrO_2, ve PANI-ZnO örneğinde ısınmada absorplanan nem ve çözücüden kaynaklanan ağırlık kaybı görülmüş, ancak bu ağırlık kaybı sade PANI de daha fazla olup, kompozitteki nano metal oksit miktarı arttıkça ağırlık kaybı azalmıştır, bu da polimerik nano metal oksit kompozitlerin termak direncinin daha yüksek olduğunu göstermektedir (Şekil 3.3, 3.4).

Saf PANI, PANI-ZnO (0,1g; 0,5g; 1g) ve PANI-ZrO_2(0,1g; 0,5g; 1g) nanokompozitlerinin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemi ile araştırıldı. DSC eğrileri farklı materyaller için kristal erime, kristallenme ve dekompozisyon için endotermik ve ekzotermik pikleri vermektedir. Farklı miktarlardaki (0,1 g, 0,5 g ve 1 g) nanopartikül içeren polimerik nanokompozitlerin

ısıl davranışları incelenmiştir. DSC eğrilerine baktığımızda Saf PANI'nin endotermik pikleri görülmektedir. Polimerik nanokompozitlerin ısıl davranışını belirlemek amacıyla kullanıldı. Bu endotermik piklerin su çıkışından meydana geldiği görülmektedir ve tek basamaklı bir endotermik geçiş bulunmaktadır. ZnO nanopartikül içeriğinin arttırılması PANI-ZnO nanokompozitlerinin termal stabilitesini arttırılmıştır. Buna karşın ZrO_2 eklenen kompozit materyalin termal davranışına baktığımızda, iletken metal oksit miktarının artması kompoziti daha da stabil hale getirmiştir. Kristallenme süresi 15 dakikadır (Şekil 3.6). Özellikle 1 g PANI-ZrO_2 içeren polimerik nanokompozitte ekzotermik geçiş yoktur.

Sentezlenen polimerik nanokompozitlerin yapısı veya morfolojisi SEM ile incelenmiştir. PANI nanokompozitlerinin küresel yapısı gözlemlenmiş ve homojen dağılım sergilediği görülmüştür. Polimerik kompozite nano ZnO ilavesiyle metal oksit partiküllerinin kompozit yapısına girerek, bazı bölgelerde az da olsa kümeleşmeler oluşturmuştur, ZnO nanopartiküllerinin polimerik yüzeydeki çubuksu yapısı da polimerik malzeme üzerinde görülmektedir. Polimerik kompozite ZrO_2 ilavesiyle metal oksit partiküllerinin kompozit yapısına girerek, bazı bölgelerde ZnO de olduğu gibi nano partiküllerin biraraya geldiği yani aglomere olduğu görülmektedir, polimerik yüzeyde ZrO_2 nanopartikülleri sarmal yapı oluşturmuştur (Şekil 3.7, 3.8).

PANI moleküllerinin ağ yapısı TEM sonuçlarında görülmektedir. PANI içindeki ZnO dağılımının, PANI 'de bulut şeklinde gözüken polimerik ağ yapısına ZnO partiküllerinin yerleştiği görülmektedir. SEM de olduğu gibi TEM filminde de, ZnO nano partiküllerinin ince çubuksu görüntüsü polimerik ağ yapısı içerisinde yer aldığı ve bazı bölgelerde aglomere olduğu görülmektedir. PANI içindeki ZrO_2 dağılımı, PANI 'de bulut şekilde bulunan polimerik ağ yapısına kümesel olarak ZrO_2 partiküllerinin yerleştiği görülmektedir. ZrO_2 nano partiküllerinin polimerik ağ yapısı içerisinde bolca yer aldığı ve bazı bölgelerde aglomere olduğu görülmektedir (Şekil 3.9, 3.10).

Kimyasal polimerizasyon metodu ile sentezlenen nanopartiküllerin XRD modellemelerine göre saf PANI tozları için 2θ açısında 4 karakteristik pik bulunmaktadır. PANI/ZnO nanopartiküllerinin XRD modellerinde ZnO ve ZrO_2

eklenerek hazırlanan nanokompozitlerin piklerinde sade PANI' ye göre bir kayma mevcuttur. Eklenen ZrO_2 ve ZnO nano metal oksit partiküllerinin artması ile kayma daha da fazlalaşmıştır.

Karakterizasyonlardan sonra, fotokatalizör olarak seçilen saf PANI, PANI -ZnO ve PANI- ZrO_2 fotokatalizörleri ile fotokatalitik aktivite araştırmaları yapılmıştır. Boyar maddenin fotokatalitik aktivitesi farklı fotokatalizör ve farklı fotokatalizör miktarları kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca farklı çözelti derişimlerinde de sulardaki atığın miktarına bağlı bir inceleme yapılmıştır. Farklı pH ortamlarında da fotokatalizörlerin etkinliği araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden faktörlerden adsorbent miktarı etkisi, başlangıç Kongo kırmızısı konsantrasyonu, farklı fotokatalizör miktarları ve pH gibi değişkenlerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin mekanizmasını belirlemek için ise izoterm grafikleri çizilmiş ve kinetik çalışmalar sonucunda fotokimyasal olarak gerçekleşen reaksiyonların R^2 değerleri saptanmıştır.

Kullanılan PANI/ZnO nano kompozitin özellikle görünür bölgede Kongo kırmızısı boyar maddesinin gideriminde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. PANI/ZrO_2 fotokatalizörünün de fotokatalitik degradasyon aktivitesi, PANI/ZnO nanokompozitin fotokatalitik degradasyon aktivitesinden oldukça fazladır. Işıksız ortamda boyarmaddenin fotokatalitik degradasyonunun ışıklı ortama göre daha yavaş olduğu elde edilen fotokatalitik ölçümlerden belirlenmiştir. Polimerik nano kompozitlerin katalizör etkisi ile Fotokatalitik etki sonucunda parçalanma reaksiyon mekanizması aşağıdaki eşitliklerle açıklanabilir. Görünür ışık irritasyonunda polimer moleküllerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi meydana gelir. Böylece polimer molekülleri uyarılabilir ve kullanılan nanopartikülün iletken bandına transfer olur. Pozitif yüklenen boşluk polimerden nanopartiküle değerlik band elektronlarını aktif hale getirir. Partikülün iletken bandındaki elektronlar moleküler oksijeni azaltır ve süper oksit anyonları üretir. Böylece hidroksil radikalleri oluşur. Oluşan bu radikaller fotokatalitik ürünleri elde etmek için hidroksil radikalleri ile tepkimeye giren ara ürünlerin oluşmasıyla organik kirleticiye saldırma yeteneğine sahiptir.

Polimerik kompozit yüzeyinde meydana gelen fotokatalitik bozunma reaksiyonları aşağıdaki gibidir [46];

$PANI/ZrO_2$ ya da ZnO + hν → PANI + ZrO_2 ya da ZnO + e_{CB} (4.1)

$e_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -}$ (4.2)

PANI + ZrO_2 ya da ZnO → PANI + ZrO_2 ya da ZnO+ $h\nu^+_{VB}$ (4.3)

$h\nu^+_{VB} + (H_2O\ H^+ + OH^-) \rightarrow H^+ + OH^{\cdot}$ (4.4)

Boya + $OH^{\cdot}$ → Fotokimyasal bozunma ürünleri (4.5)

Çalışmamızda kullanılan her iki fotokatalizörde de fotokatalizör miktarı 0.5 g alınarak yapılan fotokimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede %100 bozunmaya ulaşmıştır. Kullanılan fotokatalizörlerin sulu Kongo kırmızısı içeren organik kirleticili atık ortamında arıtılma süreleri de; 20 ppm < 50 ppm < 100 ppm <150 ppm'dir.

Fotokatalitik prosesin etkinliği büyük oranda reaksiyon çözeltisinin pH değerine bağlıdır. Yarı iletken oksitlerin çoğunun amfoterik davranışları nedeniyle yarı iletken yüzeyinde meydana gelen reaksiyon oranı, önemli parametreler için yol göstericidir.

Kongo kırmızısı 2 adet sülfonik grup içerir. Güçlü asidik ortamda bu sülfonik gruplar iyonlaşır. Kongo kırmızısı anyonik olur. Asidik ve nötral koşullarda partikülü kolayca adsorplayabilir. Bunu da pozitif yüzey yükleri sayesinde yapar. pH>7 olduğu zaman genel olarak yüzeydeki negatif yüklü nanopartiküller dışarı atılır ve bozunma oranı azalır. Çalışmamızda fotokatalitik aktivite etkinlik sıralaması şu şekildedir: pH 4 > pH 10> pH 7,72.

Organik kirleticilerin yarı iletken metal oksitler üzerinde fotokatalitik degradasyonu Langmiur-Hissheldwood kinetik modeli ile belirlenir. Kinetik modele uygun olarak elde edilen grafiklerdeki veriler tablo halinde sunulmuştur (Tablo3.5, 3.6 ve 3.7).

KAYNAKLAR

[1] Kapdan K.I., Kargi F., McMullan G., Marchant R., Effect of Environmental Conditions on Biological Decolorization of Textile Dyestuff, *by C. Versicolor*, *Enzyme and Microbial Technoloy*, 2000, **26**, 381-387.

[2] Sarıoğlu M., Dean C., Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi İçin UASB [Yukarı Akışlı Çamur Yatağı] Reaktörünün Kullanılması Örneği, *İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu,* İstanbul, Türkiye, 16-19 Haziran 1998.

[3] Temiz A., *Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri*, 1. Basım, Şafak Matbaacılık, Ankara, 1994.

[4] Srilakshmi C., Saraf R., Ag-doped Hydroxyapatite as Efficient Adsorbent for Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution: Synthesis, Kinetic and Equilibrium Adsorption Isotherm Analysis, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 2016, **219**, 134-144.

[5] Aniş P., Eren H.A., Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi, *Tekstil Terbiye & Teknik*, 1998, **3**, 74-79.

[6] Tamirci M., Fotokatalizör ve Uygulama Alanları, *Standard Ekonomik ve Teknik Dergisi*, 2003, **18**, 67-70.

[7] Broadbent A.D., *Basic Principles of Textile Coloration*, Faculté de Génie, Sherbrooke, 1.st.ed., Canada, 2001.

[8] Zollinger, H., *Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3 rd ed., Weinheim, Wiley-VCH, 2003.

[9] Lin K. F., Kirk O., Vol. 26, Editors: Howe-Grant M., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 th ed., John Wiley & Sons, New York, 516-541,1992.

[10] L. R. Rathan, B. and M. J.N., Behavior of Cellular-Reinforced Fly-Ash Walls under Strip Loading*, Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste*, 2014, **1**, 45-55.

[11]Chaurasia P.K., Singh S.K., Bharati S.L., Role of Laccase from Coriolus Versicolor MTCC-138 in Selective Oxidation of Aromatic Methyl Group, *Russ. J. Bioorg. Chem*,2014, **40**(3), 288–292.

[12] Zollinger, H., *Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3 rd ed., Weinheim, Wiley-VCH, 2003.

[13] Zhang J., Troendle J., Mikolajczyk R., Sundaram R., Beaver J., Fraser W., The Natural History of the Normal 1st Stage of Labor, *Obstet Gynecol,* 2010,**115**, 705–10.

[14] Gangani N., McLean G. N., Braden R. A., A Competency Based Human Resource Development Strategy, *Performance Improvenent Quarterly,* 2006, **19** (1),127-139.

[15] Yadav M.K., Structure-Based Engineering of İnternal Cavities in Coiled-Coil Peptides, *Biochemistry,* 2005, **44** (28), 23-32.

[16] Iqbal M., Message-Passing Algorithms for the Prediction of Protein Domain İnteractions from Protein-Protein İnteraction Data, *Bioinformatics 24,* 2005, **18**, 2064-70.

[17] C. and S. Daniela, Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents, *A Critical Overview-Zaharia,* DOI: 10.5772/32373.

[18] Marsden J. E., Spaces of Solutions of Relativistic Field Theory with Constraints, *Springer Lect. Notes Math.,*1982, **905**, 29-43.

[19] Kiernan J.A., Classification and Naming of Dyes, Stains and Fluorochromes, *Biotechnic & Histochemistry*, 2001,**76** (5-6), 261-277.

[20] Kocaer F.O., Alkan U., Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üni. Müh.- Mim. Fak. Dergisi*, 2001, **7**(1), 47-55.

[21] Yang X., Al-Duri B., Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon, *J. Colloid Scient,* 2005, **287** (1) 25-34.

[22] Chung K., Stevens Jr., Decolourization of Azo Dyes by Environmental Microorganisms and Helminths, *Environ Toxicol Chem.,* 1993, **12**, 2121-2132.

[23] Dos Santos A. B., Cervantes F. J. and Van Lier J. B., Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology, *Bioresour Technol.*, 2007, **98**, 23-69.

[24] Rys P., Zollinger H., *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes*, 1 st ed., Willey- Interscience, London, 1972.

[25] Başer İ., İnanıcı Y., *Boyar Madde Kimyası,* Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, 2115-2116, 1972.

[26] Meschke J.S., Comparative Adsorption, Persistence and Mobility of Norwalk Virus, Poliovirus Type 1, and F+RNA Coliphages in Soil and Groundwater. PhD. Thesis, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, 2001.

[27] Muruganandham M., Swaminathan M., Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO_2, UV/H_2O_2, UV/H_2O_2/Fe^{+2} Processes-A Comparative Study, *Separation and Purification Technology*, 2006, **48**, 297-303.

[28] Wikipedia, Congo Red, https:/tr.wikipedia.org/wiki/congored (Ziyaret tarihi:12 Ocak 2017).

[29] Aniş P., Eren H.A., Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi, *Tekstil Terbiye & Teknik*, 1998, **3**(31), 74-79.

[30] Gül A., Yıldırım Ö., Catalytic Applications of Phthalocyanines in Textile, *İstanbul Technical University, Institute of Science and Technology*, 2010, **6**, 56-59.

[31] Pourbabaee A.A., Decolorization of Textile Azo Dyes by Newly İsolated Halophilic and Halotolerant Bacteria, *Bioresour Technol.,* 2007, **98**(11) 2082-8.

[32] Lynch D.L., Mckoy V., Phys. Rev., *American Physical Society,* DOİ: A30-1430.

[33] Mahdavi T.A., Donnelly T., Anderson G.K., Colour Removal from a Simulated Dye Wastewater Using a Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor, *Water Res.*, 2001, **35**, 425-32.

[34] Uğurlu M., Removal of Lignin and Phenol From Wastewaters of Paper Industry by Perlite Mineral, *Ekoloji,* 2003, **47**, 11-16.

[35] Zeren O., Uysal Y., Yüzen Su Bitkisinin [Lemna minor]Atıksu Arıtım Sistemlerinde Kullanılması, *1. Atıksu Sempozyumu,* Kayseri,1998.

[36] Kestioğlu K., Yalılı M., Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atıksularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği, *Ekoloji Çevre Dergisi,* 2006, **16**, 27-31.

[37] Karaoglu S. A., Ozgumus O. B., Sevim E., Kolayli F., Sevim A., Yesilgil P., Investigation of Antibiotic Resistance Profile and TEM-type β-lactamase Gene Carriage of Ampicillin-Resistant Escherichia Coli Strains İsolated From Drinking Water, *Annals of Microbiology*, 2006, **57**(2), 281.

[38] Sen S., Demirer G.N., Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater with a Fluidized Bed Reactor, *Water Res.*, 2003, **37**(8), 1868-78.

[39] Mahmoudi M., Simchi A., Milani A. S., Stroeve P., Cell Toxicity of Superparamagnetic İron Oxide Nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **336**(2), 510-518.

[40] Robinson T., Chandran B., Nigam P., Removal of Dyes From a Synthetic Textile Dye Effluent by Biosorptin on Apple Pomace and Wheat Straw, *Wat. Res*., 2002, **36**, 2824-2830.

[41] Ollis D.F., Hsiao C., Budiman L., Lee C.-L, Heterogeneous Photoassisted Catalysis: Conversions of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids, and Chlorobenzenes, *J. Catal.*, 1984, **88**, 89-96.

[42] Halliday D. ,Resnick R., Walker, J., *Fundamentals of Physics Extended*, 8th ed., John Wiley & Sons, USA, 2010.

[43] Matthews R.W., An Adsorption Water Purifier with İn Situ Photocatalytic Regeneration, *Journal of Catalysis*, 1988, **113**(2), 549-555.

[44] Al- Ekabi H. and Serpone N., Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. l. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions Over T102 Suported on a Glass Matrix, *J. Phys. Chem*., 1988, **92**, 5726-573.

[45] Liao Q., Pitner W.R., Stewart G., Hussey C.L., Stafford G.R., Electrodeposition of Aluminum from the Aluminum Chloride–1methyl3ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt + Benzen, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144,** 936–943.

[46] Özbay B., Genç N., Özbay İ., Baghaki B., Zor S., Photocatalytic Activities of Polyaniline-Modified TiO_2 and ZnO Under Visible Light: an Experimental and Modeling Study, *Clean Techn Environ Policy*, 2016, **18**, 2591–2601.

[47] Koyaş S., Hafif Antibakteriyel Seramik Filtre Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2006,181418.

[48] Sayılka F., NANO-TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitiüsü, Malatya, 2007, 200449.

[49] Hamal D. B., Klabunde K.J., Synthesis, Characterization, and Visible Light Activity of New Nanoparticle Photocatalysts Based on Silver, Carbon, and Sulfur-Doped TiO_2, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **311**, 514–522.

[50] Aslan A., Fotokatalitik Sistemler (TiO_2 Süspansiyon) ile Gıardıa Instestınalıs Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2006, 201690.

[51] Tike B., Titanyum Dioksit Süspansiyon ve İnce Filmleri ile Bakteriyel Giderim Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2007, 212471.

[52] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. Y., Bahnemann D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis., *Chem. Rev*., 1995, *95*, 69-96.

[53] Tseng J.M., Huang C.P., Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation, *Wat. Sci. Tech*., 1991, **23**, 377-387.

[54] Lisebigler A.L, Lu G., Yates J.T, Jr, Photocatalysis on TiO_2 Surfaces; Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev*., 1995, **95**, 735-758.

[55] Stanford J. A., Methods in Stream Ecology, Editors: Lamberti F. R., *Landscapes and Catchment Basins*, 1 st ed., Academic Press, San Diego., 3-22, 1996.

[56] Fichou D., *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, 2 nd ed., Weinheim: Wiley-VCH, Germany,1999.

[57] Hsieh R. B., Wei Y., Semiconducting Polymer, Applications, Properties, and Synthesis, *ACS Symposium Series*, Washington, 13-15 June 1999.

[58] Hadziioannou G., Georges V., Hutten F. P., *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics, and Engineering,* 1 st ed., Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2000.

[59] Perepichka F. I., Perepichka F. D., *Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics*, 1 st ed., John Wiley & Sons, UK, 2009.

[60] Skotheim A. T., Reynolds R. J., *Handbook of Conducting Polymers*, 3 st ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.

[61] Beaujuge M. P., Amb M. C., Reynolds R. J., Spectral Engineering İnconjugated Polymers with İntramolecular Donor-Acceptor İnteractions, *Accounts of Chemical Research*, 2010, **43**,1396–1407.

[62] Beaujuge M. P., Reynolds R. J., Color Control İn-conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 268–320.

[63] Güneş S., Neugebauer H., Sarıçiftçi N. S., Conjugated Polymer-based Organic Solar Cells, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 1324–1338.

[64] Perepichka F. I., Perepichka F. D., *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics,* 1 st ed., West Sussex, UK: John Wiley & Sons, 2009.

[65] Gurunathan K., Murugan A. V., Marimuthu R., Mulik P. U., Amalnerkar P. D., Electrochemically Synthesized Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology in Electronics, Optoelectronics and Energy Storage Devices, *Material Chemistry and Physics*, 1999, **61**, 173–191.

[66] Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P., Influence of Chemical Polymerization Conditions on the Properties of Polyaniline, *Polymer,* 1989, **30**, 2305-2311.

[67] Çetin E, Anilin ve Poli [Etilen Teraftalat] Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi ile İletken Kompozit Lif Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2007,185893.

[68] Stejskal J., Riede A., Helmstedt M., In Situ Polymerized Polyaniline Films. 2. Dispersion Polymerization of Aniline in the Presence of Colloidal Silica, *American Chemical Society*, 2002, **16**(15), 6240–6244.

[69] Yew S.P., Tang H.Y., Sudesh K., Photocatalytic Activity and Biodegradation of Polyhydroxybutyrate Films Containing Titanium Dioxide, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, *91(*8), 1800–1807.

[70] ChanaJi C., Wub J-X., Cheunga Y-K., Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Polymer*, 2002, **43**(10), 2981-2992.

[71] Wu D. M., Liu Y., Ding Y. M., Chen W. H., Xu H., Ren D. Y., In Situ Bubble-Stretching Dispersion Mechanism for Additives in Polymers, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, 2003, **41**, 451-463.

[72] Chen J.F., Chen G.Q., Wang X.F., Zeng H.Y., Zhao D.P., Cao J., Yun C.K., Toughening of Polypropylene-Ethylene Copolymer with Nanosized $CaCO_3$ and Styrene-Butadienestyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **94**(2), 796–802.

[73] Zhang Q. X., Yu Z-Z., Xie X-L., Maia Y-W., Crystallization and İmpact Energy of Polypropylene/$CaCO_3$ Nanocomposites with Nonionic Modifier, *Polymer*, 2004, **45**(17), 5985-5994.

[74] Liang J.Z., Melt Rheology of Nanometre-Calcium-Carbonate-Filled Acrylonitrile-Butadiene-Styrene [ABS] Copolymer Composites during Capillary Extrusion, *Polymer International*, 2002, **51**(12), 1473-1478.

[75] Lee D.K., Kang Y.S., Structure and Characterization of Nanocomposite Langmuir–Blod Get films of Poly[Maleicmonoester]/Fe_3O_4 Nanoparticle Complexes, *J. Phys. Chem. B 106,* 2002, **29**, 7267–7271.

[76] Tang E.J., Cheng G.X., Ma X.L., Preparation of Nano-ZnO/PMMA Composite Particles via Grafting of the Copolymer onto the Surface of Zinc Oxide Nanoparticles, *Powder Technology*, 2006, **161**(3), 209–214.

[77] Tang E.J., Cheng G.X., Ma X.L., Preparation of Nano-ZnO/PMMA Composite Particles via Grafting of the Copolymer onto the Surface of Zinc Oxide Nanoparticles, *Powder Technology*, 2006, **161**(3), 209–214.

[78] Wan T., Wang Y-C, Feng F., Preparation of Titanium Dioxide/Polyacrylate Nanocomposites by Sol–Gel Process in Reverse Micelles and İn Situ Photopolymerization, *J Appl Polym Sci.*, 2006, **1002**, 5105-12.

[79] Feng L, Li S, Li H, Zhai J, Song Y, Jiang L, Zhu D., Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers, *Angew Chem Int Ed Engl.*, 2002, **41**(7), 1221-3.

[80] Martin C. R., Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials, *Chem. Mater.*, DOI: 10.1021/cm960166s.

[81] Shukla S., Kim K.-T., Baev A., Yoon Y. K., Litchinitser N. M., Prasad P. N., Fabrication and Characterization of Gold−Polymer Nanocomposite Plasmonic Nanoarrays in a Porous Alumina Template, *ACS Nano,* DOI: 10.1021 / nn9018398.

[82] Cepak V. M. , Hulteen J.C. , Che G., Kshama B. Jirage, Brinda B. Lakshmi,Ellen R. Fisher, Martin, C. R., Chemical Strategies for Template Syntheses of Composite Micro- and Nanostructures, *Chem. Mater.*, DOI: 10.1021/cm9905996.

[83] Ma PX., Zhang R., Synthetic Nano-Scale Fibrous Extracellular Matrix, *J Biomed Mater Res*., 1999, **46**(1), 60-72.

[84] Fritzsche J., Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry, *Sci.Acad. Imp.Sci*. 1840, **161**(20), 453.

[85] Diarmid A.G., Chiang J.-C., Richter A.F., Epstein A.J., Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers, *Synth. Met.*, 1987, **18**, 285.

[86] Michael S., Freund, Bhavana A. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, 1st ed., Wiley & Sons, UK, 2007.

[87] Hjerten S., Levın O., Tıselıus A., Protein Chromatography on Calcium Phosphate Columns., *Arch. Biochem. Biophys.*, 1956, **65**, 132-55.

[88] Kathirvelu S., D'Souza L. , Dhurai B. , Nanotechnology Applications in Textiles, *İndian Journal of Science and Technology ,* 2008, 1(5), 1-10.

[89] Liedekerke MD., Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic, 1 in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Wiley-VCH Weinheim*, 2006, **22**, 111- 116.

[90] Falbe Ff, Regnitz M., *Roempp Chemilexikon*, 9.Auflage, George Thieme Verlag, Stutgart, 1992.

[91] Skoog D., Holler F., Nieman T., Karakterizasyon, Editörler: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz, H., *Enstrümantal Analiz Kitabı*, 5. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 253-431, 1992.

[92] http://www.purdue.edu/rem/sem.htm (Ziyaret tarihi:13 Temmuz 2017)

[93] http://cbe.ivic:ve/mic250/pdf/theesebook-chap3.pdfmn (Ziyaret tarihi:13 Kasım 2017)

[94] Seul-Yi L., Soo-Jin P., TiO_2 Photocatalyst for Water Treatment Applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, **19**, 1761– 1769.

[95] Rauf M.A., Meetani M.A., Hisaindee S., An Overview on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in the Presence of TiO_2 Doped with Selective Transition Metals. *Desalination,* 2011, **276**, 13–27.

[96] Chong M. N., Jin B., Christopher W.K., Saint C., Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review, *Water Research,* 2010, **44**, 2997-3027.

[97] Ho W., Yu C. J., Lee S., Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of S-Doped TiO_2 with Visible Light Photocatalytic Activity, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006,**179**, 1171-1176.

[98] Matos J.M.E., Anjos Júnior F.M., Cavalcante L.S., Santos V., Reflux Synthesis and Hydrothermal Processing of ZrO_2 Nanopowders at low Temperature, *Materials Chemistry and Physics,* 2009, **117**, 455–459.

[99] Sayılkan F., Nano-TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2007, 200449.

[100] Xiaobo C., Samuel S. M., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.,* 2007, **107**, 2891-2959.

[101] Mohamed R.M., McKinney D.L., Sigmund W.M., Enhanced Nanocatalysts, *Materials Science and Engineering*, 2012, **73**, 1–13.

[102] Uyguner-Demirel C.S., Bekbolet M., Significance of Analytical Parameters for the Understanding of Natural Organic Matter in Relation to Photocatalytic Oxidation, *Chemosphere,* 2011, **84**, 1009–1031.

[103] Gündüz T.*, İnstrümental Analiz,* 9. Baskı, Akademik Baskı, Türkiye, 2005.

[104] https://www.balikesir.edu.tr (Ziyaret tarihi:21 Ağustos 2017)

[105] Weiguang X., Xian W., Zongwei C., Analytical Chemistry of the Persistent Organic Pollutants İdentified in the Stockholm Convention: A Review, *Analytica Chimica Acta,* 2013, **790**, 1– 13.

[106] Smith J.M., *Chemical Engineering Kinetics*, 7 th. ed., McGraw Hill Int., USA,1981.

[107] Kaur S., Singh V., TiO_2 Mediated Photocatalytic Degradation Studies of Reactive Red 198 by UV İrradiation, *Journal of Hazardous Materials,* 2007, **141**, 230- 236.

[108] Esen B., Hidrotermal Yöntemlerle Sentezlenmiş Nano-Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 300850.

[109] Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P., TiO_2 Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2007, **11** (1), 3-18.

[110] Sınağ A., Uskan B., Gülbay S., Detailed Characterization of the Pyrolytic Liquids Obtained by Pyrolysis of Sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, **51**, 48–52.

[111] Chen W., Tsai CH., Huang KY., Clinical Medical Education and Mini-CEX [Clinical Evaluation Exercise], *Journal of Medical Education*, 2005, **9**(4), 74–81.

[112] Sarmah S., Kumar A., Optical Properties of SnO_2 Nanoparticles, *Indian Journal of Physics*, 2010, **84** (9), 1211-1221.

[113] Erdemoğlu S ., Aksu S.K. , Sayilkan F. , İzgi B., Asiltürk M. , Sayilkan H. , Frimmel F ., Güçer S., Photocatalytic degradation of Congo Red by Hydrothermally Synthesized Nanocrystalline TiO_2 and İdentification of Degradation Products by LC-MS, *J Hazard Mater.*, DOİ: 10.1016.

[114] Zan L., Novel photodegradable low – density polyethylene - TiO_2 nanocomposite film, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **5**,1681-1685.

[115] Wang D., Expression Evolution in Yeast Genes of Single-İnput Modules is Mainly due to Changes in Trans-Acting Factors, *Genome Res*, 2007,**17**(8), 1161-9.

[116] Eskizeybek V., Yar A., Haspulat B, Ustun T., Avcı A., Kamış H., Electrospun TiO_2/ZnO/PAN Hybrid Nanofiber Membranes with Efficient Photocatalytic Activity, *Rsc Advances*, 2017, **7**, 29806- 29814.

[117] Genç N., Özbay İ., Fermentative Hydrogen Production in Batch Experiments Using Molasses, Potato Processing Industry Wastewater and Chocolate Waste: Influence of Acidic-Hydrolization, *Asıan Journal Of Chemistry* ,2015, **27**(6), 2184-2188.

[118] Wang D., Sunlight Photocatalytic Activity of Polypyrrole–Tio_2nanocomposites Prepared by 'İn Situ' Method, *Catalysis Communications*, 2008, **9**, 1162-1166.

[119] Miller J.S., Oxidation of Sulfamethoxazole and Related Antimicrobial Agents by TiO_2 Photocatalysis, *Water Research*, 2007, **41**(12), 2612-2626.

[120] Wu C.H., Yu C.H., Effects of TiO_2 Dosage, pH and Temperature on Decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/Tio_2 System, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **18**, 1179-1183.

[121] Guo H., Ke Y., Wang D., Lin K., Shen R., Chen J., Weng W., Efficient Adsorption and Photocatalytic Degradation of Congo Red onto Hydrothermally Synthesized NiS Nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*,2009, **24**,1179-1183.

[122] Mittala A., Mittala J., Malviyaa A., Gupta V.K., Adsorptive Removal of Hazardous Anionic Dye "Congo Red" From Wastewater Using Waste Materials and Recovery by Desorption, *Author Links Open Overlay Panel*, 2009, **8**, 16-26.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Budak B**, Zor S., PANI ve PANI-ZnO Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Kongo Kırmızısı Boyar Madde Gideriminde Görünür Işıkta Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi, *29.Ulusal Kimya Kongresi*, ODTÜ, Ankara-Türkiye, 10-14 Eylül 2017.

ÖZGEÇMİŞ

Bilge BUDAK 13 Kasım 1992 tarihinde Kartal' da doğdu. İlk ve orta öğretimini Eşref Bey İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini de Kandıra Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini 2010 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, 2015 yılında tamamladı. Aynı yıl içinde Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitiminde, polimerik nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivite üzerinde araştırmaları bulunmaktadır.