T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBOKSİLİK ASİT KATKILI METAL OKSİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Gizem ACAR

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Ocak, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Gizem ACAR tarafından, **Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU** danışmanlığında hazırlanan ***"KARBOKSİLİK ASİT KATKILI METAL OKSİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ "*** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **10/01/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **……..** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. İsmail Aydın İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

KARBOKSİLİK ASİT KATKILI METAL OKSİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje numarası: FHZ-2021-35512

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim, tez çalışmam ve araştırmalarımda tüm süreç boyunca bilgi ve tecrübesi ile her konuda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her daim motive edip yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU ve ailesine teşekkür ederim.

Laboratuvar ve analiz çalışmalarım kapsamında desteklerini esirgemeyen ve bilgilerini paylaşan hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan, sevgilerini her koşulda hissettiğim annem İnci BİRİNCİOĞLU, babam Yusuf BİRİNCİOĞLU, kız kardeşlerim İrem KIR ve Çiğdem BİRİNCİOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Her daim her konuda beni gönülden destekleyen, cesaretlendiren, yüksek lisans eğitim sürecimde yanımda olan, beraber yol aldığım canım eşim Anıl ACAR' a en içten sevgilerimle teşekkür ederim.

Son olarak okumayı, kendini geliştirmeyi her daim bizlere iyi insan olmayı öğreten ve beni bir yerlerden izlediğini bildiğim canım anneanneme teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2023 Gizem ACAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET **14**
ABSTRACT **15**
1. GİRİŞ **16**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **18**
2.1. P-KRESOL HAKKINDA GENEL BİLGİLER 18
2.1.1. P-Kresol Tanımı ve Özellikleri 18
2.1.2. P-Kresolün Kullanım Alanları: 19
2.1.3. P-Kresolün Toksik Ektisi: 19
2.1.4. Atık sularda P-Kresol Giderilmesi: Yapılan çalışmalar 19
2.2. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ 22
2.3. FOTOKATALİZ PRENSİBİ 23
2.3.1. Foton Enerjisi 23
2.3.2. Fotokatalizörler 23
3. YÖNTEM **24**
3.1. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI 24
3.1.1. Sol Jel Yöntemiyle Katalizörlerin Hazırlanması 24
3.1.2. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Katalizörlerin Hazırlanması 27
3.2. FOTOKATALİTİK REAKSİYON ÇALIŞMA ŞARTLARI 27
3.3. P-KRESOL REAKSİYON ÜRÜN KONSANRASYONLARININ BELİRLENMESİ 28
3.3.1. P-Kresol Kalibrasyon Eğrisinin Belirlenmesi: 29

3.3.2. P-Kresol İçin Dalga Boyunun Belirlenmesi:.....30
4. BULGULAR 31
4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONLARI.....31
4.1.1. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Analiz Sonuçları.....31
4.1.2. X- Işık Kırımını (XRD) Analiz Sonuçları.....31
4.1.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FT-IR) Spektroskopisi Analiz Sonuçları 35
4.1.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analiz Sonuçları 37
4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Morfolojik Analizi Sonuçları.....40
4.1.6. Farklı Katalizörlere Ait Çeşitli Analiz Sonuçları.....44
4.2. FOTOKATALİTİK AKTİVİTE SONUÇLARI.....46
4.2.1. Farklı Bizmut ve Titanyum Kaynakları ile Hazırlanan Katalizörlerin Farklı Kalsinasyon Sıcaklarında Sentezlerine Ait Veriler; 1. Basamak Değerlendirme: 46
4.2.2. P- Kresol Dönüşümüne Karboksilik Asit Çeşidi ve Miktarının Etkisinin İncelenmesi; 2. Basamak:.....47
4.2.3. P- Kresol Dönüşümüne CATGBA24 Katalizörü Kullanılarak pH Etkisinin İncelenmesi.....48
4.2.4. Farklı Işık Kaynaklarının P- Kresol Dönüşümüne Etkisi 49
4.3. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLARDA KİNETİK DEĞERLENDİRME 49
4.3.1. Saf Metal Oksitlerin Aktivitesi ve Kinetik Değerlendirilmesi:.....51
4.3.2. Farklı Bizmut Kaynakları Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlere Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi.....52
4.3.3. Farklı Karboksilik Asitler ile Sentezlenen Hazırlanan Katalizörlere Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi.....53
4.3.4. Farklı Miktarlarda Sitrik Asit Eklenerek Hazırlanan Katalizörlere Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi.....54
4.3.5. Farklı Işık Kaynakları Altında CATGBA24 Katalizörüne Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi.....55
4.3.6. Farklı pH Ortamında CATGBA24 Katalizörü Varlığında Gerçekleşen Bozunmaya Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi.....56
4.3.7. Fotokatalitik – Fotoliz ve Absorpsiyon Çalışması 57
5. TARTIŞMA.....58
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 62
KAYNAKLAR.....64
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 68
ETİK KURUL İZİN YAZISI 69
KURUM İZNİ YAZILARI.....70

ÖZGEÇMİŞ 71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: P-kresol' ün açık formülü ve molekül yapısı. 18

Şekil 2.2: İleri oksidasyon proses türleri. 22

Şekil 3.1: Bozunma reaksiyonunda kullanılan fotoreaktör (a) dış, (b) iç görünümü. 28

Şekil 3.2: Ocean Optics cihazına ait görseller a. Işık kaynağı, b. Örneğin konulduğu kabin ve bağlantı noktaları, c. Spektrometre. 29

Şekil 3.3: P-kresol için kalibrasyon eğrisi. 29

Şekil 3.4: P-kresol dalga boyunun belirlenmesi: Absorbans – Dalga Boyu grafiği 30

Şekil 4.1: Farklı karboksilik asit katkıları ile sentezlenen katalizörlere ait XRD diyagramı 33

Şekil 4.2: Farklı miktarda sitrik asit eklenerek sentezlenen katalizörlere ait XRD diyagramı. 34

Şekil 4.3: Farklı Metal katkılı katalizörlere ait XRD diyagramı. 35

Şekil 4.4: Farklı karboksilik asit katkıları ile sentezlenen katalizörlere ait FTIR Spektroskopisi. 36

Şekil 4.5: Örnek DRS spektrumu. 37

Şekil 4.6: Farklı karboksilik asitler ile sentezlenen katalizörlere ait DRS spektroskopisi 38

Şekil 4.7: Farklı miktarda sitrik asit eklenerek sentezlenen katalizörlere ait DRS spektroskopisi. 39

Şekil 4.8: Farklı Metal katkılı katalizörlere ait DRS spektroskopisi. 40

Şekil 4.9: CATGBA14 e ait SEM görüntüsü. 40

Şekil 4.10: CATGBA18 e ait SEM görüntüsü. 41

Şekil 4.11: CATGBA20 e ait SEM görüntüsü. 41

Şekil 4.12: CATGBA24 e ait SEM görüntüsü. 42

Şekil 4.13: CATGBA30 e ait SEM görüntüsü. 42

Şekil 4.14: CATGBA32 e ait SEM görüntüsü. 43

Şekil 4.15: CATGBA34 e ait SEM görüntüsü. 43

Şekil 4.16: Farklı katalizörlere ait XRD diyagramı. 44

Şekil 4.17: Farklı katalizörlerine ait SEM görüntüleri. 45

Şekil 4.18: Reaksiyon sürecinde CATGBA24 Konsantrasyon -Zaman değişim grafiği. 46

Şekil 4.19: Sitrik asit miktarının dönüşüme etkisi. 48

Şekil 4.20: CATGBA24 katalizörüne ait örnek bir eğim grafiği. 50

Şekil 4.21: Saf metal oksitlerin konsantrasyon değişim– zaman verileri. 51

Şekil 4.22: Farklı bizmut kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin konsantrasyon değişim– zaman verileri..... 52

Şekil 4.23: Farklı karboksilik asitler kullanılarak hazırlanan katalizörlerin konsantrasyon değişim– zaman verileri..... 53

Şekil 4.24: Farklı miktarlarda sitrik asit eklenerek hazırlanan katalizörlerin konsantrasyon değişim– zaman verileri..... 54

Şekil 4.25: Farklı ışık kaynakları altında CATGBA24 katalizörüne ait konsantrasyon değişim– zaman verileri..... 56

Şekil 4.26: Farklı pH ortamında CATGBA24 katalizörüne ait konsantrasyon değişim– zaman verileri..... 57

Şekil 4.27: P-Kresol bozunmasının UV-B ışık kaynağı / karanlık ve katalizörsüz reaksiyon aktivitesi. 57

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: P-kresol' ün fiziksel özellikleri. 18

Tablo 3.1: Farklı bizmut ve titanyum kaynakları ve kalsinasyon sıcaklarında asetik asit katkılı olarak sentezlenen katalizöre ait bilgiler. 26

Tablo 3.2: Farklı karboksilik asit kaynakları ve miktarlar ile sentezlenen katalizörlerle ait bilgiler..... 26

Tablo 4.1: Farklı metal katkılı katalizörlere ait BET yüzey alanı sonuçları..... 31

Tablo 4.2: Katalizörlere ait kristal boyut ve kristal yapı XRD analizi sonuçları. 32

Tablo 4.3: Farklı katalizörlere ait kristalit boyutu, yüzey alanı, bant boşluk enerjisi ve morfoloji sonuçları. 44

Tablo 4.4: Farklı metal ve titanyum kaynakları ile hazırlanan katalizörlerin farklı kalsinasyon sıcaklarında sentezlenmesi. 47

Tablo 4.5: Karboksilik asit katkısının pC dönüşümüne etkisi..... 47

Tablo 4.6: pH ın p-kresol dönüşümüne etkisi..... 48

Tablo 4.7: Farklı ışık kaynaklarının pC dönüşümüne etkisi..... 49

Tablo 4.8: Saf metal oksitlerin reaksiyon hızları..... 51

Tablo 4.9: Farklı bizmut kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin reaksiyon hızları. 52

Tablo 4.10: Farklı karboksilik asitler kullanılarak hazırlanan katalizörlerin reaksiyon hızları. 53

Tablo 4.11: Farklı miktarlarda sitrik asit eklenerek hazırlanan katalizörlerin reaksiyon hızları. 54

Tablo 4.12: Farklı ışık kaynakları altında CATGBA24 katalizörüne ait reaksiyon hızları..... 55

Tablo 4.13: Farklı pH ortamında CATGBA24 katalizörüne ait reaksiyon hızları. 56

Tablo 5.1: Çalışma yapılan katalizörlere ait karakterizasyon, aktivite ve kinetik sonuçları. .. 59

Tablo 5.2: Literatürde p-kresolün fotokatalitik bozunmasına ait reaksiyon sonuçları. 61

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_0	: Başlangıç kirletici konsantrasyonu
h	: Planck sabiti
ppm	: Milyonda bir madde derişimi
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
R	: Reflektans
r_0	: Başlangıç reaksiyon hızı
ν	: Elektromanyetik radyasyon frekansı
λ	: Dalga boyu
θ	: Yansıma açısı

Kısaltmalar	Açıklama
pC	: P- Kresol
BET	: Braun Emmet Teller yüzey alanı
DRS	: Difüz reflektans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier infrared dönüşümü
FWHM	: Yarı yükseklikteki pik genişliği
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını kırınımı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
İOP	: Ileri Oksidasyon Işlemlerinin
dak	: Dakika
sa	: Saat

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBOKSİLİK ASİT KATKILI METAL OKSİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Gizem ACAR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman: Gülin Selda POZAN SOYLU

Bu çalışmada, endüstriyel atık sularda bulunan fenolik bileşiklerden p-kresolün kısa sürede tam mineralizasyonu sağlayabilecek metal oksit yapılar geliştirilmiş ve bu katalizörlerin fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Metal oksit yapılar farklı karboksilik asit (oksalik asit, sitrik asit ve askorbik asit) ve metal tuzu katkısı ile basit sol-gel yöntemiyle hazırlanmış ve XRD, DRS, FTIR, BET, SEM gibi karakterizasyon metotları ile yüzey ve optik özellikleri analiz edilmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlarda aktiviteyi iyileştirmek amacıyla, reaksiyon pH değeri, reaksiyon sırasında kullanılan ışık kaynakları ve şiddeti gibi parametrelerde dikkate alınarak optimizasyon çalışmaları tamamlanmıştır.

P-kresolün fotokatalitik reaksiyon sonrası konsantrasyon değişimi UV-VİS spektrofotometrik sistem kullanılarak takip edilmiş ve başlangıç reaksiyon hızları hesaplanarak katalizör aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

Fotokatalitik aktivite değerlendirilmesi sonunda, 25 ppm p-kresol sitrik asit varlığında hazırlanmış (CATGBA24) katalizörü ile ortam pH 5 değerinde ve UV-B ışık kaynağı altında gerçekleştirilen reaksiyon ile 90 dakika sonunda tam mineralizasyona ulaşılmıştır.

Ocak 2023 , 71 sayfa.

Anahtar kelimeler: P-kresol, metal oksit, karboksilik asit, sol-jel, metal tuzları, fotokatalitik reaksiyon, karakterizasyon.

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

SYNTHESİS OF CARBOXYLİC ACİD DOPED METAL OXİDES and INVESTİGATİON OF THEİR CATALYTİC ACTİVİTİES

Gizem ACAR

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Process and Reactor Design Program

Supervisor : Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

In this study, metal oxide structures that can provide full mineralization of p-cresol, one of the phenolic compounds found in industrial wastewater, were developed and the photocatalytic activity of these catalysts was investigated. Metal oxide structures were prepared by simple sol-gel method with the addition of different carboxylic acid (oxalic acid, citric acid and ascorbic acid) and metal salt, and their surface properties and optical properties were analyzed by some characterization methods such as XRD, DRS, FTIR, BET, SEM. In order to improve the activity in photoatalytic reactions, optimization studies were completed by taking into account of the parameters such as reaction pH value, light sources and intensity that used during the reaction.

Concentration change of p-cresol after photocatalytic reaction was observed by using UV-VIS spectrophotometric system and catalyst activities were compared by calculating initial reaction rates.

At the end of the photocatalytic activity evaluation, full mineralization has been obtained after 90 minutes with the reaction performed under a UV-B light source with an ambient pH of 5 with the (CATGBA24) catalyst prepared in the presence of 25 ppm p-cresol citric acid.

January 2023, 71 pages.

Keywords: p-cresol, metal oxide, carboxylic acid, sol-gel, metal salts, photocatalytic reaction, characterization.

1. GİRİŞ

Su, tüm canlıların ihtiyaç duyduğu en önemli yaşam kaynaklarından biridir. Günümüz koşullarında temiz suya olan ihtiyaç; endüstrinin gelişmesi, çoğalan nüfus gibi etkenler ile çok daha önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Temiz suya ulaşmanın gittikçe zorlaştığı ve gelişen dünya da ilerleyen dönemlerde kıtlık derecesinde yaşanacak olan 'Su Kıtlığını' önleyebilmek için tüm dünya genelinde birçok çalışma yapılmaya ve önlemler alınmaya başlanmıştır. Bu doğrultuda temiz suyun kullanımı sonrasından endüstri alanlarında geri kazandırılıp tekrar kullanıma girebilmesi için bilimsel çalışmalar yürütülmektedir.

Her yıl milyarlarca ton endüstriyel atık dünyamızı kirletmektedir. Birçok endüstriyel üretim sonucu ortaya çıkan bu atıklar; fenolik bileşikler, doğal çevreye ve tüm canlılara zarar vermektedir.

Dezenfektanlar, böcek ilaçları, boyalar, diş dolgu maddeleri, kağıt, tekstil gibi endüstriyel üretimler sorunu sularımızda fenolik bileşiklerin konsantrasyonları artmaktadır. Fenolik bileşiklerin içinde kresoller de o-, m- ve p-kresol olarak yer almaktadır. Kresoller dahil tüm fenolikler hem insanlara hem de çevremize zararlıdır. Bu bileşikler oldukça kararlıdır ve suda çözünmektedir. Toprak tarafından zayıf bir şekilde emilirler ve bu şekilde biyolojik birikim oluşmaya başlamaktadır [1].

Sudaki kirleticilerin bertaraf edilebilmesi atık suların arıtımı için biyolojik ve kimyasal arıtma prosesleri üzerine uzun zamandır çalışmalar yapılmaktadır.

Biyolojik arıtma ters ozmoz gibi organik atıkların atılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik arıtmanın dezavantajları bir arıtma süresinin uzun olması ve arıtılmış suda koku oluşmaktadır. Ozonlama ile organik atıklar atılabilir fakat tuzların varlığı, ortam pH ve sıcaklığından etkilendiği için stabilitesi sorun teşkil etmektedir [2,3]. Geleneksel yöntem olan adsorpsiyon filtre filtrasyon ters ozmoz gibi yöntemler oldukça pahalıdır ve organik molekülleri tamamen ortadan kaldırmazlar sadece bir fazı diğerine dönüştürürler [5,6].

Kimyasal arıtma ile yapılan çalışmalarda fotokatalizörler ile tam giderim sağlanmaktadır. Atık sularda organik atıkların atılmasında gelişmiş oksidasyon prosesi alternatif olarak görülmektedir [7,8]. Araştırmalara göre fotokatalizörler ile yapılan oksidasyon prosesinin organik moleküllerin atmosferik koşullarda, toksik olmayan CO_2 ve H_2O 'ya

parçalanarak tam olarak mineralizasyon sağladığı gözlemlenmiştir [9,10]. Organik atık suların fotokatalitik bozulmasında titanyum dioksit, çinko oksit gibi katalizörler kullanılmıştır. Bu katalizörler toksit olmamaları, yüksek aktiviteleri göstermeleri ve kimyasal stabilitelerinin iyi olması, ileri optik ve elektriksel özellikleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [11, 12, 13, 14, 15]. 1970'ler den bu yana heterojen katalizörler üzerine çalışmalar yapılmıştır bu çalışmalarla hızlı oksidasyon tam oksidasyon gerçekleştirilmiş ve diğer yöntemlere göre avantajları ortaya çıkarılmıştır bunların sonucunda organik su arıtımı için heterojen kataliz zorlar iyi bir alternatif olarak görülmektedir bu katalizörler üzerine çalışmalar devam ettirilip nano ölçeğe indirgenmiştir [4].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada sudaki kirletici madde olan p-kresolün karboksilik asit katkılı metal oksit katalizörler ile fotokatalitik olarak bozunması gerçekleştirilmiştir.

Önemli inorganik malzemelerden biri olan titanyum oksit güvenli ve toksik olmayan bir kimyasal malzemedir [16]. Bu nedenle çalışmada ana kaynak olarak tercih edilmiştir. Ancak, titanyumum pahalı bir kaynak olması nedeni ile katalizör sentezinde daha ekonomik olan bizmut asetat, bizmut klorür ve bizmut nitrat gibi metal tuzları da kullanılmıştır. Ayrıca, metal oksit yapıların yüzey alanlarını arttırmak ve homojen dağılım sağlamak amacıyla yapıya farklı asit kaynakları da ilave edilmiştir.

Bu çalışmada geliştirilen katalizörler ile p-kresolün tam giderimini gerçekleştirebilmek için fotokatalitik reaksiyonlarda farklı ışık kaynakları ve farklı pH ortamlarında deneyler yapılmıştır.

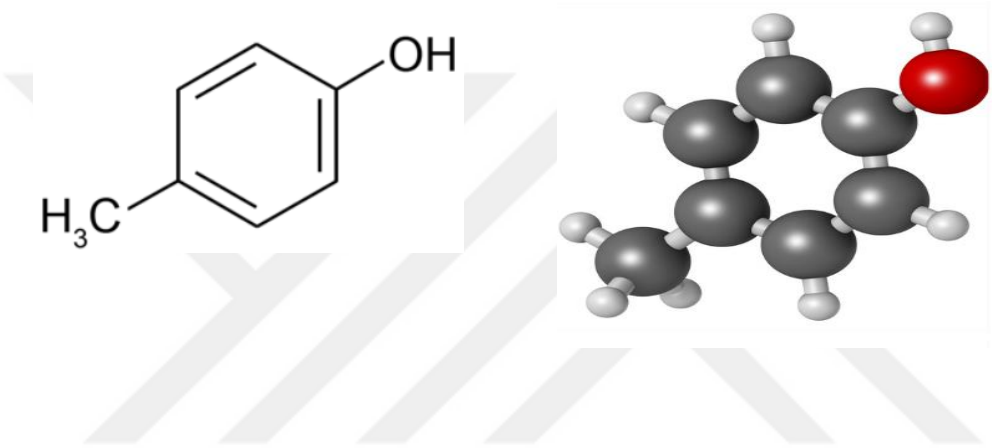
Yapılan bu çalışmanın amacı, elde edilen metal oksit katalizörler ile kirletici madde olan p-kresolün fotokatalitik reaksiyon ile kısa sürede ve tam olarak giderilmesi için katalizör geliştirmek ve bu katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarının yapılarak karşılaştırmalar sonucunda en uygun katalizörün belirlenmesidir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. P-KRESOL HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1.1. P-Kresol Tanımı ve Özellikleri

Kresoller, antiseptik ve dezenfektan olarak kullanılan fenollerdir. Birçok organik ürünün bileşiminde bulunurlar; pestisitler, antioksidanlar, fenolik [17, 18]. Kresol, metilfenol (CH_3-C_6H_4OH) orto-, meta- ve para- olarak üç izomeri bulunmaktadır. Kresoller kristal yapıda ve hoş olmayan bir kokuya sahiptirler. Kresoller fenollerden daha az toksiktir [19].



Şekil 2.1: P-kresol' ün açık formülü ve molekül yapısı.

P-kresol, hidroksi grubuna göre para konumunda bir metil sübstitüente sahip izomerik bir fenoldür. Anaerobik koşullar altında bakteriler tarafından da tirozinden doğal olarak oluşan bir metabolik üründür [20].

Tablo 2.1: P-kresol' ün fiziksel özellikleri.

Özellikler	
Formül	C_7H_8O
Molekül Ağırlığı, g	1.081.378
Erime noktası, ^oC	31 - 34 °C
Kaynama noktası, ^oC	202 ^oC
Yoğunluk, g/mL	10.347
Parlama Noktası, ^oC	86.1
Refraktif index(n)	15.395

2.1.2. P-Kresolün Kullanım Alanları:

Fenolik bileşikler, petrol rafinerileri, kömür katranı damıtma ve farmasötikler gibi endüstrilerin atık sularındaki baskın organik kirleticilerdir [23, 24]. P-kresol; petrokimya, petrol rafinerisi, metal arıtma, kimya ve cam elyaf imalatı, seramik fabrikaları, çelik fabrikaları ve fenolik reçine imalatı gibi birçok kimya ve bağlantılı endüstriyel üretim fabrikalarının atık sularında bulunmaktadır [25]. Dezenfektanlar, fumigantlar, patlayıcılar, sentetik reçinelerin imalatı gibi çeşitli kullanımlara sahiptir [21].

2.1.3. P-Kresolün Toksik Ektisi:

Organik bileşikler, atık sularda çok büyük bir kirletici grubunu oluşturmaktadırlar. Bunların arasında aromatik bileşiklerden fenol ve fenolün rezorsinol, katekol ve kresoller gibi türevleri birçok endüstrinin atık sularında yaygın olarak bulunmaktadır. Bu kirleticiler kanserojen olarak kabul edilmektedir ve çevre için toksik etki oluşturmaktadır [25]. Fenolik bileşikler, çevrede, toprakta uzun süre kalma eğilimi gösterdikleri için en çok endişe duyulan kimyasallar atıklar arasında yer almaktadır [26]. P-kresol; göz ve cilt yanmasına, iltihaba ve karaciğer- böbrek hasarına neden olabilecek zararlı fenolik bileşiktir [27].

P-kresol, toksik ve kanserojen olmasının yanı sıra çok düşük konsantrasyonlarda bile merkezi sinir sistemi, kardiyovasküler sistem, akciğerler, böbrek ve karaciğer üzerinde Merkezi Sinir Sistemi (CNS) depresyonuna neden olacak olumsuz etkilere sahiptir [22]. Çevre Koruma Kurumu (EPA) tarafında p-kresol; C sınıfı kirletici (olası insan kanserojenleri) olarak tanımlamıştır. Çevre ve Orman Bakanlığı (MOEF), Govt. Hindistan, endüstriyel atık sularında, yüzey sularına güvenli deşarj için maksimum 1,0 mg/l p-kresol konsantrasyon seviyesi belirlemiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme sularında p-kresol konsantrasyonunun maksimum 0,001 mg/l olmasını önermektedir. Ekosistemimizi korumak için, atık sudaki p-kresol konsantrasyonunu minimum seviyelere düşürmek gerekmektedir [21].

2.1.4. Atık sularda P-Kresol Giderilmesi: Yapılan çalışmalar

Günümüzde çevre kirliliği giderek artan ve büyüyen bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Çevre kirliğinin en önemli alt başlıklarından biri de su kirliliğidir. Yeraltı ve yerüstü kaynakların giderek azaldığı Dünyamızda endüstrinin gelişmesi ile bu kaynaklar çok daha hızlı kullanılamaz hale gelmektedir. Endüstriyel üretimler sonucu açığa çıkan atık sular büyük bir tehdit oluşturmaktadır.

Fizikokimyasal yöntem, adsorpsiyon gibi kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılan yaygın yöntemlerden biridir [33]. Petrokimyasal atık sulardaki kimyasalların giderimi için kimyasal arıtma yöntemi; oksidasyon, indirgeme, elektroliz, fotokataliz reaksiyonları gibi uygulamalar ile yüksek verimli bir giderim sağlanmaktadır [28, 29]. Biyokimyasal yöntem ise mikroorganizmalar yardımıyla organik kirleticileri zararsız maddelere ayrıştırmak için kullanılan bir yöntemdir [30, 31]. Bu belirtilen yöntemlerden çok azı kresolün bozunmasını gerçekleştirebilmektedir [32].

Gama ışını ışınlaması, fenolik bileşiklerin kirliliğinin giderilmesinde etkili bir yöntem olarak kabul edilmiştir. P-kresolün gama ışınlanması ile bozunması, bozunmayı etkileyen faktörleri literatürde incelemişlerdir [27]. Serbest radikal süpürücüler, p-kresolün bozunmasını engeller, bu da hidroksil radikalinin pC bozunma sürecinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bir diğer faktör ise başlangıç konsantrasyonunun azalması ve emilen dozun artmasıyla Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderim etkinliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Sulu çözeltinin başlangıç pH'ının KOİ giderim verimliliği üzerinde etkisi olduğu belirlenmiştir. Sodyum bikarbonat ve sodyum nitrit gibi serbest radikal süpürücüler, p-kresolün bozunmasını engeller, bu da hidroksil radikalinin pC bozunma sürecinde önemli bir rol oynadığını gösterir. Yapılan çalışmaya göre sulu çözeltilerdeki p-kresolün gama ışını ışıması ile etkili bir şekilde bozunabileceğini göstermektedir [27].

Çevre kirliğine neden olan endüstrilerden biri de petrol rafinerisidir. Petrol rafinerilerinin a tık sularının (PRW-Petroleum Refinery Wastewater) neden olduğu çevre kirliliği, insan ve eko-sistem üzerindeki olumsuz ü etkisi nedeniyle ciddi bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Ani ve diğ. [37] yaptıkları çalışmada PRW kirleticilerinin bozunmasına yönelik TiO_2 ve ZnO ile oluşturulan fotokatalizörler ile yarı iletkenlerin modifikasyonu, çalışma parametrelerinin etkisi, yeniden kullanılabilirlik/kararlılık ile ilgili konular üzerinde incelemeler yapmışlardır. TiO_2 ve ZnO, görünür/güneş ışığına duyarlı fotokatalizörlerdir. Bu fotokatalizörler, UV ışıması altında PRW kirleticilerinin bozunması için en kararlı, etkili ve güvenilir yarı iletkenlerdir. TiO_2 ve ZnO' nun UV ışığının ötesinde dalga boyunu absorbe edememektedir. Bu da yarı iletken malzemelerin modifikasonu ile sağlanabilir. Çalışma ayrıca kirleticilerin başlangıç pH'ı ve konsantrasyonu, katalizör yüklemesi, ışık kaynağı/yoğunluğu ve ışınlama süresi gibi çeşitli çalışma parametrelerinin PRW' nin bozunmasını büyük ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur [37].

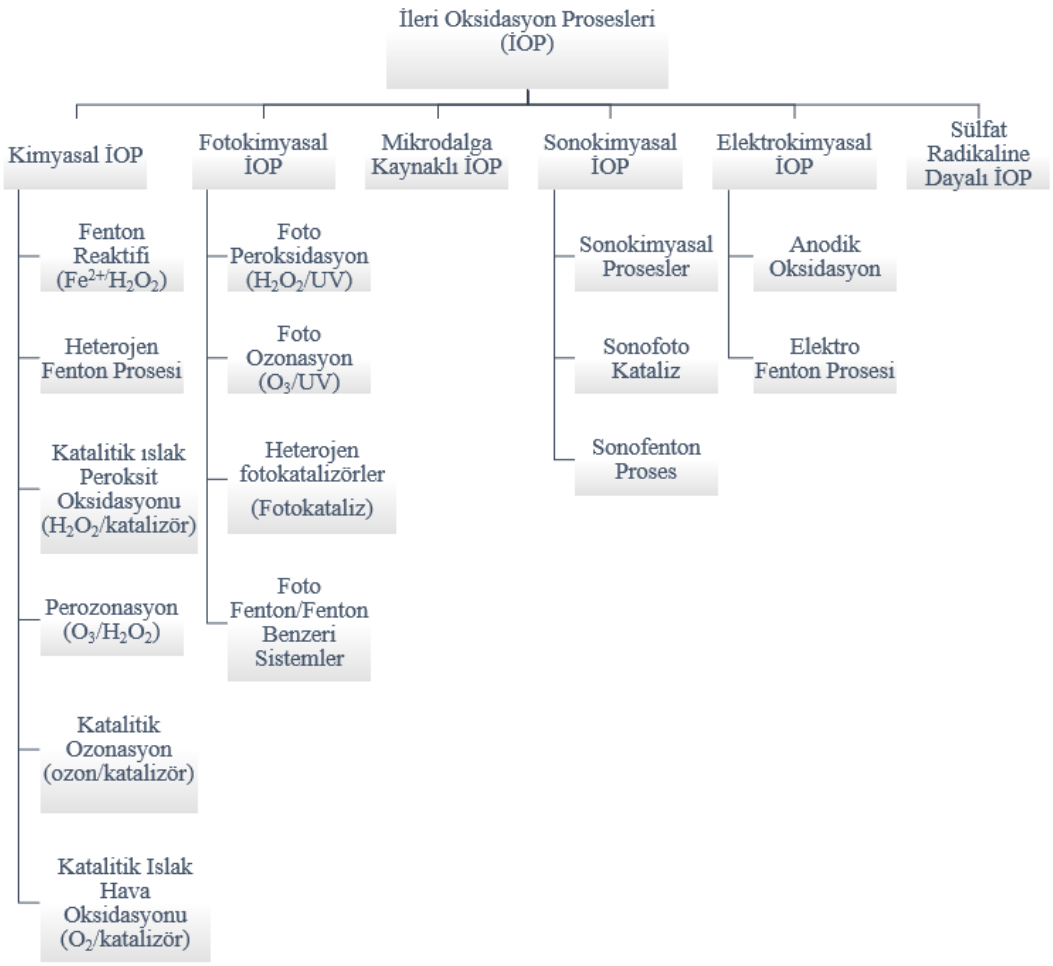
Hızlı sanayileşme hem insan hem de çevre sağlığı için ciddi bir risk oluşturan Cr (VI) ve pC kirliliğinden kaynaklanan birçok sorununa neden olmuştur. Cr (VI) ve p-kresol çelik imalatı, deri tabaklama ve galvanik kaplama gibi endüstriyel atıklarda genellikle tespit edilen kimyasal bileşenlerdir [34, 35]. Ağır metaller ve fenolik bileşikler dahil olmak üzere birden fazla kirletici atık sularda bir arada bulunmaktadır. Bu durum arıtma sürecinin oldukça karmaşık ve zor bir hal almasına neden olmaktadır. Fauzi ve diğ. [35] yaptıkları çalışma doğrultusunda yenilikçi fibröz silis zirkonya (FSZr) fotokatalizörü kullanılarak Cr (VI) ve p-kresolün sinerjik fotoredoksu gerçekleştirilmiştir. FSZr' nin çekirdeği ZrO_2 den oluşmaktadır. FSZr fotokatalizörü yüksek yüzey alanı, silikadan oluşan iki sürekli eşmerkezli lamel yapı morfolojisine sahiptir. Bu çalışmada Cr (VI) ve pC'nin fotoredoksunun arttırılması için FSZr katalizörünü geliştirilmiştir. Bu kapsamda Si-O-Zr bağları oluşturulmuş, ZrO2'nin bant aralığı daraltılmış ve kristallik arttırılmıştır. Cr (VI) ve pC' yi uzaklaştırmak için FSZr'nin fotoredoks etkinliği sırasıyla %96 ve %59 olarak saptanmıştır. Geliştirilmiş FSZr katalizörünün daha iyi sonuçlar vermesinin nedeni daha yüksek kristal yapı, daha fazla toplam gözenek hacmi ve aktif bölgelere erişilebilirlik sağlayan SiO_2 ile ZrO_2 arasındaki gelişmiş etkileşime sahip yapısıdır. Yüksek derecede elektron verici grup içeren fenolik bileşik, Cr (VI)'nın fotoindirgenmesinde yarar sağlamıştır [27].

Endüstriyel atıklar dolayısıyla oluşan organik kirleticilerin giderilmesi için biyolojik, termal, fiziksel, kimyasal ve ileri oksidasyon prosesleri (AOP) dahil olmak üzere çeşitli arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Brooms ve diğ. [36] polianilin (PANI) kaplı titanyum dioksit ve çinko oksit (TiO_2/ZnO) hibritinin P-Kresol' ün bozunması için fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada Ultraviyole (UV) ışınlaması altında fotokatalitik reaksiyon sonucunda, ZnO, TiO_2, TiO_2/ ZnO hibrit ve TiO_2/ ZnO/ PANI kompozit katalizörleri ile sırasıyla %43, %50, %61 ve %99 pC giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak TiO_2/ ZnO hibritinin TiO_2 ve ZnO' ya kıyasla daha yüksek aktivite göstermesinin nedeni indirgenmiş bir elektron-boşluk çifti rekombinasyonu olduğu belirlenmiştir. Bu rekombinasyonun etkisi PANI eklenmesi ile önemli ölçüde artmış ve en iyi dönüşümü TiO_2/ ZnO/ PANI kompozit katalizörü vermiştir. Çalışma sonucunda Toplam organik karbon (TOC) analizi ile p-kresolün PANI/ TiO_2/ ZnO kompozit katalizörü ile %97,4 oranında mineralizasyonunun sağlandığı görünmüştür [36].

2.2. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Atık sulardaki giderim sorununu çözmek bugüne kadar birçok araştırmacı için kimyasal çökeltme, filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon süreçleri gibi çeşitli yaklaşımları araştırmıştır [38, 39]. Bu proseslerin uygulama alanlarını sınırlayan yüksek hacimli çamur üretimi, yüksek enerji tüketimi ve işletme maliyeti gibi birçok dezavantajı vardır. Buna karşın ileri oksidasyon işlemlerinin (İOP), atık sulardaki ağır metal ve organik kirleticilerin uzaklaştırılması için geleneksel arıtma yöntemleriyle karşılaştırılınca oldukça iyi bir alternatif olarak kabul görmektedir [27].

Kimyasal yöntemler arasında, ileri oksidasyon prosesinin (İOP) en etkili olduğu yöntem olduğu ileri sürülmektedir [40]. İOP, p-kresol gibi organik kirleticileri hidroksil radikali (OH•) ile oksitleyerek ortamdan uzaklaştırmaktadır [41]. İleri oksidasyon prosesleri farklı oksidasyon türleri barındırmaktadır. Şekil 2.2' de bu türler gösterilmiştir.



Şekil 2.2: İleri oksidasyon proses türleri.

Bu türlerde Fenton Reaktifi (Fe^{2+}/H_2O_2) kullanılarak yapılan oksidasyon prosesi, İOP' ler arasında en sık kullanılan tekniklerden biridir [42]. Katalizör olarak Fe^{2+} kullanılırken yükseltgen olarak H_2O_2 kullanılır. Fe^{2+} (demir) iyonları daha sonra oksidasyon maddesinin ayrışmasına neden olur ve aktif olan hidroksil radikallerini oluşturur. Hidroksil radikali daha sonra çoğu organik bileşik ile onları karbondioksit, su ve inorganik tuza indirgeyerek seçici olmayan bir şekilde reaksiyona girer [43].

Fenton' un prosesi, zeytinyağı değirmeni atıksuyu, kozmetik atıksu, tekstil atıksuyu ve boya atıksuyu gibi farklı endüstrilerdeki atıksularda, yüksek giderim göstermesi, basit olması ve arıtma sonunda daha az kalıntı bırakmaları nedeniyle tercih edilmektedir. [40, 42].

İOP' ler arasında bir diğer tercih edilen fotokatalitik reaksiyondur. Daha yeşil teknoloji, düşük maliyeti, ılımlı çalışma koşulları ve tehlikeli kirleticileri toksik olmayan ürünlere dönüştürebilmesi nedeniyle en çok tercih edilen türlerden biridir [27].

2.3. FOTOKATALİZ PRENSİBİ

Fotokataliz, fotokimya ve kataliz kelimelerinin birleşiminden oluşmuştur. Işık ve katalizör varlığında gerçekleştirilebilen kimyasal reaksiyonları ifade etmektedir. Bu reaksiyonlar için katalizör, yarı iletkenlerdir.

Fotokatalizörler, kendilerine ait band aralığına eşit veya daha büyük band aralığı enerjisine sahip bir ışık ile ışımaya maruz kalması durumunda, değerlik band elektronları iletkenlik bandına doğru hareket eder ve böylece değerlik bandında bir pozitif boşluk oluşmaktadır.

2.3.1. Foton Enerjisi

Fotokatalitik reaksiyonlarda ışık kaynağı, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için kullanılmaktadır. Bu şekilde yarı iletken katalizörlerde bir elektron deliği çifti oluşmuş olmaktadır. Bant aralığı enerjisi, elektron- boşluk çiftinin üretilmesi için gerekli enerji miktarıdır. Planck-Einstein Denklemi kullanılarak bant aralığı enerjisine ait dalga boyu belirlenebilir. $E=h\nu$ burada $\nu = \frac{c}{\lambda}$ olarak formülde kullanılmaktadır.

2.3.2. Fotokatalizörler

Fotokatalizörler belirli ışık kaynakları altında reaksiyona girerek oksidasyon ve indirgeme sürecine olumlu yönde katkı sağlarlar.

TiO_2, ZnO, ZnS, CdS, $BiVO_4$, Fe_2O_3, $W0_3$ vb. gibi yarı iletken malzemeler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır.

Fotokatalizörlerin genel özellikleri:

- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Dış etmenlere karşı duyarsız, inert olmalı,
- Ucuz ve kolay sentezlenmeli ve geri kullanılabilir,
- Toksik içerik barındırmamalı,
- Fotoaktivasyonu yüksek olmalı,
- Nano boyutta kristallere ve geniş yüzey alanına sahip olmalıdır.

3. YÖNTEM

3.1. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışma kapsamında p-kresolün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarında kullanılmak üzere farklı bizmut kaynakları ve titanyum kaynakları başta olmak üzere; farklı karboksilik asit kaynakları ve kalsinasyon sıcaklıklarında katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörler sol jel yöntemiyle sentezlenmiştir.

3.1.1. Sol Jel Yöntemiyle Katalizörlerin Hazırlanması

Çalışmada, 3 farklı titanyum kaynağı ve 3 farklı bizmut kaynağı kullanılmıştır. Ayrıca karışık oksit hazırlama aşamasında 3 farklı karboksilik asit ilavesi yapılmıştır. Katalizör hazırlama aşamasında karboksilik asit/metal oranı 1/1, 2/1 ve 4/1 olarak farklı katalizörler sentezlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklıklarının etkisinin incelenmesi için 2 farklı kalsinasyon sıcaklığında denemeler yapılmıştır.

Organometalik yapılı katalizörler basit sol jel yöntemiyle hazırlanmıştır.

Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler:

- Bizmut Kaynakları: Bizmut Asetat/ Bizmut Nitrat/ Bizmut Klorür
- Titanyum Kaynakları: TIP/ TB/ $TiCl_4$
- Karboksilik Asit: Asetik Asit/ Sitrik Asit/ Oksalik Asit
- N-Propanol
- Su

3.1.1.1. Bizmut kaynaklı Metal Tuzu Katkılı Katalizör Hazırlama Yöntemi:

Bizmut kaynağı örnek olarak 3,32 gram Bizmut klorür; karboksilik asit kaynağı örnek olarak asetik asit kullanılır ise 30 ml asetik asit sürekli karıştırma altında çözündürülmüştür. Karıştırma altında yavaşça 20 ml n- propanol eklenmiştir. Hafif ısınan reaksiyonun soğuması beklenir ve akabinde titanyum kaynaklarından biri, mol oranı bizmut ile 1:1 olacak şekilde yavaşça damla damla ilave edilmiştir. Karıştırma altında 2 ml deiyonize su eklenmiştir. Su ilavesi ile hafif kıvamlı sol oluşumu gözlenmiştir. Olgunlaştırma için oda sıcaklığında sürekli karıştırma altında 8 saat boyunca bekletildikten sonra çözelti olgunlaştırma sonrası 100 ^oC etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruyup katı hale gelen parçacılar kalsinasyon öncesinde bilyeli öğütücüde 5 sn^{-1} frekans ayarında 5 dakika öğütülmüştür. Kalsinasyon 600 ^0C ve 800 ^0C de 100 ^0C/ dk ısıtma hızında 2 saat boyunca kalsine edilmiştir.

Sol-jel yöntemi ile hazırlanacak olan tüm sentezler için belirtilmiş olan yöntem ilgili malzemeler için gerekli hesaplamaların yapılması akabinde metada uygun olarak sentezlenmiştir.

İlk olarak asetik asit kaynağı kullanılarak 600 ^0C ve 800 ^0C kalsinasyon sıcaklığındaki sentezlenen katalizörler ile p-kresol giderimi için deneyleri yapılarak elde edilen dönüşüme göre daha yüksek dönüşüm veren katalizörleri geliştirebilmek için asit katkıları değiştirilmiştir. Asetik asit kullanılarak yapılan deneylerde titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ ve kalsinasyon sıcaklığı için 600 ^0C 'de daha iyi sonuçlar alınmıştır. Bu nedenle sonraki sentezlerde titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$, kalsinasyon sıcaklığı için 600 ^0C temel alınarak sentezler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlere ait veriler Tablo 3.1' de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Farklı bizmut ve titanyum kaynakları ve kalsinasyon sıcaklarında asetik asit katkılı olarak sentezlenen katalizöre ait bilgiler.

Katalizör Adı	Bizmut Kaynağı	Titanyum Kaynağı	Karboksilik Asit Türü	Kalsinasyon Sıcaklığı
CATGBA1	Bizmut Asetat	TIP	Asetik Asit	800 °C
CATGBA2	Bizmut Asetat	TIP	Asetik Asit	600 °C
CATGBA3	Bizmut Nitrat	TIP	Asetik Asit	800 °C
CATGBA4	Bizmut Nitrat	TIP	Asetik Asit	600 °C
CATGBA5	Bizmut Asetat	TB	Asetik Asit	800 °C
CATGBA7	Bizmut Klorür	TB	Asetik Asit	800 °C
CATGBA9	Bizmut Nitrat	TB	Asetik Asit	800 °C
CATGBA11	Bizmut Nitrat	$TiCl_4$	Asetik Asit	800 °C
CATGBA12	Bizmut Nitrat	$TiCl_4$	Asetik Asit	600 °C
CATGBA13	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Asetik Asit	800 °C
CATGBA14	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Asetik Asit	600 °C
CATGBA15	Bizmut Klorür	$TiCl_4$	Asetik Asit	800 °C
CATGBA16	Bizmut Klorür	$TiCl_4$	Asetik Asit	600 °C
CATGBA21	Bizmut Klorür	TIP	Asetik Asit	800 °C

Tablo 3.1‘de sentezlenen katalizörlerle yapılan reaksiyonlar sonucuna göre belirlenen şartlarda yeni katalizörlerde asetik asidin miktarı karboksilik asit/metal oranı 2/1 ve 4/1 olacak şekilde yeni katalizörler sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra tablo 3.2 de gösterildiği üzere farklı karboksilik asitlerin etkilerinin incelenebilmesi için sitrik asit ve oksalik asit ile belirlenen yeni katalizörler sentezlenmiştir.

Tablo 3.2: Farklı karboksilik asit kaynakları ve miktarlar ile sentezlenen katalizörlerle ait bilgiler.

Katalizör Adı	Bizmut Kaynağı	Titanyum Kaynağı	Asit Türü, (Metal/Asit Oranı)
CATGBA17	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Sitrik Asit, (1/1)
CATGBA18	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Sitrik Asit, (1/1)
CATGBA19	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Oksalik Asit, (1/1)
CATGBA20	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Oksalik Asit, (1/1)
CATGBA24	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Sitrik Asit, (2/1)
CATGBA26	Bizmut Klorür	$TiCl_4$	Asetik Asit, (2/1)
CATGBA28	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Asetik Asit, (2/1)
CATGBA30	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	Sitrik Asit, (4/1)
CATGBA32	Bizmut Nitrat	$TiCl_4$	Sitrik Asit, (2/1)
CATGBA34	Bizmut Klorür	$TiCl_4$	Sitrik Asit, (2/1)
CATGBA36	Bizmut Nitrat	$TiCl_4$	Asetik Asit, (2/1)

3.1.1.2. Sol-Jel Yöntemi ile TiO_2 Katalizörünün Sentezi

TiO_2 katalizörü sentezinde, titanyum tetra klorür ($TiCl_4$) ve etil alkol, hacim oranları 1:10 hacim oranları baz alınarak katalizör sentezlenmiştir. Etil alkol içerisine uygun miktarda $TiCl_4$ yavaşça damla damla eklenmiştir. Olgunlaşma akabinde kurutma yapılmıştır. Kalsinasyon için 600 °C'de 4 saat boyunca kalsine edilmiştir.

3.1.2. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Katalizörlerin Hazırlanması

3.1.2.1. Bi_2O_3 Katalizörünün Sentezlenmesi

Birlikte çöktürme yöntemi ile Bi_2O_3 katalizörü sentezlenmiştir. Bizmut nitrat ile Nitrat çözeltisi HNO_3 (%65) ile karıştırma altında çözündürülmüştür. Çözelti pH 'ını 11'e ayarlamak için NaOH çözeltisi karışıma damla damla eklenmiştir. Karıştırma altında 2 saat boyunca 75 ˚C'de karıştırılmıştır. Çözelti süzülüp birkaç kere deiyonize su ve mutlak etanol ile yıkanmıştır. Yıkanan karışım 2 saat 80 ˚C'de kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan katalizör bilyeli değirmende öğütüldükten sonra kalsinasyona bırakılmıştır. 450 ˚C'de 2 saat boyunca kalsine edilerek katalizör elde edilmiştir.

3.1.2.2. ZnO Katalizörünün Sentezi

ZnO katalizörü çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezleme için 0,6 M'lik çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti pH sını 10' a ayarlamak için yavaşça damla damla amonyak çözeltisi sürekli karıştırma altında ilave edilmiştir. Amonyak ilavesi ile çinko hidroksit çökeltisi oluşturmuştur. Çözelti süzülüp birkaç kere deiyonize su ve mutlak etanol ile yıkanmıştır. 100 °C'de 20 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan katalizör bilyeli değirmende öğütüldükten sonra 500 ˚C'de 3saat boyunca kalsine edilerek katalizör elde edilmiştir.

3.2. FOTOKATALİTİK REAKSİYON ÇALIŞMA ŞARTLARI

Yapılan çalışma kapsamında, kirletici madde p-kresolün sudan giderilmesi için fotokatalitik olarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. P- kresol oda şartlarında kristal haldedir. Kirletici malzeme p-kresol için 25 ppm 50 ml' lik bir çözelti deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ile 0,1 gram katalizör 100 ml'lik quartz reaktöre alınmıştır. Sürekli karıştırma altında 1 saat karanlık akabinde belirlenen ışık kaynağı varlığında 2 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Belirlenmiş aralıklar ile reaktörden ölçümler alınmıştır. Ölçümler için alınan çözeltiler Hidrofilik PTFE (25 mm, 0,45 μm) filtrelerden geçirilerek test edilmek üzere viallere aktarılmıştır.

Bu işlemde pH 5'tir. Reaksiyonda pH etkisini gözlemlemek için iyi sonuç veren katalizörlerle çözelti pH sını 3, 7 ve 9 olarak denemeler yapılmıştır. pH ayarlamak için NaOH ve HNO_3 kullanılmıştır.

Bozunma reaksiyonları, UV-A, UV-B, UV-C, halojen lamba, güneş ışığı ve ek olarak tamamen karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. UV-A, UV-B, UV-C lambalarına ait reaksiyonlar Luzchem marka fotoreaktörde yapılmıştır. Kullanılan fotoreaktör Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Sistem kendinden karıştırma ya sahiptir, içerisinde 8 adet 64 W güçte ve 8 mW/cm^3 ışıma şiddetine sahip UV lamba kaynaklarına sahiptir. Manuel olarak lamba kaynakları değiştirilebilmektedir. Halojen lamba kaynağı ile yapılan deneylerde içi alüminyum ile kaplanmış, sürekli karıştırma sistemi bulunan izole bir reaktör sistemi kullanılmıştır. Her iki sistemde de iç sıcaklık dengesini koruyabilmek için fan ile hava sirkülasyonu sağlanmaktadır. Reaksiyonlar genel olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

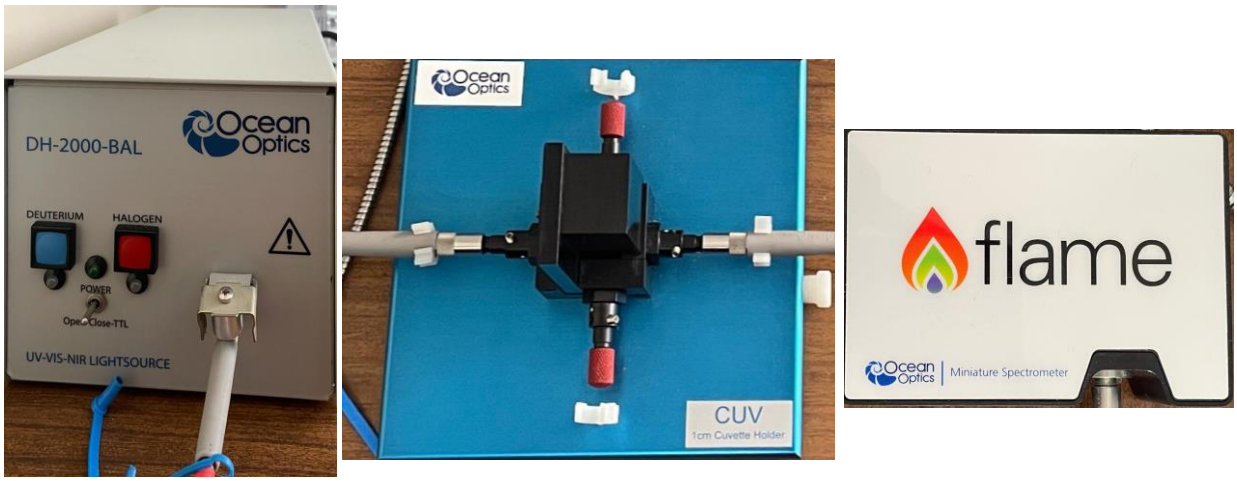


(a) (b)

Şekil 3.1: Bozunma reaksiyonunda kullanılan fotoreaktör (a) dış, (b) iç görünümü.

3.3. P-KRESOL REAKSİYON ÜRÜN KONSANRASYONLARININ BELİRLENMESİ

Bu çalışmada, reaksiyon süresince belirlenen aralıklarla alınan örnekler cihazda tayin edilerek absorbans ölçümü yapılmıştır. Absorbans verileri üzerinden p- kresol konsantrasyonu her reaksiyon için belirlenmiştir. Ölçüm için Ocean Optics markalı cihaz kullanılmıştır. Cihaza ait bazı parçalar Şekil 3.2' de gösterilmiştir.

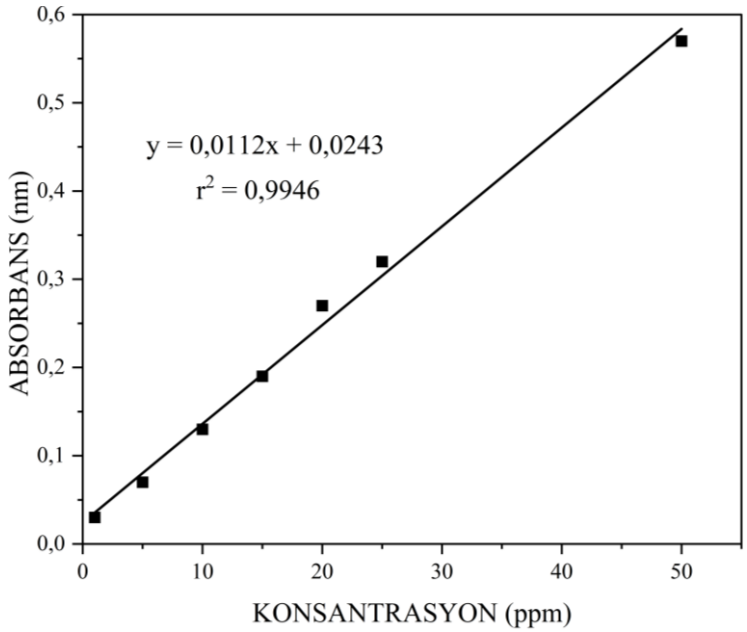


(a) (b) (c)

Şekil 3.2: Ocean Optics cihazına ait görseller a. Işık kaynağı, b. Örneğin konulduğu kabin ve bağlantı noktaları, c. Spektrometre.

3.3.1. P-Kresol Kalibrasyon Eğrisinin Belirlenmesi:

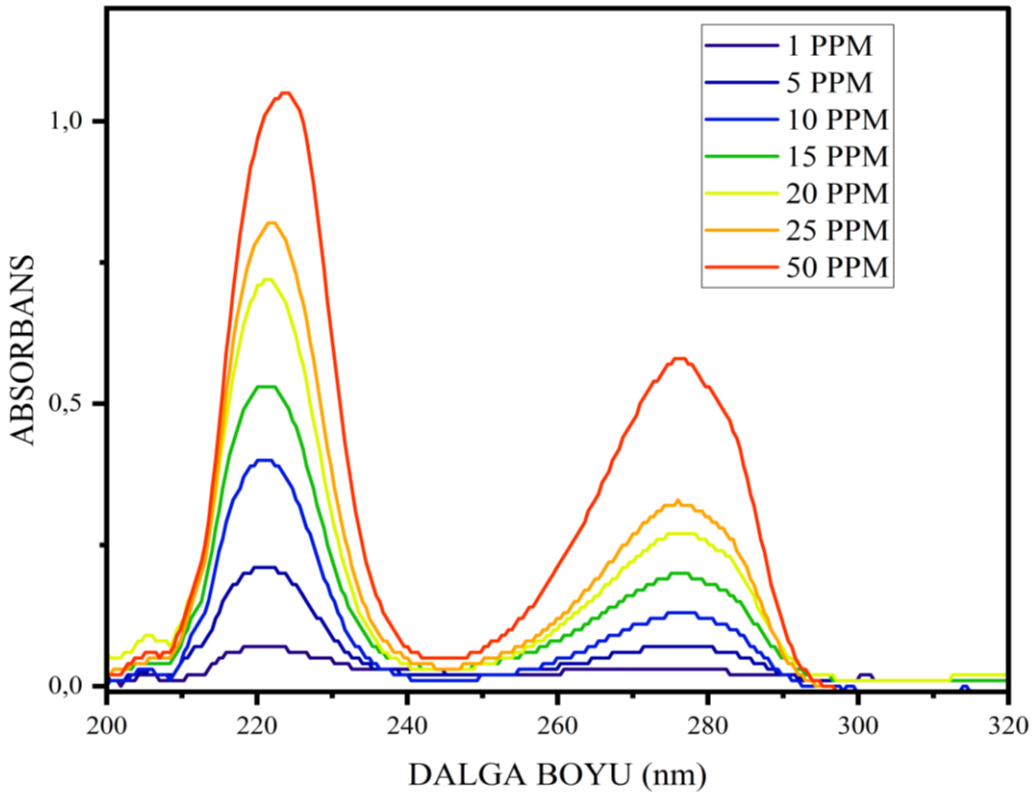
P- kresol dönüşümümün bulunabilmesi ve konsantrasyonların hesaplanabilmesi için kalibrasyon denklemi oluşturulmuştur. Bu doğrultuda farklı konsantrasyonlarda p- kresol çözeltileri hazırlanıp Ocean Optics cihazından alınan ölçümler ile kalibrasyonu yapılmıştır. Yapılan işleme ait grafik Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: P-kresol için kalibrasyon eğrisi.

3.3.2. P-Kresol İçin Dalga Boyunun Belirlenmesi:

Reaksiyon sırasında ölçümü alınan örneklerin değerlendirilebilmesi ve reaksiyon hızlarının belirlenebilmesi için p- kresole ait dalga boyunun da belirlenmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda yapılan literatür araştırmaları sonucunda p-kresol bozunması, UV-vis spektrofotometre kullanılarak 277 nm olarak saptanmıştır [44]. Ölçüm cihazında da bu veri test edilerek doğrulanmış ve deneydeki hesaplamalar 277 nm civarı baz alınarak yapılmıştır.



Şekil 3.4: P-kresol dalga boyunun belirlenmesi: Absorbans – Dalga Boyu grafiği

4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONLARI

4.1.1. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Analiz Sonuçları

Sol-jel yöntemi ile belirli şartlar altında farklı metal tuzları ile sentezlenen karışık oksit yapıdaki kompozitlerin BET yüzey alanları sorptometre cihazından ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı metal katkılı katalizörlere ait BET yüzey alanı sonuçları.

Katalizör	Bizmut Kaynağı	BET Yüzey Alanı, (m^2/g)
CATGBA24	Bizmut Asetat	31
CATGBA32	Bizmut Nitrat	29
CATGBA34	Bizmut Klorür	42

Yapılan BET Yüzey Alanı analizi ile farklı metal tuzlarının yapıya katılması ile yüzey alanındaki değişimi gösterilmiştir. Metal tuzları olarak bizmut asetat (CATGBA24), bizmut nitrat (CATGBA32) ve bizmut klorür (CATGBA34) kullanılmıştır. Bizmut Klorür katkılı CATGBA34 katalizörü BET analizi sonucunda 42 m^2/ g yüzey alanı ile diğer katalizörlere göre daha yüksek bir yüksek alanına sahiptir.

4.1.2. X- Işık Kırımını (XRD) Analiz Sonuçları

X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile katalizörlerin kristal yapılarının gözlemlenmesi, kristalleşme dereceleri ve fazlarının tespiti amacıyla bu analiz yönteminden yararlanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin kristalit boyutları, X-ışını 100'lük spektral piki kullanılarak Scherrer denklemiyle (4.1) hesaplanmıştır:

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

Formüle göre;

D : Ortalama kristalit boyutu,

C : Kristal şekline göre 0,8-1 aralığında değişen faktör (c=1 olarak alınmıştır)

λ : X-ışını dalga boyu (1,54056)

B : 100'lük pikin maksimum yarı yükseklikteki genişliği (radyan),

θ : Yansıma açısını (Bragg açısı)' dır.

Bu çalışma doğrultusunda TiO_2, ZnO, α-Bi_2O_3-BC saf metal oksitler sentezlenmiş ve X- ışını kırım analizi ile kristal yapıları belirlenerek kristal boyutları hesaplanmıştır.
TiO_2 yapısındaki kırınım deseninde krarkteristik piklerin 2θ: 25,43° (101), 37,92°(004), 48,25°(200); ZnO katalizöründe 2θ: 31,90° (100), 35,20° (002), 36,30°(101) ve α-Bi_2O_3-BC katalizöründe ise 2θ: 26,50° (111), 26,10° (120), 33,1°(121) olduğu tespit edilmiştir.
Saf oksit katalizörlerin ortalama kristal bıyutları ve kristal yapıları Tablo 4.2' de gösterilmiştir.

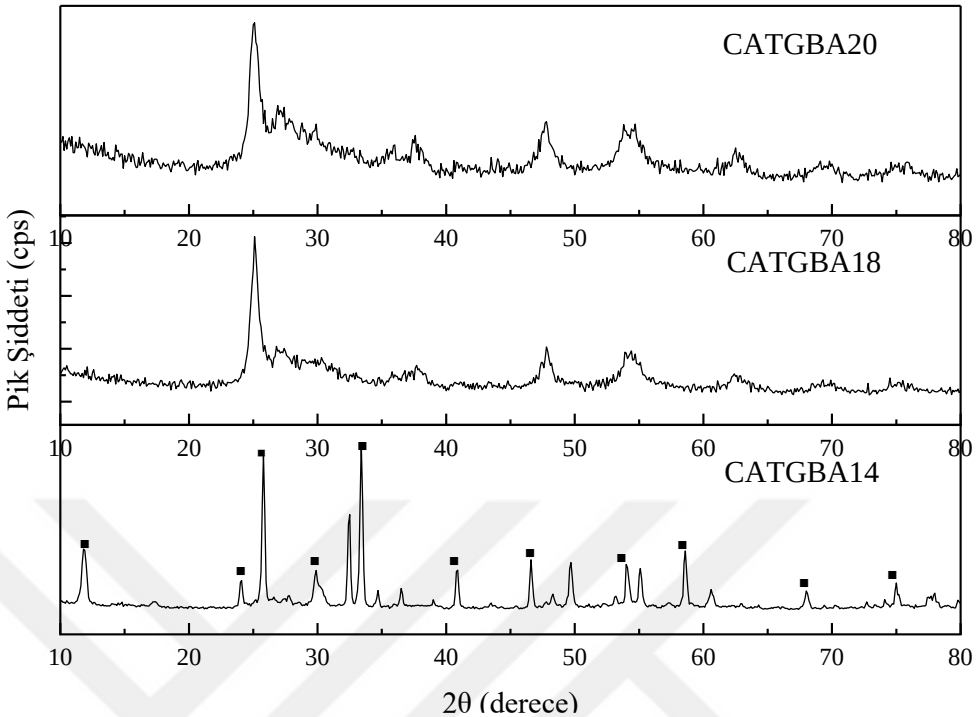
Tablo 4.2: Katalizörlere ait kristal boyut ve kristal yapı XRD analizi sonuçları.

Katalizör	Kristalit Boyutu (nm)	Kristal Yapı
CATGBA24	42,25	BiOCl - Tetragonal
CATGBA34	32,33	BiOCl - Tetragonal
CATGBA32	37,46	BiOCl - Tetragonal
CATGBA14	33,41	BiOCl - Tetragonal
CATGBA30	40,05	BiOCl - Tetragonal
CATGBA18	25,11	Anataz - TiO_2
CATGBA20	13,22	Anataz - TiO_2
TiO_2	43	Anataz - TiO_2
ZnO	65	Hegzagonal
α-Bi_2O_3-BC	39	Hegzagonal

4.1.2.1. Farklı Karboksilik Asitler ile Sentezlenen Katalizörlere Ait XRD Analiz Sonuçları:

Farklı karboksilik asitlerin etkisi ile katalizör yapısındaki değişimleri, kristal yapılara etkisinin incelenmesi için CATGBA14 (asetik asit), CATGBA18 (sitrik asit) ve CATGBA20 (oksalik asit) katalizörleri sırası ile asetik asit, sitrik asit ve oksalik asit kullanarak sentezlenmiş olup XRD analizleri değerlendirilmiştir. Bütün Şekil 4.1'de XRD diyagramları, paylaşılmıştır.

Sentez aşamasında asetik asit ile hazırlanan katalizörde BiOCl yapısının oluştuğu ancak sitrik asit ve oksalik asit ilavesi ile elde edilen katalizörlerde amorf yapıda anataz TiO_2 fazının oluştuğu anlaşılmıştır. Katalizör yapısındaki Bi^{+3} katyonların Ti^{+2} kafes yapısına girmesi nedeni ile kristal boyutta azalma meydana gelmiştir. Asetik asit katkılı katalizörde ise saf BiOCl yapısı oluştuğu ve kristal boyutun diğer katalizörlere göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.

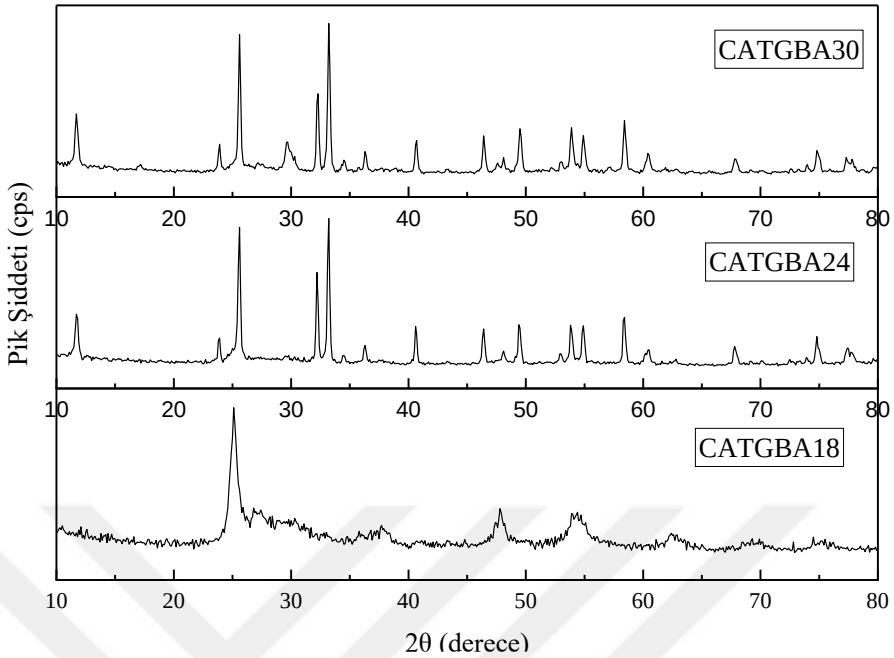


Şekil 4.1: Farklı karboksilik asit katkıları ile sentezlenen katalizörlere ait XRD diyagramı.

4.1.2.2. Farklı Miktarda Sitrik Asit Eklenerek Sentezlenen Katalizörlere Ait XRD Analiz Sonuçları:

Sitrik asit katkısı diğer asitlere göre p-kresol gideriminde daha yüksek aktivite göstermiştir. Bu doğrultuda sitrik asit farklı miktarlarda kullanılarak CATGBA18 (0,25 gram), CATGBA24 (0,50 gram) ve CATGBA30 (1 gram) katalizörleri sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerdeki kristal yapı ve kristal boyutun değerlendirilmesi için XRD analizler yapılmış ve XRD diyagramı Şekil 4.2 ve Tablo 4.2 da paylaşılmıştır.

En düşük sitrik asit miktarı ile hazırlanmış katalizörde (CATGBA18) amorf yapıda anataz TiO_2 fazı gözlemlenmiştir. Bi^{+3} katyonların Ti^{+2} kafes yapısına kafes yapısına girmesi nedeni ile kristal boyutta azalma meydana gelmiştir. Ancak sitrik asit miktarı iki katına çıktığında katalizör yapısındaki fazın değiştiği ve BiOCl kompozit yapısının oluştuğu gözlenmiştir. Katalizörlerdeki CATGBA24 (0,50 gram), CATGBA30 (1 gram) asit miktarının arttırılması ile kristal boyutun çok değişmediği gözlemlenmiştir.

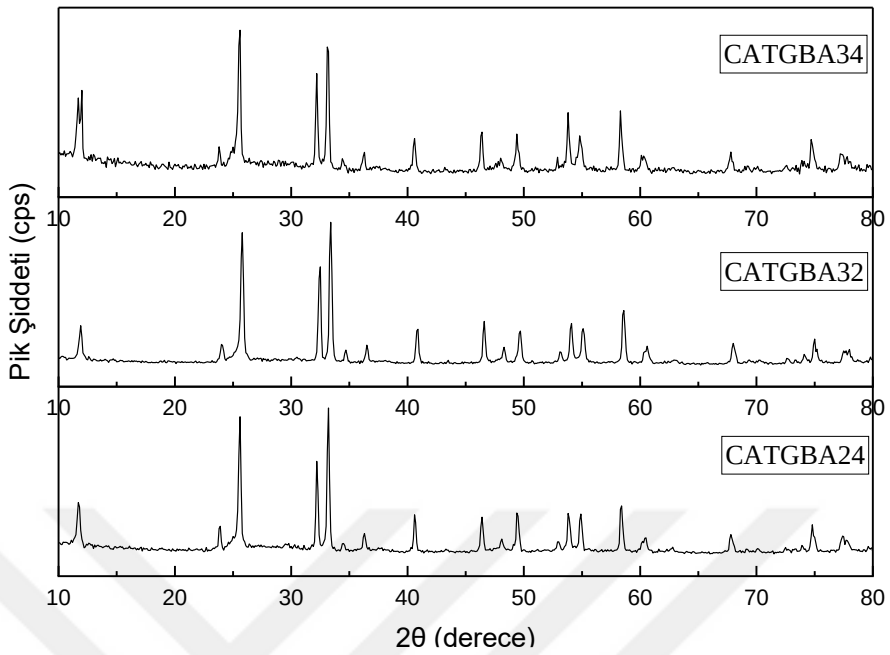


Şekil 4.2: Farklı miktarda sitrik asit eklenerek sentezlenen katalizörlere ait XRD diyagramı.

4.1.2.3. Farklı Bizmut Kaynakları Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlere Ait XRD Analiz Sonuçları:

Çeşitli bizmut kaynakları ve 0,5 gram sitrik asit kullanılarak yapılan sentezlerde, kullanılan katkıların etkisinin dönüşüme etkisi incelenmişti. Bu doğrultuda metal oksit katkılarının katalizörün yapısını uğrattığı değişikliği gözlemleyebilmek için sentezlenen CATGAB24 (bizmut asetat), CATGAB32 (bizmut nitrat), CATGAB34 (bizmut klorür) katalizörleri için XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.3' de XRD diyagramları, Tablo 4.2'de kristal yapılarına ait sonuçlar paylaşılmıştır.

Elde edilen sonuçlardan bizmut kaynağının değiştirilmesi ile katalizör yapısındaki fazın değişmediği ve tek faz olarak BiOCl kompozit yapısının oluştuğu anlaşılmıştır. Farklı metal tuzları ile yapılan sentezde kalsinasyon sonrası tane boyutunun değiştiği gözlenmiştir.



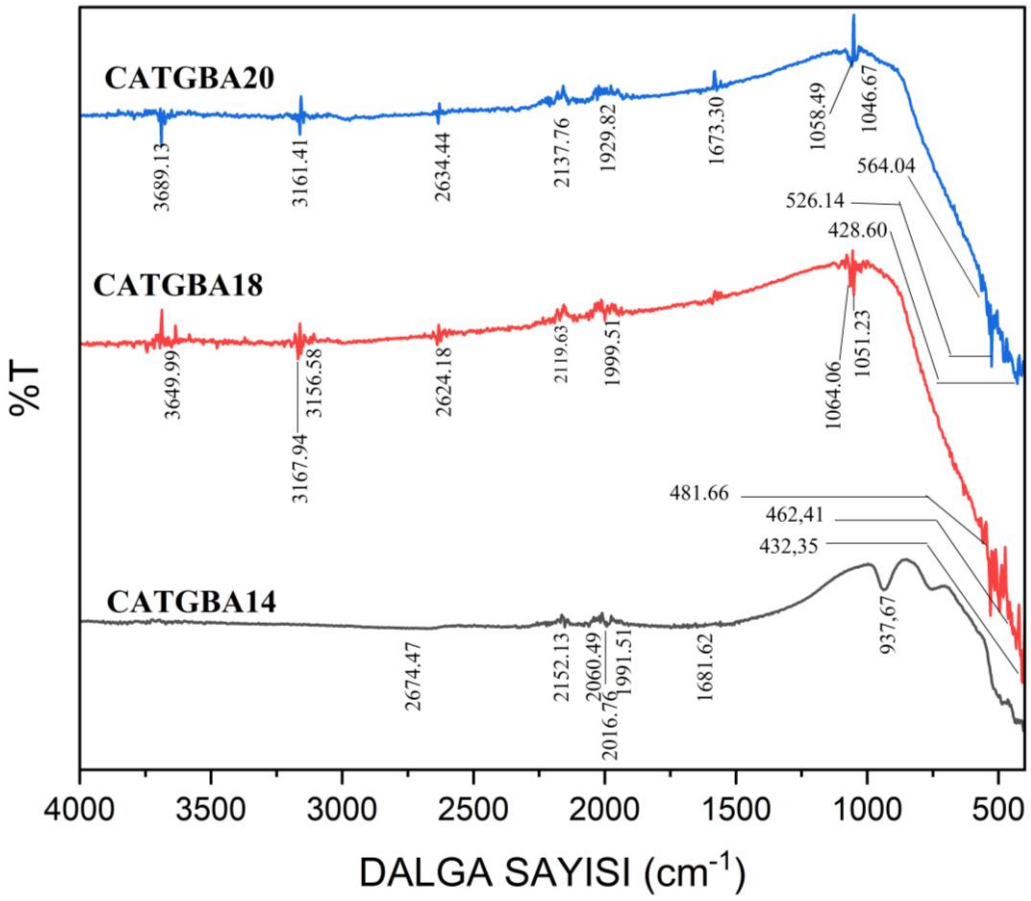
Şekil 4.3: Farklı Metal katkılı katalizörlere ait XRD diyagramı.

4.1.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FT-IR) Spektroskopisi Analiz Sonuçları

FT-IR analiziyle moleküler boyutta numunelere ait moleküllerin tanımlanması için kullanılmaktadır. Bu tanımlama parmak izi gibi her molekül için karakteristiktir. Malzeme de oluşan moleküler yapılar, safsızlıklar absorpsiyon bantlarındaki değişimlerle gözlemlenebilmektedir.

4.1.3.1. Farklı Karboksilik Asitler ile Sentezlenen Katalizörlere Ait (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları:

Farklı karboksilik asitler eklenerek sol-jel metodu ile hazırlanan katalizörlerin; CATGBA14 (asetik asit), CATGBA18 (sitrik asit) ve CATGBA20 (oksalik asit) FT-IR spektrumları Şekil 4.4’ de gösterilmektedir.



Şekil 4.4: Farklı karboksilik asit katkıları ile sentezlenen katalizörlere ait FTIR Spektroskopisi.

CATGBA14 (asetik asit) katalizöründe, CH_3COOH yapısına ait karakteristik piklere (1720 cm^{-1}'deki C=O karbonil grubunun gerilmesi ve 1292 cm^{-1} ve 1239 cm^{-1}'deki C-C ve C-O gerilmesi) rastlanmamıştır. Bu sonuç, asetik asidin sentez sırasında metal oksit ağ yapısına katıldığını ve yeni bir organometalik kompleks oluştuğunu desteklemektedir. Bu özellikteki kompozit yapı, fotokatalitik reaksiyonlarda etkin rol oynanmıştır. Ancak, CATGBA18 ve CATGBA20 katalizörlerinin spektrumlarında az da olsa sitrik asit ve oksalik asit yapılarına ait düşük şiddette 1051 cm^{-1} değerinde C-O bağı görülmektedir. Bu durum, bu asitlerin sentez sırasında metal ağ yapısına tam olarak katılamadığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuç, fotokatalitik reaksiyonlarda daha düşük aktivitelere neden olmuştur.

4.1.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analiz Sonuçları

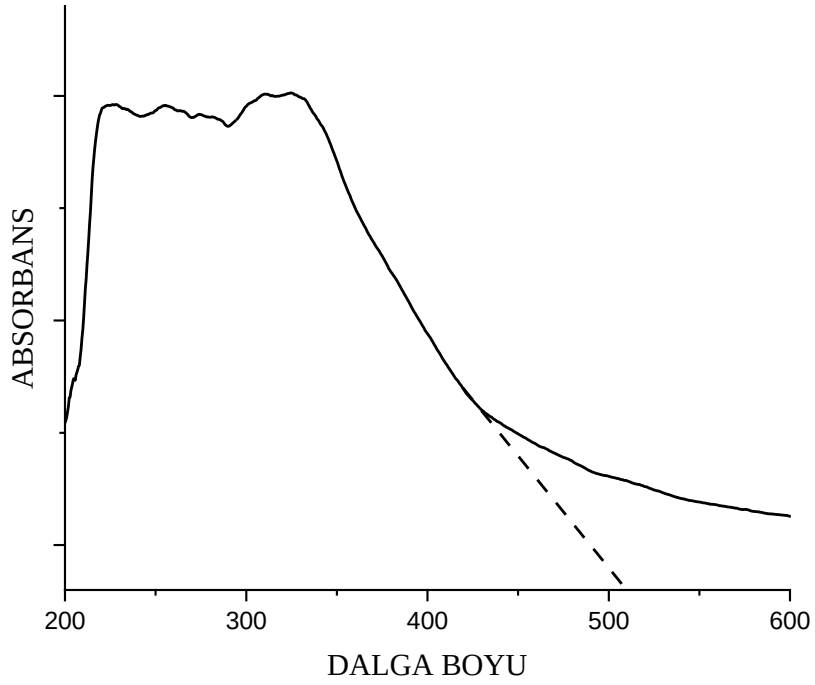
Katalizörlerin fotokatalizörlerin elektronik durumlarının ve optik özelliklerinin belirlenmesi ve bant boşluk enerjilerinin ölçümü için DRS spektroskopisi kullanılmıştır. Analizler için Ocean Optics marka cihazda yapılmıştır.

DRS spektroskopisi ile % Reflektans değerleri elde edilmiştir. Reflektans değerinden yola çıkarak Kubelka- Mulk dönüşümü kullanılarak absorbans değerleri hesaplanmıştır. Kubelka -Mulk dönüşümü için (4.2) eşitliği kullanılmıştır.

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

Absorbansa karşı Dalga Boyu grafiği çizildiğinde Şekil 4.5' de DRS spektrum örneğinde gösterildiği üzere oluşan eğriden teğet geçecek şekilde x eksenine doğru çizilir. Doğrunun x eksenini kestiği noktadan dalga boyu değeri belirlenir. Belirlenen dalga boyu değeri (4.3) eşitliğinde yerine koyularak bant boşluğu enerjisi bulunmaktadır.

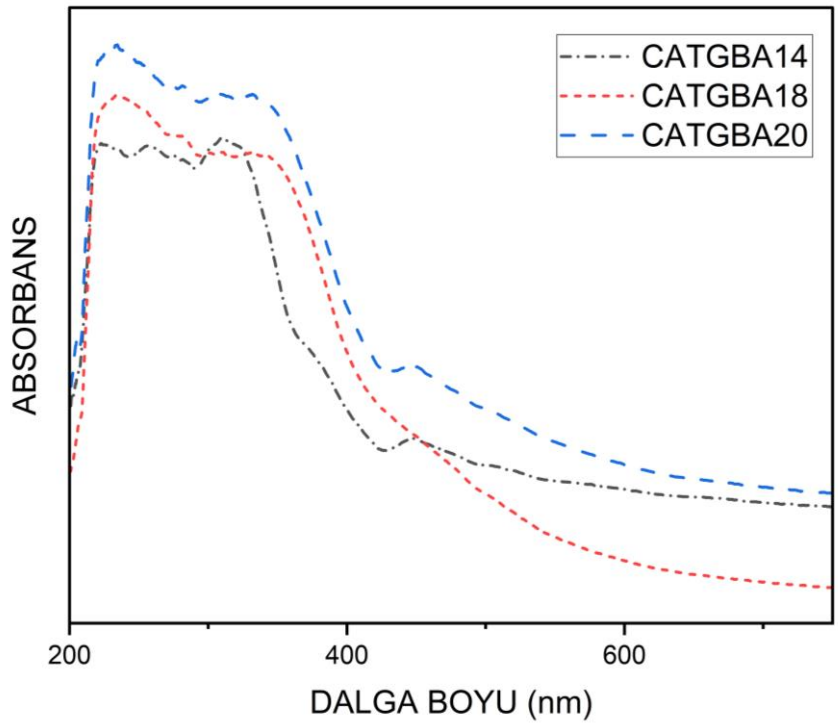
Bant boşluğu enerjisi= 1240/ Dalga boyu (4.3)



Şekil 4.5: Örnek DRS spektrumu.

4.1.4.1. Farklı Karboksilik Asitler ile Sentezlenen Katalizörlere Ait DRS Spektroskopisi Analiz Sonuçları:

Farklı karboksilik asit katkısı ile hazırlanmış katalizörlerin bant boşluk enerji değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.6' de katalizörlerin DRS diyagramları incelendiğinde bant boşluk enerjileri CATGBA14, CATGBA18 VE CATGBA20 katalizörleri için sırası ile 2,56, 2,72, 2,82 eV olarak belirlenmiştir. Sitrik asit ilavesi ile absorpsiyon spektrumunda daha küçük dalga boyuna kaymanın olduğu ancak asetik asit ilavesi ile daha yüksek dalga boylarına kaymanın olduğu ve bu nedenle bant boşluk enerjisinde azalma olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçla katalizör yapısına asetik asit ve oksalik asit ilavesi ile katalizör hazırlama sırasında atomlar arasındaki bağların zayıflamasıyla bant boşluk enerjisi azalmış olup fotokatalitik aktiviteyi iyileştirici etkisi olduğu anlaşılmaktadır.

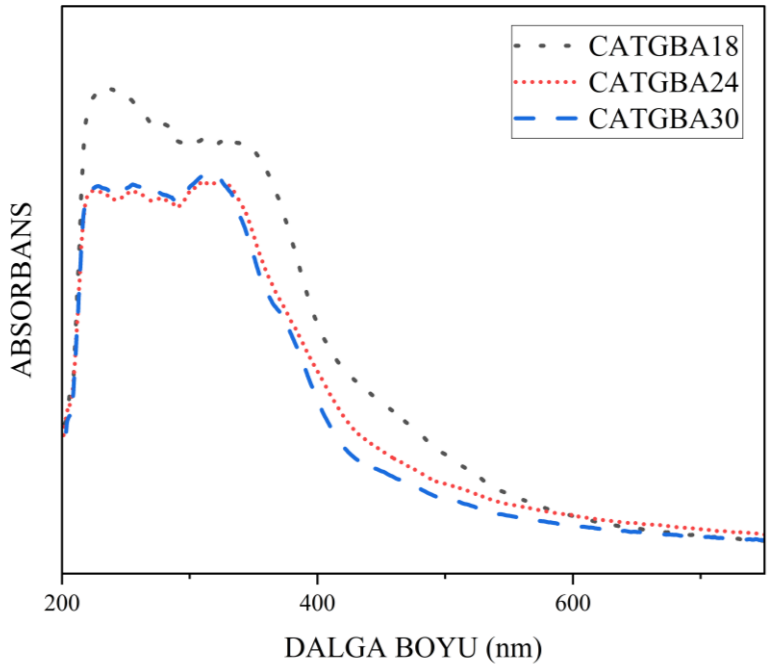


Şekil 4.6: Farklı karboksilik asitler ile sentezlenen katalizörlere ait DRS spektroskopisi.

4.1.4.2. Farklı Miktarda Sitrik Asit Eklenerek Sentezlenen Katalizörlere Ait DRS Spektroskopisi Analiz Sonuçları:

Sitrik asit farklı miktarlarda kullanılarak CATGBA18 (0,25 gram), CATGBA24 (0,50 gram) ve CATGBA30 (1 gram) katalizörleri sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin bant boşluk enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 4.7' da katalizörlerin DRS diyagramları incelendiğinde bant boşluk enerjileri CATGBA18, CATGBA24 ve CATGBA30 katalizörleri için sırası ile 2,72,

2,43, 2,7 eV olarak belirlenmiştir. Bu doğrultuda en düşük bant boşluk enerjisi iki kat sitrik asit ilavesi ile elde edilmesi sonucunda bozunma reaksiyonun da uyarılmış elektronların daha kolay göç edebileceği saptanmıştır.

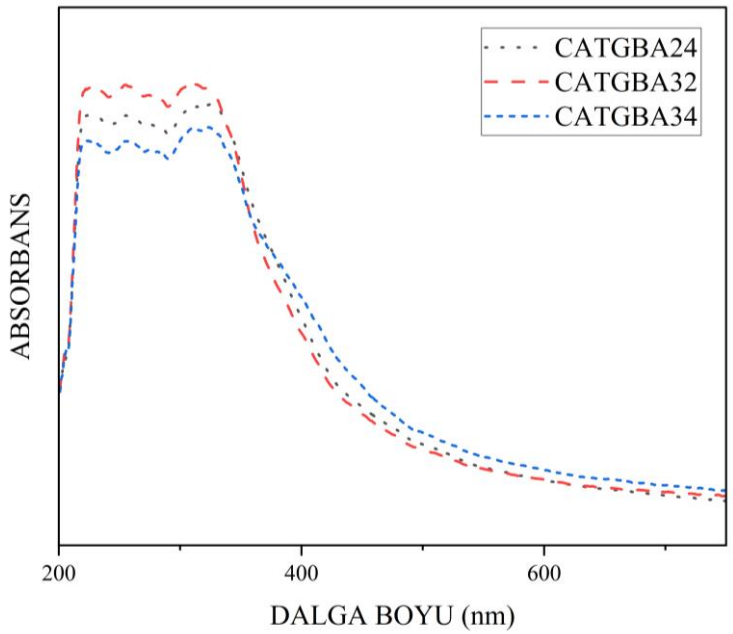


Şekil 4.7: Farklı miktarda sitrik asit eklenerek sentezlenen katalizörlere ait DRS spektroskopisi.

4.1.4.3. Farklı Bizmut Kaynakları Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlere Ait DRS Spektroskopisi Analiz Sonuçları:

Çeşitli bizmut kaynakları ve 0,5 gram sitrik asit kullanılarak yapılan sentezlerde, kullanılan katkıların dönüşüme etkisi incelenmişti. Bu doğrultuda metal tuzlarının katkılarının katalizörün yapısını uğrattığı değişikliği gözlemleyebilmek için sentezlenen CATGBA24 (bizmut asetat), CATGBA32 (bizmut nitrat), CATGBA34 (bizmut klorür) katalizörleri için DRS analizleri yapılmıştır. DRS diyagramları incelendiğinde bant boşluk enerjileri sırası ile 2,43, 2,55, 2,45 eV olarak belirlenmiştir. Şekil 4.8' da DRS spektrumları, Tablo 4.2'de kristal yapılarına ait sonuçlar paylaşılmıştır.

Bizmut asetat katkısı ile absorpsiyon spektrumunda dalga boyunun yükseldiği ve bant boşluk enerjisinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bizmut klorür kullanılması ile benzer sonuca varılmıştır ancak bizmut nitrat kullanımı ile dalga boyunun azaldığı ve bant boşluk enerjisinin arttığı saptanmıştır. Bunun nedeninin katalizör yapısındaki bazı safsızlıkların bant boşluk enerjisinde artmaya neden olduğu söylenebilir.

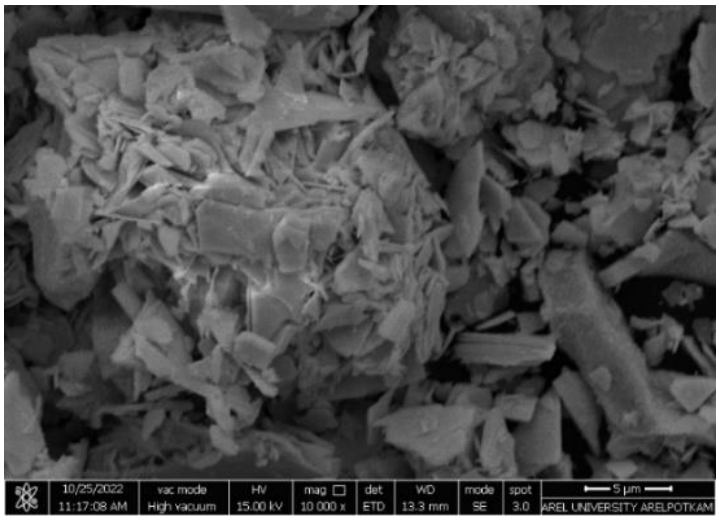


Şekil 4.8: Farklı Metal katkılı katalizörlere ait DRS spektroskopisi.

4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Morfolojik Analizi Sonuçları

4.1.5.1. CATGBA14 Katalizörüne Ait SEM Görüntüleri

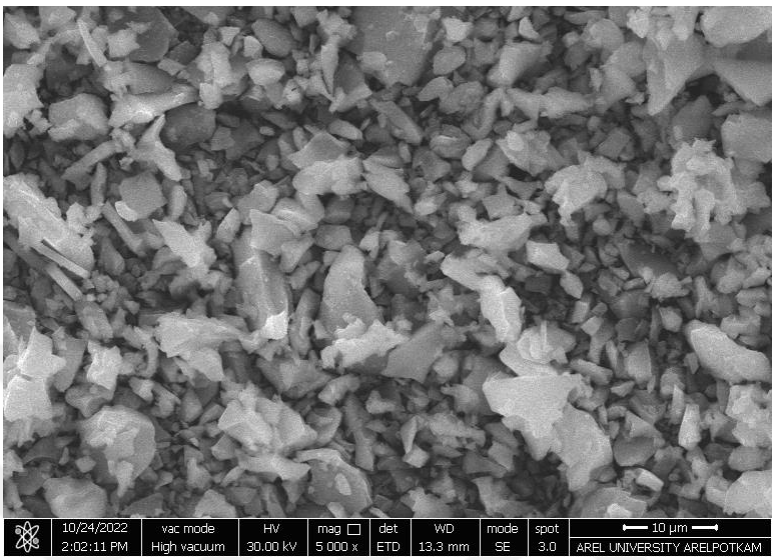
Asetik asit katkısı ile sentezlenen CATGBA14 katalizörüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.9' de verilmiştir. Yapıda karışık oksitlerin varlığı dikkati çekmektedir. SEM görüntülerinde yüzey morfolojisi incelendiğinde iri taneli BiOCl yapısı, çubuksu yapıda Bi_2O_3 ve az da olsa tetragonal yapıda TiO_2 dağılımı görünmektedir. Homojen olmayan irili ufaklı bir dağılım oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.9: CATGBA14 e ait SEM görüntüsü.

4.1.5.2. CATGBA18 Katalizörüne Ait SEM Görüntüleri

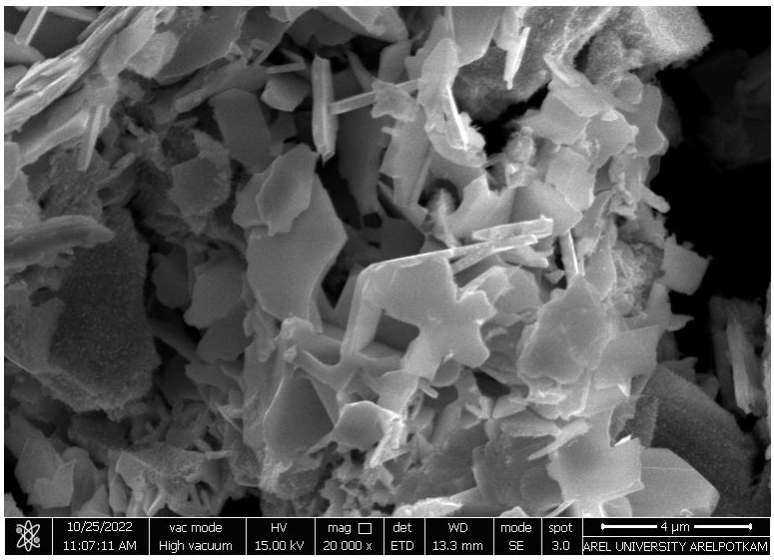
Sitrik asit katkısı ile sentezlenen CATGBA18 katalizörüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.10' de verilmiştir. Yapıda tetragonal yapıda TiO_2 tane dağılımı dikkati çekmektedir. Homojen olmayan irili ufaklı bir dağılım oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.10: CATGBA18 e ait SEM görüntüsü.

4.1.5.3. CATGBA20 Katalizörüne Ait SEM Görüntüleri

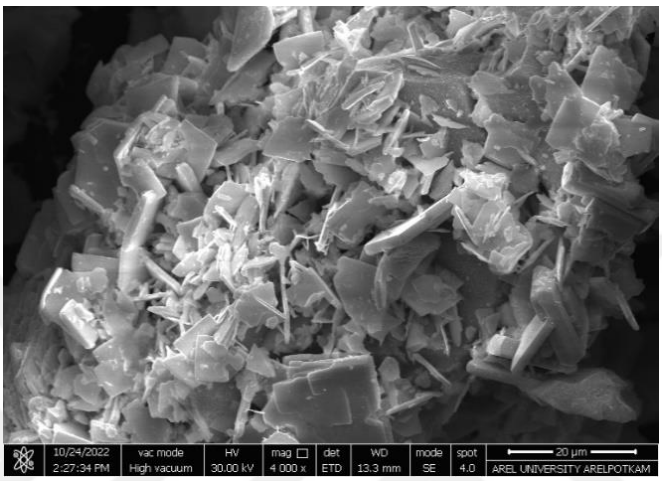
Oksalik asit katkısı ile sentezlenen CATGBA20 katalizörüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.11' de verilmiştir. Yapıda tetragonal yapıda TiO_2 tane dağılımı dikkati çekmektedir. Homojen olmayan irili ufaklı bir dağılım oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.11: CATGBA20 e ait SEM görüntüsü.

4.1.5.4. CATGBA24 Katalizörüne Ait SEM Görüntüleri

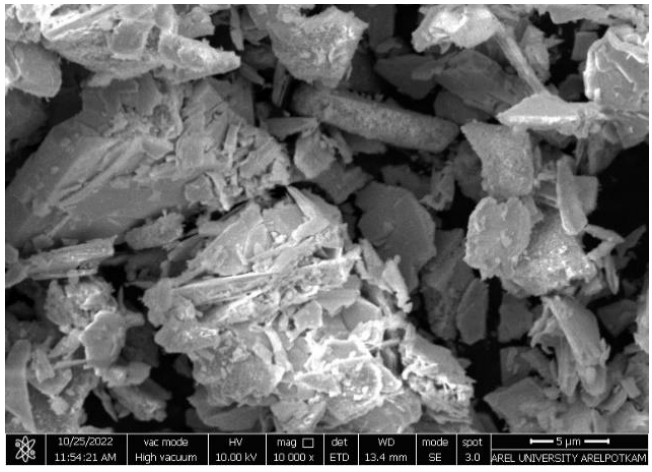
İki kat sitrik asit katkısı ile sentezlenen CATGBA24 (0,5 gram sitrik asit katkılı) katalizörüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.12' de verilmiştir. Yapıda karışık oksitlerin varlığı dikkati çekmektedir. SEM görüntülerinde yüzey morfolojisi incelendiğinde tetragonal BiOCl yapısı, çubuksu yapıda Bi_2O_3 ve az da olsa tetragonal yapıda TiO_2 dağılımı görünmektedir. İrili ufaklı bir dağılım oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.12: CATGBA24 e ait SEM görüntüsü.

4.1.5.5. CATGBA30 Katalizörüne Ait SEM Görüntüleri

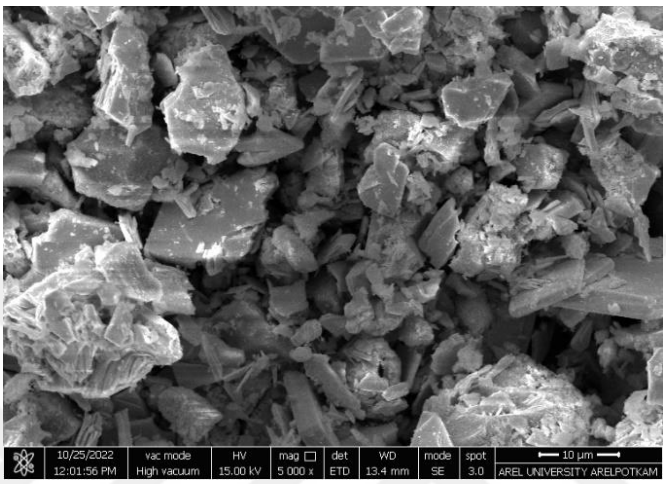
Dört kat sitrik asit katkısı ile sentezlenen CATGBA30 (1 gram sitrik asit katkılı) katalizörüne ait SEM görüntüleri şekil 4.13' de verilmiştir. Yapıda karışık oksitlerin varlığı dikkati çekmektedir. SEM görüntülerinde yüzey morfolojisi incelendiğinde tetragonal yapıda irili ufaklı BiOCl yapısı ve CATGBA24 e göre daha az miktarda çubuksu yapıda Bi_2O_3 tanelerinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.13: CATGBA30 e ait SEM görüntüsü.

4.1.5.6. CATGBA32 Katalizörüne Ait SEM Görüntüleri

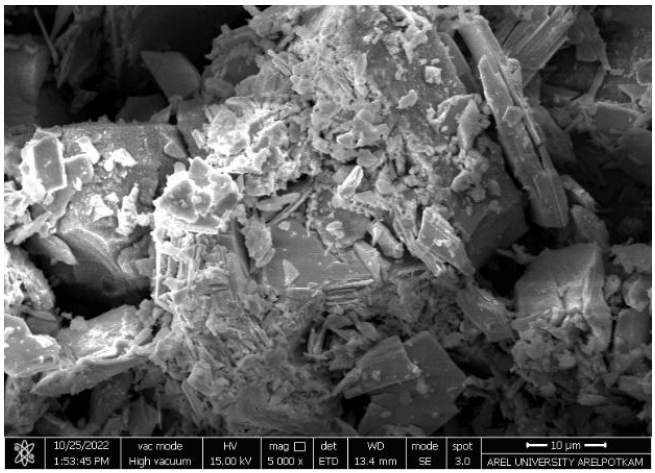
Bizmut nitrat ile sentezlenen CATGBA32 katalizörüne ait SEM görüntüleri şekil 4.14' de verilmiştir. Yapıda karışık oksitlerin varlığı dikkati çekmektedir. SEM görüntülerinde yüzey morfolojisi incelendiğinde ağırlıklı olarak tetragonal BiOCl yapısı, az miktarda çubuksu yapıda Bi_2O_3 ve tetragonal yapıda TiO_2 dağılımı görünmektedir. İrili ufaklı bir dağılım oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.14: CATGBA32 e ait SEM görüntüsü.

4.1.5.7. CATGBA34 Katalizörüne Ait SEM Görüntüleri

Bizmut klorür ile sentezlenen CATGBA34 katalizörüne ait SEM görüntüleri şekil 4.15' de verilmiştir. Yapıda karışık oksitlerin varlığı dikkati çekmektedir. SEM görüntülerinde yüzey morfolojisi incelendiğinde ağırlıklı olarak tetragonal BiOCl yapısı, çubuksu yapıda Bi_2O_3 ve az miktarda tetragonal yapıda TiO_2 dağılımı görünmektedir. İrili ufaklı bir dağılım oluştuğu görülmektedir.

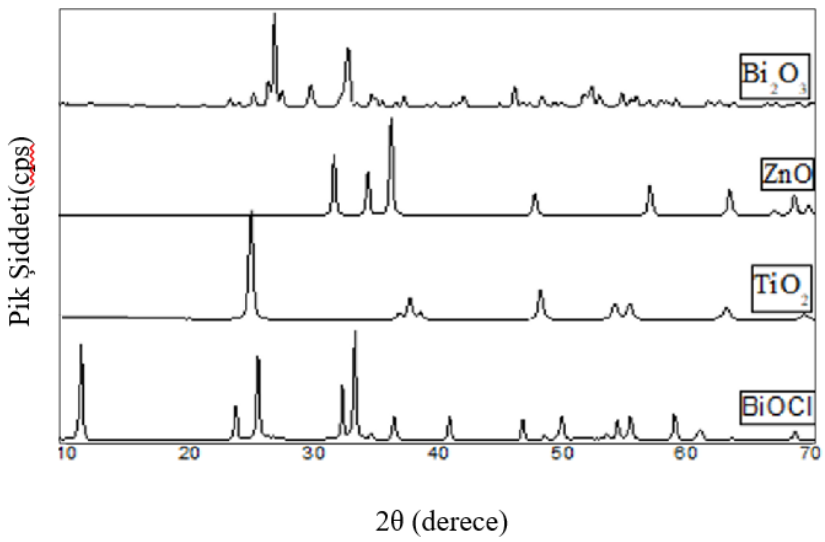


Şekil 4.15: CATGBA34 e ait SEM görüntüsü.

4.1.6. Farklı Katalizörlere Ait Çeşitli Analiz Sonuçları

Farklı yapılarda sentezlenen katalizörlere (TiO_2, Bi_2O_3, ZnO, BiOCl) ait karakterizasyon sonuçları (XRD, BET, DRS, SEM) gösterilmiştir.

Yapılan çalışmada kullanılan katalizörlerin Şekil 4.16' de XRD diyagramları göstermektedir. Katalizörlerin kristalit boyutları, morfolojik yapıları, bant boşluk enerjileri ve BET yüzey alanları Tablo 4.3' de belirtilmiştir. Katalizörler için gösterilen kırınım pikleri, hiçbir safsızlık fazı olmadan, TiO2 (JCPDS 89-4921) anataz, Bi2O3 (JCPDS 41-1449) monoklinik, ZnO (JCPDS 36-1451) hekzagonal, BiOCl (JCPDS 82-0485) tetragonal faz yapıları gözlemlenmiştir.

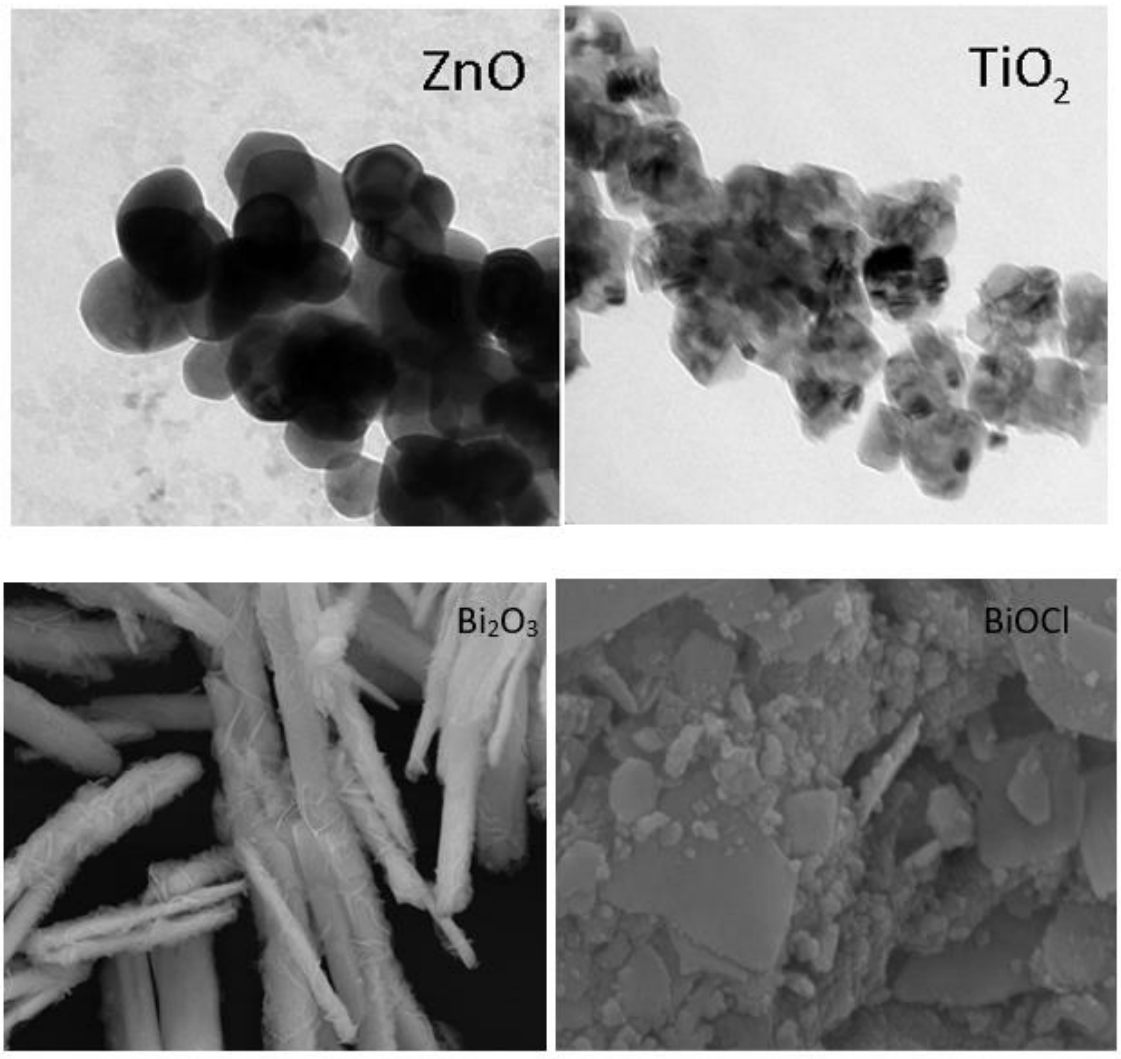


Şekil 4.16: Farklı katalizörlere ait XRD diyagramı.

Tablo 4.3: Farklı katalizörlere ait kristalit boyutu, yüzey alanı, bant boşluk enerjisi ve morfoloji sonuçları.

Katalizör	BET Yüzey Alanı, (m^2/g)	Bant Boşluk Enerjisi, (eV)	Kristal Boyut, nm	Morfoloji
TiO_2	40	3,56	43	Anataz
ZnO	28	3,37	65	Hekzagonal
Bi_2O_3	12	3,18	39	Monoklinik
BiOCl	35	2,7	37	Tetragonal

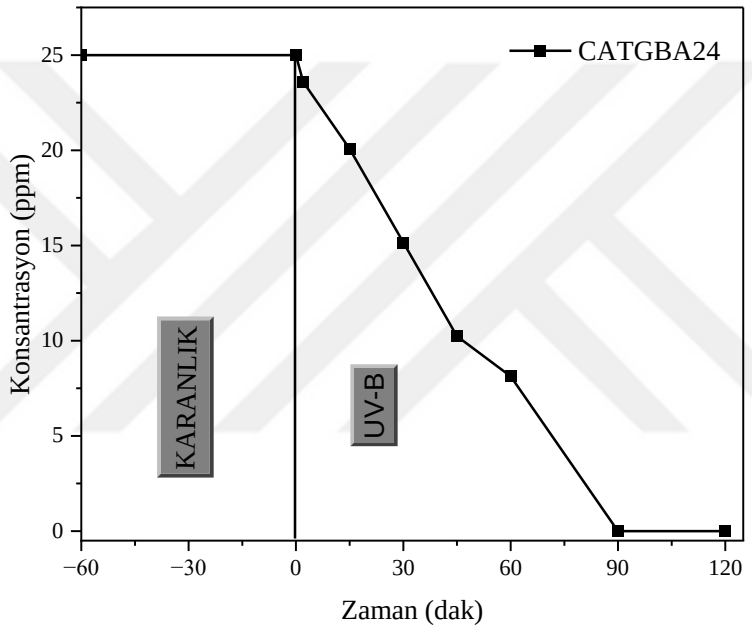
Katalizörlerin morfolojik yapıları farklılıklar göstermektedir. Şekil 4.17' de Sem görüntüleri yer alan katalizörlerde tanecik yapıları açıkça görülmektedir. ZnO' nün yapısının hekzagonal taneciklerden oluştuğu görülmektedir. TiO_2 'nin yapısındaki tanecikler homojen ve kübik şekle sahiptir. Bi_2O_3'ün yapısı iri boyutta nano çubuklardan oluşmaktadır. İri taneler dolayısıyla oldukça düşük bir yüzey alanına sahiptir. BiOCl yapısında bazı yerlerde aglomerasyonlar mevcut ve dağınık küçük tanecikler gözlemlenmiştir.



Şekil 4.17: Farklı katalizörlerine ait SEM görüntüleri.

4.2. FOTOKATALİTİK AKTİVİTE SONUÇLARI

Bu çalışma neticesinde sentezlenen katalizörler ile yapılan reaksiyonlarda, p-kresol dönüşümü etkileyecek parametreler incelenmiştir. Bu incelemeler yapılırken belli basamaklar takip edilerek en yüksek aktiviteyi gösteren katalizörler dikkate alınarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Reaksiyonlar aynı şartlar altında 1 saat karanlık, 2 saat ışık altında reaksiyon olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18 ‘de gerçekleştirilen reaksiyonlara örnek olarak CATGBA24 katalizörü için konsantrasyonun zamanla değişimi grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Reaksiyon sürecinde CATGBA24 Konsantrasyon -Zaman değişim grafiği.

4.2.1. Farklı Bizmut ve Titanyum Kaynakları ile Hazırlanan Katalizörlerin Farklı Kalsinasyon Sıcaklarında Sentezlerine Ait Veriler; 1. Basamak Değerlendirme:

İlk olarak farklı metal ve titanyum kaynakları kullanılarak farklı kalsinasyon sıcaklıklarında fotokatalitik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda pH 5 civarındadır. Karboksilik asit olarak asetik asit kullanılmıştır. Işık kaynağı UV-B ışını altında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu verilere ait özet bilgiler Tablo 4.4’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Farklı metal ve titanyum kaynakları ile hazırlanan katalizörlerin farklı kalsinasyon sıcaklarında sentezlenmesi.

Katalizör Adı	Bizmut Kaynağı	Titanyum Kaynağı	Kalsinasyon Sıcaklığı	Dönüşüm, %
CATGBA12	Bizmut Nitrat	$TiCl_4$	600 °C	90
CATGBA14	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	600 °C	85
CATGBA13	Bizmut Asetat	$TiCl_4$	800 °C	84
CATGBA16	Bizmut Klorür	$TiCl_4$	600 °C	79
CATGBA15	Bizmut Klorür	$TiCl_4$	800 °C	73
CATGBA3	Bizmut Nitrat	TIP	800 °C	64
CATGBA21	Bizmut Klorür	TIP	800 °C	53
CATGBA4	Bizmut Nitrat	TIP	600 °C	45
CATGBA1	Bizmut Asetat	TIP	800 °C	39
CATGBA11	Bizmut Nitrat	$TiCl_4$	800 °C	33
CATGBA7	Bizmut Klorür	TB	800 °C	31
CATGBA2	Bizmut Asetat	TIP	600 °C	30
CATGBA5	Bizmut Asetat	TB	800 °C	30
CATGBA9	Bizmut Nitrat	TB	800 °C	18

Tablo 4.4' de verilerinden yola çıkarak en iyi sonuç veren katalizörler belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı için 600 °C'nin, Titanyum kaynağı olarak da $TiCl_4$'ün (titanyum tetra klorür) uygun olduğu gözlemlenmiş ve sentezlerde bu sıcaklık ve titanyum kaynağı kullanılmaya devam edilmiştir.

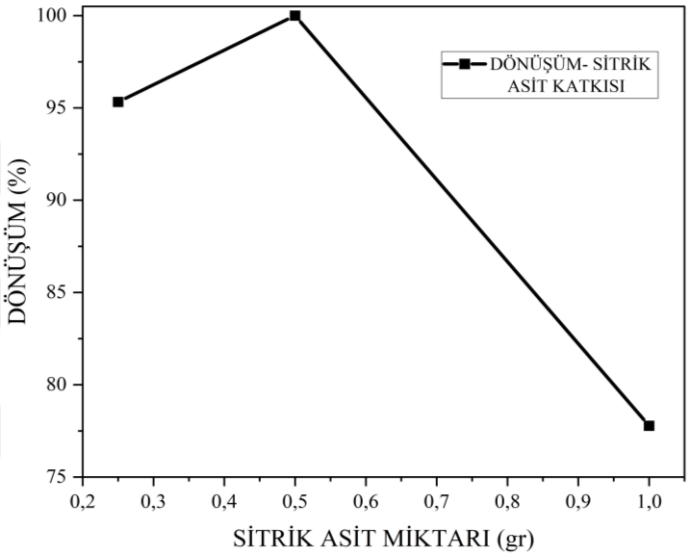
4.2.2. P- Kresol Dönüşümüne Karboksilik Asit Çeşidi ve Miktarının Etkisinin İncelenmesi; 2. Basamak:

Karboksilik asit etkisini incelemek için 1. basamakta belirlenen katalizörler baz alınarak yeni katalizörler sentezlenmiştir. Titanyum kaynağı $TiCl_4$, kalsinasyon sıcaklığı 600 °C, pH 5 ve ışık kaynağı olarak UV-B kullanılmıştır. Fotokatalitik reaksiyon sonucunda p-kresol dönüşümü için sonuçlar Tablo 4.5 da gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Karboksilik asit katkısının pC dönüşümüne etkisi.

Katalizör Adı	Bizmut Kaynağı	Asit Türü, (Metal/Asit Oranı)	Dönüşüm, %
CATGBA24	Bizmut Asetat	Sitrik Asit, (2/1)	100
CATGBA18	Bizmut Asetat	Sitrik Asit, (1/1)	95
CATGBA34	Bizmut Klorür	Sitrik Asit, (2/1)	92
CATGBA32	Bizmut Nitrat	Sitrik Asit, (2/1)	86
CATGBA36	Bizmut Nitrat	Asetik Asit, (2/1)	84
CATGBA30	Bizmut Asetat	Sitrik Asit, (4/1)	78
CATGBA28	Bizmut Asetat	Asetik Asit, (2/1)	65
CATGBA20	Bizmut Asetat	Oksalik Asit, (1/1)	64
CATGBA26	Bizmut Klorür	Asetik Asit, (2/1)	46

Dönüşümler incelendiğinde sitrik asidin asetik asit ve oksalik asitten daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre Sitrik asidin miktarı arttırılarak asit miktarının dönüşüme olan etkisi incelenmiştir. Şekil 4.19' de görüldüğü üzere iki kat sitrik asit katalizörü geliştirirken dört kat sitrik asit eklendiğinde dönüşüm düşmüştür. Chen ve diğ. [16] yaptığı çalışma doğrultusunda doğru miktarda sitrik asit eklenmesi ile katalizör kristal yapısının iyileştiği ve gözenek hacminin arttığı ortaya konulmuştur. Fazla miktarda eklenen asit ise gözenekleri doldurup yapıyı olumsuz etkilediği için dönüşüm düşmektedir.



Şekil 4.19: Sitrik asit miktarının dönüşüme etkisi.

Bu veriler doğrultusunda CATGBA24 katalizörü p-kresol giderimini en kısa sürede ve en yüksek aktivite sağlayan katalizör olarak seçilmiştir. Bu katalizör dışında karakterizasyon için yüksek aktivite gösteren CATGBA14, CATGBA 18, CATGBA20, CATGBA30, CATGBA32 ve CATGBA34 katalizörleri ile çalışmalara devam edilmiştir.

4.2.3. P- Kresol Dönüşümüne CATGBA24 Katalizörü Kullanılarak pH Etkisinin İncelenmesi

Ortam pH'ının kuvvetli asidik ve bazik ortamlarda düştüğü gözlemlemiştir.

Tablo 4.6: pH ın p-kresol dönüşümüne etkisi.

Katalizör Adı	pH	Dönüşüm, %
CATGBA24	3	61
CATGBA24	9	73
CATGBA24	7	61
CATGBA24	5	100

4.2.4. Farklı Işık Kaynaklarının P- Kresol Dönüşümüne Etkisi

Bu çalışmada incelenen bir diğer parametre ışık kaynaklarıdır. Genel çalışma ultraviyole bölgedeki UVB ışık kaynağı üzerinden yürütülmüştür. Işık kaynağının dönüşüme olan etkisinin incelenmesi için CATGBA24, CATGBA32, CATGAB34, CATGBA36 katalizörleri UV- B nin yanı sıra UV- A ve Halojen Lamba ışık kaynakları altında reaksiyon gerçekleşmiştir. Tablo 4.7' de bu fotokatalitik reaksiyonlara ait dönüşümler gösterilmektedir.

Tablo 4.7: Farklı ışık kaynaklarının pC dönüşümüne etkisi.

Katalizör Adı	Bizmut Kaynağı	Titanyum Kaynağı	Asit Türü, (Metal/Asit Oranı)	Işık Kaynağı	Dönüşüm, %
CATGBA24	Bizmut Asetat	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	UV-C	100
CATGBA24	Bizmut Asetat	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	Güneş	96
CATGBA24	Bizmut Asetat	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	UV-A	47
CATGBA24	Bizmut Asetat	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	Halojen	16
CATGBA24	Bizmut Asetat	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	Karanlık	0
CATGBA32	Bizmut Nitrat	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	UV-A	72
CATGBA32	Bizmut Nitrat	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	Halojen	21
CATGBA34	Bizmut Klorür	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	UV-A	36
CATGBA34	Bizmut Klorür	TiCl4	Sitrik Asit, (2/1)	Halojen	0
CATGBA36	Bizmut Nitrat	TiCl4	Asetik Asit, (2/1)	UV-A	36
CATGBA36	Bizmut Nitrat	TiCl4	Asetik Asit, (2/1)	Halojen	0

CATGBA24 katalizörü ile UV-B, UV-A ve Halojen kaynak dışında UV-C, karanlık ve doğal güneş ışığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Işıksız, karanlık ortamda p-kresol bozunumu gözlemlenmemiştir bu da fotokatalitik olarak bu reaksiyonun gerçekleşmesinin mümkün olabileceğini göstermektedir. Doğal Güneş ışığında, öğlen güneş tepede ve genel olarak hava açık, sıcaklık 27 °C, nem %56, rüzgar, 6 km/ sa, atmosfer basıncı 1009,5hPa iken p-kresol dönüşümü oldukça başarılı ilerlemiştir. Verilen %95,7 dönüşüm değeri 2 saat sonundaki dönüşümdür. Halojen lambalarda dönüşümler oldukça düşük bazı katalizörlerde hiç etkisi olmamıştır.

4.3. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLARDA KİNETİK DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada kapsamında hazırlanan katalizörlerden aktivitesi ve reaksiyonu etkileyen parametreler doğrultusunda seçilen katalizörler için kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerin yanı sıra saf metal oksitlerle de pC giderimi için reaksiyonlar yapılmıştır.

Kinetik çalışmada reaksiyon hızı baz alınmıştır. Reaksiyon hızları için literatürde de kullanılan yalancı birinci dereceden kinetik modellemeye uygun şekilde hesaplamalar yapılmıştır. Reaksiyon hız sabiti k, dak^{-1} olarak belirtilmiştir. Hızın bulunabilmesi için aşağıda belirtilen denklemlerden (4.4, 4.5, 4.6) yola çıkılarak $\ln C_{At}/ C_{A0} =- k\ t$ formülü ile hesaplamalar yapılmıştır.

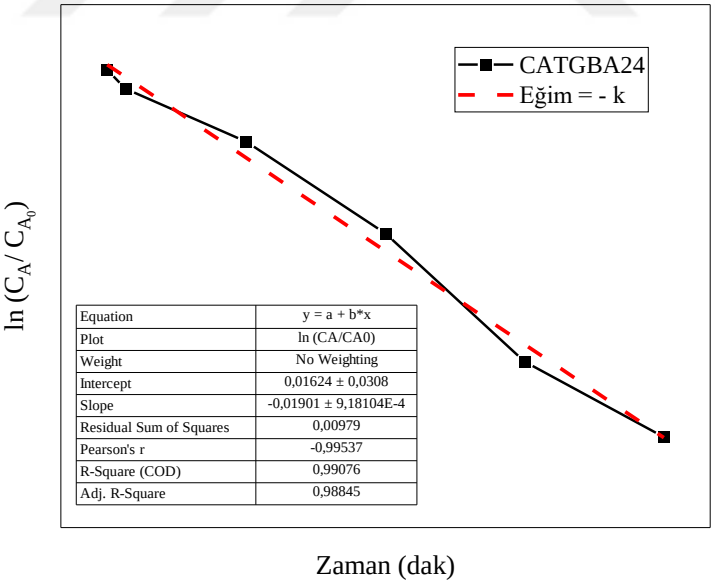
$$- (d[C_{At}]) /dt = k[C_{At}] \quad (4.4)$$

$$[C_{At}]= [C_{A0}]\ e^{-kt} \quad (4.5)$$

$$\text{In } C_{At} / C_{A0} = - k\ t \quad (4.6)$$

Denklemlerde C_{A0}: Başlangıç pC konsantrasyonu, C_{At}: t anındaki pC konsantrasyonu, k: reaksiyon hız sabiti, t: zamanı ifade etmektedir.

Elde edilen $\ln C_{At}/ C_{A0}$ değerlerinin zamana karşı değişim grafiği şekil 4.20' de gösterildiği gibi çizilerek elde edilen grafikten eğimi bulmak için uygun metot kullanılarak eğim çizgisine ulaşılmaktadır. Bu doğruya ait eğim (-) k değerini vermektedir.



Şekil 4.20: CATGBA24 katalizörüne ait örnek bir eğim grafiği.

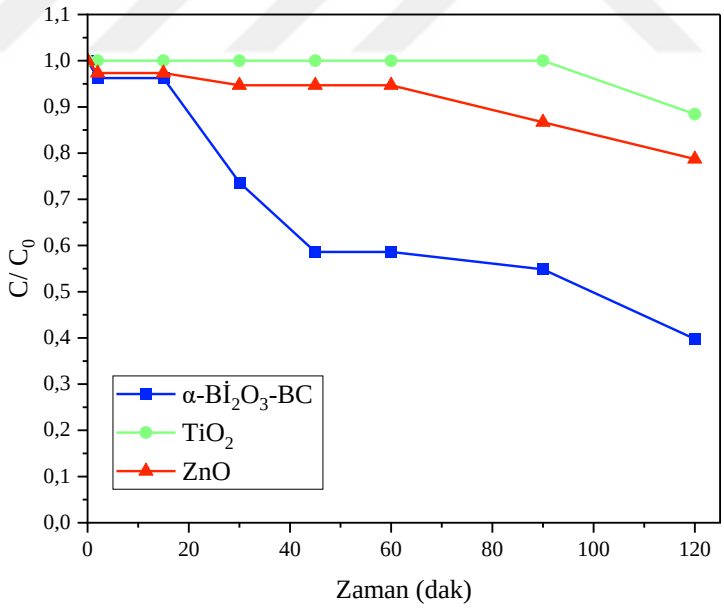
4.3.1. Saf Metal Oksitlerin Aktivitesi ve Kinetik Değerlendirilmesi:

Saf Metal oksitler kullanılarak gerçekleştirilen pC bozunma reaksiyonları sonucunda dönüşüm ve reaksiyon hızları bulunmuştur. Tablo 4.8' de görüleceği üzere TiO_2 katalizör kullanılarak yapılan reaksiyonda pC dönüşümü oldukça azdır ve bu nedenle hız hesaplanamamıştır. ZnO ve α- Bi_2O_3-BC katalizörleri incelediğinde hızlar sırası ile 0,17 ve 0,76 (dak^{-1}) olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.8: Saf metal oksitlerin reaksiyon hızları.

Katalizör	Bozunma Etkinliği, %	k x10^{-2}, (dak^{1})	R^2
TiO2	12	-	-
ZnO	21	0,17	0,93
α- Bi_2O_3- BC	60	0,76	0,9

Şekil 4.21' de görüldüğü üzere Reaksiyon hızı doğrultusunda α-Bi_2O_3-BC katalizörünün konsantrasyon değişimi yani dönüşümü diğer iki saf metal oksite göre daha yüksek ve reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir.



Şekil 4.21: Saf metal oksitlerin konsantrasyon değişim– zaman verileri.

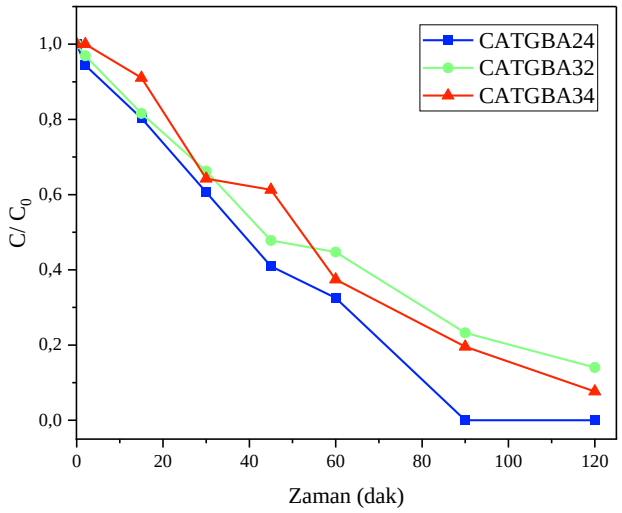
4.3.2. Farklı Bizmut Kaynakları Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlere Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

Farklı bizmut kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerle CATGBA24 (bizmut asetat, CATGBA32 (bizmut nitrat), CATGBA34 (bizmut klorür) gerçekleştirilen pC bozunma reaksiyonları sonucunda dönüşüm ve reaksiyon hızları bulunmuştur. Tablo 4.9' da görüleceği üzere CATGBA24 katalizörünün %100 dönüşüme ve 1,9 dak^{-1} reaksiyon hızına sahip olduğu görünmektedir. Dönüşüm sırasına göre CATGBA34, CATGBA32 katalizörleri 1,6 ve 1,4 dak^{-1} reaksiyon hızlarına sahip olup, CATGBA24 katalizörüne en yakın dönüşümü göstermişlerdir. Her üç katalizörde de karboksilik asit olarak sitrik asit, titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılmıştır.

Tablo 4.9: Farklı bizmut kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin reaksiyon hızları.

Katalizör	Bozunma Etkinliği, %	k x10^{-2}, (dak^{-1})	R^2
CATGBA24	100	1,9	0,99
CATGBA32	86	1,4	0,98
CATGBA34	92	1,6	0,94

Şekil 4.22' de görüldüğü üzere Reaksiyon hızı doğrultusunda CATGBA24 katalizörünün konsantrasyon değişimi Bizmut nitrat ve bizmut klorür kullanılarak sentezlenen CATGBA32 ve CATGBA34'e göre daha yüksek ve reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir.



Şekil 4.22: Farklı bizmut kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin konsantrasyon değişim–zaman verileri.

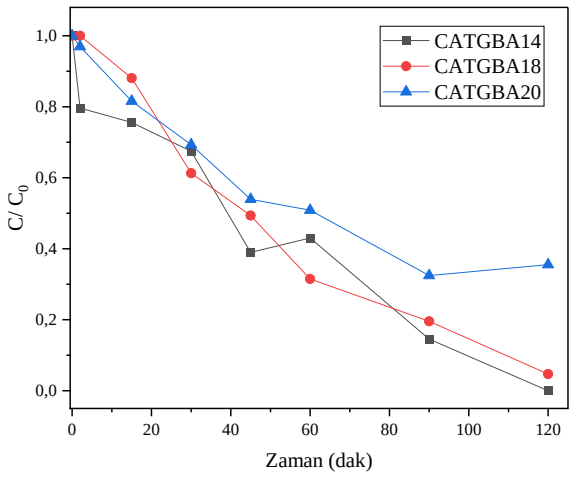
4.3.3. Farklı Karboksilik Asitler ile Sentezlenen Hazırlanan Katalizörlere Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

Farklı karboksilik asitler kullanılarak hazırlanan katalizörlerle CATGBA14 (asetik asit, CATGBA18 (sitrik asit), CATGBA20 (oksalik asit) gerçekleştirilen pC bozunma reaksiyonları sonucunda dönüşüm ve reaksiyon hızları bulunmuştur. Tablo 4.10' da görüleceği üzere CATGBA14 katalizörünün en iyi dönüşüme ve 1,4 dak^{-1} reaksiyon hızına sahip olduğu görünmektedir. Dönüşüm sırasına göre CATGBA18, CATGBA20 katalizörleri 1,05 ve 0,97 dak^{-1} reaksiyon hızları hesaplanmıştır. Her üç katalizörde de bizmut kaynağı bizmut asetat, titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılmıştır.

Tablo 4.10: Farklı karboksilik asitler kullanılarak hazırlanan katalizörlerin reaksiyon hızları.

Katalizör	Bozunma Etkinliği, %	k x10^{-2}, (dak^{-1})	R^2
CATGBA14	86	1,4	0,87
CATGBA18	71	1,05	0,96
CATGBA20	41	0,97	0,93

Şekil 4.23' de görüldüğü üzere Reaksiyon hızı doğrultusunda CATGBA14 katalizörünün konsantrasyon değişimi sitrik asit ve oksalik asit kullanılarak sentezlenen CATGBA18 ve CATGBA20'e göre daha yüksek ve reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir. Bu çalışmadaki baz alınan verilerde asit miktarından bağımsız değerlendirme yapılmıştır. Asit miktarının etkisi ile CATGBA18 e göre iki kat sitrik asit CATGBA24 katalizörü tüm katalizörler içinde en yüksek dönüşümü en kısa sürede göstermiştir.



Şekil 4.23: Farklı karboksilik asitler kullanılarak hazırlanan katalizörlerin konsantrasyon değişim–zaman verileri.

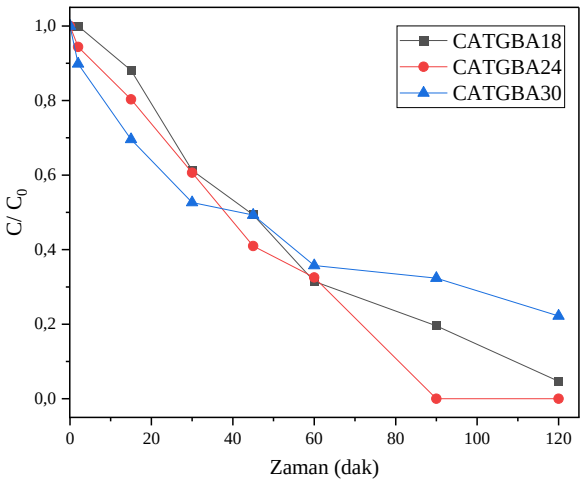
4.3.4. Farklı Miktarlarda Sitrik Asit Eklenerek Hazırlanan Katalizörlere Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

Farklı miktarlarda sitrik asit eklenerek hazırlanan katalizörlerle CATGBA18 (sitrik asit 0,25 gram, CATGBA24 (sitrik asit 0,50 gram), CATGBA30 (sitrik asit 1 gram) gerçekleştirilen pC bozunma reaksiyonları sonucunda dönüşüm ve reaksiyon hızları bulunmuştur. Tablo 4.11' de görüleceği üzere CATGBA18 e göre iki kat sitrik asit katkılı CATGBA24 katalizörünün en iyi dönüşüme reaksiyon hızına sahip olduğu görünmektedir. Dönüşüm sırasına göre CATGBA30, CATGBA18 katalizörleri 1,1 ve 1,05 dak^{-1} reaksiyon hızları hesaplanmıştır. Her üç katalizörde de bizmut kaynağı bizmut asetat, titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılmıştır.

Tablo 4.11: Farklı miktarlarda sitrik asit eklenerek hazırlanan katalizörlerin reaksiyon hızları.

Katalizör	Bozunma Etkinliği, %	k x10^{-2}, (dak^{-1})	R^2
CATGBA18	71	1,05	0,96
CATGBA24	100	1,9	0,99
CATGBA30	78	1,1	0,95

Şekil 4.24' da görüldüğü üzere reaksiyon hızı doğrultusunda sitrik asit miktarının etkisi oldukça yüksektir. Yapılan literatür çalışmalarında da yeterli miktardaki asit katkısının reaksiyon hızını arttırdığı görülmüştür [16]. Asit miktarının gereğinden fazla kullanılması ile katalizör yapısının bozulmasına gözeneklerin iç kısımlarını doldurarak yüzey alanını küçültebildiği için kullanılacak miktarın doğru tayin edilmesi önem arz etmektedir.



Şekil 4.24: Farklı miktarlarda sitrik asit eklenerek hazırlanan katalizörlerin konsantrasyon değişim–zaman verileri.

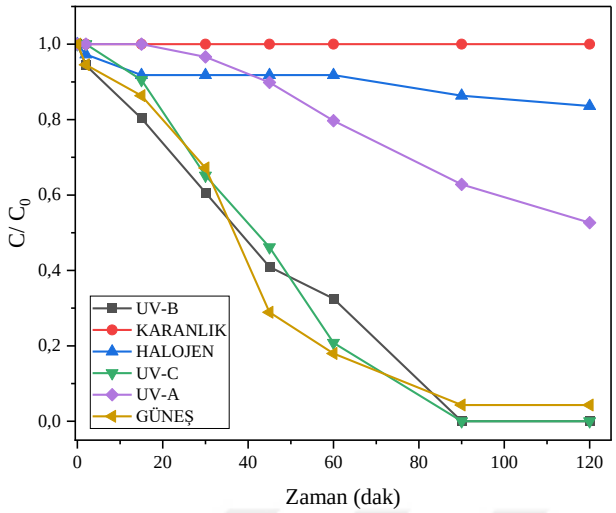
4.3.5. Farklı Işık Kaynakları Altında CATGBA24 Katalizörüne Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

CATGBA24 katalizörü için temel alınan fotokatalitik reaksiyon dönüşümü UV-B ışık altında gerçekleştirilmiştir. Farklı ışık kaynakları kullanılarak katalizörün reaksiyon dönüşüm ve hızları incelenmiştir. Işık kaynakları olarak UV-B nin yanı sıra Tablo 4.12' de görüldüğü üzere UV-C, UV-A, halojen lamba, doğal güneş ışığı ve ışıksız karanlık ortamda reaksiyonlar yapılmıştır. UV-B ışık kaynağı gibi UV-C reaksiyon sürecinde hızlı ve tam dönüşüm göstermiştir. Güneş ışığı altında reaksiyon en yüksek reaksiyon hızına sahip olmasına rağmen 120. dk sonunda tam mineralizasyon gerçekleşmemiştir. Güneşin konum ve havanın belli anlarda bulutlanması dolayısıyla reaksiyon stabil olarak tamamlanamamıştır. UV-A ve Halojen lambalar kullanılarak yapılan reaksiyonlarda dönüşüm ve oldukça düşüktür. Bu ışık kaynakları altında reaksiyon verimi yok denecek kadar azdır. P-kresol bozunma reaksiyonun fotokatalitik bir bozunma reaksiyonu olduğunu ışık kaynağı olmadan karanlık bir ortamda (pH 5) gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda hiç bozunmadığı gözlemlenmektedir.

Tablo 4.12: Farklı ışık kaynakları altında CATGBA24 katalizörüne ait reaksiyon hızları.

Katalizör	Bozunma Etkinliği, %	k x10^{-2}, (dak^{-1})	R^2
UV-B	100	1,90	0,99
UV-C	100	2,53	0,92
Güneş	956	2,86	0,93
UV-A	47	0,50	0,81
Halojen	16	0,11	0,82
Karanlık	0	-	-

Şekil 4.25' de görüldüğü üzere farklı ışık kaynakları altında ve karanlık ortamda gerçekleşen bu reaksiyonlarda konsantrasyon değişimi UV-B, UV-C VE güneş ışığı altında yakım bir dönüşüm gerçekleşmiştir.



Şekil 4.25: Farklı ışık kaynakları altında CATGBA24 katalizörüne ait konsantrasyon değişim– zaman verileri.

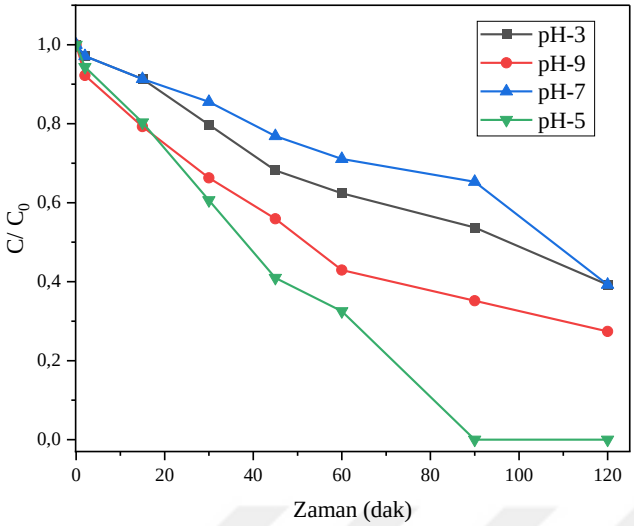
4.3.6. Farklı pH Ortamında CATGBA24 Katalizörü Varlığında Gerçekleşen Bozunmaya Ait Reaksiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

Reaksiyon kinetiği etkileyen bir diğer etken ortam pH ı dır. Bu doğrultuda reaksiyonun standart olarak gerçekleştiği pH 5 aralığının dışında pH 3,7 ve 9 olacak şekilde reaksiyon ortam pH ı HNO_3 ve NaOH çözeltileri ile ayarlandıktan sonra reaksiyonlar UV-B ışık varlığında gerçekleştirilmiştir. Ortam pH sının asidik- bazik olması reaksiyon dönüşüm ve hızını yüksek ölçüde etkilediği açıkça gözlemlenmiştir.

Tablo 4.13: Farklı pH ortamında CATGBA24 katalizörüne ait reaksiyon hızları.

Katalizör	Bozunma Etkinliği, %	k x10^{-2}, (dak^{-1})	R^2
pH 5	100	1,90	0,99
pH9	72	1,08	0,99
pH3	60	0,75	0,99
pH7	60	0,68	0,99

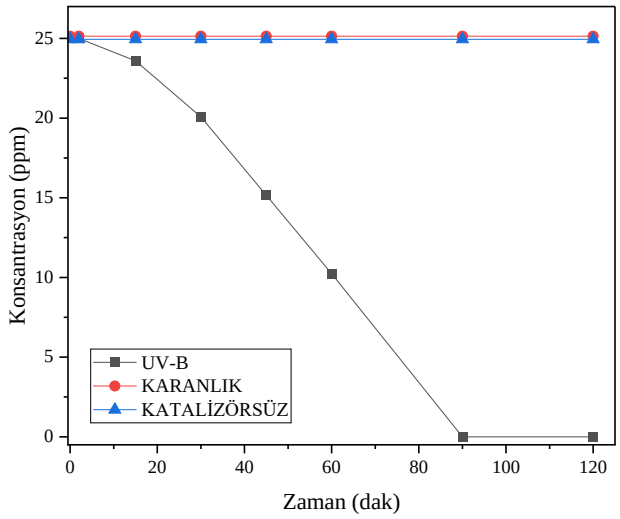
Şekil 4.26’ de görüldüğü üzere ortam pH ı bazik ya da kuvvetli asidik ortama doğru gittiğinde reaksiyon hızı ve dönüşüm azalmaktadır. Ortamda bulunan -OH ve H^+ iyonlarının fazlalığı reaksiyonu olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bu durum açıkça gözlemlenmiştir.



Şekil 4.26: Farklı pH ortamında CATGBA24 katalizörüne ait konsantrasyon değişim– zaman verileri

4.3.7. Fotokatalitik – Fotoliz ve Absorpsiyon Çalışması

Tez kapsamında yapılan çalışmada CATGBA24 katalizörünün fotokatalitik reaksiyon ile pC giderimi için uygun olduğu görülmektedir. Şekil 4.27' da görüldüğü üzere p kresol katalizör olmadan bozunma göstermemektedir. Benzer şekilde ışık varlığı olmaksızın karanlık ortamda bozunma gerçekleşmemektir. Bu verilere dayanarak pC fotokatalitik bozunma gösteren bir kirletici maddedir. Bozunma için ışık kaynağı ve uygun katalizör ortamda bulunmak zorundadır.



Şekil 4.27: P-Kresol bozunmasının UV-B ışık kaynağı / karanlık ve katalizörsüz reaksiyon aktivitesi.

5. TARTIŞMA

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada, literatüre katkı sağlamak amacı ile farklı koşullarda sentezlenen katalizörler ile farklı şartlar altında p-kresolün fotokatalitik bozunma reaksiyonları incelenmiştir. Reaksiyon aktiviteleri ve kinetiğinin incelenmesi amacıyla; aktivite incelenmesinde katalizör sentezinde değişken parametreler olarak farklı metal tuzları, titanyum kaynakları, karboksilik asit kaynakları, kalsinasyon sıcaklıkları, asit miktarları çalışmış ve kinetik değerlendirme için katalizör sentezlerinin yanı sıra reaksiyon ortamının şartları olarak farklı ışık kaynakları, ortam pH ı değiştirilerek değerlendirmeler yapılmıştır. Bu katalizörlerin yanı sıra saf metal oksitlerin de (TiO_2, ZnO, α- Bi_2O_3- BC) reaksiyon aktivite ve kinetiği değerlendirilmiştir.

Katalizörlere ait veriler değerlendirildiğinde geliştirilmiş olan CATGBA24 katalizörü en yüksek dönüşüm ve hızı sunmaktadır. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen CATGBA24 katalizörünü yapısı bizmut asetat, $TiCl_4$, 0,5 gram sitrik asit, 600 ^{0}C kalsinasyon sıcaklığında Bölüm 3.1.1.1 de tanımlanmış yöntem ile sentezlenmiştir. 0,1 gram CATGBA24 katalizörü ile 25 ppm 50 ml pC çözeltisi ile 1 saat karanlık + 2 saat UV-B ışık kaynağı varlığında ortam pH ı 5 aralığında iken fotokatalitik reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 90 dakikada tam mineralizasyon ile giderim sağlanmıştır. Fotokatalitik bu reaksiyonlarda ışık kaynağının etkisi oldukça yüksektir. Bunu değerlendirmek için farklı ışık kaynakları altında denemeler yapılmış; UV-B gibi UV-C ve doğal güneş ışığı varlığında dönüşüm gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra UV-A ve halojen lamba varlığında dönüşüm çok az miktarda gerçekleşmiştir. Bu değerlendirmeye ait veriler Bölüm 4.2.4 ve 4.3.5 de detaylandırılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda ışık kaynaklarının fotokatalitik reaksiyonların gerçekleşmesinde bozunma için oldukça önemli bir değişken olduğu ifade edilmektedir.

Reaksiyon dönüşümünü ve hızını etkileyen bir diğer faktör olarak ortam pH değeri standart reaksiyonlarda pH 5' te yapılmış olup ortam pH 3, 7, 9 olarak da denemeler yapılmıştır. Ortam pH' sının 3, 7 ve 9 olduğu asidik ve bazik ortamlarda düştüğü gözlemlemiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda ortam da oluşan H^+ ve OH^- iyonlarının reaksiyon hızını düşürdüğü ve dönüşümü olumsuz etkilediği belirtilmiştir [27]. Ortamda bulunan metal tuzları hidroksil radikali ile reaksiyona girebilir ve ortamdaki metal tuzlarının azalmasına neden

olabilir. Bu veriden yola çıkarak hidroksil radikalinin p-kresolün birincil oksidasyon reaksiyonundaki önemli serbest radikallerden biri olduğunu göstermektedir [27].

Farklı karboksilik asitler ve farklı miktarlarda asitler katalizör sentezi sırasında kullanılarak katalizör yapısının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Karboksilik asit katkısı ile katalizör yüzey alanı olumlu yönde etkilenir. Buna ait veriler Bölüm 4.2.2, 4.3.3 ve 4.3.4' te detaylı incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda asetik asit, sitrik asit ve oksalik asit kaynakları değerlendirilmiş olup en iyi aktiviteyi başlangıca göre iki kat sitrik asit katkılı CATGBA24 göstermiştir. Asit miktarı artması ile dönüşüm artmış ancak belli bir miktarın üstüne çıktığında dönüşümü olumsuz etkilemiştir. Karboksilik asidin fazla eklenmesi ile katalizör gözeneklerinin tıkanıp yüzey alanın küçülebileceği ön görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar doğrultusunda karboksilik asitlerin katalizör yapısını belirli şartlar altında olumlu yönde etkilediği açıkça görülmektedir [9, 16].

Katalizörlerin karakterizasyonları için XRD, BET, DRS, FT-IR, SEM analizleri de yapılmıştır. İlgili karakterizasyon sonuçları Tablo 5.1' de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Çalışma yapılan katalizörlere ait karakterizasyon, aktivite ve kinetik sonuçları.

Katalizör	Bozunma Etkinliği, % (120 dak)	BET Yüzey Alanı, (m^2/g)	k $x10^{-2}$, (dak^{-1})	Bant Boşluk Enerjisi, (eV)	Kristal Boyut, nm	Morfoloji
CATGBA24	100	31	1,9	2,43	42	BiOCl - Tetragonal - 96-450-9950
CATGBA34	92	42	1,6	2,45	32	BiOCl - Tetragonal - 96-450-9950
CATGBA32	86	29	1,4	2,55	37	BiOCl - Tetragonal - 96-450-9950
CATGBA14	86	-	1,4	2,56	33	BiOCl - Tetragonal - 96-450-9950
CATGBA30	78	-	1,1	2,7	40	BiOCl - Tetragonal - 96-450-9950
CATGBA18	71	-	1,05	2,72	25	Anataz - TiO_2 - 96-900-8216
CATGBA20	41	-	0,97	2,82	13	Anataz - TiO_2 - 96-900-8216
TiO_2	12	40	-	3,56	43	Anataz - Tetragonal
ZnO	21	28	0,17	3,37	65	Hegzagonal
α- $Bİ_2O_3$-BC	60	12	0,76	3,18	39	Hegzagonal

Saf metal oksitler (TiO_2, ZnO ve α- $Bİ_2O_3$-BC) ile pC fotokatalitik reaksiyon aktivitesi incelendiğinde iyi bir yarı iletken ve katalizör olmasına rağmen TiO_2 katalizörü oldukça düşük bir aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir. Benzer şekilde α- $Bİ_2O_3$-BC katalizörü de TiO_2 ve ZnO katalizörlerine kıyasla daha yüksek bir aktivite gösterse de geliştirilen katalizörler ile karşılaştırıldığında daha düşük aktivite göstermiştir. TiO_2, ZnO ve α- $Bİ_2O_3$-BC saf metal

oksitlerin 1 saat karanlık akabinde 2 saat UV-B ışık kaynağı altında gerçekleşen fotokatalitik reaksiyon sonucu dönüşümleri sırasıyla %12, %21, %60' dır. Saf metal oksitlerden yola çıkarak farklı bizmut ve titanyum kaynakları ile karboksilik asit katkılı olarak geliştirilen kompozit yapıdaki katalizörlerin pC giderimi için daha iyi sonuçlar ortaya koyduğu tez kapsamında yapılan çalışmada görülmektedir.

Katalizörlerin karakterizasyon verileri incelendiğinde CATGBA24 katalizörünün BET yüzey alanı CATGBA34 ten düşük olmasına rağmen dönüşüm hızı ve aktivitesi CATGBA34 ten daha yüksektir. Yüzey alanı reaksiyon faktörünü etkileyen önemli parametrelerden biri olsa dahi, kompleks yapıdaki katalizörlerde yüzey aktif merkezlerin konumları da oldukça önemlidir [45].

Katalizörlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde XRD ve BET verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Katalizör yapılarında oluşan tetragonal yapıda TiO_2, iri taneli BiOCl, çubuksu yapıda Bi_2O_3 yapılarının oluşumu aktiviteyi etkilemektedir. Genel olarak yapılar irili ufaklı taneciklerden oluşmaktadır. Yapı içerisinde TiO_2 yapısının artması durumunda pC dönüşümünün azaldığı açıkça görülmektedir. FT-IR verileri incelendiğinde karboksilik asit varlığında oluşan kompozit yapıların, fotokatalitik reaksiyonlarda etkin rol oynadığı gözlemlenmiştir. Düşük dönüşüm gösteren katalizörlerin SEM görüntülerinde TiO_2 yapısının fazlalığı göze çarpmaktadır. Katalizör taneciklerinin yapısında BiOCl ve Bi_2O_3 yapılarının bulunması ile aktivitenin arttığı saptanmıştır.

Katalizörlerin DRS spekturum sonuçlarından yola çıkarak reflektans değerleri kullanılarak Kubelka -Mulk dönüşümüyle dalga boyu- bant boşluk enerjileri hesaplanmıştır. Katalizör aktivitesi arttıkça bant boşluk enerjisi azalmaktadır. Tablo 5.1' de görüldüğü üzere bant boşluk enerjileri katalizör hızları ve dönüşümleri ile uyumludur.

Literatürde p-kresolün fotokatalitik bozunmasına ait reaksiyon sonuçlara ait Tablo5.2 incelendiğinde kompleks yapılarda oluşturulmuş olan katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin oldukça düşük olduğu ve uzun zaman aldığı buna rağmen tam mineralizasyon sağlanamadığı görülmektedir.

Tablo 5.2: Literatürde p-kresolün fotokatalitik bozunmasına ait reaksiyon sonuçları.

Katalizör	Sentez Şekli	P- kresol Dönüşümü %	Süre (dak)	Kaynak
Fibröz Silis Zirkonya (FSZr)	Mikroemülsiyon ile Komplex Katalizör	59	180	[27]
ZnO	-	43	360	[36]
TiO_2	-	50	360	[36]
TiO_2/ZnO hybrid	Mekanik Karıştırma	61	360	[36]
TiO_2/ZnO/PANI	Kimyasal Oksidatif Polimerizasyon	99	360	[36]
Fenton reaktantı, $FeSO_4$:H_2O_2	-	58	60	[41]
WO_3 (tungsten oksit)	Hidrotermal	68	360	[44]
Fe_2O_3 (demir oksit)	Hidrotermal	63	360	[44]
WO_3/rGO	Hidrotermal	79	360	[44]
Fe_2O_3/rGO	Hidrotermal	75	360	[44]

Tez amacı doğrultusunda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde yeterli miktarda karboksilik asit ile metal tuzu katkısı ile geliştirilmiş katalizörlerin yüksek aktiviteye sahip olduğu açıkça gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda 0,5 gram sitrik asit ile bizmut asetat ve $TiCl_4$ kaynaklarıyla sentezlenen CATGBA 24 katalizörü bu çalışma sonucunda pC giderimi için fotokatalitik reaksiyona girerek 90 dakika sonunda %100 mineralizasyon göstermiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan reaksiyonlar ve karşılaştırmalar sonucunda;

Fotokatalitik reaksiyonda kirletici maddenin bozunma hızına ve süresine etki eden faktörler; katalizörü geliştirmek için kullanılan karboksilik asit çeşidi, karboksilik asit miktarı, seçilecek olan metal tuzları, reaksiyonda kullanılan ışık kaynağı, ortam pH ı, katalizör hazırlama da kalsinasyon sıcaklığı gibi önemli faktörlerin p-kresol bozunumunda performansı etkin bir şekilde değiştirdiği açıkça anlaşılmıştır.

Yapılan karakterizasyon çalışmalarında Bet yüzey alanı, kristalit yapı, kristal boyutu, yapıların oluşturduğu yüzey görünümleri, bant boşluk enerjileri ve reaksiyon hızının gerçekleştirilen reaksiyonlarda aktiviteyi yüksek seviyede etkilediği gözlemlenmiştir.

P-kresolün karışık oksit yapıda sentezlenen asit katkılı katalizörlerle verdiği fotokatalitik bozunma reaksiyonları doğrultusunda; yapısında bizmut kaynağı olarak bizmut asetat, titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$, karboksilik asit olarak sitrik asit eklenerek 600^0' de 2 saat kalsine edilmiş olan 0,1 gram CATGBA24 katalizörü ile 25 ppm kirletici madde p-kresol giderimi ortam pH 5 aralığında ve UV-B ışık kaynağı altında gerçekleştirilen reaksiyon ile 90 dakikada %100 dönüşüm sağlanmış ve p- kresol başarılı bir şekilde bozundurulmuştur.

Saf metal oksitler ile sentezlenen katalizörler karşılaştırıldığında en yüksek aktiviteyi geliştirilmiş olan metal tuzu ve karboksilik asit katkılı katalizörler göstermiştir.

Bizmut ve titanyum kaynaklarının literatürde yapılan çalışmalar sonucunda iyi birer fotokatalizör etkiye sahip oldukları görülmüştür. P-kresol giderimi için karışık oksit yapılar sentezlenerek katalizörler iyileştirilmiş ve daha kısa sürede kirletici madde bozunumu sağlanmıştır. Farklı şartlarla karşılaştırma yapılarak katalizörlerin geliştirilmesi, aktivitenin artırılması ve bozunma süresinin kısaltılması amaçlanmıştır. Yapılan bu çalışmanın fotokatalitik reaksiyon ve katalizörlerin geliştirilmesi konusuna ışık tutacağı düşünülmektedir. Yeni bilimsel çalışmalarda bu tez kapsamında yapılan farklı karışık oksit katalizör sentezleri ve reaksiyonları ile daha iyi dönüşüm elde edilebilecek katalizörlerin sentezlenmesine bir başlangıç olabileceği öngörülmektedir.

Güncel olarak çevresel atık suların giderimi için geliştirilen metotlardan yola çıkarak yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen katalizör ile tam mineralizasyon başarılı bir şekilde sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

[1]. Zmudziński W, 2010, Removal of o-Cresol from Water by Adsorption/ Photocatalysis, *Polish Journal of Environmental. Studies*, 19 (6), 1353-1359.

[2]. Garcıa-Montano, J., Domenech, X., Garcıa-Hortal, J. A., Torrades, F., Peral, J.,2008, The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 484–490.

[3]. Chen, C. C., Lu, C. S., Chung, Y. C., Jan, J. L., 2007, UV light induced photodegradation of malachite green on TiO_2 nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (3), 520–528.

[4]. Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., Thirumarimurugan,M., 2015, Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review, *Hindawi Publishing Corporation Indian Journal of Materials Science,* 2015 (16)

[5]. Zelmanov,G., Semiat, R., 2008, Phenol oxidation kinetics in water solution using iron(3)-oxide-based nano-catalysts, *Water Research*, 42 (14), 3848–3856.

[6]. Kaur, S., Singh, V., 2007, TiO_2 mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (1), pp. 230–236.

[7]. Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., Wu, J., 2008, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO_2 loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments*, 77 (2), 327–334.

[8]. Jing, J., Li, J., Feng, J., Li, W., Yu, W. W., 2013, Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe_3O_4/ TiO_2 composite photocatalysts, *Chemical Engineering Journal*, 219, 355–360.

[9]. Vinu, R., Akki, S. U., Madras, G., 2010, Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO_2, *Journal ofHazardousMaterials*, 176 (1–3), 765–773.

[10]. Ullah, R., Dutta, J., 2008, Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 156 (1–3), 194–200.

[11]. Wahab, R., Hwang, I. H., Kim, Y.S., et al., 2011, Non-hydrolytic synthesis and photo-catalytic studies of ZnO nanoparticles, *Chemical Engineering Journa*, 175, 450–457.

[12]. Byrappa, K., Subramani, A. K., Ananda, S., Rai, K. M. L., Dinesh, R., Yoshimura, M., 2006, Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO, *Bulletin of Materials Science*, 29 (5), 433–438.

[13]. Rajabi, H. R., Khani, O., Shamsipur, M., Vatanpour, V., 2013, Highperformance pure and Fe3+-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 370–378.

[14]. Shifu, C., Wei, Z., Wei, L, Huaye, Z., Xiaoling, Y., 2009, Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-CaFe2O4/n-ZnO, *Chemical Engineering Journal*, 155 (1-2), 466–473.

[15]. Karimi, L., Zohoori, S., Yazdanshenas, M. E., 2014, Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (5), 581–588.

[16]. Chen, R., Shao, N., Zhou, X., Chen, T., 2020, Citric Acid Regulated Fabrication of Macroporous TiO_2, *MDPI* ,2020 (3), 50-60.

[17]. Jiang, H.L., Tay, J.H., Maszenan, A.M., Tay, S.T.L., 2004, Bacterial diversity and function of aerobic granules engineered in a sequencing batch reactor for phenol degradation, *Appl. Environ. Microbiol.*, 70, 6767–6775.

[18] Yi, S., Zhuang, W.Q., Wu, B., Tay, S.T.L., Tay, J.H., 2006, Biodegradation of p-nitrophenol by aerobic granules in a sequencing batch reactor, *Environ. Sci. Technol*. 40 (7), 2396–2401.

[19]. Herbache, H., Ramdani, A., Maghni, A., Taleb, Z., Taleb, S., Morallon, E., Brahmi, R., 2015, Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, *Desalination and Water Treatment*, 50 (43), 20511-20519.

[20]. Ari, L., Barker, H.A., 1985, P-Cresol formation by cell free extracts of Clostridium difficile, *Arch. Microbiol.*, 143, 311–312.

[21]. Singh, R.K., Kumara, S., Kumara, S., Kumara, A., 2007, Biodegradation kinetic studies for the removal of p-cresol from wastewater using Gliomastix indicus MTCC 3869, *Biochemical Engineering Journal*, 40 (2008), 293–303.

[22]. Buckman, N.G., Hill, J.O., Magee, R.J., McCormick, M.J., 1984, Separation of substituted phenols, including eleven priority pollutants using high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, 284 (1984), 441–446.

[23]. Rajkumar, D., Palanivelu, K., 2003, Electrochemical degradation of cresols for wastewater treatment, *Ind Eng Chem Res*, 42 (9), 141–151.

[24]. Giabbai, F., Cross, W., Chian, E., et al, 1985, Characterization of major and minor organic pollutants in wastewaters from coal gasification processes, *Int J Environ Anal Chem*, 20 (1), 113–129.

[25]. Singh, R.K., Kumara, S., Kumara, S., Kumara, A., 2007, Development of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of *p*-cresol from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008), 523–535.

[26]. Vigil-Castillo, H. H., Hernández-Ramírez , A., Guzmán-Mar1, J. L., Ramos-Delgado, N., Villanueva-Rodríguez, M.,2018, Performance of Bi2O3/TiO2 prepared by sol-gel on p-Cresol degradation under solar and visible light, *Environmental Science and Pollution Research* , 26, 4215–4223.

[27]. Aziza, F.F.A., Jalila, A.A., Hassana, N.S., Hitama, C.N.C., Rahmana, A.F.A., Fauzi, A.A., 2020, Enhanced visible-light driven multi-photoredox Cr(VI) and p-cresol by Si and Zr interplay in fibrous silica-zirconia, *Journal of Hazardous Materials,* 401 (2021), 123277.

[28]. Preis, S., Terentyeva, Y., Rozkov, A., 1997, Photocatalytic oxidation of phenolic compounds in wastewater from oil shale treatment, *Water Sci Technol*, 35 (4), 165–174.

[29]. Stu, F., Font, J., Eftaxias, A., et al, 2005, Chemical wet oxidation for the abatement of refractory non-biodegradable organic wastewater pollutants, *Process Saf Environ Prot* 83 (4), 371–380.

[30]. Sung, R.H., Soydoa, V., Hiroaki, O., 2000, Biodegradation by mixed microorganism of granular activated carbon loaded with a mixture of phenols, *Biotechnol Lett,* 22, 1093–1096.

[31]. Pakshirajan, K., Dipankar, C., Saravanan, P., 2008, Feasibility of m-cresol degradation using an indigenous mixed microbial culture with glucose as co-substrate, *Clean Technol Environ Policy*, 10, 303–308.

[32]. Ling, Y., Fei, X., Shan, Q., Hei, D., Jia, W., 2018, Degradation mechanism of p-cresol in aqueous solutions by gamma-ray irradiation, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 316, 993–999.

[33]. Brasquet, C., Subrenat, E., Cloirec, P.L., 1999, Removal of phenolic compounds from aqueous solution by activated carbon cloths, *Water Sci Technol,* 39, 201–205.

[34]. Wang, J.C., Ren, J., Yao, H.C., Zhang, L., Wang, J.S., Zang, S.Q., Han, L.F., Li, Z.J., 2016, Synergistic photocatalysis of Cr(VI) reduction and 4-Chlorophenol degradation over hydroxylated α-Fe2O3 under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 311, 11–19.

[35]. Geioushy, R.A., El-Sheikh, S.M., Azzam, A.B., Salah, B.A., El-Dars, F.M., 2020, One-pot fabrication of BiPO4/Bi2S3 hybrid structures for visible-light driven reduction of hazardous Cr(VI), *J. Hazard. Mater.*, 381, 120955.

[35]. Fauzi, A.A., Jalil, A.A., Mohamed, M., Triwahyono, S., Jusoh, N.W.C., Rahman, A.F.A., Aziz, F.F.A., Hassan, N.S., Khusnun, N.F., Tanaka, H., 2018, Altering fiber density of cockscomb-like fibrous silica–titania catalysts for enhanced photodegradation of ibuprofen, *J. Environ. Manage,* 227, 34–43.

[36]. Brooms, T. J., Otieno, B., Onyango, M. S., Ochieng, A., 2017, Photocatalytic degradation of P-Cresol using TiO2/ ZnO hybrid surface capped with polyaniline, *Journal of Environmental Science and Health, Part A,* 0 (0),1093-4529.

[37]. Ani, I.J., Akpan, U.G., Olutoye, M.A., Hameed, B.H., 2018, Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO2- and ZnO-based photocatalysts: Recent development, *Journal of Cleaner Production*, 205 (2018), 930- 954.

[38]. Kumar, K.V.A., Chandana, L., Ghosal, P., Subrahmanyam, C., 2018, Simultaneous photocatalytic degradation of p-cresol and Cr (VI) by metal oxides supported reduced graphene oxide, *Mol. Catal.*, 451, 87–95.

[39]. Pan, J., Guan, Z., Yang, J., Li, Q., 2020, Facile fabrication of ZnIn2S4/SnS2 3D heterostructure for efficient visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI), *Chin. J. Catal.*, 41 (1), 200–208.

[40]. Bianco, B., Michelis, I. D., Veglio, F., 2011, Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3), 1733-1738.

[41]. Nasruddin, M. N., Fahmi, M. R., Lun, Y. W., Abidin, C. Z. A., Noer, Z., 2020, Influence of pH and FeSO4 to H2O2 ratio in degradation of p-Cresol by Fenton's reagent, *The 1st International Conference on Physics and Applied Physics (The 1st ICP&AP)*, 31.03.2020, Indonesia, AIP Publishing, 110023- 110028.

[42]. Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P., 2016, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (1), 762-787.

[43]. Neyens, E., Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33-50.

[44]. Kumara, K.V. A., Chandanaa, L., Ghosalb, P., Subrahmanyam, C., 2017, Simultaneous photocatalytic degradation of p-cresol and Cr (VI) by metal oxides supported reduced graphene oxide, *Molecular Catalysis*, 451 (2018), 87–95.

[45]. Ettireddy, P.R., Ettireddy, N., Mamedov, S., Boolchandi P., Smirniotis, P.G., 2007, Surface characterization studies of TiO_2 supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH_3, *Applied catalysis b: environmental*, 76 (1-2), 123-134.