

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SÜSPANSİYON OLARAK VE POLİMERE YÜKLENMİŞ TiO<sub>2</sub> İLE**  
**4-KLOROFENOL GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tuğba SİVLİM**

**HAZİRAN 2011**  
**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SÜSPANSİYON OLARAK VE POLİMERE YÜKLENMİŞ TiO<sub>2</sub> İLE  
4-KLOROFENOL GİDERİMİ**

**Kimyager Tuğba SİVLİM**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16.05.2011  
Tezin Savunma Tarihi : 02.06.2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN**

**Trabzon 2011**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Tuba SİVLİM tarafından hazırlanan**

**SÜSPANSİYON OLARAK VE POLİMERE YÜKLENMİŞ TiO<sub>2</sub> İLE  
4-KLOROFENOL GİDERİMİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 17 / 05 / 2011 gün ve 1405 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02 / 06 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK** .....

**Üye : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ** .....

**Üye : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN** .....

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Yüksek Lisans tez çalışmalarım boyunca emeklerini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Münevver SÖKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca bana her yönüyle destek olup daima yanımda olduklarını hissettiren sevgili aileme, manevi desteklerini esirgemeyen tüm dostlarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tuğba SİVLİM  
Trabzon 2011

## TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Süspansiyon Olarak ve Polimere Yüklenmiş TiO<sub>2</sub> ile 4-Klorofenol Giderimi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Münevver SÖKMEN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 02/06/2011

Tuğba SİVLİM

## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| ÖNSÖZ.....  | III             |
| TEZ BEYANNAMESİ.....  | IV              |
| İÇİNDEKİLER.....  | V               |
| ÖZET.....   | VII             |
| SUMMARY.....  | VIII            |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | IX              |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....  | XIII            |
| SEMBOLLER DİZİNİ.....   | XIV             |
| 1. GENEL BİLGİLER.....  | 1               |
| 1.1. GİRİŞ.....   | 1               |
| 1.2. Fotokataliz (TiO <sub>2</sub> /UV).....                                    | 7               |
| 1.3. Klorofenoller.....   | 13              |
| 1.4. Klorofenollerin Fotokatalitik Yöntemlerle Giderimi.....                    | 15              |
| 1.5. Polikaprolakton.....   | 20              |
| 2. MATERYAL VE METOD.....   | 23              |
| 2.1. Kullanılan Kimyasallar.....  | 23              |
| 2.2. Kullanılan Cihazlar.....   | 25              |
| 2.3. Kalibrasyon ve Ölçüm.....  | 25              |
| 2.4. TiO <sub>2</sub> Katalizörü ile 4-KF'ün Giderimi.....                      | 27              |
| 2.5. Ag-TiO <sub>2</sub> Katalizörü ile 4-KF'ün Giderimi.....                   | 28              |
| 2.6. PCL'un Hazırlanması.....   | 29              |
| 2.7. PCL İçine n-TiO <sub>2</sub> 'in Yüklenmesi.....                           | 30              |
| 2.8. n-TiO <sub>2</sub> 'in PCL Yüzeyine Yüklenmesi.....                        | 31              |
| 2.9. n-TiO <sub>2</sub> Yüklenmiş PCL ve Yüklenmemiş PCL ile 4-KF Giderimi..... | 32              |
| 3. BULGULAR VE İRDELEME.....  | 34              |
| 3. 1. TiO <sub>2</sub> ve Ag-TiO <sub>2</sub> Süspansiyon Çalışmaları.....      | 34              |
| 3. 1. 1. pH= 6,5'da Giderim Bulguları.....                                      | 34              |
| 3. 1. 2. pH=2,0'de Giderim Bulguları.....                                       | 40              |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| 3. 1. 3.    | pH=8,0'de Giderim Bulguları.....   | 47 |
| 3. 2.       | PCL ve TiO <sub>2</sub> -PCL Çalışmaları.....                                  | 55 |
| 3. 2. 1.    | Yükleme Yapılmamış PCL ile Giderim Bulguları.....                              | 55 |
| 3. 2. 2.    | TiO <sub>2</sub> Yükleme Yapılmış PCL ile Giderim Bulguları.....               | 59 |
| 3. 2. 2. 1. | TiO <sub>2</sub> 'nin PCL İçine Yüklendiği Çalışmalar.....                     | 59 |
| 3. 2. 2. 2. | TiO <sub>2</sub> 'nin PCL Yüzeyine Yüklendiği Çalışmalar.....                  | 63 |
| 3. 2. 3.    | Yükleme Yapılmamış PCL ile UV (Fotoliz) Giderim Bulguları.....                 | 65 |
| 3. 2. 4.    | TiO <sub>2</sub> Yükleme Yapılmış PCL ile Fotokatalitik Giderim Bulguları..... | 69 |
| 3. 2. 4. 1. | TiO <sub>2</sub> 'nin PCL Yüzeyine Yüklendiği Çalışmalar.....                  | 69 |
| 3. 2. 4. 2. | TiO <sub>2</sub> 'nin PCL Yüzeyine Yüklendiği Çalışmalar.....                  | 74 |
| 4.          | SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....  | 78 |
| 5.          | KAYNAKLAR.....   | 81 |

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

SÜSPANSİYON OLARAK VE POLİMERE YÜKLENMİŞ  $TiO_2$  İLE  
4-KLOROFENOL GİDERİMİ

Tuğba SİVLİM

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

2011, 87 Sayfa

Bu çalışmanın amacı, yüksek toksisitesinden dolayı birinci dereceden kirleticiler grubunda yer alan 4-klorofenolün (4-KF) ileri yükseltgeme yöntemlerini uygulayarak giderilmesinde yeni sistemlerin araştırılmasıdır. Heterojen katalizör sisteminde 4-KF'ün (20 ppm) sulu  $TiO_2$  süspansiyonu ve  $TiO_2$  yüklemesi yapılmış biyobozunur bir polimer olan polikaprolakton (PCL) ile giderimi araştırıldı. Titanyum dioksit ( $TiO_2/UV$ ) ve gümüş yüklenmiş titanyum dioksitin ( $Ag-TiO_2/UV$ ) bulunduğu fotokatalitik yöntem kullanıldı. Süspansiyon sistemi için sabit  $TiO_2$  kütlelerinde (2 g/L) pH ve temas süresi için optimizasyon yapıldı. Bunun devamında karanlıkta adsorpsiyon oranları belirlendi. Ortamda bozunmadan kalan 4-KF tayini için standart spektrofotometrik yöntem olan 4-aminoantipirin yöntemi kullanıldı. Işınlama süresine ve ortam şartlarına göre giderim oranları hesaplandı.  $Ag-TiO_2/UV$  sisteminin oldukça başarılı bir şekilde 4-KF'ün tamamını bozundurduğu bulundu. İçine veya yüzeyine nano- $TiO_2$  yüklemesi yapılmış ve yükleme yapılmamış PCL ile 4-KF'ün gideriminde sulu süspansiyon halinde optimize edilen pH değeri kullanıldı. Ayrıca 4-KF'ün giderimine oluşturulan kompozit materyalin kütlelerinin ve ışın dalga boyunun etkisi ( $\lambda=254$  nm ve 365 nm) de incelendi. Giderim oranları süspansiyon sistemine göre daha düşük olmasına rağmen  $TiO_2$  yükleme yapılan polimerle de başarılı bir şekilde giderim sağlanabileceği belirlendi. Yüzeyine  $TiO_2$  yükleme yapılan PCL (%1) ile daha yüksek giderim elde edildiği görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** 4-Klorofenol, Fotokatalitik Bozundurma, Titanyum Dioksit, Gümüş Yüklenmiş Titanyum Dioksit, Polikaprolakton



Master Thesis

## SUMMARY

### REMOVAL OF 4-CHLOROPHENOL BY TiO<sub>2</sub> SUSPENSIONS AND TiO<sub>2</sub> IMMOBILIZED POLYMER

Tuğba SİVLİM

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Münevver SÖKMEN  
2011, 87 Pages

The purpose of this study is the investigation of new catalyst systems for oxidative degradation of 4-chlorophenol (4-CP) that have been classified as first degree contaminants because of its high toxicity. Degradation of 4-CP (20 ppm) was investigated in aqueous heterogeneous catalyst system with a suspension of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> loaded biodegradable polymer polycaprolactone (PCL). Photocatalytic method employing titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>/UV) and silver-loaded titanium dioxide (Ag-TiO<sub>2</sub>/UV) was studied. The method optimization for suspension system was carried out for pH and contact time at constant TiO<sub>2</sub> mass (2 g/L). Following this the adsorption ratios were determined in the absence of the light. The residual 4-CP was measured by employing standard 4-aminoantipyridine spectrophotometric method. Degradation ratio was calculated depending on exposure time and reaction conditions. It was found that 4-CP was successfully mineralized by Ag-TiO<sub>2</sub> system. On the other hand, optimized pH conditions obtained above studies were used for polymer studies using TiO<sub>2</sub> immobilized into the or onto the PCL. Additionally, the effect of the composite material mass and wavelength of the light source ( $\lambda=254$  nm ve 365 nm) were also investigated for degradation of 4-CP. Although degradation ratio was lower than suspension system it was possible to remove or degrade 4-CP with TiO<sub>2</sub> immobilized PCL. Higher degradation ratios were observed with TiO<sub>2</sub> immobilized onto PCL (%1).

**Key Words:** 4-Chlorophenol, Photocatalytic Degradation, Titanium Dioxide, Silver Loaded Titanium Dioxide, Polycaprolactone

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Şekil 1.1. Değerlik bandı ve iletkenlik bandına sahip yarı iletkendeki elektron-boşluk çifti oluşumu (Bahnmann, 2004).....  | 8               |
| Şekil 1.2. Fotokatalitik yükseltgemenin temel mekanizması (Bahnmann, 2004).....   | 10              |
| Şekil 2.1. Standart çözeltilere (0, 2, 8, 12, 20 mg/L) 4-amino antipirin eklenerek renklendirilmesi.....  | 27              |
| Şekil 2.2. Fotokatalitik yöntemin deney düzeneği.....   | 27              |
| Şekil 2.3. Ag-TiO <sub>2</sub> İletkenlik bandı elektron geçişi.....  | 29              |
| Şekil 2.4. ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile PCL sentezi.....  | 30              |
| Şekil 2.5. PCL içine kütlece farklı oranlarda n-TiO <sub>2</sub> yüklenmesi.....  | 31              |
| Şekil 2.6. PCL yüzeyine kütlece %1 oranında n-TiO <sub>2</sub> yüklenmesi.....  | 32              |
| Şekil 2.7. 4-KF'ün PCL varlığında fotokatalitik giderimi.....   | 33              |
| Şekil 3.1. pH=6,5'da TiO <sub>2</sub> ve Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonları için 4-KF 'ün kalibrasyon grafiği.....  | 34              |
| Şekil 3.2. TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=6,5'da adsorpsiyon grafiği.....  | 35              |
| Şekil 3.3. TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=6,5'da karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....  | 36              |
| Şekil 3.4. 4-KF 'ün pH=6,5'da TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-absorbans grafiği.....       | 36              |
| Şekil 3.5. 4-KF'ün TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda pH=6,5'da fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                        | 37              |
| Şekil 3.6. Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=6,5'da adsorpsiyon grafiği.....   | 38              |
| Şekil 3.7. Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=6,5'da karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....                                       | 38              |
| Şekil 3.8. 4-KF 'ün Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda pH=6,5'da fotokatalitik ortamda (Ag-TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-absorbans grafiği..... | 39              |
| Şekil 3.9. 4-KF'ün Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda pH=6,5'da fotokatalitik ortamda (Ag-TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                  | 40              |
| Şekil 3.10. pH=2,0'de TiO <sub>2</sub> ve Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonları için 4-KF'ün kalibrasyon grafiği.....  | 41              |
| Şekil 3.11. TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=2,0'de adsorpsiyon grafiği.....   | 41              |
| Şekil 3.12. TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=2,0'de karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....   | 42              |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 3.13. 4-KF'ün pH=2,0'de TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-absorbans grafiği.....        | 43 |
| Şekil 3.14. 4-KF'ün pH=2,0'de TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                        | 44 |
| Şekil 3.15. Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=2,0'de adsorpsiyon grafiği.....  | 44 |
| Şekil 3.16. Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=2,0'de karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....                                       | 45 |
| Şekil 3.17. 4-KF 'ün pH=2,0'de Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-absorbans grafiği..... | 46 |
| Şekil 3.18. 4-KF'ün pH=2,0'de Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                  | 46 |
| Şekil 3.19. TiO <sub>2</sub> ve Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonları için 4-KF 'ün kalibrasyon grafiği.....  | 47 |
| Şekil 3.20. TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=8,0'de adsorpsiyon grafiği.....  | 48 |
| Şekil 3.21. TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=8,0'de karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....  | 49 |
| Şekil 3.22. 4-KF 'ün pH=8,0'de TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-% giderim grafiği.....       | 49 |
| Şekil 3.23. 4-KF'ün pH=8,0'de TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                        | 50 |
| Şekil 3.24. Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=8,0'de adsorpsiyon grafiği.....   | 51 |
| Şekil 3.25. Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=8,0'de karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....                                       | 51 |
| Şekil 3.26. 4-KF 'ün pH=8,0'de Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-% giderim grafiği..... | 52 |
| Şekil 3.27. 4-KF'ün pH=8,0'de Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                  | 53 |
| Şekil 3.28. 4-KF'ün farklı pH'larda TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                  | 54 |
| Şekil 3.29. 4-KF'ün farklı pH'larda Ag-TiO <sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....            | 54 |
| Şekil 3.30. PCL'un SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü.<br>a) PCL'un üst yüzeyi, b) PCL'un alt yüzeyi.....  | 55 |
| Şekil 3.31. 4-KF'ün (20 ppm, 5 mL) PCL (0,08g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....   | 56 |
| Şekil 3.32. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,08g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....   | 57 |
| Şekil 3.33. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,16g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....   | 58 |
| Şekil 3.34. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,16g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....   | 59 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 3.35. İçine n-TiO <sub>2</sub> yüklenmiş PCL'in SEM görüntüsü. a) Yükleme yapılmış PCL'in üst yüzeyi, b) Yükleme yapılmış PCL'in alt yüzeyi.....   | 59 |
| Şekil 3.36. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 5 mL) PCL +% 5 TiO <sub>2</sub> (0,08g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....  | 61 |
| Şekil 3.37. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL +%5 TiO <sub>2</sub> (0,08g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....   | 61 |
| Şekil 3.38. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL +%5 TiO <sub>2</sub> ve PCL +%10TiO <sub>2</sub> (0,16g) ile karanlık ortamda 300. dakikadaki % giderim grafiği.....                             | 62 |
| Şekil 3.39. Yüzeyine n-TiO <sub>2</sub> yüklenmiş PCL'in SEM görüntüsü. a) Yükleme yapılmış PCL'in üst yüzeyi, b) Yükleme yapılmış PCL'in alt yüzeyi.....  | 63 |
| Şekil 3.40. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%1 TiO <sub>2</sub> (0,16g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....  | 64 |
| Şekil 3.41. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%1 TiO <sub>2</sub> (0,16g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C <sub>0</sub> grafiği.....  | 65 |
| Şekil 3.42. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 5 mL) PCL (0,08g) ile UV (fotoliz / λ=365 nm) ortamında % giderim grafiği.....   | 66 |
| Şekil 3.43. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,08g) ile UV (fotoliz / λ=365 nm) ortamında % giderim grafiği.....   | 67 |
| Şekil 3.44. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,16g) ile UV (fotoliz / λ=365 nm) ortamında % giderim grafiği.....   | 68 |
| Şekil 3.45. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,16g) ile UV (fotoliz / λ=254 nm) ortamında % giderim grafiği.....   | 69 |
| Şekil 3.46. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 5 mL) PCL+%5 TiO <sub>2</sub> (0,08g) ile fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                                      | 70 |
| Şekil 3.47. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%5 TiO <sub>2</sub> (0,08g) ile fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                                    | 71 |
| Şekil 3.48. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%5 TiO <sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                                    | 72 |
| Şekil 3.49. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%5 TiO <sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=254 nm) % giderim grafiği.....                                    | 73 |
| Şekil 3.50. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%10 TiO <sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=254 nm) % giderim grafiği.....                                   | 74 |
| Şekil 3.51. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%1 TiO <sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=254 nm) % giderim grafiği.....                                    | 75 |
| Şekil 3.52. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 5 mL) PCL ve PCL+%5 TiO <sub>2</sub> (0,08g) ile karanlık ve fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=365 nm) % giderim grafiği.....                   | 76 |
| Şekil 3.53. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL ve PCL+%5 TiO <sub>2</sub> (0,08g) ile karanlık ve fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=254 nm) % giderim grafiği.....                 | 76 |
| Şekil 3.54. 4-KF <sup>3</sup> ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL; PCL +%5 TiO <sub>2</sub> ve PCL +%10 TiO <sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV, λ=254 nm) % giderim grafiği..... | 77 |

Şekil 3.55. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL ve PCL+%1 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile karanlık ve fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV, λ=254 nm) % giderim grafiği.....77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 1.1. Bazı yükseltgenlerin asidik ortamdaki standart indirgenme potansiyelleri (Hunsberger., 1977).....                            | 5  |
| Çizelge 1.2. Bazı yarı iletkenlerin pH=1 olan sulu çözeltilerdeki değerlik ve iletkenlik bant enerjileri.....                             | 11 |
| Çizelge 1.3. Klorofenollerin sucul ortamlar için verilen sınır değerleri (Pera-Titus, 2004).....  | 15 |
| Çizelge 1.4. Fotokatalizle klorofenollerin gideriminde rapor edilmiş olan çalışmalar (Pera Titus vd., 2004).....                          | 17 |
| Çizelge 2.1. 4-KF'ün fizikokimyasal özellikleri.....  | 23 |
| Çizelge 2.2. Kullanılan kimyasallar, markaları ve deneylerde kullanıldıkları yerler.....  | 24 |
| Çizelge 2.3. Kullanılan cihazlar ve markaları.....  | 25 |
| Çizelge 3.1. 4-KF'ün (20 ppm) PCL ile karanlık ortamda adsorpsiyon deneysel şartlar.....  | 56 |
| Çizelge 3.2. 4-KF'ün (20 ppm), PCL içine yüklenen TiO <sub>2</sub> ile karanlık ortamda adsorpsiyon deneysel şartlar.....                 | 60 |
| Çizelge 3.3. 4-KF'ün (20 ppm), PCL ile UV (fotoliz) ortamında deneysel şartlar.....   | 66 |
| Çizelge 3.4. 4-KF'ün (20 ppm), PCL içine yüklenen TiO <sub>2</sub> ile fotokatalitik ortamda (TiO <sub>2</sub> /UV) deneysel şartlar..... | 70 |

## SEMBOLLER DİZİNİ

DB: Değerlik Bandı

HO: Hidroksil radikli

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Hidrojen peroksit

İB: İletkenlik Bandı

İYY: İleri Yükseltgeme Yöntemleri

KF: Klorofenol

4-KF: 4-Klorofenol

OH<sup>-</sup>: Hidroksil iyonu

O<sub>2</sub><sup>-</sup>: Anyonik süperoksit

PCL: Polikaprolakton

PET: Polietilen tetraftalat

PMMA: Polimetil metakrilat

UV: Ultraviyole ışık

USA EPA: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

İnsanlar, toplumsal yaşam ilişkiler içerisinde doğal kaynakları kullanarak, teknoloji geliştirerek, ekonomik faaliyetlerde bulunurlar. Bu faaliyetlerin gelişimi ile insanlar kendilerine yapay çevreyi oluştururlar. Toplumlar, yapay çevre içindeki yaşam koşullarını geliştirirken doğa ile sürekli bir ilişki içindedir. İnsan ve doğa arasındaki bu ilişki, ekolojik sistemin bir parçasıdır. İnsanoğlu'nun yer yüzünde yaşamaya ve kendisine ait yapay çevre oluşturmaya başlamasından bu yana insan ve doğa arasındaki denge, insan aleyhine devamlı olarak bozulmuştur. Özellikle son yıllarda ekolojik dengeyi süratle bozarak çevre sorunları yaratan insan, bu sorunların kendisine dönmesi ve sağlığını olumsuz yönde etkilemesi üzerine çevre bilincine varabilmiş ve bu kavramı kabul etmiştir .

Çevrenin temel unsurlarından olan doğa, kendine has fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir ve bu özelliklerin günümüzde kirlenmeleri söz konusudur. Çevre kirlenmesi denilince genellikle hava, su ve toprağın kirlenmesi düşünülür. Bunlardan en kolay ve çabuk kirlenen kuşkusuz sudur. Çünkü her kirlenen şey genelde su ile yıkanarak temizlenir, bu da kirliliğin son mekanının su olması anlamına gelir. Havanın ve toprağın kirlilik bakımından zamanla kendi kendilerini yenilemeleri bir bakıma kirliliklerini suya vermelerine neden olur.

Yer yüzündeki sular, güneşin sağladığı enerji ile sürekli bir döngü içinde bulunur. İnsanlar, ihtiyaçları için, suyu bu döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu süreç sırasında suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek “su kirliliği” olarak adlandırılan durum ortaya çıkar. Su kirlenmesi, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde olur. Böylece su kirlenmesi suya bağlı eko sistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açabilir.

Su kirliliği antropojik etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekonomik dengeleri bozan kalite değişimleridir. Su kirliliğinin bir başka tanımı ise; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik



özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir.

a) Havadaki ve topraktaki kirletici maddeler eninde sonunda suya geçerler.

b) Dünyadaki tüm suların %99'undan daha fazlası bir tek sistem içinde birbirine bağlı olup genel mahiyette kirlenme tehdidi altında bulunmaktadır.

c) Sularda, muazzam bir canlı varlık hazinesi, dolayısı ile gıda deposu mevcuttur. Burada oluşabilecek bir denge bozulması bütün dünyamızdaki yaşamı ciddi ve olumsuz yönde etkiler.

d) Kirletici madde miktarı çok az olsa bile suda çözünmediği zaman, ince bir tabaka oluşturur ki bu sucul hayatı önemli derecede etkileyebilir. Bunun nedeni atmosferden oksijen ve ısı alışverişinin zorlaşmasıdır.

Su kirliliğini oluşturan etmenlerin başında gelen atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir.

Özellikle endüstriyel atık sularındaki çeşitli kimyasallar suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde değişimler meydana getirmektedir. Bu nedenle su kirlenmesi, suda yaşayan organizmaları olumsuz yönde etkileyerek sucul ekosistemlerin zarar görmesine ve suların kendi kendini temizleme kapasitesinin yok olmasına neden olmaktadır.

Atık sulardaki kimyasal maddeler ve organik bileşikler, suda çözülmüş olan oksijenin azalmasına neden olur. Bu da suda yaşayan bitki ve hayvanların sayısını gitgide azaltmaktadır. Atık suların rengi daha koyu ve kokusu değişiktir. Tarımda kullanılan gübreler, yağmur gibi etkenlerle yeraltı ve yerüstü sularına karışmaktadır. Yüksek oranda kimyasal madde içeren gübrelerin suya karışması, yosunların daha fazla üremesine ve oksijen miktarının azalmasına neden olur.

21.Yüzyılın başlarında insanlık önemli bir tehdit olarak su sıkıntısı problemiyle yüz yüze gelmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ne göre dünya nüfusunun %40'dan daha fazlası politik, ekonomik ve iklimsel etkenlerden dolayı su yetersizliğine maruz kaldı (Koch, 1993). Bu durum, yeni kullanımlar için bu suyun arıtımını ve saflaştırılan atık

suyun istenilen kalitede olması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Çevre üzerine artan çeşitli etkiler nedeniyle su arıtımı alanında pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu tür çalışmalar deniz, ırmak, göl suları ve yeraltı suları gibi su kaynaklarında yapılmıştır. Her yıl artan nüfusa bağlı olarak temiz suya olan ihtiyaç artmaktadır ve bu artan nüfusun %25'den daha fazlası sudan kaynaklanan sağlık problemleri yaşamaktadır. Aynı zamanda hem evsel hem de endüstriyel kullanım sonucunda çok yüksek oranda atık su açığa çıkmaktadır ve bunların pek çoğu işlenmeden doğrudan çevreye atılmaktadır.

Yüzeysel sularda kirletici etki yapabilecek unsurlar Dünya Sağlık Örgütü'nce (WHO) sınıflandırılmıştır. Bunlar:

#### 1. Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar

Suların hijyenik açıdan kirlenmesine neden olan bu organizmalar, genellikle hastalıkla veya hastalık taşıyıcı olan hayvan ve insanların dışkı ve idrarlarından kaynaklanır. Bulaşıcı etki ya da bu atıklarla doğrudan temasla veya atıklarının karıştığı sulardan dolaylı olarak gerçekleşir. İçme suyu temini açısından hijyenik kirlenme önemli bir sorun oluşturmaktadır.

#### 2. Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme

Ölmüş hayvan ve bitki artıkları ile tarımsal artıkların yüzeysel sulara karışması sonucunda ortaya çıkan kirlenmedir.

#### 3. Endüstri atıkları

Çeşitli endüstri faaliyetleri sonucu oluşan organik ve inorganik (fenol, arsenik, siyanür, krom, kadmiyum gibi) toksik maddeler içerirler.

#### 4. Yağlar ve benzeri maddeler

Tankerler veya boru hatlarıyla taşınan petrolün kazalar sonucunda yüzeysel sulara karışmasının yarattığı olumsuz etkiler açısından önem taşımaktadır.

#### 5. Sentetik deterjanlar

Sentetik deterjanlar içerdikleri fosfatlar yüzeysel sularda ötrofikasyona ve dolayısıyla ikincil kirlenmeye neden olmaktadır. Sentetik deterjanların evlerde kullanılmaya başlaması evsel atık sularının özelliğini değiştirmiş ve bu sulara endüstriyel sularda rastlanılan benzer nitelikler vermiştir.

#### 6. Radyoaktivite

Radyoaktif kirlenme hastanelerden, araştırma kuruluşlarında ve bazı endüstri dallarından kaynaklanabilmektedir. Nükleer silah denemeleri sonucunda artan

radioaktivite, yağmur sularını da kirletmekte ve bunun sonucu olarak yüzeysel sular, radyoaktif kirlenmeye maruz kalmaktadır.

#### 7. Zirai mücadele ilaçları

Bunların besin zincirine girmesi ekosistemlerde önemli sorunlar yaratır.

#### 8. Yapay organik kimyasal maddeler

Polimer gibi yapay maddelerin üretimleri giderek artmaktadır. Bu yapay maddeler yerlerini aldıkları doğal maddelere göre kirleticilik dereceleri daha fazladır.

#### 9. İnorganik tuzlar

Çok yüksek dozlarda kirleticiler olduklarından suları içme, sulama ve bir çok endüstriyel kullanım için uygunsuz duruma getirebilirler.

#### 10. Yapay ve doğal tarımsal gübreler

Gübrelerin içerdiği azot ve fosfor, sulamadan dönen drenaj suları ile yüzeysel sulara karışır.

#### 11. Atık ısı

Tek geçişli soğutma suyu sistemlerine sahip termik santraller, yüzeysel sulara büyük miktarlarda atık ısı verir. Suyun sıcaklığının artması, bir yandan doğal arıtma sürecini hızlandırırken, öte yandan sudaki oksijenin doygunluk derişimini azaltarak kokuya neden olabilir. Sıcaklığı da artmış sular, içme suyu kaynağı olarak uygun değildir.

Atık suları doğaya boşaltmadan önce zararlı kirleticilerin azaltılması ve kontrolü için kullanılan mevcut sistemlerin yanı sıra yeni giderim sistemlerinin geliştirilmesi temel araştırma alanları arasındadır. Atık su arıtımında daha ekonomik olması nedeniyle biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Ancak, atık suda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik prosesler yeterli değildir. Bu atık suların arıtımında fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorbsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Atık suların arıtımı için kimyasal yükseltgeme (oksidasyon) geniş çalışma alanına sahiptir (Kavitha, 2010). Kimyasal yükseltgeme yöntemlerini kullanan bu prosesler özellikle aşağıda belirtilen sistemler için önerilmektedir (Venkatadri ve Peters, 1993):

- a) Kirli sularda düşük derişimlerde bulunan zararlı organiklerin gideriminde,
- b) Düşük hacimli veya kirlilik şiddeti yüksek olan atık suların biyolojik arıtımı öncesinde,

c) Biyolojik arıtma yöntemlerine dirençli veya bu arıtma sistemlerini bozabilen kirleticileri içeren atık suların işlenmesinde,

d) Biyolojik arıtma sonrası sudaki toksisiteyi giderme aşamasında kullanılır.

Kimyasal yükseltgeme yöntemlerinde moleküler oksijen ( $O_2$ ), oksijen türevleri (hidrojen peroksit veya ozon), klor, klorlu bileşikler (klordioksit, sodyum hipoklorit, kalsiyum hipoklorit, potasyum hipoklorit, sodyum klorür veya ağartıcılar), potasyum permanganat yükseltgen olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bazı durumlarda bu yükseltgenlerin bir karışımı da tercih edilmektedir. Yükseltgen olarak kullanılan türler ve bu türlerin asidik ortamdaki standart indirgenme potansiyelleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

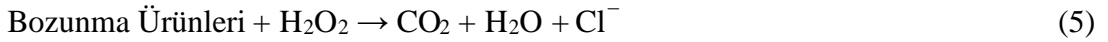
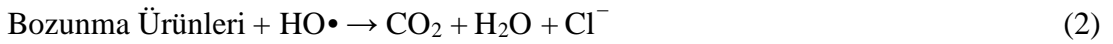
Çizelge 1.1. Bazı yükseltgenlerin asidik ortamdaki standart indirgenme potansiyelleri (Hunsberger., 1977).

| Yükseltgen                         | Standart indirgenme potansiyelleri (V,NHE) |
|------------------------------------|--|
| Flor ( $F_2$ )                     | 3.03                                       |
| Hidroksil radikali ( $OH\bullet$ ) | 2.80                                       |
| Atomik oksijen                     | 2.42                                       |
| Ozon                               | 2.07                                       |
| Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ )     | 1.77                                       |
| Potasyum permanganat ( $KMnO_4$ )  | 1.67                                       |
| Hidrobromik asit ( $HBrO$ )        | 1.59                                       |
| Klor dioksit ( $ClO_2$ )           | 1.50                                       |
| Hipokloröz asit ( $HClO$ )         | 1.49                                       |
| Klor ( $Cl_2$ )                    | 1.36                                       |
| Brom ( $Br_2$ )                    | 1.06                                       |

Bu yöntemler arasında ileri yükseltgeme yöntemleri (İYY), giderimi kolay olmayan organik bileşikleri içeren atık suların arıtımı için umut verici bir teknolojiyi oluşturur (Pera-Titus vd., 2004). İleri yükseltgeme yöntemleri halojenli hidrokarbonlar, aromatik bileşikler, organik ve inorganik kirliliğe sebep olan maddelerin giderimi için uygun bir yöntemdir. Genellikle ileri yükseltgeme prosesleri doğru yerde uygulandığında kirlilik derişiminin birkaç yüz ppm den 5 ppb’ye kadar azalmasına olanak sağlar. Bundan dolayı ileri yükseltgeme yöntemleri 21.yy’ın su arıtma yöntemleri olarak adlandırılırlar. İleri yükseltgeme yöntemleri; su ve atık su arıtımında yüksek etkinlik gösterir, ancak bazı durumlarda maliyeti yüksek olabilir.

İleri yükseltgeme yöntemleri yüksek elektrokimyasal yükseltgeme potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikali (OH•) sulu ortamda organik ve inorganik maddelerle reaksiyona giren oldukça agresif, reaktif ve güçlü bir oksidanttır (Legrini vd., 1993, Safarzadeh-Amiri vd., 1997). Hidroksil radikalleri, suda bulunan kirleticilerle seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girdiklerinden dolayı bozunma mekanizmasının ve tepkime hızının belirleyici basamağıdır. Organik türün doğasına göre iki tür başlangıç tepkimesi gerçekleştirebilir; ya alkan ve alkollerdeki bir hidrojen atomunun ayrılması ya da klorofenoller (KF) gibi aromatik bileşiklerdeki bir moleküle kendisi atak yapabilir.

KF giderimi:



Alkanlarda giderim:



İleri yükseltgeme yöntemlerini takip eden çalışmalar arasında hidrojen peroksit dayanan yöntemler (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ UV, Fenton, Foto-Fenton ve Fenton-gibi), fotoliz, fotokatalizör ve ozonu temel alan yöntemler (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>+ UV ve O<sub>3</sub>+ katalizör) yer almaktadır (Pera-Titus vd., 2004). Bu yöntemlerden fotoliz ışık ya da öteki elektromanyetik ışınım etkisiyle moleküllerin kimyasal bozunmaya uğraması ya da ayrışması olarak tanımlanır. Bu çalışmada titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) yarı iletkeni ve ultraviyole ışınları (UV) ile gerçekleştirilen heterojen kataliz yöntemi (fotokatalitik sistemler) kullanıldığından aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

## 1.2. Fotokataliz (TiO<sub>2</sub>/UV)

Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993). Heterojen fotokatalitik bozundurma da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır.

Işığı absorplayan cisim enerjisini bir başka cisme aktararak o cismin değişimini sağlıyorsa bu olaya fotokataliz ya da foto sensitizasyon denir. Son yirmi yılda, ultraviyole ışık kaynağı ile heterojen fotokatalitik yükseltgeme, atık sudaki organik kirleticilerin foto-oksidadasyonu için uygulanabilir bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Fox ve Dulay, 1993; Legrini vd.,1993; Hoffmann vd., 1995; Bahnemann, 2004). Yöntem, düşük enerjili UV-A ışığının ve yarı iletkenlerin, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanır.

Heterojen fotokatalitik yükseltgeme yönteminin aktif karbon adsorbsiyonu, kimyasal yükseltgeme, biyolojik arıtım gibi klasik arıtım tekniklerine göre bazı avantajları vardır. Örneğin aktif karbon adsorbsiyonunda kirleticinin bozunma olmaksızın taşınması gerekir ki bu da başka bir çevre kirliliğine neden olmaktadır. Kimyasal oksidasyon yüksek derişimlerdeki kirleticilerin gideriminde uygulanır. Biyolojik arıtımda ise yavaş reaksiyon oranı, çamur atık oluşumu ve titiz pH ve sıcaklık kontrolü gibi dezavantajlar vardır. Sudaki kirleticilerin heterojen fotokatalitik yöntemlerle giderimin avantajları şunlardır:

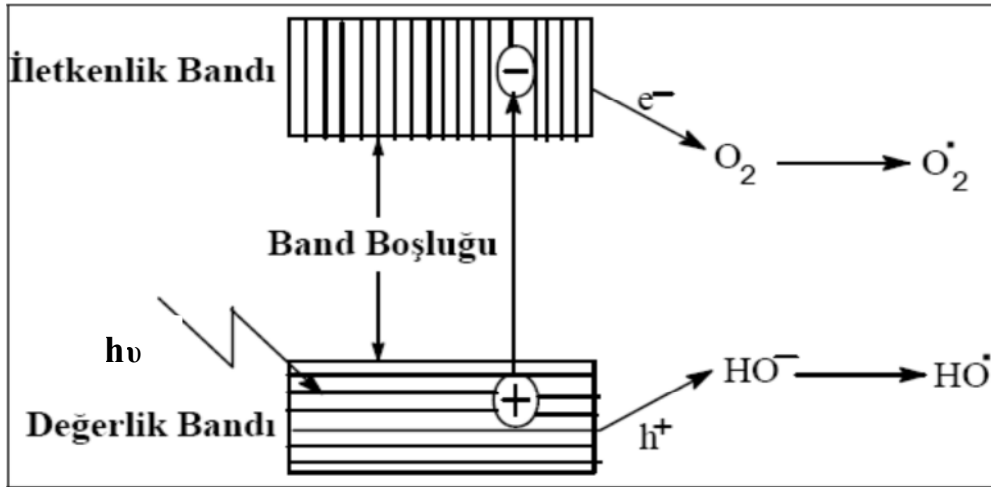
- ❖ Bir kaç saat içerisinde organik kirletici için oksidasyonun tamamlanması
- ❖ Yan ürün oluşmaması
- ❖ Yüksek etkinlik ve ucuz katalizlerin özel dizayn edilmiş reaktör sistemlerine adapte olabilmesi
- ❖ Kirletici maddenin oksidasyonunun düşük/yüksek derişimlerde uygulanabiliyor olması vb. (Konstaninou vd., 2003)

Fotokimyasal sistemlerin geliştirilmesi ve tanımlanması üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlar tek kristal sistemler, çok kristaller ve özellikle yarı iletkenlerdir. Bunun yanı sıra yarı iletken kolloidlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar da oldukça önem kazanmıştır. Yarı iletken madde değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji farkından dolayı küçük bir elektrik devresi gibi davranarak yüzeyinde adsorplanan maddenin yükseltgenmesini veya indirgenmesini

sağlayabilir. Alternatif olarak yarı iletkenin üzerine adsorplanmış olan madde kendi uyarılmış halinde yarı iletkeneye yük aktarabilir ve yükseltgenmiş hali kararlı ürünler vermek üzere kimyasal değişime uğrayabilir. Fotokimyada kullanımı yaygın olan bu işlem ışığa duyarlılık olarak adlandırılmaktadır.

Bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelen fotokatalitik bozundurma işlemi giderek artan bir ilgi alanı haline gelmiştir. Genellikle fotokataliz olarak adlandırılan heterojen fotokatalitik giderim yolları yükseltgeme yöntemleri arasında en önemli olanıdır (Philippopoulos ve Nikolaki, 2010). Bu yöntemlerin deneysel, kinetik ve mekanistik yönleri hakkında değerli bilgiler veren çok önemli derleme makaleleri son birkaç yıl içinde yayınlanmıştır (Demeestere vd., 2007; Blanco-Galvez vd., 2007; Czaplicka, 2006; Bahnemann, 2004; Pera Titus vd., 2004; Carp vd., 2004).

Fotokatalitik tepkimeler, band boşluğu büyük olan bir yarı iletkenin en az band boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ( $h\nu$ ) yoluyla uyarıldıktan sonra yarı iletkeninde yük dağılımının ortaya çıkması ile meydana gelir.



Şekil 1.1. Değerlik bandı ve iletkenlik bandına sahip yarıiletkenindeki elektron-boşluk çifti oluşumu (Bahnemann, 2004).

Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan değerlik bandı (DB) ve boş enerji seviyelerini içeren iletkenlik bandından (İB) meydana gelmektedir. Bu bantlar bir enerji boşluğu ile birbirinden ayrılırlar (Şekil 1.1). Yarı iletkenlere uygun enerjili fotonlar gönderildiği sürece değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi devam edecek ve yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron ( $e^-$ ) ve pozitif yüklü çukur ( $h^+$ )

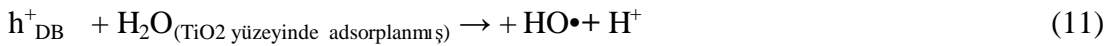
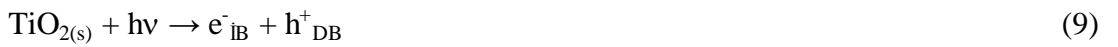
meydana gelecektir. Bu arada iletkenlik bandına geçen elektronlar tekrar değerlik bandına dönebilir. Bu olay elektron-çukur birleşmesi olarak adlandırılır.

Bu mekanizma şöyle açıklanabilir, yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ( $h\nu$ ) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı değerlik bandında ise pozitif yüklü elektron boşluğu oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar, şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Carp vd., 2004).

İletkenlik bandı elektronları absorplanan oksijeni peroksit radikali anyonlarına dönüştürür ve oluşan peroksit radikali çeşitli yolları izleyerek  $\text{OH}\cdot$  radikaline dönüşür ( Al-Ekabi vd., 1992).

Fotokatalitik yöntem boyunca, süper oksit radikal anyonu ve hidroperoksit radikalini içeren diğer oksijen içeren radikaller de oluşur (Dionysiou vd., 2000). Deneysel koşullar altında, bir tepkime yolu diğerinden daha önemlidir denilemez. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır (Linsebigler vd., 1995). Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği söylenebilir. Buna ilaveten, band elektronu indirgeme yoluyla kirleticilerle doğrudan tepkime verebilir (Jones ve Watts, 1997).

Yarı iletken üzerinde adsorplanmış hidroksil iyonlarının ( $\text{OH}^-$ ) veya su moleküllerinin, oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak hidroksil radikallerini oluşturur.

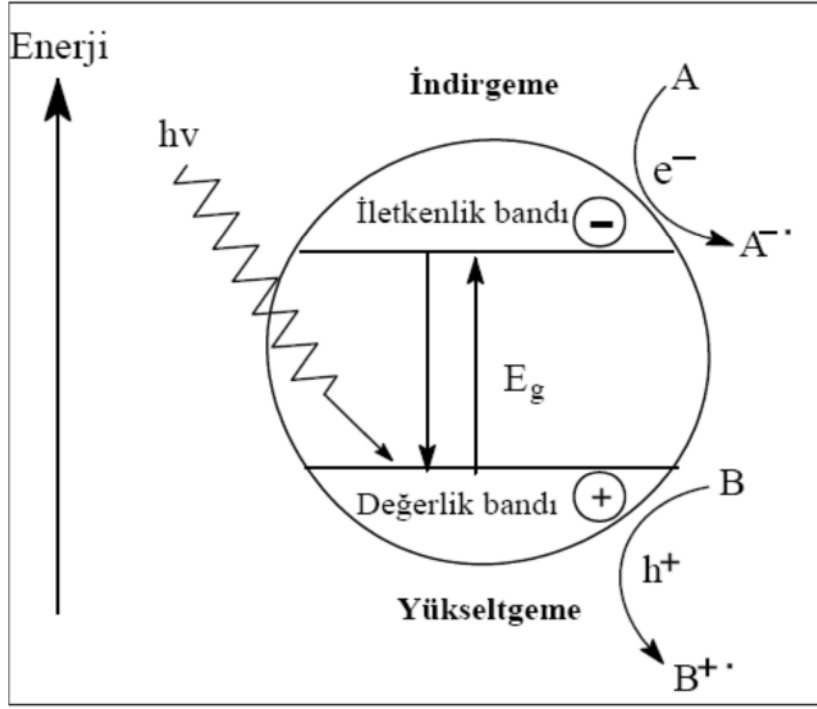


Oluşan hidroksil radikalleri,





Ortamda oksijen gibi bir elektron alıcı yoksa elektron-boşluk birleşmesi olabilir. Öte yandan suda çözülmüş  $O_2$  molekülleri varsa bu moleküller iletkenlik bandı elektronları ile anyonik süperoksit ( $O_2^{\cdot-}$ ) radikallerine dönüşür.



Şekil 1.2. Fotokatalitik yükseltgemenin temel mekanizması (Bahnemann, 2004).

Bu açıklamalar ışığında, sulu ortamda ışınlama altında fotokatalizör olarak adlandırılan yarı iletkenlerin yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Herrmann, 1999):

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.
- Ürünlerin tekrar oksidasyonu ile organik/inorganik türlerin mineralizasyonu.

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2. Bazı yarı iletkenlerin pH=1 olan sulu çözeltilerdeki değerlik ve iletkenlik bant enerjileri

| Yarı İletken            | Değerlik Bandı<br>( $E_{vb}^0$ ) | İletkenlik Bandı<br>( $E_{cb}^0$ ) | Işık Enerjisi<br>(eV) | Dalga Boyu<br>(nm) |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| $\text{TiO}_2$          | +3,0                             | -0,1                               | 3,1                   | 380                |
| $\text{SnO}_2$          | +3,9                             | +0,3                               | 3,6                   | 318                |
| $\text{ZnO}$            | +3,0                             | -0,2                               | 3,2                   | 390                |
| $\text{WO}_3$           | +3,0                             | +0,2                               | 2,8                   | 443                |
| $\text{ZrO}_2$          | -1,0                             | +4,0                               | 5,0                   |                    |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2,2                              | +0,2                               | 2,0                   |                    |
| $\text{ZnS}$            | +1,4                             | -2,3                               | 3,7                   | 336                |
| $\text{CdS}$            | +2,1                             | -0,4                               | 2,5                   | 497                |

Birçok oksit ve sülfid yarı iletkenleri yeterli bant boşluk enerjisine sahip olsalar bile fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı söylenebilir.  $\text{ZrO}_2$ 'in bant boşluğu enerjisi oldukça büyük (5eV) olduğundan uyarılması için gerekli enerji artacak, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülecek ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kayacaktır (Karunakaran ve Senthilvelan, 2005). Bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır.  $\text{CdS}$ 'ün bant boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde olup ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır (Reutergardh ve Iangphasuk, 1997). Ancak bu yarı iletkenler arasında  $\text{TiO}_2$ 'in çevresel uygulamalar için çok uygun olduğu bilinmektedir. Ayrıca  $\text{TiO}_2$ , biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve ucuzdur.

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde  $\text{TiO}_2$ , doğrudan sulu ortamda süspansiyon halinde veya destek materyallere yükleme yapılmış (örn. kuvars kum, polimer, cam, aktif

karbon vb) olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Bir yüzeye yüklenmiş  $TiO_2$  kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon  $TiO_2$ 'in kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için yükleme yapılmış  $TiO_2$  kullanımı süspansiyon halde  $TiO_2$  kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda nano boyutlu  $TiO_2$  kullanımı durumunda katalizör yarı iletken parçacıkların ayrımı ve geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır (Haarstrick vd., 1996). Çoğu durumda tanecik boyutu 100 nm'den küçük olan parçacıkları ayırmak hayli zorlaşmaktadır.

Yüzeyde gerçekleşen reaksiyonların hızını artırmak için  $TiO_2$ 'nin yüzeyine bazı metallerin yüklenmesi de yapılmaktadır.  $TiO_2$ 'nin yüzeyinde Ag, Pt, Pd ve Au gibi metallerin yüklenmesi,  $TiO_2$ 'nin fotokatalitik aktivitesini daha da artırmaktadır (Litter, 1999; Carp vd., 2004).  $TiO_2$ 'nin yüzeyine metallerin tutunması, organik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonunda faydalı olan elektron-çukur çiftlerinin birleşmesini de engelleyebilir. Diğer taraftan eğer yeniden birleşim merkezlerini oluşturan bu birikmiş negatif yükler metal parçacıklarına transfer edilemeyecek olursa bazı pozitif delikler metal parçacıkların negatif yükü tarafından çekilebilirler. (He vd., 2002).

Endüstriyel uygulamalar için, düşük fiyatlı ve hazırlanmasının kolay olması nedeniyle özellikle Ag uygundur (Suh-Sung vd., 2004; Vamathevan vd., 2002).  $TiO_2$ 'deki fotoaktivite artışına sebep olarak, ışınlama süresince gümüş iyonlarının elektron tuzağı gibi davranması gösterilebilir (Sclafani ve Herrmann, 1998; Vamathevan vd., 2004). Katalizör yüzeyinde gümüşün varlığı, hazırlama metoduna bağlı olarak  $TiO_2$ 'nin yüzey alanını artırarak da fotoaktiviteyi artırabilir (Herrmann vd., 1997). Bazı durumlarda gümüş yüklemesinin olumsuz sonuçlara da yol açtığı ve fotokatalitik aktivitede herhangi bir iyileşme olmadığı da belirtilmektedir (Dhananjeyan vd., 1997).

Ag yüklemesi yapılmış  $TiO_2$ 'de gerçekleşen mekanizma basit bir fotoelektrokimyasal hücredeki kısa devre olayı gibi düşünülebilir. Uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronların gümüş metali yüzeyine geçişiyle elektron-elektron boşluğu çiftinin ömrü uzamakta, böylece daha fazla molekül yükseltgenmektedir. Bunun sonucu olarak hidroksil radikalleri gibi oksitleyici türlerin oluşumunda da artış olacaktır. Yükleme ile yarı iletkenin yüzeyinde oluşan elektron-çukur birleşmesi engellenecektir.

Ag yüklü  $TiO_2$ 'in karakteristik özellikleri ve organik bozunmada fototepkime sisteminin etkileri gibi, organik maddenin moleküler yapısının da tepkimeyi etkileyen faktör olabileceği düşünülmektedir. Organik içindeki fonksiyonel gruplar (karboksilik asit

ve alkol vb.), aromatik halkalar, çoklu bantlar ve hetero atomların (N,Cl, S vb.) varlığı ve bağlanma şekli organik maddenin karakteristik özelliklerini belirler ve Ag'nin yüklenmesiyle mekanizmanın oluş şekli değişir (Jiang vd., 2004).

### 1.3. Klorofenoller

Klorofenoller benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Endüstride ve tarımda sıkça kullanılan bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilebilir. Örneğin 4-klorofenoller (4-KF), fenollerin direkt klorlanması yöntemiyle ya da poliklorlu benzenlerin hidroliziyle elde edilmektedirler.

Klorofenoller yüksek toksisitesi, yüksek oksijen ihtiyacı ve düşük biyolojik parçalanma özelliğinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (USA EPA) ve Avrupa Birliği tarafından birinci dereceden kirletici olarak tanımlanmaktadır. Klorofenollerin çevreden giderimi çok zor, kanserojen ve mutajenik özellikleri nedeniyle ekolojik önem taşıyan kirleticiler arasında yer almaktadırlar. Yarılanma ömrü aerobik sulara 3,5 aya çıkarken, organik sedimentlerde birkaç yılı bulabilir.

Çoğu klorofenol su ile, az bir kısmı ise hava yolu ile çevreye yayılmaktadır. Hava yoluyla yayılanlar en uçucu olmaları nedeniyle mono ve diklorofenollerdir. Hava içerisinde bulduklarında güneş ışığı ile parçalandıktan sonra yağmur ile havadan uzaklaşır, toprak, göl, nehir ve akarsuların dibindeki sedimentlere tutunurlar. Sulardaki mono ve diklorofenol kirliliğinin asıl kaynağı endüstriyel atıklardır. Özel kimyasalların üretiminde ortaya çıkan atık sulara monoklorofenol derişiminin 10-20 µg/L olduğu ve yüzey sularına bırakılan ağartma işlemi atık sularında ise 5,3 µg/L 4-klorofenol bulunduğu belirlenmiştir.

Klorofenoller kirliliğe neden olabilecek pek çok kaynağa sahiptir. Çevreye içme sularının dezenfeksiyon amacıyla klorlanması, atıkların yakılması, soğutucu, boya, çözücü, pestisit ve herbisitlerin kontrolsüz kullanımı ve kâğıt endüstrisinde klorla ağartma sonucu yan ürün oluşumu gibi çoğunlukla insan aktiviteleri sonucu geçer. Ayrıca odun, boya, bitkisel lifler ve dericilikte koruma ve dezenfeksiyonda kullanılır. Yabancı ot, mantar, böcek öldürücü ve tarım ilacı, eczacılıkta ilaç üretiminde ve boya üretiminde hammadde veya sentez ara ürünü olarak da pek çok endüstriyel işlemden kullanılır.

Klorofenollerin endüstriyel faaliyetlerde yoğun bir şekilde kullanımları atık sularda bulunmasına yol açmaktadır. Bu durum yeraltı ve yüzeysel sularda değişik derişimlerde klorofenol kirliliğine neden olmaktadır. İçme suyunda klorofenol derişimi Dünya Sağlık Örgütü tarafından 1 mg/L olarak belirlenmiştir. 0,1 µg/L gibi düşük derişimlerde bile içme sularında kötü koku ve tada neden olabilir ve çevreyi olumsuz yönde etkiler (Uysal ve Türkman, 2004).

Toksiklik, biyolojik sistemleri olumsuz yönde etkileme yeteneği olarak tanımlanan kimyasal maddelerin özelliğidir. Genellikle, biyolojik sistemin özelliği, kimyasal maddeye maruz kalma derecesi ve zamanı, kimyasal madde miktarı ile ilişkilendirilir. Klorofenollerin toksikliği, bağlı klor sayısı arttıkça artar. Klorofenollerin toksisiteleri; klor atomu sayısına ve klor atomunun hidroksil grubuna karşı bulunduğu pozisyona göre değişiklik göstermektedir. Eğer klor atomları 3-, 4- ve 5- pozisyonunda bağlı ise klorofenollerin toksikliği artar.

Klorofenollerin kanserojenliği pH'dan ve çevrede bu maddelere eşlik eden diğer bileşikler tarafından etkilenir (Boutwell ve Bosch, 1959; Exon, 1984). İnsan vücudundaki bazı klorofenollerin metabolizması sonucunda, bu klorofenoller kendilerinden daha toksik olan maddeler de üretebilirler. Örneğin, tetrakloro-p-hidrokinon 2,3,5,6-tetraklorofenolün metabolizması sonucunda açığa çıkar.

Zararlı maddelerin insan sağlığına etkileri maruz kalınan miktara, süreye, kişisel özelliklere, alışkanlıklara ve mevcut diğer kimyasallarla etkileşimine bağlı olarak değişmektedir (Czaplicka, 2003). Klorofenoller, klorlanmış içme sularıyla, bu bileşiklerle kirlenmiş yiyeceklerin tüketilmesi ve havadan solunması ile bünyeye alınmaktadır. Klorofenollerin kullanıldığı veya üretiminin yapıldığı ortamlarda çalışanlar ve klorofenol içeren atıkların bulunduğu alanların yakınlarında yaşayanlar daha çok tehlikededirler (ATSDR, 1999). Klorofenoller solunum ve beslenmenin yanı sıra göz ve deri temasıyla da insan vücuduna girmektedir. Moleküldeki klor atomu sayısı zehirlenme semptomlarını etkilemektedir. Klor atomu sayısı daha az olanlara (bir yada iki klor atomlu moleküller) maruz kalınmasıyla irade dışı kasılmalar yaşanırken, kromozomlarda bozulma riskinin arttığı bildirilmiştir (DeMarini vd., 1990; WHO, 1996; Zeljezic ve Garaj-Vrhovac, 2001; Czaplicka, 2003).

Bütün klorofenoller bakteriyel ve fitotoksik etki gösterirken organik halkada klor sayısı arttıkça ve klor atomu orto-pozisyonu yerine meta veya para pozisyonunda yer aldıkça organizmalarda biyolojik olarak da birikme eğilimindedir. Orto-substitüe cinsler

genellikle meta ve paraya göre daha düşük toksisitelidir, çünkü orto-substitüe klorlar organizmalara aktif olarak bağlanan hidroksil grubuna engel olur. Diğer yandan, klorofenollerin ayrışması düşük pH değerlerinde daha baskındır bu nedenle asidik ortamlarda klorofenoller daha toksiktir. İçme sularında klorofenolün önerilen sınır değeri 10 µg/L'yi aşmamalıdır. Klorofenollerin sucul ortamlar için verilen sınır değerleri Çizelge 1.3.'de verilmiştir (Pera-Titus, 2004).

Çizelge 1.3. Klorofenollerin sucul ortamlar için verilen sınır değerleri (Pera-Titus, 2004).

| Bileşikler              | İzlenen Maksimum Derişim |                     | Koku Başlangıç Derişimi (µg/L) | Tat Başlangıç Derişimi (µg/L) | Tipik Limitler        |                              |
|-------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------------|
|                         | Ham Suda (µg/L)          | İçme Suyunda (µg/L) |                                |                               | Zehir Derişimi (µg/L) | Kanser Yapıcı Derişim (µg/L) |
| Fenol                   | 100                      | 1                   | 1000                           | 100                           | 3000                  | -                            |
| 2-klorofenol            | 10                       | 1                   | 1                              | 1                             | -                     | -                            |
| 4-klorofenol            | 10                       | 1                   | 1                              | 1                             | -                     | -                            |
| 2,4-diklorofenol        | 10                       | 10                  | 1                              | 1                             | 3000                  | -                            |
| 2,6-diklorofenol        | 10                       | 1                   | 10                             | 1                             | -                     | -                            |
| 2,4,5-triklorofenol     | 1                        | <0,1                | 100                            | 1                             | 2600                  | (X)                          |
| 2,4,6-triklorofenol     | 1                        | 1                   | 100                            | 1                             | -                     | 12                           |
| 2,3,4,6-tetraklorofenol | <0,1                     | <0,1                | 1000                           | 1                             | -                     | -                            |
| Pentaklorofenol         | 1                        | 1                   | 1000                           | 100                           | 21                    | -                            |

(X): Çevrede bu bileşiğin davranışı farklıdır.

#### 1.4. Klorofenollerin Fotokatalitik Yöntemlerle Giderimi

Fotokataliz ile giderim, bozunmaya dirençli klorlu aromatik bileşiklerin bozundurulmasında ümit verici bir yöntemdir. Genellikle, geleneksel arıtma yöntemleri yüksek derişimde yavaş ya da çok düşük derişimlerde etkisiz olduğundan tam bozunma

gerçekleşmeyebilir (Gaya vd., 2009). Bu nedenle heterojen fotokataliz, kirleticilerin toplam bozunma verimi ve seçici olmamasından dolayı klorofenollerin giderim yöntemlerinde ön sıralarda yer alıyor.

Fotokatalizin etkinliğinin büyük bir kısmını bünyesinde toplayan yarı iletkenlerdir. Yarı iletkenler ucuz ve çeşitli dirençli bileşikleri mineralize etme yeteneğine sahiptir. Son zamanlarda  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$  ve aktif karbon gibi pek çok yarı iletkenin suda bulunan klorofenollerin giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Bard, 1980; Davis ve Huang, 1990; Ku vd., 1996; Malato vd., 2001; Gaya vd., 2009).  $TiO_2$ , ucuz ve kararlı olması ayrıca yakın-UV ışınına maruz bırakıldığında yüksek fotoaktivite göstermesi nedeniyle daha yoğun şekilde çalışılmaktadır (Venkatadri ve Peters, 1993; Lu vd., 1994; Hoffmann vd., 1995; Ku vd., 1996; Jones ve Watts, 1997; Rideh vd., 1997; Gimenez vd., 1999; Gaya ve Abdullah, 2008).

Fotokatalizle klorofenollerin gideriminde yayınlanmış çalışmalar ve çalışma şartları, yarı ömür değerleri ve kinetik sabitleri Çizelge 1.4.'de özetlenmiştir. Bu çalışmalarda genellikle optimizasyon şartlarına yoğunlaşmıştır.

Çizelge 1.4. Fotokatalizle klorofenollerin gideriminde rapor edilmiş olan çalışmalar (Pera Titus vd., 2004).

| Kirlilik | Kirlilik Der. (mM) | Katalit   | Lamba                         | KF <sub>t1/2</sub> (dak) | k <sub>KF</sub> (mol/L.dak <sup>-1</sup> ) | pH      |
|----------|--------------------|---|-------------------------------|--------------------------|--|---------|
| 2-KF     | 0.78               | TiO <sub>2</sub> (2g/L)   | 100W orta basınçlı Hg         | 170                      | 3.89.10 <sup>-6</sup>                      | 2.5     |
|          |                    |   |                               | 200                      | 3.27.10 <sup>-6</sup>                      | 4.5     |
|          |                    |   |                               | 80                       | 1.01.10 <sup>-5</sup>                      | 7.1     |
|          |                    |   |                               | 48                       | 1.25.10 <sup>-5</sup>                      | 9.5     |
|          |                    |   |                               | 48                       | 2.80.10 <sup>-5</sup>                      | 12.5    |
| 2-KF     | 0.078              | TiO <sub>2</sub> (2g/L)   | 15W siyah floresan            | 20                       | 2.10.10 <sup>-6</sup>                      | 3.0     |
|          |                    |   |                               | 80                       | 7.78.10 <sup>-7</sup>                      | 5.0     |
|          |                    |   |                               | 110                      | 6.38. 10 <sup>-7</sup>                     | 7.0     |
|          |                    |   |                               | 140                      | 4.51. 10 <sup>-7</sup>                     | 9.0     |
|          |                    |   |                               | 200                      | 3.66. 10 <sup>-7</sup>                     | 11.0    |
| 2-KF     | 0.78               | TiO <sub>2</sub>  | 600W yüksek basınç Xe lamba   | 59                       | 9.10. 10 <sup>-6</sup>                     | 2.8-3.0 |
|          | 0.54               |   |                               | 53                       | 7.71.10 <sup>-6</sup>                      |         |
|          | 0.39               |   |                               | 36                       | 7.47.10 <sup>-6</sup>                      |         |
|          | 0.19               |   |                               | 27                       | 5.04.10 <sup>-6</sup>                      |         |
|          | 0.077              |   |                               | 15                       | 3.72.10 <sup>-6</sup>                      |         |
| 2-KF     | 0.50               | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5g/L)                                   | Solar simülör                 | 420                      | 2.57.10 <sup>-6</sup>                      | 6.0     |
| 2-KF     | 1.00               | PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>3-</sup> (7.0.10 <sup>-4</sup> mol/L) | Oriel 1000W Xe ark lambası    | 8                        | 8.60.10 <sup>-5</sup>                      | 1.0     |
| 3-KF     |                    |   |                               | 8.8                      | 8.20.10 <sup>-5</sup>                      |         |
| 4-KF     |                    |   |                               | 7.3                      | 9.50.10 <sup>-5</sup>                      |         |
| 4-KF     | 1.00               | TiO <sub>2</sub>  | 125W yüksek basınç Hg lambası | 180                      | 2.70.10 <sup>-4</sup>                      | -       |
|          |                    | TiO <sub>2</sub> / AC-M   |                               | 160                      | 6.40.10 <sup>-4</sup>                      |         |
|          |                    | TiO <sub>2</sub> /AC-PC   |                               | 60                       | 5.24.10 <sup>-5</sup>                      |         |
| 4-KF     | 1.00               | TiO <sub>2</sub>  | 125W yüksek basınç Hg lambası | 256                      | 2.70.10 <sup>-4</sup>                      | -       |
|          |                    | TiO <sub>2</sub> / AC-M   |                               | 108                      | 6.40.10 <sup>-4</sup>                      |         |
|          |                    | TiO <sub>2</sub> /AC-PC   |                               | 256                      | 2.70.10 <sup>-4</sup>                      |         |
| 2,3-DKF  | 0.50               | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5g/L)                                   | Solar simülör                 | 900                      | 2.33.10 <sup>-6</sup>                      | 6.0     |
| 2,4-DKF  | 0.12               | TiO <sub>2</sub> (0.1g/L)   | 125W yüksek basınç Hg lambası | 22                       | 4.03.10 <sup>-6</sup>                      | 6.0     |
| 2,4-DKF  | 0.34               | TiO <sub>2</sub> (1g/L)   | flat reaktörde solar ışını    | 845                      | 2.82.10 <sup>-7</sup>                      | 6.6     |
|          | 0.59               | 0.1   |                               | 1368                     | 2.98.10 <sup>-7</sup>                      | 6.2     |
|          | 0.57               | 0.2   |                               | 634                      | 6.24.10 <sup>-7</sup>                      | 5.9     |
|          | 0.60               | 0.5   |                               | 1061                     | 3.93.10 <sup>-7</sup>                      | 7.6     |
|          | 0.59               | 1.0   |                               | 499                      | 8.17.10 <sup>-7</sup>                      | 5.9     |
|          | 0.58               | 2.0   |                               | 416                      | 9.59.10 <sup>-7</sup>                      | 5.6     |
|          | 0.55               | 0.1   | CPCs modulesde solar ışını    | 252                      | 1.50.10 <sup>-6</sup>                      | 4.6     |
|          | 0.53               | 0.2   |                               | 173                      | 2.11.10 <sup>-6</sup>                      | 4.2     |
|          | 0.56               | 0.5   |                               | 145                      | 2.66.10 <sup>-6</sup>                      | 4.2     |
|          | 0.56               | 1.0   |                               | 234                      | 1.65.10 <sup>-6</sup>                      | 6.0     |
|          | 0.55               | 2.0   |                               | 238                      | 1.61.10 <sup>-6</sup>                      | 5.1     |
| 2,4-DKF  | 0.50               | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5g/L)                                   | Solar simülör                 | 300                      | 2.68.10 <sup>-6</sup>                      | 6.0     |
| 2,4-DKF  | 1.00               | PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>3-</sup> (7.0.10 <sup>-4</sup> mol/L) | Oriel 1000W Xe ark lambası    | 8.4                      | 8.60.10 <sup>-5</sup>                      | 1.0     |
| 2,6-DKF  |                    |   |                               | 10.4                     | 6.60.10 <sup>-5</sup>                      |         |



Klorofenollerin fotokatalitik bozunmasında pH'nin etkisi pek çok çalışmada araştırılmıştır (Mills vd., 1993; Stafford vd., 1994). Düşük pH'da  $TiO_2$  yüzeyi pozitif yüklü iken klorofenoller ve ara ürünler ya negatif yüklü ya da nötrdür. Bu yüzden, düşük pH değerleri organik moleküllerin yüzeye adsorpsiyonunu kolaylaştırarak daha iyi fotokatalitik bozunma sağlayabilir. Bu ifade Ku ve arkadaşları (1996) tarafından da pH 3'de çeşitli çözeltilerle çalışılarak  $TiO_2$  varlığında 2-klorofenolü bozundurarak desteklenmiştir. Bununla birlikte, bazik koşullarda  $TiO_2$ /UV sistemiyle daha iyi klorofenol giderimi sağlandığı da bildirilmiştir (Stafford vd., 1994; Serpone vd., 1995; Schmelling vd., 1997). Olası bir açıklama, klorofenollerin fotokatalitik dönüşümünde hidroksil radikali ile yükseltgenmeden ziyade,  $TiO_2$  süspansiyonunda doğrudan elektron transferi veya klorofenolün doğrudan katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ile klorofenol derişiminin azalmasına katkıda bulunduğudır. Diğer bir olası açıklama da  $TiO_2$  pH 6 civarında bir sıfır noktada amfoterik bir karaktere sahip olduğu ve substratın asidik-bazik dengeye getirilebildiğidir (Pelizzetti vd., 1993). Sonuç olarak, substratın adsorpsiyonu ve bozunma oranı önemli biçimde etkilenebilir.

Heterojen bir sistem olan fotokatalitik giderim, kullanılan katalizörün miktarı ile doğrusal olarak artar fakat sulu çözeltide aşırı katalizörün varlığında (süspansiyon olduğundan) ışının çözelti içine girişi engelleneceğinden giderim olumsuz yönde etkilenir (Auguliaro vd., 1991; Rideh vd., 1997). Bu durum, fotokatalitik giderimden daha çok organik bileşiğin  $TiO_2$  üzerindeki adsorpsiyonu ile ortamdan giderilmesidir ki bu bir giderim işlemi değildir. Bu ancak, organik kirleticinin bir fazdan diğer bir faza taşınması şeklinde yorumlanabilir. Pek çok çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda optimum katalizör miktarı 2 g/L olarak belirlenmiştir (Park vd., 2004).

$TiO_2$  ile 4-KF'ün giderimi pek çok çalışmada rapor edilmiş ve uzun ışınlama sürelerinin gerektiği belirtilmiştir (Matos vd., 2001; Herrmann vd., 2002). Herrmann ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada 1 mM 4-KF'ün %50 oranında bozundurulması için en az 180 dakikaya ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bu oldukça uzun bir ışınlama süresi olup giderim maliyetini artıracaktır. Moonsiri vd. (2004), tarafından yapılan bir başka çalışmada ise 4-KF'ün (0,5 mM) derişiminin hızla düştüğünü ve 120 dakika sonunda tamamen giderildiği belirtilmiştir. Ancak bu çalışmada toplam organik karbonun 360 dakika ışınlama sonrasında sadece %38 azaldığı belirtilmektedir. Bu çalışma 4-KF'ün yükseltgenme yoluyla giderildiğini ancak yükseltgenme ürününün yine bir organik tür olduğunu göstermektedir. Liu ve arkadaşları (2004), fenolün  $TiO_2$  ile gideriminin düşük

olduğunu ancak Ag yükleme yapıldığında (%1,026 a/a) giderimin arttığını belirtmektedirler. Bu artışın TiO<sub>2</sub> yüklenen Ag iyonlarının ışınlama sırasında oluşan elektronlar olarak negatif yüklenmiş Ag adacıklarının oluşumuyla açıklamaktadırlar. Bu şekilde fotokatalitik olarak üretilen elektronlar ve pozitif çukurların birleşmesi engellenmektedir. Buna ilaveten elektronlar oksijen molekülleri (O<sub>2</sub>) veya yüzeydeki Ti<sup>+4</sup> türü tarafından absorplanarak süper oksit radikal anyonu (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) gibi oldukça etkin türlerin oluşumuna yol açmaktadır. Bu oluşum aşağıdaki tepkimeyle gösterilebilir:



Literatür (Mills vd., 1993; Stafford vd., 1994) klorofenoller ve bozunma ürünleri öncelikle negatif ve nötr yüklenirken düşük pH değerinde TiO<sub>2</sub> yüzeyinin net pozitif yük taşıdığını ileri sürer. Bu nedenle, düşük pH değerlerinde 4-KF'ün adsorpsiyonunun kolaylaşabileceği ve daha iyi fotokatalitik bozunma geliştirebileceği ileri sürülmüştür. Stafford vd. (1994), pH= 6'da 250 µM derişimli 4-KF'ün 0,5 g/L TiO<sub>2</sub> varlığında 8-W Hg lambasıyla ışınlama sonrası bozunmasını incelemiş ve ışınlama süresinin 180. dakikasında klorofenol derişiminin yaklaşık 40 µM'a düştüğünü rapor etmişlerdir.

Stafford ve arkadaşları 4-klorofenolün fotokatalitik bozunmasına TiO<sub>2</sub> ve ışık etkisini incelemiş ve birincil ara ürün olarak 4-klorokatekolün meydana geldiğini saptamışlardır (Stafford vd., 1997). 250 µM derişimli 4-KF çözeltisinin fotokatalitik bozunması UV ışığı altında ( $\lambda \geq 340$  nm) 0,005 ile 1,0 g/L Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizör yüklemesi ile yürütülmüştür. Artan TiO<sub>2</sub> miktarı ile 4-KF'ün giderim oranı doğru orantılı olarak artmıştır. Işınlama süresinin 30. dakikasında 1,0 g/L Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizör varlığında 4-KF'ün (250 µM) tamamen bozunduğu rapor edilmiştir.

Matos vd. (2001), 4-KF'ün fotokatalitik bozunmasını aktif karbon ilave edilmiş titanyum kullanarak incelemişlerdir. TiO<sub>2</sub>'e H tipi ve L tipi aktif karbon ilave edilerek 1,5 saat karanlık ortamdaki adsorpsiyon kinetiği çalışmasında 10<sup>-3</sup> M 4-KF derişiminin 5.10<sup>-4</sup> M'a düştüğü gözlenmiştir. UV ışığı altında 20 ppm (1,55.10<sup>-4</sup> M) derişimli 4-KF'ün H ve L tipi aktif karbon ilave edilmiş TiO<sub>2</sub> ile bozundurulması da aynı çalışmada izlenmiştir. Bu çalışma sonucunda UV ışığı altında titanyuma bir ticari H tipi aktif karbonun ilavesi ile 4-KF'ün 9 saat sonra tamamen fotokatalitik bozulması gerçekleşirken; L tipi karbondaki bozulmanın tamamlanmadığı gözlenmiştir.

Krysa ve dig. (2006), formik asit (FA), oksalik asit (OA), 4-klorofenol (4-KF) ve herbisit monuronun (3-(4-klorofenil)-1,1-dimetilurea)  $TiO_2$  üzerinde fotokatalitik bozunmasını incelemişler. 4-KF'ün ( $2 \cdot 10^{-4}$  M) katalizör varlığında, 226 nm dalga boylu UV lambasıyla 14 saat ışınlanması sonucu mineralizasyonun yaklaşık % 94'e ulaştığı bildirilmiştir.

Cheng ve arkadaşları (2007), yakma senteziyle hazırladıkları  $TiO_2$ 'nin etkinliğini 4-KF'ün gideriminde test etmişler ve ışınlama içinde 400 ile 420 nm'lik UV ışınları kullanmışlardır. Ürettikleri  $TiO_2$ 'in ticari Degussa P-25'ten çok daha aktif olduğunu belirtmektedirler. Ürettikleri ve ticari  $TiO_2$  ile farklı ışın dalga boyunu da inceledikleri bu çalışmada 400 nm ışın dalga boyunda 4-KF'ün giderim oranının sırasıyla 31  $\mu\text{mol/saat}$  ve 17  $\mu\text{mol/saat}$  olduğunu 420 nm'de ise sırasıyla 30  $\mu\text{mol/saat}$  ile 9  $\mu\text{mol/saat}$  olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca ürettikleri  $TiO_2$  ile 0,15 mM 4-KF'ün 1,0'e eşit olan  $C_t/C_0$  değerinin 4 saat ışınlamadan ( $\lambda \geq 420$  nm) sonra yaklaşık 0,2'ye düştüğünü ama ticari  $TiO_2$  ile bu değer sadece 0,8'e düştüğü görülmüştür. Aynı zamanda ürettikleri  $TiO_2$  ile 4-KF derişiminin (1,0 mM) ışınlamadan 4 saat sonra yaklaşık 0,70 mM'a düştüğünü göstermişlerdir.

Yang vd. (2009), sol-jel ve hidrotermal yöntemle hazırlanan nano- $TiO_2$  ile desteklenmiş elektrod kullanarak UV ışığı altında 4-KF'ün fotokatalitik bozunmasında,  $TiO_2$  destekli fotokatalitik reaksiyonlarda hidroksil radikallerinin ve çözünmüş oksijen türlerinin etkilerini ve 4-KF'ün fotokatalitik bozulma yolunun gelişimini incelemişlerdir. OH radikalleri ve çözünmüş oksijen türlerinin kombine etkisi nedeniyle, cis, cis-3-kloromukonik asit üzerinden hidroksillenmiş 4-KF'ün, düşük molekül ağırlıklı asit ve  $CO_2$ 'e ayrıştığını bildirmişlerdir. Hidroksil radikallerinin oluşumunu hızlandıracak oksijen molekülleriyle doyurulmuş 200  $\mu\text{M}$  derişimli 4-KF çözeltisinin yaklaşık pH=10'da 240 dakika boyunca fotokatalitik ortamda ( $330 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ ) bozunmasını incelemişlerdir. Işınlama sonrası klorofenol derişiminin yaklaşık 10  $\mu\text{M}$ 'a düştüğünü rapor etmişlerdir. Bu da yaklaşık olarak % 95 giderim elde ettiklerini göstermektedir.

Chuang vd. (2010), kendi laboratuvarlarında  $NH_4OH$  ve  $H_2SO_4$  ilave ederek hazırladıkları  $TiO_2$  katalizör eşliğinde 365 nm dalga boylu ışık kaynağı kullanarak 4-KF'ün fotokatalitik bozunmasını incelemişlerdir. 20 mg/L 4-KF çözeltisi için 2 g/L  $TiO_2$  kullanmışlardır.  $NH_4OH$  ilavesi ile hazırlanan  $TiO_2$ , ticari katalizörlerle aynı etkiyi göstermiştir ve ışınlama süresinin 6. saatinde % 85 giderim elde etmişlerdir.

Wongwisate vd. (2011), Au ve Ag yüklenmiş  $TiO_2$ 'i hem tek tek hem de birlikte  $TiO_2$ 'e yükleme yaparak 4-KF'ün giderimi için test etmişler ve çalışmalarında 200-280 nm'lik UV ışınları kullanmışlardır. Bu çalışmanın sonuçlarında  $TiO_2$ 'e % 0,1 (a/a) Au veya Ag yüklemenin fotokatalitik aktiviteyi anlamlı şekilde artırdığı rapor edilmiştir. Her bir fotokatalitik deney için 0,5mM 4-KF ve 0,5 g/L fotokatalizör kullanılmıştır. Işınlama öncesi iyice kanştırılan 4-KF çözeltisi 1 saat boyunca oksijenle doyurulmuştur. Bu işlemin yapılması aynı zamanda çözeltide adsorpsiyon dengesine ulaşılmasını da sağlamıştır. 200-280 nm ışın dalga boylu ışık kaynağıyla aydınlatılan 4-KF (0,5mM) çözeltisinin  $TiO_2$  ile 90 dakika sonunda; % 0,1 Au/ $TiO_2$  ve % 0,1 Ag/ $TiO_2$  fotokatalizörleriyle ise 60 dakikada bozunduğu bildirilmiştir.

### 1.5. Polikaprolakton

Polimerler günlük yaşamda kullandığımız paketlenme, ev eşyaları, inşaat malzemeleri, boyalar, plastik tabakalar gibi pek çok materyalin yapısında kullanılmaktadır. Biyobozunur polimerler enzimatik yolla parçalanabilen ve çevreye negatif etkiler yaratmayan polimer grubudur. Günümüzde özellikle çevre uygulamalarında tarım, yiyecek endüstrisi ve tıbbi alanlarda bozunmayan polimerlerin yerini almaya başlamıştır (Bastioli, 1998). Polikaprolakton (PCL) biyoyumlu, biyobozunabilen ve toksik olmayan sentetik ve alifatik bir polyester olup, vücut içinde ya da mikroorganizmalarla temas ettiğinde tamamen biyobozunur bir özelliğe sahiptir (Bei, 2000; Gan, 1999). Bu polimer grubu kullanım sonrasında çevreye atıldığında mikrobiyal bozunmaya uğrayarak kısa sürede mineralize olmaktadır. Bu nedenle özellikle atılabilir torbalar, şişeler, kaplar ve ev temizlik materyalleri bu tip polimerlerden üreilmeye başlanmıştır. Aynı zamanda biyolojik sistemlerde biyobozunur polimer tercih edilmektedir. Özellikle doku mühendisliğinde PCL malzemeler hastalara uygulanmakta ve gerçek dokunun gelişim sürecinde dokuyu korumaktadır (Engelberg ve Kohn, 1991; Agrawal ve Ray 2001).

Polikaprolakton gibi materyallere kendi kendini temizleme özelliğini kazandırmak ekstra kazançlar getirecektir. Polimerler üzerine  $TiO_2$  ince filmleri kaplanması son yıllarda ilgi alanı haline gelmiştir. Bu şekilde polimerik materyale fotokatalitik özellikler kazandırılabilir. Dolayısı ile yukarıda bahsedilen biyobozunur özelliklere ek olarak fotokatalitik özellikler de kazandırılmış olur. Ancak mevcut ince film kaplama yöntemlerinin bir çoğu materyal yüzeyinde nano boyutlu film tabakası üretmek üzere ve bu film tabakasının yüzeyde kalıcılığını artırmak amacıyla yüksek sıcaklık kalsinasyonunu

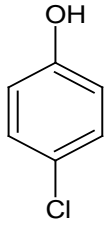
gerektirir. Örneğin sol jel yönteminde titanyum izopropoksit solüsyonu kaplanacak materyal üzerine püskürtme veya daldırma şeklinde uygulanır. Anorganik TiO<sub>2</sub> nano yapıyı elde etmek için kaplama yapılmış materyal 300-1000 °C'de ısıtma işlemine tabi tutularak kalsine edilir. Bu işlem sırasında organo metalik titanyum izopropoksit yapısı anorganik nano yapıya TiO<sub>2</sub> kristallerine dönüşür. Polimer için bu işlem düşünüldüğünde kısıtlayıcı nokta kalsinasyon aşamasıdır. Zira pek çok polimer yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır ve kalsinasyon için uygun değildir. Bu dezavantaj göz önüne alındığında polimerlere fotokatalitik özellikli TiO<sub>2</sub> nano yapıların doğrudan yüklenmesi bir alternatif olarak düşünülebilir.

TiO<sub>2</sub> nano parçacıkları polimerizasyon sırasında doğrudan polimer içine belli oranlarda katılabilir veya yüzeyine spreyle şeklinde uygulanabilir. Literatür araştırması TiO<sub>2</sub>'nin polimere yüklenmesi ile ilgili bazı çalışmaların bulunduğunu göstermiştir. Chun ve arkadaşları (2008) spreyle yöntemi kullanarak polietilen tetraftalat (PET) ve polimetil metakrilat (PMMA) yüzeyine TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarını yüklemişlerdir. Ancak bu yöntemde polimerleşme sonrası yükleme yapıldığı için nano parçacıkların yüzeydeki tutunma oranları ve kararlılığı düşüktür. Bir başka çalışmada ise (Chen vd., 2009) TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarını magnetik PMMA mikro kürecikleri içine yüklemişler ve elde ettikleri materyali sulu çözeltideki dimetil ftalatın giderimi için kullanmışlardır. Ancak bu çalışmada da TiO<sub>2</sub>'in oranı oldukça yüksek tutulduğundan bu daha çok TiO<sub>2</sub> polimer kompoziti gibi düşünülmektedir. PEG poliüretan polimerinin yüzeyine TiO<sub>2</sub> yüklemesi yapılan materyal çözelti polimerizasyon tekniği ile elde edilmiş ve mükemmel antibakteriyal özellikleri rapor edilmiştir (Shah vd., 2008). Benzer şekilde izotaktik propilen için TiO<sub>2</sub> yüklemesi de eritme prosesi ile yapılmış ve elde edilen polimerik materyalin önemli derecede antibakteriyal özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Çalışmanın bu kısmı antibakteriyal özellikli PCL üretimini de içeren TÜBİTAK projesinde araştırıldığından aynı materyal 4-KF giderimi içinde kullanılmıştır. Literatürde bu tip bir polimerin 4-KF giderimi ile ilgili kullanımına dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yönüyle tez kapsamındaki bu çalışma ilk kez araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

Mono klorofenollerden biri olan 4-KF, bir benzen halkası, buna bağlı hidroksil grubu ve klor atomundan oluşan zayıf bir asittir. Sucul ortamda sodyum, potasyum gibi alkali metallere tepkimelerinde suda yüksek oranda çözünen tuzlarla iyi verim elde edilir (Czaplicka, 2003). 4-KF'e ait bazı fizikokimyasal özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Bu çalışma boyunca 20 ppm'e karşılık gelen 1 M 4-KF çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. 4-KF'ün fizikokimyasal özellikleri

| Adı                            | Formülü                                    | Molekül yapısı   | E.N. (°C) | K.N. (°C) | Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> ) | Suda Çöz. (g /100 g H <sub>2</sub> O, 25°C'de) |
|--------------------------------|--|--|-----------|-----------|--------------------------------|--|
| 4-klorofenol<br>(p-klorofenol) | 1,4-<br>ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH |  | 43,0      | 220       | 1,265<br>(40°C)                | 2,70   |

### 2.1 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup kullanıldıkları yerler ve markaları Çizelge 2.2'de verilmiştir. Tüm malzemeler yıkama çözeltisiyle temizlenerek kullanılmış; tüm çözeltiler distile suda hazırlanmıştır.

Çizelge 2.2. Kullanılan kimyasallar, markaları ve deneylerde kullanıldıkları yerler

| Kimyasal Adı          | Kullanıldığı Yer                             | Marka                                     |
|-----------------------|--|---|
| 4-klorofenol          | Fotokatalitik giderim deneyleri              | Merck                                     |
| Titanyum dioksit      | Yarı iletken                                 | Merck Darmstad                            |
| Polikaprolakton       | Fotokatalitik giderim deneyleri              | CAPA 6800-Perstop,<br>Cheshire, İngiltere |
| 4-amino antipirin     | Klorofenol tayininde indikatör               | Sigma-Aldrich                             |
| Potasyum ferrisiyanür | Fenol tayininde kompleksleştirici bileşik    | Merck                                     |
| Disodyum fosfat       | Tampon çözelti hazırlanmasında kullanıldı.   | Sigma                                     |
| Hidroklorik asit      | Ortam asitliğinin ayarlamasında kullanıldı.  | Merck                                     |
| Amonyak               | Ortam bazikliğinin ayarlamasında kullanıldı. | Merck                                     |
| Kloroform             | PCL hazırlanmasında kullanıldı.              | Merck                                     |

## 2.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar ve markaları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Kullanılan cihazlar ve markaları

| Cihaz Adı                     | Marka   |
|-------------------------------|---|
| UV-Visible Spektrofotometresi | DR LANGE CADAS 200  |
| UV Lambası                    | ENF-260/C/FE ( $\lambda=254$ nm); Kolorlux<br>(H 400/40 400W Hungary 0303 $\lambda=365$ nm) |
| Sprey Tabancası               | ASTRO-TIPO E70 (Türkiye)  |
| SEM                           | PHILIPS   |
| Terazi                        | SARTORIUS   |
| pH metre                      | HANNA   |
| Santrifüj                     | SIGMA 3-16 P  |
| Etüv                          | NÜVE FN 120   |
| Magnetik Karıştırıcı          | CHILTERN HOTPLATE HS31  |

## 2.3. Kalibrasyon ve Ölçüm

Numune ve standart çözeltilerdeki 4-KF analizi, direk fotometrik yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Greenberg vd., 1989). Bu yöntem amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ve fosfat tamponu ile 4-KF içeren örnek çözeltinin pH’sı  $7,9 \pm 0,1$ ’e ayarlandıktan sonra 4-KF ile 4-amino antipirin ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ) arasında antipirin boyalarının oluşmasına dayanır. Oluşan boya sulu çözeltide tutulur ve çözelti absorbansı UV spektrofotometresinde 500 nm’de okunur. Direk fotometrik yöntemde kullanılan reaktiflerin hazırlanışı aşağıda verilmiştir.

Reaktiflerin Hazırlanışı;

- Stok 4-KF çözeltisi: 20 ppm’lik 250 mL klorofenol çözeltisi distile su içinde hazırlanmıştır. Bunun için gereken miktarda klorofenol analitik terazide tartılır son hacim distile su ile 250 mL’ye tamamlanır.



Stok çözeltisi kendi pH'ı olan 6,5 dışında yapılacak çalışmalar için ayrıca hazırlandı. pH'ı 2,0 ve 8,0'e ayarlamak için seyreltik hidroklorik asit (HCl) ve amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltileri kullanıldı.

- b. Amonyum hidroksit çözeltisi (NH<sub>4</sub>OH): 7,7 mL derişik amonyaktan (NH<sub>3</sub>) alınıp 100 mL'ye tamamlanır.
- c. Fosfat tampon çözeltisi: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile 0,1 M 250 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. pH'ı 6,8'dir.
- d. 4-aminoantipirin çözeltisi (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O): 0,5 g 4-aminoantipirin suda çözülür ve 25 ml'ye seyreltilir. Günlük olarak hazırlanmalıdır.
- e. Potasyum ferri siyanür çözeltisi (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>): 2.0 g K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> distile suda çözülür ve 25 mL'ye seyreltilir gerekirse filtre edilir. Kahverengi cam şişede saklanmalıdır. Bu çözelti haftalık olarak yeniden hazırlanmalıdır.

Numunelerdeki 4-KF derişimlerinin saptanmasına geçilmeden önce pH 2,0, 6,5 ve 8,0'de 20 mg/L'lik stok klorofenol çözeltileri yardımıyla 1, 2, 4, 8, 12 ve 16 mg/L'lik derişimlerde 10 mL'lik standart klorofenol çözeltileri hazırlandı ve kalibrasyon grafiği bu şartlardan çizildi. Hazırlanan standart çözeltilere aşığıdaki adımlar uygulandı.

- NH<sub>4</sub>OH çözeltisi ve fosfat tamponu ile standartların pH'ı 7.9±0.1'e ayarlandı.
- 100 µL 4- amino antipirin çözeltisi eklendi ve iyice karıştırıldı.
- 100 µL K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> çözeltisi katıldı ve iyice karıştırıldı.
- 15 dakika bekledikten sonra çözelti küvetlere kondu; standartların absorbans değeri, aynı şartlarda saf su ile hazırlanan köre karşı UV spektrofotometresinde, 500 nm dalga boyunda okunarak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Bu eğrideki denklem kullanılarak numunelerdeki 4-KF derişimleri hesaplanmıştır.

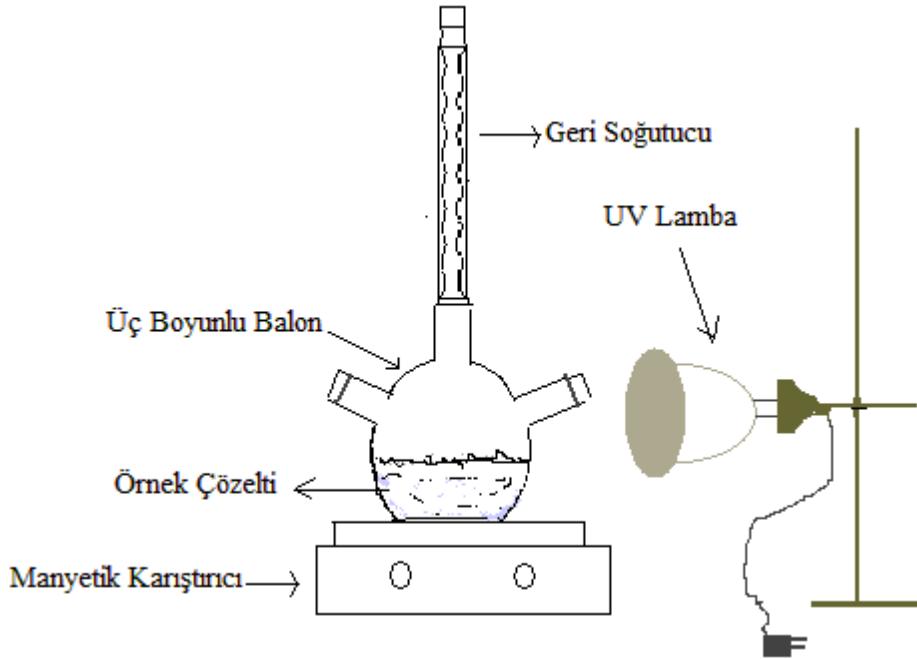
• Yukarıdaki işlemler sonrası kör, 2, 8, 12 ve 20 mg/L'lik standart klorofenol çözeltilerinin görünümü Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Standart çözeltilere (0, 2, 8, 12, 20 mg/L) 4- amino antipirin eklenerek renklendirilmesi

#### 2.4. TiO<sub>2</sub> Katalizörü ile 4-KF'ün Giderimi

Yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle saf anataz formundaki TiO<sub>2</sub> (%99,0 saflıkta Merck Aldrich, Almanya) doğrudan kullanılmıştır. Anataz formundaki TiO<sub>2</sub> dikey olarak kristallenmiş bir yapıya sahiptir ve rutil formundan dolayı farklı özelliklere sahiptir. Anataz kristalinin ortalama partikül çapı 325 mesh (44nm) dolayındadır.



Şekil 2.2. Fotokatalitik yöntemin deney düzeneği

Fotokatalitik sistemlerle ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) yapılan deneye ait düzenek Şekil 2.2’de verilmiştir. 20 ppm 250 mL stok klorofenol çözeltisinden 100 mL üç boyunlu balona alınıp 0.1g  $\text{TiO}_2$  eklenmiştir. Bu çözelti geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra ışınlama öncesi ve sonrası belirli zaman aralıklarında bir tüpe 5 mL örnek alınmış ve katı  $\text{TiO}_2$ ’ten ayırmak için santrifüjlenmiştir. Tüp üzerinde kalan berrak kısım başka bir deney tüpüne alınarak ortamda kalan 4-KF derişimi direk fotometrik yöntem (Bölüm 2.3) ile tayin edilmiştir. Başlangıçtaki klorofenol derişimleri üzerinden yüzde giderim oranları hesaplanmıştır.

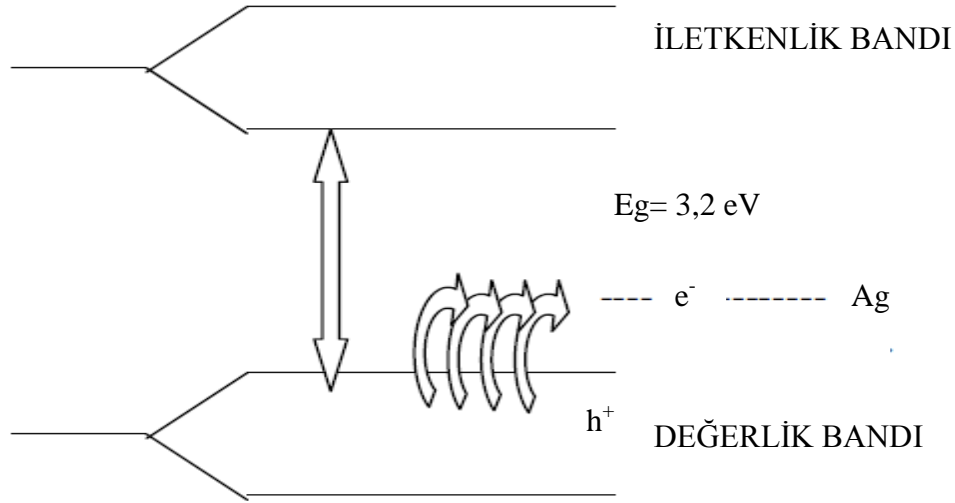
Yukarıda açıklanan basamaklar ışınlama yapılmadan yürütülen  $\text{TiO}_2$  içeren 4-KF sulu süspansiyonu için de uygulanmıştır. Belli peryotlarda ışınlama yapılmamış örnek kısımlarında ortamda kalan 4-KF’ün derişimi daha önce bölüm 2.3’de belirtilen direk fotometrik yöntemle belirlenmiştir.

### **2.5. Ag- $\text{TiO}_2$ Katalizörü ile 4-KF’ün Giderimi**

% 1 (a/a) Ag- $\text{TiO}_2$ ’nin hazırlanması: 10g  $\text{TiO}_2$ ’e 0,1 M derişimli  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden 9,2 mL eklenmiş ve karışım karıştırılarak bulamaç haline getirilmiştir. Üzerine yaklaşık 10 mL %1’lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi eklenmiş ve porselen kroze konularak kül fırınında 400 °C’de aralıksız 6 saat süreyle tutulmuştur. Daha sonra desikatörde soğutularak koyu renkli kapalı bir kaptaki saklanmıştır (Kondo ve Jardim, 1991).

$\text{TiO}_2$  gümüş yükleme, yarı iletkenin bant geçiş enerjisini azaltması ve iletken bant elektronlarını yakalayıp tepkime oranını artırması için yapılmaktadır. Katalizörün etkinliğinin artırılmasında öngörülen mekanizma Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

Ag-TiO<sub>2</sub>'nin elektron geçişi;



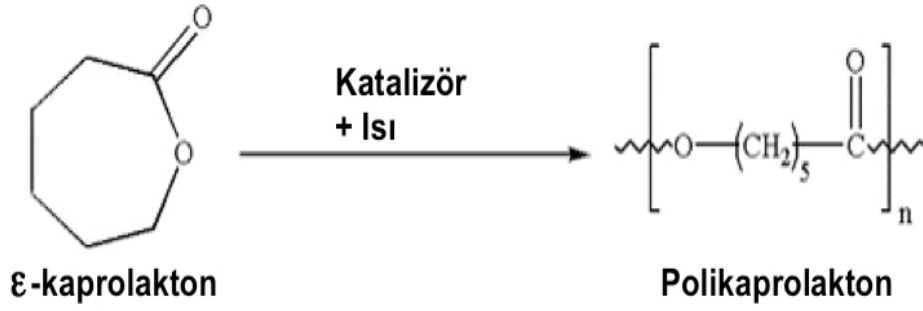
Şekil 2.3. Ag-TiO<sub>2</sub> İletkenlik bandı elektron geçişi

Ag yüklemesi ile TiO<sub>2</sub>'in etkinliğinin artırılması su şekilde açıklanabilir. Yüklenen metal TiO<sub>2</sub>'in yarı iletken bant enerji farkını düşürmekte ve uygulanan fotonlarla değerlik bandından iletkenlik bandına aktarılan elektron sayısının artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak hidroksil radikalleri gibi oksitleyici türlerin oluşumunda artış olacaktır. Yükleme ile yarı iletkenin yüzeyinde oluşan elektron-çukur birleşmesi engellenecektir.

Ag-TiO<sub>2</sub> katalizörünü içeren 4-KF sulu süspansiyonu ile yapılan deneysel çalışmalar bölüm 2.4'de açıklanan TiO<sub>2</sub>'e benzer şekilde yürütülmüştür. Belli periyotlarda ışınlama yapılmış ve yapılmamış örnek kısımları ile ortamda kalan 4-KF'ün derişimi daha önce bölüm 2.3'de belirtilen direk fotometrik yöntemle belirlenmiş olup başlangıçtaki klorofenol derişimleri üzerinden yüzde giderim oranları hesaplanmıştır.

## 2.6. PCL'un Hazırlanması

PCL'un hazırlanmasında çözelti polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bunun için  $\epsilon$ - kaprolaktonun (CAPA 6800 Perstop, Cheshire, İngiltere) kloroform (CHCl<sub>3</sub>) içindeki çözeltileri hazırlanarak polimerleşmesi için petri kaplarına dökülerek çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır.

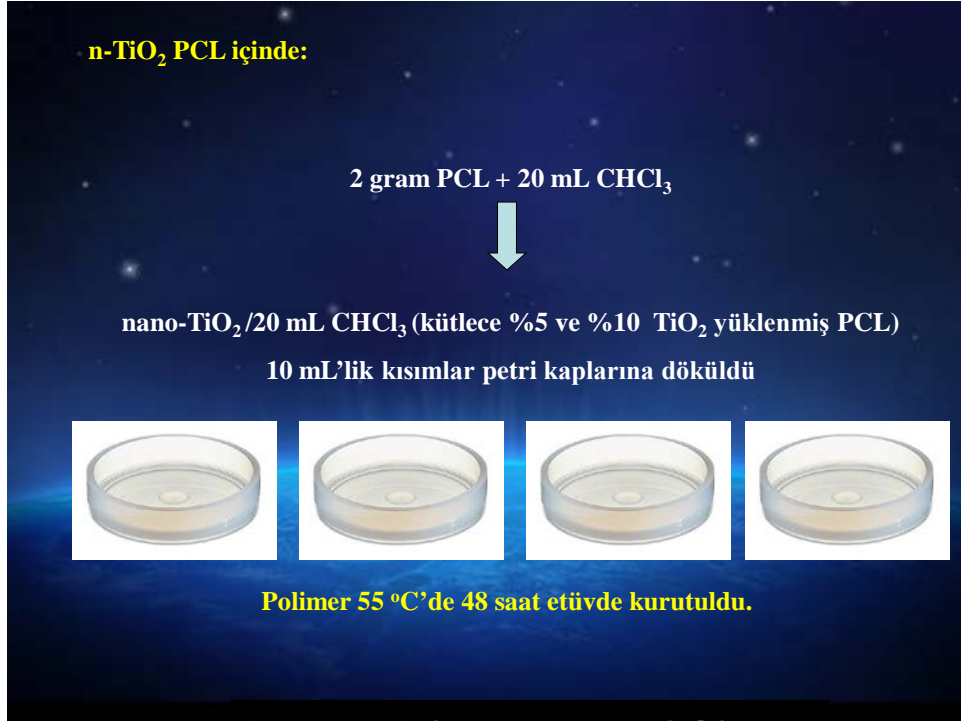


Şekil 2.4.  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile PCL sentezi

Polimerizasyon için analitik saflıkta çözücüler kullanılmıştır (Merck Darmstad). Tüm polimer çalışmaları çeker ocak içinde yapılmıştır.

### 2.7. PCL İçine n-TiO<sub>2</sub>'in Yüklenmesi

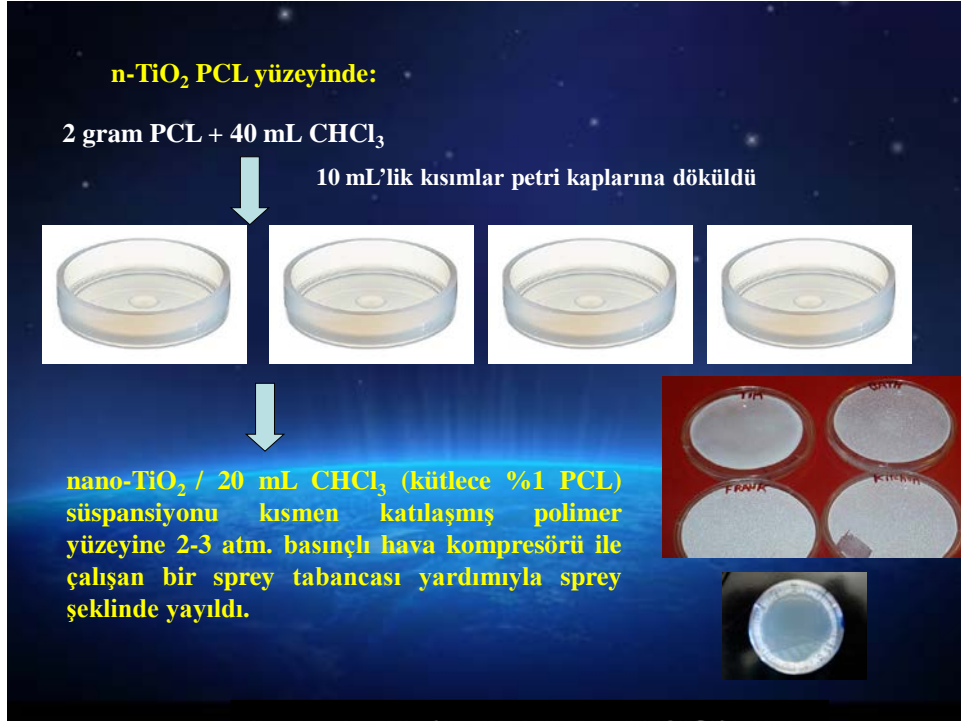
Kısaca 2 g  $\epsilon$ -kaprolakton granülleri 20 mL CHCl<sub>3</sub> içinde çözüldü. Başka bir cam kap içine 20 mL kloroform alınarak polimerin kütlece %5'i oranında 44 nm tanecik boyutlu TiO<sub>2</sub> (Merck Darmstad) kloroform içinde çok şiddetli şekilde çalkalanarak dağıtıldı. Daha sonra polimer çözeltisiyle TiO<sub>2</sub> süspansiyonu hızlı bir şekilde karıştırılarak TiO<sub>2</sub> taneciklerinin polimer içinde tamamen dağıtılması sağlandı. 20 dakika süreyle karıştırılmaya devam edildi ve karışım 10 mL kısımlar halinde petri kaplarına (7,5 cm çaplı) döküldü (Şekil 2.5). Kapların ağzı kısmen açık tutularak kloroformun yavaş yavaş uçması sağlandı. Daha sonra polimerler etüv içinde 48 saat tutularak 55 °C'de kurutuldu. Hazırlanan materyal 20 ppm klorofenol çözeltilerinin giderimi için kullanıldı. Kurumuş olan polimer istenen kütlelerde ve boyutlarda kesilerek fotokatalitik giderim çalışmalarının yapıldığı kuvars kaplara yerleştirilerek giderim oranları belirlendi.



Şekil 2.5. PCL içine kütlece farklı oranlarda n-TiO<sub>2</sub> yüklenmesi

## 2.8. n-TiO<sub>2</sub>'in PCL Yüzeyine Yüklenmesi

2 g ε-kaprolakton granülleri 20 mL kloroformda çözüldü. Başka cam kap içinde polimerin kütlece %1'i oranında 44 nm tanecik boyutlu TiO<sub>2</sub> şiddetle kloroform içinde dağıtıldı. Polimer çözeltisi 10 mL'lik kısımlar halinde petri kaplarına döküldü (Şekil 2.6). Ve ağızları kısmen açık tutularak kloroformun uzaklaşması sağlandı. Ancak bu buharlaşma polimerin katılaşmaya başladığı noktaya kadar sürdürüldü. Ve yüzeyine hazırlanmış olan TiO<sub>2</sub> süspansiyonu yüksek basınçlı kompresör yardımıyla (2-3 atm) sprey tabancası kullanılarak polimerin yüzeyine püskürtüldü. Daha sonra polimer kurumaya bırakıldı ve 55 °C'de 48 saat süreyle kurutuldu ve 20 ppm klorofenol çözeltileri için kullanıldı.



Şekil 2.6. PCL yüzeyine kütlece %1 oranında n-TiO<sub>2</sub> yüklenmesi

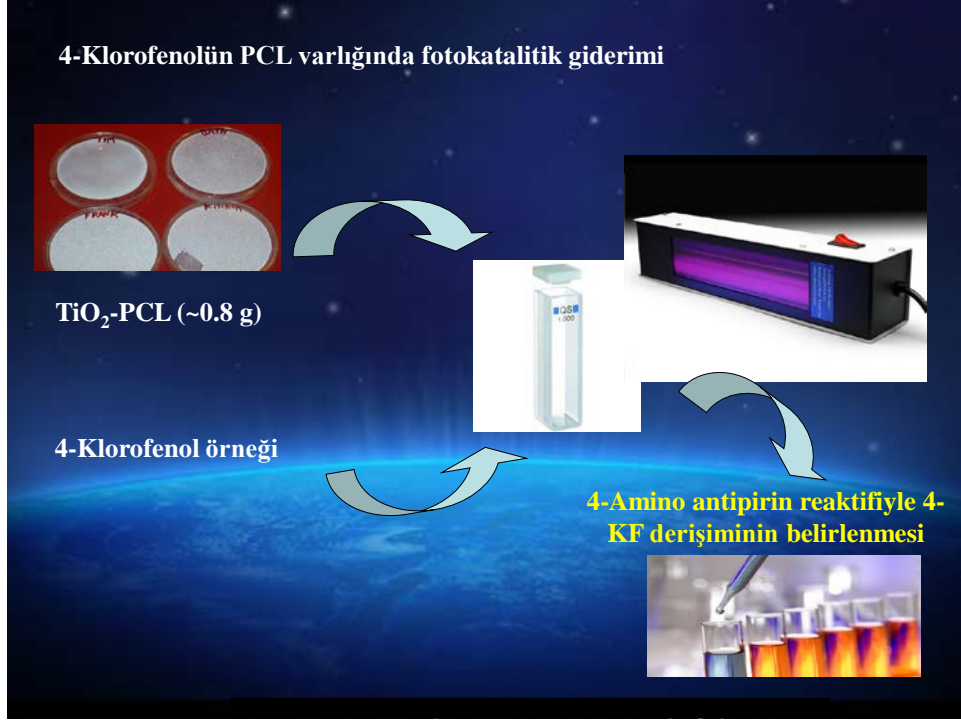
- Polimerin Yüzey Analizi ve Karakterizasyonu

Hazırlanan polimerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu SEM (Philips) analizleri ile belirlendi.

## 2.9. n-TiO<sub>2</sub> Yüklenmiş PCL ve Yüklenmemiş PCL ile 4-KF Giderimi

Üretilen n-TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL ile 4-KF giderimi için bir seri deney yapılmıştır. Deney verileri bulgular bölümünde ilgili alanlarda verilmiştir.

Belli hacimdeki 20 ppm 4-KF çözeltisi içinde yüklenmemiş veya TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL örneği (her çalışma için değişen kütlelerde) kuvars bir örnek kabı (yaklaşık olarak 2x1x1 cm) içine alındı. Ağız kapalı şekilde yaklaşık 10 cm uzaklıkta bir UV lambası ile (254 nm için Spektroline ENF 260; 365 nm için Kolorlux) ışınlama çalışmaları yürütüldü (Şekil 2.7). Belli periyotlarda ışınlama yapılmış ve yapılmamış örnek kısımlarında ortamda kalan 4-KF'ün derişimi daha önce bölüm 2.3'de belirtilen direk fotometrik yöntemle belirlendi. Başlangıçtaki klorofenol derişimleri üzerinden yüzde giderim oranları hesaplandı.



Şekil 2.7. 4-KF'ün PCL varlığında fotokatalitik giderimi

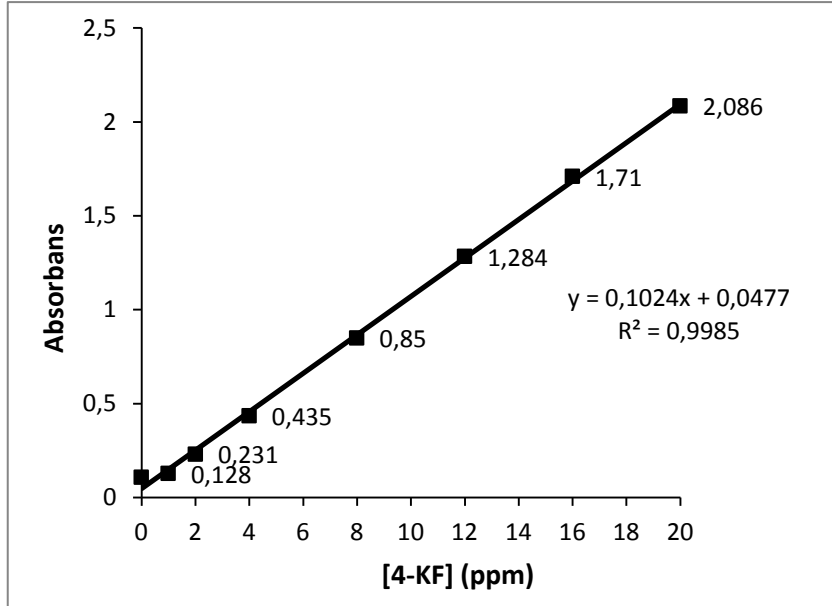


### 3. BULGULAR VE İRDELEME

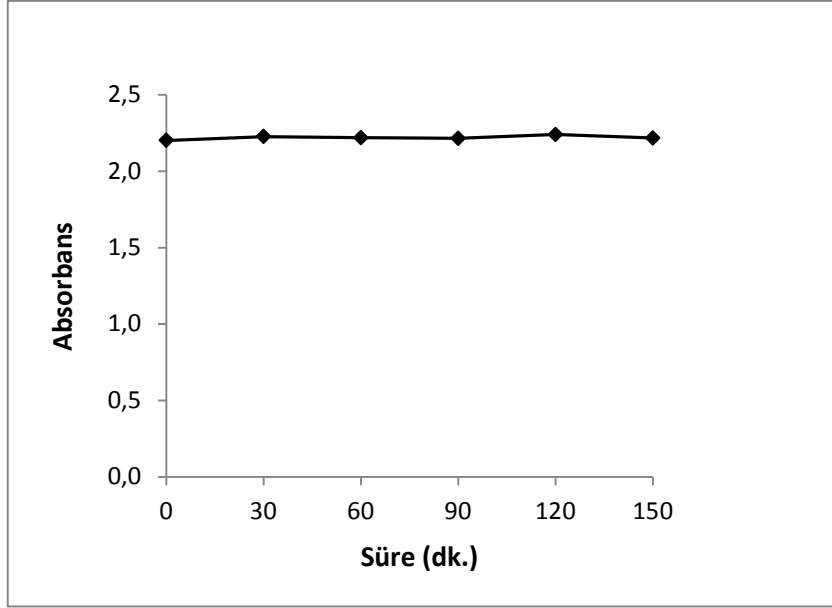
#### 3. 1. TiO<sub>2</sub> ve Ag-TiO<sub>2</sub> Süspansiyon Çalışmaları

##### 3 .1. 1. pH= 6,5'da Giderim Bulguları

4-KF'ün sulu çözeltide kendi pH'ı olan 6,5'da TiO<sub>2</sub> ile adsorpsiyon çalışması yapıldı. Çalışma öncesi kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 3.1) ve grafikte bulunan denklem üzerinden derişim hesabı yapıldı.

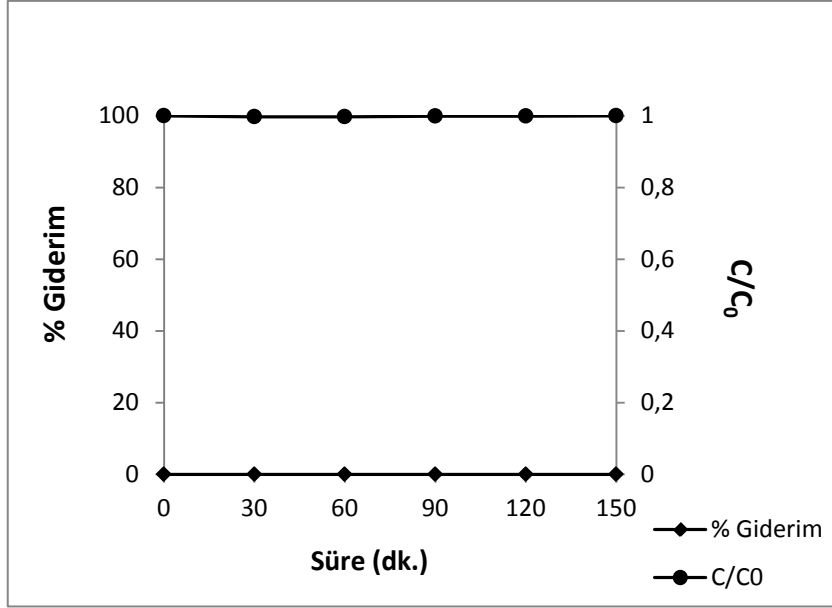


Şekil 3.1. pH=6,5'da TiO<sub>2</sub> ve Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonları için 4-KF 'ün kalibrasyon grafiği



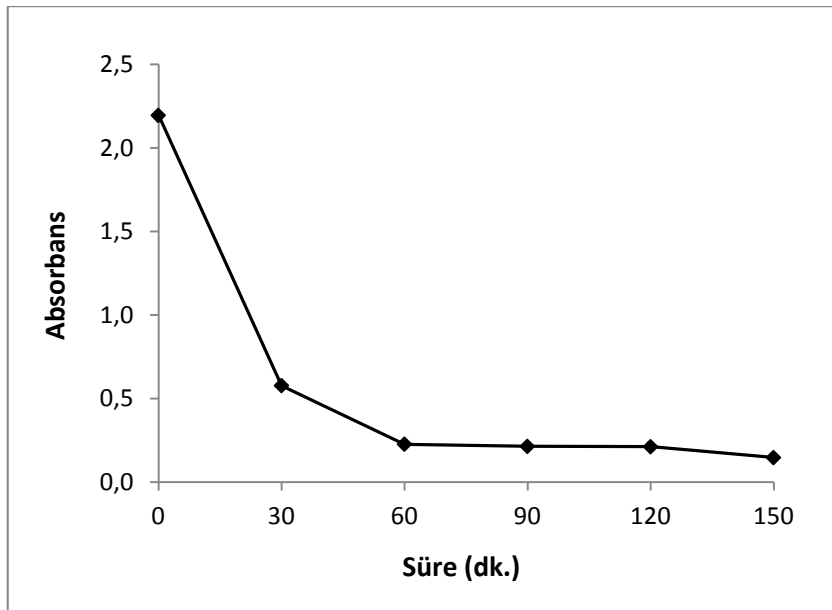
Şekil 3.2. TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=6,5'da adsorpsiyon grafiği

Karanlık ortamda yürütülen TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün adsorpsiyon grafiği Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu grafikte mevcut veriler göz önüne alındığında 150 dakikalık bir çalkalama sürecinde klorofenolün TiO<sub>2</sub> tarafından önemli oranda absorplanmadığı görülmüştür. Bu değerler 4-KF'ün kalibrasyon grafiğinden (Şekil 3.1) elde edilen eşitlikte yerine konularak derişim hesabı yapılarak başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan 4-KF derişimlerinden % giderim oranları hesaplanmıştır. Temas sürelerine göre karanlıkta 4-KF'ün TiO<sub>2</sub> yüzeyine adsorpsiyonu (dolaylı olarak giderim şeklinde ifade edilen) değerler Şekil 3.3'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi karanlık ortamda TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=6,5'da ışık olmaksızın giderimi söz konusu değildir. Aynı grafikte % giderim verilerinin yanı sıra belli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki 4-KF derişiminin (C) başlangıçtaki 4-KF derişimine (C<sub>0</sub>) oranı da verilmiştir.



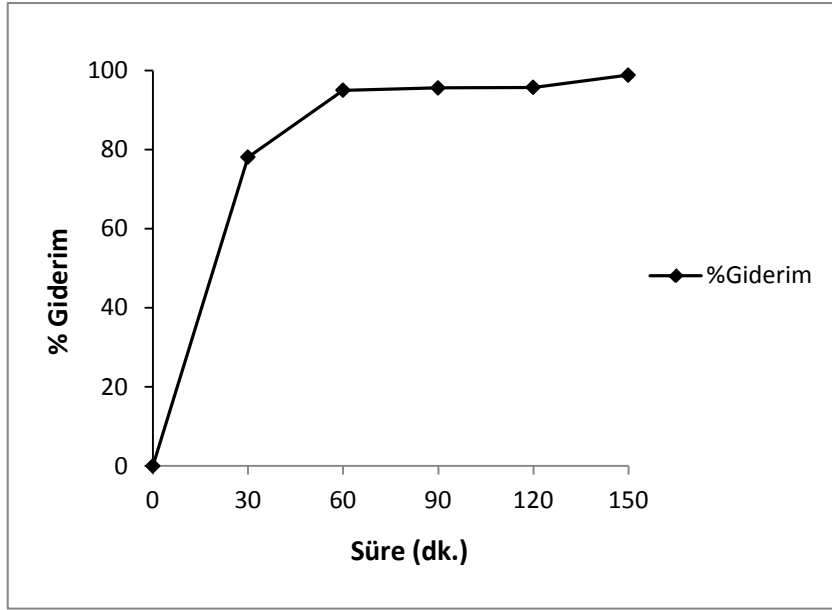
Şekil 3.3. TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=6,5'da karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

4-KF'ün pH=6,5'da TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik gideriminde 365 nm'lik ışın kaynağı kullanılarak elde edilen zamana karşı absorpsiyon değerleri Şekil 3.4'de verilmiştir.



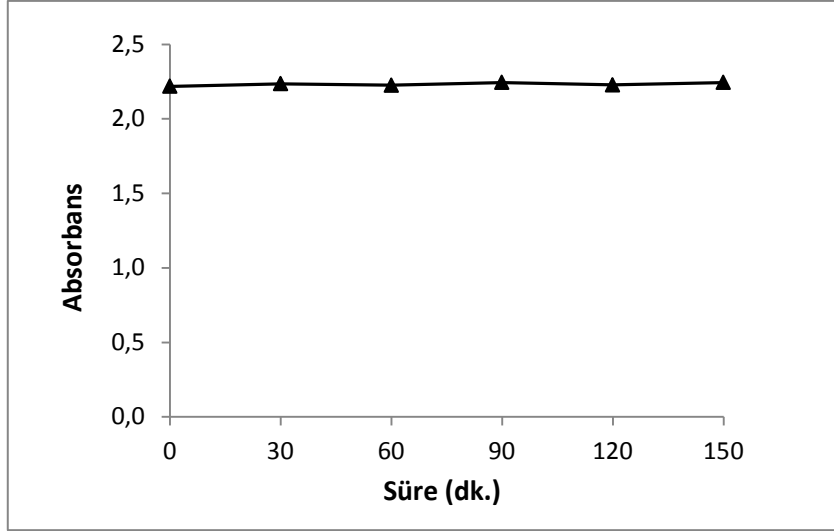
Şekil 3.4. 4-KF 'ün pH=6,5'da TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-absorbans grafiği

Elde edilen bu absorbans değerleri ile Şekil 3.1'deki kalibrasyon grafiğindeki denklem kullanılarak % giderim ve  $C/C_0$  değerleri hesaplanmış ve elde edilen veriler Şekil 3.5'de verilmiştir. Fotokatalitik ortamda yürütölen  $TiO_2$  sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün ışınlama süresi-% giderim grafiğine (Şekil 3.5) bakıldığında ilk 30-60 dakikada önemli oranda giderim sağlanmışır. Giderim oranı 60. dakikada %95 iken bu oran 150 dakika sonunda %99'a ulaşmışır. 20 ppm klorofenol derişimi göz önüne alındığında önemli bir giderim sağlandığı söylenebilir.



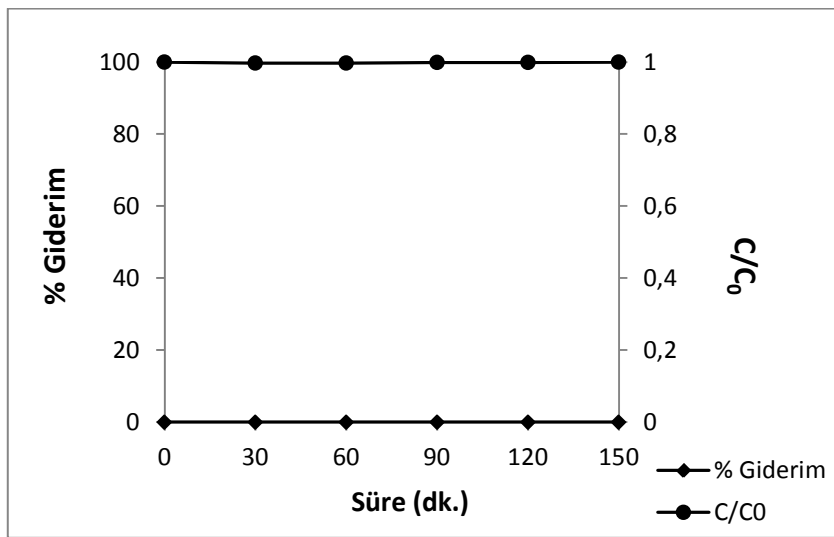
Şekil 3.5. 4-KF'ün  $TiO_2$  sulu süspansiyonunda pH=6,5'da fotokatalitik ortamda ( $TiO_2/UV$ ,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

4-KF'ün pH=6,5'da Ag- $TiO_2$  sulu süspansiyonunda adsorpsiyon çalışmasına ait veriler aşağıda özetlenmiştir. Karanlık ortamda 2 g/L olacak şekilde Ag- $TiO_2$  bulunan süspansiyon için 20 ppm derişiminde 4-KF'ün absorbans değerleri Şekil 3.6'da verilmiştir.



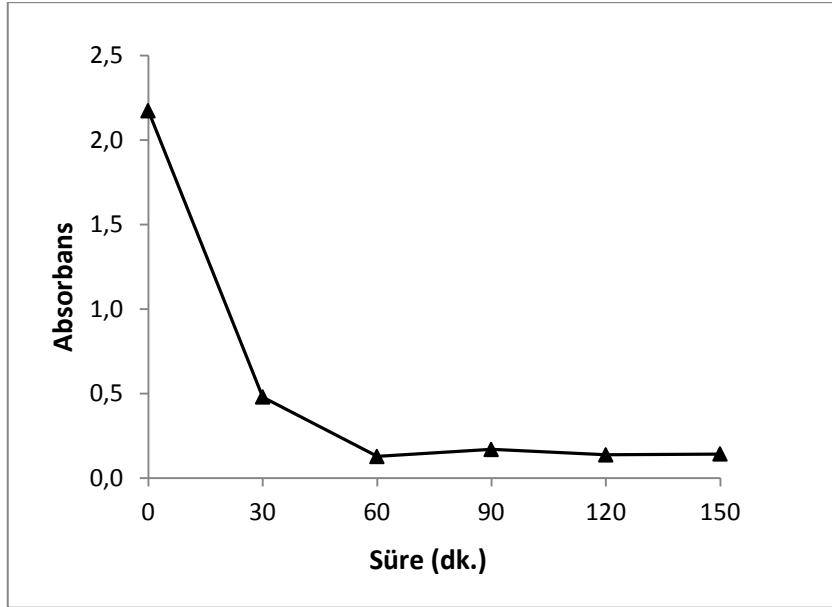
Şekil 3.6. Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=6,5'da adsorpsiyon grafiği

Karanlık ortamda yürütülen Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün adsorpsiyon grafiğine (Şekil 3.6) bakıldığında 150 dakika boyunca 4-KF derişiminin değişmediği görölmektedir. Bu değerler kalibrasyon grafiğinden (Şekil 3.1) elde edilen eşitlikte yerine konularak derişim hesabı yapılmış ve Şekil 3.7'deki % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği elde edilmiştir. Grafikte de göröldüğü gibi karanlık ortamda Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda da 4-KF'ün pH=6,5'da adsorpsiyonu veya giderimi söz konusu değildir.



Şekil 3.7. Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=6,5'da karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

4-KF'ün pH=6,5'da Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik gideriminde 365 nm'lik ışın kaynağı kullanılarak elde edilen ışınlama süresine karşı absorpsiyon değerleri Şekil 3.8'de verilmiştir.



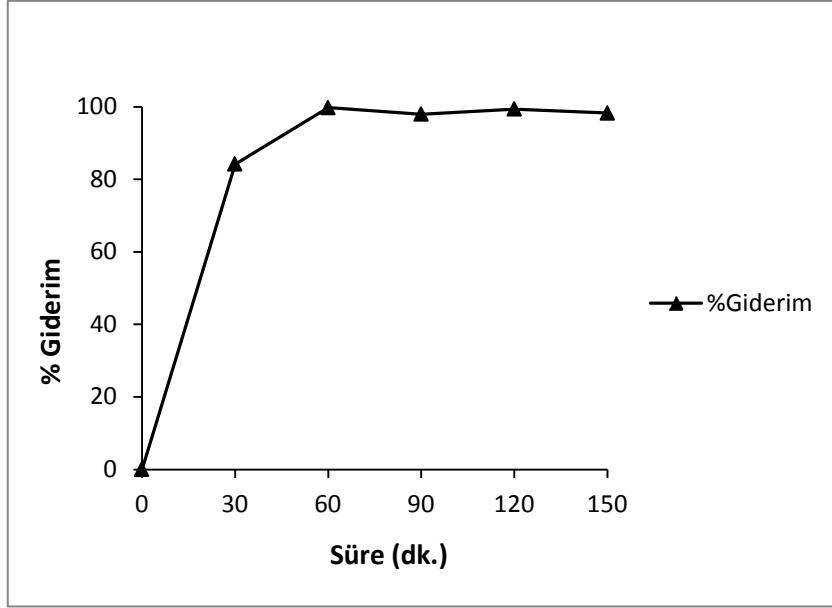
Şekil 3.8. 4-KF 'ün Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda pH=6,5'da fotokatalitik ortamda (Ag-TiO<sub>2</sub>/UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-absorbans grafiği

Absorbans verilerinden Şekil 3.1'deki denklem aracılığı ile ışınlama sonrası ortamda kalan 4-KF'ün derişim hesabına oradan da % giderim oranlarına geçilmiştir. Bu değerler Şekil 3.9'da verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 30 dakikada %84,17 ± 0,23 giderim sağlanmış olup bu değer yükleme yapılmamış TiO<sub>2</sub>/UV sistemindeki giderim değerinden (%78,08 ± 0,35) anlamlı şekilde daha yüksektir. TiO<sub>2</sub>'e %1 oranında Ag yüklenmesi ile çok daha etkin bir fotokatalizör elde edildiği açıktır. 30 dakikalık ışınlama ile elde edilen giderim oranları için iki ortalama değer t testi ile karşılaştırılabilir.

$$t_{\text{deneysel}} = \frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_2}{\text{Sbirleşik} \sqrt{\frac{N_1+N_2}{N_1 \cdot N_2}}} \quad (17)$$

$$t_{\text{deneysel}} = 29,14 \quad t_{\text{kritik}} = 4,30 \quad (\% 95 \text{ güven seviyesi için})$$

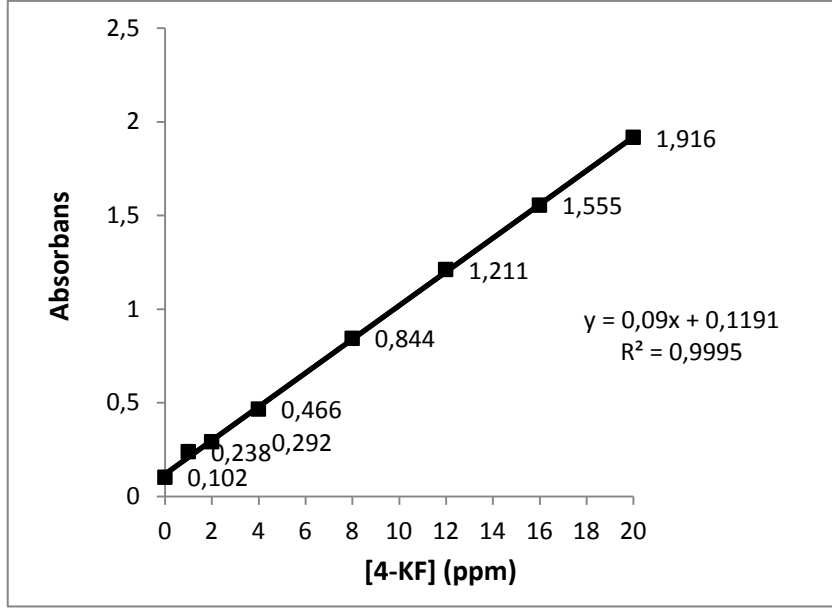
$t_{\text{deneysel}} > t_{\text{kritik}}$  olduğundan veriler arasında anlamlı bir fark vardır ve %1 Ag yüklemesi TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik etkinliğini önemli oranda artırmıştır.



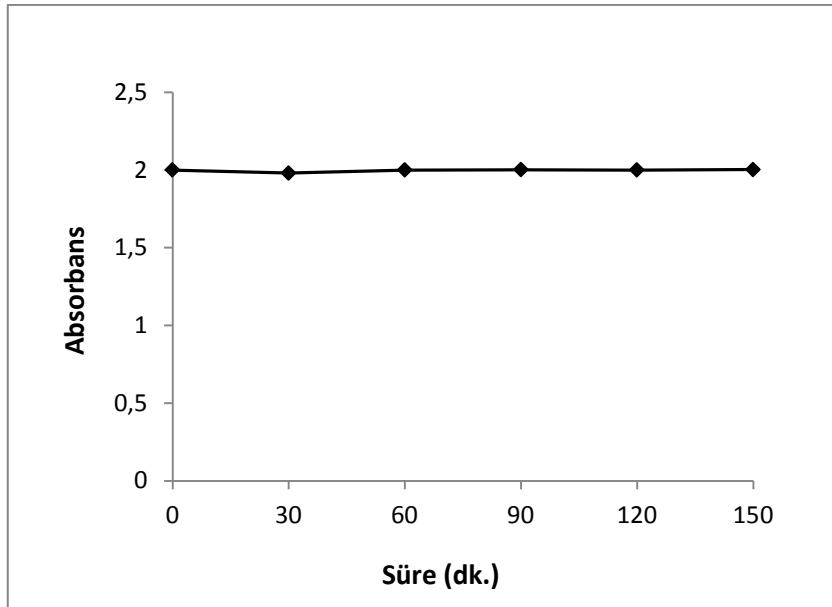
Şekil 3.9. 4-KF'ün Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda pH=6,5'da fotokatalitik ortamda (Ag-TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

### 3. 1. 2. pH=2,0'de Giderim Bulguları

4-Klorofenolün pH=2,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda adsorpsiyon çalışmaları aşağıda verilmiştir. Fotokatalitik sistemlerin genellikle pH'ın 2 ile 3 olduğu ortamlarda daha etkin olduğuna dair literatür verileri mevcuttur (Mills vd., 1993; Stafford vd., 1994; Ku v.d., 1996). Bu nedenle 4-KF'ün adsorpsiyon-desorpsiyon davranışını belirlemek üzere aynı çalışma pH=2,0'de tekrarlanmıştır. Farklı bir pH değerinde çalışıldığı için 4-KF standartları bu pH'da hazırlanarak yeni bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Fotokatalitik giderim çalışmalarında ortamda kalan klorofenol derişim hesabı bu grafik üzerinden yapılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. pH=2,0'de TiO<sub>2</sub> ve Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonları için 4-KF 'ün kalibrasyon grafiği

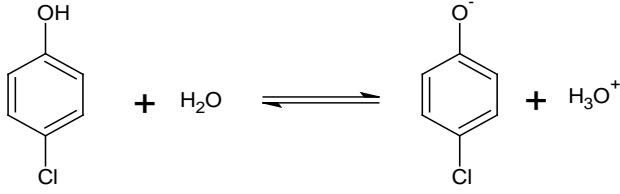


Şekil 3.11. TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=2,0'de adsorpsiyon grafiği

4-KF'ün karanlık ortamda pH=2,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda adsorpsiyon grafiği Şekil 3.11'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi karanlık ortamda 4-KF'ün pH=2,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda adsorpsiyonu veya giderimi söz konusu değildir. Bu pH'da TiO<sub>2</sub> yüzeyinin elektropozitif olduğu daha önce belirtilmiştir. Diğer taraftan

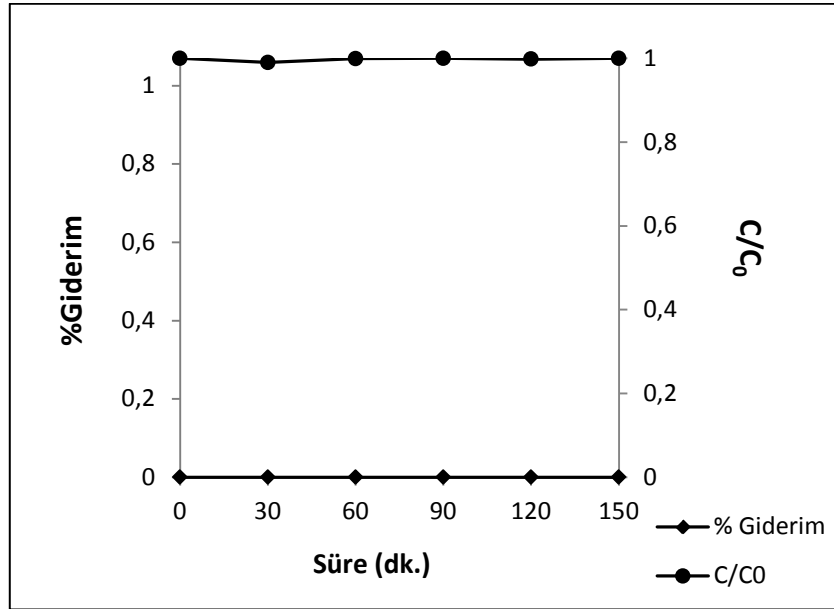


asidik ortamda denge sola yürüyeceğinden 4-KF bu pH'da iyonlaşmak yerine moleküler formda kalır ve böylece yüzeye adsorpsiyonun değişmemesi açıklanabilir.

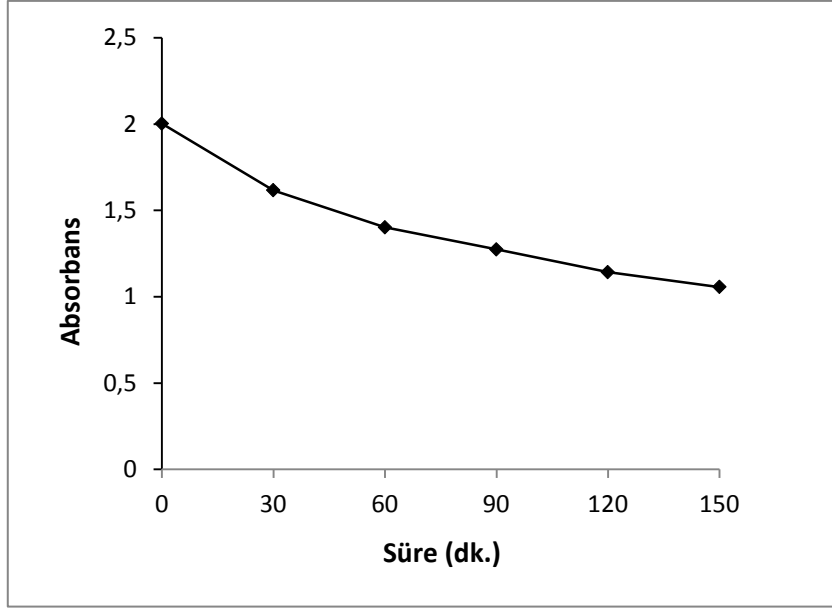


(18)

Bu verilerden elde edilen % giderim ve  $C/C_0$  grafiği Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=2,0'de karanlık ortamda % giderim ve  $C/C_0$  grafiği

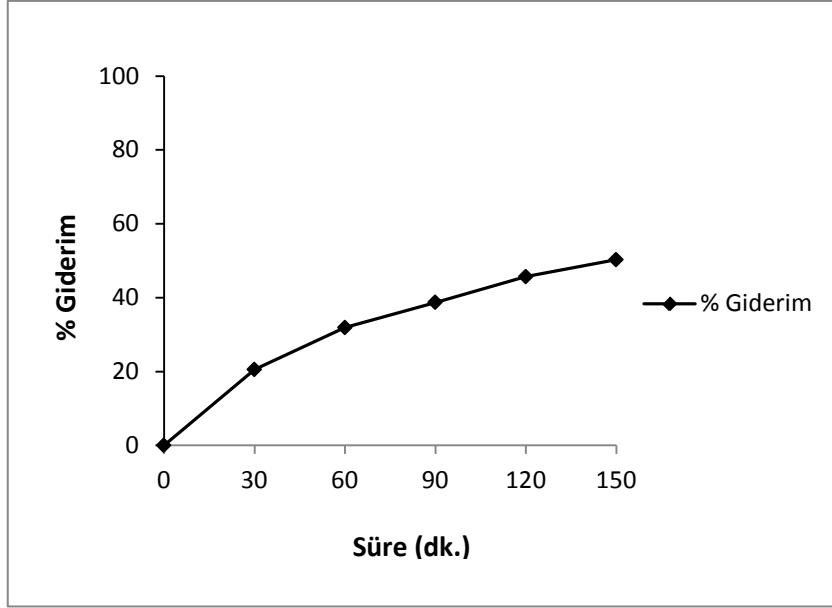


Şekil 3.13. 4-KF'ün pH=2,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-absorbans grafiği

4-KF'ün pH=2,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik gideriminde 365 nm'lik ışın kaynağı kullanılarak elde edilen ışınlama süresine karşı absorpsiyon değerleri Şekil 3.13'de verilmiştir.

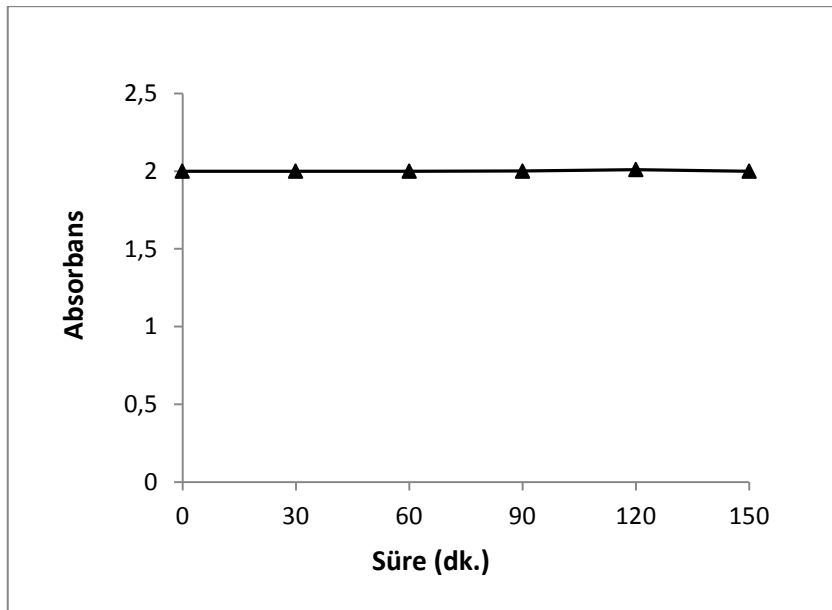
Fotokatalitik ortamda yürütülen 4-KF'ün pH=2,0 de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda ışınlama süresi-absorbans grafiğine (Şekil 3.13) bakıldığında 150. dakikaya kadar düzenli bir azalma görülmüştür. Şekil 3.10'da verilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen derişim verileri yoluyla % giderim oranları hesaplanmış ve Şekil 3.14'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi fotokatalitik ortamda 4-KF'ün TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda yaklaşık % 50 giderimi söz konusudur.

Fotokatalitik sistemler için genel olarak önerilen pH ≤ 2 ortamın etkin giderim sağlanabileceği önerisi 4-KF için çok geçerli görülmemektedir. Zira 30 dakikalık ışınlama süresince pH=2,0'de sadece % 20'lik giderim sağlanmıştır. 60 dakikalık sürece bakıldığında TiO<sub>2</sub>/UV sisteminde giderim oranı pH=6,5'da %90'larda iken bu değer pH=2,0'de %30'a düşmüştür. Kısacası bu pH'ta elde edilen giderim verileri 4-KF'ün kendi pH'sı olan 6,5'da elde edilenlerin çok altında kalmıştır.



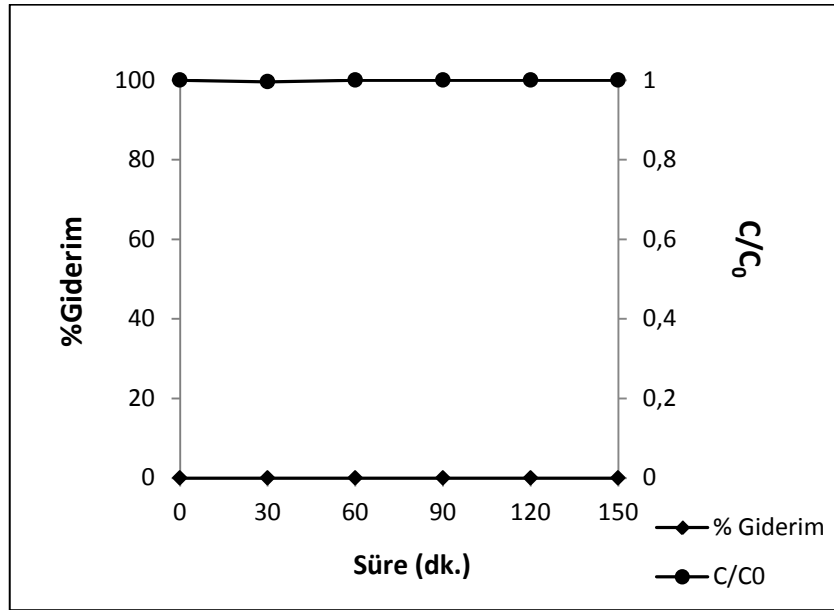
Şekil 3.14. 4-KF'ün pH=2,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

4-KF'ün pH=2,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda adsorpsiyon çalışmasına ait veriler aşağıda özetlenmiştir. Karanlık ortamda Ag-TiO<sub>2</sub> bulunan süspansiyon için 20 ppm derişiminde 4-KF'ün absorbands değerleri Şekil 3.15'de verilmiştir.



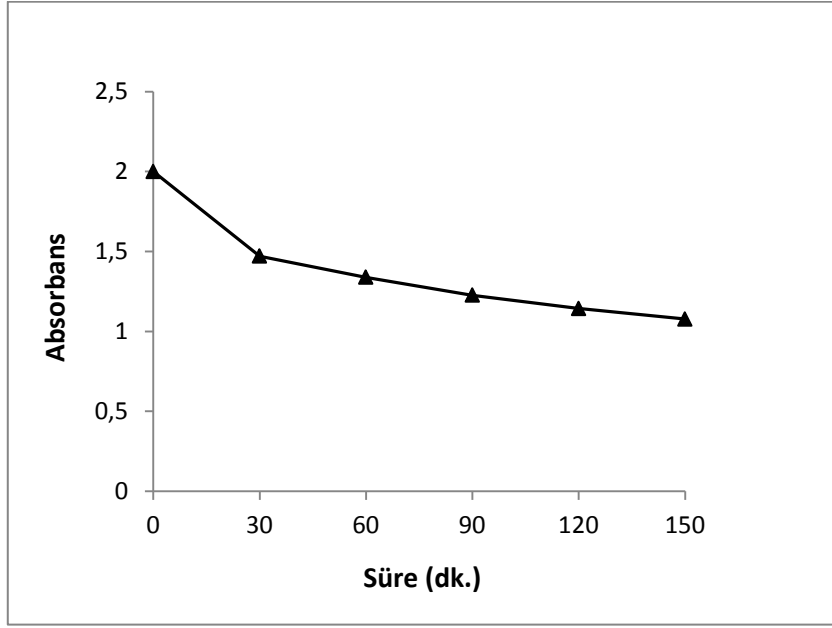
Şekil 3.15. Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=2,0'de adsorpsiyon grafiği

Karanlık ortamda yürütülen Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün adsorpsiyon grafiğine (Şekil 3.15) bakıldığında 150 dakika boyunca 4-KF derişiminin değişmediği görülmektedir. Bu değerlerle kalibrasyon denkleminde (Şekil 3.10) derişim hesabı yapılmış ve Şekil 3.16'daki % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği elde edilmiştir. Grafikteki veriler karanlık ortamda Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonda 4-KF'ün adsorpsiyonu veya giderimi olmadığını göstermiştir.

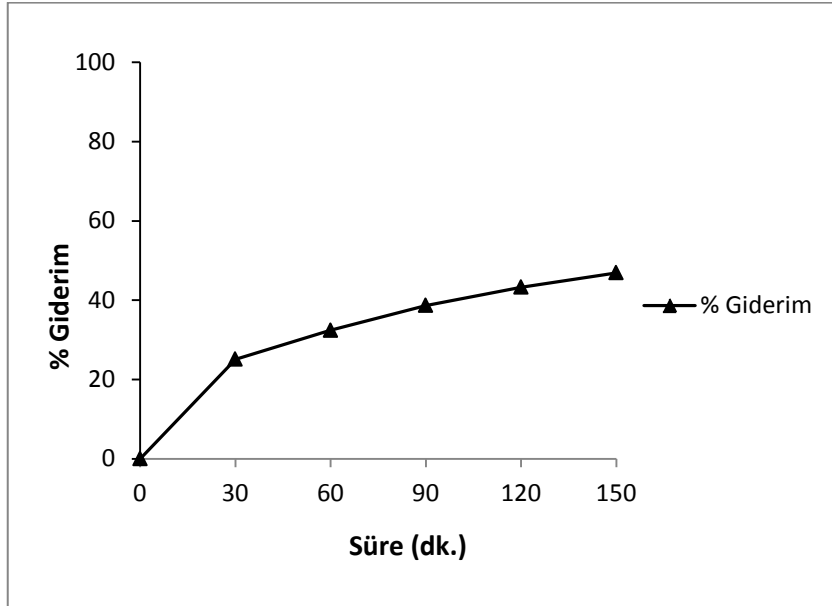


Şekil 3.16. Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=2,0'de karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

4-KF'ün pH=2,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik gideriminde 365 nm'lik ışın kaynağı kullanılarak elde edilen ışınlama süresine karşı absorpsiyon değerleri Şekil 3.17'de verilmiştir. Absorbans verilerinden derişim hesabı (Şekil 3.10) yapılmış daha sonrada % giderim oranlarına geçilmiştir. Giderim sonuçları Şekil 3.18'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 30 dakikada %25,10 ± 0,29 giderim sağlanmış olup bu değer yükleme yapılmamış TiO<sub>2</sub>/UV sistemindeki giderim değerinden (%20,54 ± 0,27) anlamlı şekilde daha yüksektir ve bu değerde Ag yüklenmesi ile daha etkin bir fotokatalitik giderim elde edilebileceğini açıklar. Bunlara ilave olarak pH=2,0'de elde edilen giderim verileri 4-KF'ün kendi pH'sı olan 6,5'da elde edilenlerin çok altında kalmıştır.



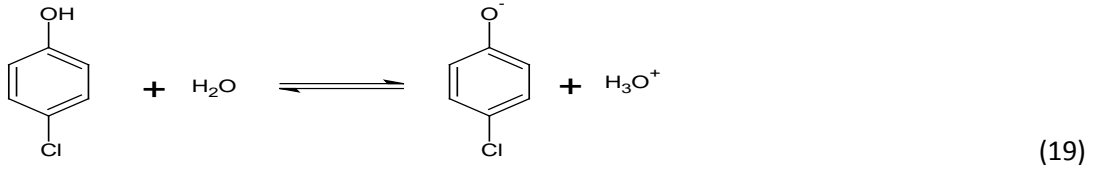
Şekil 3.17. 4-KF 'ün pH=2,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) ışınlama süresi-absorbans grafiği



Şekil 3.18. 4-KF'ün pH=2,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

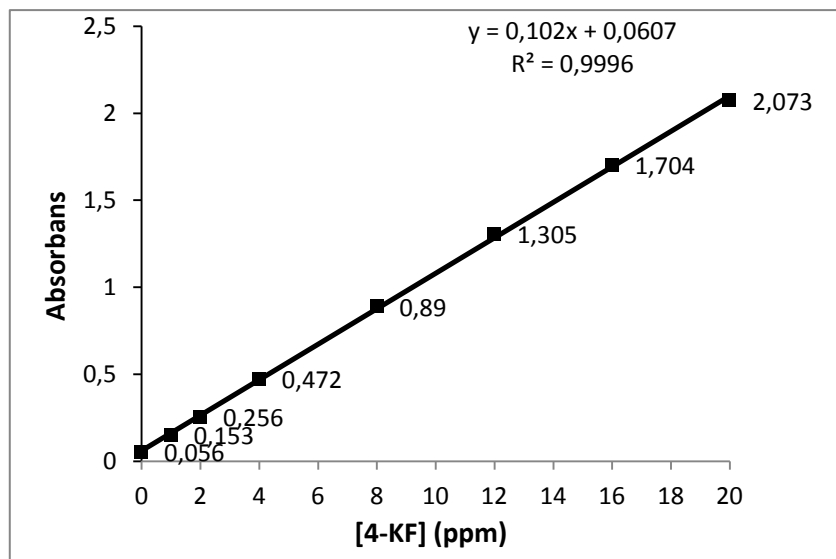
### 3. 1. 3. pH=8,0'de Giderim Bulguları

Bazı çalışmalar fotokatalitik sistemlerin pH>7 olduğu ortamlarda daha başarılı olduğunu belirtmektedir (Stafford vd., 1994; Serpone vd., 1995; Schmelling vd., 1997). 4-KF yapısında aromatik halka üzerindeki hidroksit grubundan dolayı organik alkollerin özelliklerini sergiler. Asidik ve bazik pH'da farklı iyonik yapılar olabileceğinden adsorpsiyon davranışı da farklı olabilir.



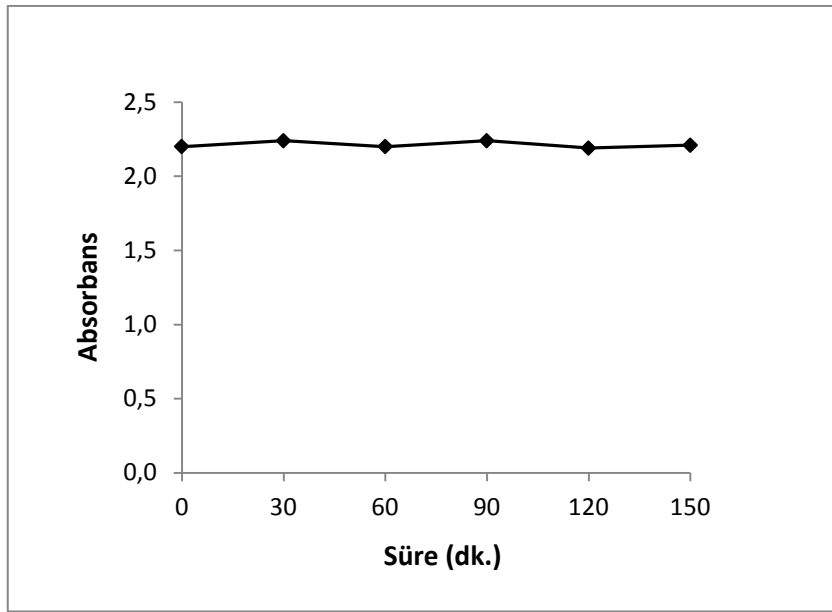
Asidik ortamda denge sola kayacağından 4-KF moleküler yapıdadır. Oysa bazik ortamda 4-KF iyonik yapıda olacağından TiO<sub>2</sub> yüzeyine adsorpsiyonu farklı olabilir. Bu açıklamalar ışığında 4-KF'ün pH= 8,0'de giderimi incelenmiştir.

4-KF'ün pH= 8,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda adsorpsiyon çalışması yapıldı. Farklı bir pH değerinde çalışıldığı için 4-KF standartları bu pH'da hazırlanarak yeni bir kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Fotokatalitik giderim, 4-KF'ün başlangıç derişim ve farklı ışınlama sürelerindeki derişim hesaplamalarında bu grafik kullanıldı.

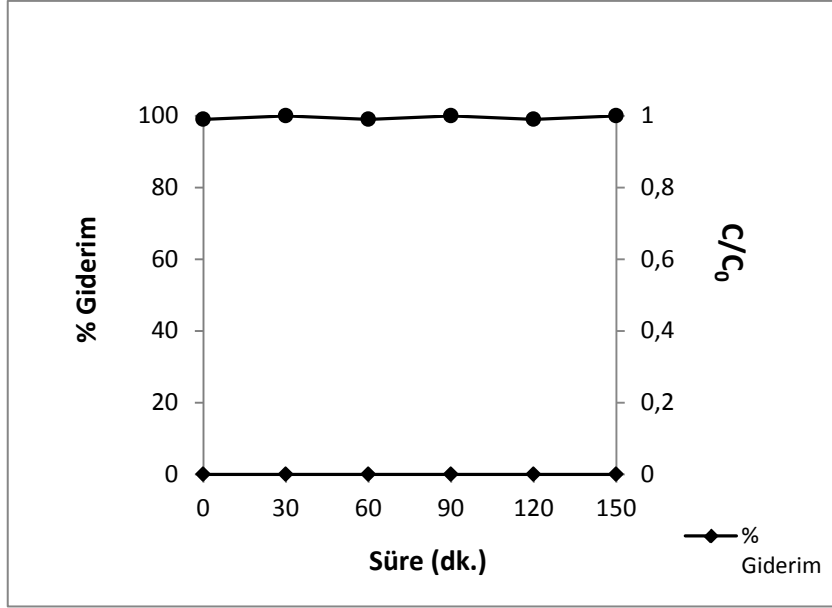


Şekil 3.19. TiO<sub>2</sub> ve Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonları için 4-KF 'ün kalibrasyon grafiği

Karanlık ortamda yürütülen  $TiO_2$  sulu süspansiyonunda 4-KF'ün adsorpsiyon grafiği Şekil 3.20'de verilmiştir. Bu grafikte mevcut veriler göz önüne alındığında 150 dakikalık bir çalkalama sürecinde klorofenolün  $TiO_2$  tarafından önemli oranda absorplanmadığı ve bu süre sonunda dengeye ulaştığı görülmüştür. Bu değerler 4-KF'ün kalibrasyon grafiğinden (Şekil 3.19) elde edilen eşitlikte yerine konularak derişim hesabı yapılarak başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan 4-KF derişimlerinden % giderim oranları hesaplanmıştır. Temas sürelerine göre karanlıkta 4-KF'ün  $TiO_2$  yüzeyine adsorpsiyon değerleri Şekil 3.21'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi karanlık ortamda  $TiO_2$  sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=8,0'de ışık olmaksızın giderimi söz konusu değildir. Aynı grafikte % giderim verilerinin yanı sıra 4-KF'ün derişim oranları da verilmiştir.

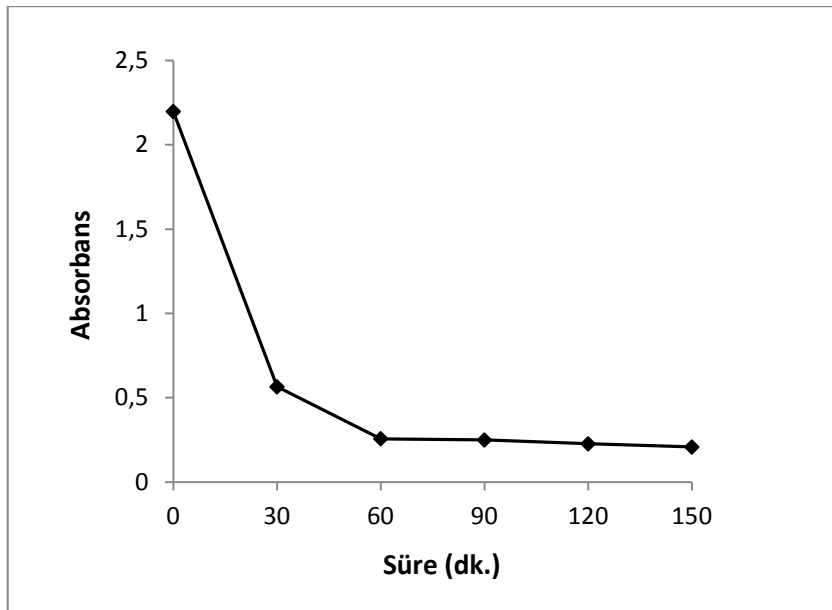


Şekil 3.20.  $TiO_2$  sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=8,0'de adsorpsiyon grafiği



Şekil 3.21. TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=8,0'de karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

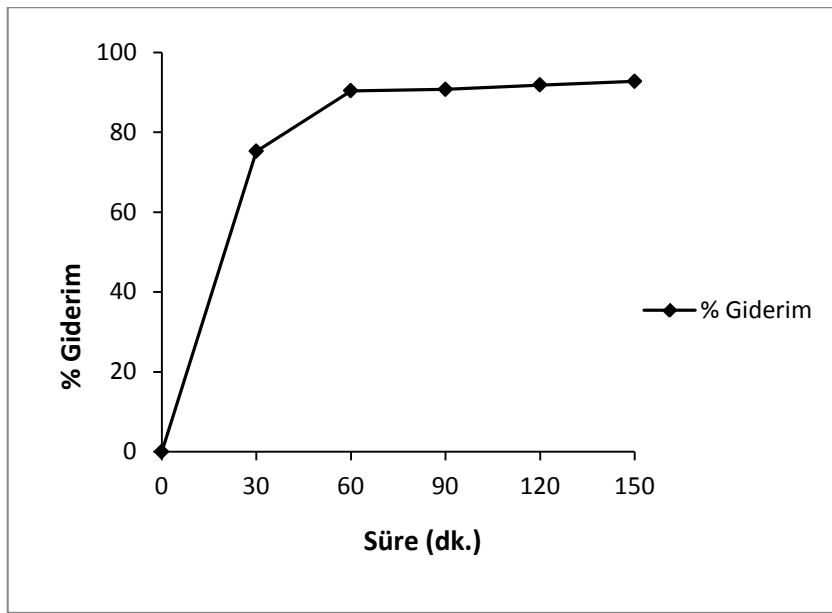
4-KF'ün pH=8,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik gideriminde 365 nm'lik ışın kaynağı kullanılarak elde edilen zamana karşı absorpsiyon değerleri Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.22. 4-KF 'ün pH=8,0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV, λ=365 nm) ışınlama süresi-% giderim grafiği

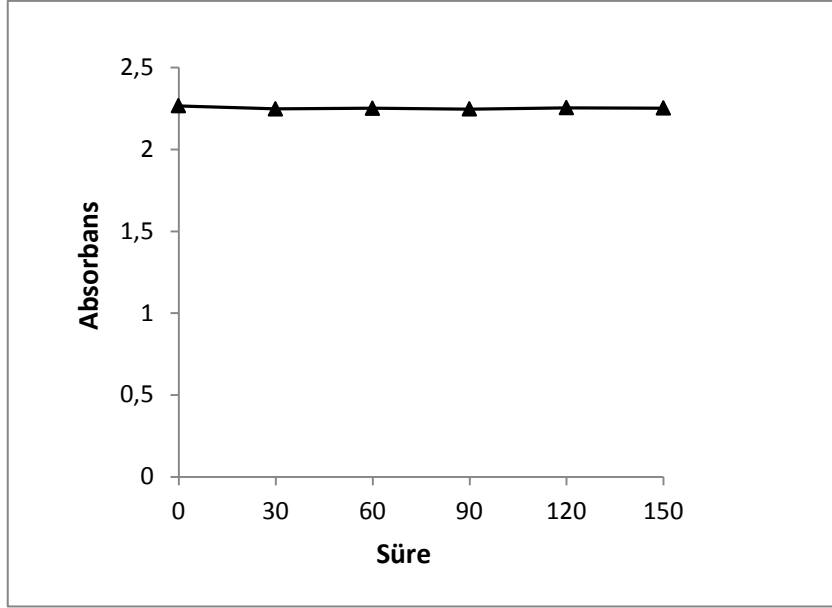


Elde edilen bu absorbands değerleri Şekil 3.19'daki kalibrasyon grafiği de kullanılarak % giderim değerleri hesaplanmış ve elde edilen veriler Şekil 3.23'de gösterilmiştir. Fotokatalitik ortamda yürütölen TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün ışınlama süresi-% giderim grafiğine (Şekil 3.22) bakıldığında ilk 30-60 dakikada önemli oranda giderim sağlanmışır. Giderim oranı 60. dakikada %90 iken bu oran 150 dakika sonunda %93'e ulaşmışır. 20 ppm klorofenol derişimi göz önüne alındığında önemli bir giderim sağlandığı söylenebilir yalnız bu giderim oranı klorofenolün kendi pH'sı olan 6,5'daki seviyeye ulaşamamışır.

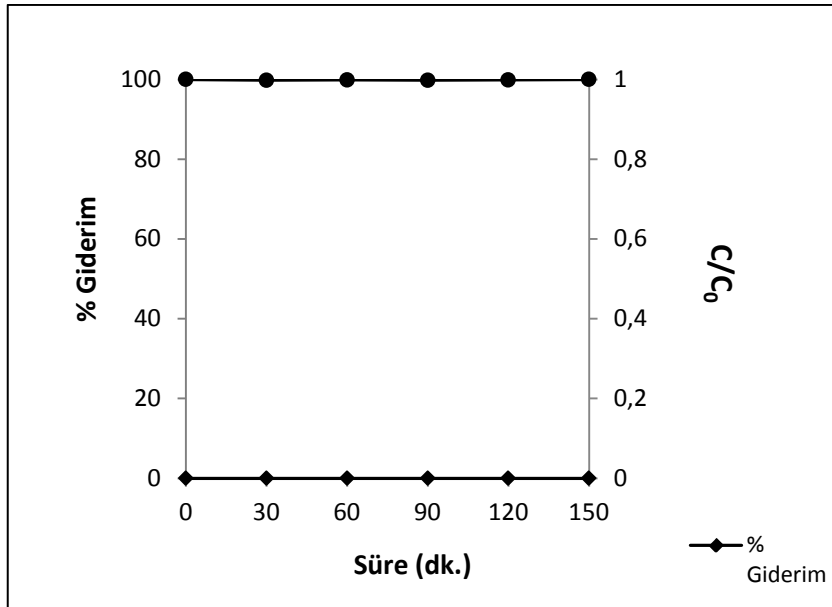


Şekil 3.23. 4-KF'ün pH=8.0'de TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

4-KF'ün pH= 8,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda adsorpsiyon çalışmasına ait veriler aşağıda özetlenmiştir. Karanlık ortamda Ag-TiO<sub>2</sub> bulunan süspansiyon için 20 ppm derişiminde 4-KF'ün absorbands değerleri Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24. Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün pH=8,0'de adsorpsiyon grafiği

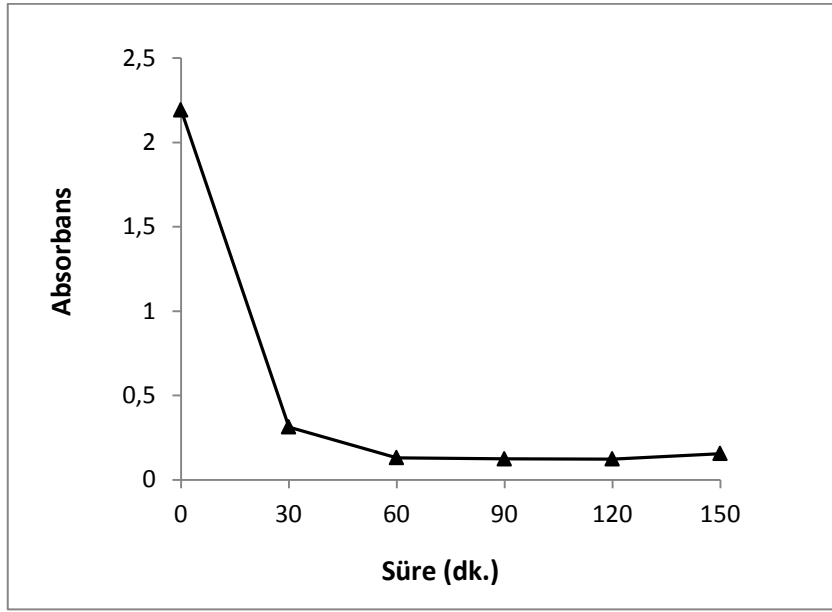


Şekil 3.25. Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF'ün pH=8,0'de karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

Karanlık ortamda yürütülen Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 4-KF 'ün adsorpsiyon grafiğine (Şekil 3.24) bakıldığında 150 dakika boyunca 4-KF derişiminin değişmediği görölmektedir. Bu değerler kalibrasyon grafiğindeki (Şekil 3.19) eşitlikte yerine konularak derişim hesabı yapılmış ve bunun sonucunda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği (Şekil 3.25) elde

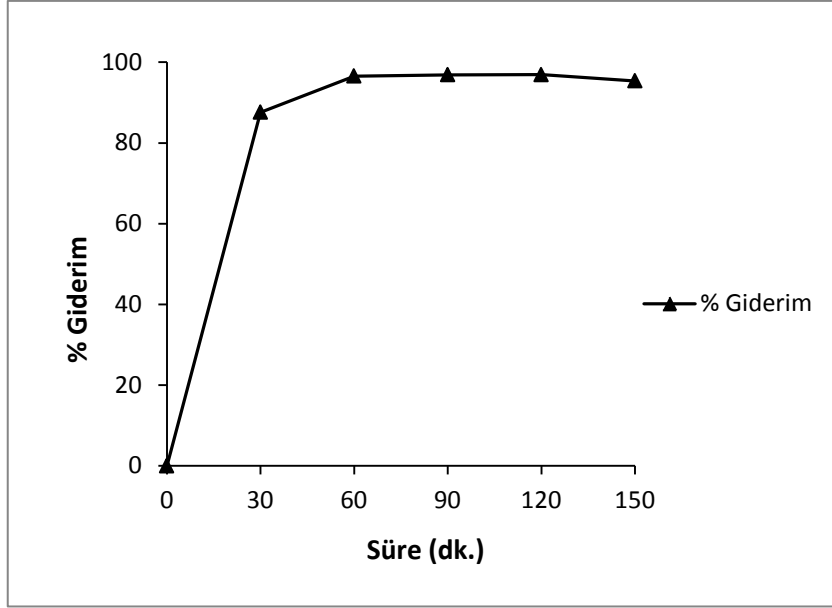
edilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi karanlık ortamda pH=8,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda pH 2,0'de ve 6,5'da olduğu gibi 4-KF'ün derişiminde herhangi bir değişim söz konusu değildir.

4-KF'ün pH=2,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik gideriminde 365 nm'lik ışın kaynağı kullanılarak elde edilen ışınlama süresine karşı absorpsiyon değerleri Şekil 3.26'da verilmiştir.



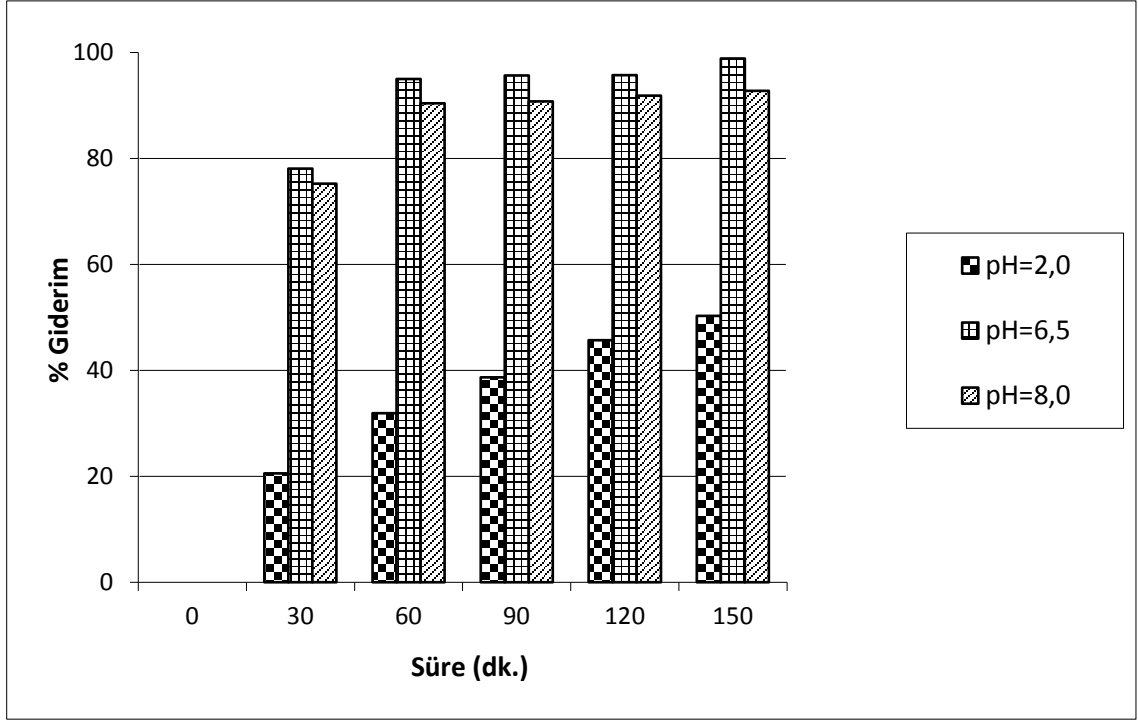
Şekil 3.26. 4-KF 'ün pH=8,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) ışınlama süresi-% giderim grafiği

Absorbans verileri Şekil 3.19'da verilen kalibrasyon grafiği denkleminde elde edilen derişim verileri yoluyla % giderim oranları hesaplanarak Şekil 3.27'de gösterilmiştir. Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda 30 dakika içinde 4-KF'ün derişiminde hızlı bir azalma olup  $87,17 \pm 0,05$  giderim sağlanmıştır. Bu değer yüklemeye yapılmamış TiO<sub>2</sub>/UV sistemindeki giderim değerinden ( $75,24 \pm 0,06$ ) anlamlı şekilde daha yüksektir. TiO<sub>2</sub>'e %1 oranında Ag yüklenmesi ile çok daha etkin bir fotokatalitik bozunma gerçekteştiği söylenebilir.

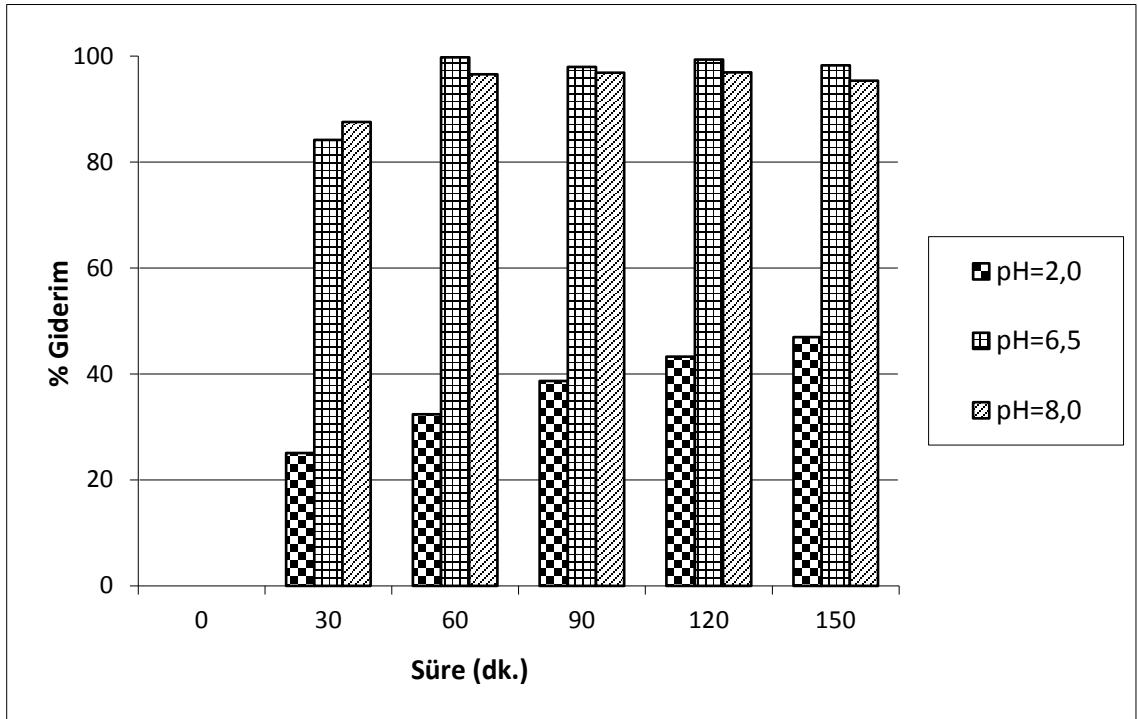


Şekil 3.27. 4-KF'ün pH=8,0'de Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

Yukarıda farklı pH'larda (2,0; 6,5; 8,0) yapılan fotokatalitik çalışmaların birlikte gösterildiği sütun grafikleri Şekil 3.28 ve 3.29'da verilmiştir. Bölüm 1.3'de ayrıntılarıyla tartışılmış olan literatür verilerindeki değerlendirmelerin aksine bu çalışmada pH=6,5'da yüksek giderim gözlenmiştir. 20 ppm derişimli 4-KF'ün hem TiO<sub>2</sub> hem de Ag-TiO<sub>2</sub> katalizörü eşliğinde tam bozunması gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 3.28. 4-KF'ün farklı pH'larda TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği



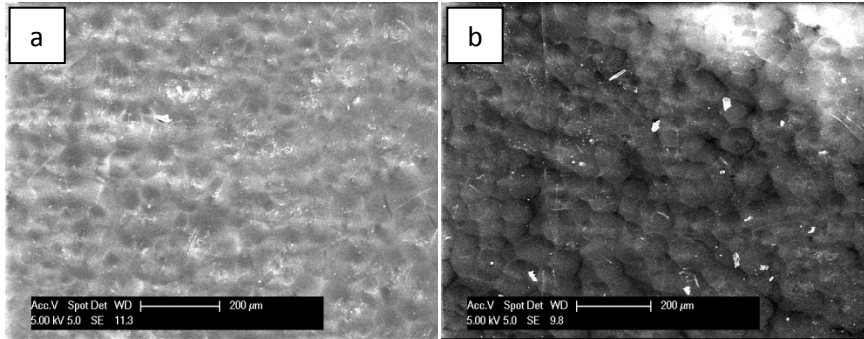
Şekil 3.29. 4-KF'ün farklı pH'larda Ag-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik ortamda (Ag-TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

### 3.2. PCL ve TiO<sub>2</sub>-PCL Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında yükleme yapılmamış ve yapılmış PCL ile 4-KF'ün giderimi kendi pH'sı olan 6,5'da farklı yükleme oranlarında ve farklı ışın kaynakları (365 nm ve 254 nm) için test edilmiş olup veriler aşağıda özetlenmiştir. Süspansiyon çalışmalarına benzer şekilde kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır. Süspansiyon çalışmasından elde edilen bulgular 4-KF'ün kendi pH'ında daha etkin olarak giderildiğini göstermektedir. Bu nedenle sadece pH=6,5'da çalışılmıştır.

#### 3.2.1. Yükleme Yapılmamış PCL ile Giderim Bulguları

Çözücüyle çözülüp petri kaplarına dökülen PCL'in hava ile temas eden yüzeyi ile petri kabına temas eden yüzeyi arasında morfolojik olarak farklılıklar oluşacağından PCL'in alt ve üst yüzeyinin ayrı ayrı SEM görüntüleri alınmıştır. Herhangi bir yükleme yapılmamış olan PCL'in SEM fotoğrafı Şekil 3.30'da verilmiştir.



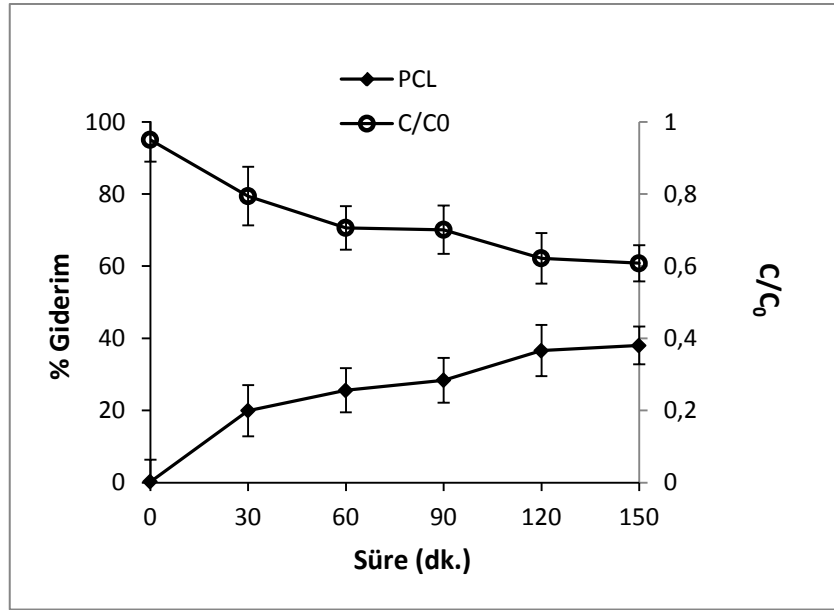
Şekil 3.30. PCL'un SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü  
a) PCL'un üst yüzeyi, b) PCL'un alt yüzeyi

Öncelikli olarak 4-KF'ün yükleme yapılmamış PCL tarafından adsorplanıp adsorplanmadığını belirlemek amacıyla karanlık ortamda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla 20 ppm derişimli 4-KF'ün farklı örnek hacimleri ve PCL kütleleri ile bir seri çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1. 4-KF'ün (20 ppm) PCL ile karanlık ortamda adsorpsiyonunda deneysel şartlar

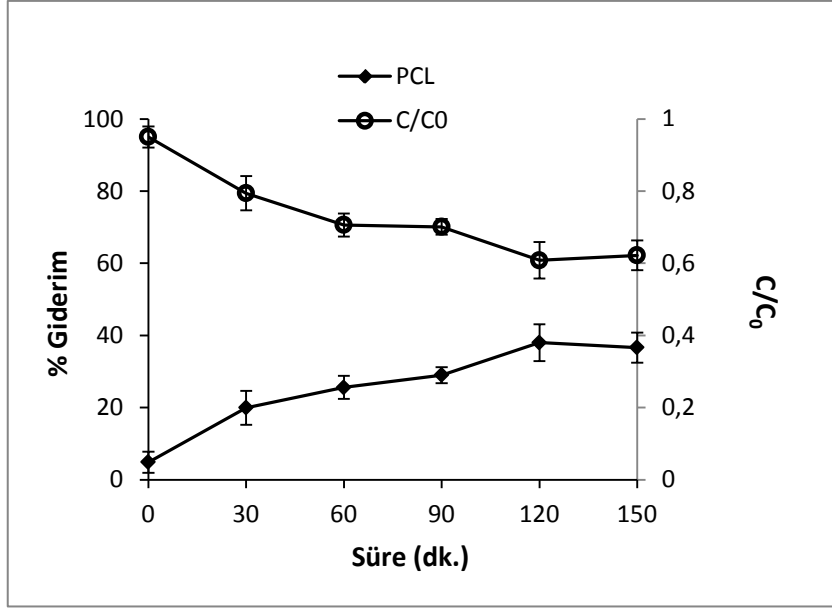
| PCL kütlesi (g) | 20 ppm 4-KF hacmi (mL) |
|-----------------|------------------------|
| 0,08            | 5                      |
| 0,08            | 2,5                    |
| 0,16            | 2,5                    |

Elde edilen verilerden hesaplanan % giderim ve  $C/C_0$  değerleri Çizelge 3.1'deki sıralama ile Şekil 3.31, 3.32 ve 3.33'de verilmiştir. Buna ilaveten 150 dakika adsorpsiyon değeri artış gösteren 0,16 g PCL kütlesine karşılık 2,5 mL hacimli 4-KF'ün daha uzun süreçteki adsorpsiyonu da incelenmiş olup Şekil 3.34'de verilmiştir.



Şekil 3.31. 4-KF'ün (20 ppm, 5 mL) PCL (0,08g) ile karanlık ortamda % giderim ve  $C/C_0$  grafiği

Şekil 3.31'de görüldüğü gibi herhangi bir pH ayarlaması yapmadan 4-KF PCL tarafından önemli ölçüde adsorplanmıştır. Adsorpsiyon 150 dakikaya kadar düzenli olarak artmış sonra dengeye gelerek sabit kalmıştır. Bu süreçte 20 ppm 4-KF'ün %38'i PCL tarafından (0,08 g) adsorplanmıştır.

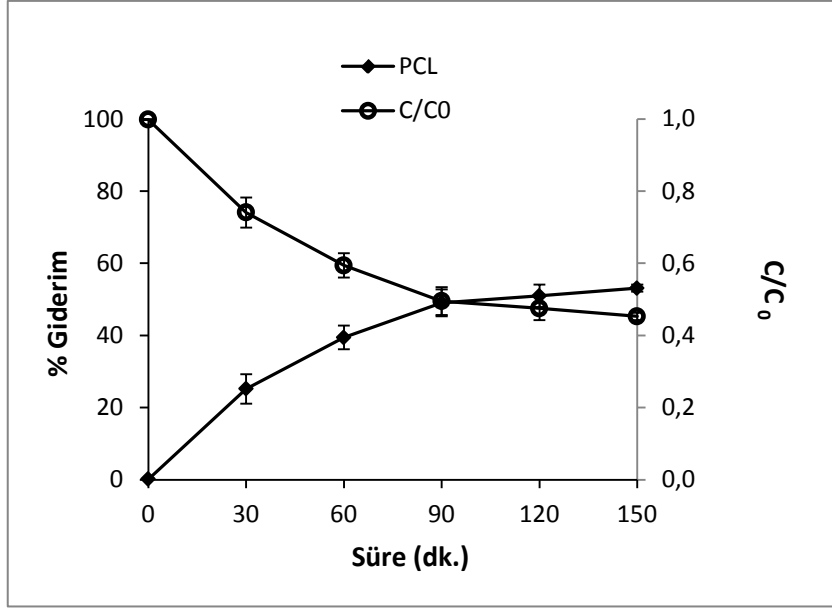


Şekil 3.32. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,08g) ile karanlık ortamda % giderim ve  $C/C_0$  grafiği

Şekil 3.32'de 4-KF'ün karanlık ortamda PCL tarafından % giderim ve  $C/C_0$  grafiği verilmiştir. Adsorpsiyon 150 dakikaya kadar düzenli olarak artmış sonra dengeye gelerek sabit kalmıştır. Bu süreçte 4-KF'ün %37'si PCL tarafından adsorplanmıştır. Örnek hacminin yarıya düşürülmesi sonucunda PCL adsorpsiyonunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu da adsorpsiyonun hacimden bağımsız olduğunu gösterir.

Şekil 3.33 ve 3.34'de verilen çalışmalarda PCL'in kütlesinin adsorpsiyona etkilerini görebilmek için örnek hacmi sabit tutularak (2,5 mL) PCL kütlesi iki katına (0,16 g) çıkarılmıştır.



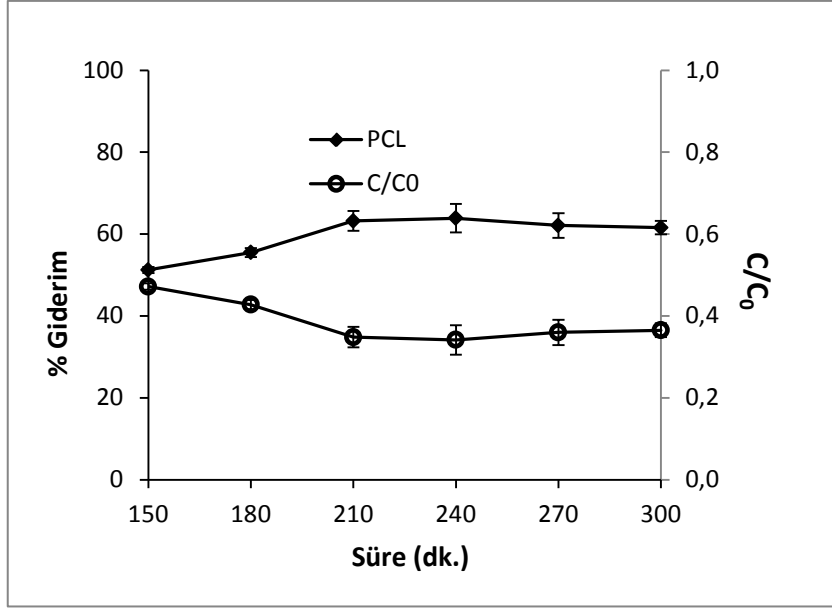


Şekil 3.33. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,16g) ile karanlık ortamda % giderim ve  $C/C_0$  grafiği

Şekil 3.33'de 4-KF'ün karanlık ortamda PCL tarafından adsorpsiyonu 150 dakikaya kadar düzenli olarak artmıştır. Bu süreçte 20 ppm 4-KF'ün %53'ü PCL tarafından (0,16 g) adsorplanmıştır. PCL kütlesinin artmasıyla beraber 4-KF'ün adsorplanma oranı da artmıştır.

PCL kütlesini artırarak yapılan bu çalışmada adsorplanma sürecinin devam ettiği düşünülerek aynı hacim (2,5 mL) ve PCL kütlesinde (0,16 g) 150 dakika karanlıkta bekletme süresi sonrasında bir 150 dakika daha (toplam 300 dk.) karanlıkta adsorpsiyon izlendi ve bu veriler Şekil 3.34'de verildi.

Şekil 3.34'de görüldüğü gibi 4-KF'ün adsorplanması 210 dakikaya kadar devam etmiş ve daha sonra dengeye ulaşmıştır. Karanlık ortamda 150 dakikalık bekleme sürecinde 4-KF'ün %51'i adsorplanırken 300 dakika sonunda bu oran %62'ye yükselerek dengeye ulaşmıştır.

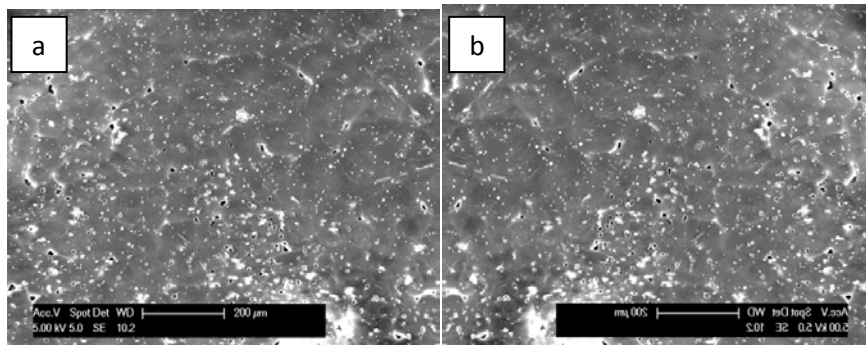


Şekil 3.34. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,16g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

### 3.2.2. TiO<sub>2</sub> Yükleme Yapılmış PCL ile Giderim Bulguları

#### 3.2.2.1. TiO<sub>2</sub>'nin PCL İçine Yüklendiği Çalışmalar

İçine n-TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL'in yükleme sonrasında çekilmiş olan SEM görüntüsü Şekil 3.35'de verilmiştir.



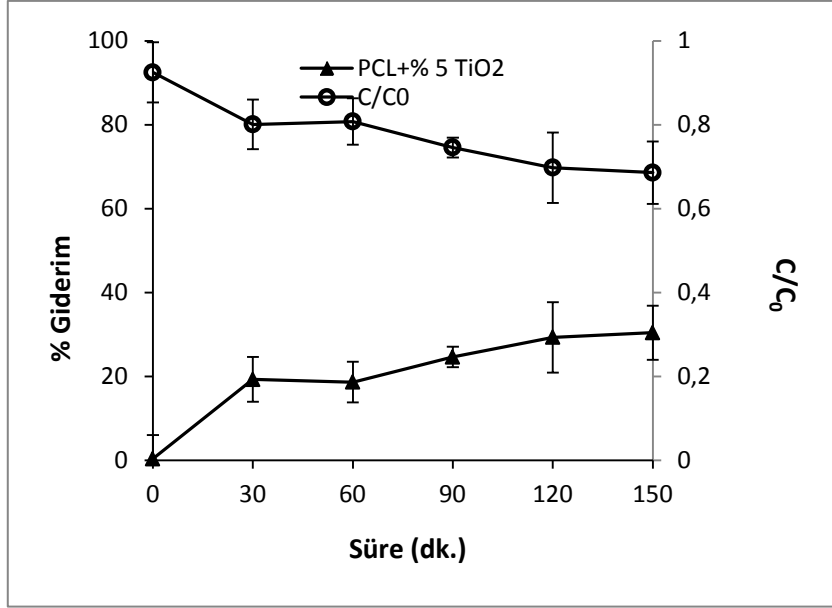
Şekil 3.35. İçine n-TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL'in SEM görüntüsü a) Yükleme yapılmış PCL'in üst yüzeyi, b) Yükleme yapılmış PCL'in alt yüzeyi

4-KF'ün yükleme yapılmış PCL tarafından adsorplanıp adsorplanmadığını belirlemek amacıyla karanlık ortamda adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla PCL'e  $\text{TiO}_2$ 'in farklı miktarları yüklenerek 20 ppm derişimli 4-KF'ün, farklı örnek hacimleri ve PCL kütleleri için bir seri çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.2. 4-KF'ün (20 ppm), PCL içine yüklenen  $\text{TiO}_2$  ile karanlık ortamda adsorpsiyonunda deneysel şartlar

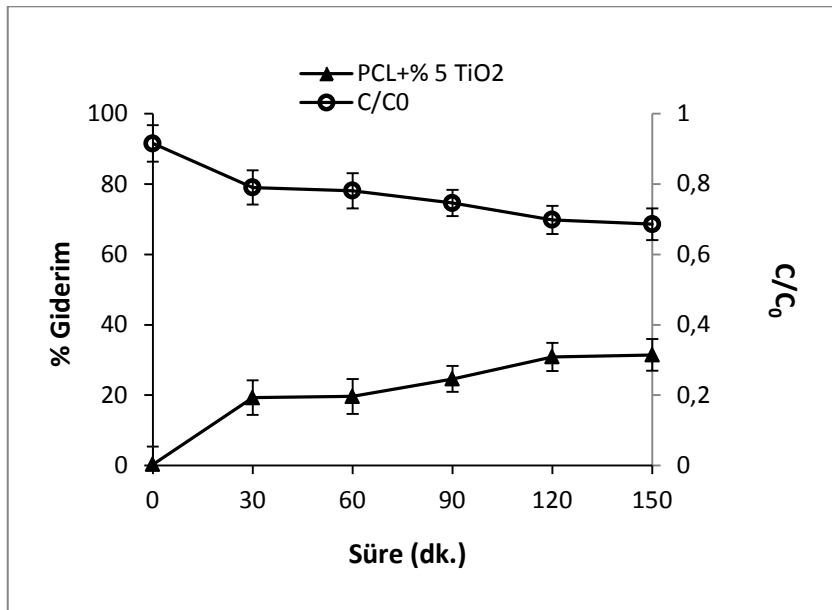
| PCL içine yüklenen $\text{TiO}_2$ miktarı (g) | PCL + %5 $\text{TiO}_2$ kütlesi (g)  | 20 ppm 4-KF hacmi (mL) |
|---|--------------------------------------|------------------------|
| 0,2   | 0,08                                 | 5                      |
| 0,2   | 0,08                                 | 2,5                    |
| 0,2   | 0,16                                 | 2,5                    |
| PCL içine yüklenen $\text{TiO}_2$ miktarı (g) | PCL + %10 $\text{TiO}_2$ kütlesi (g) | 20 ppm 4-KF hacmi (mL) |
| 0,4   | 0,16                                 | 2,5                    |

Elde edilen verilerden hesaplanan değerler Çizelge 3.2'deki sıralama ile Şekil 3.36, 3.37 ve 3.38'de verilmiştir.



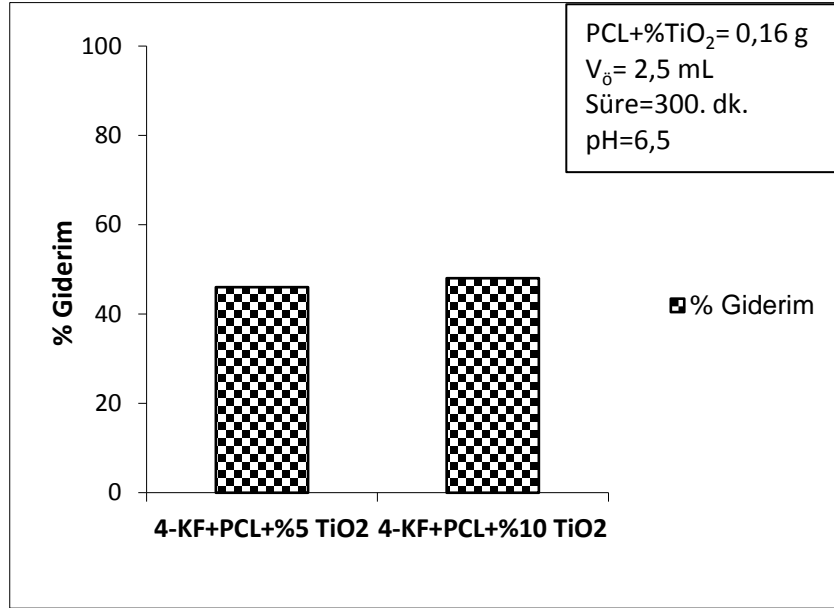
Şekil 3.36. 4-KF'nin (20 ppm, 5 mL) PCL +% 5 TiO<sub>2</sub> (0,08g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

Şekil 3.36'de görüldüğü gibi 4-KF, içine TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL (0,08 g) tarafından yaklaşık %30 oranında adsorplanmıştır. Adsorpsiyon 120 dakikaya kadar artmış sonra dengeye gelerek sabit kalmıştır.



Şekil 3.37. 4-KF'nin (20 ppm, 2,5 mL) PCL +%5 TiO<sub>2</sub> (0,08g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

Şekil 3.37’de 4-KF’ün karanlık ortamda PCL +%5 TiO<sub>2</sub> tarafından % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği verilmiştir. Adsorpsiyon 120 dakikaya kadar artmış sonra dengeye gelerek sabit kalmıştır. 4-KF’ün %31’i PCL +% 5 TiO<sub>2</sub> (0,08g) tarafından adsorplanmıştır. Örnek hacminin yarıya düşürülmesi sonucunda 4-KF’ün TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL ile adsorpsiyonunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 3.38. 4-KF’ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL +%5 TiO<sub>2</sub> ve PCL +%10TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile karanlık ortamda 300. dakikadaki % giderim grafiği

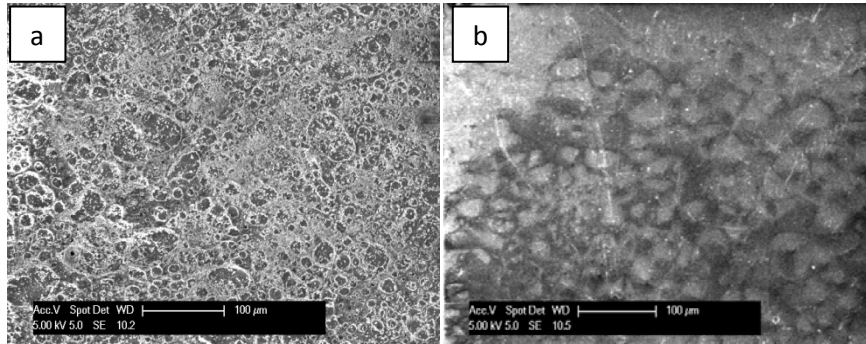
PCL +%5 TiO<sub>2</sub> ile yükleme yapılmamış PCL verilerine benzer şekilde polimer miktarı 0,16 g, 4-KF hacmi 2,5 mL tutularak yapılan adsorpsiyon çalışmasında %46 giderim belirlenmiştir (Şekil 3.38). Bu giderim oranı 300 dakika için sabit kalmıştır. PCL +%5 TiO<sub>2</sub>’in kütlesinin artması sonucu 4-KF’ün adsorplama oranı da artmıştır.

TiO<sub>2</sub>’in PCL içindeki miktarı artırılarak (0,4 g) oluşturulan polimer (PCL +%10 TiO<sub>2</sub>) ile 4-KF’ün aynı hacim (2,5 mL) ve PCL kütlesinde (0,16 g) adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Yapılan bu çalışmanın amacı PCL içindeki nano-TiO<sub>2</sub>’in 4-KF’ün adsorpsiyonundaki etkisini daha iyi belirleyebilmektir. 4-KF’ün, PCL +%10 TiO<sub>2</sub> ile yapılan adsorpsiyon çalışmasındaki giderim oranı %48 olarak belirlenmiştir. Bu giderim oranı 300 dakika için sabit kalmıştır. Yüklenen TiO<sub>2</sub>’in miktarının artırılması azda olsa adsorpsiyon oranını yükseltmiştir (Şekil 3.38).

PCL içine  $\text{TiO}_2$  nano parçacıklarının yüklemesi ile karanlık ortamda yapılan çalışmalar ile aynı şartlarda (PCL kütlesi=0,08 g ve örnek hacmi=5/2,5 mL) yükleme yapılmamış PCL ile yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında beklenenin aksi sonuçlar elde edilmiştir. Yükleme yapılmış PCL ile 4-KF'ün adsorplanma oranı, yükleme yapılmamış olan PCL adsorplanma oranından daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni PCL gözeneklerinin nano- $\text{TiO}_2$  katalizörü tarafından belli oranda kapatılması olarak düşünülmüştür. Bu verilerin değerlendirilmesi sonucunda nano- $\text{TiO}_2$  katalizörü PCL yüzeyine yükleme yapılarak çalışılmıştır.

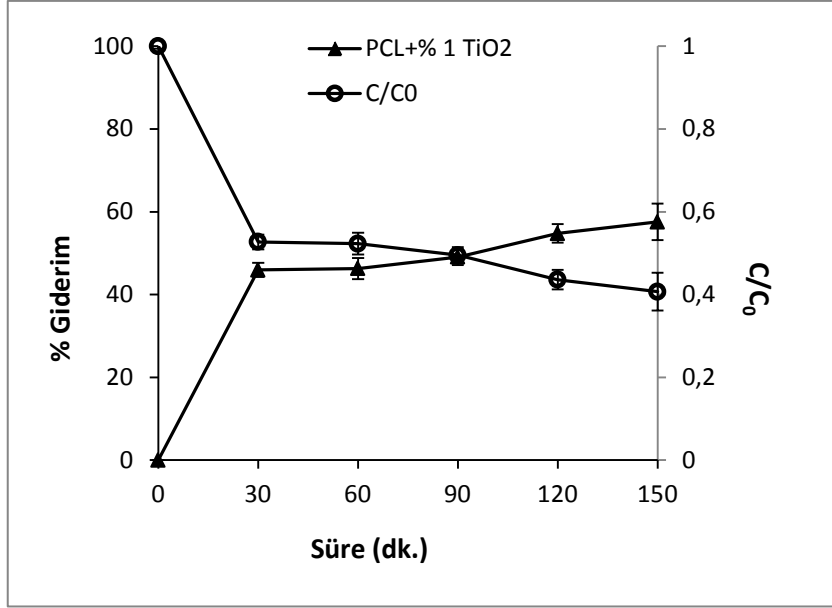
### 3.2.2.2. $\text{TiO}_2$ 'nin PCL Yüzeyine Yüklendiği Çalışmalar

Sprey sistemde teknik şartlar yüzeye sadece %1  $\text{TiO}_2$  yüklenmesini olanaklı kılmıştır.  $\text{TiO}_2$  oranının %5 veya %10 yüklenmesinde polimer yüzeyi önce ince bir  $\text{TiO}_2$  tabakası ile kaplandığından diğer nano parçacıkların yüzeye tutunmasını engellemiştir. Yüzeyine n- $\text{TiO}_2$  yüklenmiş PCL'in yükleme sonrasında çekilmiş olan SEM görüntüsü Şekil 3.39'da verilmiştir.



Şekil 3.39. Yüzeyine n- $\text{TiO}_2$  yüklenmiş PCL'in SEM görüntüsü. a) Yükleme yapılmış PCL'in üst yüzeyi, b) Yükleme yapılmış PCL'in alt yüzeyi

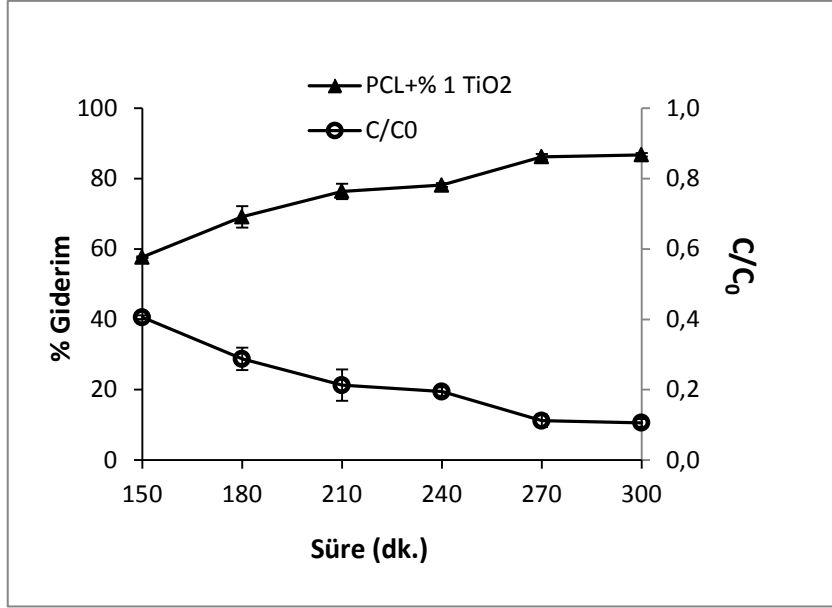
Bu çalışmada örnek hacmi 2,5 mL alınan 20 ppm derişimli 4- KF giderimi, sadece kütlesi 0,16 g PCL+%1  $\text{TiO}_2$  varlığında incelenmiştir. Şekil 3.40 ve 3.41'de verilen sonuçlar PCL'in yüzeyine %1  $\text{TiO}_2$  yüklemesi yapılmış polimerlerle elde edilmiştir.



Şekil 3.40. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%1 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

Şekil 3.40'da 4-KF'ün karanlık ortamda %1TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL tarafından adsorpsiyonu 30 dakikaya kadar hızlı bir şekilde artmış daha sonra bu artış yavaşlayarak devam etmiştir. Bu süreçte 20 ppm 4-KF'ün %58'i adsorplanmıştır. PCL'in yüzeyine yükleme yapılması ve yüklenmiş PCL'in kütlesinin artması ile beraber 4-KF'ün adsorplanma oranında önemli bir artış gözlenmiştir.

Yüzeyine %1TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL ile yapılan bu çalışmada adsorplanma sürecinin devam ettiği düşünülerek aynı hacim (2,5 mL) ve PCL+%1 TiO<sub>2</sub> kütlesinde (0,16 g) 150 dakika karanlıkta bekletme süresi sonrasında bir 150 dakika daha (toplam 300 dk.) karanlıkta adsorpsiyon izlenmiş ve bu veriler Şekil 3.41'de verilmiştir.



Şekil 3.41. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%1 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile karanlık ortamda % giderim ve C/C<sub>0</sub> grafiği

Şekil 3.41'de görüldüğü gibi 4-KF'ün adsorplanması 270 dakikaya kadar devam etmiş ve daha sonra dengeye ulaşmıştır. Karanlık ortamda 150 dakikalık bekleme sürecinde 4-KF'ün %58'i adsorplanırken 300 dakika sonunda bu oran önemli oranda yükselerek (%87) dengeye ulaşmıştır.

### 3.2.3. Yükleme Yapılmamış PCL ile UV (Fotoliz) Giderim Bulguları

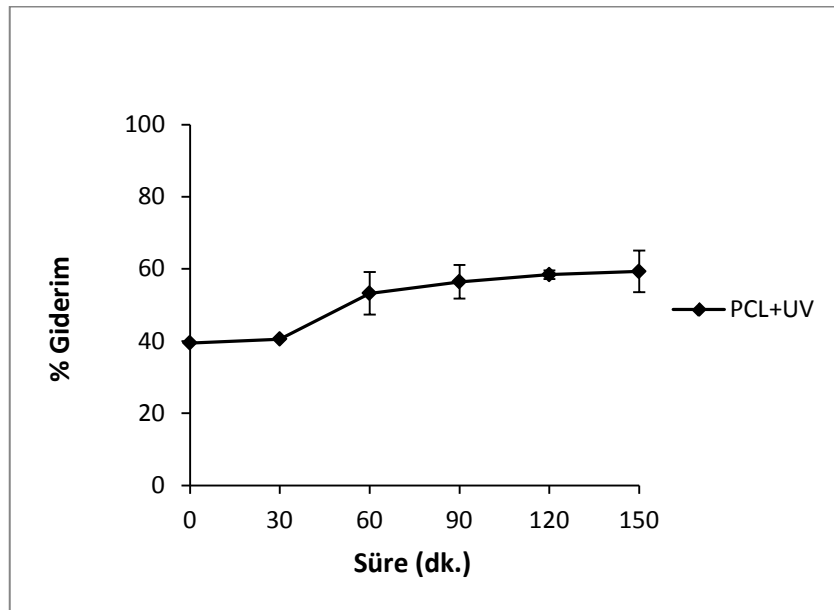
4-KF'ün, UV (Fotoliz) sistemlerde yükleme yapılmamış PCL tarafından giderimini belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla farklı ışın dalga boyuna sahip ışık kaynakları kullanılarak 20 ppm derişimli 4-KF'ün farklı örnek hacimleri ve PCL kütleleri ile çalışılmıştır. Bu çalışmalar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.



Çizelge 3.3. 4-KF'ün (20 ppm), PCL ile UV (fotoliz) ortamında deneysel şartlar

| PCL kütlesi<br>(g) | 20 ppm 4-KF hacmi<br>(mL) | Işınlama öncesi<br>bekletme süresi (dk.) | Işın dalga boyu<br>(nm) |
|--------------------|---------------------------|--|-------------------------|
| 0,08               | 5                         | 150                                      | 365                     |
| 0,08               | 2,5                       | 150                                      | 365                     |
| 0,16               | 2,5                       | 150                                      | 365                     |
| 0,16               | 2,5                       | 150                                      | 254                     |

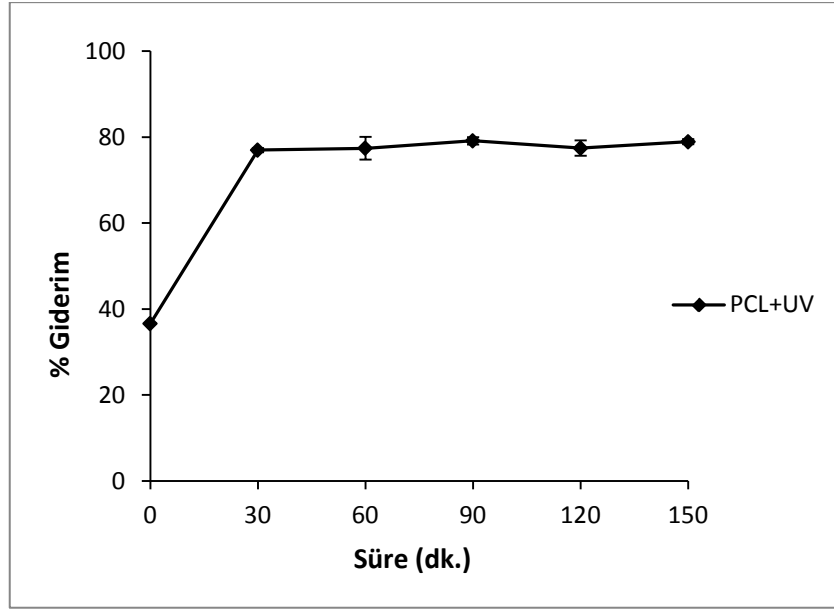
Elde edilen verilerden hesaplanan % giderim değerleri Çizelge 3.3'deki sıralama ile Şekil 3.42-3.45'de verilmiştir.



Şekil 3.42. 4-KF'ün (20 ppm, 5 mL) PCL (0,08g) ile UV (fotoliz /  $\lambda=365$  nm) ortamında % giderim grafiği

4-KF'ün, PCL ile 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 365 nm dalga boylu UV ışığı altında 150 dakika boyunca fotoliz giderimi incelendi. Karanlıkta PCL ile adsorplanan klorofenol oranı ( $39,48 \pm 0,01$ ) ışınlama sonrası %59'a ulaşmıştır (Şekil 3.42). O halde 4-KF'ün PCL ile adsorplanan giderimine ilave olarak yaklaşık %20'si de UV (fotoliz) yoluyla giderilmiştir. Burada belirtmek gerekir ki ışınlama ile 4-KF adsorplanmanın dışında parçalanarak giderilmiştir.

Yukarıdaki giderim sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda PCL kütlesi (0,08 g) sabit tutulup aynı derişimli 4-KF'ün (20 ppm) örnek hacmi yarıya (2,5 mL) düşürülerek aynı çalışma tekrarlandı.

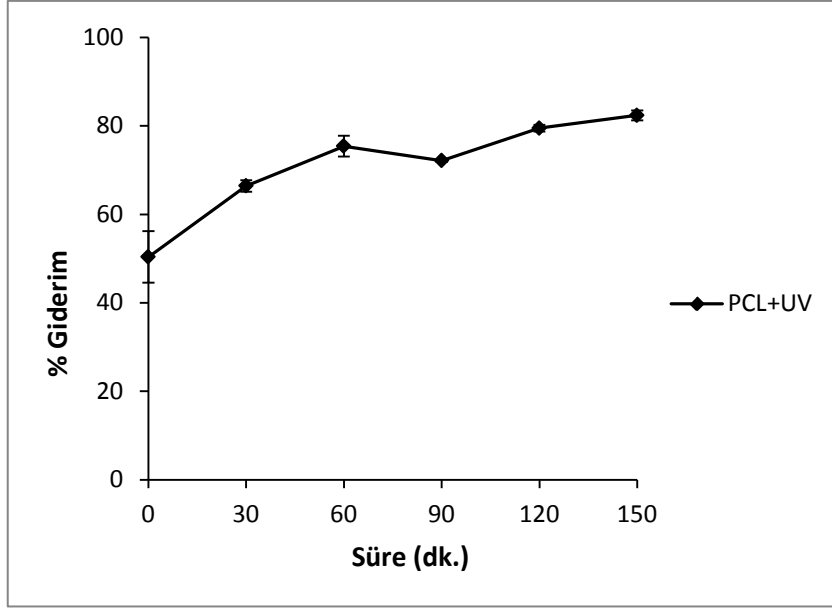


Şekil 3.43. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,08g) ile UV (fotoliz /  $\lambda=365$  nm) ortamında % giderim grafiği

4-KF'ün, PCL ile 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 365 nm dalga boylu UV ışığı altında 150 dakika boyunca UV (fotoliz) giderimi incelendi. Işınlama sonunda Şekil 3.43'de görüldüğü gibi PCL üzerinden yaklaşık %79 giderim gerçekleşmiştir. Karanlıkta PCL ile adsorplanan klorofenolün %37'sine ilave olarak yaklaşık %42'si de UV (fotoliz) yoluyla parçalanarak giderilmiştir.

4-KF'ün örnek hacminin yarıya düşürülmesi sonucu giderim verilerinde önemli yükselmeler görüldüğü için bundan sonraki çalışmalarda bu hacimde (2,5 mL) yapılmıştır.

Yüzey alanının UV (fotoliz) ortamında etkisini belirlemek için daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan PCL kütlesi (0,08 g) iki katına çıkarılarak bir seri çalışma yapılmıştır.

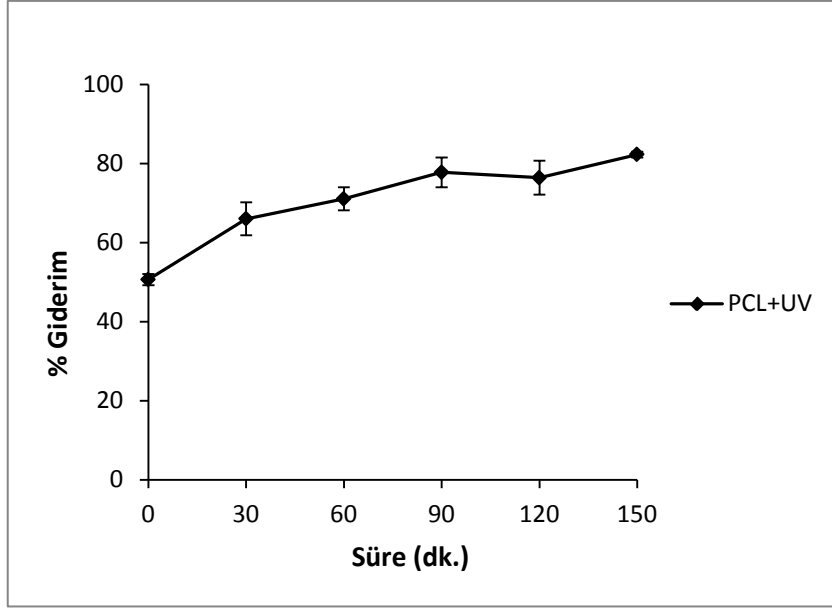


Şekil 3.44. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,16g) ile UV (fotoliz /  $\lambda=365$  nm) ortamında % giderim grafiği

Şekil 3.44'de 4-KF'ün, PCL ile 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 365 nm dalga boylu UV ışığı altında 150 dakika boyunca UV (fotoliz) giderimi incelenmiştir. 150 dakika sonunda PCL üzerinden yaklaşık %82 giderim gerçekleşmiştir (Şekil 3.44). Karanlıkta PCL ile adsorplanan klorofenolün %50'sine ilave olarak yaklaşık %32'si de UV (fotoliz) yoluyla parçalanarak giderilmiştir.

UV (fotoliz) ortamında 4-KF'ün giderimi artan PCL kütlesi ile artış gösterdiği için bundan sonraki çalışmalarda ilk çalışılan PCL kütlesinin (0,08 g) iki katıyla (0,16 g) çalışılmıştır.

UV (fotoliz) sistemlerinde çalışılan ışık kaynağı ve dalga boyu önemlidir. Literatürde klorofenollerin gideriminde farklı ışık kaynakları ve ışın dalga boyu ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada ışın dalga boyunun UV (fotoliz) giderime etkisini incelemek amacıyla 4-KF'ün derişimi (20 ppm), örnek hacmi (2,5 mL) ve PCL kütlesi (0,16g) sabit tutularak 254 nm dalga boylu ışık kaynağıyla bir seri çalışma yapılmıştır.



Şekil 3.45. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL (0,16g) ile UV (fotoliz /  $\lambda=254$  nm) ortamında % giderim grafiği

4-KF, PCL ile 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 254 nm dalga boylu UV ışığı ile 150 dakika boyunca ışınlanmış ve 4-KF'ün giderim verileri hesaplanmıştır. 150 dakika sonunda Şekil 3.45'de görüldüğü gibi 4-KF'ün yaklaşık %82'si PCL tarafından giderilmiştir. Karanlıkta PCL ile adsorplanan klorofenolün %51'ine ilave olarak yaklaşık %31'i de UV (fotoliz) yoluyla parçalanarak giderilmiştir. Bu çalışmada ışın dalga boyunun giderime etkisi hemen hemen hiç olmamıştır. Dolayısıyla farklı dalga boyunda ışın kaynağı kullanmak giderimi değiştirmemektedir. Ancak unutmamak gerekir ki giderim için daha uzun dalga boylu ışınları kullanmak bu giderim işleminde görünür bölge ışınlarını yani güneş ışınını kullanmaya yöneltecektir. Buda işlem maliyetini düşürdüğü gibi giderimin doğal kaynak (güneş ışınları) kullanılarak gerçekleştirilmesine olanak sağlar.

### 3.2.4. TiO<sub>2</sub> Yükleme Yapılmış PCL ile Fotokatalitik Giderim Bulguları

#### 3.2.4.1. TiO<sub>2</sub>'nin PCL Yüzeyine Yüklendiği Çalışmalar

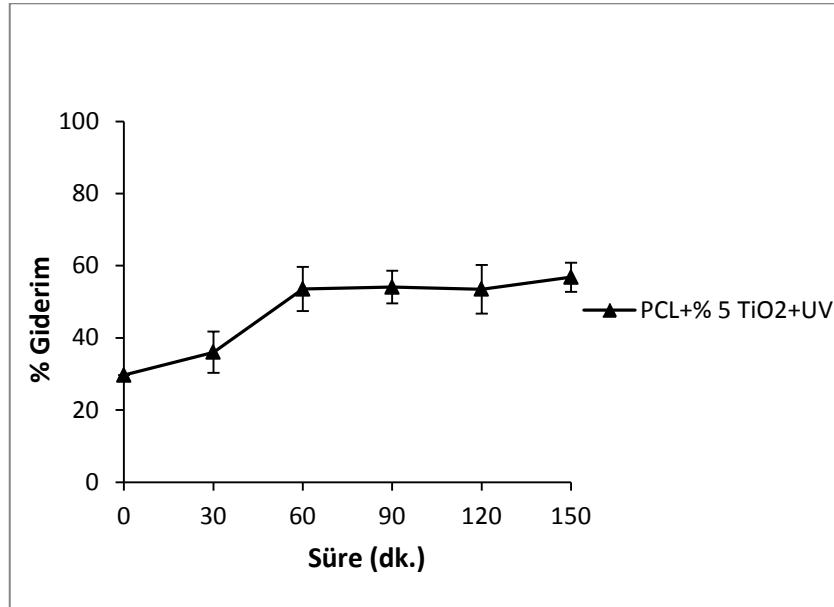
Fotokatalitik ortamda yükleme yapılmış PCL tarafından 4-KF'ün giderimini belirlemek amacıyla PCL'e TiO<sub>2</sub>'in farklı miktarları farklı şekillerde (PCL içine ve yüzeyine) yüklenerek 20 ppm derişimli 4-KF'ün farklı örnek hacimleri ve PCL kütleleri

için farklı ışık kaynakları kullanılarak bir seri çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.4. 4-KF'ün (20 ppm), PCL içine yüklenen TiO<sub>2</sub> ile fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV) deneysel şartlar

| Kullanılan PCL           | PCL kütlesi (g) | 20 ppm 4-KF hacmi (mL) | Işınlama öncesi bekletme süresi (dk.) | Işın dalga boyu (nm) |
|--------------------------|-----------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| PCL+%5 TiO <sub>2</sub>  | 0,08            | 5                      | 150                                   | 365                  |
| PCL+%5 TiO <sub>2</sub>  | 0,08            | 2,5                    | 150                                   | 365                  |
| PCL+%5 TiO <sub>2</sub>  | 0,16            | 2,5                    | 150                                   | 365                  |
| PCL+%5 TiO <sub>2</sub>  | 0,16            | 2,5                    | 150                                   | 254                  |
| PCL+%10 TiO <sub>2</sub> | 0,16            | 2,5                    | 150                                   | 254                  |

Elde edilen verilerden hesaplanan % giderim değerleri Çizelge 3.4'deki sıralama ile Şekil 3.46-3.50'de verilmiştir.

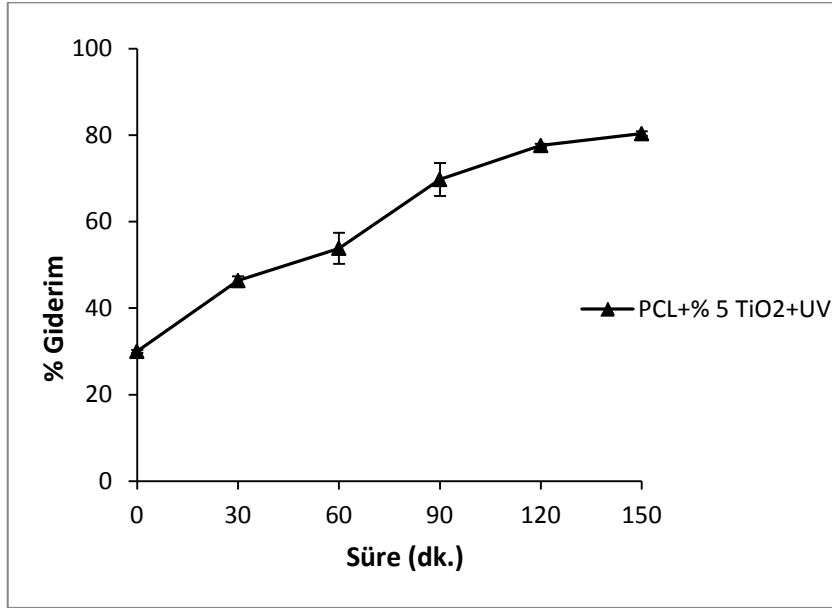


Şekil 3.46. 4-KF'ün (20 ppm, 5 mL) PCL+%5 TiO<sub>2</sub> (0,08g) ile fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

4-KF'ün, PCL+%5 TiO<sub>2</sub> ile 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 365 nm dalga boylu UV ışığı altında 150 dakika boyunca fotokatalitik giderimi incelendi. 150 dakika sonunda Şekil 3.46'da gösterildiği gibi 4-KF'ün PCL+%5 TiO<sub>2</sub> tarafından yaklaşık %57'sinin giderimi sağlanmıştır. Karanlıkta PCL+%5 TiO<sub>2</sub> ile adsorplanan klorofenolün %31'ine ilave olarak yaklaşık %26'sı da fotokatalitik olarak giderilmiştir.

Yüklemeye yapılmamış PCL/UV sistemindeki 4-KF'ün giderim oranı %59 iken (Şekil 3.42) içine %5 TiO<sub>2</sub> yüklemesi yapılmış PCL ile fotokatalitik ortamda 4-KF'ün giderim oranı %57'dir. Bu sonuç göstermiştir ki 4-KF'ün fotokatalitik bozunmasında polimer içine katılan nano boyuttaki TiO<sub>2</sub> ile oluşturulan kompozit materyal çok etkin değildir. Burada 365 nm'lik görünür bölgeye yakın UV-A ışınlarının kullanıldığına dikkat edilmelidir.

Yukarıdaki giderim sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda PCL +%5 TiO<sub>2</sub> kütlesi (0,08 g) sabit tutulup aynı derişimli 4-KF'ün (20 ppm) örnek hacmi yarıya (2,5 mL) düşürülerek aynı çalışma tekrarlandı.



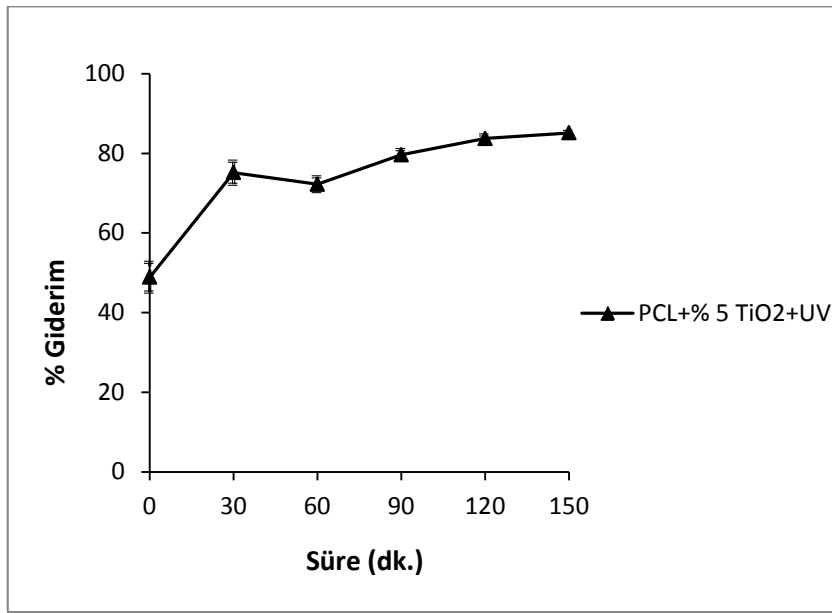
Şekil 3.47. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%5 TiO<sub>2</sub> (0,08g) ile fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği

4-KF'ün, PCL+%5 TiO<sub>2</sub> ile 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 365 nm dalga boylu UV ışığı altında 150 dakika boyunca fotokatalitik giderimi incelendi. 150 dakika sonunda Şekil 3.47'de gösterildiği gibi PCL+%5 TiO<sub>2</sub> tarafından 4-KF'ün yaklaşık %80

giderimi olduğu gözlemlendi. Karanlıkta PCL+%5 TiO<sub>2</sub> ile adsorplanan klorofenolün %31'ine ilave olarak yaklaşık %49'u da fotokatalitik olarak giderilmiştir.

Bölüm 3.2.3'de aynı şartlarda (PCL kütlesi=0,08 g; V<sub>0</sub>=2,5 mL; λ=365 nm) yükleme yapılmamış PCL ile yapılan çalışmadaki 4-KF'ün giderim oranı (%79) ile %5 TiO<sub>2</sub> yüklemesi yapılmış PCL ile yapılan bu çalışmadaki oran (%80) kıyaslandığında önemli bir fark olmadığı görülmektedir.

Daha önce PCL kütlesinin iki katına çıkarılarak yapılan çalışmanın benzeri %5 oranında TiO<sub>2</sub> yüklemesi yapılmış PCL için de tekrarlanmıştır.



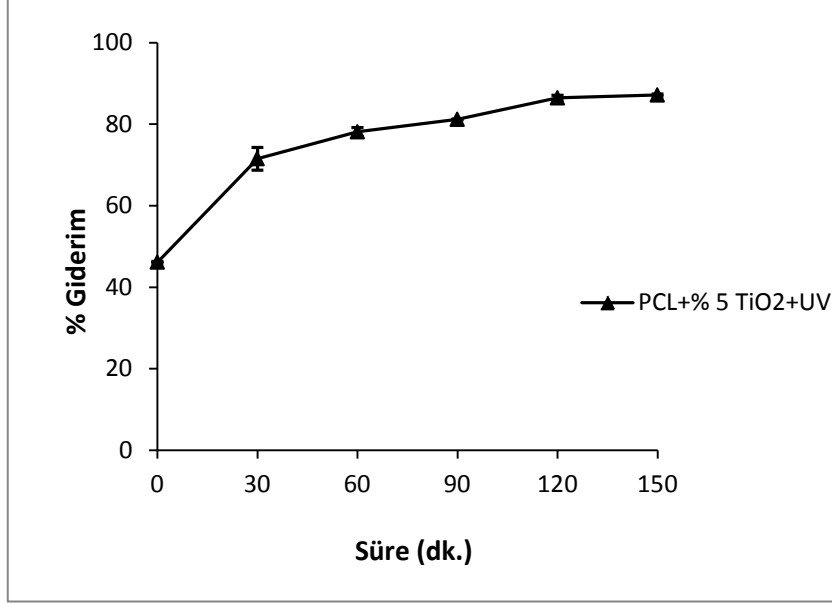
Şekil 3.48. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%5 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV, λ=365 nm) % giderim grafiği

4-KF'ün, 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 365 nm dalga boylu UV ile 150 dakikalık ışınlama sonrası PCL+%5 TiO<sub>2</sub> tarafından yaklaşık %85 giderim olduğu gözlemlendi (Şekil 3.48). Karanlıkta PCL+%5 TiO<sub>2</sub> ile klorofenolün %49 adsorplama oranına ilave olarak yaklaşık %36'sı da fotokatalitik olarak giderilmiştir.

%5 TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL ile yapılan bu çalışmada 4-KF'ün giderimi (%85) yükleme yapılmamış PCL'deki giderime (%82) oranla azda olsa artmıştır.

Fotokatalitik sistemlerde çalışılan ışık kaynağı ve dalga boyu önemlidir. Literatürde klorofenollerin gideriminde farklı ışık kaynakları ve ışın dalga boyu ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada ışın dalga boyunun fotokatalitik giderime etkisini incelemek

amacıyla 4-KF'ün sabit derişiminde (20 ppm), örnek hacmi (2,5 mL) ve PCL kütlesi (0,16g) sabit tutularak 254 nm dalga boylu ışık kaynağıyla bir seri çalışma yapılmıştır.



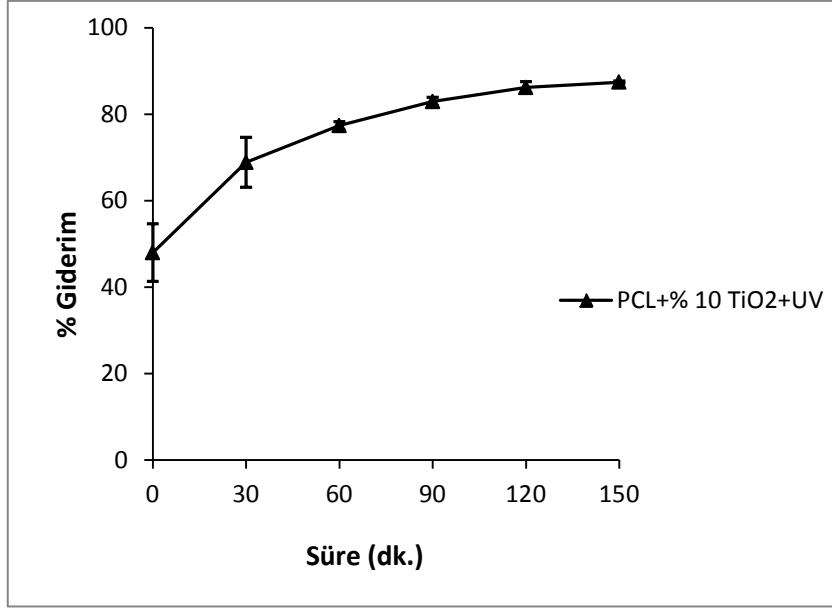
Şekil 3.49. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%5 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV, λ=254 nm) % giderim grafiği

Karanlıkta 150 dakika bekleme süresinin ardından 254 nm dalga boylu UV ışığı ile 4-KF'ün PCL+%5 TiO<sub>2</sub> tarafından giderimi incelenmiştir. Işınlama sonrası 4-KF'ün fotokatalitik gideriminde düzenli bir artış görülmüş, PCL+%5 TiO<sub>2</sub> tarafından yaklaşık %87 giderim sağlanmıştır (Şekil 3.49). Karanlıkta PCL+%5 TiO<sub>2</sub> ile adsorplanan klorofenolün %46'sının yanında yaklaşık %41'i de fotokatalitik olarak giderilmiştir. Bu çalışmada ışın dalga boyunun giderime etkisi azda olsa görülmektedir. Sonraki çalışmalarda bu ışın dalga boyu (λ=254 nm) ile çalışılmıştır.

%5 TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL ile yapılan bu çalışmada 4-KF'ün giderimi (%87) yükleme yapılmamış PCL'deki giderime (%82) oranla azda olsa artmıştır.

Yukarıdaki çalışmada katalizör olarak polimere yüklenen nano-TiO<sub>2</sub> etkisini belirgin olarak görebilmek için 4-KF'ün aynı derişiminde (20 ppm) örnek hacmi (2,5 mL) ve polimer kütlesi sabit tutularak (0,16 g) fotokatalizörün polimer içindeki miktarı (0,2 g) iki katına yükseltilecek (0,4 g) fotokatalitik ortamda (λ=254 nm) bir seri çalışma yapılmıştır.





Şekil 3.50. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%10 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=254$  nm) % giderim grafiği

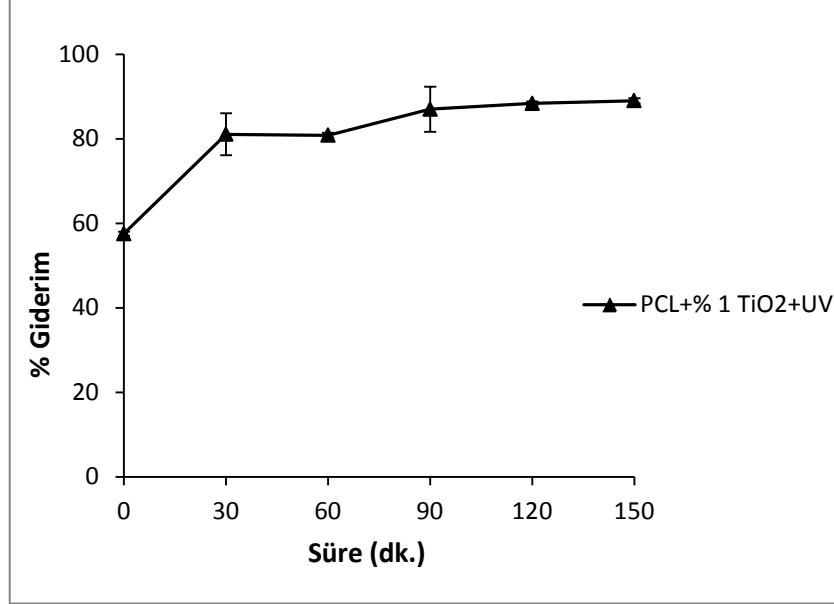
4-KF'ün, PCL+%10 TiO<sub>2</sub> ile 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 254 nm dalga boylu UV ışığı altında 150 dakika boyunca fotokatalitik giderimi incelendi. Şekil 3.50'de görüldüğü gibi ilk 30 dk. içinde hızlı bir artış gerçekleşmiş ve bu artış daha sonra düzenli olarak devam etmiştir. Işınlama sonrası 4-KF'ün %87'si giderilmiştir. Karanlıkta PCL+%10 TiO<sub>2</sub> ile adsorplanan klorofenolün %48'ine ilave olarak yaklaşık %39'u da fotokatalitik olarak giderilmiştir.

Fotokatalizörün PCL içindeki artan miktarı, 4-KF'ün gideriminde etkin sonuç gösterememiştir. Dolayısıyla en yüksek giderim değerleri %5 TiO<sub>2</sub> yükleme yapılmış PCL ile elde edilmiştir. Aynı zamanda bir önceki çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da yükleme yapılmamış PCL ile gerçekleştirilen 4-KF'ün giderimine (%82-%87) oranla azda olsa bir artış gözlenmiştir.

### 3.2.4.2. TiO<sub>2</sub>'nin PCL Yüzeyine Yüklendiği Çalışmalar

Yukarıdaki çalışmalarda katalizör olarak polimer içine yüklenen TiO<sub>2</sub>'in polimer içinde yeteri kadar fotokatalitik etkisini gösteremediği düşünülerek TiO<sub>2</sub> yüklemesi PCL'in yüzeyine yapılmıştır. Yüzeyine nano-TiO<sub>2</sub> yükleme yapılmış bu PCL ile 4-KF'ün

aynı derişiminde (20 ppm) örnek hacmi (2,5 mL) ve PCL kütlesi (0,16 g) sabit tutularak bir çalışma yapıldı.

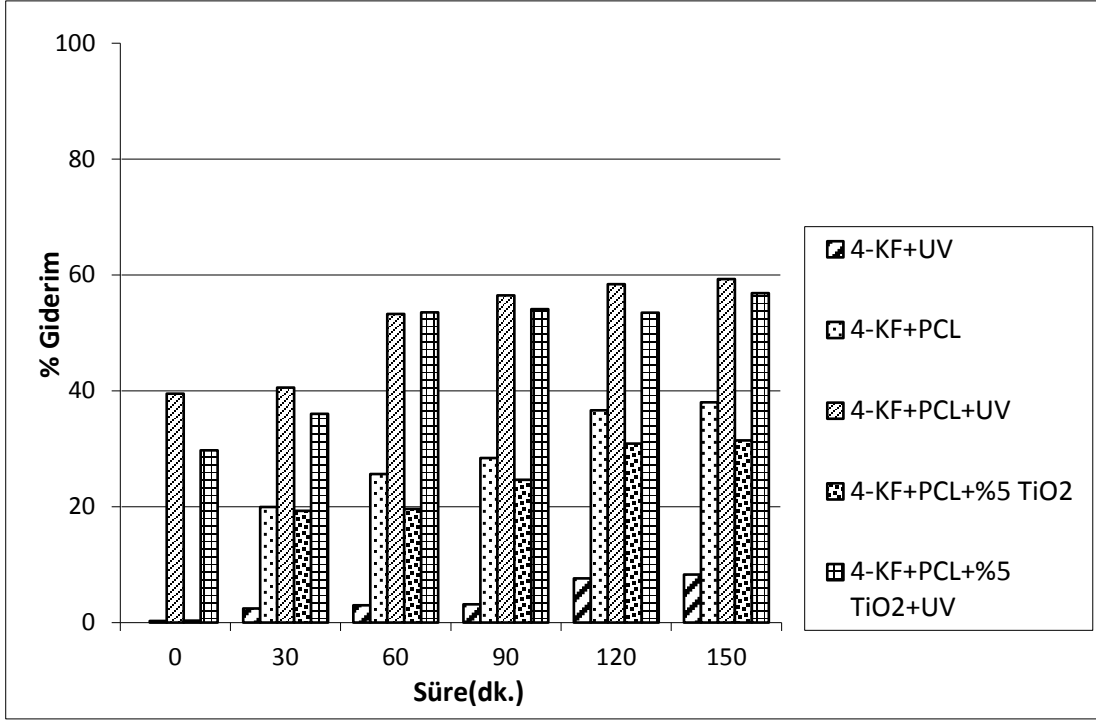


Şekil 3.51. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL+%1 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=254$  nm) % giderim grafiği.

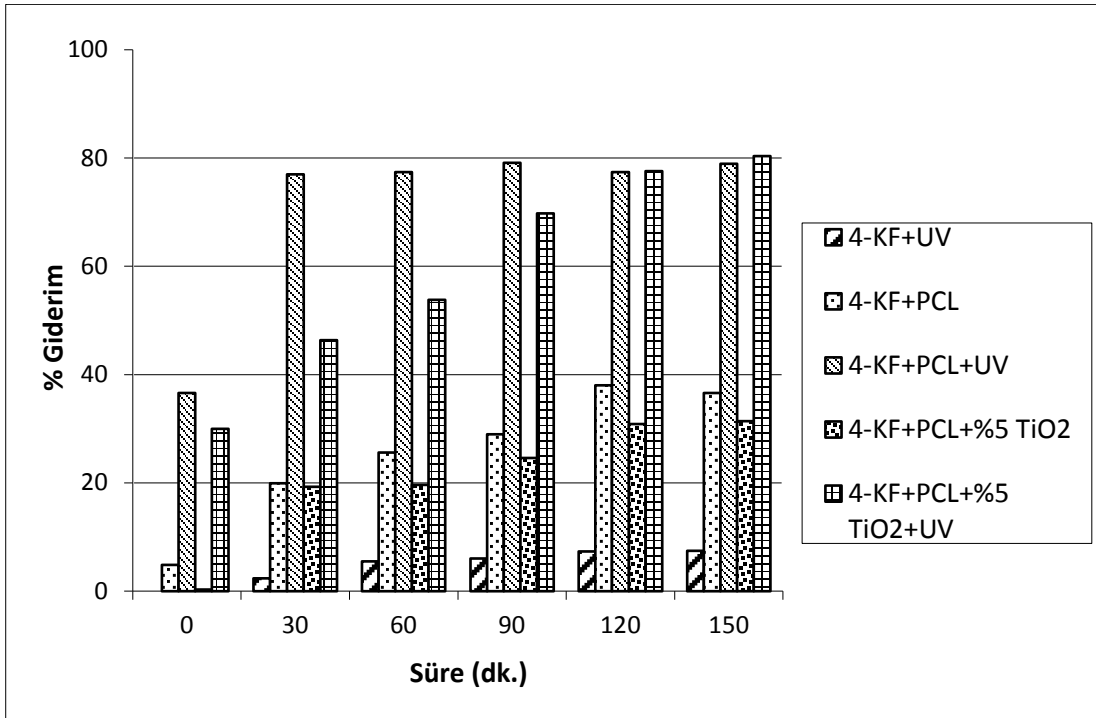
4-KF, PCL ile 150 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 254 nm dalga boylu UV ışığı ile 150 dakika boyunca ışınlandı ve 4-KF'ün giderim verileri hesaplandı. 150 dakika sonunda Şekil 3.51'de görüldüğü gibi 4-KF'ün yaklaşık %89'u PCL+%1 TiO<sub>2</sub> tarafından giderilmiştir. Karanlıkta PCL ile adsorplanan klorofenolün %58'ine ilave olarak yaklaşık %31'i de fotokatalitik ortamda PCL tarafından absorplanarak giderilmiştir. Yüzeğe yapılan yükleme ile fotokatalizör daha etkin giderim sağlamıştır.

Yüzeğine yükleme yapılan PCL ile 4-KF'ün toplamda daha iyi % giderimi elde edilmiştir (PCL/UV<sub>254</sub> = %82; PCL+%1 TiO<sub>2</sub>/ UV<sub>254</sub> = %89). Bu verilerin ışığı altında en yüksek giderim oranı PCL yüzeğine %1 TiO<sub>2</sub> yüklemesi yapıldığında 254 nm'lik ışın ile elde edilmiştir.

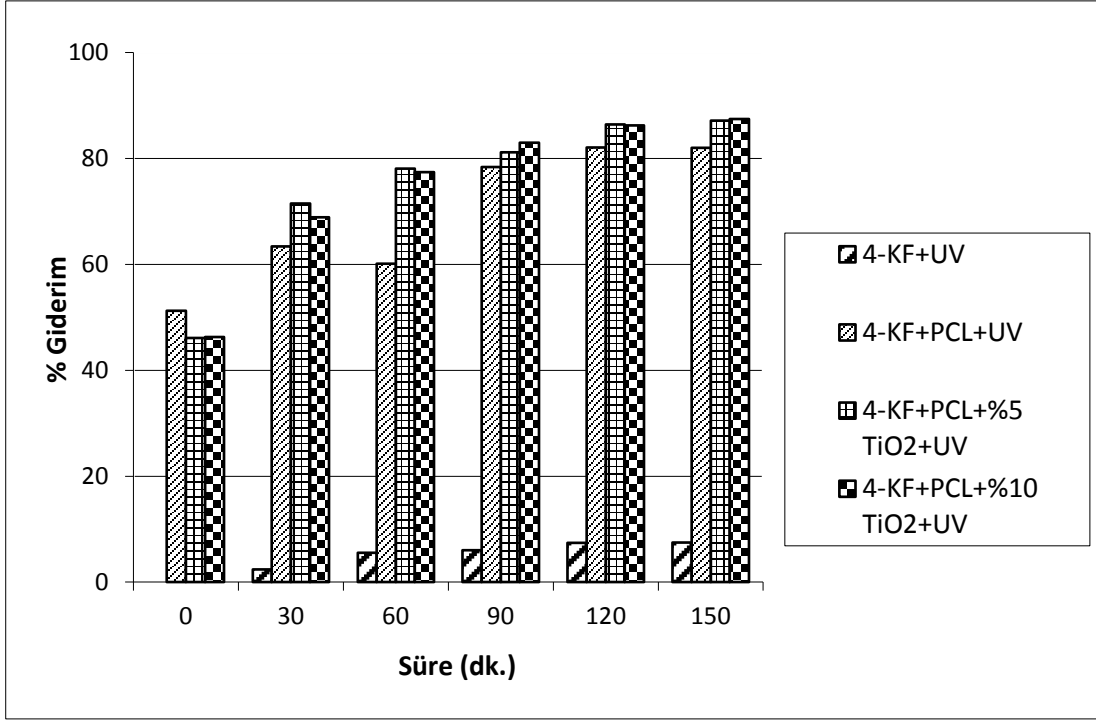
Yukarıda aynı peryotlarda (kütle, hacim ve ışın dalga boyu) yapılan adsorpsiyon ve fotokatalitik çalışmaların birlikte gösterildiğı sütun grafikleri Şekil 3.52, 3.53, 3.54 ve 3.55'de verilmiştir.



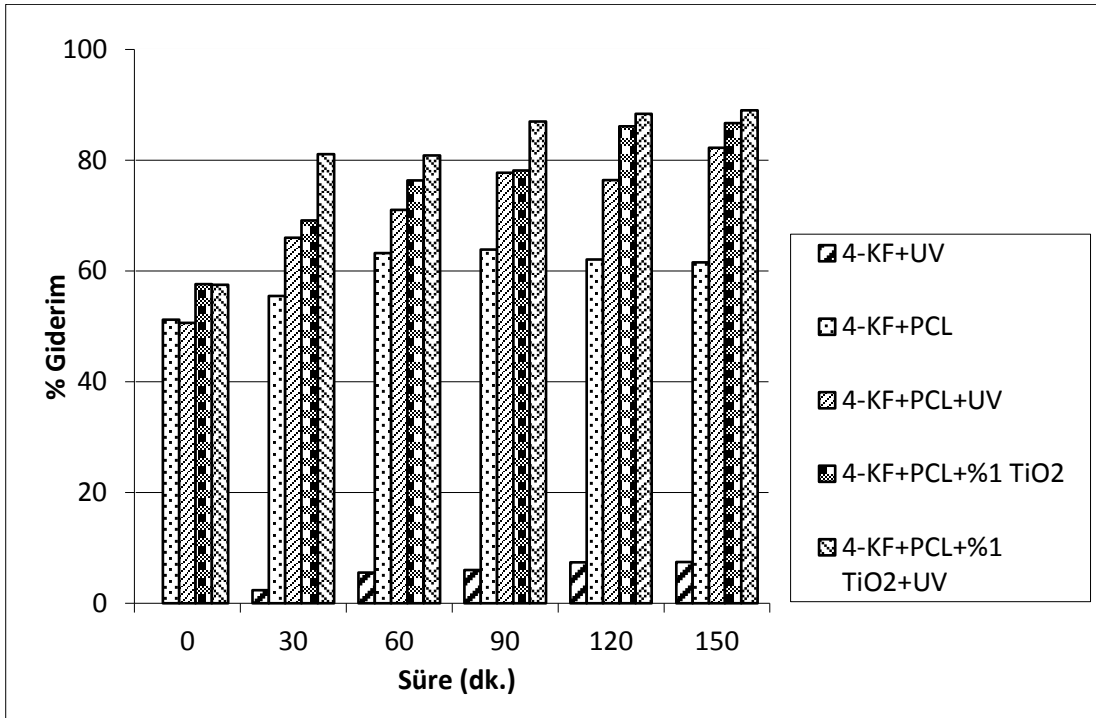
Şekil 3.52. 4-KF'ün (20 ppm, 5 mL) PCL ve PCL+%5 TiO<sub>2</sub> (0,08g) ile karanlık ve fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği



Şekil 3.53. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL ve PCL+%5 TiO<sub>2</sub> (0,08g) ile karanlık ve fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=365$  nm) % giderim grafiği



Şekil 3.54. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL; PCL +%5 TiO<sub>2</sub> ve PCL +%10 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=254$  nm) % giderim grafiği



Şekil 3.55. 4-KF'ün (20 ppm, 2,5 mL) PCL ve PCL+%1 TiO<sub>2</sub> (0,16g) ile karanlık ve fotokatalitik ortamda (TiO<sub>2</sub>/UV,  $\lambda=254$  nm) % giderim grafiği

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Son derece dayanıklı ve toksik olan klorofenol atıkları reçine üretimi, petrokimya, kağıt, tekstil, demir çelik, kimya ve ilaç endüstrisi gibi çok çeşitli endüstrilerden kaynaklanmaktadır. Klorofenollerin düşük derişimlerde bile insanlar için kanserojen olduğu bilinmektedir. Bu nedenle klorofenol içeren atık suların uygun ve etkili yöntemlerle arıtılması büyük önem taşımaktadır.

Klorofenol içeren atık sulara uygulanan geleneksel arıtma yöntemleri özellikle yüksek derişimlerde etkin olmamakta ve klorofenolün toksik etkisinden dolayı ortamdaki mikroorganizmaları yok etmektedir. Fotokatalitik giderim sistemleri su ve atık suların dezenfeksiyonu için gelecek sunan bir yöntemdir. Özellikle bu yöntem atık suların kullanılabilir hale getirilmesinde çok önemlidir. Şimdiye kadar katalizörlerin sulu süspansiyonları kullanılmıştır. Bu yöntem daha etkilidir fakat katalizörlerin uzaklaştırılması gibi dezavantajları içerebilir. Katalizörler günlük hayatımızda yer bulan polimer yüzeylerine yüklenerek kullanılırsa hem katalizörü uzaklaştırma sorunu çözülür hem de bu şekilde hazırlanan materyaller tekrar tekrar kullanılabilir.

Bu çalışmada mono klorofenol türevlerinden biri olan 4-KF model bileşik olarak seçilmiştir. Bir çok kararlı organik kirleticiyi başarıyla arıtabilen heterojen katalizör süspansiyon sistemi olan  $TiO_2/UV$  ve  $Ag-TiO_2/UV$  fotokatalitik yöntemleri kullanılmıştır. Buna ilaveten biyobozunur bir polimer olan PCL'e  $TiO_2$  katalizörünün yüklemesi yapılarak 4-KF'ün gideriminde etkinliği araştırılmıştır.

Sulu süspansiyonlarda ve yükleme yapılmış PCL ile yapılan 4-KF'ün giderim çalışmaları 0 ile 150 dakikalık zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik yöntem ile 4-KF giderimi zamana bağlı olarak artış göstermiştir.

Bölüm 1.3'de ayrıntılarıyla tartışılmış olan literatür verileri dikkate alınarak fotokatalitik yöntemde üç farklı pH ortamında çalışılmıştır.  $TiO_2/UV$  sistemi verilerinin gösterildiği Şekil 3.28 incelendiğinde pH 2,0; 6,5; 8,0 için 60. dakikada 4-KF giderim oranları sırayla %32; %95 ve %90 olarak bulunmuştur.  $Ag-TiO_2/UV$  sisteminde ise bu giderim oranları sırasıyla %32; %100; %96 olarak bulunmuştur (Şekil 3.29). Hem  $TiO_2/UV$ 'de hem de  $Ag-TiO_2/UV$  fotokatalitik yönteminde en iyi giderim 4-KF süspansiyon sisteminin doğal pH'ı olan 6,5'da elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuç çalışma sırasında ilave bir işlem gerektirmeyeceğinden önemlidir. Toplam 4-KF giderimi

göz önüne alındığında Ag-TiO<sub>2</sub>/UV sistemi en iyi sonucu vermiştir. Gümüş yükleme muhtemelen tepkime oranını artırmış, gümüş iyonlarının varlığı TiO<sub>2</sub>'in bant geçiş enerjisini azaltmanın yanında iletken bant elektronlarını yakalayarak tepkime oranını artırmıştır. Bunun yanı sıra Ag yüklemesi ile TiO<sub>2</sub> yüzeyinde oluşan hidroksil radikallerinin sayısını ve oluşum hızını da artırmıştır.

Tüm süspansiyon deneyleri için 365 nm dalga boylu UV ışın kaynağı kullanılmıştır. Görünür bölgeye yakın dalga boylu ışık kaynağıyla yapılan deneylerde oldukça iyi giderim elde edildiği için sulu süspansiyonlarda farklı ışın dalga boyu kullanılmamıştır.

PCL ile giderim çalışmaları süspansiyon sistemlerinde belirlenen optimum pH=6,5'da gerçekleştirilmiştir. Yükleme yapılmış ve yapılmamış PCL ile iki farklı dalga boylu (254 nm ve 365 nm) ışın kaynağı ile çalışılmıştır.

Yükleme yapılan ve yapılmayan PCL ile adsorpsiyon denge zamanı, başlangıç derişimi 20 mg/L olan 4-KF için belirlenmiştir. Klorofenolün adsorpsiyonunun başlangıçta hızlı olduğu ve yaklaşık 150 dakika içinde denge düzeyine eriştiği gözlenmiştir. Karanlık ortamda yapılan 4-KF'ün bu adsorpsiyon çalışmasında yükleme yapılmamış PCL (0,08 g) ve içine %5 TiO<sub>2</sub> yüklemesi yapılan PCL (0,08 g) ile 5 mL'lik örnekte sırasıyla %38 ve %31 adsorplama oranı belirlenmiştir (Şekil 3.52). Karanlıkta belirlenen bu adsorplama denge süresi foto ışınlama öncesi de uygulanmıştır. Aynı şekilde ışınlama sonrası PCL ve PCL+%5 TiO<sub>2</sub> ile giderim oranı sırasıyla %59 ve %57 olarak belirlenmiştir.

Aynı derişimdeki (20 mg/L) 4-KF örnek hacmi yarıya düşürülerek (2,5 mL) yapılan adsorpsiyon çalışmalarında PCL ve PCL+%5 TiO<sub>2</sub> (0,08g) ile giderim oranı sırasıyla %38 ve %31 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.53). Işınlama sonrası ise bu değerler sırasıyla %79 ve %80'e yükselmiştir.

Sabit derişim ve örnek hacminde (20 mg/L; 2,5 mL) polimer kütlesi iki katına (0,16g) çıkarılarak yapılan çalışmalarda karanlık ortamda %62 adsorpsiyon yapan PCL 254 nm dalga boylu UVışık kaynağıyla ile %82 giderim sağlamıştır. İçine %5 TiO<sub>2</sub> ve %10 TiO<sub>2</sub> yüklenmiş PCL ile karanlık ortamda her iki polimerde %46 oranında adsorplama göstermiş olup 150 dakikalık ışınlama ( $\lambda$ :254 nm) sonrasında bu değerler %87'ye yükselmiştir (Şekil 3.54).

Yükleme yapılan PCL ile hem karanlık ortamda hem de ışınlama yapılan ortamda yükleme yapılmamış PCL'e göre ya daha düşük değerler ya da yakın değerler elde edilmiştir. Beklenmeyen bu sonucun nedeni polimer gözeneklerinin nano parçacıklarla

kapatılması ve  $TiO_2$ 'in polimer içinde hapsolarak fotokatalitik etkisini gösterememesi olabilir.

Yüzeyine %1 oranında yükleme yapılan PCL ile karanlık ortamda %86 oranında adsorpsiyon gerçekleşirken 254 nm dalga boylu ışık kaynağı ile ışınlama sonrası %89 giderim elde edilmiştir.

Tüm veriler göz önüne alındığında sadece PCL ile önemli oranda 4-KF'ün adsorplanarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılabileceği açıktır. Ancak PCL içine ve özellikle de yüzeyine  $TiO_2$  yüklemesi adsorpsiyon oranını çok artırmış ve giderim oranları %89'a çıkmıştır.

Bu arada belirtmek gerekir ki adsorpsiyon yoluyla giderim olan karanlık çalışmalarında 4-KF, PCL içine veya yüzeyine adsorplanmaktadır. Oysaki 254 nm'lik ışınlar ile gerçekleştirilen fotokatalitik sistemde %89'luk giderim sadece adsorpsiyon olmayıp aynı zamanda 4-KF'ün yükseltgenme yoluyla parçalanmasını da içerir. Detaylı kromatografik çalışmalar bu öngörüğü destekleyecek veriler sunabilir.

## 5. KAYNAKLAR

- Agrawal, C.M. ve Ray, R.B., 2001. Biodegradable Polymeric Scaffolds for Musculoskeletal Tissue Engineering, J. Biomed. Mater. Res., 55, 141-50.
- Al-Ekabi, H., Edwards, G., Holden, W., Safarzadeh-Amiri, A., Story, J., Eckenfelder, W.W., Bowers, A.R. ve Roth, J.A., 1992. Chemical Oxidation: Technomic Publishing Co., Lancaster, 254-261.
- ATSDR, 1999. Toxicological Profile for Chlorophenols, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology/Toxicology Information Branch, Atlanta, GA.
- Auguliario, V., Palmisano, L. ve Schiavello, M., 1991. Photon Absorption by Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersion Container in a Stirred Photoreactor, AIChE, 37, 1096-1100.
- Bahnemann, D., 2004. Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications: Solar Energy, 77, 5, 445-459.
- Bard, A.J., 1980. Photoelectrochemistry: Science., 207, 139-144.
- Bastioli, C., 1998. Biodegradable Materials-Present Situation and Future Perspectives. Macromol. Symp., 135, 193-204.
- Bei, J., He, W., Hu, X. ve Wang, S., 2000. Photodegradation Behavior and Mechanism of Block Copoly (Caprolactone-Ethylene Glycol). Polym. Degrad. Stabil., 67, 375.
- Blanco-Galvez, J., Fernandez-Ibanez, P. ve Malato-Rodriguez, S., 2007. Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview: Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme., 129, 1, 4-15.
- Boutwell, R.K. ve Bosch, D.K., 1959. The Tumour- Promoting Action of Phenol and Related Compounds for Mouse Skin: Cancer Res., 19, 413-427.
- Carp, O., Huisman, C.L. ve Reller, A., 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide: Progress in Solid State Chemistry, 32, 1-2, 33-177.
- Chen, Y.-H., Chen, L.-L. ve Shang, N.-C., 2009. Photocatalytic Degradation of Dimethyl Phthalate in an Aqueous Solution With Pt-Doped TiO<sub>2</sub>-Coated Magnetic PMMA Microspheres, J. Hazard. Mater., 172, 20-29.
- Cheng, Y., Sun, H., Jin, W. ve Xu, N., 2007. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol With Combustion Synthesized TiO<sub>2</sub> Under Visible Light Irradiation, Chemical Engineering Journal, 128, 127-133.



- Chuang, L.C., Chang, H.L. ve Huang, S.W., 2010. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Using Prepared TiO<sub>2</sub> Catalysts, Department of Safety, Health and Environmental Engineering, Hungkuang University.
- Chun, D.M., Kim, M.H., Lee, J.C. ve Ahn, S.H., 2008. TiO<sub>2</sub> Coating on Metal and Polymer Substrates by Nano-Particle Deposition System (NPDS), CIRP Ann. Manuf. Technol., 57, 551–554.
- Czaplicka, M., 2003. Sources and Transformations of Chlorophenols in the Natural Environment: Science of The Total Environment, 322, 1-3, 21-39.
- Czaplicka, M., Manko, T. ve Wypych, J., 2006. Determination of Chlorophenols and Their Photodegradation Products in Aqueous Solutions Using Liquid-Liquid Extraction and Solid Phase Microextraction-a Comparison: Chemia Analityczna, 50, 5, 887-896.
- Davis, A.P. ve Huang, C.P., 1990. The Removal of Substituted Phenols by Photocatalytic Oxidation Process With Cadmium-Sulfide: Water Res., 24, 5, 543-550.
- DeMarini, D., Brooks, H.G. ve DG Parkes, Jr., 1990. Induction of Prophage Lambda by Chlorophenols, Environmental and Molecular Mutagenesis, 15, 1-9.
- Demeestere, K., Dewulf, J. ve Van Langenhove, H., 2007. Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in air: State of the Art: Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 37, 6, 489-538.
- Dhananjeyan, M.R., Annapoorani, R. ve Renganathan, R., 1997. A Comparative Study on the TiO<sub>2</sub> Mediated Photo-Oxidation of Uracil, Thymine and 6-Methyluracil, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 109, 147.
- Dionysiou, D.D., Khodadoust, A., Kern, A.M., Suidan, M.T., Baudin, I. ve Laine, J.M., 2000. Continuous-Mode Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols and Pesticides in Water Using a Bench-Scale TiO<sub>2</sub> Rotating Disk Reactor, Appl. Catal. B., 24, 139-155.
- Engelberg, I.ve Kohn, J., 1991. Physico-Mechanical Properties of Degradable Polymers Used in Medical Applications, A Comparative Study. Biomat., 12, 292-304.
- Exon, J.H., 1984. A Review of Chlorinated Phenols, Hum Toxicol., 26, 508-520.
- Fox, M.A. ve Dulay, M.T., 1993. Heterogeneous Photocatalysis, Chemical Reviews, 93, 341-357.
- Gan, Z., Fung, J.T., Jing, X., Wu, C. ve Kuliche, W-K., 1999. A Novel Laser Light-Scattering Study of Enzymatic Biodegradation of Poly (&Unknown; -Caprolactone) Nanoparticles, Polymer, 40, 1961-1967.

- Gaya, U.I. ve Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems, J. Photochem. Photobiol. C: Rev., 9 1–12.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H., Zainal, Z. ve Hussein, M.Z., 2009. Photocatalytic Treatment of 4-Chlorophenol in Aqueous ZnO Suspensions: Intermediates, Influence of Dosage and Inorganic Anions, Journal of Hazardous Materials, 168, 57-63.
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. ve Eaton (Eds.), A.D., 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., American Public Health Association (APHA), Washington, DC.
- Gimenez, J., Curco, D. ve Qeral, M.A., 1999. Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-Dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up, Catal. Today, 54, 229-243.
- Güretekın, E. ve Şekerdağ, N., 2008. Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses: PAÜ Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3-14 Journal of Engineering Sciences, 229-236.
- Haarstrick, A., Kut, O.M. ve Heinzle, E., 1996. TiO<sub>2</sub>-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor, Environ. Sci. Technol., 30, 3, 817-824.
- He, C., Yu, Y., Hu, X. ve Larbot, A., 2002. Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films. Applied Surface Science, 200, 239.
- Herrmann, J.M., Tahiri, H., Ait-İchou, Y., Lassaletta, G., González-Elipe, A.R. ve Fernández, A., 1997. Characterization and Photocatalytic Activity in Aqueous Medium of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> Coatings on Quartz, Appl. Catal. B: Environ., 13, 219.
- Herrmann, J. M., 1999. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, Catalysis Today, 53,1, 115-129.
- Herrmann, J.M. 2002. New Industrial Titania Photocatalysts for the Solar Detoxification of Water Containing Various Pollutants, Appl. Catal. B., 35, 281.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Wonyong, C. ve Bahnemann, D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductors Photocatalysis, Chem. Rev., 95, 1, 69-96.
- Hunsberger, J.F., 1977. Standard reduction potentials: R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Ohio., 58, 141-144.
- Jiang, D., Zhao, H., Zhang S. ve John, R., 2004. Kinetic Study of Photocatalytic Oxidation of Adsorbed Carboxylic Acids at TiO<sub>2</sub> Porous Films by Photoelectrolysis, J. Catal., 223, 212.

- Jones, A.P. ve Watts, R.J., 1997. Dry Phase Dioxide-Mediated Photocatalysis: Basis for in situ Surface Destruction of Hazardous Chemicals, J. Environ. Eng., 123, 10, 974-981.
- Karunakaran, C. ve Senthilvelan, C., 2005. Photocatalysis With ZrO<sub>2</sub>: Oxidation of Aniline, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1-8, 233.
- Kavitha, S.K., 2010. Photocatalytic Degradation of Vat Yellow 4 Using UV/TiO<sub>2</sub>, Modern Applied Science, 4, 5, 130-142.
- Koch, E., 1993. L. Hauchler (Ed.), Global Trends 93/94, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt A. M., 305.
- Kondo, M.M. ve Jardim, W.F., 1991. Photodegradation of Chloroform and Urea Using Ag-Loaded Titanium Dioxide as Catalyst, Wat. Res., 25, 823-827.
- Konstaninou I.K. ve Albanis, T.A., 2003. Appl. Catal. B., 42, 319-335.
- Krysa, J., Waldner, G., Mestankova, H., Jirkovsky, J. ve Grabner, G., 2006. Photocatalytic Degradation of Model Organic Pollutants on an Immobilized Particulate TiO<sub>2</sub> Layer Roles of Adsorption Processes and Mechanistic Complexity, Applied Catalysis B: Environmental, 64, 290-301.
- Ku, Y., Leu, R.M. ve Lee, K.C., 1996. Decomposition of 2-Chlorophenol in Aqueous Solution by UV Irradiation With the Presence of Titanium dioxide, Water Res., 30, 11, 2569-2578.
- Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A.M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment: Chem. Rev., 93, 671-689.
- Lin, C. ve Lin, K.S., 2007. Photocatalytic Oxidation of Toxic Organohalides With TiO<sub>2</sub>/UV: The Effects of Humic Substances and Organic Mixtures, Chemosphere, 66, 1872-1877.
- Linsebigler, A.L., Lu, G. ve Yates, J. T., 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, Chemical Reviews, 95, 735-758.
- Litter, M.I., 1999. Heterogeneous Photocatalysis Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems, Applied Catalysis B: Environmental, 23, 2-3, 89-114.
- Liu, S.X., Qu, Z.P., Han, X.W. ve Sun, C.L., 2004. A Mechanism for Enhanced Photocatalytic Activity of Silver-Loaded Titanium Dioxide, Catalysis Today, 93-95, 877.
- Lu, M.C., Roam, G.D., Chen, J.N. ve Huang, C.P., 1994. Photocatalytic Oxidation of Dichlorvos in the Presence of Hydrogen Peroxide and Ferrous Ion, Wat. Sci. Tech., 30, 9, 29-38.

- Malato, S., Blanco, J., Fernandez-Ibanez, P. ve Caceres, J., 2001. Treatment of 2,4-Dichlorophenol by Solar Photocatalysis: Comparison of Coupled Photocatalytic-Active Carbon vs. Active Carbon, J. Solar Eng., 123, 2, 138-142.
- Matos, J., Laine, J. ve Herrmann, J.M., 2001. Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania, J. Catal., 200, 10–20.
- Matthews R.V. 1993. Photocatalysis in Water Purification. Problem and Prospects in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers., 121-138.
- Mills, A., Davies, R.H. ve Worsley, D., 1993. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis, Chem. Soc. Rev., 22, 417-425.
- Mills, A., Morris, S. ve Davies, R., 1993. Photomineralization of 4-Chlorophenol Sensitized by Titanium Dioxide: a Study of the Intermediates, J. Photochem. Photobiol. A., 70,183–191.
- Moonsiri, M., et al., 2004. Effects of Pt and Ag on the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and its by-Products, Chem. Eng. J., 97, 241.
- Park, JH., Cho, IH. ve Kim, YG., 2004. Solar Light Induced Degradation of Reactive Dye Using Photocatalysis, Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 39, 1, 159-171.
- Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L. ve Serpone, N., 1993. Photocatalytic Activity and Selectivity of Titania Colloids and Particle, Prepared by the ad-gel Technique-Photooxidation of Phenol and Antrazine, Langmuir, 9, 11, 2995–3001.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J. ve Esplugas, S., 2004. Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review, Applied Catalysis B-Environmental, 47, 4, 219-256.
- Philippopoulos, C.J. ve Nikolaki, M.D., 2010. Photocatalytic Processes on the Oxidation of Organic Compounds in Water, Chemical Process Engineering, Greece, 6, 89-107.
- Reutergardh, L. B. ve Iangphasuk, M., 1997. Photocatalytic Decolourization of Reactive Azo Dye a Comparison Between TiO<sub>2</sub> and CdS Photocatalysis, Chemospher, 35, 3, 585-596.
- Rideh, L., Wehrer, A., Ronze, D. ve Zoulalian, A., 1997. Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenols in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 4712-4718.

- Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R. ve Cater S.R., 1997. Ferrioxalate Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water, Water Research, 31, 787-798.
- Schmelling, D.C., Gray, K.A. ve Kamat, P.V., 1997. The Influence of Solution Matrix on the Photocatalytic Degradation of TNT in TiO<sub>2</sub> Slurries, Water Res., 31, 1439-1447.
- Sclafani, A. ve Herrmann, J-M., 1998. Influence of Metallic Silver and of Platinum-Silver Bimetallic Deposits on the Photocatalytic Activity of Titania (Anatase and Rutile) in Organic and Aqueous Media, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 113, 2, 181-188.
- Serpone, N., Maruthamuthy, P., Pichat, P., Pelizzetti, E. ve Hidaka, H., 1995. Exploiting the Interparticle Electron Transfer Process in the Photocatalyzed Oxidation of Phenol, 2-Chlorophenol and Pentachlorophenol: Chemical Evidence for Electron and Hole Transfer Between Coupled Semiconductors, J. Photochem. Photobiol., 85, 247-255.
- Shah, M.S.A.S., Nag, M., Kalagara, T., Singh S. ve Manorama, S.V., 2008. Silver on PEG-PU- TiO<sub>2</sub> Polymer Nanocomposite Films: An Excellent System for Antibacterial Applications. Chem. Mater., 20, 2455-2460.
- Stafford, U., Gray, K.A. ve Kamat, P.V., 1994. Radiolytic and TiO<sub>2</sub> Assisted Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. A Comparative Study, J. Phys. Chem., 98, 6343-6351.
- Stafford, U., Gray, K.A. ve Kamat, P., 1997. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO<sub>2</sub> Concentration and Light Wavelength, Journal of Catalysis, 167, 25-32.
- Suh-Sung, H. M., Choi, J. R., Hah, H. J., Koo, S. M. ve Bae, Y. C., 2004. Comparison of Ag Deposition Effects on The Photocatalytic Activity of Nanoparticulate TiO<sub>2</sub> Under Visible and UV Light Irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 163, 37.
- Uysal, A. ve Türkman, A., 2004. Klorofenollü Bileşiklerin Ayrışabilirliğinin Biyosurfaktan Kullanımı ile Hızlandırılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Kampüsü, 35160 Buca İzmir, 14, 2, 23-30.
- Vamathevan, V., Amal, R., Beydoun, D., Low, G. ve McEvoy, S., 2002. Photocatalytic Oxidation of Organics in Water Using Pure and Silver-Modified Titanium Dioxide Particles, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148, 1-3, 233-245.
- Vamathevan, V., Amal, R., Beydoun, D., Low, G. ve McEvoy, S., 2004. Silver Metallisation of Titania Particles: Effects on Photoactivity for the Oxidation of Organics, Chem. Eng., 98, 127.

- Venkatadri, R. ve W. Peters, R., 1993. Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis, Hazardous Waste and Hazardous Materials., 10, 2, 107-149.
- WHO, 1996. Chlorophenols in Drinking Water, Health Criteria and Other Supporting Information, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Wongwisate, P., Chavadej, S., Gulari, E., Sreethawong, T. ve Rangsunvigit, P., 2011. Effects of Monometallic and Bimetallic Au–Ag Supported on Sol–Gel TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and its Intermediates, *Desalination*, 272, 154-163.
- Yang, J., Dai, J. Chen, C. ve Zhao, J., 2009. Effects of Hydroxyl Radicals and Oxygen Species on the 4-Chlorophenol Degradation by Photoelectrocatalytic Reactions With TiO<sub>2</sub>-Film Electrodes, J. Photochem. Photobiol. A., 208, 66-77.
- Zeljezic, D. ve Garaj-Vrhovac, V., 2001. Chromosomal Aberration and Single Cell Gel Electrophoresis (Comet) Assay in the Longitudinal Risk Assessment of Occupational Exposure to Pesticides, Mutagenesis, 4, 359-363.

## ÖZGEÇMİŞ

27.08.1982 tarihinde Bayburt'ta doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Bayburt'ta tamamladı. 2000 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2004 yılının Haziran ayında aynı bölümü bitirdi. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde Yüksek Lisans'ı kazandı. 2007-2008 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu'nda İngilizce hazırlık eğitimini tamamladı. 2008-2009 Eğitim-Öğretim yılında aynı üniversitede Yüksek Lisans'a başladı.