

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**GENLEŞTİRİLMİŞ POLİSTİREN ATIĞININ TiO₂ İLE MODİFİKASYONU
VE ÇEŞİTLİ KİRLETİCİ TÜRLERİNİN GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

İlknur ALTIN

**AĞUSTOS 2014
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**GENLEŞTİRİLMİŞ POLİSTİREN ATIĞININ TiO₂ İLE MODİFİKASYONU
VE ÇEŞİTLİ KİRLİTİCİ TÜRLERİNİN GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

İlknur ALTIN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“DOKTOR (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04/08/2014
Tezin Savunma Tarihi : 29/08/2014**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalında

İlknur ALTIN Tarafından Hazırlanan

**GENLEŞTİRİLMİŞ POLİSTİREN ATIĞININ TiO₂ İLE MODİFİKASYONU
VE ÇEŞİTLİ KİRLİTİCİ TÜRLERİNİN GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 12 / 08 / 2014 gün ve 1564 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. A. Nur ONAR

Üye : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Üye : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Üye : Prof. Dr. Emin BACAĞSIZ

Üye : Doç. Dr. Celal DURAN

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında polistiren köpüğü atıklarına etkili ve düşük maliyetli TiO₂ fotokatalizörü yüklenerek fotoaktif kompozit bir malzeme üretilmiş ve çeşitli tekniklerle yüzey analizleri yapıldıktan sonra sulu çözeltiden organik ve inorganik karakterli bazı kirleticilerin heterojen fotokatalitik giderim yöntemiyle uzaklaştırılması incelenmiştir.

Doktora Tez çalışmam süresince bilgisi, emeği, sabrı ve anlayışıyla her zaman yanımda olan, beni her konuda yönlendirip hiçbir zaman yalnız bırakmayan, öğrencisi olmaktan daima onur duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Münevver SÖKMEN'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Emin BACAKSIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Antimikrobiyal çalışmalarında kullandığım mikroorganizmaların hazırlanmasını gerçekleştiren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Celal Kurtuluş BURUK'a teşekkür ederim.

Üretilen katalizör yüklü polistirenlerin termogravimetrik analizlerinde yardım aldığım sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

Polistiren atıklarını temin ettiğim POLİTEK fabrikasına teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim çalışma grubu arkadaşlarıma ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımdaki en değerli insanlar olan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, canım annem ve babam Ayten-Selahattin TATLİDİL çiftine, kardeşlerim Derya TATLİDİL ve Furkan TATLİDİL'e tüm kalbimle teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan ve sevgisini benden hiç esirgemeyen biricik eşim İsmail ALTIN'a ve varlığıyla bana güç veren canım oğlum Ahmet Emir'ime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tezi 2010.111.002.2 nolu "Genleştirilmiş Polistiren (EPS) Atığının Çeşitli Kirletici Türlerinin Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması" ve 2010-111-002-17 nolu ve "TiO₂ Yüklenmiş Polistiren (EPS)'in Ağır Metal Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Antibakteriyel Özellikleri" isimli projeler ile destekleyen KTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne de teşekkür ederim.

İlknur ALTIN
Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Genleştirilmiş Polistiren Atığının TiO₂ İle Modifikasyonu ve çeşitli Kirletici Türlerinin Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Münevver SÖKMEN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırıldığımı, 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. 04/08/2014

İlknur ALTIN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XVII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Su Kirliliği ve Arıtma Yöntemleri	2
1.3. İleri Oksidasyon Teknolojileri.....	6
1.3.1. Fotokataliz	8
1.3.2. Titanyum Dioksit	12
1.3.3. Çinko Oksit.....	14
1.3.4. TiO ₂ 'nin Modifikasyon Yöntemleri.....	15
1.3.4.1. TiO ₂ 'nin Metal İyonlarıyla Yüklenmesi	15
1.3.4.2. TiO ₂ 'nin Farklı Bir Metal Oksit Yarı İletken ile Birleştirilmesi	17
1.5. Model Kirletici Türler	18
1.5.1. Metilen Mavis (MM)	18
1.5.1.1. Fotokatalitik Sistemlerde Metilen Mavis (MM) Gideriminde Literatür Özeti... 19	
1.5.2. Krom	23
1.5.2.1. Fotokatalitik Sistemlerde Cr(VI) Gideriminde Literatür Özeti	25
1.6. Mikroorganizmalar ve Etkileri	29
1.6.1. Bakteriler- <i>Escherichia coli</i>	30
1.6.2. Mantarlar (Küf)- <i>Aspergillus niger</i>	32
1.7. Fotokatalitik Sistemlerde <i>Aspergillus niger</i> ve <i>Escherichia coli</i> Gideriminde Literatür Özeti.....	36
1.8. Polimerik Materyal-Polistiren	38

1.9.	Yüzey Analiz Yöntemleri.....	41
1.9.1.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)-Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) Analizi	41
1.9.2.	Diferansiyel Termal Analizi /Termogravimetre	41
1.9.3.	X-Işınları Kırınımı (XRD).....	42
1.10.	Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	42
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
2.1.	Materyal ve Metot.....	44
2.1.1.	Fabrika Polistiren Atığı	44
2.1.2.	Kullanılan Kimyasallar	44
2.1.3.	Kullanılan Cihazlar	45
2.1.4.	Fabrika Polistiren Atıklarına TiO ₂ Katalizörünün Yüklenmesi	45
2.1.4.1.	Polistiren Yüzeyine Sol-Jel Yöntemiyle TiO ₂ Nano Parçacıklarının Yüklenmesi.....	46
2.1.4.2.	Polistiren Yüzeyine Isısal Bağlanma Yöntemiyle TiO ₂ Nano Parçacıklarının Yüklenmesi.....	47
2.1.5.	Gümüş (Ag) Yüklenmiş TiO ₂ 'nin Hazırlanması ve Polistirene Isısal Bağlanma Yöntemiyle Yüklenmesi.....	47
2.1.6.	Çinko Oksit (ZnO) Katalizörünün Hazırlanması ve Polistirene Isısal Bağlanma Yöntemiyle Yüklenmesi.....	48
2.1.7.	ZnO/TiO ₂ Birleştirilmiş Katalizörünün Hazırlanması ve Polistirene Isısal Bağlanma Yöntemiyle Yüklenmesi	48
2.1.8.	Isısal Bağlanma Yöntemiyle TiO ₂ Katalizörü Yüklenmiş Polistirenin Kararlılık Çalışmaları	48
2.1.9.	Fotokatalizör Yüklenen Polistiren Atığının Yüzey Analizleri	49
2.1.9.1.	pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH (pHpzc)	49
2.1.9.2.	Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri.....	50
2.1.9.3.	X-Işınları Kırınım (XRD) Analizleri	50
2.1.9.4.	Termal Gravimetrik Analizler (TGA).....	50
2.1.9.5.	FT-IR Analizleri	51
2.1.9.6.	Bionoküler Mikroskop Analizi	51
2.1.10.	Fotokatalitik Aktivite Deneyleri	51
2.1.10.1.	Metilen Mavinin (MM) Giderimine Yönelik Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları	51
2.1.10.2.	Cr(VI)'nın Giderimine Yönelik Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları	53
2.1.10.3.	Mikroorganizmaların Giderimine Yönelik Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları...56	

3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
3.1.	Yüzey Analiz Sonuçları	58
3.1.1.	Termo Gravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları ..	58
3.1.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizlerinin Sonuçları	62
3.1.3.	X- Işınları Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları.....	68
3.2.	Fotokatalizör Yüklenen Polistirenin Dayanıklılık Testlerinin Sonuçları.....	68
3.3.	PS veya Katalizör Yüklenmiş Polistirenin Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları ...	71
3.3.1.	MM Çözeltisinin Fotokatalitik Giderim Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	72
3.3.1.1.	MM'nin Giderimine Başlangıç pH'nın Etkisi.....	74
3.3.1.2.	MM'nin Giderimine Başlangıç Metilen Mavisi Derişiminin Etkisi	79
3.3.1.3.	MM'nin Giderimine Başlangıç Katalizör Miktarının Etkisi	85
3.3.1.4.	Fotokatalitik Materyallerin MM Gideriminde Aktivitelerinin Karşılaştırılması.....	88
3.3.2.	Cr(VI) Çözeltisinin Fotokatalitik Giderim Reaksiyonlarının İncelenmesi	91
3.3.2.1.	Cr(VI'nın Giderimine Başlangıç pH'nın Etkisi.....	95
3.3.2.2.	Cr(VI'nın Giderimine Başlangıç Derişiminin Etkisi	95
3.3.2.3.	Cr(VI'nın Giderimine Başlangıç Katalizör Miktarının Etkisi.....	98
3.3.2.4.	Fotokatalitik Materyallerin Cr(VI) Gideriminde Aktivitelerinin Karşılaştırılması	101
3.3.2.5.	Cr(VI'nın Fotokatalitik İndirgenmesinde Organik Türlerin Etkisi	102
3.3.2.5.1.	Cr(VI'nın Fotokatalitik İndirgenmesine EDTA'nın Etkisi	103
3.3.2.5.2.	Cr(VI'nın Fotokatalitik İndirgenmesine Okzalik Asitin Etkisi	104
3.3.2.5.3.	Cr(VI'nın Fotokatalitik İndirgenmesine Metanolün Etkisi.....	105
3.3.3.	<i>E. coli</i> 'nin Fotokatalitik Giderim Bulguları	107
3.3.4.	<i>A. niger</i> 'in Fotokatalitik Giderim Bulguları	117
3.3.5.	Hazırlanan Katalizör Yüklü Malzemelerin Tekrar Kullanılabilirliği	125
3.3.5.1.	Hazırlanan Malzemelerin Tekrar Kullanım Sonrası SEM, EDX ve IR Analizleri.....	127
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	134
5.	KAYNAKLAR	139
	ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

GENLEŞTİRİLMİŞ POLİSTİREN ATIĞININ TiO_2 İLE MODİFİKASYONU
VE ÇEŞİTLİ KİRLETİCİ TÜRLERİNİN GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

İlknur ALTIN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Münevver SÖKMEN
2014, 155 Sayfa

Bu tez çalışmasında, polistiren (PS) fabrika atıklarına toksik olmayan TiO_2 katalizörü yüklenerek fotoaktif malzeme üretilmiştir. TiO_2 parçacıklarının PS yüzeyine kararlı bir şekilde yüklenmesi için ısısal bağlanma yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan TiO_2 yükleme yapılmış kompozit malzemenin (TiO_2 -PS) yüzey karakterizasyonu ve yapısal özellikleri farklı teknikler (XRD, SEM, EDS ve TGA) kullanılarak yapılmıştır. Bunun ardından organik çözücü (etanol) varlığında, asidik, bazik ve nötral ortamlarda (pH 2, 7 ve 10) farklı sürelerde muamele edilerek yüzey dayanıklılık çalışmaları yapılmıştır. TiO_2 -PS'nin heterojen fotokatalitik giderim yöntemiyle sulu çözeltiden metilen mavisi (MM) ve Cr(VI) gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirlikleri ve kirleticilerin giderimine pH, başlangıç kirletici derişimi ve başlangıç katalizör kütlesi gibi deneysel şartların etkileri incelenmiştir. Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesinde ortamda bulunan EDTA, okzalik asit ve metanol varlığının etkileri de araştırılmıştır. Aynı yöntem kullanılarak ZnO yüklenmiş PS (ZnO-PS), %1 Ag içeren TiO_2 yüklenmiş PS (Ag- TiO_2 -PS) ve %1 ZnO içeren TiO_2 yüklenmiş PS (ZnO- TiO_2 -PS) katalizörleri de üretilmiştir. Tüm bu malzemeler MM veya Cr(VI) gideriminde test edilmiş ve aktiviteleri TiO_2 ile karşılaştırılmıştır. Üretilen katalizör yüklü malzemelerin antimikrobiyal etkinlikleri *Escherichia coli* ve *Aspergillus niger* gibi model mikroorganizmalar kullanılarak belirlenmiştir. Hazırlanan katalizör yüklü malzemelerin sulardan organik ve inorganik kökenli kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Atık polistiren, TiO_2 , Fotokatalitik bozundurma, Metilen mavisi, Cr(VI), *Aspergillus niger*, *Escherichia coli*

PhD. Thesis

SUMMARY

MODIFICATION OF EXPANDED POLYSTYRENE WASTE WITH TiO₂ AND THE
INVESTIGATION OF THE USAGE FOR REMOVAL OF VARIOUS POLLUTANTS

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Münevver SÖKMEN
2014, 155 Pages

In this study, a photoactive material has been produced by loading non-toxic TiO₂ catalyst to factory waste polystyrene. A thermal attachment method was employed for the stable immobilization of TiO₂ particles onto polystyrene surface. The surface characterization and structural properties of the produced TiO₂ immobilized composite material (TiO₂-PS) were employed using different techniques (XRD, SEM, EDS and TGA). Then, the surface durability tests were carried out in the presence of acidic, neutral or basic solutions (pH 2, 7 or 10) and organic solution (ethanol) for different treatment periods. The usability of TiO₂-PS for removal of pollutants such as Cr(VI) and methylene blue (MB) from aqueous medium and effect of various experimental parameters such as pH, initial pollutant concentration and initial catalyst mass was investigated using heterogeneous photocatalytic degradation method. The photocatalytic reduction of chromium (VI) ions has also been investigated in the presence of EDTA, oxalic acid and methanol. Additionally, ZnO immobilized PS (ZnO), 1% Ag doped TiO₂ immobilized PS (Ag-TiO₂-PS) and 1% ZnO doped TiO₂ immobilized PS (ZnO-TiO₂-PS) were produced using the same procedure. All these materials were tested for the removal of MB or Cr(VI) and their activities were compared with TiO₂. Antimicrobial properties of all catalyst immobilized materials were determined using *Aspergillus niger* and *Escherichia coli* as model microorganisms. The study has revealed that prepared catalyst immobilized materials may be used for the effective removal of organic or inorganic pollutants from water.

Key Words: Waste polystyrene, TiO₂, photocatalytic degradation, methylene blue, Cr(VI), *Aspergillus niger*, *Escherichia coli*

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	İleri oksidasyon süreçlerinin etkileşim şekline göre sınıflandırılması7
Şekil 2.	Fotokataliz olayının şematik gösterimi.....8
Şekil 3.	Değerlik bandı ve iletkenlik bandına sahip yarıiletkendeki elektron-boşluk çifti oluşumu9
Şekil 4.	TiO ₂ 'in kristal yapıları (a) Rutil (b) Anataz (c) Brokit..... 13
Şekil 5.	ZnO kristal yapısı (Wurtzite) (Kisi ve Elcombe, 1989). Gri renkli atomlar çinko, sarı renkliler oksijendir 14
Şekil 6.	Ag-TiO ₂ 'nin elektron geçişi..... 17
Şekil 7.	ZnO yarıiletkeni ile birleştirilmiş TiO ₂ yarıiletkenin fotokatalitik aktivitesi..... 18
Şekil 8.	Metilen Mavisi'nin molekül yapısı 19
Şekil 9.	Kromun Eh-pH diyagramı25
Şekil 10.	<i>E. coli</i> 'nin elektron mikroskop görüntüsü32
Şekil 11.	<i>A. niger</i> 'in elektron mikroskobu altındaki görünümü33
Şekil 12.	<i>A. niger</i> 'in bitki ve ahşap yüzeylere verdiği zararlar35
Şekil 13.	Stiren monomerinden polistiren eldesi39
Şekil 14.	TiO ₂ nano partikülünün termogramı58
Şekil 15.	Yükleme yapılmamış saf polistirenin termogramı59
Şekil 16.	Sol-jel yöntemiyle hazırlanan TiO ₂ -PS'in termogramı59
Şekil 17.	Isısal bağlanma yöntemiyle hazırlanan TiO ₂ -PS'in termogramı 60
Şekil 18.	Isısal bağlanma yöntemiyle hazırlanan Ag-TiO ₂ -PS'in termogramı61
Şekil 19.	Isısal bağlanma yöntemiyle hazırlanan ZnO-PS'in termogramı61
Şekil 20.	Isısal bağlanma yöntemiyle hazırlanan ZnO-TiO ₂ -PS'in termogramı62
Şekil 21.	Saf polistirenin SEM ve EDS görüntüsü63
Şekil 22.	TiO ₂ -PS'in SEM ve EDS görüntüsü.....63
Şekil 23.	Ag-TiO ₂ -PS'in SEM ve EDS görüntüsü.....63
Şekil 24.	ZnO katalizörünün SEM ve EDS görüntüsü.....64
Şekil 25.	ZnO-PS'in SEM ve EDS görüntüsü.....64
Şekil 26.	ZnO-TiO ₂ -PS'in SEM ve EDS görüntüsü65

Şekil 27.	TiO ₂ katalizörünün XRD analizi	66
Şekil 28.	Ag-TiO ₂ -PS'in XRD analizi	66
Şekil 29.	ZnO-TiO ₂ -PS'in XRD analizi	67
Şekil 30.	ZnO-PS'in XRD analizi.....	67
Şekil 31.	Yükleme yapılmamış polistirenin işlem öncesi mikroskop görüntüsü	68
Şekil 32.	Yükleme yapılmamış polistirenin 24 saat damıtık suda bırakıldıktan sonraki mikroskop görüntüsü	68
Şekil 33.	İşlem öncesi ve sonrası TiO ₂ -PS'nin etanol çözeltisinde bırakılarak alınan mikroskop görüntüsü	69
Şekil 34.	TiO ₂ -PS'nin pH' ı 2 ve 7 olan damıtık suda bırakılarak alınan mikroskop görüntüleri	70
Şekil 35.	TiO ₂ -PS'nin pH' ı 10 olan damıtık suda bırakılarak alınan mikroskop görüntüleri.....	71
Şekil 36.	Sulu çözeltide yüzen katalizör yüklenmiş polistirenin şematik gösterimi.....	72
Şekil 37.	MM'nin fotokatalitik giderimi için standart kalibrasyon eğrisi.....	72
Şekil 38.	3 mg/L derişimli MM'nin fotokatalitik giderimine adsorpsiyon dengesinin etkisi: (a) Ön bekletme uygulamadan, (b) 150 dk. ön bekletme sonrası	73
Şekil 39.	pHpzc tayini için başlangıç pH'ına karşı ΔpH (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) grafiği	75
Şekil 40.	MM'nin TiO ₂ -PS veya PS ile pH 2'de fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V _{MM} =15 mL)	76
Şekil 41.	MM'nin TiO ₂ -PS veya PS ile pH 4'de fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V _{MM} =15 mL).....	77
Şekil 42.	MM'nin TiO ₂ -PS veya PS ile pH 6'da fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V _{MM} =15 mL).....	77
Şekil 43.	MM'nin TiO ₂ -PS veya PS ile pH 8'de fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V _{MM} =15 mL).....	78
Şekil 44.	MM'nin TiO ₂ -PS veya PS ile pH 10'da fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V _{MM} =15 mL).....	78
Şekil 45.	MM'nin TiO ₂ -PS veya PS ile pH 2-10 aralığında fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V _{MM} =15 mL, 150 dk. süre sonunda).....	79
Şekil 46.	15 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V _{MM} =15 mL).....	80
Şekil 47.	30 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V _{MM} =15 mL).....	81

Şekil 48.	45 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL).....	81
Şekil 49.	60 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL).....	82
Şekil 50.	75mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL).....	82
Şekil 51.	90 mg/L MM'nin fotokatalitik (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL).....	83
Şekil 52.	105 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL).....	83
Şekil 53.	MM'nin başlangıç derişimine bağlı olarak % giderim değerlerinin değişimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $\lambda=365$ nm, ışınlama süresi=150 dk., $V_{MM}=15$ mL).....	84
Şekil 54.	0,66 g/L-46,66 g/L arasında değişen PS miktarlarında karanlıkta elde edilen % giderim grafiği	85
Şekil 55.	0,66 g/L-46,66 g/L arasında değişen PS miktarlarında 365 nm UV ışınında elde edilen % giderim grafiği.....	86
Şekil 56.	0,66 g/L-46,66 g/L arasında değişen TiO ₂ -PS miktarlarında karanlıkta elde edilen % giderim grafiği	86
Şekil 57.	0,66 g/L-46,66 g/L arasında değişen TiO ₂ -PS katalizör miktarlarında 365 nm UV ışınında elde edilen % giderim grafiği.....	87
Şekil 58.	MM gideriminde Ag-TiO ₂ -PS, TiO ₂ -PS ve PS'in fotoaktivitelerinin karşılaştırılması (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL)	88
Şekil 59.	MM gideriminde ZnO/TiO ₂ -PS, TiO ₂ -PS ve PS'in fotoaktivitelerinin karşılaştırılması (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL)	89
Şekil 60.	MM gideriminde ZnO-PS, TiO ₂ -PS ve PS'in fotoaktivitelerinin karşılaştırılması (pH 6'da 0,1 g hazırlanan materyaller)	90
Şekil 61.	Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi için standart kalibrasyon eğrisi	91
Şekil 62.	15 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltilisinin 365 nm UV ışınında fotokatalitik giderimine adsorpsiyon dengesinin etkisi: (a) Ön bekletme uygulamadan, (b) 150 dk. ön bekletme sonrası	92
Şekil 63.	15 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltilisinin 254 nm UV ışınında fotokatalitik giderimine adsorpsiyon dengesinin etkisi: (a) Ön bekletme uygulamadan, (b) 150 dk. ön bekletme sonrası	93
Şekil 64.	Cr(VI)'nın 150 dk. sonunda UV ışınında fotokatalitik giderimi	94
Şekil 65.	15 mg/L Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi (katalizör kütlesi=0,2 g, $V_{Cr}=30$ mL).....	96
Şekil 66.	10 mg/L Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi (katalizör kütlesi=0,2 g, $V_{Cr}=30$ mL).....	96

Şekil 67.	5 mg/L Cr(VI)'nin fotokatalitik giderimi (katalizör kütlesi=0,2 g, $V_{Cr}=30$ mL).....	97
Şekil 68.	5-15 mg/L Cr(VI)'nin 150 dakika süre sonunda fotokatalitik giderimi giderimi (katalizör kütlesi=0,2 g, $V_{Cr}=30$ mL)	97
Şekil 69.	6,66 g/L–20,00 g/L arasında değişen TiO_2 - PS kütlelerinde 365 nm UV ışını ile elde edilen % giderim grafiği	99
Şekil 70.	6,66 g/L–20,00 g/L arasında değişen PS miktarlarında 365 nm UV ışınında elde edilen % giderim grafiği.....	99
Şekil 71.	6,66 g/L–20,00 g/L arasında değişen TiO_2 -PS miktarlarında karanlıkta elde edilen % giderim grafiği	100
Şekil 72.	6,66 g/L–20,00 g/L arasında değişen PS miktarlarında karanlıkta elde edilen % giderim grafiği	100
Şekil 73.	Cr(VI) gideriminde Ag- TiO_2 -PS, TiO_2 -PS ve PS'in fotoaktivitelerinin karşılaştırılması ([Cr(VI)]=15 mg/L, pH 2, katalizör kütlesi=0,2 g)	102
Şekil 74.	Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine 15 mg/L EDTA'nın etkisi ([Cr(VI)]=15 mg/L, $V_{Cr}=30$ mL, katalizör kütlesi=0,2 g, $\lambda=365$ nm, pH 2).....	103
Şekil 75.	Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine 15 mg/L okzalik asitin etkisi ([Cr(VI)]=15 mg/L, $V_{Cr}=30$ mL, katalizör kütlesi=0,2 g, $\lambda=365$ nm, pH 2).....	104
Şekil 76.	Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine 15 mg/L metanolün etkisi ([Cr(VI)]=15 mg/L, $V_{Cr}=30$ mL, katalizör kütlesi=0,2 g, $\lambda=365$ nm, pH 2).....	105
Şekil 77.	Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine organik türlerin etkisi	106
Şekil 78.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin. 0. dk. ekim yapılan petripleri	107
Şekil 79.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin PS varlığındaki 0. dakika ekim yapılan petripleri	108
Şekil 80.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 15. dakika UV ışınlanması sonrasında ekim yapılan petripleri (üstte), <i>E. coli</i> 'nin 15dakika PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri (altta)	108
Şekil 81.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 30. dakika UV ışınlanması sonrasında ekim yapılan petripleri (üstte), <i>E. coli</i> 'nin 30dakika PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri (altta)	109
Şekil 82.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 60. dakika UV ışınlanması sonrasında ekim yapılan petripleri (üstte), <i>E. coli</i> 'nin 60 dakika PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri (altta)	109
Şekil 83.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dakika TiO_2 -PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri.....	110

Şekil 84.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dakika Ag-TiO ₂ -PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri.....	110
Şekil 85.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dakika TiO ₂ -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri.....	111
Şekil 86.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dakika Ag-TiO ₂ -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri.....	111
Şekil 87.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dakika ZnO-TiO ₂ -PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri	112
Şekil 88.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dakika ZnO-TiO ₂ -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri	112
Şekil 89.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dakika ZnO-PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri	113
Şekil 90.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dakika ZnO-PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri	113
Şekil 91.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dk. karanlık ortamda % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{E. coli}$ =30 mL) .	114
Şekil 92.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 0-60 dk. 365 nm UV ışınlaması sonrasında % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{E. coli}$ = 30 mL).....	114
Şekil 93.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>E. coli</i> 'nin 60 dk. sonra UV ve karanlık ortamdaki % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{E. coli}$ =30 mL)	115
Şekil 94.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0. dakika ekim yapılan petripleri.....	117
Şekil 95.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika karanlık ortamda bekletildikten sonra ekim yapılan petripleri	117
Şekil 96.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri	118
Şekil 97.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri	118
Şekil 98.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika TiO ₂ -PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri.....	119
Şekil 99.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika TiO ₂ -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri.....	119
Şekil 100.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika Ag-TiO ₂ -PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri.....	120
Şekil 101.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika Ag-TiO ₂ -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petripleri.....	120

Şekil 102.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika ZnO-TiO ₂ -PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrilere	121
Şekil 103.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika ZnO-TiO ₂ -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrilere	121
Şekil 104.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika ZnO-PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrilere	122
Şekil 105.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika ZnO-PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrilere	122
Şekil 106.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika karanlık ortamda bekletildikten sonraki % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{A. niger}$ =30 mL).....	123
Şekil 107.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 0-60 dakika 365 nm UV ışınlaması sonrasında % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{A. niger}$ =30 mL).....	123
Şekil 108.	Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan <i>A. niger</i> 'in 60 dakika sonra UV ve karanlık ortamdaki % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{A. niger}$ =30 mL).....	124
Şekil 109.	MM'nin fotokatalitik gideriminde karanlık çalışmalarında katalizörlerin tekrar kullanımı.....	125
Şekil 110.	MM'nin fotokatalitik gideriminde katalizörlerin tekrar kullanımı	126
Şekil 111.	Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde karanlık çalışmalarında katalizörlerin tekrar kullanımı.....	126
Şekil 112.	Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde katalizörlerin tekrar kullanımı.....	127
Şekil 113.	Cr(VI) gideriminin de PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü.....	128
Şekil 114.	Cr(VI) gideriminin de TiO ₂ -PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü.....	128
Şekil 115.	Cr(VI) gideriminin de Ag-TiO ₂ -PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü.....	128
Şekil 116.	MM gideriminin de PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü.....	129
Şekil 117.	MM gideriminin de TiO ₂ -PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü.....	129
Şekil 118.	MM gideriminin de Ag-TiO ₂ -PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü.....	129
Şekil 119.	MM gideriminin de ZnO-PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü.....	130
Şekil 120.	MM gideriminin de ZnO-TiO ₂ -PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü.....	130
Şekil 121.	PS'in çalışma sonrası termogramı.....	131

Şekil 122.	TiO ₂ -PS'in çalışma sonrası termogramı	131
Şekil 123.	Çalışma öncesi ve UV ışığı ile çalışma sonrası FT-IR grafiği a) çalışma öncesi PS, b) çalışma sonrası PS, c) çalışma öncesi TiO ₂ -PS, d) çalışma sonrası TiO ₂ -PS	132
Şekil 124.	Çalışma öncesi ve karanlık ortamdaki çalışma sonrası FT-IR grafiği e) çalışma öncesi PS, f) çalışma sonrası PS, g) çalışma öncesi TiO ₂ -PS, h) çalışma sonrası TiO ₂ -PS	133

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsanlar, doğal ve yapay olarak sınıflandırılan bir çevre içinde yaşamaktadır. Doğal çevre, canlıların hayatları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri fiziki ve biyolojik ortamdır. Yapay çevre ise, insan faaliyetleri ile doğal kaynaklar kullanılarak oluşturulan çevredir. Hava, su ve toprak bu çevrenin fiziki unsurlarını; bitkiler üretici, hayvanlar tüketici, mikroorganizmalar da daha çok ayrıştırıcı olarak biyolojik unsurları oluştururlar. Çevrede, canlıların fiziki ve biyolojik unsurlarla olan ilişkileri onların sağlıklı gelişmesine olanak veriyorsa doğal denge mümkün olduğu kadar korunmakta, aksine durumlarda ise bu denge bozulmaktadır. Gelişen teknoloji, endüstrileşme ve nüfus artışı ile birlikte bu denge sürekli bozularak, çevre kirliliğinin önemli boyutlarda artmasına neden olmaktadır. Çevre kirliliğinin en büyük nedenleri ülkelerin gelişmelerine dayalı kalkınmanın temel unsurlarını oluşturan tarım, sanayi, ulaşım, turizm ve enerji sektörleridir. Ancak bu sektörlerde kalkınma sağlanırken, yapılacak yatırımların mutlaka çevre ile uyumlu olması ve çevrenin korunması gereklidir. Çevre ile kalkınma uyum içinde birleştirilmelidir. Dünyada olduğu gibi Türkiye’de de çevre kirliliği sorunları, toplumun yeterli duyarlılık göstermemesi nedeniyle her geçen gün artmaktadır (Çınar, 2008).

Ekonomik yönden gelişmiş ülkelerde son yıllarda doğal kaynakların kullanımı artmıştır. Bir bakıma günümüzde çevre kirlenmesi pek çok ülkede nüfus artışıyla birlikte aşırı tüketimden ileri gelmektedir. Bunun için nüfus artışının ve aşırı tüketimin kontrol altına alınması, doğal kaynakların daha planlı kullanılması gerekmektedir. Geri dönüşümün yaygınlaştırılmamış olması çevre kirliliği oluşturan maddelerin bertarafında sorunların yaşanmasına neden olmuştur.

Günümüzde endüstriyel atıklardan kaynaklanan kirliliklerin artması ve bunların giderilmesi son derece önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Özellikle evsel atıklar ve sanayi atıklarının çevreye zarar vermeyecek şekilde depolanması ve temizlenmesi büyük önem kazanmıştır. Özellikle su kirliliği, insanların ve diğer canlıların hayatlarını sürdürmeleri için suya ihtiyaç duyduklarından dolayı çevre kirliliğinin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Tekstil, kâğıt, deri, yiyecek, kozmetik gibi birçok endüstride, çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kullanılan maddeler atık sularda ciddi kimyasal değişime

yol açmakla birlikte çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir. Atık sulardaki bu tür kirlilikler ciddi çevre sorunlarına neden olduğundan giderilmesi bir zorunluluktur (Çaylak, 2007). Atık sulardaki renklenmenin giderilmesinde, dezenfeksiyonunda, ağır metallerin ve bazı kimyasalların uzaklaştırılması için ekonomik ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

1.2. Su Kirliliği ve Arıtım Yöntemleri

Su, canlı vücudunun biyolojik faaliyetlerini sürdürebilmesi için gerekli ve vazgeçilmez bir sıvıdır. Su, canlıların yaşaması için hayati bir öneme sahiptir. Canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için gereken tüm fiziksel olaylar hep suyun özellikleri ile gerçekleşebilmektedir. Bütün yaşamsal olayların sürdürülebilmesi için çok önemli olan suyun insanlara tüm zararlı kimyasal maddelerden ve mikroorganizmalardan arındırılarak ulaşması gerekmektedir. Kullanılmış suların da canlılara zarar vermeyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Özellikle az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde su ihtiyacının karşılanmasında ve arıtımında zorluk çekilmektedir.

Üç tarafı denizlerle çevrili olan ve çok sayıda su kaynaklarının bulunduğu ülkemizde sular, evsel ve endüstriyel atıklarla kirlenmektedir. Sanayi kuruluşlarının atıkları; su kirliliğine, buna bağlı olarak da toprak kirliliği ve doğa tahribine yol açmaktadır.

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 azaltmaktadır. Atık suların rengi daha koyu ve kokusu değişiktir. Tarımda kullanılan gübreler ve bilinçsizce yapılan zirai ilaçlama sonu tehlikeli kimyasallar 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. Böylece ortam oksijensiz bir durum alabilir. Bu durumda sistemin ekolojik dengesi bozulur ve su ortamındaki hayat büyük ölçüde etkilenir.

20.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 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 atık suların arıtımı üzerine yoğunlaşmakla birlikte deniz, ırmak, göl suları ve yeraltı suları gibi içme suyu kaynaklarını da içermektedir.

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) aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

1. Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar

Sularda yaşama şansı bulan bu organizmalar, genellikle hastalıkla veya hastalık taşıyıcı olan hayvan ve insanların dışkı ve idrarlarından kaynaklanır. Bulaşıcı etki ya bu atıklarla doğrudan temasla ya da atıklarının suya karışmasından dolayı gerçekleşir. İçme suyu temini açısından mikrobiyal 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. Radyoaktif atıklar

Radyoaktif kirlenme hastanelerden, araştırma kuruluşlarında ve radyoaktif maddeleri işleyen bazı endüstri dallarından kaynaklanabilmektedir. Nükleer silah denemeleri sonucunda artan radyoaktivite, yağmur sularını da kirletmekte ve bunun sonucu olarak yüzeysel sular, radyoaktif kirlenmeye maruz kalmaktadır.

7. Tarım ilaçları

Bunların besin zincirine girmesi ekosistemlerde önemli sorunlar yaratmaktadır.

8. Yapay organik kimyasal maddeler

Naylon, poşet ve pet şişeler gibi polimerik 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 birçok endüstriyel kullanım için uygunsuz duruma getirebilirler.

10. Yapay ve doğal tarımsal gübreler

Gübrelerin içerdiği azot ve fosfor, sulamadan dönen drenaj suları ile yüzey sularına 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 (Sivlim, 2011).

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 (Chen vd., 2011; Cui vd., 2011; Sulaymon vd., 2011) tercih edilmektedir. Ancak, atık suda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik prosesler yeterli değildir. Bu atık suların arıtımında koagülasyon-flokülasyon (Allegre vd., 2004; Golob vd., 2005), elektokoagülasyon (Alinsafi vd., 2005) koagülasyon/karbon adsorpsiyonu (Papic vd., 2004), aktif karbon adsorpsiyonu (Nguyen vd., 2003) ve membran filtrasyonu (Zhang vd., 2009; Acosta vd., 2009; Sankir vd., 2010; Alpaydin vd., 2011) kullanılmaktadır. Bu yöntemler su arıtımında etkili olmasına rağmen

kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan ileri bir arıtmaya ihtiyaç duyulur ve ikinci bir kirliliğe sebep olduklarından dolayı (Tanaka vd., 2000; Litter vd., 1999; Qamar vd., 2011; Liu vd., 2012) tercih edilmemektedir. Su arıtımında çevre dostu ve yeni bir teknoloji olarak ileri oksidasyon teknolojileri dikkat çekmektedir. Değınilen arıtım sistemleri pek çok kirletici için uygulanmaktadır.

İleri oksidasyon yöntemleri; verimli olmaları, seçici olmamaları, bazı durumlarda ekonomik ve basit bir yöntem olmasından dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptir.

1970’li yıllardan başlayarak atık sulardan çeşitli kirleticilerin giderimi için yeni bir yöntem önerilmektedir (Mills ve Le Hunte, 1997; Pichat, 1997). Bu yöntem, “Heterojen Fotokatalitik Giderim” dir. Bu yöntemin esası; suda bulunan kirleticilerin giderimi için ultraviyole ışığın (UV) ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Günümüze kadar incelenmiş olan heterojen fotokatalitik giderim reaksiyonlarında kullanılan yarı iletkenler ya çeşitli yöntemlerle ince film şeklinde (Al-Ekabi ve Serpone, 1988; Matthews, 1987; Mills vd., 2003; Page vd., 2007; Wolfrum vd., 2002; Sun, vd., 2008) ya da sulu sisteme toz halinde ilave edilerek süspansiyon şeklinde kullanılmıştır (Falaras vd., 2003; Gupta vd., 2006; Liu vd., 2003). Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan süspansiyon çalışmalarından daha iyi sonuç alınmıştır. Fakat genellikle nano boyutta olan yarı iletken taneciklerin arıtma işleminden sonra, ortamdan ayrılması gibi zorlukları mevcuttur (Dunlop vd., 2002).

Bu olumsuzluklardan kaçınmak için son zamanlarda yapılan pek çok çalışmada kullanılan yarı iletkenlerin, çeşitli yüzeylere immobilize edildiği görülmektedir. Bazı araştırmacıların fotokatalitik materyali; uçucu küle, cama, polimerlere, reaktör duvarlarına, fiber cama, silika jele, kumaşa veya yüne, mikro– gözenekli selülöz membranlara, kuarz optik fiberlere, alüminyum killere, paslanmaz çeliklere, zeolitlere, anotlanmış demire ve seramik membranlara immobilize ettikleri görülmektedir (Li vd., 2009; Jaleh vd., 2011; Lu vd., 2010; Torimoto vd., 1996; Tada vd., 1998; Xu vd., 1999; Xu ve Langford, 1997).

Su arıtımı için kullanılmak üzere yarı iletkenin yüklendiği materyalin düşük maliyetlerde olması endüstriyel kullanım açısından oldukça önemlidir. Geri dönüşümü yapılamayan çeşitli atık materyallere fotoaktif özellik kazandırılarak tekrar kullanıma sunulması oldukça önemlidir.

Bu atıklardan biri de günlük yaşamda yaygın bir şekilde kullanılan bir plastik türü olan polistiren atıklarıdır. Bu atıklar depolama alanlarında ayrışmaz ve çok ciddi çevre sorunlarına sebep olurlar (Zan vd., 2006).

Heterojen fotokatalitik sistemlerin temel prensipleri ve bu teknolojinin uygulama şekline yönelik detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.3. İleri Oksidasyon Teknolojileri

İleri oksidasyon yöntemleri yüksek elektrokimyasal yükseltgeme potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Oluşan bu radikaller bilinen (-1) yüklü hidroksit yapısının yüksüz halidir.

Yapısında bir elektron eksik olduğundan kararsızdır ve kararlı duruma geçmek için tepkimeye girdiği yapıdan bir elektron almak ister (Adams vd., 1965). Hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) bulunduğu ortamda organik ve inorganik türlerle seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona giren oldukça reaktif ve güçlü bir yükseltgendir (Sedlak ve Andren, 1991; Legrini vd.,1993).

Hidroksil radikallerinin indirgenme potansiyeli diğer yükseltgenlerden oldukça büyüktür (Tablo 1).

Tablo 1. Bazı yükseltgenlerin asidik ortamdaki standart indirgenme potansiyelleri (Hunsberger., 1977).

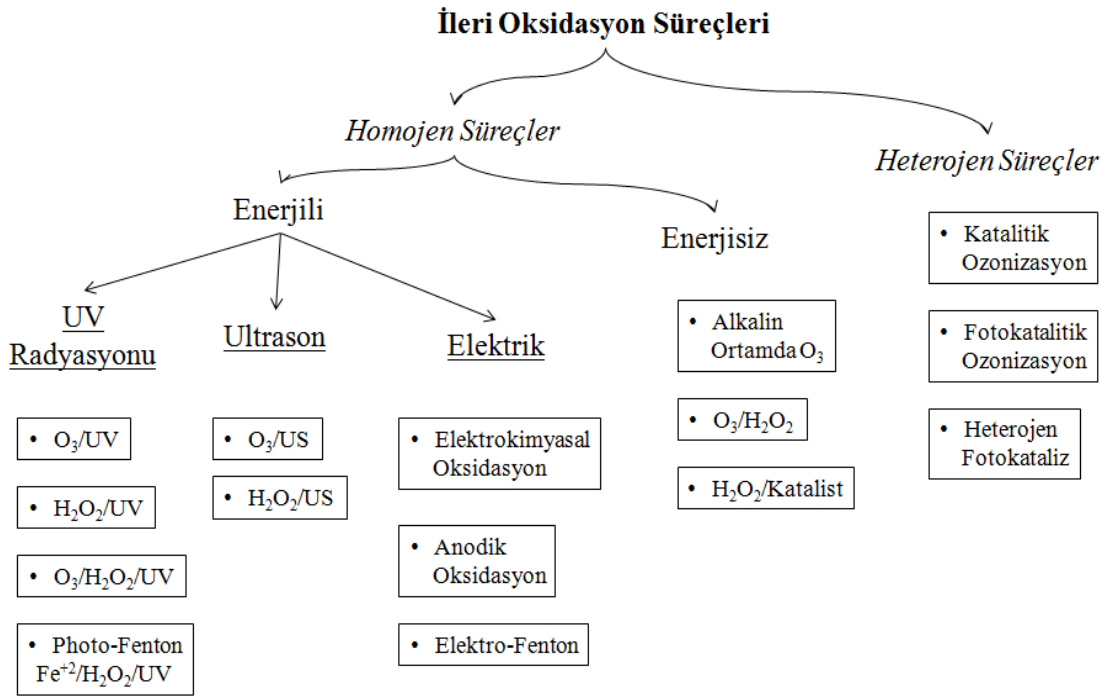
Yükseltgen	Standart indirgenme potansiyelleri (V, NHE)
Flor (F_2)	3.03
Hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$)	2.80
Atomik oksijen (O)	2.42
Ozon (O_3)	2.07
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	1.77
Potasyum permanganat (KMnO_4)	1.67
Klor dioksit (ClO_2)	1.50
Hipokloröz asit (HClO)	1.49
Klor (Cl_2)	1.36
Brom (Br_2)	1.06

İleri oksidasyon yöntemleri halojenli hidrokarbonlar, aromatik bileşikler, organik ve inorganik kirliliğe sebep olan maddelerin giderimi için uygun bir yöntemdir. Genellikle

ileri oksidasyon prosesleri doğru yerde uygulandığında kirlilik derişiminin ppb'ye kadar azalmasına olanak sağlar. Bundan dolayı 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.

Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) genellikle O_3 (Wert vd., 2007), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Mamane vd., 2007) ve TiO_2 (Hirakawa vd., 2007) veya başka bir yarıiletken (Shukla vd., 2010) ile oluşur ve bağlandığı bir yapıda yük dengesini bozar bu da genelde yapının parçalanmasına yol açar. Özellikle $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ etkileşimleri tekstildeki atık suların oksitlenmesinde oldukça aktiflerdir.

İleri oksidasyon süreçleri etkileşim şekline bağlı olarak homojen ve heterojen süreçler olarak iki grupta toplanabilir (Şekil 1).



Şekil 1. İleri oksidasyon süreçlerinin etkileşim şekline göre sınıflandırılması (Poyatos vd., 2010).

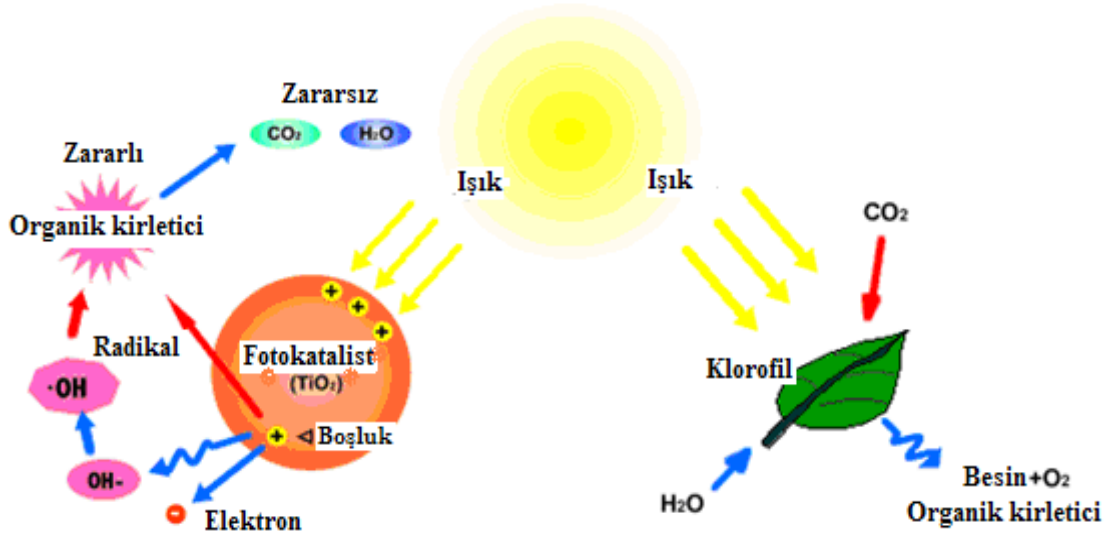
Homojen süreçler genellikle mor ve ötesi (UV) ışın absorplayan bileşiklerin parçalanmasında kullanılırlar. Bileşiklerin absorpsiyon tarzına bağlı olarak bozunma süreci maliyetleri değişiklik göstermektedir. Heterojen süreçler ise bir katalizör vasıtasıyla bozunma sürecini ilerletirler. Karşılaştırmak gerekirse, heterojen süreçlerin katalizör kullanımından dolayı, bozunma sürecinin daha hızlı ilerlediği görülmektedir (Kusvuran

vd., 2004; Wu ve Chang, 2006). Ayrıca kullanım basitliği ve sürecinin kolaylığı nedeniyle oldukça ucuz olan fotokatalitik süreçler, heterojen süreçler arasında oldukça ilgi çekicidir.

1.3.1. Fotokataliz

İleri oksidasyon süreçleri arasında kullanılan fotokataliz süreci, UV ışınları altında bir yarı iletkenle etkileşim sonucunda yüzeyle temas halindeki organik/inorganik türlerin parçalanmasını içermektedir.

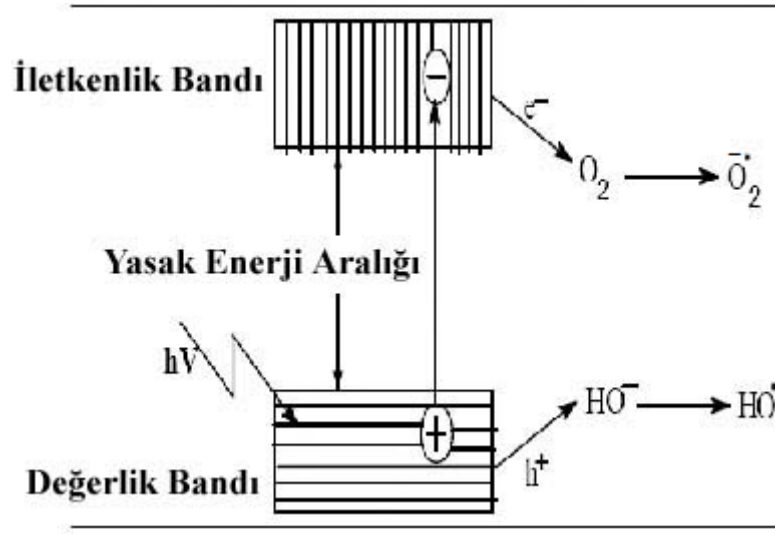
Diğer bir ifade ile fotokataliz ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasını sağlamak ya da hızlandırmaktır. Fotoliz ise katalizör olmaksızın bu reaksiyonların oluşmasını sağlar. Tıpkı fotosentezdeki klorofil gibidir ve ışığa maruz kaldığında fotosentez prosesinde olduğu gibi gün boyu aktiftir (Şekil 2).



Şekil 2. Fotokataliz olayının şematik gösterimi (Acar, 2011).

Fotokatalitik giderim sistemlerinde katalizör görevini görmek üzere bir yarı iletken tercih edilmektedir. Yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, metal oksitlerin değerlik bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Kullanılan yarı iletken, UV ışınları ile etkileşime girerek elektron-boşluk çifti üretmekte ve bunlar sayesinde bir dizi indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri sonucu CO₂, H₂O ve bir takım inorganik bileşikler (NO₃⁻, diğer oksitler, 7A grubu iyonları veya fosfatlı bileşikler gibi) oluşturur (Stylidi vd., 2003).

Bir yarı iletken üzerinden fotokataliz mekanizması, elektron-boşluk çiftlerinin üretimi, parçalanma tepkimeleri ve mineral ürün oluşumu gibi üç ana basamağa bağlıdır. İlk basamakta yarı iletkenin iletkenlik bandı (İB) ve değerlik bandı (DB) arasındaki enerji farkından daha yüksek veya eşit $h\nu$ enerjili bir foton, yarı iletken yüzeyine düşürüldüğünde değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçerken ardında pozitif yüklü bir boşluk bırakır (Şekil 3).



Şekil 3. Değerlik bandı ve iletkenlik bandına sahip yarıiletkendeki elektron-boşluk çifti oluşumu (Bahnemann, 2004).



Bu şekilde yarıiletken içerisinde elektron/boşluk, e_{IB}^-/h_{DB}^+ , çiftleri oluşur (1) ve her ikisi de ayrı ayrı tepkimeye girer. Sulu ortamda gerçekleşen fotokataliz sürecinde boşluklar suyla tepkimeye girerek (2) hidroksil radikali, elektronlar ise ortamdaki oksijenle tepkimeye girerek süper oksit anyon radikali ve proton (3) oluşturur.



Süper oksit anyon radikali (O_2^-), hidroperoksi radikali ($HOO\cdot$) (3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) (4) oluşturur. Süper oksit radikali ve hidroperoksi radikali ($HOO\cdot$) asidik ortamda hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşturur.



Oluşan hidrojen peroksit elektronlarla etkileşerek hidroksit iyonları ve hidroksil radikali oluşturur (5). Oluşan hidroksit iyonları ise boşluklarla etkileşir ve hidroksil radikali oluştururlar (6).



Ortamda bulunan kararsızlığa yol açan hidroksil radikalleri (7) ve yarı iletkendeki pozitif yüklü çukurlar olan boşluklar (8), sonunda organik kirleticiyle etkileşime girerek ayrışmasına yol açarlar. Bu bozunma olayı sonucunda doğa için oldukça zararsız olan karbondioksit (CO_2), su ve mineral asitler oluşur.



Şekil 3'te görüldüğü gibi iletkenlik bandı elektronları TiO_2 tarafından absorplanan oksijeni süper oksit radikaline dönüştürür ve oluşan süper oksit radikali de çeşitli yolları izleyerek $\cdot OH$ radikallerine dönüşür (Al-Ekabi, 1992; Agustina vd., 2005).

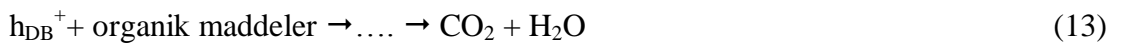
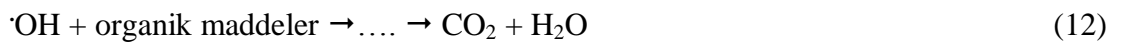
Fotokatalitik süreç boyunca, iletkenlik bandındaki elektron, indirgeme yoluyla kirleticilerle doğrudan tepkime verebilir (Jones ve Watts, 1997). Deneysel koşullar altında, yükseltgeme tepkime yolunun indirgemedi daha önemli olduğu söylenemez. Genellikle bunda yarıiletkenlerin yüzeydeki substrat adsorpsiyonunun rol oynadığı kabul edilmektedir.

Bu mekanizmalarda hem e^- reaksiyonları hem de h_{DB}^+ reaksiyonları yükseltgen oksijenli reaktif türler üretmektedir. Bu da genellikle organik yapıların yükseltgenme

yoluyla parçalanmasına neden olur. Ancak unutmamak gerekir ki iletkenlik tabakasındaki elektron karşısında e^- alabilecek bir tür bulunduğunda elektron aktarmayla indirgemeye neden olur. Bu nedenle yarıiletken çift yönlü çalışan bir makine gibidir ve eş zamanlı olarak hem yükseltgenme hem de indirgenme gerçekleştirebilir. Toksik inorganik kirleticiler arasında yer alan Cr(VI)'nın toksik özellik göstermeyen Cr(III)'e fotokatalitik indirgenmesi buna örnek olarak verilebilir.

Yükseltgen türlerin üretimi çok daha fazla olmakla birlikte h_{DB}^+ üretimi de iletkenlik tabakasındaki elektronların tüketimi ile orantılıdır. Böylelikle h_{DB}^+ veya e^- lar ne kadar fazla tüketilirse (yükseltgenme veya indirgenme yoluyla) yarı iletken bu türleri tekrar üretecektir. Bu nedenle örneğin indirgeme yolunu güçlendirmek için ortama kurban organik türler (metanol, okzalik asit gibi) ilave edilebilir.

Örneğin toksik bir ağır metal iyonu olan Cr(VI)'nın toksik özellik göstermeyen Cr(III)'e fotokatalitik indirgenmesindeki mekanizmayı basit bir şekilde şöyle gösterebiliriz (Wang vd., 2008).



Kullanılan yarı iletken uygun UV kaynağı ile ışınlandığında oluşan elektron/boşluk, e^-_{IB}/h^+_{DB} , çiftleri ayrılır ve iletkenlik tabakasındaki elektronlar Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirger (9). Pozitif yüklü çukurlar herhangi bir organik madde yokluğunda O_2 'ni oluşturur (10). Sulu çözeltilerde net fotokatalitik tepkime suyun oksijene yükseltgenmesi, Cr(VI)'nın ise Cr(III)'e indirgenmesi şeklinde olur. (Testa vd., 2001; Schrank vd., 2002). Bundan dolayı Cr(VI)'nın tek başına fotokatalitik indirgenmesi yavaştır. Alternatif olarak Cr (VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi, çözeltiliye bazı organik türler ilave edilerek eş zamanlı fotokatalitik yükseltgenmeyi teşvik ederek gerçekleştirilebilir. Parçalanabilecek organik bir

türün varlığında çukurlar $\cdot\text{OH}$ radikallerini üretir (11). Organiklerin daha ileri parçalanmasıyla CO_2 ve H_2O oluşur (12). Ancak çukurlar doğrudan organik molekülleri de yükseltgeyebilir (13).

Bu yöntemlerin deneysel, kinetik ve mekanistik yönleri hakkında önemli bilgiler veren derleme makaleler son bir kaç yıl içinde yayımlanmıştır (Cao vd., 2013; Barrera-Díaz vd., 2012; Demeestere vd., 2007; Blanco-Galvez vd., 2007; Czaplicka, 2006; Bahnemann, 2004; Pera-Titus vd., 2004; Carp vd., 2004; Venkatadri ve Peters, 1993).

Fotokatalitik süreçlerde TiO_2 (Tatlıdil vd., 2012), ZnO (Altın vd., 2012), WO_3 (Martinez vd., 2011), SnO_2 (Talebian ve Nilforoushan, 2010), CdS (Wang vd., 2010), Fe_2O_3 (Pal ve Sharon, 1998) ve ZnS (Kansal vd., 2007) gibi pek çok yarı iletken atık su arıtımında kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalarda süreç boyunca kullanılan yarı iletkenler arasında TiO_2 en aktif katalizör olarak belirlenmiştir. Pek çok yarı iletkenin verimlilikleri TiO_2 ile karşılaştırılmış ve çoğunun önemli etkileri olduğu görülmüştür. Aralarında en çok çinko oksitinin (ZnO) aktivitesinin TiO_2 'ye oldukça yakın olduğu gösterilmiştir. Benzer bant aralığı enerjileri, kolay ve ucuz işlenebilirlikleri nedeniyle her iki yarı iletken de fotokatalitik uygulamalarda tercih edilebilir (Mills A. ve Le Hunte, 1997).

1.3.2. Titanyum Dioksit

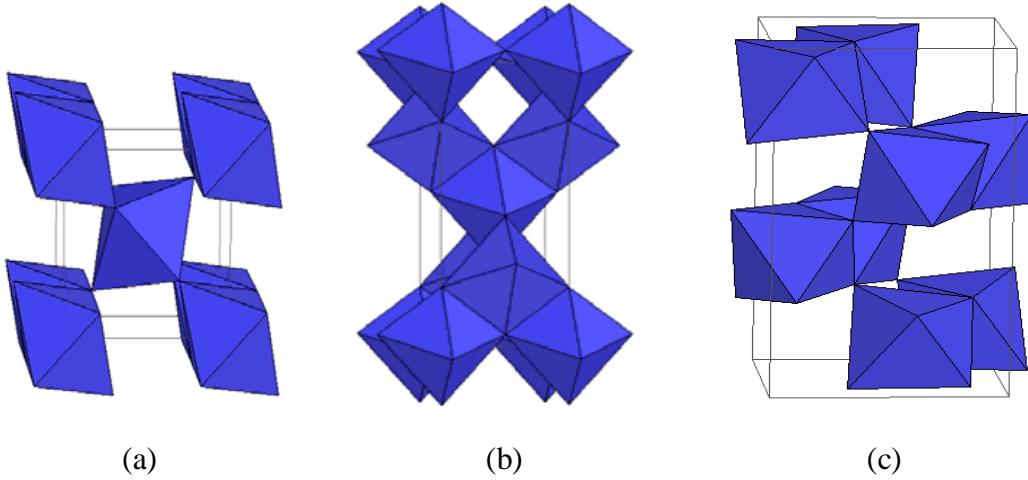
Titanyum dioksit (TiO_2) geçiş metal oksit ailesine ait bir üyedir ve hayatımızda önemli yer tutmaktadır. Boya pigmenti, kozmetikte kalınlaştırıcı, güneş kremlerinde koruyucu ve teknolojik olarak fotokatalizör sistemlerinde kullanımı oldukça yaygındır. Yüksek kırınım indisi ($n=2.7$) ve parlaklığından ötürü pigment olarak tercih edilmektedir. Toz halinde kullanıldığında opaklık sağlayarak duvar boyalarında, kaplamalarda, plastiklerde, kâğıtlarda, ilaçlarda, yemeklerde ve diş macununda pigment olarak kullanılmaktadır (Zhu vd., 2008). Gıda endüstrisinde sütlerde renklendirici olarak ve kremamsı kıvamı ayarlamak için kullanıldığı gibi (Lance vd., 1997) nano boyutlarda bakterileri parçalamada da kullanılmıştır (Yao vd., 2007).

TiO_2 'in sanayideki temel kullanımlarının dışında, fotokatalitik bozundurma süreçlerinde katalizör olarak, süper hidrofilik malzeme üretiminde hammadde olarak, katı elektrolit olan konjuge polimerlerin kullanıldığı boya, polimer ve quantum dot duyarlı nanokristal TiO_2 güneş hücrelerine dayanan güneş enerjisi dönüşüm mekanizmalarında,

gelen ışığı kırma yeteneğinden dolayı da silikon güneş hücrelerinde yansımayı engelleyici kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında yüksek sıcaklıklarda CO, O₂, CO/O₂ ve CO/CH₄ derişimlerinin başarılı bir şekilde belirlenmesini sağlayan gaz sensörü yapımında, insan vücudu ile uyumlu olduğu için biomalzeme (kemik bileşeni ve mekanik destekleyici) üretiminde ve daha pek çok uygulama alanında yer alır (Carp vd., 2004; Wikipedia, 2010).

Fotokatalitik sistemlerde kullanılan TiO₂, biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve maliyetinin düşük olmasının yanında toksik olmaması ve yüksek reaktifliği gibi özelliklerinden dolayı mükemmel bir fotokatalizör olma özelliğine sahiptir (Li X vd., 2009).

TiO₂ kristallenme biçimine göre üç farklı yapıda bulunur. Anataz ve rutil tetragonal yapıya iken brokit ortorombik yapıdadır. Rutil, anataz ve brokit farklı (TiO₂⁶⁻) kristal yapılarına sahiptirler. Bu nedenle bu yapıların oktahedral zincirlerindeki bükülmeler farklılık gösterir. Şekil 4 de anataz, rutil ve brokitin kristal yapıları gösterilmiştir.



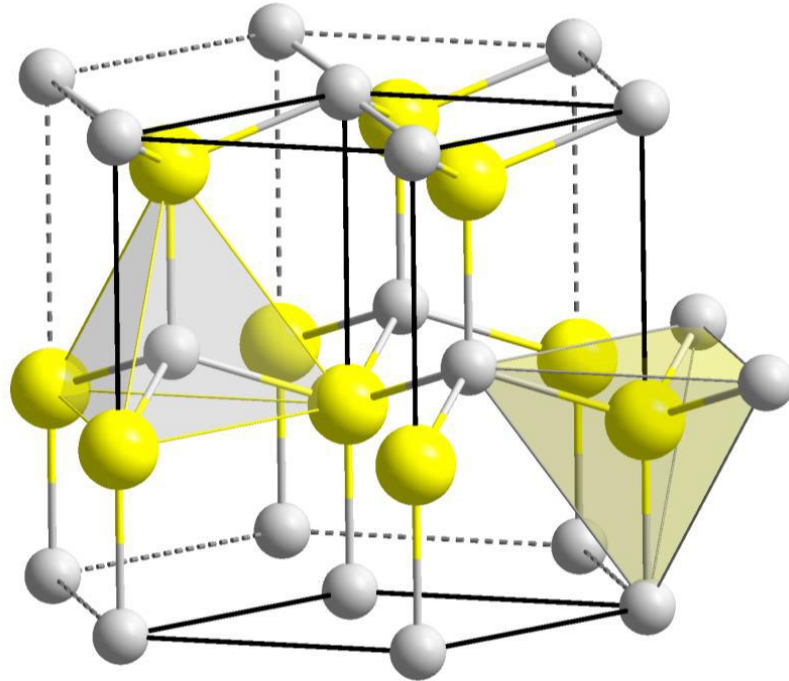
Şekil 4. TiO₂'nin kristal yapıları (a) Rutil (b) Anataz (c) Brokit

Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalara göre TiO₂'nin oldukça aktif olduğu ve mevcut yapılardan en aktifinin anataz yapısı olduğu belirtilmektedir (Rao vd., 1980).

1.3.3. Çinko Oksit

Çinko oksit de (ZnO) TiO_2 gibi günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Fiziksel özellikler açısından yüksek kırınım indisi (Park ve Schneider, 1968), yüksek ısı iletkenliği (Özgür vd., 2006), antibakteriyel olması (Zhang vd., 2007) ve özellikle de UV ışınlarıyla etkileşimi (Jing vd., 2001; Zheng vd., 2007) oldukça önemlidir. Titanyum dioksit gibi pigment olarak (Webb, 1971) (özellikle de Çin beyazı olarak bilinir (Daniels, 1990), yemeklerde katkı maddesi olarak ve tıp sektöründe kullanılmaktadır. Tıp sektöründe diş hekimleri çinko oksit mineralini protezlerde görsel malzeme olarak kullanmaktadır (Lee vd., 2000). Bunlara ek olarak UV ışınımıyla etkileşiminden ötürü, UVA ve UVB dalgalarını engellemek üzere güneş kremlerinde de kullanılmaktadır (Mitchnick vd., 1999).

Çinko oksit, geniş bir bant aralığına (3,37 eV) sahiptir (Huang vd., 2001). Doğada wurtzite olarak adlandırılan en kararlı altıgen (hegzagonal) kristalleri şeklinde bulunur (Şekil 5). Bu kafes yapısına ilaveten, çinko sülfüre benzer bir yapı olan kübik bir yapısı da mevcuttur. Ancak bu yapı, sadece kübik yapılar üzerine yapılan büyütme süreçleriyle elde edilir ve ZnS yapısında kristalleşme şeklindedir (Jagadish ve Pearton, 2006).



Şekil 5. ZnO kristal yapısı (Wurtzite) (Kisi ve Elcombe, 1989).
Gri renkli atomlar çinko, sarı renkliler oksijendir

1.3.4. TiO₂'nin Modifikasyon Yöntemleri

TiO₂ yarı iletkenini diğer yarı iletkenlere göre üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitesini etkileyen eksiklikler de mevcuttur. İlk olarak, TiO₂ yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3,2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık veya görünür ışık ile uyarılabilir ki bu ışınlar güneş tayfının yalnızca %4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Bu durum fotouyarılma için güneş ışığının ve görünür bölge ışığın kullanımını kısıtlamaktadır (Zhao vd., 2002; Zhang vd., 2010). Son faktör ise, TiO₂ partiküllerindeki elektron/boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır (Fox ve Dulay, 1993; Heller, 1995; Blake vd., 1999; Kamat, 1993; Wu vd., 1999). Bu nedenle birçok araştırmacı TiO₂ katalizörlerinin elektronik özelliklerini modifiye ederek, absorpsiyon bölgesini görünür alana kaydırırken, aynı zamanda e⁻/h⁺ çiftinin yeniden birleşme hızını azaltabilecek çeşitli yöntemler geliştirmişlerdir. Bu modifikasyon yöntemlerinden en önemlileri; i) TiO₂'nin farklı bir metal oksit yarıiletkeni ile birleştirilmesi (Kuchmii vd., 2005; Tristao vd., 2006; Liao vd., 2008), ii) bir geçiş metalinin yüklenmesi (Pena vd., 2002; Raftery ve Klosek, 2001; Lee vd., 2007; Juang ve Chiou, 2007), iii) Pd, Au ve Ag gibi soy metallerle yüzey modifikasyonu (Falaras vd., 2003; Murugesan vd., 2004) ve iv) TiO₂'nin N, C, S gibi türlerin anyonik formlarıyla yüklenmesidir (Li vd., 2008).

1.3.4.1. TiO₂'nin Metal İyonlarıyla Yüklenmesi

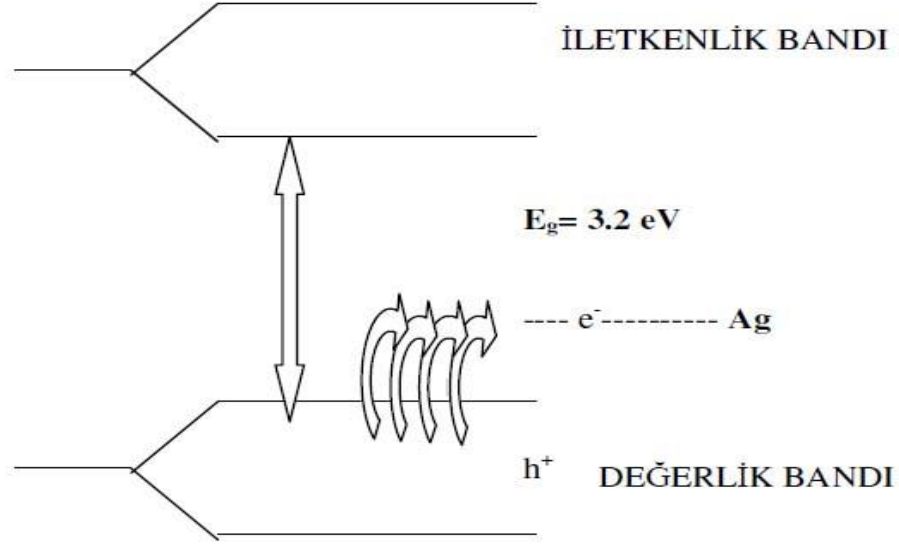
TiO₂'nin metal iyonlarıyla yüklenmesi yarı iletkenin bant boşluğunun azalmasına, e⁻/h⁺ çiftinin yeniden birleşme hızını en aza indirebilmek için yük dağılımının sağlanmasına ve reaktif yüzey merkezleri gibi fonksiyonlar gösteren aktif bozunma bölgelerinin açığa çıkmasına neden olmaktadır (Hudaya, 2008). Katkılandırılmış metalin görevi, fotoindüklenmiş elektronları yakalamak ve neticede onları TiO₂ yüzeyine taşımaktır (Song vd., 1999). Ayrıca katkı metalleri TiO₂'nin özelliklerini etkilemekte ve bant aralık enerjisinin düşmesine yol açarak absorpsiyon açısını görünür ışık spektrumuna doğru kaydırmaktadırlar. Böylece fotokatalitik aktivitenin artışına sebep olmaktadır. TiO₂'nin yüzeyine soy metallerin yüklenmesi yüzeyde gerçekleşen reaksiyonların hızını artırmaktadır. TiO₂'nin yüzeyinde Ag, Pt, Pd ve Au gibi metallerin yüklenmesi ile

TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin arttırdığına dair önemli çalışmalar literatürde mevcuttur. (Litter, 1999; Carp vd., 2004).

Endüstriyel uygulamalar için, düşük fiyatlı, üretim işleminin kolay olması vücuda karşı zararlı etkilerinin bulunmaması, bakterileri gideren en etkili metal iyonu olması nedeniyle özellikle Ag uygundur (Zhao ve Stevens, 1998; Vamathevan vd., 2002). TiO₂'deki fotoaktivite artışına sebep olarak, ışınlama süresince gümüş iyonlarının elektron tuzağı gibi davranması gösterilmektedir (Sclafani ve Herrmann, 1998; Vamathevan vd., 2004). Katalizör yüzeyinde gümüşün varlığı kullanılan hazırlama metoduna bağlı olarak TiO₂'nin yüzey alanını artırarak da fotoaktiviteyi artırabilir (Herrmann vd., 1997). Bazı durumlarda gümüş yüklemesinin olumsuz sonuçlara yol açtığı ve fotokatalitik aktivitede herhangi bir iyileşme olmadığı da belirtilmektedir (Dhananjeyan vd., 1997).

Ag yüklemesi yapılmış TiO₂'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 yükseltgenebilmektedir. Bunun sonucu olarak hidroksil radikalleri gibi oksitleyici türlerin oluşumunda artış olacaktır. Yükleme ile elektronların geri dönüşü engellendiğinden yarı iletkenin yüzeyinde oluşan elektron-çukur birleşmesi engellenecektir. TiO₂ gümüş yükleme, yarı iletkenin bant geçiş enerjisini azaltması ve iletken bant elektronlarını yakalayarak tepkime oranını artırması için yapılmaktadır (Sivlim, 2011). Aynı zamanda bölgesel bir elektrik alanının oluşturulmasıyla uyarılan elektronların sayısı artmaktadır. Buna ilaveten Ag yüklemesiyle TiO₂'in uyarılması için gereken enerjinin dalga boyu görünür bölgeye genişlemektedir (Akgün vd., 2011). Katalizörün etkinliğinin artırılmasında öngörülen mekanizma Şekil 6'da gösterilmiştir.

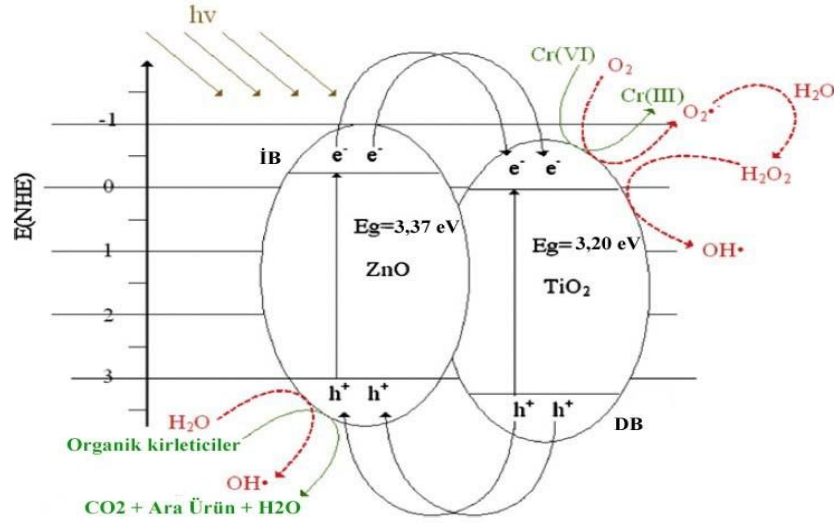
Ag yüklü TiO₂'in karakteristik özellikleri ve organik bozunmada fototepkime sisteminin etkileri gibi organik maddenin moleküler yapısının da tepkimeyi etkileyen faktör olabileceği düşünülmektedir. Organik yapıdaki fonksiyonel gruplar (karboksilik asit ve alkol vb.), aromatik halkalar, çoklu bantlar ve hetero atomların (N,C, S vb.) varlığı ve bağlanma şekli organik maddenin karakteristik özelliklerini belirler ve Ag'nin yüklenmesiyle mekanizmanın oluş şekli değişir (Jiang vd., 2004).



Şekil 6. Ag-TiO₂'nin elektron geçişi

1.3.4.2. TiO₂'nin Farklı Bir Metal Oksit Yarı İletken ile Birleştirilmesi

Fotokatalitik proseslerde ikili yarıiletkenlerin kullanılması, e^+/h^+ birleşmesini engelleyerek fotokatalitik aktiviteyi artırmak için bir alternatif olarak düşünülebilir (Fresno vd., 2008). TiO₂ yarı iletkeni ile kıyaslandığında benzer fotokatalitik reaksiyon mekanizması, yaklaşık band boşluklarının benzer olması ve yüksek fotokatalitik aktivitesinden dolayı TiO₂ yarıiletkeni ile birleştirilebilecek en uygun yarı iletken olarak ZnO düşünülmektedir (Dindar ve İçli, 2001; Wang vd., 2008). Birleştirilmiş fotokatalizörün (ZnO/TiO₂ yarı iletkenleri) ara yüzeyinde elektronların ve hollerin önerilen transfer mekanizması ve aromatik bileşiklerin fotokatalitik yükseltgenmesinde kullanılarak elektron ve çukurların transferleri Şekil 7 de gösterilmiştir (Serpone vd., 1995). ZnO ve TiO₂ yapıları gereği değerlik ve iletkenlik bandlarında farklı redoks enerji seviyelerine sahiptir. ZnO ve TiO₂ yarı iletkenlerinin yüzeylerindeki e^+/h^+ çiftleri eşzamanlı olarak UV ışınıyla ışınladığı zaman iki yarı iletken arasındaki redoks enerji seviyelerinin farklılığı fotokatalitik aktiviteyi artırmak için yük ayrımını harekete geçirmektedir.



Şekil 7. ZnO yarıiletkeni ile birleştirilmiş TiO₂ yarıiletkenin fotokatalitik aktivitesi (Serpone vd., 1995).

1.5. Model Kirlenici Türler

1.5.1. Metilen Mavisi

Boyar maddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi renkli olan maddelerdir. Boyarmaddeler, doğal ve sentetik boyarmaddeler olmak üzere iki çeşittir. Pratikte, bugün kullanılan bütün boyar maddeler sentetik boyar maddelerdir. Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde yaklaşık 10000 çeşit ticari boyar madde ve pigment mevcuttur ve yılda 700.000 ton boya üretim yapılmaktadır (Grag vd., 2004).

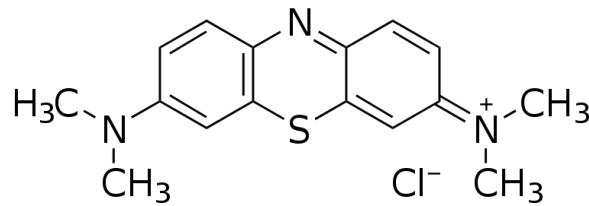
Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortamlara bırakılmasının kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Karapınar Kapdan ve Kargı, 2000). Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre üretim ve uygulamalar esnasında yaklaşık %12 boyarmadde kaybı söz konusudur. Bu kayıp boyaların, yaklaşık %20'si endüstriyel atık sulara karışmaktadır (Hema ve Arivoli, 2007; Essawy vd., 2008). Boyar maddeler çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir ve bazılarının insan vücudunda

çeşitli ölümcül hastalıklara neden olduğu literatür de bildirilmektedir (Bhattacharyya ve Sharma, 2004).

Katyonik boyar maddeler sınıfından olan metilen mavisi (MM), büyük miktarlarda medikal alanda, aynı zamanda yün, ahşap, kağıt, ipek ve deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında en yaygın kullanılan maddelerden birisidir. Metilen mavisi insanlarda kalp çarpıntısı, solunum yolu hastalıkları, mide bulantısı, ishal, kusma, şok geçirme, mavi hastalığı olarak bilinen siyanoz hali, sarılık, kol, doku kangreni gibi çeşitli hastalıklara neden olabilir (Vadivelan ve Kumar, 2005; Kumar vd., 2005; Berneth ve Bayer, 2003; Bhattacharyya ve Sharma, 2005). Bu nedenle, atık suların içme ya da kullanma suyu kaynaklarına boşaltılmadan önce bu tür boyar maddelerden uzaklaştırılması gerekmektedir.

Kapalı formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ olan (Şekil 8) amorf yapılı ve tiyazin bazlı sentetik bir boyarmaddedir. Aynı zamanda 'bazik mavi 9' (basic blue 9, tetramethylthionine chloride) olarak da adlandırılır. MM toz halinde koyu yeşil renkte iken suda çözüldüğünde koyu mavi renk oluşturur. Sulu çözeltide MM katyonu ve Cl^- anyonu oluşturur. Susuz MM'nin mol kütlesi 320 g mol^{-1} 'dür (Pelekani ve Snoeyink, 2000).

MM ısıya karşı oldukça duyarlıdır; $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kadar bırakıldığında kötü koku yayar ve yaklaşık %14 kütle kaybına uğrar. Susuz MM % 94,5 saflıktadır ve sulu çözeltide köpük oluşturur (Raposo vd., 2009).



Şekil 8. Metilen Mavisi'nin molekül yapısı

1.5.1.1. Fotokatalitik Sistemlerde Metilen Mavisi (MM) Gideriminde Literatür Özeti

TiO_2 fotokatalitik yöntemleri kullanılarak boyar maddelerin giderimine yönelik çok sayıda çalışma literatürde mevcuttur. Doğrudan TiO_2 veya modifiye edilmiş TiO_2 'in kullanıldığı çalışmaları detaylarıyla tartışan derlemeler yayınlanmıştır (Hisaindee vd.,

2013; Park vd., 2013; Pelaez vd., 2012). Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan katalizörlerin etkinliğinin karşılaştırılmasında tek bir boyar madde kullanılması konusunda ortak bir görüş oluşmuştur. Bu amaçla metilen mavisinin fotokatalitik giderimi model sistem olarak tanımlanmıştır. TiO_2 süspansiyonlarının kullanıldığı sistemler oldukça etkin olmasına karşın katalizörün ortamdan ayrılması zor ve maliyetlidir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için metal, seramik ve cam yüzeylerine hazırlanan ince filmler için fiziksel veya kimyasal metotlar (sputtering, elektroforetik kaplama ve ıslak kaplama vb.) kullanılmıştır (Carp vd., 2004; Yaghoubi vd., 2010). Fakat bu tekniklerin çoğu polimer yüzeye TiO_2 yüklemesi için uygulanamaz çünkü istenilen fotoaktif anataz yapının elde edilebilmesi için yüksek sıcaklıklara gereksinim vardır. Polimerlerin düşük yüzey enerjisi ve yüzeydeki uygun bağlanma bölgelerinin eksikliği yüzey kaplanması için zor ve düşük bağlanmaya yol açmaktadır. TiO_2 katalizörünün polimerlerin yüzeyine veya içine yüklenmesi için bazı prosedürler literatürde mevcuttur. Örneğin mikrondan daha küçük boyuttaki TiO_2 tozu nano-parçacık biriktirme (NPDS) yöntemi ile katalizör yüzeye spreyleneştir (Chun vd., 2008). Fakat bu türden bir kaplamada yüzeydeki nanopartiküllerin dayanıklılığı ve kararlılığı net olarak belirlenememiştir. Titanyum dioksit kaplı magnetik poli (metil metakrilat) mikro kürecikler hazırlanmış fakat bu katalizör TiO_2 ve polimer kompozit karışımı olarak düşününebilir (Chen vd., 2009). Birkaç önemli çalışma son yıllarda rapor edilmiştir (Shah vd., 2008; Kubačka vd., 2009).

Bu tez kapsamında PS yüzeyine TiO_2 yüklemesi ve üretilen materyallerin fotokatalitik özelliklerinin test edilmesi hedeflendiğinden bu tür çalışmalar aşağıda özetlenmiştir. Yukarıda verilen derlemelerde genel değerlendirmeler yapılmış olup son birkaç yıl içinde yayınlanan önemli çalışmalar tartışılmıştır.

Kim ve arkadaşları (2011), poliakrilonitril ve titanyum izopropoksit bis (asetilasetonat) başlangıç maddelerini dimetilformamid çözeltisinde çözdükten sonra elektro döndürme (electrospinning) yöntemiyle TiO_2 katalizörü yüklenmiş karbon nanofiber (TiO_2/CNF) kompozit malzeme hazırlamışlardır. Gümüş (Ag) modifiye edilmiş TiO_2/CNF ise elde edilen kompozit malzemenin gümüş nitrat ve etanol karışımına daldırılıp azot atmosferi altında $800\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtma işlemi uygulanarak elde edilmiştir.

Hazırlanan malzemenin fotokatalitik giderim deneylerinde görünür bölge ışınlanması altında 3 saat ışınlama sürecinde 10 mg/L derişimli MM gideriminde Ag- TiO_2/CNF fotokatalizörün TiO_2/CNF katalizöründen 17 kat daha hızlı olduğu belirtilmektedir.

TiO₂ katalizörünü, titanyum izopropoksit başlangıç maddesi kullanarak sol jel yöntemi ile sentezi Sahu ve Parida (2012) tarafından gerçekleştirilmiştir. Borhidrat indirgeme yöntemiyle %1 oranında metalik altın TiO₂'e yüklenmiş ve 4 saat güneş ışığı altında, 100 mg/L derişimli MM çözeltisinin 0,1 g fotokatalizör varlığında giderimi araştırılmıştır. Metilen mavi çözeltisinin fotokatalitik gideriminin pH'ya bağlı olduğunu ve en iyi giderim yüzdesinin pH 8'de olduğu belirtilmektedir. Bu durumu da fotokatalizörün net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeri anlamına gelen pH- pzc (pH of point of zero charge) ile açıklamışlardır. Çalışma çözeltisinin pH'ı pH-pzc'den büyük olduğu zaman katalizör yüzeyinin anyonik yüklü olduğunu ve katyonik bir boya türü olan MM'nin fotokatalizörün yüzeyi ile daha güçlü elektrostatik etkileşime girdiğini belirtmişlerdir. Böylelikle MM'nin yüzeye adsorpsiyonu artarken fotokatalitik giderim veriminin de artırdığı rapor edilmektedir. Fotokatalizörlerin fotokatalitik verimleri karşılaştırıldığında pH 8 de TiO₂ ile MM'nin %30'u giderilirken Au-TiO₂ ile giderimin %85'e ulaştığı belirtilmiştir.

Li ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan başka bir çalışmada gümüş (Ag) yüklü TiO₂ nanopartikülleri miniemülsiyon yöntemi ile sentezlemiş ve Ag/Ti molar oranı ise %0,8 olduğu belirtilmiştir. Görünür bölge ışınlaması altında Ag-TiO₂ nanopartikülleri metilen mavinin gideriminde yükleme yapılmamış TiO₂ fotokatalizörüne göre çok etkin bulunmuştur, öyle ki Ag-TiO₂'in hız sabiti $k = 0,007 \text{ min}^{-1}$ iken sadece TiO₂'nin hız sabiti $k = 0,002 \text{ min}^{-1}$ olarak kaldığı belirtilmiştir.

ZnO başlatıcısı ve ticari TiO₂ nanoparçacıklarını (Aeroxide P25, %80 anataz %20 rutil, spesifik yüzey alanı $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$) içeren sulu çözelti 140 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilerek TiO₂ katalizörü emdirilmiş ZnO nano-çiçekleri hidrotermal proses ile sentezlenmiştir (Pant vd., 2012). Polikristal tozları, hidrotermal sentez sırasında çinko nitrat hekza hidrattan elde edilen ZnO nano çiçeklerinin yüzeyine TiO₂ nano parçacıkları desteklenerek hazırlamışlardır. UV ışığı altında 180 dakikalık sürede hazırladıkları ZnO nanopartiküllerin, TiO₂/ZnO katalizör çiftlerinin ve ticari TiO₂ (P25)'in fotokatalitik giderim verimleri 10 mg/L derişimli MM boyası için araştırılmış ve buldukları giderim yüzdeleri sırasıyla %45, %70 ve %65'dir. TiO₂/ZnO nano-çiçeksi kompozit yapının en iyi fotokatalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Bu durumu ışıkla uyarılmış TiO₂'in iletkenlik bandındaki elektronların ZnO'in iletkenlik bandına geçtiği ve ZnO'in değerlik bandından da TiO₂'in değerlik bandına h⁺ transferinin olduğu şeklinde açıklamışlardır.

Bu etkili yük dağılımının TiO_2/ZnO nano-çiçeksi kompozit malzemenin fotokatalitik aktivitesini arttırdığı belirtilmiştir. Kompozit nano yapının üstünlüğünü desteklemek için katalizörlerin fotoluminesans spektrumları alınmış ve en düşük emisyon yoğunluğunu TiO_2/ZNO nano parçacıklarının sağladığı gösterilmiştir. Fotoluminesans yoğunluğunun uyarılan elektron ve hollerin yeniden birleşmesiyle ilgili olduğunu ve böylelikle düşük emisyon yoğunluğunun yeniden birleşme hızında azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir.

Alev-sprey proliz yöntemi kullanılarak değişik partikül boyutlarında (52,6-103,5 nm) ve kalsinasyon sıcaklıklarında (750-900 °C) ZnO nanopartikülleri Mekasuwandumrong ve arkadaşları (2010) tarafından sentezlenmiştir. Fotokatalitik deneyler 365 nm dalga boyunda ışık üreten UV ışını altında pH 6,3 de 10 mg/L derişimli MM çözeltisinin giderimi için gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ZnO nano tozunun partikül boyutu 8,8 nm'den 47 nm'e arttıkça metilen mavi çözeltisinin giderimi %30'dan %70'e arttığı belirtilmiştir.

Sol-jel yöntemiyle sülfolanmış polistiren lateks partiküller (ortalama yarıçapı: 200 nm) kullanılarak titanyum oyuk küreler, Syoufian ve Nakashima (2008) tarafından sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörün fotokatalitik aktivitesine 10 mM $KClO_3$, $KBrO_3$, KIO_4 , H_2O_2 ve $K_2S_2O_8$ gibi elektron süpürücülerin etkileri araştırılmış ve en iyi giderim veriminin $K_2S_2O_8$ varlığında sağlandığı belirtilmektedir. Kullanılan elektron süpürücüler, ışınlanan TiO_2 yarı iletkeninden oluşan elektronları yakalayarak elektron/çukur birleşme olasılığının azaltıp ve h^+_{DB} 'nin kalma süresini arttığını belirtmişlerdir. Böylelikle inorganik yükseltgenlerle katalizör kullanımında elde edilen fotokatalitik verimin sadece katalizör kullanımında elde edilen verimden daha iyi olduğu belirtilmektedir.

Magalhaes ve Lago (2009), genleştirilmiş polistiren (GPS) yüzeyine TiO_2 P25 (Degussa) partiküllerini aşılıyarak TiO_2/GPS fotokatalizörü hazırladıklarını belirtmişlerdir. Etil asetat (EA) içindeki polistiren çözeltisi (PS) 1 g GPS partiküllerine spreyleneştir ve TiO_2 (1g) PS/EA yüzeyine hemen dağılmıştır. 1 saat 40°C kurutma işleminden sonra EA uzaklaştırılmış ve TiO_2 partikülleri GPS yüzeyine sıkı bir polistiren tabakası şeklinde yüklenmiştir. TiO_2/GPS boncukları hazırlandıktan sonra GPS yüzeyine gevşek bir şekilde bağlanan TiO_2 partiküllerini uzaklaştırmak için 2 saat su içinde kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. TiO_2 katalizörü farklı yüzde oranlarında polistiren yüzeyine immobilize edilmiş ve en iyi sonuç %18 TiO_2 -GPS için alındığı belirtilmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlar 254 nm dalga boyunda UV ışığı altında 300 dakika süre içinde 50 mg/L derişimli MM çözeltisinin giderimi için gerçekleştirilmiştir. Kullanılan %18'lik TiO_2 -GPS

katalizör miktarı ise 0,1 g ile 1 g arasında değiştirilmiş ve en iyi fotokatalitik verim 1 g katalizörün kullanılmasıyla (% 50) sağlandığı belirtilmiştir.

UV ışığı yerine güneş enerjisi kullanımında benzer deneysel şartlarda metilen mavisi çözeltilisinin 240 dakika içinde tamamının giderildiği açıklanmıştır. Kompozit malzemenin yeniden kullanılabilirliği test edilmiş ve 4 kez kullanıldığında fotokatalitik giderimde belirgin bir değişikliğin gözlenmediği belirtilmiştir. Fotokatalitik deneyler sırasında GPS yüzeyinin radikaller tarafından bozunmaya uğrayıp uğramadığını araştırmak için katalizör 15-30 saat UV ışınına maruz bırakılmış ve yapılan IR analizlerinde hidroksil ve karbonil bölgelerinde herhangi bir spektruma rastlanmadığı belirtilmiştir. Bu durumu polistirenin herhangi bir bozunmaya uğramadığı şeklinde açıklamışlardır.

1.5.2. Krom

Ağır metallerin hepsi az ya da çok çevremizde mevcuttur. Endüstriyel işlemler neticesinde ortaya çıkan atık sular farklı türdeki ağır metal iyonlarını bol miktarda içerirler. Bu da metal kirliliği olarak adlandırılan çevresel kirlenmelerin bir boyutunu oluşturur. Ağır metal miktarının artmasına neden olan aktiviteler şöyle sıralanabilir:

- Metal kaplamacılığı,
- Madencilik,
- Yarı iletken üretimi,
- Maden cevherlerinin arıtılması,
- Petrolün rafinasyonu,
- Çöp yakma fırınlarının uçucu külleri
- Radyoaktif maddelerin, elektronik malzemelerin, pillerin üretimleri
- Koruyucu maddelerin, boya, plastik ve gübre üretimleri
- Porselen sırlanması ve cilalama gibi endüstriyel işlemler
- Deri tabaklanması v.s.

Çok düşük derişimlerde bile toksik etki yapan ağır metaller arasında en önemli grubu civa (Hg), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), nikel (Ni), çinko (Zn), bakır (Cu), arsenik (As) gibi metaller oluşturmaktadır. Ağır metaller sınır değerlerin üzerinde alınmaları halinde insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Birçok ağır metal sinir sisteminde hasara neden olmakta ve çocuklarda öğrenme bozuklukları ile

sonuçlanmaktadır. Özellikle krom bileşikleri akciğer kanseri riskini arttırmakta ve yüksek miktarlarda alınması halinde mide bulantılarına, ülser, böbrek ve karaciğerde hasara ve hatta ölüme neden olmaktadır.

Ağır metal iyonları canlı organizmalar üzerinde çok toksik etkilere sahip olduklarından bunları içeren atık suların çevreye kontrolsüz bir şekilde verilmesi hem insan sağlığı hem de ekosistem için ciddi bir tehdittir. Bu nedenle çevresel metal kirlenmelerinin kontrol altına alınması ve özellikle ağır metal içeren atık suların etkili bir şekilde arıtılması için yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir (Aktay, 2001).

Krom oda koşullarında gümüşümsü metalik katıdır. İlk olarak 1770 yılında Peter Simon Pallas bu bileşiğin boyacılıkta pigment (renk veren madde) olarak kullanılabileceğini keşfetmiştir. Krom ve bileşikleri; deri tabaklama, elektrometalurji, fotoğrafçılık, lastik, çelik, manyetik bant, inorganik pigment ve çeşitli organik kimyasalların üretimi, tekstil ve ahşap boyama sanayi atık sularında bulunur (Shevchenko vd., 2008; Cummings vd., 2007; Nriagu, 1988; Salomons, 1995).

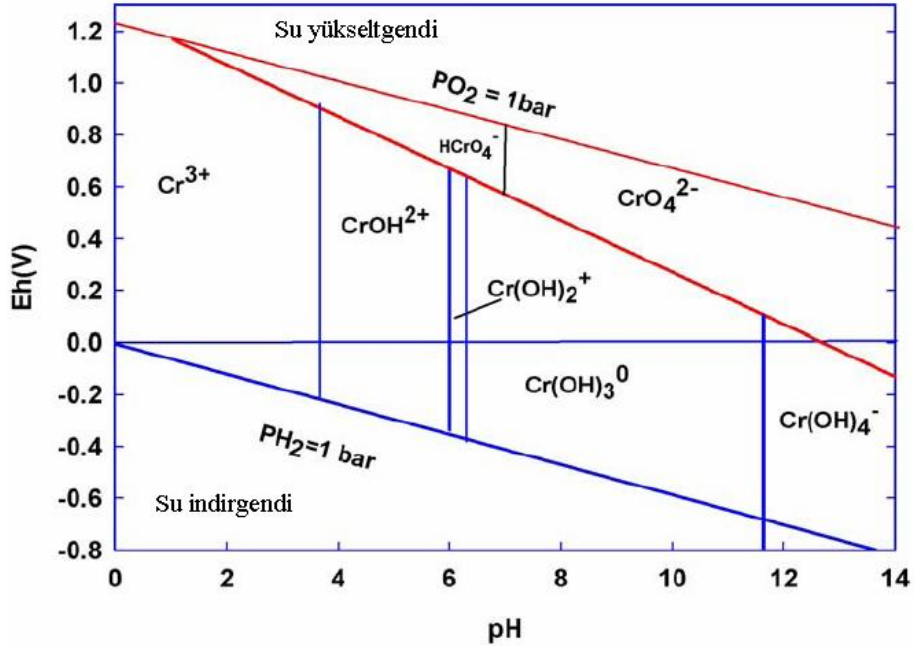
Krom +2, +3 ve +6 değerliklerine sahiptir. Bu türlerden Cr(II) kararsızdır. Sıvı sistemlerde krom, Cr(III) iyonları ve Cr(VI) olarak bulunur. Endüstriyel atıksularda krom, öncelikle kromat ve dikromat halinde bulunur ve Cr(III) güçlü asit olarak sınıflandırılmaktadır. Cr(VI) bileşikleri suda çok çözünmesinden ve değişkenliğinden dolayı Cr(III)'ten daha toksiktir. Cr(VI) aerobik şartlar altında Cr(III) haline indirgenir (Baran vd., 2006; Aksu vd., 2002; Özkan, 2003; Das vd., 2006; Mohapatra vd., 2005).

Cr(VI) en önemli inorganik kirleticilerden biridir ve her türlü temas zararlıdır. Ağız yoluyla temasta bulantı, ishal, karaciğer ve böbrek hasarları, deri hastalıkları, iç kanama ve solunum problemleri ortaya çıkabilir. Solunum zehirlenmeye, solunum yollarının tahrişine, solunum hassasiyetine ve yetmezliğine, astıma neden olur. Deri teması zehirlenmelere, ciddi yanıklara ve yaraların geç iyileşmesine neden olur. Gözle temasında kalıcı hasarlar oluşabilir (Kumara vd., 2007; Mohan ve Pittman, 2006).

Cr(VI) yüksek kanserojen ve mutajenik özelliğinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (USA EPA) ve Avrupa Birliği tarafından birinci dereceden kirletici olarak tanımlanmaktadır (Sreeram vd., 2000; Meichtry vd., 2007). Cr(VI)'nın, Cr(III)'e kıyasla daha toksik özellikte olması sebebiyle çevre numunelerindeki analizi daha önemlidir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Doğal sularda indirgen ve farklı pH koşullarında Cr(III) tür olarak Cr^{3+} , $Cr(OH)^+_{2}$, $Cr(OH)_3$ ve $Cr(OH)^-_{4}$ şeklindedir. Cr(III)'e göre sudaki çözünürlüğü ve mobilitesi daha

yüksek olan Cr(VI) yükseltgen ortamlarında suda CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonik hallerinde bulunmaktadır. Farklı pH' larda mevcut krom türleri Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Kromun Eh-pH diyagramı (Mohan ve Pittman, 2006).

Cr(III) ve Cr(VI)'nın geri kazanımının ekonomik olmasının yanında, halk sağlığı açısından meydana gelebilecek olumsuz etkiler de kendiliğinden yok olacaktır. Su ve atık sudan krom gidermek için çeşitli arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yöntemlere kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, membranla ayırma, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal indirgeme ve adsorpsiyon örnek olarak verilebilir. Fakat bu yöntemlerin çoğu yüksek enerji ve çok miktarda kimyasal gerektirdiğinden ekonomik değildir. Bu metotlardan bazıları kirleticileri atık sudan katı faza transfer ettiğinden arıtılması gereken ikinci bir kirletici oluşturur ve ileri bir arıtmaya ihtiyaç duymaktadır (Wu vd., 2009; Gupta ve Babu, 2009).

Günümüzde, ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılması temeline dayanan heterojen fotokatalitik sistemler, ekonomik ve basit bir yöntem olmasından dolayı ağır metallerin giderimin de çok büyük ilgi çekmektedir (Wang vd., 2008).

Fotokatalitik sistemlerde Cr(VI) giderimin de mevcut çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

1.5.2.1. Fotokatalitik Sistemlerde Cr(VI) Gideriminde Literatür Özeti

Fotokatalitik yöntemlerle Cr(VI) giderimine yönelik çalışmalar özellikle son yıllarda literatüre girmiş olup 2004 ve sonrası çalışmalar özetlenmiştir.

Dozzi ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan Cr(VI)'nın Cr(III)'e fotokatalitik indirgenme çalışmasında fotokatalizör olarak %80 anataz, % 20 rutil karışık fazları içeren Degussa P-25 TiO₂, saf anataz yapıda olan TiO₂ ve altın (Au) metali yüklemiş TiO₂ (Au-TiO₂) kullanılmıştır. Bu üç farklı yapıda olan fotokatalizörün fotokatalitik indirgeme hızları ölçülmüştür. Yöntem olarak 1,5-difenilkarbazit metodu kullanarak çözültide kalan Cr(VI) miktarı kolorimetrik olarak belirlenmiştir. Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenme etkinliği elektron verici asit turuncu 8 boyası (asit orange 8) ve formik asit gibi organik türlerin varlığında ayrı ayrı incelenmiştir. Işın kaynağı olarak 350-400 nm dalga boyu aralığında ışın üreten lamba kullanılmıştır. 100 mL'lik reaksiyon çözültisinde pH 3,7'de başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 3,3 x 10⁻⁵ M, formik asidin 1,0 x 10⁻³ M ve boyanın derişimi 2,8 x 10⁻⁵ M olarak çalışılmıştır. Saf anataz yapıda olan TiO₂ ile asit turuncu 8 boyasının kullanıldığı reaksiyon şartlarında en yüksek Cr(VI) indirgenme hızı elde edilmiştir. Au-TiO₂ fotokatalizörü ile Cr(VI) fotoindirgenme hızı Degussa P-25 fotokatalizöre göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Fakat Au'ın yüzdesi arttıkça verimin azaldığı ve en yüksek aktivitenin % 0,3'lük Au yüklemesinde sağlandığı belirtilmiştir. Au-TiO₂ fotokatalizörü içeren reaksiyon çözültisine formik asit ilave edildiğinde fotokatalitik aktivitenin 4 kat arttığı belirtilmektedir.

Banerjee ve arkadaşları (2012), ZnO nanopartiküllerini yaklaşık %5 alkol içeren iso-propanol, metanol ve etanol içeren sulu çözültelerde çinko asetattan sonokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Bu çalışmada etanol çözültisi kullanılarak sentezlenen 0,2 g ZnO ile pH 6'da başlangıç derişimi 50 mg/L olan Cr(VI)'nın güneş ışığı kullanılarak indirgenmesi araştırılmıştır. Pozitif çukur engelleyici olarak metanolün kullanıldığı bu sistemden 2 saatlik ışınlama sonrasında %35'lik indirgenme sağlandığı rapor edilmektedir. Sadece ZnO'in kullanıldığı sistemde ise indirgeme verimi % 15'tir. ZnO nanopartikülleri varlığında sulu çözültide Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenme mekanizmasını basitçe şöyle açıklamışlardır.

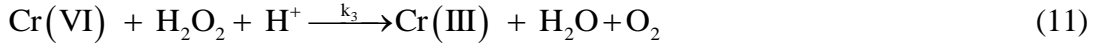
Foto-uyarılma:



H₂O₂'nin oluşumu:



Cr(VI)'nın indirgenmesi:



Elektron verici olarak ortama ilave edilen metanol :



Birinci basamakta uygun UV ışınıyla oluşan holler yükseltgenmeden, elektronlar ise indirgenmeden sorumludur. Pozitif çukur engelleyici ve elektron verici olarak kullanılan metanolün fotokatalitik indirgemeye önemli bir etki sağladığı belirtilmektedir.

Behnajady ve arkadaşları (2012), ZnO nanopartikülleri camın yüzeyine termal tutturma yöntemi ile yükleyerek fotoaktif yüzeyler sentezlemişlerdir. ZnO katalizörü varlığında çözeltinin başlangıç pH'sı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve kullanılan ışının etkisi gibi çeşitli fonksiyonların Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimine etkisini araştırmışlardır. Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenme hızının çözeltinin başlangıç pH'ı ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu artışıyla azaldığını, UV ışının yoğunlunun artışıyla ise arttığını belirtmişlerdir. ZnO yüzeyinde Cr(VI)'nın indirgenme hızı ortamda oksijen gazı kullanıldığında azot ve argon gazlarından daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Cr(VI) çözeltisinin başlangıç derişimi 5 mg/L ile 30 mg/L arasında değiştirilmiş olup Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, pH 5,7'de 250 dakika ışınlama sürecinde 254 nm UV ışını kullanıldığında %85'den %10'a azalmıştır. İndirgemenin yüksek derişimler de başarılı olmadığı açıktır.

Liu ve arkadaşları (2012) tarafından yürütülen başka bir çalışmada ise mikrodalga destekli reaksiyonla ZnO kaplı levhalar kullanılarak 365 nm dalga boyunda ışık üreten UV lambası altında Cr(VI)'nın Cr(III)'e fotokatalitik giderimi araştırmıştır. Giderim verimine başlangıç metal iyon derişimi, başlangıç katalizör konsantrasyonu, pH ve temas süresi gibi çeşitli parametrelerin etkileri de incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre optimum şartlar pH 9'da 250 dakika temas süresi boyunca 1,5 g/L katalizör konsantrasyonunda, başlangıç

Cr(VI) konsantrasyonu ise 10 mg/L alınarak yaklaşık %81 fotokatalitik giderim elde edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen veriler yukarıdaki çalışmayı destekler niteliktedir.

Ku ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan başka bir çalışmada, ZnO/TiO₂ fotokataliz çifti, değişen ZnO miktarında (% 0,5-10 mol) ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. TiO₂ katalizörüne yüklenen ZnO miktarı gözlenemeyecek kadar küçük olduğundan X-ışınları kırınım analizinde ZnO piklerinin gözlenmediği belirtilmiştir. ZnO/TiO₂ fotokatalizör çiftinde ZnO miktarı %2'yi geçtikçe Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenme verimi azalmaktadır. Bunun nedeni olarak aşırı ZnO miktarlarında yeni e⁺/h⁺ çiftlerinin yeniden birleşme merkezlerinin oluşumuyla açıklanmıştır. Derişimi 20 mg/L olan Cr(VI)'nın 365 nm UV ışını altında pH 5,5 de en yüksek fotokatalitik indirgenmesinin 0,2 g %2'lik ZnO/TiO₂ fotokatalizörü ile 11x10³ (min⁻¹) hız sabitine ulaşıldığı rapor edilmektedir.

Fan ve arkadaşları (2011), farklı kalsinasyon sıcaklıkları altında sol-jel yöntemiyle hazırladıkları TiO₂ ve Pt metali yüklemiş TiO₂ katalizörlerini Cr(VI)'nın Cr(III)'e foto indirgenmesinde kullanmışlardır. 573 °C'de kalsine edilen Pt metali yüklenmiş TiO₂'in fotokatalitik aktivitesinin yükleme yapılmayana göre daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Derişimi 50 mg/L olan Cr(VI) çözeltisi, pH 2,4 de 60 dakika UV ışınlanması altında Pt-TiO₂ (%1 Pt) ile %52,4 oranında giderilirken, TiO₂ ile %45,1 oranında giderilmiştir.

Liu ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, TiO₂ nanopartikülleri sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve kimyasal adsorpsiyon yoluyla TiO₂ nanopartiküllerine ftalik asit yüklenmiştir. Yüksek basınçlı Hg lambasının (500 W) kullanıldığı çalışmada pH 2 de 30 dakikalık ışınlama ile yaklaşık 40 mg/L Cr(VI)'nın indirgenmesi araştırılmıştır. Ftalik asit yüklenmiş TiO₂ ile Cr(VI) iyonlarının %80'i indirgenirken sadece TiO₂ varlığında %30 giderim sağlamışlardır. Ftalik asit yüklenmiş TiO₂ ile ortamda oksijen gazı varlığında fotokatalitik indirgenmenin %99'a ulaştığı rapor edilmiştir. Kullanılan oksijen gazının H₂O₂ ürettiği ve bununda Cr(VI)'nın indirgenmesinden doğrudan sorumlu olduğu belirtilmektedir.

Wang ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, çözünmüş organik türlerin etkileri ve farklı şekilde üretilmiş TiO₂ fotokatalizörleriyle üzerinde Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi araştırılmıştır. Çevresel atık sular içindeki toksik Cr(VI) iyonları Cr(III)'e indirgenerek uzaklaştırılmış ve fotokatalitik indirgenme, organik bileşiklerin varlığında veya yokluğunda araştırılmıştır. TiO₂ katalizörü, fotokatalitik aktivite ve fotokatalitik yüzey alanını ayarlamak için farklı sıcaklıklarda tavlansmıştır.

Çalışılan deneysel şartlar altında, Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminin birinci dereceden bir kinetik reaksiyon olarak davrandığı ortamda herhangi bir organik tür olmadığında indirgenme hız sabitinin (k_{Cr}) kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değiştiği rapor edilmiştir. Organik bileşiklerin varlığında, Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenme hız sabiti (k_{Cr}) artmış ancak bu artış tavlama sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Farklı organik bileşiklerin varlığında indirgenme hız sabiti değerlerinin p-hidroksibenzoik asit < fenol < formik asit < salisilik asit < sitrik asit sıralamasına göre arttığı belirtilmiştir. Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi, organik bileşikler arasındaki sinerjik etki ve geniş yüzey alanı ile bağlantılıdır. Bu sonuçlar, herhangi bir organik bileşiğin yokluğunda fotokatalizörün etkinliğinin hem kristal yapısı hem de spesifik yüzey alanı ile ilişkiliyken organik bileşiklerin varlığında sinerjik etki ile ilişkili olduğu rapor edilmektedir.

Testa ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmada, ortamda okzalik iyonları ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) varlığında TiO_2 ile Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi araştırılmıştır. Yakın UV ışığı kullanılarak asidik pH'ta (2 ve 3) giderim çalışmaları gerçekleştirilmiş ve Cr(VI) indirgenmesinin düşük pH'ta daha yüksek olduğu gösterilmiştir. pH 2'de EDTA ve okzalik, H^+ ve/veya hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek elektron transfer mekanizmasını baskılayıp Cr(VI) indirgenmesini kolaylaştırmıştır. Bu araştırma kapsamında Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde EDTA varlığının okzalik asit varlığından daha iyi olduğu belirtilmiştir.

Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesinde ortamda bulunan metanol, EDTA, sitrik asit ve okzalik asit gibi organik türlerin varlığının giderimi oldukça etkilediğine dair literatürde mevcut çalışmalar yukarıda kısaca verilmiştir. Cr(VI)'nın indirgenmesinde etkin olan EDTA, okzalik asit ve metanol gibi organik maddeler bu tez çalışmasında da test edilmiştir.

1.6. Mikroorganizmalar ve Etkileri

Mikroorganizmalar, soluduğumuz havada, vücudumuzda, toprakta ve temas ettiğimiz bütün yüzeylerde bulunabilmektedirler. Uygun şartlar sağlandığında bu organizmalar üreyerek hızla çoğalmaktadırlar. Gelişmeleri için gerekli olan şartlar ise; bir beslenme kaynağı (organik malzemeler; C, O, N, S), yeterli sıcaklık ve yeterli nem oranıdır. Mikroorganizmalar, bir miktar nem ve uygun gıda varlığında gelişmeye başlar ve ideal koşullar altında, mikrobik büyüme çok hızlı gelişir, zor koşullar altında ise varlığını devam

ettirir. Tek bir bakteri bile yaklaşık 9 saat sonra 6 milyar bakteri meydana getirebilir. İnsan vücudu ile yakın temas halinde bulunan mikroorganizmalar, büyüme için ideal koşullar; nem, sıcaklık ve besin bulurlar. Hijyen açısından bakıldığında patojenik (hastalık yapıcı) mikroorganizmaların veya mikropların üremesi hastalıkların ve enfeksiyonların yayılmasına neden olmaktadır. Mikrobik saldırı, bazı olumsuz etkilere sahiptir. Sadece kötü kokular değil, küf lekeleri de meydana gelebilmektedir. Bakteriler, insan terini karboksilik asit, aldehit ve aminler gibi bazı kötü kokulu maddelere dönüştürmektedirler (Devrent ve Yılmaz, 2004).

Mikroorganizmaların başka önemli bir etkisi de alerjik hastalıklardır. Küf mantarları ve toz mitelerin salgıları alerjik hastalıklar ortaya çıkardığı ispatlanmıştır. Aspergillus tipi küf mantarlarının akciğer hastalıklarına neden olduğu bilinmektedir. Antimikrobiyal korumalı ürünlere karşı artan talep kullanılan antimikrobiyal maddenin güvenliği hakkında sorular sorulmasına neden olmuştur (Devrent ve Yılmaz, 2004).

Sularda bulunan patojen mikroorganizmalar birçok salgın hastalığın yayılmasına neden olduğundan içme ve kullanma suyu temininde bu hastalık yapıcı canlıların ortamdaki uzaklaştırılması son derece önemlidir. Suyun mikroorganizmalardan arındırılmasında, yaygın olarak klor ve türevleri kullanılmaktadır. Klor yüzyılın başından itibaren patojenik mikroorganizmalara karşı ek bir önlem olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak son yıllarda klorlamanın insanlar için toksik veya genotoksik olabilen yan ürünlere yol açtığına dair bulgular, daha güvenli arıtım sistemlerinin araştırılmasına neden olmuştur (Richardson, 2003).

Klora alternatif olarak birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan birisi ozonlamadır. Ozon, dağıtım sisteminde bakteri büyümesi probleminde yol açabilme potansiyeli olan parçalanabilir organik madde miktarının artmasına da sebep olur.

Bu yüzden dağıtım sisteminde bakteriyel büyümeyi önlemek için ozonlama ile basit yapılara dönüştürülmüş organik maddelerin biyofiltrede azaltılması ve nihai klorlama yapılması uygun olur. Öte yandan ozon üretimi pahalı bir süreçtir ve yüksek miktarda elektrik enerjisi gerekir (Blake vd., 1999).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu yöntemlerle karşılaşılan olumsuzluklar nedeniyle yeni teknolojiler geliştirilmektedir.

1.6.1. Bakteriler-*Escherichia coli*

Bakteriler, daha yüksek yapılı bitki ve hayvan hücrelerinin (ökaryotik hücreler) nükleus yapısına sahip olmayan prokaryotik mikroorganizmalardır. DNA moleküllerini sitoplâzmadan ayıran nükleus zarları yoktur. Prokaryotik hücrelerin sitoplâzması özel fonksiyonlara ait birimler halinde farklılaşmamaktadır. Boyutları 0,5–5,0 µm arasında değişmektedir. Bakteriler, Gram boyama ile boyanan hücre çeperi bileşenlerinin farklı özelliklerine dayanarak, Gram(+) ve Gram(-) organizmalar şeklinde iki sınıfa ayrılmaktadır. Gram (+) bakterilere *Lactobacillus*, Gram (-) bakterilere de *Escherichia coli* örnek olarak verilebilir. Gram (+) bakteriler temel olarak peptidoglikan polimerinden oluşan ve 20-80 nm kalınlıkta klasik bir hücre çeperine sahiptirler. Birçok Gram (+) bakteride kalın peptidoglikan tabakası hücre çeperi bileşenlerinin yaklaşık %80'ni oluşturmaktadır. Bileşenlerin geri kalan kısmı teikoik asitler (%10–20), düşük miktarda lipitler, proteinler ve lipopolisakkaritlerden oluşmaktadır. Gram (-) hücrelerin hücre çeperi kimyasal açıdan daha karmaşıktır. Peptidoglikan tabakası daha incedir (2–6 nm kalınlıkta) ve hücre çeperi sadece %10'nu oluşturmaktadır. Gram (-) bakterilerin en dış tabakası olan dış membran yaklaşık 6–18 nm kalınlıktadır ve hücre çeperinin geri kalan kısmını oluşturmaktadır. Dış membran; %50 lipopolisakkarit, %35 fosfolipit ve %15 lipoprotein içermektedir. Membran yapıları nedeniyle Gram (-) bakteriler Gram (+) bakterilere göre kimyasal ajana daha dirençlidirler (Blake vd., 1999).

Bir gram (-) bakteri olarak *Escherichia coli* (*E. coli*), çalışma kolaylığı ve mikrobiyal kirlenmenin belirteci olması nedeniyle en çok çalışılan mikroorganizmadır. İçme ve kullanma sularından bu hastalık yapıcı bakterinin etkili yöntemlerle parçalanarak uzaklaştırılması gerekmektedir.

E. coli ilk kez 1885 yılında Theodor Escherich tarafından bir çocuğun dışkılarından izole edilmiş ve önce *Bacterium coli commune* olarak, daha sonra *Escherichia coli* olarak adlandırılmıştır. Bugün üzerinde en çok çalışılan ve genetik yapısı en iyi bilinen canlı türüdür (URL-1).

E. coli'nin doğada bulunduğu tek yer sıcakkanlı hayvanlar olarak bilinen memeli ve kanatlı hayvanların bağırsak sistemleri ve dolayısı ile bunların dışkılarıdır. Bu nedenle bir gıda maddesinde, içme ya da kullanma suyunda *E. coli*'ye rastlanması o örneğe doğrudan ya da lağım suyu aracılığı dışkı bulaştığının göstergesidir. *E. coli* tip 1 olarak tanımlanan standart suşları çok kolaylıkla belirlenebildiği için bir materyalde fekal kontaminasyon

(dışkı bulaşıklığı) kontrolünde *E. coli* yaygın olarak kullanılan indeks (gösterge) bakteridir (URL-1, 2012). Yaklaşık olarak 2-6 µm boyunda ve 1,0-1,5 µm enine düz, uçları yuvarlak çomakcık şeklinde bakterilerdir. Bazı kültürlerde koka benzer küçük ve kısa bazı kültürlerde de normalden uzun hatta Y harfi şeklinde dallanan filamanlı şekiller bulunabilir. Her iki şeklin birlikte bulunması olasıdır (Şekil 10). Genellikle etrafında bulunan kirpikleri aracılığı ile hareketli olmakla beraber hareketleri yavaştır, hatta hareketsiz görünebilirler. Bakteriyolojik boyalarla kolay boyanırlar ve gram negatiftirler. Etraflarında kapsül maddeleri bulunmakla beraber organizmada bağırsak dışındaki yerlerden soyutlanan kökenlerin çoğunda kapsül ya da mikrokapsül bulunur (Bilgehan, 2000). Değişebilen anaerop olup, optimal üreme ısısı 37°C'dir. 15-45°C'de üreyebilirler. Özellikle 45°C'de üreyebilmeleri benzer bazı bakterilerden ayırt edici bir özelliktir. Ortalama pH 7,2'de iyi ürerler. *E. coli* ısıya karşı oldukça dirençli bir bakteridir. 60°C ısıda 30 dakika, oda ısısına uygun ortamda olmak koşulu ile uzun süre canlı kalabilir. Soğuğa dirençli, dezenfektanlara karşı dirençsizdir (Bilgehan, 2000).



Şekil 10. *E. coli*'nin elektron mikroskop görüntüsü

1.6.2. Mantarlar (Küf)-*Aspergillus niger*

Mantarlar (küf ve maya) morfolojik yönden bakterilerden çok farklıdır. Tek hücreli mayalar hariç birçok mantar çok hücreli filamentler şeklinde yaşamını sürdürmektedir. Mantarlar ökaryotik canlılardır (genetik materyalleri bir membran ile çevrelenmiş bir nükleus içinde bulunmaktadır). Ökaryotik hücrelerin bir özelliği sitoplazmalarının çok

sayıda, son derece farklılaşmış ve her biri spesifik bir hücresel fonksiyon gerçekleştiren organeller içermesidir. Mantarlar heterotrof olup, parazitler gibi canlı bir konukçuyu enfekte ederek veya ölü organik materyalin çürümesine yol açarak kendi besinlerini elde etmektedirler ve aseksüel spor oluşturarak çoğalmaktadırlar (Blake, 1999).

Bakterilere benzer şekilde mantarların sitoplazmik membranı bir hücre çeperi ile çevrelenmiştir. Bakterilerden farklı olarak da hücre çeperleri çok tabakalıdır ve her iki tabaka birbirine çeşitli yönlerde çapraz bağlanan fibrillerden oluşmaktadır. Mantarların hücre çeperinin ana bileşenleri küçük miktarlarda lipit ve protein içeren polisakkaritlerdir. Kitin, tüm fungal hücre duvarlarında bulunan genel polisakkarit bileşeni olarak rapor edilmiştir. Bakterilerin gelişemediği çeşitli stres koşullarında mantarların hayatta kaldıkları bilinmektedir. Mantarlar daha dayanıklı hücre çeperi yapılarına sahip olduklarından, yüksek ozmotik basınçlara dayanabilmektedirler. Geniş bir pH aralığına tolerans gösterebilmekte ve canlılıklarını sürdürürebilmek için gerektiğinde, tuz veya şeker derişiminin yüksek olduğu solüsyonlardan suyu alabilmektedirler (Blake, 1999).

Aspergillus, dünyanın her yerine yayılmış yaklaşık 200 mantar (küf) türünden oluşmuş bir cinstir. Yuvarlak hücrelerden oluşmuş mayalardan farklı olarak, *Aspergillus*'lar hif olarak adlandırılan hücre zincirlerinden oluşan ipliksi mantar türleridir (Şekil 11). Doğada saman ve çürüyen bitki artıklarında yaşarlar. *Aspergillus* ilk 1729'da İtalyan rahip ve biyoloğu Pietro Antonio-Micheli tarafından, *Nova plantarum genera juxta Tournafortii methodum disposita* olarak kataloglanmıştır. Mantarın şekli ona Hristiyan ayinlerinde kutsal su serpmeye yarayan *aspergillum*'u hatırlattığı için bu ismi kullanmıştır.



Şekil 11. *A. niger*'in elektron mikroskobu altındaki görünümü

Aspergillus türleri aerobiktirler ve bol oksijenli hemen her ortamda rastlanırlar, yüzeyde küf olarak büyürler. Mantarlar genelde bol karbonlu yüzeylerde, glikoz gibi monosakkaritler ile büyümelerine karşın, *Aspergillus* amilaz enzimleri salgıladığı için nişasta gibi polisakkaritleri de kullanabilir. Bu yüzden *Aspergillus* türleri ekmek ve patates gibi nişastalı yiyeceklerin bozulmalarında sıkça görülür, ayrıca çoğu bitki ve ağaç üzerinde de büyürler. Glikoz, fruktoz, maltoz ve nişasta gibi karbon kaynakları ile büyüebilmelerinin yanı sıra çoğu *Aspergillus* türü besin maddelerinin çok düşük derişimde olduğu veya başka organizmaların kullanmadığı besin kaynaklarının olduğu ortamlarda da büyüme yeteneğine sahiptir. Bunun başlıca örneği olan *A. niger*, nemli duvarlar üzerinde büyür, banyolardaki küfü oluşturur.

Aspergillus türleri, hem birincil hem ikincil metabolitlerin üretimi nedeniyle ticari önemi en büyük olan mantar türü sayılabilir. *A. niger*'in en önemli kullanımı sitrik asit üretimidir; bu organizma dünya çapındaki üretiminin %99'u olan yılda 4,5 milyon ton sitrik asitten sorumludur. *A. niger* ayrıca hem kendisine hem başka organizmalara ait enzimlerin üretimi için kullanılır, bunlara örnek glikoz oksidaz ve tavuk yumurtası *lizozim* 'idir (URL-1, 2012).

A. niger patojenik bir fungal kültürdür. *Aspergillus* türlerinin insan dokularında ve ciğerlerinde büyümesi olayı, "Aspergillosis" olarak tanımlanır, fakat sık rastlanan bir hastalık değildir. Belirtiler arasında ateş, öksürük, göğüs ağrısı veya nefessizlik olabilir, bunlar başka hastalıklarda da görüldüğü için tanı koymak zordur. Bağışıklık sistemi zayıflamış veya başka akciğer sorunları olan hastalar buna müsaittir (Bilgehan, 2000).

İnsanda hastalığın başlıca biçimleri:

1. Alerjik aspergillosis (astım, kistik, fibroz ve sinuzit hastalıklarını etkiler)
2. Akut invazif aspergillosis (bazı kanser hastaları ve kemoterapi görenlerde olduğu gibi zayıf bağışıklık sistemlilerde risk artar).

A. niger' in hayvanlara verdiği zararlar: *A. niger* tarafından kirletilmiş yiyeceklerle beslenmiş civcivler ve farelerde ölüm gözlenmiştir. Ölümlere toksinlerin neden olduğu sanılmaktadır.

A. niger' in bitkilere verdiği zararlar: *A. niger* yerfıstığında, birçok meyvenin, sebzenin ve gıda maddelerinin çürümesine neden olur. Ayrıca *A. niger*' in hint kirazı, üzümler ve domateslere de zarar verdiği bilinmektedir (Jackson, 1962; Sinha ve Saxena, 1987).

A. niger'in çevreye verdiği zararlar: Aspergillus ailesinin üyeleri biyolojik çürütücülerdir. Ahşap yüzeylerde renksizleşme ve yumuşama, ham pamuk liflerinde yıpranmaya neden olma çevreye verdiği zararlardan birkaç tanesidir. *A. niger*, selüloz nitrat, polivinilasetat, poliester tipi poliüretanlar gibi plastik ve polimerlerin yapılarını da bozabilmektedir (URL-2, 2012).



Şekil 12. *A. niger*'in bitki ve ahşap yüzeylere verdiği zararlar

Sularda bulunan bu mikroorganizmaların birçok hastalığa sebep olmasından ve çevreye verdiği zararlarından dolayı içme ve kullanma suyu temininde bu hastalık yapıcı canlıların ortamdaki uzaklaştırılması son derece önemlidir.

1.7. Fotokatalitik Sistemlerde *Aspergillus niger* ve *Escherichia coli* Gideriminde Literatür Özeti

Hu ve arkadaşları (2006), Ag/AgBr/TiO₂ tozları üretmişler ve bu tozların antibakteriyel aktivite testlerinde, *E. coli* hücrelerini kullandıklarını bildirmişlerdir. Işık kaynağı olarak, 350 W Xe ark lambası ($\lambda > 420$ nm) kullanmışlardır. Görünür ışık ile aydınlatılan Ag/AgBr/TiO₂ tozlarının, 60 dakika içerisinde hemen hemen tüm *E. coli* hücrelerini öldürdüklerini kaydetmişlerdir. Karanlıkta ne TiO₂'in ne de Ag/AgBr/TiO₂ tozlarının, *E. coli* hücreleri üzerinde antibakteriyel etki göstermediklerini belirterek, fotokatalizörünün kendisinin *E. coli*'ye karşı toksik olmadığını vurgulamışlardır. Farklı sürelerde ışığa maruz bırakılan *E. coli* hücrelerinin morfolojilerindeki değişimi, yaptıkları geçirimsiz elektron mikroskop (TEM) çalışmaları ile gözlemlediklerini belirterek hücrelerin parçalanması ile ilişkili mekanizmayı açıklamaya çalışmışlardır. Farklı sürelerde ışığa maruz bıraktıkları *E. coli* hücrelerinin TEM görüntülerine bağlı olarak 30 dakika boyunca ışığa maruz bırakılan *E. coli* hücrelerinin morfolojisinin büyük ölçüde değiştiğini kaydetmişlerdir. Hücre duvarının bir bölümünün parçalandığını vurgulamışlar ve hücrenin iç kısmının renkli iken beyaza dönüşmesinin, hücrenin dıştaki membranının hasar gördüğünü ve bunun sonucunda içerideki bileşenlerin dışarıya sızdığını bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Işık ile aydınlatma süresinin artması ile nanopartiküllerinin, hücrelerin içerisine nüfuz ettiklerinin ve hücrenin membranına daha fazla hasar verdiklerini kaydetmişlerdir. Bakterilerin yapısında bulunan K⁺'un, *E. coli*'den sızıp sızmadığını induktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile kontrol etmişlerdir. Farklı sürelerde ışığa maruz bırakılan hücrelerden K⁺ sızdığını göstererek hücre duvarının ve hücre membranının parçalandığını belirtmişlerdir. Hücre duvarının ve hücre membranının, çeşitli reaktif türler ($\cdot\text{OH}$, HO₂ \cdot , H₂O₂ vb.) tarafından parçalanarak hücre ölümüne sebep olduklarını belirtmişlerdir. Sonuç olarak Ag/AgBr/TiO₂ katalizörünün, görünür bölge ışığında gösterdiği antibakteriyel mekanizmasının, TiO₂ fotokatalizörünün UV ışığı ile gösterdiği bakteriyel mekanizma ile benzer olduğunu saptamışlardır.

Nanoboyutta TiO₂, SiO₂ ve ZnO sulu çözeltilerinin olası ekolojik toksisitesi, test organizma olarak *E. coli* kullanılarak Adams ve arkadaşları (2006) tarafından yapılmıştır. Antibakteriyal aktivitenin, 30 dakika UV ışınlanması altında genellikle SiO₂ (%15) < TiO₂ (%45) < ZnO (%50) şeklinde arttığı belirtilmiştir.

Caballero ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, floresans ışığı ile ışınlama sırasında TiO₂ katalizörü yüklü membran filtrelerle 3x10⁷ CFU/mL *E. coli* bakterisinin fotokatalitik inaktivasyonu gerçekleştirilmiştir. TiO₂ katalizörü membran filtrelere 520 ile 15,590 mg/m² arasında değişen aralıklarda yüklendiği bildirilmiştir. Floresans ışığı varlığında 120 dakikalık bir sürede *E. coli*'nin inaktivasyon hızının, yüklenen TiO₂ miktarı arttıkça azaldığı belirtilmiştir. Membrana yüklenen TiO₂ miktarı 520 mg/m² iken floresans ışığa 120 dakika maruz kaldıktan sonra *E. coli*'nin tamamının giderildiği belirtilmiştir. Katalizör kullanılmadan sadece ışın varlığında giderim ise yaklaşık % 60 olduğu bildirilmiştir.

Chen ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan bir çalışmada TiO₂ nano partiküllerinin sol-jel yöntemiyle petri kaplarının iç yüzeyine kaplanmıştır. 365 nm UV ışını kullanılarak 90 dk'lık sürede katalizör kullanmadan 1x10⁷ CFU/mL *E. coli*'nin yaklaşık %76'lık bir kısmı giderilirken, TiO₂ katalizörü varlığında ise bu oran %93'e yükseldiği bildirilmiştir.

ZnO nanopartikülleri ile grafin nano tabakalarının yüzeyinin homojen bir şekilde kaplanmasına yönelik sentez metodu Kavitha ve arkadaşları (2012) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde çinko benzoat dihidrazinat kompleksini başlatıcı madde olarak kullandıklarını belirtmişlerdir. ZnO-grafin hibridleri yüzeyine glukoz oksidazın immobilizasyonu ile elektrokimyasal glukoz biyosensörü hazırlamışlardır. ZnO-grafin hibridlerin antibakteriyal aktivitesini *Escherichia coli* (*E. coli*)'ye karşı koloni oluşum sayım metoduyla belirlemişlerdir. ZnO-grafin hibridlerinden 0,003 g/mL alınarak 365 nm UV ışını altında 9 mL 10⁵ CFU/mL *E. coli*'nin 37 °C de 12 saat inkübasyondan sonra 10,100 ve 1000 kez seyrettikten sonra besleyici agar petrilere yaymışlardır. Daha sonra 37 °C de 12 saat inkübe edildikten sonra her bir petride oluşan kolonileri saymışlar ve *E. coli*'nin tamamını giderdiklerini bildirmişlerdir.

Tatlıdil ve arkadaşları (2012), kobalt (Co) ve demir (Fe) yüklü TiO₂ ince filmlerini sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırladıkları ince filmlerin fotokatalitik aktivitesini, 365 nm UV ışını kullanarak 1saat'lik sürede 1x10⁸ CFU/mL *Aspergillus niger* (*A. niger*)'e karşı test etmişlerdir. Belli zaman aralıklarında çözeltilerden 10 µL alarak *A. niger*'in

besleyici agarında (sabouraud dekstroz) 37 °C de 24 saat inkübasyon sonrası yaşayan canlı organizmaları sayarak giderim oranlarını hesapladıklarını belirtmişlerdir. Co-TiO₂ ve Fe-TiO₂ ince filmleri, 60 dakika UV ışınlamasına maruz kaldıktan sonra TiO₂ ince filminden daha etkin olmadığını ama 20 dakika gibi kısa sürede ise fotokatalitik verimlilik Co-TiO₂ > Fe-TiO₂ > TiO₂ şeklinde olduğunu belirtmişlerdir.

1.8. Polimerik Materyal-Polistiren

Polimerler bütün dünyada demir, tahta ve cam gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak kullanılmakta ve her gün yeni uygulamalara imkan sağlamaktadır. Gerek ekonomik, gerekse kolay işlenebilir olması, polimerik malzemelerin diğer maddelere göre tüketimini hızla artırmakta ve polimer tüketiminin fazlalığı, ülkelerin gelişmişliğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Kullanılan bu malzemelerin çoğunun bir defa kullanılıp atılması ve hacimce çok yer kaplamaları çevre kirliliği açısından büyük sorun haline gelmiştir.

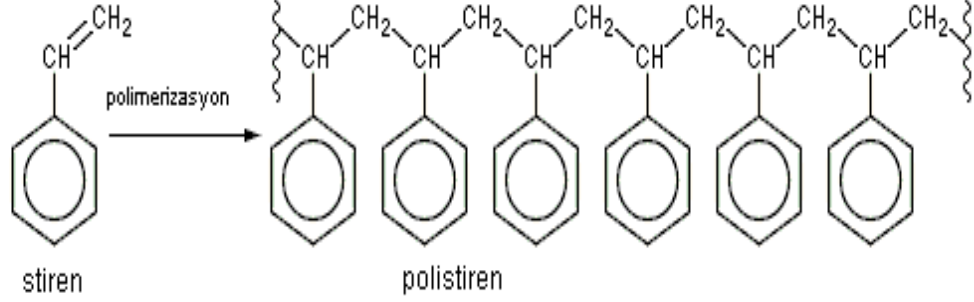
Yeryüzünde bir yılda biriken plastik miktarı milyonlarca tondur. Üretilmekte olan sentetik polimerlerin, yerine kullanılacak başka bir malzeme türü olmadığı sürece, çevre ve insan sağlığına ciddi tehlikeler getirecektir. Petrolden elde edilen sentetik polimerler doğaya terk edildiklerinde, toprakta uzun süre parçalanamadığından çevre kirliliğine ve zehirli madde birikimine neden olmaktadır.

Günümüzde büyük çevre sorunu yaratan polistiren temelli ürünler polimerik kirliliğe verilebilecek en önemli örneklerden biridir. Çünkü bu ürünleri günlük hayatımızda sıklıkla kullanırız. Polistiren (PS), düşük maliyeti ve mükemmel fiziksel özelliklerinden dolayı modern plastik endüstrisinin önemli bir materyali olarak tüm dünyada kullanılmaktadır. İnertliğinden dolayı polistiren ve ilgili plastikler doğal çevrede biyobozunabilen ürünler değildir. Atık polistiren plastikleri çöplüklerde ayrışmadığından “beyaz kirlilik” olarak adlandırılan ciddi çevresel problemlere sebep olmaktadır.

Son yıllarda pekçok ülkede bir yandan plastik atıkların oluşturduğu çevre kirliliği ortadan kaldırılmaya çalışılırken diğer yandan ele geçen atıkların değerlendirilerek ekonomiye katkı sağlanması hedeflenmektedir.

Polistiren, monomer haldeki stirenden polimerizasyon ile üretilen bir polimerdir (Şekil 13). Petrolden elde edilir ve plastik endüstrisinde daha çok PS kısaltması ile kullanılır. Yoğunluğu 1,03-1,06 g/ml arasında değişir. Rigit ve köpük olabilen, çok yönlü

ve amaçlı kullanılan bir plastiktir. Oldukça sert, kırılğan ve parlaktır. Nispeten düşük erime noktasına sahip çok pahalı olmayan bir reçinedir. Polistiren hızlı yanar, kuvvetli gaz kokusu yayar, önemli miktarda kurum üretir.



Şekil 13. Stiren monomerinden polistiren eldesi

Polistiren atığı gibi plastik atıklar dünya genelinde çevresel bir problemdir ve her yıl atık plastiklerin sayısı artmaktadır. Polistiren ürünler, izolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, soğutma kulelerinde, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamlarında ve derz dolgu maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Tek kullanımlık bardak, tabak, yoğurt kapları, ayran kaplarında da sıklıkla kullanılır.

Toprakta çözülmesi için çok uzun zamana ihtiyaç duyan polistiren temelli malzemeler bazı durumlarda zehirleyici veya başka şekillerde çevreye zarar verici olabilir. Örneğin günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız plastik bardak ve malzemeler ile sıcak içecek-yiyecek tüketimi ciddi olarak terk edilmesi gereken, Sağlık Bakanlığı'nca üretimine müdahale edilmesi gereken bir konudur. Maliyeti düşürmek ve daha çok kar elde edebilmek için "çok ince" plastik bardak ve tabak üretildiğine şahit olmaktadır. Bu tür malzeme ile tüketilen 70-90 derece sıcaklığındaki içecek, içinde bulunduğu polistiren malzemeyi ısı etkisi ile çözerek, monomerlerine ayırmaktadır. Bu monomerler ise tehlikeli kanserojen malzemelerdir.

Polistiren temelli malzemeler, atıldıkları çevrede meydana getirdikleri olumsuzlukları uzun süre sürdürebilmektedirler. Bu atık malzemelerin çevreye olan etkilerinin önlenmesinde yakma, geri dönüşüm ve toplama alanları oluşturma gibi çeşitli yöntemler sunulmaktadır. Bu atıkların büyük hacimler kaplamasının yanı sıra, depolanabilecek alanların her geçen gün azalması sonucu depolamadan vazgeçilmektedir.

Bu işlemin bir başka dezavantajı da maliyetinin yüksek olmasıdır. Geri kazanım olayı hem çevre kirliliğini önlemede hem de atık maddelerin değerlendirilmesi sonucu ekonomiye büyük katkılar sağlar. Geri kazanım sırasında karşılaşılan en önemli sorunlar plâstiklerin tanımlanması ve ayrılması aşamasında ortaya çıkmaktadır.

Bu plastiklerin yakılmasında ise atmosfere güçlü uçucu kanserojenik dioksinler ve toz partiküller ulaşır. Polistiren atık plastiklerin dönüşümü için çeşitli teknikler önerilmesine rağmen bu problemin çözümü için kabul edilen uzun vadeli bir çözüm bulunmamaktadır. Dahası organik foto duyarlılaştırıcıların ilavesiyle biyobozunabilen ve fotobozunabilen plastiklerin üretimi bile bu probleme çözüm üretememiştir. Çünkü bu plastikler uzun dönemde bozunma sınırı ve hazırlanmalarında katılan kararlaştırıcılarla farklı bir çevresel probleme sebep olurlar. Sonuçta atık plastiklerin bozundurulması için yeni teknolojiler araştırılmaktadır. Atık plastiklerin fuel oillere termal ve katalitik degradasyonu son yıllarda araştırılmaktadır. Fakat bu teknikler yüksek sıcaklık ve maliyet gerektirdiği kadar aynı zamanda uygun katalizör gerektirmektedir (Shang vd., 2003).

Son zamanlarda UV veya güneş ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık plastiklerin katı-faz fotokatalitik bozundurulması çalışılmaktadır. Bu yöntemle, atık plastiklerin buldukları ortamda parçalanarak zararsız ürünlere dönüşmesini içermektedir. Bu yöntemin maliyeti düşüktür ve zararlı toksik yan ürünler üretmemektedir (Fa vd., 2008; Shang vd., 2003).

Pek çok ülkede bir yandan plastik atıkların oluşturduğu çevre kirliliği ortadan kaldırılmaya çalışılırken diğer yandan ele geçen atıkların değerlendirilerek ekonomiye katkı sağlanması hedeflenmektedir. Bu amaçla atık polistirenin uygun bir işlemin ardından yeni özelliklere sahip bir materyal haline getirilip yapısal özelliklerinin araştırılması ve üretilen materyalin kullanım alanlarının belirlenmesi hedeflenebilir. Bu tez çalışmasının ana hedeflerinden biri PS'in TiO_2 ile modifiye edilerek ileri oksidasyon teknolojileri ile kirletici türlerin gideriminin etkin bir materyal haline dönüştürmektir. Üretilen materyalin fotokatalitik etkinliği yukarıda tartışılan model kirleticiler ile test edilmiştir.

1.9. YüzeY Analiz Yöntemleri

1.9.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)-Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu katı haldeki numunenin yüzeY morfolojisini incelemek için geliştirilen analitik metotlardan biridir. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi; yüksek voltaj altında hızlandırılmış birincil elektron ışınlarının numune üzerine gönderilmesi sonucu, uyarılan yüzeYden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkarılması ile yüzeY şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasına dayanır. Elektron ışınları örnek üzerine gelir, ışının pozisyonuna göre detektörler tarafından saptanan sinyaller ile bir yüzeysel şekil oluşturulur. Bu yöntemle malzemelerin mikro ve nano boyuttaki yapıları görüntülenebilmektedir. EDS (enerji dağılımlı X-ışınları) cihazı ise genellikle SEM cihazı ile birlikte kullanılır. Enerji dağıtan X-ışınları dedektörü ile yapıların elementel içeriği nitel ve nicel olarak belirlenebilmektedir. Ayrıca haritalama yöntemi ile resim üzerinde elementlerin dağılımı izlenebilmektedir. SEM-EDS eş zamanlı olarak örneğin hem morfolojisini hem de bileşimini tespit eden önemli bir analiz tekniğidir.

1.9.2. Diferansiyel Termal Analiz /Termogravimetre

Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik analiz (DTA/TGA), malzemede sıcaklığa bağılı olarak meydana gelen reaksiyonları tespit etmek suretiyle yapısal değişimleri izlemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu yöntemle endotermik ve ekzotermik reaksiyonların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, reaksiyonların gerçekleştiği maksimum sıcaklıklar, söz konusu reaksiyonların entalpisi hesaplanabilmektedir. Cihazın maksimum çalışma sıcaklığına (1500 °C) kadar sıcaklık ile birlikte hiçbir değişim göstermeyen bir referans malzemesinin (α -Alümina) analiz edilecek numune ile birlikte aynı sistem içerisinde ısıtılmak suretiyle analiz-referans malzemeleri arasındaki ısı farklarını temel alarak ölçüm yapılır. Numunelerin bir terazi düzeneği üzerinde yer alması ile sıcaklık ve ağırlığın sürekli ölçülmesi suretiyle analiz gerçekleştirilir ve % ağırlık değişimleri ile yapının belirlenmesi veya yapıda oluşabilen değişikliklerin izlenmesi sağlanır.

1.9.3. X-Işınları Kırınımı (XRD)

Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışınım yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, X-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınımına uğrar. X ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışınımın bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Bu olaya X-ışınları difraksiyonu adı verilir. X-ışınları difraksiyonunun bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olmuştur. Bu yöntemle katıların kristal yapıları net olarak belirlenebilir.

1.10. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Polistiren; kolay işlenen, ucuz ve inert bir materyal olduğundan pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu malzemelerin üretim süreçlerinde çok küçük boyutlu atıkları ortaya çıkmaktadır. Havadan ve sudan hafif olan bu atık materyal çok kolay depolanmamakta ve çevreye çok hızlı yayılmaktadır. Rüzgârla suyun yüzeyinde batmadan uzak mesafelere taşınmaktadır.

Fotokatalitik giderim çalışmalarında kullanılan yöntemlerden biri heterojen fotokatalitik giderim yöntemidir. Bu yöntem, UV ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sularındaki zararlı maddelerin buldukları ortamda parçalanarak (yükseltgenme veya indirgenme yoluyla) zararsız ürünlere dönüşmesini içermektedir. Bu yöntemin maliyeti düşüktür ve zararlı toksik yan ürünler üretmemektedir (Pablos vd., 2011).

Bu tez çalışmasının temel amacı, izolasyon malzemesi üretimi sırasında oluşan polistiren köpüğü atıklarına etkili ve düşük maliyetli TiO_2 fotokatalizörünü yükleyerek fotoaktif kompozit bir malzeme oluşturmaktır. Böylece hem atık materyallere ekonomik bir değer kazandırmak hem de günümüzün önemli bir çevre sorunu olan atık suların, çeşitli kirletici türlerden uzaklaştırılmasında bu materyallerin kullanılabilirliğini araştırmaktır.

Bu çalışma herhangi bir amaçla kullanılmayan PS atıklarının depolama sorunlarını ortadan kaldıracak olmasının yanında, çevreye verebileceği olası zararları da gidermiş olacaktır. TiO_2 parçacıklarının PS yüzeyine kararlı bir şekilde yüklenmesi (TiO_2 -PS) sonrasında üretilen malzemenin fotokatalitik özellikleri belirlenecektir. Fotoaktif materyallerin PS gibi inert ve her şeyden önemlisi su yüzeyinde yüzer bir maddeyle birleştirilmesi teknik anlamda avantajlı malzeme üretilmesine olanak sağlayacaktır. Bu şekilde işlem sonrasında katalizör malzeme kolay bir şekilde yüzeyden ayrılabilir.

TiO_2 -PS'in fotokatalitik etkinliği üç farklı sistem üzerinden izlenecektir; i) yükseltgenme yoluyla fotokatalitik giderim: MM giderim çalışmaları, ii) indirgenme yoluyla fotokatalitik giderim: Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e indirgenerek giderimi çalışmaları, iii) fotokatalitik dezenfeksiyon yoluyla bakteri ve mantar giderimi: *E. coli* ve *A. niger*'in fotokatalitik giderim çalışmalarıdır.

Fotoreaktiviteyi artırmak için TiO_2 fotokatalizörüne metal (Ag) ve metal oksit yüklemesi (ZnO) yoluyla modifikasyonlar yapılacaktır. Hazırlanan TiO_2 -PS katalizörleri çeşitli organik çözücülerde, asidik ve bazik ortamlarda farklı sürelerde muamele edilerek yüzey morfolojisindeki olası değişiklikler belirlenecektir. Üretilen tüm malzemelerin yüzey analizleri, morfolojik özellikleri ve kullanılabilirlikleri ayrı ayrı değerlendirilecektir.

Yukarıda tanımlanan çalışma hedeflerinin her birinde farklı alt çalışma şartları da mevcuttur. Bu şartlar rastgele belirlenmemiş olup literatürdeki boşluğu doldurması beklenmektedir. Böylelikle geri dönüşümü yapılamayan çevre problemlerine neden olan atık bir malzemenin nanoteknoloji temelli arıtım sistemlerinde kullanılabilirliği belirlenecektir. Ayrıca üretilen bu kompozit malzemelerin sulardan organik ve inorganik kökenli değişik kirleticilerin uzaklaştırılması, çevre sağlığının korunması ve iyileştirilmesi için yapılan çalışmalara önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

2.1.1. Fabrika Polistiren Atığı

Sulardan organik ve inorganik kökenli değişik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan polistiren atıkları Trabzon'un Arsin ilçesinde yalıtım malzemesi üreten Politek firmasından temin edildi. Polistiren köpükleri elenerek yaklaşık aynı boyutta parçacıklar kullanıldı.

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup formülleri ve markaları Tablo 2' de verilmiştir. Tüm malzemeler yıkama çözeltisiyle temizlenerek kullanılmış; tüm çözeltiler destile/deiyonize suda hazırlanmıştır.

Tablo 2. Kullanılan kimyasallar, markaları ve deneylerde kullanıldıkları yerler

Kimyasal Madde	Kullanıldıkları Yerler	Firma
Potasyum dikromat	Fotokatalitik giderim deneyleri	Sigma
Difenil karbazit	Cr(VI) tayininde indikatör	Sigma
Titanyum dioksit	Yarı iletken	Sigma-Aldrich
Titanyum izopropoksit	TiO ₂ hazırlanmasında başlatıcı olarak	Sigma-Aldrich
Fosforik asit	Ortam pH'ını ayarlama da kullanıldı.	Sigma
Etilendiamintetraasetikasit	Fotokatalitik aktiviteyi artırmak için kullanıldı.	Merck
Okzalik asit	Fotokatalitik aktiviteyi artırmak için kullanıldı.	Merck
Metanol	Fotokatalitik aktiviteyi artırmak için kullanıldı.	Merck
Etanol	Katalizörlerin dayanıklılık testlerinde ve	Merck
Aseton	Çözücü olarak kullanıldı	Merck
Gümüş nitrat	Ag-TiO ₂ katalizörünün hazırlanmasında	Merck
Sodyum karbonat	Ag-TiO ₂ katalizörünün hazırlanmasında	Merck
Sodyum hidroksit	Ortam pH'ını ayarlama da kullanıldı.	Merck
Hidroklorik asit	Ortam pH'ını ayarlama da kullanıldı.	Merck
Çinko asetat dihidrat	ZnO metal oksitin hazırlanmasında kullanıldı	Merck
Metilen mavisi	Fotokatalitik giderim deneyleri	Merck

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar boyunca yapılan analizler için kullanılan tüm cihazlar Tablo 2.2’de verilmiştir. Bu analizlerden taramalı elektron mikroskop analizleri (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışınları analizleri (EDS), Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde, X-ışınları kırınım analizleri (XRD), Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü’nde, FT-IR analizleri Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel aktivite testlerinde kullanılan mikroorganizmalar ve besi ortamı sistemleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Bölümü’nde hazırlanmıştır. Diğer analizler ise Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3. Analizlerde kullanılan cihazlar

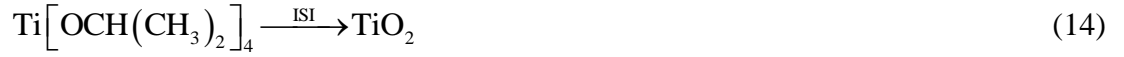
	Kullanılan cihaz, marka ve modeli
Katalizör üretimi	
Fırın	Heatech
Etüv	NÜVE FN 120
Karakterizasyon analizleri	
FT- IR analizleri	Perkin Elmer 1600 FT-IR spektrofotometre (4000–400 cm^{-1})
Taramalı elektron mikroskop (SEM) ve	JEOL/JSM-6335F
X-ışınları kırınım analizi (XRD)	Rigaku D/Max-IIIC difraktometre
Termal gravimetrik analiz (TGA)	Seiko II Exstar 6000 termal analizör
Mikroskop görüntüleri	Leica mikroskop
Fotokatalitik aktivite analizleri	
MM ve Cr(VI) tayinleri	Unicam UV-2 Spektrofotometre (Çift ışın demetli)
UV lambası	ENF-260/C/FE ($\lambda=254$ nm ve $\lambda=365$ nm)
Mekanik çalkalayıcı	Edmund Bühler GmbH model model mekanik çalkalayıcı
Magnetik karıştırıcı	Chiltern Hotplate HS31
Santrifüjleme	NF 815 NÜVE santrifüj cihazı
pH analizleri	Hanna pH-211 masaüstü pH metre
Numune tartımları	Ohaus Pioneer analitik terazi

2.1.4. Fabrika Polistiren Atıklarına TiO_2 Katalizörünün Yüklenmesi

Fabrika polistiren atıklarına TiO_2 katalizörünün yüklenmesi sol-jel yöntemi ve ısısal bağlanma yöntemi olarak bilinen doğrudan yükleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

2.1.4.1. Polistiren Yüzeyine Sol-Jel Yöntemiyle TiO₂ Nano Parçacıklarının Yüklenmesi

Bu yöntemlerde çözünür olması ve yüzeyde homojen dağılım kolaylığı nedeniyle başlatıcı olarak titanyum izopropoksit gibi organometalik titanyum bileşiklerinin kullanılması gerekmektedir. Sol-jel uygulamasında yükleme yapılacak malzeme hazırlanan çözelti içine daldırılır, yavaş yavaş çözülden çekilirken ısıtılarak kurutulur. Daha sonra sıcaklıkla kalsine edilir. Yüksek sıcaklıkta piroliz edildiğinde organometalik yapıdaki bağlar kırılarak oksijenli ortamda TiO₂ nano tanecikleri oluşturulur.



Sol-jel çözeltisinin hazırlanması: Magnetik karıştırıcıda 8,4 mL titanyum izopropoksit (TiP) 20 mL etanol da çözüldü ve bu çözeltinin üzerine 130 mL etil alkol, 0,22 mL HCl asit ve 0,50 ml saf su içeren karışım ilave edildi (Erkan vd., 2006). Sol-jel yöntemiyle PS üzerine TiO₂ yükleme için bir seri çalışma tasarlandı. Bu çalışmada iki temel değişken kullanıldı. İlkinde PS kütlesi değiştirildi (1g ve 2g), ikincisinde ise bu kütleler kullanılarak kalsinasyon sıcaklıkları değiştirildi (100, 200 ve 300 °C). Çalışma şartları Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. PS miktarının ve kalsinasyon sıcaklığının optimizasyonu

PS (g)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)
1	100
1	200
1	300
2	100
2	200
2	300

Polistirenin miktarının ve kalsinasyon sıcaklığının optimizasyonu için 1 g veya 2 g kütleli PS ve hazırlanan sol-jel çözeltileri magnetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Etüvün sıcaklığı 25 °C’ den istenen kalsinasyon sıcaklığına kademeli olarak arttırıldı ve bu sıcaklıkta 25 dakika bekletildi. Kalsinasyon sonrası etüvden alınarak polimerde renk ve

fiziksel görünümdeki değişimler not edildi. TiO₂-PS yapısında yükleme nedeniyle veya kalsinasyondan dolayı ısıl bir bozunma olup olmadığını belirlemek için TGA analizleri yapıldı.

2.1.4.2. Polistiren Yüzeyine Isıl Bağlanma Yöntemiyle TiO₂ Nano Parçacıklarının Yüklenmesi (TiO₂-PS)

Yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle saf anataz formundaki TiO₂ (%99,0 saflıkta Merck Aldrich, Almanya) doğrudan kullanılmıştır. Anataz formundaki TiO₂ dikey olarak kristallenmiş bir yapıya sahiptir ve rutil formundan farklı özelliklere sahiptir. Anataz kristalinin ortalama partikül çapı 325 mesh (~ 44 nm) dolayındadır.

10 g TiO₂ katalizörü ile 1 g polistiren havanda hiç bir çözücü kullanılmadan karıştırılarak etüvde ısıl işleme tabi tutuldu. Etüvün sıcaklığı polistirenin camsı geçiş sıcaklığı olan 150 °C nin biraz üzerine yaklaşık olarak 162 °C ye ayarlandı (Fabi ve Skelton, 2000). Etüvün sıcaklığı 30 °C'den 162 °C'ye kademeli olarak arttırıldı. Genleştirilmiş polistiren camsı geçiş sıcaklığına ulaştığı zaman TiO₂ nanopartikülleri polistiren boncuklarının yumuşayan yüzeyine tutunmaya başladı. Etüvün sıcaklığı 162 °C'ye ulaştığı zaman TiO₂-PS karışımını içeren havan etüvden alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Kaba boyutlu elekten elenerek TiO₂ yüklenen PS tanecikleri, TiO₂ tozundan ayrıldı. Daha sonra yapısal değişimleri izlemek amacıyla üretilen materyalin yüzey ve TGA analizleri yapıldı.

2.1.5. Gümüş (Ag) Yüklenmiş TiO₂'nin Hazırlanması ve Polistirene Isıl Bağlanma Yöntemiyle Yüklenmesi (Ag-TiO₂-PS)

Bu amaçla öncelikli olarak %1 (a/a) oranında Ag içeren TiO₂ fotokatalizörü hazırlandı. Gümüşün TiO₂ fotokatalizörüne yüklemesinde uygulanan yöntem şöyledir; 10 g TiO₂ ile 9,2 mL 0,1 M AgNO₃ çözeltisi karıştırılarak bulamaç haline getirildi. Karışıma 10 mL %1 Na₂CO₃ karıştırılarak 400 °C'lik kül fırınında 6 saat aralıksız kalsine edildi. Daha sonra desikatörde soğutularak koyu renkli kapalı bir kapta saklandı (Kondo ve Jardim, 1991).

%1-Ag-TiO₂ katalizörünün polistiren yüzeyine yüklenmesi ise şöyledir: 10 g Ag-TiO₂ alınarak 1 g polistiren ile havanda hiç bir çözücü kullanılmadan karıştırılarak etüvde ısıl işlem uygulandı. Etüvün sıcaklığı polistirenin camsı geçiş sıcaklığı olan 150 °C nin

biraz üzerine yaklaşık olarak 162 °C ye ayarlandı. Etüvün sıcaklığı 30 °C'den 162 °C'ye kademeli olarak arttırıldı. Genleştirilmiş polistiren camısı geçiş sıcaklığına ulaştığı zaman Ag-TiO₂ nanopartiküllerinin polistiren boncuklarının yumuşak yüzeyine tutunduğu gözlemlendi. Etüvün sıcaklığı 162 °C'ye ulaştığı zaman Ag-TiO₂-PS karışımını içeren havan etüvden alınarak oda sıcaklığında soğutuldu. Yukarıdaki gibi eleme işlemiyle kalıntı Ag-TiO₂ taneciklerinden ayrıldı.

2.1.6. Çinko Oksit (ZnO) Katalizörünün Hazırlanması ve Polistirene Isısal Bağlanma Yöntemiyle Yüklenmesi (ZnO-PS)

ZnO partikülleri çözücü olarak suyun kullanıldığı basit bir hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Bu amaçla bir miktar Zn(CH₃COO)₂.2H₂O alınıp suda bulamaç haline getirildikten sonra 400 °C de 6 saat kalsine edilerek ZnO metal oksit oluşturuldu. 10 g ZnO ve 1 g polistiren havanda çözücü kullanmadan karıştırıldı ve etüvde ısı işlem uygulandı. Sıcaklık programlaması ve eleme işlemi bölüm 2.1.4.2 de anlatılan yöntemle yapıldı.

2.1.7. ZnO/TiO₂ Birleştirilmiş Katalizörünün Hazırlanması ve Polistirene Isısal Bağlanma Yöntemiyle Yüklenmesi (ZnO/TiO₂-PS)

Bölüm 2.1.6'da tanımlanan yöntemle üretilen ZnO nanotanecikleri %1 oranında TiO₂ fotokatalizörüne yüklenerek ikili katalizör hazırlanmıştır. Bu amaçla uygulanan prosedür şöyledir; 10 g TiO₂ katalizörü ile 10 mL su karıştırılarak bulamaç haline getirildi. Bu bulamaca 0,3 g ZnO ilave edilerek 400 °C de 6 saat kalsine edildi. %1 ZnO-TiO₂'den 10 g alınarak 1 g polistiren havanda hiçbir çözücü kullanmadan karıştırıldı ve etüvde ısı işlem uygulandı. Sıcaklık programlaması ve ZnO/TiO₂-PS'in ZnO/TiO₂ tozundan ayrılması için uygulanan eleme işlemi bölüm 2.1.4.2 de anlatılan yöntemle yapıldı.

2.1.8. Isısal Bağlanma Yöntemiyle TiO₂ Katalizörü Yüklenmiş Polistirenin Kararlılık Çalışmaları

Çalışılacak sistemlerin gerçek örneklere uygulanabilirliğinin gösterilmesi için ortam şartlarından çok etkilenmeyen veya kararlılığını koruyan malzeme üretilmesi amaçlanır. Isısal işlemle PS yüzeyine yüklenen taneciklerin yüzeyde kalması materyalin kullanımında ve tekrar kullanılabilirliği için önemlidir. Yüzeğe tutunmuş tanecikler farklı stres

şartlarında yüzeyden koparak çözeltiliye geçebilir. Bu nedenle taneciklerin yüzeyde kararlılığını etkileyen üç temel unsur olan pH, çözücü tipi ve karıştırma süreleri tek tek test edilmiştir.

Isısal işleme yüklemeye yapılmış TiO_2 -PS taneciklerinden 0,1 g'lık kısımlar alınarak taneciklerin işlem öncesi ve sonrası mikroskopik ve yüzey analizleri karşılaştırıldı. 0,1 gramlık TiO_2 -PS örnekleri organik çözücü olarak etanolün kullanıldığı ortamda veya pH'ı 2, 7 ve 10 olan sulu çözeltilerde 1, 5 ve 24 saat karıştırıcıda çalkalandıktan sonra mikroskop analizleri yapılmıştır. Böylelikle yüklemeye yapılmış ve yapılmamış polistiren malzemenin işlem öncesi ve işlem sonrası mikroskop görüntüleri karşılaştırılarak işlemlere karşı dayanıklılığı test edildi.

2.1.9. Fotokatalizör Yüklenen Polistiren Atığının Yüzey Analizleri

Fotokatalizör yüklenen polistiren atıklarının pH ve nötral yük noktasındaki pH (pH_{pzc}), SEM, EDS, TGA, FT-IR ve bionoküler mikroskop ile yüzey analizleri yapıldı.

2.1.9.1. pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{pzc})

Nötral yük noktasındaki pH (pH_{pzc} , pH of point of zero charge) ya da izoelektrik noktadaki pH, kullanılan maddenin net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir (Noh ve Schwarz, 1989).

Bir malzemenin üzerinde katyonik türlerin adsorpsiyon verimi, ortam pH'nın pH_{pzc} 'den büyük olduğu ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) durumlarda çok daha yüksektir. Anyonik türler ise bunun tam tersi, yani adsorpsiyon verimi $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ durumunda daha yüksektir. pH_{pzc} değerinin bilinmesi ile katyonik ya da anyonik türlerin adsorpsiyonu için uygun pH değeri seçimi yapılabilir. Katyonik türler için bu değer üzerinde, anyonik türler için de bu değer altında bir pH'da çalışmak daha uygundur. Çünkü pH_{pzc} 'nin altında adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatiftir. Dolayısıyla çalışma pH'ı katalizörün pH_{pzc} değerinden daha düşük olduğunda adsorbanın net yüzey yükü pozitif olduğundan negatif türlerin adsorpsiyonu için daha elverişlidir. Aynı yaklaşımla çalışma pH'ı $> \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğunda TiO_2 -PS'in net yüzey yükü negatif olacağından pozitif yüklü türlerin adsorpsiyonu için daha elverişlidir. Bu tez kapsamında katyonik bir boya olan MM ve anyonik bir tür olan

Cr(VI) iyonlarının giderimi hedeflendiğinden üretilen materyalin pH_{pzc} değerinin de net olarak belirlenmesi gerekir.

Katalizör yüklü PS malzemelerin pH_{pzc} değerlerinin belirlenmesi için, 0,1 g'lık kısımlar başlangıç pH değerleri 2-10 arasında değişen bir seri 0,1 M NaCl çözeltisi içinde 24 saat çalkalandı. Çözeltilerin pH'ları 0,1 M NaOH ya da 0,1 M HNO₃ ile ayarlandı. Çalkalama sonucunda adsorbanla çözelti birbirinden santrifüjle ayrıldı ve çözeltilerin denge pH değerleri pH metre ile ölçüldü. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak y eksenine (ΔpH), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizildi. Grafiğin x eksenini, y 'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta pH_{pzc} olarak kaydedildi (Gündoğdu, 2010).

2.1.9.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

Hazırlanan fotokatalizörlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışınları analizleri (EDS) için numuneler önce altın ile kaplanarak iletkenlikleri sağlanmıştır. Fotokatalizörlerin hem fotokatalitik deneylerden önce hem de sonra SEM fotoğrafları 5000, 7000 ve 10000 kat büyütülerek çekildi. EDS analizleri ile yapıların elementel içeriği nitel ve nicel olarak belirlendi. Çekilen fotoğraflardan yüzey şekilleri birbirleriyle karşılaştırılarak incelendi.

2.1.9.3. X-Işınları Kırınım (XRD) Analizleri

Yükleme yapılan PS taneciklerinin içerdiği fazların analizini yapmak üzere X ışınları kırınımı değerleri ölçülmüştür. Analizler, tüm örnekler için 20° ile 60° arasında yapılmıştır.

2.1.9.4. Termal Gravimetrik Analizler (TGA)

Hazırlanan malzemelerin TGA eğrilerinin çizilebilmesi için hassas olarak tartılan birkaç mg örnek N₂ ortamında yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak kütledeki kayıplar kaydedildi. Isıtma işlemlerine oda sıcaklığında başlandı ve sıcaklık giderek artırılarak 700 °C'ye kadar ulaşıldı. Kütle miktarında değişme olmayıncaya kadar bu sıcaklıkta bir müddet daha bırakıldıktan sonra işlem sonlandırıldı.

Zamanın bir fonksiyonu olarak numunelerde meydana gelen değişimlere karşı TG, DTG ve DTA grafikleri çizilerek yorumlandı.

2.1.9.5. FT-IR Analizleri

Numunelerden belli miktarda alınıp spektroskopik saflıkta KBr ile iyice karıştırıldıktan sonra basınç altında ezilerek tabletleri oluşturuldu. Havadan nem kapma ihtimaline karşı tabletler iyice kurutulduktan sonra IR spektrumları alındı. Katalizör yüklenmiş malzemelerin IR spektrumları fotokatalitik testlerden hem önce hem de sonra alınarak spektrumları birbirleriyle karşılaştırıldı.

2.1.9.6. Bionoküler Mikroskop Analizi

Katalizör yüklenmiş ve yüklenmemiş genişletilmiş polistiren köpükleri işlem öncesi ve sonrası mikroskop görüntüleri çekilerek yüzeylerin dayanıklılığı yorumlandı.

2.1.10. Fotokatalitik Aktivite Deneyleri

Hazırlanan malzemelerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi için metilen mavisi gibi organik, Cr(VI) gibi inorganik bir kirletici ve patojenik mikroorganizmaların giderimlerine yönelik çalışmalar yapılmış olup her bir çalışma aşağıda ayrı bir başlıkta açıklanmıştır.

2.1.10.1. Metilen Mavinin (MM) Giderimine Yönelik Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları

Örnek ve standart çözeltilerdeki MM derişimini, Unicam UV-2 spektrofotometre kullanılarak 668 nm'de ölçülmüştür (Dey vd., 2011). MM analizinde kullanılan stok çözelti 250 mg/L olarak hazırlanmış ve buradan da amaca uygun derişimlerde günlük olarak seyreltilerek kullanılmıştır. Bunun için gereken miktarda MM analitik terazide tartılıp son hacim destile su ile tamamlanmıştır.

MM stok çözeltisi, kendi pH'ı olan 6 dışında yapılacak çalışmalar için ayrıca hazırlandı. pH'ı 2–10 aralığında ayarlamak için seyreltik hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanıldı.

Örneklerdeki MM derişimlerinin belirlenmesine geçilmeden önce 50 mg/L'lik stok MM çözeltileri yardımıyla 1-10 mg/L'lik derişim aralığında 10 mL'lik standart MM çözeltileri hazırlandı ve kalibrasyon grafiği çizildi.

MM'nin absorpladığı maksimum dalga boyu olan 668 nm çalışılan pH 2-10 aralıklarında değişmediğinden standart kalibrasyon eğrisi sadece boyanın kendi pH'ı olan 6 da çizilmiştir. Bu eğrideki denklem kullanılarak örnekteki MM derişimleri hesaplanmıştır.

Fotokatalitik MM giderim çalışmalarında izlenen basamaklar aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

i) pH etkisi

Çalışmanın bu ilk basamağında fotokataliz işleminin gerçekleştiği pH etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için 3 mg/L derişimli MM çözeltisinden 15 mL'lik bir kısım alınarak 0,1 g PS veya TiO₂-PS ilave edildi ve çalışma çözeltisi magnetik karıştırıcıyla sürekli olarak karıştırıldı. Çözelti pH'ının 2, 4, 6, 8 ve 10 olduğu şartlarda karanlıkta veya UV ışınlarının varlığında MM derişimi izlendi. Bunun için 150 dakikalık bir süreçte çözeltide bozunmadan kalan MM derişimi 668 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerlerinden hesaplandı.

MM'nin fotokatalitik giderim çalışmalarında, ışınlama sonrası veya karanlıkta bekletilen çözeltilerde ortamda kalan MM'nin derişiminin belirlenmesi için belli periyotlarda reaksiyon çözeltisinden 2 mL örnek alınıp santrifüjlendi ve UV-GB spektrofotometrik yöntemle tayin edildi. MM derişimi 10 mg/L'den daha büyük çalışıldığında standart kalibrasyon eğrisinin çalışma aralığı dışına çıkıldığından santrifüjlenen çözeltiden 1 mL alınıp damıtık suyla 10 mL'ye tamamlandı ve spektrofotometreyle 668 nm dalga boyunda analiz edildi. Işın kaynağı olarak 365 nm UV lambası kullanılırken, UV kullanılmadığı ortamlarda reaksiyon kapları alüminyum folyo ile sarılarak ışık geçişi engellenmiştir.

Her bir ilgili MM derişimi için karanlıkta bekletilen veya UV ışınıyla ışınlama yapılan verilerden giderim hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Giderim (\%)} = \frac{(MM)_o - (MM)_{\text{kalan}}}{(MM)_o} \times 100 \quad (15)$$

$(MM)_o$ = Başlangıç MM derişimi (mg/L)

$(MM)_{kalan}$ = Reaksiyon çözeltilinde giderilmeden kalan MM çözeltilinin derişimi (mg/L)

ii) Başlangıç MM derişimi etkisi

Giderim üzerine başlangıç MM derişiminin etkisini araştırmak için; 3-105 mg/L başlangıç derişim aralığında bir seri MM çözeltili, 0,1 g PS veya TiO₂-PS süspansiyonuyla 150 dakika süreyle muamele edilmiştir.

iii) Katalizör kütlesi etkisi

Giderim üzerine başlangıç katalizör miktarının etkisini araştırmak için; 45 mg/L başlangıç derişiminde 15 mL MM çözeltili kullanılmıştır. PS veya TiO₂ yüklenmiş PS'in miktarı ise 0,01-0,7 g aralığında çalışılmıştır. Yukarıda belirtilen örnekleme, analize hazırlama ve ölçüm yöntemleri kullanılarak % Giderim değerleri belirlenmiştir.

iv) Diğer katalizörlerin etkinliği

Optimize edilmiş şartlar altında 45 mg/L MM çözeltili kullanılarak Ag-TiO₂-PS, ZnO-TiO₂-PS ve ZnO-PS fotokatalizörleriyle bir seri çalışma yapılmış ve giderim verileri belirlenmiştir. MM giderim çalışmalarında ışınlama kaynağı olarak 350 μ W/cm² ışık şiddetine sahip 365 nm dalga boyunda ışın üreten UV lambası kullanılmıştır. Işınlama ile yapılan çalışmalar karanlıkta yapılan çalışmalarla karşılaştırılarak fotoaktivite değerlendirilmiştir.

2.1.10.2. Cr(VI)'nın Giderimine Yönelik Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları

Fotokatalitik giderim verileri ortamda indirgenmeden kalan Cr(VI) derişiminin izlenmesiyle gerçekleştirildi. Bu amaçla Cr(VI) iyonlarının belirlenmesinde difenil karbazit ile renklendirme sonrası spektrofotometrik ölçüm yöntemi kullanılmıştır (Gajghate vd., 1992). Bu yöntem fosforik asit (H₃PO₄) ile Cr(VI) içeren örnek çözeltilinin pH'sı 2'ye ayarlandıktan sonra difenil karbazit ile renklendirilmesine dayanır. Çözeltilinin absorbansı UV spektrofotometresinde (Unicam UV-2) 540 nm'de okundu. Fotometrik yöntemde kullanılan reaktiflerin hazırlanışı aşağıda verilmiştir.

Reaktiflerin Hazırlanışı:

- Stok Cr(VI) çözeltili: 100 mg/L'lik 500 mL Cr(VI) çözeltili destile su içinde hazırlandı. Bunun için gereken miktarda K₂Cr₂O₇ analitik terazide tartılıp son

hacim destile su ile 500 mL'ye tamamlandı. Çözeltinin pH'ını 2'ye ayarlamak için fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisi kullanıldı.

- b. Fosforik asit çözeltisi (H_3PO_4): Derişik fosforik asit kullanıldı.
- c. Difenil karbazit çözeltisi: Duyarlı bir terazide 250 mg difenil karbazit tartıldı. Aseton içinde çözme işlemini takiben yine aseton ile 50 mL'ye tamamlandı.

Kalibrasyon Standartlarının Hazırlanması:

Örneklerdeki Cr(VI) derişimlerinin saptanmasına geçilmeden önce 100 mg/L Cr(VI) çözeltisinden ara stok çözeltisi olan 10 mg/L Cr(VI) çözeltisi hazırlandı. Asidik ortamı sağlayabilmek için literatür verilerine dayanılarak çözeltilere H_3PO_4 eklenip pH 2'ye ayarlandı. Belirlenen standartlara karşılık gelen her bir örnek (0 mL; 1 mL; 0,5 mL; 1 mL; 1,5 mL; 2 mL) üzerine 2 mL difenil karbazit reaktifi ilave edilerek çözelti 10 mL'ye tamamlandı. Standartların 540 nm' de absorbans değeri ölçüldü ve kalibrasyon grafiği çizildi.

Cr(VI) iyonlarının indirgenme yoluyla gideriminin hedeflendiği bu çalışmada MM gideriminden farklı bazı parametreler de dikkate alınmıştır. Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesinin asidik pH değerlerinde etkin olduğu bilindiğinden pH optimizasyon çalışması yapılmadan tüm giderim çalışmaları pH 2'de gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) iyonlarının fotokatalitik indirgenmesi diğer organik türlerin yükseltgenerek gideriminden daha zordur. Fotokatalizörün indirgenmeyi gerçekleştirmesi ve yeterince etkin olması için daha güçlü elektron aktarımına ihtiyaç vardır. Bu nedenle ışın kaynağının enerjisi dolayısıyla ürettiği ışınların dalga boyu önemli bir parametredir. Etkin bir giderim sağlamak için farklı dalga boylarındaki ışınların test edilmesine karar verilmiştir.

i) Işın kaynağının ve dalga boyunun etkisi

Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde Cr(VI)'nın Cr(III)'e fotokatalitik indirgenmesinde kullanılan ışının dalga boyunun etkisini araştırmak için 15 mg/L derişimde 30 mL hacminde bir seri Cr(VI) çözeltileri hazırlanarak H_3PO_4 ile pH 2'ye ayarlandı. Kuarz kaplara konulan çözeltilere 0,2 g (6,6 g/L) PS veya TiO_2 -PS ilave edildikten sonra 150 dakika süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırılarak ışıklı ve ışısız işlemle Cr(VI) derişimi izlendi. Bu amaçla ışıkla yapılan deneylerde $390 \mu W/cm^2$ ışın şiddetine sahip 254 nm'lik dalga boyunda UV ışını üreten lamba veya $350 \mu W/cm^2$ ışın şiddetine sahip 365 nm dalga boyunda ışın üreten lamba kullanılmıştır. Bu çalışmaya paralel olacak şekilde PS veya TiO_2 -PS ilave edilmiş Cr(VI) çözeltileri 150 dakika

karanlıkta bekletilerek belli adsorpsiyon dengesine ulaştıktan sonra farklı dalga boylarında ki (254 nm veya 365 nm) lambalarla ışınlama sonrası ortamda kalan Cr(VI) derişimi 150 dakika süreyle izlenmiştir.

Cr(VI)'nın fotokatalitik giderim çalışmalarında, ışınlama sonrası veya karanlıkta bekletilen çözeltilerde ortamda kalan Cr(VI)'nın derişiminin belirlenmesi için belli periyotlarda reaksiyon çözeltisinden 2 mL örnek alınıp santrifüjlendi. Daha sonra çözeltiden 1 mL alınıp 2,5 mL difenil karbazit çözeltisi ilave edilerek destile suyla 10 mL'ye tamamlandı ve UV spektrofotometreyle 540 nm dalga boyunda analiz edildi.

Her bir ilgili Cr(VI) derişimi için karanlıkta bekletilen veya UV verilerinden giderim hesaplamaları yapılırken aşağıda yer alan % Giderim eşitliği kullanılmıştır.

$$\text{Giderim (\%)} = \frac{Cr(VI)_o - Cr(VI)_{kalan}}{Cr(VI)_o} \times 100 \quad (16)$$

$Cr(VI)_o$ = Başlangıç Cr(VI) derişimi (mg/L)

$Cr(VI)_{kalan}$ = Reaksiyon çözeltisinde Cr(VI)'e dönüşmeden kalan Cr(VI) derişimi (mg/L)

ii) Başlangıç Cr(VI) derişimi etkisi

Giderim üzerine başlangıç Cr(VI) derişiminin etkisini araştırmak için; 5-15 mg/L başlangıç derişim aralığındaki 30 mL hacimli bir seri Cr(VI) çözeltisi, 0,2 g (6,67 g/L) PS veya TiO₂-PS süspansiyonuyla muamele edildi ve dengeye ulaştıktan sonra her bir sistemde çözeltide kalan Cr(VI) derişimi belirlendi. Bu çalışmada yukarıda belirlenen örnekleme, analize hazırlama ve ölçüm yöntemleri kullanılmış olup işlem basamakları tekrar açıklanmamıştır.

iii) Katalizör kütlesi etkisi

Başlangıç katalizör miktarının giderime etkisi için 15 mg/L Cr(VI) derişiminin de 0,2 g (6,6 g/L)–0,6 g (20 g/L) aralığında katalizör kütleleri için çalışmalar tekrar edilmiştir.

iv) Organik tür varlığının etkisi

Bölüm 1.3.1. de tanımlanan gerekçeler doğrultusunda Cr(VI) giderimini arttırmak amacıyla ortamda belli bir derişimde organik tür varlığında giderim çalışmaları tekrarlanmıştır. Bu çalışmalar PS ve TiO₂-PS varlığında test edilmiştir. Fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için 15 mg/L Cr(VI) derişimindeki çalışmalarda yine aynı derişimdeki ayrı ayrı EDTA, okzalik asit ve metanol varlığında tekrar edildi.

v) Diğer katalizörlerin etkinliği

Optimize edilmiş şartlar altında 15 mg/L Cr(VI) çözeltisi kullanılarak Ag-TiO₂-PS fotokatalizörü ile bir seri çalışma yapılmış ve giderim verileri belirlenmiştir. Işınlama ile yapılan çalışmalar karanlıkta yapılan çalışmalarla karşılaştırılarak fotoaktivite belirlenmeye çalışıldı.

2.1.10.3. Mikroorganizmaların Giderimine Yönelik Fotokatalitik Aktivite Çalışmaları

Çalışmada kullanılan standart *Escherichia coli* ATCC 25922, Karadeniz Teknik Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı saklamalarından sağlandı. Suş Mueller-Hinton Agar'da (Merck, Almanya) üretildi. Bir günlük kültürden bir koloni steril 3mL Mueller-Hinton Broth (Merck, Almanya) içine aktarıldı ve besiyeri bulanıklaşmaya kadar 37 °C'de inkübe edildi. Bakterinin Mueller-Hinton Broth içinde McFarland 0,5 bulanıklığında süspansiyonu ($1,5 \times 10^8$ hücre/mL) hazırlandı. Süspansiyon 1'er mL olarak bölünerek kullanılmaya kadar -80°C'de saklandı. Çalışma öncesinde stok bakteri süspansiyonu çözüldü ve steril PBS (Phosphate Buffered Saline, Medicago, İsveç) içinde 10-1 sulandırımı hazırlandı. Daha sonra 49,9 mL PBS içine bu sulandırmadan 100 µL ekleyerek içinde yaklaşık 3×10^4 hücre/mL olan çalışma süspansiyonu elde edildi.

Aspergillus niger DSM 1988 suşu Sabouraud %2 Dextrose Agar'da sporlandıktan sonra sporlar steril distile su ile toplandı. Sporlar Thoma lamında sayılarak 2×10^6 hücre/mL olacak şekilde *Aspergillus* süspansiyonu hazırlandı. Süspansiyonlar 1'er mL olarak bölünerek kullanılmaya kadar oda ısısında saklandı. Çalışma periyodunda, 49,25 mL steril PBS (Phosphate Buffered Saline, Medicago, İsveç) içine 750 µL mantar süspansiyonu ilave edilerek içinde yaklaşık 3×10^4 hücre/mL olan çalışma süspansiyonu elde edildi.

Besi yerleri mikroorganizmaların geliştirilmesi için hazırlanmış ortamlardır. *Escherichia coli* (*E. coli*) gelişimi için deneylerde Mueller Hinton Agar, *Aspergillus niger* (*A. niger*) için Dekstroz agar kullanıldı. Destile su içerisinde çözünen her iki agar otoklavda yaklaşık 121 °C'de 60 dakika sterilize edildi. Agar çözeltileri oda sıcaklığına gelince petrilere döküldü. Agarların, petrilere katılması için kullanım öncesi bir süre beklenildi.

Mikroorganizmaların giderimine yönelik çalışma sistemleri *E. coli* ve *A. niger* için benzerdir. Çalışma sistemi; 15 mL hacimli ve başlangıç mikroorganizma içeriği yaklaşık 3×10^4 CFU/mL arasında değişen çözeltilere, hazırlanan kompozit malzemelerden 0,7 g (PS, TiO₂-PS, Ag-TiO₂-PS, ZnO-PS ve ZnO-TiO₂-PS) ayrı ayrı eklenerek oluşturulan süspansiyon, nötral pH'da 0-60 dakika süreyle tepkime kabından 10 cm uzaklığa yerleştirilen UV lambasıyla ışınlandı. Cr(VI) ve MM çözeltilerinin fotokatalitik giderimine katalizör kütlelerinin etkisinin belirlenmesi çalışmalarında en iyi giderim verimi 0,7 g katalizör miktarında alındığından mikroorganizmaların giderim çalışmalarında da katalizör miktarları 0,7 g olarak alınmıştır. Işınlama için diğer fotokatalitik aktivite çalışmalarında kullanılan Bölüm 2.1.10.1 ve 2.1.10.2. de anlatılan $350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışın şiddetine sahip 365 nm'lik dalga boyunda UV ışını üreten lamba kullanıldı. Karanlıkta yapılan çalışmalarda ise reaksiyon kabına ışık girişini engellemek için alüminyum folyo ile sarıldı. Önceden belirlenmiş zaman aralıklarında *E. coli* çözeltisi içeren örnek kabından 10 μL 'lik kısımlar alınarak Mueller-Hinton Agar (MHA) besi ortamı içeren petri kaplarına ekim yapıldı. *A. niger* çözeltisi içeren örnek kabından alınan 10 μL 'lik kısımlar ise dekstroz besi ortamı içeren petri kaplarına ekimleri yapıldı. 24 saat 37 °C'de inkübe edildi ve üreme olup olmadığı kontrol edilerek eğer varsa koloni sayımı (CFU) yapıldı.

Her bir ilgili mikroorganizma sayısı için karanlıkta bekletilen veya UV ışınıyla ışınlama yapılan verilerden giderim hesaplamaları yapılırken aşağıda yer alan %Giderim eşitliği kullanılmıştır.

$$\text{Giderim (\%)} = \frac{(MS)_o - (MS)_{\text{canlı}}}{(MS)_o} \times 100 \quad (17)$$

$(MS)_o$ = Başlangıç mikroorganizma (*E. coli* veya *A. niger*) sayısı

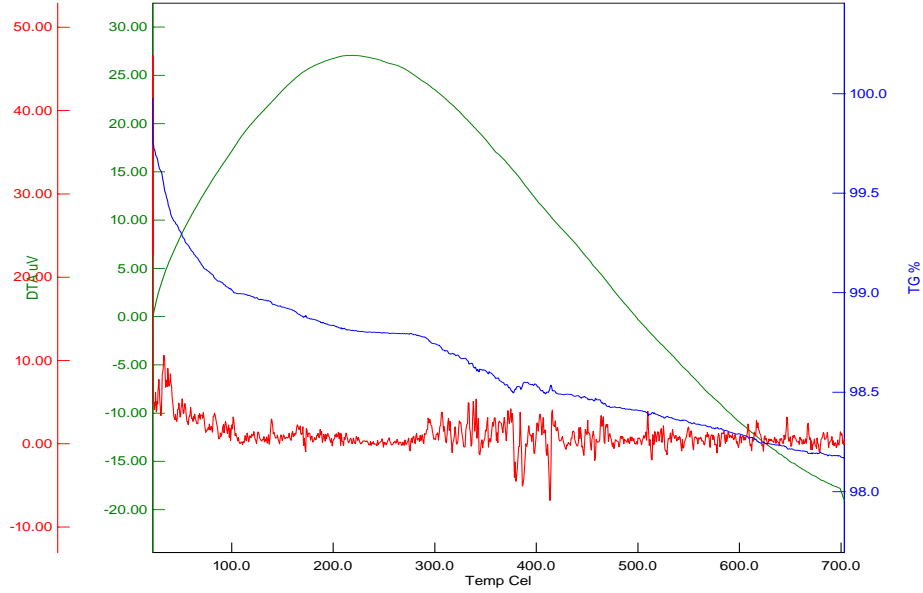
$(MS)_{\text{canlı}}$ = Reaksiyon çözeltisinde giderilmeden kalan mikroorganizma (*E. coli* veya *A. niger*) sayısı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Yüzey Analiz Sonuçları

3.1.1. Termo Gravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları

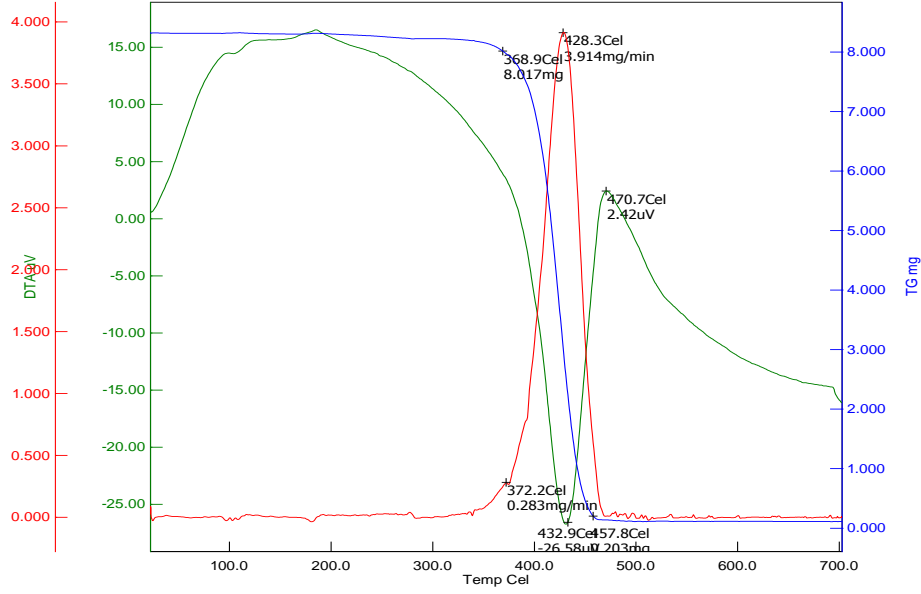
Elde edilen kompozit malzemeler N₂ ortamında ısıl işlem uygulanarak yapılarında meydana gelen değişimler, sıcaklığa karşı TG ve DTA grafikleri çizilerek incelendi (Şekil 14-20).



Şekil 14. TiO₂ nano partikülünün termogramı

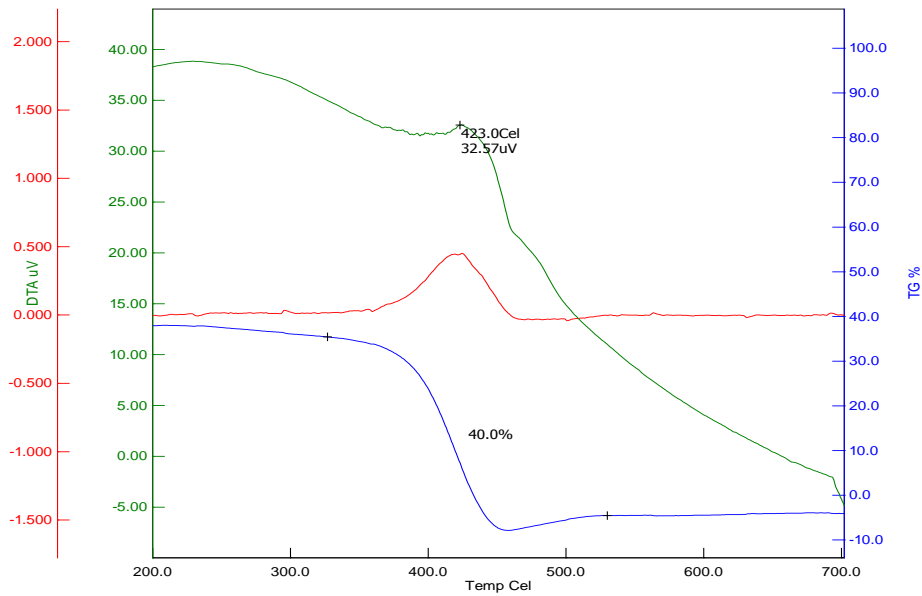
Şekil 14'te saf anataz formundaki TiO₂ nanopartiküllerinin TG ve DTA davranışını gösteren grafik görülmektedir. TiO₂ nano parçacıklarının alınan termogramında yapısal değişikliğe uğramadığı görülmüştür.

Saf polistirenin alınan termogramında polimerin yaklaşık 400 °C’de eridiği yani endotermik bir reaksiyon olduğu Şekil 15’te verilen DTA grafiğinde gözlenmiştir. Bu da polistirenin yapısal bir bozunmaya uğramadığının net bir göstergesidir.



Şekil 15. Yükleme yapılmamış saf polistirenin termogramı

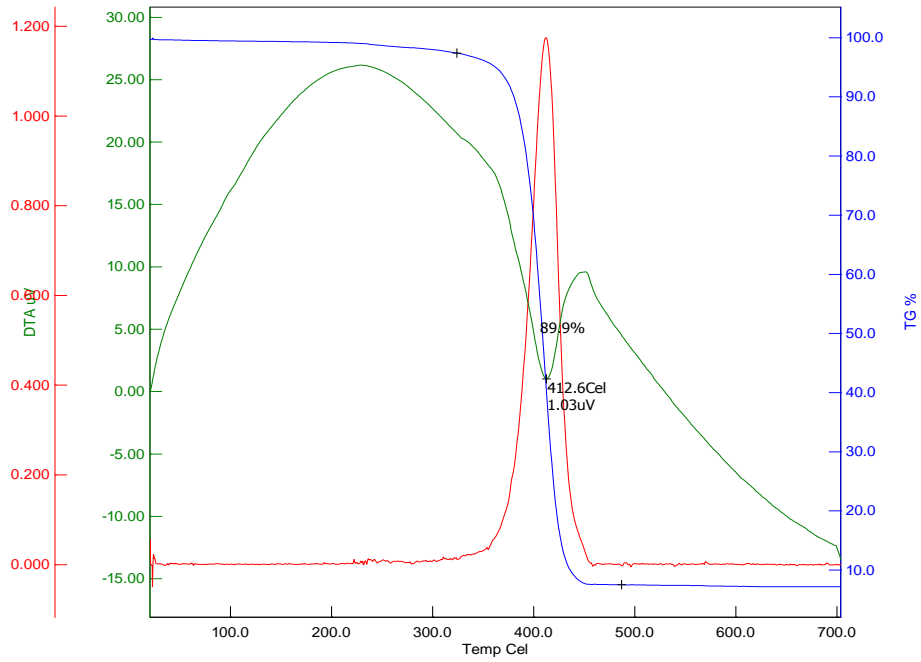
Sol-jel yöntemiyle hazırlanan TiO₂-PS’in termogramında polimerik yapının yaklaşık 400 °C de bozunduğu ekzotermik bir reaksiyon oluştuğu DTA grafiğinde görülmüştür.



Şekil 16. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan TiO₂-PS’in termogramı

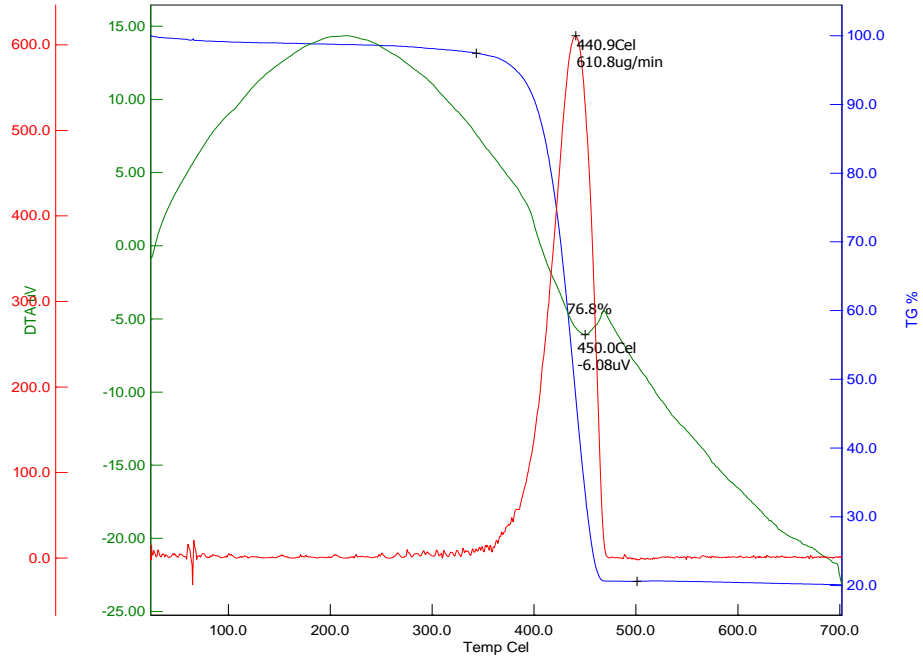
Sol-jel yöntemi kullanılarak PS yüzeyine TiO₂ yüklemesinin başarılı olmadığı, kimyasal yapının bozulduğu ve istenen özellikte malzeme hazırlanmadığı açıktır. Çünkü uygulanan yöntem sonrası polistiren yapısı ciddi anlamda değişmiştir. Aynı zamanda yükleme yapmak için pahalı kimyasallar kullanılması üretilecek malzemenin ekonomik olmayacağı, amacımıza uygun çevre dostu malzeme hazırlamamıza imkân vermeyeceği görüşünü desteklemektedir. Sol-jel yöntemi yerine Bölüm 2.1.4.2’de tanımlanan ısısal bağlanma yöntemiyle polistirene TiO₂ yüklenmesi daha makul bir yaklaşım olarak görülmektedir.

Şekil 17’de verilen TiO₂-PS’in termogramında polimerik yapının korunduğu, sadece yaklaşık 400 °C’de polimerin erimesini gösteren endotermik bir reaksiyonun oluştuğundan anlaşılmaktadır.

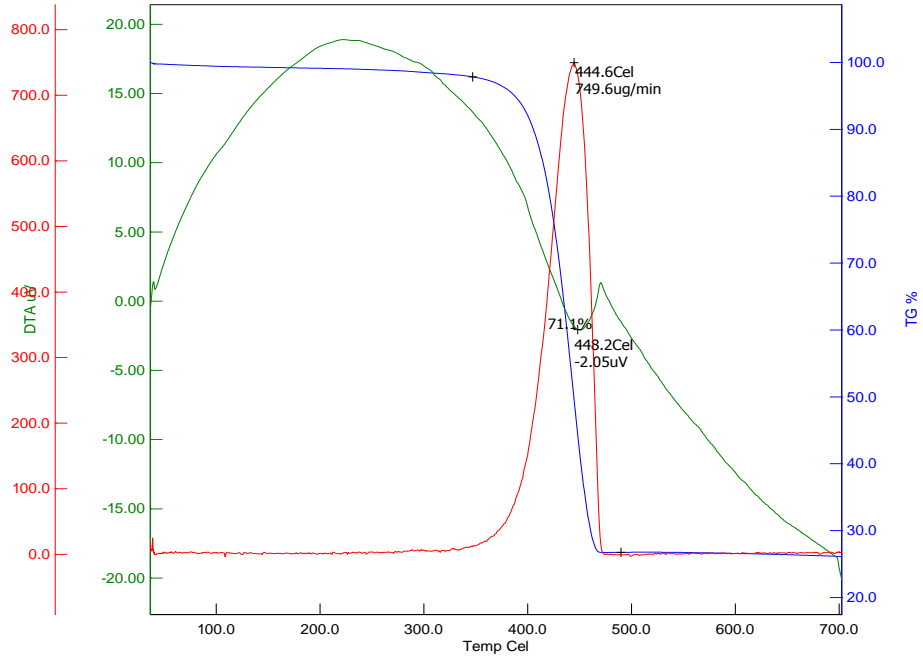


Şekil 17. Isısal bağlanma yöntemiyle hazırlanan TiO₂-PS’in termogramı

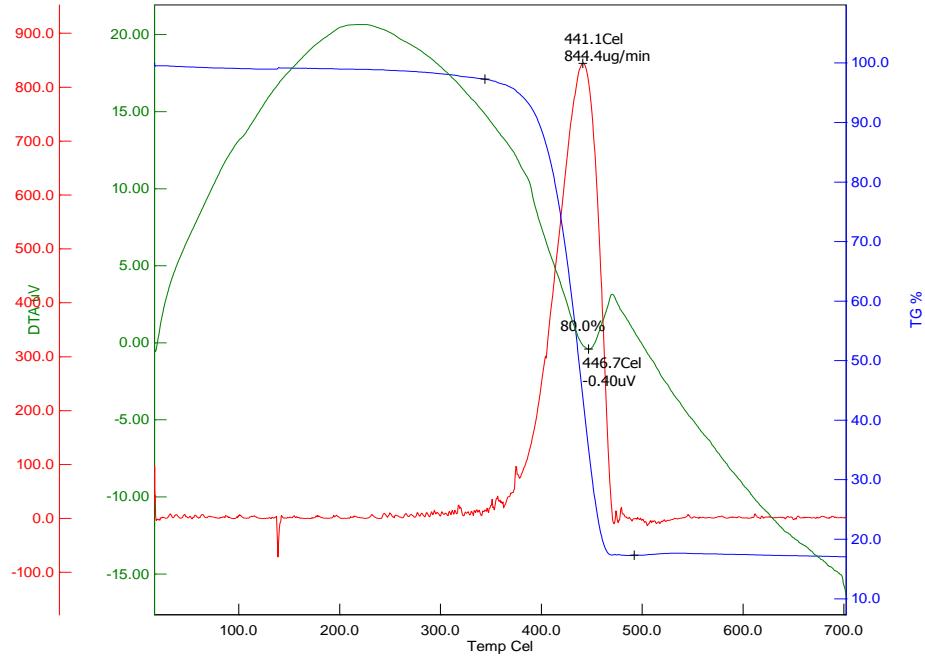
Isısal bağlanma yöntemiyle diğer katalizörlerin yüklenmesiyle hazırlanan malzemelerin termogramlarında da polimerik yapının korunduğu sadece yaklaşık 400 °C’de erimenin oluştuğunu gösteren endotermik pikler görülmektedir (Şekil 18 - 20).



Şekil 18. Isısal bağlanma yöntemiyle hazırlanan Ag-TiO₂-PS'in termogramı



Şekil 19. Isısal bağlanma yöntemiyle hazırlanan ZnO-PS'in termogramı

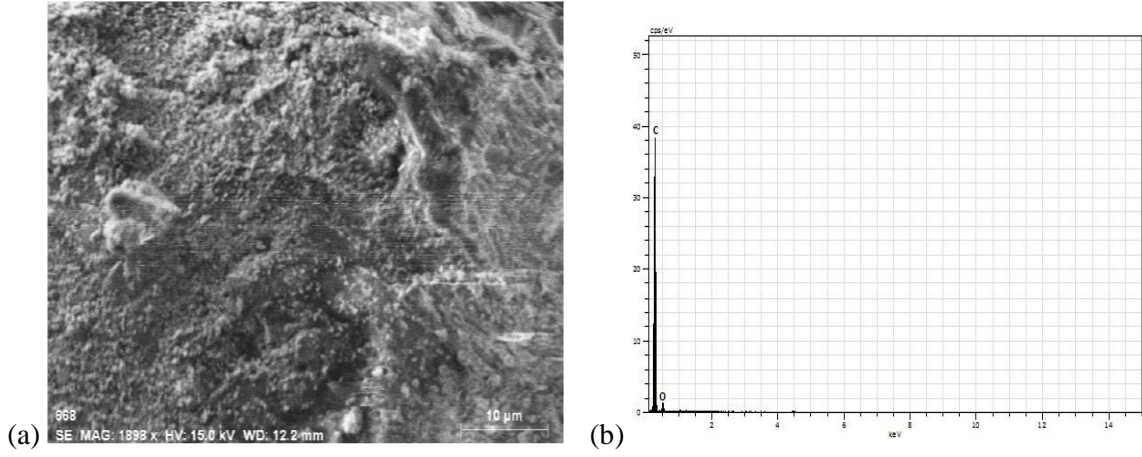


Şekil 20. Isısal bağlanma yöntemiyle hazırlanan ZnO-TiO₂-PS'in termogramı

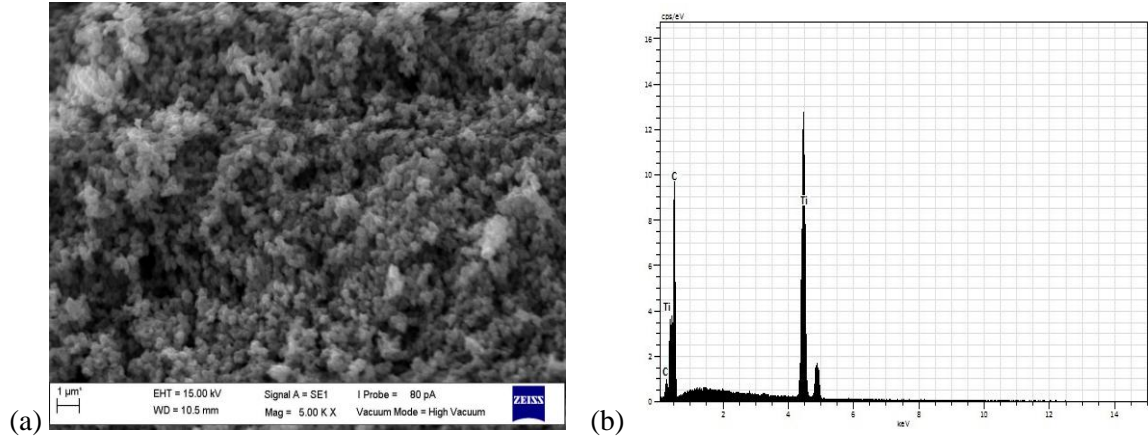
3.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizlerinin Sonuçları

Hazırlanan malzemelerin yüzey morfolojisinin görüntülenmesi için SEM ile çekilen fotoğrafları Şekil 21-26 arasında gösterilmektedir. Malzemelerin elementel içeriği SEM cihazına bağlı olan EDS ile yapılmıştır.

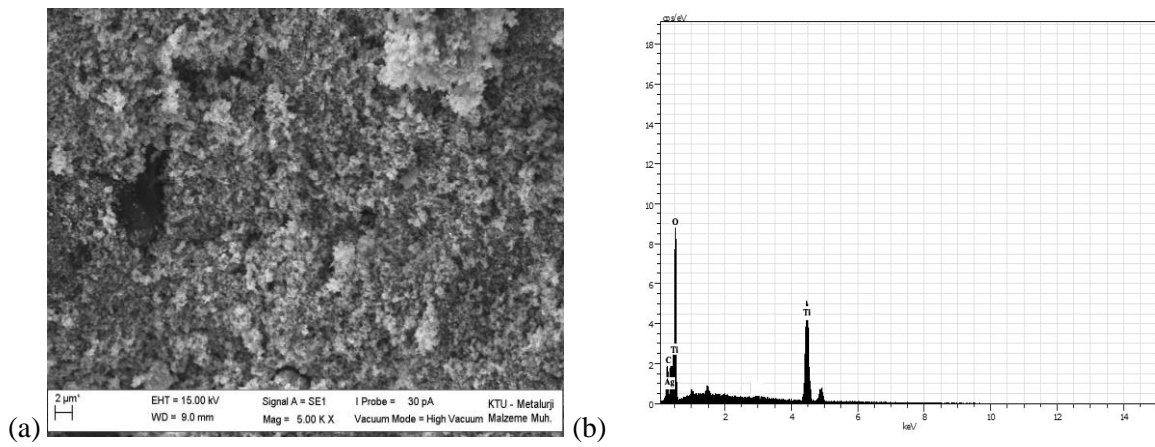
TiO₂ yüklemesi yapılmış polistiren malzemesinden elde edilen SEM görüntüsünde yüzeyde TiO₂ partikülleri görülmektedir. EDS analizinin sonuçları yapıda Ti taneciklerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 21. Saf polistirenin SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü

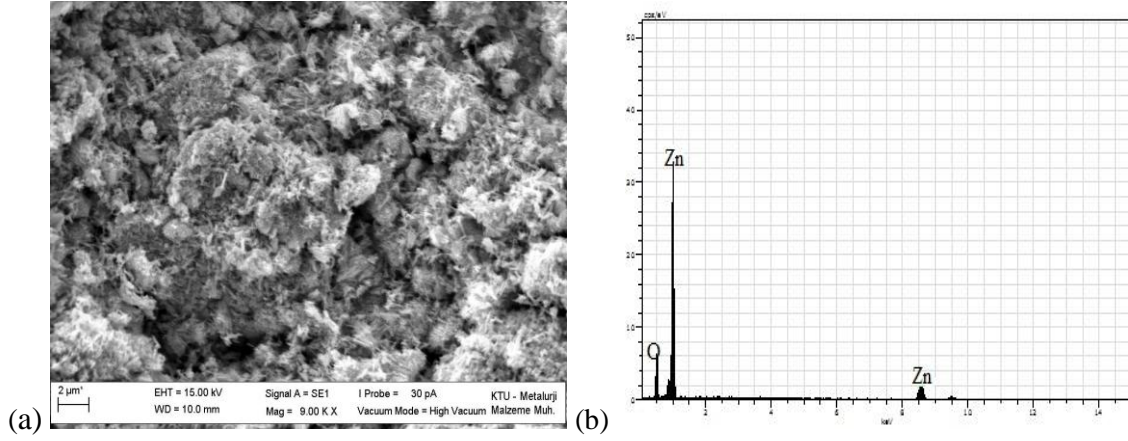


Şekil 22. TiO₂-PS'in SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü



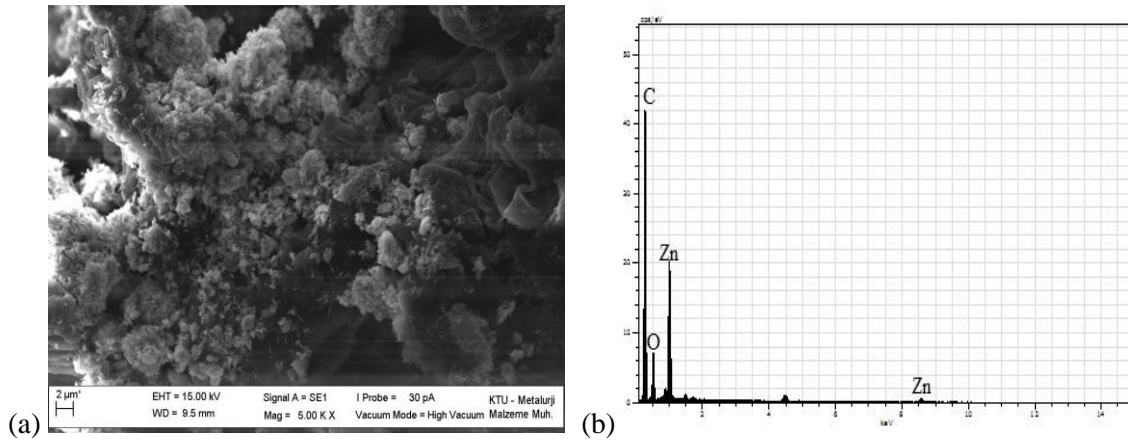
Şekil 23. Ag-TiO₂-PS'in SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü

Ag-TiO₂ yüklemesi yapılmış polistiren malzemesinden elde edilen SEM görüntüsünde yüzeyde Ag ve TiO₂ partikülleri görülmektedir. EDS analiz sonuçları yapıda Ti ve Ag taneciklerinin varlığını göstermektedir.



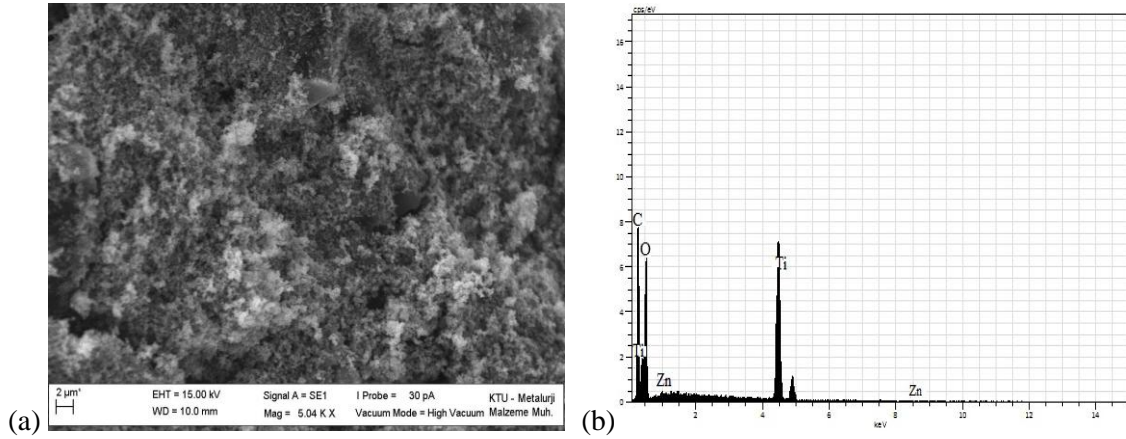
Şekil 24. ZnO katalizörünün SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü

Hazırlanan toz ZnO katalizörünün SEM analizi görüntüleri Şekil 24'te verilmiştir. EDS analiz sonuçları yapıda Zn taneciklerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 25. ZnO-PS'in SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü

Polistiren üzerine ZnO yüklemesi yapılmış katalizörün SEM görüntüsünde yüzeyde ZnO tanecikleri görülmektedir. EDS analiz sonuçları yapıda ZnO taneciklerinin varlığını doğrulamaktadır.



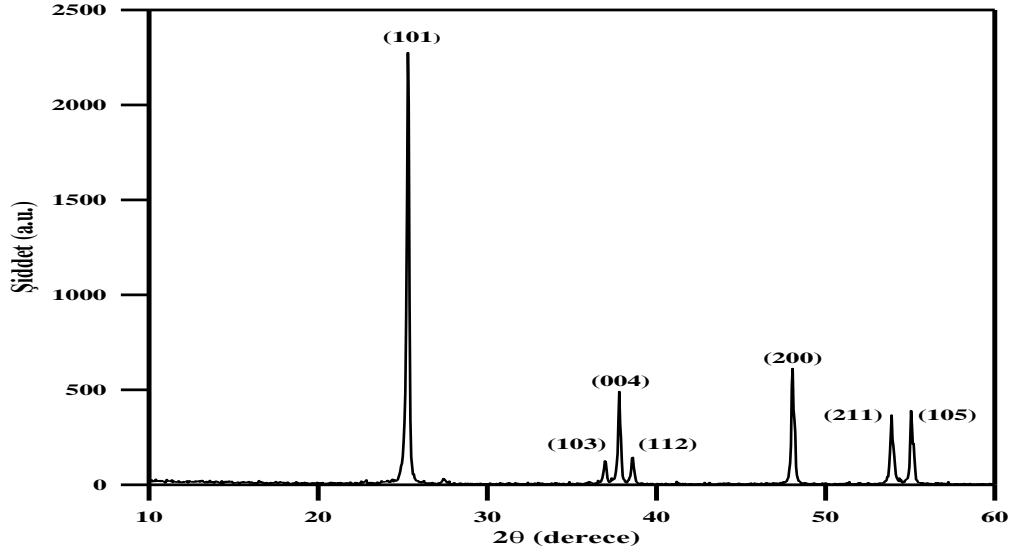
Şekil 26. ZnO-TiO₂-PS'in SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü

ZnO-TiO₂ birleştirilmiş katalizör yüklemesi yapılmış polistiren malzemesinden elde edilen SEM görüntüsünde yüzeyde ZnO ve TiO₂ taneciklerinin kaplandığı net bir şekilde görülmektedir. EDS analizinin sonuçları yapıda Ti ve Zn varlığını göstermektedir.

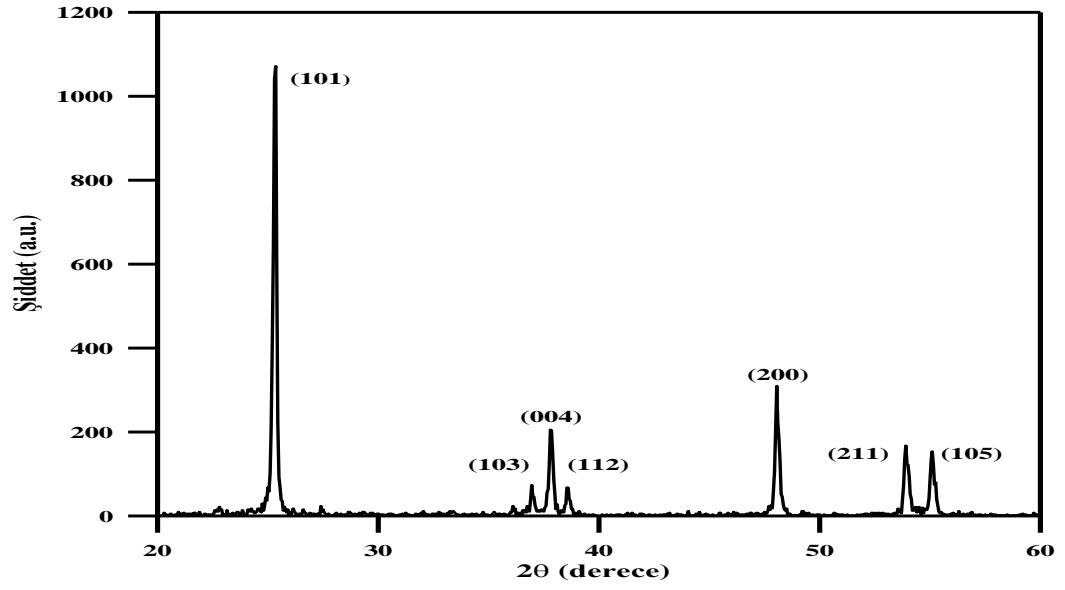
3.1.3. X - Işınları Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları

PS yüzeyine tutturma sonrası hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri XRD analizleriyle test edilmiştir. Bu analiz verileri katalizörün kristal yapısı hakkında net bilgiler sunarken aynı zamanda Scherrer formülü kullanılarak tanecik boyutu da hesaplanabilir.

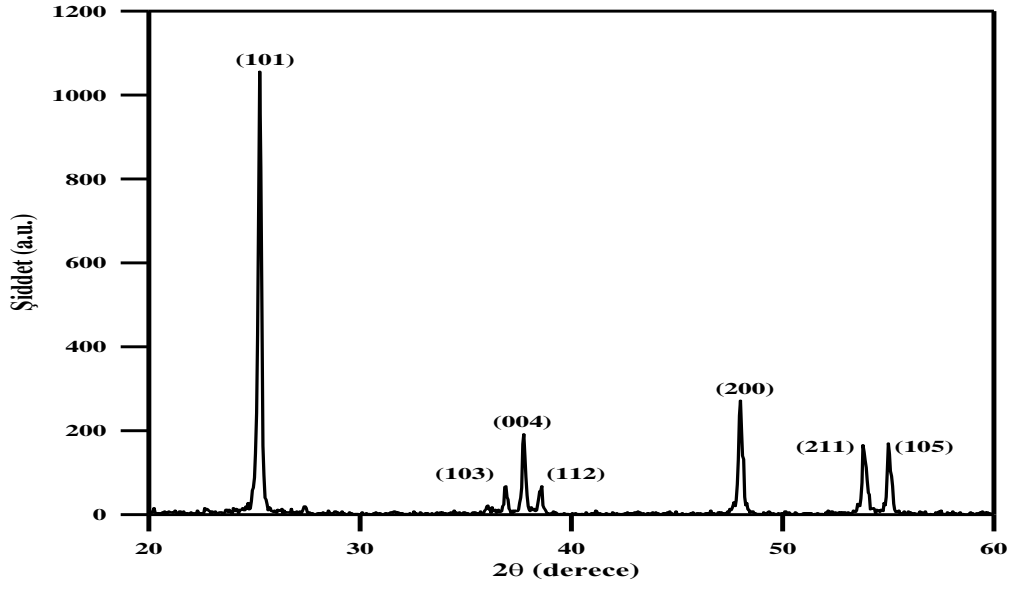
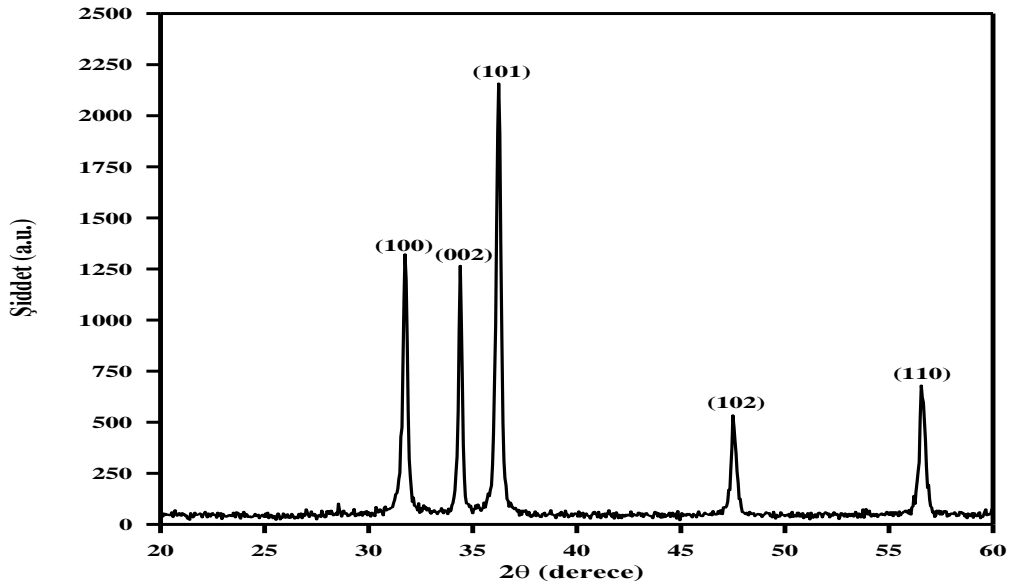
X-ışınları kırınım analizinde yüklenen TiO₂ katalizörünün varlığının yapısına TiO₂'in anataz (tetragonal) kristal yapısında olduğunda göstermektedir (Şekil 27). Bu durumu, yaklaşık 25° de çıkan TiO₂ katalizörünün karakteristik piki doğrulamaktadır. TiO₂ katalizörüne yüklenen Ag elementi ve ZnO katalizörlerinin miktarı çok düşük olduğundan XRD analizinden bunlarla ilgili pikler görülememektedir (Şekil 28-29). Ağırlıkça %5'den daha düşük ise ZnO veya Ag yüklenen TiO₂ katalizörlerinde yüklenen maddenin pikinin oluşması oldukça zordur. Çünkü hem Ag hem de ZnO partikülleri TiO₂ katalizörünün ara yüzeyleri arasında veya yüzeyinde büyük ölçüde dağılmıştır (Şekil 28-29) (Ku vd., 2011). ZnO katalizörünün XRD analizinde ise yaklaşık 35° de karakteristik piki görülmekte ve hegzagonal yapıdadır (Şekil 30). XRD analizlerinden katalizörlerin parçacık boyutu Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış Tablo 5 de verilmiştir.



Şekil 27. TiO₂ katalizörünün XRD analizi



Şekil 28. Ag-TiO₂-PS'in XRD analizi

Şekil 29. ZnO-TiO₂-PS'in XRD analizi

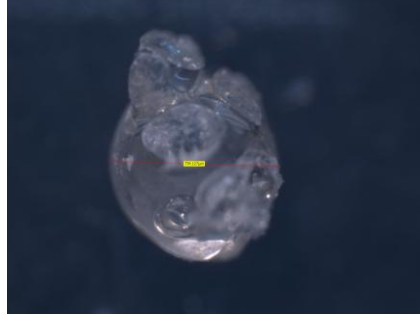
Şekil 30. ZnO-PS'in XRD analizi

Tablo 5. Yükleme yapılan katalizörlerde Scherrer formülü ile hesaplanan tanecik boyutu sonuçları

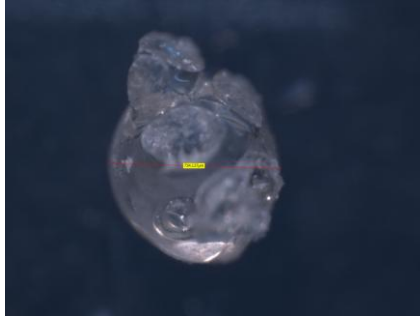
Katalizörler	FWHM (β)	Radyan (R)	2-Theta	D (tanecik boyutu, nm)
TiO ₂	0,197°	3,43x10 ⁻³	25,58	44,01
(%1) Ag-TiO ₂	0,186°	3,24x10 ⁻³	25,33	43,0
(%1) ZnO-TiO ₂	0,180°	3,14x10 ⁻³	25,25	45,2
ZnO	0,256°	4,46x10 ⁻³	36,24	33,0

3.2. Fotokatalizör Yüklenen Polistirenin Dayanıklılık Testlerinin Sonuçları

Çalışılacak sistemlerin gerçek örneklere uygulanabilirliğini gösterilmesi için ortam şartlarından çok etkilenmeyen veya kararlılığını koruyan malzeme üretilmesi amaçlanır. Hazırlanan malzemelerin fotoaktivite testleri öncesinde TiO_2 katalizörü yüklenmiş polistiren ve yükleme yapılmamış polistirenden yaklaşık 0,1 g alınarak deneysel çalışma öncesi bionoküler mikroskop görüntüleri alınmıştır. Aynı örnekler etanolde ve pH' ı 2, 7 ve 10 olan sulu çözeltide 1, 5 ve 24 saatlik süreçlerde karıştırıcıda çalkalandıktan sonra mikroskop görüntüleri tekrar alınmıştır. Böylelikle yükleme yapılmış ve yapılmamış polistiren malzemelerin işlem öncesi ve işlem sonrası mikroskop görüntüleri karşılaştırılarak çözücülere karşı dayanıklılığı test edilmiştir. Yükleme yapılmamış PS taneciğinin ve 24 saat damıtık su içinde bekletilen PS taneciğinin mikroskop görüntüleri Şekil 31 ve 32'de verilmiştir.



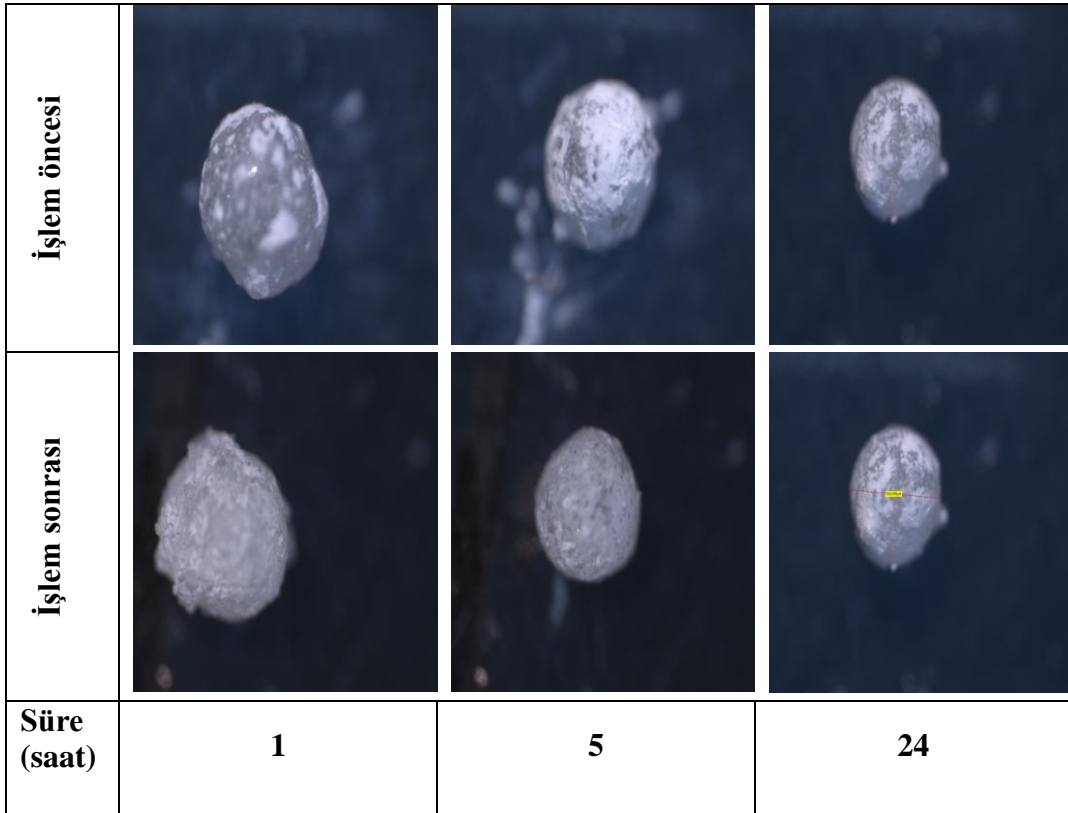
Şekil 31. Yükleme yapılmamış polistirenin işlem öncesi mikroskop görüntüsü



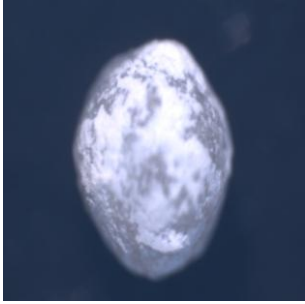
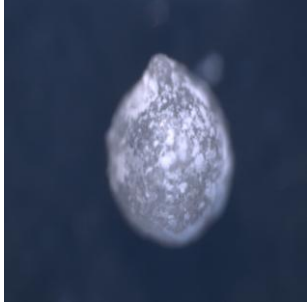
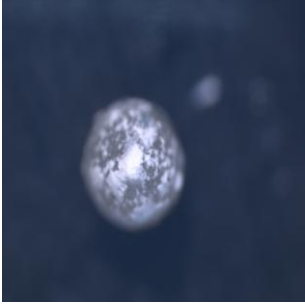
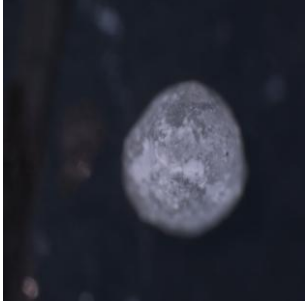

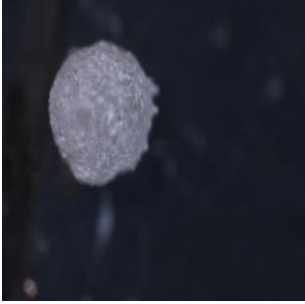
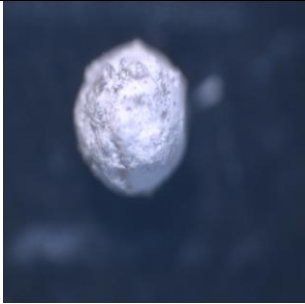

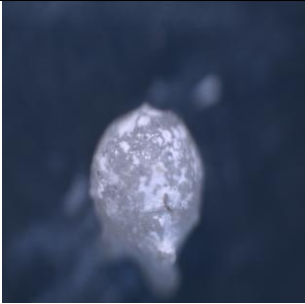


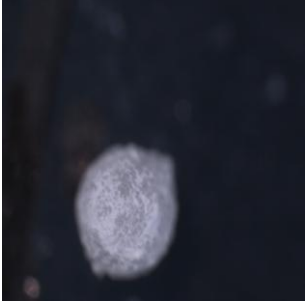
Şekil 32. Yükleme yapılmamış polistirenin 24 saat damıtık suda bırakıldıktan sonraki mikroskop görüntüsü

PS taneciklerinin 24 saat boyunca damıtık suda kalması hiçbir yapısal değişikliğe uğramamıştır. Bu süreç çok uzun tutulsa dahi herhangi bir deformasyon olmayacağı da açıktır. Ancak yüzeyine katalizör yüklemesi yapılmış PS taneciklerinin organik çözücü ortamında bu tanecikleri yüzeyinde muhafaza edip etmediğine yönelik çalışma görüntüleri Şekil 33'te verilmiştir. Mikroskop görüntülerinde işlem öncesi ve sonrası aynı parçacıkların görüntülerini almak en doğru yaklaşımdır. Fakat bu her zaman çok mümkün olmamıştır. Ancak önemli olan yüzeyde TiO_2 taneciklerinin hala mevcut olduğunun görülmesidir. 24 saat boyunca etanol içinde çalkalanmasına rağmen TiO_2 taneciklerinin hala yüzeyde görülüyor olması gerçekleştirilen yüklemenin başarılı olduğunun göstergesidir.

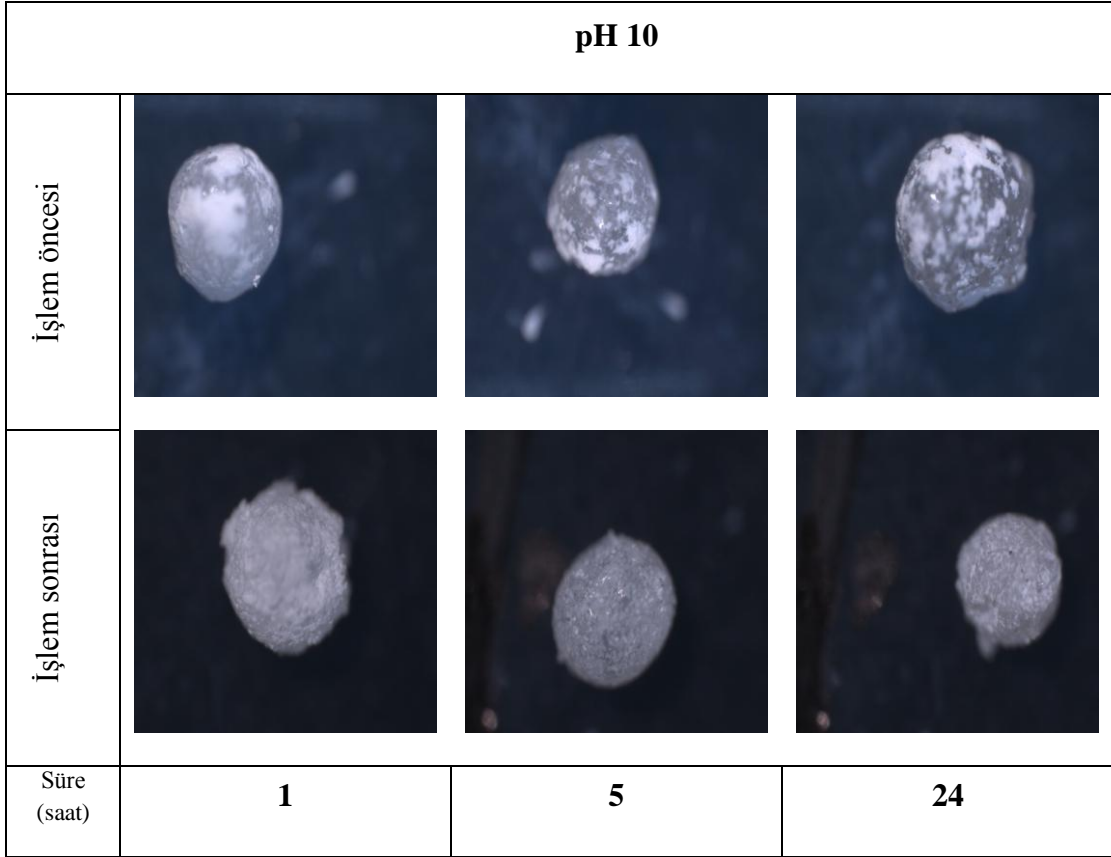
Aynı karşılaştırmalar taneciklerin pH'ı 2 (asidik), 7 (nötral) ve 10 (bazik) olan sulu çözeltiler içinde 1, 5 ve 24 saatlik süreçlerde çalkalanmasıyla tekrar edilerek yapıldı. Elde edilen mikroskop görüntüleri Şekil 34 ve 35'te verilmiştir.



Şekil 33. İşlem öncesi ve sonrası TiO_2 -PS'nin etanol çözeltisinde bırakılarak alınan mikroskop görüntüleri

pH 2			
İşlem öncesi			
İşlem sonrası			
pH 7			
İşlem öncesi			
İşlem sonrası			
Süre (saat)	1	5	24

Şekil 34. TiO₂-PS'nin pH' ı 2 ve 7 olan damıtık suda bırakılarak alınan mikroskop görüntüleri



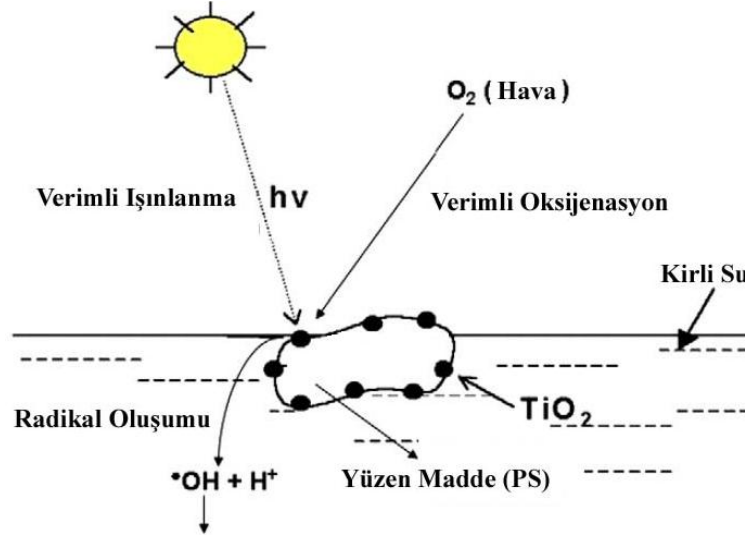
Şekil 35. TiO₂-PS'nin pH' ı 10 olan damıtık suda bırakılarak alınan mikroskop görüntüleri

Polistiren taneciklerinin asidik, nötral ve bazik çözeltilerde işlem öncesi ve sonrası mikroskop görüntüleri karşılaştırıldığında yüzeyde belirgin kopmaların olmadığı görülmektedir. Bu da dayanıklılık testlerinden olumlu sonuçlar alındığını göstermektedir. Kuvvetli asidik veya bazik şartlarda ve şiddetli karıştırma işlemlerine rağmen yüklenmiş tanecikler hala yüzeyde görülmektedir. Bunu kanıtlamanın bir başka yolu da işlem sonrası taneciklerin XRD ve SEM analizlerini yapmaktır. Bu analizler tekrar edildiğinde Bölüm 3.1.2 ve 3.1.3'te ayrıntıları ile sunulan verilere benzer veriler elde edilmiştir. Bu da parçacıkların yüzeyde mevcut olduğunun göstergesidir.

3.3. PS veya Katalizör Yüklenmiş Polistirenin Fotokatalik Aktivite Çalışmaları

Yükleme yapılmamış polistiren veya ısısal bağlanma yöntemiyle katalizör yüklenen polistiren sulu çözeltilerde Şekil 36'da gösterildiği gibi batmayan (yüzen) şekilde bulunur (Magalhaes ve Lago, 2009).

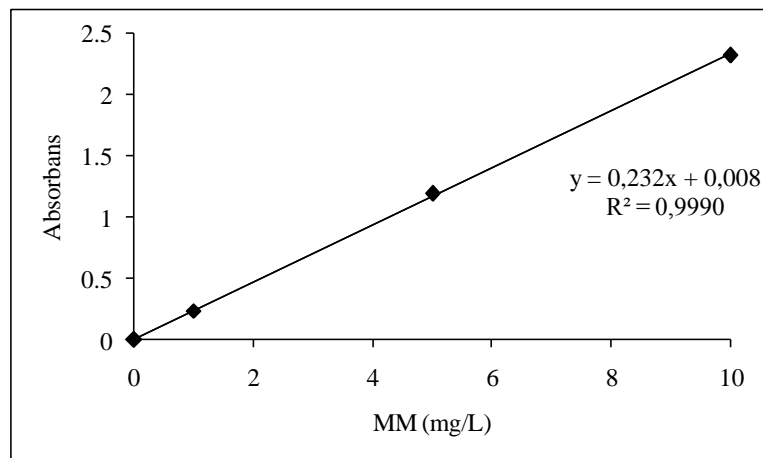
Fotokatalizör yüklenmiş yüzen polistiren kullanılarak atık sulardan metilen mavisi (MM), Cr(VI) ve hastalık yapıcı mikroorganizmaların giderimi amacıyla fotokatalitik testler yapılmıştır.



Şekil 36. Sulu çözeltide yüzen katalizör yüklenmiş polistirenin şematik gösterimi

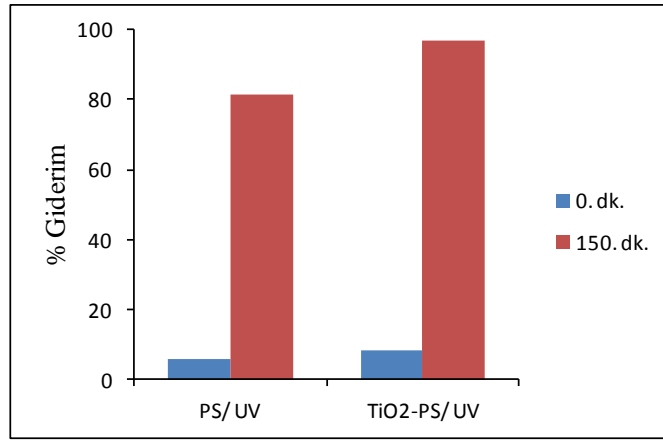
3.3.1. Metilen Mavisi Çözeltisinin Fotokatalitik Giderim Reaksiyonları

Bölüm 2.1.10.1’de detayları verilen çalışmalar yapılarak hazırlanan katalizörlerle MM giderimi gerçekleştirilmiştir. MM’nin sulu çözeltide kendi pH’ı olan 6’da fotokatalitik giderim çalışmaları öncesi kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 37) ve grafik verileri kullanılarak işlemlerde MM’nin derişim hesabı yapıldı.

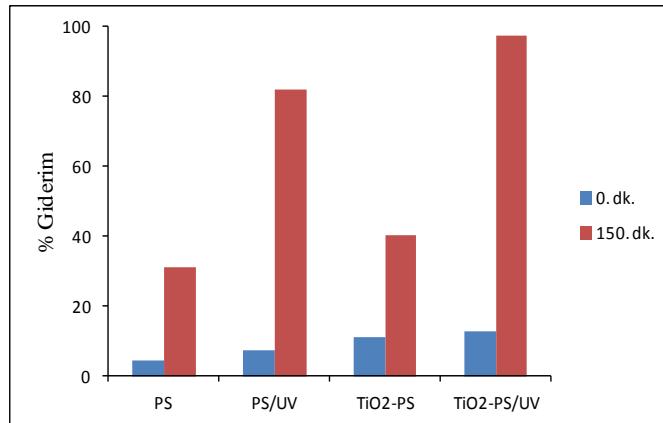


Şekil 37. MM’nin fotokatalitik giderimi için standart kalibrasyon eğrisi

MM giderim çalışmalarında ışınlama yapılmadan önce 3 mg/L MM çözeltisi ve katalizör karanlık ortamda boyanın adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla 150 dakika magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra UV ışınına (150 dk.) maruz bırakıldı. Diğer deney düzeneğinde ise aynı sistem karanlık ortamda bekletilmeden doğrudan UV ışınına (150 dk.) maruz bırakılarak adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin fotokatalitik giderime etkisi incelenmiştir. Tez kapsamında sunulan tüm veriler üç tekrarın ortalaması olup bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Tüm grafik ve veri tablolarında belirtilen değerlerin bağıl standart sapmaları %10'un altındadır. Bu nedenle verilerde gösterilmemiştir.



(a)



(b)

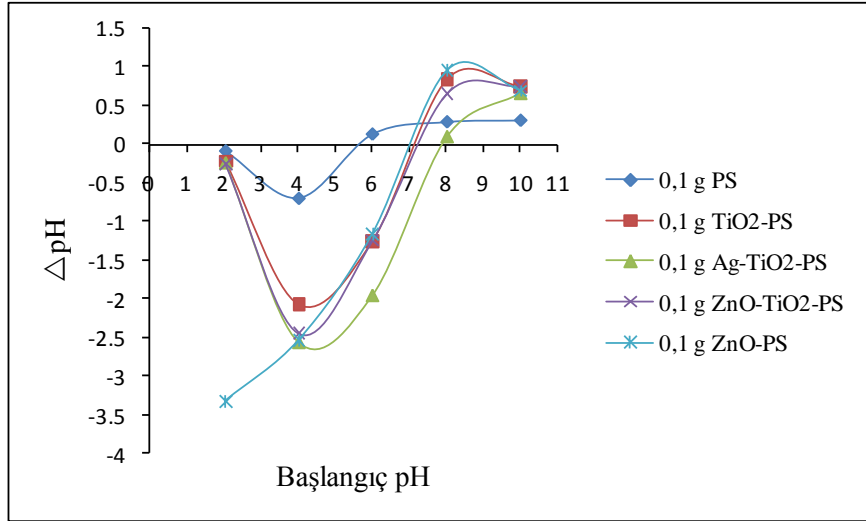
Şekil 38. 3 mg/L derişimli MM'nin fotokatalitik giderimine adsorpsiyon dengesinin etkisi:
 (a) Ön bekletme uygulamadan,
 (b) 150 dk. ön bekletme sonrası

TiO₂-PS varlığında 365 nm UV ışınına maruz bırakılmadan önce 150 dakika karanlıkta bekletilen MM çözeltisi fotokatalitik giderimi % 97,30 iken, karanlıkta bekletilmeyende % 96,90'luk giderim sağlanmıştır. Giderim yüzdelerinin birbirine yakın olmasından dolayı UV ışını uygulanmadan önce katalizör ve boya çözeltisini karanlıkta bekletmenin fotokatalitik giderime önemli bir etkisinin olmadığı açıktır. Bu nedenle izleyen çalışmalarda UV ışınlanmasından önce MM-katalizör süspansiyonları karanlıkta bekletilmemiştir. Bu da MM giderimi için ekstra bir süre gerektirmediğinden oldukça önemlidir.

3.3.1.1. MM'nin Giderimine Başlangıç pH'ının Etkisi

Atık sulardaki boyaların fotokatalitik giderimini etkileyen bazı parametreler vardır. Bunlar, giderimi yapılacak çözeltinin pH'ı ve konsantrasyonu, yükseltgeyici ajanlar, dopant içeriği ve katalizörün miktarıdır (Akpan ve Hameed, 2009; Sivalingam vd., 2003; Sun vd., 2008). Farklı pH değerleri fotokatalizörün yüzey yüklerinde ve giderimi yapılacak çözeltinin iyonlaşmasında farklılıklara neden olur. Bu durum maddenin katalizör yüzeyine adsorpsiyonunu etkiler. Fotokatalitik giderimde adsorpsiyon önemli rol oynamaktadır çünkü giderimi yapılacak çözeltinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu arttıkça, fotokatalitik giderim hızı ve yüzdesi artmaktadır (Akpan ve Hameed, 2009; Hudaya, 2008). pH etkisi temelde hazırlanan malzemelerin sıfır yük noktasındaki pH'ıyla ilgilidir. Çözeltinin pH'ı, yarı iletken katalizörler için sıfır yük noktası olarak tanımlanan pH_{pzc} 'den daha büyük olduğunda katalizör yüzeyi negatif yüklüdür ki bu da katyonik boyaların adsorpsiyonunu kolaylaştırır. TiO₂ pH_{pzc} değeri yaklaşık olarak 6,25'dir (Kormann vd., 1991). ZnO fotokatalizörünün ise 8,3'dür (Khalil vd., 1998). Bu iki değer literatürde mevcut olmasına karşın tez kapsamında hazırlanan fotokatalizör yüklemesi yapılmış materyallerin pH_{pzc} değerleri bilinmemektedir. Bu amaçla bir seri çalışma yapılarak test edilen tüm materyallerin pH_{pzc} değerleri Bölüm 2.1.9.1 deki deneysel yollar izlenerek ölçülmüştür. PS, TiO₂-PS, Ag-TiO₂-PS, ZnO-PS ve ZnO-TiO₂-PS için pH değişim verileri Şekil 39'da görülmektedir. Bu verilerden elde edilen pH_{pzc} değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Tabloda verilen değerler göz önüne alındığında nötrale yakın bölgede pH 6-8 aralığında yüzey boya adsorpsiyonu için uygun olup bu da fotokatalitik giderime olumlu katkı sağlayacaktır. Bir önceki çalışmada 150 dakikalık bekletmenin fotokatalitik giderime çok önemli katkısı olmadığı ancak adsorpsiyona önemli katkısı olduğu belirtilmiştir. Eğer sadece adsorpsiyon

çalışması yapılmış olsaydı bu çalışma pH_{pzc} değerlerinde tekrarlandığında önemli bir bulgu olabilirdi. Çok düşük derişimli MM (3 mg/L) ile yapılan bu çalışmalarda gerek ön bekleme süresi gerekse pH_{pzc} çok etkin olmamakla beraber daha derişik çözeltiler için önemli olabilir. Bu nedenle çalışma hem başlangıç pH'larını hem de MM'nin başlangıç derişimlerinin etkisini izlemek amacıyla devam ettirilmiştir.



Şekil 39. pH_{pzc} tayini için başlangıç pH'ına karşı ΔpH (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) grafiği

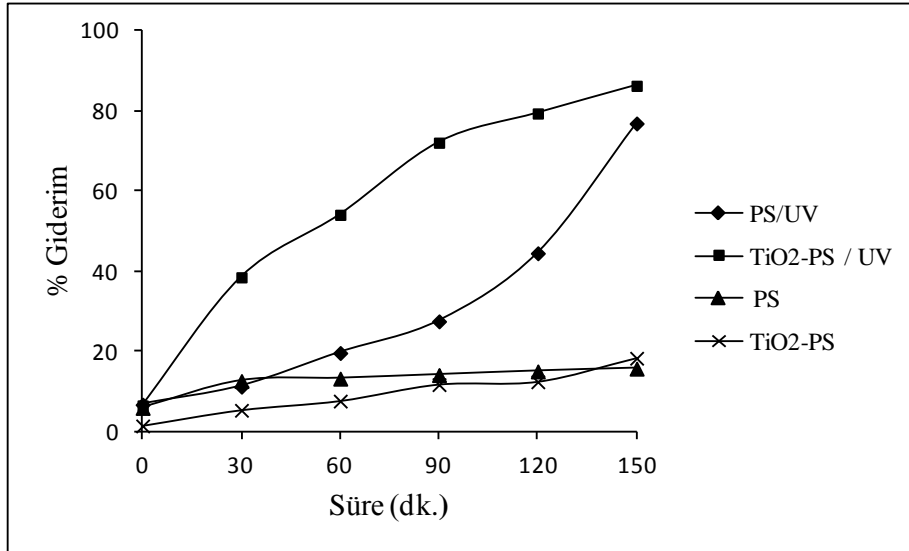
Tablo 6. Hazırlanan malzemelerin pH_{pzc} değerleri

	PS	TiO ₂ -PS	Ag-TiO ₂ -PS	ZnO-PS	ZnO-TiO ₂ -PS
pH_{pzc}	5,5	7,2	7,8	7,1	7,3

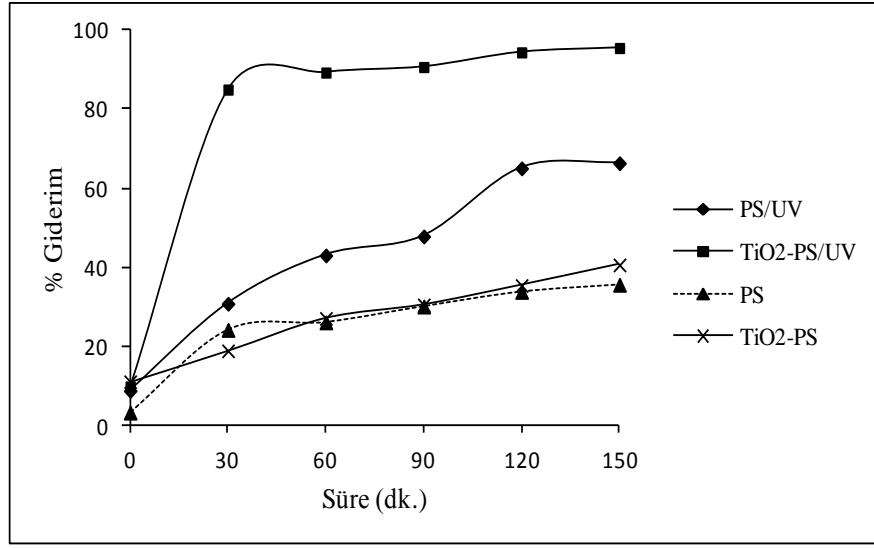
Boyaların fotokatalitik gideriminde en önemli kontrol parametrelerinden biri çözeltilerin pH'ıdır. Boyaların fotokatalitik giderimi birbirine göre farklılık gösterir. Bazıları düşük bazıları da yüksek pH değerlerinde etkindir. Bu durum boyanın anyonik ya da katyonik boyar yapısında olmasıyla ve pH_{pzc} değerleri ile ilgilidir.

Aynı zamanda fotokatalitik aktivitedeki en önemli etken OH^- ve h^+ aracılığıyla üretilen $\cdot OH$ radikallerinin varlığıdır. Boşluklar düşük pH değerlerinde baskın yükseltgeyici türlerken, $\cdot OH$ radikalleri nötral ve yüksek pH seviyelerinde baskın yükseltgeyici türlerdir. Bazı çözeltilerde TiO₂ üzerindeki hidroksil iyonlarının daha çok olması $\cdot OH$ radikallerinin oluşmasını kolaylaştırmaktadır. Bu durum fotokatalitik aktiviteyi

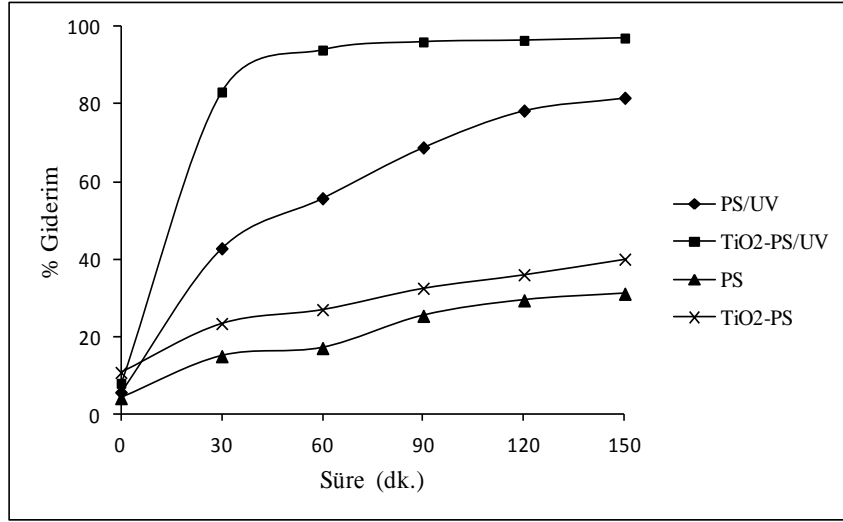
artırmaktadır. Fakat atık su arıtımı sonrası suyun pH'ını daha düşük değerlere indirmek için ek bir işleme ihtiyaç duyulur. Diğer bir nokta ise asidik koşullarda TiO_2 taneciklerinin aglomerleşerek yüzey alanlarını azaltmasıdır. Bu durumda TiO_2 taneciklerinin gelen ışınları absorplamaları zorlaşırken buna ek olarak da adsorplama alanları azalacağından parçalanacak türlerin TiO_2 yüzeyine adsorplanma olasılığı azalmaktadır. Bu nedenle fotokatalitik aktivite düşmektedir (Hudaya, 2008; Akpan ve Hameed, 2009). Bütün bu etkileri içermesi amacıyla atık sulardan uzaklaştırılacak boyanın yapısı ve bozunmaları için gerekli olan doğru pH değerlerinin tespit edilmesi gerekmektedir (Syofian ve Nakashima, 2008). MM'nin giderimine başlangıç pH etkisi PS ve TiO_2 -PS için pH 2-10 aralığında incelenmiş ve veriler Şekil 40-45'te gösterilmiştir.



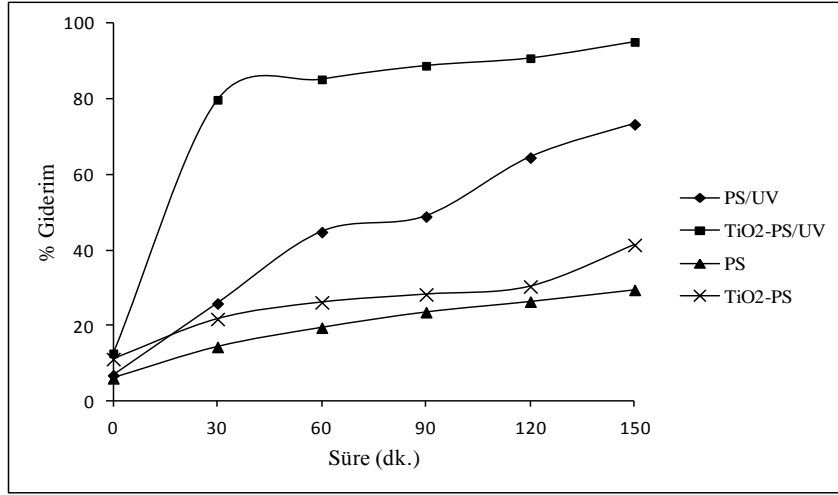
Şekil 40. MM'nin TiO_2 -PS veya PS ile pH 2'de fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM} =15 mL)



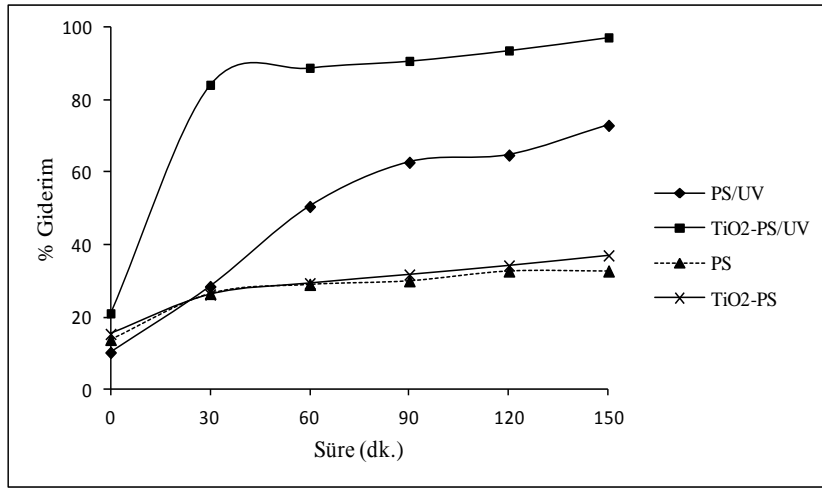
Şekil 41. MM'nin TiO₂-PS veya PS ile pH 4'de fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM}=15 mL)



Şekil 42. MM'nin TiO₂-PS veya PS ile pH 6'da fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM}=15 mL)

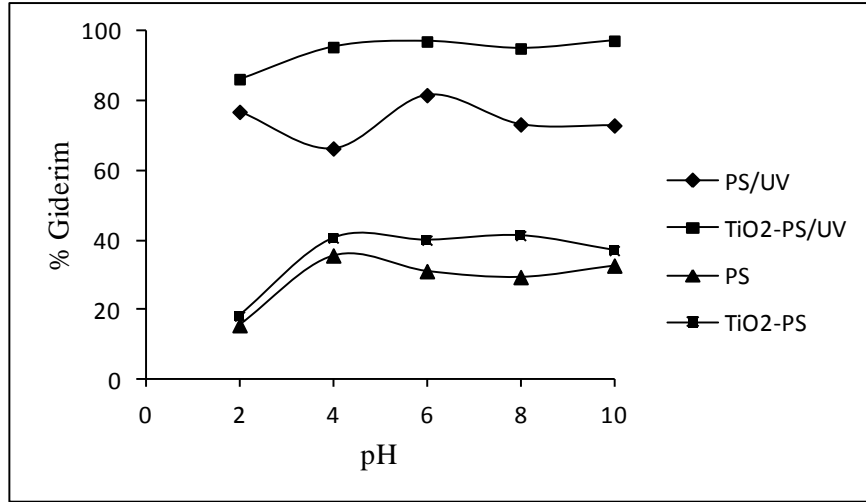


Şekil 43. MM'nin TiO₂-PS veya PS ile pH 8'de fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM}=15 mL)



Şekil 44. MM'nin TiO₂-PS veya PS ile pH 10'da fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM}=15 mL)

Tüm pH değerlerinde 150 dakikalık süreç için % giderim verilerinin net bir karşılaştırılması Şekil 45'te verilmiştir.



Şekil 45. MM'nin TiO₂-PS veya PS ile pH 2-10 aralığında fotokatalitik giderimi ([MM]=3 mg/L, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM}=15 mL, 150 dk. süre sonunda)

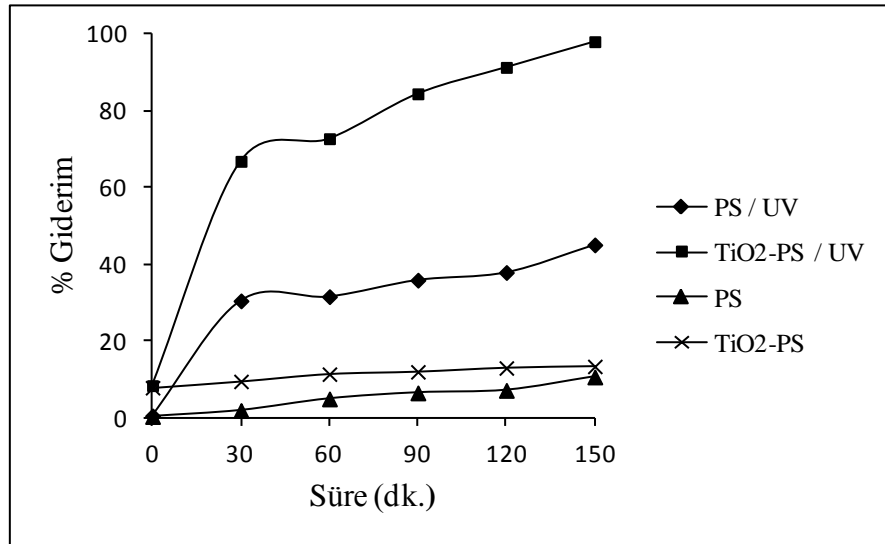
Şekilden de görüleceği gibi bütün pH değerlerinde UV (365 nm) ışın varlığında giderim oranları önemli ölçüde artmıştır. PS ile boya giderimi boyanın kendi pH değeri olan 6 da en yüksek iken TiO₂-PS ile giderimin pH'dan çok etkilenmediği görüldü. Asidik pH'da giderim verileri kısmen daha düşük olduğundan boyanın kendi pH'ında maksimum giderim elde edildiği sonucuna varıldı. UV ışını olmadan yapılan adsorpsiyon çalışmalarından TiO₂-PS varlığında maksimum metilen mavisi adsorpsiyonu (0,15 mg/g) boyanın kendi pH'ında (izoiyonik pH (pH 6)) ve bazik bölgede de aynı verim elde edilmiştir. PS varlığında ise maksimum metilen mavisi adsorpsiyonu (0,12 mg/g) pH 6 ve bazik pH larda elde edilmiştir.

Çalışmanın bundan sonraki kısmında optimum pH değeri 6 olarak belirlendi. Böylece atık sularda bulunan boyar maddelerin gideriminde model boya olarak seçilen metilen mavisinin gideriminde pH ayarlamasına gerek duyulmayacağı açıktır. İlave bir kimyasal maddeye gerek duyulmadığından elde edilen bu bulgu önemlidir.

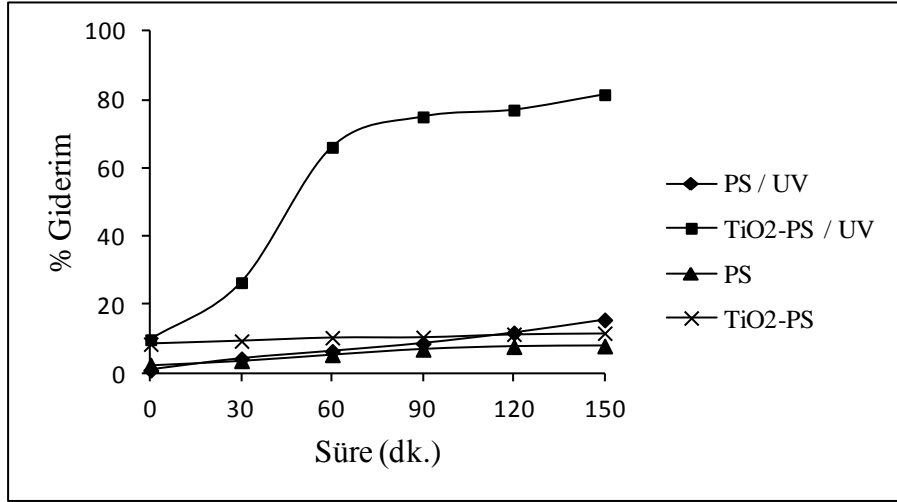
3.3.1.2. MM'nin Giderimine Başlangıç Metilen Mavisini Derişiminin Etkisi

Atık sulardan uzaklaştırılacak maddelerin derişimleri fotokatalitik süreçlerde önemlidir. Konsantrasyon değeri optimum değeri aştığında TiO₂ katalizörü yüzeyinde çok fazla adsorplanmış madde oluşur. Bu durum katalizörün yüzey alanının azalmasına ve

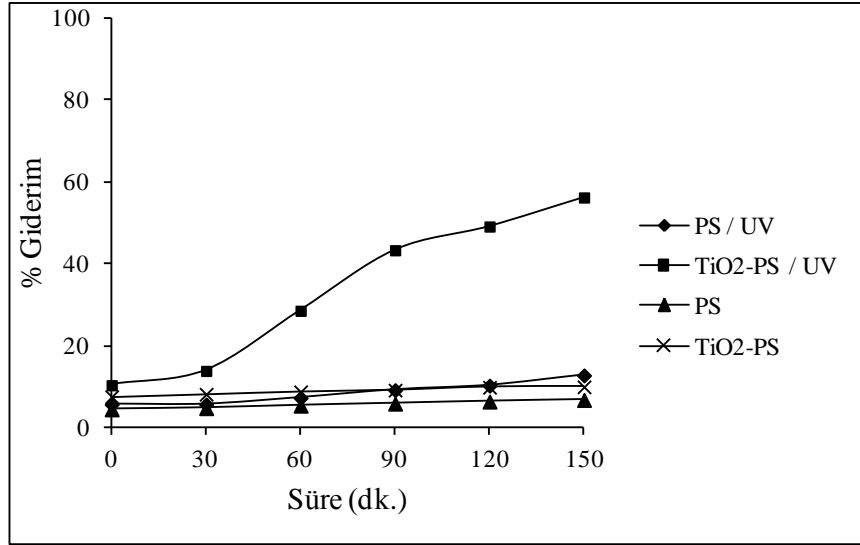
fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olur (Hudaya, 2008; Akpan ve Hameed, 2009). Boya derişiminde ki artış, boya çözeltisine giren fotonun çözelti içinde daha uzun yol almasını gerektirir. Yüksek boya derişiminde boya molekülleri katalizörden daha fazla UV ışınını absorbe ederek katalizörün etkinliğini azaltabilir (Gong vd., 2011). Şekil 45'te sadece PS varlığında 150 dakikalık UV ışınlamasının %65-80 giderim sağlayabildiği açıktır. Ancak bu giderim 3 mg/L gibi çok düşük derişimli boyanın UV ışınlarıyla bozunması sonucudur ve PS'in katalitik bir etkisi söz konusu değildir. Oysaki boya başlangıç derişimi arttığında TiO₂'in fotokatalitik etkisinin daha önemli hale geleceği düşünülmektedir. Bu amaçla boya gideriminde sabit PS veya TiO₂-PS kütlesinde artan başlangıç boya derişimleri (15-105 mg/L) test edildi ve elde edilen veriler Şekil 46-52'de verilmiştir.



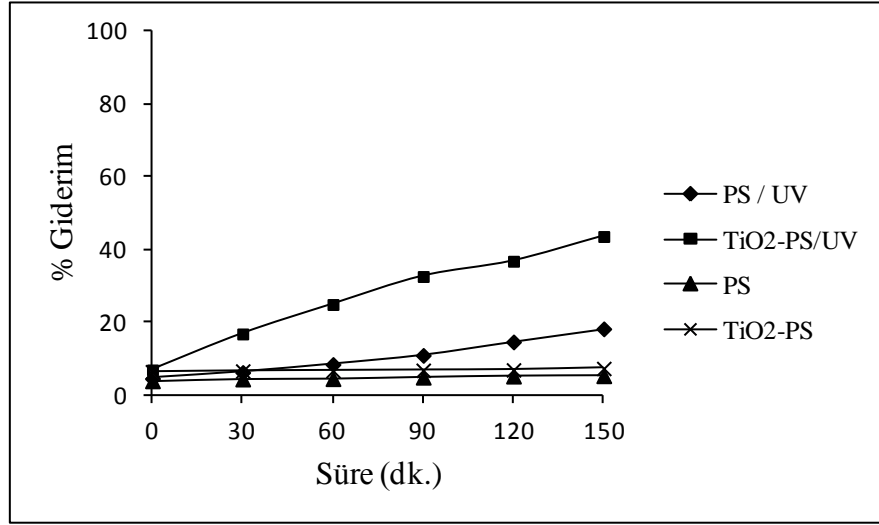
Şekil 46. 15 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi
(pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM}=15 mL)



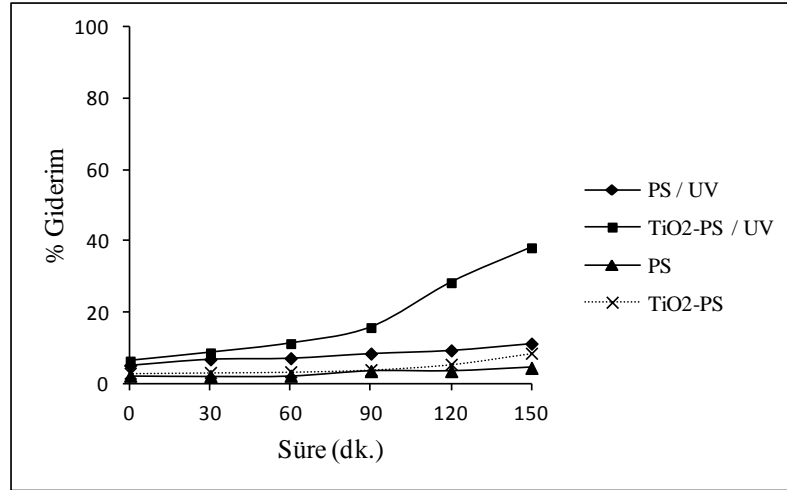
Şekil 47. 30 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi
(pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL)



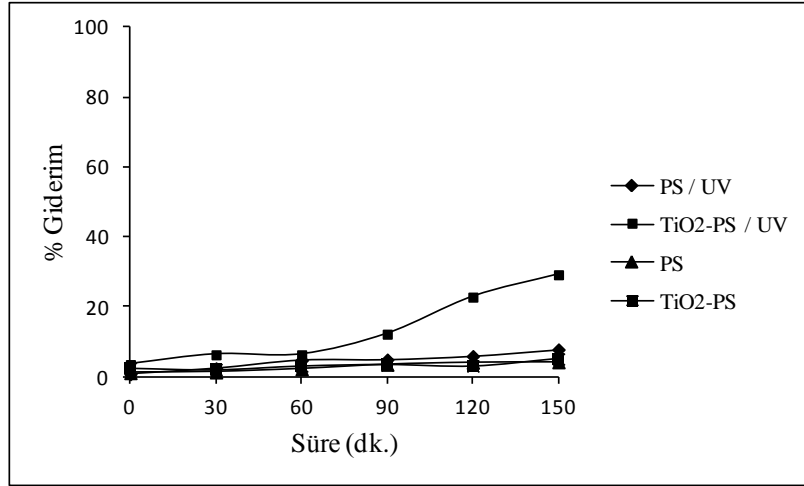
Şekil 48. 45 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi
(pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $V_{MM}=15$ mL)



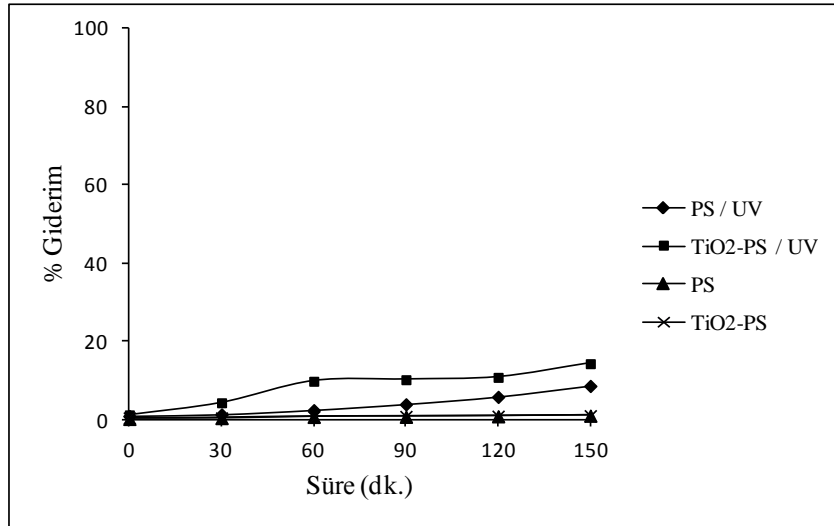
Şekil 49. 60 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi
(pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM} =15 mL)



Şekil 50. 75mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi
(pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM} =15 mL)

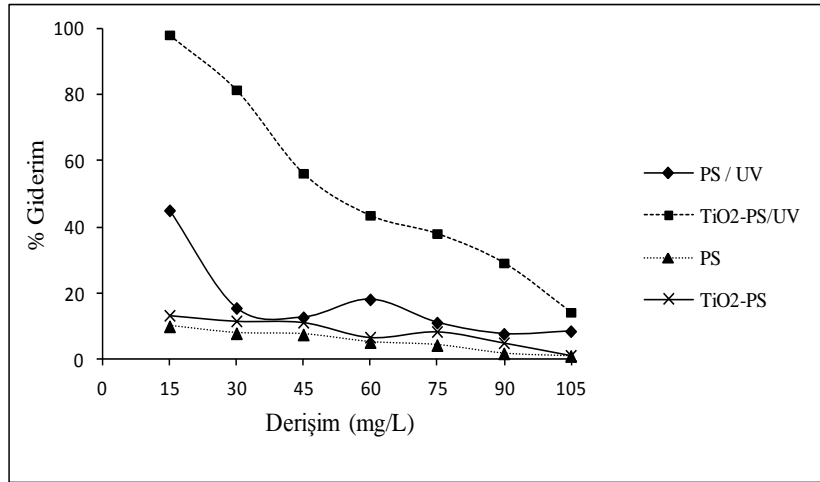


Şekil 51. 90 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM} =15 mL)



Şekil 52. 105 mg/L MM'nin fotokatalitik giderimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM} =15 mL)

Şekiller 45-52'de çok daha net bir şekilde görüleceği üzere çözelti hacmine düşen UV ışını miktarı aynı olduğundan sadece UV ile giderim değerleri (PS/UV için) oldukça düşük kalmıştır. Beklendiği üzere TiO_2 'nin fotokatalitik etkisi yüksek derişimlerde dahi açık bir şekilde görülmektedir. MM başlangıç derişimi 15-105 mg/L aralığında 150 dakikalık ışınlama süreleri için elde edilen % giderim değerleri Şekil 53'te verilmiştir.



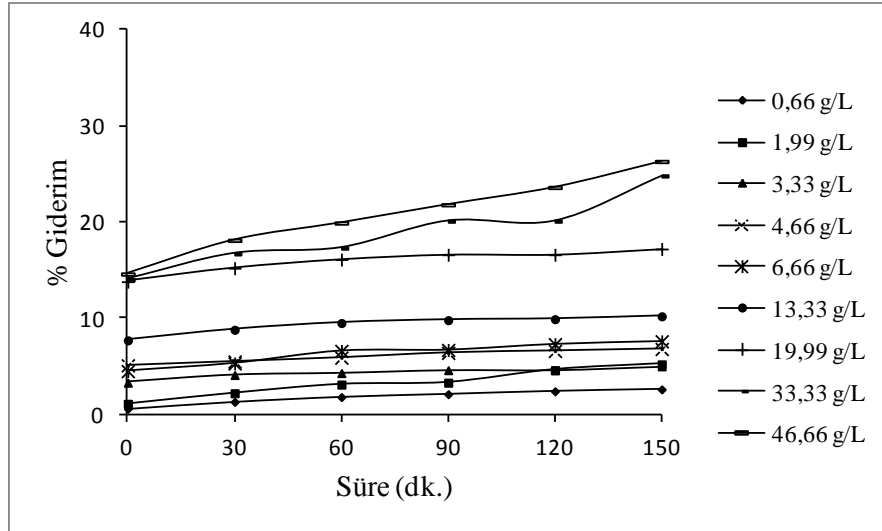
Şekil 53. MM'nin başlangıç derişimine bağı olarak % giderim değerlerinin değişimi (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, $\lambda=365$ nm, ışınlama süresi=150 dk., $V_{MM}=15$ mL)

Derişim artışı ile giderim oranları karanlık ortamda önemli değişiklik göstermezken UV varlığında ciddi değişimler elde edildi. Sabit PS veya TiO_2 -PS kütlesi için beklendiği üzere artan MM derişimlerin daha düşük giderim oranları elde edildi. Ancak belirtmek gerekir ki 0,1 g TiO_2 -PS varlığında 60 mg/L gibi yüksek bir derişimde bile %50 oranında giderim sağlanabilmiştir. Bu giderim sadece adsorpsiyon değil aynı zamanda boyanın fotokatalitik olarak da bozundurulduğunun göstergesidir. Zira sadece PS varlığında aynı süreçte 365 nm UV ışınlaması ile elde edilen giderim çok daha düşük değerlerdedir (% 18). Eğer boya sadece UV etkisi ile bozunuyor olsaydı bu verilerin birbiri ile oldukça yakın olması gerekirdi. Daha yüksek derişimlerde ise giderim oranları PS ile sağlanandan hala yüksek olmasına karşın giderek düşmüştür. Başlangıç MM derişimi 15 mg/L'den 105 mg/L'ye arttırıldığında, giderim verimi TiO_2 -PS/UV ortamında %98,12'ten % 14,30 'e, PS/UV ortamında %45,13' den %8,61'e düşmüştür. UV kullanılmadığı ortamlarda ise TiO_2 -PS varlığında adsorpsiyon 15-60 mg/L arasında 0,29 mg/g'dan 0,92 mg/g'a artarken 60 mg/L' den sonra ise sabit kalarak doygunluğa ulaşmıştır. Sadece PS varlığında ise 0,24 mg/g'dan 0,60 mg/g'a artarken 45 ppm den sonra ise adsorpsiyon veriminde pek fazla bir değişiklik olmamıştır. Başlangıç MM derişimi 15 mg/L'den 105 mg/L'e arttırıldığında, adsorpsiyon yüzdesi TiO_2 -PS ortamında %13,40'dan % 1,30'a azalmıştır. PS varlığında ise %10,10'dan % 1,10'a azalmıştır. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin yüksek MM derişimlerinde aşırı doygunluğa ulaşmasından dolayı giderim yüzdesi azalmaktadır. Bunun bir açıklaması da yüzeydeki yarışmalı adsorpsiyondur.

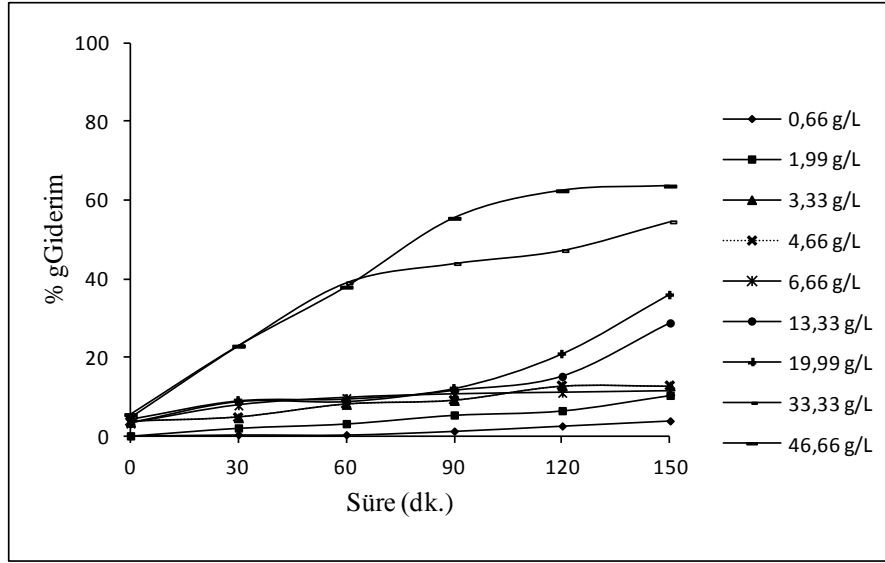
$\cdot\text{OH}$ radikalleri TiO_2 katalizörü yüzeyinde adsorbe olmuş olan OH^- iyonları tarafından meydana getirilir. Aynı zamanda organik bir tür olan MM de katalizör yüzeyine adsorbe olmak istediğinden yüzeydeki katalitik boşluklara OH^- iyonlarının geçmesini zorlaştırarak $\cdot\text{OH}$ radikallerin oluşumunu yavaşlatarak fotokatalik etkinliği düşürmektedir.

3.3.1.3. MM'nin Giderimine Başlangıç Katalizör miktarının Etkisi

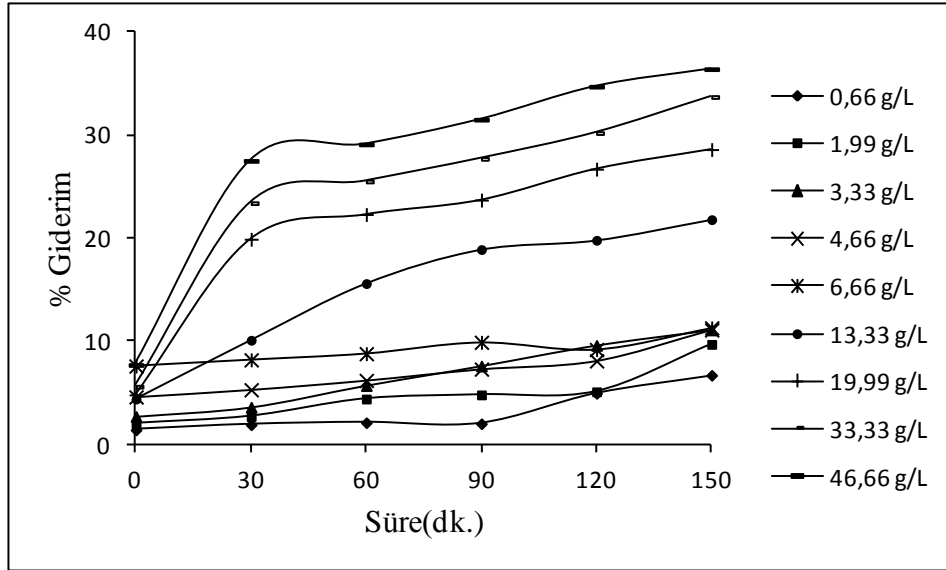
Fotokatalizör miktarının etkisini belirlemek amacıyla maksimum giderim oranının elde edildiği 45 mg/L sabit başlangıç derişimindeki MM çözeltileri ile çalışıldı. Katalizör kütlesi 0,66-46,66 g/L aralığında değiştirildi. MM'nin doğal pH'ında 0,66-46,66 g/L derişim aralığı için elde edilen sonuçlar Şekil 54-57 de sunulmaktadır. Katalizör kütlesinin 46,66 g/L'nin üzerinde çalışılmasını engelleyen temel etken hacim etkisidir. Bu kütlenin üzerinde çözeltilerin bulunduğu kap PS veya TiO_2 -PS ile dolacağından karıştırma mümkün olmamaktadır.



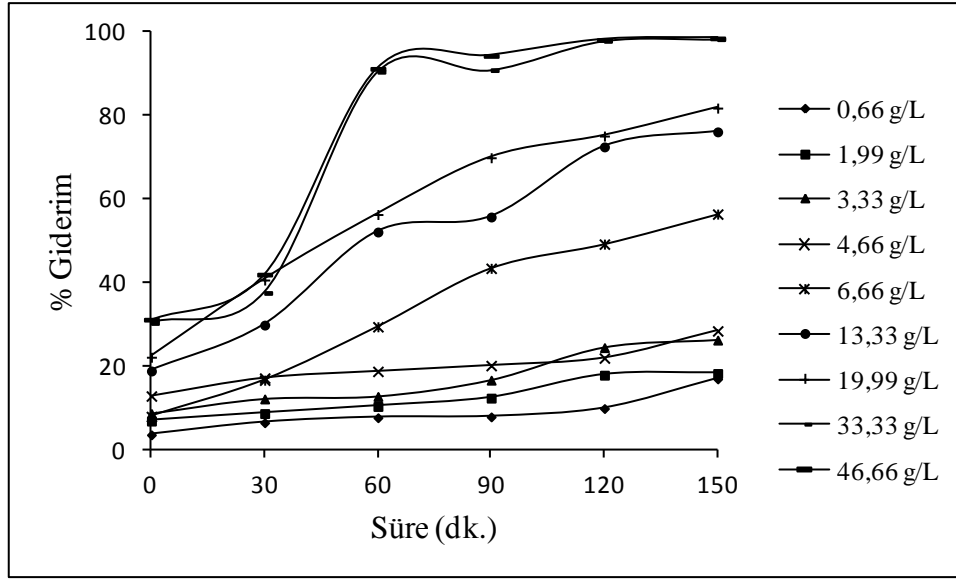
Şekil 54. 0,66 g/L-46,66 g/L arasında değişen PS miktarlarında karanlıkta elde edilen % giderim grafiği



Şekil 55. 0,66 g/L-46,66 g/L arasında değişen PS miktarlarında 365 nm UV ışığında elde edilen % giderim grafiği



Şekil 56. 0,66 g/L-46,66 g/L arasında değişen TiO₂-PS miktarlarında karanlıkta elde edilen % giderim grafiği



Şekil 57. 0,66 g/L-46,66 g/L arasında değişen TiO₂-PS katalizör miktarlarında 365 nm UV ışığında elde edilen % giderim grafiği

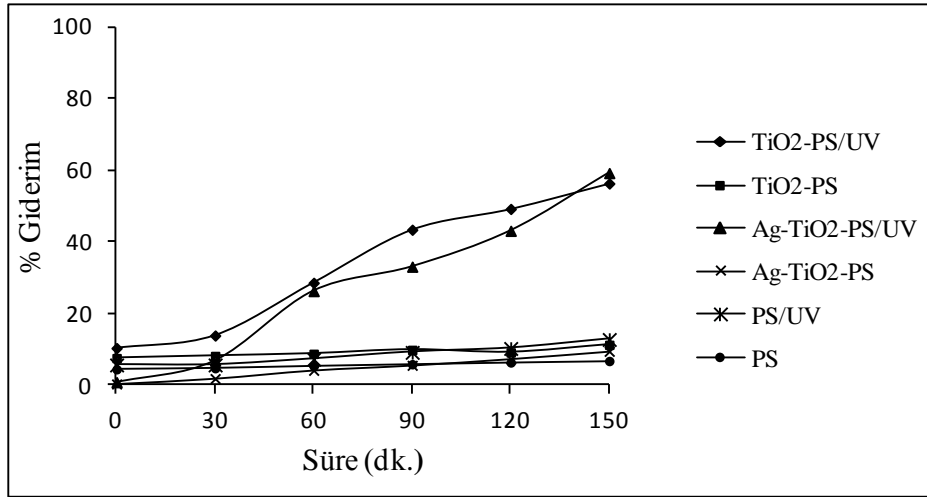
Boya çözeltisi PS veya TiO₂-PS tanecikleri ile ne kadar uzun süre temasta kalırsa adsorpsiyonda o kadar yüksek olmaktadır. Şekil 54 ve 56 verileri karşılaştırıldığında TiO₂-PS taneciklerinin daha yüksek absorpsiyon değerlerine sahip olduğu açıktır.

Katalizör derişimi 0,66 g/L'den 46,66 g/L'ye arttırıldığında, 365 nm UV lambasıyla ışınlamada giderim yüzdesi TiO₂-PS de % 16,90'dan 98,50'e artarken yüklemeye yapılmamış PS de ise % 3,90'dan % 63,60'ya artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi ise TiO₂-PS de 4,80 mg/g'dan 0,40 mg/g'a azalırken, 150 dakika temas süresinde adsorpsiyon yüzdesi % 6,70'den % 36,40'a yükselmiştir. Sadece PS varlığında ise adsorpsiyon kapasitesi 1,80 mg/g'dan 0,30 mg/g'a azalırken adsorpsiyon yüzdesi % 2,60'dan % 26,30'a artmıştır.

Katalizör miktarının artmasıyla adsorbe olan boya moleküllerinin sayısı artmaktadır. Işınlama alanında moleküllerin yüksek yoğunluğunun bir sonucu olarak MM'nin fotokatalitik giderimi de artar. Fakat çok yüksek katalizör derişimlerinde ışık geçirgenliği azalır. Işık saçma etkisinin artmasının sonucu doğrudan TiO₂ taneciklerinin kullanıldığı fotokatalitik sistemlerde giderim sabit kalmakta veya önemli ölçüde azalmaktadır (Franco vd., 2009). TiO₂-PS veya PS ile MM gideriminde çalışılan sistemlerde katalizör herhangi bir bulanıklık oluşturmamaktadır. Katalizörün ortamdan uzaklaştırılması sonrası oldukça berrak çözeltiler elde edilmektedir. Dolayısıyla kataliz derişimi arttıkça giderim yüzdesi sabit kalmakta veya artmaktadır.

3.3.1.4. Fotokatalitik Materyallerin MM Gideriminde Aktivitelerinin Karşılaştırılması

Fotokatalitik aktiviteyi artırmak amacıyla Bölüm 2.1.5-2.1.7 de anlatıldığı gibi hazırlanan materyallerin (Ag-TiO₂-PS, ZnO-TiO₂-PS, ZnO-PS) fotokatalitik aktiviteleri, TiO₂-PS ve PS ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 15 mg/L veya 45 mg/L başlangıç derişimli çözeltilerle çalışmak uygun görünmektedir. Eğer bu yükleme etkin ise TiO₂-PS'in orta derecede etkin olduğu bir derişim için çalışmak ve verileri karşılaştırmak daha doğru olacaktır. Bu amaçla 45 mg/L derişimindeki MM'nin giderimi için elde edilen veriler Şekil 58-60'da verilmiştir.

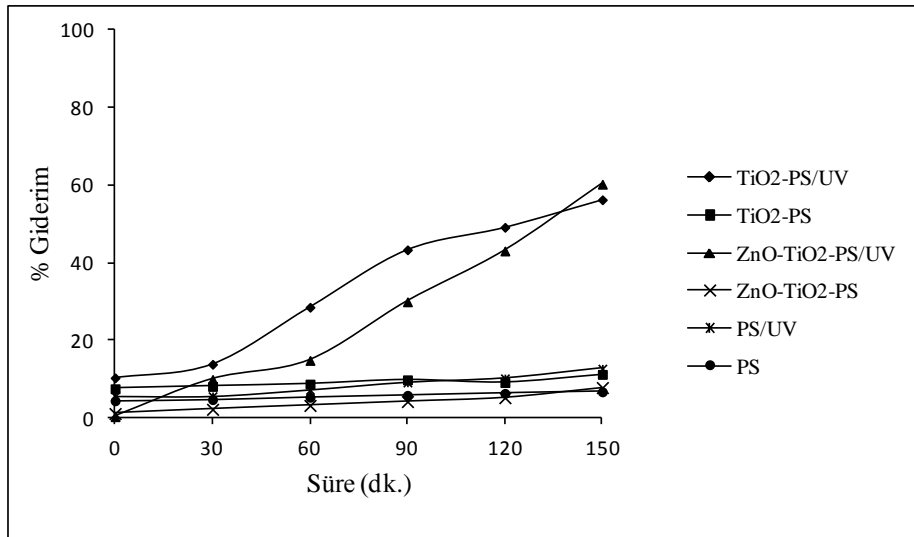


Şekil 58. MM gideriminde Ag-TiO₂-PS, TiO₂-PS ve PS'in fotoaktivitelerinin karşılaştırılması (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM}=15 mL)

Şekil 58'deki verilere göre 150 dk. ışınlama sonrasında TiO₂-PS ile MM'nin %56,30; Ag-TiO₂-PS ile % 59,21; sadece PS varlığında % 12,80'lik giderim sağlanmıştır. 150 dk. ışınlama yapılmayarak elde edilen giderim değerleri ise şöyledir; TiO₂-PS ile MM'nin %11,30; Ag-TiO₂-PS ile % 9,52; sadece PS varlığında ise % 6,83' dür. PS yüzeyine tutturma öncesi %1 oranında Ag yüklemesi ile oluşturulan Ag-TiO₂-PS ile önemli olmayacak derecede daha iyi giderim verileri elde edilmiştir.

Boya moleküllerinden uyarılan elektron, TiO₂ katalizörünün iletkenlik bandına gönderilir ve boya yüzeyinde oluşan katyon radikali, metilen mavisini ürünlerine oksitlemek için giderim reaksiyonlarına maruz kalır. Bu durum Ag-TiO₂'in fotoaktivitesini etkiler. Ag⁺ iyonu, verimli bir şekilde katalizörün yüzeyinde ışınla üretilmiş yük

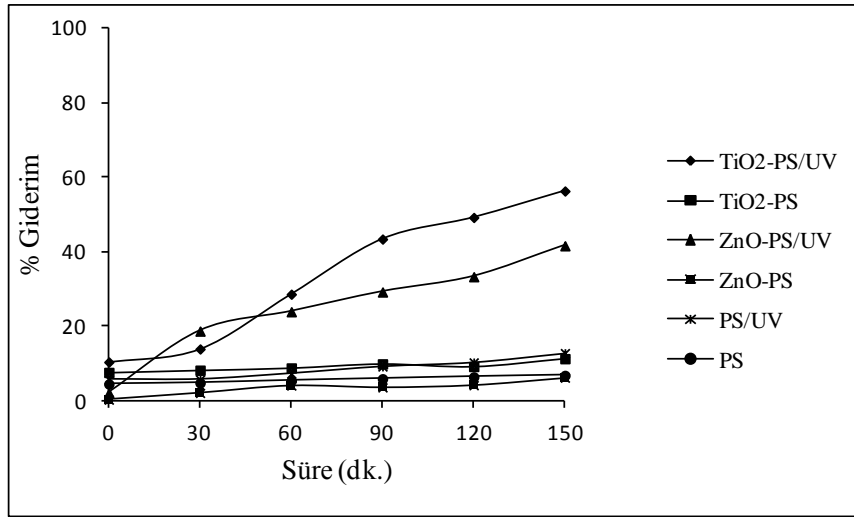
taşıyıcıların yeniden birleşmesini engeller. Ancak Ag^+ iyon derişimi %0,8'den 2'ye artırıldığı zaman katalizörün fotoaktivitesi olumsuz etkilenir. Yüklenen Ag^+ miktarı daha da artırıldığı zaman yük taşıyıcıların yeniden birleşmesinden dolayı fotokatalik aktivite azalma meydana gelir. Ag^+ iyonu, uygun derişimle yüklendiği zaman katalizörün yüzey alanını artırabilir. Böylelikle daha fazla boya molekülü katalizör yüzeyine adsorbe olur ve bir sonraki oksidasyon reaksiyonlarına maruz kalır (Mo vd., 1994; Li vd., 2011). Yukarıda açıklanan etkenler nedeniyle Ag-TiO₂ yüklenmiş PS katalizörünün MM giderimin de daha etkin olması beklenir. Ancak hem Ag, TiO₂'e %1 oranında yüklendiği hem de Ag-TiO₂'nin PS'e düşük oranda yüklenebildiği için Ag-TiO₂-PS'nin MM'nin giderimin de önemli bir katkı sağlamadığı söylenebilir.



Şekil 59. MM gideriminde ZnO/TiO₂-PS, TiO₂-PS ve PS'in fotoaktivitelerinin karşılaştırılması (pH 6, katalizör kütlesi=0,1 g, V_{MM}=15 mL)

Benzer bir karşılaştırma ZnO-TiO₂-PS ve ZnO-PS için de yapılmıştır. Aynı şartlar altında ZnO-TiO₂-PS için elde edilen veriler Şekil 59'da, ZnO-PS için elde edilen veriler ise Şekil 60'ta gösterilmiştir. 150 dakika ışınlama sonrasında TiO₂-PS ile MM'nin %56,30; ZnO-TiO₂-PS ile %60,31 giderim sağlanmıştır. 150 dk. ışınlama yapılmadan elde edilen giderim değerleri ise TiO₂-PS ile MM'nin %11,32; ZnO-TiO₂-PS ile %7,90'dur. Işık varlığında ZnO-TiO₂-PS ile alınan verimin TiO₂-PS'den daha iyi olduğu görülmektedir. ZnO-TiO₂-PS kompozitin tanecik boyutu, TiO₂ katalizörün tanecik boyutundan daha büyük olmasına rağmen fotokatalitik aktivitesi daha iyidir. ZnO-TiO₂ kompozitin yüksek

fotokatalitik aktivitesi TiO_2 yüzeyindeki ZnO 'nun rolüyle ilgilidir. Burada ışıkla uyarılmış TiO_2 'in iletkenlik bandından ışıkla uyarılan ZnO 'in iletkenlik bandına elektron transferi olur. Pozitif yüklü çukur (h^+) transferleri de TiO_2 'nin değerlik bandından ZnO 'in değerlik bandına olur. Bu etkili yük ayrımı $\text{ZnO-TiO}_2\text{-PS}$ 'nin fotokatalitik aktivitesini artırır (Sakthivel vd., 2003; Zou vd., 2009). Bu anlamda diğer bir açıklama da doğrudan ZnO yüklemesi yapılmış PS taneciklerinin MM giderim verileri Şekil 60'ta verilmiştir. ZnO-TiO_2 heteroyapısının, e^-h^+ yeniden birleşmesini azalttığı yönündedir. Elektronlar kompozit fotokatalizörün yüzeyine iletilir ve sonuçta redoks prosesinin oluşumunu artırır. Dolayısıyla boya moleküllerinin parçalanmasını artırır (Yang vd., 2009).

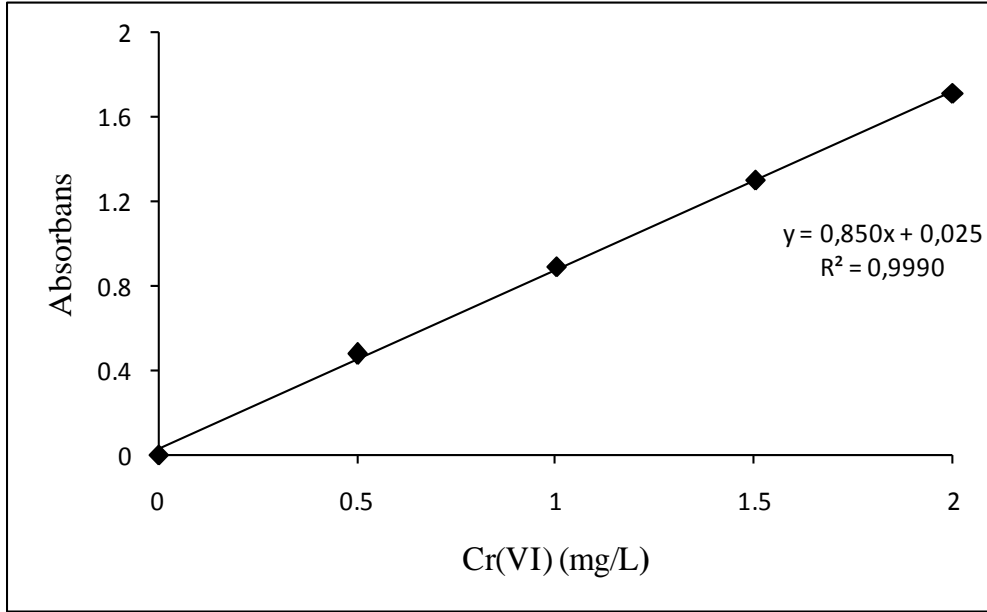


Şekil 60. MM gideriminde ZnO-PS , $\text{TiO}_2\text{-PS}$ ve PS 'in fotoaktivitelerinin karşılaştırılması (pH 6'da 0,1 g hazırlanan materyaller)

150 dakika ışınlama sonrasında $\text{TiO}_2\text{-PS}$ ile %56,30; ZnO-PS ile % 41,62 giderim sağlanmıştır. Işınlama yapılmaksızın elde edilen giderim değerleri ise şöyledir; $\text{TiO}_2\text{-PS}$ ile %11,32; ZnO-PS ile %6,93'dür. Işık varlığında $\text{TiO}_2\text{-PS}$ kompozit malzemesinden alınan verimin ZnO-PS malzemesiyle alınan sonuçtan daha iyi olduğu görülmektedir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa TiO_2 dışında Ag veya ZnO yüklemesi yapılan kompozit fotokatalizörler MM gideriminin de etkin değildir.

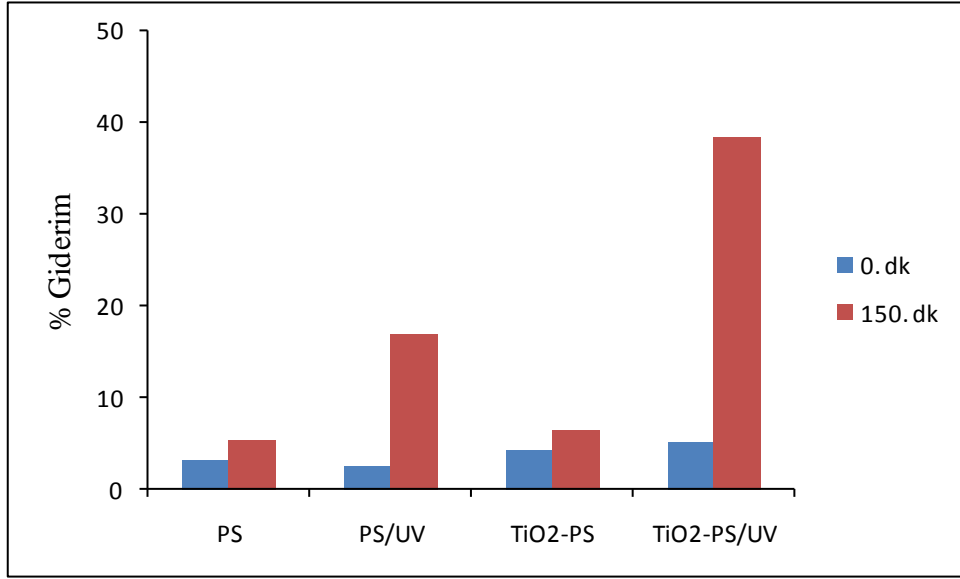
3.3.2. Cr(VI) Çözeltisinin Fotokatalitik Giderim Tepkimelerinin İncelenmesi

Cr(VI)'nın sulu çözeltide pH 2 de fotokatalitik giderim çalışmaları öncesi kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 55) ve grafikte bulunan denklem üzerinden Cr(VI) derişim hesabı yapıldı.

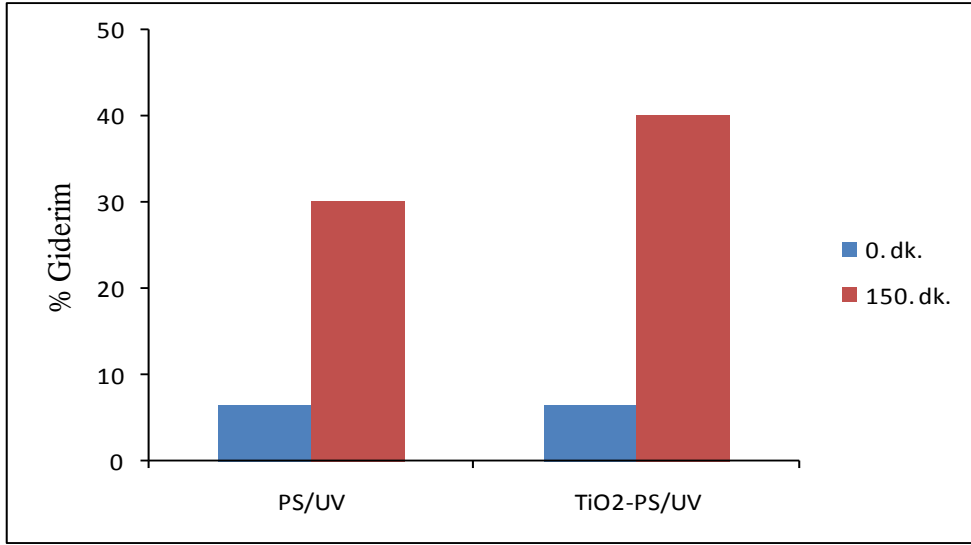


Şekil 61. Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi için standart kalibrasyon eğrisi

Cr(VI) gideriminde ışınlama yapılmadan önce 15 mg/L Cr(VI) çözeltisi ve katalizör pH 2 de karanlık ortamda adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla 150 dakika karanlıkta magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra UV ışınlarına maruz bırakıldı. Diğer deney düzeneğinde ise Cr(VI) çözeltileri katalizör varlığında ön karanlık ortamda bekletme işlemi uygulanmadan UV ışınlarına maruz bırakılarak adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin fotokatalitik giderime etkisi incelenmiştir. MM çalışmasından farklı olarak ışınlama için 365 nm ve 254 nm dalga boylu ışın kaynakları ayrı ayrı test edilmiştir. Daha düşük enerjili 365 nm dalga boylu ışınlar kullanılarak ön bekletme yapılmamış ve yapılmış örneklerden elde edilen giderim verileri Şekil 62'de verilmiştir.



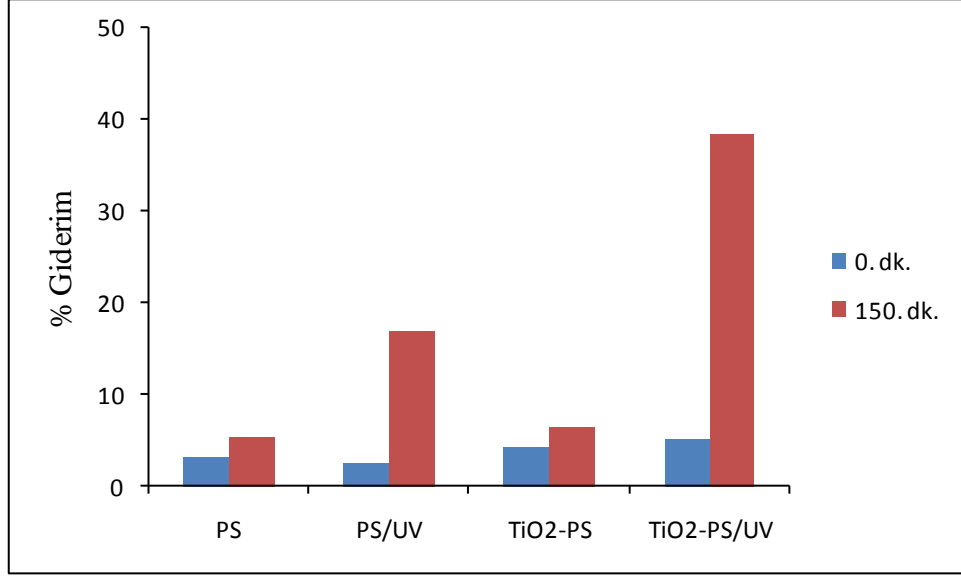
(a)



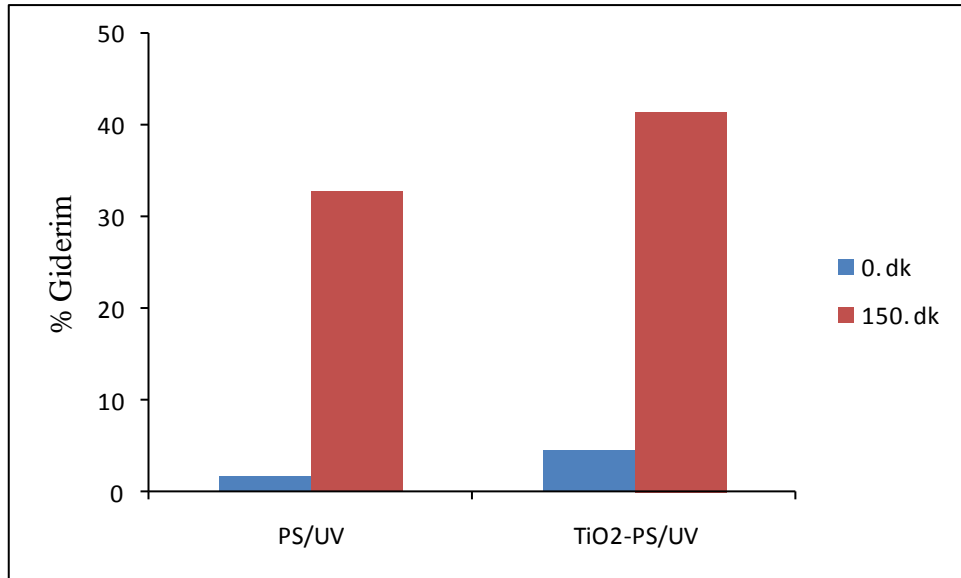
(b)

Şekil 62. 15 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltilisinin 365 nm UV ışınında fotokatalitik giderimine adsorpsiyon dengesinin etkisi: (a) Ön bekleme uygulamadan, (b) 150 dk. ön bekleme sonrası

Aynı şartlar altında 254 nm dalga boylu daha yüksek enerjili ışınla yapılan çalışmadan elde edilen veriler ise Şekil 63'te verilmiştir.



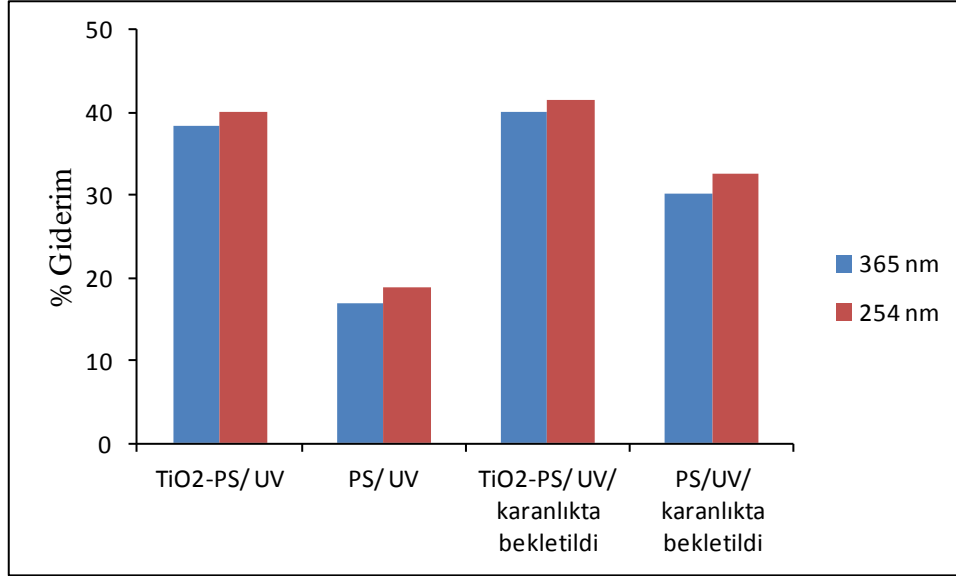
(a)



(b)

Şekil 63. 15 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltisinin 254 nm UV ışınında fotokatalitik giderimine adsorpsiyon dengesinin etkisi: (a) Ön bekletme uygulamadan, (b) 150 dk. ön bekletme sonrası

Cr(VI) iyonlarının PS ve TiO₂-PS ile gideriminin de farklı ışın kaynakları ile elde edilen giderim verileri Şekil 64'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 64. Cr(VI)'nin 150 dk. sonunda UV ışınında fotokatalitik giderimi

365 nm UV ışınına maruz bırakılmadan önce 150 dakika karanlıkta bekleyen Cr(VI) çözeltinin fotokatalitik giderimi TiO₂-PS varlığında %40,10'lik kısmı, karanlıkta bekletilmeden doğrudan UV ışına konulan Cr(VI) çözeltisinin ise %38,4'lük kısmı fotokatalitik olarak giderilmiştir. 254 nm UV ışınına maruz bırakılmadan önce 150 dakika karanlıkta bekleyen Cr(VI) çözeltinin fotokatalitik giderimi TiO₂-PS varlığında %41,51'lik kısmı, karanlıkta bekletilmeden doğrudan UV ışınlaması yapılan konulan Cr(VI) çözeltisinin ise %40,12'lik kısmı fotokatalitik olarak giderilmiştir. Işınlamada kullanılan UV lambasının dalgaboyu artışıyla Cr(VI)'nin indirgenme yüzdesi az da olsa artmaktadır. Işın enerjisi artışıyla TiO₂ katalizörü daha fazla foton adsorblar ve yarı iletken yüzeyinde fotoaktif türlerin (e⁻/h⁺ çiftleri) oluşum hızını artırır. Böylelikle Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenme hızı uyarılan elektronlarla artırılabilir. Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenme hızının artması, bütün fotonların verimli bir şekilde kullanıldığını ve üretilen e⁻/h⁺ çiftlerinin kimyasal reaksiyonlarla yeniden birleşme hızından daha hızlı tüketildiğinin göstergesi olabilir (Behnajady vd., 2012; Terzian ve Serpone, 1995). Bu çalışmada giderim yüzdelerinin birbirine yakın olmasından dolayı UV ışına bırakılmadan önce karanlıkta bekletmenin fotokatalitik giderimde çok etkisinin olmadığı sonucuna varılabilir. Bu

nedenle ilerleyen çalışmalarda UV ışınlamasından önce Cr(VI) süspansiyonları karanlıkta bekletilmemiştir. Aynı zamanda kullanılan ışının dalga boyununda aktivite üzerine çok fazla etkisi olmadığı da açıktır. Bu nedenle düşük enerjili yüksek dalga boylu 365 nm UV lambasıyla Cr(VI)'nın fotokatalitik giderim çalışmaları yapılmıştır.

3.3.2.1. Cr(VI)'nin Giderimine Başlangıç pH'nın Etkisi

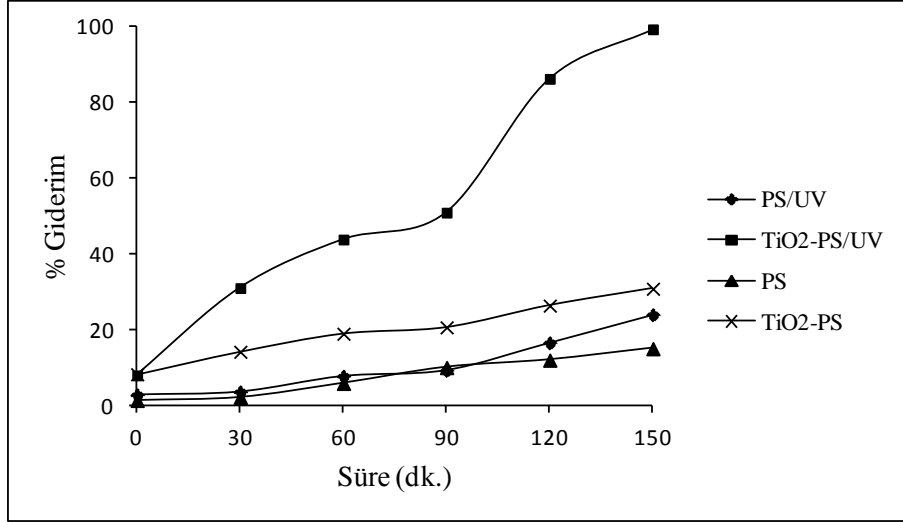
TiO₂'nin sıfır yük noktası pH'ı 6,0-6,4'dür. Mevcut çalışmalar ve literatür verileri TiO₂ yüzeyinin düşük pH'da çoğunlukla pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine pH'nın etkisi üç şekilde açıklanabilir. İlk etki Cr(VI) anyonunun arttırılmış adsorpsiyonudur. pH < 2 de nötral kromik asit molekülünün (H₂Cr₂O₄) baskın türü Cr(VI)'dır ve pH > 2 de negatif yüklü HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ ve Cr₂O₇²⁻ türleri halinde bulunur. İkinci etki pH 5'den 2'ye azaldıkça TiO₂ yüzeyinin daha pozitif yük taşımasıdır. Cr(VI) ve TiO₂ arasında elektrostatik etkileşim artar, bu durum Cr(VI)'nin adsorpsiyonunu arttırır (Fan vd., 2011). Üçüncü olarak çözelti pH'ı Cr(VI)'nin fotoindirgenmesi için termodinamik yürütücü kuvveti etkiler. Bu da Cr(VI)/Cr(III) redoks çifti ve TiO₂ iletkenlik bandı veya organik radikalleri içeren elektron alıcıları arasında potansiyel farklılık ile ilişkilidir.

Örneğin çözelti pH 0'dan 7'ye arttırıldığında indirgenme potansiyeli E^0 (Cr⁶⁺/Cr³⁺) değeri 1,35'den 0,38 V'a azalırken TiO₂'nin iletkenlik bandı -0,23'den -0,64 V'a değişir. Böylelikle pH'ın azalması potansiyel farkını pH 7'de 1.02 V'dan pH 0 da 1.58 V'a arttıracaktır. Sonuçta elektron transfer gücünü arttırmak fotokatalitik indirgenmeyi hızlandırıcı etki gösterecektir (Wang vd., 2010; Papadam vd., 2007; Aarthi ve Madras, 2008). Cr(VI) çözeltisinin fotokatalitik giderimine başlangıç pH'nın etkisi incelenmemiştir. Çünkü literatür bilgisinde en yüksek giderim değeri yaklaşık olarak pH 2 elde edilmiştir. Bundan dolayı pH etkisinin çalışmasına gerek duyulmamıştır. Cr(VI) giderim çalışmalarında optimum pH 2 olarak alınmıştır.

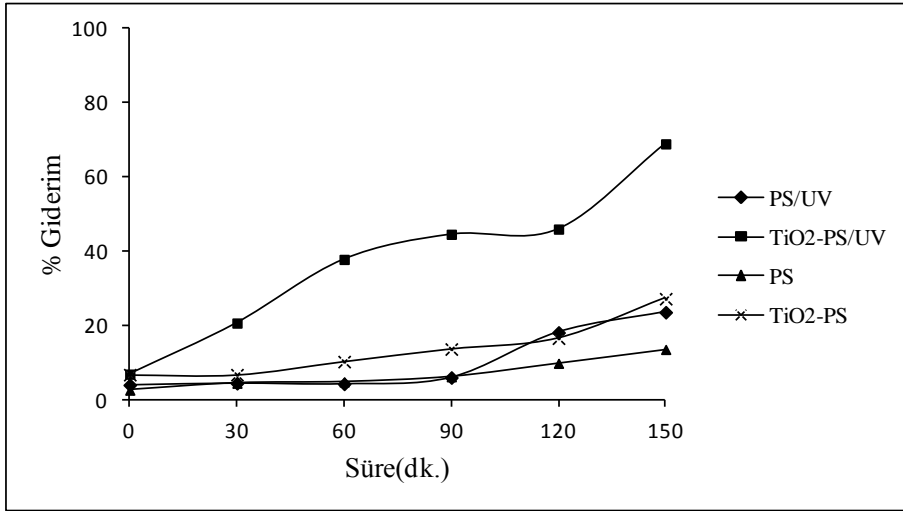
3.3.2.2. Cr(VI)'nin Giderimine Başlangıç Derişiminin Etkisi

Atık sulardan uzaklaştırılacak ağır metallerin derişimleri fotokatalitik süreçlerde önemlidir. Cr(VI)'nin başlangıç derişiminin artışıyla fotokatalitik indirgenme hızı önemli ölçüde azalmaktadır. Çünkü başlangıç derişiminin artışıyla kataliz yüzeyinin aktif

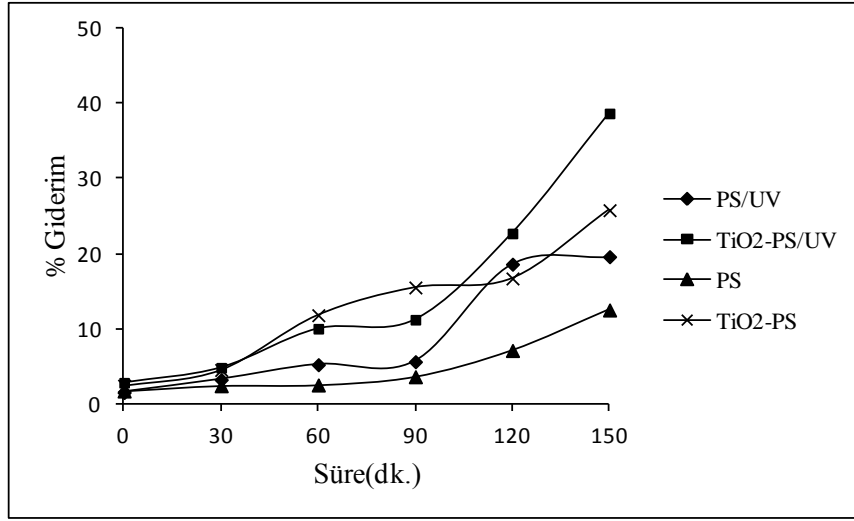
bölgelerine adsorbe olan ürünler daha fazla olacaktır ve indirgemeyi sağlamak için katalizöre ulaşması gereken ışın miktarı azalacaktır. Bu nedenle katalizörün etkinliği azalır (Das vd., 2006). Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde sabit PS veya TiO₂-PS kütlelerinde artan başlangıç Cr(VI) derişimlerinde (5-15 mg/L) test edilerek ve elde edilen giderim yüzdeleri Şekil 65-68'de verilmiştir.



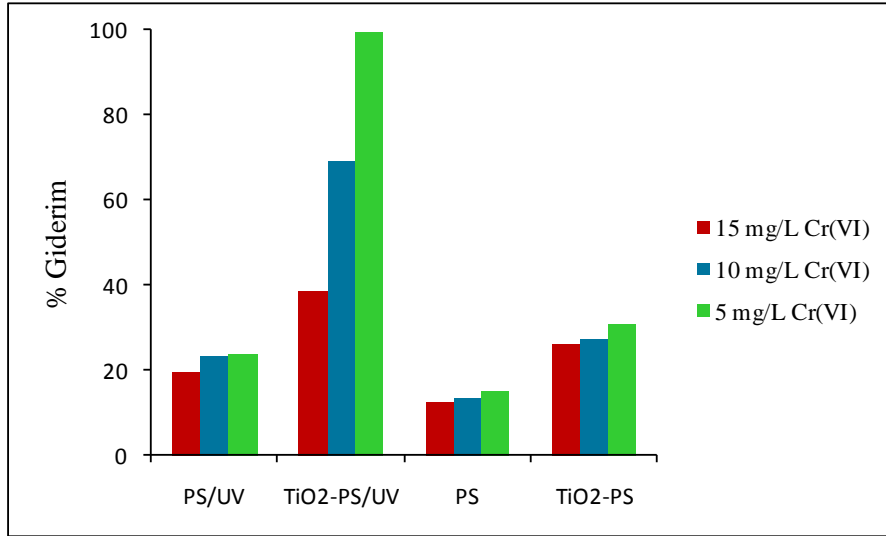
Şekil 65. 15 mg/L Cr(VI)'nin fotokatalitik giderimi
katalizör kütlesi=0,2 g, V_{Cr}=30 mL)



Şekil 66. 10 mg/L Cr(VI)'nin fotokatalitik giderimi
(katalizör kütlesi=0,2 g, V_{Cr}=30 mL)



Şekil 67. 5 mg/L Cr(VI)'nin fotokatalitik giderimi (katalizör kütlesi=0,2 g, V_{Cr} =30 mL)



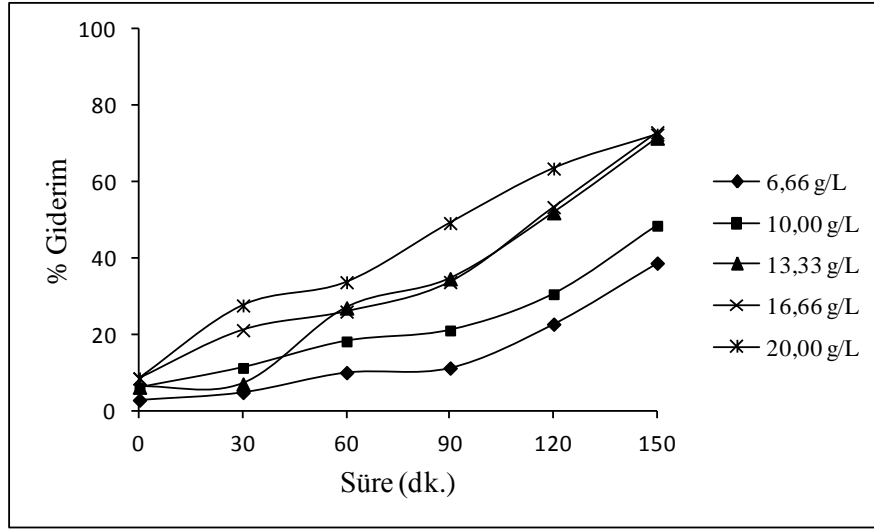
Şekil 68. 5-15 mg/L Cr(VI)'nin 150 dakika süre sonunda fotokatalitik giderimi (katalizör kütlesi=0,2 g, V_{Cr} =30 mL)

Karşılaştırma amacıyla her bir derişim için 150 dakikalık süreçte elde edilen giderim verileri Şekil 68'de sunulmuştur. Derişim artışı ile giderim oranları karanlık ortamda önemli değişiklik göstermezken UV varlığında ciddi değişimler elde edildi. Sabit PS veya TiO₂-PS kütlesi için beklendiği üzere artan derişimler de daha düşük giderim oranları elde edildi.

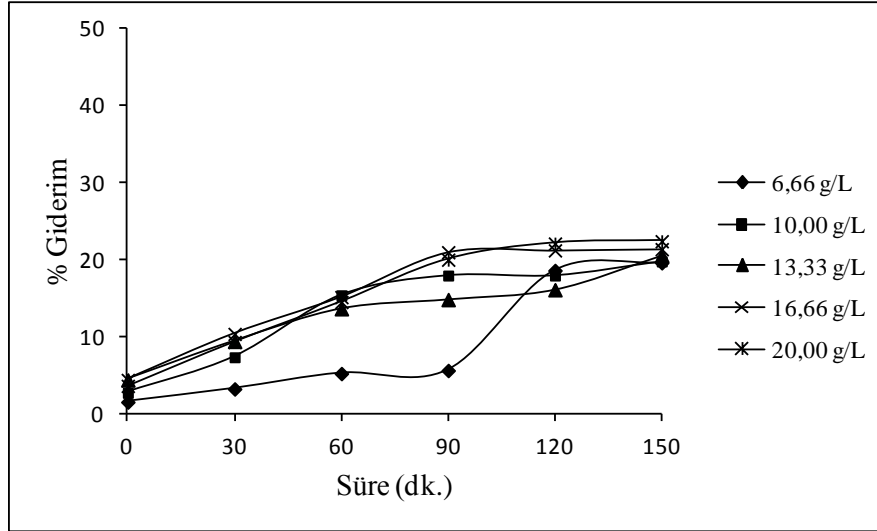
Bu giderim sadece adsorpsiyon değil aynı zamanda Cr(VI)'nin fotokatalitik olarak da Cr(III)'e indirgenmesinin göstergesidir. Zira sadece PS varlığında aynı süreçte 365 nm UV ışınlanması ile elde edilen giderim çok daha düşük değerlerdedir. Eğer Cr(VI) sadece UV etkisi ile gideriliyor olsaydı bu verilerin birbiri ile oldukça yakın olması gerekirdi. Daha yüksek derişimlerde ise giderim oranları PS ile sağlanandan hala yüksek olmasına karşın giderek düşmüştür. Başlangıç Cr(VI) derişimi 5 mg/L'den 15 mg/L'e arttırıldığında, giderim verimi TiO₂-PS/UV ortamında % 99,41'den % 38,70'e, PS/UV ortamında %23,82' den 19,60'a düşmüştür. UV ışınlarının uygulanmadığı karanlık ortam çalışmalarında ise TiO₂-PS varlığında adsorpsiyon 5-15 mg/L arasında 0,21 mg/g'dan 0,56 mg/g'a artarken sadece PS varlığında ise 0,10 mg/g'dan 0,27 mg/g'a artmıştır. Başlangıç Cr(VI) derişimi 5 mg/L'den 15 mg/L'e arttırıldığında, adsorpsiyon yüzdesi TiO₂-PS ortamında %30,80'den 25,80'e azalmıştır. PS varlığında ise %14,91'dan %12,52'e azalmıştır. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin yüksek Cr(VI) derişimlerinde aşırı doygunluğa ulaşmasından dolayı giderim yüzdesi azalmaktadır. 15 ppm'den daha yüksek derişimlerde adsorpsiyon yoluyla giderim ve fotokatalitik giderim verileri aynı bulunmuştur. Bu da aşırı doygunluk nedeniyle katalizör yüzeyine ışınların ulaşması ve fotokatalitik olarak indirgenmeyi sağlayacak elektronların üretilmediği öngörüsünü doğrulamaktadır.

3.3.2.3. Cr(VI)'nin Giderimine Başlangıç Katalizör Miktarının Etkisi

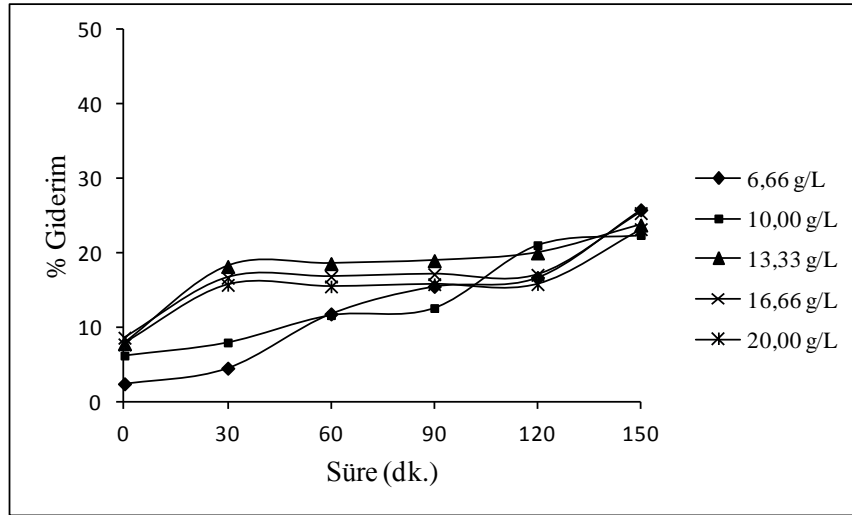
Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine fotokatalizör miktarının etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen veriler şekil 69-72'de sunulmuştur. Tüm çalışmalarda kullanılan katalizör kütlesi 6,66-20,00 g/L aralığında değiştirilirken Cr(VI) başlangıç derişimi sabit tutulmuştur (15 mg/L).



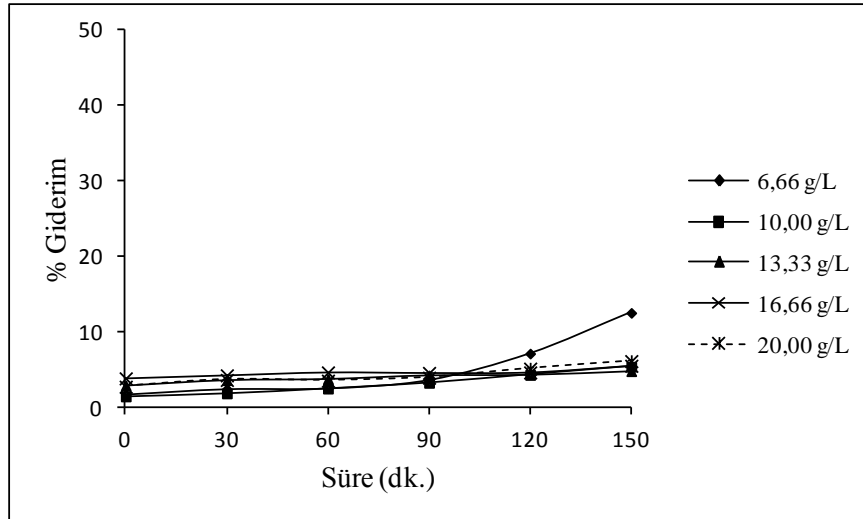
Şekil 69. 6,66 g/L–20,00 g/L arasında değişen TiO₂- PS kütlelerinde 365 nm UV ışını ile elde edilen % giderim grafiği



Şekil 70. 6,66 g/L–20,00 g/L arasında değişen PS miktarlarında 365 nm UV ışınında elde edilen % giderim grafiği



Şekil 71. 6,66 g/L–20,00 g/L arasında değişen TiO₂-PS miktarlarında karanlıkta elde edilen % giderim grafiği



Şekil 72. 6,66 g/L–20,00 g/L arasında değişen PS miktarlarında karanlıkta elde edilen % giderim grafiği

Katalizör kütlesi 6,66 g/L'den 20,00 g/L'ye arttırıldığında ve 365 nm UV lambasıyla ışınlatıldığında giderim yüzdesi TiO₂-PS'de % 38,70'den 72,41'e artarken yükleme yapılmamış PS' de ise %19,60'dan % 22,41'e artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi ise TiO₂-PS de 0,33 mg/g'dan 0,18 mg/g'a azalırken, adsorpsiyon yoluyla giderim yüzdesi %25,80'den % 24,80 e azalmıştır. Sadece PS varlığında ise adsorpsiyon

kapasitesi 0,08 mg/g'dan 0,06 mg/g'a azalırken adsorpsiyon yüzdesi % 12,50'den % 6,10'a azalmıştır.

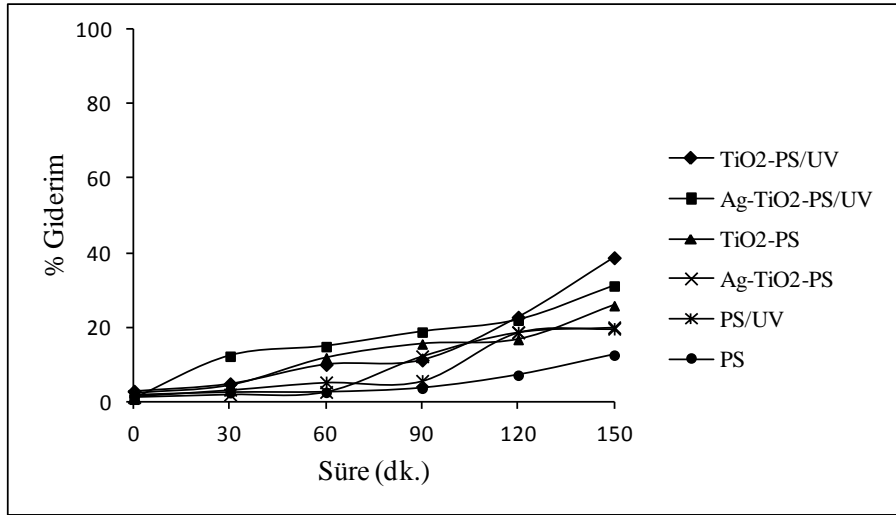
Katalizör miktarının 6,66 g /L'den 13,33 g/L'ye artmasıyla adsorbe olan Cr(VI)'nin miktarı da artmaktadır. Adsorbe olan fotonların sayısı da artmaktadır. Işınlama alanında moleküllerin yüksek yoğunluğunun bir sonucu olarak Cr(VI)'nin fotokatalitik giderimi de artar. Fakat TiO₂-PS miktarı 13,33 g/L'den 20,00 g/L'ye arttırıldığında fotokatalitik giderim sabit kalmaktadır. Kataliz derişimi arttırıldığında belli optik yolu geçtikten sonra, reaksiyon çözeltilisindeki bulanıklık UV ışınının daha ileri nüfuz etmesini engellemektedir. Partiküller, UV ışınlarını maskeleyen ya da saçmaktadır bu da katalitik verimi olumsuz yönde etkilemektedir (Qamar vd., 2011).

3.3.2.4. Fotokatalitik Materyallerin Cr(VI) Gideriminde Aktivitelerinin Karşılaştırılması

TiO₂ katalizörünün kullanıldığı süspansiyonlarda Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenme verimi düşük pH da daha yüksek olmasına rağmen ZnO katalizörünün kullanılması TiO₂ katalizöründen farklıdır. Çünkü ZnO, TiO₂ katalizörü gibi değildir. Asidik bir çözeltide kısmen çözünür ve Zn(II)'ye dönüşür (Khalil vd., 1998).



ZnO katalizörü içeren çalışmaların bazik çözeltilerde yapılması uygundur. Yüksek pH değerlerinde ZnO ile Cr(VI)'nin indirgenmesi için termodinamik yürütücü kuvvet TiO₂ ile uygulanandan daha küçüktür. ZnO katalizörünün yüzeyine Cr(VI)'nin adsorpsiyonu, TiO₂ yüzeyine adsorbe olandan daha azdır. Böylelikle ZnO süspansiyonlarında Cr(VI)'nin fotoindirgenme hızı TiO₂ süspansiyonlarından daha azdır. Bu da tamamen pH'a bağlıdır. Üstelik pH 7,3 de dahi ZnO'in fotokorozyonunun bir sonucu olarak Zn²⁺ iyonunun üretildiği rapor edilmiştir (Wang vd., 2004). Bundan dolayı Cr(VI)'nin fotokatalitik giderim çalışmalarında TiO₂-PS'nin fotokatalitik verimi sadece Bölüm 2.1.5 de anlatıldığı gibi hazırlanan Ag-TiO₂-PS ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 73. Cr(VI) gideriminde Ag-TiO₂-PS, TiO₂-PS ve PS'in fotoaktivitelerinin karşılaştırılması ([Cr(VI)]=15 mg/L, pH 2, katalizör kütlesi=0,2 g)

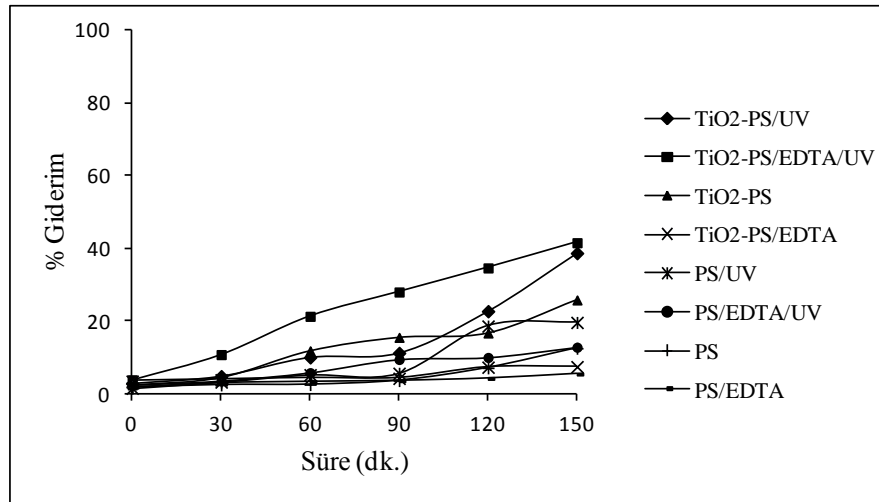
150 dk. ışınlatma sonrasında TiO₂-PS ile Cr(VI)'nın %38,70; Ag-TiO₂-PS ile % 31,10; sadece PS varlığında % 19,60'lık giderim sağlanmıştır. Işınlatma yapılmayarak karanlık ortamda elde edilen adsorpsiyon değerleri ise şöyledir; TiO₂-PS ile Cr(VI)'nın %25,8; Ag-TiO₂-PS ile % 20,00; sadece PS varlığında ise % 12,52'dir. Işık varlığında ve karanlıkta TiO₂-PS ile daha iyi giderim oranlarına ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 73).

3.3.2.5. Cr(VI)'nın Fotokatalitik İndirgenmesinde Organik Türlerin Etkisi

Uyarılmış katalizör yüzeyinde ya da aynı çözelti içinde uygun alıcıların olmaması halinde elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu durum fotokatalitik verimi azaltmaktadır. Yapılan çalışmalarda özellikle toksik ağır metallerin sulardan fotokatalitik yöntemle uzaklaştırılmasında etilendiamintetraasetik (EDTA) asit, okzalik asit, fenol, boya, humik asit gibi organik türde katkıları ve metanol veya format iyonları gibi bazı elektron vericiler kullanılarak fotokatalitik giderim artırılmaktadır (Testa vd., 2004; Nguyen vd., 2003). Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenme çalışmaları EDTA, okzalik asit ve metanol varlığında tekrar edilerek kullanılan organik türlerin fotokatalitik giderim yüzdesine etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın bu kısmında organik türlerin etkinliği sadece TiO₂-PS katalizörü ile test edilmiştir.

3.3.2.5.1. Cr(VI)'nin Fotokatalitik İndirgenmesine EDTA'nın Etkisi

Başlangıç derişimi 15 mg/L olan Cr(VI) çözeltilisi ve eşdeğer derişimde EDTA varlığında Cr(VI)'nin TiO₂-PS ile zamana bağlı adsorpsiyon ve fotokatalitik indirgenme çalışması yapılmıştır. Organik bir türün varlığı Cr(VI)'nin fotokatalitik olarak Cr(III)'e indirgenmesini etkileyebilir. Bu etkinin belirlenmesi amacıyla 150 dakika boyunca ölçülen absorpsanlar kullanılarak başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan Cr(VI) derişimlerinden % giderim oranları hesaplanmıştır (Şekil 74). Literatürde Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenme çalışmalarında giderim verimini arttırmak için ortama ilave edilen organik türlerden biri olan EDTA'nın derişimi Cr(VI)'nin başlangıç derişimini aştığı zaman giderim veriminin düştüğüne dair çalışmalar mevcuttur (Kim ve Choi, 2010). Bunun nedeni yüksek EDTA derişimlerinde Cr(VI) (kromat) ve EDTA arasındaki elektrostatik itme olduğu belirtilmektedir.



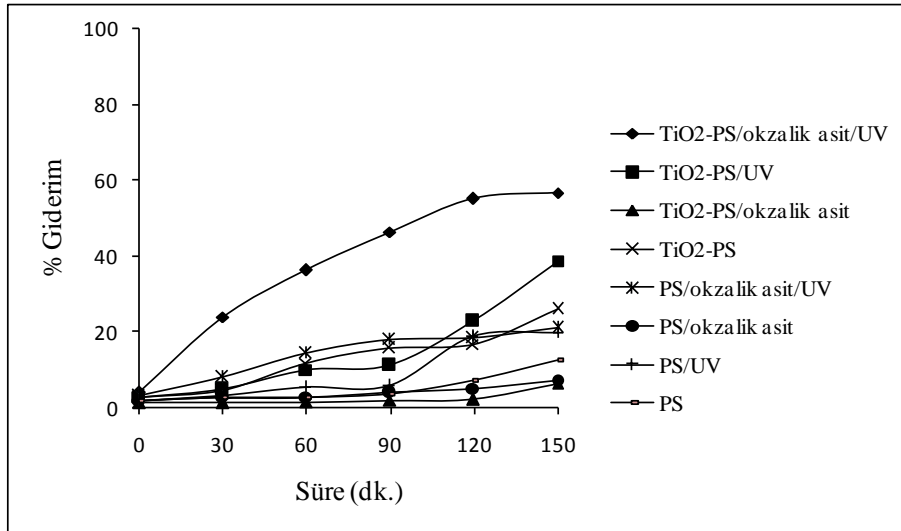
Şekil 74. Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine 15 mg/L EDTA'nın etkisi
 ([Cr(VI)]=15 mg/L, V_{Cr}=30 mL, katalizör kütlesi=0,2 g, λ=365 nm, pH 2)

150 dakika ışınlama sonrasında TiO₂-PS ile %38,70; sadece PS varlığında % 19,60'lık giderim sağlanmıştır. EDTA varlığında ise bu değerler sırasıyla %41,56 ve %12,78'dir. Işınlama yapılmayarak karanlık ortamda elde edilen adsorpsiyon değerleri ise şöyledir; TiO₂-PS ile Cr(VI)'nin %25,80; sadece PS varlığında ise % 12,50'dir. EDTA varlığında karanlıkta TiO₂-PS ile %7,42; sadece PS varlığında ise %5,40'a düşmüştür.

Adsorpsiyon kapasiteleri ise TiO_2 -PS ile EDTA kullanılmadığında 0,56 mg/g iken EDTA varlığında 0,16 mg/g'a düşmüştür. PS varlığında ise EDTA kullanılmadığında 0,27 mg/g iken EDTA varlığında 0,12 mg/g'a düşmüştür. Karanlık ortamda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında EDTA ilave edilmesi adsorpsiyonu engellemiş olmasına karşın ışınlama ile giderim oranı ciddi derecede artmıştır. Bunun en önemli nedeni katalizör yüzeyinde Cr(VI) iyonları ile EDTA arasındaki yarışmalı adsorpsiyondur. EDTA başlangıç adsorpsiyonunu azaltmasına karşın fotokatalitik indirgemeyi önemli ölçüde teşvik etmektedir.

3.3.2.5.2. Cr(VI)'nin Fotokatalitik İndirgenmesine Okzalik Asitin Etkisi

15 mg/L okzalik asit varlığında Cr(VI)'nin TiO_2 -PS ile zamana bağlı adsorpsiyon ve fotokatalitik indirgenme çalışması yapılmıştır. Okzalik asitin fotokatalitik giderime etkisinin belirlenmesi amacıyla 150 dakika boyunca ölçülen absorbanslar kullanılarak başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan Cr(VI) derişimlerinden % giderim oranları hesaplanmıştır (Şekil 75).

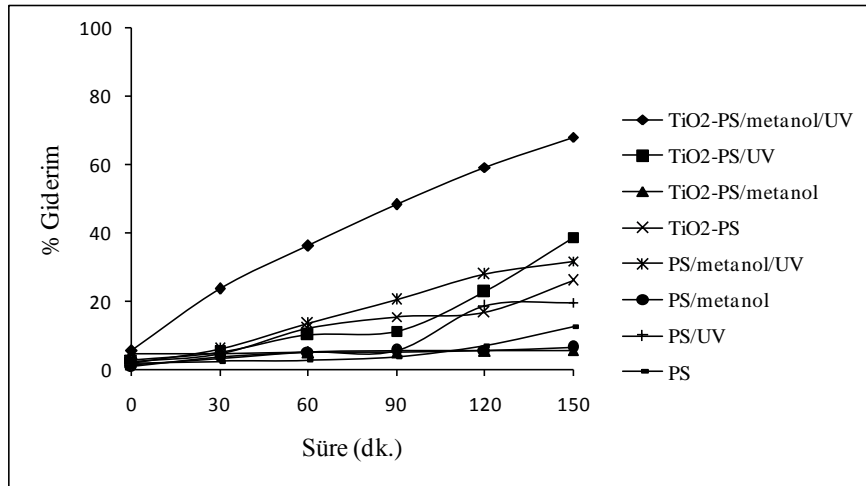


Şekil 75. Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine 15 mg/L okzalik asitin etkisi
 ([Cr(VI)]=15 mg/L, V_{Cr} =30 mL, katalizör kütlesi=0,2 g, λ =365 nm, pH 2)

150 dakika ışınlama sonrasında okzalik asit varlığında TiO_2 -PS ile %56,73; PS ile 21,10'lük giderim sağlanmıştır. Işınlama yapılmayarak karanlık ortamda elde edilen adsorpsiyon değerleri ise şöyledir; TiO_2 -PS ile %7,30; sadece PS varlığında ise %6,40'dır. Adsorpsiyon kapasiteleri ise TiO_2 -PS ile 0,16 mg/g'a PS varlığında ise 0,14 mg/g'a düşmüştür. Karanlık ortamda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında EDTA çalışmalarında olduğu gibi okzalik asitin ilave edilmesi adsorpsiyonu engellemiştir. Fakat ışınlama ile organik tür kullanılmadan yapılan çalışmalara kıyasla okzalik asitin ilavesi giderim oranını önemli ölçüde arttırmıştır. Bu artış EDTA ile elde edilen artıştan çok daha fazladır.

3.3.2.5.3. Cr(VI)'nin Fotokatalitik İndirgenmesine Metanolün Etkisi

Çalışmanın bu kısmında elektron verme özelliğine sahip metanol varlığında (15 mg/L) Cr(VI)'nin TiO_2 -PS ile zamana bağlı adsorpsiyon ve fotokatalitik indirgenmesi araştırılmıştır. Metanolün fotokatalitik giderime etkisinin belirlenmesi amacıyla 150 dakika boyunca ölçülen absorbanslar kullanılarak başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan Cr(VI) derişimlerinden % giderim oranları hesaplanmıştır (Şekil 76).



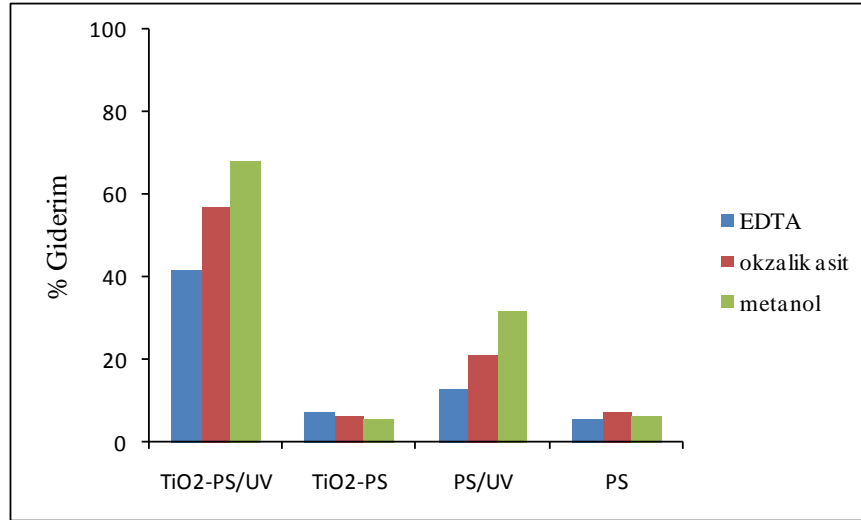
Şekil 76. Cr(VI)'nin fotokatalitik indirgenmesine 15 mg/L metanolün etkisi ([Cr(VI)]=15 mg/L, $V_{\text{Cr}}=30$ mL, katalizör kütlesi=0,2 g, $\lambda=365$ nm, pH 2)

Metanol varlığında 150 dakika ışınlama sonrasında TiO_2 -PS ile %68,07; PS ile %31,70'lik giderim sağlanmıştır. Işınlama yapılmayarak karanlık ortamda elde edilen adsorpsiyon değerleri ise şöyledir; TiO_2 -PS ile %6,40; sadece PS varlığında ise %

5,64'dür. Adsorpsiyon kapasiteleri ise $\text{TiO}_2\text{-PS}$ ile 0,14 mg/g'a PS varlığında ise 0,12 mg/g'a düşmüştür. Karanlık ortamda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında EDTA ve okzalik asit çalışmalarında olduğu gibi ortamda metanolün bulunması adsorpsiyonu engellemiştir. Fakat ışınlama ile organik tür kullanılmadan yapılan $\text{TiO}_2\text{-PS}$ ile EDTA veya okzalik asit ilave edilerek yapılan çalışmalara kıyasla çok daha yüksek giderim oranları elde edilmiştir.

Metanolün varlığında Cr(VI) 'nın indirgenme hızındaki artış akım artış etkisiyle ilgilidir. Metanolün varlığı daha fazla çukur ve $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ($E^0(\cdot\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}) = -0,95 \text{ V}$) gibi elektron verici türlerin üretilmesini sağlar. Büyük negatif potansiyelinden dolayı metanol radikali bir elektronunu kolayca yarı iletken taneciğe verir. Böylece katalizörün yüzeyinde bulunan elektronların toplam sayısı artar. Böylelikle fotokatalitik indirgenme verimi artar. Işık yokluğunda ise metanolün ilave edilmesi Cr(VI) 'nin adsorpsiyonunu engellemiştir (Chenthamarakshan vd., 2000).

Tüm veriler birlikte değerlendirilerek 150 dakikalık işlem sonrası (UV ışınlaması olmadan veya ışınlama ile) giderim verileri Şekil 77'de verilmiştir.

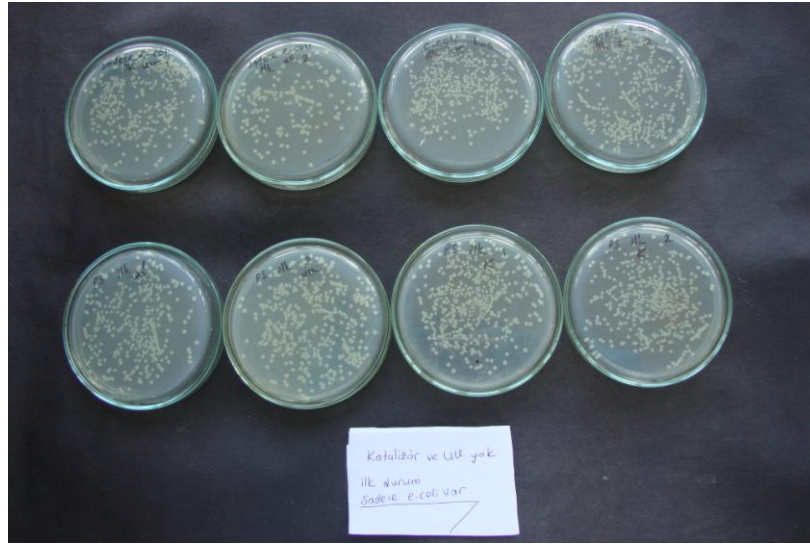


Şekil 77. Cr(VI) 'nin fotokatalitik indirgenmesine organik türlerin etkisi

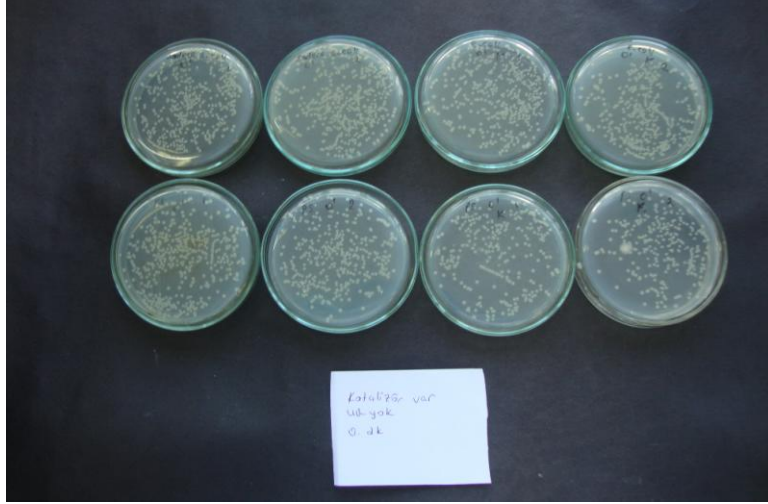
150 dakikalık ışınlama süreci sonucunda ortama ilave edilen organik türlerin etkisine bakıldığında ışınlamayla her üç türünde fotokatalitik verimi arttırdığı ve EDTA < okzalik asit < metanol şeklinde en etkin organik türün metanol olduğu sonucuna varılmıştır.

3.3.3. *E. coli*'nin Fotokatalitik Giderim Bulguları

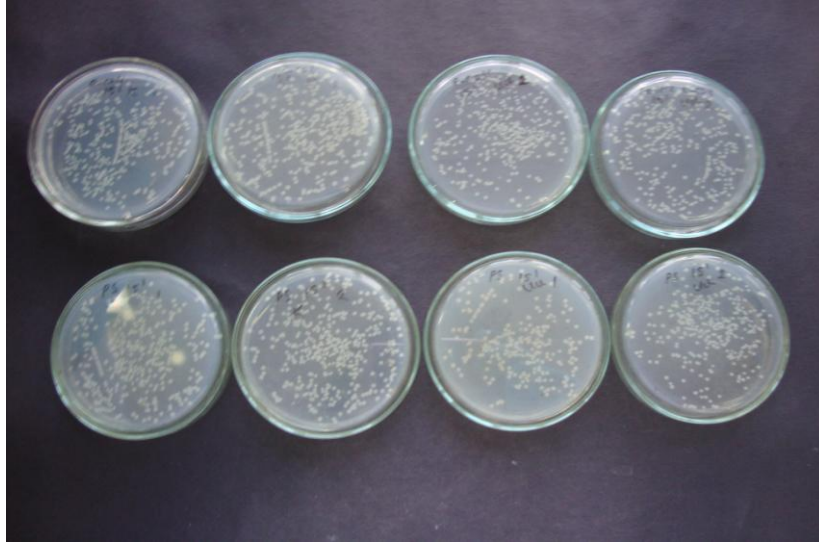
Hazırlanan malzemelerin antimikrobiyal etkinliğini gösterebilmek için başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dk. UV ışınıyla ve karanlık ortamda çalışmaları yapılmıştır. *E. coli* bakterisinin 365 nm UV ışını veya UV ışını kullanılmadan giderim sonucu alınan örneklerin besi ortamına ekimi ve 24 saatlik inkübasyon sonrası sayım yapılan petriyer Şekil 78-90'de görülmektedir. Sayım sonrası (iki tekrarlı) elde edilen verilerden hesaplanan %giderim değerleri Şekil 91-93'te görülmektedir.



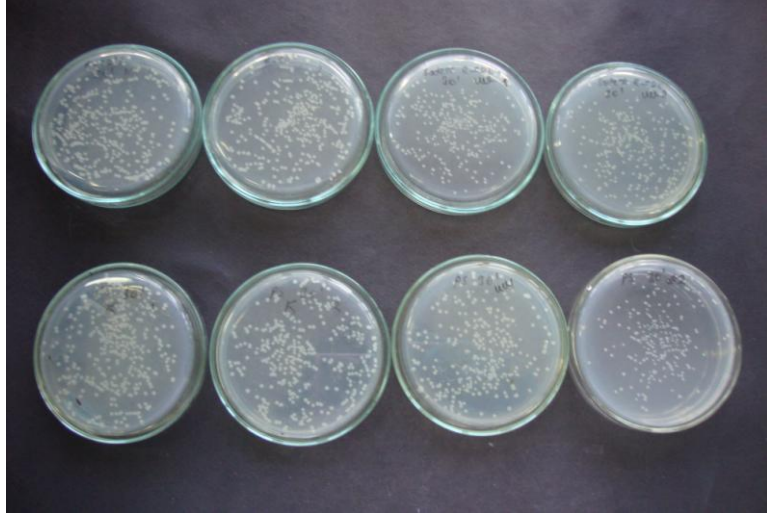
Şekil 78. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0. dk. ekim yapılan petriyeri



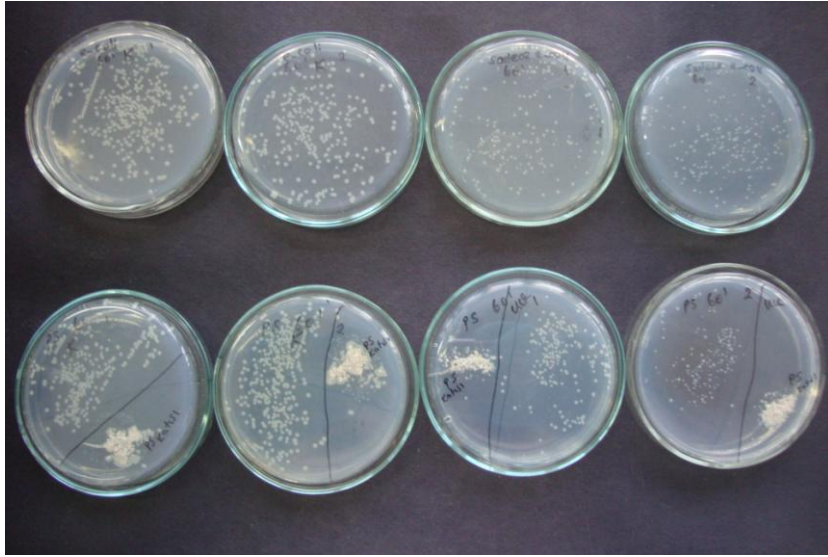
Şekil 79. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin PS varlığındaki 0. dakika ekim yapılan petrileri



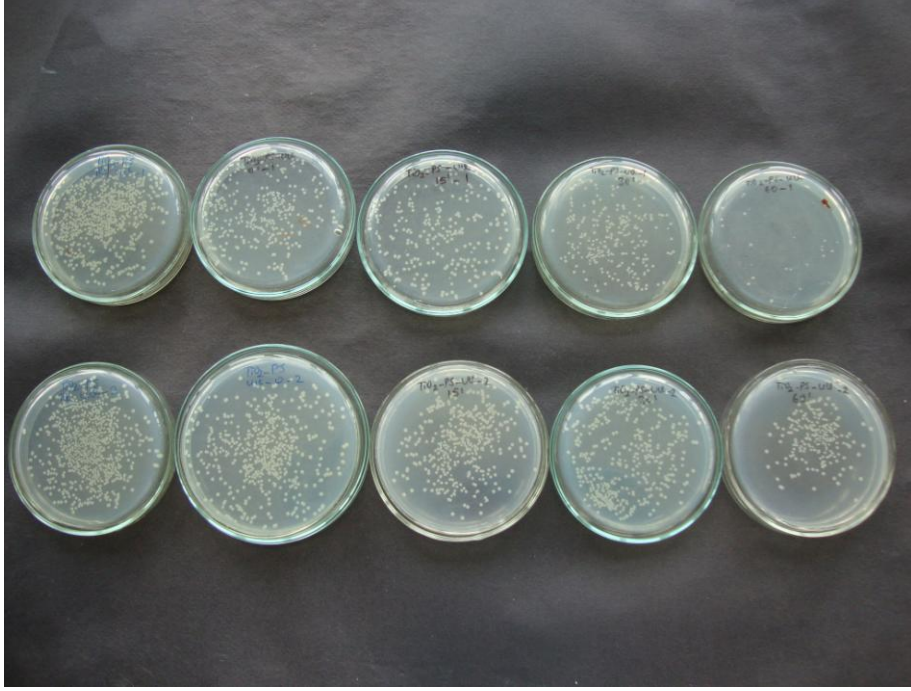
Şekil 80. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 15. dakika UV ışınlaması sonrasında ekim yapılan petrileri (üstte), *E. coli*'nin 15 dakika PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri (altta)



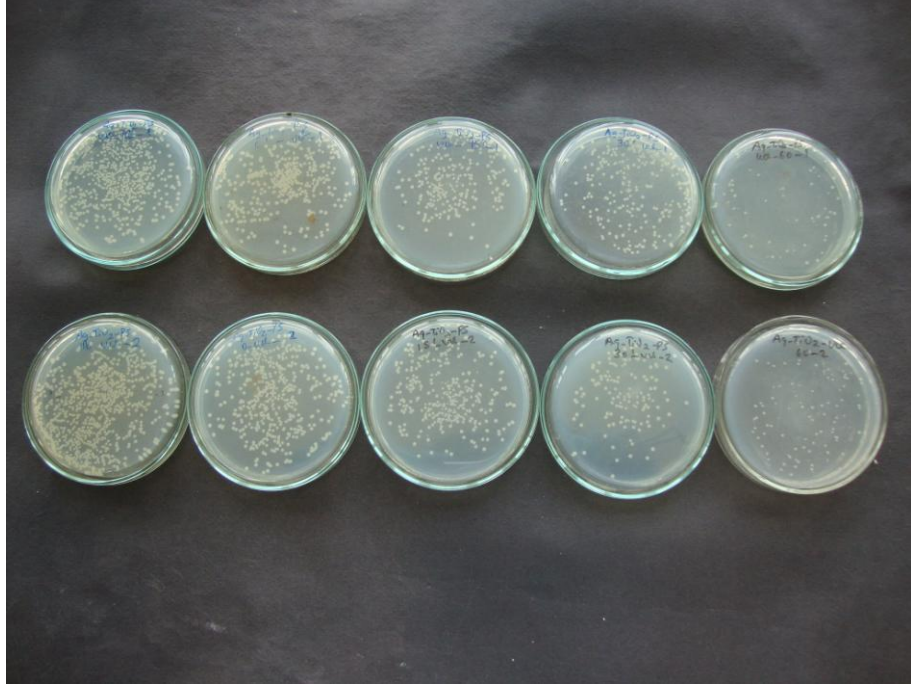
Şekil 81. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 30. dakika UV ışınlanması sonrasında ekim yapılan petrileri (üstte), *E. coli*'nin 30 dakika PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri (altta)



Şekil 82. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 60. dakika UV ışınlanması sonrasında ekim yapılan petrileri (üstte), *E. coli*'nin 60 dakika PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri (altta)



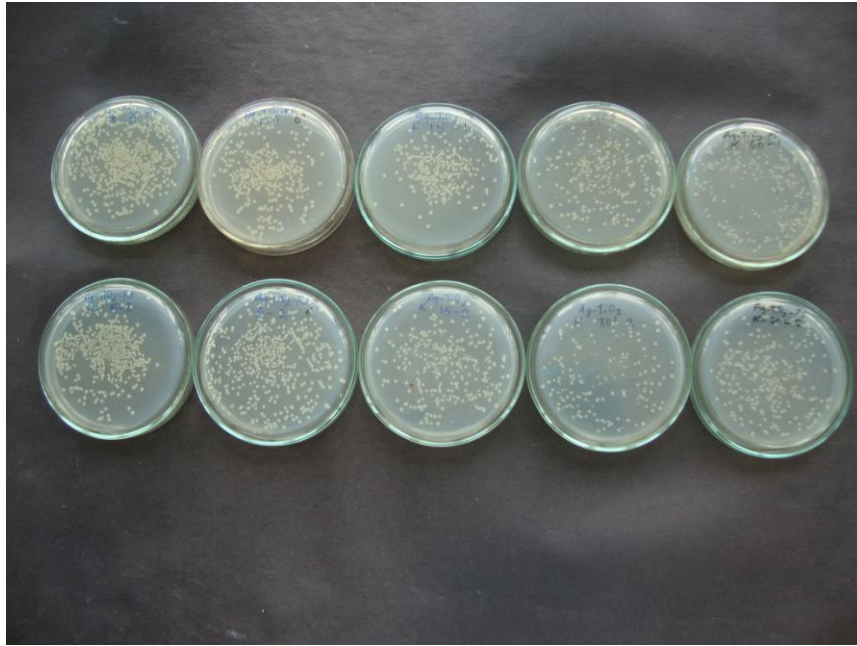
Şekil 83. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dakika $\text{TiO}_2\text{-PS/UV}$ sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



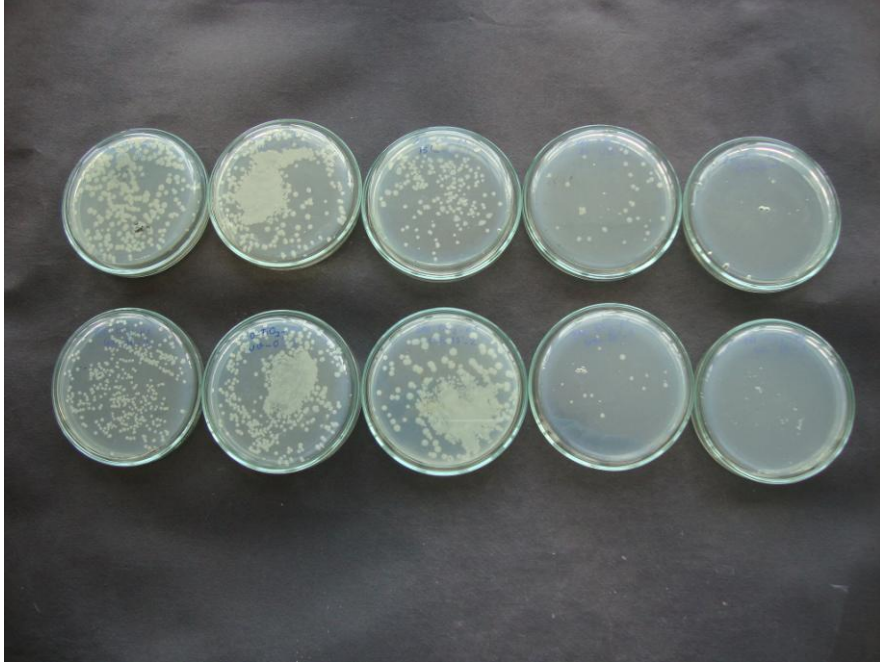
Şekil 84. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dakika $\text{Ag-TiO}_2\text{-PS/UV}$ sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



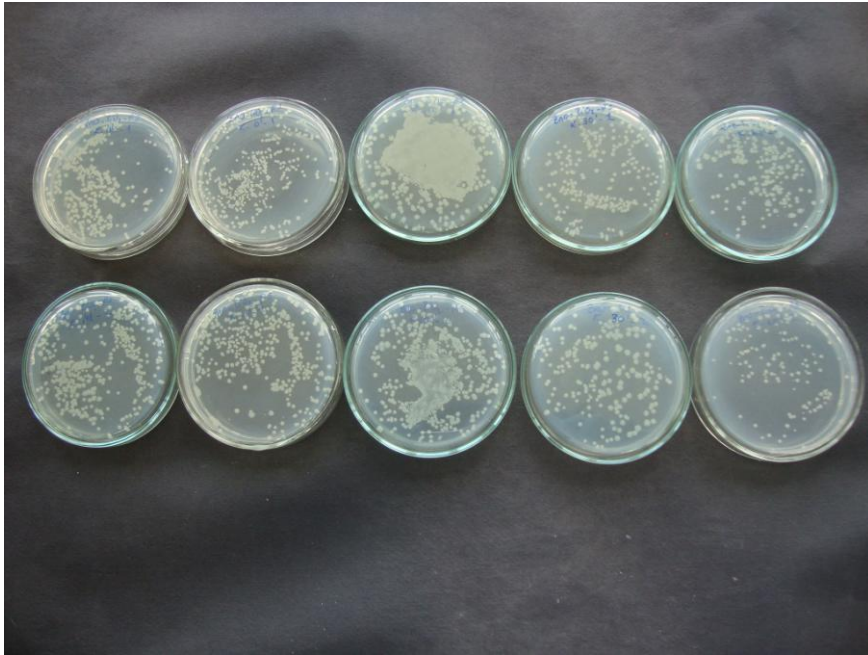
Şekil 85. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dakika TiO_2 -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



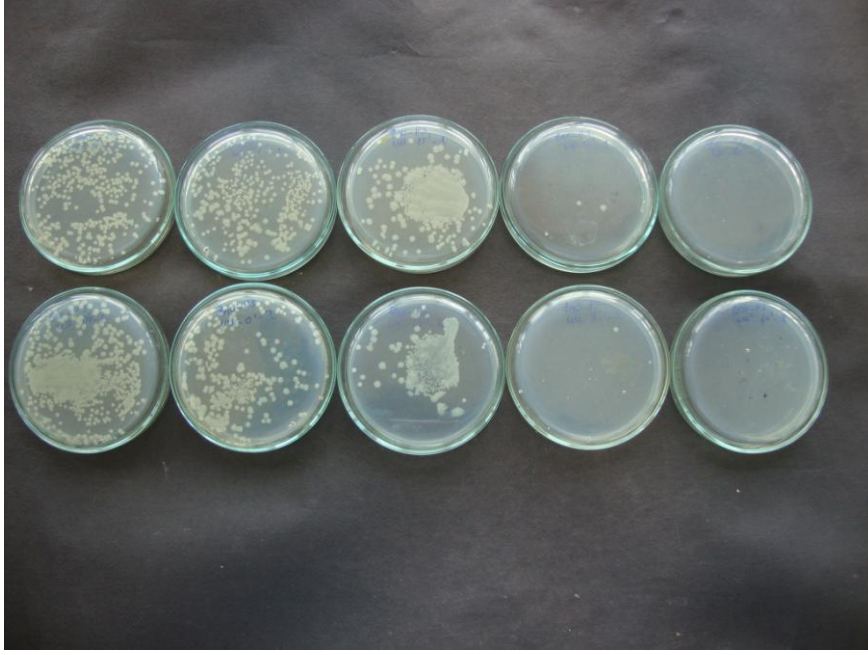
Şekil 86. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dakika Ag- TiO_2 -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



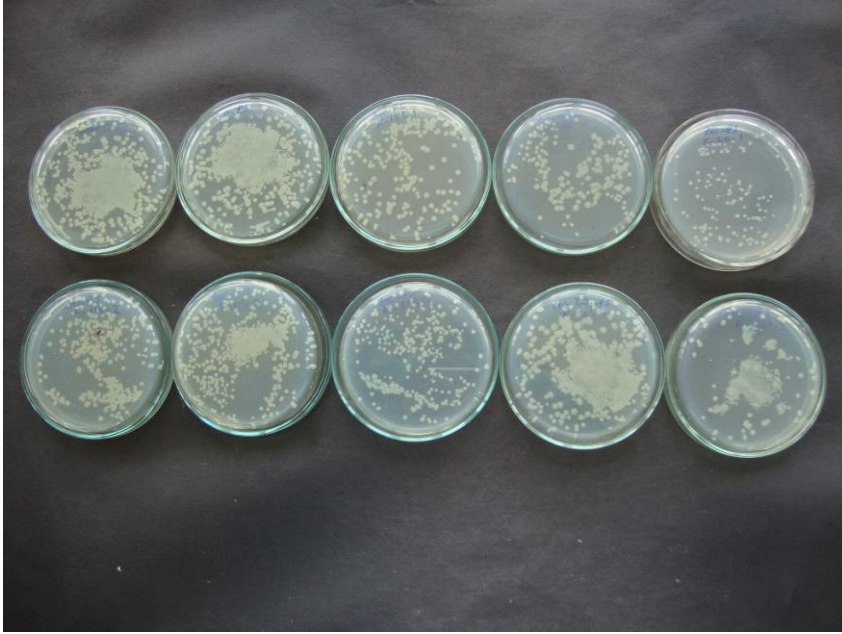
Şekil 87. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dakika ZnO-TiO₂-PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



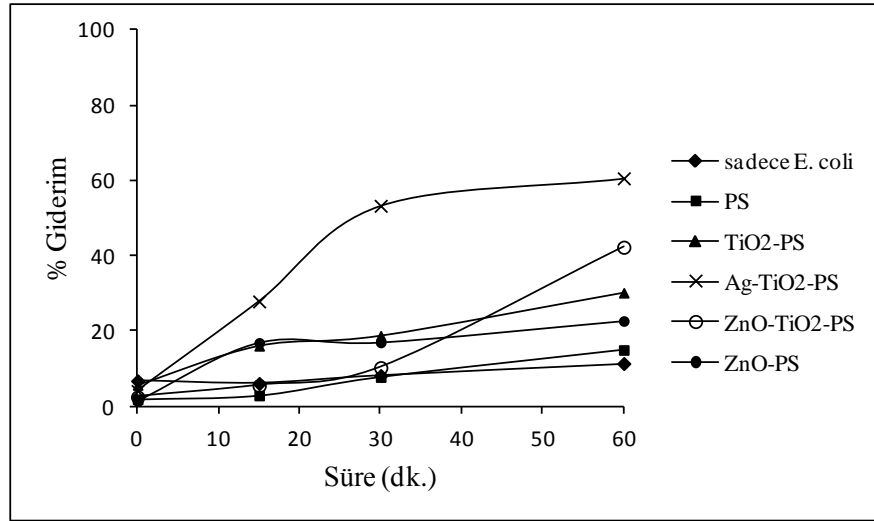
Şekil 88. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dakika ZnO-TiO₂-PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



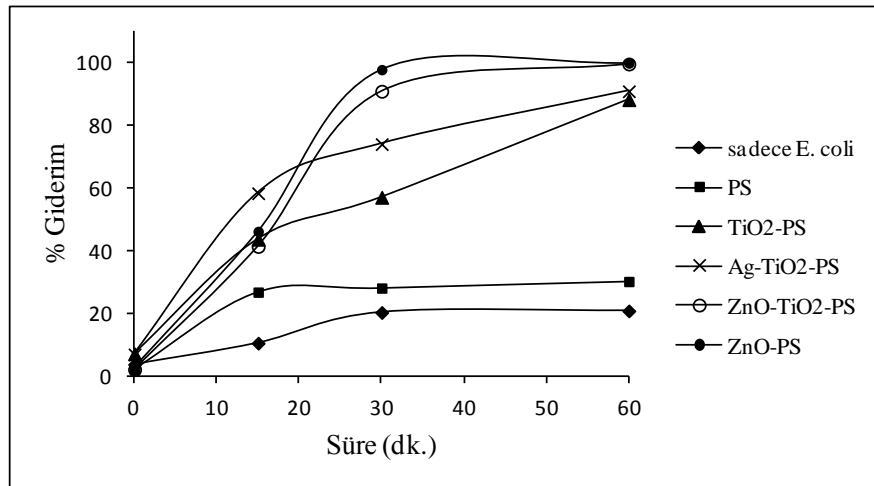
Şekil 89. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dakika ZnO-PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



Şekil 90. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dakika ZnO-PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



Şekil 91. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dk. karanlık ortamda % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{E. coli}$ =30 mL)

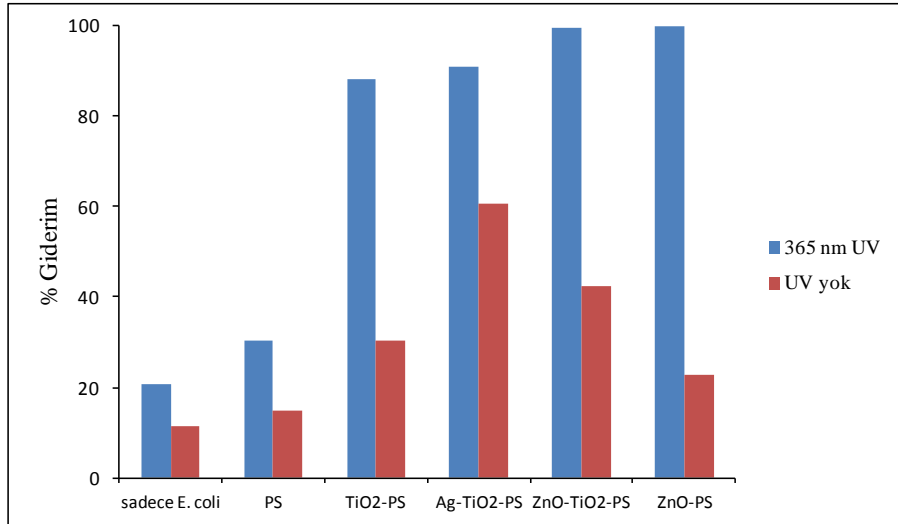


Şekil 92. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 0-60 dk. 365 nm UV ışınlaması sonrasında % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{E. coli}$ =30 mL)

UV ışını kullanılmadan sadece katalizör yüklü polistirenlerin antibakteriyel aktiviteleri test edildiğinde; sadece *E. coli*'nin %11,40; PS ile %15,00'i; TiO₂-PS ile %30,20; ZnO-TiO₂-PS ile %42,00; ZnO-PS ile %22,70 ve Ag-TiO₂-PS ile %60,60 giderim elde edilmiştir. UV ışını kullanılmadığında Ag-TiO₂-PS'nin dışında kullanılan katalizörlerin etkin olmadığı görülmektedir.

Şekil 91'deki verileri değerlendirirken iki önemli noktaya dikkat etmek gerekir. İlki UV ışını kullanılması ışınlama süresinde bakteri ölümüne neden olacaktır. Bu nedenle sadece *E. coli* ve PS-*E. coli* çalışmaları bu etkiyi göstermek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Katalizör yüklü polistirenlerin kullanılmadığı sadece *E. coli*'nin bulunduğu sistemde UV'nin bakteri gideriminde, çok etkili olmadığı görülmektedir. Yine şekilden görüleceği üzere UV ışınlanması ile sadece *E. coli* ve *E. coli*'nin bulunduğu PS ortamında 0-30 dakika süresince % giderim artarken 30. dakikadan sonra giderim oranında belirgin bir değişiklik olmamıştır. Oysaki gerek TiO₂, Ag-TiO₂ gerekse ZnO yüklemesi yapılmış PS ile bakteri giderim oranlarında önemli artışlar gözlenmiştir. Bu da katalizörlerin etkin bir şekilde çalıştığının göstergesidir. 60 dakikalık ışınlama sürecinde TiO₂-PS ile giderim oranı %88,30'a ulaşırken, Ag-TiO₂-PS ile %91,00'lik giderim sağlanmıştır. Diğer taraftan ZnO-PS ve ZnO-TiO₂-PS ile tüm bakterilerin başarılı bir şekilde öldürüldüğü ve %100 giderim oranına ulaşıldığı görülmektedir.

Tüm sistemlerden (karanlık ve UV ışınli) elde edilen giderim verileri 60 dakikalık işlem sonrası karşılaştırılmıştır (Şekil 93).



Şekil 93. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *E. coli*'nin 60 dk. sonra UV ve karanlık ortamdaki % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{E. coli}$ =30 mL)

Ag-TiO₂-PS ve ZnO-TiO₂-PS karanlık ortamda dahi önemli derecede bakteri giderimine neden olmuştur. Dolayısıyla üretilen materyal karanlıkta dezenfeksiyon için de etkindir. Mikroorganizma giderim mekanizmaları, hidroksil radikalleri, süper oksit anyonu

(O_2^-) ve hidrojen peroksit gibi reaktif oksijen türlerinin üretiminden dolayı sitoplazmik membran ve hücre duvarının bozundurulmasını içermektedir. Bu başlangıçta iyonlar gibi küçük moleküllerin sızıntısına daha sonra hücre çözünmesine yol açar ve organizmanın tamamen mineralizasyonu ile sonuçlanır. Canlıların giderimi, katalizör ve organizmalar arasında çok yakın temas olduğu zaman etkilidir. Öldürme aktivitesi Ag gibi antimikrobiyal ajanların varlığında artmaktadır (Foster vd., 2011). Hücre duvarı bileşenleri olan peptidoglukanlar (beta-1,4-N asetilglukoz amin ve beta-1,4-N asetil muramik asit) ve aminoasitler katalizör tarafından üretilen reaktif oksijen türleri ile etkileşime girebilir. Lipit peroksidasyonu malondialdehit (MDA) oluşumuna, oluşan MDA aktif olmayan hücrenel proteini ve DNA'yı bağlayarak hücrenin ölümüne yol açabilir (Pan vd., 2010).

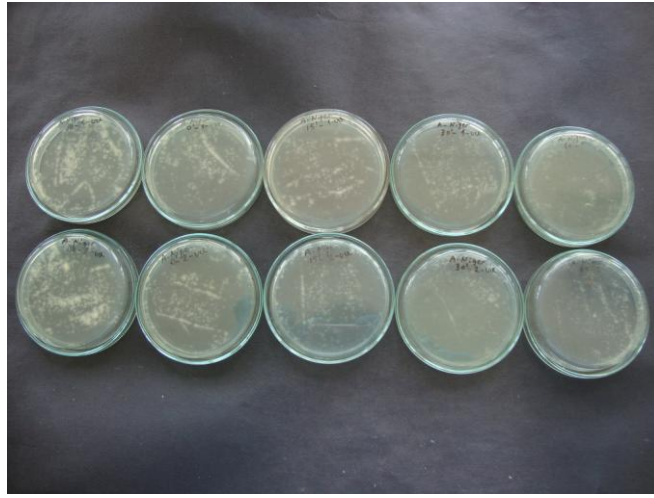
TiO_2 ve ZnO katalizörleri ışık varlığında reaktif oksijen türleri üretir. Bu iki katalizörün farklı toksik özellikleri, partiküllerin hücrelerdeki hareket mekanizmasıyla ilişkilidir. Fakat bu katalizörleri doğrudan kıyaslamak doğru değildir. Katalizörlerin yüzey kimyasının ve morfolojisinin mi ya da tanecik boyutlarının mı toksite de daha önemli olduğu günümüzde kesin olarak belirlenememiştir (Hogue, 2005). Ancak bu tez çalışmasında elde edilen veriler bir başka önemli noktayı da ortaya koymaktadır. Çoğu çalışmada bakterilerin ölmesine neden olarak nano parçacıkların hücre çeperinden geçerek hücre içi mekanizmaları olumsuz yönde etkilediği şeklindeydi. Oysaki bu çalışmada nano parçacıklar PS yüzeyine sıkı bir şekilde bağlandığından hücre içine geçiş olasılığı azalmıştır. Bu nedenle parçacığın kendisi yerine ürettiği aktif türlerin ($^{\bullet}OH$, H_2O_2 vb.) oldukça etkin olduğunu söylemek mümkündür.

Gümüş iyonunun bakteri türlerine karşı güçlü inhibitör etkisine sahip olduğu bilinmektedir. Fakat gümüşün bakteri gelişimini durdurucu etki mekanizması kesin olarak belirlenememiştir. Genel olarak ağır metal iyonlarının membran proteinlerin thiol grupları (-SH) ile etkileşime girdiği düşünülmektedir. Bu proteinler, hücre duvarının içine besin geçişini sağlamaktadır. Gümüş iyonlarının sülfidril veya thiol gruplarının hidrojeni ile yer değiştirdiği, böylelikle proteini inaktive ettiği, membran geçirgenliğini azalttığı ve sonunda hücre ölümüne neden olduğu da bilinmektedir (Feng vd., 2000).

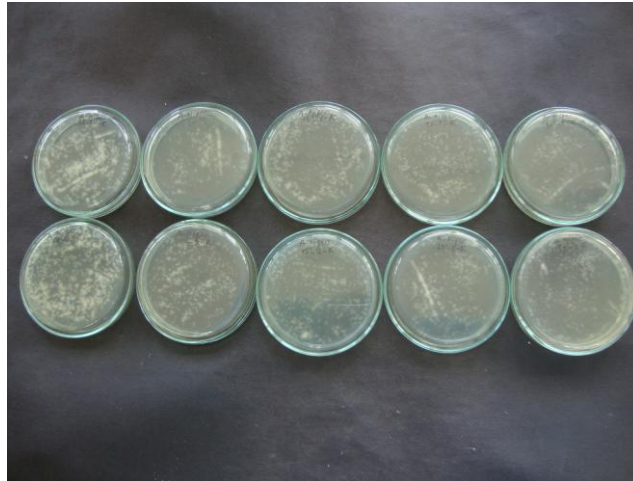
Bir başka yaklaşımda ise gümüşün hücre zarı içindeki $-S-H$ grupları ile etkileşime girerek hücre içine geçebildiği şeklindedir. Gümüş hücre zarında $-S-H$ grup içermeyen memeli hayvan hücrelerine etki etmediği, hücre içine geçemediği, bunun da insan ve hayvanlara karşı toksik etki göstermediği sonucu çıkarılabilir (Davies ve Etris, 1997).

3.3.4. *A. niger*'in Fotokatalitik Giderim Bulguları

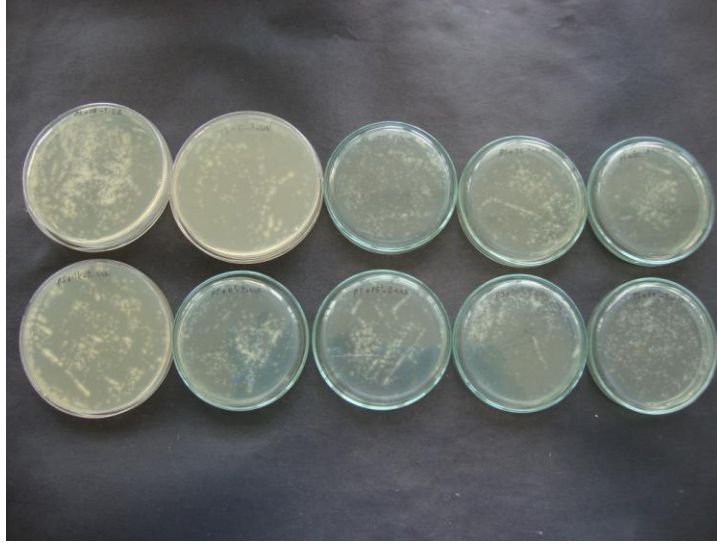
Hazırlanan katalizörlerin antimikrobiyal etkinliğini gösterebilmek için başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika UV ışınıyla ve karanlık ortamda çalışmaları yapılmıştır. *A. niger* mikroorganizmasının 365 nm UV ışını veya UV ışını kullanılmadan giderim sonucu alınan örneklerin besi ortamına ekimi ve 24 saatlik inkübasyon sonrası sayım yapılan petriyeler Şekil 94-105'da görülmektedir.



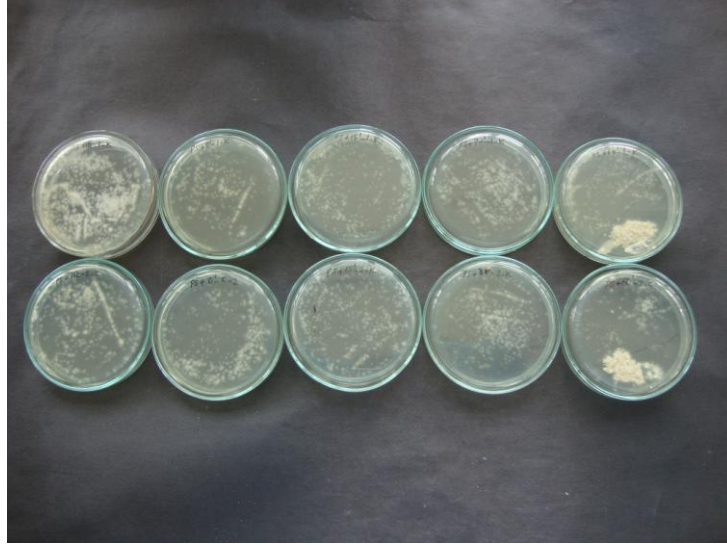
Şekil 94. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0. dakika ekim yapılan petriyeri



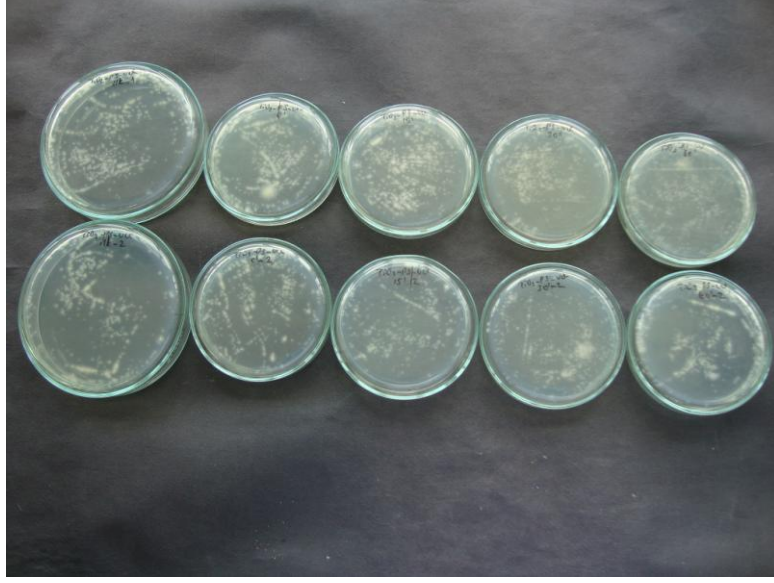
Şekil 95. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika karanlık ortamda bekletildikten sonra ekim yapılan petriyeri



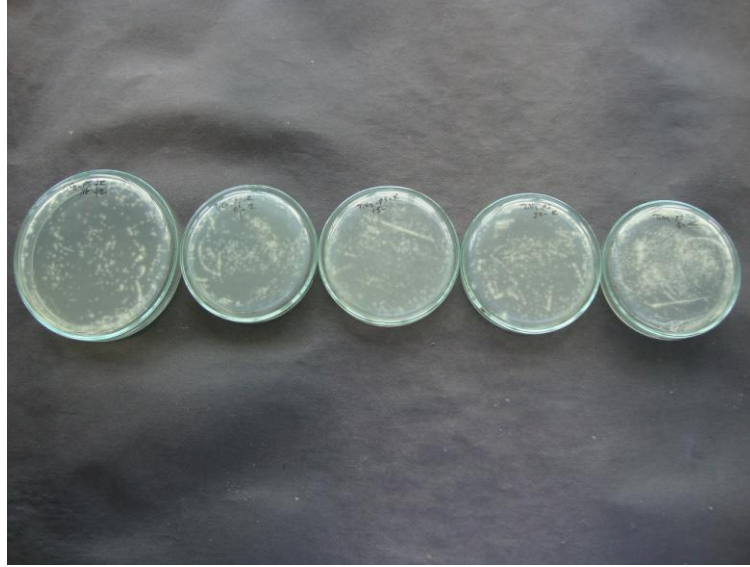
Şekil 96. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



Şekil 97. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



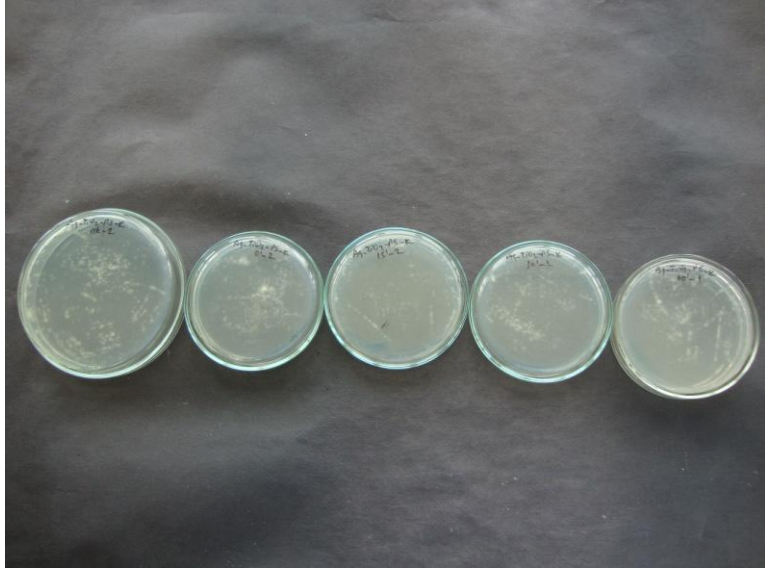
Şekil 98. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika TiO_2 -PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



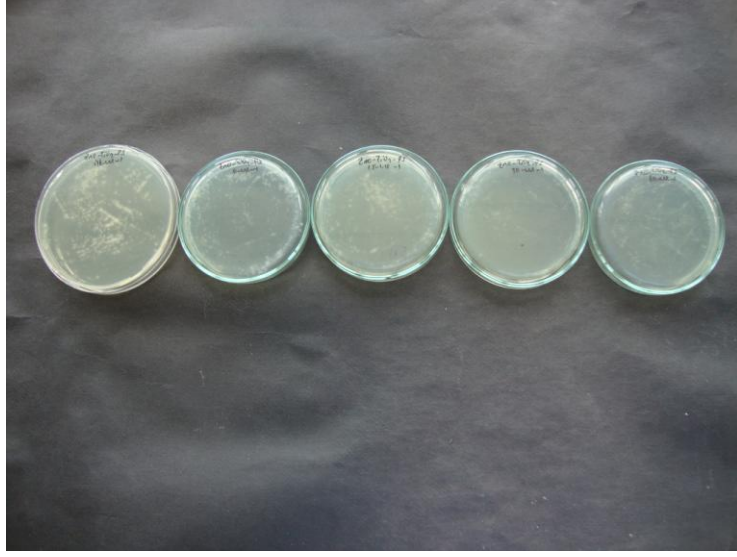
Şekil 99. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika TiO_2 -PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



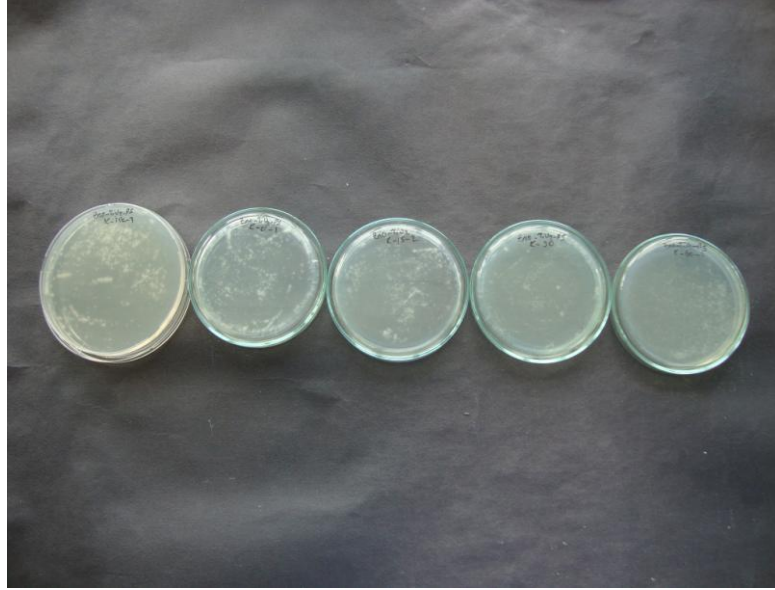
Şekil 100. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika Ag-TiO₂-PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



Şekil 101. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika Ag-TiO₂-PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



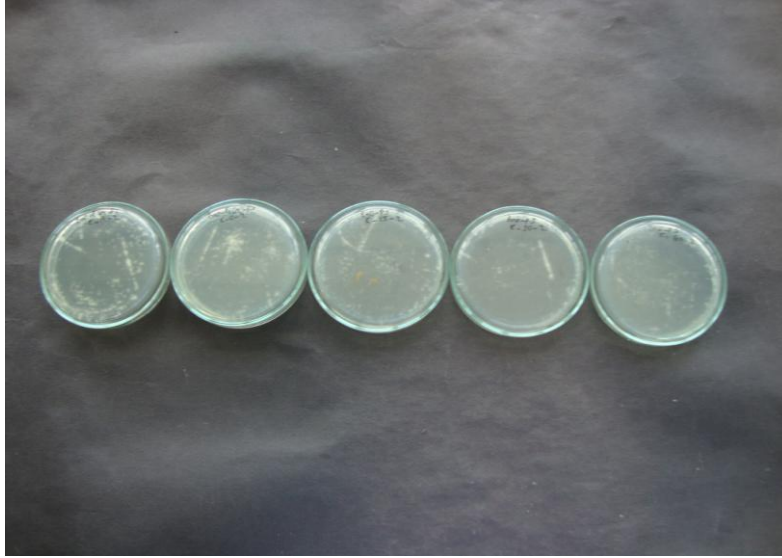
Şekil 102. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika ZnO-TiO₂-PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri



Şekil 103. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika ZnO-TiO₂-PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri

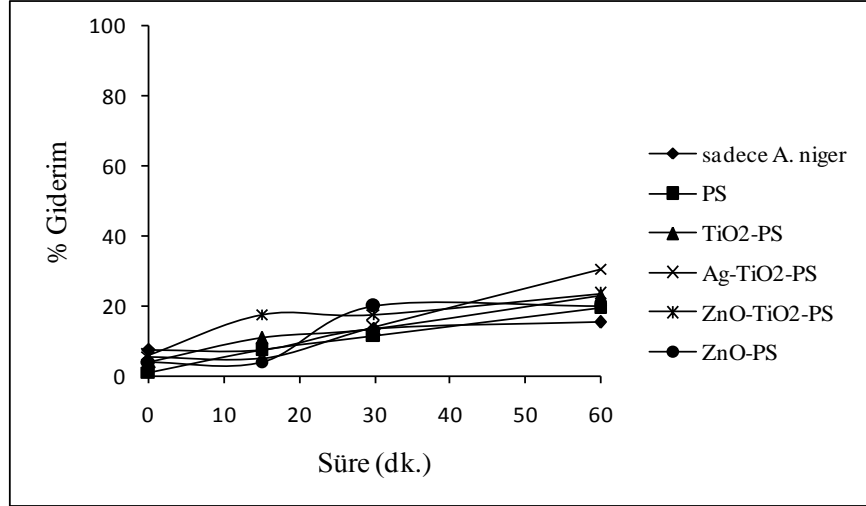


Şekil 104. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika ZnO-PS/UV sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri

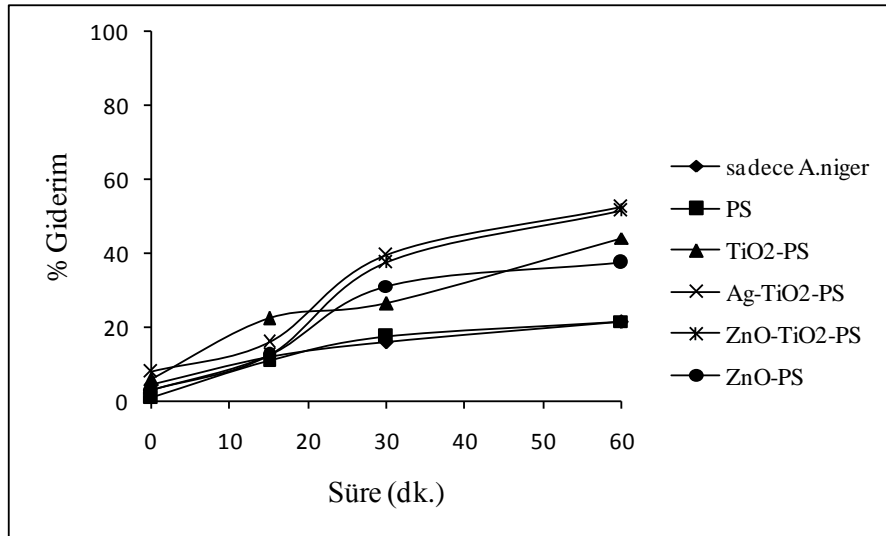


Şekil 105. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika ZnO-PS/karanlık sistemi sonrasında ekim yapılan petrileri

Petrilerden elde edilen *A. niger* sayıları kullanılarak %giderim verileri hesaplanarak Şekil 106 ve 107’de verilmiştir.



Şekil 106. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika karanlık ortamda bekletildikten sonraki % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{A. niger}$ =30 mL)

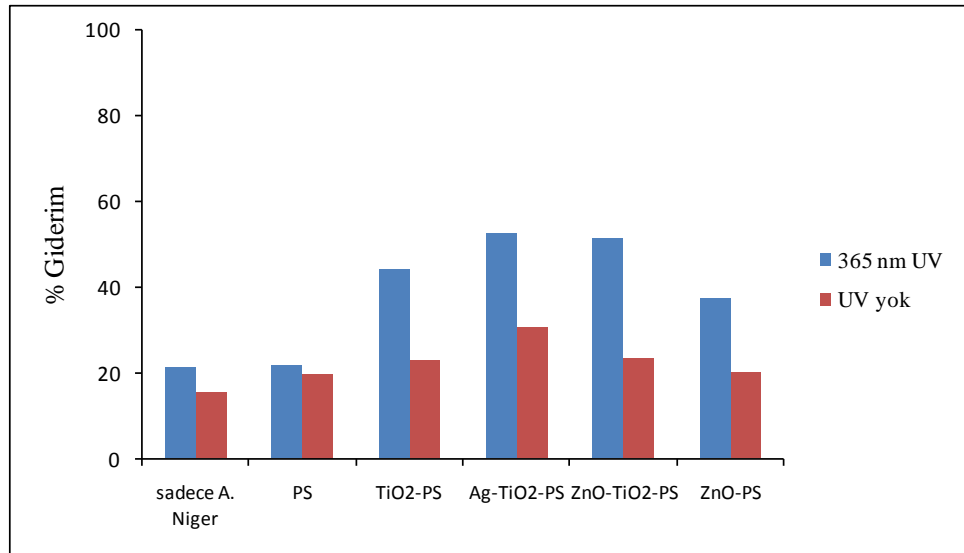


Şekil 107. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 0-60 dakika 365 nm UV ışınlaması sonrasında % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{A. niger}$ =30 mL)

UV ışını kullanılmadığı sadece katalizör yüklü polistirenlerin antibakteriyel aktiviteleri test edildiğinde; sadece *A. niger*'in % 15,50; PS ile % 19,60'ı; TiO₂-PS ile

%22,90; ZnO-TiO₂-PS ile % 23,50; ZnO-PS ile %20,00; Ag-TiO₂-PS ile %30,60 giderim elde edilmiştir. UV ışını kullanılmadığında katalizör yüklü polistirenlerin fotokatalitik verim oranları birbirine yakinken Ag-TiO₂-PS ile daha iyi sonuç alınmıştır.

Şekil 107' de sunulan veriler göz önüne alındığında 0-60 dakika 365 nm UV ışınlanması ile sadece *A. niger* ve *A. niger*'in bulunduğu PS ortamında giderim oranları benzer oranda artarak yaklaşık %21,70'e ulaşmıştır. ZnO-PS ile %37,50; ZnO-TiO₂-PS varlığında %51,60; Ag-TiO₂-PS ile %52,60 giderim sağlanmıştır. Katalizör yüklü polistirenlerin kullanılmadığı sadece *A. niger*'in bulunduğu çözeltide UV'nin bakteri giderimine etkisinin, katalizörlerin kullanıldığı sistemlere göre etkisiz kaldığı görülmektedir. 60 dakikalık işlem süreci için karanlık ve ışınlama ile elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak Şekil 108'de verilmiştir.



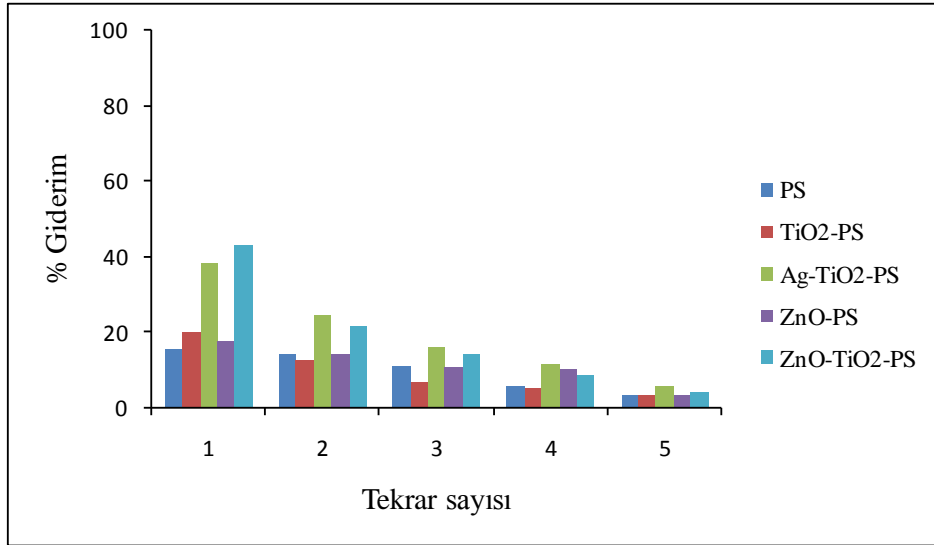
Şekil 108. Başlangıç mikroorganizma sayısı 1×10^6 (CFU/mL) olan *A. niger*'in 60 dakika sonra UV ve karanlık ortamdaki % giderimi (katalizör kütlesi=0,7 g, $V_{A. niger}$ =30 mL)

A. niger, *E. coli* bakterisine göre oksidasyona daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Literatürde *A. niger*'in, *E. coli*'ye göre daha dirençli olduğunu gösterir çalışmalar mevcuttur (Wolfrum vd., 2002). Ayrıca *A. niger* sporlarının çok hidrofobik olduğunu belirtmekte olup (Chuaybamroong vd., 2010) bunun fotokatalitik etkinlikte önemli bir etken olduğu düşünülmektedir.

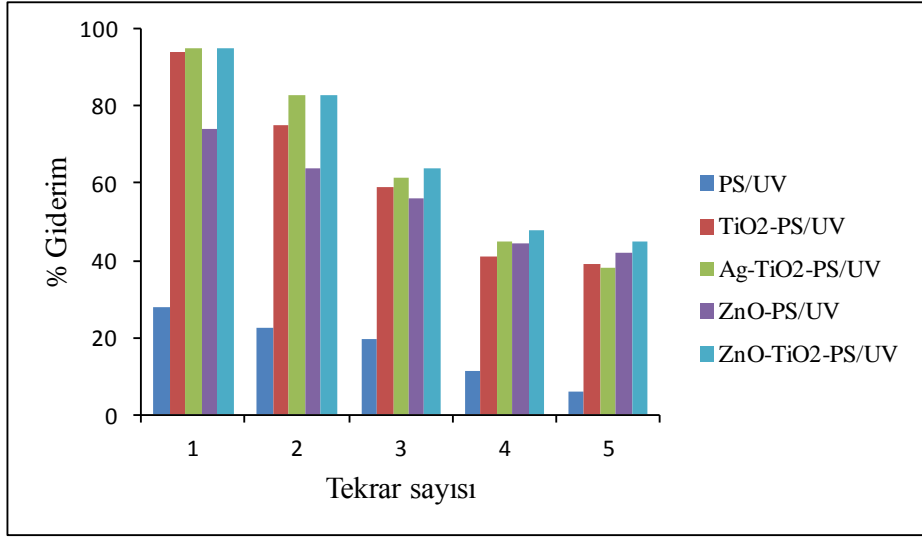
3.3.5. Hazırlanan Katalizör Yüklü Malzemelerin Tekrar Kullanılabilirliği

Hazırlanan katalizör yüklü malzemelerin tekrar kullanımı, özellikle atık su arıtım sistemlerinin sürekli çalışabilmesi açısından önemlidir. Kullanılan malzemelerin giderim etkinliği devam ederken malzemeyi değiştirerek arıtım işleminin tekrar başlatılması zaman kaybına neden olur ve maliyeti yükseltir. Bu açıdan atık su arıtma işleminin tekrarlanması ekonomik açıdan oldukça önemlidir.

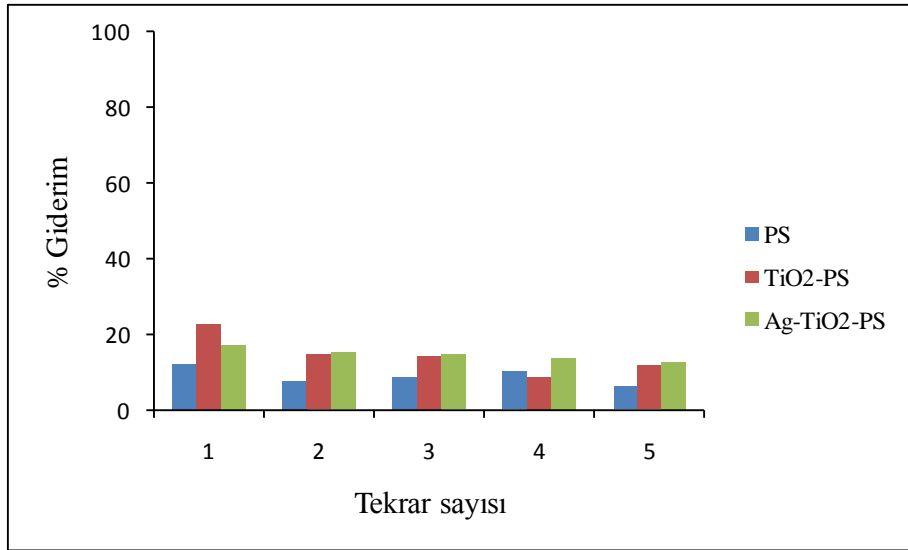
Bu amaçla hazırlanan katalizör yüklü malzemelerin MM ve Cr(VI) gideriminin de tekrar kullanımı ile ilgili çalışmalar yapıldı. Katalizör yüklü malzemeler 15 mg/L MM çözeltisiyle veya 5 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltisi optimum şartlarda muamele edildi. Karışım süzöldükten sonra katalizör yüklü malzemeler saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra malzemeler benzer şartlar altında aynı derişimli çözeltilerle tekrar muamele edildi. Bu çalışmalar 5 kez tekrar edildi ve elde edilen veriler Şekil 109-112’de sunulmuştur.



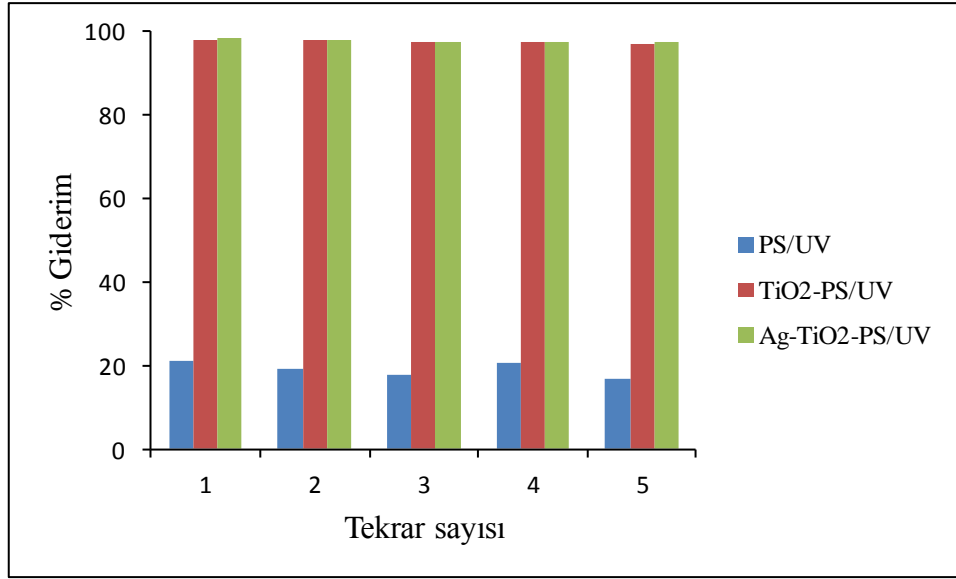
Şekil 109. MM'nin fotokatalitik gideriminde karanlık çalışmalarımda katalizörlerin tekrar kullanımı



Şekil 110. MM'nin fotokatalitik gideriminde katalizörlerin tekrar kullanımı



Şekil 111. Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde karanlık çalışmalarında katalizörlerin tekrar kullanımı



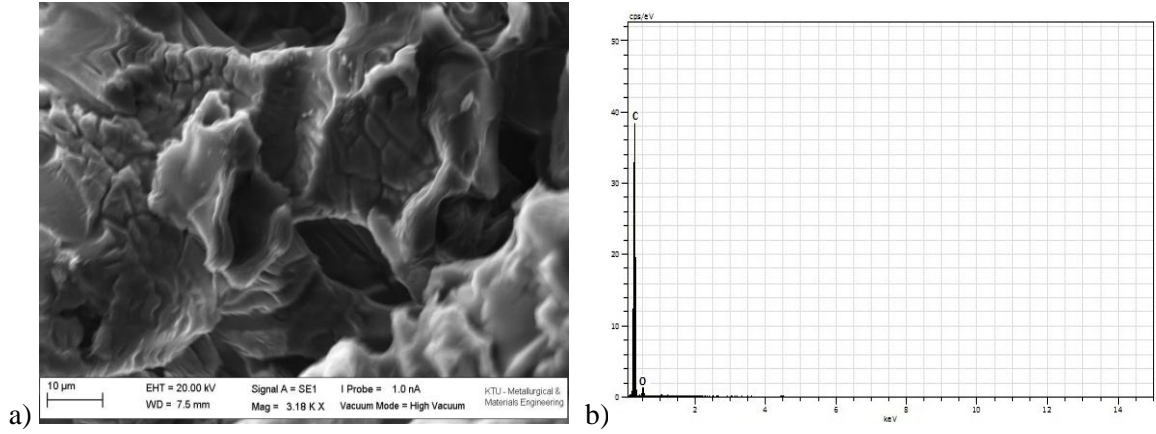
Şekil 112. Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde katalizörlerin tekrar kullanımı

Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde UV ışığında ve karanlıkta yapılan çalışmalarda 5 kez kullanıldığında bile giderim oranında belirgin bir azalma görülmektedir. MM'nin gideriminde ise ilk kullanımda yaklaşık tamamı giderilirken aynı malzemeyle 5 kez kullanıldığında boyanın yaklaşık olarak yarısı giderilmektedir. Karanlıkta ise 5 kez kullanıldığında giderim oranında belirgin bir azalma olduğu görülmektedir. Hazırlanan katalizör yüklü malzemelerin adsorpsiyon veriminin giderek düştüğü için bir sonraki kullanımda daha az boya adsorpladığı ve bundan dolayı UV ışınıyla giderimin azaldığı görülmektedir. Ancak 5. kez kullanıldığında bile % 50'ye yakın boya giderimi elde edilmesi oldukça iyi bir sonuçtur.

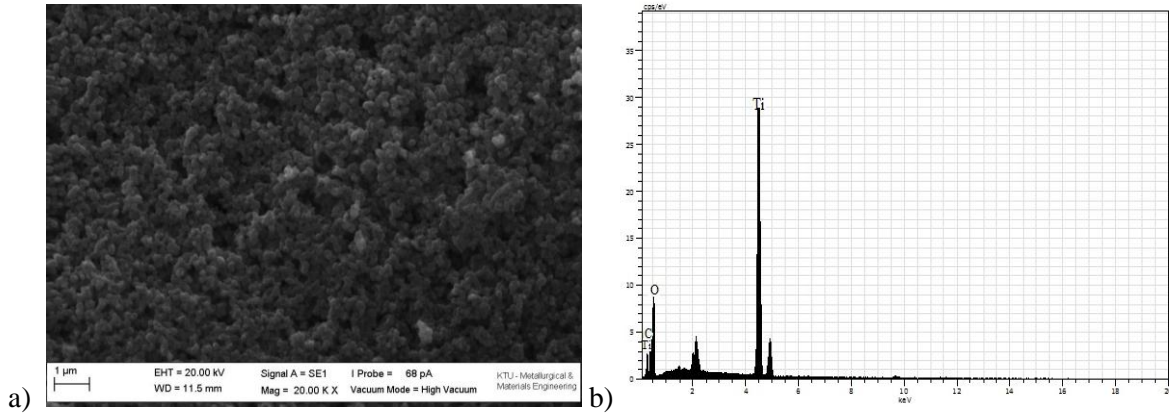
3.3.5.1. Hazırlanan Malzemelerin Tekrar Kullanım Sonrası SEM, EDS ve IR Analizleri

Katalizör malzeme kullanım sonrası yapısal değişimlere uğrayabilir. Bu nedenle kullanım sonrası gerek yapısında gerekse yüzeyinde oluşabilecek değişimler ve deformasyonların belirlenmesi gerekir. Bu nedenle malzeme karakterizasyonunda kullanılan tekniklerle 5 kullanım sonrası bu özellikler tekrar test edilmiştir. SEM analizi sonucu elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 113-120'de görülmektedir.

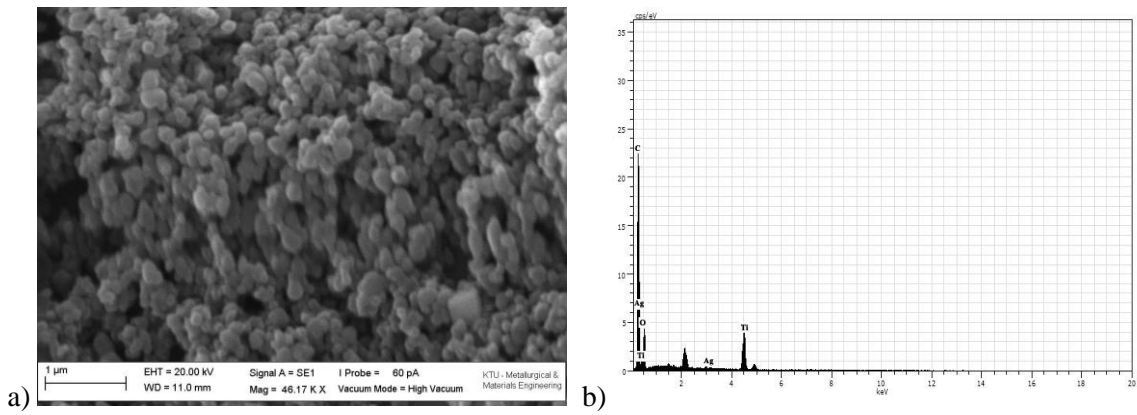
SEM analizi yapılan materyallerin EDS analiz verileri de katalizörün halen yüzeyde mevcut olduğunu göstermektedir.



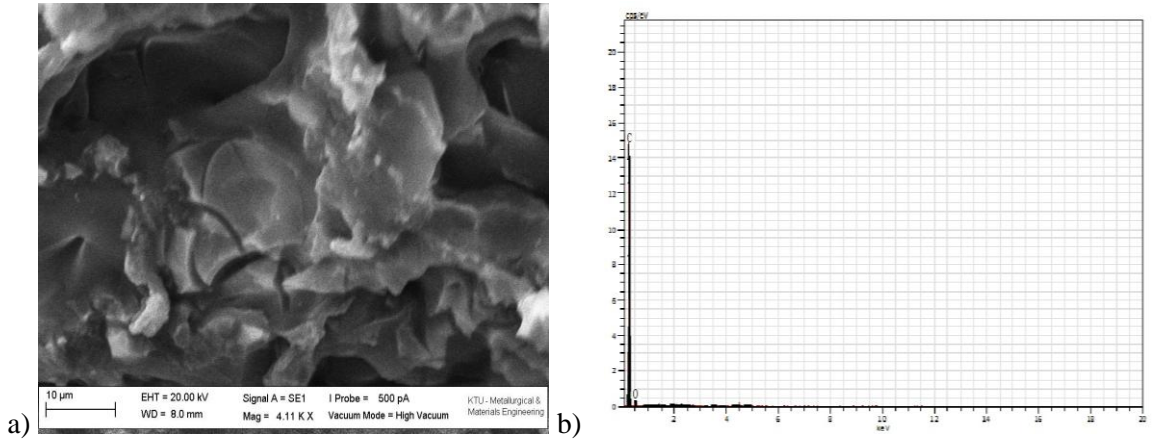
Şekil 113. Cr(VI) giderimin de PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü



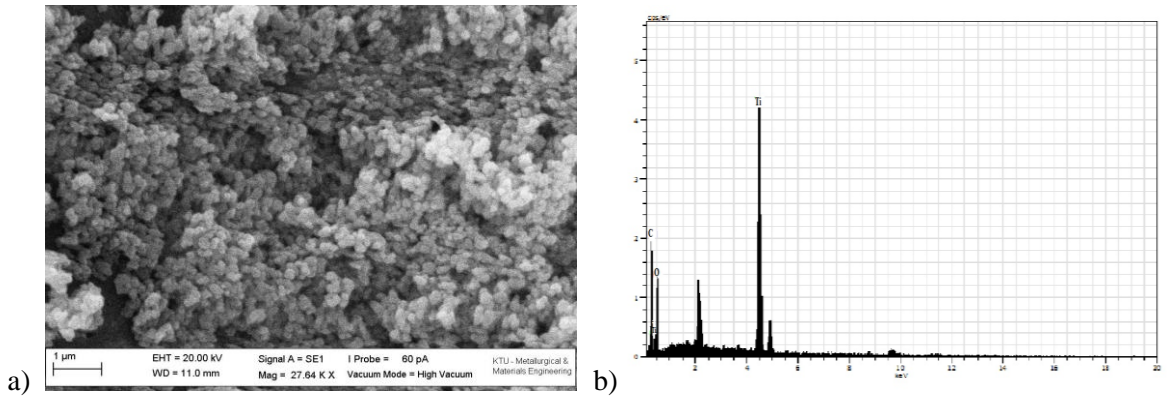
Şekil 114. Cr(VI) giderimin de TiO₂-PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü



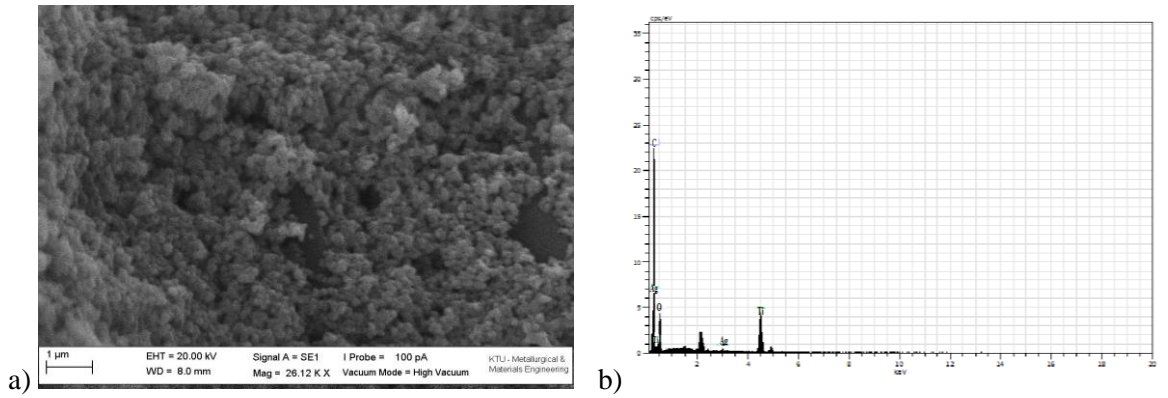
Şekil 115. Cr(VI) giderimin de Ag-TiO₂-PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü



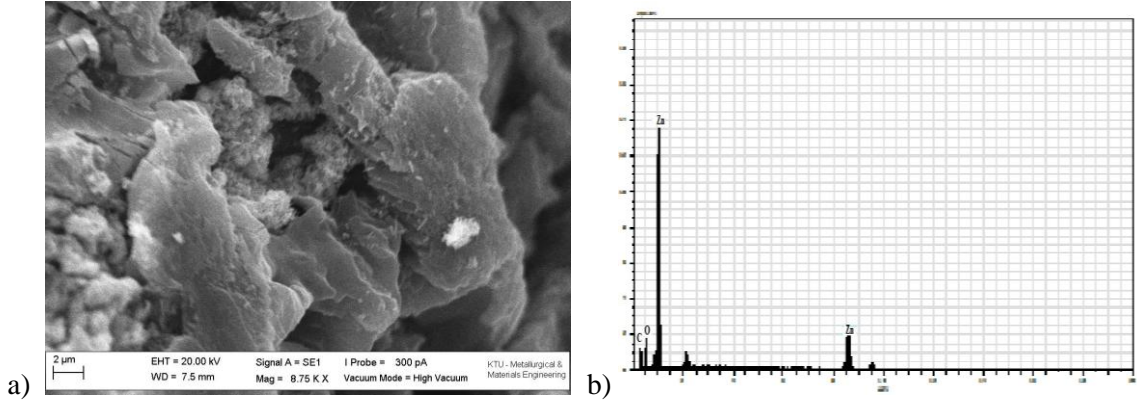
Şekil 116. MM giderimin de PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü



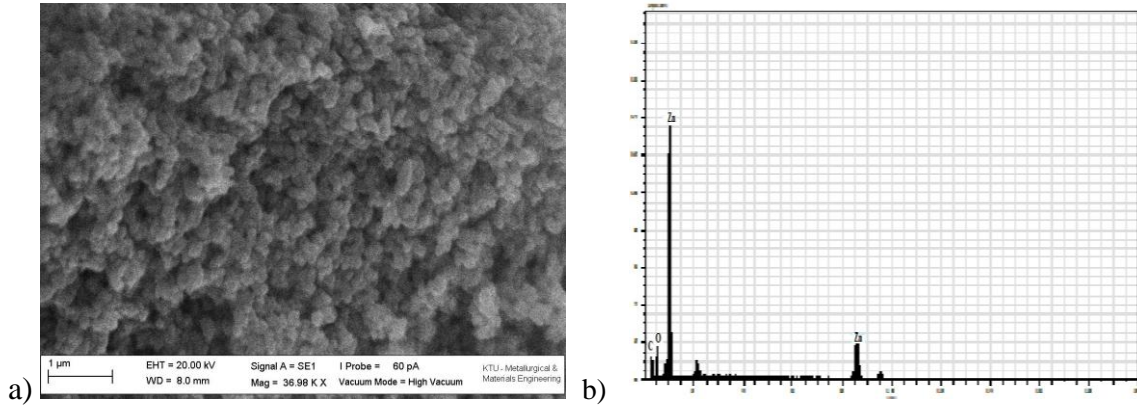
Şekil 117. MM giderimin de TiO₂-PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü



Şekil 118. MM giderimin de Ag-TiO₂-PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü

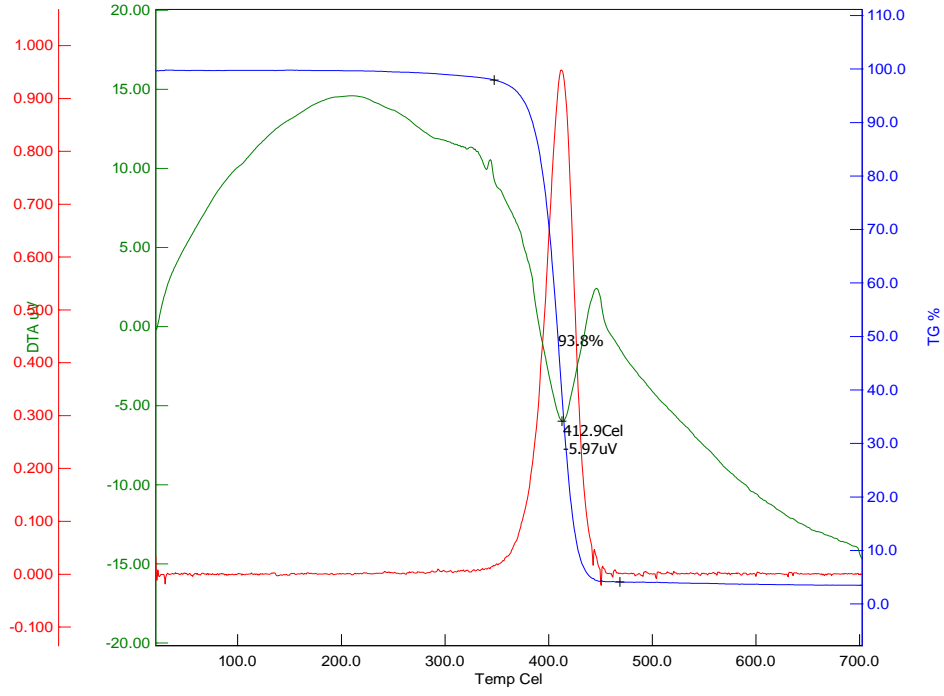


Şekil 119. MM giderimin de ZnO-PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü

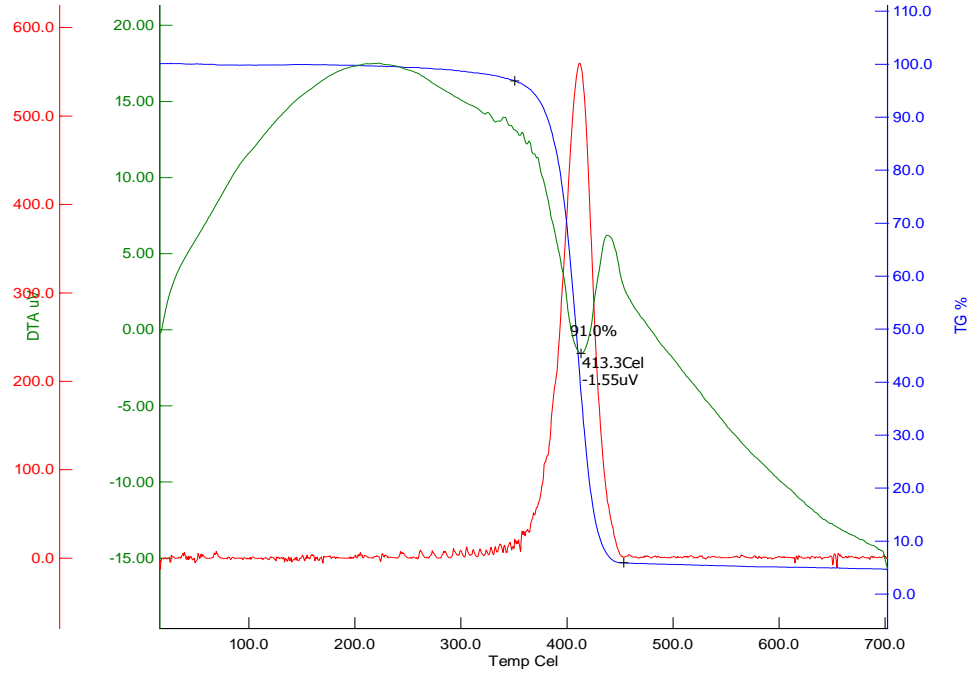


Şekil 120. MM giderimin de ZnO-TiO₂-PS/UV sisteminin 5 kez kullanıldıktan sonra SEM (a) ve EDS (b) görüntüsü

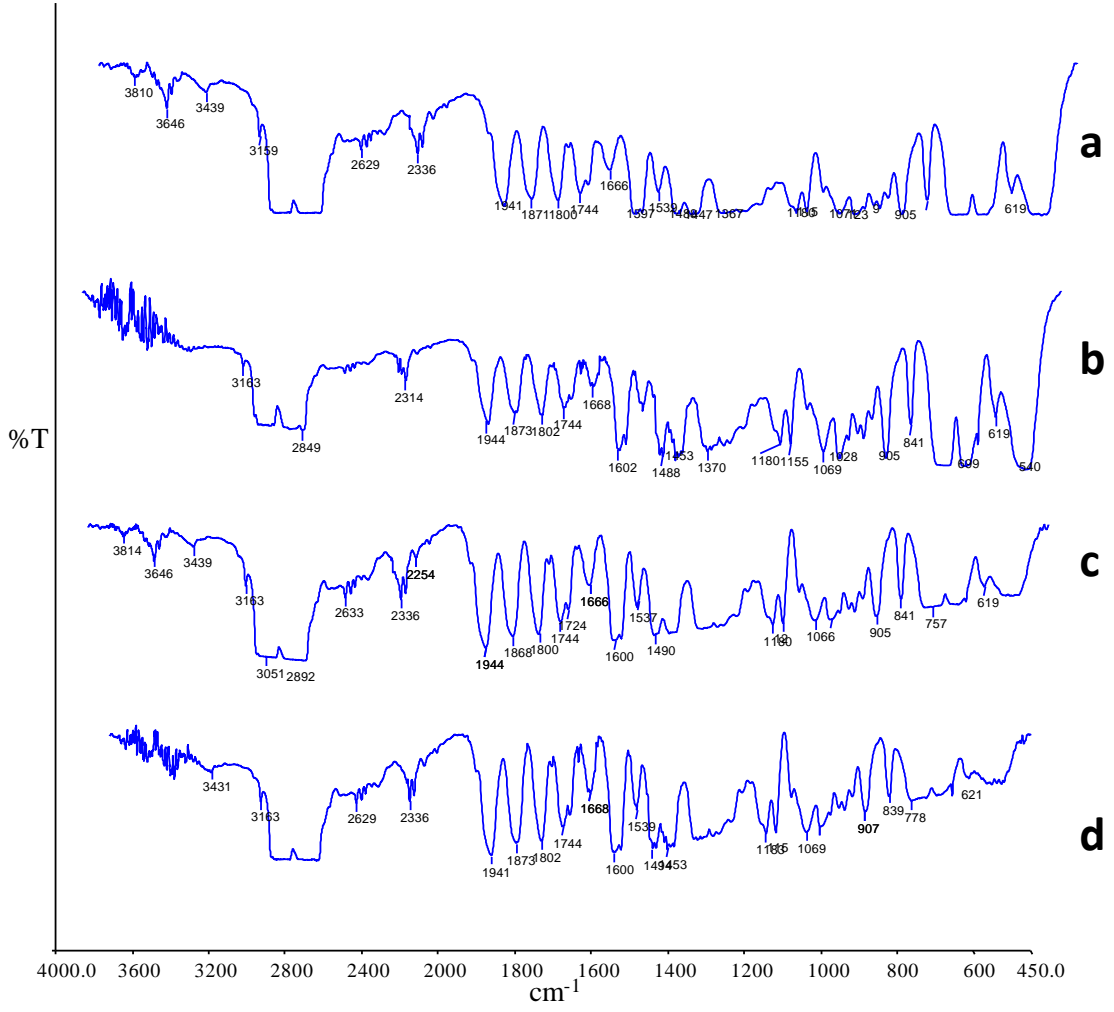
Katalizör yüklü malzemelerin Cr(VI) gideriminde 5 kez kullanıldıktan sonra alınan SEM görüntülerinde yapıda belli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Aynı zamanda polistirene yüklenen katalizörlerin de yapıda olduğu EDS analizlerinde görülmektedir. MM gideriminde 5 kez kullanıldıktan sonra alınan SEM görüntülerinde ise malzemenin çok az da olsa deforme olduğu görülmektedir. Bu deformasyonun yüzeyde mi yoksa polistirenin yapısında mı olduğunu belirlemek için TGA ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 121-124'te verilmiştir.



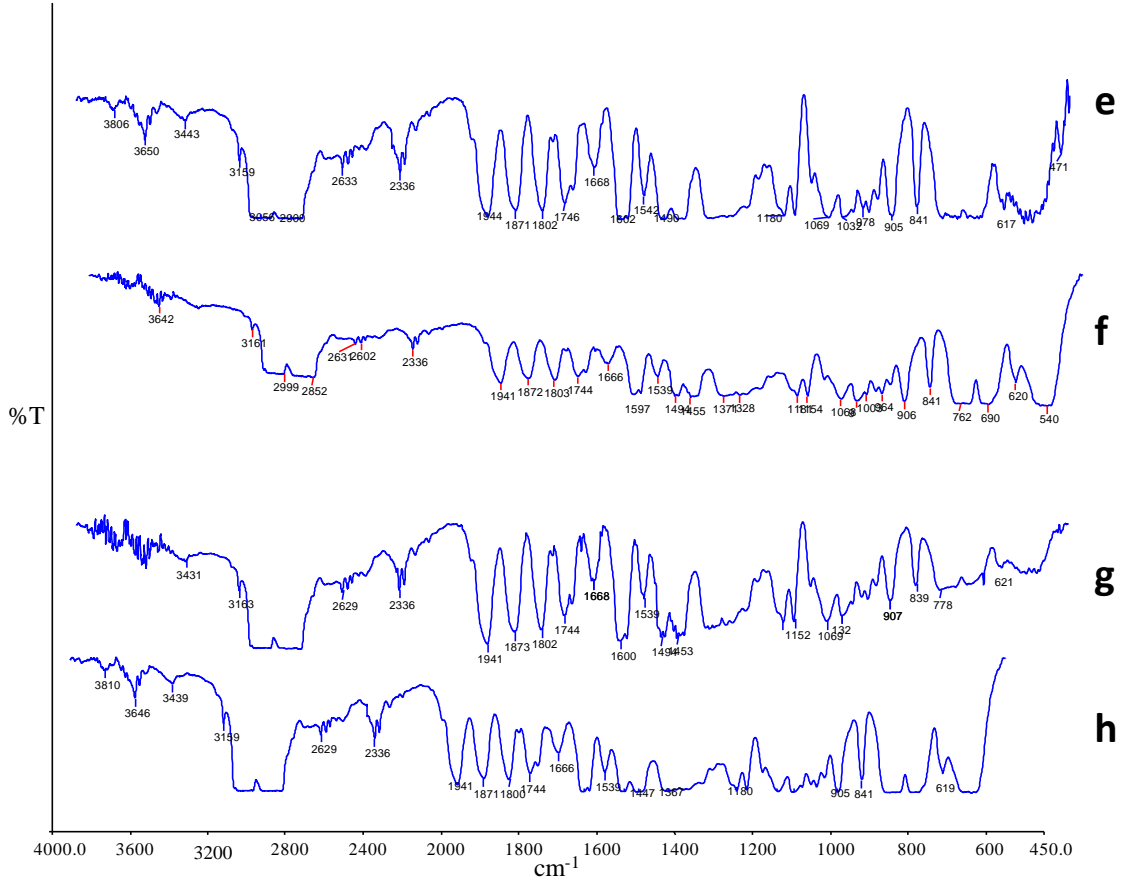
Şekil 121. PS'in çalışma sonrası termogramı



Şekil 122. TiO_2 -PS'in çalışma sonrası termogramı



Şekil 123. Çalışma öncesi ve UV ışığı ile çalışma sonrası FT-IR grafiği a) çalışma öncesi PS, b) çalışma sonrası PS, c) çalışma öncesi TiO₂-PS, d) çalışma sonrası TiO₂-PS



Şekil 124. Çalışma öncesi ve karanlık ortamdaki çalışma sonrası FT-IR grafiği e) çalışma öncesi PS, f) çalışma sonrası PS, g) çalışma öncesi TiO₂-PS, h) çalışma sonrası TiO₂-PS

MM'nin çalışma sonrası FT-IR spektrumları ile çalışma öncesi FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında herhangi bir yeni pik oluşumu, var olan piklerde kayma ya da eksilme gözlenmemiştir. Yalnızca piklerin şiddetlerinde farklılıkların olduğu görülmektedir. TGA analizlerine bakıldığında ise işlem öncesi ve sonrası termogramların benzer olduğu görülmektedir. Bu da katalizör yüklü polistirenlerin özellikle MM gideriminden sonra çekilen SEM görüntüsündeki deformasyonun materyalin yapısında olmadığı sadece boyanın yüzeye tutunduğunu göstermektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Son yıllarda endüstriyel atıklardan kaynaklanan kirliliklerin artması ve bunların giderilmesi önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. İnsanların ve diğer canlıların hayatlarını sürdürmeleri için suya ihtiyaç duyduklarından dolayı su kirliliği, çevre kirliliğinin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Özellikle evsel atık sularının ve sanayi atık sularının çevreye zarar vermeyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Endüstride kullanılan kimyasal maddeler atık sularda renk değişimine yol açmakla birlikte çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir. Özellikle atık sularda bulunan çok toksik metaller, boyar maddeler ve hastalık yapıcı patojen mikroorganizmalar ciddi çevre sorunlarına neden olduğundan toksiteleri yok edildikten ya da azaltıldıktan sonra doğaya verilmesi gerekmektedir.

Atık sulardaki renklenmenin giderilmesinde, dezenfeksiyonunda, ağır metallerin ve bazı kimyasalların uzaklaştırılması için ekonomik ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Fotokatalitik arıtım sistemleri bunların en güncel uygulamalarıdır.

Fotokatalitik giderim sistemlerinde kullanılan yarı iletkenler çeşitli yöntemlerle yüzeylere immobilize edilerek ya da sisteme partikül halinde ilave edilerek süspansiyonları şeklinde çalışılabilir. Süspansiyon şeklinde yapılan çalışmalarda daha iyi sonuç alınırken yarı iletken partiküllerinin su arıtma işleminde kullanılmasından sonra, suyun içerisinden ayrılması gibi zorlukları mevcuttur. Bu gibi zorluklardan dolayı yarı iletkenlerin yüzeye immobilize edilip kullanılması daha uygundur. Yarı iletkenin immobilize edildiği materyalin, düşük maliyetlerde olması endüstriyel kullanım açısından oldukça önemlidir.

Bu tez kapsamında biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve maliyetinin düşük olmasının yanında toksik olmaması ve yüksek reaktifliği gibi özelliklerinden dolayı TiO_2 fotokatalizörü kullanıldı. TiO_2 katalizörünün etkinliğini arttırmak için katalizöre Ag metali, metal oksit olarak da ZnO yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörler ısısız bağlanma yöntemi ile polistirene yüklenmiştir. TiO_2 olmaksızın ZnO yarı iletkeni de polistirene yüklenerek çalışmalarda yapılmıştır. Fotokatalizör yüklenen polistiren atıklarının nötral yük noktasındaki pH (pH_{pzc}), SEM, EDS, TGA ve bionoküler mikroskop ile yüzey analizleri yapıldı. TiO_2 katalizörü yüklü polistiren malzemelerin organik bir çözücü olan etanol de ve pH' ı 2, 7 ve 10 olan sulu çözeltide dayanıklılık testleri sonrasında mikroskop analizleri yapıldı. İşlem öncesi ve

sonrası çekilen mikroskop görüntülerinde yüzeyde belirgin değişikliklerin yani kopmaların olmadığı görüldü.

Böylelikle hazırlanan malzemelerin ortam şartlarından çok etkilenmediği ve karalılığını koruduğu söylenebilir. Çalışılacak sistemlerin gerçek örneklerle uygulanabilirliğini gösterilmesi için elde edilen bu sonuç oldukça önemlidir. TiO₂-PS ve ZnO-PS'lerin XRD analizlerinde TiO₂ ve ZnO'in karakteristik pikleri görülmektedir. Aynı zamanda hazırlanan malzemelerin SEM ve EDS analizlerinde de yapıda katalizörlerin mevcut olduğu görülmektedir.

Hazırlanan katalizör yüklü PS malzemeler kullanılarak: i) MM'nin fotokatalitik yükseltgenme yoluyla giderimi, ii) toksik bir ağır metal olan Cr(VI)'nın toksik olmayan Cr(III)'e fotokatalitik indirgenme yoluyla giderimi ve iii) hastalık yapıcı mikroorganizmalar olan *Aspergillus niger* ve *Escherichia coli*'nin fotokatalitik dezenfeksiyon yoluyla giderimi sağlanmıştır.

Organik bir kirletici türü olan MM'nin fotokatalitik gideriminde 365 nm dalga boylu bir ışın kaynağı kullanılmış ve öncelikli olarak başlangıç pH'ın etkisi incelenmiştir. Çalışılan pH aralığında (6-10) elde edilen giderim yüzdelerinin birbirine yakın olduğu bulunmuştur. Boyanın giderimi pH'dan etkilenmediğinden boyanın kendi pH'ı olan 6 optimum pH olarak belirlenmiştir. Böylece atık sularda bulunan boyar maddelerin gideriminde model boya olarak seçilen metilen mavisinin gideriminde pH ayarlamasına gerek olmadığı açıktır. Böylelikle ilave bir işlem veya kimyasal madde kullanılmayacağından elde edilen bu bulgu işlem ekonomisi açısından oldukça önemlidir.

MM'nin fotokatalitik giderimine başlangıç derişiminin etkili olduğu belirlenmiştir. Sabit PS veya TiO₂-PS kütlesi için beklendiği üzere artan derişimlerde daha düşük giderim oranları elde edildi. MM'nin derişimi 15-105 mg/L'ye arttırıldığında, giderim verimi TiO₂-PS/UV ortamında % 98,12'den % 14,30'a, PS/UV ortamında %45,13' den 8,61'e düşmüştür. UV'nin kullanılmadığı ve doğrudan adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanan şartlarda TiO₂-PS'in adsorpsiyon kapasitesi 15-60 mg/L arasında 0,29 mg/g'dan 0,92 mg/g'a artarken 60 mg/L'den sonra sabit kalarak doygunluğa ulaşmıştır (Şekil 53). Başlangıç MM derişimi 15 mg/L'den 105 mg/L'e arttırıldığında, adsorplanan MM yüzdesi TiO₂-PS ortamında %13,40'dan 1,30'a düşmüştür.

Katalizör kütlesinin optimizasyonu için bir seri çalışma yapılmıştır. PS veya TiO₂ yüklenmiş PS'in miktarı 0,66 g/L'den 46,66 g/L'ye arttırıldığında, 365 nm UV lambasıyla ışınlama yapıldığında giderim yüzdesi TiO₂-PS de % 16,90'dan 98,50'e artarken yükleme

yapılmamış PS de ise %3,90'dan % 63,60'ya artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi TiO₂-PS de 4,80 mg/g'dan 0,40 mg/g'a azalırken, adsorpsiyon yüzdesi %6,70'den % 36,40'e yükselmiştir. Yukarıda verilen giderim verileri dikkate alındığında TiO₂-PS ile MM giderimi için optimum pH 6'da başlangıç MM derişimi arttıkça giderim yüzdesi azalmakta ve katalizör miktarı arttığında ise artmaktadır.

Fotokatalitik aktiviteyi artırmak amacıyla Bölüm 2.1.5-2.1.7 de anlatıldığı gibi hazırlanan materyallerin (Ag-TiO₂-PS, ZnO-TiO₂-PS, ZnO-PS) fotokatalitik aktiviteleri, 45 mg/L konsantrasyonundaki MM giderimi için test edilerek TiO₂-PS ile karşılaştırıldı (Şekil 58-60). Hazırlanan malzemelerin fotoaktiviteleri 150 dakika ışınlama sonucu karşılaştırıldığında ZnO-TiO₂-PS (%60,31) > Ag-TiO₂-PS (%59,21) > TiO₂-PS (%56,30) ZnO-PS (%41,62) > PS (%12,80) şekilde sıralandığı belirlendi. UV ışını kullanımı olmadan adsorpsiyon ise TiO₂-PS (%11,32) > Ag-TiO₂-PS (%9,52) > ZnO-TiO₂-PS (%7,90) > ZnO-PS (%6,93) > PS (%6,83) şeklinde sıralanmaktadır. TiO₂'e ZnO ve Ag yüklemesinin yapılması MM'nin fotokatalitik giderimine çok büyük katkı yapmadığı açıktır. Katalizör yüklemesi yapılan PS malzemelerin fotokatalitik indirgenme kabiliyetleri 5-15 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltileri için test edildi. PS/UV, TiO₂-PS/UV ve Ag-TiO₂-PS/UV sistemlerde pH 2'de 0-150 dakika ışınlama sonucunda 15 mg/L Cr(VI)'nın Cr(III)'e fotokatalitik indirgenmesinde alınan veriler sırasıyla %19,60; %38,70; %31,10 iken UV ışını kullanılmadan elde edilen veriler ise %12,52; %25,80; %20,00 olarak bulunmuştur (Şekil 73). En iyi giderim verileri TiO₂-PS/UV sistemiyle alınmıştır. Cr(VI)'nın konsantrasyonu 5 mg/L'ya düştüğünde ise TiO₂-PS/UV sistemiyle fotokatalitik indirgenme %99,41'e ulaşmıştır. Karanlıkta ise %30,80'lik adsorpsiyon yoluyla giderim elde edilmiştir. ortamda bulunan organik türlerin (15 mg/L) Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesine etkisi incelendiğinde ilave edilen organik türlerin fotokatalitik verimi arttırdığı görülmüştür. Sıralama EDTA (%41,56) < okzalik asit (%56,73) < metanol (%68,07) şeklinde olup en etkin organik türün metanol olduğu sonucuna varılmıştır. Kullanılan TiO₂-PS kütlesi 6,66 g /L'den 13,33 g/L'ye arttırıldığında Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi de artmaktadır. Fakat TiO₂-PS kütlesi 13,33 g/L'den 20,00 g/L'ye arttırıldığı zaman fotokatalitik giderim sabit kalmaktadır.

Şekil 92'de sunulan veriler göz önüne alındığında 365 nm UV ışınlaması ile sadece *E.koli* çözeltilisi ve yükleme yapılmamış PS içeren *E. coli* çözeltilisinde 0-30 dakika süresince yaklaşık %30'luk bir giderim sağlanmıştır. ZnO-PS ve ZnO-TiO₂-PS varlığında *E. coli*'nin giderim oranı %100'e ulaşmıştır. Ag-TiO₂-PS ile %91,00, TiO₂-PS varlığında

ise %88,30'a ulaşmıştır. Sadece *E.koli*'nin bulunduğu çözeltilerden UV etkisi ile bakteri giderimi katalizörlerin kullanıldığı sistemlere göre çok zayıf kalmıştır.

UV ışını kullanılmadan sadece katalizör yüklü polistirenlerin antibakteriyel aktiviteleri test edildiğinde; TiO₂-PS ile %30,20; ZnO-TiO₂-PS ile %42,30; ZnO-PS ile %22,70 ve Ag-TiO₂-PS ile %60,60'dır. UV ışını kullanılmadığında da önemli giderim verilerinin elde edildiği Ag-TiO₂-PS'in ise karanlıkta dahi etkin bir katalizör olduğu açıktır. *A. niger* giderimi için yapılan çalışmalarda *E. coli*'ye göre daha düşük veriler elde edilmiştir.

UV ışını kullanılmadığı sadece katalizör yüklü polistirenlerin antimikrobiyal aktiviteleri test edildiğinde; sadece *A. niger*'in % 15,50; PS ile % 19,60'i; TiO₂-PS ile %22,90; ZnO-TiO₂-PS ile % 23,50; ZnO-PS ile %20,00; Ag-TiO₂-PS ile %30,60 giderim elde edilmiştir. Katalizör yüklü polistirenlerin fotokatalitik verim oranları birbirine yakınken Ag-TiO₂-PS karanlıkta bile diğerlerine göre etkindir. Sadece *A. niger* ve PS'nin kullanıldığı çalışmada 0-60 dakika 365 nm UV ışınlanması ile giderim oranları yaklaşık %21,70'e ulaşmıştır. ZnO-PS ile %37,50; ZnO-TiO₂-PS varlığında %51,60; Ag-TiO₂-PS ile %52,60 giderim sağlanmıştır. Katalizör yüklü polistirenlerin kullanılmadığı sadece *A.niger*'in bulunduğu çözeltide sadece UV etkisi ile giderim, katalizörlerin kullanıldığı sistemlere göre zayıf kalmıştır. Ancak ardışık uygulamalarda %100 giderim sağlanması da mümkündür. Katalizör yüklü malzemelerin yeniden kullanılabilirlik özelliklerine bakıldığında Cr(VI) giderimde katalizörlerin 5 kez kullanıldığında dahi %100'e yakın giderim sağladığı ve yapısal olarak önemli bir değişime uğramadığı görülmüştür. MM gideriminde ise 5 kez kullanım sonrası %50'ye yakın bir giderim elde edilmiştir. Aktivitedeki düşmenin geri dönüşümsüz boya adsorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda fabrika atığı polistirene katalizör yüklenebileceği ve hazırlanan katalizör yüklü malzemelerin de atık sulardan hem organik hem de inorganik türde kirleticileri yüksek verimle uzaklaştırabileceği görülmektedir. Polistiren atıkları endüstriyel açıdan herhangi bir alanda kullanılmamakta, yakılarak bu tür atıklardan kurtulmaya çalışılmaktadır. Depolama sorunu olan bu tür atıkların doğaya verilmesi ya da yakılması atmosfere güçlü uçucu kanserojenik dioksinler ve toz partiküller verir. Atık polistiren plastikleri çöplüklerde ayrışmadığından "beyaz kirlilik" oluşmaktadır. Her yıl sayısı artan ve ciddi çevre sorunlarına sebep olan bu atık malzeme, uygun modifikasyonla fotokatalitik özellikli hale getirilerek başka atıkların gideriminde kullanıldı ve oldukça yüksek giderim etkinlikleri elde edildi. Ekonomik değeri olmayan polistirenin fotokatalitik

giderim sisteminde kullanılarak ekonomiye geri dönüşümünün sağlanması ve önemli bir çevre sorununun çözümüne yardımcı olması bakımından bu tez çalışmasını önemli kılmaktadır. Özellikle organik türde kirleticilerin gideriminde detaylı kromatografik çalışmalar yapılarak 0-150 dakika ışınlama ile olası ara ürünler de belirlenebilir.

Polistiren, seramik kaplamada derz dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla seramik ve fayans malzemesi kullanılan yerlerde özellikle nemli ortamlarda bakteri, küf ve maya üremesi olabilir. Katalizör yüklü polistiren kompozit malzemesi antimikrobiyal özelliği ile derz malzemelerde önemli bir değer kazanacaktır. Bu çalışma verilerinden yola çıkarak endüstriyel olarak kullanım alanı olan ticari bir ürün tasarlanabilir.

5. KAYNAKLAR

- Aarhi, T. ve Madras, G., 2008. Photocatalytic Reduction of Metals in Presence of Combustion Synthesized Nano-TiO₂, Catalysis Communications, 9, 630-634.
- Acar, A., 2011. Su Ortamındaki Bazı Organik Bileşiklerin Fotokatalitik Yöntemle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Acosta, AO., Illanes, C. ve Marchese, J., 2009. Removal and Recovery of Cr(III) with Emulsion Liquid Membranes, Desalination and Water Treatment, 7, 18-24.
- Adams, GE., Boag JW. ve Michael, BD., 1965. Spectroscopic Studies of Reactions of the OH Radical in Aqueous Solutions, Transactions of the Faraday Society, 61, 492-505.
- Adams, LK., Lyon, DY., McIntosh A. ve Alvarez, PJJ., 2006. Comparative Toxicity of Nano-Scale TiO₂, SiO₂ and ZnO Water Suspensions, Water Science and Technology, 54, 327-334.
- Agustina, T.E., Ang, H.M. ve Vareek V.K., 2005. A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 6, 264-273.
- Akgün, B.A., Durucan, C. ve Mellott, N.P., 2011. Effect of Silver Incorporation on Crystallization and Microstructural Properties of Sol-Gel Derived Titania Thin Films on Glass, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 58, 277-289.
- Akpan, UG. ve Hameed BH., 2009. Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review, Journal of Hazardous Materials, 170, 520-529.
- Aktay, Y., 2001. Ağır Metallerin Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Al-Ekabi, H. ve Serpone, N., 1988. Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix, Journal of Physical Chemistry, 92, 5726-5731.
- Al-Ekabi, H., Edwards, G., Holden, W., Safarzadeh-Amiri, A., Story, J., Eckenfelder, WW., Bowers, AR. ve Roth, JA., 1992. Chemical Oxidation: Technomic Publishing Co., Lancaster, 254-261.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, MN., Leclerc, JP., Yacoubi, A., Benhammou, A. ve Nejmeddine, A., 2005. Electro-Coagulation of Reactive Textile Dyes and Textile Wastewater, Chemical Engineering and Processing, 44, 461-470.
- Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F. ve Moulin, P., 2004. Coagulation-Flocculation-Decantation of Dye House Effluents: Concentrated Effluents, Journal of Hazardous Materials, B 116, 57-64.

- Alpaydin, S., Saf, A., Bozkurt, S. ve Sirit, A., 2011. Kinetic Study on Removal of Toxic Metal Cr(VI) Through a Bulk Liquid Membrane Containing p-Tert-Butylcalix [4] Arene Derivative, Desalination, 275, 166-171.
- Altın, İ., Polat, İ., Bacaksız, E., Sökmen, M., 2012. ZnO and ZnS Microrods Coated on Glass and Photocatalytic Activity, Applied Surface Science, 258, 4861-4865.
- Bahnemann, D., 2004. Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications, Solar Energy, 77, 445-459.
- Banerjee, P., Chakrabarti, S., Maitra, S. ve Dutta, BK., 2012. Zinc Oxide Nano-Particles-Sonochemical Synthesis, Characterization and Application for Photo-Remediation Heavy Metal, Ultrasonics Sonochemistry, 19, 85-93.
- Baran, A., Bıçak, E., Hamarat-Baysal, Ş. ve Önal, S., 2006. Comparative Studies on the Adsorption of Cr(VI) Ions on to Various Sorbents, Bioresource Technology, 98, 661-665.
- Barrera-Díaz, CE., Lugo-Lugo, V. ve Bilyeu, Bryan., 2012. A review of Chemical, Electrochemical and Biological Methods for Aqueous Cr(VI) Reduction, Journal of Hazardous Materials, 223- 224, 1-12.
- Behnajady, M A., Mansoriieh, N., Modirshahla, N. ve Shokri, M., 2012. Influence of Operational Parameters and Kinetics Analysis on the Photocatalytic Reduction of Cr(VI) by Immobilized ZnO, Environmental Technology, 33, 265-271.
- Berneth, H. ve Bayer, A.G., 2003. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Press, p.585, Germany.
- Bhattacharyya, K.G. ve Sharma, A., 2004. *Azadirachta indica* Leaf Powder as an Effective Biosorbent for Dyes: A Case Study with Aqueous Conco Red Solutions, Journal of Environmental Management, 71, 217-229.
- Bhattacharyya, KG. ve Sharma, A., 2005. Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder, Dyes Pigments, 65, 51-59.
- Bilgehan, H., 2000, Klinik Mikrobiyoloji, Barış Yayınları, İstanbul.
- Binas, VD., Sambani, K., Maggos, T., Katsanaki, A. ve Kiriakidis, G., 2012. Synthesis and Photocatalytic Activity of Mn-Doped TiO₂ Nanostructured Powders Under UV and Visible Light, Applied Catalysis B: Environmental, 113-114, 79-86.
- Blake, DM., Maness, PC., Huang, Z., Wolfrum, EJ. ve Huang, J., 1999. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and The Killing of Cancer Cells, Separation and Purification Methods, 28, 1-50.
- 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, 4-15.
- Caballero, L., Whitehead, KA., Allen, NS. ve Verran, J., 2009. Inactivation of *Escherichia coli* on Immobilized TiO₂ Using Fluorescent Light, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 202, 92-98.

- Cao, Q., Yu, Q., Connell, DW. ve Yu, Gang., 2013. Titania/Carbon Nanotube Composite (TiO_2/CNT) and Its Application for Removal of Organic Pollutants, Clean Technologies and Environmental policy, 15, 871-880.
- Carp, O., Huisman, CL. ve Reier, A., 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide, Progress in Solid State Chemistry, 32, 33-177.
- Chen, C-Y., Wu, L-C., Chen, H-Y. ve Chung, Y-C., 2010. Inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* in Water Using Photocatalysis With Fixed TiO_2 , Water, Air & Soil Pollution, 212, 231-238.
- Chen, GQ., Zhang, WJ., Zeng, GM., Huang, JH., Wang, L. ve Shen, GL., 2011, Surface-Modified Phanerochaete Chrysosporium as a Biosorbent for Cr(VI)-Contaminated Wastewater, Journal of Hazardous Materials, 186, 2138-2143.
- Chen, YH., Chen, LL. ve Shang, NC., 2009. Photocatalytic Degradation of Dimethyl Phthalate in an Aqueous Solution with Pt-Doped TiO_2 -Coated Magnetic PMMA Microspheres, Journal of Hazardous Materials, 172, 20-29.
- Chenthamarakshan, CR., Hui, Y., Ming, Y. ve Rajeshwar, K., 2000. Photocatalytic Reactivity of Zinc and Cadmium Ions in UV-Irradiated Titania Suspensions, Journal of Electroanalytical Chemistry, 494, 79-86.
- Chuaybamroong, P., Chotigawin, R., Supothina, S., 2010. Sribenjalux, P., Larpiattaworn, S. ve Wu, CY., Efficacy of Photocatalytic HEPA Filter on Microorganism Removal, Indoor Air, 20, 246-254.
- Chun, DM., Kim, MH., Lee, JC. ve Ahn, SH., 2008. TiO_2 Coating on Metal and Polymer Substrates by Nano-particle Deposition System (NPDS), CIRP Annals Manufacturing Technology, 57, 551-554.
- Chwei-Huann C. ve Ruey-Shin J., 2007. Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solutions by Pr-doped TiO_2 Nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 149, 1-7.
- Cotton, AF. ve Wilkinson, G., 1988. "In: Advanced Inorganic Chemistry", 5th edn., John Wiley and Sons., New York, , p. 680.
- Cui, HJ., Fu, ML., Yu, S. ve Wang, MK., 2011. Reduction and Removal of Cr(VI) From Aqueous Solutions Using Modified By Products of Beer Production, Journal of Hazardous Materials, 186, 1625-1631.
- Cummings, DE., Fendorf, S., Singh, N., Sani, RK., Peyton, BM. ve Magnuson, TS., 2007. Reduction of Cr(VI) Under Acidic Conditions by the Facultative Fe(III)-Reducing Bacterium *Acidiphilium Cryptum*, Environmental Science & Technology, 41, 146-152.
- Czaplicka, M., 2006. Photo-Degradation of Chlorophenols in the Aqueous Solution: Journal of hazardous materials, 134, 45-59.
- Çaylak, E., 2007. Ucuz Adsorban Kullanımıyla Sulardan Cr(VI), Fenol ve Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Çınar, Ö., 2008. Çevre kirliliği ve Kontrolü, 1. Baskı, Nobel yayım dağıtım, Ankara.

- Daniels, V., 1990. Discoloration of Paper Induced by Pigments Containing Zinc, Restaurator, 11, 236-243.
- Das, DP., Parida, K. ve Ranjan De, B., 2006, Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution Over Titania Pillared Zirconium Phosphate and Titanium Phosphate Under Solar Radiation, Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 245, 217-224.
- Davies, RL. ve Etris, SF., 1997. The Development and Functions of Silver in Water Purification and Disease Control, Catalysis Today, 36, 107-114.
- 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, 489-538.
- Devrent, N. ve Yılmaz, ND., 2004. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Antimikrobiyal Lifler, Nonwoven Technical Textiles Technology Dergisi, 4, 48-55.
- Dey, NK., Kim, MJ., Kim, K-D., Seo, HO., Kim, D., Kim, YD., Lim, DC. ve Lee, KH., 2011. Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Over TiO₂ Films on Carbon Fiber Prepared by Atomic Layer Deposition, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 337, 33-38.
- Dhananjeyan, MR., Annapoorani, R. ve Renganathan, R., 1997. A Comparative Study on the TiO₂ Mediated Photo-Oxidation of Uracil, Thymine and 6-methyluracil, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 109, 147-153.
- Dindar, B. ve İçli, S., 2001. Unusual Photoreactivity of Zinc Oxide Irradiated by Concentrated Sunlight, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 140, 263-268.
- Dionysiou, DD., Khodadoust, A., Kern, AM., Suidan, MT., Baudin, I. ve Laine, JM., 2000. Continuous-Mode Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols and Pesticides in Water Using a Bench-Scale TiO₂ Rotating Disk Reactor, Applied Catalysis B: Environmental, 24, 139-155.
- Dozzi, MV., Saccomanni, A. ve Selli, E., 2012. Cr(VI) photocatalytic reduction: Effects of Simultaneous Organics Oxidation and of Gold Nanoparticles Photodeposition on TiO₂, Journal of Hazardous Materials, 211-212, 188-195.
- Dunlop, PSM., Byrne, JA., Manga, N. ve Eggins, BR., 2002. The Photocatalytic Removal of Bacterial Pollutants From Drinking Water, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148, 355-363.
- Erkan A., Bakır U. ve Karakaş G., 2006. Photocatalytic Microbial Inactivation over Pd Doped SnO₂ and TiO₂ Thin Films, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 184, 313-321.
- Essawy, AA., El-Hag Ali, A. ve Abdel-Mottaleb, MSA., 2008. Application of Novel Copolymer-TiO₂ Membranes for Some Textile Dyes Adsorptive Removal from Aqueous Solution and Photocatalytic Decolorization, Journal of Hazardous Materials, 157, 547-552.

- Fa, W., Zan, L., Gong, C., Zhong, J. ve Deng, K., 2008. Solid-Phase Photocatalytic Degradation of Polystyrene With TiO₂ Modified by Iron (II) Phthalocyanine, Applied Catalysis B: Environmental, 79, 216-223.
- Fabiyi, ME. ve Skelton, RL., 2000. Photocatalytic Mineralisation of Methylene Blue Using Buoyant TiO₂-Coated Polystyrene Beads, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 132, 121-128.
- Falaras, P., Arabatzis, IM., Stergiopoulos, T. ve Bernard, MC., 2003. Enhanced Activity of Silver Modified Thin-Film TiO₂ Photocatalysts, International Journal of Photoenergy, 5, 123-130.
- Falaras, P., Arabatzis, IM., Stergiopoulos, T., Andreeva, D., Kitova, S. ve Neophytides, SG., 2003. Characterization and Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Thin Films For Azo-Dye Degradation, Journal of Catalysis, 220, 127-135.
- Fan, J-W., Liu X-H. ve Zhang, J., 2011. The Synthesis of TiO₂ and TiO₂-Pt and Their Application in the Removal of Cr (VI), Environmental Technology, 32-427-437.
- Feng, QL., Wu, J., Chen, GQ., Cui, FZ., Kim, TN. ve Kim, JO., 2000. A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, Journal of Biomedical Materials Research, 52, 662-668.
- Foster, HA., Ditta, IB., Varghese, S. ve Steele, A., 2011. Photocatalytic Disinfection Using Titanium Dioxide: Spectrum and Mechanism of Antimicrobial Activity, Applied Microbiology and Biotechnology, 90,1847-1868.
- Fox, MA. ve Dulay, MT., 1993. Heterogeneous Photocatalysis, Chemical Reviews, 93, 341-357.
- Franco, A., Neves, MC., Ribeiro Carrott, MML., Mendonça, MH., Pereira, MI. ve Monteiro, OC., 2009. Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue in the Presence of TiO₂/ZnS Nanocomposites, Journal of Hazardous Materials, 161, 545-550.
- Fresno, F., Hernandez-Alonso, MD., David, T., Coronado, JM. ve Soria, J., 2008. Photocatalytic Degradation of Toluene Over Doped and Coupled (Ti,M)O(2) (M = Sn or Zr) Nanocrystalline Oxides: Influence of the Heteroatom Distribution on Deactivation, Applied Catalysis B: Environmental, 84, 598-606.
- Gajghate, DG., Saxena, ER. ve Aggarwal, AL., 1992. Removal of Chromium (VI) as Chromium Diphenylcarbazide (CDC) Complex from Aqueous-Solution by Activated Carbon, Water, Air and Soil Pollution, 65, 329-337.
- Golob, V., Vinder, A. ve Simonic, M., 2005 Efficiency of the Coagulation/Flocculation Method For The Treatment of Dye bath Effluents, Dyes Pigments, 67, 93-97.
- Gong, B., Wu, C., Tian, H., Kuang L. ve Zhao, Y., 2011. Removal of Methylene Blue by Coupling Black Carbon Adsorption With TiO₂ Photodegradation, Toxicological and Environmental Chemistry, 93, 904-913.
- Grag, V.K., Kumar, R. ve Gupta, R., 2004. Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Adsorption Using Agroindustries Waste: A Case Study of *Phosopis cineraria*, Dyes and Pigments, 62, 1-10.

- Gupta, AK., Anjali Pal, C. ve Sahoo, A., 2006. Photocatalytic Degradation of a Mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red Dye in Aqueous Suspensions Using Ag⁺ Doped TiO₂, Dyes Pigments, 69, 224-232.
- Gupta, S. ve Babu, BV., 2009. Removal of Toxic Metal Cr(VI) From Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Equilibrium, Kinetics and Regeneration Studies, Chemical Engineering Journal, 150, 352-365.
- Gündoğdu, A., 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Heller, A., 1995. Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films, Accounts of Chemical Research, 28, 503-508.
- Hema, M. ve Arivoli, S., 2007. Comparative Study on the Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Dyes onto Acid Activated Low Cost Carbon, International Journal of Physical Science, 2, 10-17.
- Herrmann, JM., Tahiri, H., Aitlchou, Y., Lassaletta, G., GonzalezElipse, AR., Fernandez, A., 1997. Characterization and Photocatalytic Activity in Aqueous Medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ Coatings on Quartz, Applied Catalysis B-Environmental, 13, 219-228.
- Hirakawa, T., Yawata K. ve Nosaka, Y., 2007. Photocatalytic Reactivity for O₂⁻ and OH[·] Radical Formation in Anatase and Rutile TiO₂ Suspension as the Effect of H₂O₂ Addition, Applied Catalysis A: General, 325, 105-111.
- Hisaindee, S., Meetani, MA. ve Rauf, MA. 2013. Application of LC-MS to the Analysis of Advanced Oxidation Process (AOP) Degradation of Dye products and Reaction Mechanisms, Trends in Analytical Chemistry, 49, 31-44.
- Hogue, C., 2005. Regulating Chemistry Concerns Regarding Reach, Nanomaterials, Biomonitoring Voiced at Global Chem meeting, Chemical Engineering News, 83, 53-58.
<http://www.epa.gov/oppt/biotech/pubs/fra/fra006.htm>
- Hu, C., Lan, Y., Qu, J., Hu, X. ve Wang, A., 2006. Ag/AgBr/TiO₂ Visible Light Photocatalyst for Destruction of Azo Dyes and Bacteria, Journal of Physical Chemistry B, 110, 4066-4072.
- Huang, MH., Mao, Samuel., Feick, H., Yan H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. ve Yang P., 2001. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers, Science, 292, 1897-1899.
- Hudaya, T., 2008. Synthesis, Characterisation and Activity of Novel TiO₂-Based Photocatalysts for Organic Pollutant Photodestruction Under UV and Visible-Light Irradiation, Doktora Tezi, New South Wales Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Avustralya.
- Hunsberger, J.F., 1977. Standard reduction potentials: R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Ohio. 58.ed. D141-144.

- Jackson, CR., 1962. Aspergillus Crown Rot of Peanuts in Georgia, Seed Treatment Fungicides for Control of Seedborne Fungi in Peanut, Plant Disease Reporter, 46, 888-892.
- Jagadish, C. ve Pearton, S., 2006. eds. Zinc Oxide; Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications, ISBN: 978-0-08-044722-3, Elsevier Publications.
- Jaleh, B., Madad, MS., Habibi, S., Wanichapichart, P. ve Tabrizi, MF., 2011. Evaluation of Physico-Chemical Properties of Plasma Treated PS-TiO₂ Nanocomposite Film, Surface & Coatings Technology, 206, 947-950.
- Jiang, D., Zhao, H., Zhang S. ve John, R., 2004. Kinetic Study of Photocatalytic Oxidation of Adsorbed Carboxylic Acids at TiO₂ Porous Films by Photoelectrolysis, Journal of Catalysis, 223, 212-220.
- Jing, L., Xu, Z., Sun, X., Shang J. ve Cai, W., 2001. The Surface Properties and Photocatalytic Activities of ZnO Ultrafine Particles, Applied Surface Science, 180, 308-314.
- Jones, AP. ve Watts, RJ., 1997. Dry Phase Dioxide-Mediated Photocatalysis: Basis For in Situ Surface Destruction of Hazardous Chemicals, Journal of Environmental Engineering, 123, 974-981.
- Kamat, PV., 1993. Photochemistry on Nonreactive and Reactive Semiconductor Surfaces, Chemical Reviews, 93, 267-300.
- Kansal, SK., Singh, M. ve Sud, D., 2007. Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalysts, Journal of Hazardous Materials, 141, 581-90.
- Karapınar Kapdan, İ. ve Kargı, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, Turkish Journal of Engineering Environmental Sciences, 24, 161-169.
- Kavitha, T., Gopalan, AI., Lee, K-P. ve Park, S-Y., 2012. Glucose Sensing, Photocatalytic and Antibacterial Properties of Graphene-ZnO Nanoparticle Hybrids, Carbon, 50 2994-3000.
- Khalil, LB., Mourad, WE. ve Rophael, MW., 1998. Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr(VI) Over Some Semiconductors Under UV/Visible Illumination, Applied Catalysis B Environmental, 17, 267-273.
- Kim, CH., Kim, B-H. ve Yang, KS., 2011. Visible Light-Induced Photocatalytic Activity of Ag-Containing TiO₂/Carbon Nanofibers Composites, Synthetic Metals, 161, 1068-1072.
- Kim, G. ve Choi, W., 2010. Charge-Transfer Surface Complex of EDTA-TiO₂ and Its Effect on Photocatalysis Under Visible Light, Applied Catalysis B: Environmental, 100, 77-83.
- Kisi, EH. ve Elcombe, MM., 1989. Parameters For the Wurtzite Structure of ZnS and ZnO Using Powder Neutron Diffraction, Acta Crystallographica Section C, 45, 1867-1870.

- Koch, E., 1993. Global Trends 93/94, L. Hauchler (Ed.), Fischer Taschenbuch verlag, Frankfurt.
- Kondo, MM. ve Jardim, WF., 1991. Photodegradation of Chloroform and Urea Using Ag-Loaded Titanium Dioxide as Catalyst, Water Research, 25, 823-827.
- Konyar M., 2011. ZnO/TiO₂ Kompozit Yapısının Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilmesi ve Fotokatalitik Verimlerinin incelenmesi, yüksek lisans tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Kormann, C., Bahnemann, DW. ve Hoffmann, MR., 1991. Photolysis of Chloroform and Other Organic-Molecules in Aqueous TiO₂ suspensions, Environmental Science and Technology, 25, 494-500.
- Ku, Y., Huang, Y-H. ve Chou, Y-C., 2011. Preparation and Characterization of ZnO/TiO₂ for the Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solution, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 342-343,18-22.
- Kubacka, A., Ferrer, M., Cerrada, ML., Serrano, C., Sanchez-Chaves, M., Fernandez-Garcia, M., De Andres, A., Jimenez Rioboo, RJ., Fernandez-Martin, F. ve Fernandez-Garcia, M., 2009. Boosting TiO₂-Anatase Antimicrobial Activity: Polymeroxide Thin Films, Applied Catalysis B: Environmental, 89, 441-447.
- Kuchmii, SY., Stroyuk, AL. ve Shvalagin, VV., 2005. Photochemical Synthesis and Optical Properties of Binary and Ternary Metal–Semiconductor Composites Based on Zinc Oxide Nanoparticles, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 173, 185-194.
- Kumar, K.V., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S., 2005. Modeling the Mechanism Involved During the Sorption of Methylene Blue onto Fly Ash, Journal of Colloid and Interface Science, 284, 14-21.
- Kumara, PA., Ray, M. ve Chakraborty, S., 2007. Hexavalent Chromium Removal From Wastewater Using Aniline Formaldehyde Condensate Coated Silica Gel, Journal of Hazardous Materials, 143, 24-32.
- Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Atanur, OM., Yavuz HI. ve Erbatur O., 2004. Comparison of Several Advanced Oxidation Processes For The Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solution, Journal of Hazardous Materials, 109, 85-93.
- Lance, GP. ve Barbano, DM., 1997. The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks, Journal of dairy science, 80, 2726-2731.
- Lee, KS., Park, HS., Kim, DH. ve Kim, SJ., 2006. The Photocatalytic Activity of 2.5 wt% Cu Doped TiO₂ Nano Powders Synthesized by Mechanical Alloying, Journal of Alloys and Compounds, 415, 1-55.
- Lee, SY., Wang, CC., Chen DC. ve Lai, YL., 2000. Retentive and Compressive Strengths of Modified Zinc Oxide-Eugenol Cements, Journal of Dentistry, 28, 69-75.
- Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, AM., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment, Chemical Reviews, 93, 671-698.

- Li, G., Chen, L., Dimitrijevic NM. ve Gray, KA., 2008. Visible Light Photocatalytic Properties of Anion-Doped TiO₂ Materials Prepared From a Molecular Titanium Precursor, Chemical Physics Letters, 451, 75-79.
- Li, Xi., Lv, K., Deng, K., Tang, J., Su, R., Sun, J. ve Chen, L., 2009. Synthesis and Characterization of ZnO and TiO₂ Hollow Spheres With Enhanced Photoreactivity, Materials Science and Engineering B, 158, 40-47.
- Li, Y., Ma, M., Chen, W., Li, L. ve Zen, M., 2011. Preparation of Ag-doped TiO₂ Nanoparticles by a Miniemulsion Method and Their Photoactivity in Visible Light Illuminations, Materials Chemistry and Physics, 129, 501-505.
- Liao, BQ., Liao, DL. ve Badour, CA., 2008. Preparation of Nanosized TiO₂/ZnO Composite Catalyst and its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 194, 11-19.
- Litter, MI., 1999. Review: Heterogeneous Photocatalysis-Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems, Applied Catalysis B: Environmental, 23, 89-114.
- Liu, H., Zhou, Y., Huang, H., Feng, Y., 2011, Phthalic Acid Modified TiO₂ and Enhanced Photocatalytic Reduction Activity for Cr(VI) in Aqueous Solution, Desalination, 278, 434-437.
- Liu, X., Lv, T., Pan, L., Sun, Z. ve Sun, CQ., 2012. Microwave-Assisted Synthesis of ZnO for Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solution, Desalination and Water Treatment, 42, 216-221.
- Liu, Y., Liu, CY., Rong, QH. ve Zhang, Z., 2003. Characteristics of The Silver-Doped TiO₂ Nanoparticles, Applied Surface Science, 220, 7-11.
- Lu, Y., Lunkenbein, T., Preussner, J., Proch, S., Breu, J., Kempe, R. ve Matthias B., 2010. Composites of Metal Nanoparticles and TiO₂ Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes, Langmuir, 26, 4176-4183.
- Machida, M., Norimoto, K. ve Kimura, T., 2005. Antibacterial Activity of Photocatalytic Titanium Dioxide Thin Films with Photodeposited Silver on The Surface of Sanitary Ware, Journal of American Ceramic Society, 88, 95-100.
- Magalhaes, F. ve Lago, RM., 2009. Floating Photocatalysts Based on TiO₂ Grafted on Expanded Polystyrene Beads for the Solar Degradation of Dyes, Solar Energy, 83, 1521-1526.
- Mamane, H., Shemer, H. ve Linden, KG., 2007. Inactivation of *E. coli*, *B. subtilis* spores, and MS2, T4, and T7 phage Using UV/H₂O₂ Advanced Oxidation, Journal of Hazardous Materials, 146, 479-86.
- Martinez, DS., Martinez-de la Cruz, A. ve Cuellar, EL., 2011. Photocatalytic Properties of WO₃ Nanoparticles Obtained by Precipitation in Presence of Urea as Complexing Agent, Applied Catalysis A: General, 398, 179-86.
- Matthews, R.W., 1987. Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide, Journal of Physical Chemistry, 91, 3328-3333.

- Meichtry, JM., Brusa, M., Mailhot, G., Grela, MA. ve Litter, MI., 2007. Heterogeneous Photocatalysis of Cr(VI) in the Presence of Citric Acid Over TiO₂ Particles: Relevance of Cr(V)–Citrate Complexes, Applied Catalysis B: Environmental, 71, 101-107.
- Mekasuwandumrong, O., Pawinrat, P., Praserttham, P. ve Panpranot, J., 2010. Effects of Synthesis Conditions and Annealing Post-Treatment on the Photocatalytic Activities of ZnO Nanoparticles in the Degradation of Methylene Blue Dye, Chemical Engineering Journal, 164, 77-84.
- Mills A., ve Le Hunte, S., 1997. An Overview of Semiconductor Photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 1-35.
- Mills, A., Lepre, A., Elliott, N., Bhopal, S., Parkin, I.P. ve O'Neill, S.A., 2003. Characterization of the Photocatalyst Pilkington Activ (TM): a Reference Film Photocatalyst ?, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 160, 213-224.
- Mitchnick, MA., Fairhurst D. ve Pinnell, SR., 1999. Microfine Zinc Oxide (Z-Cote) as a Photostable UVA/UVB Sunblock Agent, Journal of the American Academy of Dermatology, 40, 85-90.
- Mo, SD., Lin., LB., Lin DL., 1994. Electron-States of Tron Group Impurities in Doped Rutile (TiO₂), Journal of Physics and Chemistry of Solids, 55, 1309-1313.
- Mohan, D. ve Pittman C., 2006. Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water, Journal of Hazardous Materials, 137, 762-811.
- Mohapatra, P., Samantaray, SK. ve Parida, K., 2005. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution Over Sulphate Modified Titania, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 170, 189-194.
- Murugesan, V., Sakthivel, S., Shankar, MV., Palanichamy, M., Arabindoo, B. ve Bahnemann, DW., 2004. Enhancement of Photocatalytic Activity by Metal Deposition: Characterisation and Photonic Efficiency of Pt, Au and Pd Deposited on TiO₂ Catalyst, Water Research, 38, 3001-3008.
- Nguyen, VNH., Amal, R. ve Beydoun, D., 2003. Effect of Formate and Methanol on Photoreduction/Removal of Toxic Cadmium Ions Using TiO₂ Semiconductor as Photocatalyst, Chemical Engineering Science, 58, 4429-4439.
- Nguyen, VNH., Amal, R. ve Beydoun, D., 2003. Effect of Formate and Methanol On Photoreduction/Removal of Toxic Cadmium Ions Using TiO₂ Semiconductor as Photocatalyst, Chemical Engineering Science, 58, 4429-4439.
- Noh, JS. ve Schwarz, JA., 1989. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130, 157-164.
- Nriagu, JO., 1988. Chromium in the Natural and Human Environments, vol. 20, John Wiley & Sons, New York.
- Özgür, Ü., Gu, X., Chevtchenko, S., Spradlin, J., Cho, S., Morkoç, H., Pollak, F., Everitt, H., Nemeth, B. ve Nause, J., 2006. Thermal Conductivity of Bulk ZnO After Different Thermal Treatments, Journal of Electronic Materials, 35, 550-555.

- Özkan, T., 2003. Düşük Maliyetli Adsorbentlerle Atık sulardan Cr(VI) Giderimi, Yüksek Lisans tezi, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Pablos, C., Grieken, R.V., Marugan, J. ve Moreno, B., 2011. Photocatalytic Inactivation of Bacteria in a Fixed-Bed Reactor: Mechanistic Insights By Epifluorescence Microscopy, Catalysis Today, 161, 133-139.
- Page, K., Palgrave, R.G., Parkin, I.P., Wilson, M, Savinc, S.L.P. ve Chadwickc, A.V., 2007. Titania and Silver-Titania Composite Glass Films on Glass-Potent Antimicrobial Coatings, Journal of Materials Chemistry, 17, 95-104.
- Pal, B. ve Sharon, M., 1998. Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid by Colloidal Fe₂O₃ Particles, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 73, 269-273.
- Pan, X., 2010. Medina-Ramirez, I., Mernaugh, R. ve Liu, J., Nanocharacterization and Bactericidal Performance of Silver Modified Titania Photocatalyst, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 77, 82-89.
- Pant, HR., Park, CH., Pant, B., Tijing, LD., Kim, HY. ve Kim, CS., 2012. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of ZnO Nano-Flower Containing TiO₂ NPs, Ceramics International, 38, 2943-2950.
- Papadam, T., Xekoukoulotakis, NP., Poullo, I. ve Mantzavinos, D., 2007. Photocatalytic Transformation of Acid Orange 20 and Cr(VI) in Aqueous TiO₂ Suspensions, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 186, 308-315.
- Papic, S., Koprivanac, N., LoncaricBozic, A. ve Metes, A., 2004. Removal of Some Reactive Dyes From Synthetic Wastewater by Combined Al(III) Coagulation/Carbon Adsorption Process, Dyes Pigments, 62, 291-298.
- Park, H., Park, Y., Kim, W. ve Choi, W. 2013. Surface Modification of TiO₂ Photocatalyst for Environmental Applications, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 15, 1-20.
- Park, YS. ve Schneider, JR., 1968. Index of Refraction of ZnO, Journal of Applied Physics, 39, 3049-3052.
- Pelaez, M., Nolan, NT., Pillai, SC. Seery, MK., Falaras, P., Kontos, AG., Dunlop, PSM., Hamilton, JWJ., Byrne, J. Anthony, O'Shea K., Entezari, MH. ve Dionysiou, DD., 2012. A review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications, Applied Catalysis B: Environmental, 125, 331-349.
- Pelekani, C. ve Snoeyink, V.L., 2000. Competitive Adsorption Between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: The Importance of Pore Size Distribution, Carbon, 38, 1423-1436.
- Pena, JP., Arana, J., Dias, OG., Saracho, MM., Rodriguez, JM. ve Melian, JA., 2002. Maleic Acid Photocatalytic Degradation Using Fe-TiO₂ Catalysts Dependence of the Degradation Mechanism on the Fe Catalysts Content, Applied Catalysis B: Environmental, 36, 113-124.
- 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, 219-256.

- Pichat, P., 1997. Photocatalytic Degradation of Aromatic and Alicyclic Pollutants in Water: By-products, Pathways and Mechanisms, Water Science Technology, 35,4 73-78.
- Poyatos, J.M., Munio, MM., Almecija, MC., Torres, JC., Hontoria, E. ve Osorio, F., 2010. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, Water, Air & Soil Pollution, 205, 187-204.
- Qamar, M., Gondala, MA. ve Yamania, ZH., 2011. Laser-Induced Efficient Reduction of Cr(VI) Catalyzed by ZnO Nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 187, 258-263.
- Raferly, D. ve Klosek, S., 2001. Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol, Journal of Physical Chemistry B, 105, 2815-2819.
- Rao, MV., Rajeshwar, K., Paiverneker VR. ve DuBow, J., 1980. Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions, The Journal of Physical Chemistry, 84, 1987-1991.
- Raposo, F., De La Rubia, MA. ve Borja, R., 2009. Methylene Blue Number as Useful Indicator to Evaluate the Adsorptive Capacity of Granular Activated Carbon in Batch Mode: Influence of Adsorbate/Adsorbent Mass Ratio and Particle Size, Journal of Hazardous Materials, 165, 291-299.
- Richardson, SD., 2003. Disinfection by-Products and Other Emerging Contaminants in Drinking Water, Trends in Analytical Chemistry, 22, 666-684.
- Sahu, N. ve Parida, KM., 2012. Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Nanocomposite for Azo-Dyes Degradation, Kinetics and Catalysis, 53, 197-205.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, MV. ve Arabindoo, B., 2003. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂, Solar Energy Materials and Solar Cells, 77, 65-82.
- Salomons, W., Forstner, U. ve Mader, P., 1995. Heavy metals: Problems and Solutions, Springer,
- Sankir, M., Bozkir, S. ve Aran, B., 2010. Preparation and Performance Analysis of Novel Nanocomposite Copolymer Membranes for Cr(VI) Removal From Aqueous Solutions, Desalination, 251,131-136.
- Schrank, SG., Jose, HJ. ve Moreira, RFPM., 2002. Simultaneous Photocatalytic Cr(VI) Reduction and Dye Oxidation in a TiO₂ Slurry Reactor, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 147, 71-76.
- Sclafani, A. ve Herrmann, JM., 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, 181-188.
- Sedlak, DL. ve Andren, AW., 1991. Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals, Environmental Science & Technology, 25, 1419-1427.

- Serpone, N., Maruthamuthu, 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, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 85, 247-255.
- Shah, MSAS., Nag, M., Kalagara, T., Singh, S. ve Manorama, SV., 2008. Silver on PEG-PU-TiO₂ Polymer Nanocomposite Films: An Excellent System for Antibacterial Applications, Chemistry of Materials, 20, 2455-2460.
- Shang, J., Chai, M. ve Zhu, YF., 2003. Photocatalytic Degradation of Polystyrene Plastic Under Fluorescent Light, Environmental Science & Technology, 37, 4494-4499.
- Shevchenko, N., Zaitsev, V. ve Walcarius, A., 2008. Bifunctionalized Mesoporous Silicas for Cr(VI) Reduction and Concomitant Cr(III) Immobilization, Environmental Science & Technology, 42, 6922-6928.
- Shukla, P., Fatimah, Is., Wang, S., Ang, HM. ve Tade, MO., 2010. Photocatalytic Generation of Sulphate and Hydroxyl Radicals Using Zinc Oxide Under Low-Power UV to Oxidise Phenolic Contaminants in Wastewater, Catalysis Today, 157,410-414.
- Sinha, P. ve Saxena, S.K., 1987. Effect of Treating Tomatoes with Leaf Extract of Lantana Camara on Development of Fruit Rot Caused by *Aspergillus niger* in Presence of *Drosophila Busckii*, Indian Journal of Experimental Biology, 25, 143-144.
- Sivalingam, G., Nagaveni, K., Hegde, MS. ve Madras, G., 2003. Photocatalytic Degradation of Various Dyes by Combustion Synthesized, Nano Anatase TiO₂, Applied Catalysis B: Environmental, 45, 23-28.
- Sivlim, T., 2011. Süspansiyon olarak ve Polimere yüklenmiş TiO₂ ile 4-Klorofenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Song, KY., Kwon, YT., Choi, GJ. ve Lee, WI., 1999. Photocatalytic Activity of Cu/TiO₂ With Oxidation State of Surface-Loaded Copper, Bulletin of the Korean Chemical Society, 20, 957-960.
- Sreeram, KJ., Rao, JR., Sundaram, R., Nair, BU. ve Ramasami, T., 2000. Semi-Continuous Recovery of Chromium From Waste Water, Green Chemistry, 2, 37-41.
- Stylidi, M., Kondarides, DI. ve Verykios, XE., 2003. Pathways of Solar Light-Induced Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous TiO₂ Suspensions, Applied Catalysis B: Environmental, 40, 271-86.
- Sulaymon, AH., Ebrahim, SE., Abdullah, SM. ve Al-Musawi, TJ., 2011. Removal of Lead, Cadmium and Mercury Ions Using Biosorption, Desalination and Water Treatment, 24, 344-352.
- Sun, H., Bai, Y., Liu, H., Jin, W., Xu, N., Chen, G. ve Xu, B., 2008. Mechanism of Nitrogen-Concentration Dependence on pH Value: Experimental and Theoretical Studies on Nitrogen-Doped TiO₂, The Journal of Physical Chemistry C, 112 13304-13309.

- Sun, SQ., Sun, B., Mang, WQ. ve Wang, D., 2008, Preparation and Antibacterial Activity of Ag-TiO₂ Composite Film by Liquid Phase Deposition (LPD) Method, Bulletin of Materials Science, 31, 61-66.
- Syoufian, A. ve Nakashima, K., 2008. Degradation of Methylene Blue in Aqueous Dispersion of Hollow Titania Photocatalyst: Study of Reaction Enhancement by Various Electron Scavengers, Journal of Colloid and Interface Science, 317, 507-512.
- Tada, H., Akazawa, M., Kubo, Y. ve Ito, S., 1998. Enhancing Effect of SiO_x Monolayer Coverage of TiO₂ on the Photoinduced Oxidation of Rhodamine 6G in Aqueous Media, Journal of Physical Chemistry B, 102, 6360-6366.
- Talebian N. ve Nilforoushan MR., 2010. Comparative Study of the Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Semiconductor Metal Oxides Toward Degradation of Methylene Blue, Thin Solid Films, 518, 2210-2215.
- Tanaka, K., Padermpole, K. ve Hisanaga, T., 2000. Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes, Water Research, 34, 327-333.
- Tatlıdil, İ., Bacaksız, E., Buruk, CK., Breen, C. ve Sökmen, M., 2012. A Short Literature Survey on Iron and Cobalt Ion Doped TiO₂ Thin Films and Photocatalytic Activity of These Films Against Fungi, Journal of Alloys and Compounds, 517, 80-86.
- Terzian, R. and Serpone, N., 1995. Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Creosote Components: Mineralization of Xylenols by Illuminated TiO₂ in Oxygenated Aqueous Media, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 89 163-175.
- Testa, JJ., Grela, MA. ve Litter, MI., 2001. Experimental Evidence in Favor of an Initial One-Electron-Transfer Process in the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO₂, Langmuir, 17, 3515-3517.
- Testa, JJ., Grela, MA. ve Litter, MI., 2004, Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) Over TiO₂ Particles in the Presence of Oxalate: Involvement of Cr(V) Species, Environmental Science and Technology, 38, 1589-1594.
- Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S. ve Yoneyama H., 1996. Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propyzamide, Environmental Science & Technology, 30, 1275-1281.
- Tristao, JC., Magalhaes, F., Corio, P. ve Sansiviero, MTC., 2006. Electronic Characterization and Photocatalytic Properties of CdS/TiO₂ Semiconductor Composite, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 181, 152-157.
- URL-1, www.mikrobiyoloji.ogr.tr
- URL-2, <http://www.epa.gov/oppt/biotech/pubs/fra/fra006.htm>
- Vadivelan, V. ve Kumar, KV., 2005. Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for the Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk, Journal of Colloid and Interface Science, 286, 90-100.

- 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, 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, Chemical Engineering Journal, 98, 127-139.
- Venkatadri, R. ve Peters, RW., 1993. Chemical Oxidation Technologies-Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis, Hazardous Waste and Hazardous Materials, 10, 107-149.
- Walsh, TJ. ve Pizzo P.A., 1988. Nosocomial Fungal Infections: A Classification for Hospital Acquired Fungal Infections and Mycoses Arising From Endogenous Flora or Reactivation, Annual Review Microbiology, 42, 517-545.
- Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H. ve Tang, H., 2008. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) Over Different TiO₂ Photocatalysts and the Effects of Dissolved Organic Species, Journal of Hazardous Materials, 152, 93-99.
- Wang, LM., Wang, N., Zhu, LH., Yu, HW. ve Tang, HQ., 2008. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) Over Different TiO₂ Photocatalysts and the Effects of Dissolved Organic Species, Journal of Hazardous Materials, 152, 93-99.
- Wang, N., Li, X., Wang, Y., Hou, Y., Zou, X. ve Chen, G., 2008. Synthesis of ZnO/TiO₂ Nanotube Composite Film by a Two-Step Route, Materials Letters, 62, 3691-3693.
- Wang, N., Zhu, L., Deng, K., She, Y., Yu, Y. ve Tang, H., 2010. Visible Light Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on TiO₂ in Situ Modified With Small Molecular Weight Organic Acids, Applied Catalysis B: Environmental, 95, 400-407.
- Wang, Q., Chen, G., Zhou, C., Jin, R. ve Wang, L., 2010. Sacrificial Template Method for the Synthesis of CdS Nanosponges and Their Photocatalytic Properties, Journal of Alloys and Compounds, 503, 485-489.
- Wang, X., Pehkonen, SO. ve Ray, AK., 2004. Removal of Aqueous Cr(VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation, Industrial and Engineering Chemistry Research, 43, 1665-1672.
- Webb, JA., Stabilized Zinc Oxide Coating Composition, Patent Number: 3576656, U.S. Patent Office, 27 April 1971.
- Wert, EC., 2007. Rosario-Ortiz, FL., Drury, DD. ve Snyder, SA., Formation of Oxidation Byproducts From Ozonation of Wastewater, Water Research, 41, 1481-1490.
- Wolfrum, EJ., Huang, J., Blake, DM., Maness, PC., Huang, Z. ve Fiest, J., 2002. Photocatalytic Oxidation of Bacteria, Bacterial and Fungal Spores, and Model Biofilm Components to Carbon Dioxide on Titanium Dioxide-Coated Surface, Environmental Science & Technology, 36, 3412-3419.
- Wu, C-H ve Chang, C-L., 2006. Decolorization of Reactive Red 2 by Advanced Oxidation Processes: Comparative Studies of Homogeneous and Heterogeneous Systems, Journal of Hazardous Materials, 128 () 265-272.

- Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H. ve Serpone, N., 1999. Evidence for H₂O₂ Generation During the TiO₂-Assisted Photodegradation of Dyes in Aqueous Dispersions Under Visible Light Illumination, Journal of Physical Chemistry B, 103, 4862-4867.
- Wu, Y., Li, B., Feng, S., Mi, X. ve Jiang, J., 2009. Adsorption of Cr(VI) and As(III) on Coaly Activated Carbon in Single and Binary Systems, Desalination, 249 1067-1073.
- Xinjuan L., Tian L., Likun P., Zhuo S. ve Chang QS., 2012. Microwave-Assisted Synthesis of ZnO for Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solution, Desalination and Water Treatment, 42, 216-221.
- Xu, Y. ve Langford, CH., 1997, Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X and Zeolite Y, Journal of Physical Chemistry B, 101, 3115-3121.
- Xu, Y., Zheng, W. ve Liu, W., 1999. Enhanced Photocatalytic Activity of Supported TiO₂: Dispersing Effect of SiO₂, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 122, 57-60.
- Yaghoubi, H., Taghavinia, N. ve Alamdari, KE., 2010. Self cleaning TiO₂ Coating on Polycarbonate: Surface Treatment, Photocatalytic And Nanomechanical Properties, Surface Coating Technology, 204, 1562-1568.
- Yang, HY., Yu, SF., Lau, SP., Zhang, X., Sun, DD. ve Jun, G., 2009. Direct Growth of ZnO Nanocrystals Onto the Surface of Porous TiO₂ Nanotubes Arrays For Highly Efficient and Recyclable Photocatalysts, Small, 5, 2260-2264.
- Yao, KS., Wang, DY., Chang, CY., Weng, KW., Yang, LY., Lee, SJ., Cheng TC. ve Hwang, CC., 2007. Photocatalytic Disinfection of Phytopathogenic Bacteria by Dye-Sensitized TiO₂ Thin Film Activated by Visible Light, Surface and Coatings Technology, 202,1329-1332.
- Zan, L., Wang, S., Fa, W., Hu, Y., Tian, L. ve Deng, K., 2006. Solid-Phase Photocatalytic Degradation of Polystyrene With Modified Nano-TiO₂ Catalyst, Polymer, 47, 8155-8162.
- Zhang, H., Chen G. ve Bahnemann, DW., 2009. Photoelectrocatalytic Materials for Environmental Applications, Journal of Materials Chemistry, 19, 5089-5121.
- Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M. ve York, D., 2007. Investigation Into the Antibacterial Behaviour of Suspensions of ZnO Nanoparticles (ZnO nanofluids), Journal of Nanoparticle Research, 9, 479-89.
- Zhang, WD., Liu, JT., Ren, ZQ., Wang, SG., Du, CS. ve Ma, JN., 2009. Kinetic Study of Chromium (VI) Facilitated Transport Through a Bulk Liquid Membrane Using Tri-n-Butyl Phosphate as Carrier, Chemical Engineering Journal, 150, 83-89.
- Zhang, Z., Shao, C., Zhang, L., Li, X. ve Yichun, L., 2010. Electrospun Nanofibers of V-Doped TiO₂ With High Photocatalytic Activity, Journal of Colloid and Interface Science, 351, 57-62.
- Zhao, G. ve Stevens, SE., 1998. Multiple Parameters for the Comprehensive Evaluation of the Susceptible of *Escherichia coli* to the Silver Ion, Biometals, 11, 27-32.

- Zhao, W., Chen, C., Li, X., Zhao, J., Hidaka, H. ve Serpone, N., 2002. Photodegradation of Sulforhodamine-B Dye in Platinized Titania Dispersions Under Visible Light Irradiation: Influence of Platinum as a Functional co-Catalyst, Journal of Physical Chemistry B, 106, 5022-5028.
- Zheng, Y., Chen, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K., Zhu J. ve Zhu, Y., 2007. Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation Between Structure and Property, Inorganic Chemistry, 46, 6675-6682.
- Zhu, HL., Chen, KF. ve Qi, DW., 2008. Optimization of optical properties of polycrystalline TiO₂ nanoparticles, Wang, L., Ni, Y., Hou Q., Liu Z., (eds), Second International Papermaking and Environment Conference, Proceeding, Books A ve B, 1023-1025.
- Zou, CW., Yan, XD., Han, J., Chen, RQ., Bian, JM., Haemmerle, E. ve Gao, W., 2009. Preparation and Enhanced Photoluminescence Property of Ordered ZnO/TiO₂ Bottle Brush Nanostructures, Chemical Physics Letters, 476, 84-88.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Şişli/İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini Fevzi Çakmak Lisesi'nde tamamladı. 2002-2003 Eğitim-Öğretim Dönemi'nde Karadeniz Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2007 yılı Bahar Dönemi'nde lisans eğitimini tamamlayarak Kimya öğretmeni unvanı aldı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Programı'na başladı. 2009 yılından beri Kimya bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmakta olup, evli ve bir çocuk annesidir. Yabancı dili İngilizcedir.

Tezden Üretilmiş, SCI Kapsamındaki Dergide Kabul Edilen Makaleler;

- İ. Altın ve M. Sökmen, Preparation of TiO₂-polystyrene photocatalyst from waste material and its usability for removal of various pollutants, Applied Catalysis B: Environmental 144 (2014) 694-701.
- İ. Altın ve M. Sökmen, Photocatalytic properties of silver incorporated titania nanoparticles immobilized on waste-derived polystyrene, Water Air & Soil Pollution 225 (2014) 225-1786.
- İ. Altın ve M. Sökmen, Buoyant Photocatalyst Based on ZnO Immobilized on Polystyrene Beads for the Treatment of pollutants, Clean-Soil, Air, Water, Basımda.