

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**FTALOSİYANİN YÜKLÜ TİTANYUM DİOKSİT (Pc/TiO₂) İLE Cr(VI)
İYONLARININ SULU ÇÖZELTİDEN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Cansu ALBAY

**ŞUBAT - 2016
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
Cansu ALBAY Tarafından Hazırlanan

FTALOSİYANİN YÜKLÜ TİTANYUM DİOKSİT (Pc/TiO₂) İLE Cr(VI) İYONLARININ
SULU ÇÖZELTİDEN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 19 / 01 / 2016 gün ve 1636 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Miraç OCAK

Üye : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Üye : Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Münevver SÖKMEN yönetiminde hazırlanarak, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimini paylaşarak destek veren, tezimin hazırlanmasında gerek bilgisi, emeği gerekse hiç bitmeyen sabrı ve anlayışıyla her zaman yanımda olan, beni her konuda yönlendirip hiçbir zaman yalnız bırakmayan, maddi ve manevi yardımlarını eksik etmeyen tez danışmanım değerli ve sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Münevver SÖKMEN'e gösterdiği ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca laboratuvarlarını bize açan Farmakoloji Anabilim Dalı hocalarından Prof. Dr. Nuri KALYONCU, Prof. Dr. Ersin YARIŞ ve desteğini esirgemeyen zor anlarımda hep yanımda olan Doç. Dr. Mine KADIOĞLU DUMAN'a

Yüksek lisansım boyunca labovatuvar çalışmalarımdayardı eden Dr. İlknur ALTIN'a, tecrübe ve bilgilerini paylaşan grup arkadaşlarım Dr. Ezgi Demir, Dr. Gönül SERDAR, Melek KOÇ ve Serhat BAYRAK ve desteğini eksik etmeyen Gamze KAPUCU'a,

Yüksek lisans çalışmalarımdaya kullandığım ftalosiyanınlerin tehmin edilmesinde yardımcı olan Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU, Yard. Doç. Dr. Rıza BAYRAK'a, tezimi hazırlamamdayardımlarını eksik etmeyen Öğr. Gör. Dr. Sinan NOHUT ve Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'a,

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca saygı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan, bana çalışma konusunda güç veren ve her zaman desteklerini hissettiren Arş. Gör. Büşra YAYLI, Araş. Gör. Elif BERKER, Ecem İMAMOĞLU, Gözde DAĞ, Esmâ CEYLAN, Çağla AKKOL'a ve tüm bölüm hocalarım, arkadaşlarım ve bana katkısı olan herkese teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni sürekli maddi manevi destekleyen ve arkamday güçlerini hissettiğim, benim bu noktalara gelmemde büyük pay sahibi olan babam Hilmi ALBAY, annem Gülseren ALBAY, kardeşlerim M. Tarık ALBAY ve Tuana ALBAY'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Cansu ALBAY

Trabzon 2016

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Ftalosiyanın Yüklü Titanyum Dioksit (Pc/TiO₂) İle Cr(VI) İyonlarının Sulu Çözeltiden Fotokatalitik Giderimi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Münevver SÖKMEN'nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri KTÜ Kimya ve Temel Tıp Bilimleri Farmakoloji Laboratuvarlarında yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 09/02/2016

Cansu ALBAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Nanoteknoloji.....	4
1.3. Fotokataliz.....	7
1.3.1. Fotokatalizör.....	9
1.3.2. Yarı İletkenlik, Bant Teorisi ve TiO ₂	10
1.3.3. Fotokataliz İçin Gerekli Özellikleri.....	12
1.3.3.1. Işık.....	12
1.3.3.2. Yarı İletken.....	13
1.4. Fotokatalizör Olarak TiO ₂	14
1.5. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler.....	19
1.6. TiO ₂ 'nin Boyar Maddelerle Duyarlaştırılması.....	20
1.7. Krom Kirliliği ve Fotokatalitik Cr(VI) Gideriminde Literatür Özeti.....	23
1.8. Çalışmanın Amacı.....	27
2. MATERYAL-METOT.....	28
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	28
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	29
2.3. Ftalosiyanın Türevlerinin Hazırlanması.....	29
2.4. Ftalosiyanın-TiO ₂ (Pc-TiO ₂) Nanotozlarının Hazırlanması.....	31
2.5. Pc-TiO ₂ Nanotozları ile Cr(VI) İyonlarının Fotokatalitik İndirgenmesi.....	32
2.6. Kalibrasyon ve Ölçüm.....	33
2.6.1. Reaktiflerinin Hazırlanışı.....	33
2.6.2. Kalibrasyon Standartlarının Hazırlanması.....	33

3.	BULGULAR.....	35
3.1.	TiO ₂ Üzerine Ftalosiyenin Yüklenmesi.....	35
3.2.	Cr(VI) Giderim Oranlarının Hesaplanmasında Kullanılan Kalibrasyon Grafikleri.....	37
3.3.	Non-periferel Konuma R ₁ Grubu Bağlı Ftalosiyenin Yüklü TiO ₂ ile Cr(VI) Giderim Çalışmaları.....	37
3.3.1.	Karanlıkta Cr(VI)'nın Giderim Bulguları	38
3.3.2.	Yakın UV Bölge (365 nm) Işınlarıyla Cr(VI)'nın Giderim Bulguları.....	39
3.3.3.	Non-periferel Konumlu R ₁ Gruplu Pc/TiO ₂ Katalizörlerinin Yüksek Derişimli Cr(VI) Giderim Bulguları.....	42
3.4.	Non-periferel Konuma R ₂ Grubu Bağlı Ftalosiyenin Yüklü TiO ₂ ile Cr(VI) Giderim Çalışmaları.....	44
3.4.1.	Karanlıkta Cr(VI) Giderim Bulguları	44
3.4.2.	Yakın UV Bölge (365 nm) Işınlarıyla Cr(VI) Giderim Bulguları.....	45
3.4.3.	Non-periferel Konumda R ₂ Gruplu Pc/TiO ₂ Katalizörlerin Yüksek Derişimli Cr(VI) Giderim Bulguları	48
3.5.	Periferel Konumda R ₁ Grubu Bağlı Ftalosiyenin Yüklü TiO ₂ ile Cr(VI) Giderim Çalışmaları.....	49
3.5.1.	Karanlıkta Cr(VI)'nın Giderim Bulguları	49
3.5.2.	Yakın UV Bölge (365 nm) Işınlarıyla Cr(VI) Giderim Bulguları.....	50
3.5.3.	Periferel Konumlu R ₁ Gruplu Pc/TiO ₂ Katalizörlerinin Yüksek Derişimli Cr(VI) Giderim Bulguları.....	52
3.6.	Periferel Konuma R ₂ Grubu Bağlı Ftalosiyenin Yüklü TiO ₂ ile Cr(VI) Giderim Çalışmaları.....	53
3.6.1.	Karanlıkta Cr(VI)'nın Giderim Bulguları.....	53
3.6.2.	Yakın UV Bölge (365 nm) Işınlarıyla Cr(VI)'nın Giderim Bulguları.....	54
3.6.3.	Periferel Konumlu R ₂ Gruplu Pc/TiO ₂ Katalizörlerinin Yüksek Derişimli Cr(VI) Giderim Bulguları	56
4.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	57
5.	KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

FTALOSİYANİN YÜKLÜ TİTANYUM DİOKSİT (Pc/TiO₂) İLE Cr(VI) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİDEN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ

Cansu ALBAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Münevver SÖKMEN
2016, 69 Sayfa

Bu tez çalışmasında, titanyum dioksite yüklenmiş ftalosiyanın sulu süspansiyonları (Pc/TiO₂) ile Cr(VI) iyonlarının fotokatalitik giderimi araştırılmıştır. Azometin köprülü fenolik ftalosiyaninler (Pc) ilk kez TiO₂'in duyarlaştırılmasında kullanıldı. Pc türevleri *i*) non-periferal veya periferal pozisyonda substituentleri içerecek, *ii*) etil veya metil uç gruplu, *iii*) Pc molekülünün merkez boşluğunda metal iyonlarını (Co²⁺, TiO²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺) içerecek şekilde özel olarak dizayn edildi.

Pc/TiO₂ nanokompozit katalizörlerinin üretilmesinde toplam 28 türev kullanıldı. Katalizörler (2g/L) pH 2'de 365 nm'lik bir ışın kaynağı kullanılarak 10 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltisinin giderimi için test edildi. Test çözeltisindeki Cr(VI) derişimi standart spektrofotometrik yöntemle ölçüldü. Belli ışınlama süreci sonrasında giderim yüzdeleri (%) hesaplanarak saf TiO₂ ile elde edilenlerle karşılaştırıldı. Hazırlanan Pc/TiO₂ katalizörleri Cr(VI) iyonlarının fotokatalitik giderimi için oldukça etkindir. 10 mg/L Cr(VI) başlangıç derişiminde Pc/TiO₂ katalizörüyle neredeyse tam bir giderim sağlandı ve katalizör daha yüksek derişimlerde (20 mg/L) bile hala etkin bulundu.

Etil/metil gruplu periferal türevler non-periferal olanlardan daha etkili olup yapıda metal iyonlarının bulunması katalizörün fotokatalitik etkinliğini artırmaktadır. Pc türevleriyle duyarlaştırmanın TiO₂'de elektron transferini kolaylaştırdığı açıktır ve yarı iletken TiO₂'in iletkenlik bandına daha fazla elektron sağlamaktadır. Bu elektronlar kolaylıkla Cr(VI) iyonlarına aktarılarak Cr(III)'e indirgenmeye yol açar. Sonuç olarak üretilen Pc/TiO₂ nanokompozit katalizörler sudan Cr(VI) iyonlarının etkili giderimi için kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler : Fotokatalitik giderim, Ftalosiyanın/TiO₂ nanokompozit, Cr(VI)

Master Thesis

SUMMARY

PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF Cr(VI) IONS FROM AQUEOUS SOLUTION
WITH PHYTALOCYANINE IMMOBILIZED TITANIUM DIOXIDE (Pc/TiO₂)

Cansu ALBAY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Münevver SÖKMEN
2016, 69 Pages

In this study, photocatalytic removal of Cr(VI) ions with aqueous suspension of phthalocyanine immobilized titanium dioxide (Pc/TiO₂) was investigated. Azomethine bridged phenolic phthalocyanines (Pc) were first time used for sensitization of TiO₂. Pc molecules were specially designed that containing; *i*) substituents at non-peripheral or peripheral position, *ii*) ethyl or methyl end grup, *iii*) metal ions (Co²⁺, TiO²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺) at the central cavity of Pc molecule. Total 28 derivatives were used for production of Pc/TiO₂ nanocomposite catalysts. Catalysts (2 g/L) were tested for removal of 10 mg/L Cr(VI) solution employing a 365 nm light for 150 min. exposure at pH 2. The Cr(VI) concentration was measured employing spectrophotometric method. Removal percentages (%) were calculated after exposure periods and were compared with neat TiO₂. Prepared Pc/TiO₂ catalysts were highly effective for photocatalytic removal of Cr(VI) ions. Total removal was achieved with Pc/TiO₂ catalyst at 10 mg/L initial Cr(VI) concentration and they were still effective for higher concentration (20 mg/L). Peripheral derivatives with ethyl/methyl groups were more effective than non-peripheral ones and presence of metal ion in the structure increased the catalyst's photocatalytic action. It is clear that sensitization of TiO₂ with Pc derivatives eases the electron transfer and provides more electrons at conductive band of TiO₂ semiconductor. These electrons are easily transferred to Cr(VI) ions leading to reduction to Cr(III). As a result, produced Pc/TiO₂ nanocomposite catalysts can be used for effective removal of Cr(VI) ions from water.

Key Words: Photocatalytic, Phtalocyanine/TiO₂ nanocomposite, Cr(VI)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Farklı pH' larda mevcut krom türleri.....	3
Şekil 1.2. Nano boyutların kıyaslanması.....	5
Şekil 1.3. Nano boyutta atomların dizilmesi.....	6
Şekil 1.4. Nano teknolojinin kullanım alanları.....	7
Şekil 1.5. Fotokatalizin çalışma prensibi.....	8
Şekil 1.6. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri.....	10
Şekil 1.7. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar.....	12
Şekil 1.8. Elektromagnetik spektrum ve ışınların dalga boylarının karşılaştırılması.....	13
Şekil 1.9. Bazı yarı iletkenlere ait band enerji seviyeleri(E_{bg}).....	14
Şekil 1.10. TiO_2 yarı iletkenlerine ait kristal yapıları.....	15
Şekil 1.11. TiO_2 'nin fotokatalitik mekanizması	16
Şekil 1.12. TiO_2 katalizör yüzeyinde süperoksit ve hidroksit radikallerinin oluşumu.....	17
Şekil 1.13. Metalftalosiyanın ve metalsiz ftalosiyanınin moleküler yapısı.....	21
Şekil 2.1. Non-periferel konuma R_1 ve R_2 grupları bağlı ftalosiyanimler.....	30
Şekil 2.2. Periferel konuma R_1 ve R_2 grupları bağlı ftalosiyanimler.....	31
Şekil 2.3. Pc/TiO_2 kompozitlerinin hazırlanması.....	32
Şekil 2.4. $Cr(VI)$ standartlarının di fenil karbazit ile renklendirilmesi.....	34
Şekil 3.1. Yükleme sonrası filtre edilen $Pc-TiO_2$ katalizörleri	35
Şekil 3.2. UV ile $Cr(VI)$ 'nın kalibrasyon grafiği	37
Şekil 3.3. $Cr(VI)$ 'nın nonperiferel konuma etil grubu bağlı Pc/TiO_2 nanotozları tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği ($[Cr(VI)]_0=19$ mg/L, $\lambda=365$ nm, $N=2$).....	38
Şekil 3.4. $Cr(VI)$ 'nın non-periferel konumlu etil gruplu $Pc-/TiO_2$ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO_2 tarafından yakın UV bölgedeki % giderim değerleri ($[Cr(VI)]_0=10$ mg/L, $\lambda=365$ nm, $N=2$)	40
Şekil 3.5. $Cr(VI)$ 'nın etil gruplu $Pc-/TiO_2$ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO_2 ile 0 ve 150. Dakika sonrası % giderim değerleri ($[Cr(VI)]_0=10$ mg/L, $\lambda=365$ nm, $N=2$).....	41
Şekil 3.6. $Cr(VI)$ 'nın etil gruplu Pc/TiO_2 nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO_2 ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim değerleri ($[Cr(VI)]_0=20$ mg/L, $\lambda=365$ nm, $N=2$).....	42

Şekil 3.7.	Cr(VI)'nın non-periferal konuma etil grubu bağlı Pc/TiO ₂ nanotozları tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği ([Cr(VI)] ₀ =20 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	44
Şekil 3.8.	Cr(VI)'nın non-periferal konumlu metil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ tarafından yakın UV bölgedeki % giderim değerleri ([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	46
Şekil 3.9.	Cr(VI)'nın metil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ ile 0 ve 150. Dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	47
Şekil 3.10.	Cr(VI)'nın metil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim grafiği([Cr(VI)] ₀ =20 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	48
Şekil 3.11.	Cr(VI)'nın periferal konuma etil grubu bağlı Pc/TiO ₂ nanotozları tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	49
Şekil 3.12.	Cr(VI)'nın periferal konumlu etil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ tarafından yakın UV bölgedeki % giderim değerleri ([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	51
Şekil 3.13.	Cr(VI)'nın etil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ ile 0 ve 150. Dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	51
Şekil 3.14.	Cr(VI)'nın etil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ ile 0 ve 150. Dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)] ₀ =20 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	52
Şekil 3.15.	Cr(VI)'nın periferal konuma metil grubu bağlı Pc/TiO ₂ nanotozları tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği([Cr(VI)] ₀ =19 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	53
Şekil 3.16.	Cr(VI)'nın periferal konumlu metil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ tarafından yakın UV bölgedeki % giderim değerleri ([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	55
Şekil 3.17.	Cr(VI)'nın metil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ ile 0 ve 150. Dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	55
Şekil 3.18.	Cr(VI)'nın metil gruplu Pc-/TiO ₂ nanotozları ve yükleme yapılmamış TiO ₂ ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim grafiği ([Cr(VI)] ₀ =20 mg/L, λ=365 nm, N=2).....	56
Şekil 4.1.	H ₂ Pc/TiO ₂ nanotozlarının 0 ve 150. Dakikadaki Cr(VI) % giderim oranları ([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm).....	58
Şekil 4.2.	Pc/TiO ₂ nanotozlarının 150. dakikadaki Cr(VI) % giderim oranları ([Cr(VI)] ₀ =10 mg/L, λ=365 nm).....	59

- Şekil 4.3. Non-periferal konuma etil (a) ve metil (b) uç gruplu R gruplarının 150. dakikadaki % giderim değerleri ($[Cr(VI)]_0=10 \text{ mg/L}$, $\lambda=365 \text{ nm}$)..... 60
- Şekil 4.4. Periferal konuma etil (a) ve metil (b) uç gruplu R gruplarının 150. dakikadaki % giderim değerleri ($[Cr(VI)]_0=10 \text{ mg/L}$, $\lambda=365 \text{ nm}$)..... 61

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. TiO ₂ 'in kristal yapısının kimyasal özellikleri.....	15
Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler, formülleri ve markaları.....	28
Tablo 2.2. Kullanılan cihazlar ve markaları.....	29
Tablo 2.3. Non-periferel konuma R ₁ ve R ₂ grupları bağılı ftalosiyeninler.....	30
Tablo 2.4. Periferel konuma R ₁ ve R ₂ grupları bağılı ftalosiyeninler.....	31
Tablo 3.1. TiO ₂ üzerine yüklenen non-periferel konuma R ₁ bağılı Pc türevlerinin % değerleri	36
Tablo 3.2. TiO ₂ üzerine yüklenen non-periferel konuma R ₂ bağılı Pc türevlerinin % değerleri	36
Tablo 3.3. TiO ₂ üzerine yüklenen periferel konuma R ₁ bağılı Pc türevlerinin % değerleri	36
Tablo 3.4. TiO ₂ üzerine yüklenen periferel konuma R ₂ bağılı Pc türevlerinin % değerleri.....	36
Tablo 4.1. Metalsiz H ₂ Pc'nin TiO ₂ ' e yüklenme oranları.....	57

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

Cr	: Krom
Cr(OH) ⁺ ₂	: Krom(II) Hidroksit
CdS	: Kadmiyum Sülfür
Cr(OH) ₃	: Krom(III) Hidroksit
CrO ₄ ²⁻	: Kromat
Cr ₂ O ₇ ²⁻	: Dikromat
DMF	: Dimetilformamid
DB	: Değerlik Bandı (Valens Band)
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi
eV	: Band Boşluk Enerjisi
e ⁻ _{İB}	: Elektron Boşluğu
E _{bg}	: Bant Enerji Aralığı
Fe	: Demir
Fe ₂ O ₃	: Demir(II) Oksit
FeSO ₄	: Demir(II) Sülfat
h ⁺ _{DB}	: Pozitif Çukur
HCrO ₄ ⁻	: Bikromat anyonu
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HOMO	: (Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital) Highest Occupied Molecular Orbital
İB	: İletkenlik Bandı (ConductivityBand)
LUMO	: (Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital) Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NaHSO ₃	: Sodyum bisülfat
Nb ₂ O ₅	: Niyobyum Pentaoksit
O ₂ ^{•-}	: Süperoksit Radikal
OH [•]	: Hidroksil Radikali
OH ⁻	: Hidroksil İyonu
SiO ₂	: Silisyum Dioksit

SrTiO_3	: Stronsiyum titanat
SnO_2	: Kalay (IV) Oksit
Pc	: Ftalosiyanın
TiO_2	: Titanyum Dioksit
UV	: Ultraviyole Işıık
WO_3	: Volfran (VI) oksit
XRD	: X Işıını Kırınım Yöntemi
ZnO	: Çinko Oksit
ZrO_2	: Zirkonyum Dioksit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Endüstri ve teknolojik alandaki gelişmeler, doğaya insanın egemen olmasına neden olurken, kentleşmenin artması ile ekolojinin bozulmasına, doğal kaynakların yok olmasına, hava, su ve toprak kirliliğinin insan sağlığını tehdit edecek boyutlarda artmasına sebep olmaktadır. Günümüzde gemi boyasında kullanılan organotin kalay bileşikler, poliklorlu bifeniller, çöp fırınından çıkan dioksinler, tarımda kullanılan kimyasallar, organik çözücüler, formaldehit, ksilol, azot oksitler, kükürtlü bileşikler, insektisitler ve deterjanlar çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu kimyasal maddeler son derece düşük konsantrasyonlarda kullanılsa bile su, hava ve toprağı küresel düzeyde kirlenmesine neden olmaktadır. Toksik maddelerin ortamdaki uzaklaştırılmaları ya da zararsız hale gelmeleri çok zor ve maliyetlidir (Özpolat, vd., 2010).

Yerüstü ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olan kaynaklar endüstriyel atık sulardır. Kullanılan maddeler atık sularda renk değişimine yol açmakla birlikte çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir. Suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmesi suyun kalitesinin düşmesine ve özellikle suda yaşayan organizmaların etkilenmesine sebep olmaktadır. Bu kirliliğin oluşması, canlıların zarar görmesine ve suların kendi kendini temizleme kapasitesinin yok olmasına neden olmaktadır.

Çevre kirliliğinin sebeplerinden biri de ağır metallerin kullanılmasıdır. Ağır metallerin kullanılması hava, yüzey, göl ve deniz sularını ve toprağı kirletmesi doğrudan ya da gıda zinciri sonucunda insan sağlığını etkiler. Eser miktarlarda bile insan sağlığını tehdit eden ağır metaller Hg, Pb, Cd, Ni ve As'dir. Ağır metaller canlılar için toksik özellikte olup, canlı vücuduna girdikleri zaman ciddi hastalıklara ve ölümlere neden olabilirler.

Ağır metaller özellikle tekstil, deri tabaklanması, metal kaplama gibi endüstri alanlarında kullanılmaktadır. Kullanılan ağır metaller yüzey sularına ya da atık çamur olarak depolama alanlarına bırakılmaktadır. Endüstriyel atık sularından toksik maddeler mekanik, biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri ayrı ayrı veya birlikte kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemler ile bazı kalıcı ve toksik organik maddelerin

giderimi sağlanmasına rağmen zararlı maddelerin tamamen giderimi mümkün olmamaktadır (Baycan ve Akten, 2007). Ağır metallerin ortamdan uzaklaştırılmasında genelde kimyasal çöktürme kullanılmaktadır. Fakat bu yöntem çamur oluşumuna ve doğadan uzaklaşmaları uzun yıllar süren ikincil bir çevre kirliliğine neden olmaktadır (Karthikeyan vd., 2005).

Güçlü oksitleyici olan krom atık sulardaki önemli kirleticilerden biridir. Endüstriyel atık suların arıtılmadan çevreye bırakılması, su kaynaklarında ve toprakta krom miktarında artışa neden olmaktadır ve önemli bir kanser sebebidir (Kotas vd., 2000; Pantsar-Kallio vd., 2001).

Oda koşullarında gümüş beyazı renkte, sert ancak kolay kırılabilen bir metal olup 1770 yılında Peter Simon Pallas tarafından bulunmuştur.

Krom

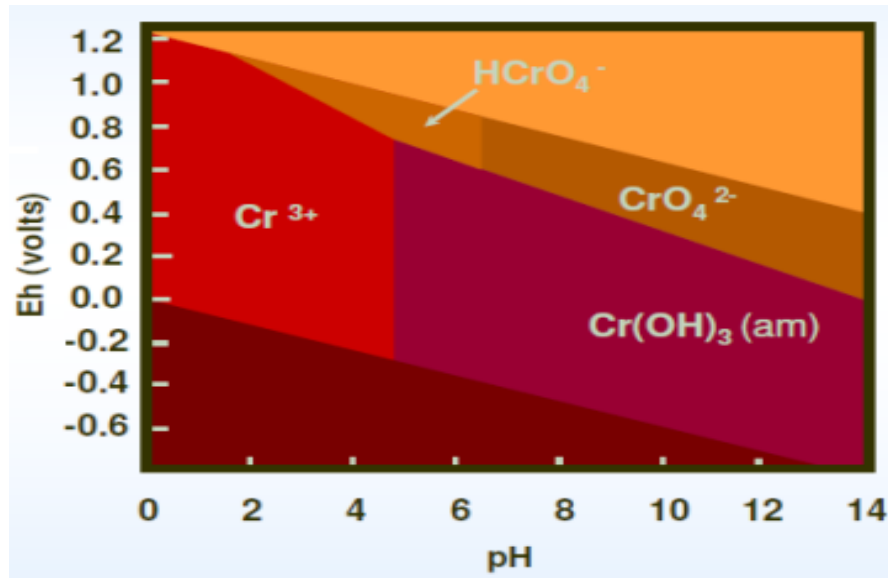
- Metalürji endüstrisinde paslanmaz çelik yapımında,
- Çeşitli maddeleri kromla kaplama işleminde,
- Katalizör olarak,
- Kromaj olarak adlandırılan kaplamacılıkta,
- Korozyonu önlemek amacı ile kaplamacılıkta,
- Dericilik ve tekstil sanayinde,
- Tuğla üretiminde,
- Krom boyaların üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Krom +2, +3 ve +6 değerlik alabilir ve bu türlerinden Cr(II) kararsız yapıdadır. Sıvı sistemlerde Cr(III) ve Cr(VI) iyonu olarak bulunur. Kirletilmiş sularda hem katyon, hem de anyon (kromat, bikromat veya kromik asit) formunda bulunabilir. Anyon formu, katyon formundan daha etkilidir. Krom bileşiklerinin tümü, canlılar tarafından yüksek miktarlarda alındığında toksik etkiye sebep olmaktadır. Krom türlerinden en zehirli bileşiği +6 değerlikle yaptığı bileşiklerdir. Cr(VI) türleri suda çok fazla çözünmesinden ve değişkenliğinden dolayı Cr(III)'ten daha toksiktir. Cr(VI) normal şartlar altında Cr(III) formuna indirgenerek toksik etkiler azaltılabilir (Baran vd., 2006; Aksu vd., 2002; Özkan, 2003).

İnorganik kirleticilerin en önemlilerinden biri Cr(VI)'dir ve her türlü temas zararlıdır. Ağız yoluyla temasta karaciğer ve böbrek hasarları, bulantı, ishal, deri hastalıkları, iç kanama ve solunum sistemi rahatsızlıklarına sebep olabilir. Yüksek

miktarlarda bu metalin solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilir. Krom (VI) metalinin akciğer kanserine neden olduğu bilinmektedir (www.tse.org). Deri teması ciddi yanıklara ve yaraların geç iyileşmesine, zehirlenmelere, göz teması ise gözde kalıcı hasarlara sebep olabilir (Moha ve Pittman, 2006).

Cr(VI)'nın toksik özelliğinden dolayı çevre numunelerindeki analizi daha önemlidir (Cotton vd., 1988). Doğal sularda farklı pH ve indirgen koşullarda Cr(III), Cr(OH)^{+2} , Cr(OH)_3 ve Cr(OH)_4^- türlerinde bulunmaktadır. Cr(VI) ise yükseltgen ortamlarda suda CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonik hallerinde bulunmaktadır. Farklı pH koşullarında krom türleri Şekil 1.1'de verilmiştir.

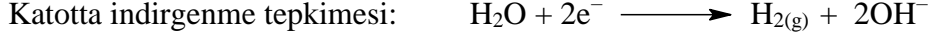
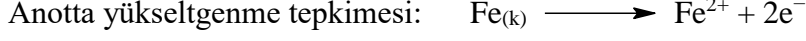
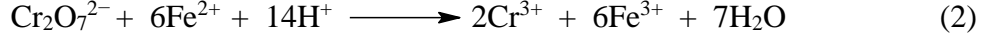
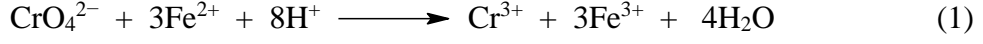


Şekil 1.1. Farklı pH' larda mevcut krom türleri

Ekonomik açıdan elde edilecek faydanın yanında, insan sağlığı açısından ele alındığında meydana gelebilecek olumsuzluklar Cr(VI)'nın geri kazanımı ile ortadan kaldırılabılır (Çengelöglü vd., 2003).

Cr(VI); çökme, iyon değişimi, ters ozmos ve adsorpsiyon gibi kimyasal reaksiyonlarla sulu ortamlardan uzaklaştırılabilir. Günümüzde Cr(VI) uzaklaştırması için geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Çöktürme yöntemi, kimyasal yolla Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi sağlanır ve Cr(OH)_3 halinde çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılır. Çöktürmede genellikle FeSO_4 , NaHSO_3 ve metalik demir kullanılır.

Atık sularda Cr(VI) ya kromat ya da dikromat olarak bulunabilir. Aşağıda verilen eşitliklere göre Fe(II) iyonlarının etkisiyle Cr(III)'e elektrokimyasal olarak indirgenir.

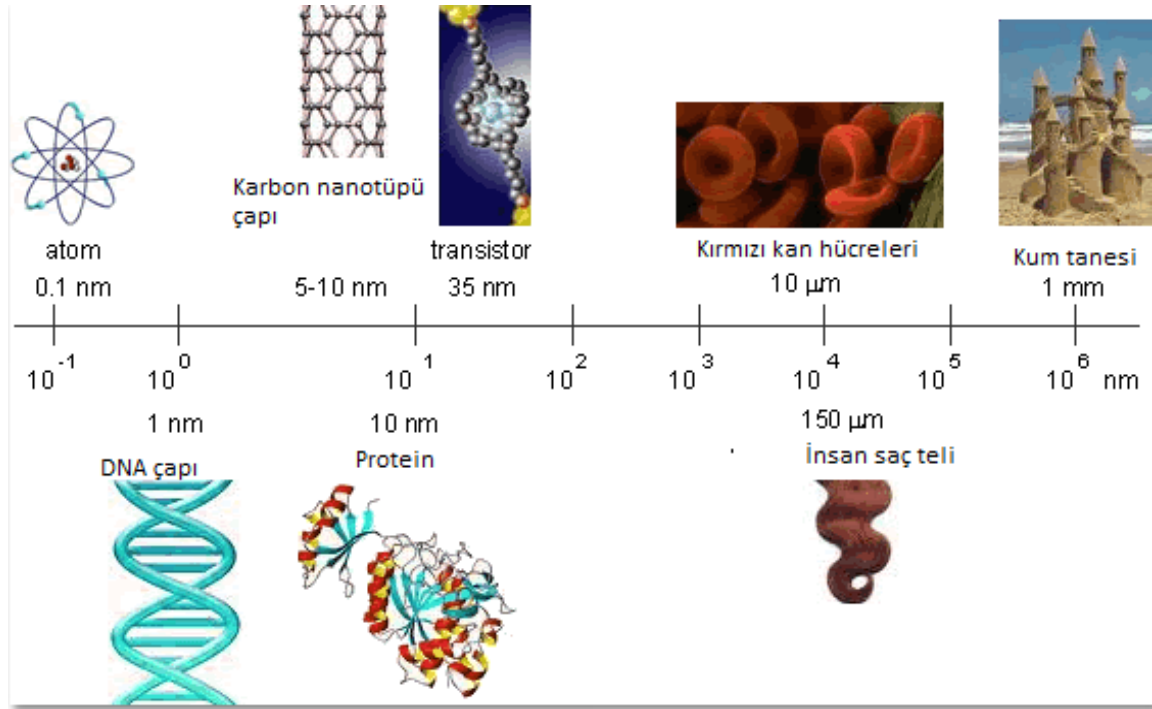


Bu tepkimeler sırasında, anotta serbest kalan Fe(II) iyonları Cr(VI) türlerinin Cr(III)'e indirgenmesini sağlar.

Geleneksel yöntemler dışında Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemeye yönelik yeni yöntem ve teknolojiler araştırılmaktadır.

1.2. Nanoteknoloji

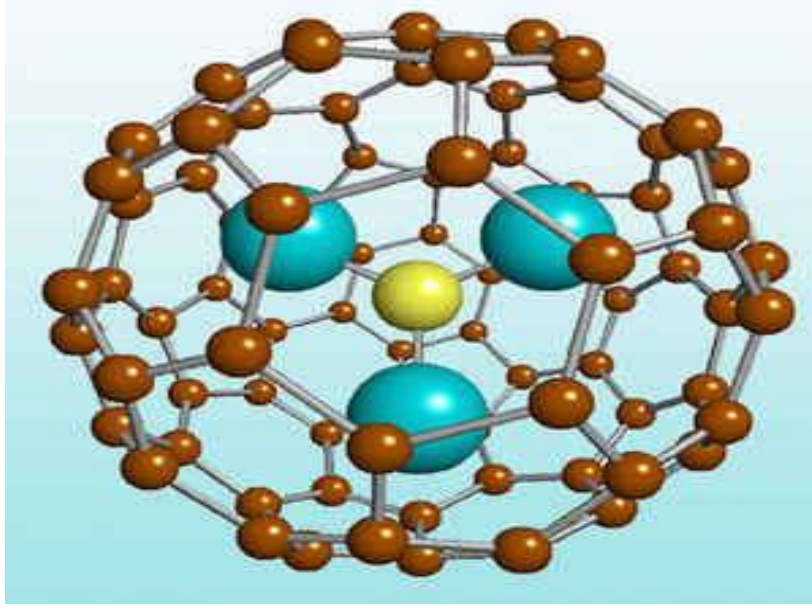
1800'lerde yaşanan sanayi devrimi, sonrasında 1900'lerin başında otomotiv sektöründe yaşanan gelişmelerle otomotiv devrimi, 1950'lerde fizik biliminde kuantum mekaniğinin ortaya çıkması gibi gelişmeler, bilişim ve bilgisayarda görünen inanılmaz hızlanmaların bir sonucu olarak bilimsel devrim yaşanmıştır. Bu gibi gelişmeler oldukça insanoğlunun malzeme ile olan ilgisi gittikçe artmıştır. Malzeme teknolojisinin çalışmaları uluslararası gelişmişliğin temel bir göstergesi haline gelmiştir. Günümüzde yeni bir devrim yaşanmakta olup hedef maddeyi atomik boyutlarda inceleyerek farklı işlevler kazandırmak ve bunların uygulamaları, bilim ve teknolojiye başka bir boyut kazandırmaktır. Yeni devrim ve gelecek yüzyılın teknolojisi diye adlandırılan dönem, nanobilim ve nanoteknoloji dönemi olarak adlandırılmıştır. Nanoteknoloji, nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş sistemlerin kullanılmasını ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma-geliştirme faaliyetleridir. Günümüz uygulamalarında bilgisayarda kullanılan aygıtların boyutları 50 nanometrenin altına kadar inmektedir. Nanoteknoloji; daha küçük boyutlara inildikçe elektronik aygıtların işleyişindeki yarı-klasik fizik kuramlarının geçerliliğini kaybetmesiyle, atom altı boyutların önemi anlaşılmaktadır. Maddelerin boyutlarını anlaşılır kılmak için gerçek materyallerle karşılaştırılması Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Nano boyutların kıyaslanması

Birçok alanda yeni teknolojilerin başarıyla uygulanması, bilim insanlarının daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar ve sistemler geliştirmeye gerek duymuşlardır. Bütün bu gelişmelerden dolayı atomları teker teker dizerek şekillendirme düşüncesi nanoteknolojiyi geliştirmiştir.

Yapılan araştırmalar bir malzemenin boyutu küçüldükçe malzemeye ait yeni özelliklerin oluştuğunu göstermiştir. Malzemenin boyutları nanometre ölçeklerine yaklaşırken fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmektedir. Elektron durumlarının ise fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin bir hale gelmektedir. Bu farklılıklardan en önemlisi ise malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler seviyesine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesine imkân vermektedir.



Şekil 1.3. Nano boyutta atomların dizilmesi

Nano boyuttaki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerinde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine göre farklılık göstermektedir. Atomlar arası bağ yapısı da nano boyutlara inildikçe değişikliğe uğramaktadır. Uygun geometri dizayn edilerek belli sayıda atomdan oluşan nano materyaller sentezlenmiştir. Bunun bir örneği Şekil 1.3’de görülmektedir. Bu değişiklikler sonucunda mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Nanoteknoloji ilaç, elektronik, biyomalzeme ve enerji üretiminde kullanılmaktadır. Geniş uygulama alanları sayesinde birçok araç ve madde üretilebilir. Nano parçacıklar, ince filmler ve nanotüpler olarak üretilen malzemeler, gösterdikleri çok ilginç fiziksel özellikler ve küçük boyutlarda olması nedeniyle teknolojide çok büyük bir kullanım alanına sahiptirler (Şekil 1.4).

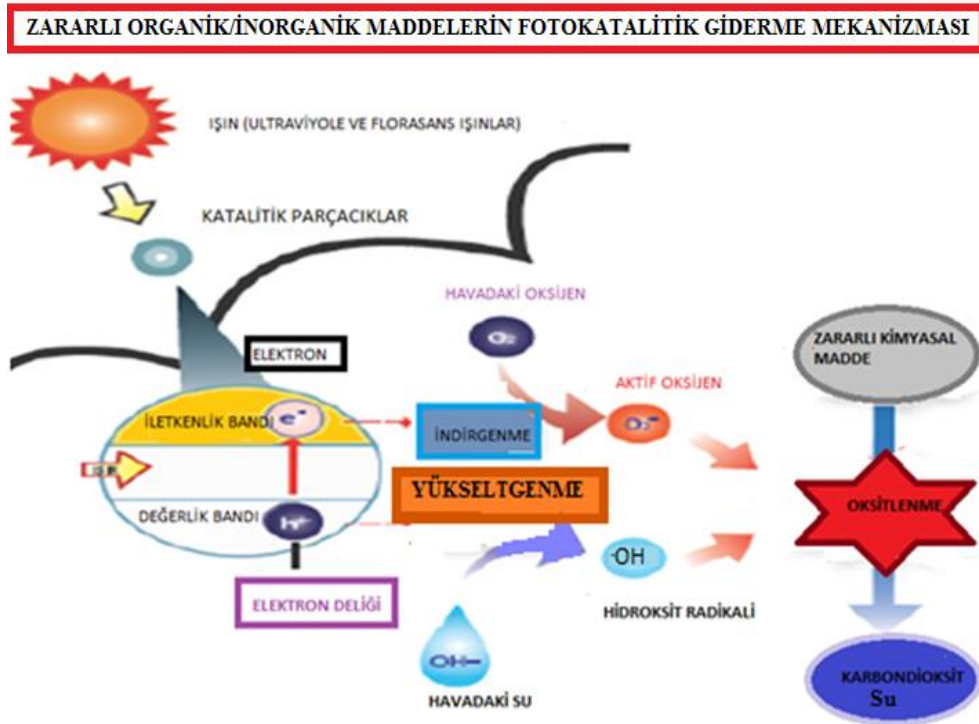


Şekil 1.4. Nano teknolojinin kullanım alanları

1.3. Fotokataliz

Endüstriyel kirlilik nedeniyle su ve atmosfer tabakasının her gün daha çok kirlenmesi bu kirliliğin yeni teknolojiler üreterek temizlenmesi gereksinimini doğurmuştur. Bu temizleme sırasında organik ve insan sağlığına zarar vermeyen maddeler kullanılmalıdır. Fotokataliz reaksiyonları kullanılarak temizleme 1969 yılında Japon araştırmacı Fujishima'nın Honda-Fujishima etkisi olarak bilinen çalışması ile başlar. 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri (pestisitler, herbisitler) uzaklaştırmak için yeni bir yöntem olarak fotokatalitik sistemler kullanılmıştır (Chen, 1999). Organik kirleticilerin büyük kısmı zehirli maddeler olduğu için bu fotokatalitik detoksifikasyon (zararsız hale getirme) olarak da adlandırılır. Son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesi ile teknolojik ilerleme ve uygulama alanlarında önemli gelişmeler olmuştur. Fotokatalitik sistem suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ortamda ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Yakın zamanda yapılan çalışmalarla ışık kaynağı olarak güneş ışığının da kullanılabilmesi iddia edilmiştir. Kimyasal arıtım ve kimyasal dezenfeksiyon yerine ışık gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının ve çevre dostu sistemlerinin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Bu öneriler göz önüne alınarak fotokatalitik sistemle ilgili çalışmalara daha çok önem vermeye başlanmıştır (Matthews, 1993; Xu, 2007). Kötü kokular, sudaki zararlı bileşikler, bakteriler, nikotin, toksinler, azotlu kükürtlü bileşikler hatta virüsler bu yöntem

kullanılarak ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Fakat bu çalışmalar sırasında dikkat edilmesi gereken konulardan biri de bu mekanizma kullanılarak çoğunlukla organik kirleticilerin temizlenebildiğidir. Avrupa Birliğinin 2007 yılı için getirdiği havadaki ve sudaki zararlı bileşiklerin en az miktara indirme zorunluluğu ile sokakta, otobüs durağında, tüneldeki havanın bile bu mekanizma kullanılarak ortamdan zararlı maddelerin uzaklaştırılmasını mümkün kılmıştır.



Şekil 1.5. Fotokatalizin çalışma prensibi

Şekil 1.5’de gösterildiği gibi fotokatalitik reaksiyon bir katalizör aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye dönüştürülmesidir. Fotokatalizör ışığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimenin gerçekleşmesini sağlar. Işıktaki enerji aracılığı ile yüzeyinde güçlü oksidasyonun meydana geldiği yarı iletken fotokatalizör denir. Fotokatalizör klorofil molekülünün işlevini yapmaktadır. Işığa maruz kaldığında fotosentez de olduğu gibi gün boyu aktif haldedir. Fotokatalizör aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını artırmaktadır. Fotokataliz sırasında kullanılan maddeler, bir kere kullanıldığında uzun süre etkisini göstermektedir. Bu sırada da ışık enerjisini kullanarak kimyasal bir reaksiyon

gerçekleştirmektedir. Fotokatalizörler ışık ile etkileştiğinde aktif hale gelerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak ifade edilebilir. İyi bir katalizörün sahip olması gereken özellikler;

- Maksimum foto aktiviteye sahip olmalı,
- Toksik olmamalı ve çevreye zarar vermemeli,
- UV-Gör bölgedeki ışınlar ile aktif hale geçebilmeli,
- Ekonomik olmalı,
- Laboratuvar şartlarında kolayca sentezlenebilmeli,
- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenip bozunmamalı,
- Tekrar kullanılabilmesi,
- Saf olmalı, tanecik boyutu küçük, yüzey alanı büyük olup maksimum adsorpsiyon yeteneğine sahip olmalıdır.

1.3.1. Fotokatalizör

TiO₂, CdS, SrTiO₃, ZnO, Fe₂O₃ ve WO₃ gibi yarı iletkenler fotokatalizör olarak kullanılan maddelerdendir.

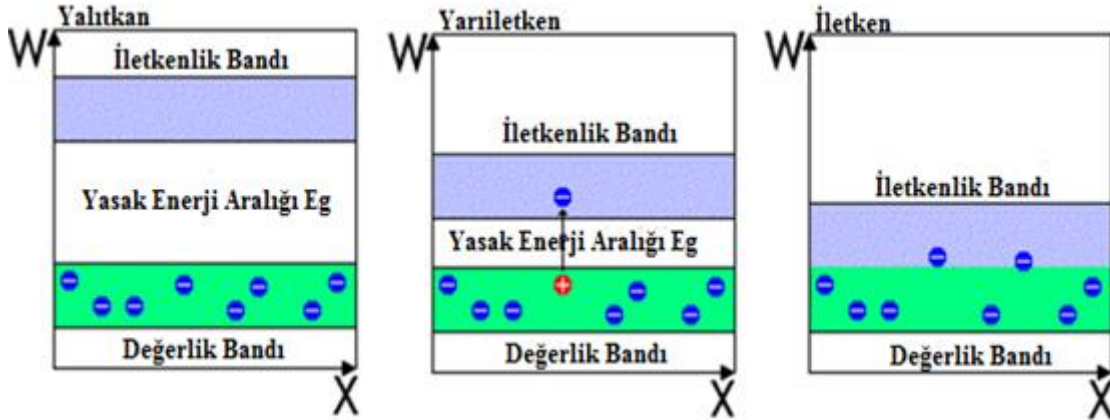
Günümüzde en güçlü ve ucuz fotokatalizör titanyum dioksittir (TiO₂). Yarı iletken bir metal oksit olması fotokatalizör olarak kullanılmasını sağlar. TiO₂ ışık etkisi ile elektron ve pozitif yüklü çukurlar oluşturur. Yapı içerisindeki bu aktif noktalar oldukça yüksek etkinliğe sahip olup, dioksinler de dahil organik kirleticilerin hemen hemen tamamını su ve karbondioksit parçalar.

Titanyum dioksit sentetik bir pigmenttir. Ulusal Gıda Kodeksine göre (TiO₂) E171 gıda katkı maddesi koduyla bilinen bir gıda renklendiricisi ve nem tutucusudur. Beyaz un, sofraya tuzu, şeker, sakız, diş macunu, sabun, deterjanlar, kimyasal ilaçlar, vitaminler, şekerleme, karbonat, kabartma tozu ve partükül halindeki gıdalar gibi birçok ürün titanyum dioksitle beyazlatıcı olarak kullanılır. Işığın yansıtma, beyazlık, kapaticılık gibi özelliklere sahip olduğu için boyalarda kullanılırken kalınlaştırıcı, beyazlaştırıcı, yağlayıcı ve güneş ışınlarını kesici özelliklerinden dolayı ise kozmetik sektöründe de sıkça kullanılır. Nanoteknolojik boyalar, bütün tıbbi ilaçlar, renklendirici ve koruyucu (kaplayıcı) madde özelliğini titanyum dioksitten almaktadır. TiO₂ kalıcıdır ve biyolojik olarak parçalanmaz.

1.3.2. Yarı İletkenlik, Bant Teorisi ve TiO₂

Elektrik iletkenliği bakımından maddeler iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak ayrılırlar. Normal durumda yalıtkan olan bu maddelere ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında değerlik elektronları iletken duruma geçer. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler.

Yarı iletken maddeler “bant teorisi” ile açıklanırlar. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak açıklanır. Maddeler ise bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuna göre gruplara ayrılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumdadır. Yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı bulunmaktadır. Yarı iletkenler maddelerde ise bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Eğer bir sistemde ışık elektronun bir banttan diğerine geçmesine sebep oluyorsa bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir (Sayılkan, 2007). Şekil 1.6’da yalıtkan, yarı iletken ve iletken bant enerji seviyeleri gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri

Bant teorisine göre, değerlik bandı; uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesine denir. İletkenlik bandı ise; elektronlar uyarılınca kadar boş kalan enerji seviyesi olarak ifade edilir. Şekil 1.6’da gösterilen E_{bg} ; bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir (Sayılkan, 2007).

Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{iB}) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur.



Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar;

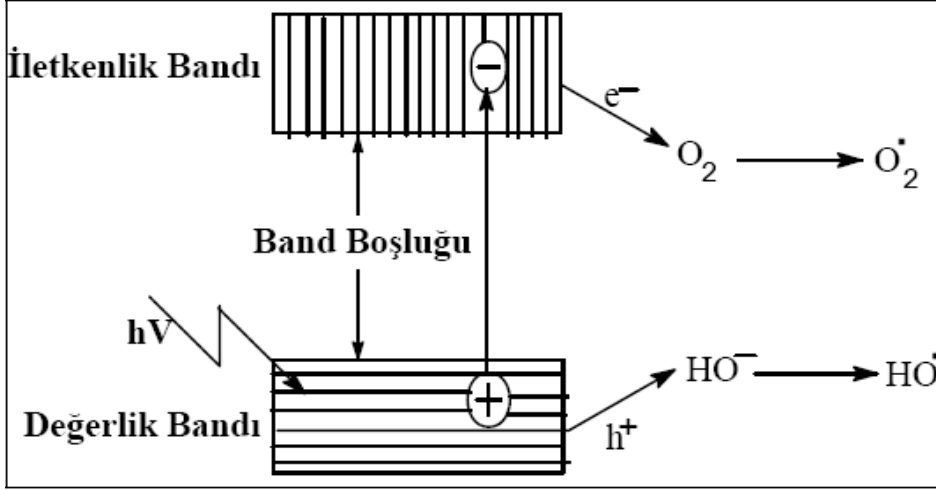


şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox ve Dulay, 1993). R olarak ifade edilen organik/inorganik maddedir.

Uyarılan elektronlar indirgen olarak davranırken elektron boşlukları yükseltgen olarak davranmaktadır. Bir yarı iletken maddede elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Bundan dolayı yarı iletkenin yüzeyinde absorplanacak madde ile elektron boşluklarının etkileşimi daha olasıdır. Bu açıklamalara dayanarak, bir fotokatalizör yüzeyinde oluşacak olan reaksiyon şu şekilde gerçekleşebilir (Herrmann,1999):

- Fotokatalizörün foton gönderilerek uyarılması,
- Sıvı fazdan katalizör yüzeyine reaktantın geçişi ile adsorpsiyonu,
- Yükseltgenme – indirgenme reaksiyonlarının adsorpsiyon durumunda gerçekleşmesi,
- Kataliz sonucu oluşan reaktant veya ürünlerin desorpsiyonu.

Fotokatalitik reaksiyon, katalizörün yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon sırasında ürünün katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlar. Parçalanma olayı sona erene kadar devam eder. Yarı iletken maddelerde elektronun uyarılması sırasında yükseltgenme, indirgenme ve elektronun değerlik bandına tekrar dönmesiyle elektron boşluklarının yeniden dolması (elektron/boşluk çiftleşmesi) gerçekleşebilir. Bu reaksiyonlar Şekil 1.7’de gösterilmiştir.

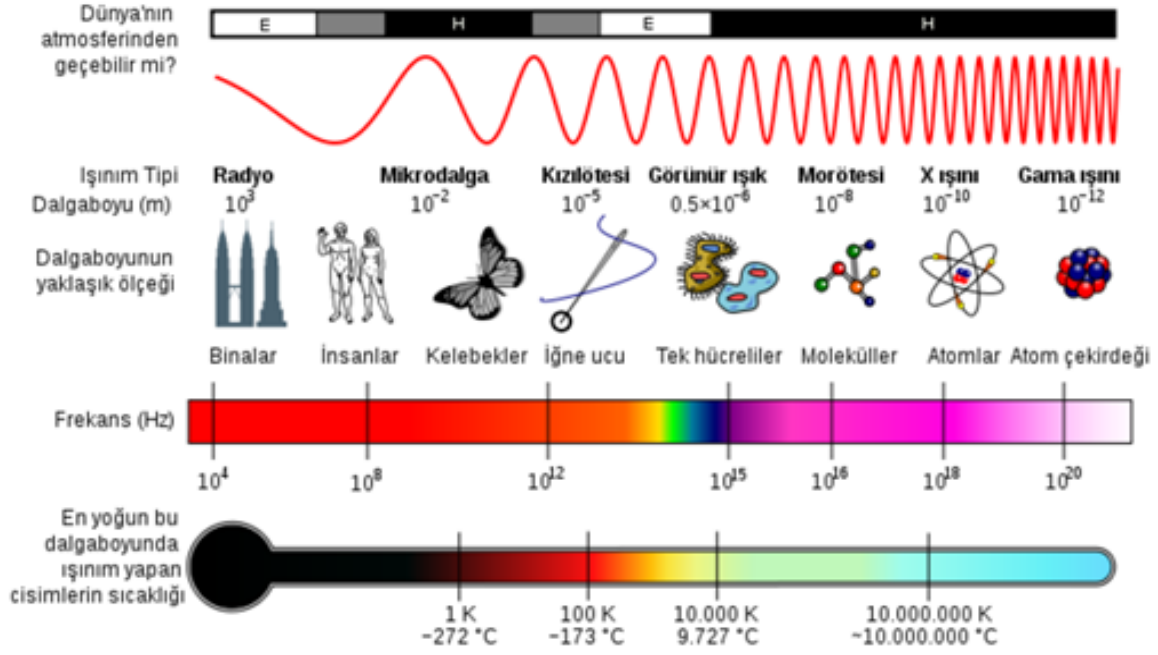


Şekil 1.7. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar (Bahnmann, 2004).

1.3.3. Fotokataliz için Gerekli Özellikler

1.3.3.1. Işık

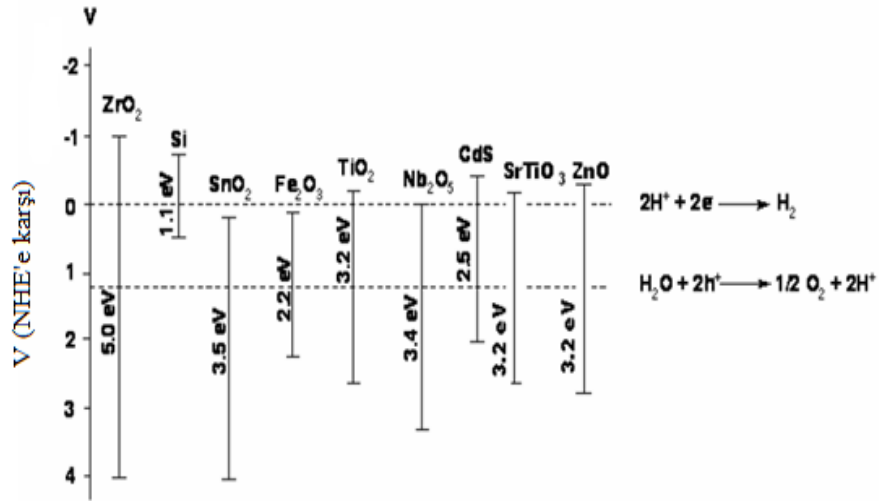
Fotokataliz reaksiyonları için, Eşitlik 1.1 ve Şekil 1.6'daki gibi yeterli ışığa sahip olmak her şartta gereklidir. Fotokataliz reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli olan ışığın dalga boyu 10^{-7} ile 10^{-6} mikron arasında değişmektedir. Bu da elektromanyetik spektrumda Şekil 1.8'de görüleceği gibi UV bölgeye karşılık gelmektedir (Taoda, 2008).



Şekil 1.8. Elektromagnetik spektrum ve ışınların dalga boylarının karşılaştırılması

1.3.3.2. Yarı İletken

Metal oksitler sülfür (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb) ve yarı iletkenler fotokatalizör olarak tercih edilmektedirler. Fotokatalizörün etkinliğinde bant boşluğu enerjisi önemli etkenlerdendir. Elektriksel iletkenliği sağlamak için gerekli olan minimum ışık enerjisi yarı iletkenin bant boşluk enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacıkların değerlik bandında boşluklar (h^+ DB) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi için gerekli olan minimum enerjidir. Her yarı iletken için farklı ve yarı iletkene özgü sabit bir değerdir. Elektron transferi, fotokatalizör yüzeyinde yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline göre değişmektedir. Bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri Şekil 1.9'da verilmiştir (Sayılkan, 2007).

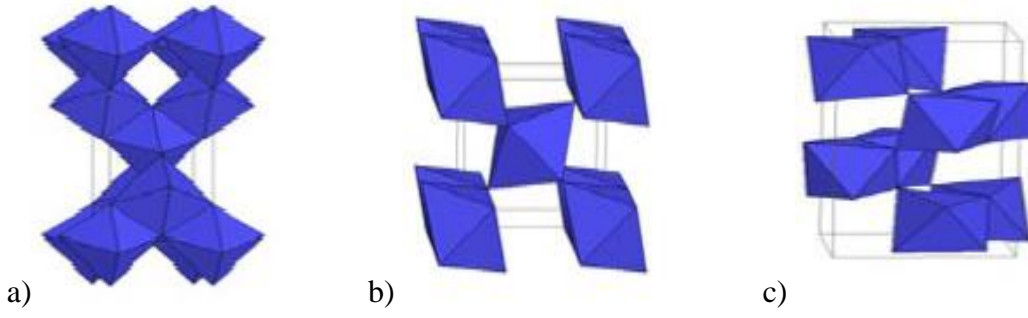


Şekil 1.9. Bazı yarı iletkenlere ait band enerji seviyeleri(E_{bg})

1.4. Fotokatalizör Olarak TiO₂

Ucuz, kararlı olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışık kullanılarak oksijen, su ve CO₂ gibi zararsız bileşiklere dönüştürebilme özelliğinden dolayı TiO₂ fotokatalizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden Avrupa ve ABD'de içme suyunda dezenfeksiyon ve organik maddeler için önerilmektedir.

Doğada TiO₂ üç farklı kristal yapıda bulunur. Bunlar anataz, rutil ve brokittir (Şekil 1.10). Rutil ve anataz optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadır. Özellikle anataz yapısında bulunan TiO₂ ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır. Diğer formu olan brokit ise doğada daha az bulunur ve fotokatalizör olarak kullanılmamaktadır. Amorf yapıları TiO₂ ise hemen hemen hiç XRD piki vermez ve fotokatalitik aktivite göstermez. Genellikle rutil ve anataz yapıları fotokatalizör olarak kullanılmakta olup anataz formdaki TiO₂ en fazla fotokatalitik etki göstermektedir.



Şekil 1.10. TiO₂ yarı iletkenlerine ait kristal yapıları a) anataz b) brokit c) rutil

Mevcut kristal yapıların bazı kimyasal özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

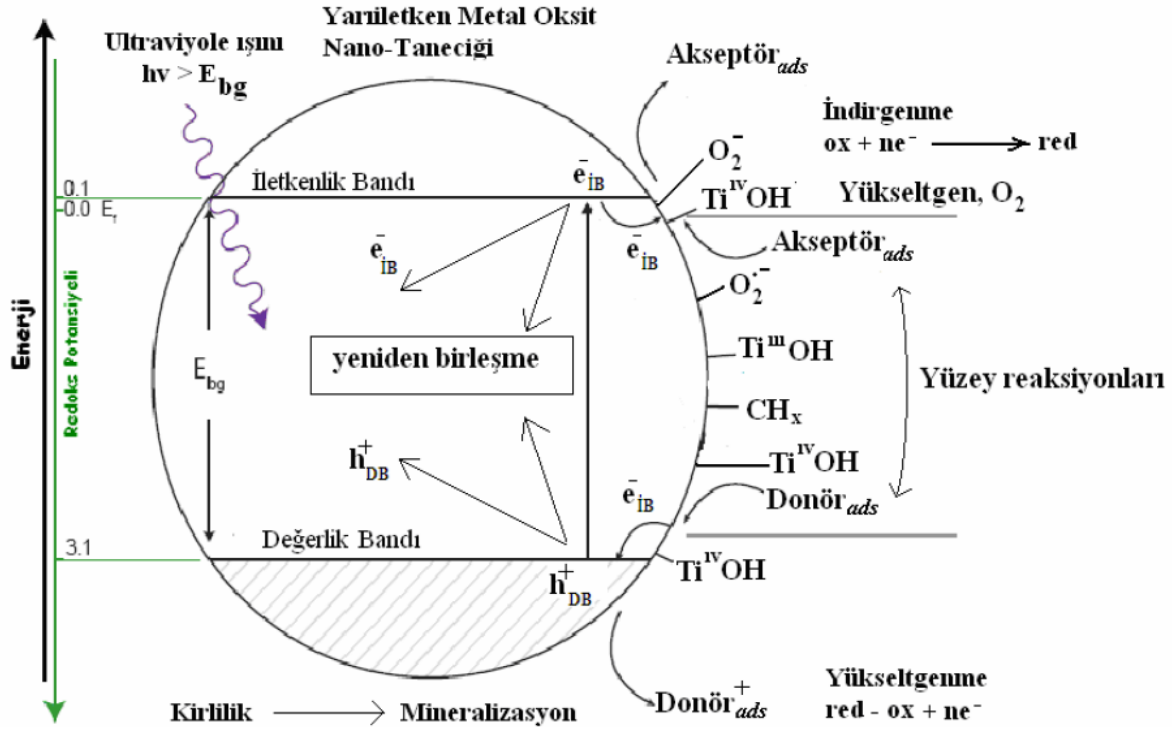
Tablo.1.1. TiO₂’in kristal yapısının kimyasal özellikleri

TiO₂			
	Rutil	Anataz	Brokit
Kütle(g/mol)	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortohombik
Hacim(mL)	62.07	136.25	257.38
Molar hacim(mL)	18.693	20.156	19.377
Yoğunluk(g/mL)	4.2743	3.895	4.123

TiO₂ diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahiptir. Buna rağmen fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli özelliği vardır. Bu özelliklerden birincisi yaklaşık 3,0-3,2 eV band boşluğuna sahip olmasıdır. Bu yüzden ancak düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387$ nm) veya görünür ışık ile uyarılabilir, bu da tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5’lik bir kısmını kapsamaktadır. Bu olumsuzluktan dolayı güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını sınırlı hale getirmektedir. İkinci özellik ise, TiO₂ nanopartiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olmasıdır.

Fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun mekanizması, Şekil 1.11’de görüldüğü gibi fotosentez mekanizmasına benzetilebilir. Bitkiler, klorofil üzerine düşen

güneş ışınlarını absorplayarak katalizör görevi görerek su ve karbon dioksiti oksijen ve glikoza dönüştürmektedir. Oysaki fotokatalizör absorpladığı güneş ışınlarının etkisiyle yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksit, peroksit ve hidroksil radikalleri) oluşturarak, zararlı organik moleküllerin parçalanmasına neden olur. Organik yapıyı su ve karbondioksit gibi zararsız maddelere dönüştürür.



Şekil 1.11. TiO₂'nin fotokatalitik mekanizması

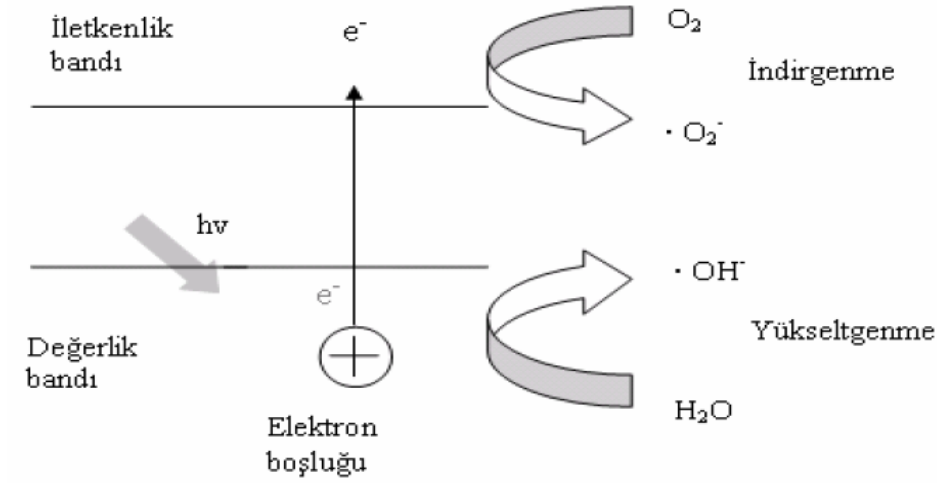
Titanyum oksit UV ışını absorpladığı zaman yapısında elektronlar (e^-) ve pozitif boşluklar (h^+) oluşur. Titanyum oksitin en önemli özelliklerinden biri pozitif boşlukların güçlü oksidatif parçalayıcı gücünün, iletkenlik bandındaki uyarılmış elektronların indirgeme gücünden daha büyük olmasıdır. Fotokatalizörün yüzeyinde bulunan su içeriği absorplanmış su olarak tanımlanmaktadır. Su, pozitif boşluklar tarafından yükseltgendiğinde güçlü oksidatif parçalama gücüne sahip hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) oluşur ve bu radikaller organik madde ile reaksiyona girer. Organik bileşikteki ara radikaller ve ortamda oksijen varsa radikal zincir reaksiyonuna uğrar ve bazı durumlarda oksijen tamamen tükenir. Böyle durumlarda, organik madde parçalanır ve CO₂ ve suya dönüşür. Bazı şartlarda organik madde pozitif boşluklarla direkt olarak reaksiyona girebilir

ve oksidatif parçalanma gerçekleşir. Oksijenin indirgenmesi sonucunda süperoksit anyonu ($O_2^{\cdot -}$) oluşur.



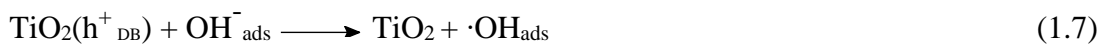
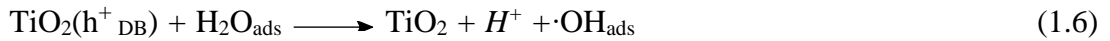
Oksidatif reaksiyondaki ara ürünlere süperoksit anyonu saldırarak peroksit, hidrojen peroksit ve su oluşur. Şekil 1.12'de TiO_2 yüzeyinde süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşumu görülmektedir. Sulu çözeltide fotokatalitik reaksiyonlarda TiO_2 fotokatalizörünün ışınlanmasından, kirliliklerin indirgenmesine kadar olan reaksiyonlar beş adımda incelenebilir (Diebold, 2003):

1) Elektron-boşluk oluşumu



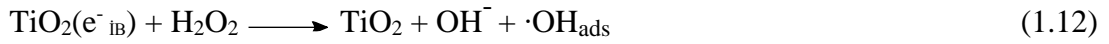
Şekil 1.12. TiO_2 katalizör yüzeyinde süperoksit ve hidroksit radikallerinin oluşumu

2) Değerlik bandında boşlukların tutulması



Tepkimelerde de gösterildiği gibi değerlik bandında tutulan boşluklar adsorblanmış su molekülü, yüzeydeki hidroksil grupları ve adsorblanmış organik türler olabilir.

3) İletkenlik bandına elektronların transferi



Tepkime 1.10'da oluşan H_2O_2 güçlü bir yükseltgen olup, ortamda kirlilik oluşturan moleküllere saldırarak parçalanmalarını veya yarı iletkenin ışınla teması esnasında yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar.

4) Organik kirliliklerin yükseltgenmesi

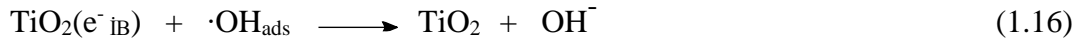
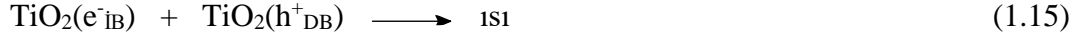


Bu basamaklarda oluşan yüksek oksitleyici özellikteki hidroksil radikalleri veya boşluklar (e^-_{IB} ile h^+_{DB}) organik kirleticilerin parçalanmasına sebep olurlar. Hidroksil radikalleri organik moleküllerle reaksiyona girdiğinde ilk olarak, oksijen ile reaksiyona girerek, organik peroksi radikallerini oluşturan serbest radikallerin oluşmasını sağlarlar.

Organik peroksi-radikalleri, zincirleme bir radikal oluşum mekanizmasını başlatır ve kısa süre içinde organik molekülleri karbon dioksit ve suya parçalanır. Fotokatalizörün uyarılması sonucunda, havadaki oksijeni iletkenlik bandına geçen elektronlarla indirgeyerek, süperoksit radikaline (O_2^-) dönüştürür. Bu radikallerin indirgeme gücü yükseltgeme gücünden daha azdır. Süperoksit radikali, peroksit molekülüyle tepkimeye girer ve bağlanarak oldukça reaktif 4 oksijen atomlu yapıyı oluşturur. Bu molekül karbon-karbon bağlarına saldırarak bir yanma tepkimesi gibi doğrudan karbon dioksit oluşmasına sebep olur. Ortamda organik madde derişiminin fazla olduğunda, fotokatalitik olarak

oluşan boşluklar su ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturmak yerine doğrudan organik madde ile tepkimeye girerler. Radikal oluşumları gibi ara basamaklar atlanacağı için fotokatalizörün toplam verimi de artmış olur.

Yük taşıyıcıların birleşmesi;



Bu basamakta yük taşıyıcıların, e^-_{IB} ve h^+_{DB} 'nin tekrar birleşmesi gerçekleşir ve reaksiyon sonlanır.

1.5. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktiviteyi, tepkimenin bağıl veya kesin hızı belirler. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partükül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki kirletici türün derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Yarı iletkenlerde tanecik boyu bant enerji seviyesini etkiler. Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere sahipken, değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bundan dolayı, tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilir. Bunların sonucunda da yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği tanecik boyu küçük olana göre az olur. Tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktiviteyi her zaman arttıracığı anlamına gelmemektedir. Bazı deneysel çalışmalar ile bu olay açıklanmıştır (Almquist ve Biswas, 2002). Optimum tanecik boyutu 25 nm olarak belirlenmiş ve bundan daha büyük boyutlarda aktivitenin önemli oranda düştüğü belirtilmiştir.

Yukarda sayılan diğer etkenler de kinetik anlamda tepkime hızını belirleyen faktörlerdir. Her biri kendi içinde tek tek değerlendirilebilir. Tüm bu etkenlere ek olarak TiO_2 modifikasyonu katalizör etkinliğini belirlemede başlı başına yeni bir alan oluşturmaktadır. Fotokataliz basamaklarını hızlandırmak ve elektronik geçişi görünür

bölgeye kaydırmada oldukça etkindir. Böylelikle hem çok hızlı/etkin TiO_2 katalizörleri hazırlanabilmekte hem de fotokataliz için UV ışınları yerine güneş ışığı kullanılabilir. TiO_2 modifikasyonunda aşağıdaki yöntemler uygulanmaktadır;

- TiO_2 yüzeyine soy metal yüklenmesi (Pt, Au, Ag, Pd gibi)
- TiO_2 yapısına metal iyonları yüklenmesi
- TiO_2 yapısına diğer yarı iletken veya metal oksitlerin yüklenmesi
- TiO_2 yüzeyinin boyar maddelerle duyarlaştırılması

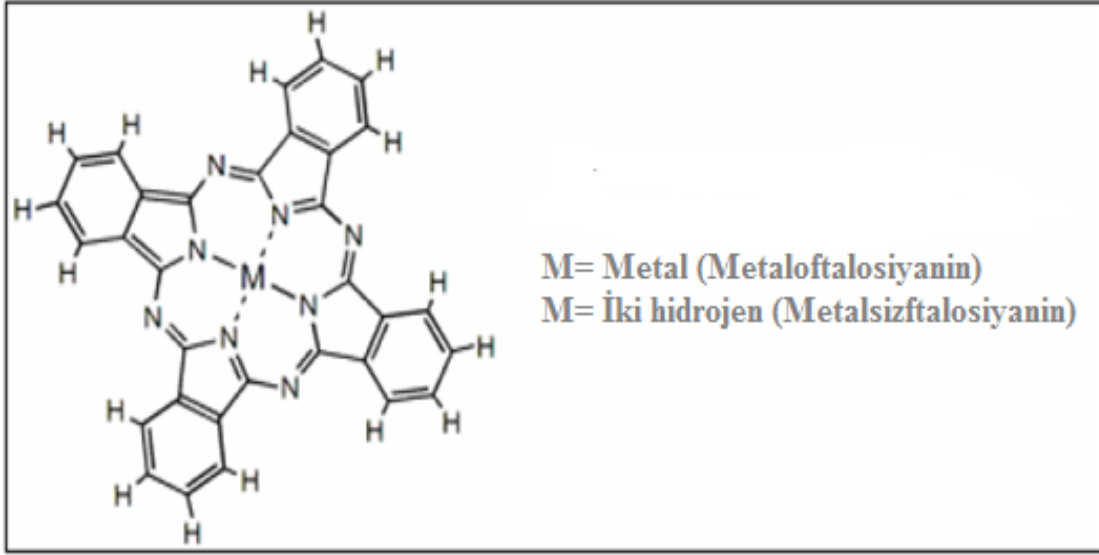
Bu tez kapsamında TiO_2 modifikasyonunda ftalosiyanın boyaları kullanıldığında bu konu üzerinde daha detaylı durulacaktır.

1.6. TiO_2 'nin Boyar Maddelerle Duyarlaştırılması

TiO_2 'nin yasak enerji aralığından (3.2 eV) dolayı değerlik tabakasındaki elektronu iletkenlik tabakasına geçirecek ışının enerjisi yüksek olmalıdır. Bu geçişi dalga boyu 400 nm den küçük olan ışınlar kullanılarak sağlanabilir. Boyar maddeler yapılarında barındırdıkları çift bağlar ve fonksiyonel gruplar nedeniyle ışını önemli oranda absorplarlar. Özellikle görünür bölge ışınlarını absorplayabilmeleri bu bölgede elektronik geçiş yapamayan TiO_2 'in iletkenlik tabakasına elektron aktarma işlevini önemli oranda artırır. Buna TiO_2 'in boya ile duyarlı hale getirilmesi adı verilir. Bu geçişler sayesinde uyarılmış halin etkinliği ve fotokatalitik etkinliğinin artması beklenir. Duyarlaştırıcı olarak adlandırılan bazı boyar maddeler ile TiO_2 'in fotokatalitik etkinliğini enerji aralığını azaltarak boya üzerinden elektron aktarım ile etkinliğini artırır. Bu etkilerden dolayı TiO_2 'in boya sensitizasyonu, daha etkin katalizör sistemlerin üretimini, fotokatalitik davranışın görünür bölgeye kaymasını ve böylelikle daha kolay elektron aktarımı sağlanarak güneş pillerinin üretimine katkı sağlar.

Ftalosiyanimler dört isoindol molekülünden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik, düzlemsel, makrohalkalı bileşiklerdir. Ftalosiyanimler tetraazaporfirinlerin bilinen en iyi türevleridir. Genellikle kimyasal ve yüksek termal kararlılığa sahip moleküllerdir. Ftalosiyanimin bileşiğinin genel formülü Şekil 1.13'de verilmiştir. Birçok element ftalosiyanim halkası oluşturabileceğinden farklı ftalosiyanim kompleksleri bulunmaktadır (De la Torre vd., 2000, Kobayashi vd., 1990, Kalkan vd., 2004). Molekülün

sahip olduğu elektronik delokalizasyon sayesinde bileşiğe farklı özellikler kazandırır, böylece bu bileşiklerin, teknolojinin değişik alanlarında kullanımlarını artırır.



Şekil 1.13. Metalftalosiyanın ve metalsiz ftalosiyanınin moleküler yapısı

Ftalosiyanınleri iki farklı değişken özelliğe sahiptirler. Merkez metal iyonu değiştirilerek veya süstitüentler değiştirilerek yeni maddeler sentezlenebilir. Ftalosiyanın merkezine çok sayıda farklı metal iyonları yerleştirildiğinde, limitsiz sayıda ve türde yeni ürün sentezlenebilir (Gürek and Bekâroğlu, 1994).

Metalsiz ftalosiyanınler doğal porfirin halkasının sentetik benzerleridir. Ftalosiyanınlerin, yapı olarak yeşil yaprakların pigmenti olan klorofil ya da kana renk veren hemoglobin ile benzerlikleri vardır. Doğal porfirin türevleri ile sentetik ftalosiyanınler kuvvetli renk ve kararlılıklarından dolayı benzerlik gösterir

Renk kimyasındaki en iyi keşif olan ftalosiyanınler, ilk olarak 1907'de Londra'da South Metropolitan Gas Company'de araştırmacı olan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından, ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid ürettikleri bir anda çözünmeyen mavi bir madde olarak tesadüfen elde edilmiştir (Gregory, 2000). 1927'de Londra'da, H. de Diesbach ve E. Von der Wied, odibromobenzenle bakırsiyanür'ü tepkimeye sokup, benzenin nitrillerini yapmaya çalıştıklarında mavi bir ürün ortaya çıkmıştır. 1928'de Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği bir sırada tepkime ortamında mavi-yeşil bir maddenin ortaya çıktığı görülür. Bunun sonucu olarak bu madde, reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin, reaktörün demir gövdesiyle tepkime girmesiyle oluştuğu ortaya çıkmıştır

(Gregory, 2000). Tesadüf olarak ortaya çıkan bu madde sonradan "ftalosiyanin" olarak isimlendirilir. Linstead'ın bu yapıları incelemesi ve Robertson'un x-ışını kullandığı çalışmaları sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı açıklanmıştır. 1934 yılından itibaren ticarî olarak ftalosiyanin üretimine başlanmıştır (Sarıgül, 1990; Gregory, 2000; Yılmaz, 2006; İnce, 2006).

Ftalosiyaninler suprasüpermoleküller sınıfından sayılır. Bu maddelerin her türlü kimyasal ve fiziksel dış etkilere karşı sağlamlığı, çok koyu yeşil ve mavi renkleri nedeniyle pigment ve boyar madde olarak kullanılmaktadır (Kalkan vd., 2004). Ftalosiyanin türevlerinin gösterdiği fotofiziksel özellikler, elektron transfer yeteneği ve yükseltgenme-indirgenme özellikleri nedeniyle, optik veri kaydedici sistemlerde elektronik araçlarda, fotovoltaiik hücrelerde, yakıt hücrelerinde, elektrokromik göstergelerde ve elektrofotografi uygulamalarda kullanılır. Başka bir kullanım alanı ise non-lineer optik ve optik limiting aletlerle yapılan çalışmalar için umut verici materyallerdir (De la Torre vd., 2000, Kobayashi, 1990). Bu fotofiziksel özellikleri, ligant üzerindeki süstitüentler (elektron verici ya da elektron çekici) ve ligandın merkezindeki metal iyonu etkiler.

Ftalosiyaninlerin π -elektronca zengin olmalarından dolayı UV-Vis bölgede farklı absorpsiyon bandları verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-Vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-750 nm aralığında görülmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ftalosiyaninlerin metal veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verilirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant veririrken, metal ftalosiyaninlerinde ise tek ve daha şiddetli bir bant görülür. Bunun nedeni, metal ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrisinin azalması (D_{4h} dan D_{2h} geçişi sözkonusu) ve LUMO da dejenerasyondan dolayı olduğu düşünülebilir.

Metal ftalosiyaninlerde Q bandı 650-750 nm de tek bir bant olarak gözlenir ve bu da HOMO \rightarrow LUMO geçişini ifade eder. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilirler (Yılmaz, 2006). Ftalosiyaninler UV-Vis spektrumlarında 300-400 nm civarında karakteristik Soret bandları (B Bandı) yine $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

TiO₂'nin bant aralık enerjisinden (3,2 eV) dolayı değerlik tabakasındaki elektronu iletkenlik tabakasına geçmesini sağlayacak ışının yüksek enerjili olması gerekir. Bu geçişi 400 nm dalga boyuna sahip ışınlar sağlayabilir. Bu dalga boyuna sahip ışınlar güneşten gelen ışınların %5'ni oluşturmaktadır. Başka bir nedende UV ışınlarını üretmek oldukça

pahalıdır. Kuantum verimi, fotokatalizörde elektron-çukur birleşmesi çok hızlı gerçekleştiğinden düşük olur.

Farklı süstitüsyon ve merkez metali ile dizayn edilmiş ftalosiyanın türevleri fotokatalitik uygulamalarda TiO_2 'nin duyarlaştırılmasında kullanılmaya başlanılmıştır. Bu yolla kirleticilerin etkin bir şekilde giderimini sağlayan yeni TiO_2 kompozitleri üretilebilir.

1.7. Krom Kirliliği ve Fotokatalitik Cr(VI) Gideriminde Literatür Özeti

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

Testa ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan araştırmalarda, ortamda okzalat iyonlarının varlığında TiO_2 parçacıkları üzerinde Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimini araştırmıştır. Cr(VI)'nın fotokatalitik giderim deneyleri aşırı oksalat varlığında ve yakın UV ışığı altında yapılmış ve TiO_2 parçacıkları üzerinde N_2 hava atmosferi altında asidik pH'ta (2 ve 3) çalışılmıştır. Cr (VI) giderimi düşük pH'ta önemli bir artış göstermiştir. pH 2'de okzalat ilâvesi, saf su içinde yer alan elektron transfer mekanizmasını engelleyerek Cr(VI) giderimini kolaylaştırmıştır. Aşırı okzalat varlığında EPR spektroskopisi ile elde edilenden Cr(VI)-okzalat kompleksinin oluştuğu ve bu türün bozunmada etkin olduğu belirtilmiştir.

Bir başka çalışmada Sun ve arkadaşları tarafından (2005), TiO_2 üzerine farklı metal yüklü sülfolanmış ftalosiyanın (M= Al, Sn, Zn, Cu, Fe, Co, Ni, Cr, V, Pd, Ru) immobilize edilmiştir. Birbirinden farklı bu duyarlaştırıcılar pH 6'da 4-KF'nin fotokatalitik gideriminde test edilmiştir. Çalışma sonucunda RuPcS/ TiO_2 yaklaşık %85 fotokatalitik giderim göstermiştir. Ru, Ni, Zn ve AlPc yüklü TiO_2 'in giderimi oldukça yavaş iken diğer Pc'ler ile daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir.

Jiang ve arkadaşları (2006), farklı kalsinasyon sıcaklıkları altında hazırlanan farklı dokusal özellikleri olan sülfatlı TiO_2 ve TiO_2 katalizörleri ve bu katalizörler tarafından katalizlenen Cr(VI)'nın Cr(III)'e foto giderimi araştırmışlar. Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi için, $400^\circ C$ 'de kalsine edilen TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesinin TiO_2 'e göre daha yüksek bir katalitik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir. 40 mg/L Cr(VI) çözeltisi, sülfatlı TiO_2 (1 g/L) ile %28 oranında giderilirken, TiO_2 ile %20 oranında giderilmiştir.

Yang ve Lee (2006) tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise Cr(VI) iyonlarının humik asit varlığında Cr(III)'e indirgenmesi araştırılmıştır. Cr(VI) çözeltisinin başlangıç

konsantrasyonu 10 mg/L alınmıştır. Bu çalışmada TiO₂ dozu 2,5 g/L oluncaya kadar Cr(VI) giderimi artmış ancak 3 g/L üzerine çıktığında azalmıştır. Ortamda humik asitin bulunması Cr(VI) indirgenmesini artırmış ve bu artış humik asit derişimindeki artışla orantılı olmuştur.

Wang ve arkadaşları tarafından (2006), bakır(II) ftalosiyanın tetrasülfonat (CuPcTs) düşük sıcaklıkta duyarlaştırılmıştır. Anataz formundaki TiO₂ nano kristalinin metil turuncusu (MO) ile fotokatalitik etkinlik testleri yapılmıştır. Fotokatalitik reaksiyon ortamında 10 mg boya ile duyarlaştırılmış katalizör ve 20 mg/L derişimli 10 mL metil oranj (MO) çözeltisi 420 W'lık halojen lamba ($\lambda > 450$ nm) ile 60 dakika boyunca ışınlanmış. Reaksiyon ortamından MO'nun yaklaşık %80'ninin giderildiği görülmüştür. Katalizörün pozitif bir yüzeye ve daha büyük yüzey alanına katkıda bulunan TiO₂ tek başına metil turuncusunun parçalanmasında fotokatalitik aktivite göstermemiştir. CuPcTs/TiO₂ nanokompozitleri ise yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. Havanın oksijeni ile iletkenlik bandı elektronları arasındaki etkileşimi sonucu oluşan yükseltgen türler ve CuPcTs'nin yükseltgenmesi fotokatalitik verimin artmasına sebep olmuştur. Çalışmaya paralel olarak ftalosiyanın örneği diğer bir yarıiletken olan ZrO₂ üzerine yüklenip denenmiş ve CuPcTs/ZrO₂ kompoziti, MO boyasının gideriminde zayıf bir fotokatalitik etkinlik göstermiştir.

Bir başka çalışmada Kavita ve arkadaşları (2007), güneş ışığı altında TiO₂ süspansiyonları kullanarak Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgeyerek fotokatalitik giderimini araştırmıştır. Bir laboratuvar ölçekli parabolik oluk kollektör farklı reaksiyon koşulları altında atık su arıtmada fotokatalitik reaksiyon uygulama için test edilmiştir. Cr(VI) giderimine reaksiyon şartlarının etkisi, farklı pH değerleri, farklı TiO₂ dozları ve değişen dozlarda sitrik asit etkisi araştırılmıştır. Aynı çalışmada fotokatalistin yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Giderim oranı organik katkı maddesi, TiO₂ dozu ve azalan pH konsantrasyonunun artması ile giderek arttığı saptanmıştır. Cr(VI) çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L ile 20 mg/L arasında değiştirilmiştir. Cr(VI)'nın Cr(III)'e tamamen giderimi, pH 2'de 2 saat ve çok düşük katalizör konsantrasyonu içinde sağlanmıştır. Yeni çalışmalar bu katalizörün düşük Cr(VI) konsantrasyonları için 2-3 kez kullanılabileceğini göstermiştir.

Xu ve arkadaşları (2007), TiO₂ (2 g/L) süspansiyon reaktör sisteminde 350nm'lik bir lamba kullanılarak Cr(VI) ve dibutilfталatın giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada 160 µM'lık Cr(VI) çözeltisi pH=3'de 36 µM dibutilfталatın varlığında indirgenmiştir. Elde

edilen sonuçlara göre ortamda bir organik türün bulunmasında Cr(VI)'nın indirgenmesi önemli şekilde arttığı tespit edilmiştir.

Wang ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan bir başka çalışmada, çözünmüş organik türlerin etkileri ve farklı TiO₂ fotokatalizörlerin üzerinde Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi araştırılmıştır. Çevresel atık sular içindeki toksik Cr(VI) iyonları Cr(III)'e indirgenerek uzaklaştırılmıştır. Böylece, TiO₂ katalizörlerinin üzerinde Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi, hem organik bileşiklerin varlığında hem de yokluğunda araştırılmıştır. TiO₂ katalizörü, fotokatalitik aktivite ve fotokatalitik yüzey alanını ayarlamak için farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Test edilen koşullar altında, Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi birinci dereceden bir kinetik reaksiyon olarak davranmıştır. Herhangi bir organik türün yokluğunda, Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi için hız sabiti (k_{Cr}), kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişmiştir. Fakat organik bileşiklerin varlığında, Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi için hız sabiti (k_{Cr}) artmış ancak bu artış kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi ve organik bileşikler arasındaki sinerjik etki ve geniş yüzey alanı ile bağlantılıdır. Bu sonuçlar, herhangi bir organik bileşiğin yokluğunda fotokatalizörün etkinliğinin hem kristal yapısı hemde spesifik yüzey alanı ile ilişkiliyken organik bileşiklerin varlığında 20 µM Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi sinerjik etkisi ile ilişkili olduğu görülmüştür.

Chakrabarti ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, yarıiletken ZnO katalizörü olan sulu çözeltiler içinde Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi araştırılmıştır. ZnO miktarının (0-3 g/L) ve UV ışık yoğunluğunun fotokatalitik giderim üzerine etkileri araştırılmıştır. Cr(VI) çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 40 mg/L ile 120 mg/L arasında değiştirilmiştir. Fotokimyasal giderim hızının potasyum dikromat derişiminden bağımsız olduğu bulunmuştur. Fotokatalitik giderimi arttırmak için pozitif bir çukur engelleyici olarak metanol kullanılmıştır. Fotokatalitik giderimin başlangıç hızı belirli bir değerin üzerinde metanol konsantrasyonundan bağımsız olarak bulunmuştur.

Jung ve arkadaşları (2009), sulu TiO₂ süspansiyonları içinde Cr, Cu ve hümik asit uzaklaştırması için TiO₂/UV ve TiO₂/UV/kimyasal oksidan işlemlerinin etkinliğini araştırmışlardır. Humik asit ve tehlikeli ağır metallerin TiO₂/UV tarafından gideriminde reaksiyon oranı (k) sadece UV veya sadece TiO₂'e göre daha yüksek bulunmuştur. 20 mg/L hümik asit ve Cr(VI)'nın nötr pH değerlerinde elde edilen giderim verimi bazik pH değerlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. 0,1-0,3 g/L TiO₂ derişim aralığında içinde tehlikeli ağır metallerin ve hümik asitin reaksiyon hızı (k), TiO₂ dozu artıkça artmıştır.

Ancak bir TiO_2 dozunun 0,3 g/L'den daha yüksek olduğunda sulu çözelti içine UV ışınlarının geçişinin engellenmesi etkisi nedeniyle giderim veriminin düştüğü rapor edilmiştir. TiO_2/UV sistemi içine ilave oksidanların eklenmesi bozulma verimliliğinde bir artış gösterdiği de belirtilmektedir.

Yoon ve arkadaşları (2009), TiO_2 metal parçasını döndürerek kullanan Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimini incelemiştir. Fotokatalitik hidrojen üretimi için yüklenmiş bir TiO_2 elektrotu, UV ışığı altında sulu çözelti içinde toksik Cr(VI)'nın toksik olmayan Cr(III)'e indirgenmesi için uygulanmıştır. Toz TiO_2 'in getirdiği sınırlamanın üstesinden gelmek için, anodizasyona dayalı yeni bir yükleme tekniği uygulanmış ve çeşitli deneysel koşullar altında incelenmiştir. Ti metal parçacıkları üzerinde oluşturulan TiO_2 , ışığı kullanma kabiliyeti ve reaktörde anot gibi davranması nedeniyle 0 ile 64 rpm aralığında döndürme hızlarında Cr(VI)'yı etkili bir şekilde giderilmiştir. Cr(VI) çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 38,5 μM ile 154 μM arasında değiştirilmiştir. Döndürme hızı 64 rpm'de 30 dakika içinde Cr(VI) derişiminin % 98'inin azaldığı rapor edilmiştir.

Jorge ve arkadaşları (2009), P25 TiO_2 kullanılarak Cr(VI) giderimini çalışmışlar. Başlangıç derşimi 0,8 mM Cr(VI)'nın pH 2 de 2 mM EDTA ilave etmişlerdir. Süspansiyon çalışma süresini 700 saniye olarak belirlenmiştir. EDTA varlığı fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı gözlenmiştir. Cr(VI)'nın giderilmesi ortamda indirgenme sonucu oluşan Cr(III) derişimi hesaplanmıştır.

TiO_2 'in doğrudan kullanılarak Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenme yoluyla giderimine dair pek çok literatürde bulunmakla beraber ftalosiyanın $-TiO_2(Pc/TiO_2)$ kompozitlerinin kullanıldığı çok az sayıda çalışma rapor edilmiştir. Pc/ TiO_2 kompozitleri çoğunlukla organik kirleticiler ve boya atıklarının gideriminde test edilmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır (Zhao vd., 2009; Mesgari vd., 2012; Yazdanpour ve Sharifnia, 2013; Vangas vd., 2014; Huang vd., 2014; Vallejo vd., 2015).

Sun ve Xu'nun (2009) yaptığı çalışmada 4-KF'ün görünür bölge ışınları ile fotokatalitik giderim için uygun duyarlaştırıcı olup olmadığını araştırmışlardır. 30 mg/L 4-KF ve nanokompozit olarak alüminyum tetrakarboksiftalosiyanın (AlPcTc) yüklenmiş TiO_2 kullanılarak fotokatalitik giderimi test edilmiştir. TiO_2 'in %1 kadar boya yüklendikten sonra pH=5,5 gibi asidik ortamda klorlanmış fenolün giderimi gerçekleştirilmiştir. Işınlama sonrası klorofenoldeki klor iyonlarının yaklaşık %50'sinin organik türün %10'unun bozunduğu rapor edilmektedir.

Mesgari ve çalışma arkadaşları (2012) Pc/Fe-TiO₂ (%1 Pc) nanokompozitleri metilen turuncusunun (MO) gideriminde kullanmışlardır. Nanokompozit'in 10 mg'ı ve 10 mg/L derişimli 20 mL MO süspansiyonu 500W'lık halojen lamba kullanılarak ışınlanmıştır. Ftalosiyanın Pc/TiO₂ ve yüklenmemiş TiO₂ eş zamanlı olacak şekilde çalışılmıştır. 120 dakikalık ışınlama sonunda TiO₂ için %11, Pc/TiO₂ için %30,3 ve Pc/Fe-TiO₂ için %48,5 fotokatalitik giderim gözlenmiştir. 7,5 saatlik ışınlama sonunda ise TiO₂ ile %13, Pc/TiO₂ ile %77 verim gösterirken Pc/Fe-TiO₂ ile %87 oranında fotokatalitik verim sağlanmıştır.

Pc/TiO₂ kompozitleri ile Cr(VI) giderimine dair sadece bir çalışma Meictry ve arkadaşları (2009) tarafından rapor edilmiştir. Hegzaalüminyumtrikarboksimonamit ftalosiyanın ile duyarlaştırılmış TiO₂ (AlPc/TiO₂) kullanılarak Cr(VI) iyonlarının fotokatalitik giderimi gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Cr(VI) derişimi 20 mg/L olan sulu çözeltilerin AlPc/TiO₂ ile fotokatalitik giderimi başarılı giderim oranları rapor edilmiştir.

1.8. Çalışmanın Amacı

Bu tez kapsamında, Cr(VI) iyonlarının fotokatalitik yöntemle Cr(III)'e indirgenerek giderimi hedeflenmiştir. TiO₂ sulu süspansiyonlarının kullanıldığı bu tür çalışmalar literatürde mevcuttur. Ancak farklı modifikasyonlarla sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin TiO₂'e yüklenmesiyle hazırlanan Pc/TiO₂ kompozitleri ilk kez bu çalışma kullanılarak Cr(VI) gideriminde test edilecektir. TiO₂'e yüklemesi yapılan ftalosiyanın türevlerinin tamamı Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya laboratuvarlarında sentezlenmiş orijinal moleküllerdir. Azometin köprülü fenolik ftalosiyoninler non-periferel ve periferel konumlarda Pc halkasına bağlanarak etil ve metil uç gruplarından ve farklı merkez metal iyonlarından oluşan toplamda 28 türev kullanılmıştır. Bu modifikasyonlar şu şekilde tasarlanmıştır.

- 1) Pc halkasının periferel veya non-periferel konumlarına fenolik azometin köprülü türevlerin bağlanması.
- 2) Periferel veya non-periferel konumlu substitüentlerin ve gruplarının metil veya etil uç gruplu olması.
- 3) Pc halkasının merkezinde farklı metal iyonlarının bulunması (Co²⁺, TiO²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺)

Derişimi 10-20 mg/L olan Cr(VI) çözeltilerinin Pc/TiO₂ kompozit katalizör varlığında (2 g/L, pH=2), 365 nm dalga boyu ışın kaynağı kullanılarak fotokatalitik giderimi test edilerek, giderim oranları zamana ve katalizör tipine göre değerlendirilerek etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalar sırasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup formülleri ve markaları Tablo 2.1’de verilmiştir. Tüm malzemeler yıkama çözeltisiyle temizlenerek kullanılmış, tüm çözeltiler damıtık su kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler, formülleri ve markaları

Kimyasal Madde	Kullanım Amacı	Formülü	Marka
Potasyum dikromat	Fotokatalitik giderim	$K_2Cr_2O_7$	Sigma Aldrich
Titanyum dioksit	Fotokatalizör	TiO_2	Sigma Aldrich(%99,8)
Difenil karbazit	Cr(VI) tayininde indikatör	$C_{13}H_{14}N_4O$	Merck
Fosforik asit	pH’ın ayarlanması	H_3PO_4	Sigma Aldrich
Ftalosiyanimler	Fotokatalitik giderim	-	Karadeniz Teknik Üniversitesi Anorganik Kimya laboratuvarında sentezlenmiştir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

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

Tablo 2.2. Kullanılan cihazlar ve markaları.

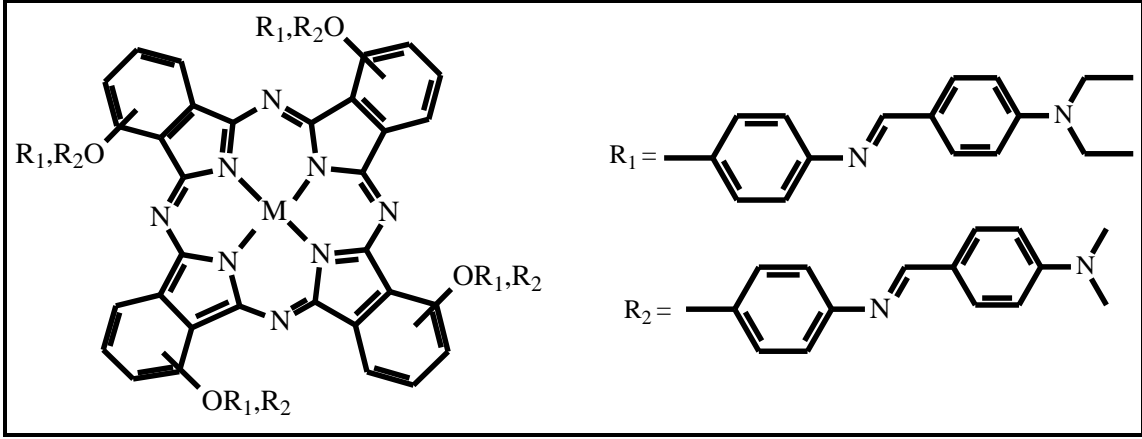
Cihaz Adı	Marka
UV-Visible Spektrofotometresi	HITACHI U-5100
UV Lambası	UVGL-58 (365 nm UV)
Hassas Terazi	OHAUS-PIONEER
pH metre	HANNA
Santrifüj	EPPENDORF
Etüv	VWR-DRYLİNE
Magnetik Karıştırıcı	IKA-RCT CLASSIC
Vakum Pompası	WATERS

2.3. Ftalosiyenin Türevlerinin Hazırlanması

Ftalosiyenin türevleri Prof. Dr. İsmail Değirmencioğlu ve Yrd. Doç. Dr. Rıza Bayrak tarafından dizayn edilmiş ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma laboratuvarında sentezlenmiştir.

TiO₂'i duyarlaştırmak amacıyla bir seri yeni ftalosiyenin türevleri kullanılmıştır. Kullanılan türevlerde makro ftalosiyenin halkasına özel olarak dizayn edilen foksiyonel gruplar bağlandı. Bu bağlamada üç önemli varyasyon yapılmıştır.

Sentezi yapılan non-periferel türevlerin açık molekül yapıları Şekil 2.1’de verilmiştir. Merkezde metal iyonu bulunmayan non-periferel türev H₂-Pc olarak gösterilirken bunun etil uç gruplu olanı 1a, metil uç gruplu olanı 2a olarak tanımlanmıştır. Benzer yaklaşımla metal içeren türevler sırasıyla Co-Pc (1b ve 2b), TiO-Pc (1c ve 2c), Zn-Pc (1d ve 2d), Fe-Pc (1e ve 2e), Cu-Pc (1f ve 2f) ve Ni-Pc (1g ve 2g) olarak kodlanmıştır. Böylece non-periferel konumlu 14 farklı ftalosiyenin türevi TiO₂ duyarlaştırmacı olarak kullanılmıştır (Tablo 2.3).



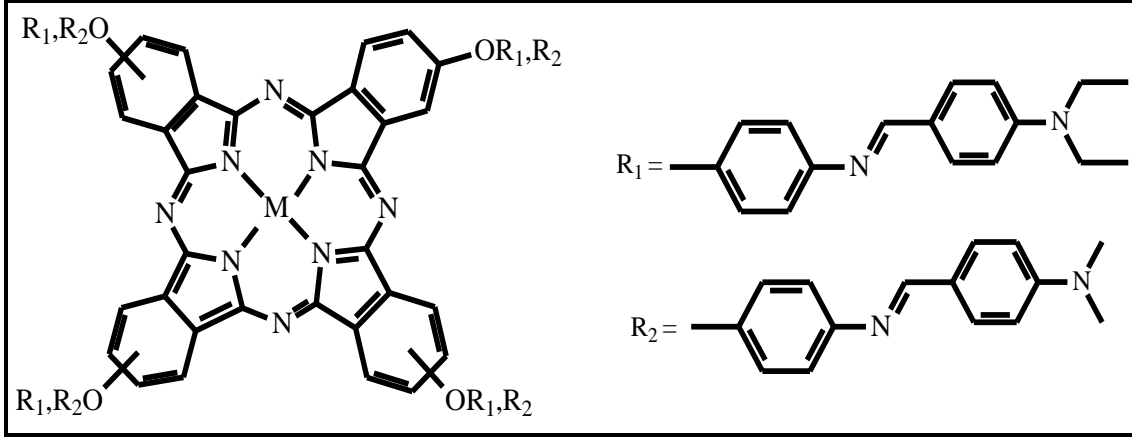
Şekil 2.1. Non-periferal konuma R_1 ve R_2 grupları bağlı ftalosiyanimler

Çalışmada kullanılan ftalosiyanimlerin farklı merkez atomuna göre kodlaması Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Non-periferal konumlu ftalosiyanimin türevleri

MERKEZ ATOM							
	H ₂	Co	TiO	Zn	Fe	Cu	Ni
R ₁	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
R ₂	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g

Aynı kodlama periferal konumlu moleküller için de yapılmıştır. Periferal konumlu ftalosiyanimin molekülünün açık formülü Şekil 2.2'de ve türevlerin kodları Tablo 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Periferel konuma R_1 ve R_2 grupları bağlı ftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin farklı merkez atomuna göre kodlaması Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Periferel konumlu ftalosiyanimlerin merkezine bağlı metal iyonları.

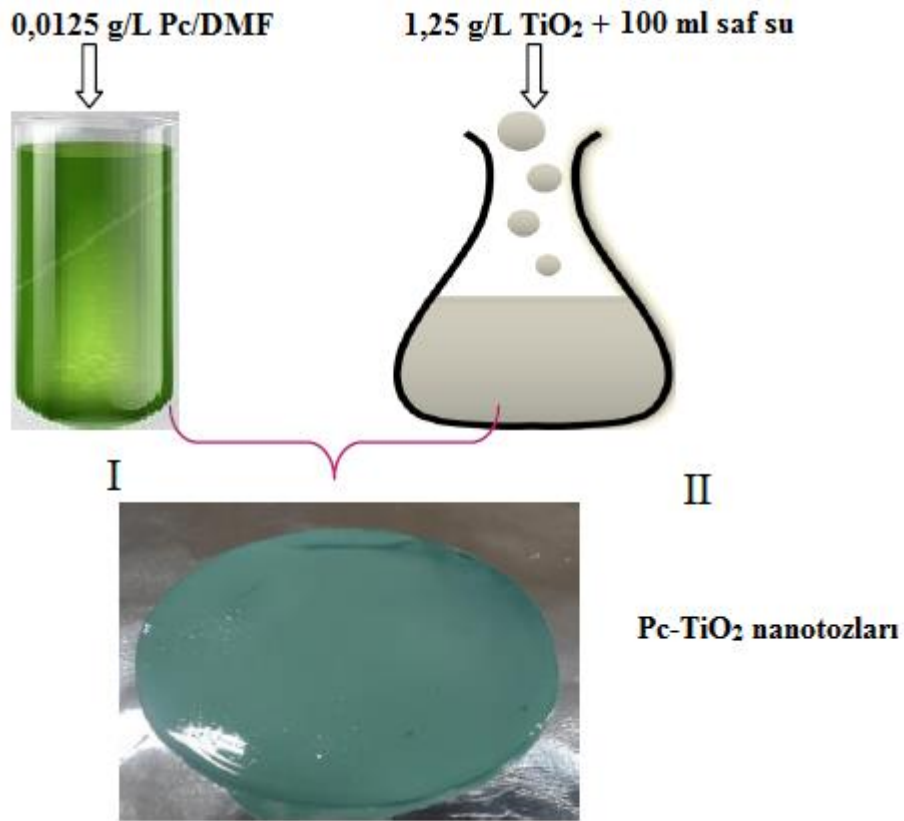
MERKEZ ATOM							
	H₂	Co	TiO	Zn	Fe	Cu	Ni
R₁	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g
R₂	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g

Periferel konumlu 14 farklı ftalosiyanim türevleri ile birlikte toplamda 28 türev çalışmalarda kullanılmıştır. Moleküllerin sentez basamakları ve yapısal karakterizasyonu ilgili grup tarafından gerçekleştirilmiş olup tez dışında tutulmuştur.

2.4. Ftalosiyanim–TiO₂ (Pc/TiO₂) Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Ftalosiyanimlerin TiO₂ üzerine yüklenmesi literatür yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Sun ve Xu, 2009; Mele vd., 2007). TiO₂ sulu süspansiyonu hazırlanarak (1,25 g TiO₂/100 mL) ıslak yükleme yöntemiyle Pc/TiO₂ katalizörleri hazırlanmıştır. TiO₂'in kütlece %1'i olacak şekilde farklı ftalosiyanim bileşikleri (CoPc, TiOPc, ZnPc, FePc, CoPc, NiPc ve metalsiz türev H₂Pc) dimetil formamid (DMF) içinde çözülmüş ve sürekli karıştırılarak ftalosiyanim çözeltisi TiO₂ süspansiyonuna yavaş yavaş ilave edilmiş. İlave

sonrası 24 saat boyunca karıştırılmış ve membran filtrasyonu ($0,45 \mu\text{m}$ gözenek boyutlu) ile süzülerek ayrılmış, su ile yıkama sonrasında 80°C 'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. TiO_2 üzerine Pc yüklenmesi aşamaları Şekil 2.3'de görülmektedir. Kurutma işlemi sonrasında elde edilen ftalosiyanın yüklenmiş TiO_2 bir agarda iyice öğütülmüştür. Ağzı kapalı ve karanlık bir kapta saklanmıştır. Yükleme sonrasında sulu süzüntüde kalan ftalosiyanın derişimi belirlenerek TiO_2 'e yüklenen Pc yüzdesi hesaplanmıştır.



Şekil 2.3. Pc/TiO₂ kompozitlerinin hazırlanması

2.5. Pc/TiO₂ Nanotozları ile Cr(VI) iyonlarının Fotokatalitik İndirgenmesi

10 mg/L ve 20 mg/L derişimli stok Cr(VI) çözeltisinin belirli hacmi üzerine derişimi 2,0 g/L olacak şekilde katalizör eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karıştırma sürecinde çözelti UV lambası (UVGL-58,254/365 nm, 6W) ile yaklaşık 5 cm mesafede ışınlandı. Giderim çalışmalarında karşılaştırma amacı ile tüm işlemler karanlıkta da tekrar edildi. Işınlama öncesi ve sonrası belirli aralıklarda 5 mL'lik örnekler alınıp santrifüjlendi

(4000 rpm’de 20 dakika). Santrifüjden sonra üstteki çözeltilerden 1 mL alındı. Ortamda kalan Cr(VI) miktarı spektrofotometrik olarak belirlendi.

Ftalosiyanın yüklenmiş TiO₂ nanokompozitlerinin Cr(VI) üzerindeki etkinliğini belirlemek amacı ile tüm çalışmalar 2 kez tekrarlanmıştır. Spektrofotometrik analizin ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

2.6. Kalibrasyon ve Ölçüm

Bu çalışma boyunca 20 ve 10 mg/L derişimli Cr(VI) çözeltileri kullanılmış ve çözeltiler primer saflıktaki K₂Cr₂O₇’dan hazırlanmıştır.

Numune ve standart çözeltilerdeki Cr(VI) miktarının belirlenmesinde, direk fotometrik yöntem kullanılarak yapılmıştır (Gajghate vd., 1992). Bu yöntemde Cr(VI) içeren örnek çözeltinin pH’ı fosforik asit (H₃PO₄) kullanılarak 2’ye ayarlanmış ve pH’ı ayarlanan çözelti difenil karbazit ile renklendirilerek spektrofotometrik analizi yapılmıştır. Çözelti absorbansı UV spektrofotometresinde 540 nm’de ölçülür. Direk fotometrik yöntemde kullanılan reaktiflerin hazırlanışı aşağıda verilmiştir.

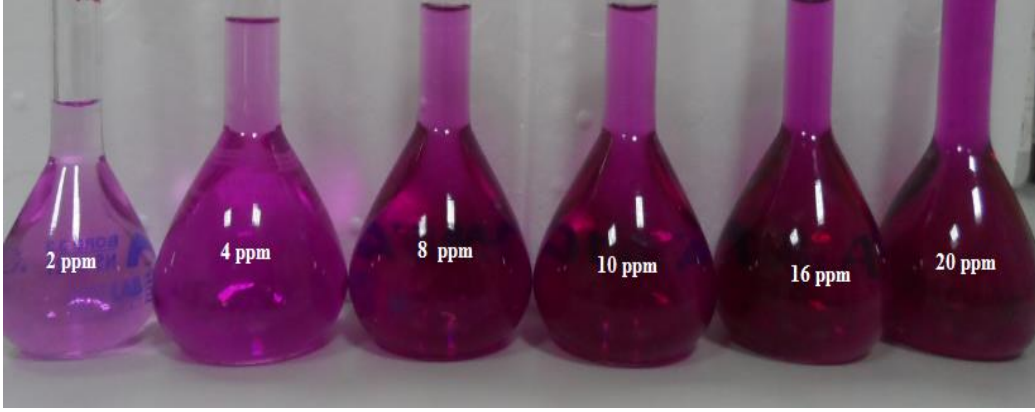
2.6.1. Reaktiflerin Hazırlanışı

- Stok Cr(VI) çözeltisi: 500 mg/L’lik 500 mL Cr(VI) çözeltisi damıtık su içinde hazırlandı. Bunun için gereken miktarda K₂Cr₂O₇ analitik terazide tartılıp son hacim damıtık su ile 500 mL’ye tamamlandı. Ara stok çözeltilerden 10 ve 20 mg/L Cr(VI) derişimli test çözeltileri hazırlandı. pH ayarlanmasında derişik fosforik asit kullanıldı.
- Difenil karbazit çözeltisi: Duyarlı bir terazide 250 mg difenil karbazit tartıldı asetonunda çözüldükten sonra 50 mL’ye tamamlandı.

2.6.2. Kalibrasyon Standartlarının Hazırlanması

Numunelerdeki Cr(VI) derişimlerinin saptanmasına geçilmeden önce 500 mg/L Cr(VI) çözeltisinden 20 mg/L 50 mL Cr(VI) ara stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltisinden 2, 4, 8, 10, 16 ve 20 mg/L 50 ml’ lik standart çözeltiler hazırlandı. Belirlenen standartlara karşılık gelen her bir örnek damıtık suyla (5 mL; 10 mL; 25 mL; 40 mL; 50

mL; 0 mL) 50 mL' ye ile tamamlandı. Her standarttan 1 mL alındı ve H_3PO_4 ile pH'ı 2'ye ayarlandı (Gajghate vd., 1992). Her bir standarta 1 mL difenil karbazit reaktifi ilave edilerek çözelti 10 mL'ye tamamlandı (Şekil 2.4). Belirlenen standartlar için her bir örneğin 540 nm' de absorbans değeri ölçüldü ve kalibrasyon grafiği çizildi.



Şekil 2.4. Cr(VI) standartlarının difenil karbazit ile renklendirilmesi

3. BULGULAR

Cr(VI) iyonlarının fotokatalitik gideriminde 28 farklı ftalosiyanın türevinin kütlece %1 oranında TiO₂'e yüklenmesiyle elde edilen kompozit fotokatalizör test edilmiştir. Üretilen katalizörlerin etkinliği % giderim verileri üzerinden değerlendirilmiştir. Giderim oranlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

C₀ başlangıçta çözeltide bulunan Cr(VI) iyonlarının derişimi, C_t ise t süre sonrasında çözeltide kalan Cr(VI) iyonlarının derişimidir.

3.1. TiO₂ Üzerine Ftalosiyanın Yüklenmesi

TiO₂ üzerine ftalosiyanın yüklemelerinde yüklenecek saf Pc miktarı TiO₂ kütlelerinin %1'i olacak şekilde belirlendi. Ftalosiyanınlar öncelikle dimetilformamid (DMF) içinde çözüldü. Hazırlanan çözeltilerin başlangıç absorbansı TiO₂ eklenmeden önce ölçüldü. Daha sonra Pc örnekleri Bölüm 2.4'te anlatıldığı gibi TiO₂ üzerine yüklendi. Filtrasyon yapıp hazırlanan katalizörler ayrıldıktan sonra elde edilen süzütünün absorpsiyonu ölçüldü. Yükleme sonrası membran filtre kullanılarak edilen katalizörün görünümü Şekil 3.1'de verildi.



Şekil 3.1. Yükleme sonrası filtre edilen Pc-TiO₂ katalizörleri

Çözültide kalan Pc derişimi üzerinden her bir türün TiO₂ üzerine yüklenen % değerleri hesaplandı. Non-periferal konumlu türevler için yükleme oranları Tablo 3.1 ve 3.2’de, periferal konumlu türevler için yükleme oranları Tablo 3.3 ve 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Non-periferal konuma R₁ bağılı Pc türevlerinin % yüklenme değerleri

	H₂Pc (1a)	CoPc (1b)	TiOPc (1c)	ZnPc (1d)	FePc (1e)	CuPc (1f)	NiPc (1g)
A₀	2,34	5,62	1,16	4,13	4,53	4,37	3,66
A	0,16	0,17	0,01	0,00	0,01	0,18	0,03
%Pc	0,89	0,93	0,95	1,00	0,96	0,92	0,95

Tablo 3.2. Non-periferal konuma R₂ bağılı Pc türevlerinin % yüklenme değerleri

	H₂Pc (2a)	CoPc (2b)	TiOPc (2c)	ZnPc (2d)	FePc (2e)	CuPc (2f)	NiPc (2g)
A₀	9,99	4,03	1,29	9,99	3,53	4,31	1,41
A	0,08	0,01	0,05	0,62	0,01	0,10	0,05
%Pc	0,95	0,95	0,92	0,90	0,95	0,93	0,92

Tablo 3.3. Periferal konuma R₁ bağılı Pc türevlerinin % yüklenme değerleri

	H₂Pc (3a)	CoPc (3b)	TiOPc (3c)	ZnPc (3d)	FePc (3e)	CuPc (3f)	NiPc (3g)
A₀	5,07	1,15	9,99	2,99	9,99	2,44	9,99
A	0,01	0,05	0,05	0,06	0,09	0,07	0,17
%Pc	0,96	0,92	0,96	0,94	0,95	0,93	0,94

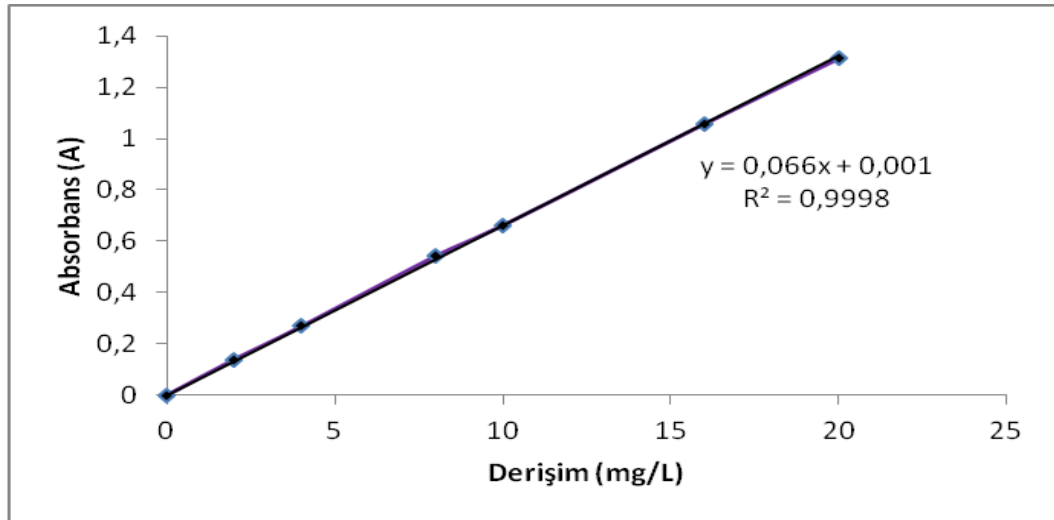
Tablo 3.4. Periferal konuma R₂ bağılı Pc türevlerinin % yüklenme değerleri

	H₂Pc (4a)	CoPc (4b)	TiOPc (4c)	ZnPc (4d)	FePc (4e)	CuPc (4f)	NiPc (4g)
A₀	4,08	4,26	3,43	5,43	1,26	2,54	3,20
A	0,06	0,14	0,01	0,11	0,11	0,08	0,02
%Pc	0,95	0,96	0,95	0,96	0,95	0,94	0,95

Tablolarda sunulan verilerden de görüleceği üzere Pc türevleri TiO₂ yüzeyinde oldukça iyi adsorplanmaktadır. Hazırlanan türevlerin tamamı %0,89-1,00 oranında yüklenmiş olup periferal/nonperiferal veya metil/etil gruplu fenolik ftalosiyanimler arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

3.2. Cr(VI) Giderim Oranlarının Hesaplanmasında Kullanılan Kalibrasyon Grafikleri

Cr(VI) derişimini izlemek için standart bir yöntem olan difenil karbazit yöntemi kullanıldı. Bu nedenle giderim oranlarının belirlenmesinde kullanılmak üzere 0-20 mg/L derişim aralığındaki standart Cr(VI) çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Regresyon katsayısı 0,9998 olan kalibrasyon grafiği Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. UV ile Cr(VI)'nin kalibrasyon grafiği

3.3. Non-periferal konuma R₁ Grubu Bağlı Ftalosiyanimin Yüklü TiO₂ ile Cr(VI) Giderim Çalışmaları

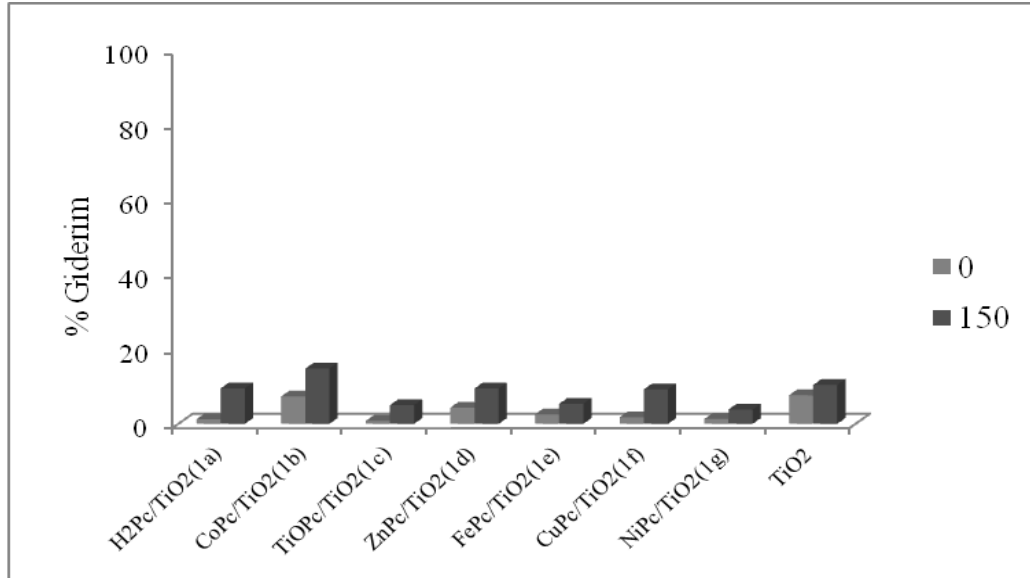
Çalışmaların bu kısmında H₂-Pc(1a), Co-Pc(1b), TiO-Pc(1c), Zn-Pc(1d), Fe-Pc(1e), Cu-Pc(1f) ve Ni-Pc(1g) ftalosiyanim türevlerini içeren TiO₂ kompozitleri kullanıldı. Fotokatalitik sistemlerin pH'nın 2-3 olduğu ortamlarda daha etkin olduğuna dair literatürde verileri mevcuttur (Ku vd., 1996). Bu nedenle Cr(VI)'nin TiO₂ tarafından fotokatalitik indirgenme davranışını belirlemek üzere tüm deneysel çalışmalar pH 2’de yapılmıştır.

Cr(VI) derişimini ise spektrofotometrik yöntemle belirlendi. Fotokatalitik aktiviteyi belirlemek için çalışmalar karanlık ve ışık olan ortamlarda 2 kez tekrar edildi.

Non-periferal konumda etil gruplarını içeren Pc türevleri yüklenmiş olan 7 farklı katalizörün Cr(VI) gideriminde etkinliği ışığın olmadığı (karanlık) ve ışığın kullanıldığı sistemlerde test edildi. Işık olmaksızın indirgenmenin olmayacağı açıktır. Ancak TiO₂'nin iyi bir absorban olduğu göz önüne alınarak karanlık çalışmalarının da yapılması gerekir. Karanlık ortam çalışmaları katalizör tarafından adsorpsiyon yoluyla giderilen Cr(VI) oranlarını yansıtmaktadır.

3.3.1. Karanlıkta Cr(VI)'nin Giderim Bulguları

Katalizör derişiminin 2 g/L olduğu karanlık ortamda başlangıç derişimi 10 mg/L olan Cr(VI) çözeltisi 150 dakika çalkalandı. Çözelti ortamında kalan Cr(VI) derişimi katalizör eklendikten hemen sonra (0 dk.) ve 150 dakika sonra alınarak spektrofotometrik olarak ölçüldü ve % giderim değerleri hesaplandı. Giderim oranları Şekil 3.3'de verilmiştir. Yükleme yapılmamış TiO₂ ile elde edilen giderim oranları da Şekil 3.3'e dahil edilmiştir.

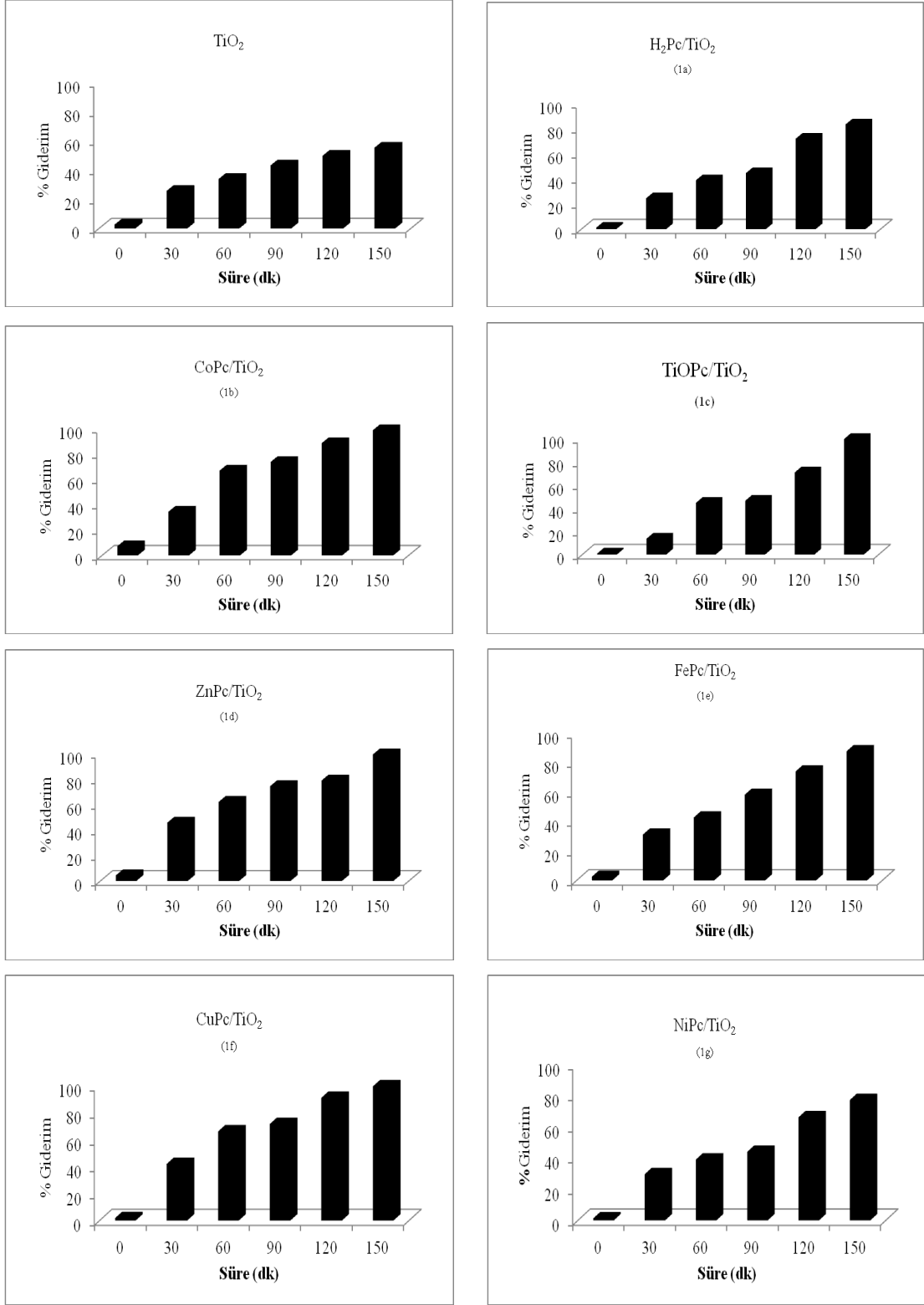


Şekil 3.3. Cr(VI)'nin non-periferal konumda etil uç grubu bağlı Pc/TiO₂ nanokompozitleri tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

TiO₂ ortama ilâve edildiğinde %2,64'lük bir giderim sağlanmıştır. Bu oran 150 dakikalık çalkalama sonrası %7,73'e çıkmıştır. Non-periferel konumlu Pc türevi yüklenmiş olan katalizörler farklı davranışlar sergilemişlerdir. TiOPc, FePc ve NiPc yüklenen nanokompozitler yükleme yapılmamış TiO₂'e göre daha düşük adsorpsiyon davranışı sergilemiştir. CuPc, ZnPc, CoPc içeren ve metal içermeyen H₂Pc'nin TiO₂'e yüklenmesi ile elde edilen katalizörler karanlıkta daha yüksek oranda Cr(VI) adsorplanmıştır.

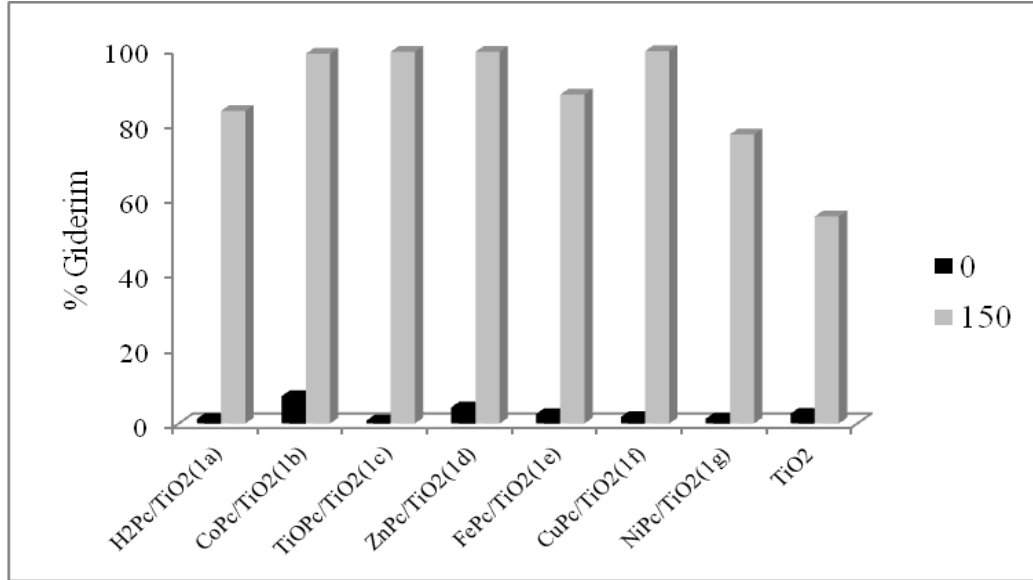
3.3.2. Yakın UV Bölge (365 nm) Işınlarıyla Cr(VI)'nin Giderim Bulguları

Işığın etkisini incelemek amacıyla sistem 365 nm'lik lamba ile ışınlanarak derişiminin 2 g/L olduğu ortamda Cr(VI)'nin indirgenmesi zamana bağlı olarak izlendi. Belli zaman aralıklarında yapılan örneklemelemlerle 150 dakika boyunca Cr(VI)'nin % giderim değerleri belirlendi. Her bir katalizör için belirlenen % giderim değerleri Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Cr(VI)'nın non-periferel konumlu etil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yüklenme yapılmamış TiO₂ tarafından yakın UV bölgedeki % giderim değerleri ([Cr(VI)₀]=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Katalizörlerin etkinliğini karşılaştırmak amacıyla 0 ve 150. dakikadaki giderim verileri Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Cr(VI)’nın etil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yüklemeye yapılmamış TiO₂ ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)₀]=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

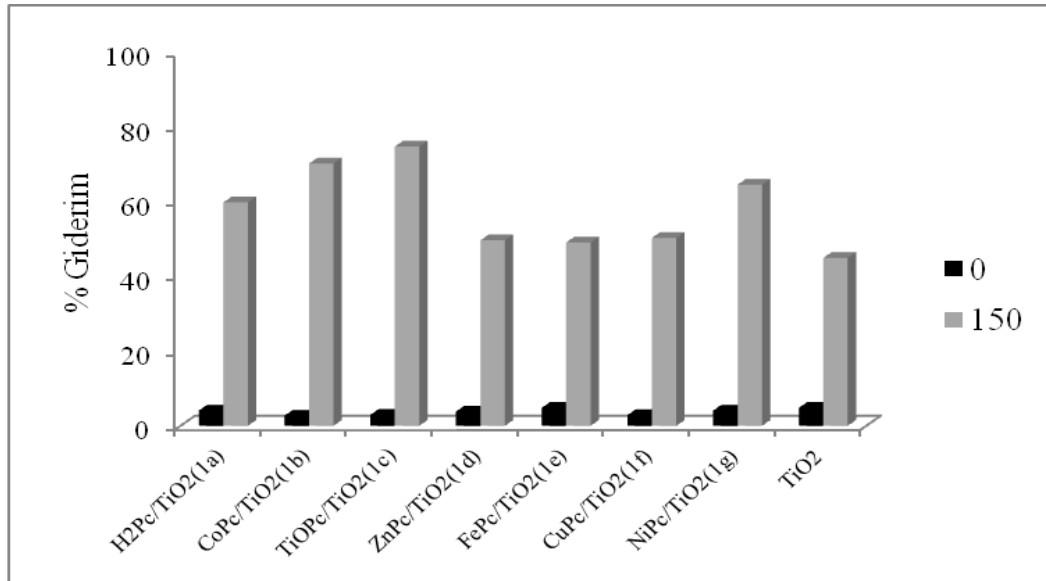
Şekilden de görülebildiği üzere ftalosiyanın yüklenen TiO₂ katalizörlerinden her biri tek başına TiO₂’in sağladığı verimin üzerinde giderim göstermiştir. Bu veriler doğrultusunda ftalosiyanın yüklemenin TiO₂’nin duyarlaştırılmasına ciddi bir katkı sağladığı söylenebilir.

TiO₂’in 365 nm’lik ışınlarla ışınlanması ile TiO₂’in iletkenlik bandına elektron transferi daha yoğun ve daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle katalizörlerden çözeltideki Cr(VI)’nın iyonlarına elektron aktarımı daha yüksektir. Aynı şartlarda yapılan çalışmalarda TiO₂ tek başına 150 dakikalık ışınlama sonrasında %55,43 oranında bir giderim gösterirken Pc/TiO₂ katalizörlerinde daha yüksek giderim gözlemlenmiştir. Şekil 3.4’de sunulan veriler non-periferel konumlu etil gruplu Pc türevlerinden hazırlanan tüm katalizörlerin saf TiO₂’ten daha etkin elektron transferi gerçekleştirdiğini göstermektedir. Pc moleküllerinin uyarılması TiO₂’in iletkenlik bandına fazladan elektron pompalamakta ve bu elektronlar Cr(VI) indirgenmesini hızlandırmaktadır. Burada sunulan veriler aynı konumlu türevler (non-periferel konumlu etil gruplu) olmasına rağmen merkezdeki

atomlara göre farklılıklarda gözlenmiştir. Bu sıralama şu şekildedir: CuPc/TiO₂(%99,70)>ZnPc/TiO₂(%99,52)≥TiOPc/TiO₂(%99,52)>CoPc/TiO₂(%98,98)>FePc/TiO₂(%88,07)>H₂Pc/TiO₂(%83,70)>NiPc/TiO₂(%77,40)>TiO₂(%55,43).

3.3.3. Non-periferel Konumlu R₁ Gruplu Pc/TiO₂ Katalizörlerinin Yüksek Derişimli Cr(VI) Giderim Bulguları

Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2’de başlangıç derişimi 10 mg/L olan Cr(VI) çözeltileri ile başarılı giderim oranları elde edildiğini gösterir veriler sunuldu. Hazırlanan Pc ile duyarlaştırılmış katalizörler neredeyse tüm Cr(VI) iyonlarını indirgemektedir. Buradan yola çıkarak aynı katalizörleri kullanarak daha yüksek Cr(VI) derişimi (20 mg/L) için çalışmalar tekrar edildi. Bu çalışmalarda ara süreçlerde örnekleme yapılmadan katalizör ilavesi sonrası (0. dakika) ve 150 dakikalık ışınlama sonrası Cr(VI) giderim oranları belirlendi. Elde edilen % giderim değerleri tüm katalizör sistemleri için Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6. Cr(VI)’nın etil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yüklemeye yapılmamış TiO₂ ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)]₀=20 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Katalizörleri ilave ettikten hemen sonra (0. dakikada) oldukça düşük oranda birbirine yakın giderimler gözlenmiştir. 150 dakikalık ışınlama sonrası elde edilen giderim oranları

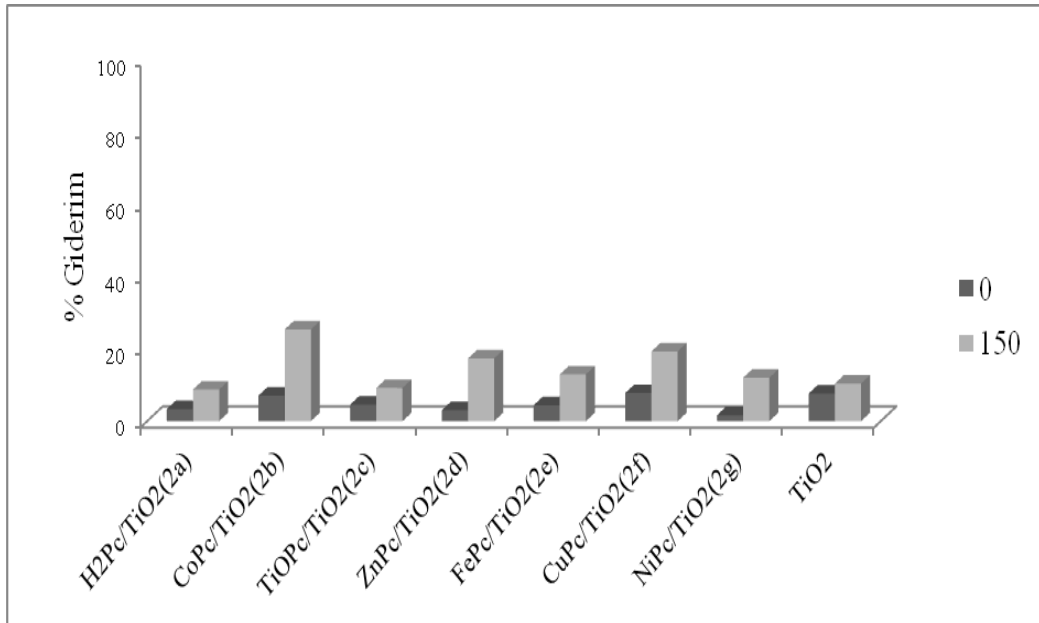
daha düşüktür. Buna rağmen bazı Pc türevleri hala yükleme yapılmayan TiO₂'den yüksek giderim oranları sağlamıştır. 20 mg/L derişimli Cr(VI) iyonlarının indirgenmesinde etkin olan katalizörler şu şekilde sıralanabilir: TiOPc/TiO₂(%74,88) > CoPc/TiO₂(%70,33) > NiPc/TiO₂(%64,66) > H₂Pc/TiO₂(%59,90) > CuPc/TiO₂(%50,38) > ZnPc/TiO₂(%49,76) > FePc/TiO₂(%49,17) > TiO₂(%45,03) giderim oranları göstermiştir.

3.4. Non-periferal Konuma R₂ Grubu Bağlı Ftalosiyanın Yüklü TiO₂ ile Cr(VI) Giderim Çalışmaları

Bölüm 3.3'te detayları tartışılan çalışma şartlarında fotokatalitik özellikleri test edilmiştir. Non-periferal konumda metil uç gruplu türevlerin (1a-1g) yüklendiği Pc/TiO₂ katalizörleri ile elde edilen giderim verileri aşağıda sunulmuştur.

3.4.1. Karanlıkta Cr(VI) Giderim Bulguları

Işık olmayan ortamda katalizör (2 g/L) varlığında 10 mg/L başlangıç derişimli Cr(VI)'nın 150 dakika çalkalandıktan sonra çözeltide kalan Cr(VI) derişimi ölçülmüş ve % giderimleri hesaplanmış ve elde edilen veriler Şekil 3.7'de verilmiştir.

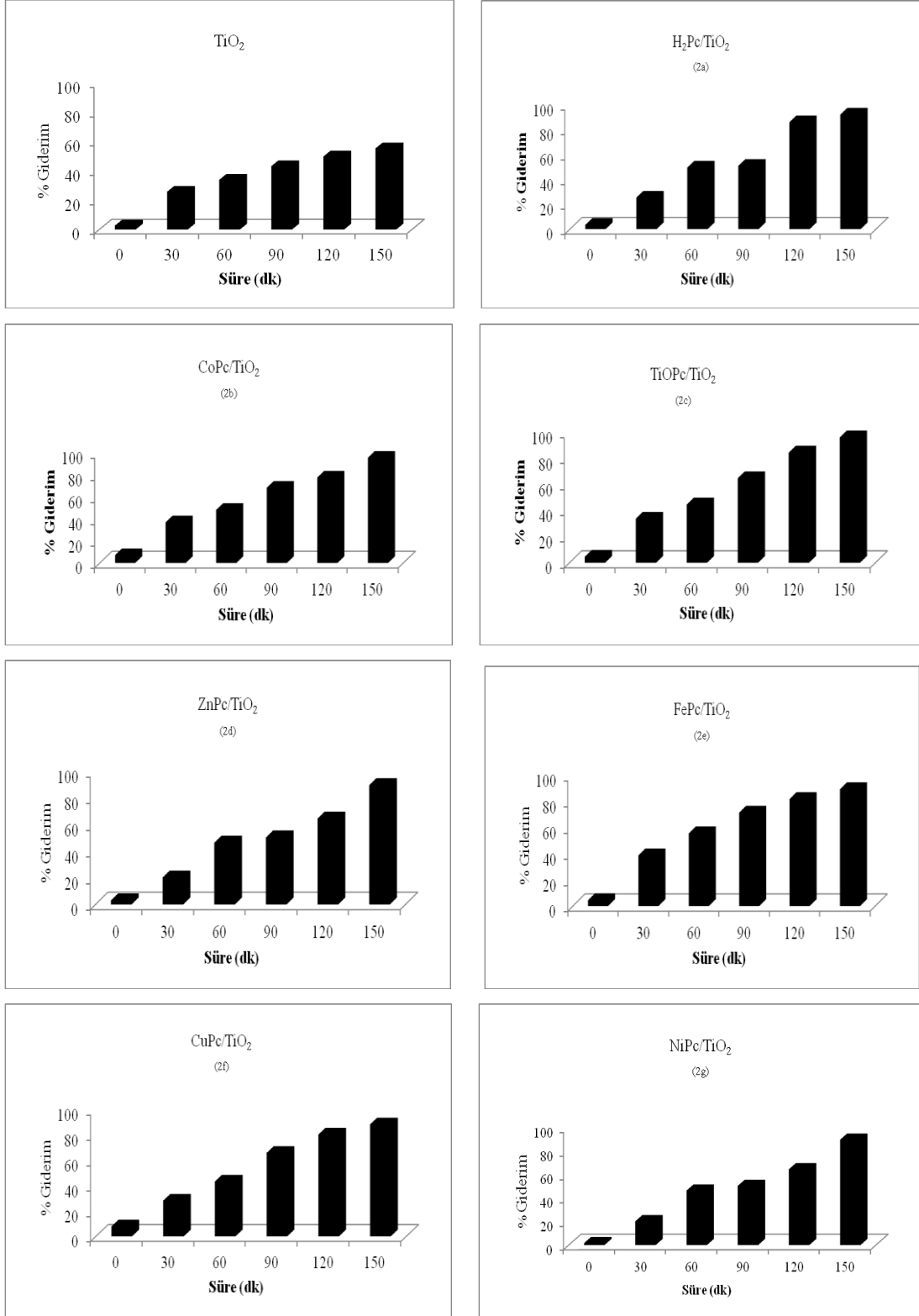


Şekil 3.7. Cr(VI)'nın non-periferal konuma etil grubu bağlı Pc/TiO₂ nanokompozitleri tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Pc türevi yüklenmiş olan katalizörler farklı davranışlar sergilemişlerdir. TiO₂ üzerine Pc yüklenmiş bütün katalizörler yükleme yapılmamış TiO₂'ye göre karanlıkta daha yüksek adsorpsiyon giderimi sağlamıştır.

3.4.2. Yakın UV Bölge (365 nm) Işınlarıyla Cr(VI) Giderim Bulguları

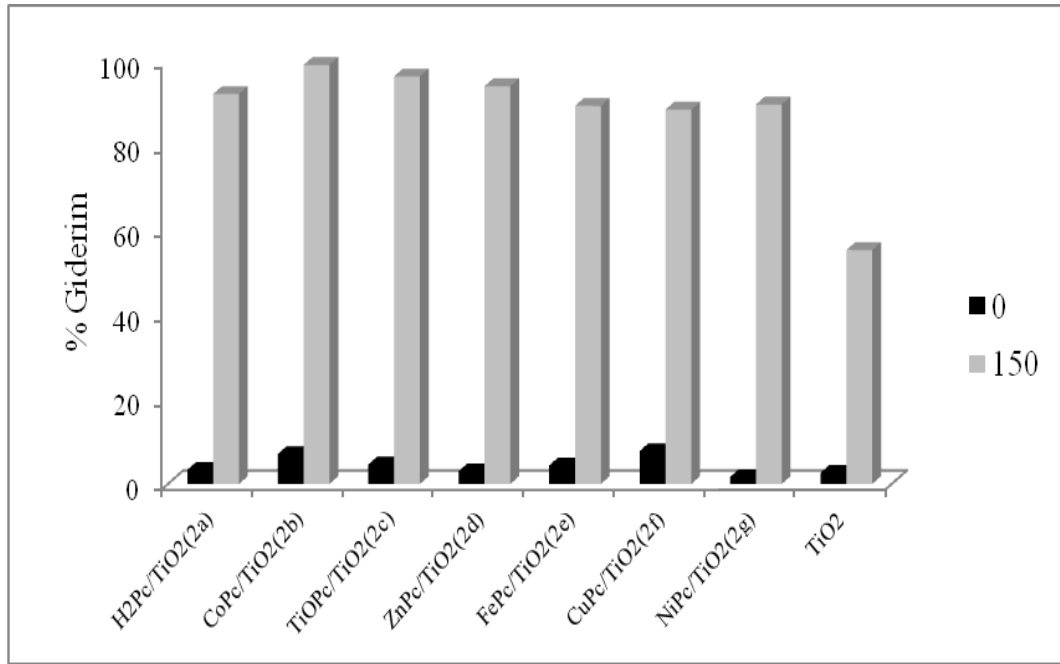
10 mg/L derişimli Cr(VI)'nın Pc/TiO₂ (2 g/L) ve TiO₂ ışığın etkisini incelemek amacıyla 365 nm ışın olan ortamda Cr(VI)'nın indirgenmesi zamana bağılı izlenmiştir. Bu nedenle 150 dakika boyunca ölçülen absorbans değerleri kullanılarak Cr(VI)'nin % giderim oranları hesaplanmıştır. 30 dakika aralıklarla yapılan örneklemelemlerle elde edilen % giderim değerleri Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Cr(VI)'nın non-periferel konumlu metil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yüklemeye yapılmamış TiO₂ tarafından yakın UV bölgedeki % giderim değerleri ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Bütün Pc-TiO₂ kompozitleri önemli derecede fotoaktivite göstermişlerdir. TiO₂'in iletkenlik bandına elektron transferi 365 nm'lik ışınlarla ışınlanması ile daha yoğun ve daha hızlı olmuştur. Bu nedenle katalizörden çözeltideki Cr(VI) iyonlarına elektron aktarımı daha fazladır. Katalizörlerin etkinlik karşılaştırılması Şekil 3.9'da verilmiştir.

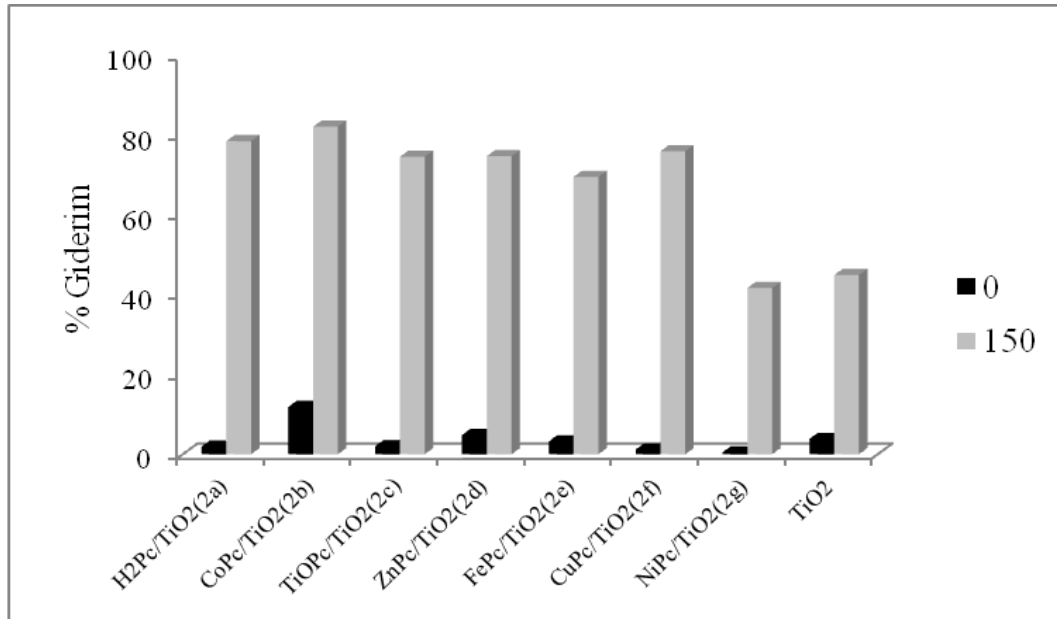
Tüm katalizörlerin saf TiO₂'den daha etkin elektron transferi transferi gerçekleştirdiği açıklanmıştır. TiO₂'nin iletkenlik bandına daha fazla elektron transfer edilmesi Pc moleküllerinin uyarılmasıyla gerçekleşmektedir. Bu elektronlar sayesinde ise Cr(VI) iyonlarının indirgemisini hızlandırmaktadır. Veriler incelediğinde aynı türe ait veriler olmasına rağmen merkezindeki atomlara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Sıralama şu şekildedir; CoPc/TiO₂(%99,27) > TiOPc/TiO₂(%96,55) > ZnPc/TiO₂(%94,25) > H₂Pc/TiO₂(%92,40) > NiPc/TiO₂(%89,92) > FePc/TiO₂(%89,58) > CuPc/TiO₂(%88,58) > TiO₂(%55,43).



Şekil 3.9. Cr(VI)'nın metil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yükleme yapılmamış TiO₂ ile 0 ve 150. Dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)₀]=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

3.4.3. Non-periferal Konumda R₂ Gruplu Pc/TiO₂ Katalizörlerin Yüksek Derişimli Cr(VI) Giderim Bulguları

Bölüm 3.4.1 ve 3.4.2’de Cr(VI) derişimin başlangıçta 10 mg/L olan çözeltileri ile başarılı giderim oranları elde edildiğini gösteren veriler sunulmuştur. Non-periferal konumlu etil uç gruplu ftalosiyanimlere benzer şekilde metil uç gruplu Pc/TiO₂ katalizörleride neredeyse tüm Cr(VI) iyonlarını indirgeyebilmiştir. Bunlar dikkate alındığında aynı katalizörleri kullanarak daha yüksek derişimli Cr(VI) (20 mg/L) örnekleri ile çalışmalar tekrar edilmiştir. Çalışmalarda ara süreçlerde örnekleme yapılmadan katalizör ilavesi sonrası (0. dakika) ve 150 dakikalık ışınlama sonrası Cr(VI) giderim oranları ölçülmüş ve elde edilen % giderim değerleri tüm katalizör sistemleri için Şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10. Cr(VI)’nın metil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yükleme yapılmamış TiO₂ ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim grafiği([Cr(VI)₀=20 mg/L, λ=365 nm, N=2)

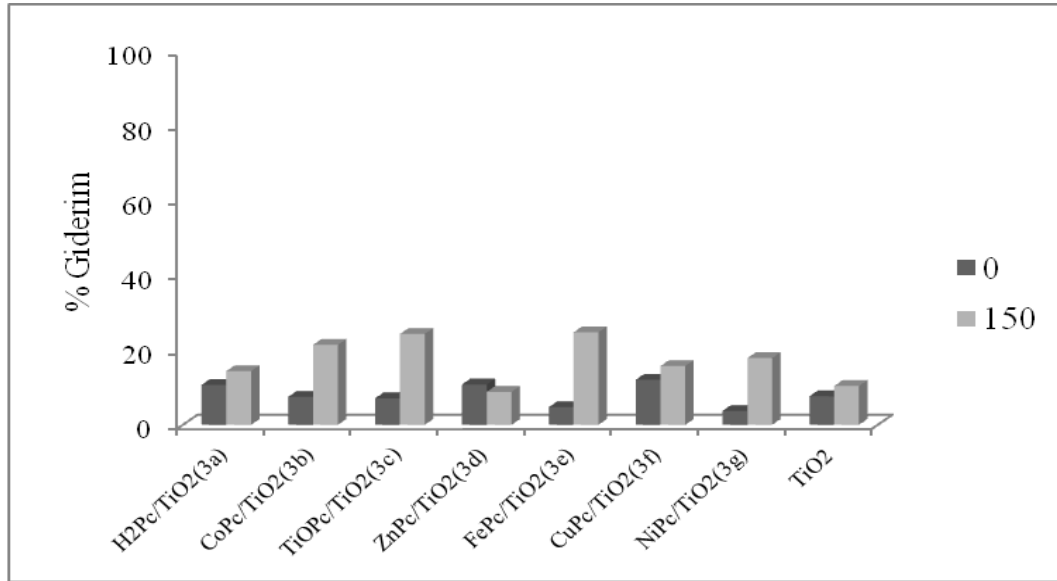
Katalizörleri ilâve ettikten hemen sonra (0. dakikada) oldukça düşük oranda birbirine yakın giderimler gözlenmiştir. 150 dakikalık ışınlama sonrası elde edilen giderim oranları 10 mg/L Cr(VI) indirgenmesinde ki giderim oranlarına göre daha düşüktür. Buna rağmen bazı Pc türevlerinin yükleme yapılmayan TiO₂’den daha yüksek giderim oranları sağladığı

da açıktır. 20 mg/L derişimli Cr(VI) iyonlarının indirgenmesinde etkin olan katalizörlerin sıralanması şu şekildedir; CoPc/TiO₂(%82,30) > H₂Pc/TiO₂(%78,66) > CuPc/TiO₂(%76,14) > ZnPc/TiO₂(%74,88) > TiOPc/TiO₂(%74,74) > FePc/TiO₂(%69,97) > TiO₂(%45,03) > NiPc/TiO₂(%41,78). Veriler değerlendirildiğinde NiPc dışında duyarlaştırmanın etkin olduğu söylenebilir.

3.5. Periferel konumda R₁ Grubu bağı Ftalosiyenin Yüklü TiO₂ ile Cr(VI) Giderim Çalışmaları

3.5.1. Karanlıkta Cr(VI)'nın Giderim Bulguları

Karanlık ortamda katalizör (2g/L) varlığında 10 mg/L başlangıç derişimli Cr(VI) çözeltisi 150 dakika çalkalandıktan sonra çözelti ortamında kalan Cr(VI) derişimi ölçüldü ve % giderim değerleri hesaplandı. Elde edilen veriler Şekil 3.11'de verilmektedir.

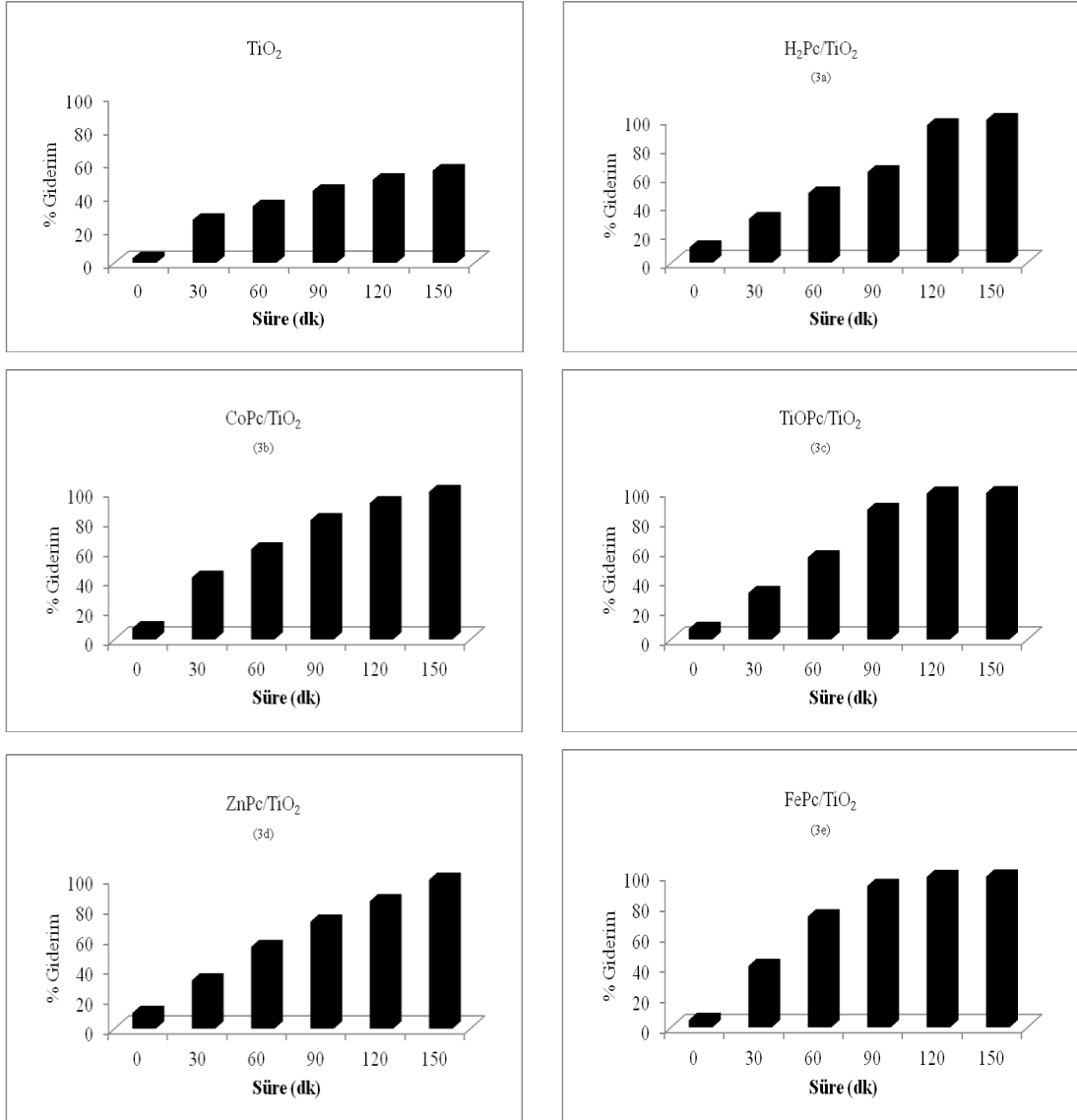


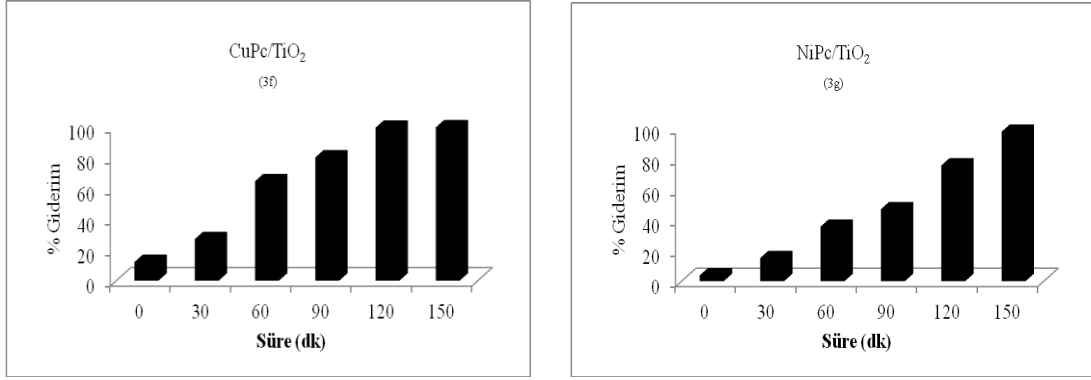
Şekil 3.11. Cr(VI)'nın periferel konumda etil uç grubu bağı Pc/TiO₂ nanokompozitleri tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Periferel konumlu Pc türevi yüklenmiş olan katalizörler farklı davranışlar sergilemiştir. ZnPc/TiO₂ dışındaki katalizörler TiO₂'ye göre daha yüksek adsorpsiyon davranışı göstermişlerdir.

3.5.2. Yakın UV Bölge (365 nm) Işımlarıyla Cr(VI) Giderim Bulguları

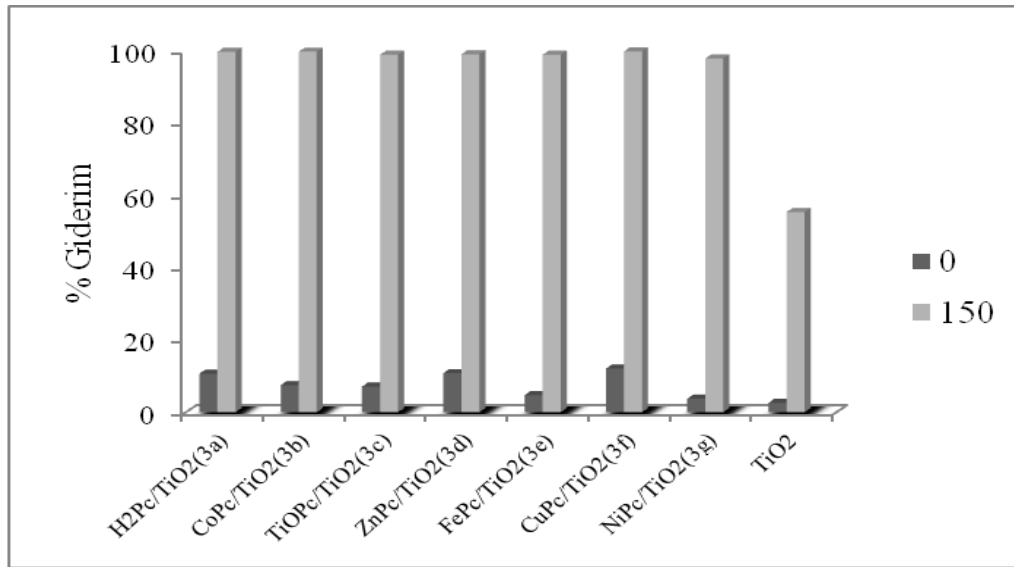
Işığın etkisini incelemek amacıyla aynı sistem 365 nm ışın kullanılan ortamda tekrar edildi. Bu amaçla 150 dakika boyunca belli aralıklarla alınan örneklerdeki Cr(VI) derişimi spektrofotometrik olarak ölçüldü ve % giderim değerleri hesaplandı (Şekil 3.12).





Şekil 3.12. Cr(VI)'nin periferel konumda etil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yüklemeye yapılmamış TiO₂ tarafından yakın UV bölgedeki % giderim değerleri ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Katalizörlerin etkinlik karşılaştırması ise Şekil 3.13'de verilmiştir.



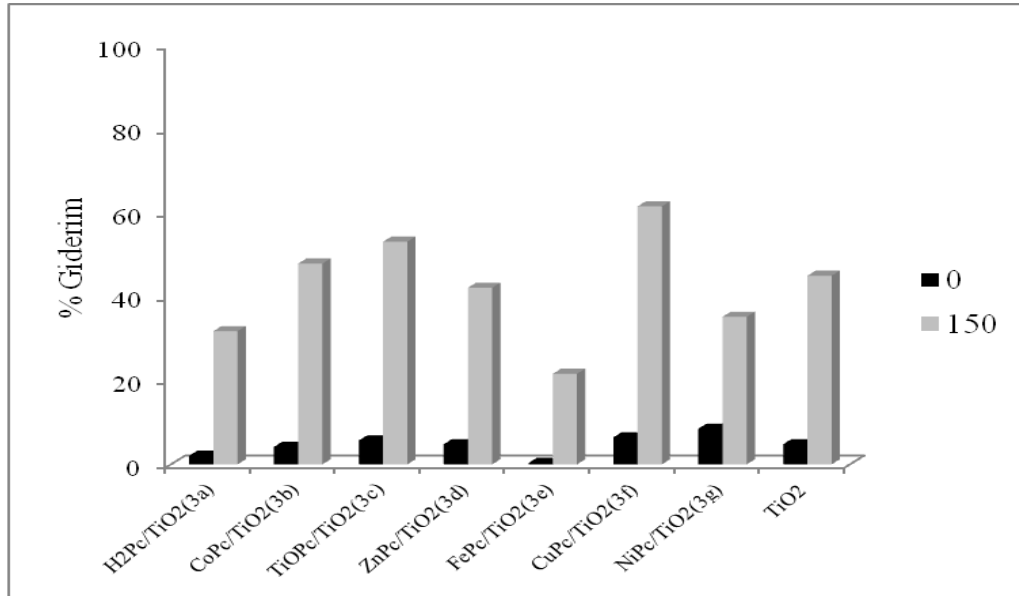
Şekil 3.13. Cr(VI)'nin etil gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yüklemeye yapılmamış TiO₂ ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Şekil 3.13'de görüldüğü gibi ftalosiyanın yüklenen TiO₂ katalizörlerinden her biri tek başına TiO₂'nin sağladığı giderim değerinden daha yüksek giderim yapmıştır. Bu veriler doğrultusunda ftalosiyanın yüklemenin TiO₂'nin HOMO ve LUMO arasındaki enerji miktarını düşürerek fotokatalitik giderime ciddi katkı sağladığı söylenebilir.

Katalizörlerin % giderim değerlerini şu şekilde sıralayabiliriz; CuPc/TiO_2 (%99,86) \geq CoPc/TiO_2 (%99,80) \geq $\text{H}_2\text{Pc}/\text{TiO}_2$ (%99,75) \geq ZnPc/TiO_2 (%99,08) $>$ FePc/TiO_2 (%98,95) $>$ $\text{TiOPc}/\text{TiO}_2$ (%98,94) $>$ NiPc/TiO_2 (%97,90) $>$ TiO_2 (%55,43).

3.5.3. Periferik Konumlu R₁ Gruplu Pc/TiO₂ Katalizörlerinin Yüksek Derişimli Cr(VI) Giderim Bulguları

Başlangıç derişimi 20 mg/L olan Cr(VI) çözeltilisinin 365 nm ışın ile ışınlanarak fotokatalitik indirgenmesinde örnekleme işlemleri, katalizör ilavesinden hemen sonra ve 150 dakika ışınlama yapıldıktan sonra yapılmıştır. Ölçülen absorban değerlerinden hesaplanan % giderim oranları Şekil 3.14’de sunulmuştur.



Şekil 3.14. Cr(VI)’nın etil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yükleme yapılmamış TiO₂ ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)]₀=20 mg/L, λ=365 nm, N=2)

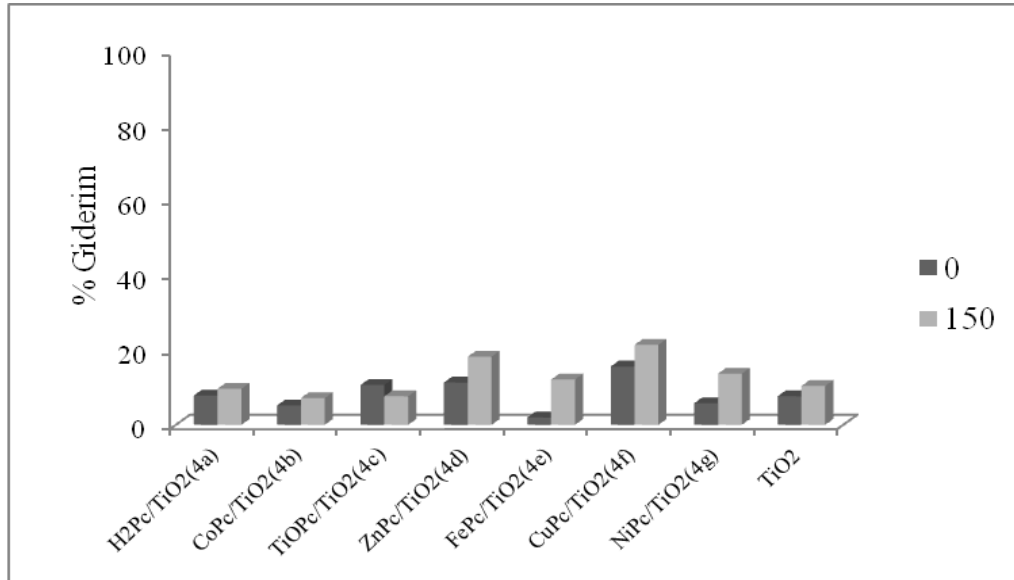
150 dakikalık ışınlama sonrasında elde edilen giderim değerleri 10 mg/L Cr(VI)’nın indirgenme değerlerinden önemli oranda düşüktür. Ancak bazı Pc türevleri TiO₂’ye göre daha yüksek giderim oranları sağlamıştır. Cr(VI) iyonlarının indirgenmesinde etkin olan katalizörler şu şekilde sıralanabilir; CuPc/TiO_2 (%61,61) $>$ $\text{TiOPc}/\text{TiO}_2$ (%53,16) $>$ CoPc/TiO_2 (%47,94) $>$ TiO_2 (%45,05) $>$ ZnPc/TiO_2 (%42,17) $>$ NiPc/TiO_2 (%35,23) $>$ $\text{H}_2\text{Pc}/\text{TiO}_2$ (%31,80) $>$ FePc/TiO_2 (%21,62).

3.6. Periferel Konuma R₂ Grubu Bağlı Ftalosiyanin Yüklü TiO₂ ile Cr(VI) Giderim Çalışmaları

Bölüm 3.2’de detayları tartışılan çalışma şartlarında periferel konuma fenolik azometin bağlı metil uç gruplu Pc türevleri yüklenen katalizörlerin fotokatalitik özellikleri test edilerek sonuçları aşağıda sunulmuştur.

3.6.1. Karanlıkta Cr(VI)’nın Giderim Bulguları

Karanlık ortamda katalizör (2 g/L) varlığında 10 mg/L başlangıç derişimli Cr(VI)’nın 0 ve 150. dakikadaki % giderimleri hesaplanmış ve Şekil 3.15’de verilmiştir.

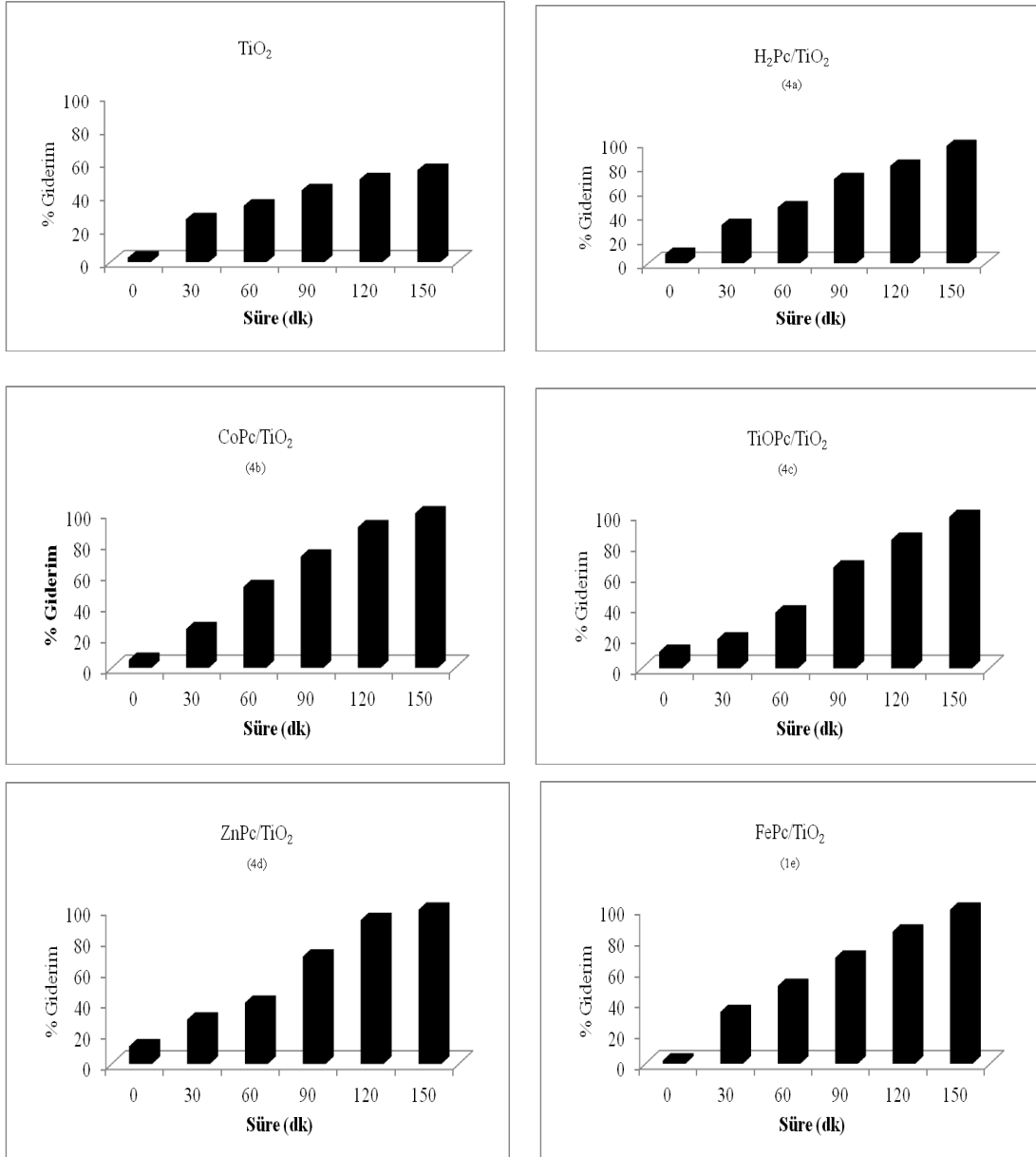


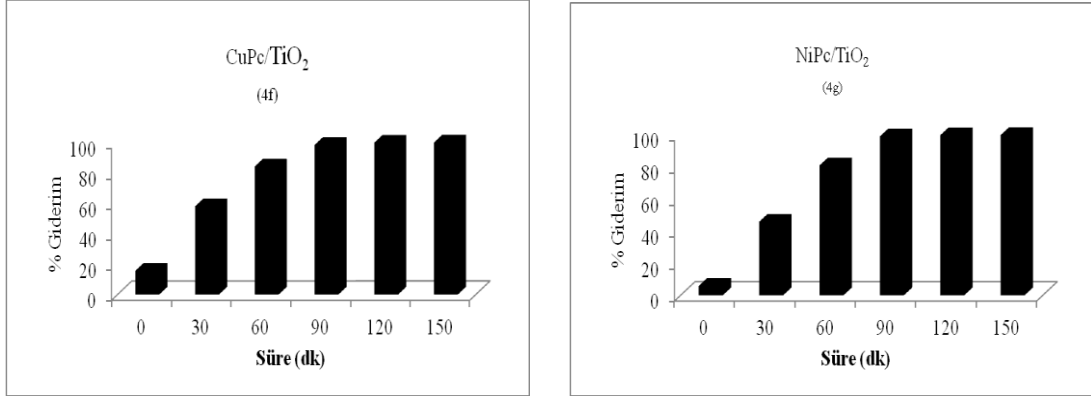
Şekil 3.15. Cr(VI)’nın periferel konuma metil uç grubu bağlı Pc/TiO₂ nanokompozitleri tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Işınlama olmaksızın tüm katalizörlerde yakın giderim oranları elde edilmiştir.

3.6.2. Yakın UV Bölge (365 nm) Işınlarıyla Cr(VI)’nın Giderim Bulguları

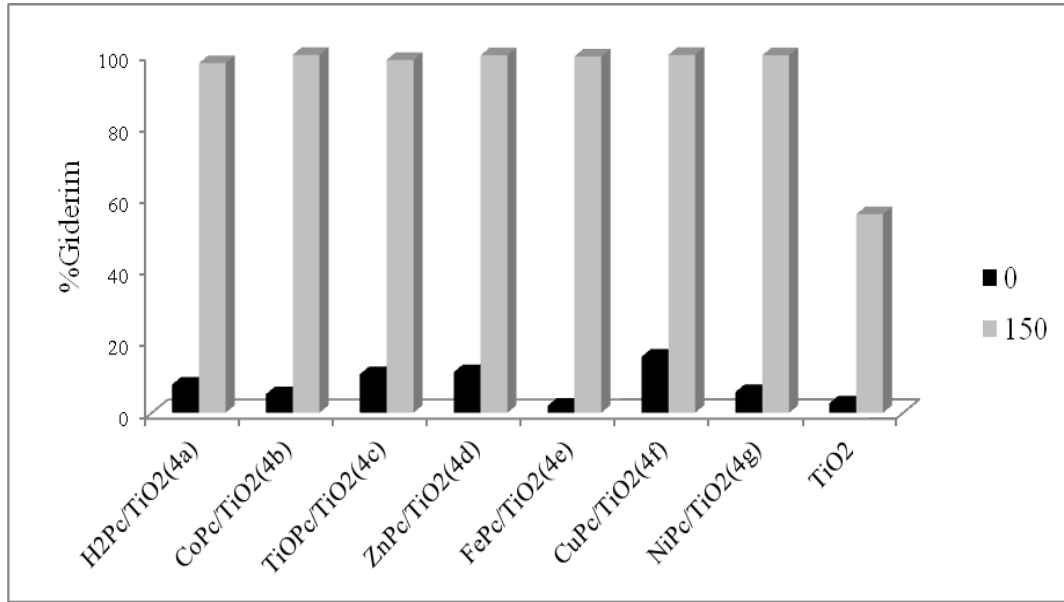
Katalizör içeren ortamın 365 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik giderim çalışmalarında Cr(VI)'ya ait 0-150 dakikalık ışınlama periyodlarında elde edilen % giderim değerleri Şekil 3.16'da verilmiştir.





Şekil 3.16. Cr(VI)'nın periferal konumlu metil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yüklemeye yapılmamış TiO₂ tarafından yakın UV bölgedeki % giderim değerleri ([Cr(VI)₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Grafikler incelendiğinde Cu ve Ni-Pc/TiO₂ için ışınlama süresinin 90 dakikadan yeterli olduğu görülmüştür. Bu değerler dikkate alınarak tüm katalizör sistemleri için karşılaştırma grafiği % giderim değerine karşı grafiği Şekil 3.17'de verilmiştir.



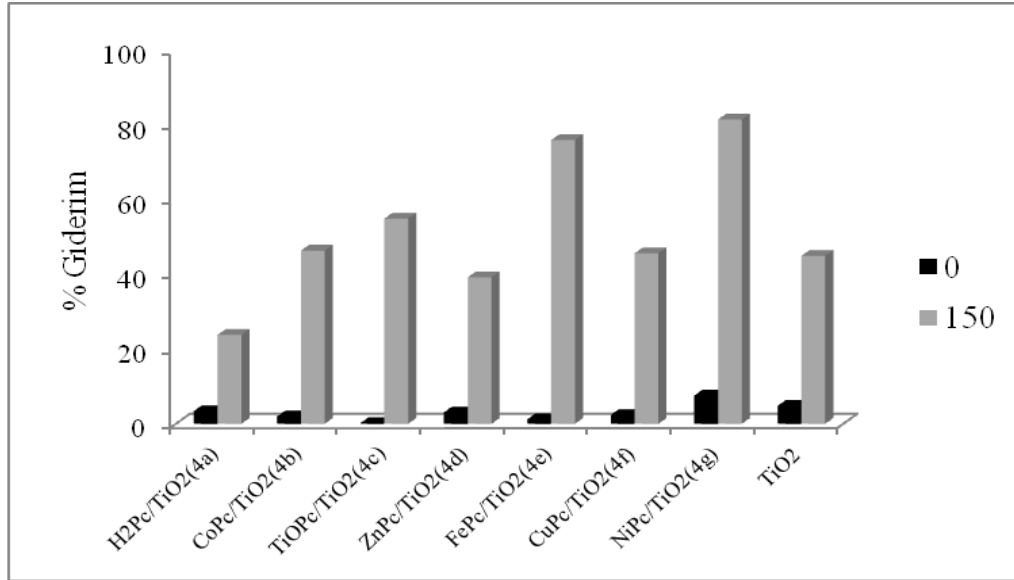
Şekil 3.17. Cr(VI)'nın metil gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri ve yüklemeye yapılmamış TiO₂ ile 0 ve 150 dakika sonrası % giderim değerleri ([Cr(VI)₀=10 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Şekilden de görülebildiği üzere ftalosiyanın yüklenen TiO₂ katalizörlerinin hepsi TiO₂'den daha etkindir. Periferal konumlu metil uç gruplu ftalosiyanın yüklemenin TiO₂'nin duyarlaştırılmasına ciddi bir katkı sağladığı açıktır. Cr(VI) iyonlarının

indirgenmesinde etkin olan katalizörler şu şekilde sıralayabiliriz; $\text{CoPc/TiO}_2 \geq \text{CuPc/TiO}_2 (\%100) > \text{NiPc/TiO}_2 \geq \text{ZnPc/TiO}_2 (\%99,87) > \text{FePc/TiO}_2 (\%99,54) > \text{TiOPc/TiO}_2 (\%98,58) > \text{H}_2\text{Pc/TiO}_2 (\%97,67) > \text{TiO}_2 (\%55,43)$.

3.6.3. Periferik Konumlu R₂ Gruplu Pc/TiO₂ Katalizörlerinin Yüksek Derişimli Cr(VI) Giderim Bulguları

10 mg/L başlangıç derişimli Cr(VI) çözeltileri için oldukça etkin olan katalizörler daha yüksek Cr(VI) derişimi (20 mg/L) için çalışmalar yapıldı. % giderim oranları ortamda kalan Cr(VI) iyonlarına göre belirlendi.



Şekil 3.18. Cr(VI)'nın metil gruplu Pc-/TiO₂ nanokompozitleri ve yükleme yapılmamış TiO₂ ile 0 ve 150. dakika sonrası % giderim grafiği ([Cr(VI)₀]=20 mg/L, λ=365 nm, N=2)

Sonuçlar incelendiğinde katalizörlerin etkinliği TiO₂'ye yakın olduğu gözlenmiştir. NiPc/TiO₂ katalizörü en iyi Cr(VI) giderimi göstermiştir. 150 dakika ışınlama yapıldıktan sonra etkin olan katalizörlerin sıralanışı şu şekildedir; NiPc/TiO₂(%81,61) > FePc/TiO₂(%76,09) > TiOPc/TiO₂(%55,04) > CoPc/TiO₂(%46,46) > CuPc/TiO₂(%45,71) > TiO₂(45,05) > ZnPc/TiO₂(%39,31) > H₂Pc/TiO₂(%23,84). ZnPc/TiO₂, H₂Pc/TiO₂, CuPc/TiO₂ dışındaki kompozitlerin duyarlaştırmada etkin olduğunu söyleyebiliriz.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında yapısal modifikasyonlar yapılarak üretilen 28 ftalosiyanın türevinin TiO₂'in duyarlaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Her bir türevin TiO₂'e yüklenmesiyle elde edilen nanokompozit katalizörün Cr(VI) iyonlarını indirgeme kabiliyetleri test edilmiştir.

Substitüsyon açısından non-periferal ve periferal yapılarla, substitüent grubun ucunda metil veya etil grubun olması farklı fotokatalitik etkinlik sergilemiştir. Ayrıca merkezde metal iyonunun bulunması/bulunmaması ve iyonun türüne göre de farklılıklar gözlemlenmiştir.

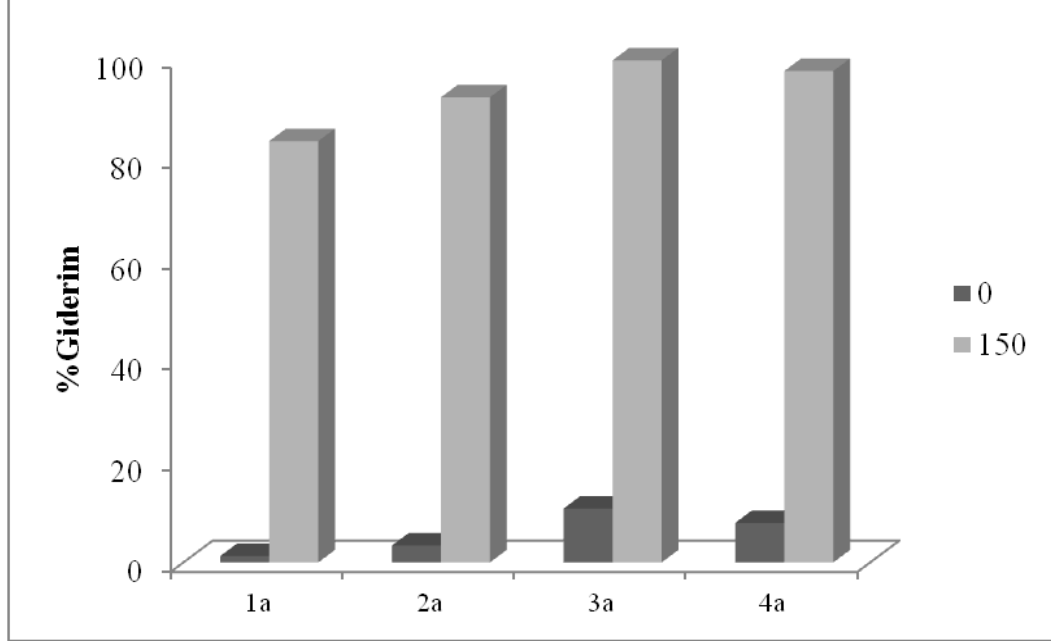
Bir genelleme yapmak gerekirse TiO₂'e yaklaşık %1 oranında ftalosiyanın türevi yüklenmesiyle elde edilen nanokompozit katalizörler TiO₂'in fotokatalitik etkinliğini önemli derecede artırmaktadır. Tek başına TiO₂ ile başlangıç derişimi 10 mg/L olan Cr(VI) iyonlarının %53,7'si giderilirken Pc/TiO₂ ile %85-100 arasında giderimler elde edilmektedir. Bu da boya duyarlaştırmanın oldukça etkin olduğunun bir göstergesidir. Daha yüksek Cr(VI) başlangıç derişimleri için bu oranlar biraz daha düşük olmasına rağmen hala yüksek sayılabilecek giderim sağladıkları söylenebilir. Pc türevlerinin non-periferal veya periferal konumlu olması, etil veya metil uç gruplu olmasında gözlemlenen farklılıklar mevcuttur. Bu karşılaştırma en iyi metalsiz Pc ile duyarlaştırılmış TiO₂ için yapılabilir. H₂Pc olarak tanımlanan bu türevlerin TiO₂ yüzeyine yüklenen miktarları (%) Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1. Metalsiz H₂Pc'nin TiO₂'e yüklenme oranları

Yüklenen H ₂ Pc	Non-periferal etil uç gruplu (1a)	Non-periferal metil uç gruplu (2a)	Periferal uç etil uç gruplu (3a)	Periferal metil uç gruplu (4a)
%(a/a)	0,89	0,95	0,96	0,95

Yükleme oranlarına bakıldığında nonperiferal konuma etil bağlı ftalosiyanın yüklenme oranı diğerlerinden daha düşüktür. Diğer H₂Pc türevleri %1'e yakın yüklenmiştir. Ayrıca etil veya metil uç gruplarının etkisini değerlendirmek için de H₂Pc türevlerini karşılaştırmak oldukça uygundur.

H₂Pc/TiO₂ nanotozlarının 365 nm ışınla 150 dakika ışınlanması sonunda elde edilen % giderim değerleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



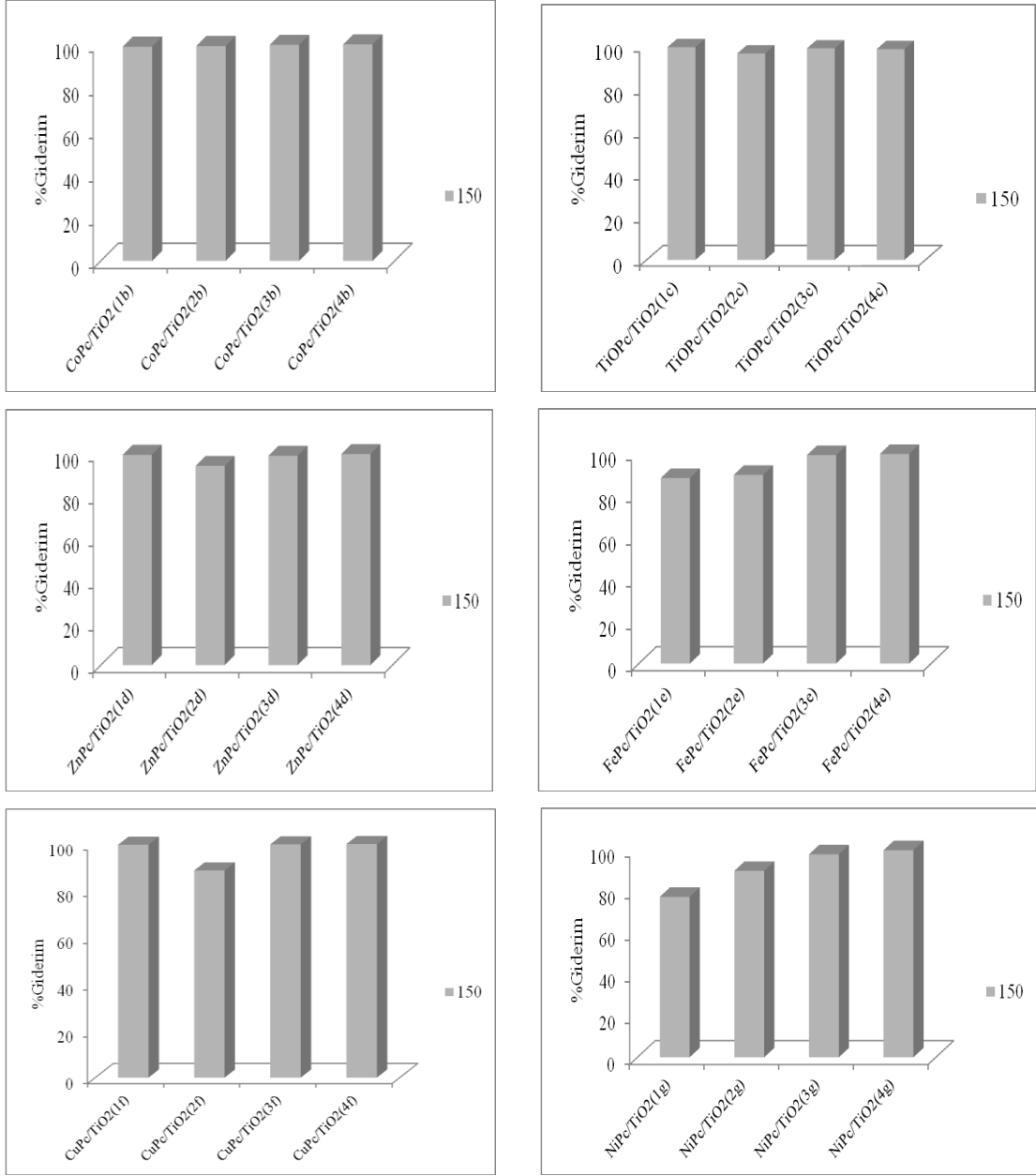
Şekil 4.1. H₂Pc/TiO₂ nanotozlarının 150. dakikadaki Cr(VI)’nın % giderim oranları ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm)

Şekilden görüleceği gibi non-periferal (1a ve 2a) ve periferal konumlu (3a ve 4a) türevler arasında farklılıklar gözlemlendi. Periferal konumlu türevlerin TiO₂’ye yüklenmesiyle elde edilen kompozitler (3a ve 4a) Cr(VI) indirgenmesinde daha çok başarılıdır.

En iyi Cr(VI) giderimi periferal konuma etil bağlı olan ftalosiyanın (3a) ile sağlanmıştır. Bu türevin yüklenme oranı da yüksektir. Buda göstermektedir ki ftalosiyanın TiO₂’ye tutunması ne kadar güçlüyse nanokompozitin elektron aktarım kapasitesi ve Cr(VI)’yı indirgeme etkinliği o kadar yüksektir.

Merkez boşluğunda metal iyonu içeren türevlerde de benzer eğilimler gözlemlendi. Metalli Pc türevleri yüklenen TiO₂ kompozitlerinin hepsi yükleme yapılmamış TiO₂’e göre daha yüksek giderim oranları sağlamıştır.

Metalli Pc türevlerinin giderim verileri Şekil 4.2’de verilmiştir.

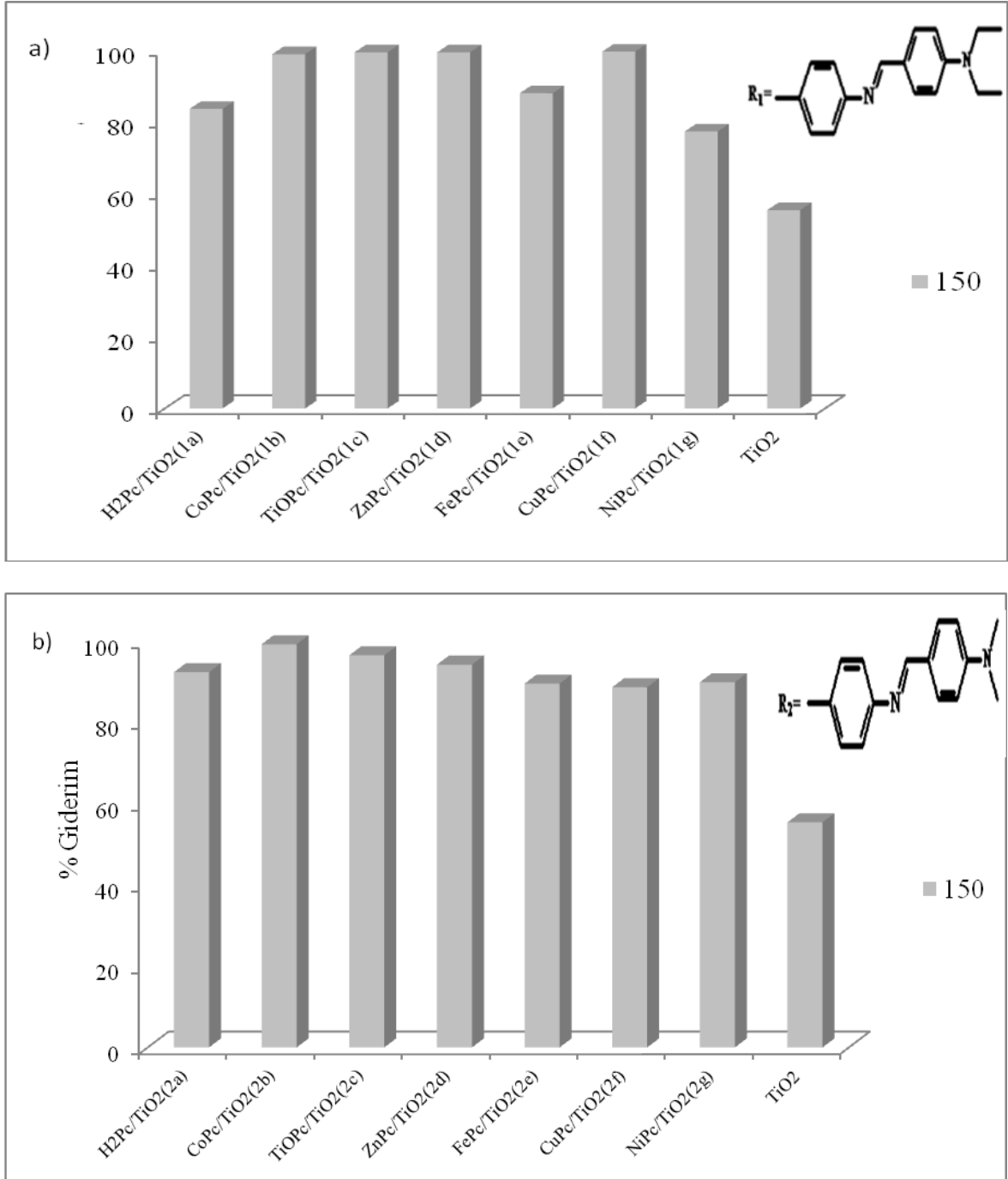


Şekil 4.2. Pc/TiO₂ nanotozlarının 150. dakikadaki Cr(VI) % giderim oranları ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm)

Şekilden de görüleceği üzere CoPc/TiO₂ kompozitleri (1b-4b); TiOPc/TiO₂ kompozitleri (1c-4c) ve ZnPc/TiO₂ kompozitleri (1d-4d) %100'e varan giderim verimleri sağlamıştır. FePc/ TiO₂ kompozitlerinin non-periferal konumlu türevleri (1e ve 2e) daha düşük giderim sağlarken periferal konumlular (3e ve 4e) daha yüksek giderim sağlamıştır. Benzer bir eğilim NiPc/TiO₂ kompozitleri için de geçerlidir. CuPc/TiO₂ kompozitlerinin periferal konumluları (3f ve 4f) oldukça başarılı giderim oranları sağlarken non-periferal

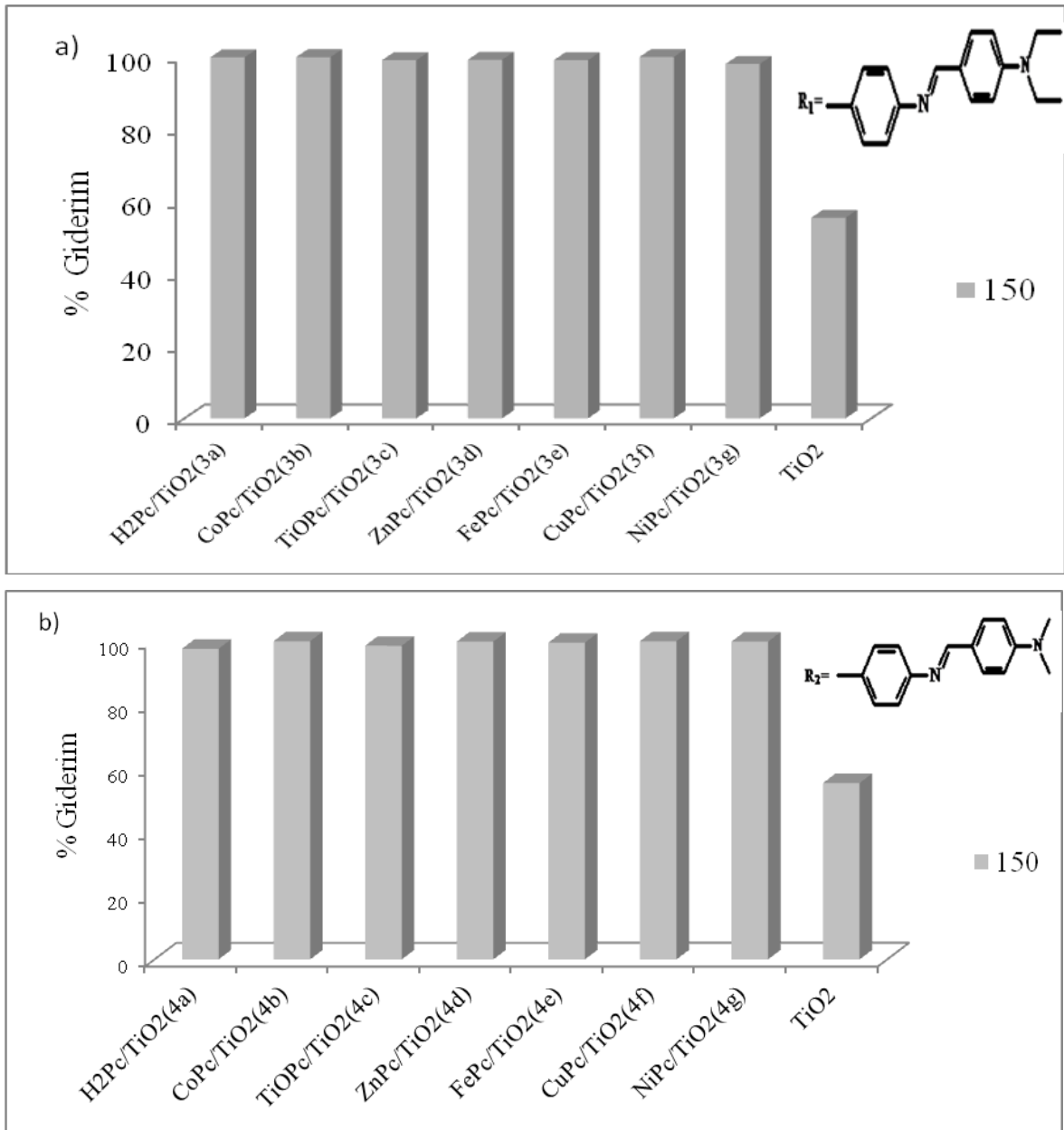
konumlu türevlerde farklı bir eğilim gözlemlendi. Etil uç gruplu türev (1f) oldukça etkinken metil uç gruplu türev (2f) tüm türevlerden düşük giderim sağlamıştır.

Çalışılan tüm türevlerin net bir değerlendirmesi Şekil 4.3 ve 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.3. Non-periferal konuma etil (a) ve metil (b) uç gruplu R gruplarının 150. dakikadaki % giderim değerleri ($[Cr(VI)]_0=10$ mg/L, $\lambda=365$ nm).

Non-periferal konumda etil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitlerinin 150 dk ışınlama sonrasında CuPc/TiO₂ (1f), ZnPc/TiO₂ ve TiOPc/TiO₂ nanokompozitlerinin %100'e yakın giderim değerleri ile TiO₂'ye (%55,43) göre yüksek giderim göstermiştir. NiPc/TiO₂ kompoziti ise %77,40 giderim ile diğer Pc/TiO₂ kompozitlerinden daha düşük fotokatalitik verim sergilemiştir. Periferal konumda metil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitleri incelendiğinde bütün nonokompozitler %100'e yakın fotokatalitik giderim sergilemiştir.



Şekil 4.4. Periferal konuma etil (a) ve metil (b) uç gruplu R gruplarının 150. dakikadaki % giderim değerleri ([Cr(VI)]₀=10 mg/L, λ=365 nm).

Non-periferal konumda etil uç gruplu Pc/TiO₂ nanokompozitlerinin 150 dk. ışınlama sonrasında Şekil 4.4'te (a) tüm Pc/TiO₂ nanokompozitlerinin fotokatalitik giderimin çok yüksek olduğunu söyleyebiliriz. TiO₂ üzerine metal içeren Pc boyar maddesinin yüklenmesi fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Periferal konumda metil uç gruplu Pc/TiO₂ kompozitleri ışınlama sonrasında CoPc/TiO₂ (4b) ve CuPc/TiO₂ (4f) katalizörleri ile Cr(VI) iyonlarının tamamını sulu süspansiyondan uzaklaştırmıştır. Diğer kompozitlerde ise %100'e yakın giderim sergilemiştir. Bu sonuçların ışığı altında TiO₂ üzerine Pc yüklenmesinin fotokatalitik aktiviteyi önemli derecede arttırdığı açıktır. Bu nanokompozit katalizör grubu yeni bir fotokatalizör olarak su arıtımında kullanılabilir.

5. KAYNAKLAR

- Akkan, Ş. 2011. Nano Boyutta TiO₂ Kullanılarak Cr(VI)'nın Fotokatalitik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Trabzon.
- Aksu, Z. ve Kutsal, T., 1986. Atık Sulardaki Metal İyonlarının Giderilmesinde Mikroorganizmaların Kullanılması. Ekoloji Çevre Dergisi, 20, 2, 5-10.
- Aksu, Z., Gönen, F. ve Demircan, Z., 2002. Biosorption of Chromium (VI) Ions by Motival B₃OH Resin Immobilized Activated Sludge in a Packed Bed: Comprasion with Granular Activated Carbon, Process Biocem., 38, 175-186.
- Almquist, C. B., ve Biswas, P., 2002. Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanastructured TiO₂ on Its Photoactivity. Journal of Catalysis, 212, 2, 145-156.
- Anonim 2003. Fotokatalizör ve Uygulama Alanları. Standart: Ekonomik ve Teknik Dergi.
- Bahnemann, D., 2004. Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications: Solar Energy. 77, 5, 445-459.
- Baran, A., Bıçak, E., Hamarat-Baysal, Ş. ve Önal, S., 2006. Comparative Studies on the Adsorpsiyon of Cr(VI) Ions on to Various Sorbents, Bioresource Technol., 98, 661-665.
- Baycan, N. ve Akten, D. 2007. Güneş Işığ / Fe³⁺ / TiO₂ Prosesi ile Sentetik Atık sularda Renk ve Organik Madde Giderimi. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ekim, İzmir, Bildiriler Kitabı: 168-175.
- Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Ray, A., Dutta, B., 2009. Photo-reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution in the Presence of Zinc Oxide as Semiconductor Catalyst. Chemical Engineering Journal. 153, 86–93.
- Czaplicka, M., 2006. Photo-Degradation Of Chlorophenols in the Aqueous Solution, Journal of Hazardous Materials, 134, 1-3, 45-59.
- Çakıroğlu, E., 2011. Titanyum Dioksit Esaslı (TiO₂) Fotokatalizör Kullanılarak Toksik Madde İçerikli Atık Suların Detoksifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Çengelöglu, Y., Tor, A., Kir, E. ve Ersöz, M., 2003. Transport of Hexavalent Chromium Through Anion Excahange Membranes, Desalination, 154, 3, 239-246.
- De la Torre, G., Cleassens C.G. ve Torres, T., 2000. Phtholocyanines: The Need for Selective Synthetic Approaches, J. Eur. Chem. 200, 2821-2830.

- Diebold, U., 2003. The Surface of Titanium Dioxide. Surface Science Reports, 48, 53-229.
- Efendiler, H., 2006. TiO₂ İnce Filmleri ile Kaplanmış Yüzeylerin Staphylococcus Aureus'a Karşı Fotokatalitik Bakteriyel Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Freyer, W., Mueller, S. ve Teuchner, K., 2004. Photodynamic Activity of Cationic and Non-Charged Zn(II) Tetrapyrroline Derivatives. Biological Consequences in Human Erythrocytes and Escherichia Coli, Photochem. Photobiol. Sci., 3, 992-998.
- Fox, M. A. ve Dulay, M. T., 1993. Heterogeneous Photocatalysis. Chemical Reviews, American Chemical Society, 93, 1, 341-357.
- Gajghate, D.G., Saxena, E.R., and Aggarwal, A.L., 1992. Removal of Chromium(VI) as Chromium diphenylcarbazide(CDC) Complex by Activated Carbon. Water, Air, and Soil Pollution, 65, 329-337.
- Gregory, P., 2000. Industrial Applications of Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4, 432-437.
- Goswami, D.Y., Trivedi D.M. ve Block, S.S., 1997. Photocatalytic Disinfection of Indoor Air, J. Sol. Energy, 119, 92-96.
- Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö., 1994. Octakis(alkylthio)-substituted Phthalocyanine and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1419-1423.
- İnce, M., 2006. Sulu Ortamda Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Hermann, J. M., 1999. Heterogeneous Photocatalysts and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, Catalysis Today, 53, 1, 115-129.
- Huang Z., Zheng B., Zhu S., Yao Y., Ye Y., Lu W. ve Chen W., 2014. Photocatalytic Activity of Phthalocyanine-sensitized TiO₂-SiO₂ Microparticles Irradiated by Visible Light, Mater. Sci. Semicon. Proc., 25, 148-152.
- Hur, J.S. ve Koh, Y., 2002. Bactericidal Activity and Water Purification of Immobilized TiO₂ Photocatalyst in Bean Sprout Cultivation, Biotechnol. Lett., 24, 23-25.
- Jiang, F., Zheng, Z., Xu, Z., Zheng, S., Guo, Z. ve Chen, L., 2006. Aqueous Cr(VI) Photo-reduction Catalyzed by TiO₂ and Sulfated TiO₂, J. Haz. Mat. B, 134, 94-103.

- Jorge, M., Meichtrya, B., Christophe Colbeau-Justinc, D., Custo G. ve Litter, M.I., 2009. Preservation of the Photocatalytic Activity of TiO₂ by EDTA in the Reductive Transformation of Cr(VI), Studies by Time Resolved Microwave Conductivity, Catalysis Today, 224, 236-243.
- Jung, T., Choi, Y., Chung, Y., Lee. W. ve Kim, O., 2009. UV/TiO₂ and UV/TiO₂/Chemical Oxidant Processes for the Removal of Humic Acid, Cr and Cu in Aqueous TiO₂ Suspensions, Environ. Technol., 30, 225-232.
- Kalkan, A., Koca, A. ve Bayır, Z.A., 2004. Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkynyl Substituents, Polyhedron, 23, 3155-3162.
- Kavita, K., Chaudhary, R. ve Sawhney, R.L., 2007. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Titania Suspensions Exposed to Concentrated Solar Radiation, Int. J. Sust. Ener., 195-207.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Lima R.M., 2005. Cromium (VI) Adsorpsiyon For Aqueous Solution by *Hevea Brasilinesis* Sawdust Activated Carbon, J. Hazard. Mater., 124,192-199.
- Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K. ve Fujişima, A., 1997. Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO₂ Thin Films: Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible For The Effect, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 106, 51-56.
- Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S.-I. ve Osa, T., 1990. New Raute to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 112, 9640-9641.
- Kotas, J. ve Stasicka, Z., 2000. Chromium Occurence in the Environment and Methods of Its Speciation, Environ. Pollut., 107, 3, 263-283.
- Koç, M.B., 2003. Nanotüpler, Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği, Ankara.
- Koç, M., 2013. Bazı Ftalosiyanın Türevlerinin Titanyum Dioksit (TiO₂) Üzerine Yüklenmesi İle Yeni Fotokatalizörlerin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Trabzon.
- Kudo, T., Kimura, M., Hanabusa K., Shirai, H. ve Sakaguchi, T., 1999 Fabrication of Gas Sensors Based on Soluble Phthalocyanines, J. Porph. Phthal., 3, 65-69.
- Ku, Y., Leu, R.M. ve Lee, K.C., 1996. Decomposition of 2-Chlorophenol in Aqueous Solution by UV Irradiation with the Presence of Titanium Dioxide, Water Res. 30 11, 2569-2578.

- Lee, H.Y., Park, Y.H., ve Ko, K.H., 2000. Correlation Between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD-TiO₂ Films, Langmuir, 16, 7289-7293.
- Liu, S.-G., Liu, Y.-Q., Xu, Y., Zhu D.-B., Yu, A.-C. ve Zhao X.-S., 1998. Synthesis Langmuir- Blodgett Film, and Second-order Nonlinear Optical Property of a Novel Asymmetrically Substituted Metal- free Phthalocyanine, Langmuir, 14, 690-695.
- Machida, M., Norimoto, K. ve Kimura, T., 2005. Antibacterial Activity of Photocatalytic TiO₂ Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitaryware, J. Sol. Energy, 119, 92-96.
- Matthews, R.V., 1993. Photocatalysis in Water Purification. Problem and Prospects in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science Publishers, 121-138.
- Meichtry, J.M., Rivera, V., Iorio, Y.D., Rodriguez, H.B., Roman, E.S., Grela, M.A. ve Litter M.I., 2009. Photoreduction of Cr(VI) Using Hydroxoaluminium Tricarboxymonoamide Phthalocyanine Adsorbed on TiO₂, Photochem. Photobiol. Sci., 8, 604-612.
- Mele, G., Lopez, E.G., Palmisano, L., Dyrda, G. ve Slota, R., 2007. Photocatalytic Degradation of 4- Nitrophenol in Aqueous Suspension by Using Polycrystalline TiO₂ Impregnated with Lanthanide Double-Decker Phthalocyanines Complexes, J. Phys. Chem. C. 111, 17, 6581-6588.
- Mesgari, Z., Gharagozlou, M., Khosravi, A. ve Gharanjig, K., 2012. Synthesis, Characterization and Evaluation of Efficiency of New Hybrid Pc/Fe-TiO₂ Nanocomposite as Photocatalyst for Decolorization of Methyl Orange Using Visible Light Irradiation, Appl. Cat. A: General, 411, 139-145.
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., 2000. Photoinduced Surface Reactions on TiO₂ and SrTiO₃ Films: Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity, Chem. Mater., 12, 3-5.
- Moha, D. ve Pittman C., 2006. Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water: Review, J. Haz. Mat. B, 137, 762-811.
- Muslu, Y., 1985. Su Temini ve Çevre Sağlığı, 3, İ.T.Ü., İstanbul.
- Nazeeruddin, M.D.K., Humphry-Barker, R., Gratzel, M., Schnurpfeil, G., Schneider G., Hirth, A. ve Trombach N., 1999. Efficient Near-IR Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by Zinc and Aluminium Phthalocyanines, J. Porph. Phthal., 3, 230- 237.

- Özkan, T., 2003. Düşük Maliyetli Adsorbentlerle Atık Sulardan Cr(VI) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Özpolat, B., Çavuşoğlu, T., Yılmaz, S., Büyükkoçak, Ü. ve Günaydın, S., 2010. Clinical and Laboratory Evaluation of Anti-Microbial efficacy of Photocatalysts. J. Clin. Anal. Med., 10,4328
- Pantsar-Kallio, M., Reinikainen, S.P. ve Oksanen, M., 2001. Interactions of Soil Components and Their Effects on Speciation of Chromium in soils. Anal. Chim. Acta., 1, 9-17.
- Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe T., ve Hashimoto, K., 1998. Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces, Langmuir, 14, 5918-5920.
- Sarıgül, S., 1990. Yeni Ftalosiyenin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Sayıllan, F., 2007. Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Sayıllan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E., Sayıllan, H. 2007. Preparation of Re-usable Photocatalytic Filter for Degradation of Malachite Green Dye Under UV and VIS- Irradiation, J. Haz. Mat., 148, 3, 735-744.
- Sun, A., Zhang, G. ve Xu, Y., 2005. Photobleaching of Metal Phthalocyanine Sulfonates under UV and Visible Light Irradiation Over TiO₂ Semicond. Mat. Lett., 59 (29-30), 4016-4019.
- Sun, Q. ve Xu, Y., 2009. Sensitization of TiO₂ with Aluminum Phthalocyanine: Factors Influencing the Efficiency for Chlorophenol Degradation in Water under Visible Light, J. Phys. Chem. C, 113, 12387-12394.
- Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., 1998. Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts, Environ. Sci. Technol., 24, 23-25.
- Snow, A.W., Shirk J.S. ve Pong R.G.S., 2000. Oligooxyethylene Liquid Phthalocyanine, J. Porph. Phthal., 4, 518-524.
- Testa, J., Grela, M. ve Litter, M., 2004. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO₂ Particles in the Presence of Oxalate: Involvement of Cr(V) Species, Environ. Sci. Technol. 38, 1589-1594.
- Taoda, T., 2008. Development of TiO₂ Photocatalysts Suitable for Practical Use and Their Applications in Environment Cleanup, Res. Chem. Intermed., 34,4, 417-426.

- Tokumar, K., 2001. Photochemical and Photophysical Behaviour of Porphyrins and Phthalocyanines Irradiated with Violet or Ultraviolet Light, J. Porph. Phthaloc., 5, 77-86.
- Tike, B., 2007. Titanyum Dioksit Süspansiyon ve İnce Filmleri ile Bakteriyel Giderim Yüksek Lisans Bitirme Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Xu, X.R., Li, H.B. ve Gu, J.D., 2007. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium and Degradation of Di-N-Butyl Phthalate in Aqueous TiO₂ Suspensions Under Ultraviolet Light Irradiation. Environ. Technol., 28, 9, 1055-1061.
- Xiang, J.F., Chen, C.P., Zhou, B.M., Xu, G.Z., 1999. Abnormal Fluorescence Behavior of Some Cyanine Dyes in a Cyanine Dye-TiO₂ Colloids System, Chem. Phys. Lett., 5-6, 371-378.
- Wang, Z., Mao, W., Chen, H. ve Zhang, F., Fan, X. ve Qian, G., 2006. Copper(II) Phthalocyanine Tetrasulfonate Sensitized Nanocrystalline Titania Photocatalyst: Synthesis in Situ and Photocatalysis Under Visible Light, Cat. Com., 7 (8), 518-522.
- Wang, X., Meng, S., Zhang, X., Wang, H., Zhong, W., Du, Q., 2007. Multi- Type Carbon Doping of TiO₂ Photocatalyst, Chem. Phys. Lett., 444, 292-296.
- Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H., Tang, H., 2008. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) Over Different TiO₂ Photocatalysts and The Effects of Dissolved Organic Species. J. Haz. Mat., 152, 93-99.
- Watanabe, T., Fukayama, S., Miyauchi, M., Fujishima, A., Hashimoto, K., 2000. Photocatalytic Activity and Photo-Induced Wettability Conversion of TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Process on a Soda-Lime Glass, J. Sol-Gel Sci. Technol., 19, 71-76.
- Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., Hashimoto, K., 1999. Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass, Thin Solid Films, 351, 260-263.
- Vallejo, W., Diaz-Urbe, C. ve Cantillo, A., 2015. Methylene Blue Photocatalytic Degradation Under Visible Irradiation on TiO₂ Thin Films Sensitized With Cu and Zn Tetracarboxy-phthalocyanines. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 299, 80-86.
- Vargas, E., Vargas, R., Nunez, A., 2014. A TiO₂ Surface Modified With Copper(II) Phthalocyanine-tetrasulfonic Acid Tetrasodium Salt as a Catalyst During Photoinduced Dichlorvos Mineralization by Visible Solar Light. App. Catal. B: Environ., 156-157, 8-14.

- Yang, J.K. ve Lee, S.M., 2006. Removal of Cr(VI) and Humic Acid by Using TiO₂ Photocatalysis, Chemosphere, 63, 1677-1684.
- Yang, L., Xiao, Y., Liu, S., Li, Y., Cai, Q., Luo, S. ve Zeng, G., 2010. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on WO₃ Doped Long TiO₂ Nanotube Arrays in the Presence of Citric Acid, Appl. Cat. B: Environ., 94, 142-149.
- Yazdanpour, N. ve Sharifnia, S., 2013. Photocatalytic Conversion of Green House Gases (CO₂ and CH₄) Using Copper Phthalocyanine Modified TiO₂. Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells, 118, 1-8.
- Yılmaz, F., Doğan, A.L., Canpınar, H., Güç, D. ve Akkaya, E.U., 2005. Water-soluble Green Perylenendiimide (PDI) Dyes as Potential Sensitizers For Photodynamic Therapy, Org. Let., 7, 14, 2885-2887.
- Yılmaz, Ö., 2006. Yeni Tip Okso-Titanyum(VI) Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Yoon, J., Shim, E. ve Hyunku, J., 2009. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) Using Rotating TiO₂ Mesh, J. Chem. Eng., 26 (5), 1296-1300.
- Zhao, Z., Fan, J., Xie, M. ve Wang, Z., 2009. Photo-catalytic Reduction of Carbon Dioxide With In-situ Synthesized CoPc/TiO₂ Under Visible Light Irradiation, J. Clean. Prod., 17, 1025-1029.
- URL-1, www.mailce.com , Krom Nedir? 10 Ekim 2015.
- URL-2, www.nkfu.com , Krom Elementinin Özellikleri. 15 Ekim 2015.
- URL-3, www.tse.org, 16 Ekim 2015.
- URL-4, wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji, Nanoteknoloji Nedir?. 9 Ekim 2015.
- URL-5, <http://nanoteknoloji.nedir.com/#ixzz3IGug9N00>, Nanoteknoloji Nedir?, 8 Ekim 2015.
- URL-6, www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/nanoteknoloji.pdf, Nanoteknoloji. 1 Ekim 2015.
- URL-7, www.itab.anadolu.edu.tr/itab/pdf/nylp.pdf, 28 Eylül2015.
- URL-8, <http://kimyasimya.blogspot.com.tr/2012/10/fotokataliz.html>, 18 Eylül 2015.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Rize’de doğdum. Lise öğrenimini 2004 yılında Hopa Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi’nde tamamladıktan sonra 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandım. 2013 yılında Kimya bölümünü bitirerek Kimyager ünvanını aldım. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine hak kazandım. 2013 yılında Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu’nda İngilizce hazırlık sınavını geçerek aynı dönem Yüksek Lisans Eğitimine başladım.