

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN TİTANYUM DİOKSİT (TiO<sub>2</sub>) ÜZERİNE  
YÜKLENMESİ İLE YENİ FOTOKATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Melek KOÇ**

**OCAK 2014**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN TİTANYUM DİOKSİT (TiO<sub>2</sub>) ÜZERİNE  
YÜKLENMESİ İLE YENİ FOTOKATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ**

**Kimyager Melek KOÇ**

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.12.2013  
Tezin Savunma Tarihi : 02.01.2014**

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

**Trabzon 2014**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Melek KOÇ tarafından hazırlanan**

**BAZI FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN TİTANYUM DİOKSİT (TiO<sub>2</sub>) ÜZERİNE  
YÜKLENMESİ İLE YENİ FOTOKATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 17/12/2013 gün ve 1534 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınav sonunda**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Ümmühan OCAK .....**

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

**Üye : Doç. Dr. Emin BACAKSIZ .....**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bilim insanı olma yolundaki ilk adım olan yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bana bilimsel ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen, her türlü imkan ve olanakları sağlayan, gerek bilgi ve emeği gerekse hiç bitmeyen sabrı ve anlayışıyla her zaman yanımda olan, beni her konuda yönlendirip hiçbir zaman yalnız bırakmayan, sevgi ve anlayış ortamı içerisinde çalışmamızı sağlayan tez danışmanım, değerli ve saygılı hocam Sayın Prof. Dr. Münevver SÖKMEN'e,

İki yıl boyunca aynı ortamda huzurlu bir şekilde çalıştığım grup arkadaşlarım Araş. Gör. İlknur ALTIN, Gönül SERDAR HATİPOĞLU, Ezgi DEMİR, Araş. Gör. Fatih KAR, Serhat BAYRAK' a ve Cansu ALBAY'a

Bu akademik hayatın başlangıcından itibaren mutluluğumda, hüznümde, sıkıntılı günlerimde, konuşmaya ihtiyacım olduğu zamanlarda hiç çekinmeden kapısını çaldığım bana hocalıktan çok abla gibi davranan, moral veren, motive eden Okutman. Dr. Nuran KAHRİMAN'a,

Deneysel çalışmalarında ihtiyacım olan ftalosiyeninleri bana temin eden Prof.Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU ve bunları bana sentezleyerek emek sarf eden Dr. Rıza BAYRAK'a,

Lisans hayatım boyunca iyi günde kötü günde bu zamana dek yakın ilgi ve desteklerini benden esirgemeyen yol arkadaşlarım çiçeği burnunda geleceğin nitelikli akademisyenleri olacak olan Araş. Gör. Hüma YILMAZ, Sena ATAL, Vildan SERDAROĞLU'na, Mehmet Cemal ÖZTÜRK, Gamze SANĞU ve Hasret SALUR'a,

İdeallerin doğrultusunda çıktığım bu zorlu yolda aldığım bütün kararlarıma karşı çıkmayıp her zaman arkamda olduğunu hissettiren, her konuda motive edencanım aileme Yakup- Zehra KOÇ çiftine ve kardeşim Nurok KOÇ'a sonsuz teşekkürler.

Melek KOÇ  
Trabzon 2014

## **TEZ BEYANNAMESİ**

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Bazı Ftalosiyanın Türevlerinin Titanyum Dioksit(TiO<sub>2</sub>) Üzerine Yüklenmesi İle Yeni Fotokatalizörlerin Üretimi” 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. 02/01/2014

Melek KOÇ

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ .....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Nanoteknoloji .....	10
1.3. İleri Yükseltgenme Yöntemleri .....	12
1.3.1. Fotoliz (UV yada VUV) .....	14
1.3.2. Hidrojen Peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	14
1.3.3. Ozon (O <sub>3</sub> ) .....	17
1.3.4. Fotokataliz ( Heterojen Proses) .....	19
1.3.4.1. Fotokatalizde Kullanılan Fotokatalizörler.....	22
1.3.4.2. Titanyum Dioksit (TiO <sub>2</sub> ) .....	23
1.4. Boyar Maddeler ile TiO <sub>2</sub> 'in Duyarlaştırılması .....	28
1.5. Çalışmanın Amacı .....	38
2. MATERYAL VE METOD .....	40
2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	41
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	41
2.3. Kalibrasyon ve Ölçüm.....	42
2.3.1. Spektroskopik Yöntem.....	42
2.3.2. HPLC Yöntemi.....	43
2.4. Ftalosiyanın Örneklerin Hazırlanması.....	44
2.5. Ftalosiyanın-TiO <sub>2</sub> Nanotozlarının Hazırlanması .....	48

2.6.	Ftalosiyanın- TiO <sub>2</sub> Nanotozları ile 4-KF'ün Fotokatalitik Giderimi.....	49
2.7.	4-KF Gideriminin Kromatografik Olarak İzlenmesi.....	50
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	51
3.1.	TiO <sub>2</sub> Üzerine Ftalosiyanın Yüklenmesi .....	51
3.2.	Giderim Oranların Hesaplanmasında Kullanılan Kalibrasyon Grafikleri.....	55
3.2.1.	Spektrofotometrik Yöntem İçin Kalibrasyon Grafiği .....	55
3.2.2.	HPLC ile 4-KF Analizi İçin Validasyon Çalışmaları ve Kalibrasyon Grafiği.....	55
3.3.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Ftalosiyanın Yüklü TiO <sub>2</sub> ile 4-KF Giderim Çalışmaları.....	63
3.3.1.	Karanlıkta Giderim Bulguları.....	63
3.3.2.	Işık Altında Fotokatalitik Giderim Bulguları .....	66
3.3.2.1.	UV Bölgesi (254 nm) Işınlarıyla Giderim Bulguları.....	66
3.3.2.2.	Yakın UV Bölgesi (365 nm) Işınlarıyla Giderim Bulguları.....	68
3.3.2.3.	Görünür Bölge Beyaz Işık Lamba Altında Fotokatalitik Giderim Bulguları.....	69
3.4.	-CH <sub>3</sub> Bağlı Pc-TiO <sub>2</sub> Kompozitlerinin Süspansiyon Çalışmaları.....	71
3.4.1.	UV Bölgesi (254 nm) Işınlarıyla Giderim Bulguları.....	72
3.4.2.	Yakın UV Bölgesi Yakın (365 nm) Işınlarıyla Giderim Bulguları.....	74
3.4.3.	Görünür Bölge Beyaz Işık Lamba Altında Fotokatalitik Giderim Bulguları.....	76
3.5.	4-KF'ün Fotokatalitik Gideriminin Kromatografik Olarak İzlenmesi .....	78
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	84
5.	KAYNAKLAR.....	87

ÖZGEÇMİŞ

## Yüksek Lisans Tezi

### ÖZET

# BAZI FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN TİTANYUM DİOKSİT ( $\text{TiO}_2$ ) ÜZERİNE YÜKLENMESİ İLE YENİ FOTOKATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ

Melek KOÇ

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Münevver Sökmen

2014, 104 Sayfa

İleri Yükseltgenme Yöntemleri (İYY) su ve havada bulunan zararlı organik, inorganik ve mikrobiyal kirleticileri gidermek için etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Sunulan çalışma aktif bir fotokatalizör olan  $\text{TiO}_2$  üzerine bir grup ftalosiyanınin türevinin (Pc) yüklemesi ile  $\text{TiO}_2$ -Pc nanokompozitlerinin hazırlanmasını içermektedir. Çalışma  $\text{TiO}_2$  nanotozları üzerine metalli (MePc) ve metalsiz ftalosiyanınlerin (Pc) yüklenmesi ile daha uzun dalga boylu ışınlarla duyarlaştırılabilen fotokatalizörlerin üretimine odaklanmıştır. Çok daha düşük enerjili ışınların varlığında Pc'nin LUMO seviyesindeki bir elektron  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bandına geçerken  $\text{TiO}_2$ 'nin değerlik bandındaki pozitif çukur ( $h^+$ ) Pc'nin HOMO düzeyine ulaşır. Böylece  $\text{TiO}_2$ 'in fotokatalitik etkinliğinin artması beklenir. Bu amaçla  $\text{TiO}_2$  (1,25g/L) üzerine kütlece %1 oranında Pc yüklemesi yapıldı. Yükleme yapılan ftalosiyanınler metil gruplu ( $-\text{CH}_3$ ) ve etil gruplu ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) olmak üzere iki farklı türevi içermektedir. Pc- $\text{TiO}_2$  model organik kirletici olarak seçilen 4-klorofenol'ün (4-KF) fotokatalitik parçalanması için kullanıldı. Hazırlanan kompozitlerin (1,0 g/L) varlığında başlangıç derişimi 20 mg/L (0,16 mM) olan 4-KF'ün fotokatalitik giderimi için 90 dakikalık süreçte izlendi. Işınlama kaynağı olarak 254 nm ve 365 nm dalga boylarında ışın üreten UV lambası kullanıldı. Bu ışın kaynakları dışında 400 nm'den daha uzun dalga boylu ışınlar üreten beyaz ışık kaynağı da kullanıldı. Ortamda bozunmadan kalan 4-KF miktarı spektrofotometrik (4-aminoantipirin ile renklendirme) ve kromatografik (HPLC) yöntemlerle izlendi. Elde edilen verilerden zamana karşı % giderim grafikleri çizilerek katalizörlerin giderim etkinlikleri karşılaştırıldı. Maalesef üretilen ftalosiyanınin yüklü katalizörlerin hiç biri tek başına  $\text{TiO}_2$  kullanılarak elde edilen giderim verilerinin üzerine çıkamamıştır. Hazırlanan ftalosiyanınin türevlerinin yüklenmesiyle elde edilen katalizörlerin fotokatalitik işlemler için etkin olmadığı açıktır.

**Anahtar Kelimeler:** Fotokataliz, Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ), Ftalosiyanınin, 4-Klorofenol



Master Thesis

SUMMARY

PRODUCTION OF NEW PHOTOCATALYSTS BY IMMOBILIZATION OF SOME  
PHTHALOCYANINE DERIVATIVES ON TITANIUM DIOXIDE (TiO<sub>2</sub>)

Melek KOÇ

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Münevver SÖKMEN  
2014, 104 Pages

Advanced Oxidation Technologies (AOTs) is used for effective removal of organic, inorganic and microbial pollutants present in water and air. Present study consists the production of TiO<sub>2</sub>-Pc nano-composites that is prepared by immobilization of a group of phthalocyanine derivatives (Pc) on TiO<sub>2</sub> surface. The study concentrated on production of metallo (MePc) and free-phthalocyanine immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalyst that can be sensitized by longer wavelength light. In the presence of low energy light, the electron in LUMO level of Pc is transferred into conductive band of TiO<sub>2</sub> and positive hole (h<sup>+</sup>) in the valance band of TiO<sub>2</sub> reaches HOMO level of Pc. Therefore, it is expected that photocatalytic action of the catalyst is increased. For this, 1%(w/w) Pc was immobilized on TiO<sub>2</sub> (1.25 g/L). Immobilized phthalocyanines were two groups namely, methyl (-CH<sub>3</sub>) and ethyl (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) Pc derivatives. Pc-TiO<sub>2</sub> were used for photocatalytic destruction of model organic pollutant 4-chlorophenol (4-CP). Photocatalytic degradation of 4-CP solution at 20 mg/L (0.16 mM) initial concentration was monitored for 90 minutes exposure period in the presence of prepared catalyst. A UV lamp producing light at 254 nm and 365 nm wavelength were used as light source. Apart from these sources, a day light lamp producing light higher than 400 nm wavelength was also employed for exposure. Remaining 4-CP amounts were monitored by spectrophotometric (color formation with 4-aminoantipyrine) and chromatographic (HPLC) methods. From the obtained data removal percentages were plotted against exposure time and catalyst effectiveness was compared. Unfortunately, none of Pc loaded catalysts provided higher removal rates than neat TiO<sub>2</sub>. It is clear that prepared phthalocyanine immobilized TiO<sub>2</sub> catalysts are not effective catalysts for photocatalytic processes.

**Key Words:** Photocatalysis, Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), Phthalocyanine, 4-Chlorophenol

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Kirletici sınıfları.....	3
Şekil 2. Nano boyutun alt ve üst katmanlarla kıyaslanması.....	10
Şekil 3. Nanomateryal çeşitleri .....	11
Şekil 4. Yarıiletken, yalıtkan ve iletkenlere ait band enerji seviyeleri.....	20
Şekil 5. TiO <sub>2</sub> yarıiletkenlerine ait kristal formları: a) brokit b) anataz c) rutil .....	24
Şekil 6. TiO <sub>2</sub> yarıiletkenlerinde elektron transferi mekanizması .....	25
Şekil 7. UV ışınları ile uyarılmış TiO <sub>2</sub> üzerindeki fotokatalitik mekanizma.....	26
Şekil 8. Metalsiz ftalosiyanın (a) ve metal yüklü ftalosiyanın (b) .....	32
Şekil 9. Pc-TiO <sub>2</sub> kompozitlerinde gerçekleşen elektronik geçişler.....	35
Şekil 10. Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	40
Şekil 11. Klorofenol standartlarının 4-aminoantipirin ve K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> reaktifi ile renklendirilmesi .....	43
Şekil 12. Bakır yüklü ftalosiyanın molekülü (Cu-Pc) .....	45
Şekil 13. Kobalt yüklü ftalosiyanın molekülü (Co-Pc) .....	45
Şekil 14. Demir yüklü ftalosiyanın molekülü (Fe-Pc) .....	46
Şekil 15. Nikel yüklü ftalosiyanın molekülü (Ni-Pc).....	46
Şekil 16. Okso titanyum yüklü ftalosiyanın molekülü (TiO-Pc) .....	47
Şekil 17. Çinko yüklü ftalosiyanın molekülü (Zn-Pc) .....	47
Şekil 18. Metalsiz (Metal free)ftalosiyanın molekülü (free-Pc) .....	48
Şekil 19. Pc-TiO <sub>2</sub> kompozitlerinin hazırlanması.....	49
Şekil 20. Co-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu .....	51
Şekil 21. Cu-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu .....	51
Şekil 22. Fe-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu.....	52
Şekil 23. Ni-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu.....	52
Şekil 24. TiO-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu .....	53
Şekil 25. Zn-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu .....	53
Şekil 26. Metalsiz Pc molekülünün UV-GB taramalı spektrumu .....	54
Şekil 27. Yükleme sonrası filtre edilen Pc-TiO <sub>2</sub> katalizörleri.....	54
Şekil 28. UV ile 4-KF'nin kalibrasyon grafiği.....	55

Şekil 29. HPLC ile izlenen 0,01 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	56
Şekil 30. HPLC ile izlenen 0,05 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	56
Şekil 31. HPLC ile izlenen 0,08 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	57
Şekil 32. HPLC ile izlenen 0,10 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	57
Şekil 33. HPLC ile izlenen 0,20 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	57
Şekil 34. HPLC ile izlenen 0,50 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	58
Şekil 35. HPLC ile izlenen 1,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	58
Şekil 36. HPLC ile izlenen 1,50 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	58
Şekil 37. HPLC ile izlenen 2,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	59
Şekil 38. HPLC ile izlenen 5,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	59
Şekil 39. HPLC ile izlenen 10,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	59
Şekil 40. HPLC ile izlenen 15,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	60
Şekil 41. HPLC ile izlenen 20,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı .....	60
Şekil 42. LOD olarak kabul edilen 0,08 mg/L derişimdeki standartının tekrarlanabilirlik ölçümleri .....	61
Şekil 43. 4-KF standart çözeltilerinin HPLC ile kalibrasyon grafiği .....	63
Şekil 44. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği (n=3).....	65
Şekil 45. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından UV altındaki % giderim grafiği (n=3).....	67
Şekil 46. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından yakın UV bölgedeki % giderim grafiği (n=3).....	69
Şekil 47. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları ile beyaz ışık altındaki % giderim grafiği (n=3) .....	71
Şekil 48. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından UV bölgedeki % giderim grafiği (n=3).....	73
Şekil 49. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından yakın UV bölgedeki % giderim grafiği (n=3) .....	75
Şekil 50. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından beyaz ışık altındaki % giderim grafiği (n=3).....	77
Şekil 51. TiO <sub>2</sub> katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (0. dakika) .....	78
Şekil 52. TiO <sub>2</sub> katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (30. dakika) .....	78
Şekil 53. TiO <sub>2</sub> katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (60. dakika) .....	79

Şekil 54. $\text{TiO}_2$ katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (90. dakika) .....	79
Şekil 55. Etil gruplu Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$ katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (0. dakika).....	80
Şekil 56. Etil gruplu Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$ katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (30. dakika).....	80
Şekil 57. Etil gruplu Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$ katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (60. dakika).....	80
Şekil 58. Etil gruplu Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$ katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (90. dakika).....	81
Şekil 59. Cu-Pc katalizörün sulu ortamda UV ile etkileşim testinin kromatografik verileri (365nm) .....	83

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. Atık suda bulunan kirleticileri gidermek için uygulanan prosesler .....	6
Tablo 2. Asidik ortamdaki bazı yükseltgenlerin standart indirgenme potansiyelleri.....	7
Tablo 3. Ağır metal giderimde kullanılan materyallerin adsorplama kapasiteleri .....	12
Tablo 4. İleri yükseltgenme yöntemlerinin genel sınıflaması .....	13
Tablo 5. Bazı yarı iletkenlerin band boşluk enerjileri (eV) ile aktive olduğu dalga boyları (nm).....	22
Tablo 6. Kullanılan kimyasal malzemeler, kullanım amaçları ve markaları.....	41
Tablo 7. Kullanılan cihazlar ve markaları .....	41
Tablo 8. MePc'lerin sentezlenmesi için gerekli olan tuz miktarları.....	44
Tablo 9. TiO <sub>2</sub> üzerine yüklenen Pc örneklerinin % değerleri .....	55
Tablo 10. 4-KF çözeltisinin belirleme sınırı ve kalibrasyon grafiği için HPLC belirlenen ile pik alanları .....	60
Tablo 11. 0,08 mg/L 4-KF çözeltisinin HPLC kromatogram alanları ve alıkonma süreleri.....	61
Tablo 12. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından karanlıktaki absorbands değerleri (n=3, [4-KF] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L) .....	64
Tablo 13. 4-KF'ün etil gruplu katalizörler tarafından karanlıktaki % giderim oranları (n=3).....	64
Tablo 14. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından UV altındaki absorbands değerleri (n=3, [4-KF] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L) .....	66
Tablo 15. 4-KF'ün etil gruplu katalizörler tarafından UV altındaki % giderim oranları (n=3).....	67
Tablo 16. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından yakın UV ışınlarla gideriminde absorbands değerleri (n=3, [4-KF] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L) .....	68
Tablo 17. 4-KF'ün etil gruplu katalizörler tarafından yakın UV bölgedeki % giderim oranları (n=3) .....	68
Tablo 18. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından beyaz ışık altındaki absorbands değerleri (n=3, [4-KF] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L) .....	70
Tablo 19. 4-KF'ün etil gruplu katalizörler tarafından beyaz ışıkla % giderim oranları (n=3).....	70
Tablo 20. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından UV (254 nm) bölgedeki absorbands değerleri (n=3, [4-KF] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L).....	72

Tablo 21. 4-KF'ün metil gruplu katalizörler tarafından UV bölgedeki % giderim Oranları (n=3) .....	72
Tablo 22. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından yakın UV bölgedeki absorbens değerleri (n=3, [4-KF] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L) .....	74
Tablo 23. 4-KF'ün metil gruplu katalizörler tarafından yakın UV bölgedeki% giderim oranları (n=3) .....	74
Tablo 24. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından beyaz ışık altındaki absorbens değerleri (n=3, [4-KF] <sub>0</sub> =20 mg/L, katalizör=1 g/L) .....	76
Tablo 25. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO <sub>2</sub> nanotozları tarafından beyaz ışık altındaki %giderim oranları (n=3).....	76
Tablo 26. Etil gruplu Cu-Pc/TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> katalizörleri kullanılarak giderimi gerçekleştirilen 4-KF' ait kromatogram alanları.....	81
Tablo 27. Ortamda kalan 4-KF miktarı ile % giderim değerlerinin HPLC ile Tayini ([4-KF] <sub>0</sub> =20 mg/L) .....	82

## KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

AC	: Aktif Karbon
$C_{11}H_{13}N_3O$	: 4-Amino Antipirin
İB	: İletkenlik Bandı ( ConductivityBand )
EPA	: Çevre Koruma Örgütü ( EnvironmentalProtectionAgency)
eV	: Band Boşluk Enerjisi
$H_2O^{\bullet}$	: Hidroperoksit
$H_2Pc$	: Metalsiz Ftalosiyanın
HOMO	: (Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital) HighestOccupiedMolecular Orbital
ISQ	: 1,3-Bis[(3,3-Dimetilindolin-2-Ylidin)Metil]Skuarin
İYY	: İleri Yükseltgenme Yöntemleri
$K_3Fe_3(CN)_6$	: Potasyum Ferro Siyanür
KMF	: 4-Kloro-3-Metil Fenol
LUMO	: (Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital) LowestUnoccupiedMolecular Orbital
MB	: Metilen Mavisi
MePc	: Metal Yüklü Ftalosiyanın
MO	: Metil Turuncusu
MWCNT	: (Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp) Multi Wall CarbonNanoTubes
N719	: Cis-Ru(Dcbpy) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>
$Na_2HPO_4$	: Disodyumhidrojen Fosfat
$NaH_2PO_4$	: Sodyumdihidrojen Fosfat
$O_2^{\bullet-}$	: Süperoksit Radikali
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
$OH^{\bullet}$	: Hidroksil Radikali
$OH^-$	: Hidroksil İyonu
Pc	: Ftalosiyanın
FDT	: Fotodinamik Terapi

POPs	: Kalıcı Organik Kirleticiler
Pt(dcbpy)Cl <sub>2</sub>	: 4,4'-Dikarboksi-2,2'-Bipridin
PTKDİ	: PerilenTetrakarboksilikDiimit
SWCNT	: (Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp) Single Wall CarbonNanoTubes
TMMOB	: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliđi
TOK	: Toplam Organik Karbon
UNEP	: Birleşmiş Milletler Çevre Programı
UV	: Ultraviyole Işık
DB	: Değerlik Bandı (Valens Band)
$h^+$ <sub>DB</sub>	: Pozitif Çukur
$e^-$ <sub>IB</sub>	: Elektron Boşluğu
4-KF	: 4-Klorofenol



## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1.Giriş

Dünya, üzerinde yaşamını sürdüren canlılarının hayatları boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortamdır. Diğer bir deyişle Ekosistem olarak tanımlanabilir. Hava, su ve toprak bu çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını teşkil etmektedir. İnsanlığın kullanımına sunulan çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici etkenlerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliğinin oluşmasına neden olmaktadır. Hızlı bir şekilde artan dünya nüfusunun ihtiyaçlarının karşılanması için teknolojinin gelişmesine bağlı olarak endüstrileşmenin de artması gerekmektedir. Sanayideki bu artış beraberinde var olan doğal kaynakların hızla tükenmesine neden olmaktadır. Doğal kaynaklar hızla tükenirken, üretim ve tüketimden kaynaklı atıkların önlemler alınmadan doğaya atılması çevre kirliliğinin oluşmasına ortam sağlamaktadır. Nitekim son yıllarda teknoloji ve sanayinin hızla gelişmesi, çevre sorunlarının da artmasına sebep olmuştur. Artan nüfusla birlikte devreye giren altyapılar, faaliyete geçtikleri günde bile yetersiz kalmaktadır. Bu plansız endüstrileşme ve sağlıksız kentleşme, nükleer denemeler, bölgesel savaşlar, verimi artırmak amacıyla tarımda kimyasal maddelerin bilinçsizce kullanılmasıyla birlikte, gerekli çevresel önlemler alınıp arıtma tesisleri kurulmadan ve geri dönüşüm alanları hazırlanmadan yoğun üretime geçen sanayi tesisleri veya sanayi bölgeleri çevre kirliliğini tehlikeli boyutlara çıkarmıştır. Yapılan araştırmalar dünyadaki mevcut çevre kirliliğinin %50'sinin, son 35 yılda meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Hızlı nüfus artışı, çevre sorunlarının artmasında önemli bir etken olarak görülmektedir. Türkiye, Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) ülkeleri arasında en yüksek nüfus artış oranına sahiptir. Nüfusun ve sanayinin bu kadar hızlı artışı dünyamızın üçte ikisine sahip su kaynaklarımızı etkilemektedir.

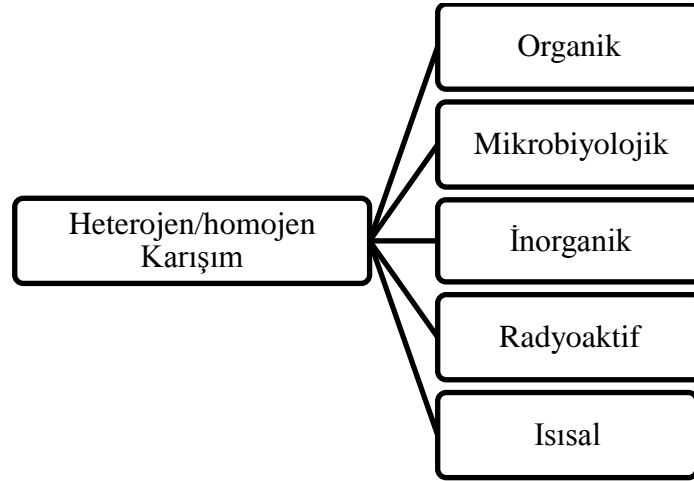
Doğal yollardan kirlenmemiş bir su ortamında bulunan canlı varlıklar o su ortamıyla bir denge içerisindeydir. Dıştan gelen herhangi bir etken su ortamının yaşam dengesine müdahale edebilir. Daha genel anlamıyla ifade edilirse; su ortamının mineral dengesine, tat, berraklık ve kokusuna etki eden dış etkenler tarafından suyun fiziksel, kimyasal, biyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin değişmesi “su kirliliği” olarak

adlandırılmaktadır. Toplumların yaşama düzeyi yükseldikçe kişi başına tüketilen su miktarı da artmaktadır. 20. Yüzyılın başlarında, batıda kişi başına su tüketimi günde 15 litreden 60 litreye yükselmiştir. Canlı organizmaların %60-90'ı sudan oluşmaktadır. Canlılar için bu kadar önemli olan tatlı su doğada çok kısıtlı olarak bulunmaktadır. Yeryüzü su kaynaklarının yalnızca %1,5'i canlı organizmaların kullanabileceği tatlı sudur. Bu denli sınırlı su kaynaklarının kirletilmeden korunabilmesi canlılığın sürebilmesi için çok önemlidir. O halde canlı varlıklar tarafından bu kadar önemli olan su hangi faktörler tarafından kirletilmektedir? Bunları 4 ana başlık altında sınıflandırabiliriz.

- a) Kentsel Kirletici Kaynaklar: Kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere ikiye ayrılır.
  - Kontrol Edilebilen Kaynak: Bu kaynaktan gelen kirleticiler, alıcı su ortamına, pis su toplama şebekesi yoluyla ulaşan kirleticilerdir. Bu kirleticiler alıcı ortama karışmadan önce temizleme sistemlerinden geçirilebilir. Temizleme sistemlerinin verimliliği ölçüsünde bu kaynaktan gelen kirleticilerin kontrolü artar.
  - Kontrol Edilemeyen Kaynak: Alıcı su ortamına pis su toplama şebekesi ve atık toplama sistemlerinden geçmeden ulaşan tüm kentsel atıklar bu kaynağı oluştururlar. Kontrol edilemeyen kaynaktan alıcı su ortamına kirletici taşınması genellikle değişiktir. Bu taşıma yağmur ve kentte oluşan diğer yüzeysel akışlarla olur.
- b) Endüstriyel Kirletici Kaynaklar: Bu atıkların kontrol edilebilme olasılıkları daha fazladır. Bazı endüstriyel atıklar bazen doğrudan o endüstriye ait atık temizleme sistemlerinden temizlenirken bazıları ise kentin atık su toplama sistemlerine verilebilir. Endüstri faaliyeti yapan kuruluşların çoğu atıklarını ya ham sulara yada topraklara bırakmaktadırlar. Bu nedenle kirli suyun temizlenebilmesi için içeriğindeki kirlilik parametrelerinin belirlenmesi gerekir.
- c) Tarımsal Kirletici Kaynaklar: Tarımda kullanılan kimyasal gübreler, zararlı ot ve böcek ilaçları kirlenme kaynağı olarak gittikçe artan bir önem kazanmaktadırlar. Hayvan gübreleri de uzun süre toprakta bırakıldığında, bunların içindeki maddelerin çoğu yağışlarla topraktan ayrılarak su kaynağına taşınır. Kullanılan yapay gübredeki azotun yaklaşık %70'inin drenaj sistemleri ile akarsulara taşınmasına karşılık, fosfor ile ot ve böcek ilaçlarının çoğu toprak da tutulur ve akarsulara ancak erozyon yolu ile ulaşır. Bugün tarımsal kirleticilerin kontrolüne

yönelik, erozyonu önleme ve toprak korunması çalışmalarının dışında çalışmalar yapılmamaktadır. Tarımsal kirleticilerin kontrol altına alınmasına olanak bulunmadığından bunlarının büyük bir kısmı akarsulara ve göllere en son olarak denizlere kadar ulaşmaktadır.

- d) Doğal Kirletici Kaynaklar: Su kaynaklarının etrafından canlı varlıklar olmasada bir kısmı kirlenebilir. Bu kirlenme, yağmur sularından ve bataklıklardan sızmalar ile sudaki yaşamdan doğmaktadır. Yağmur suları, akarsulara, çürüyen bitki ve hayvanlardan çok miktarda organik madde, toprak erozyonu ve kıyı aşınmalarından inorganik madde taşırlar. Bu suların genellikle pH'ı ve çözülmüş oksijen miktarı düşüktür. Ölen ve bozulan canlıların atıkları organik kirletici yükünü artırır ve özellikle eğer durağan akarsu yataklarında ve göllerde birikiyorlarsa çözülmüş oksijeni azaltırlar. Bir su kaynağına bu kirletici kaynakları boşaltıldığında büyük ölçüde özelliklerini kaybeder ve heterojen/homojen bir karışım oluştururlar. Kirleticiler 5 tip'dir ve bunlar Şekil 1.'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Kirletici sınıfları.

- Organik Kirleticiler: Bu kirleticileri ile yer altı ve atmosferik kirlenmesinin ana kaynakları yağ işletme tesisleri, selüloz endüstrisi, yağ fraksiyonları, yakıt olarak fuel oil ve doğal gaz, boya endüstrisi ve kimyasallar sayılabilir (Iliev, 2002). Sularda çözülmüş olan oksijeni tüketerek kirlenmeye sebep olan maddelerdir. Böyle maddeler antropojenik faaliyetler (ev atıkları, hayvan atıkları, gıda

fabrikaları atıkları, kâğıt fabrikası atıkları, mezbaha atıkları, dericilik atıkları vb.) sonucu sulara karışırlar ve sedimantasyon ile su dibine çökerler. Su içerisindeki mikroorganizmalar tarafından parçalanırlar fakat bazı organik kirleticiler parçalanmayabilir. Bunlar kalıcı organik kirleticiler (POPs) olarak bilinir. Fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç göstermeleri nedeniyle doğaya salındığında olağandışı uzunlukta bir süreçteayrımadan kalan belirli birtakım fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, doğal veya antropojenik kökenli organik bileşenlerdir (Buccini, 2001). POP'ler, insan dahil canlı organizmaların yağ içeren dokularında biyolojik birikim yapar ve besin zincirinin üst düzeylerinde daha yüksek yoğunluklarda bulunurlar. Uzun süre POPs maruz kalınması akut ve kronik toksik etkiler meydana getirir. Ayrıca, POP'ler besin zinciri aracılığıyla insanlara da geçmekte olup, anneden çocuğa aktarılmakta, bağışıklık, sinir ve üreme sistemi üzerinde önemli etkilerde bulunmakta ve kansere yol açtıklarından şüphelenilmektedir. 22-23 Mayıs 2001 tarihlerinde aralarında Türkiye'nin de bulunduğu 125 ülke, Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) altında POP emisyonlarını azaltacak ya da ortadan kaldıracak olan küresel nitelikli bir anlaşma olan Stockholm Sözleşmesini imzalamış bulunmaktadır.

- **Mikrobiyolojik Kirleticiler:** Bu kirleticilerin en önemlileri bakteri, virüsler ve insanda hastalık yapan mikroorganizmalardır. Bu kirleticilerin esas kaynağı şehir pis suyu, yağmur suları ve hayvanlardır. Bazı endüstrilerin atıklarında, kullanılan ham maddeye bağlı olarak mikroorganizmalar bulunabilir. Bir kişiden suya günde yaklaşık 200 milyon koliform bakteri karıştığı düşünülürse, birkaç pis su boşaltım noktasından suya ne kadar büyük bir kirletici verildiği kolaya görülür.
- **Radyoaktif Kirleticiler:** Bazı elementlerde oldukça kuvvetli radyoaktif çekirdekler bulunabilir. Bu radyoaktif çekirdeklerin yaydığı ışınlar canlılar için çok zararlı ve hatta bazen öldürücü olabilir. Çünkü sediment içindeki bu çekirdekler sindirim ve solunum sistemine geçer ve orada oldukça uzun süre kalır ve ışın yaymaya devam eder. Yayılan bu ışınlar canlı dokularına büyük zarar verir. Zararın derecesi, radyoaktif çekirdeğin cinsine, miktarına, vücutta kalma süresine ve kana karışıp karışmadığına bağlıdır. İnsan sağlığı açısından büyük tehlike yarattıklarından, radyoaktif kirleticiler kaynakta kesin olarak kontrol edilmelidirler. Günümüz teknolojisinde radyoaktif madde kullanımındaki artış, enerji üretiminde nükleer

santrallerin kullanılması ve yapılan nükleer denemeler genelde yeryüzü su kaynaklarındaki radyoaktif kirlenmeyi artırmaktadır.

- İnorganik Kirleticiler: İnorganik madde atıkları da su sistemlerini önemli ölçüde kirletirler. Bunlar tuzlar, metaller, mineral asitler ve minerallerdir. Bunların suda asitliğin, tuzluluğun ve toksisitenin artmasına sebep olur.
- Isısal Kirleticiler: Çeşitli endüstriler, üretim proseslerinde soğutma suyu kullanırlar ve üretim sonunda ışınmış olarak ayrılan sıcak sular biyolojik ortama bırakılarak su dengesinin bozulmasına neden olurlar.

Günümüzde, su kaynaklarında bulunan kirleticilerin sulardan giderimi önemli bir sorun teşkil etmektedir. Halen kullanımda olan geleneksel arıtım yöntemleri bu tip kirleticilerin gideriminin kullanılmakta fakat yetersiz kalmakta, ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması durumunda ise çok düşük kirletici seviyelerinde istenen verime ulaşılamamakta yada işlem süreçleri oldukça maliyetli olmaktadır. Bunun yanı sıra, birçok ileri arıtma prosesi arıtımda etkili olmasına rağmen, kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte ya da bertaraf edilmesi gereken atık meydana getirmektedir (Akbal ve Balkaya, 2002). Atık sulardaki bu etkenleri gidermek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle çalışmalar yapılmıştır. Özellikle toksik organik boyaları içeren sanayi atık suları büyük bir sorun teşkil etmektedir (Akpan ve Hameed, 2009). Dünya boya üretiminin yaklaşık %1-20'si boya üretim süreci boyunca kayıp olmakta ve tekstil atığı olarak çevreye yayılmaktadır (Weber ve Stickney, 1993; Zollinger, 1991). Bu sanayi atıkları içerisinde birinci sırada olan azo katkılı boya atıklarının kuvvetli renkliliği, yüksek kimyasal oksijen talebi, kimyasal, fotokimyasal ve biyolojik giderimlere karşı oldukça dirençli olması yüzünden çevre için ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Atık sulardaki renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon (Stephenson ve Sheldon, 1996), adsorpsiyon (Geundy, 1994; Gupta vd., 1990; McKay vd., 1987) çalışmaları yapılırken aynı zamanda azo boyar maddelerin biyolojik olarak parçalanabilmesi ve renksizleştirilebilmesi indirgeyici anaerobik biyoproseslerle gerçekleştiğini göstermiştir (Carliell vd., 1995). Ayrıca bu atık sularda bulunan ve uzun süre maruziyet sonrası akciğer, böbrek ve karaciğerde diğer dokulara oranla daha fazla hasar verdiği bilinen fenol ve fenol türevleri ölümcül organik atıkların üst sıralarında bulunmaktadır (EPA, 2000). Amerika ve Avrupa da içme suyu standartlarına göre fenolün izin verilen sınır değeri 0,001 mg/L'dir. Ancak, endüstri atıkları lağım, nehir, göl ve denizlere verilmesi halinde değer 1 mg/L üzerinde fenolik bileşenleri içermemeleri gerekmektedir. Fenol ve türevleri dayanıklılıkları ve

sudaki çözünürlükleri nedeniyle en fazla çalışılmış ve halen daha üzerinde çalışılan organik kirleticilerdendir (Dass vd., 1994; D'Oliveira vd., 1993; Matthews ve Mcevoy, 1992). Atıksuda bulunan temel kirleticileri uzaklaştırmak için uygulanan prosesler aşağıdaki Tablo 1'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Atık suda bulunan kirleticileri gidermek için uygulanan prosesler (TMMOB).

Askıda kalan kirleticiler	Arıtma prosesi
	Çöktürme
	Yüzdürme
	Filtrasyon
	Koagülasyon-çöktürme
	Fiziko- kimyasal sistemler
Biyolojik olarak parçalanabilir organik Maddeler	Aktif çamur varyasyonları
	Biyofilm prosesleri
	Stabilizasyon havuzları
	Lagünler
	Anaerobik arıtma
Patojenler (zararlı mikroorganizmalar)	Klorlama
	Ozon
	Ultraviyole
	Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon
	İyon değiştirme
	Kırılma noktası
	Olgunlaştırma havuzları
	Arazide arıtma
Fosfor	Metal tuzları ilavesi ile çöktürme
	Kireç
	Biyokimyasal olarak fosfor giderimi
Ağır metaller	Kimyasal çöktürme
	İyon değiştirme
Çözünmüş inorganik katılar	İyon değiştirme
	Ters ozmos
Yağ ve gres	Yüzdürme
Çökebilir katı maddeler	Izgara
	Kum tutucu

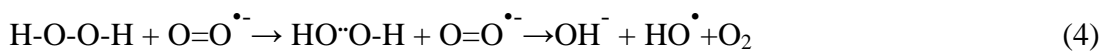
Ancak kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtma prosesleri kirlilik derişimlerini istenilen seviyeye indirememekte ya da miktarı azaltırken beraberinde ikinci bir kirlilik ortamı meydana getirdiği için bu yöntemler yetersiz kalmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için son zamanlarda, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri yükseltgenme yöntemlerinin (İYY) kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri yükseltgenme yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler (Auguliano vd., 1990). Toksik kirleticilerin oksidasyonunu içeren iyi yapılandırılmış elektrokimyasal yükseltgenme (Rodgers vd., 1999; Comninellis, 1994; Huang ve Chu, 1992), potasyum permanganat, klor, hidrojen peroksit ve ozon (Yin ve Allen, 1999; Chamarro vd., 1996) gibi yükseltgenler ile çalışmalar da mevcuttur. Bu yükseltgenlerin indirgenme potansiyelleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Asidik ortamdaki bazı yükseltgenlerin standart indirgenme potansiyelleri (Hunsberger, 1997).

Yükseltgen	Standart İndirgenme Potansiyelleri (V, NHE)
Flor (F <sub>2</sub> )	3,03
Hidroksil radikali (HO <sup>•</sup> )	2,80
Atomik oksijen	2,42
Ozon(O <sub>3</sub> )	2,07
Hidrojen peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Potasyum permanganat (KMnO <sub>4</sub> )	1,67
Hidrobromik asit (HBrO)	1,59
Klor dioksit (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Hipokloröz asit (HClO)	1,49
Klor(Cl <sub>2</sub> )	1,36
Brom(Br <sub>2</sub> )	1,09

Sulardaki klorlanmış fenoller ve giderimi oldukça zor atıkların dezenfeksiyonda birçok yöntem ve yükseltgen reaktifler (Tablo 2) kullanılmasına rağmen kalıcı bir çözüm sağlanamamıştır. Ozon ile yükseltgenme, diğer kimyasal maddelere dayanan teknolojilerin aksine (klorlama dahil) zararlı yan ürünler veya önemli ölçüde kalıntı oluşturmadan istenmeyen maddeleri giderir. Ozonlama fenolik bileşenlerin gideriminde ve kimyasal oksijen ihtiyacını azaltmak amacıyla kullanılan etkili bir yöntemdir (Poznyak ve Araiza,

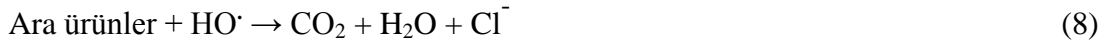
2005; Mvula ve Von Sonntag, 2003). Bu işlem ozonun organik materyalleri kolaylıkla parçalayabilmesi, sıcaklık değişimlerine karşı oldukça düşük hassasiyet göstermesi hatta çok düşük ozon derişimlerinde çalışabilme olanağı sunar. Ancak ozon üretiminde elektrik kullanılır ve oldukça pahalıya mal olur. Son yıllarda ozon üretimin maliyeti düşmüştür fakat halen daha oldukça pahalı bir yöntemdir (Silva, 2006). Potasyum permanganat uzun yıllar bir kullanım alanı bulmasına rağmen uyguma alanı Fe, Mn, tad ve koku giderimi ile sınırlanmaktadır. Klor dioksit ise sulardaki fenol bileşiklerini gidermek için su arıtma tesislerinde kullanılmaktadır. Dolayısıyla Yeşil Kimya olarak adlandırılan, katalizör yüzeyinden kolaylıkla ayrılabilen, çözücü olarak su ve oksidant olarak da moleküler oksijen ve hidrojen peroksit gibi çevreci yöntemlerin kullanımına önem verilmektedir (Nelson, 2003; Lancaster, 2002). Nitrofenol ve klorofenol gibi fenol vetürevleri ile ilgili yapılan ileri yükseltgenme denemeleri göstermiş ki fenoller aromatik halka açılması ürünleri olarak maleik asit, fumarik asit, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, klor iyonları gibi zararsız küçük moleküllere parçalanmaktadır (Yi-Ming vd., 2003; Xu ve Chen, 2003; Gerdes vd., 1997). İleri yükseltgenme yöntemlerinde organik yada inorganik bileşenlerin mineralizasyonu için süperoksit(O<sub>2</sub><sup>-</sup>), hidroperoksit (H<sub>2</sub>O<sup>•</sup>) ve özelliklehidroksil radikalleri (OH<sup>•</sup>) gibi aktif oksijen türleri görev alır (Jaeger ve Bard., 1979). Bu radikaller su ve moleküler oksijenin elektron-çukur boşlukları tarafından adsorplanması ile oluşur ve mekanizma aşağıdaki gösterildiği gibidir.





Fenoller, hidrokarbonlar, karboksilik asitler, klorlanmış alifatik ve olefinik bileşenler gibi çeşitli organik maddelerin tamamen mineralize olmasına aslında C-H bağları içinde HO•radikallerinin nüfus etmesi sebep olmaktadır (Mao vd., 1991; Al-Ekabi vd., 1989). Hidroksil radikalleri eşleşmemiş elektronlarından dolayı oldukça reaktif selektif olmadığı için hızlı bir şekilde hedef madde ile kolaylıkla tepkimeye girer ve bozunma mekanizmasının ve tepkime hızının belirleyici basamağıdır. Ortamdaki kirliliğin gideriminin hızlanması için hidrojen peroksit ilavesi mineralizasyonun tamamlanmasına katkıda bulunur. Diğer bir deyişle organik kirliliklerin giderim verimini artırmak için hidroksil radikallerinin üretiminin artırılması gerekir. Ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidantlar tek başına kullanıldığı kimyasal oksidasyon teknolojilerinin bozunma hızları İYY ile karşılaştırıldığında daha düşüktür (Gogate vd., 2002; Fung vd., 2000; Freese vd., 1999; Weavers vd., 1998; Echigo vd., 1996). Bu oksidantların birlikte kullanıldığı kombine sistem arıtma teknikleri daha kısa sürede ve ucuz bir maliyette arıtım sağlar.

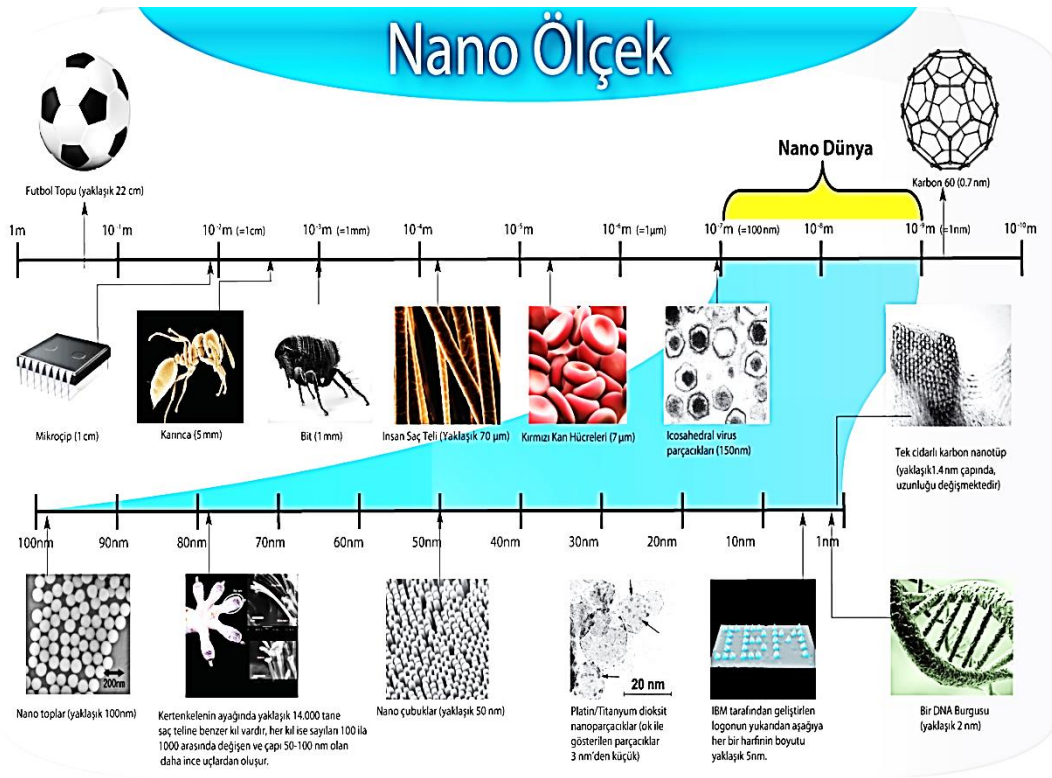
İYY atık suların biyolojik olarak giderimde de önemli bir rol üstlenmektedir. İYY'nin bu rolü özellikle klorofenollerin(KF) gideriminde vazgeçilmezdir. Klorofenollerin toksisitesi ve kararlılığı çevresel bir problem haline gelmekte ve toksikolojik etkilerini iyileştirme araştırmaları önemli bir çevre konusu olmuştur. (Cui vd., 2005). İYY ile klorofenollerin parçalanmasına yol açan mekanizma aşağıdaki şekilde önerilmektedir.



Yükseltgen türleri oluşturmak ve bu mekanizmaları yürütmek için hidrojen peroksit/ozon, UV sistemleri, kavitasyon ve TiO<sub>2</sub>/UV (fotokatalitik proses) sistemleri kullanılmaktadır. Özellikle bu tezin konusu olan TiO<sub>2</sub>/UV sistemleri ilerleyen bölümlerde ayrıntısıyla tartışılacaktır. Özellikle nanoboyutlu TiO<sub>2</sub> kullanımı etkinliği önemli ölçüde artırdığından bu yapılar üzerinde kısaca durulacaktır.

## 1.2. Nanoteknoloji

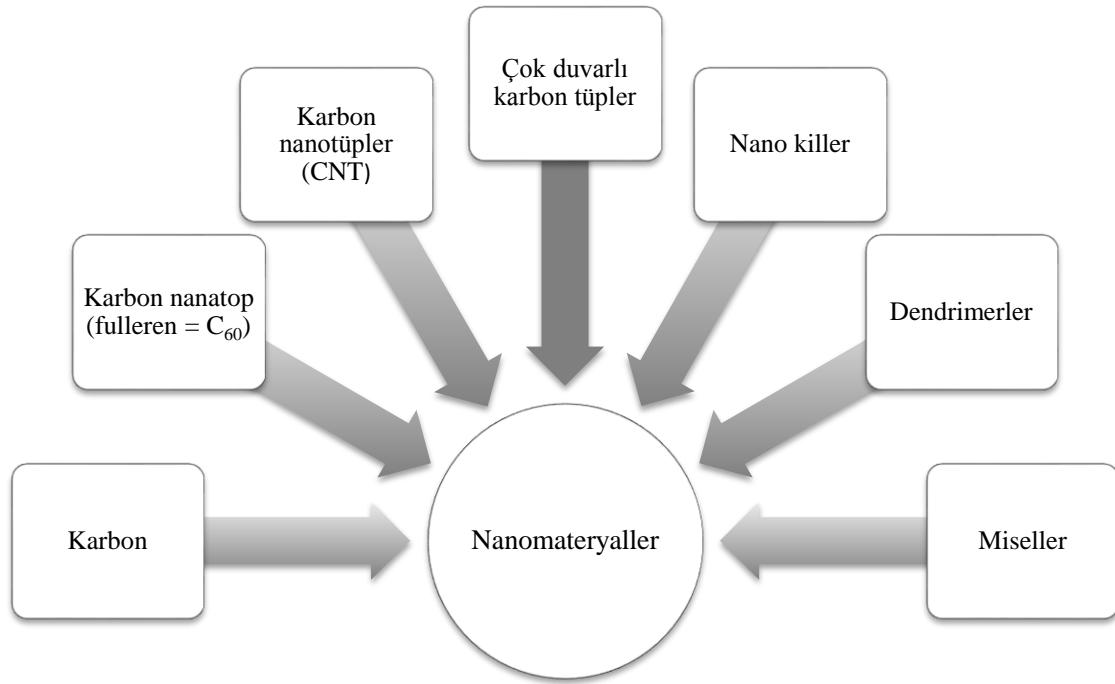
Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışını, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılacaklar üzerine yapmış olduğu ünlü konuşması "There is plenty of room at the bottom" başlıklı konuşmasıdır. Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir. Nanoteknoloji, atom ve moleküllerinin bir araya getirilmesi ile nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulmasıdır. 1 nanometre (nm)= $10^{-9}$  metre=İnsan saçının yüz binde biri=atomun çapının 10 katı kadardır. Şekil 2'de kıyaslama açısından nano boyutun alt üst katmanları gösterilmiştir.



Şekil 2. Nano boyutun alt ve üst katmanlarla kıyaslanması.

Nanoteknoloji, nano ölçek boyutundaki yapıların ve bileşenlerin fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri değişen malzeme ve sistemlerle ilgilenir. Nano ölçekte belli bir işlevi olabilecek yapıların malzemelerini ve kendilerini kontrollü bir şekilde üretebilmek, özelliklerini ve işlevlerini belirleyecek nano boyutta aygıt yapabilmek, bu aygıtları günlük

hayatımızda kullanılır hale getirmek nanobilim ve nanoteknolojinin hedefidir. Nano ölçekteki yapıların farklılıkları sadece boyutlarının küçüklüğü ile ilgili değil, ayrıca küçük ebatlarda farklı fiziksel özelliklerin ortaya çıkması ile de ilişkilidir. Boyut küçüldükçe mikroskobik özellikler daha belirgin hale gelir. Bunun en önemli sonuçlarından biri atomların geometrik düzeninin maddenin fiziksel özelliklerini etkilemesidir. Karbondan yapılan nano materyaller bunlara en iyi örnektir. Şekil 3’de bu nanomateryaller gösterilmektedir.



Şekil 3. Nanomateryal çeşitleri.

Bu nano boyuttaki materyaller birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Hidrojen gazı depolama, kirletici gaz sensörü olarak, kirletici gaz arıtımında filtre malzemesi olarak, katalizör olarak, ağır metal gideriminde, nanogümüş parçacıkları mikrobiyal çalışmalarda, fullerenler antioksidan çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Gümüş ( $Ag^+$ ) nano partikülleri su arıtımında dezenfeksiyon amaçlı ve 2000 mg/L NaCl içeren tuzlu su çözeltisinden tuzun uzaklaştırılmasında membran proseslerinde uygulanmışlardır (Mollahosseini ve Rahimpour, 2013). Bazı ağır metallerin nanomateryaller ile arıtımı ve adsorblama kapasiteleri Tablo 3’de verilmiştir. Görüleceği gibi nano yapıli adsorbanların kullanımı adsorpsiyon kapasitelerini dolaylı olarak bu metallerin sucul sistemlerden giderimini önemli oranda artırmaktadır. Bir başka çalışmada zeytin işleme fabrikası atık suyundan nano yapıdaki titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) ile hidrojen üretimi ve organik madde

giderimi çalışması yapmışlardır (Badawy vd., 2011).Yapılan bir hava kirliliği ölçüm çalışması sırasında sayısal hava kirliliği haritası oluşturmak için nanoölçekli gaz sensörlerinden faydalanmışlardır. Bu amaçla 12 istasyonda azot dioksit (NO<sub>2</sub>) ölçümü gerçekleştirmek için ZnO sensör kullanmıştır (Pummakarnchana vd., 2005). Au-TiO<sub>2</sub> nanokompozit materyal ile karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H<sub>2</sub>) algılayıcı sensörler üzerine yaptıkları çalışmalarında, CO ve H<sub>2</sub> ışık ve iletkenlik sensörlerini kullanarak absorpsiyon değişimleri incelenmiştir (Buso vd., 2008).

Tablo 3. Ağır metal giderimin de kullanılan materyallerin adsorblama kapasiteleri.

Ağır Metal	Nanomateryal	Adsorblama kapasitesi (mg/g)
Kurşun (Pb <sup>2+</sup> )	MWCNT	49,71
	Doğal bentonit	19,19
	Odun kömürü	4,13
	Aktif karbon	30,11
Bakır (Cu <sup>2+</sup> )	SWCNT/MWCNT	8,25
	NaOCl modifiyeli CNT	47,39
	Aktif karbon	19,50
	Odun talaşı	37,17
	Zeolit	8,13
Nikel (Ni <sup>2+</sup> )	MWCNT	3,72
	NaOCl modifiyeli CNT	38,46
	Granül aktif karbon	2,88
	Montmorilonit	12,89

### 1.3. İleri Yükseltgenme Yöntemleri

İYY çok geniş bir aralıktaki kirleticilerin gideriminde uygulanan yöntemler grubudur. Genel bir gruplandırma yapıldığında homojen ve heterojen yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Uygulanma şekli ve kimyasallar açısından pek çok alt gruplar içermekte olup genel bir gruplandırma Tablo 4’de görülmektedir. Bu kadar farklı uygulama şekilleri olan İYY ile ilgili literatür de sayısız çalışma mevcuttur. Bu yöntemlerin kullanıldığı önemli bazı çalışmalar aşağıda kısaca verilmiştir.Canlı hayatı yaşanamaz hale gelmesine sebep olan oldukça tehlikeli ve bir o kadar da bulunduğu ortamdan uzaklaştırılması zor olan KF’lerin derişimlerinin sınır değerinin altına düşmesini sağlamak ya da tamamen bertaraf olmasını sağlamak amacıyla günümüzün en popüler yöntemi olan İYY’lerinden

faaydalanılmaktadır. Çeşitli İYY arasında ultrason (Lin ve Ma, 2000), plazma (Tezuka ve Iwasaki, 1998), elektrohidrolik deşarj (Willberg vd., 1996) gibi teknikler üzerine dayalı yöntemler literatürde mevcuttur.

Tablo 4. İleri yükseltgenme yöntemlerinin genel sınıflaması.

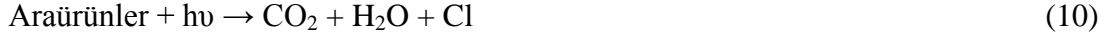
İleri Yükseltgenme Yöntemleri	Homojen Yöntemler	Enerji Gerektiren	Ultraviyole Radyasyon	O <sub>3</sub> /UV
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
				O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
				Foto-Fenton
		Enerji Gerektiren	Ultrason Enerjisi	O <sub>3</sub> /US
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
			Elektrik Enerjisi	Elektrokimyasal Oksidasyon
		Anodik Oksidasyon		
		Elektro- Fenton		
	Enerji Gerektirmeyen	Alkali Ortamda Ozonlama		
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Katalizör				
Heterojen Prosesler	Katalitik Ozonlama	Fotokatalitik Ozonlama	Heterojen Fotokatalizör	

Hidroksil radikalleri üzerine temelleşmiş olan İYY'leri sulardaki organik kirleticilerin parçalanmasında sıklıkla kullanılır (Legrini vd., 1993). Bu tehlikeli materyallerin yok edilmesi reaktif oksijen türleri olan HO<sup>•</sup> ve O<sub>2</sub><sup>-</sup> tarafından başlatılır. Aktif türlerin oluşumunda fotoliz, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon ve heterojen fotokatalizasyon yöntemleri görev alır.

### 1.3.1. Fotoliz (UV ya da VUV)

Yöntemsulu çözelti içindeki organik moleküllerin ışın ile direk etkileşimini içerir. Önerilen mekanizma organik kirletici olan KF için aşağıdaki şekildedir.





Literatürde geçmiş yıllarda yapılan pek çok çalışma mevcut olup bu çalışmalar güncel olarak devam etmektedir. Seyreltik sulu çözeltilerdeki organik kirleticilerin giderimde çalışmaları günümüzde mevcuttur. Parasetamol'ün 5mmol/L çözeltisi 25 C<sup>0</sup>, saatte 20 litre akış hızına sahip ozon miktarı 9,8 mg/L olacak şekilde 90 dakika boyunca UV ile ışınlandığında materyalin %79'unun giderildiği bulunmuştur (Neamtu vd., 2013). Pestisit olarak kullanılan Tembotrione 120 dakika boyunca 254 nm'de UV ışınlarıyla ışınlandığında %82 giderim verimi sağlanmıştır (Calvayrac vd., 2013).

### 1.3.2. Hidrojen Peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

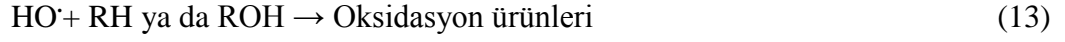
Yaygın bir kullanıma sahip olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> güvenli, etkili ve oldukça kolay kullanıma sahip kimyasal bir yükseltgendir. Organik kirlilikler için tek başına mükemmel değil fakat UV, metal tuzları ve ozon ile kombine edildiğinde mükemmel sonuçlar elde edilebilir.

- a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV: Hidrojen peroksitin fotolizi aracılığıyla HO<sup>•</sup> radikallerin oluşumuna dayanmaktadır.



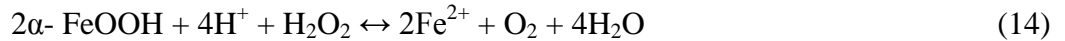
254 nm'de hidrojen peroksitin fotolizi hızı ozonunkinden yaklaşık 50 kat daha yavaştır. Bu teknik O<sub>3</sub>/UV yönteminden daha fazla miktarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve daha uzun süreli UV etkileşimi gerektirir.

- b) Fenton : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup>; Homojen katalizör olarak görev yapan metal ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arasındaki elektron transferi üzerine kurulu bir yöntemdir (Lücking vd., 1998; Safarzadeh-Amiri vd., 1996). Fenton reaktifi fenoller, formaldehit, pestisit, ahşap koruyucu ve plastik katkı maddesi gibi organik bileşenleri içeren çeşitli endüstriyel atıkları yok etmek için kullanılmaktadır (Lipczynska-Kochany vd., 1995; Pignatello, 1992). Bazı çalışmalar Fe(II)'nin çok fazla miktarda kullanılması HO<sup>•</sup> radikallerinin kendi kendini yok etmesine sebep olduğunu ve kirliliklerin giderim hızını azalttığını göstermiştir (Joseph vd., 2000).



2002 yılında içme sularından arseniğin giderilmesi çalışmasında 3 ppb olarak hazırlanan As(III) ve As(V) çözeltinin 30 dakikalık tepkime sonrasında toplam arseniğin giderilmesinde sağlanmışır (Jasudkar vd., 2012). Petrol atıkları ile kirlenmiş toprak örneklerinden hidrokarbonları asidik ortamdayedi gün içinde giderimi gerçekleştirilmiştir ve oldukça verimli sonuçlar alınmıştır (Ojinnaka, C., 2012).

- c) Fenton Benzeri Reaktif: ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ - katı) ; Fenton reaktifi olarak bilinen  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  karışımı içeren çözelti reaktivitesi oldukça yüksek olan ve sularda bulunan birçok organik kirliliklerin hızlıca parçalayan  $\text{HO}\cdot$  radikallerini üretir (Zhang vd., 2008). Fakat homojen Fenton proseslerindemir tuzu gerektirmesi, parçalanma öncesi atığın asitlendirilmesi ve işlem öncesi çözeltinin nötralizasyonu gibi birçok dezavantaja sahiptir (Brillas vd.,2009; Pham vd., 2009; Deng vd., 2008). Heterojen Fenton benzeri sistemlerde demir destekli katalizör olarak metalik demir ( $\text{Fe}^0$ ), goethit ( $\alpha$ -  $\text{FeOOH}$ ), manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ kullanılır. Bu kaynaklar arasında demir tozu kaynağı olarak GAC (Granular Active Carbon) ve Nafion membranlarda literatürde kullanılmıştır (Sabhi ve Kiwi, 2001; Lücking vd., 1998).Bu sistemlerin bazıları yavaştır, bu yüzden işlem sürecini hızlandırmak için UV, görünür bölge ışınları yada ultrason gibi yardımcı ek malzemelere ihtiyaç vardır (Zhou vd., 2010; Son vd., 2009; Zhou vd., 2008; Moura vd.,2005). Tepkime aşağıdaki eşitliği takip eder.



Katalizör olarak tek değerlikli demir nanopartiküllerinin kullanıldığı Fenton benzeri heterojen sistemlerde 4-kloro-3-metil fenol (KMF) biositinin giderim çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada pH 6,1'de başlangıç derişimi 0,7 mmol/L olan KMF giderimi için 0,5 g/L katalizör ve 3,0 mmol/L $\text{H}_2\text{O}_2$ kullanılmış

ve 15 dakika içinde biositin tamamının parçalandığı görülmüştür. Toplam organik karbon (TOK) değerleri ile etkinliği doğrulanmıştır (Xu ve Wang, 2011). 4-KF'nin yükseltgenme çalışmalarında ise 100 mg/L klorofenol için stokiometrik hidrojen peroksit ( $13\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-KF}$ ) ve 1-20 mg/L aralığında  $\text{Fe}^{3+}$  ( $565\text{-}28 \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ) kullanılmış ve 4-KF'nin daha küçük kısa zincirli aromatik bileşenlere dönüştüğü gözlenmiştir (Munoz vd., 2011). Yapılan bir başka çalışmada ise model kirlilik olarak 1,0 mmol/L derişimli 4-KF seçilmiş ve Fenton reaktifleri ise  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,125 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,50 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 3,0$  olarak değerlendirilmiş ve 40 dakikalık kataliz sonrasında klorofenolün yaklaşık %90'ının parçalandığı belirtilmiştir (Du vd., 2006).

- d) Foto Fenton ; İYY arasında  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton ve Foto-Fenton yöntemleri klorofenollerin gideriminde literatürde en çok çalışılan yöntemdir (Ghaley vd., 2001; Krutzeler ve Bauer, 1999). Katalizör olarak demir oksit ve goethit makul kaynaklar olarak kabul edilir. Geniş bir pH aralığında çalışılabilme, çözeltilerdeki demir iyonlarının kontrol altında tutulabilmesi ve birincil ışın kaynağı olarak güneş ışınlarından faydalanabilme olasılığına sahip olduğu için bu katalizörler tercih edilebilir (Ortiz de la Plata vd., 2010). Foto-Fentonise Fenton ve Fenton benzeri yöntemleri geliştirmek için kullanılmaktadır. UV ile ışınlama altında fotoliz ile  $\text{Fe}^{3+}$  komplekslerinin aracılığıyla  $\text{Fe}^{2+}$ 'nin yeniden oluşumu sağlanır (Kuo, 1999). Ayrıca bu süreç çözeltilerde demir iyonları elde etmek için  $\text{pH} = 3$ 'de etkindir. Fenton ve Foto-Fenton prosesler ile poli klorofenollerin giderimi karşılaştırıldığında Fenton prosesler ile sadece klorofenollerin küçük bir miktarının parçalandığı gözlenirken foto Fenton proseslerde ise %78 mineralizasyon başarılmıştır (Ormad vd., 2001). Tepkime mekanizması şu şekildedir:



Ana materyal olarak 155,6  $\mu\text{mol/L}$  4-KF ve 0,5 g/L katalizörün kullanıldığı çalışmada  $\text{H}_2\text{O}_2:4\text{-KF}$  oranı 13,5:1,0 olarak belirlenmiş ve yapılan bu giderim çalışmasında karanlık Fenton, görünür Fenton ve foto Fenton karşılaştırmaları yapılmıştır (Catrinescu vd., 2012). Ayrıca yapılan bir başka çalışmada yaklaşık 200 mg/L fenolün foto Fenton çalışmalarında  $\text{pH} = 3,0$   $\text{H}_2\text{O}_2 = 30,0 \text{ mmol/L}$



$[Fe^{2+}] = 0,8$  mmol/L olarak belirlenen deneysel şartlarda fenolün Fentonsisteminde %41'i mineralize olurken 120 dakika içinde foto Fenton durumunda %96'ı mineralize olmaktadır (Kavitha ve Palanivelu, 2004). Bu giderim ve mineralizasyon değerleri oldukça etkin görünmektedir.

### 1.3.3. Ozon (O<sub>3</sub>)

Ozonlama, içme sularının dezenfeksiyonu, bakteriyel açıdan sterilizasyonu, koku, algler ve organik türlerin gideriminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır fakat atık su uygulamaları yüksek enerji talebinden dolayı sınırlıdır (Gottschalk vd., 2000; Abe ve Tanaka, 1996).

- a) Ozonlama (O<sub>3</sub>): Ozonlama atık sulardaki çeşitli organik kirliliklerin yıkımı ve yükseltgenmesi için önemli tekniklerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır (Ikehata vd., 2006). Kişisel kullanım ve farmasötik atıklar için etkin bir iyileştirme tekniği olduğu kanıtlanmıştır (Lee ve Von Gunten, 2010; Wert vd., 2009). Ozonlama, direk ve indirek model olmak üzere iki türdür. İndirek yöntemin ilk adımı uyarılmış hidroksil iyonlarının oluşumunu hızlandırarak ozonun bozulmasıdır. İkinci adımda ise HO<sup>•</sup> radikallerinin oluşumudur. Direk ozonlamada, ozonun parçalanması pH=2 de uygulandığında HO<sup>-</sup> iyonlarının davranışı oldukça yavaş olduğu için HO<sup>•</sup> radikallerinin oluşumu sınırlıdır (Straehelin ve Hoigne, 1982). Andreozzi ve Marotta (1999), sulu çözeltideki 4-klorofenolün ozonlama çalışmalarında sistemin reaktivitesinin pH'nın etkilediğini ve sadece bir kısım klorun açığa çıktığını gözlemlemişlerdir. Yang vd. (2007), titanyum oksit nano partikülleri tarafından katalizlenmiş nitrobenzenin ozonlamasını araştırmışlardır ve tek başına ozon ile karşılaştırıldığında nitrobenzenin giderim verimini katalist varlığında kontrol edildiği belirtilmiştir. 4-KF ile yapılan diğer bir çalışmada, 1L'lik reaktörde saatteki akış hızı 5,44 g/saat olan ozon ile derişimi 100 ve 200 mg/L olarak hazırlanan klorofenolün ozonlanmasında 100 mg/L 4-KF'nin 15 dakika sonunda 200 mg/L 4-KF'in ise 30 dakika sonunda tamamen bittiği gözlenmiş ve TOK değerleri ile %40 mineralizasyon sağlandığı belirtilmektedir (Dantas vd., 2008).

- b) Fotolitik Ozonlama: ( $O_3+UV$ );İleri yükseltgenme yöntemlerinden biri olan fotolitik ozonlama toksik organik bileşenlerin giderilmesinde tek başına ozonlamadan daha etkindir. Ozon ile doyurulmuş yöntemin temelinde 254 nm dalga boyuna sahip UV ışını ile ışınlama vardır.



Ku ve Lin (2002), memeliler ve kuşlar için oldukça tehlike arz eden pestisit olan organik fosfat türevi olan foratın 20 mg/L'lik çözeltisinin fotolitik ozonlama çalışmasında 254 nm dalga boyuna sahip ve ışın yoğunluğu 31,2 W/m<sup>2</sup> olan UV ışın kaynağı ve saatte 50 litre ozon üreten kaynak kullanılarak ilk 20 dakika içinde foratın %90'dan fazlasının parçalandığını belirtmektedirler. Malathion ve parathion organofosfatların 200 µg/L'lik örnekleri 254 nm dalga boyuna sahip UV ışını ve 2,0 g/L ozon kullanılarak 90 dakika boyunca ışınlandığında ortamda 2,0 µg/L malakso ve 8,0 µg/L parakson kaldığı rapor edilmiştir. Bu değerler sırasıyla %95,6 ve %92,3 giderim verimine eş değerdir (Bedük vd., 2002).

- c) Ozonlama + Kataliz: ( $O_3+H_2O_2$ ,  $O_3+Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ); Homojen ve heterojen katalizörler ile kombine olmuş ozonlama koku, renk ve inatçı organik atıkların mineralize olmasında sıklıkla kullanılır. Homojen fazda katalizör olarak çoğunlukla geçiş metal iyonları kullanılır (Kasprzyk vd. , 2003).Son zamanlarda oldukça zor parçalanan organik kirliliklerin mineralizasyonunu artırmak için ozonlama prosesleri beraberinde aktif karbonda kullanılmaktadır (Alvarez vd., 2006, Beltran vd., 2006; Mendez-Diaz vd., 2005). Bu katalizörler yüksek derişimde hidroksil radikalleri üretmek için ozonu parçalar ve sürecin verimliliğini artırır. İşlem sonrası katalizörün ortamdandan ayırma kolaylığı sağlama ve işlem maliyetini düşürmek için bu metal iyonları metal oksit ya da aktif karbon gibi katı faz üzerine de desteklenmiştir (Khan ve Jung, 2008). Bazı çalışmalarda klorofenollerin yükseltgenmesini geliştirmek için homojen katalizör olarak  $O_3/H_2O_2$  kombine sistemleri de kullanılmaktadır. Ancak bu her zaman

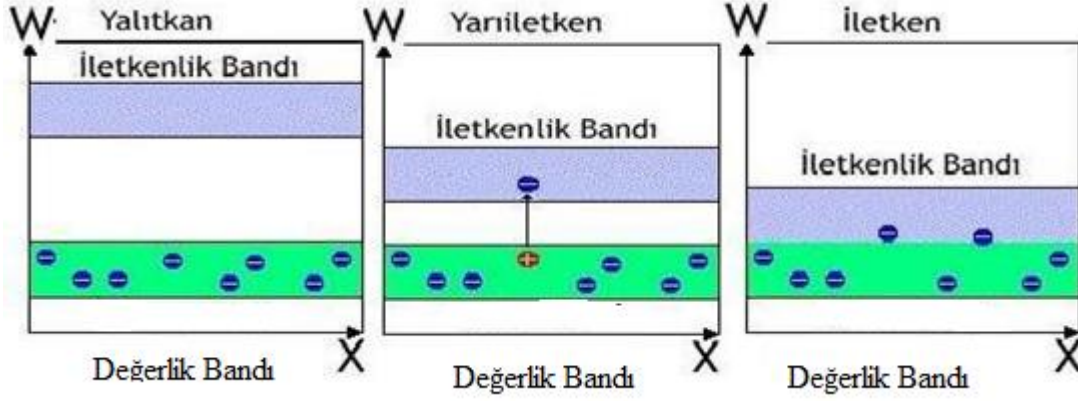
avantajlı olmayabilir. Bu durumda hedef molekülün oksidasyonunu artırmak için HO<sup>•</sup> radikalının fazlasına ihtiyaç duyulur. Dolayısıyla ışının yokluğunda ya da varlığında ozon ile birlikte Fe<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> iyonları kullanılır (Sedlak ve Hoigne, 1997; Abe ve Tanaka, 1996).

#### **1.3.4. Fotokataliz (Heterojen Proses)**

Bu kısımda tez konusunu teşkil eden fotokatalitik yöntemlere dair literatür verileri daha ayrıntılı tartışılmıştır.

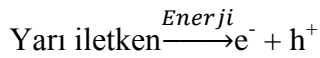
Yarı iletkenin ve düşük enerjili UV-A ışınının bir arada işleyişine dayanan heterojen fotokataliz prosesi sudan foto üretim vasıtasıyla hidroksil radikallerinin üretimi ile inatçı, tepki vermeyen klorlanmış aromatik bileşenlerin giderimi için son yıllarda tasarlanmış bir teknolojidir. Yukarıda verilen yöntemlerle kıyaslandığında yarı iletkeninin ucuz oluşu ve bütün kirleticilere karşı etkin olması yüzünden daha caziptir (Bard, 1979). Bu yarı iletkenler alkanlar, alkenler, fenoller, aromatik karboksilik asitler, boyalar ve pestisitler gibi çeşitli bileşenlerin gideriminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Pelizzetti vd., 1993).

Dış atmosferden uyarıcı bir etki gelmediği sürece yalıtkan olan ancak ısı, ışık, magnetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında değerlik bandındaki elektronlarından bir kısmının iletkenlik bandına geçerek iletkenlik özelliği kazanan ve iletkenlik bandında 4e<sup>-</sup> bulduran maddeler yarı iletken özellik gösterir. Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanması geçici olup dış etki kalkınca elektronlar tekrar ait oldukları banda dönerler. Bir maddeyi elektriksel bakımdan iletken hale getirmek için dışarıdan bir enerji uygulanması gerekir ki bu durumda enerji miktarı üç ayrı enerji bandına geçişi mümkün kılar. Bunlar Şekil 4'de görüleceği gibi iletkenlik bandı, yasak band ve değerlik bandıdır.



Şekil 4. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlere ait band enerji seviyeleri.

Heterojen katalizör olarak görev yapan bu yarı iletkenlerdeki elektronların hareketi “Bant Teorisi” ile açıklanır. İletken maddelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirine yapışık durumda iken yalıtkan maddelerde iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerdeki bu enerji farkı yalıtkanlara oranla daha azdır. Değerlik bandında bulunan elektronlar çekirdeğin çekim gücünden dolayı yörüngelerinden çıkamazlar. Bunların serbest hale geçebilmesi için dışarıdan yarı iletkeninin bant boşluk enerjisine eşit olacak miktarda bir enerji ile değerlik bandının uyarılması gerekmektedir. Bu enerjiyi alan elektron değerlik bandından (DB) çıkar ve yasak bölgeyi geçerek iletkenlik bandına (İB) ulaşır. Bu geçiş esnasında arkasında bir oyuk bırakır ve bu oyuk elektron boşlukları ( $h^+_{DB}$ ) olarak kabul edilirken iletkenlik bandına geçen elektron sayesinde bantta elektron bakımından beslenir ( $e^-_{IB}$ ).



Yarı iletken üzerinde oluşan bu  $e^-/h^+$  çiftleri indirgen ve yükseltgen özellik göstererek redoks tepkimelerini temas ettiği türlerle etkileşir. İndirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinde görev alan bu yarı iletkenler yüzeyinde reaktif bölgeler oluşturmak için kullanılan etki materyali ışık ise bu yarı iletken “Fotokatalizör” adını almaktadır. Literatürde fotokatalitik çalışmalarda oldukça çeşitli fotokatalizörler üzerinde çalışmalar mevcuttur.

Bu dezavantajları ortadan kaldırmak,  $TiO_2$ 'nin foto aktivitesini artırmak için son zamanlarda birçok çalışmalar yapılmıştır (Sun vd., 2009; Asiltürk ve Sayılkan,

2009;Tomas vd., 2009; Binitha vd., 2009; Ji vd., 2009; Xu vd., 2009; Peng vd., 2008; Ren vd., 2007;Geng vd., 2006; Chao vd., 2003; Lin vd., 1999). Yapılan bu çalışmalar göstermektedir ki bir katalizörün fotokatalitik aktivitesi kristal yapısından, yüzey alanından, boyut dağılımından, gözenekliliğinden, band boşluğu ve yüzey hidroksil grubu yoğunluğundan etkilenebilir (Sakthivelvd., 2004). Elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmesi çok hızlı olması nedeniyle son yıllardaki araştırmaların çoğu tepkime hızının yavaşlatılması üzerine odaklanılmıştır. Bu düşünceyle yarı iletkenin geçiş metalleri (Co, Cu, V, W, Fe), metaloid (B,Si, Ge, As, Sb, Te, Po), soy metal (Ru,Ag, Pt, Os, Au, Ir, Rh, Pd), ametal yada zengin  $\pi$  elektron sistemine sahip boyalar (porfirin, rutenyum bipridil kompleksleri, siyaninler, rodamin, metal ftalosiyeninler) ile sensitizasyonu sağlanmıştır (Borgarello vd., 1980). Bu tür metal ve boyalar ile katkılandırma ile beraber fotokatalizörün elektron-çukur çiftinin birleşmesi büyük bir ölçüde azaltılmıştır. Görünür bölge ışınlarıyla dikloroasetatın ( $\text{Cl}_2\text{COO}^-$ ) giderimi için Ti/Fe oksit kolloidi (Bahnemann vd., 1994), krom(III) yüklü  $\text{TiO}_2$  ve kobalt(II) yüklü  $\text{TiO}_2$  özellikle NO ve  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 'nin gaz fazı parçalanmasında aktif katalizör olabileceği bulunmuştur fakat katkı maddesinin ortamdan süzme zorluğu yüzünden atık su arıtımında bu materyaller test edilmemiştir (Yamashita vd., 1999). Fotovoltaik hücrelerde kullanılabilen rutenyumun trimer kompleksleri boya duyarlı  $\text{TiO}_2$ 'ler foto elektrokimyasal amaçlar doğrultusunda geliştirilmiştir (Gratzel, 1995; O'Regan ve Gratzel, 1991).  $\text{TiO}_2$  esaslı katkı maddesi olarak sodyum hegzakloro platinat'ın ( $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ ) sol-jel prosesi ile hazırlanması ile üretilen bir tip fotokatalizörden bahsedilmektedir (Kisch vd., 1998; Zang vd., 1998). Bu fotokatalizörlerin görünür ışık altında ışınlanmasıyla fotoakım oluşmaktadır. Hedef molekül olarak 4-KF'ün kullanıldığı test çalışmasında detoksifikasyonun görünür bölge içerisinde mümkün olabileceği açıklanmıştır. Sayısız organik madde ile çalışılmasına karşın fotokatalitik araştırmalar büyük çoğunlukla aromatik maddelerin giderimi üzerine yoğunlaşmıştır (Pozan ve Kambur, 2013; Song vd., 2012; Zuggle vd., 2012; Satuf vd., 2008; Millsa vd., 2003). Fenol ve türevleri dayanıklıları ve sudaki çözünürlükleri nedeniyle üzerinde en çok çalışılan maddelerdir. Bu kirleticileri ortamdan uzaklaştırmak için kullanılmakta olan birçok yöntem mevcuttur ancak her yöntemin kendine özgü bir sıkıntısı bulunmaktadır. Kimyasal yükseltgenme oldukça pahalı bir yöntem iken ozonlama ise çok büyük enerji gerektiren bir yöntem olup biyogiderim ise çok az miktarda kirleticinin bulunduğu küçük hacimli örneklere uygulanabilmektedir. Bu nedenle heterojen fotokataliz

yarı iletkenlerin çok ucuz ve aromatik maddeleri parçalayacak kapasitede oluşları sebebi ile kullanılmakta olan diğer yöntemlerden daha elverişlidir.

#### 1.3.4.1. Fotokatalizde Kullanılan Fotokatalizörler

Fotokatalizörler düşük enerjili UV-A ışınları ile etkileşerek katalizör yüzeyinde kuvvetli oksitleyici ve indirgen aktif alanlar meydana getiren yarı iletkenlerdir. Yüzeğe tutunan organik kirleticiler, bakteriler ve sayısız etkenler bu yükseltgen merkezler tarafından kolaylıkla bertaraf edilebilir. Katalizör ışığı absorbe ederek yüksek enerjili hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkime başlatılır. Bazı yarı iletkenlerin yasak enerjileri (eV) ile aktive olduğu dalga boyları (nm) Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Bazı yarı iletkenlerin yasak enerjileri (eV) ile aktive olduğu dalga boyları (nm).

	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdS	SnO <sub>2</sub>	GaAs	GaP	CdSe	WO <sub>3</sub>	ZnO
eV	3,2	5,0	2,2	1,1	3,4	2,5	3,5	1,4	2,3	1,7	2,6	3,3
nm	387	250	565	1125	520	497	318	887	540	730	443	390

Anilinin yükseltgenmesi çalışmasında zirkonyum dioksit katalizörü beraberinde yedi farklı fotokatalizör denenmiştir. Anilin parçalanmasıyla ürün oluşumu 254 nm’de ışınlama (6W) ile daha fazla olduğu ve UV bölgede ZrO<sub>2</sub> fotokatalizörünün diğer katalizörlerden daha aktif olduğu rapor edilmiştir. Ancak görünür bölgeye yakın (365 nm) ışınlama da ise ZrO<sub>2</sub> diğer katalizörler arasında üstünlüğünü kaybeder (Karunakaran ve Senthilvelan, 2005). Ayrıca ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> eşliğinde eosin Y ve metilen mavisinin 365nm’de(400W yüksek basınçlı cıva lamba) fotokatalitik bozundurulmasında TiO<sub>2</sub>’nin daha elverişli bir katalizör olduğu belirtilmiştir (Moafi vd., 2010). Yapılan bu fotokataliz çalışmalarında aynı katalizör olumlu sonuç verirken diğer bir çalışmada olumsuz yanıt verebilir. Burada ışın kaynağı, katalizörün tanecik boyutu, pH, çözelti ortamı gibi faktörler fotokatalizörün davranışını etkileyebileceği belirtilmiştir. Benzer durumu yasak enerji aralığı 2,2 eV olan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fotokatalizleri değerlendirebiliriz. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve TiO<sub>2</sub> katalizörlerinden oluşan fenolün 8W’lık 254nm’de UV lamba ile 150 dakika boyunca ışınlanmasından ilk 10 dakikada bütün fenolün giderimi sırasıyla ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklindeyken 90.

dakikadan sonra durum değişmiştir. Bu katalizörler eşliğinde giderim sabit kalırken  $TiO_2$  varlığında fenolün giderimi devam etmektedir. Çünkü fenolün fotokatalizi boyunca oluşan ara ürünler hem fenolün adsorpsiyonun engellemekte hemde katalizörün yüzeyine sıkı bir şekilde tutunduğundan fotokatalitik aktivite düşmektedir (Valenzuela vd., 2002). Kombine fotokatalizörlerde oluşan sinerjistik etkiden dolayı karışım halindeki fotokatalizörler daha fazla foto aktivite göstermektedir.  $WO_3$  (2,6 eV),  $Fe_2O_3$ 'den (2,2 eV) daha aktif olduğu bilinmesine rağmen  $WO_3/Fe_2O_3$  kompoziti fenolü UV altında 3,8 kat ve görünür bölgede 2,1 kat daha fazla giderdiği belirtilmektedir (Bi ve Xu, 2013).

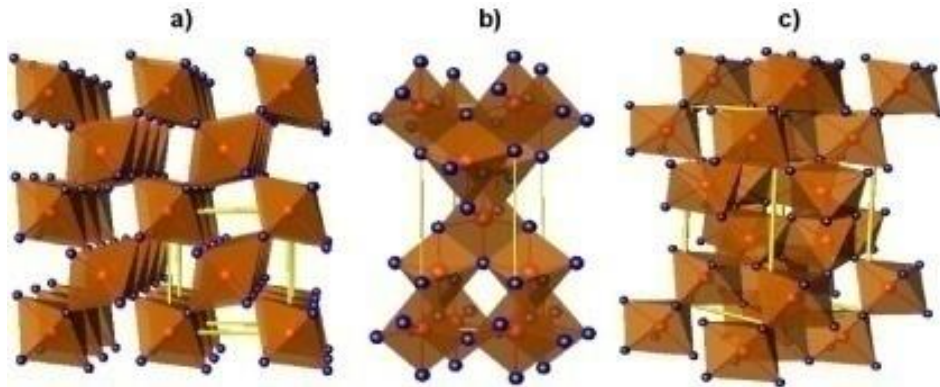
Bu kadar sınırsız fotokatalizör arasında en popüler olan sıklıkla kullanılan şüphesiz titanyum dioksittir.  $TiO_2$ , toksik kimyasalların uzaklaştırılmasında çok geniş uygulama alanına sahip olması, çevre dostu, toksik olmaması, ucuz, laboratuvar şartlarında sentezlenebilmesi ve özellikle çevre dostu olması yüzünden diğer katalizörlerden daha önemli olmaktadır (Guo vd., 2012; Mesgari vd., 2012; Wang vd., 2006; Chen vd., 2005; Ranjit ve Willner, 1998).

#### 1.3.4.2. Titanyum Oksit ( $TiO_2$ )

Doğal olarak meydana gelen titanyum dioksit formu saf olarak bulunmamakta demir titanyum dioksit ( $Fe_3TiO_3$ ) cevherlerinden elde edilmektedir. Isı ve ışın stabilitesi yüksek olan E171 gıda katkı maddesi olarak bilinen  $TiO_2$  gıda sektöründe beyaz pigment ve nem tutucu olarak kullanılmaktadır. Sahip olduğu yüksek refraktif indeks ( $n=2,4$ ) ve parlak beyazlıktan dolayı pigmentler için etkili bir opaklaştırıcı olmaktadır. Gıda sektörünün yanında kozmetik, tıp, eczacılık, boya, plastik, kâğıt, seramik ve cam endüstrisi, uzay ve havacılık sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek foto iletkenliği, hazır elde edilebilmesi, düşük maliyeti ve yüksek oksitleyici özelliğinden dolayı foto elektrokimyasal araştırmalarda en çok kullanılan yarı iletkenidir. Titanyum dioksitin fotokatalitik özellikleri 1967 yılında Akira Fujishima tarafından keşfedilmiş (Fujishima, 2005) ve 1972 yılında yayınlanmıştır (Fujishima, 1972). Bu yarı iletkenin yüzeyi 400 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip ışınlar ile ışınlandığında yüzeye tutulan su hidroliz olur ve bu olay Honda-Fujishima etkisi olarak bilinir. Artık bundan sonra birçok faktörler tarafından kirlenmiş su ve havadaki organik uçucu maddelerin oksidasyonunu, antibakteriyel uygulamalar, ışık saçılmasını önleme, koku giderme, buğulanmayı önleme ve kanser tedavisi gibi alanlarda

kullanılmak amacıyla  $TiO_2$ 'nin uygulamaları hızlı bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır (Hsuve Sheu, 2004; Watthanaarun vd., 1995).

Doğal titanyum dioksitte beş tip kristal yapı bulunmaktadır. Bunlar; rutil, anataz, brokit, monoklinik ve ortorombik tipidir. Fakat monoklinik ve ortorombik  $TiO_2$  fazları Almanya'nın Ries kraterlerinde bulunun granitimsi yapı taşları şeklinde bulunan istisnai iki yapıdır (El Goresy vd., 2001; El Goresy vd., 2000). Yaygın olarak kullanılan üç formu anataz, brokit ve rutil tipidir (Şekil 5). Bu tiplerin üçü de aynı kimyasal formülü  $TiO_2$  kullanılarak tanımlanır. Anataz ve brokit formalarının yüksek sıcaklıkta ısıtılması durumunda bu yapılar  $TiO_2$ 'nin rutil formuna dönüşme eğilimi gösterdiğinden dolayı en çok bulunan türü olarak gözükmektedir. Kalsine olmuş  $TiO_2$  özellikle rutil oldukça kararlıdır ve su içerisinde çözünmez sadece oldukça asidik bir ortamda çözünme gösterir (Wrinkler, 2003). Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta fakat sadece anataz formdaki  $TiO_2$ 'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir (Bahnmann vd., 1991; Ollis vd., 1991). Anataz ve rutil tetragonal kristal yapıda olmalarına rağmen her iki molekülün kristal simetrileri aynı fakat ara yüzey açıları birbirlerinden oldukça farklıdır. Brokit ise ortorombik kristal yapı göstermektedir.  $TiO_2$ 'nin değerlik yasak enerji aralığının diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olması, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olması, toksik özelliğinin bulunmaması ve de maliyetinin düşük olması bu kabulü destekleyen önemli parametrelerdir (Linsebigler vd., 1995).

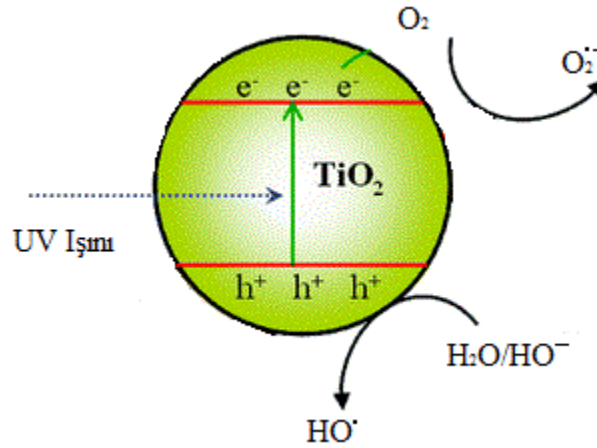


Şekil 5.  $TiO_2$  yarı iletkenlerine ait kristal formları: a) brokit b) anataz c) rutil.

n-Tipi bir yarı iletken olan  $TiO_2$ 'nin iletkenlik ve değerlik bandı arasında uygun enerji farkı olduğu için fotokatalitik çalışmalarda güneş ışığının doğal UV aralığından faydalanabilir (Saravanan vd., 2009).  $TiO_2$ 'nin bu yasak enerji aralığı (anataz: 3,2 eV, rutil:

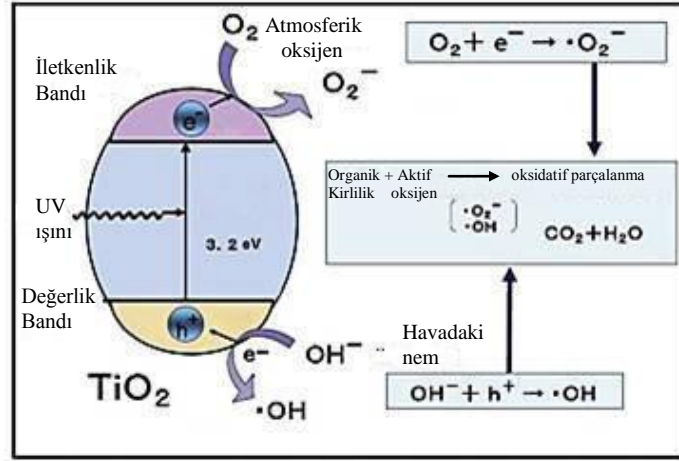


3,03 eV) ZnO (3,3 eV) ve SnO<sub>2</sub> (3,6 eV) gibi yarı iletkenler ile kıyaslandığında nispeten daha küçüktür (Schiavello, 1997). Bu yüzden titanyum dioksit 387 nm'den daha küçük UV ışınlarını absorblama özelliğine sahiptir. Hedef yarı iletkenin yasak enerji aralığına eşit yada daha büyük fotonların TiO<sub>2</sub>'yi uyarmasıyla fotokatalitik tepkimelar başlatılır ve sonuç olarak fotokatalizde önemli görevleri üstlenecek elektron-boşluk çiftlerinin oluşması ve yüzeye göç etmesi sağlanmış olur (Şekil 6)(Chun vd., 2000).



Şekil 6. TiO<sub>2</sub> yarı iletkeninde elektron transferi mekanizması.

Oluşan elektron boşlukları (h<sup>+</sup>) yükseltgenme proseslerinde, elektronlar (e<sup>-</sup>) ise indirgenmede proseslerinde kullanılarak redoks tepkimeleri gerçekleşmeye başlar. Bu elektron boşlukları pozitif hidrojen katyonunu ve hidroksil iyonlarını oluşturmak için suyu parçalar. Bu iyonlar daha sonra yükseltgenme gücü yüksek olan hidroksil radikallerin oluşmasına sebep olur. Aynı zamanda elektronlar, süperoksit anyonunu (O<sub>2</sub><sup>·-</sup>) oluşturmak için oksijen molekülü ile tepkime verirler. Bu süperoksit anyonu ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve HO<sub>2</sub><sup>·</sup> radikallerinin oluşumu aracılığıyla HO<sup>·</sup> radikallerinin oluşumuna katkıda bulunur (Min Teh ve Mohamed, 2011). TiO<sub>2</sub>'nin sulu süspansiyon içerisindeki HO<sup>·</sup> radikalleri en verimli radikal türleri olduğu bulunmuştur. Organik maddeyi oluşturan moleküllerdeki karbon-karbon, karbon-hidrojen, karbon-azot, karbon-oksijen, oksijen-hidrojen ve azot-hidrojen bağlarının bağlanma enerjileri sırasıyla 83, 99, 73, 84, 111 ve 93 kcal/mol iken hidroksil radikallerin ve boşlukların enerjileri 120 kcal/mol veya daha yüksektir. Dolayısıyla bu bağları kolaylıkla kırabilir. Işınlanmış TiO<sub>2</sub> üzerinde meydana gelen fotokatalitik tepkimelerin genel mekanizması Şekil 7'de gösterilmektedir.



Şekil 7. UV ışınları ile uyarılmış  $\text{TiO}_2$  üzerindeki fotokatalitik mekanizma.

UV ışınları ile uyarılmış  $\text{TiO}_2$  taneciğinin yüzeyindeki tepkimeler aşağıda sıralanmıştır.

1.  $\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$  elektron-çukur çiftlerinin oluşması
2.  $\text{TiO}_2(h^+) + \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^\cdot + \text{H}^+$  yüzeyde adsorplanmış su molekülü ile tepkimesi ve katalizör yüzeyine  $h^+$  göçü
3.  $\text{TiO}_2(e^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}$  elektron transferinde akseptör olarak moleküler oksijen davranır ve katalizör yüzeyine  $e^-$ 'lar göç eder.
4.  $\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$
5.  $\text{O}_2^{\cdot-} + 3\text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{HO}^\cdot + 3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^-$
6.  $2\text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$
7.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2(e^-) \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^- + \text{HO}^\cdot$
8.  $\text{HO}^\cdot + \text{Organik madde} \rightarrow \text{Araürünler} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  yarı iletken yüzeyinde oluşmuş olan hidroksil radikalleri tarafından adsorplanmış olan organik maddelerin parçalanması

TiO<sub>2</sub>, diğ er yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına karş ın, birçok organik bileş iğ in fotokatalitik degradasyonu oldukça yavaş meydana gelmektedir. Bunun sebebi üç ana faktöre bağ lanabilir. İlk olarak, TiO<sub>2</sub> yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3,0-3,2 eV yasak enerji aralı ğ ına sahiptir ve düşük enerjili UV-A ış ık ( $\lambda$ 387nm) veya görölür ış ık ile uyarılabilir. İkinci faktör ise; bu UV-A ış ık ( $\lambda$ 387nm) veya görölür ış ık tüm güneş tayfının yalnızca %4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ış ığ ının ve görölür ış ığ ın kullanımını engellemektedir. Güneş ış ığ ının sadece %5 den daha az bir kısmını absorplayabilmektedir. Son faktör ise, TiO<sub>2</sub> partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleş me hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğ inin düş mesine neden olması ve organik kirleticilerin TiO<sub>2</sub> fotokatalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğ in düş mesine neden olmasıdır.

Günümüzde, TiO<sub>2</sub>'in fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla birçok metot kullanılmaktadır. Bunlara; katalizör yüzeyinin 5-sülfosalisik asit, askorbik asit, rutenyum(III) tris bipyridin, benzoik asit gibi reaktiflerle modifiye edilmesi (Li vd., 2005; Ou vd., 2005; Bossman vd., 2003; Bossmann vd., 2001), katalizöre bir geç iş metalinin yüklenmesi (Stengl vd., 2009; Xu vd., 2009; Shi vd., 2009; Fan vd., 2006), katalizöre metal iyonu aş ılanması (Anpo vd., 2007; Kitano vd., 2007; Wu ve Chen, 2004; Zheng vd., 2002;), aktif karbon ve zeolit ile kaplama, metal oksit ekleme, polimerlerle yüzey modifikasyonu, azot, karbon gibi ametallerle katkılandırma (Xu vd., 2008, Valentin vd., 2007, Lin vd., 2007, Yang vd., 2007) gibi yöntemler fliteratürde yer verilmektedir. Yüzey modifiye edicileri hidrofilik -COOH, -SO<sub>2</sub>OH, -OH ve hidrofobik fenil grupları aracılığ ıyla polar ve apolar çözücülerde iyi bir dağılım kapasitesi sağ lar ayrıca TiO<sub>2</sub> yüzeyinde kirliliklerin göç hızını artırmasının yanındageniş bir dalga boyu aralı ğ ında cevap verme özelliğ ini artırır (Li vd., 2005).

Pek çok değ iş ik organik madde ile çalı ş ılmasına karş ın, fotokatalitik giderim araşt ırmaları büyük ölçüde aromatik maddelerin parçalanması üzerinde yoğunlaş mıştır. Bir veya daha fazla kovalent bağ lı klor atomları içeren fenol türevleri, biyolojik giderimi oldukça zor ve sudaki dayanıklılıkları yüksek olduğ u için en çok çalı ş ılan konulardan biri olmuştur (Dass vd., 1994; D'Oliveira vd., 1993; Matthews ve Mcevoy, 1992). Yukarıda da değ inildiğ i gibi N, C, S, B ve P gibi ametal katkılar, TiO<sub>2</sub>'nin yasak enerji aralı ğ ının istenildiğ i gibi daraltılmasını elde etmek için en iyi adaylardır (Jagdale vd., 2008; Lu vd., 2008; Zheng vd., 2008; Ohno vd., 2004; Sakthivel ve Kisch, 2003). Karbon 2p, azot 2p ve kükürt 3p orbital elektronları ile TiO<sub>2</sub>'nin değ erlik bandının bir araya gelmesi metal

yüklenmiş  $\text{TiO}_2$ 'nin yasak enerji aralığının azalmasına sebep olur ve absorpsiyonun düşük enerjili bölgeye kaymasına sebep olur (Mai vd., 2009; Ao vd., 2009; Wong vd., 2008; Peng vd., 2008; Umebayashi vd., 2003). Bor yüklü  $\text{TiO}_2$  yapısındaki bor atomları granülün topaklanmasını geciktirdiği ve brokitten anataz faza geçişi kontrol ettiğini ve görünür bölgedeki absorpsiyonun kırmızıya kaydığı belirtilmiştir (Xu vd., 2009). Yapılan çalışmalarda C, S ve N gibi ametal katkılandırılmış  $\text{TiO}_2$ 'nin degradasyon tepkimelerindeki fotokatalitik aktivitesinin katkısız  $\text{TiO}_2$ 'ye oranla daha yüksek olduğunu gösteren önemli çalışmalar mevcuttur (Cong vd., 2007; Sakthivel vd., 2003; Ohno vd., 2003;). Metal iyonlarının etkisi bazı çalışma sonuçlarına göre pozitif, bazılarında ise negatiftir; metal iyonu ile katkılandırma yasak enerji aralığını daraltmakta fakat yük taşıyıcılar için birleşme merkezi oluşturduğundan aktiviteyi azaltmaktadır. Pek çok araştırmacı ametaller ile katkılandırmanın daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Ancak, metal/ametal iyonlarının  $\text{TiO}_2$ 'nin elektronik özelliklerine ne katkısı olduğu, fotokatalitik aktivite üzerindeki rolleri anlaşılamamıştır.

Fotokatalitik etkinliği artırmak için uygulanan yüzey modifikasyon tekniklerinden biri olarak boya duyarlı yarı iletkenler düşünülebilir. Verimliliği yüksek olan boya duyarlılaştırıcılar yüksek adsorpsiyon kapasitesine, daha geniş bir absorpsiyon aralığında çalışabilme olanağı sunma ve elektron transferi esnasında enerji kaybını azaltmak için band yapılarının eşleşmesine izin verdiği için uygun adaylardır (Giribabu vd., 2007; Meyer, 2005). Örneğin görünür bölgedeki yüksek absorpsiyon, yüksek foto ve termal kararlılığı olan perilen tetrakarboksilik diimit (PTKDİ), konjuge  $\pi$  bağları arasındaki  $\pi$ - $\pi$  güçlü etkileşimleri yüzünden kuvvetli elektron afinitesine ve elektron hareketine sahiptir. Bu elektron hareketliliği fotokatalitik aktivitenin zenginleşmesine sebep olduğu açıklanmıştır (Dimitrakopoulos ve Malenfant, 2002; Yakimov ve Forrest, 2002).

#### **1.4. Boyar Maddelerle $\text{TiO}_2$ 'nin Duyarlaştırılması**

$\text{TiO}_2$ 'in kısmen büyük yasak enerji aralığından (3,2 eV) dolayı değerlik tabakasındaki elektronu iletkenlik tabakasına geçirecek ışının enerjisinin yüksek olması gerekir. Bu geçişi genellikle dalga boyu 400 nm den küçük olan ışınlar sağlayabilir. Boyar maddeler ile hassaslaştırma tekniği, yakın bir zamanda yarıiletken fotokatalizörlerin daha verimli ve daha ucuz olabilmesinde önemli bir rol oynayabileceği yenilikçi bir yöntemdir. Ftalosiyanın ya da boya yüklenmiş  $\text{TiO}_2$ 'de çok daha düşük enerjili ışınların varlığında

ftalosiyanın LUMO seviyesindeki bir elektron  $TiO_2$ 'in iletkenlik tabakasına geçerken foto uyarılma ile oluşan  $TiO_2$ 'in değerlik tabakasındaki elektron boşluğu ftalosiyanın HOMO düzeyine taşınır. Bu geçişler neticesinde uyarılmış halin etkinliği ve fotokatalitik etkinliğin artması beklenir. Sensitizer olarak adlandırılan bazı boyar maddeler bu enerji boşluğunu azaltarak boya üzerinden elektron aktarımı ile  $TiO_2$ 'in fotokatalitik etkinliğini artırır. Dolayısıyla  $TiO_2$ 'in boya sensitizasyonu, daha etkin katalizör sistemlerin üretimini, fotokatalitik davranışın görünür bölgeye kaymasını ve daha kolay elektron aktarımı ile güneş pillerinin üretimini olanaklı kılar.

- Boya yüklü  $TiO_2$  ile fenol giderimi çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Boyar madde olarak Eosin Y ve yardımcı katalizör olarak platinin kullanıldığı 40 mg/L fenolün optimum şartlar altında (pH=7, yüklenen katalizör= 0,8 g/L, %5 Pt, ışın kaynağının yoğunluğu= 100 mV/cm<sup>2</sup>) gideriminde %93 verim sağlanırken bu araştırma duyarlaştırma olmadan yalnızca  $TiO_2$  varlığında ışınlandığında %46 verim elde edilmiştir (Chowdhury vd., 2012).

Duyarlaştırıcı olarak kullanılan N719 kodu ile bilinen ticari boya olan cis  $Ru(dcbpy)_2(NCS)_2$  boyası ile duyarlaştırılmış  $TiO_2$ (14 mmol/L x 28 mmol/L) ince filmleri ile yapılan fotokatalitik çalışmada pH=4 ve 300W'lık ksenon lamba (4,0  $\mu W/cm^2$ ) kullanılarak 10 mg/L 4-KF'ün iki saat sonra %99'unun parçalandığı tespit edilmiştir (Qin vd., 2012).

Nano boyuttaki  $TiO_2$ 'nin (CS  $TiO_2$  = 8-10 nm) eosin Y(EY) ve fluorescein (FL) ile sensitizasyonun da oluşan materyallerin fotokatalitik özellikleri farklı substitüe olmuş klorlanmış fenoller üzerinde araştırılmıştır. EY-CSTiO<sub>2</sub>'nin optimum şartlarda (t=5 saat, 400W yüksek basınçlı cıva lamba, 220  $\mu W/cm^2$ , 1 g/L katalizör) 50 mg/L klorofenol, 2,4-diklorofenol (DKF) ve 2,4,6-triklorofenol'un (TKF) fotokatalitik gideriminde sırasıyla %76, %58 ve %74 verim elde edilmiştir. Fluorescein ile sensitize olmuş  $CsTiO_2$  kullanıldığında sırasıyla %59, %75 ve %59 verim elde edilmiştir. Bu fenolik bileşenlerin gideriminin FL/CSTiO<sub>2</sub> sistemlerine kıyasla EY/CSTiO<sub>2</sub> sistemlerinde daha yüksek aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Vinu vd., 2010).

ISQ isminle ticari olarak bilinen 1,3-bis[(3,3-dimetilindolin-2-ylidin)metil]skuarin boyası ile sensitize edilen  $TiO_2$  nanopartikülleri metilen mavisinin (MB) gideriminde değerlendirilmiştir. 10 mg ISQ/ $TiO_2$  (ISQ: $TiO_2$ , 1:3) ve 70 mL 15 mg/L MB çözeltisinin bulunduğu ortam iyotlu tungsten lamba (500W) ile 2 saat boyunca ışınlandırılmıştır. Sadece MB varlığında %12,5'den daha az,  $TiO_2$ +MB varlığında %56 verim elde edilmiştir.

Oysaki boya ile duyarlaştırılmış  $\text{TiO}_2$  ile tek başına yarıiletken den daha yüksek fotokatalitik verim (%98) sergilemiştir (Li vd., 2013).

Bir başka çalışmada atık su kirliliğini başlıca sebebi olan 4-KF'ün parçalanması için  $\text{TiO}_2$  yarıiletkeni  $\text{Pt}(\text{dcbpy})\text{Cl}_2$  ( $\text{dcbpy} = 4,4'$ -dikarboksi-2,2'-bipridin) ile duyarlaştırılmış ve fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Optimum %2  $\text{Pt}(\text{dcbpy})\text{Cl}_2/\text{TiO}_2$  katalizör 32,14 mg/L 50 mL organik materyalin gideriminde test edilmiştir. Görünür bölgede (300 W ksenon lamba) pH= 7'de gerçekleştirilen 6 saatlik tepkime sonunda yaklaşık %90 fotokatalitik verim elde edilmiştir (Zhao vd., 2008). Görünür bölge ışınları altında sadece  $\text{TiO}_2$  varlığında giderimin düşük olması, 4-KF'ün parçalanması uyarılmış  $\text{Pt}(\text{dcbpy})\text{Cl}_2$  tarafından başlatıldığıının kanıtıdır. Organik materyallerin bozunmasının kontrolü için önemli olan iletkenlik bandında tutulan elektronları çeşitli radikalleri üretmesi için  $\text{O}_2$ 'nin gerekli bir bileşen olduğu belirtilmiştir.

Boya duyarlı sistemlerde ana problem  $\text{HO}^\cdot$  radikalleri ile adsorplanmış boya molekülünün oksidasyonudur (Qin vd., 2012; Vinu vd.,2010). Ek olarak elektron donörlerin dahil edilmesi bu sistemler için yardımcı olabilir (Chowdhury vd., 2011). Yük taşıyıcılarının ( $e^-/\text{boya}^+$ ) birleşmesi sistemin aktivitesinin düşmesinden sorumludur çünkü bu durumda yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron transferi azalır. Bu engeli aşmak için metal yüklemenin yanı sıra platin metalinin varlığında katyon/anyon çiftlerinin birleşmesini azaltacağı açıklanmıştır (Chowdhury vd., 2011). Bu mekanizma kısaca şöyle özetlenebilir (Walter vd., 2010; Sun ve Xu, 2009).



Işın tarafından uyarılmış boya, enerji transferi yoluyla ve elektron aktarımı ile ortamdaki moleküler oksijeni oldukça aktif olan singlet moleküler oksijene ( $^1\text{O}_2$ ) dönüştürür.

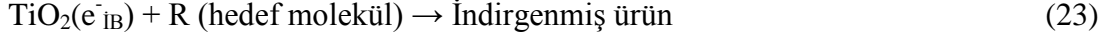


Diğer bir yol ise uyarılmış boya yine elektron aktarımı yoluyla bir elektronunu  $\text{TiO}_2$ 'in boş iletkenlik tabakasına aktarır. Bu aktarım sonucu boya katyon radikaline dönüşürken yarı iletken  $\text{TiO}_2$  iletken hale gelir.

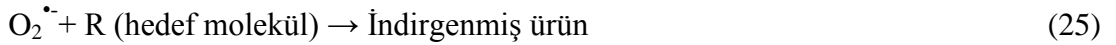


Bu mekanizma ile iletkenlik bandında bulunan elektron:

1. Bir fotokatalitik sistemde indirgeme tepkimesi için kullanılabilir.



2. Fotokatalitik sistemde oksijen tarafından kullanılarak süperoksit radikalının üretilmesi için kullanılabilir.



Diğer taraftan oluşan boya katyon radikali temasta bulunduğu molekülleri radikalik yolla parçalar.



Boyalara benzer şekilde ftalosiyanınlar bu amaçla kullanılabilen ve özellikle görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon yeteneği olan makrosiklik grubu bileşiklerdir. Bu nedenle ftalosiyanınların yapısal özellikleri ve  $\text{TiO}_2$ 'in duyarlaştırılması çalışmaları daha detaylı olarak incelenecektir.

Pigment endüstrisindeki en önemli keşiflerden biri olan ftalosiyanınlar (Pc) renk sınıfının en önemli ikincisidir (Gregory, 2000). Ftalosiyanınlar ilk olarak 1907 yılında İngiltere'deki South Metropolitan Gas Company'de görev yapan A.Braun ve J. Tcherniac tarafından, ftalimid ve asetik anhidritten o- siyanobenzamid varlığında çözünür olmayan mavi-yeşil bir madde olarak tesadüfen elde edilmiştir. Devamında Diebach ve Von der Weid piridinin kaynama sıcaklığında, bakır siyanür ( $\text{CuCN}$ ) ile o-dibromobenzenin tepkimesinden, %23 verimle mavi renkli ve son derece kararlı bir bileşik elde ettiler (Linstead ve Lowe, 1934). 1928'de Scottish Dyes şirketinin laboratuvarlarında, ftalikanhidrit ve amonyaktan üretildiği bir sırada tepkime ortamında oldukça renkli bir

yapıya sahip bir maddenin olduğu görülmüştür. Yapılan incelemeler sonrası bu maddenin reaktörden sızan ftalimidin, reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonrası olduğu kararına varmışlardır (Gregory, 2000).

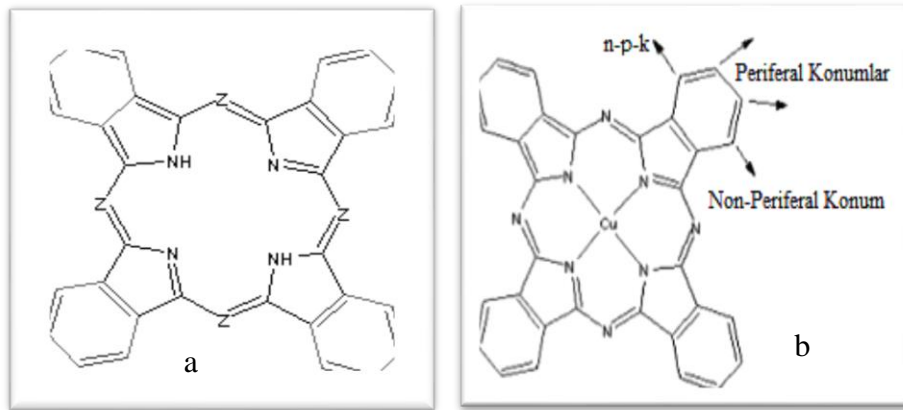
Esasında rastlantı bir şekilde oluşan bu madde daha sonra ‘‘Ftalosiyanın’’ olarak adlandırılmıştır. Linstead bu ftalosiyanınların yapı analizlerini gerçekleştirmiş ve 1934 yılından itibaren ticari üretime başlamıştır.

Ftalosiyanınlar dört isoindol biriminin kondenzasyonundan meydana gelen 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip aromatik, düzlemsel, makrosiklik bileşiklerdir. Aynı zamanda birçok mekanizmada rol alan Pc’ler en az üç hetero atom içeren ve dokuz veya daha fazla üyeli yapılardır. Genellikle yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler.

Ftalosiyanınlar metal tuzları ile şelat kompleksleri vermek üzere tepkimeye girerler. Bu, ftalosiyanınların ligand olarak bilinen en önemli özelliklerinden biridir.



Birçok element ile ftalosiyanınlar uygun tepkime şartlarında tepkimeye girerek metal yüklü ftalosiyanınları oluştururlar (MePc). Meydana gelen MePc’nin kararlılığı makrosiklinin büyüklüğüne, iyon yükü ve çapına, donör atom türü ve sayısına ve sterik engellemeye bağlı olarak değişmektedir. Şekil 8’de metallsiz Pc ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) ve metal yüklü Pc (MePc) makrosiklik bileşiklerinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 8. Metallsiz ftalosiyanın (a) ve Metal yüklü ftalosiyanın (b).



Metal içeren Pc'lerin kararlılığı, metal iyonunun çapının Pc halkasının boşluk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Oldukça kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 C<sup>0</sup>'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar ve vakumda metal komplekslerinin çoğu 900 C<sup>0</sup>'den önce bozunmazlar (Yılmaz, 2006).

Pc molekülleri  $\pi$  elektronları açısından oldukça zengin olduğu için UV-Vis spektrumlarında farklı absorpsiyon bantları verirler. Bu pikler seyreltik derişimlerde yapılan ölçümlerde Q bandı olarak adlandırılan  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu band H<sub>2</sub>Pc ve MePc'leri birbirinden ayırmak için karakteristik bir banttır. H<sub>2</sub>Pc'ler için spesifik olan bant bu dalga boyları aralığında yarılmaya maruz kalırken MePc'ler tek bir pik verirler. Q bantları en yüksek enerjili dolu moleköl orbital olan HOMO' dan en düşük dolu orbital olan LUMO'ya geçen  $\pi$  elektronları yüzünden gerçekleşir ve bu geçişler yapıya bağlanan metal iyonuna göre değişebilir. Q bandından başka 300 nm civarında B bandı veya Soret bandı denilen  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin sebep olduğu absorpsiyon bandlarında Pc'ler için spesifiktir. Bu geçişler çözücü cinsi, substitüentler, metal iyonu ve değerliğine göre değişiklik gösterebilir. Bu pikler haricinde görülen diğer pikler ise Metal-Ligand Yük Transferi, Ligand-Metal Yük Transferi geçişlerinin ve dimerik yapıların  $\pi$  sistemleri arasındaki etkileşimlerinden kaynaklanabilir.

Makrohalkalar arasındaki moleköl içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünlükleri olmaması, kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Substitüe grup içermeyen Pc'ler içerenlere oranla daha az çözünlüğü sahiptir. Sınırlı çözünlüğü olan bu makrosiklik moleküllerin periferel pozisyonlarına uzun alifatik zincir içeren gruplar, kükört atomu içeren substitüentler ve asimetrik yapılar bağlanarak çözünlükleri artırılabilir. Dolayısıyla endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri daha kolay ve ekonomik olduğundan, çözümler Pc'lerin ticari değerleride artmış olur.

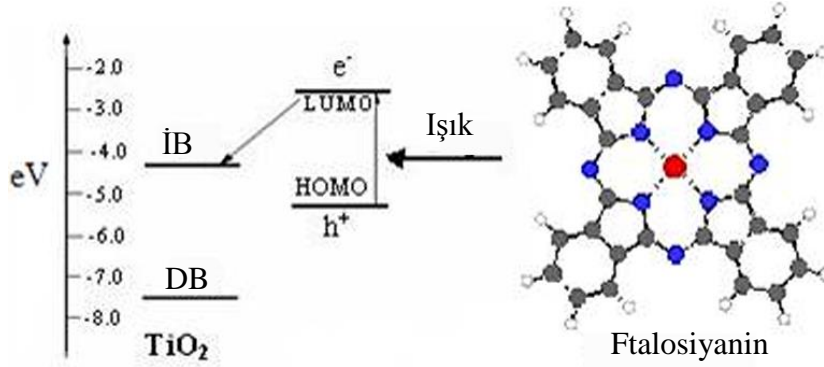
Ftalosiyanimler kendi yapısal özelliklerinden, çözümlükleri çözücülerden ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer yada oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler ve bu olay agregasyon olarak tanımlanmaktadır. Ftalosiyanimlerin düzlemsel moleköl geometrisi moleköl arası önemli  $\pi \rightarrow \pi$  geçişlerine olanak sağladığı için Pc'ler daima oldukça güçlü bir şekilde agregasyona uğrarlar (Wang vd., 2006). Bu yüzden sütün biçimli birleşme gerçekleştirirler (Bouvet ve Pauley, 2006; Rodriguez-Mendez vd., 2003). Q ve B bantları dışında 620 nm civarında omuz şeklinde agregasyon pikleri UV-Vis spektrumlarında gözlenir. Çözelti içerisindeki agregasyonun derecesi pik yoğunluktan çıkarılabilir. Genellikle agregasyon pikleri, agregat içindeki moleküller ile molekölün dipol

momenti arasındaki kooperatif etkileşim yüzünden mavi bölgeye kaymaktadır (Kasha vd., 1965). Pc agregasyonu üzerine çalışmalar Gruen tarafından 1974 yılında başlamıştır. Bu çalışma agrege olmuş Pc ve monomer Pc'nin pik yüksekliği üzerine odaklanılmıştır. Tuzun ve çözücünün polaritesi arttıkça agregasyonun artacağı sonucuna varılmıştır (Gruen, 1972). Farklı derişimlerde hazırlanmış alüminyum ve çinko sülfone olmuş ftalosiyanınlerin dimerizasyonu üzerine pH ve iyonik etki araştırılmış, pH ve iyonik etkideki artışların monomer-dimer denge sabitinin artışına neden olduğu belirtilmiştir (Martin vd., 1991).

Bir malzemenin günlük hayatta kullanılabilirliği, onun deneysel yöntemlere uygulanabilme kabiliyetine bağlıdır. Bu tip yapıların kullanılabilirliğinin ölçüsü, farklı özelliğe sahip (polar ya da apolar) birçok çözücüde çözünebilmeleridir. Bu bağlamda, bugüne kadar yapılan çalışmalarda, pigment özelliklerinden dolayı boyar madde (Hanack ve Lang, 1994; Moser ve Thomas, 1983), nonlinear optik malzeme (Durmuş ve Nykong, 2007; Nalwa ve Shirk, 1996), sıvı kristal (Yamauchi vd., 2012; Sevim vd., 2012), moleküler yarı iletken (Dang vd., 2012; Xu vd., 2012), elektrofotografide (Souza vd.,2011), optik veri depolamada (Mineo vd., 2012), yakıt hücrelerinde (Bozbağ ve Erkey, 2012), fotoelektrokimyasal ve fotovoltaik hücrelerde (Zugle vd., 2012; Bamsey vd., 2011), gaz sensör malzemelerde algılayıcı (Brunet vd., 2005), elektrokromik madde (Brunet vd., 2003) ve fotodinamik (FDT) terapide fotoalgılayıcı malzemeler olarak (Durmuş vd., 2011; Bayrak vd., 2011) araştırılmaktadır. Bu bakımdan yeni ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir.

Son zamanlarda ftalosiyanınler fotokatalitik çalışmalarda  $TiO_2$ 'nin duyarlaştırması çalışmalarında uygulama alanı bulmuştur. Ftalosiyanınlerin yarı iletken üzerine immobilizasyonu ile hazırlanan kompozit malzemeler ile başarılı fotokatalizörler (Wang vd., 2006; Chen vd., 2005; Sun vd., 2005; Mele vd., 2002; Iliev, 2002; Ranjit vd., 1998) ve güneş pilleri (Santulli vd., 2011; Cheng vd., 2010) üretilmiştir. Bu amaçla kullanılacak kompozitlerin üretimde kullanılacak Pc'nin özellikleri önemlidir. Yüksek absorpsiyon kapasitesi, geniş bir absorpsiyon spektrum aralığı, uyarılmış ömrünün uzunluğu ve kuantum verimi, elektron transferi sırasında enerji kaybını azaltacak band yapısına uygun özellikler taşınmalıdır. Metallo ftalosiyanınlerin çoğu p-tipi yarı iletken olarak davranır ve yasak bandın enerjisi yaklaşık 2,0 eV'dur (Popovic, 1984). Makrosiklik bu yapı 18  $\pi$  elektron sistemine sahip olduğu için  $TiO_2$  yüzeyinde çok kolay adsorbe olur ve  $\pi \rightarrow \pi$  konjugasyonu yapıya kararlılık sağlar. Bu sayede yarı iletken üzerinde elektron akışı hızlanmış olur. Eğer ftalosiyanın halkası üzerinde polariteyi artırıcı bir grup varsa yüzeye

adsorpsiyon çok daha güçlü olmaktadır ve bazı çalışmalarda substitue olmuş ftalosiyaninlerin daha yüksek fotokatalitik etki sergilediği rapor edilmiştir (Shang vd., 2011; Fa vd., 2011; Sun ve Xu, 2009). Pc-TiO<sub>2</sub> kompozitlerindeki elektronik geçişler Şekil 9'da görülmektedir.



Şekil 9. Pc-TiO<sub>2</sub> kompozitlerindeki gerçekleşen elektronik geçişler.

Ftalosiyanin yüklenmiş TiO<sub>2</sub>'de çok daha düşük enerjili ışınların varlığında ftalosiyaninin LUMO seviyesindeki bir elektron TiO<sub>2</sub>'in iletkenlik tabakasına geçerken fotouyarılma ile oluşan TiO<sub>2</sub>'in değerlik tabakasındaki elektron boşluğu ftalosiyaninin HOMO düzeyine taşınır.

Tüm bu özelliklere ilave olarak birden fazla ftalosiyaninin aynı anda TiO<sub>2</sub> ile kompozit haline getirildiğinde daha yüksek fotokatalitik etkinliğe ulaşıldığına dair çalışmalar da literatürde mevcuttur (Shang vd., 2011).

- Ftalosiyanin yüklü TiO<sub>2</sub> ile giderim çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Farklı metal atomları bağlanmış olan Pc ilerin TiO<sub>2</sub> ile oluşturdukları kompozitler model kirlilik olarak 4-KF (Sun ve Xu, 2009; Sun vd., 2005), fenol ve p-benzokinon (Iliev, 2002; Ranjit vd., 1998), Nitrofenol (Mele vd., 2002; Augugliaro vd., 1991) ve metil turuncusunun (Guo vd., 2012; Wang vd., 2006; Chen vd., 2005) fotokatalitik gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmış ve kayda değer aktivite göstermişlerdir.

TiO<sub>2</sub> (1g) ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 g) gibi iki farklı yarı iletkenin metallsiz ftalosiyaninler (10 mg) ile sensitize edilip 0,64 mmol fenol uygun şartlarda (pH=9, 12V 50W halojen lamba, 38 mW/cm<sup>2</sup>) fotokatalitik bozunması sağlanmıştır. Pc/TiO<sub>2</sub> varlığında fenolün parçalanma ürünü olarak 1,5 mol CO<sub>2</sub> açığa çıkarken Pc/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eşliğinde 0,95 mmol CO<sub>2</sub> açığa çıkmaktadır. Katalizör üzerinde desteklenmiş Pc molekülünün fotokatalitik davranışı, her

iki yarıiletkenin enerji seviyesinin ( $\text{TiO}_2$ : 3,2 eV,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 6,1-6,5) durumuna bağlıdır (Iliev, 2002).

Düşük sıcaklıkta bakır(II) ftalosiyanın tetrasülfonat ( $\text{CuPcTs}$ ) ile duyarlaştırılmış anataz  $\text{TiO}_2$  nano kristalinin metil turuncusu (MO) üzerinde fotokatalitik etkinlik testleri yapılmıştır. Tepkime ortamındaki 10 mg boya ile duyarlaştırılmış katalizör ve 20 mg/L 10 mL metil turuncusu çözeltisi 420 W'lık halojen lamba ( $\lambda > 450$  nm) ile 60 dakika boyunca ışınlanmış ve MO'nun yaklaşık %80'ninin giderildiği görülmüştür (Wang vd., 2006). Katalizörün pozitif bir yüzeye ve daha büyük yüzey alanına katkıda bulunan  $\text{TiO}_2$  tek başına metil turuncusunun parçalanmasında fotokatalitik aktivite göstermemiş fakat  $\text{CuPcTs}/\text{TiO}_2$  örnekleri kesinlikle aktivite göstermiştir. Havanın oksijeni ile iletkenlik bandı elektronları arasındaki etkileşim ile yükseltgen türlerin oluşumu ve  $\text{CuPcTs}$ 'nin yükseltgenmesi fotokatalitik verimin artmasına neden olmuştur. Aynı zamanda çalışmaya paralel olarak ftalosiyanın örneği diğer bir yarıiletken olan  $\text{ZrO}_2$  üzerine yüklenip eş çalışmalar denenmiş ve  $\text{CuPcTs}/\text{ZrO}_2$  kompoziti, MO boyasının gideriminde zayıf bir etkinlik göstermiştir.

Lantanit grubundan olan Ce, Pr, Nd, Sm, Ho ve Gd metalleri yüklenmiş ftalosiyaninler ile  $\text{TiO}_2$  hassaslaştırılarak 20 mg/L 4-nitrofenol çözeltisi için fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Optimum katalizör miktarı 0,80 g/L olan  $\text{TiO}_2$ 'nin gram başına 1,85-1,38-3,30 olacak şekilde hazırlanan katalizörler pH=4 olan ortamda 4-nitrofenolün için kullanılmıştır. Lantanit metali yüklü Pc'ler ile duyarlaştırılmış  $\text{TiO}_2$ 'ler arasında 1,38-SmPc<sub>2</sub>/ $\text{TiO}_2$  ve 1,85-HoPc<sub>2</sub>/ $\text{TiO}_2$  katalizörleri en iyi performansı göstermişlerdir. Aynı zamanda çalışmada Pc halkasının merkez atomunun türü ve miktarına bağlı olarak maksimum fotokatalitik etkinlik elde edilmiştir (Mele vd., 2007).

Ftalosiyanın ile modifiye edilmiş farklı demir içeriğine (0-0,05-0,5-3,0 mol % Fe) sahip  $\text{TiO}_2$ , metilen turuncusunun gideriminde fotokatalizör olarak davranabileceği rapor edilmiştir. 1 g titanyum dioksite belirtilen oranlarda Fe yüklendikten sonra hazırlanan Fe- $\text{TiO}_2$  kompozite ftalosiyanın kütlece %1 oranında immobilize edilmiştir. Yüklenen demir içeriğinin artışı ile metil turuncusunun yaklaşık 8 saat boyunca görünür bölge ışınlarıyla ışınlandığında giderim verimliliğinin arttığı, %0,5 oranında maksimum etkinlik gösterdiği ve miktarın daha da artışı ile tepkime hızının düştüğü gözlenmiştir. Görünür bölge ışınları altında Pc/Fe- $\text{TiO}_2$  nano kristallerinin yüksüz  $\text{TiO}_2$ 'den daha aktif olduğunu sonuçlar gösterilmiştir. Ftalosiyanın molekülü görünür bölgede elektronlarını yarıiletkenin iletkenlik bandına transfer ederek elektron-çukur oluşumunu hızlandırdığı fotokatalitik verimin

artışının sebeplerinden biridir. Bir diğer sebep ise 3,2 eV olan yasak bant enerjisi Pc/%3Fe-TiO<sub>2</sub> nano kristalinde 2,26 eV değerine düşerek elektron aktarımı kolaylaşmıştır (Mesgari vd., 2012).

Ftalosiyanın sensitizer olarak kullanıldığı bir başka çalışmada, Pc/Fe-TiO<sub>2</sub> (%1 Pc) nanokompozitleri metilen turuncusunun (MO) gideriminin test edilmiştir. Nanokompozit'in 10 mg'ı ve 10 mg/L derişimli 20 mL MO süspansiyonundan oluşan ortam 500W'lık halojen lamba ile ışınlanmıştır. Ftalosiyanın Pc/TiO<sub>2</sub> ve yüklenmemiş TiO<sub>2</sub> eş zamanlı olacak şekilde çalışılmıştır. 120 dakikalık ışınlama sonunda TiO<sub>2</sub> için %11, Pc/TiO<sub>2</sub> için %30,3 ve Pc/Fe-TiO<sub>2</sub> için %48,5 fotokatalitik verim elde edilmiştir. 7,5 saatlik ışınlama sonunda ise TiO<sub>2</sub> ile %13, Pc/TiO<sub>2</sub> ile %77 verim gösterirken Pc/Fe-TiO<sub>2</sub> ile %87 oranında giderim sağlanmıştır. Pc/Fe-TiO<sub>2</sub> kompozitlerinin görünür bölgedeki degradasyon veriminin hem Pc/TiO<sub>2</sub> hemde TiO<sub>2</sub>'den daha iyi olduğu açıktır (Mesgari vd., 2012). Birinci sebep Fe<sup>3+</sup> iyonlarının varlığı kristal boyutunu, yüzey alanını artırması ve elektron/çukur boşluklarını doldurması yüzünden fotokatalitik aktivitenin artmasıdır. Ayrıca iletkenlik bandında tutulan Fe<sup>3+</sup> iyonları, Fe<sup>2+</sup> şeklinde tutulurken değerlik bandında Fe<sup>4+</sup> şeklinde tutulur. Fe<sup>2+</sup> iyonları oldukça kararsız olduğu için Fe<sup>3+</sup> formuna dönüşme eğilimi gösterir ve dolayısıyla elektron/çukur bölgeleri hep doludur. Aynı zamanda Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> enerji seviyesi Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> enerji seviyesine yakın olduğu için Fe<sup>2+</sup> iyonları komşudaki Ti<sup>4+</sup> yüzeyine transfer olabilir ve buda süperoksit oluşturmak için O<sub>2</sub> ile kombine olarak HO· radikalleri oluşumunu hızlandırır (Li vd., 2008; Bitao vd., 2007). İkinci olarak bant enerjisi 3,1 eV olan Fe-TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerine Pc yüklenmesi ile enerji aralığı 2,47 seviyesine düşmüştür. Bu sayede Pc uyarılmış elektronlarını oldukça hızlı bir şekilde TiO<sub>2</sub>'ye aktarır, elektron/çukur bölgelerin ayrılması kolaylaşır ve önemli ölçüde foto verimlilik kontrol altına alınmış olur (Lipson ve Steeple, 1970).

Sun ve Xu (2009) alüminyum tetrakarboxifthalosiyanın (AlPcTc) yüklenmiş TiO<sub>2</sub>'nin yaklaşık 30 mg/L 4-KF'ün görünür bölge ışınları altında fotokatalitik giderim için uygun bir duyarlaştırıcı olup olmadığı araştırılmıştır. TiO<sub>2</sub>'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 gözlenmiştir. Boya yüklü TiO<sub>2</sub>'nin pH=2-9 arasında klorofenolün giderim hızının sensitize olmamış katalizörden daha büyük olduğu gözlenmiştir. Yarıiletken üzerine yüklenmiş ftalosiyanın bu yüksek aktivitesi, onun AlPcTC<sup>+</sup> ve HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> üretme yeteneğine bağlanabilir fakat boyasız çözeltideki singlet

oksijen ( $^1\text{O}_2$ ) ve 4-KF arasındaki tepkimenin yavaş olmasından dolayı tepkime hızı ihmal edilebileceği belirtilmiştir. İlave olarak pH 3,5'e düşürüldüğünde 4-KF'ün çoğunluğunun  $\text{CO}_2$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarına mineralize olduğu aynı çalışmada rapor edilmiştir (Sun ve Xu, 2009).

Bir başka çalışmada onbir farklı metal yüklü sülfolanmış ftalosiyanın (M= Al, Sn, Zn, Cu, Fe, Co, Ni, Cr, V, Pd, Ru)  $\text{TiO}_2$  üzerine immobilize edilmiştir (Sun vd., 2005). Birbirinden farklı bu duyarlaştırıcılar pH 6'da hedef molekül olan 4-KF'nin fotokatalitik gideriminde test edilmiş ve RuPcS/ $\text{TiO}_2$  yaklaşık %85 fotokatalitik verim göstermiştir. Titanyum dioksitin yokluğunda ftalosiyanınlar 5 saat boyunca ışınlamaya tabi tutulduğunda bir takım renkli ara ürünlerin oluşumu tespit edilmiştir. Ru, Ni, Zn ve AlPc yüklü  $\text{TiO}_2$ 'in giderimi oldukça yavaş iken diğer Pc'ler ile giderim daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Parçalanması zor olan Pc'lerle  $\text{TiO}_2$ 'in duyarlaştırılması ile 4-KF giderim hızı yüksek olacaktır çünkü yapısı kolay bozunmayan Pc'ler ışınlandığında oldukça kararsız bir yapı göstermekte klorofenol ile birlikte parçalanarak ortamda bir takım renkli ara ürünler oluşturmakta ve fotokatalitik verimi düşürmektedir (Sun vd., 2005). Kompozitin kararlılığını artırmak ve yarıiletkenin yüzeyinde elektron transferini geliştirmek için MePc tipi ftalosiyanınların nasıl seçileceği konusunda önemli bir kaynak sağlamaktadır (Sun vd., 2005).

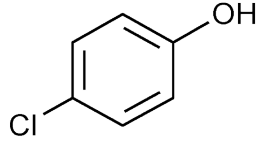
### 1.5. Çalışmanın Amacı

$\text{TiO}_2$ 'in kısmen büyük band aralık enerjisinden (3,2 eV) dolayı değerlik tabakasındaki elektronu iletkenlik tabakasına geçirecek ışının enerjisinin yüksek olması gerekir. Bu geçişi genellikle dalga boyu 400 nm den küçük olan ışınlar sağlayabilir. Bu dalgaboyundaki ışınlar güneşin sadece %5'lik kısmını oluşturur ve ayrıca UV ışınlarını üretmek oldukça pahalıdır. Bununla beraber fotokatalizörde elektron-çukur birleşmesi de çok hızlı gerçekleştiğinden kuantum verimi de düşük olur. Sunulan bu tez çalışmasının ana hedefi etkin bir fotokatalizör olan  $\text{TiO}_2$  yapısına yeni tip bir grup ftalosiyanının yüklenmesi ile görünür bölge ışınlarına duyarlı fotokatalizörlerin üretimidir. Bu sayede elektron aktarımı görünür bölgeye kaydırılarak elektron-çukurun yeniden birleşmesinin engellenmesi amaçlanmıştır. Duyarlaştırıcı olarak kullanılacak olan ftalosiyanınlar bu enerji boşluğunu azaltarak boya üzerinden elektron aktarımı ile  $\text{TiO}_2$ 'in fotokatalitik

etkinliğini artırması beklenir. Ftalosiyanın ile  $\text{TiO}_2$  sensitizasyonu ve fotokatalitik uygulamaları çok yeni olmamakla beraber makrosiklik halkada farklı fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyanınların kullanımı oldukça yenidir. Çalışmada kullanılacak olan metallsiz ve metallo ftalosiyanınlar ilk kez bu çalışmada  $\text{TiO}_2$ 'e yüklenecek ve fotokatalitik özellikleri test edilecektir. İki farklı substitue grup olan ftalosiyanının  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{TiO}$  türevleri kullanılacaktır. Kullanılacak metallo ftalosiyanınların merkez metal atomundan hariç heterosiklik halkaya substitue grupta (R) varyasyonlarıda kullanılacaktır. Üretimi planlanan nano parçacıkların organik kirletici olan 4-KF'ün gideriminde kullanılabilirliği sunulan bu tez çalışmasında detaylarıyla araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

Klorlanmış fenol bileşiklerinden biri olan 4-klorofenol (4-KF), fenol halkasının klor atomu ile para pozisyonundan substitüe olmuş, renksiz, toksik ve hafif asidik mono klorofenoldür.



4-klorofenol bileşiğine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Deneysel çalışma boyunca 20 mg/L (0,1556 mmol/L) başlangıç derişimli 4-klorofenol kullanılmıştır.

Molekül Formülü $C_6H_4OH$	Molekül Ağırlığı 128,56 g/mol	Yoğunluk 1,306 g/mL (25 $C^0$ )	Erime Noktası 43- 45 $C^0$
Kaynama Noktası 220 $C^0$	Buhar Basıncı 1 mmHg (49,8 $C^0$ )	Parlama Noktası 98 $C^0$	Toksitite $LD_{50}= 670$ mg/kg
Refraktif İndeks 1,5579	Özgül Ağırlık 1,30	Sudaki Çözünürlük 2,7 g/100 mL	Asitliği pH= 4,59

Şekil 10. 4-Klorofenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.



## 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Laboratuvar çalışmaları boyunca tüm kimyasal malzemeler analitik saflıkta olup kullanım amaçları ve markaları Tablo 6'da verilmiştir. Çalışmada kullanılan bütün çözeltiler saf su içerisinde hazırlanmıştır.

Tablo 6. Kullanılan kimyasallar, kullanım amaçları ve markaları.

Kimyasal Adı	Kullanım Amacı	Marka
4-Klorofenol	Fotokatalitik Giderim	Merck
Titanyum dioksit	Yarı iletken	Sigma Aldrich (%99,8)
Ftalosiyanimler	Fotokatalitik Giderim	Karadeniz Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında sentezlenmiş ve yapı analizleri tam olarak yapılmış türevler.
4-Aminoantipirin	Klorofenol tayininde indikatör	Sigma Aldrich
Potasyum ferrisiyanür	Kompleksleştirici	Sigma Aldrich
Disodyum fosfat	Tampon çözelti	Merck
Amanyak	pH'ın ayarlanması	Fluka

## 2.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışma sırasında faydalanılan cihazlar ve markaları Tablo 7'de gösterilmiştir.

Tablo 7. Kullanılan cihazlar ve markaları.

Cihaz Adı	Marka
UV-Visible Spektrofotometre	HITACHI U-5100
UV ve Visible Lambası	UVGL-58 (254/365 nm UV, 6W)
Santrifüj	EPPENDORF
Etüv	VWR-DRYLINE
pH metre	ADWA-AD100
Magnetik Karıştırıcı	IKA-RCT CLASSIC
Hassas terazi	OHAUS-PIONEER
Vakum pompası	WATERS
HPLC	HITACHI

### 2.3. Kalibrasyon ve Ölçüm

Kalibrasyon ve ölçümlerde standart çözeltilerdeki 4-KF analizi için iki farklı analiz yöntemi kullanılmıştır. Bunlardan ilki 4-KF'nin 4-aminoantipirin ile renklendirmeye dayalı spektrofotometrik yöntemdir. Diğer yöntem ise renklendirmeye gerek olmayan ve daha duyarlı olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemidir.

#### 2.3.1. Spektrofotometrik Yöntem

Spektrofotometrik yöntemin esası, 4-KF içeren çözeltinin  $\text{pH} = 7,9 \pm 0,1$ 'e fosfat tamponu ve amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ayarlandıktan sonra potasyum ferrisiyanür ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) varlığında klorofenol ile 4-aminoantipirin ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ) arasında renkli antipirin komplekslerinin oluşumuna dayanır. Renkli çözeltinin absorbands değeri 500 nm'ye ayarlanmış spektrofotometrede okunur.

Reaktiflerin Hazırlanışı;

- 4-KF Stok Çözeltisi: 20 mg/L derişimli 250 mL stok hazırlamak için gerekli miktardaki klorofenol analitik hassaslıktaki terazide tartılıp bir miktar distile su içinde çözüldükten sonra son hacim 250 mL'ye tamamlandı.
- Amonyum hidroksit çözeltisi ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ): Derişik amonyaktan ( $\text{NH}_3$ ) 7,7 mL alınıp distile su ile 100 mL'ye tamamlandı.
- Fosfat tamponu çözeltisi: Tamponun  $\text{pH} = 6,8$  olacak şekilde disodyum hidrojen fosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) ve sodyum dihidrojen fosfat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) ile 0,1 M 250 mL hazırlandı.
- 4-Aminoantipirin çözeltisi: Günlük hazırlanması gerekli olan 4-aminoantipirin ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ) çözeltisi için 0,5 g tartılıp bir miktar suda çözüldü ve 25 mL'ye seyreltildi.
- Potasyum ferrisiyanür çözeltisi: 2,0 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  distile suda çözüldükten sonra 25 mL'ye tamamlanır. Koyu renkli şişlerde saklanmalı ve haftalık olarak tekrar hazırlanmalıdır.

Örneklerdeki 4-KF giderimine geçilmeden önce 100 mg/L stok çözelti üzerinden 50 ve 20 mg/L ara stoklar hazırlandı. Bu ara stoklar yardımıyla 1, 2, 4, 8, 12, 16 ve 20 mg/L derişiminde 10 mL standart klorofenol çözeltileri hazırlandı. Bu standartlara aşağıdaki adımlar uygulanarak kalibrasyon grafiğı çizildi.

- Standartların pH'sı  $\text{NH}_4\text{OH}$  ve fosfat tamponu yardımıyla  $7,9 \pm 0,1$ 'e ayarlandı.
- 100  $\mu\text{L}$  4-aminoantipirin reaktifi eklenerek iyice karıştırıldı.
- 100  $\mu\text{L}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  kompleksleştirici ajanı eklendi ve karıştırıldı.

Klorofenol ile 4-aminoantipirin arasında antipirin boyalarının oluşumu tamamlanincaya kadar 15 dakika bekletilerek küvetlere konuldu. Aynı şartlara sahip saf su ile hazırlanan köre karşı UV spektrofotometrede 500 nm dalga boyunda okunarak kalibrasyon grafiği çizildi.

Yukarıda belirtilen adımlar uygulandıktan sonra kör, 0-20 mg/L derişim aralığındaki klorofenol çözeltilerinin görünümü Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. Klorofenol standartlarının 4-aminoantipirin ve  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ile renklendirilmesi.

### 2.3.2. HPLC Yöntemi

HPLC ile 4-klorofenol analizinde Bölüm 2.3.1'de tanımlanan standart çözelti derişim aralıklarında çalışılmıştır. Örneklerdeki 4-KF giderimine geçilmeden önce 100 mg/L stok çözelti üzerinden 50 ve 20 mg/L ara stoklar hazırlandı. Bu ara stoklar yardımıyla 1, 2, 4, 8, 12, 16 ve 20 mg/L derişiminde 10 mL standart klorofenol çözeltileri hazırlandı. Kalibrasyon grafiği her bir standartın HPLC ile analizi sonucu elde edilen kromatogramlardaki pik alanlarından çizildi. Hareketli faz olarak metanol: su (hacimce 3:2 oranında) kullanıldı ve ilgili standartın  $\text{C}_{18}$  kolonunda oluşturduğu pikin alanı hesaplandı. Analizde hareketli fazın akış hızı 1 mL/dk olarak ayarlandı, dedeksiyonda UV ve Diod

Array dedektör (DAD) kullanıldı. UV dedektöründe 280 nm dalga boyunda ölçüm yapıldı. Kromatogramların pik alanları standart derişimlerine karşı grafiğe geçilerek kalibrasyon grafiği hazırlandı. Kalibrasyon grafiği yanında HPLC ile 4-KF analizi için validasyon çalışmaları da yapıldı.

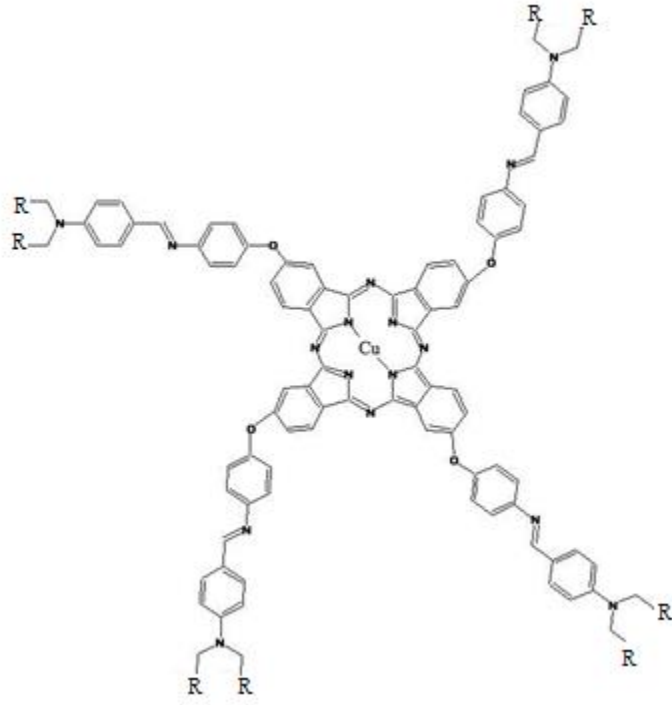
#### 2.4. Ftalosiyenin Türevlerinin Hazırlanması

Ftalosiyenin türevleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya anabilimdalı araştırma laboratuvarlarında yapılmıştır. Prof. Dr. İsmail Değirmencioğlu ve Dr. Rıza Bayrak tarafından dizayn edilen formüllerde sentezlenen bileşikler için genel sentez basamakları şu şekildedir. Substitüe ftalonitril bileşiği (0,2g=0,36 mmol/L), metalli ftalosiyenin sentezlenmesi durumunda ilgili metalin tuzu 0,090 mmol/L oranında alınarak kuru n-pentanol (5mL) ve DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-1-ene, 3 damla) ortamında, schlenk sisteminde 160 C<sup>0</sup>'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda rengi yeşile dönen karışım oda sıcaklığına getirildi. MePc'lerin hazırlanması için gerekli olan metal tuzlarının miktarları Tablo 8'de gösterilmektedir.

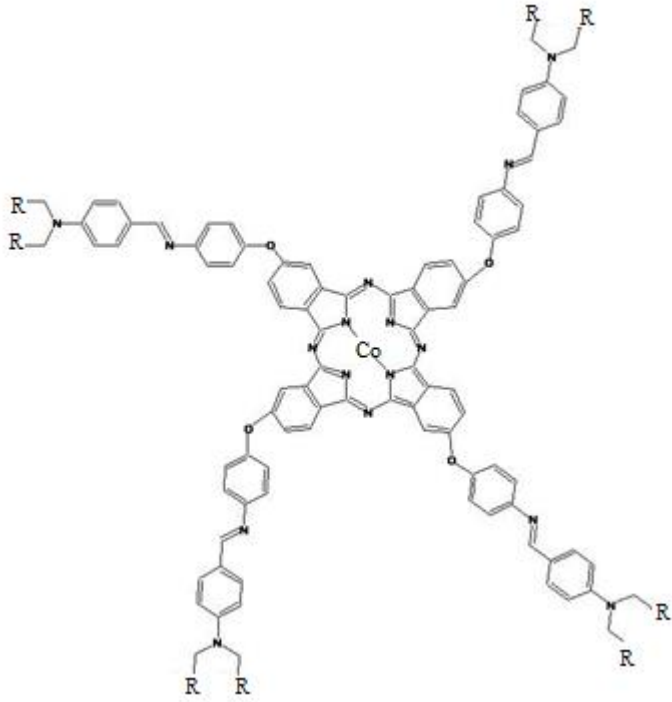
Tablo 8. MePc'lerin sentezlenmesi için gerekli olan tuz miktarları.

Metal tuzu	Zn(OAc) <sub>2</sub>	Ni(OAc) <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>	Ti(OBu) <sub>4</sub>	FeCl <sub>2</sub>
Tuzun miktarı (mg)	16,51	16,18	11,69	12,10	30,63	11,41

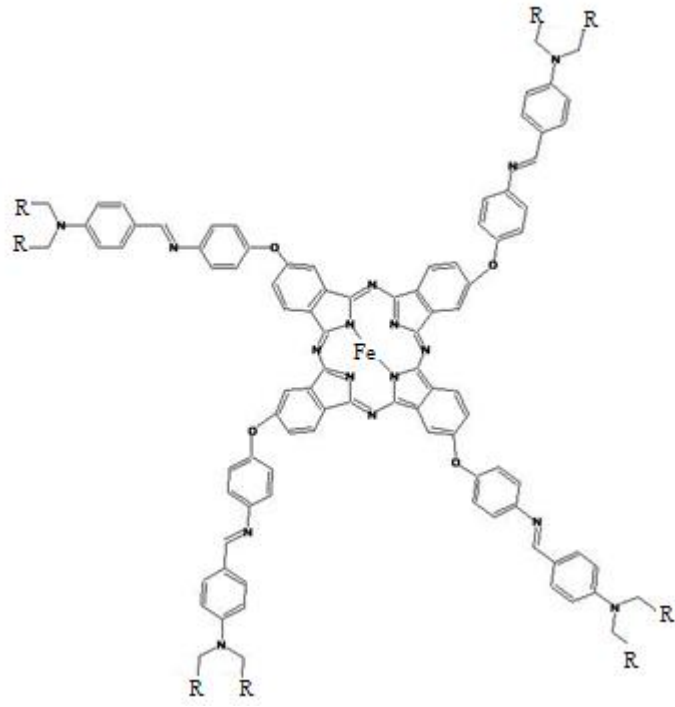
Substitüe grupların uç R grupları -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (etil) ve -CH<sub>3</sub> (metil) olan iki grup ftalosiyenin sentezi gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına getirilen Pc'lerin üzerine 30 mL metanol ilavesi yapılarak yeşil renkli çökelek süzülerek ayrıldı. Sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonravakumda kurutuldu. Sıcak etanol, metanol ve dietil eter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Yeşil renkli katı ham ürünler silika jel kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırılan ftalosiyeninlerin molekül formülleri Şekil 12-18'de verilmiştir.



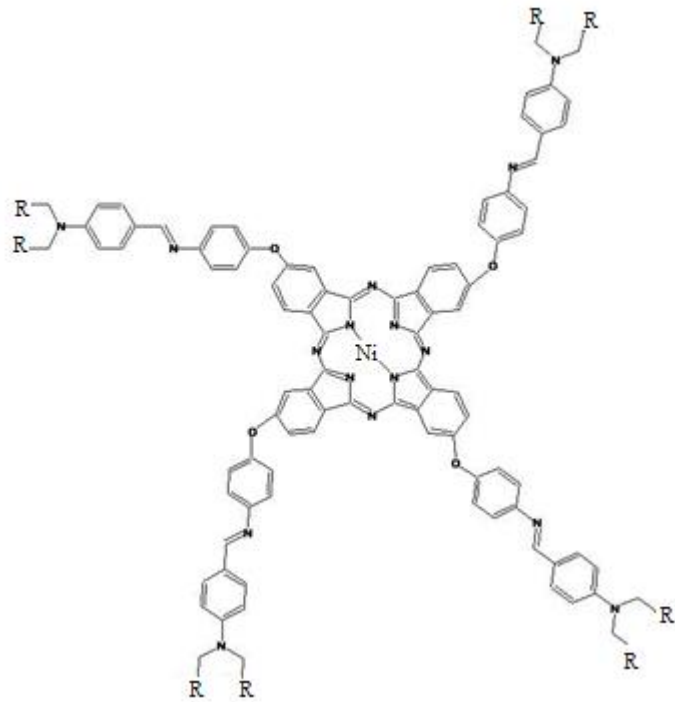
Şekil 12. Bakır yüklü ftalosiyanın molekülü (Cu-Pc).



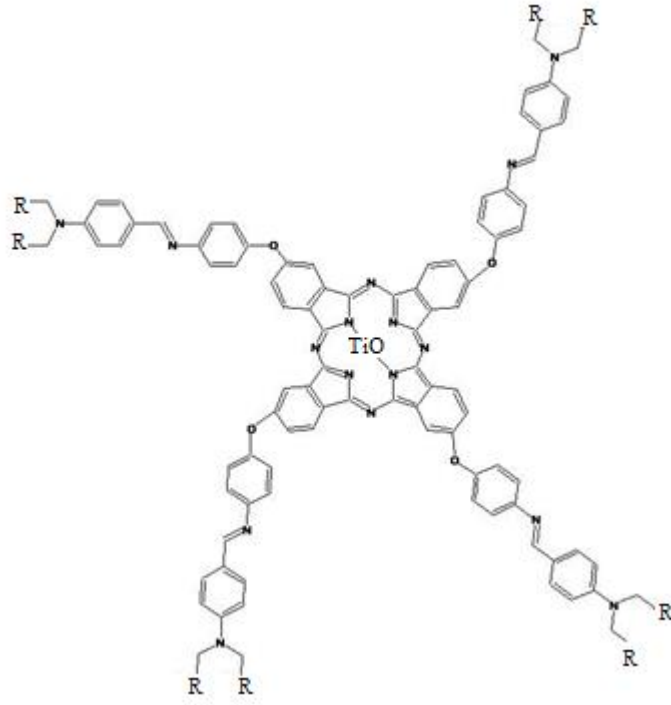
Şekil 13. Kolbalt yüklü ftalosiyanın molekülü (Co-Pc).



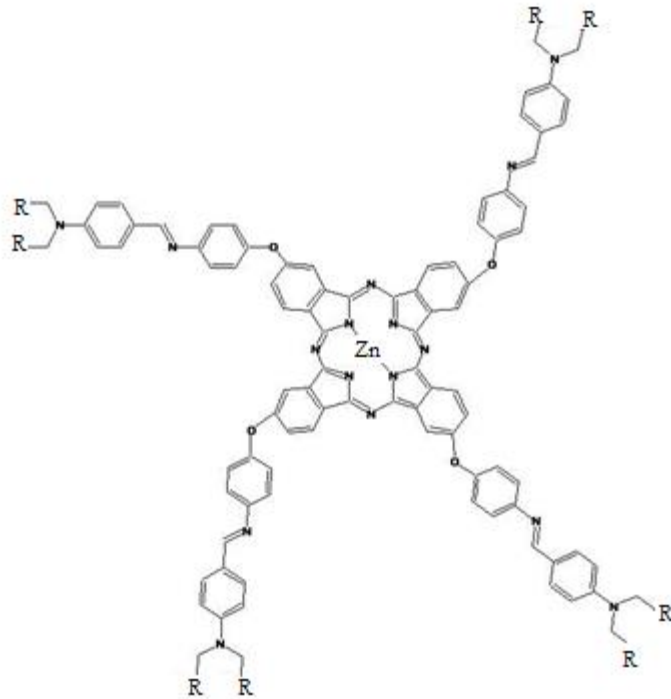
Şekil 14. Demir yüklü ftalosiyanın molekülü (Fe-Pc).



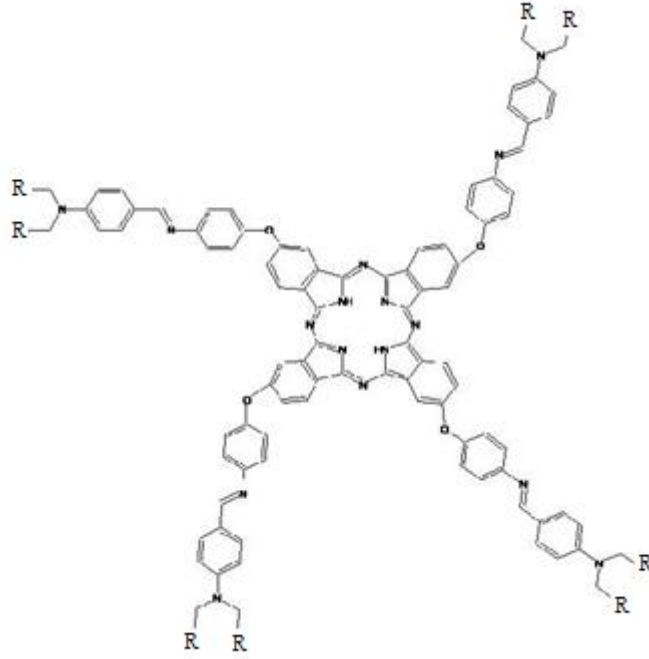
Şekil 15. Nikel yüklü ftalosiyanın molekülü (Ni-Pc).



Şekil 16. Okso titanyum yüklü ftalosiyenin molekülü (TiO-Pc).



Şekil 17. Çinko yüklü ftalosiyenin molekülü (Zn-Pc).



Şekil 18. Metalsiz ftalosiyanın molekülü (H<sub>2</sub>Pc).

Sentezlenip saflaştırılan ftalosiyanın moleküllerinin yapıları gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (GC-MS), nükleer magnetik rezonans (NMR), elementel analiz, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve UV-görünür bölge spektroskopisi (UV-GB) ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen türlerin yapısal özellikleriye ilgili ayrıntılı bilgi ilgili araştırmacıların tez ve yayınlarında mevcuttur (Bayrak, 2013).

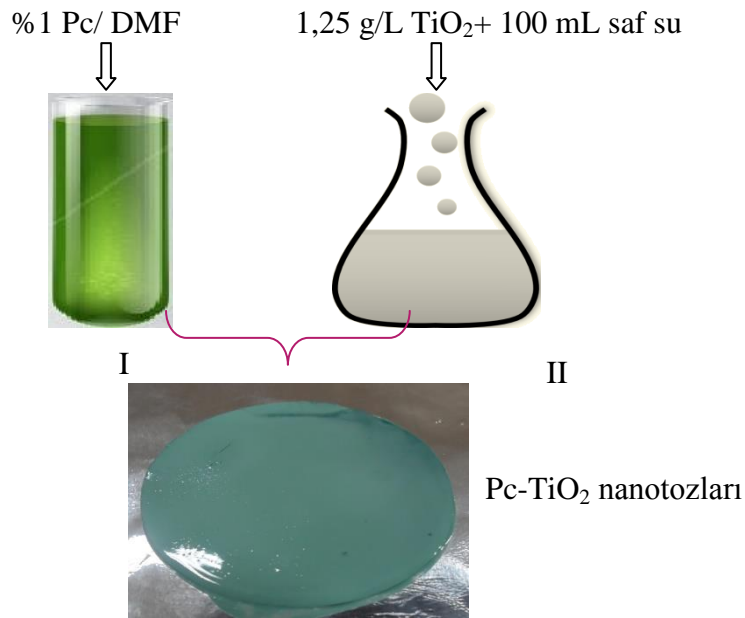
Tez kapsamında TiO<sub>2</sub> üzerine yükleme yapılan ftalosiyanın kararlılık testleri de yapıldığından her bir ftalosiyanın taramalı UV spektrumları alındı. Ftalosiyanın örneklerine ait UV-GB spektrumlarının alınabilmesi için bir miktar Pc örneği DMF (N,N-dimetil formamid) içerisinde çözüldü ve çözünmeyen kısım membran filtre (0,45µ) ile süzüldü. Süzüntü hacmi saf su ile 10 mL'ye tamamlanarak 200-800 nm dalga boyu arasında UV-GB spektroskopisinde taramalı spektrumları alındı. İlgili bileşiklerin yapısal özellikleri ile ilgili UV-GB taramalı spektrumları bulgular kısmında verilmiştir.

## 2.5. Ftalosiyanın – TiO<sub>2</sub> Nanotozlarının Hazırlanması

Ftalosiyanın TiO<sub>2</sub> üzerine yüklenmesi çalışmasında literatürdeki mevcut yöntemler kullanılmıştır (Sun ve Xu, 2009; Mele vd., 2007). TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonu



(Merck-Aldrich, anataz formu %99,9 saflıkta, 44 nm boyutlu hazırlanmıştır (1,25 g).Diğer taraftan farklı ftalosiyanın bileşikleri (FePc, CuPc, NiPc, CoPc, ZnPc, TiOPc ve metallsiz Pc), TiO<sub>2</sub>'in kütlece %1 olacak şekilde dimetil formamid (DMF) içinde çözüldü ve sürekli karıştırma yapılan süspansiyona ftalosiyanın çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Gece boyunca karıştırma sonrasında TiO<sub>2</sub> parçacıkları membran filtrasyonu (0,45 µm gözenek boyutlu) ile ayrıldı, su ile yıkama sonrasında 80 C<sup>0</sup>'de vakumlu etüvde kurutulur. Kurutma sonrasında elde edilen ftalosiyanın yüklenmiş TiO<sub>2</sub> bir agarda iyice öğütüldü ve kullanılincaya kadar ağzı kapaklı bir şişede karanlıkta saklandı. Yüklenmeden çözeltide kalan ftalosiyanınin derişimi belirlendi. Ağırlıkça yüzdesi kalan ftalosiyanın derişiminden hesaplandı. TiO<sub>2</sub> üzerine Pc yüklenmesi aşamaları Şekil 19'da görülmektedir.



Şekil 19. Pc-TiO<sub>2</sub> kompozitlerinin hazırlanması.

## 2.6. Ftalosiyanın- TiO<sub>2</sub> Nanotozları ile 4-KF'nün Fotokatalitik Giderimi

20 mg/L derişimli 250 mL stok klorofenol çözeltisinin belirli hacmi üzerine derişimi 1,0 g/L olacak şekilde katalizör eklenerek manyetik karıştırıcı ile bir periyotlarda karıştırıldı. Karıştırma sürecinde fotokatalitik çalışmalarında çözelti UV lambası (UVGL-58, 254/365 nm, 6W) ile belirli sürelerde ışındı. Giderim çalışmalarında karşılaştırma amacıyla tüm işlemler karanlıkta da tekrar edildi. Işınlama öncesi ve sonrası belirli aralıklarda 2 mL'lik kısımları örnek alınıp santrifüjlendi (2400 rpm'de 20 dakika). Tüp

üzerindeki berrak kısımlar başka bir tüp içerisine alınıp ortamda kalan 4-KF miktarını direk fotometrik yöntemle ölçebilmek için renklendirildi. 1 mL'lik çözelti kısmına 100 µL  $K_3Fe(CN)_6$  ve 100 µL  $C_{11}H_{13}N_3O$  reaktifleri ilave edilerek ortamın pH'ı  $7,9 \pm 0,1$ 'e ayarlandı. Çözeltiler 15 dakika karanlıkta bekletildikten sonra spektrofotometrede 500 nm'de ölçüldü. Kalan 4-KF derişimini bulmak için 0-20 mg/L derişim aralığındaki 4-KF standartlarının aynı yoldan renklendirilmesinden hazırlanan kalibrasyon grafiği kullanıldı.

Ftalosiyanın yüklenmiş  $TiO_2$  nanotozlarının klorofenol üzerindeki etkinliğini belirlemek amacıyla tüm çalışmalar üç kez tekrarlandı.

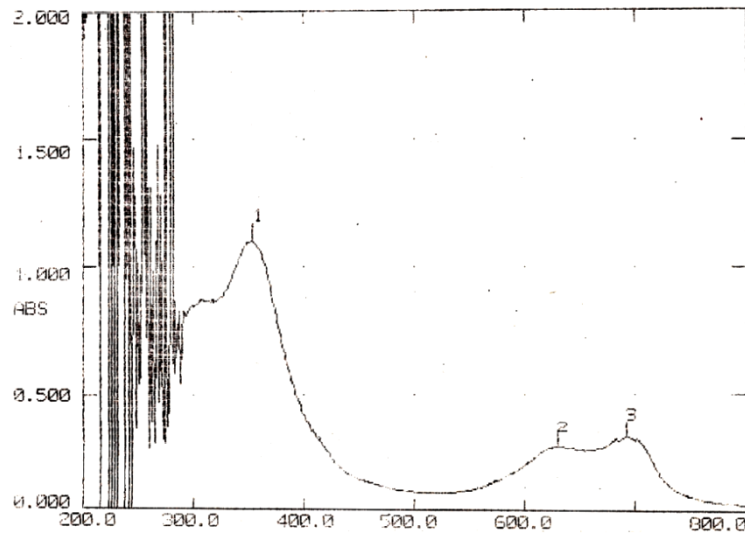
### **2.7. 4-KF Gideriminin Kromatografik Olarak İzlenmesi**

Bölüm 2.6'da anlatıldığı gibi klorofenol için seçilen spektrofotometrik yöntem yanında bu organik materyalin parçalanması kromatografik olarak da izlendi. 4-KF gideriminin kromatografik olarak izlenmesi için literatürdeki mevcut yöntem tercih edilmiştir (Sun ve Xu, 2009). Sulu çözeltide işlen sonrası kalan 4-KF derişiminin yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile izlendiği bu yöntemde hareketli faz olarak metanol:su (hacimce 3:2 oranında) kullanıldı ve ayırma  $C_{18}$  ters faz kolonunda gerçekleştirildi. Analizde hareketli fazın akış hızı 1 mL/dk iken, 4-KF ve muhtemel bozunma ürünlerinin belirlenmesinde UV detektörü ve Diod Array detektörü (DAD) kullanılarak yürütme zamanı 8 dakika olacak şekilde ölçümler yapıldı. HPLC çalışmalarında damıtık su içerisinde hazırlanan 0-20 mg/L derişimli standartlardan hazırlanan kalibrasyon grafiği kullanıldı. Bu çalışmaya ilave olarak uygulanan analiz yöntemiyle 4-KF'ün dedeksiyon limitinin belirlenmesi ve ölçümlerin kesinliğine yönelik validasyon çalışmaları da gerçekleştirildi. Elde edilen veriler bulgular kısmında tartışılacaktır.

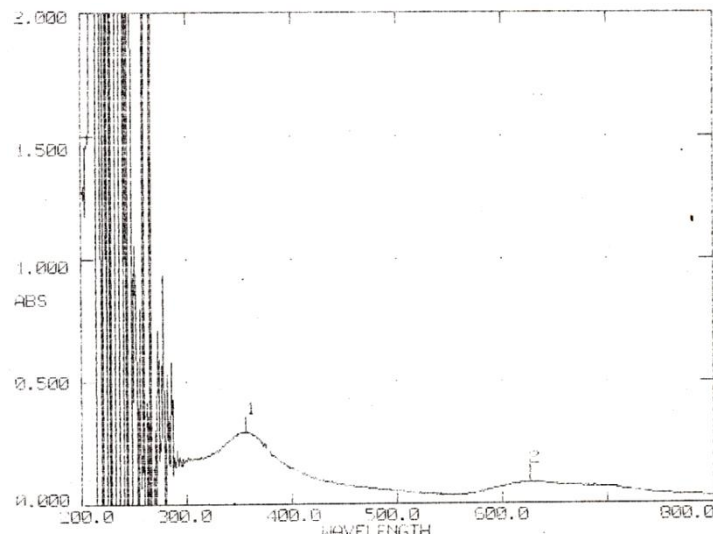
### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. $TiO_2$ Üzerine Ftalosiyanın Yüklenmesi

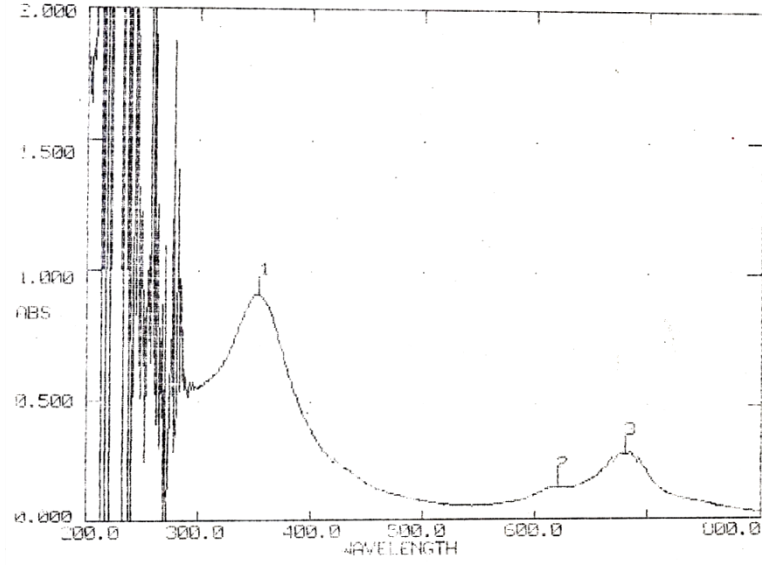
$TiO_2$  üzerine ftalosiyanın yüklenmeden önce bütün Pc bileşiklerinin Bölüm 2.4'de anlatılan yöntemle taramalı UV spektrumları alındı (Şekil 20-26).



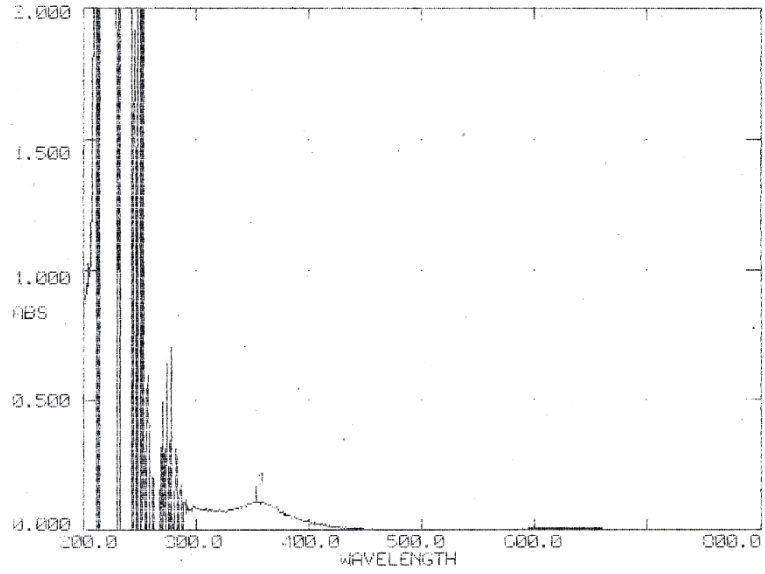
Şekil 20. Co-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu.



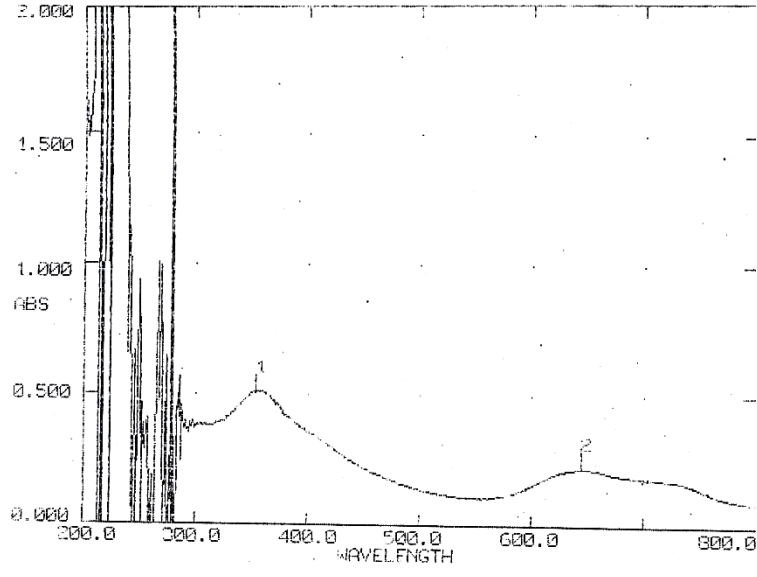
Şekil 21. Cu-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu.



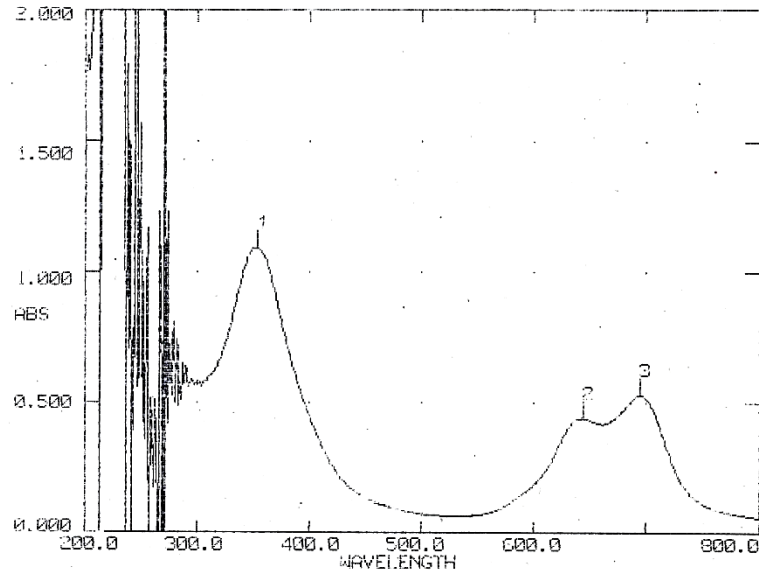
Şekil 22. Fe-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu.



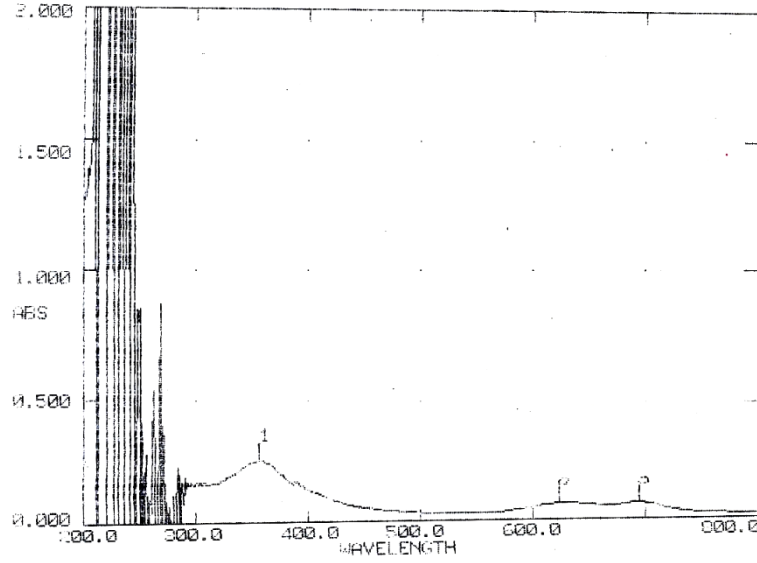
Şekil 23. Ni-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu.



Şekil 24. TiO-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu.

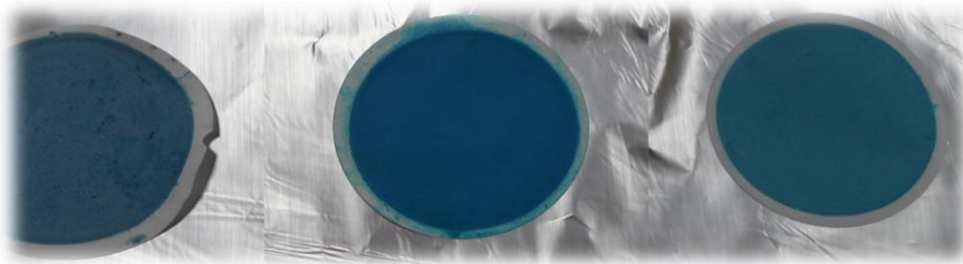


Şekil 25. Zn-Pc molekülüne ait UV-GB taramalı spektrumu.



Şekil 26. Metalsiz-Pc molekülünün UV-GB taramalı spektrumu.

Tüm ftalosiyanın yüklemelerinde yüklenecek saf Pc kütlesi  $\text{TiO}_2$  kütlesinin %1'i olacak şekilde ayarlandı. Bu amaçla 1,25 g  $\text{TiO}_2$  için 0,0125 g Pc türevi kullanıldı. Yükleme sonrası filtre edilen katalizörlerin görünümü Şekil 27'de verilmiştir. Çözeltide yüklenmeden kalan Pc derişimleri üzerinden yapılan hesaplamalar ile her bir türün yüklenen % değerleri Tablo 9'da verilmiştir.



Şekil 27. Yükleme sonrası filtre edilen Pc- $\text{TiO}_2$  katalizörleri.

Titanyum dioksit üzerine ftalosiyanın yüklemesine geçilmeden önce hazırlanan ftalosiyanın çözeltilerinin başlangıç absorpsiyonları ( $A_0$ ) UV spektrofotometresinde okundu. Ardından Pc örnekleri Bölüm 3.1'de anlatıldığı gibi  $\text{TiO}_2$  üzerine yüklendi ve filtrasyon sonrası elde edilen süzüntü örnekleri aynı dalga boyunda okutulurak yükleme sonrası süzüntünün absorpsiyonları ( $A_1$ ) belirlendi. Absorpsiyon değerlerinden faydalanılarak  $\text{TiO}_2$  üzerine yüklenen Pc'nin %'si belirlendi (Tablo 9).

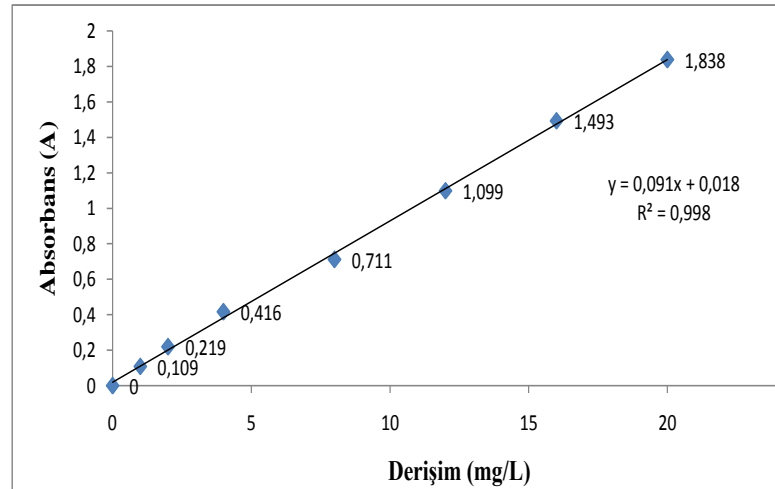
Tablo 9. TiO<sub>2</sub> üzerine yüklenen Pc örneklerinin % değerleri.

Yüklenen Pc		Zn-Pc		Fe-Pc		Co-Pc		TiO-Pc		Cu-Pc		Ni-Pc		Metalsiz-Pc	
A <sub>0</sub>	A	1,092	0,180	0,932	0,156	1,099	0,305	0,508	0,178	0,678	0,164	0,512	0,218	0,543	0,217
% Değer		1,24		1,17		1,10		0,90		1,12		0,88		0,84	

### 3.2. Giderim Oranlarının Hesaplanmasında Kullanılan Kalibrasyon Grafikleri

#### 3.2.1. Spektrofotometrik Yöntem İçin Kalibrasyon Grafiği

Giderim çalışmalarına geçmeden önce çözeltide kalan 4-KF derişimlerini belirlemede kullanılan 4-KF derişiminin 0-20 mg/L olduğu standart çözeltilerin 4-aminoantipirin ile renklendirilmesi ve 500 nm'deki absorbansın ölçülmesiyle elde edilen grafik Şekil 28'de verilmiştir.

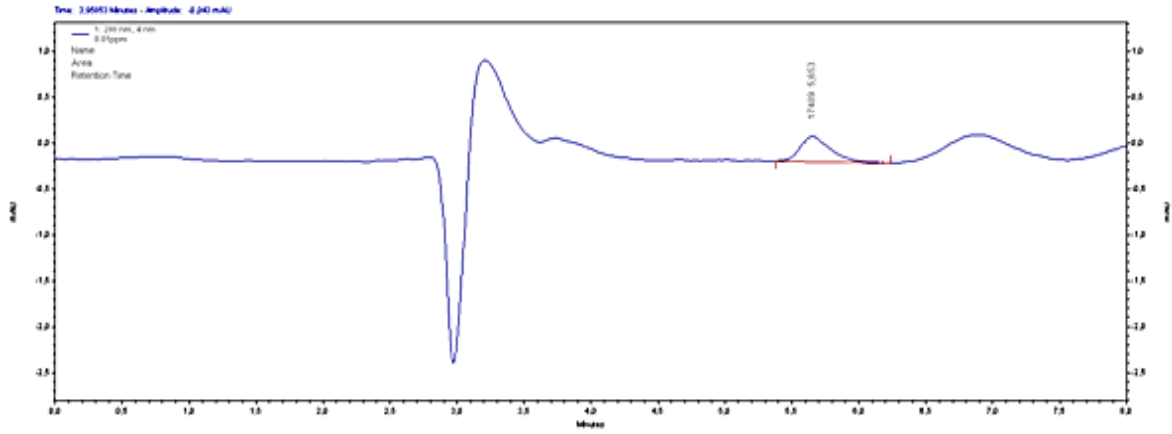


Şekil 28. UV ile 4-KF'nin kalibrasyon grafiği.

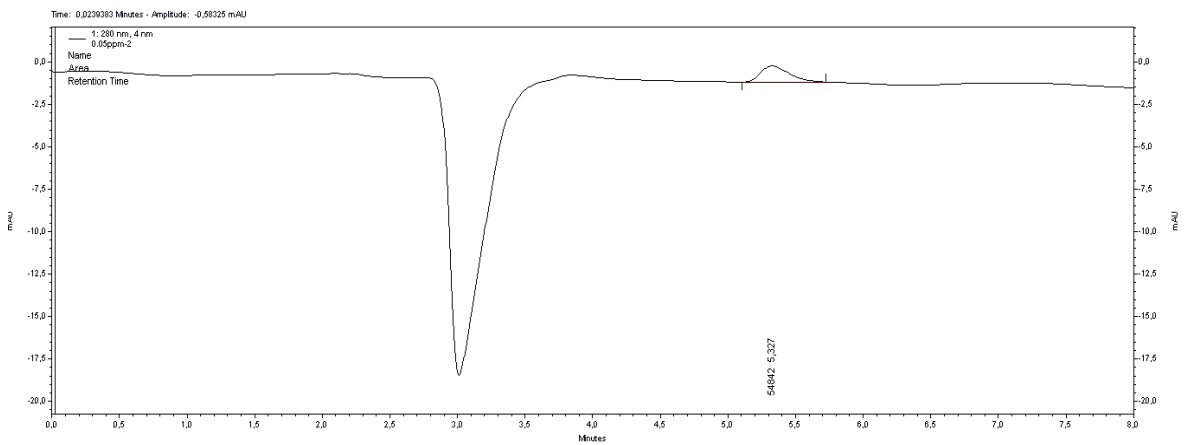
#### 3.2.2. HPLC ile 4-KF Analizi İçin Validasyon Çalışmaları ve Kalibrasyon Grafiği

Çalışmanın bu kısmında 0-20 mg/L derişim aralığındaki standart çözeltiler için pik alanlarından yararlanılarak hem kalibrasyon grafiği hazırlandı hem de bu analizler için tayin sınırı bulundu.

20 mg/L derişimli 250 mL stok çözeltilerden hazırlanan ara stoklar kullanılarak bir seri standart çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan standart çözeltiler gözenek boyutu 0,22 µ olan membran filtreden süzülerek viallere alındı ve hareketli fazı metanol:su (3:2) olduğu sistemde HPLC analizleri yapıldı (akış hızı:1.0 mL/min, λ: 280 nm, C<sub>18</sub> kolon). Yürütülen standartlara ait kromatogramlar Şekil 29-41’de gösterilmiştir. Aşağıda kromatogramlarda örneklerinin HPLC’de koşturma süreleri önce 20 dakika tutulmuş daha sonra çözücü ve zaman kaybını önlemek için 8 dakikaya indirilmiştir. Her iki süreçte de 4-KF piki benzer alikonma zamanlarında gözlemlenmiştir. Kromatogramlardaki pik yerleri bu nedenle farklı gibi algılanmamalıdır.

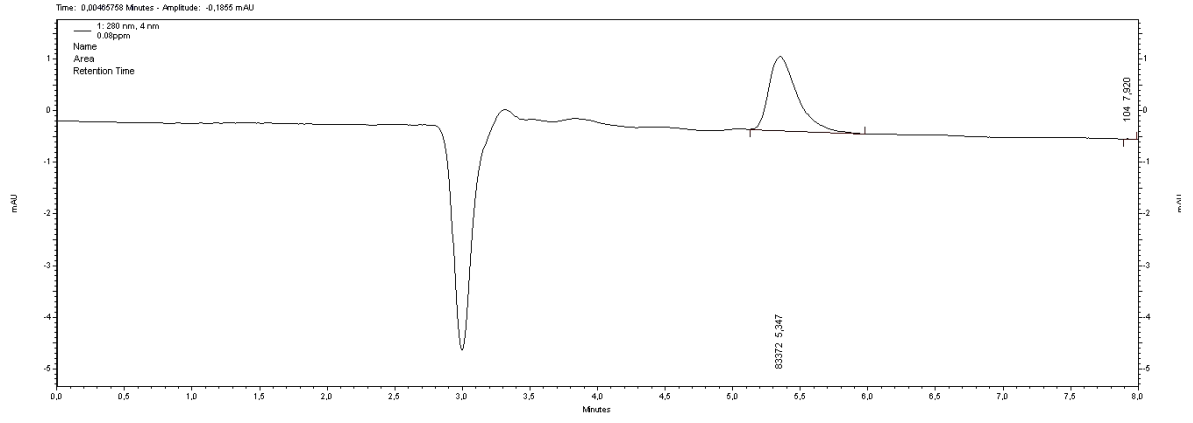


Şekil 29. HPLC ile izlenen 0,01 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.

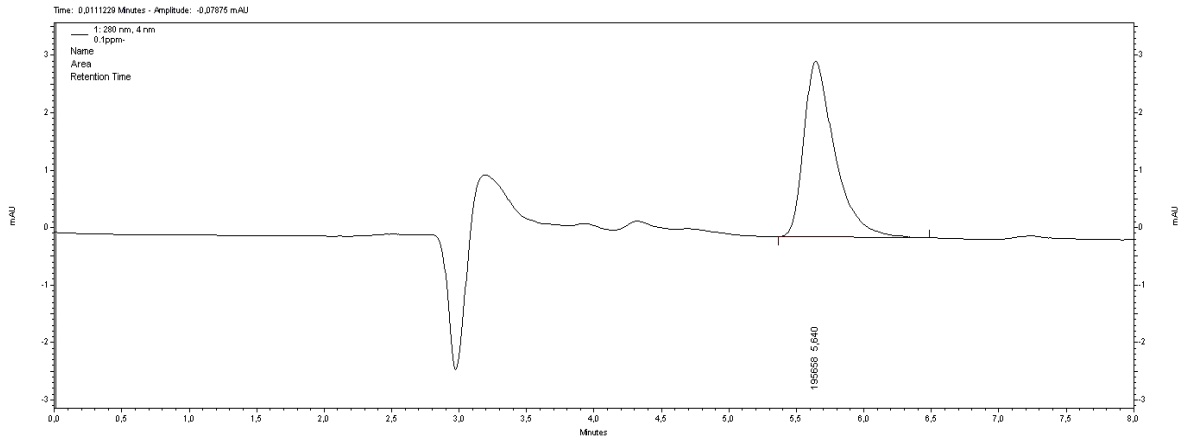


Şekil 30. HPLC ile izlenen 0,05 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.

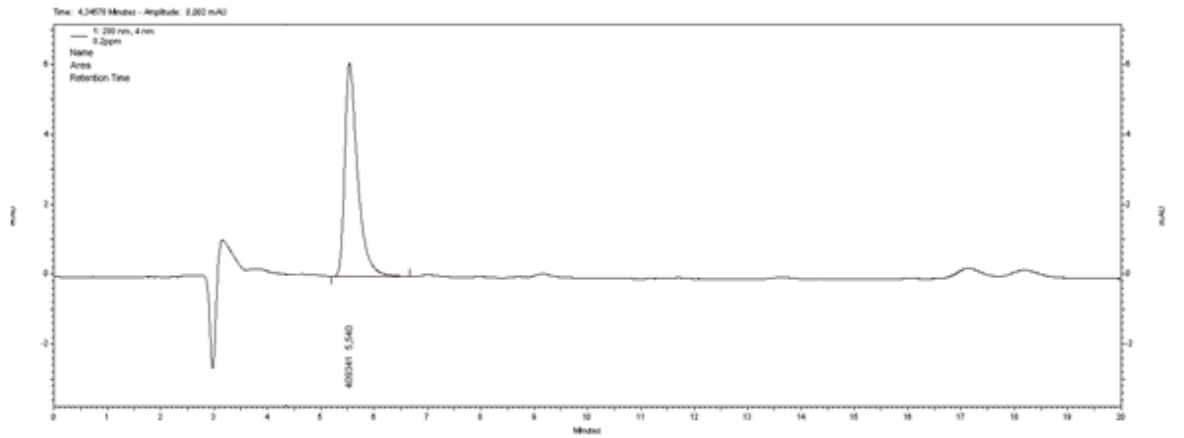




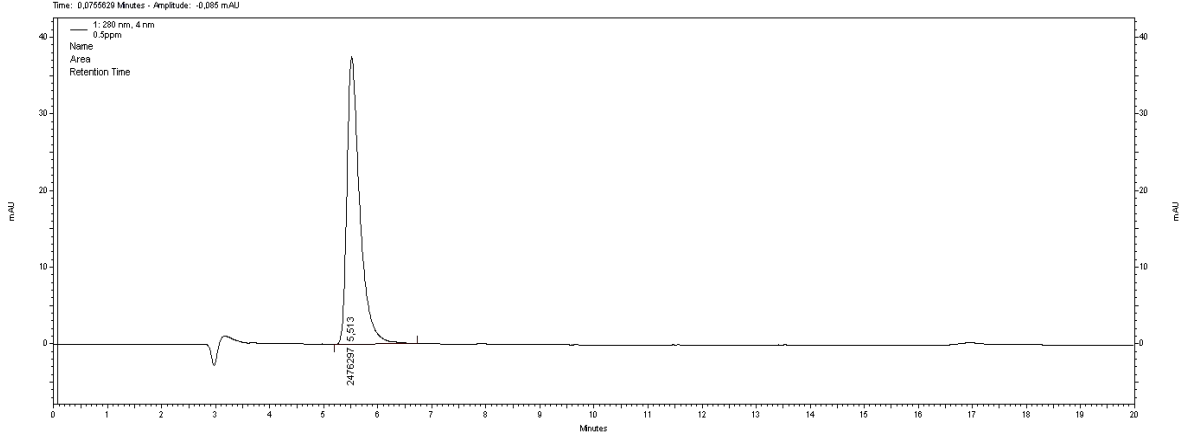
Şekil 31. HPLC ile izlenen 0,08 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



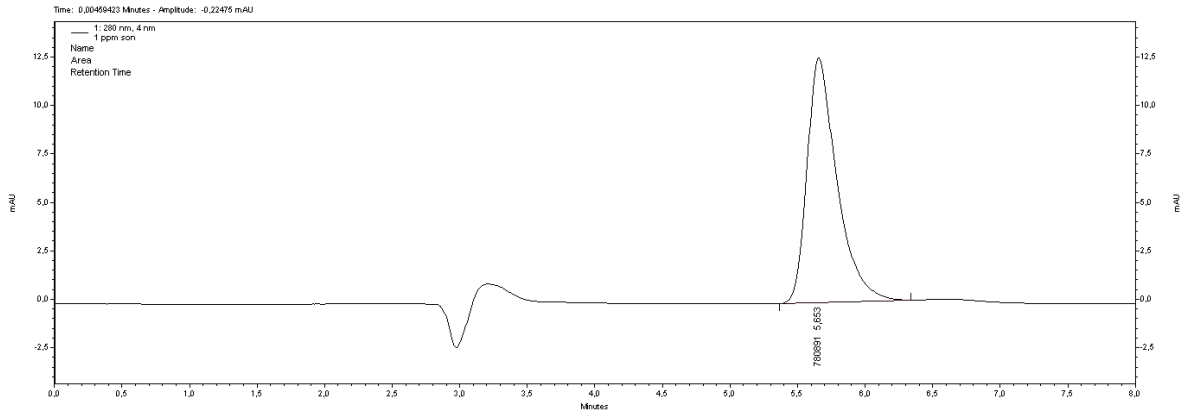
Şekil 32. HPLC ile izlenen 0,10 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



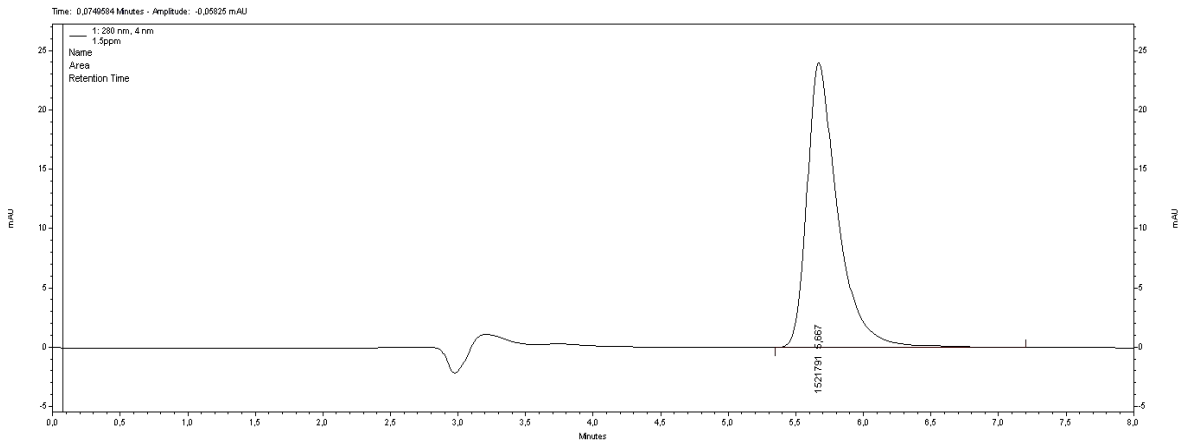
Şekil 33. HPLC ile izlenen 0,20 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



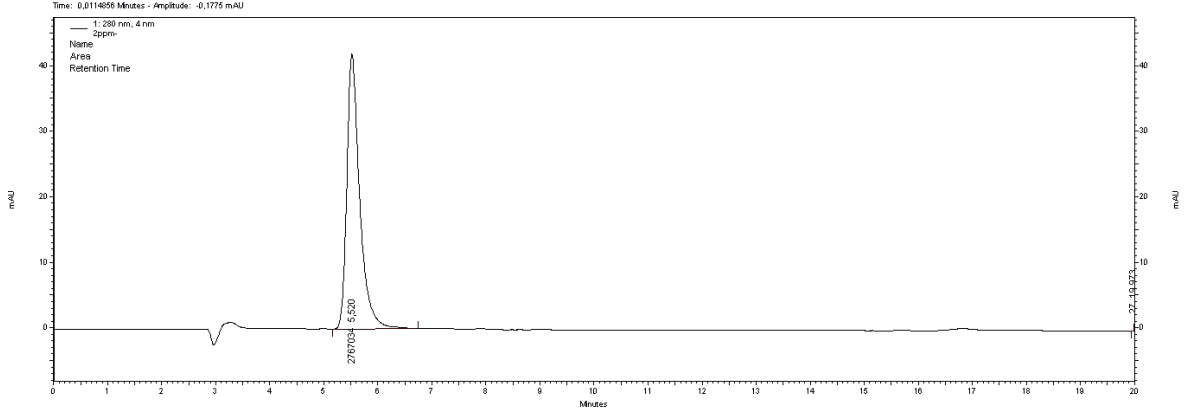
Şekil 34. HPLC ile izlenen 0,50 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



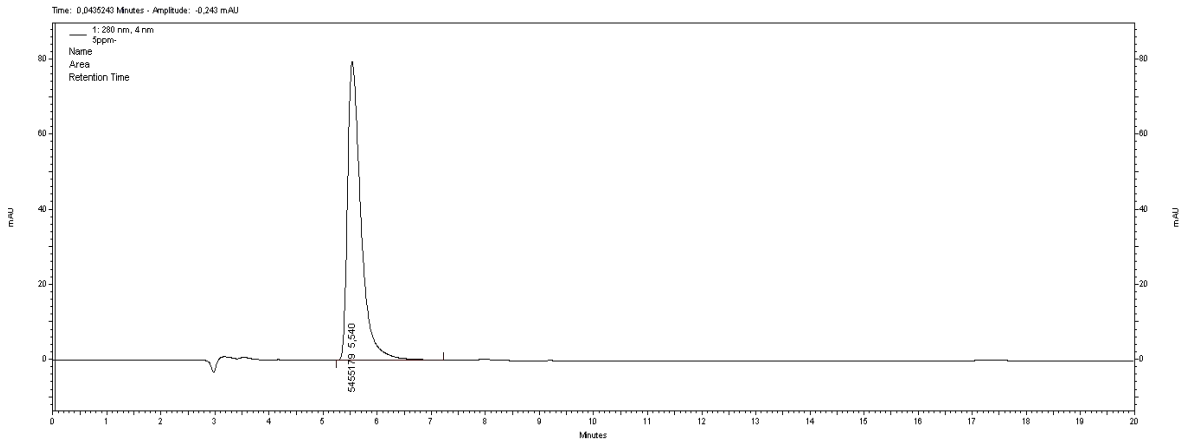
Şekil 35. HPLC ile izlenen 1,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



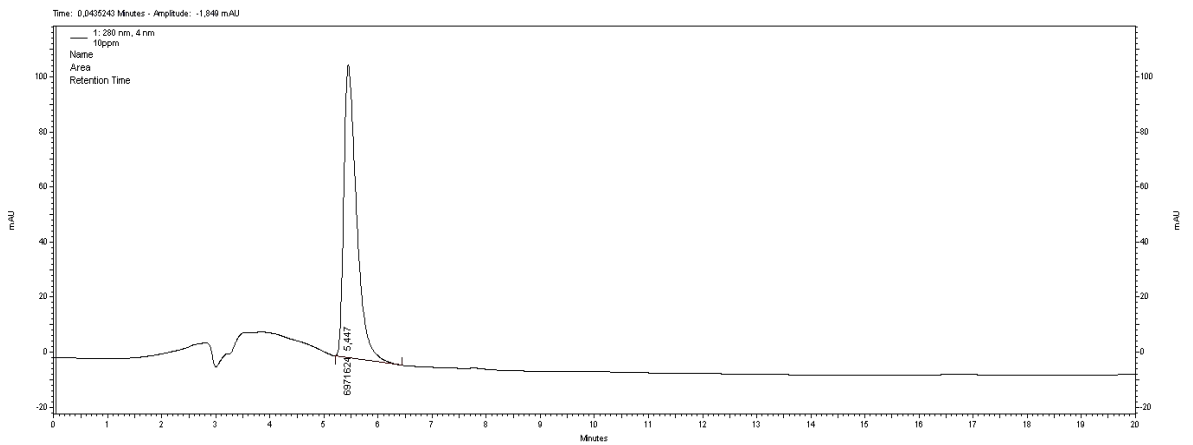
Şekil 36. HPLC ile izlenen 1,50 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



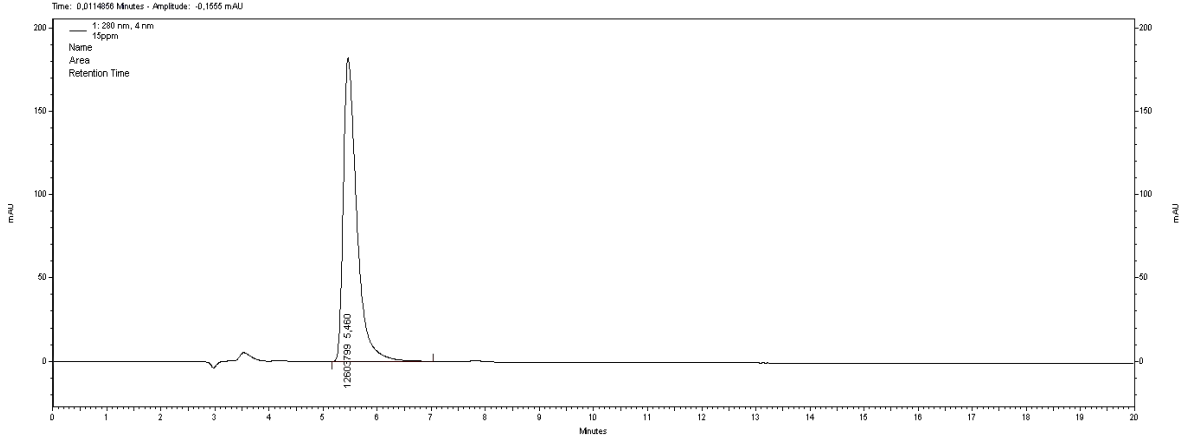
Şekil 37. HPLC ile izlenen 2,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



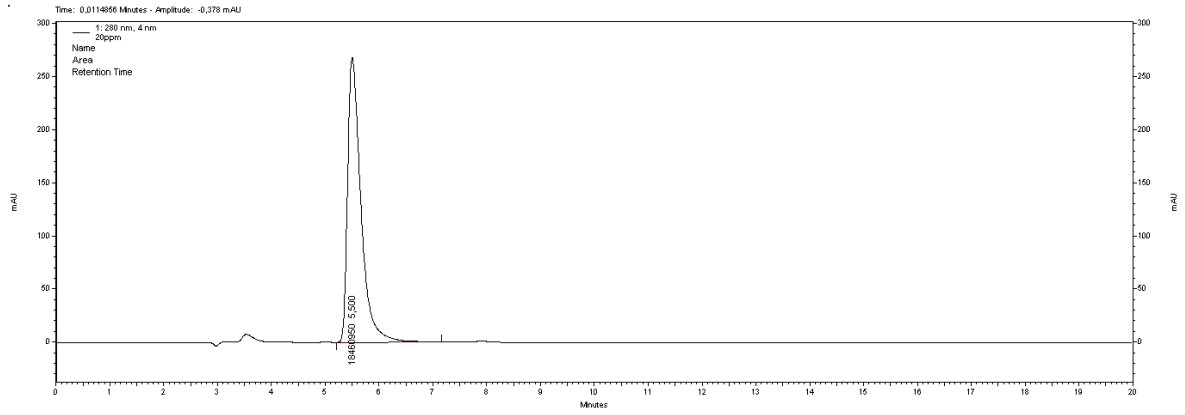
Şekil 38. HPLC ile izlenen 5,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



Şekil 39. HPLC ile izlenen 10,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



Şekil 40. HPLC ile izlenen 15,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.



Şekil 41. HPLC ile izlenen 20,00 mg/L 4-KF standartının kromatogramı.

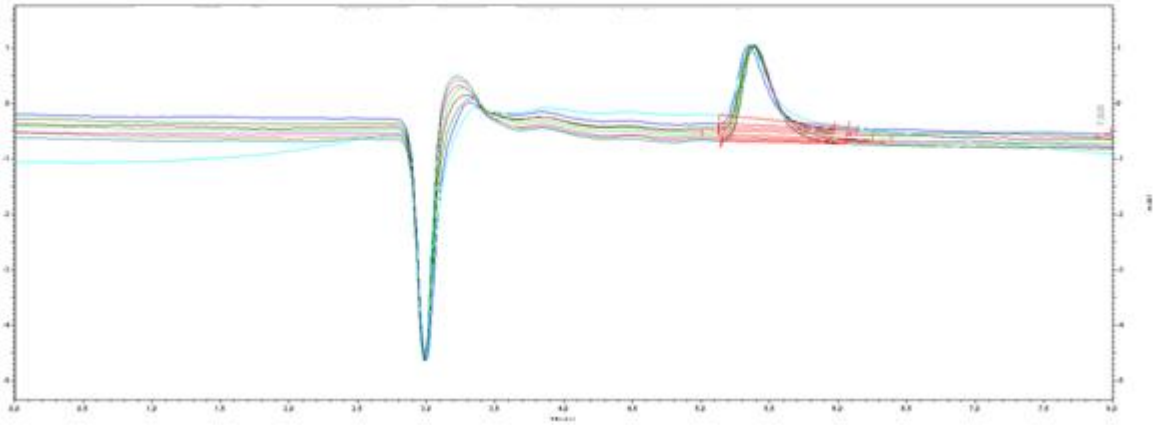
Şekil 29-41’de verilen kromatogramlardaki pik alanları integrasyonla hesaplandı ve tüm derişimler için Tablo 10’da verildi.

Tablo 10. 4-KF çözeltisinin belirleme sınırı ve kalibrasyon grafiği için HPLC ile belirlenen pik alanları.

4-KF'ninDerişimi (mg/L)	Alan
0,00	0
0,01	17489
0,05	50876
0,08	83372
0,10	195658
0,20	409341
0,50	2476297

4-KF'ninDerişimi (mg/L)	Alan
1,00	780891
1,50	1521791
2,00	2767034
5,00	5455179
10,00	8371624
15,00	13620853
20,00	18460950

Kromatografik bir analizde belirleme sınırı (LOD) baseline'ın en az 3 katı sinyal üreten derişimdir. 0,01 ve 0,05 mg/L derişimli çözeltilerden elde edilen pikler baseline sinyalin 3 katından daha düşük kaldığından belirleme sınırı 0,05-0,08 mg/L aralığında olduğu söylenebilir. 0,08 mg/L derişim için aynı şartlarda 10 kez analiz yapılarak tekrarlanabilirlik çalışması yapılmıştır. Çalışılan derişimlerden 0,08 mg/L derişimli 4-KF standart çözeltisi için elde edilen kromatogramlar Şekil 42'de verilmiştir.



Şekil 42. LOD olarak kabul edilen 0,08 mg/L derişimdeki standartının tekrarlanabilirlik ölçümleri.

Standart sapmanın hesaplanabilmesi için ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ifadesi olan tekrarlanabilirlik sonuçlarından elde edilen kromatogram alanları Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. 0,08 mg/L 4-KF çözeltisinin HPLC kromatogram alanları ve alıkönma süreleri.

Alan	TR
87874	5,54
84038	5,37
84998	5,37
84990	5,37
86524	5,38
87938	5,39
84200	5,38
84149	5,39
87636	5,52
86676	5,54

Tablo 11’de verilen kromatogram alan değerlerinden yola çıkılarak standart sapma değeri aşağıdaki formül üzerinden hesaplanmıştır.

$$\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}$$

Burada; N değeri standartların sayısını,  $X_i$  değeri kromatogramların alanlarını ve  $\bar{X}$  değeri ise pik alanlarının ortalamasını temsil etmektedir.

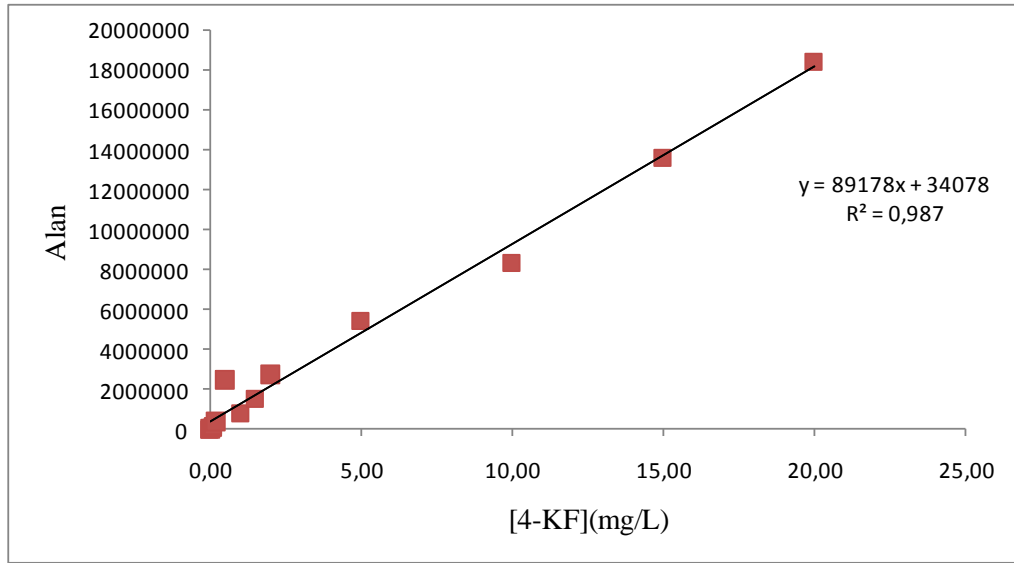
Ortalama ( $\bar{X}$ )	85902,30
Standart Sapma (s)	1602,80

Bulunan standart sapma değeri oldukça büyük bir değer olarak görünebilir oysaki ortalama değer yanında küçük bir değerdir. Oldukça büyük s değerlerini daha anlamlı değerler ile gösterilebilmek için %Bağıl Standart Sapma (BSS) ifadesinden yararlanabiliriz.

$$\%BSS = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

BSS formülünde ortalama ve standart sapma değerleri kullanıldığında BSS= %1,9 olarak bulunur ve bu değer <%10’den küçük olup tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğunu gösterir.

0-20 mg/L arasında farklı derişimlerde hazırlanan 4-KF standartları Bölüm 2.7’de anlatılan metot ile HPLC’de yürütülerek Tablo 10’daki alan değerleri elde edilmiştir. Bu veriler kullanılarak hazırlanan Pc-TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin klorofenol gideriminin hesaplamaları için kalibrasyon grafiği çizildi.



Şekil 43. 4-KF standart çözeltilerinin HPLC ile kalibrasyon grafiği.

### 3.3. -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Gruplu Ftalosiyanın Yüklü TiO<sub>2</sub> ile 4-KF Giderim Çalışmaları

Fotokatalitik çalışmalarda giderim etkinliklerini tartışmadan önce hazırlanan katalizör yüzeyine 4-KF'ün adsorpsiyon çalışmalarının tamamlanması gerekir. Işığın etkisini engellemek amacıyla bu çalışmalar karanlık ortamda gerçekleştirildi. Aşağıda sunulan tüm veriler 4-KF derişiminin 4-aminoantipirin spektrofotometrik yöntemle elde edilmiştir.

#### 3.3.1. Karanlıkta Giderim Bulguları

Karanlık ortamda katalizör (1 g/L) varlığında 20 mg/L başlangıç derişimli 4-KF'ün 90 dakikalık çalkalanma süresince belirli zaman aralıklarında 4-KF derişimine karşılık gelen ve spektroskopik yöntemle bulunan absorbans değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir (Tablo 12).

Tablo 12. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından karanlıktaki absorbands değerleri (n=3, [4-KF]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L).

Absorpsiyon	Cu-Pc/ TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz- Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
A <sub>K</sub>	0,26	0,26	0,26	0,24	0,27	0,26	0,27	0,26
A <sub>0</sub>	0,25	0,25	0,24	0,21	0,25	0,27	0,26	0,25
A <sub>30</sub>	0,24	0,24	0,24	0,21	0,25	0,24	0,25	0,25
A <sub>60</sub>	0,24	0,24	0,23	0,21	0,24	0,25	0,26	0,25
A <sub>90</sub>	0,23	0,23	0,23	0,16	0,23	0,25	0,26	0,25

A<sub>K</sub>= Katalizör ilave edilmeden önceki absorbands, A<sub>0</sub>= Katalizör ilave edildikten hemen sonrakin absorbands, A<sub>30</sub>, A<sub>60</sub>, A<sub>90</sub>= 30, 60, 90 dakika çalkalama sonrası absorbands.

TiO<sub>2</sub> ve birbirinden farklı yedi ftalosiyanın yüklü TiO<sub>2</sub> katalizörleri ile 4-KF giderimi aynı şartlar da karanlıkta denenmiştir. Klorofenolün ne TiO<sub>2</sub> yüzeyine nede Pc-TiO<sub>2</sub> yüzeyine adsorplanmadığı söylenebilir. Katalizör ile 4-KF'ün 90 temas süresinde elde edilen absorbands değerlerinden yola çıkarak aşağıdaki formülden giderim yüzdeleri hesaplandı.

$$\% \text{ Giderim} = \left( \frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100$$

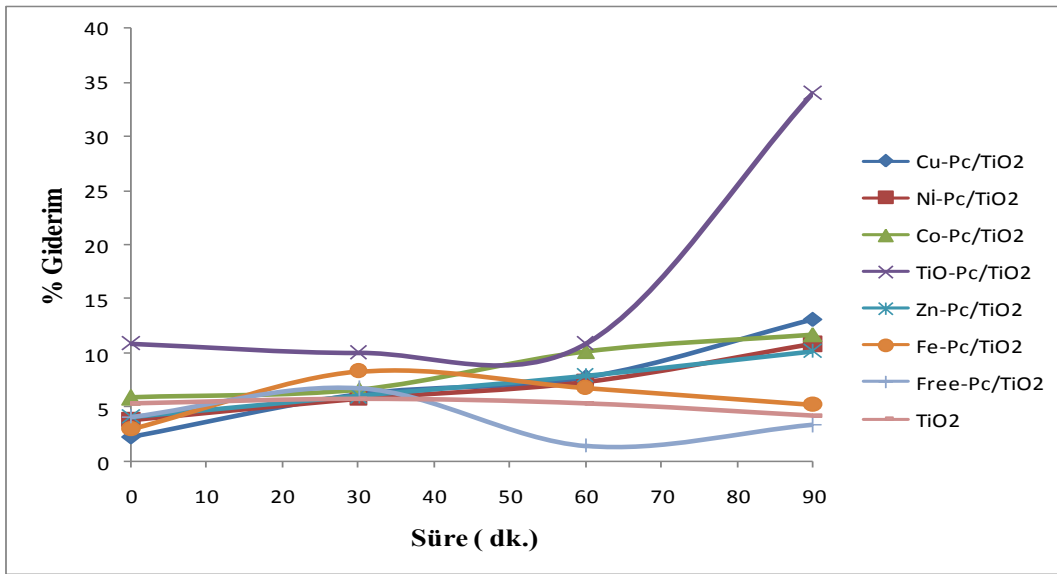
4-KF başlangıç derişimine karşılık gelen absorbands (A<sub>0</sub>), belli bir temas süresi sonrası ortamda kalan 4-KF derişimine karşılık gelen absorbands ise A ile temsil edilmektedir. Absorbans değerlerinden elde edilen % giderim değerleri Tablo 13-14'de, tüm katalizör sistemleri karşılaştırmalı olarak Şekil 44'de verilmiştir.

Tablo 13.4-KF'ün etil gruplu katalizörler tarafından karanlıktaki % giderim oranları (n=3).

Işınlama süresi (dk.)	Cu-Pc/TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz- Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	2,33	3,86	5,88	10,92	4,15	3,03	4,11	5,36
30	6,20	5,81	6,67	10,08	6,04	8,33	6,72	5,75
60	7,75	7,36	10,20	10,92	7,93	6,82	1,50	5,36
90	13,17	10,85	11,75	34,04	10,19	5,30	3,36	4,22



Sulu Pc-TiO<sub>2</sub> süspansiyonunda 4-KF'ün karanlıktaki giderimine ait verilerin zamana karşılık grafiğine (Şekil 44) bakıldığında ilk 30 dakika içerisinde 4-KF miktarında belirgin bir değişme gözlenmemiştir. 20 mg/L derişimli 4-KF çözeltisine TiO<sub>2</sub> ilave edildiğinde %5,36'lık bir adsorpsiyon yoluyla giderim gözlemlenmiştir. Katalizör ve 4-KF çözeltisi karanlıkta çalkalanmaya bırakıldığında adsorpsiyon oranları genelde sabit kalmış 90 dakika sonunda bir miktar Fe-Pc ve metal içermeyen Pc yüklenmiş TiO<sub>2</sub> katalizörleri tek başına TiO<sub>2</sub>'e benzer adsorpsiyon davranışı sergilemiştir. Diğer taraftan Cu, Ni, Co, Zn içeren Pc'lerin TiO<sub>2</sub>'e yüklenmesiyle elde edilen katalizörler daha yüksek adsorpsiyon davranışı sergilemiştir. TiO merkezli ftalosiyanın yüklü TiO<sub>2</sub> katalizörü (TiO-Pc-TiO<sub>2</sub>) dikkate değer oranda yüksek adsorpsiyon (%34,04) yapmıştır. Bu katalizörler herhangi bir ışınlama yapmaksızın adsorpsiyon yoluyla %34,04 giderim yapmak mümkün görünmektedir.



Şekil 44. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından karanlık ortamda % giderim grafiği (n=3).

Ni-Pc-TiO<sub>2</sub> katalizöründe salınım problemi yaşanmıştır. Çalkalamanın 0. dakika ve diğer zaman aralıklarında alınan çözelti santrifüj edildikten sonra TiO<sub>2</sub> üzerine yüklenmiş olan Ni-Pc'nin çözelti ortamına tekrar salındığı çözeltinin renkli olmasından gözlemlenmiştir.

### 3.3.2. Işık Altında Fotokatalitik Giderim Bulguları

Çalışmanın bu kısmında üç farklı ışın kaynağı kullanılarak çalışmalar yürütüldü. Bunlardan ilki  $\text{TiO}_2$  fotokatalitik sistemlerinin temel ışınlama kaynağı olan UV ışınlarının kullanımınıdır. Bu amaçla 254 nm dalga boyunda ışın üreten bir UV lambası kullanıldı. Aynı şartlar altında görünür bölgeye yakın dalga boylu 365 nm'lik bir ışın kaynağı da kullanılarak çalışmalar yapıldı. Son olarak 400 nm'den daha uzun dalga boylu ışınlar üreten beyaz ışık lambası ile çalışmalar tekrar edildi.

#### 3.3.2.1. UV Bölgesi (254 nm) Işınlarıyla Giderim Bulguları

20 mg/L derişimli 4-KF'ün Pc- $\text{TiO}_2$  sulu süspansiyonunda fotokatalitik gideriminde 254 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı kullanılarak yapılan ışınlama sonrası elde edilen absorbans değerleri Tablo 14'de verilmiştir.

Tablo 14. 4-KF'ün etil gruplu Pc- $\text{TiO}_2$  nanotozları tarafından UV altındaki absorbans değerleri ( $n=3$ ,  $[4\text{-KF}]_0=20$  mg/L, katalizör=1 g/L).

Absorpsiyon	Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$	Ni-Pc/ $\text{TiO}_2$	Co-Pc/ $\text{TiO}_2$	TiO-Pc/ $\text{TiO}_2$	Zn-Pc/ $\text{TiO}_2$	Fe-Pc/ $\text{TiO}_2$	Metalsiz-Pc/ $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
$A_K$	0,28	0,20	0,22	0,22	0,22	0,19	0,23	0,26
$A_0$	0,20	0,17	0,17	0,20	0,20	0,16	0,21	0,24
$A_{30}$	0,07	0,08	0,09	0,07	0,08	0,07	0,16	0,07
$A_{60}$	0,05	0,05	0,06	0,05	0,07	0,06	0,08	0,04
$A_{90}$	0,05	0,04	0,05	0,03	0,04	0,05	0,06	0,04

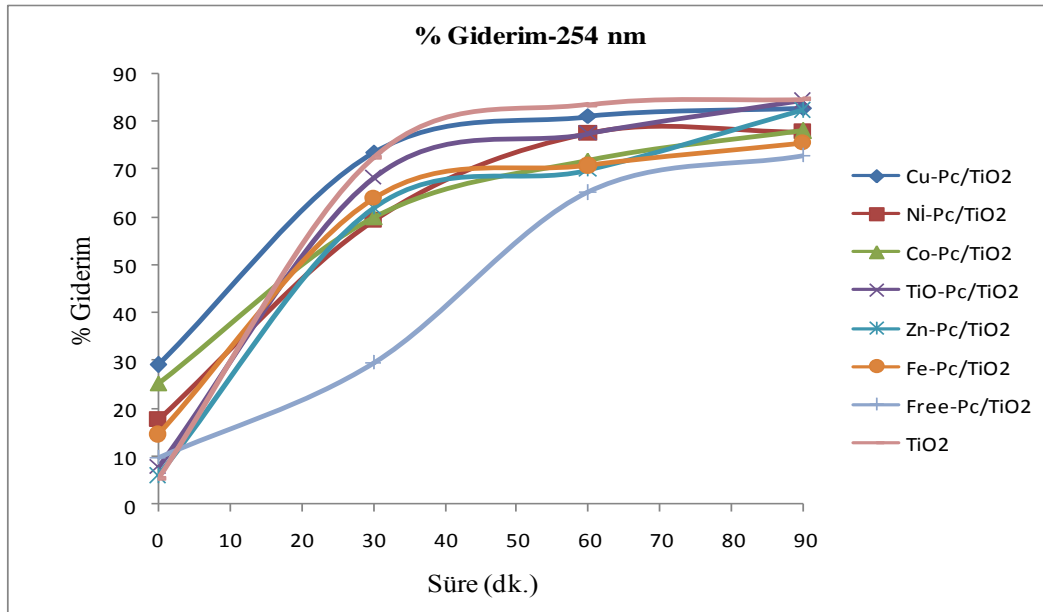
$A_K$ = Katalizör ilave edilmeden önceki absorbans,  $A_0$ = Katalizör ilave edildikten hemen sonrakin absorbans,  $A_{30}$ ,  $A_{60}$ ,  $A_{90}$ = 30, 60, 90 dakika çalkalama sonrası absorbans.

4-KF çözeltisi ve Pc- $\text{TiO}_2$  nanotozlarından oluşan ortam görünür bölge ışınlarından daha yüksek enerjili ışınlar ile ışınlandığında 90 dakika sonunda hem yüklenmemiş  $\text{TiO}_2$ 'in hemde bütün Pc- $\text{TiO}_2$  katalizörlerinin 4-KF'ü önemli ölçüde parçaladığı anlaşılmaktadır.  $\text{TiO}_2$ 'in 254 nm'de ışınlanması ile  $\text{TiO}_2$ 'in iletkenlik bandına elektron transferi daha yoğun ve hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu sayede moleküler oksijen iletkenlik bandındaki elektron ile etkileşerek 4-KF'nin parçalanmasının başlaması için süperoksit radikallerinin oluşumunu gerçekleştirmiştir. Ancak yükleme yapılan

ftalosiyanınların hiçbiri fotokatalitik etkinliğe katkıda bulunmamıştır. Tablo 15’de hesaplanan % giderim oranları verilmiştir. Tüm sistemler için ışınlama sürecine karşı % giderim oranları grafiği (Şekil 45)’de görülmektedir.

Tablo 15. 4-KF’ün etil gruplu katalizörler tarafından UV altındaki % giderim oranları (n=3).

Işınlama süresi (dk.)	Cu-Pc/TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	29,18	17,65	25,44	7,74	6,02	14,58	9,87	5,36
30	73,67	59,31	60,09	68,35	62,04	64,06	29,61	72,66
60	81,14	77,64	71,93	77,52	69,91	70,83	65,24	83,59
90	82,92	77,94	78,07	84,40	82,41	75,52	72,96	84,77



Şekil 45. 4-KF’ün etil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından UV altındaki % giderim grafiği (n=3).

Bütün Pc-TiO<sub>2</sub> örnekleri görünür bölge ve karanlıkta yapılan çalışmalarla kıyaslandığında fotoaktivite gösterdiği düşünülebilir. Oysaki % giderim değerleri yüklem yapılmamış TiO<sub>2</sub> ile yüksüz TiO<sub>2</sub> karşılaştırma yapıldığında kayda değer fotoaktivite göstermedikleri açıktır. Aynı şartlarda yapılan çalışmalarda TiO<sub>2</sub> tek başına 90 dakikalık ışınlama sonrasında %84,77 oranında bir giderim sağlarken Pc-TiO<sub>2</sub> katalizörleri hiçbiri bu

değerin üzerine çıkılamamıştır. Işınlamanın ilk 30 dakikasında hızlı bir şekilde artış gözlenirken yaklaşık 70. dakikadan sonra daha fazla giderim elde edilememiştir. Bu ışınlama ile  $e^-$  ve  $HO^\cdot$  üretiminin dengelendiği ve giderimin daha fazla oluşmadığını gösterir. Ancak  $TiO_2$ 'in etkinliğini artırmak amacıyla ftalosiyanın yüklenmesinin herhangi bir olumlu etkisi olmamıştır.

### 3.3.2.2. Yakın UV Bölgesi (365 nm) Işınlarıyla Giderim Bulguları

4-KF'ün katalizör içeren süspansiyon ortamının 365 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik giderim çalışmasında 4-KF'ün derişimine karşılık gelen absorbans değerleri (Tablo 16), % giderim oranları (Tablo 17) ve % giderim grafiği (Şekil 46) aşağıda verilmiştir.

Tablo 16. 4-KF'ün etil gruplu Pc- $TiO_2$  nanotozları tarafından yakın UV ışınlarla gideriminde absorbans değerleri (n=3,  $[4-KF]_0=20$  mg/L, katalizör=1 g/L).

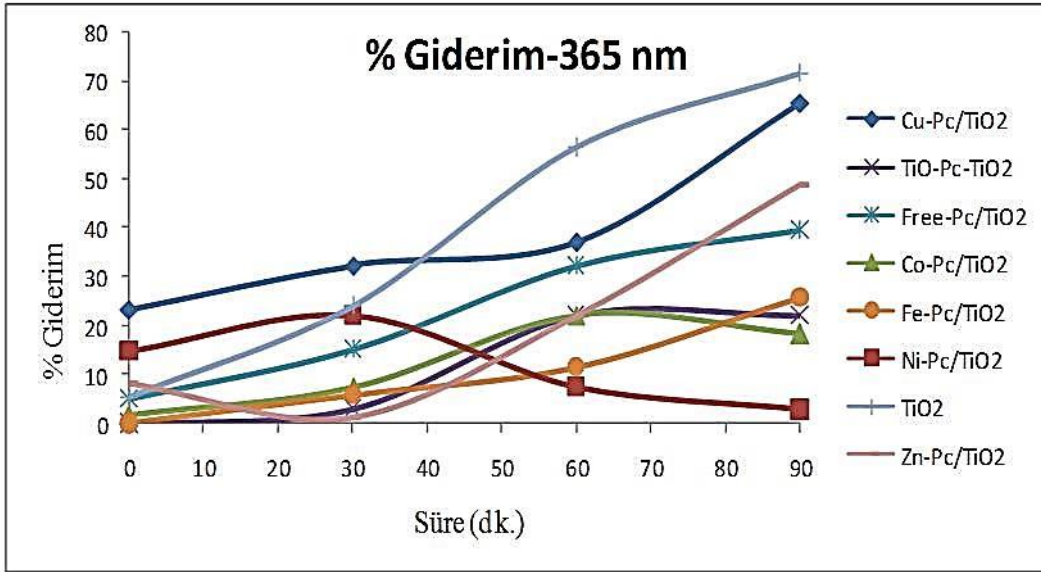
Absorpsiyon	Cu-Pc/ $TiO_2$	Ni-Pc/ $TiO_2$	Co-Pc/ $TiO_2$	$TiO_2$ - Pc/ $TiO_2$	Zn- Pc/ $TiO_2$	Fe-Pc/ $TiO_2$	Metalsiz- Pc/ $TiO_2$	$TiO_2$
$A_K$	0,24	0,25	0,25	0,28	0,42	0,28	0,24	0,24
$A_0$	0,19	0,21	0,25	0,31	0,39	0,29	0,22	0,23
$A_{30}$	0,16	0,19	0,23	0,26	0,42	0,27	0,20	0,18
$A_{60}$	0,15	0,22	0,19	0,22	0,33	0,25	0,16	0,11
$A_{90}$	0,08	0,24	0,21	0,22	0,22	0,21	0,14	0,07

$A_K$ = Katalizör ilave edilmeden önceki absorbans,  $A_0$ = Katalizör ilave edildikten hemen sonrakın absorbans,  $A_{30}$ ,  $A_{60}$ ,  $A_{90}$ = 30, 60, 90 dakika çalkalama sonrası absorbans.

4-KF'ün görünür bölgedeki fotokatalitik giderimine ait absorbans değerlerinden yola çıkarak zamana karşılık % giderim değerleri elde edilmiştir.

Tablo 17. 4-KF'ün etil gruplu katalizörler tarafından yakın UV bölgedeki % giderim oranları (n=3).

Işınlama süresi (dk.)	Cu-Pc/ $TiO_2$	Ni-Pc/ $TiO_2$	Co-Pc/ $TiO_2$	$TiO_2$ -Pc- $TiO_2$	Zn-Pc/ $TiO_2$	Fe-Pc/ $TiO_2$	Metalsiz- Pc/ $TiO_2$	$TiO_2$
0	23,24	14,92	1,98	0	8,31	0	5,11	5,36
30	32,37	22,18	7,54	3,17	1,43	6,03	15,32	24,06
60	37,17	7,66	22,22	22,18	22,14	11,7	32,34	56,43
90	65,56	2,83	18,25	22,18	48,69	25,89	39,57	71,78



Şekil 46. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından yakın UV bölgedeki % giderim grafiği (n=3).

Şekilden de görüleceği üzere ftalosiyanın yüklenen TiO<sub>2</sub> katalizörlerinden hiç biri tek başına TiO<sub>2</sub>'in sağladığı verimi geçememiştir. Bu veriler doğrultusunda ftalosiyanın yüklemenin TiO<sub>2</sub>'in duyarlaştırılmasına ciddi bir katkı sağlamadığı aksine olumsuz etki gösterdiği söylenebilir. Genellikle MePc molekülleri oldukça kararlı materyallerdir. Ancak Pc molekülü TiO<sub>2</sub> yarıiletkeni ile kombine edilip UV altında ışınlandığında kararsız bir davranış sergileyerek bozunmaya uğramış olabilir (Sun vd., 2005). Bu kararsız yapıdan dolayı fotokatalitik etkinlik düşebilir.

### 3.3.2.3. Görünür Bölge Beyaz Işık Lamba Altında Fotokatalitik Giderim Bulguları

Floresan lambalar görünür bölgenin düşük dalga boylarında (>400 nm) ışık emisyonu yaptıkları için 4-KF giderimi beyaz ışık altında da tekrar edilmiştir. Tablo 18'de bu şartlar altında elde edilen veriler görülmektedir.

Tablo 18. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından beyaz ışık altındaki absorpsiyon değerleri (n=3, [4-KF]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L).

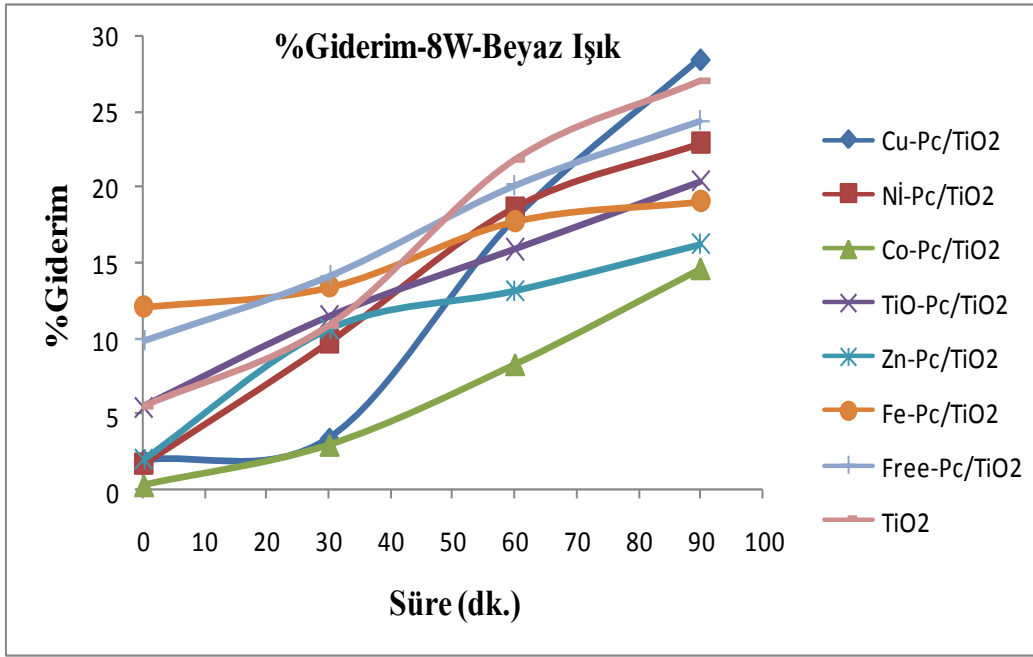
Absorpsiyon	Cu-Pc/ TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn- Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz- Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
A <sub>K</sub>	0,21	0,24	0,30	0,20	0,20	0,23	0,23	0,21
A <sub>0</sub>	0,20	0,23	0,29	0,19	0,19	0,20	0,21	0,20
A <sub>30</sub>	0,20	0,21	0,29	0,18	0,18	0,20	0,20	0,19
A <sub>60</sub>	0,17	0,19	0,26	0,17	0,17	0,19	0,19	0,17
A <sub>90</sub>	0,15	0,18	0,25	0,16	0,16	0,18	0,17	0,15

A<sub>K</sub>= Katalizör ilave edilmeden önceki absorpsiyon, A<sub>0</sub>= Katalizör ilave edildikten hemen sonraki absorpsiyon, A<sub>30</sub>, A<sub>60</sub>, A<sub>90</sub>= 30, 60, 90 dakika çalkalama sonrası absorpsiyon.

Beyaz ışık altında 90 dakika boyunca 4-KF örneği Pc-TiO<sub>2</sub> varlığında ışınlandı ve belirli zaman aralıklarında süspansiyon ortamından alınan örnekler gerekli renklendirme işlemleri yapıldıktan sonra okunarak Tablo 18'deki değerler elde edildi. Bu değerlerden yola çıkarak % giderim oranları belirlendi (Tablo 19 ve Şekil 47).

Tablo 19. 4-KF'ün etil gruplu katalizörler tarafından beyaz ışıkla % giderim oranları (n=3).

Işınlama süresi (dk.)	Cu-Pc/TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO- Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz- Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	1,93	1,70	0,33	5,47	2,03	12,12	9,87	5,58
30	3,38	9,79	3,00	11,44	10,66	13,42	14,16	10,90
60	17,87	18,72	8,33	15,92	13,19	17,75	20,17	21,80
90	28,50	22,98	14,67	20,40	16,24	19,05	24,46	27,01



Şekil 47. 4-KF'ün etil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları ile beyaz ışık altındaki % giderim grafiği (n=3).

Beyaz ışık altında üç tekrarlı olarak yapılan çalışmada Pc-TiO<sub>2</sub> örneklerini içeren sulu çözeltinin ışınlanması sonunda katalizörlerin verimlilikleri arasında kayda değer bir fark gözlenmemiştir. Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> kompoziti %28,50 oranında verim gösterirken en düşük etkinliği %14,67 oranında Co-Pc/TiO<sub>2</sub> göstermiştir. Ftalosiyanın yüklenmemiş TiO<sub>2</sub> ile %27,01 giderim sağlanırken sadece Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> ile bu değer üzerine çıkmıştır (%28,50). Bu çok dikkate değer bir etkinlik olarak düşünülmemiş olup verilen sapma aralığı içindedir. Burada yukarıdaki yorumu tekrarlamak uygun olacaktır. Ftalosiyanın yüklenmesi TiO<sub>2</sub>'in duyarlaştırılmasına önemli bir katkı sağlamamaktadır.

### 3.4. -CH<sub>3</sub> Bağlı Pc-TiO<sub>2</sub> Kompozitlerinin Süspansiyon Çalışmaları

Şekil 12-18'de verilen yapıların uç grubu metil (-CH<sub>3</sub>) olan ftalosiyanın türevlerinin Bölüm 3.3'de detayları tartışılan çalışma şartlarında fotokatalitik özellikleri test edildi. Çalışmanın bu kısmında benzer veriler elde edileceği beklentisiyle karanlıkta adsorpsiyon çalışması yapılmadı ve doğrudan fotokatalitik testler uygulandı.

### 3.4.1. UV Bölgesi (254 nm) Işınlarıyla Giderim Bulguları

20 mg/L 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> sulu süspansiyonunda fotokatalitik gideriminde 254 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı kullanılarak yapılan ışınlama sonrası elde edilen absorbans değerleri Tablo 20'de gösterilmiştir.

Tablo 20. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından UV (254 nm) bölgedeki absorbans değerleri (n=3, [4-KF]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L).

Absorpsiyon	Cu-Pc/ TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz- Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
A <sub>K</sub>	0,19	0,16	0,180	0,21	0,211	0,20	0,20	0,18
A <sub>0</sub>	0,12	0,14	0,142	0,18	0,189	0,17	0,15	0,14
A <sub>30</sub>	0,07	0,06	0,074	0,07	0,079	0,08	0,07	0,06
A <sub>60</sub>	0,06	0,03	0,049	0,05	0,057	0,06	0,05	0,04
A <sub>90</sub>	0,05	0,03	0,040	0,04	0,041	0,05	0,02	0,03

A<sub>K</sub>= Katalizör ilave edilmeden önceki absorbans, A<sub>0</sub>= Katalizör ilave edildikten hemen sonrakin absorbans, A<sub>30</sub>, A<sub>60</sub>, A<sub>90</sub>= 30, 60, 90 dakika çalkalama sonrası absorbans.

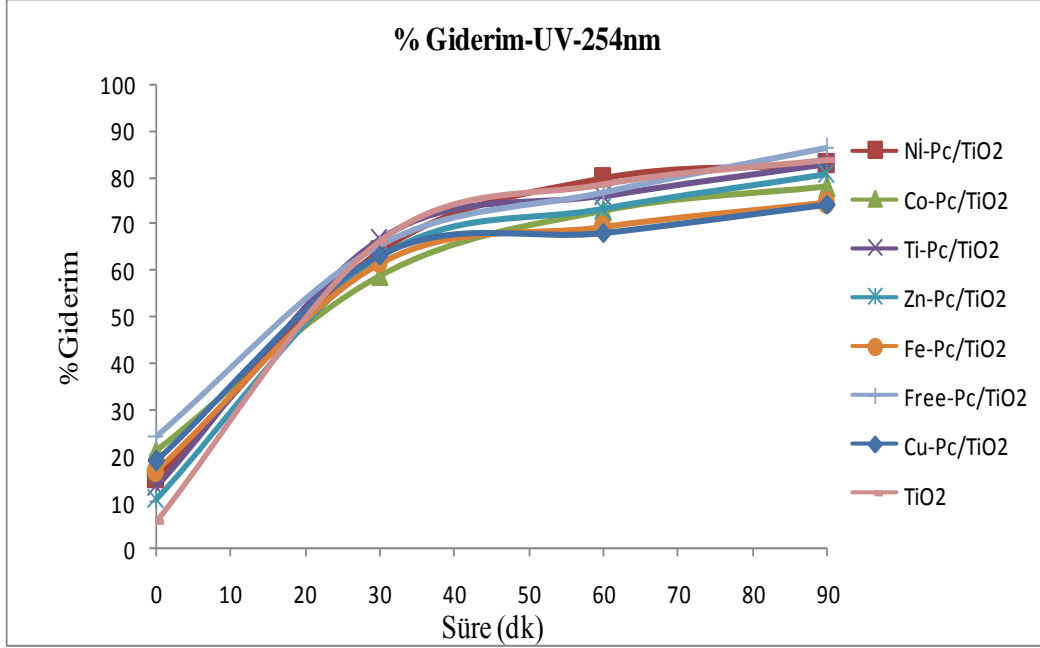
Fotokatalizör üzerindeki ftalosiyanın boyasının optimum miktarı kullanılan TiO<sub>2</sub>'nin %1'i kadar olacak şekilde yapılan yüklemeler sonrası hazırlanan Pc-TiO<sub>2</sub> kompozitlerinin 6W'lık 254 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı ile 90 dakika boyunca ışınıldıktan sonra elde edilen absorbans verilerini kullanarak elde edilen % giderim oranları Tablo 21'de gösterilmektedir.

Tablo 21. 4-KF'ün metil gruplu katalizörler tarafından UV bölgedeki % giderim oranları (n=3).

Işınlama süresi (dk.)	Cu-Pc/TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	Ti-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz- Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	34,40	14,72	21,11	13,21	10,43	16,34	24,12	5,36
30	60,75	63,80	58,89	66,51	62,56	61,39	65,33	66,19
60	68,28	79,76	72,78	75,94	72,99	69,31	76,88	78,36
90	74,19	82,82	77,78	83,02	80,57	74,26	86,43	83,59



Elde edilen % giderim oranlarından faydalanarak Şekil 48’de gösterilen zamana karşılık % giderim grafiği çizilip kompozitlerin UV ışınları yardımıyla klorofenolün parçalanma süreci üzerindeki etkisi daha detaylı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 48. 4-KF’ün metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından UV bölgedeki % giderim grafiği (n=3).

Metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> örneklerinin UV ışınları altındaki 4-KF’ün fotokatalitik parçalanmasına ait grafiğe bakıldığında ışınlama boyunca fotoaktivite gösterdiği görülmektedir. Görünür bölge ve karanlık çalışmalar ile kıyaslandığında daha yüksek enerjiye sahip olan UV ışınları daha hızlı uyarılmayı sağlayarak ftalosiyaninin LUMO seviyesindeki elektronlarının TiO<sub>2</sub>’nin iletkenlik bandına yoğun bir şekilde aktarımı gerçekleşmiştir. Aktarılan elektron sayısı arttıkça fotokatalitik sistemlerin esasında görev alan HO<sup>•</sup> ve O<sub>2</sub><sup>-•</sup> radikallerinin oluşumu hızlanmıştır. Bu sayede hedef organik molekülümüzün parçalanma verimi artmıştır. Fotokatalizörler arasında 90 dakikalık tepkime süreci sonunda en iyi fotokatalitik aktiviteyi %86,43 oranında metallsiz-Pc/TiO<sub>2</sub> gösterirken yüksüz, saf TiO<sub>2</sub> %83,89 verim göstermiştir. Bu veri metallsiz ancak substitüe olan ftalosiyaninin az da olsa fotokatalitik etkinliğe katkı sağladığının bir göstergesidir.

### 3.4.2. Yakın UV Bölgesi Yakın (365 nm) Işınlarıyla Giderim Bulguları

4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozlarını içeren süspansiyon ortamının 365 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik giderim çalışmasında 4-KF'ün oksidasyonuna ait absorpsiyon değerleri (Tablo 22), % giderim oranları (Tablo 23) ve % giderim grafiği (Şekil 49) aşağıda verilmiştir.

Tablo 22. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından yakın UV ışınlarla gideriminde absorpsiyon değerleri (n=3, [4-KF]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L).

Absorpsiyon	Cu-Pc/ TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz- Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
A <sub>K</sub>	0,18	0,19	0,19	0,18	0,17	0,18	0,18	0,20
A <sub>0</sub>	0,14	0,18	0,16	0,16	0,15	0,15	0,13	0,18
A <sub>30</sub>	0,16	0,18	0,15	0,16	0,17	0,15	0,16	0,11
A <sub>60</sub>	0,19	0,19	0,16	0,18	0,17	0,15	0,16	0,06
A <sub>90</sub>	0,17	0,16	0,17	0,14	0,21	0,16	0,14	0,04

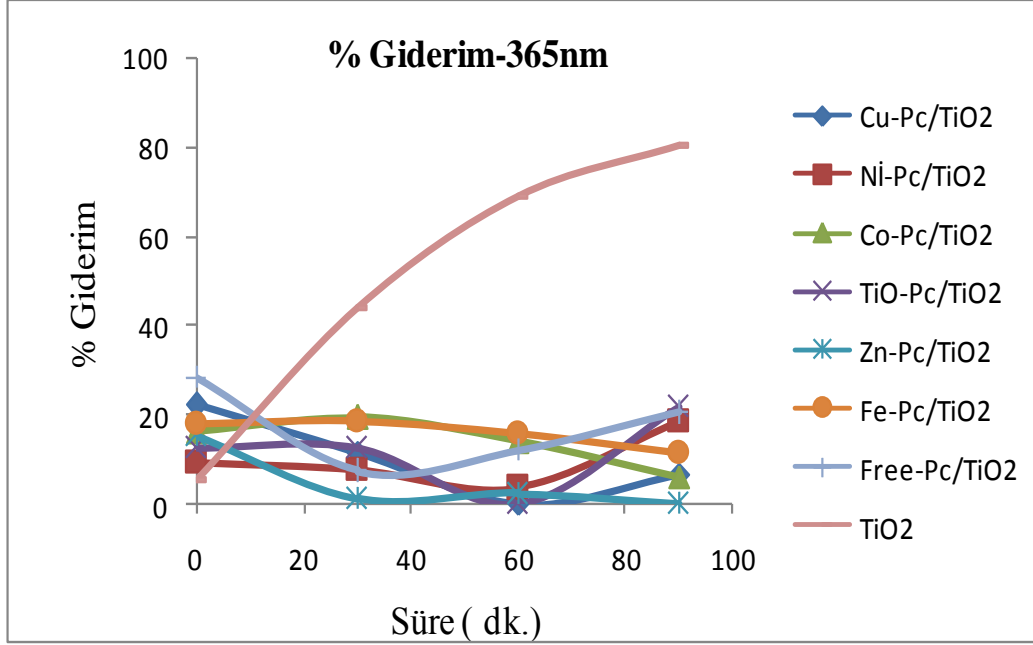
A<sub>K</sub>= Katalizör ilave edilmeden önceki absorpsiyon, A<sub>0</sub>= Katalizör ilave edildikten hemen sonraki absorpsiyon, A<sub>30</sub>, A<sub>60</sub>, A<sub>90</sub>= 30, 60, 90 dakika çalkalama sonrası absorpsiyon.

Bütün nanotozların ışınlama öncesi yani 0. dakikada 4-KF'ün fotokatalitik gideriminde absorpsiyon değerlerinde bir düşme göstermiştir ancak ışınlamanın ilk 30.dakikasında Cu, Ni, Zn ve free Pc yüklü yarıiletkenler absorpsiyonda artış gösterirken Co, TiO ve Fe- Pc yüklü yarı iletkenler 60. dakikada absorpsiyon değerlerinde artış göstermiştir. Bu absorpsiyon değerlerinden yola çıkılarak Tablo 23'deki %giderim oranları elde edilmiştir.

Tablo 23.4-KF'ün metil gruplu katalizörler tarafından yakın UV bölgedeki % giderim oranları (n=3).

Işınlama süresi (dk.)	Cu-Pc/TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO- Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz- Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	22,10	9,28	16,22	12,64	15,52	18,03	28,41	5,36
30	11,60	7,73	19,46	12,64	1,15	18,58	7,39	44,10
60	0,00	3,61	14,05	0,00	2,30	15,85	11,93	69,23
90	6,63	18,56	5,95	21,98	0,00	11,48	20,46	80,51

Absorbans verilerinden faydalanılarak Tablo 23'deki % giderim oranları elde edilmiş ve bu veriler zamana karşılık % giderim grafiğinde kullanılmıştır (Şekil 49).



Şekil 49. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından yakın UV bölgedeki % giderim grafiği (n=3).

Ftalosiyenin türevleri sulu çözeltilerde agrege olmaya eğilim göstermektedir. Dimerik forma geçen ftalosiyenin türevleri uyarıldıktan sonra dağılıma uğradığı için fotoinaktiftir. Aslında, monomerik absorpsiyon ve düşük giderim göstermesi yüzünden 4-KF'nin dönüşümünde aktif değildir (Ozoemena vd., 2001). TiO<sub>2</sub> üzerinde agrege olan boya miktarının artması ayrıca tepkime hızının düşmesine sebep olduğu bilinmektedir. Genellikle ışın absorpsiyonundaki artış ve boya agregasyonundaki azalma boya duyarlaştırılmış katalizör olan tepkimelerin hızının artmasına neden olmalıdır. 365 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı kullanarak çizilen Şekil 49'daki sonuçlar ile tahminler arasında bir ilişki bulunmamaktadır. Çünkü dimerik yada daha yüksek mertebede gerçekleşen agregasyonlar 4-KF'nin degradasyonunda düşük fotokatalitik aktivite göstermiştir. Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozlarının 20 mg/L derişimli 4-KF'nin 365 nm ışın kaynağı altında 90 dakika boyunca ışınlanma sonunda agregasyondan dolayı klorofenolün parçalanması gerçekleşmemiştir. Pc-TiO<sub>2</sub> kompozitine kıyasla yüksüz TiO<sub>2</sub> tek başına ilk yarım saat içinde %44,10 bir verim sağlarken tepkime sonunda bu oran %80,51'e ulaşmıştır.

### 3.4.3. Görünür Bölge Beyaz Işık Lamba Altında Fotokatalitik Giderim Bulguları

Üç tekrarlı olarak yapılan çalışmada Pc-TiO<sub>2</sub> örneklerini içeren sulu çözeltinin 8W gücünde bir ışın kaynağı ile 90 dakika sürekli ışınlanarak belirli periyotlarda çözelti ortamından alınan örneklerin absorpsiyon değerleri (Tablo 24) ve % giderim oranları (Tablo 25)'da gösterilmiştir.

Tablo 24. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından beyaz ışık altındaki absorpsiyon değerleri (n=3, [4-KF]<sub>0</sub>=20 mg/L, katalizör=1 g/L).

Absorpsiyon	Cu-Pc/TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
A <sub>K</sub>	0,15	0,23	0,15	0,14	0,16	0,17	0,16	0,19
A <sub>0</sub>	0,15	0,15	0,13	0,13	0,13	0,11	0,14	0,18
A <sub>30</sub>	0,16	0,15	0,14	0,17	0,11	0,16	0,14	0,14
A <sub>60</sub>	0,15	0,15	0,15	0,17	0,14	0,11	0,13	0,14
A <sub>90</sub>	0,20	0,17	0,14	0,16	0,16	0,17	0,17	0,13

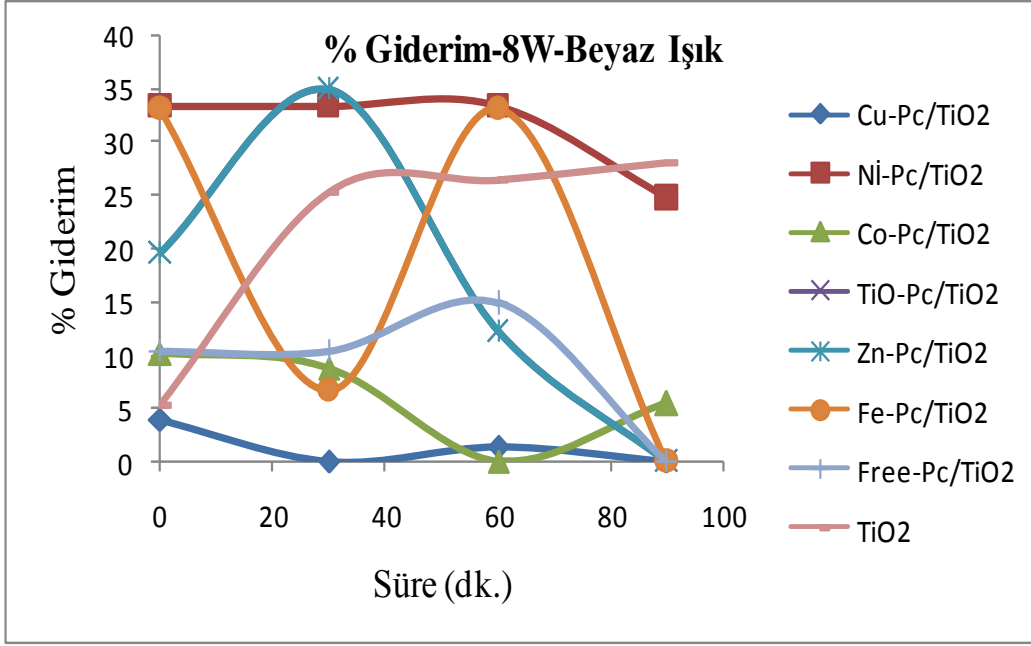
A<sub>K</sub>= Katalizör ilave edilmeden önceki absorpsiyon, A<sub>0</sub>= Katalizör ilave edildikten hemen sonrakini absorpsiyon, A<sub>30</sub>, A<sub>60</sub>, A<sub>90</sub>= 30, 60, 90 dakika çalkalama sonrası absorpsiyon.

4-KF giderimi için hazırlanan kompozitlerin görünür bölge ışın varlığında sabit olmayan davranışlar sergilediği görülmüştür. Işınlanmanın süresi ile orantılı bir şekilde absorpsiyon değerlerinin düşmesi beklenirken absorpsiyon değerleri inişli-çıkışlı özellikler göstermiştir (Tablo 24) ve bu değerler klorofenolün % giderim oranlarının sapmasına da etki etmiştir.

Tablo 25. 4-KF'ün metil gruplu katalizörler tarafından beyaz ışık altındaki % giderim oranları (n=3).

Işınlama süresi (dk.)	Cu-Pc/TiO <sub>2</sub>	Ni-Pc/TiO <sub>2</sub>	Co-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO-Pc/TiO <sub>2</sub>	Zn-Pc/TiO <sub>2</sub>	Fe-Pc/TiO <sub>2</sub>	Metalsiz-Pc/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	3,92	33,48	10,14	2,19	19,63	33,13	10,32	5,36
30	0,00	33,48	8,78	0,00	34,97	6,63	10,32	25,41
60	1,31	33,48	0,00	0,00	12,27	33,13	14,84	26,49
90	0,00	24,78	5,41	0,00	0,00	0,00	0,00	28,11

TiO<sub>2</sub> yarıiletkeni üzerine kütlece %1 oranında metil gruplu Pc yüklemesi yapılarak elde edilen nanotozların fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesinde, beyaz ışık altındaki çalışmalarda kararsız bir yapı gösteren kompozitlerin organik materyalin parçalanması üzerinde aktivite göstermediği Şekil 50'de açıkça görülmektedir.

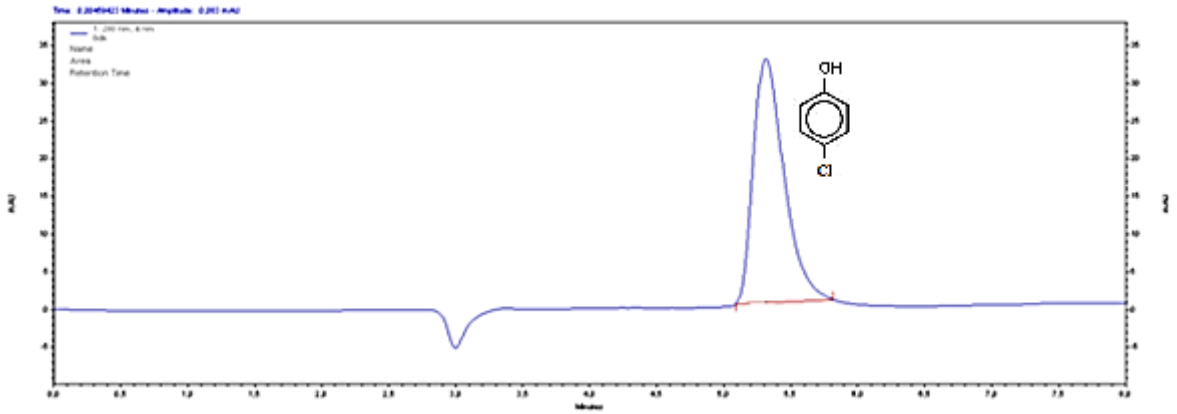


Şekil 50. 4-KF'ün metil gruplu Pc-TiO<sub>2</sub> nanotozları tarafından beyaz ışık altındaki % giderim grafiği (n=3).

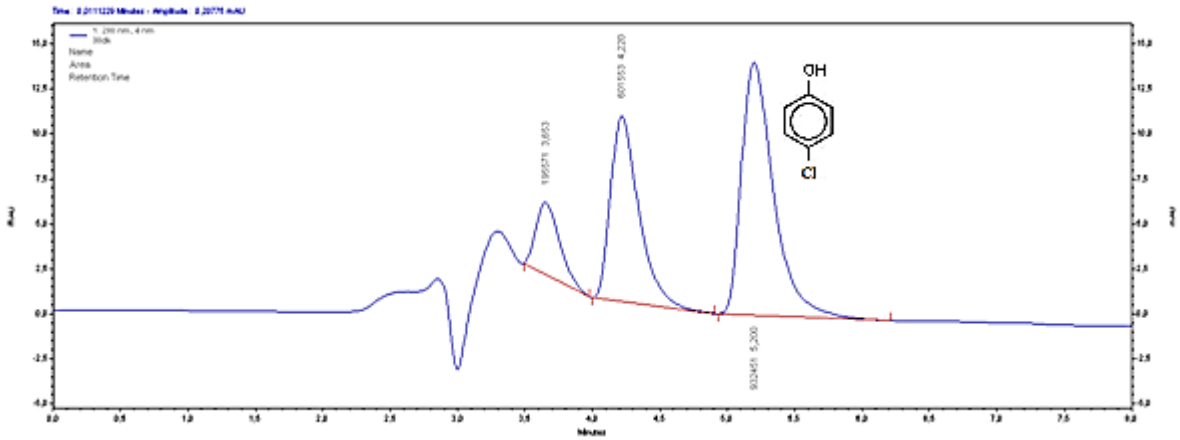
Pc-TiO<sub>2</sub> ve 4-KF sulu süspansiyonundan oluşan sistemin 8W'lık ışın kaynağı ile ışınlanmaya başlanmasından itibaren TiO<sub>2</sub> üzerine yüklenmiş edilen ftalosiyanın boyar maddeleri yüzeyden ayrılarak çözeltiliye geçmesi ışınlama periyodu boyunca % giderim'de kararsızlık göstermiştir. Işınlamanın 90.dakikasında yapılan ölçümlerde Fe, Cu, TiO, Zn ve metalsiz Pc ile yüklü TiO<sub>2</sub> nanotozları ile hiç giderim olmadığı ancak çözeltilinin renklendiği gözlemlenmiştir. TiO<sub>2</sub> üzerine zayıf bağlar ile tutunan boyar maddeler ışın gücünün etkisi ile TiO<sub>2</sub>-Pc arasındaki bağlar koparak fotokatalitik etkinliği değişim göstermiş olduğu düşünülebilir. Metil grubu bağlı ftalosiyanın yüklenmesinde bu dezavantaj gözlemlenmiştir. Buda metil grubu bağlı substitüe gruplarla sentezlenen ftalosiyanın görünür bölge ışınlarının varlığında agregasyona daha yatkın olduğunu gösterir.

### 3.5. 4-KF'ün Fotokatalitik Gideriminin Kromatografik Olarak İzlenmesi

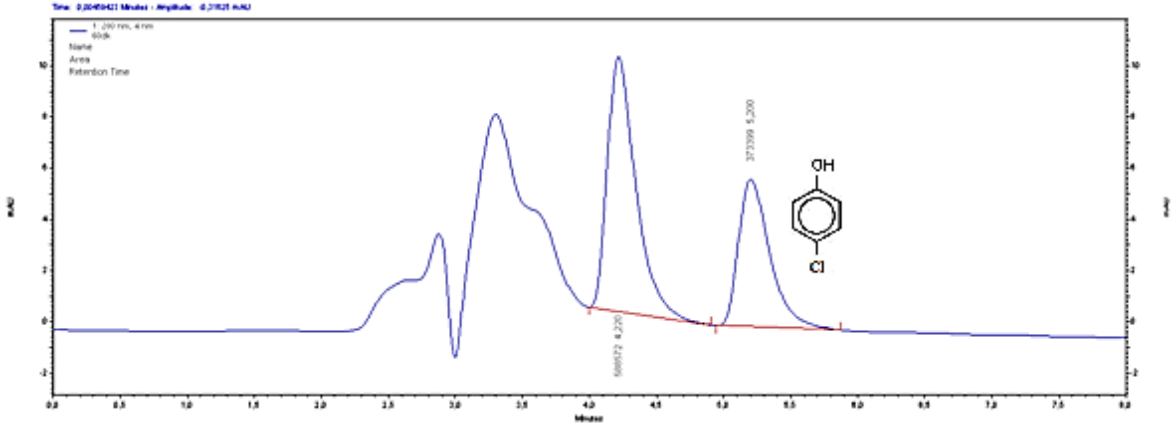
Çalışmanın bu kısmında yükleme yapılmamış  $\text{TiO}_2$  ve etil gruplu  $\text{Cu-Pc/TiO}_2$  katalizörü model alınarak bir karşılaştırma yapılmıştır. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde 4-klorofenolün gideriminde kullanılacak olan katalizörler Bölüm 2.3.2'de belirtilen HPLC için uygun şartlar altında kullanıldı. Dalga boyu 365 nm olan ışın kaynağı altında ışınlanan örneklerden belirliperiyotlarda bir miktar örnek alınıp membran filtreden ( $0,22 \mu$ ) süzülerek HPLC'de yürütüldü. Işınlama sonrası ortamda bozunmadan kalan 4-KF örneğinin vermiş olduğu kromatogramlar Şekil 51-58 arasında verilmiştir.



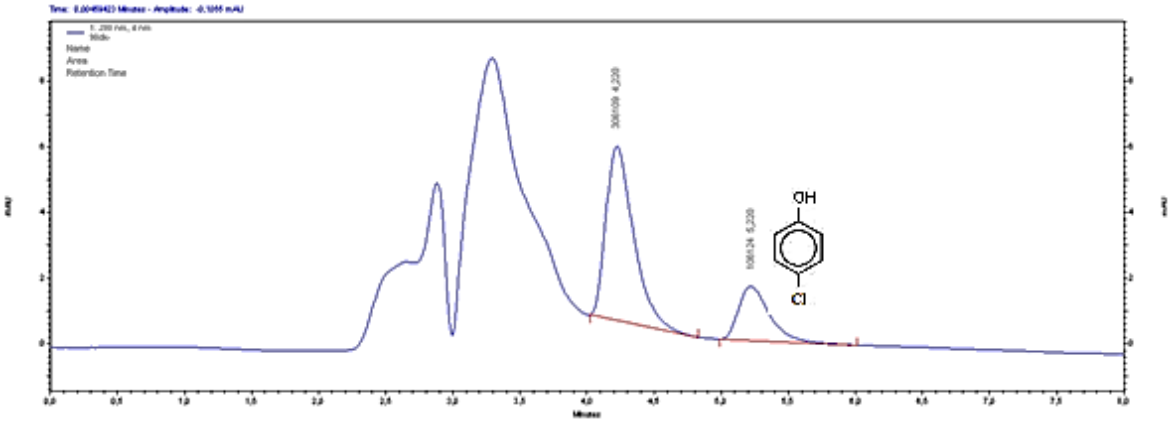
Şekil 51.  $\text{TiO}_2$  katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (0. dakika).



Şekil 52.  $\text{TiO}_2$  katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (30. dakika).

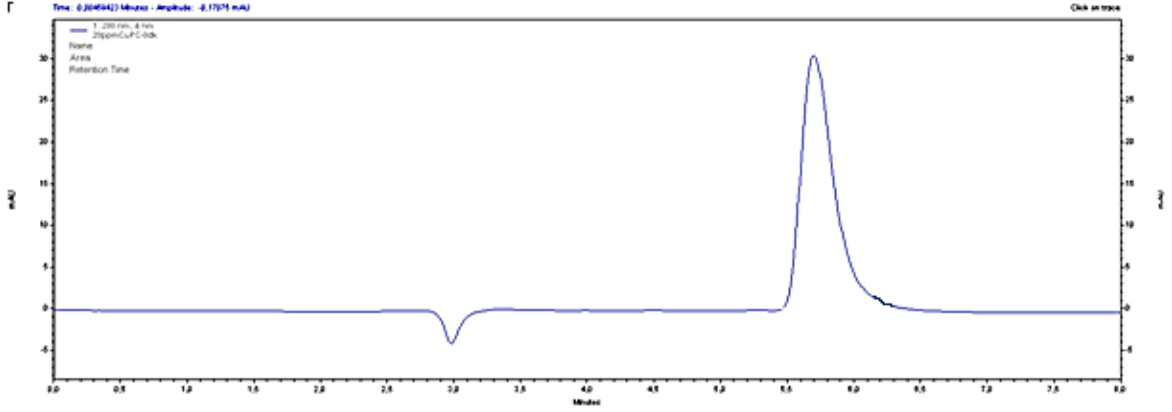


Şekil 53.  $\text{TiO}_2$  katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (60. dakika).

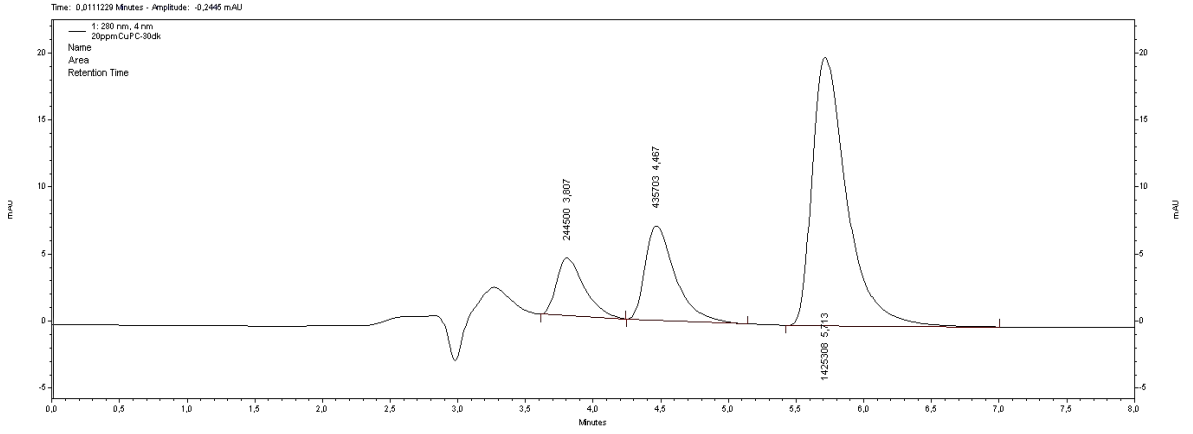


Şekil 54.  $\text{TiO}_2$  katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (90. dakika).

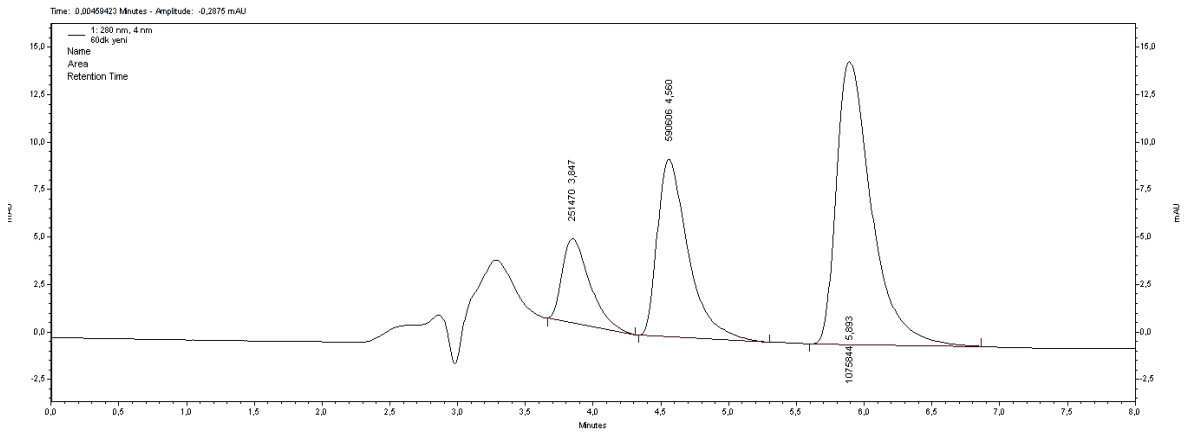
Etil gruplu  $\text{Cu-Pc/TiO}_2$  katalizörü kullanılarak aynı şartlar altında 20 mg/L derişime sahip 4-KF giderimi için elde edilen HPLC kromatogramları Şekil 55-58'de verilmiştir.



Şekil 55. Etil gruplu Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (0. dakika).

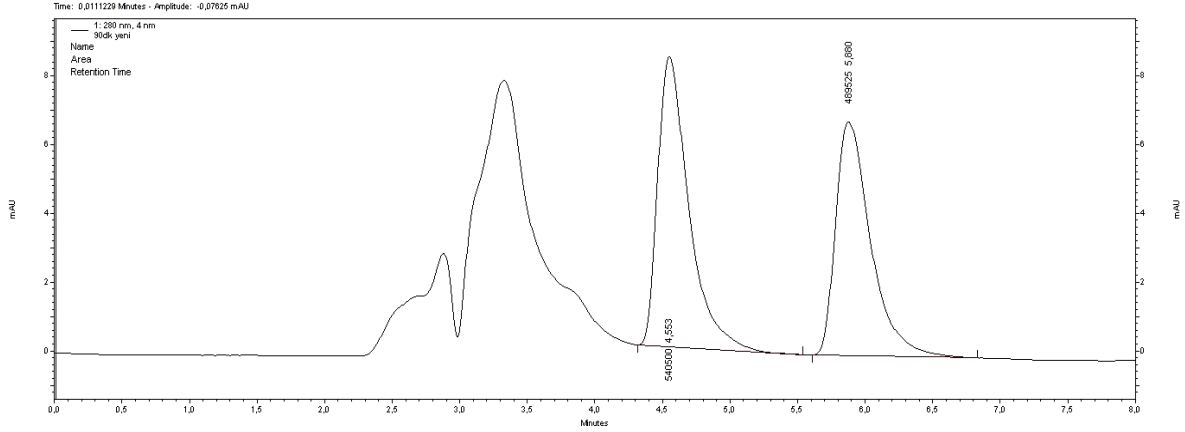


Şekil 56. Etil gruplu Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (30. dakika).



Şekil 57. Etil gruplu Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (60. dakika).





Şekil 58. Etil gruplu Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak ortamda parçalanmadan kalan 4-KF'ün kromatografik olarak izlenmesi (90. dakika).

Elde edilen kromatogram alanları Tablo 26'da gösterilmiştir.

Tablo 26. Etil gruplu Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> katalizörleri kullanılarak giderimi gerçekleştirilen 4-KF'e ait kromatogram alanları.

TiO <sub>2</sub>			Cu-Pc/TiO <sub>2</sub>	
Işınlama Süresi ( dk.)	Pik Alanı	TR	Pik Alanı	TR
0	1717672	5,72	1785463	5,70
30	932451	5,20	1425308	5,71
60	373399	5,20	1075844	5,89
90	106124	5,22	489525	5,88

Hem Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> hemde TiO<sub>2</sub>'ye ait bu pik alanları Şekil 43'deki kalibrasyon grafiğinde kullanılarak ortamda bozulmadan kalan 4-KF derişimi ve % giderim oranları hesaplandı. Tablo 27'de ortamda kalan 4-KF miktarı ve % giderim oranları gösterilmiştir.

Kalibrasyon denklemi kullanılarak ortamda bozunmadan kalan 4-KF derişimi hesaplandıktan sonra ne kadarının giderildiğinin belirlenebilmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır. [4-KF]<sub>0</sub>; klorofenolün başlangıç derişimini, [4-KF]<sub>t</sub>; t süre sonra ışınlama sonrası çözeltide kalan 4-KF derişimini ifade etmektedir.

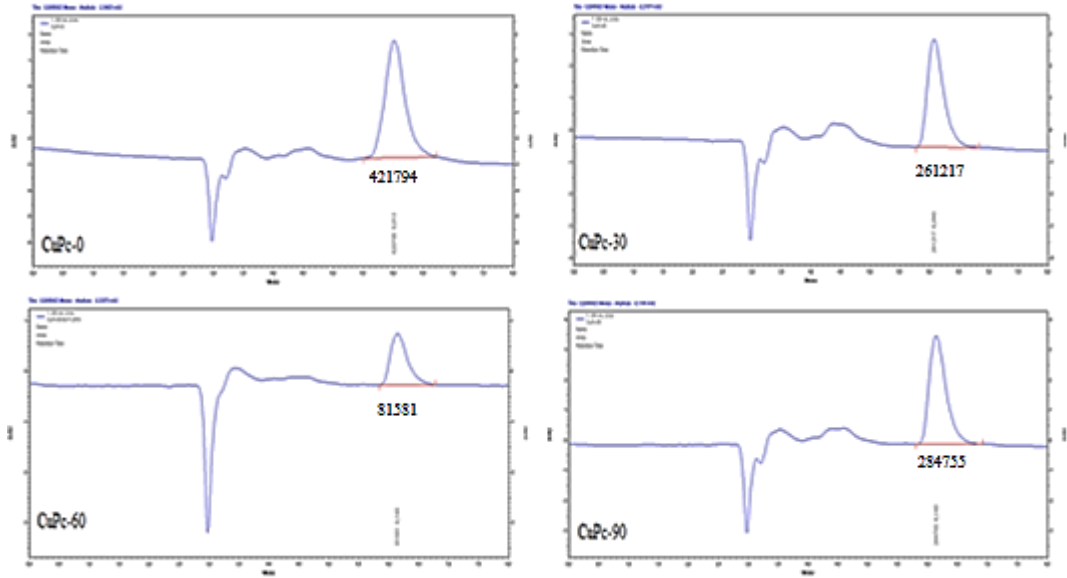
$$\% \text{ giderim} = \frac{[4-KF]_0 - [4-KF]_t}{[4-KF]_0} \times 100$$

Tablo 27. Ortamda kalan 4-KF miktarı ile % giderim değerlerinin HPLC ile tayini ( $[4\text{-KF}]_0=20 \text{ mg/L}$ ).

Işınlama Süresi (dk.)	$[4\text{-KF}]_t$ $\text{TiO}_2$ (mg/L)	$[4\text{-KF}]_t$ (CuPc/ $\text{TiO}_2$ )(mg/L)	% giderim Değeri ( $\text{TiO}_2$ )	% giderim Değeri (Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$ )
0	18,88	19,64	5,60	1,80
30	10,07	15,60	49,65	22,00
60	3,80	11,68	81,00	41,60
90	0,81	5,11	93,95	74,45

20 mg/L derişimli 4-KF giderimi HPLC’de izlendiğinde; 4-KF’ün 0. dakikasında alınan kromatogramdaki pik alanının 30, 60 ve 90. dakika’ya kadar azaldığı görülmüştür. Ayrıca 4-KF ışınlamaya maruz kalmasıyla parçalanmaya uğramış ve parçalanma ürünleri kromatogramlarda gözlenmiştir. Bozunmayla orantılı olarak bu parçalanma ürünlerinin pik alanları da 4-KF’nin pik alanı ile ters orantılı bir şekilde artmıştır. Ancak 90 dakika ışınlama sonrasında yükleme yapılmamış  $\text{TiO}_2$  %93,95 giderim gösterirken Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$  katalizörü %74,45 giderim göstermektedir. Her iki değerde aynı sistemlerin kullanıldığı ancak çözeltide kalan 4-KF derişiminin spektrofotometrik olarak izlendiği Tablo 16’daki değerlerden önemli şekilde yüksektir. 4-Aminoantipirin ile renklendirme yapılarak elde edilen absorpsiyon ölçümleri gerçek değerlerinden daha yüksek bulunduğundan giderim oranları da gerçek değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Bu farklılığın iki nedeni olabilir. Birincisi  $\text{TiO}_2$  nano parçacıklarının santrifüj ile tam olarak ayıramaması ve koloidal olarak çözeltide kalmasıdır. Bu nedenle ışın saçılımı absorpsiyonda pozitif bir hataya ve % giderimde de negatif bir hataya neden olmaktadır. İkinci olasılık ise sadece Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$  için düşünebileceğimiz Cu-Pc’nin sulu çözeltiye geri salınımı veya agregasyonudur. Spektrofotometrik ölçümle 90 dakika ışınlama sonrasında  $\text{TiO}_2$  ile %71,78, Cu-Pc/ $\text{TiO}_2$  %65,56 giderim sağlandığı bulunmuştur. Ancak HPLC verileri göstermektedir ki oranları %93,95 ve %74,45 olarak bulunmuştur. Bu demektir ki, titanyum dioksitin Cu-Pc ile katkılandırılarak duyarlı hale getirilmesi ve fotokatalitik etkinliğinin artması beklenirken aksine yükleme etkinliğinin düşürmüştür. Işınlama süresince ftalosiyanın örneklerin parçalanmaya uğramasıyla oluşan daha küçük parçalanma ürünleri  $\text{TiO}_2$ ’nin aktif indirgenme/yükseltgenme bölgelerini kapamış olabilir. Daha önceden yapılan araştırmalarda Pc halkalarının UV ışınlarının altında parçalandığı bilinmektedir. Ayrıca kromatogramlar da 5,3-5,8 alıkonma zamanında çıkan 4-KF piki dışındaki piklerin parçalanma ürünleri olabileceği gibi salımdan kaynaklanan piklerde olabilir.

Bunu belirlemek için aynı şartlar altında (ortamda 4-KF olmadan) Cu-Pc'nin 365 nm'lik ışınla aynı süreçte ışınlanması yol gösterici olacaktır. Yükleme yapılmadan Cu-Pc'nin sulu çözeltide 365 nm'lik lamba ile ışınlanması sonrası Bölüm 2.7'de verilen şartlarda yapılan HPLC kromatogramları Şekil 59'da verilmiştir.



Şekil 59. Cu-Pc katalizörün sulu ortamda UV ile etkileşim testinin kromatografik verileri (365 nm).

Şekil 59'da görüleceği üzere Cu-Pc derişimi UV ışınlamasıyla önemli derecede azalmaktadır. Ancak 90. dakika sonunda tekrar 30 dakika sonrası derişime ulaşmaktadır. ilgili kromatogramlara ait pik alanları şekil içinde gösterilmiştir. Model Cu-Pc'nin UV ile önemli ölçüde bozunmaya uğradığı ve bununla muhtemelen agregasyondan kaynaklandığı söylenebilir. Eğer bir parçalanma söz konusu olsaydı kromatogramda ilave piklerde gözlenmeliydi.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sunulan bu çalışma; OECD, UNEP ve EPA yönetmenliği (2455, 20111, EC) içerisinde yer alan öncü kirleticiler arasında birincil dereceden kabul edilen klorlanmış fenol sınıfından olan 4-klorofenol (4-KF) türevinin fotokatalitik giderilmesinde yeni fotokatalizör sistemlerinin araştırılmasını kapsamaktadır. Tez kapsamında TiO<sub>2</sub> partikülleri üzerine bir seri metal yüklü ftalosiyanın (MePc) ve metalsiz Pc (Pc) yüklemesi ile görünür bölge ışınları ile duyarlaştırılabilen fotokatalizör üretimi hedef alınmıştır.

Pc ile TiO<sub>2</sub>'in duyarlaştırılması ve fotokatalitik çalışmalar son zamanların popüler araştırma konusudur ve sensitizasyon için seçilen Pc türevleri ilk kez bu tez kapsamında test edilmiştir. Kullanılan ftalosiyanın türevleri uç grubu etil ve metil grubu olan Zn-Pc, Co-Pc, Ni-Pc, Fe-Pc, TiO-Pc, Cu-Pc ve metalsiz-Pc molekülleri bir başka grup tarafından daha önce sentezlenmiş NMR, FTIR, GC-MS ve UV gibi enstrümental ve kromatografik analizler ile yapıları aydınlatılmıştır. Ftalosiyanın örneklerinin TiO<sub>2</sub> partikülleri üzerine yüklenmesi için literatür yöntemi kullanılmıştır (Sun ve Xu, 2009). Hazırlanan Pc-TiO<sub>2</sub> fotokatalizörleri 20 mg/L (0,1556 mmol/L) 4-KF gideriminde hem spektroskopik hemde kromatografik olarak test edilmiştir.

Ftalosiyanın halkasının periferal konumundaki substituentlerin uç grubuna bağlanan -CH<sub>3</sub> ve -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> alkil gruplarından dolayı iki farklı Pc-TiO<sub>2</sub> katalizörleri ile 4-KF'ün fotokatalitik giderimi araştırılmıştır. Işın kaynağı olarak 254 ve 365 nm dalga boyunda ışın üreten lambalar ile ayrı ayrı fotokatalitik giderim çalışması yapılmıştır. Bu ışın kaynağı dışında görünür bölge ışınlarını üreten beyaz ışık lambası ile fotokatalitik giderim çalışmaları da yapılmıştır. Karanlık 4-KF gideriminin 30. dakikasından itibaren TiO<sub>2</sub> katalizör üzerine immobilize edilmiş olan Pc halkasının yüzeyden koptuğu ve çözelti ortamına geçtiği gözlenmiştir. Bu yüzden spektroskopik ölçümler sırasında ortamdaki Pc de absorbans olarak ölçülmüştür. Yakın UV bölgesi ışınları (365 nm) altında -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bağlı Pc-TiO<sub>2</sub>'ler arasında Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> %65,56 giderim gösterirken saf TiO<sub>2</sub> ise ışınlama sonunda %71,78 giderim göstermektedir (Şekil 46). Yakın UV bölge ışınları ile yapılan fotokatalitik çalışmalarda klorofenol parçalanmaya uğrarken Pc molekülleride parçalanmakta ve oluşan parçacıklar TiO<sub>2</sub>'nin adsorpsiyon bölgelerini kapatarak fotoaktivitenin düşmesine sebep olmaktadır. -CH<sub>3</sub> bağlı Pc-TiO<sub>2</sub>'ler ise aynı şartlarda etil bağlı olan Pc'lere göre aktiflik göstermemiştir. Bilindiği üzere Pc türevleri sulu ortamda

agrega olmaya eğilim göstermektedir.  $-CH_3$  bağlı Pc-TiO<sub>2</sub>'ler 4-KF gideriminde ışınlandığında monomerik formdan dimerik forma geçen titanyum dioksit üzerindeki Pc uyarıldıktan sonra dağılıma uğramış ve aktivitesi azalmıştır. Ayrıca ortamda agregate olan türün miktarı arttığı için giderim oranı düşmüştür (Şekil 49). UV ışınları (254 nm) altında 90 dakikalık ışınlama sonunda  $-C_2H_5$  bağlı Pc/TiO<sub>2</sub>'ler arasında Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> %82,92, TiO-Pc/TiO<sub>2</sub> %84,40 giderim gösterirken yükleme yapılmamış TiO<sub>2</sub> ise %84,77 giderim göstermiştir (Şekil 45).  $-CH_3$  bağlı Pc-TiO<sub>2</sub>'ler ile yapılan UV denemelerinde TiO<sub>2</sub> %83,89 verim sağlarken metalsiz-Pc/TiO<sub>2</sub> kompoziti 90 dakika boyunca 254 nm dalga boyuna sahip ışın kaynağı ile ışınlandığında %86,43 verim göstermiştir (Şekil 48). Ancak saf TiO<sub>2</sub>'in giderimine çok ciddi katkı sağladığı söylenemez. Yapılmış olan çalışmalarda MePc'ler, titanyum dioksit ile birleştirildiğinde kararlı olan yapısının bozulduğu görülmüştür. Bu yüzden ışınlamanın 30 ve 60. dakikaları arasında düzensizlik söz konusudur. Işın kaynağı olarak 254 nm kullanıldığında hem  $-C_2H_5$  hemde  $-CH_3$  bağlı Pc/TiO<sub>2</sub> kompozitleri görünür bölge altında alınan giderim oranlarına göre daha yüksektir. Bu farklılık ftalosiyanın türlerinden kaynaklanmayıp sebebinin daha yüksek enerjili ışın kaynağı kullanılması ve TiO<sub>2</sub>'deki elektron aktarımının hızlanmasıdır.

Spektroskopik yöntemin yanı sıra yapılan kromatografik yöntemde Pc örnekleri arasından model olarak Cu-Pc/TiO<sub>2</sub> seçilerek 365 nm'de fotokatalitik giderim çalışmaları yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında süspansiyon ortamından alınan 4-KF örnekleri HPLC'de kromatografik olarak izlenmiştir. Ancak 4-KF pikinden hariç bozunma ürünü olduğu düşünülen parçalanma pikleri de gözlenmiştir. Işınlamanın başlangıcından 90. dakikasına kadar yarım saatte bir alınan örnekler HPLC de izlenirken, ışınlama süresi arttıkça 4-KF'ye ait pik alanının azaldığı bilinmeyen piklerin alanlarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu fotokatalitik süreçte kromatogramlar da gözlenen yabancı piklerin ftalosiyanın moleküllerinin parçalanma ürünleri olup olmadığını kontrol etmek için Cu-Pc molekülü sulu ortamda aynı şartlarda kromatografik süreç devam ettirildi. Elde edilen kromatogram verilerinden bozunmaya uğramadığı sadece agregasyon meydana geldiği gözlemlendi.

Bu tez kapsamında amacımız Pc yüklemesi yapılarak titanyum dioksitin tek başına göstermiş olduğu fotokatalitik aktivitesinin daha düşük enerji kaynağı (365nm veya görünür bölge ışınları) kullanarak artırılması idi. Ftalosiyanın moleküllerinin yarıiletken üzerinde fiziksel tutunması ve oluşan kompozitin uyarılması ile salınım göstermesi, sulu ortamda agregasyona uğraması, UV ve görünür bölge ışınları ile parçalanmaya uğraması

gibi bir takım olumsuz özelliklerinden dolayı beklenen sonuçların tersi gözlenmiştir. Ayrıca  $\text{TiO}_2$  nanotozlarının ortamdan ayrılabilme zorluğundan dolayı spektroskopik analizlerde % giderim oranlarının gerçek değerlerinden daha düşük olarak bulunduğunu da belirtmek gerekir. Dolayısıyla nanoparçacıkların kullanıldığı giderim sistemlerinde kalan analit derişiminin belirlenmesinde spektroskopik yöntem yerine HPLC kullanmak daha doğru veriler sağlayacaktır.

Bu dezavantajların üstesinden gelmek için neler yapılabilir;

- Sulu fazda agrege olmayan monomerik formunu koruyan Pc'ler sentezlenebilir. Bunlar için özellikle halkaya bağlanan alkil grupları daha uzun zincirli olabilir yada sülfolanmış Pc türleri kullanılabilir.
- UV ışın kaynağı altında kararsızlık gösteren Pc/ $\text{TiO}_2$  kompozitleri daha düşük enerjili ışın kaynakları kullanılarak fotokatalitik çalışmalar denenebilir.
- Literatürdeki mevcut çalışmalarda ışınlama süresi oldukça uzun tutulmuştur. Yapmış olduğumuz çalışmada periyot 90 dakikadır. Işınlama süresi daha geniş tutularak aynı şartlarda araştırma tekrarlanabilir.
- Santrifüjleme sonrası ortamdan  $\text{TiO}_2$ 'nin tamamı alınamayabilir bu yüzden katalizör bir yüzey üzerinde sabitlenerek (ince film gibi) bu hata azaltılabilir.

## 5. KAYNAKLAR

- Abe, K. ve Tanaka, K., 1996. Degradation of Phenol, Asulam and Lignin in Aqueous Solution by Ozonation, Toxicological & Environmental Chemistry, 54, 1-4, 187–193.
- Akbal, F. ve Balkaya, N., 2002. Toksik Organik Kirleticilerin Giderimde İleri Oksidasyon Teknolojileri, Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi, 4, 47-55.
- Al-Ekabi, H., Serpone, N., Pelizzetti, E., Minero, C., Fox, M. A. ve Draper, R.B., 1989. Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 2. Titania-Mediated Degradation of 4-Chlorophenol Alone and in a Three-Component Mixture of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media, Langmuir, 5, 1, 250-255.
- Alvarez, P.M., Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Giraldez, I., Jaramillo, J. ve Gomez-Serrano, V., 2006. The Influence of Various Factors on Aqueous Ozone Decomposition by Granular Activated Carbons and the Development of a Mechanistic Approach, Carbon, 44, 14, 3102–3112.
- Andreozzi, R. ve Marotta, R., 1999. Ozonation of p-Chlorophenol in Aqueous Solution, Journal of Hazardous Materials, 69, 3, 303-317.
- Anpo, M., Dohshi, S., Kitano, M., Hu, Y., Takeuchi, M. ve Matsuoka, M., 2005. The Preparation And Characterization of Highly Efficient Titanium Oxide Based Photofunctional Materials, Annual Review Materials Research, 35, 1–27.
- Ao, Y., Xu, J., Fu, D. ve Yuan, C., 2009. A Simple Method to Prepare N-Doped Titania Hollow Spheres with High Photocatalytic Activity Under Visible Light, Journal Hazardous Materyal, 167, 1-3, 413–417.
- Asilturk, M., Sayilkan, F. ve Arpa, E., 2009. Effect of Fe<sup>3+</sup> Ion Doping to TiO<sub>2</sub> on the Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye under UV and Vis-Irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 203, 1, 64–71.
- Augugliaro, V., Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Marchese, L., Martra, G., Miano, F., 1991. Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, Applied Catalysis, 69, 1, 323-340.
- Auguliaro, V., Davi, E., Polmisano, L., Schiavello, M. ve Sclafani, A., 1990. Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, Applied Catalysis, 65, 1, 101-116.
- Badawy, M.I., Ghaly, M.Y. ve Ali, Mohamed E.M. , 2011. Photocatalytic Hydrogen Production Over Nanostructured Mesoporous Titania From Olive Mill Wastewater, Desalination, 267, 2–3, 250–255.

- Bahnmann, D. W., 2000. Current Challenges in Photocatalysis: Improved Photocatalysts and Appropriate Photoreactor Engineering, Research on Chemical Intermediates, 26, 2, 207-220.
- Bahnmann, D., Bockelmann, D. ve Goslich, R., 1991. Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions, Solar Energy Materials, 24, 1-4, 564-583.
- Bamsey, N.M., Yuen, A.P., Hor, A.M., Klenkler, R., Preston, J.S. ve Loutfy, R.O., 2011. Integration of an M-Phthalocyanine Layer into Solution-Processed Organic Photovoltaic Cells for Improved Spectral Coverage, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 7, 1970-1973.
- Bard, A. J., 1979. Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photocatalysis at Semiconductors, Journal of Photochemistry, 10, 1, 59-75.
- Bayrak, R., Akçay, H.K., Durmuş, M. ve Değirmencioğlu, İ., 2011. Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Highly Soluble Phthalocyanines Substituted with four 3,5-Dimethylpyrazole-1-Methoxy Groups, Journal of Organometallic Chemistry, 696, 3807-3815.
- Bayrak, R., Periferel çevresinde triazol grubu bulunan yeni metalli ve metallsiz ftalosiyeninler sentesi, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
- Beduk, F., Aydın M. E. ve Özcan, S., 2002. Degradation of Malathion and Parathion by Ozonation, Photolytic Ozonation, and Heterogeneous Catalytic Ozonation Processes, Clean- Soil, Air, Water, 40, 2, 179-187.
- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F. ve Giraldez, I., 2006. Gallic Acid Water Ozonation Using Activated Carbon, Applied Catalysis B: Environmental, 63, 3-4, 249-259.
- Bi, D. ve Xu Y., 2013. Synergism Between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> Particles: Photocatalytic Activity Enhancement and Reaction Mechanism, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 367, 103-107.
- Binitha, N.N., Yaakob, Z., Reshmi, M.R., Sugunan, S., Ambili, V.K. ve Zetty, A.A., 2009. Preparation and Characterization of Nano Silver Doped Mesoporous Titania Photocatalysts for Dye Degradation, Catalysis Today, 147, S76-S80.
- Bitao, S., Ke, W., Jie, B., Hongmei, M., Yongchun, T., Shixiong, M., Shixiong, S. ve Ziqiang, L., 2007. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue on Fe<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles under Visible Light Irradiation, Frontiers of Chemistry and China, 2, 2, 364-368.
- Borgarello, E., Kiwi, J., Pelizzetti, E., Visca, M. ve Graetzel, M., 1980. Photochemical Cleavage of Water by Photocatalysis, Nature, 289, 158-160.



- Bossmann, S.H., Gob, S., Siegenthaler, T.B., Braun, A.M., Ranjit, K.T. ve Willner, I., 2001. An N,N'-dialkyl-4,4' Bipyridinium Modified Titanium Dioxide Photocatalyst for Water Remediation Observation and Application of Supramolecular Effects In Photocatalytic Degradation of pi-Donor Organic Compounds, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 371, 5, 621-628.
- Bossmann, S.H., Jockusch, S., Schwarz, P., Baumeister, B., Gob, S., Schnabel, C., Payawan, L., Pokhrel, M.R., Worner, M., Braun, A.M. ve Turro, N.J., 2003. Ruthenium(II)-Tris-Bipyridine/Titanium Dioxide Co-Doped Peolite Y photocatalysts: II. Photocatalyzed Degradation of the Model Pollutant 2,4-Xylidine, Evidence for Percolation Behavior, Photochemical & Photobiological Sciences, 2, 5, 477-486.
- Bouvet M., Pauley A., 2006. in: Grimes C.A., Dickey E.C., Pishko M.V. (Eds), The Encyclopedia of Sensors, American Scientific Publishers, Valencia, CA, 227.
- Bozbağ, S.E. ve Erkey, C., 2012. Supercritical Fluids in Fuel Cell Research and Development, The Journal Of Supercritical Fluids, 62, 1-31.
- Brillas, E., Sires, I. ve Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, Chemical Reviews, 109, 12, 6570–6631.
- Brunet, J., Pauly, A., Mazet, L., Germain, J.P., Bouvet, M. ve Malezieux, B., 2005. Improvement in Real Time Detection and Selectivity of Phthalocyanine Gas Sensors Dedicated to Oxidizing Pollutants Evaluation, Thin Solid Films, 490, 1, 28-35.
- Buccini, J., 2001. Implementing Global Action on POPs under the Stockholm Convention: Issues and Opportunities, Abstract Eco Information 2001, Environmental Risks and Global Community, Strategies and, Meeting the Challenges, Argonne Ulusal Laboratuvarı, 14-18 Mayıs 2001.
- Buso, D. vd. 2008. Gold Nanoparticle-Doped TiO<sub>2</sub> Semiconductor Thin Films: Gas Sensing Properties, Alessandro Advanced Functional Materials, 18, 23, 3843-3849.
- Calvayrac, C., Bontemps, N., Nougou-Bissoue, A., Romdhane, S., Michel Costa, C. ve Cooper, J., 2013. Photolysis of Tembotrione and Its Main By-Product Under Extreme Artificial Conditions, Science of The Total Environment, 452-453, 227-232.
- Carliell, C.M., Barclay, S.J., Naidoo, N., Buckley. C.A., Mulholland, D.A. ve Senior, E., 1995. Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye under Anaerobic Conditions, Water SA, 21, 1, 61-69.
- Catrinescu, C., Arsene, D., Apopei, P. ve Teodosiu, C., 2012. Degradation of 4-Chlorophenol from Wastewater Through Heterogeneous Fenton and Photo-Fenton Process, Catalyzed by Al-Fe PILC, Applied Clay Science, 58, 96–101.
- Chamarro, E., Marco, A. ve Esplugas, S., 2001. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability, Water Research, 35, 4, 1047–1051.

- Chao, H.E., Yun, Y.U., Xingfang, H.U. ve Larbot, A., 2003. Effect of Silver Doping on the Phase Transformation and Grain Growth of Sol-Gel Titania Powder, Journal of European Ceramic Society, 23, 9, 1457–1464.
- Chen, C.H. ve Wu, J.C.S., 2004. A Visible-Light Response Vanadium Doped Titania Nanocatalyst by Sol-Gel Method, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163, 3, 509–515.
- Chen, F., Deng, Z., Li, X., Zhang, J. ve Zhao, J., 2005. Visible Light Detoxification by 2,9,16,23-Tetracarboxyl Phthalocyanine Copper Modified Amorphous Titania, Chemical Physics Letters, 415, 1-3, 85–88.
- Chen, Z. ve Xu, Y., 2003. Photo-Oxidation of Chlorophenols and Methyl Orange with Visible Light in the Presence of Copper Phthalocyanine sulfonate, Chemistry Letters, 32, 592.
- Cheng, W., Shen, Y., Wu, G., Gu, F., Zhang, J. ve Wang, L., 2010. Preparation and Properties of a Phthalocyanine-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Array for Dye-Sensitized Solar Cells, Semiconductor of Science Technology, 25, 125014.
- Chowdhury, P., Gomaa, H. ve Ray, A.K. 2011. Factorial Design Analysis for Dye-Sensitized Hydrogen Generation from Water, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 21, 13442-13451.
- Chowdhury, P., Moreira, J., Gomaa, H. ve Ray, A.K., 2012. Visible Solar Light Driven Photocatalytic Degradation of Phenol with Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>: Parametric and Kinetic Study, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 12, 4523-4532.
- Chun, H., Yizhong, W. ve Hongxiao, T., 2000. Destruction of Phenol Aqueous Solution by Photocatalysis or Direct Photolysis, Chemosphere, 41, 8, 1205–1209.
- Comninellis, O., 1994. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for Waste Water Treatment, Studies Environmental Science, 59, 77–102.
- Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. ve Anpo, M., 2007. Synthesis and Characterization of Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity, The Journal of Physical Chemistry, 111, 19, 6976-6982.
- Cui, C., Quan, X., Chen, S. ve Zhao, H., 2005. Adsorption and Electrocatalytic Dechlorination of Pentachlorophenol on Palladium-loaded Activated arbon Fibers, Seperation and Purification Technology, 47, 1-2, 73–79.
- D'Oliveira, J.C., Minero, C., Pelizetti, E. ve Pichat, P., 1993. Photodegradation of Dichlorophenols and Trichlorophenols in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions: Kinetic Effects of the Positions of the Cl Atoms and Identification of the Intermediates, Journal of Photochemistry Photobiology, A: Chem., 72, 3, 261-267.
- Dang, Z.M., Yuan, J.K., Zha, J.W., Zhou, T., Li, S.T. ve Hu, G.H., 2012. Fundamentals, Processes and Applications of High-Permittivity Polymer–Matrix Composites, Progress in Material Science, 57, 4, 660-723.

- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C. ve Esplugas, S., 2008. Abatement of 4-Chlorophenol in Aqueous Phase by Ozonation Coupled with a Sequencing Batch Biofilm Reactor, Ozone Science & Engineering, 30, 6, 447-455.
- Dass, S., Muneer, M. ve Gopidas, K.R., 1994. Photocatalytic Degradation of Wastewater Pollutants. Titanium-Dioxide-Mediated Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 77, 1, 83-88.
- Deng, J.H., Jiang, J.Y., Zhang, Y.Y., Lin, X.P., Du, C.M. ve Xiong, Y., 2008. FeVO<sub>4</sub> As a Highly Active Heterogeneous Fenton-Like Catalyst Towards the Degradation of Orange II, Applied Catalysis B: Environmental, 84, 3-4, 468-473.
- Dimitrakopoulos, C.D. ve Malenfant, P.R.L., 2002. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, Advanced Materials, 14, 2, 99-117.
- Du, Y., Zhou, M. ve Lei, L., 2006. Role of the Intermediates in the Degradation of Phenolic Compounds by Fenton-Like Process, Journal of Hazardous Materials, 136, 3, 859-865.
- Durmuş M. ve Nyokong, T., 2007. The Synthesis, Fluorescence Behaviour and Singlet Oxygen Studies of New Water-Soluble Cationic Gallium(III) Phthalocyanines, Inorganic Chemistry Communication, 10, 3, 332-338.
- Durmuş, M., Yaman, H., Göl, C., Ahsen, V. ve Nyokong, T., 2011. Water-Soluble Quaternized Mercaptopyridine-Substituted zinc-Phthalocyanines: Synthesis, Photophysical, Photochemical and Bovine Serum Albumin Binding Properties, Dyes and Pigments, 91, 2, 153-163.
- Echigo, S., Yamada, H., Matsui, S., Kawanishi, S. ve Shishida, K., 1996. Comparison Between O<sub>3</sub>/VUV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VUV and O<sub>3</sub> Processes for the Decomposition of Organophosphoric Acid Triesters, Water Science and Technology, 34, 9, 81-88.
- El Goresy, A., Chen, M., Gillet, P., Dubrovinsky, L., Graup, G. ve Ahuja, R., 2001. A Natural Shock Induced Dense Polymorph of Rutile with  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> Structure in the Suevite from the Ries Crater in Germany, Earth and Planetary Science Letters, 192, 4, 485-495.
- El Goresy, A., Dubrovinsky, L., Sharp, T.G., Saxena, S.K. ve Chen, M., 2000. A Monoclinic Post-Stishovite Polymorph of Silica in the Shergotty Meteorite, Science, 288, 1632-1634.
- Fa, W., Gong, C., Tian, L., Peng, T. ve Zan, L., 2011. Enhancement of Photocatalytic Degradation of Poly(vinylchloride) with Perchlorinated Iron (II) Phthalocyanine Modified Nano-TiO<sub>2</sub>, Journal of Applied Polymer Science, 122, 3, 1823-1828.
- Fan C., Xue, P. ve Sun Y., 2006. Preparation of Nano-TiO<sub>2</sub> Doped with Cerium and Its Photocatalytic Activity, Journal of Rare Earths, 24, 3, 309-313.

- Freese, S.D., Nozaic, D., Pryor, M.J., Trollip, D.L. ve Smith, R.A., 1999. Comparison of Ozone and Hydrogen Peroxide Ozone for the Treatment of Eutrophic Water, Water Science and Technology, 39, 10–11, 325-333.
- Fujishima, A., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature, 238, 5358, 37-38.
- Fujishima, A., 2005. Discovery and Applications of photocataysis- Creating a Comfortable Future by Making Use of Light Energy, Japan Nanonet Bulletin, 44. Baskı.
- Fung, P.C., Sin, K.M. ve Tsui, S.M., 2000. Decolorization and Degradation Kinetics of Reactive Dye Wastewater by a UV/Ultrasonicyperoxide System, Journal of Society of Dyers and Colourists, 116, 170-173.
- Geng, H., Yang, X., Shuai, Z., Liu, B. ve Yin, S., 2006. Geometric and Electronic Structures of the Boron Doped Photocatalyst TiO<sub>2</sub>, Journal of Physic: Condensed Matter, 18, 1, 87–96.
- Gerdes, R., Wohrle, D., Spiller, W., Schneider, G., Schnurpfeil, G. ve Schulz-Ekloff, G., 1997. Photo-Oxidation of Phenol and Monochlorophenols in Oxygen-Saturated Aqueous Solutions by Different Photosensitizers, Journal of Photochemistry Photobiology, A: Chemistry, 111, 1-3, 65-74.
- Geundy, M.S., 1994. Color Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques, Water Research, 25, 3, 183-192.
- Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R. ve Haseneder, R., 2001. Photochemical Oxidation of *p*-Chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Photo-Fenton Process, A Comparative Study, Waste Management, 21, 1, 41–47.
- Giribabu, L., Kumar, Ch.V, Reddy, V.G., Reddy, P.Y., Rao, Ch.S., Jang, S-R., Yum, J-H., Nazeeruddin, Md.K. ve Gratzel, M., 2007. Unsymmetrical Alkoxy Zinc Phthalocyanine for Sensitization of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91, 17, 1611–1617.
- Gogate, P.R., Mujumdar, S. ve Pandit, A.B., 2002. A Sonophotocatalytic Reactor for the Removal of Formic Acid from Wastewater, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 14, 3370-3378.
- Gottschalk, C., Libra, J. ve Saupe, A., 2000. Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and Its Application, Wiley, Weinheim, Germany.
- Gratzel, M., 1995. Low Cost and Efficient Photovoltaic Conversion by Nanocrystalline Solar Cells, Chemical Engineering & Technology, 67, 10, 1300-1305.
- Gregory, P., 2000. Industrial Applications of Phthalocyanines, Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 4, 432-437.

- Gruen, L.C., 1972. The Aggregation of Copper Phthalocyanine Dyes, Australian Journal of Chemistry, 25, 8, 1661-1667.
- Guo, Z., Chen, B., Mu, J., Zhang, M., Zhang, P., Zhang, Z., Wang, J., Zhang, X., Sun, Y., Shao, C. ve Liu, Y., 2012. Iron phthalocyanine/TiO<sub>2</sub> nanofiber heterostructures with enhanced visible photocatalytic activity assisted with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Journal of Hazardous Materials, 219– 220, 156– 163.
- Guo, Z., Chen, B., Mu, J., Zhang, M., Zhang, P., Zhang, Z., Wang, J., Zhang, X., Sun, Y., Shao, C. ve Liu, Y., 2012. Iron Phthalocyanine/TiO<sub>2</sub> Nanofiber Heterostructures with Enhanced Visible Photocatalytic Activity Assisted with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Journal of Hazardous Materials, 219-220, 156-163.
- Gupta, G.S., Prasada, G. ve Singh, V.N., 1990. Removal of Chrome Dye by Mixed Adsorbent: Fly Ash and Coal, Water Research, 24, 1, 45-50.
- Hanack, M. ve Lang, M., 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds, Advanced Materials, 6, 11, 819-833.
- Hsu, C.L. ve Sheu, D.C., 2004. Disinfection Ability of TiO<sub>2</sub> Containing Coating, Thesis for Master of Science Department of Bioengineering, Tatung University, Taipei, Taiwan.
- Huang, C.P. ve Chu, C.S., 1992. Electrochemical Oxidation of Phenolic Compounds from Dilute Aqueous Solutions, in: Proceedings of the First International Symposium on Chemical Oxidation, 239–253.
- Hunsberger, J.F., 1997. Standard Reduction Potentials, in: R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed., D141-144, CRC Press, Ohio.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. ve El-Din, M.G., 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, Ozone Science & Engineering, 28, 6, 353-414.
- Iliev, V., 2002. Phthalocyanine Modified Titania Catalyzed for Photooxidation of Phenol by Irradiation with Visible Light, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 151, 1-3, 195-199.
- J. Wrinkler, 2003. Titanium Dioxide, Vincentz, Italy.
- Jaeger, C.D. ve Bard, A.J., 1979. Spin Trapping and Electron Spin Resonance Detection of Radical Intermediates in the Photodecomposition of Water at Titanium Dioxide Particulate Systems, The Journal of Physical Chemistry, 83, 24, 3146-3152.
- Jagadale, T.C., Takale, S.P., Sonawane, R.S., Joshi, H.M., Patil, S.I., Kale, B.B. ve Ogale, S.B., 2008. N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method, The Journal of Physical Chemistry C, 112, 37, 14595-14602.

- Jasudkar, D., Rakhunde, R., Deshpande, L., Labhassetwar, P. ve Juneja, H.D., 2012. Arsenic Remediation from Water Using Fenton's Reagent with Slow Sand Filter, Bulletin Environmental Contamination and Toxicology, 89, 6, 1231–1234.
- Ji, T., Yang, F., Lv, Y., Zhou, J. ve Sun, J., 2009. Synthesis and Visible Light Photocatalytic Activity of Bi Doped TiO<sub>2</sub> Nanobelts, Materials Letters, 63, 23, 2044–2046.
- Joseph, J.M., Destailats, H., Hung, H.M. ve Hoffmann, M.R., 2000. The Sonochemical Degradation of Azobenzene and Related Azo Dyes: Rate Enhancements Via Fenton's Reactions, The Journal of Physical Chemistry A, 104, 2, 301–307.
- Karunakaran, C. ve Senthilvelan, S., 2005. Photocatalysis with ZrO<sub>2</sub>: Oxidation of Aniline, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 233, 1–2, 1–8.
- Kasha, M., Rawls, H.R. ve El-Bayoumi, M.A., 1965. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy, Pure Applied Chemistry, 11, 3-4, 371-392.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziolk, M. ve Nawrocki, J., 2003. Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment: A Review, Applied Catalysis B: Environmental, 46, 4, 639–669.
- Kavitha, V. ve Palanivelu, K., 2004. The Role of Ferrous Ion in Fenton and Photo-Fenton Processes for the Degradation of Phenol, Chemosphere, 55, 9, 1235–1243.
- Khan M.H. ve Jung J.Y., 2008. Ozonation Catalyzed by Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Degradation of DEHP in Aqueous Phase, Chemosphere, 72, 4, 690–696.
- Kisch, H., Zang, L., Lange, C., Maier, W.F., Antonius, C. ve Meissner, D., 1998. Modified, Amorphous Titania-A Hybrid Semiconductor for Detoxification and Current Generation by Visible Light, Angewandte Chemie International Edition, 37, 21, 3034-3036.
- Kitano, M., Matsuoka, M., Ueshima, M. ve Anpo, M., 2007. Recent Developments in Titanium Oxide Based Photocatalysts, Applied Catalysis A: General, 325, 1, 1–14.
- Krutzler, T. ve Bauer, R., 1999. Optimization of a Photo-Fenton Prototype Reactor, Chemosphere, 38, 11, 2517–2532.
- Ku, Y. ve Lin, H.S., 2002. Decomposition of Phorate in Aqueous Solution by Photolytic Ozonation, Water Research, 36, 16, 4155–4159.
- Kuo, W.S., 1999. Synergistic Effects of Combination of Photolysis and Ozonation on Destruction of Chlorophenols in Water, Chemosphere, 39, 11, 1853–1860.
- Lancaster, M., Rsc, S. ve Verlag, S., 2002, Green Chemistry.

- Lee, Y. ve Von Gunten, U., 2010. Oxidative Transformation of Micropollutants Muring Municipal Wastewater Treatment: Comparison of Kinetic Aspects of Selective (Chlorine, Chlorinedioxide, Ferrate(VI), and Ozone) and Non-Selective Oxidants (Hydroxyl Radical), Water Research, 44, 2, 555-566.
- Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A. M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment, Chemical Reviews, 93, 2, 671-698.
- Li, S., Zheng, F., Liu, X., Wu, F., Deng, N. ve Yang, J., 2005. Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on Nanometer Size Titanium Dioxide Surface Modified With 5-Sulfosalicylic Acid, Chemosphere, 61, 4, 589-594.
- Li, Z., Fang, Y., Zhan, X. ve Xu, S., 2013. Facile Preparation of Squarylium Dye Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity, Journal of Alloys and Compounds, 564, 138-142.
- Li, Z., Shen, W., He, W. ve Zu, X., 2008. Effect of Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Derived from Modified Hydrothermal Process on the Photocatalytic Degradation Performance on Methylene Blue, Journal of Hazardous Materials, 155, 3, 590-594.
- Lin L., Zheng R.Y., Xie J.L., Zhu Y.X. ve Xie Y.C., 2007. Synthesis and Characterization of Phosphor and Nitrogen Co-Doped Titania, Applied Catalysis B: Environmental, 76, 1-2, 196-202.
- Lin, J., Yu, J.C., Lo, D. ve Lam, S.K., 1999. Photocatalytic Activity of Rutile Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solutions, Journal of Catalysis, 183, 2, 368-372.
- Lin, J.G. ve Ma, Y.S., 2000. Oxidation of 2-Chlorophenol in Water by Ultrasound/ Fenton Method, Journal of Environmental Engineering, 126, 2, 130-137.
- Linsebigler A.L. ve Lu, Y.G. ve Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results, Chemical Reviews, 95, 735-758.
- Linstead R.P. ve Lowe A.R., 1934. Journal of American Chemical Society, 1031.
- Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G. ve Harms, S., 1995. Influence of Some Groundwater and Surface Waters Constituents on the Degradation of 4-Chlorophenol by the Fenton Reaction, Chemosphere, 30, 1, 9-20.
- Lipson, H. ve Steeple, H., 1970. Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns, Macmillan, London, 261.
- Lu, N., Zhao, H., Li, J., Quan, X. ve Chen, S., 2008. Characterization of Boron-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Prepared by Electrochemical Method and Its Visible Light Activity, Separation and Purification Technology, 62, 3, 668-673.
- Lücking, F., Köser, H., Jank, M. ve Ritter, A., 1998. Iron Powder, Graphite and Activated Carbon as Catalysts for the Oxidation of 4-Chlorophenol with Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution, Water Research, 32, 9, 2607-2614.

- Lücking, F., Köser, H., Jank, M. ve Ritter, A., 1998. Iron Powder, Graphite and Activated Carbon As Catalysts for the Oxidation of 4-Chlorophenol with Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution, Water Research, 32, 9, 2607–2614.
- Mai, L., Huang, C., Wang, D., Zhang, Z. ve Wang, Y., 2009. Effect of C Doping on the Structural and Optical Properties of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Film, Applied Surface Science, 255, 22, 9285–9289.
- Mao, Y., Schoneich, C. ve Asmus, K. D., 1991. The Journal of Physical Chemistry, 95, 80.
- Martin, P.C., Gouterman, M., Pepich, B.V., Renzoni, G.E. ve Schindele, D.C., 1991. Effects of Ligands, Solvent, and Variable Sulfonation on Dimer Formation of Aluminum and Zinc Phthalocyaninesulfonates, Inorganic Chemistry, 30, 17, 3305-3309.
- Matthews, R.W. ve Mcevoy, S.R., 1992. Photocatalytic Degradation of Phenol in the Presence of Near-UV Illuminated Titanium Dioxide, Journal of Photochemistry Photobiology, A: Chem., 64, 2, 231-246.
- McKay, G., Ramprasad G. ve Mowli P., 1987. Desorption and Regeneration of Dye Colors from Low-Cost Materials, Water Research, 21, 3, 375-377.
- Mele, G., Ciccarella, G., Vasapollo, G., Lopez, E.G., Palmisano, L. ve Schiavello, M., 2002. Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol in Aqueous Suspension by Using Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Samples Impregnated with Cu(II)-Phthalocyanine, Applied Catalysis B: Environmental, 38, 4, 309–319.
- Mele, G., Lopez, E.G., Palmisano, L., Dyrda, G. ve Słota, R., 2007. Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol in Aqueous Suspension by Using Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Impregnated with Lanthanide Double-Decker Phthalocyanine Complexes, Journal of Physical Chemistry C, 111, 17, 6581-6588.
- Mendez-Diaz, J.D., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I. ve Ferro-Garcia, M.A., 2005. Ozonation in Aqueous Phase of Sodium Dodecylbenzenesulphonate in the Presence of Powdered Activated Carbon, Carbon, 43, 14, 3002–3031.
- Mesgari Z., Gharagozlou, M., Khosravi, A. ve Gharanjig, K., 2012. Spectrophotometric Studies of Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Phthalocyanine Modified Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals, Spectrochimica Acta Part: A, 92, 148– 153.
- Mesgari, Z., Gharagozlou, M., Khosravi, A. ve Gharanjig, K., 2012. Synthesis, Characterization and Evaluation of Efficiency of New Hybrid Pc/Fe-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite As Photocatalyst for Decolorization of Methyl Orange Using Visible Light Irradiation, Applied Catalysis A: General, 411-412, 139-145.



- Meyer, G.J., 2005. Molecular Approaches to Solar Energy Conversion with Coordination Compounds Anchored to Semiconductor Surfaces, Inorganic Chemistry, 44, 20, 6852-6864.
- Mills, A., Hill, G., Bhopal, S., Parkin, I.P. ve O'Neill, S.A., 2003. Thick Titanium Dioxide Films for Semiconductor Photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 160, 3, 185–194.
- Min Teh, C. ve Mohamed, A.R., 2011. Roles of Titanium Dioxide and Ion Doped Titanium Dioxide on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants (Phenolic Compounds and Dyes) in Aqueous Solutions: A Review, Journal of Alloys and Compounds, 509, 5, 1648–1660.
- Mineo, P., Lupo, F., Fragala, I., Scamporrino, E. ve Gulino, A., 2012. Properties of Uncharged Water-Soluble Tetra (*O*-Methoxypolyethyleneoxy) Phthalocyanine Free Base: Viable Switching of The Optical Response by Means of  $H_3O^+$  Ions, Journal of Luminescence, 132, 2, 409-413.
- Moafi H.F., Shojaie, A.F. ve Zanjanchi, M.A., 2010. The Comparison of Photocatalytic Activity of Synthesized  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  Nanosize onto Wool Fibers, Applied Surface Science, 256, 13, 4310–4316.
- Mollahosseini, A. ve Rahimpour. A., 2013. A New Concept in Polymeric Thin-Film Composite Nanofiltration Membranes with Antibacterial Properties, Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research, 29, 5, 537-548.
- Moser, F.H. ve Thomas, A.L., 1983. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, Boca Raton: Florida.
- Moura, F.C.C., Araujo, M.H., Costa, R.C.C., Fabris, J.D., Ardisson, J.D., Macedo, W.A.A. ve Lago, R.M., 2005. Efficient Use of Fe Metal as an Electron Transfer Agent in a Heterogeneous Fenton System Based on  $Fe^0/Fe_3O_4$  Composites, Chemosphere, 60, 8, 1118–1123.
- Munoz, M., Pedro, Z.M., Casas, J.A. ve Rodriguez, J.J., 2011. Assessment of the Generation of Chlorinated by Products Upon Fenton-Like Oxidation of Chlorophenols at Different Conditions, Journal of Hazardous Materials, 190, 1–3, 993–1000.
- Mvula, E. ve Von Sonntag, C., 2003. Ozonolysis of Phenols in Aqueous Solution, Organic & Biomolecular Chemistry, 1, 1749–1756.
- Nalwa, H.S. ve Shirk, J.S., 1996. Phthalocyanines: Properties and Applications, Leznoff, C.C., Lever A.B.P. Eds, V.C.H: New York, 4,79.
- Neamtu, M., Babu, M., Kettrup, A. ve Siminiceanu, I., 2013. Ozone Photolysis of Paracetamol in Aqueous Solution, Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/ Hazardous Substance & Environmental Engineering, 48, 10, 1264-1271.

- Nelson, W.M., 2003. *Green Solvents for Chemistry*, Oxford University Press.
- O'Regan, B. ve Gratzel, M., 1991. A Low-Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films, Nature, 353, 737-740.
- Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T. ve Matsumura, M., 2004. Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities Under Visible Light, Applied Catalysis A: General, 265, 1, 115-121.
- Ohno, T., Mitsui, T. ve Matsumura, M., 2003. Photocatalytic Activity of S- doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Visible Light, Chemistry Letters, 32, 64–365.
- Ojinnaka, C., Osuji, L. ve Achugasim, O., 2012. Remediation of Hydrocarbons in Crude Oil-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent, Environmental Monitoring and Assessment, 184, 11, 6527-6540.
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E. ve Serpone, N., 1991. Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants, Environmental Science & Technology, 25, 9, 1522-1529.
- Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L. ve Kiwi, J., 2001. Photo Catalytic Degradation of Concentrated Solutions of 2, 4-Dichlorophenol Using Low Energy Light: Identification of Intermediates, Applied Catalysis B: Environmental, 32, 3, 157–166.
- Ortiz de la Plata, G.B., Alfano, O.M. ve Cassano, A.E. 2010, Decomposition of 2-Chlorophenol Employing Goethite as Fenton Catalyst. I. Proposal of a Feasible, Combined Reaction Scheme of Heterogeneous and Homogeneous Reactions, Applied Catalysis B: Environmental, 95, 1–2, 1–13.
- Ou Y., Lin J., Zou H. ve Liao D., 2005. Effects of Surface Modification of TiO<sub>2</sub> with Ascorbic Acid on Photocatalytic Decolorization of an Azo Dye Reactions and Mechanisms, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 241, 1-2, 59-64.
- Pelizzetti, E., Minero, C., Piccinini, P. ve Vincenti, M., 1993. Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides: Nitrobenzene and Atrazine over TiO<sub>2</sub> and ZnO, Coordination Chemistry Reviews, 125, 1-2, 183-193.
- Peng, F., Cai, L., Yu, H., Wang, H. ve Yang, J., 2008. Synthesis and Characterization of Substitutional and Interstitial Nitrogen Doped Titanium Dioxides with Visible Light Photocatalytic Activity, Journal of Solid State Chemistry, 181, 1, 130–136.
- Pham, A.L.T., Lee, C., Doyle, F.M. ve Sedlak, D.L., 2009. A Silica-Supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating Hydrogen Peroxide at Neutral pH Values, Environmental Science & Technology, 43, 23, 8930–8935.
- Pignatello, J.J., 1992. Dark and Photoassisted Fe<sup>3+</sup>-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, Environmental Science & Technology, 26, 944–951.

- Popovic, Z.D., 1984. A study of carrier generation in  $\beta$ -metal-free phthalocyanine, Chemical Physics, 86, 3, 311–321.
- Pozan, G.S. ve Kambur. A., 2013. Removal of 4-Chlorophenol from Wastewater: Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Alkaline Earth Oxide Doped TiO<sub>2</sub>, Applied Catalysis B: Environmental, 129, 409–415.
- Poznyak, T. ve Araiza, B., 2005. Ozonation of Non-Biodegradable Mixtures of Phenol and Naphthalene Derivatives in Tanning Wastewaters, Ozone Science & Engineering, 27, 5, 351–357.
- Pummakarnchana, O., Tripathi, N. ve Dutta, J., 2005. Air Pollution Monitoring and GIS Modeling: A New Use of Nanotechnology Based Solid State Gas Sensors. Science and Technology of Advanced Materials, 6, 251-255.
- Qin, G., Wu, Q., Sun, Z., Wang, Y., Luo, J. ve Xue, S., 2012. Enhanced Photoelectron-Catalytic Degradation of Phenols with Bifunctionalized Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Film, Journal of Hazardous Materials, 199-200, 226-232.
- Ranjit, K.T. ve Willner, I., 1998. Iron(III) Phthalocyanine-Modified Titanium Dioxide: A Novel Photocatalyst for the Enhanced Photodegradation of Organic Pollutants, The Journal of Physical Chemistry B, 102, 47, 9397-9403.
- Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X. ve Zou, Z., 2007. Low Temperature Preparation and Visible Light Photocatalytic Activity of Mesoporous Carbon Doped Crystalline TiO<sub>2</sub>, Applied Catalysis B: Environmental, 69, 3-4, 138–144.
- Rodgers, J.D., Jedral, W. ve Bunce, N.J., 1999. Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols, Environmental Science & Technology, 33, 9, 1453– 1457.
- Rodriguez-Mendez M.L., de la Torre G. ve Torres T., 2003. The Porphyrin Handbook, in: Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. (Eds), Academic Press, New York, 125.
- Sabhi, S. ve Kiwi, J., 2001. Degradation of 2,4-Dichlorophenol by Immobilized Iron Catalysts, Water Research, 35, 8, 1994–2002.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolten, J.R. ve Cater, S.R., 1996. The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes, Journal of Advanced Oxidation Technologies, 1, 1, 18–26.
- Sakthivel, S. ve Kisch, H., 2003. Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide, Physical Chemistry, 4, 5, 487-490.
- Sakthivel, S., Shankar, M. V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D.W. ve Murugesan, V., 2004. Enhancement of Photocatalytic Activity by Metal Deposition: Characterisation and Photonic Efficiency of Pt, Au And Pd Deposited on TiO<sub>2</sub> Catalyst, Water Research, 38, 13, 3001-3008

- Santulli, A.C., Koenigsmann, C., Tiano, A.L., DeRosa, D. ve Wong, S.S., 2011. Correlating Titania Morphology and Chemical Composition with Dye-Sensitized Solar Cell Performance, Nanotechnology, 22, 245402.
- Saravanan, P., Pakshirajan, K. ve Saha, P., 2009. Degradation of Phenol by TiO<sub>2</sub> Based Heterogeneous Photocatalysts in Presence of Sunlight, Journal of Hydro-environment Research, 3, 1, 45–50.
- Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E. ve Alfano, O.M., 2008. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: A Kinetic Study, Applied Catalysis B: Environmental, 82, 1-2, 37–49.
- Schiavello, M., 1997. Heterogeneous Photocatalysis, John Wiley & Sons, England.
- Sedlak, D.L., Hoigne, J., David, M.M., Colville, R.N., Seyffe, E., Acker, K., Wierpercht, W., Lind, J.A. ve Fuzzi, S., 1997. The Cloud Water Chemistry of Iron and Copper at Great Dun Fell, UK, Atmospheric Environment, 31, 16, 2515–2526.
- Sevim, A.M., Arıkan, S., Koca, A. ve Gül A., 2012. Synthesis and Spectroelectrochemistry of New Phthalocyanines with Ester Functionalities, Dyes and Pigments, 92, 3, 1114–1121.
- Shang, J., Zhao, F.W., Zhu, T. ve Li, J., 2011. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> under Visible-Light Irradiation, Science China Chemistry, 54, 1, 167-172.
- Shi, J.W., Zheng, J.T. ve Wu, P., 2009. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of Holmium Doped Titanium Dioxide Nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 161, 1, 416–422.
- Silva, A.C., 2006. Color Degradation in Saline Solution for Ozonation, Ph.D. Thesis, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil.
- Son, H.S., Im, J.K. ve Zoh, K.D., 2009. A Fenton-Like Degradation Mechanism for 1,4-Dioxane Using Zero-Valent Iron (Fe<sup>0</sup>) and UV Light, Water Research, 43, 5, 1457–1463.
- Song, S., Hong, F., He, Z., Cai, Q. ve Chen, J., 2012. AgIO<sub>3</sub>-modified AgI/TiO<sub>2</sub> Composites for Photocatalytic Degradation of p-Chlorophenol under Visible Light Irradiation, Journal of Colloid and Interface Science, 378, 1, 159–166.
- Souza, S.D., Antunes, E. ve Nyokong, T., 2011. Synthesis and Photophysical Studies of Cdte Quantum Dot-Monosubstituted Zinc Phthalocyanine Conjugates, Inorganic Chimia Acta, 367, 1, 173-181.
- Stengl, V., Bakardjieva, S. ve Murafa, N., 2009. Preparation and Photocatalytic Activity of Rare Earth Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, 114, 1, 217–226.

- Stephenson, R. J. ve Sheldon, J. B. D., 1996. Coagulation And Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent By: I Removal Of Carbon Color And Turbidity, Water Research, 30, 4, 781-792.
- Straehelin, J. ve Hoigne. J., 1982. Mechanism and Kinetics of Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, Environmental Science & Technology, 16, 10, 676–681.
- Sun, A., Zhang, G. ve Xu, Y., 2005. Photobleaching of Metal Phthalocyanine Sulfonates under UV and Visible Light Irradiation Over TiO<sub>2</sub> Semiconductor, Materials Letters, 59, 29-30, 4016-4019.
- Sun, L., Li, J., Wang, C.L., Li, S.F., Chen, H.B. ve Lin C.J., 2009. An Electrochemical Strategy of Doping Fe<sup>3+</sup> into TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Films for Enhancement in Photocatalytic Activity, Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 10, 1875–1880.
- Sun, Q. ve Xu, Y., 2009. Sensitization of TiO<sub>2</sub> with Aluminum Phthalocyanine: Factors Influencing the Efficiency for Chlorophenol Degradation in Water under Visible Light, The Journal of Physical Chemistry C, 113, 12387-12394.
- Tezuka, M. ve Iwasaki, M., 1998. Plasma Induced Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution, Thin Solid Films, 316, 1–2, 123– 127.
- Tomas, S.A., Luna-Resendis, A., Cortes-Cuautli, L.C. ve Jacinto, D., 2009. Optical and Morphological Characterization of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Thin Films Doped with Silver, Thin Solid Films, 518, 4, 1337–1340.
- Akpan, U.G. ve Hameed, B.H., 2009. Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts: A Review, Journal of Hazardous Materials, 170, 2-3, 520–529.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Yamamoto, S., Miyashita, A., Tanaka, S., Sumita, T. ve Asai, K., 2003. Sulfur Doping of Rutile-Titanium Dioxide by Ion Implantation: Photocurrent Spectroscopy and First Principle Band Calculation Studies, Journal of Applied Physics, 93, 5156–5160.
- Valentin, C. Di., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C. ve Giamello, E., 2007. N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment, Chemical Physics, 339, 1-3, 44-56.
- Valenzuela, M.A., Bosch, P., Jiménez-Becerrill, J., Quiroz, O. ve Paez, A.I., 2002. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148, 1–3, 177–182.
- Vinu, R., Poliseti, S. ve Madras, G., 2010. Dye Sensitized Visible Light Degradation of Phenolic Compounds, Chemical Engineering Journal, 165, 3, 784-797.

- Walter, M.G., Rudine, A.B. ve Wamser, C.C., 2010. Porphyrins and Phthalocyanines in Solar Photovoltaic Cells, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 14, 9, 759-792.
- Wang, Z., Mao, W., Chen, H., Zhang, F., Fan, X. ve Qian, G., 2006. Copper(II) Phthalocyanine Tetrasulfonate Sensitized Nanocrystalline Titania Photocatalyst: Synthesis in Situ and Photocatalysis Under Visible Light, Catalysis Communications, 7, 8, 518–522.
- Wattanaarun, J., Pavarajarn, V. ve Supaphol, P., 2005. Titanium (IV) Oxide Nanofibers by Combined Sol–Gel and Electrospinning Techniques: Preliminary Report on Effects of Preparation Conditions and Secondary Metal Dopant, Science and Technology of Advanced Materials, 6, 3-4, 240–245.
- Weavers, L.K., Ling, F.H. ve Hoffmann, M.R., 1998. Aromatic Compound Degradation in Water Using a Combination of Sonolysis and Ozonolysis, Environmental Science and Technology, 32, 18, 2727-2733.
- Weber, E.J. ve Stickney, V.C., 1993. Hydrolysis Kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone, Water Research, 27, 1, 63–67.
- Wert, E.C., Rosario-Ortiz, F.L. ve Snyder, S.A., 2009. Effect of Ozone Exposure on the Oxidation of Trace Organic Contaminants in Wastewater, Water Research, 43, 4, 1005-1014.
- Willberg, D.M., Lang, P.S., Höchemer, R.H., Kratel, A. ve Hoffmann, M.R., 1996. Degradation of 4-Chlorophenol, 3,4-Dichloroaniline, and 2,4,6-Trinitrotoluene in an Electrohydraulic Discharge Reactor, Environmental Science Technology, 30, 8, 2526-2534.
- Wong, M.S., Hsu, S.W., Rao, K.K. ve Kumar, C.P., 2008. Influence of Crystallinity and Carbon Content on the Visible Light Photocatalysis of Carbon Doped Titania Thin Film, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical , 279, 2, 20–26.
- Xu J., Ao Y., Fu D. ve Yuan C., 2008. Synthesis of Fluorine Doped Titania-Coated Activated Carbon Under Low Temperature with High Photocatalytic Activity under Visible Light, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 10, 2366– 2370.
- Xu, F., Zhu, W.Q., Yan, L., Xu, H., Xiong, L.H. ve Li, J.H., 2012. Single Walled Carbon Nanotube Anodes Based High Performance Organic Light-Emitting Diodes with Enhanced Contrast Ratio, Organic Electronics, 13, 2, 302-308.
- Xu, J., Ao, Y., Chen, M. ve Fu, D., 2009. Low Temperature Preparation of Boron Doped Titania by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity, Journal of Alloys Compounds, 484, 1-2, 73–79.
- Xu, L. ve Wang, J., 2011. A Heterogeneous Fenton-like System with Nanoparticulate Zero-Valent Iron for Removal of 4-Chloro-3-Methyl Phenol, Journal of Hazardous Materials, 186, 1, 56–264.

- Xu, Y.H., Chen, C., Yang, X.L., Li, X. ve Wang, B.F., 2009. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of the Neodymium Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes, Applied Surface Science, 255, 20, 8624–8628.
- Yakimov, A. ve Forrest, S.R., 2002. High Photovoltage Multiple Heterojunction Organic Solar Cells Incorporating Interfacial Metallic Nanoclusters, Applied Physics Letters, 80, 9, 1667-1669.
- Yamashita, H., Ichihashi, Y., Takeuchi, M., Kishiguchi, S. ve Anpo, M., 1999. Characterization of Metal Ion Implanted Titanium Oxide Photocatalysts Operating under Visible Light Irradiation, J. Synchrotron Rad., 6, 451-452.
- Yamauchi, S., Tanabe, M., Ohba, Y., Sugisaki, K., Toyota, K., Sato, K., Takui, K. ve Saltsman, I., 2012. Complete Assignment of Spin Sublevels in the Lowest Excited Triplet State of Corrole Compounds by Time-Resolved EPR Spectroscopy, Chemical Physics Letters, 521, 64-68.
- Yang, X., Cao, C., Hohn, K., Erickson, L., Maghirang, R., Hamal, D. ve Klabunde, K., 2007. Highly Visible Light Active C- and V-Doped TiO<sub>2</sub> for Degradation of Acetaldehyde, Journal of Catalysis, 252, 2, 296-302.
- Yılmaz, Ö., 2006. Yeni Tip Okso-Titanyum(IV) Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yi-Ming, X., Mei-Qin, H., Zu-Xu, Chen. ve Dong-Yun, Z., 2003. Mineralization of 4-Chlorophenol under Visible Light Irradiation in the Presence of Aluminum and Zinc Phthalocyaninesulfonates, Chinese Journal of Chemistry, 21, 8, 1092-1097.
- Yin, Y. ve Allen, H.E., 1999. In Situ Chemical Treatment, Technology Evaluation Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, USA.
- Zang, L., Lange, C., Abraham, I., Storck, S., Maier, W.F. ve Kisch, H., 1998. Amorphous Microporous Titania Modified with Platinum(IV) Chloride – A New Type of Hybrid Photocatalyst for Visible Light Detoxification, The Journal of Physical Chemistry B, 102, 52, 10765-10771.
- Zhang, J., Zhuang, J., Gao, L., Zhang, Y., Gu, N., Feng, J., Yang, D., Zhu, J. ve Yan, X., 2008. Decomposing Phenol by the Hidden Talent of Ferromagnetic Nanoparticles, Chemosphere, 73, 9, 1524–1528.
- Zhao, W., Sun, Y. ve Castellano, N.F., 2008. Visible-Light Induced Water Detoxification Catalyzed by PtII Dye Sensitized Titania, Journal of the American Chemical Society, 130, 38, 12566–12567.
- Zheng, R. Y., Lin, L., Xie, J., Zhu, Y. ve Xi, Y., 2008. State of Doped Phosphorus and Its Influence on The Physicochemical and Photocatalytic Properties of P-Doped Titania, The Journal of Physical Chemistry C., 112, 39, 15502-15509.

- Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C. ve Shen, R., 2002. Improvement of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Film by Sn Ion Implantation, Vacuum, 65, 2, 155-159.
- Zhou, T., Li, Y.Z., Wong, F.S. ve Lu, X.H., 2008. Enhanced Degradation of 2,4-Dichlorophenol by Ultrasound in a New Fenton Like System (Fe/EDTA) at Ambient Circumstance, Ultrasonics Sonochemistry, 15, 5, 782–790.
- Zhou, T., Lu, X.H., Lim, T.T., Li, Y.Z. ve Wong, F.S., 2010. Degradation of Chlorophenols (CPs) in an Ultrasound-Irradiated Fenton-Like System at Ambient Circumstance: The QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) Study, Chemical Engineering Journal, 156, 2, 347–352.
- Zollinger, H., 1991. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Color Chemistry, 2nd revised ed., WILEY-VCH.
- Zugle, R., Antunes, E., Khene, S. ve Nyokong, T., 2012. Photooxidation of 4-Chlorophenol Sensitized by Lutetium Tetrakisphenoxo Phthalocyanine Anchored on Electrospun Polystyrene Polymer Fiber, Polyhedron, 33, 1, 74–81.



## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Trabzon'da doğdu. Lise öğrenimini 2003 yılında Trabzon Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2006 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı. Eğitiminin iki yılını tamamladıktan sonra 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. 2011 yılında Kimya bölümü 2.'liği ve Fen Fakültesi 3.'lüğü ile bitirerek kimyager ünvanını aldı. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine hak kazandı. 2011 yılında Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu'nda İngilizce hazırlık eğitimini tamamladı ve aynı dönem Yüksek Lisans Eğitimine başladı.