

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOYAR MADDELER İÇİN YUMURTA KABUKLARININ
RENK GİDERME MEKANİZMALARININ VE
FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yazgı SAVAŞ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR

Haziran 2022

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOYAR MADDELER İÇİN YUMURTA KABUKLARININ
RENK GİDERME MEKANİZMALARININ VE
FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yazgı SAVAŞ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 30.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Yazgı SAVAŞ

30.06.2022

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimleriyle yol gösterip sabrı ve anlayışıyla bana örnek olan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e;

Değerli fikirleriyle çalışmalarımda yardımcı olan sevgili hocam Doç. Dr. Can Serkan KESKİN'e;

Çalışmalarımda bana yol gösteren sevgili hocam Doç.Dr. Nuray GÜY'e;

Üniversite hayatım boyunca maddi ve manevi olarak desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen annem Fatma CANBAZ'a, babam Yasin CANBAZ'a;

Bu çalışmada bana her türlü desteği sağlayan sevgili eşim Hayri SAVAŞ'a;

Tüm samimiyetimle teşekkür eder, sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Fotokatalitik Etki.....	4
2.1.1. Fotokatalitik etki ile boya giderimi.....	6
2.1.2. Fotokatalitik etki üzerine yapılan çalışmalar.....	6
2.2. Adsorpsiyon	7
2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	8
2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	8
2.2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	8
2.2.4. Adsorpsiyon ile boyarmadde giderimi üzerine yapılan çalışmalar.....	10
2.3. Yumurta Kabuğu.....	10

2.3.1. Kalsiyum karbonat.....	11
2.3.1.1. Termal ayrışma.....	11
2.3.1.2. Asitlerle reaksiyon.....	11
2.4. Boyarmadde ve Boyarmadde Giderimi.....	12
2.4.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	14
2.4.1.1. Elektriksel yük özelliklerine göre boyarmaddeler.....	15
2.5. UV.....	17
2.6. HPLC.....	18
2.6.1. Normal faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi.....	19
2.6.2. Ters fazlı yüksek performanslı sıvı kromatografisi.....	19
2.7. FTIR.....	20
2.8. Elektrokimyasal ölçümler.....	21
2.8.1. Potansiyostat.....	21
2.8.2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	21
2.8.3. Fotovoltaik hücrelerin yapısı ve çalışma ilkesi	22
2.8.4. Mott-schottky analizi.....	23
2.8.5. UV-Visible ölçümleri.....	24
2.8.6. Optik bant aralığı enerjisinin belirlenmesi.....	25
2.8.7. Tauc yöntemi.....	25
2.8.8. Soğurma verilerinin kullanılması.....	25
 BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Materyal.....	27
3.2. Yöntem.....	27
 BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	31
4.1. FTIR Spektrumları.....	31
4.2. Yumurta Kabuğunun Elektrokimyasal Özelliği.....	32
4.3. Renk Giderme Çalışmaları.....	36
4.4. Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi.....	38

4.5. Sıcaklık Etkisi.....	39
4.6. Kromatografik Çalışmalar.....	40
4.7. UV Çalışmaları.....	44
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	47
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	59



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AC	: Alternatif akım
DB	: Değerlik bandı
DC	: Doğru akım
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
FB	: Fuksin boyası
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
İB	: İletkenlik bandı
İGYK	: İşlem görmemiş yumurta kabuğu
İTO	: İndiyum Kalay Oksit
KYK	: Kalsine yumurta kabuğu
MM	: Metilen mavisi
MY	: Malaşit yeşili
OHP	: Çift tabaka bölgesinin sınırı
PV	: Fotovoltaik
RC	: Direnç ve kapasitans
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
UV-VİS	: Ultraviyole-Görünür Spektroskopi
YK	: Yumurta kabuğu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Genel fotokataliz mekanizması.....	4
Şekil 2.2. Yumurta Kabuğu.....	10
Şekil 2.3. Elektron-Boşluk çiftinin oluşması.....	23
Şekil 3.1. Potansiyostat ölçümü için hazırlanmış Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde daldırılmış CaO kaplı ITO'nun konulduğu hücre.....	28
Şekil 3.2. 10 ppm 100 mL boya çözeltisi ve 75 mg yumurta kabuğu ile hazırlanan çözelti.....	28
Şekil 3.3. Malaşit yeşili ve fuksinin 10 ila 2 ppm arasında değişen beş farklı boya çözeltisi.....	29
Şekil 3.4. UV ışığına maruz bırakılan malaşit yeşili çözeltisi.....	30
Şekil 4.1. KYK, İGYK, MY ve FB'nin FTIR spektrumu.....	31
Şekil 4.2. Dönüştürülmüş Kubelkae Munk fonksiyonunun (A) CaCO_3 ve (B) CaO bant aralığı enerjilerine karşı grafiği.....	32
Şekil 4.2. Dönüştürülmüş Kubelkae Munk fonksiyonunun (C) İGYK ve KYK'nın Nyquist grafikleri.....	33
Şekil 4.2.Dönüştürülmüş Kubelkae Munk fonksiyonunun (D) CaCO_3 ve CaO BODE grafikleri.....	34
Şekil 4.2. CaCO_3 (E) ve CaO (F)'nin Mott-Schottky grafikleri.....	35
Şekil 4.2. CaCO_3 'ün geçici fotoakım tepki eğrisi (G).....	35
Şekil 4.3. FB (A) ve MY (B) kalibrasyon grafikleri.....	37
Şekil 4.3. MY (C) ve FB (D) için İGYK'nın renk giderme süresi.....	37
Şekil 4.3. MY (E) ve FB (F) için KYK'nın renk giderme süresi.....	38
Şekil 4.4. MY(A) ve FB (B) boyalarının giderimi için İGYK miktarı.....	39
Şekil 4.4. Sırasıyla MY (C) ve FB (D) için farklı sıcaklıklarda boya giderme verimi.....	40

Şekil 4.4. Renk gidermeden önce MY'nin HPLC kromatogramı (E), ek rakamlar her bir pikin UV-Vis. spektrumunu temsil eder.....	41
Şekil 4.5. Giderme işleminden sonra MY kromatogramını temsil eder ve ek şekiller, çözeltide kalan türlerin UV-Vis. Spektrumlarını gösterir.....	41
Şekil 4.6. (A) Malaşit yeşilinin yumurta kabuğu ile renk giderimi, (B) kalan malaşit yeşili çözeltisinin 0.1 M HCl çözeltisi ile geri titre edilmesi sonucu rengin geri gelmesi.....	42
Şekil 4.7. 545 nm'de FB HPLC kromatogramını gösterir ve ek rakamlar, her türün UV-Vis spektrumlarını gösterir.....	43
Şekil 4.8. (A) Fuksin boya çözeltisinin yumurta kabuğu ile renk giderimi, (B) renk giderimi sonrası asetat tamponu ile geri titre edilmesi sonucu rengin geri gelmesi.....	43
Şekil 4.9. İGYK için karanlıkta ve UV ışığı altında MY (A) ve FB (B)'nin giderme yüzdesi.....	44
Şekil 4.10. A, UV işlemlerinden sonraki MY HPLC kromatogramıdır. Ek rakamlar, kalan çözelti türlerinin UV-Vis spektrumlarını temsil eder. B, UV işleminden sonra FB'nin HPLC kromatogramını temsil eder. Ekteki şekil, kalan türleri 270 nm'de gösterir.....	45
Şekil 4.10. C ve D, sırasıyla İGYK ve KYK için MM giderme verimliliklerini temsil eder.....	46

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Ticari boya molekülleri.....	36
---	----



ÖZET

Anahtar kelimeler: Yumurta kabuğu, fotokatalitik etki, adsorpsiyon, boyar madde

Tekstil boyama işleminden kaynaklanan endüstriyel atık sular büyük bir çevre sorunu olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle atıksuyun geri dönüşümü, özellikle kullanılan malzemelerin diğer tür atıkların geri dönüşümünden kaynaklanması durumunda çevresel ve ekonomik değerler sunmaktadır.

Bu çalışmada, yumurta kabuğu bazlı boya giderme, farklı boyalar için farklı yumurta kabuğu formlarında kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışma, fuksin (FB) ve malaşit yeşili (MY) olmak üzere iki farklı boya için yumurta kabuklarının (YK) boya giderme işlemini ve ayrıca yumurta kabuğunun işlem görmemiş yumurta kabuğu (İGYK) ve kalsine (KYK) formlarında fotokatalitik özelliğini araştırmaktadır. YK'den türetilen fotokatalizörler; elektrokimyasal çalışmalara ek olarak Ultraviyole-Görünür Spektroskopi (UV-Vis) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) ile çalışılmıştır. Mott-Schottky analizi ile birlikte karanlıkta ve 365 nm UV ışığı altında İGYK ve KYK'nın elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. YK türevlerinin genel boya giderme teknikleri, adsorpsiyon ve fotokatalitik özellikleridir. Bu çalışmada, iki boya molekülü için YK'nın fotokatalitik süreci araştırılmıştır. Hem işlem görmemiş (İGYK) hem de kalsine edilmiş (KYK) yumurta kabuğu formlarının fotokatalitik özelliği araştırılmıştır. İGYK ve KYK, FB ve MY için önemli bir fotokatalitik etki göstermemiştir. Aynı deney metilen mavisi (MM) için yapıldığında, bariz fotokatalitik etki gözlenmiştir. FB ve MY'nin renk giderimi, esas olarak çözeltinin pH değişikliğinden kaynaklanmaktadır. Her iki boya için de solüsyonlardan %100'e yakın renk giderimi gözlemledik ve bu giderme işlemi yumurta kabuğunun fotokatalitik özelliğine bağlı olmadığı bulunmuştur.

INVESTIGATION OF DYE REMOVAL MECHANISMS OF EGG SHELLS AND THEIR PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Eggshell, photocatalytic effect, adsorption, dyestuff

Industrial wastewater from textile dyeing is considered a major environmental problem. For this reason, recycling of wastewater offers environmental and economic values, especially if the materials used originate from the recycling of other types of waste.

The eggshell-based dye removal has been studied extensively in a different forms of eggshell for different dyes. This study investigates the dye removal process of eggshells for two different dyes, fuchsine and malachite green, and also the photocatalytic property of egg shell in raw and calcinated forms. Egg shell-derived photocatalysts were characterized by diffuse reflectance UV-Visible and Fourier transform infrared in addition to the electrochemical studies. Electrochemical Impedance Spectroscopy was used to investigate the impedance and capacitance of raw egg shell and calcinated egg shell in the dark and under 365 nm UV light together with Mott-Schottky analysis. The general dye removal techniques of egg shell derivatives are their adsorption and photocatalytic properties. In this study, we investigated the photocatalytic process of egg shell for two dye molecules. The photocatalytic property of both eggshell forms, raw and calcinated egg shell, has been investigated. Raw and calcinated egg shell did not show a significant photocatalytic effect for Fuchsin dye and Malachite Green. When the same experiment was done for methylene blue, the obvious photocatalytic effect was observed. The color removal of Fuchsin Dye and Malachite Green is mainly due to the pH change of the solution. For both dyes, we observed almost % 100 color removal from the solutions, and this removal process does not depend on the photocatalytic property of the eggshell.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

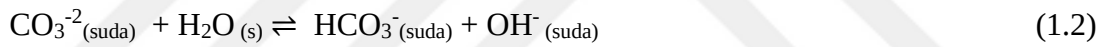
Suyun kalitesi saflığı ile tanımlanır. Günümüz dünyasında su kaynakları azalmakta ve artan insan nüfusu su talebini artırmaktadır. Yüksek su talebi gerektiren hızlı endüstriyel gelişmeler nedeniyle su kalitesinin korunması daha da zorlaşıyor. Bazı endüstriyel tesisler çok fazla kirli su üretir. Su deşarjdan önce temizlenmesine rağmen ağır metaller, boyalar ve biyolojik materyaller gibi kirleticiler içerebilir. Uygun olmayan şekilde arıtılan sular, güneş ışığının suyun daha derin kısmına girmesini engelleyen farklı boyalar ve pigmentler içerebilir. Bu durum çözünmüş oksijen miktarının azalmasına neden olabilir ve sudaki tüm su canlılarına zarar verebilir.

Tekstil endüstrisinde artan atık su üretimi daha iyi arıtma yöntemleri gerektirir çünkü küçük miktarlar insanlarda alerji, kanser, mutasyonlara neden olabilir [1,2]. Tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boyarmadde vardır ve az miktarda boya görünür ve sudaki deniz yaşamı için toksiktir. Boyaların atık sulardan tamamen uzaklaştırılması çoğu zaman mümkün olmamaktadır ve uzaklaştırma işlemi çok fazla maliyeti beraberinde getirebilmektedir. Esas olarak tekstil endüstrisinde üretilen deşarj edilen atık su, karmaşık renkli boya karışımları içerir [3,4,5]. Sudaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılabilir, ancak boyaların sudaki metallerin tutulmasına neden olan farklı etkileri olabilir [6].

Tekstil endüstrisi farklı tipte boyalar kullanır ve bunların çoğu sentetik boyalardır. Bu boyaların çoğu petrol bazlı ara maddelerden ve kömür katranından elde edilir. Boyaların kimyasal özellikleri uzaklaştırma işlemi için önemlidir ve seçilen yöntem bu boyaların giderme verimini etkileyecektir. Boya giderme işlemi için evrensel bir yöntem bulmak mümkün değildir, ancak tercih edilen yöntem çoğunlukla boya giderme işlemi ucuz bir işlem olmadığı için çok fazla maliyetli olmayandır. Fiziksel, biyolojik ve kimyasal süreçler dahil olmak üzere farklı yöntemler vardır [3]. En çok

kullanılan fiziksel yöntemlerden biri, farklı bitkilerden türetilen zeolitler veya aktif karbon, iyon değiştirici reçineler ve silika jel kullanılarak boyaların adsorpsiyonudur. Biyolojik yöntem, boyaların bozunmasını metabolize etmek için alg veya bakteri kullanmayı gerektirir [7,8]. Kimyasal oksidasyon yönteminde ozon, UV radyasyonları ve hidrojen peroksit gibi farklı teknikler vardır. Bu teknikler, boya moleküllerini parçalamak için oldukça reaktif oksijen türleri veya hidroksil radikalleri gerektirir [9,10,11]. Boyaların fotokatalitik bozunması son yıllarda çok ilgi görmüştür. Bu süreçte, atık sudaki organik kirleticiler, fotokatalizör üzerine ışık gönderilmesi ile bozundurulur [12,13]. Fotokatalizörler yarı iletken malzemelerdir ve bu özellik onlara elektrik üretimi veya boya bozunması gibi farklı işlevler getirir ve bu özellik türlerin oksidasyon-indirgenmesini sağlayan benzersiz değerlik ve iletim bantlarından gelir [14,15]. En iyi bilinen fotokatalizörler, benzer bant boşluklarına sahip çinko oksit ve titanyum oksit bileşikleridir [16,17,18]. Bu iki bileşik, farklı alanlarda en çok araştırılan iki katalizördür. Günümüzde fotokatalizör, güneş pili ve antimikrobiyal uygulamalar da dahil olmak üzere farklı amaçlar için birçok farklı fotokatalizör ve bunların hibrit modeli sentezlenmiştir. Metal oksitlerin fotokatalitik uygulamaları için farklı bileşikler sentezlenmiş ve fotokatalitik uygulamalar için kullanılmıştır. Hidroksiapatit ve antimon oksit gibi kalsiyum bazlı fotokatalizörler son yıllarda boya bozunması için kullanılmıştır [19,20]. Kalsiyum kaynağı olarak farklı materyaller kullanılmış olup en çok kullanılanı YK olmuştur. YK bazlı katalizör, farklı gruplar tarafından farklı şekillerde boya giderimi için kullanılmıştır. YK'nın en çok kullanılan formu KYK olarak görülmektedir. İGYK'nın fotokatalitik özelliği de olmasına rağmen, literatürde KYK fotokatalitik özelliği daha fazla çalışılmıştır. YK, fotokatalizör olarak hem işlem görmemiş formda hem de kalsine formda kullanılmıştır, ancak literatürde işlem görmemiş YK ile ilgili çalışmaların sayısı fazla değildir. Kalsine edilmiş YK'nın boya giderme kabiliyeti, işlenmemiş formdan daha fazladır. Genel olarak YK'nın kalsinasyonu sonucunda geride sadece CaO kalır ve biyodizel üretimi, kirleticilerin ve ağır metallerin adsorpsiyonu, katalizör, biyomalzemeler, yakıt hücresi uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır [21,22,23]. KYK'nın fotokatalitik özelliğini göstermek için metilen mavisi, kongo kırmızısı, malaşit yeşili, çivit karmin ve kristal menekşe [24,25,26,27,28,29] gibi farklı boyalar kullanılmıştır.

Farklı gruplar, hem işlem görmemiş hem de kalsine edilmiş formlarda yumurta kabuklarının adsorpsiyon özelliklerini araştırmıştır [30,31,32,33,34,35,36]. YK, atık sulardan boya giderimi için en ucuz adsorbanlardan biridir. YK'nın gözenekli yapısı, boya moleküllerinin veya metal iyonlarının partiküllerin iç kısmına nüfuz etmesine izin verir. Gözenekli yapı çok geniş bir yüzey alanı sağlar. YK'nın her iki formu da bir fotokatalitik özellik gösterse de, bu fotokatalitik çalışmalarda adsorpsiyon gideriminin gerçekleştiğine dikkat edilmelidir. YK, boya gidermede adsorban ve fotokatalizör özelliğinden dolayı ilginç bir bileşiktir. Boya giderme işleminde, temel çözünme işlemi nedeniyle YK'nın çözünürlük özelliğine dikkat edilmelidir. Yumurta kabuğunun çözünme olayına bazı çalışmalarda dikkat edilmemiş ve bu da sonuçların yanlış yorumlanmasına neden olabilmektedir. Yumurta kabuğu CaCO_3 içerir ve oda sıcaklığında suda yaklaşık $5,79 \times 10^{-5}$ g/L çözünür. Çözünürlük denklemi aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmiştir.

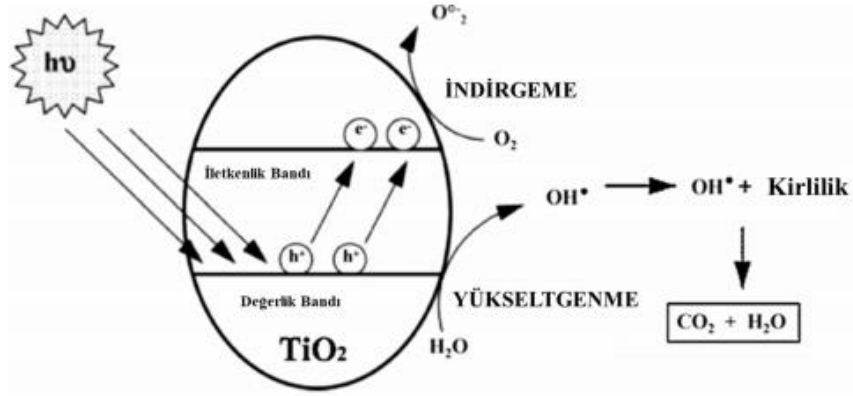


Denklem 1.1 ve 1.2'de görüldüğü gibi CaCO_3 bazik bir bileşiktir ve çözündükten sonra çözeltinin pH'ı yükselir. Tekstil boyalarından bazıları, özellikle katyonik boyalar, bazik çözeltilerde renk değiştirir. Bu literatür çalışmalarının bazılarında, bu basit olguya dikkat edilmemiş ve pH'ın boya giderimi üzerindeki etkisi hiçbir zaman gösterilmemiştir. CaCO_3 'ün çözünürlüğü yavaş bir işlemdir ve boya çıkarma veya renk giderme işlemi de yavaş bir işlemdir. CaO 'nun çözünürlüğü yüksektir; bu nedenle, renk giderme verimliliği daha hızlıdır. Bu çalışmanın ana odak noktası, elektrokimyasal empedans ölçümlerini kullanarak CaCO_3 ve CaO 'nun fotokatalitik özelliklerini göstermek ve ayrıca çözeltilerinin temel özelliklerinden dolayı atık sularda katalitik olmayan renk giderme verimliliğini göstermektir. FB ve MY kullanılarak İGYK ve KYK'nın renk giderme etkinliği araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Fotokatalitik Etki

Fotokatalitik maddelere olan merak, 1967 senesinde Akira Fujishima ile titanyum dioksit (TiO_2)'in fotokatalitik etkisinin bulunmasıyla beraber artmıştır. Fotokataliz; fotokatalitik maddenin ışık eşliğinde uyarılması sonucu oluşan fotokimyasal tepkime olarak tanımlanmaktadır. Maddenin ışığı absorbe etmesi sonucu elektronik geçişler meydana gelmekle beraber maddenin yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri ile farklı türler açığa çıkar. Katalizör görevi gören bu türler yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini hızlandırırlar. Maddelerin iletkenlik bandı ve değerlik bantları arasındaki enerji farkı bunların aktiviteleri konusunda önemli görevleri vardır. [37].



Şekil 2.1. Fotokataliz mekanizması [37].

Şekil 2.1.'de en çok kullanılan fotokatalitik madde TiO_2 'nin bant yapısını referans olarak fotokataliz mekanizması gösterilmektedir. TiO_2 ve buna benzer yarı iletken fotokatalizör maddelerin hepsi, değerlik bandını (DB) ve iletkenlik bandını (İB) içerirler. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasında bir enerji bulunmaktadır ve elektronlar buradan geçiş yapamadığından bu band bant boşluğu olarak tanımlanmaktadır [37].

Maddenin foton ile etkileşim halinde olması için; İB ve DB arasında oluşan bant boşluğunun maddenin absorpladığı ışığın enerjisinden küçük olması gerekir. Bir yarı iletkenin kendine özgü bant boşluğu enerjisi vardır. Madde bant boşluğu enerjisiyle uyarılmasıyla iletkenlik bandına elektron geçişi sağlanır ve madde üzerinde bazı tepkimelerin ortaya çıkmasıyla organik parçalanmalar oluşur. Değerlik bandında mevcut bir elektronun uyarılarak iletkenlik bandına geçmesi fotokatalitik mekanizmalarda ortaya çıkan tepkimelerin ilk aşamasıdır. 2.1 numaralı denklemde, değerlik bandında elektron enerji kazanırken, aynı zamanda pozitif yük içeren boşluk (h^+) isimli taşıyıcı meydana gelir [37].



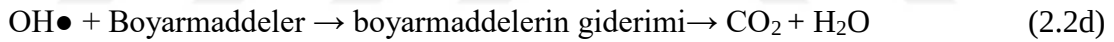
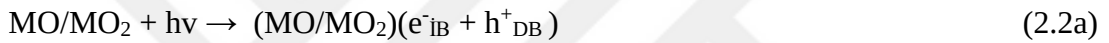
Meydana gelen elektron ve boşluk, taşıyıcıların birleşmemesi için yarı iletkenin üzerinde redoks tepkimesini başlatır ve yarı iletken üzerinde meydana gelen bu çiftler aktif başka türlere dönüşmektedir. Açığa çıkan boşluk isimli bu yük (h^+) yüzeydeki OH^- iyonlarıyla veya H_2O molekülleriyle tepkime oluşturarak 2.1a ve 2.1b denklemlerinde görüldüğü üzere hidroksil radikalinin oluşması esnasında yüzeydeki oksijen elektronlar ile reaksiyona girerek 2.1c denklemindeki süperoksit iyonunu ortaya çıkartır. Böylece bazı radikallerin oluşumu başlamış olur [37].



2.1.1. Fotokatalitik etki ile boya giderimi

Meydana gelen redüksiyon ve oksidasyon tepkimeleriyle fotokatalitik bozunma gerçekleşir. Sonuç olarak etraftaki inorganik ve organik kirliliklerin yapılarında yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleriyle bozunur ve parçalanarak ortamdan uzaklaşırlar [37].

Boyarmaddenin uzaklaştırılırken ilk aşamada UV ışığıyla maddenin yüzeyinin aktif hale getirilerek elektron ve boşluk çiftlerinin oluşması sağlanır. Daha sonraki aşamada ise hidroksil radikali gibi radikallerin meydana gelerek boyarmadde gibi kararlı organik kirleticileri oksitleyerek CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürmesi sonucu boyarmadde uzaklaştırılmış olur. Özetle aşağıdaki denklemleri içerir [38].



Bu denklemde; MO/MO₂; fotokatalizör özellikte bulunan yarı iletkenlerin metal oksitleri, OH[•]; hidroksil radikalini, hν; ışık enerjisini, h⁺_{DB}; değerlik bandını, e⁻_{IB}; iletkenlik bandını ifade etmektedir.

Yarı iletken metal oksitler (ZnO, TiO₂, CeO₂ vb.) UV ışığına maruz kaldığında kirleticilerin degradasyonu sonucu az zararlı ve zararsız ürünlere dönüşmektedir [38, 39, 40]. Bu prosesin amacı, ortamdaki OH[•] radikallerini artırarak kirleticinin ortamdan uzaklaşmasıyla oksidasyon yan ürünlerinin de tehlike içermeyen bozunabilir hale dönüştürmektir. Asıl amaç OH[•] radikallerinin üretimidir [41, 42].

2.1.2. Fotokatalitik etki üzerine yapılan çalışmalar

Fotokatalitik etki üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde kalsiyum oksit (CaO) nanoparçacıkları, yumurta kabuklarının 1100 °C'de 2 saat kalsinasyonu yoluyla elde

edilmiştir. Kalsiyum oksit yüzeyi üzerine paladyum nanoparçacıklarının yüklenmesinden oluşan yeni bir nanokompozit, katı-katı etkileşimi yoluyla başarılı bir şekilde üretilmiştir. Katalizör ilavesiyle ışık altında önemli miktarda boya giderimi tespit edilmiştir. [43]. Kalsiyum oksit nanokristalleri, yumurta kabuğunun 1100 °C'de 2 saat süreyle kalsinasyonu ile oluşturulmuştur. Fotokatalitik olarak renk gidermek için indigo karmin, güneş ışığı altında hem CaO hem de Ag/CaO nanoparçacıkları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Renk gidermede Ag/CaO kompoziti CaO'dan daha güçlü bir aktivite sergilemiştir [44]. Kalsinasyon işlemi ile atık yumurta kabuklarından (YK) kalsiyum oksit nanoparçacıkları sentezlemiş ve sentezlenen kalsiyum oksit nanoparçacıkları, sulu ortamda metilen mavisi ve toluidin mavisi gibi iki farklı boyanın fotokatalitik boya giderimi için araştırılmıştır. Sonuçlardan, CaO'nun 15 dakikada metilen mavisi ve 10 dakikada toluidin mavisi boyalarını etkili bir şekilde sulu çözeltiden giderildiği gözlemlenmiştir [45]. Fotokataliz yoluyla metilen mavisinin sulu çözeltilerden giderimi için yumurta kabuğu bazlı aktif karbon sentezi üzerine yeni bir çalışma yapılmıştır. Yumurta kabuğu bazlı aktif karbon, basit kimyasal aktivasyon işlemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş. Aktif karbonun fotokatalitik aktivitesi, maksimum %83 bozunma verimliliği ile sonuçlanmıştır. Serbest radikaller ve süperoksitler metilen mavisinin renginin giderilmesinde önemli bir rol oynadığı sonucuna ulaşılmıştır [46]. Farklı bir çalışmada ise yumurta kabuklarını karakterize etmişler, yumurta kabuğu atıklarından hidroksiapatit hazırlanmış, modifikasyonunu açıklamış ve hidroksiapatitin bir fotokatalizör olarak kullanımı araştırılmıştır [47].

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon iyon, molekül ve atomların akışkan fazda sıvı ya da katı yüzeyine tutunmasıyla yüzey derişimini arttırması olarak ifade edilebilir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorban, yüzeye tutunup ortamdan ayrılan maddeye adsorbat veya adsorplanan denir. Katı madde içerisindeki iyonlar çekim kuvvetleriyle dengededir. Fakat yüzeydeki atomların dengede bulunmayan kuvvetleri ortamdaki maddeleri yüzeye doğru çekim halinde bulundurlar ve yüzeydeki kuvvetler dengede kalmış olur. Sonuç olarak katı yüzeyine çözeltideki maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir [48].

Adsorban yüzeyinde tutunmuş olarak bulunan taneciklerin kendisinden daha kuvvetli adsorbe eden başka bir tür ile yer değiştirerek katı halden sıvı veya gaz haline geçiş işlemine adsorpsiyonun tam tersi olan desorpsiyon işlemi denir [49].

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbe edilen maddelerin tanecikleriyle adsorban yüzeyindeki taneciklerin van der Waals kuvvetleriyle beraber gerçekleşen adsorpsiyon çeşidine fiziksel adsorpsiyon denir. Bu adsorpsiyon çeşidinde yalnızca katı yüzey üzerinde hareketli halde bulunan adsorbe olan madde yüzeyde bir yere bağlanmamıştır. Fiziksel adsorpsiyon termodinamik olarak tersinirdir. Sonuç olarak adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden desorpsiyonundan bahsedilir [49].

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbe edilen maddenin adsorplanan yüzey üzerindeki atomlar ile kimyasal tepkime sonucunda kimyasal bağlar ile yüzeye tutunmasına denir. Kimyasal bağların kopmasıyla yeni kimyasal bağlar meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon, kemisorpsiyon veya aktif adsorpsiyon olarak da ifade edilebilir ve çoğunlukla heterojen katalizörlerin etkileşimiyle ortaya çıkmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla artıkça artmaktadır [50].

2.2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon maddenin çözelti içindeki konsantrasyonuna ve adsorbe edilecek maddeye bağlıdır. Bunların yanında pH, adsorplananın çözünürlüğü, karıştırma hızı, sıcaklık, yüzey alanı, parçacık boyutu, temas süresi, fonksiyonel gruplar, adsorbe edilen maddenin kimyasal yapısı, tuzluluk, adsorbe edilen maddenin miktarına da bağlıdır [51].

pH: İyonlaşma derecelerini ve iyon yüklerini etkileyen çözünmüş moleküllerin pH' ı, adsorbanın yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetlerinde değişikliğe sebep olur.

Hidroksil (OH^-) ve hidronyum (H_3O^+) iyonları adsorban yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğundan dolayı çözeltinin pH'ında değişiklik meydana gelir. Adsorpsiyonu etkileyen diğer etmen ise bazik ve asidik bileşiklerin iyonizasyon derecesidir. Çözeltinin pH değeri boya adsorpsiyonunun en belirleyici parametresidir. Çözeltinin pH'ının yüksek değere sahip olması, anyonik boya adsorpsiyonunda hidroksil iyonlarının boya anyonlarıyla oluşturduğu elektriksel itmeden dolayı ve rekabet halinde olmasından dolayı tercih edilmemektedir [51].

Sıcaklık: Adsorpsiyon olayı çoğunlukla ekzotermik bir reaksiyon olarak gerçekleşmektedir. Bu sebeple adsorpsiyon verimi sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. Fakat reaksiyon endotermik olarak gerçekleşiyorsa sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyon verimi de azalmaktadır. Meydana gelen ısının çoğunlukla kimyasal adsorpsiyonda kimyasal tepkime ısısı derecesinde, fiziksel adsorpsiyonda ise yoğunlaşma derecesindedir [51].

Yüzey Alanı: Adsorpsiyon yüzeyde tutunma olayı olarak tanımlandığından yüzey alanı adsorpsiyonun büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Adsorbe yapan maddenin tanecik boyutunun küçük olması, gözenekli yapıya sahip olması, adsorplayıcının yüzey alanının büyük olması adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır [51].

Adsorpsiyon kolay uygulamaya geçirilmesi, düşük maliyete sahip olması, atık suda mevcut olan yüksek konsantrasyonlarda ki boyarmaddeleri giderebilmesi sebebiyle genellikle tercih edilen yöntemdir [52,53]. Son zamanlarda yüksek işletme maliyeti ve yenilenme sorunları sebebiyle son yıllarda düşük maliyetli sorbentlere merak artmıştır [53,54]. Adsorpsiyon yöntemi, uygulaması basit, ucuz, kolay bulunabilir ve düşük maliyetli sorbentler gerektirmesi, sorbentlerin yeniden kullanılıyor olması ve kolay geri kazanılabilmesi gibi özelliklerden dolayı renkli atık sulardan boyar maddelerin giderimi için çok tercih edilen yöntemlerden biri haline gelmiştir [55, 56].

2.2.4. Adsorpsiyon ile boyarmadde giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Çalışmalar incelendiğinde yumurta kabuğu ve zarının sulu çözeltilerden boyanın giderimi için adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Kalsine yumurta kabuğu kullanılarak sulu çözeltiden Metilen mavisi, Metil turuncu, Metilen mavisi, İndigo karmin, Etil turuncu, CI Reaktif Yellow 205, Rhodamine B, Eriochrome black T ve Murexide, Remazol brilliant violet -5R, Direct Red 80 ve Acid Blue 25, Temel Fuksin, Kongo kırmızısı, Toluidin mavisi, Asit Turuncu, Eozin B, Asidik Fuksin ve Malaşit Yeşili, Reaktif Kırmızı 120, Bazik mavi 9, Asit turuncu 51 boyalarının giderimi üzerine adsorpsiyon yöntemi araştırılmıştır [57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72].

2.3. Yumurta Kabuğu

Yumurta kabuğunun farklı görevleri vardır. Yumurtayı dış etkenlerden korumak, civcivin gelişmesi esnasında su ve gaz akışını kontrol altına almak ve civcivin gelişimi için kalsiyum sağlamaktır [73].



Şekil 2.2. Yumurta Kabuğu [73].

Yumurta kabuğunun yumurtanın toplam ağırlığının %9-11'ini oluşturduğu bilinmektedir. Gözeneğe sahip kütikül tabakası, kalsit tabakası ve iki kabuk zarı bulunan polikristalin bir yapıya sahiptir. Yumurta kabuğu, iç organik kısım (kabuk zarları) ve dış inorganik mineral matris olarak iki yapı içerir. Matriks proteinleri,

yumurta kabuğu yapısının bilinmesinde öneme sahiptir ve kalsiyum karbonatın birikmesinde görevlidir. Yumurta kabuğunun yapısı kalsiyum karbonat (%98,4) ve eser miktarda magnezyum karbonat (%0,8) ve kalsiyum fosfat (%0,8) bulundurur. Kabuğun dış yüzeyindeki organik tabakanın adı kütiküldür. Kütikül, yumurta kabuklarının rengini belirleyen yüzeysel pigmentler içerir ayrıca bakteri ve tozu dışarıda tutmaya yardımcı olan dış kaplamadır [74].

2.3.1. Kalsiyum karbonat

Yumurta kabuğu neredeyse tamamen kalsiyum karbonat (CaCO_3) kristallerinden yapılmıştır. Kalsiyum karbonat, kireçtaşının ana mineral bileşenidir. Kireçtaşının ana mineral bileşeni, kalsit olarak tanımlanan kristalli bir kalsiyum karbonat formudur [75,76].

2.3.1.1. Termal ayrışma

Kalsiyum karbonat, 178 kJ/mol reaksiyon entalpisine sahiptir. Kalsiyum karbonat, kalsinasyon işlemi sonucunda 840 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ayrışır ve karbondioksit gazı açığa çıkartır. Geride beyaz renkli katı kalsiyum oksit (sönmemiş kireç) bırakır [76].



2.3.1.2. Asitlerle reaksiyon

Kalsiyum karbonat diğer metal karbonatlar gibi asidik çözeltilerle tepkimeye girerek karbondioksit gazı üretir [76].



2.5a denkleminde kalsiyum oksit suya atıldığında kalsiyum hidroksit açığa çıkar ve kalsiyum hidroksitten de karbondioksit gazı geçirildiğinde ise kalsiyum karbonat oluşmaktadır [76].



Yumurta kabukları gözenekli yapısından dolayı suların arıtımına adsorplayıcı madde olarak tercih edilebilir. Yumurta kabuğunda yaklaşık olarak yedi bin ile on yedi bin arasında gözenek vardır. Bu gözeneklerin görevi ise kabuktan içeriye oksijen gibi gazların geçişini sağlamaktır [77].

Araştırmaların bazılarında yumurta kabuklarının sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırmasında kullanılabileceğini göstermektedir [78,79]. Yumurta kabuğu atık olarak görülmekte ve değerlendirilmemektedir. Yumurta kabuklarının gözenekli yapısı sebebiyle atık sulardaki boyarmaddelerin adsorpsiyonunda tercih edilmesi iyi bir fikirdir. Boyarmadde gideriminde yumurta kabuğu adsorbent olarak kullanılmıştır.

2.4. Boyarmadde ve Boyarmadde Giderimi

Boyar maddeler değişik malzemeleri (kumaş, deri vs.) renklendirmek için tercih edilen maddelerdir. Organik yapıya sahip boyarmaddeler boyanacak maddelerle etkileşim halinde bulunarak renklendirirler [80].

Boyar maddeler, bir maddeye afinitesi olan veya yardımcı kimyasal maddelerle bir maddeye bağlanır. Boyar maddeler şu şekilde sınıflandırılabilir: doğal ve sentetik boyar maddeler [81]. Doğal boyarmadde; bitkiler ve mineraller gibi doğal kaynaklardan elde edilen boyar maddeleri kapsar. Sentetik boyar maddeler petrokimyasallardan elde edilir ve tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır [82].

Bir boyarmadde molekülünün yapısı üç ana bileşene sahiptir: kromofor, kromojen ve oksokrom [83]. Maddenin boyama özelliği kazanabilmesi için benzen halkasına

oksokrom ve kromofor adı verilen grupların bağlanması gerekmektedir. UV-Vis. görünür bölgede absorpsiyon yapan bir molekülün grubuna kromofor denir. Görünür ışık kromofor gruba çarptığında ışığın bir kısmı, bir elektronun temel durumundan uyarılmasıyla absorbe edilir ve uyarılmış bir duruma geçer. Böylece ışığın bir kısmı, görünür ışığın belirli bir dalga boyu spektrumu içinde yansır. Kromofor gruplar, çift bağları (C=C) içerir. Azo, antrakinon, trifenilmetan, kükürt grupları kromofor örneği olarak verilebilir [84].

Kromojenler, kromofor grupları içerir. Haslık, stabilite, rengi ve afinitesini elde etmek için önemli bir rol oynarlar. Bir oksokrom bir kromofor grup ile birlikte sunulur. Hem kromofor gruba bağlı olup hemde soğurma, dalga boyunu ve şiddetini etkileyen gruplara ise oksokrom denir. Renk verme özelliğine sahip olan kromofor gruplar boyar madde özelliği taşımamaktadır. Boyanacak maddeye bağlanma özelliği verebilen oksokrom, bağlı olduğu bileşiklerin renkliliğini geliştirip bu rengin yoğunluğunu artırır. Bütün aromatik bileşikler yalnızca görünür bölgede bulunan dalga boylarında elektromanyetik enerjiyi (350-700 nm) absorplarlar. Boya molekülündeki rezonansı arttıran aromatik gruplar rengin meydana gelmesinde etkin rol oynarlar [85,86].

Oksokrom kromoforun ışığı emme yeteneğini değiştirir. Ayrıca rengi derinleştirir ve boyayı kumaşa sabitler. Oksokromlar, bazik veya asidik fonksiyonel gruplar olabilir. Örneğin: -OH, -COOH, SO₃H, -NH₂, -NH(CH₃) vb. [82]. Oksokromun başka bir özelliği kromoforun emilimini arttırmasıdır [83]. Örneğin, benzen (C₆H₆) molekülü 255 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyona sahiptir. Üzerinde NH₂'nin oksokrom olarak benzen halkasına ikamesi olduğunda maksimum absorpsiyon 280 nm dalga boyuna kayar. Boyarmaddelerin içerdiği -SO₃H, -OH, O(CH₂CH₂O)_n-H, gibi gruplar oksokrom olarak nitelendirilmekle beraber boyarmaddenin çözünmesini sağlarlar [87].

Kromofor grubunda yer alan azo grubu boyalarda çok tercih edilmektedir. Diğer kromofor gruplar ise indigo ve sülfürdür. Oksokrom gruplar boyanın yün veya pamuk ipliğine bağlanmasında etkin rol oynar. Yani, boyarmadde molekülünün boyarmaddenin suda çözünmesini ve elyafı çekmesini sağlamaktadır. Fonksiyonel

gruplar (oksokrom); amino ($-NH_2$), sülfonik (SO_3H), hidroksil ($-OH$), metoksil (OCH_3), yer değiştiren amino (NHR , $-NR_2$) ve karboksil ($COOH$) gruplarından oluşmaktadır [88,89].

Boyar madde üretimi yılda 1 milyon tona yaklaşıktır. Pamuk içeren iplerin boyanmasında genel olarak yüzde altmış ıla yetmiş oranında azo boyar maddeler ve indigo boyalar tercih edilir. İndigo mavi renkli olmasından dolayı tekstilde mavi pamuklu kıyafetlerin ve kot kumaşların boyanmasında kullanılır. İndigo boyası suda çözünmediğinden dolayı sodyum ditiyonit gibi indirgenler tarafından indirgenerek suda çözünebilir hale getirilerek boyama işlemi gerçekteştirilir. Bundan dolayı yıkama sularında kirlilik sorunlarına neden olmaktadır. Bunun nedeni indirgeyici maddelerin geri dönüştürülemeyen türlere (sülfite, tiyosülfate, sülfate, toksik sülfite) yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. İndirgeyici maddelerin aşırı kullanımı sonucu sularda ditiyonit artmakta ve aerobik arıtım zorlaşmaktadır [88].

Boyarmaddeler çoğunlukla karmaşık ve sentetik aromatik yapılardan meydana gelmektedir. Birden çok oksokrom ve kromofor gruplar içermesi boyar maddelerin kararlı olmasında önem taşır. Boyar madde kararlı yapıda olduğunda doğada biyolojik olarak bozunması zorlaşmaktadır [85,86].

2.4.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlük, boyama özellikleri, kullanım yerleri, kimyasal yapı gibi özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Çözünürlüklerine göre sınıflandırma yapıldığında suda çözünen boyarmaddeler katyonik, anyonik, zwitterion karakterli olarak gruplandırılır [87].

Boyar maddeler, bulundurdıkları elektriksel yüke göre asidik, bazik ve nötr özellik gösterirler. En yaygın olan sınıflandırma; özelliğine göre sınıflandırmadır. Bu sınıflandırma şekli birçok avantaj da sağlamaktadır [90].

2.4.1.1. Elektriksel yük özelliklerine göre boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler: Azot ve kükürt pozitif yük taşıyıcı atomlarıdır. Yapısından kaynaklı anyonik gruplara bağlanarak bazik özellik gösterirler [91].

Bazik boyalar, katyonik boyalar olarak da bilinmektedir. Molekülün boya kısmı, İyonlaştıklarında pozitif elektrikle yüklenir. Sentetik boyaların bir sınıfı olan bazik boyalar, organik bazların hidroklorürleri şeklindedir [91].

Bazik boyalar, suda ve bazlarda çözünür hale getirilmesiyle substrat yüzeyindeki anyonik alanlarla reaksiyona girip renkli katyonik tuzlarını meydana getirirler. Tekstil materyalleri üzerinde yüksek değere sahip olan bazik boyalar parlak tonlar üretirler. Çoğunlukla modifiye poliakril gibi sentetik liflerin boyanmasında kullanılmaktadır. Bazik boyalar, güçlü renklendirici maddelerdir [91].

En temel bazik boyalar; antrakinin, triarilmetan, diarilmetan veya azo bileşikleridir. Bazik boyalar renk indeksinde listelenen bütün boyaların %5'ini temsil etmektedir. Bazik boyalar arasında çoğunlukla bilinenlere, metilen mavisi, malaşit yeşil okzalot, jansiyana violet, malaşit yeşili, bazik fuksin gibi boyar maddeler örnek verilebilir [91].

Malaşit yeşili, IUPAC adı 4-[(4-dimetilaminofenil) fenil- metil]-N,N dimetilanilindir. Aniline green, Basic green 4, Diamond green B, Victoria green B gibi diğer isimleride vardır. Molekül formülü $C_{23}H_{25}N_2$ olup molekül ağırlığı 364,91 g/mol'dür. Sudaki çözünürlüğü 25°C' de $4 \cdot 10^4$ mg/L'dir. Çözünürlüğü suya göre etanolde fazladır. Rengi yeşil olmakla beraber pH değerine göre değişmektedir; örneğin suda mavi, pH değeri ikinin altındayken sarı renk, pH değeri iki iken yeşil ve pH değeri ondört iken renksiz olmaktadır. Dalga boyu 617 nm'dir. Malaşit yeşili'nin asitlik sabiti $pK_a=6,9$ 'dur. Malaşit yeşili pH 4 olan bir ortamda %100, pH 6,8'da %50, pH 7,4'de %25 ve pH 10'da %0 iyonize olur. Malaşit yeşili alkali suda aktif yapısını kaybederek daha az çözünen ve renksiz karbinol haline dönüşür. Karbinol formunun sudaki çözünürlüğü düşüktür (0,5 mg/L konsatrasyonda doygundur). Aşırı doymuş hale geldiğinde yeşilimsi ve beyaz renkli çökelek oluşturur. Malaşit yeşilinin iyon formu ve karbinol

formu arasındaki denge reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesi, malaşit yeşilinin hem çevresel şartlardan etkilenmesini hem de ekosistemde birikim yapmasını etkileyen önemli bir faktördür [92].

Anilin ve toluidinlerin bir karışımının oksidasyonu ile elde edilen, koyu kırmızı çözeltiler oluşturan yeşilimsi, suda çözünür, katı halde bulunan başlıca boya olarak kullanılır. Fuksin diğer adı rosaniline olan boya koyu yeşil toz görünümünde olan boyanın IUPAC adı 4-[(4-Aminofenil)-(4-imino-1-siklohekza-2,5-dieniliden)metil]anilin'dir. Kimyasal formülü $C_{20}H_{19}N_3$ şeklinde olup molekül ağırlığı 301,39 g/mol'dür [93].

Temel fuksin, rozanilin, pararosanilin, yeni fuksin ve Macenta II'nin bir karışımıdır. Temel fuksini oluşturan bu yapılar Yeni fuksin, Magenta II ve Rozanilin gösterilmiştir. Fuksin bir amin tuzudur ve üç amin grubuna sahiptir ve iki birincil amin ve bir ikincil amin içerir. Bunlardan biri protonlanırsa, pozitif yük delokalize olur ve rezonans göstererek boya için üç farklı formu oluşturmaktadır. Pozitif yükün bir amin grubundan diğerine "hareket ettiği" veya pozitif yükün üçte birinin her amin grubunda bulunduğu başka rezonans yapıları tasarlanabilir. Fuksinin daha güçlü bir asit tarafından protonlanabilmesi, ona temel özelliğini verir [93,94].

Asit boyarmaddeler; nitrofenollerin ve sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Asit boyarmaddeleri anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Asit boyarmaddeler elyafa iyonik bağ ile bağlanırlar [91].

Genellikle sodyum tuzu şeklinde olan ve iyonlaştıkları zaman molekülün boya kısmı negatif elektrikle yüklenen asidik boyalar renkli asitlerin tuzlarıdır. Boyanın, sudaki çözünürlüğünü arttıran bu tuzlar boya moleküllerine negatif bir yük verir. Asit boyalarının, suda çözünürlüğü yüksektir. Asidik boyalar arasında en çok bilinenlere, asit fuksin, asit pikrik, kongo kırmızısı, safranin, eosin gibi boyar maddeler örnek verilebilir. Asidik boyalar, kuvvetli asidik pH'dan nötr pH'a kadar uygulanabilirler. Bu boyaların pamuk selülozlarla hiçbir etkileşimi olmamakla beraber selülozik maddeler için uygun değildir. Bu boyalar, elyaf ile hidrojen bağı, van der waals kuvvetleri veya

iyonik bağlanma vasıtasıyla birleşir. Asidik boyar maddeler, naylon, ipek, yün ve modifiye akrilik gibi protein elyaflarının boyanmasında etkilidir [91].

Nötral boyalar: Nötr boyalar ise asit veya baz boyalarının uygun oranlarından karıştırılıp elde edilmesiyle meydana gelen boyalardır. Genel olarak biyolojik boyamalar da tercih edilir. Bunun nedeni bazı numuneleri mikroskop altında daha net inceleyebilmek için boyama yapılması gerekmektedir. Giemsa, Wright, Leishman nötr boyalara örnek verilebilir [91].

Bu çalışmada kullanılan boyarmaddeler Malaşit yeşili ve Fuksindir. Bu boyarmaddeler bazik boyarmaddeler olup katyoniktir [91].

2.5. UV ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Absorpsiyon; gaz, sıvı ve katı halde bulunan geçirgen özellikteki madde üzerine ışık düştüğünde belli frekanstaki ışınların şiddetinde azalma meydana getirmesidir. Burada madde meydana gelen molekül ve atomlara enerji aktarılır. Enerji aktarılan tanecikler düşük enerjili hal olan temel halde daha yüksek enerjili hal olan uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış tanecikler çok fazla bu konumda duramaz ve kısa süre içinde enerjilerini kaybederek temel hale tekrar geri dönerler [95].

Tanecikler soğurdukları enerjiyi ışın şeklinde yayar veya başka atom ve moleküllere aktararak enerjilerini kaybedebilirler. Bundan dolayı tanecikler temel halde bulunmak isterler ve ışıktan tekrar enerji kazanırlar. Bu olayın sonunda spektrum meydana gelir. Spektrofotometre, maddenin ışığı absorplamasını araştırmak için kullanılır ve monokromatör, ışık kaynağı, dedektör, numune kabı gibi kısımları bulunur. Işıktan dolayı gelen sinyal dedektörde elektrik sinyaline dönüştürülür ve bir kaydedicide ölçülmektedir. Absorpsiyonun gerçekleşebilmesi için absorplamayı yapan maddenin uyarılmış hali ile temel hali arasında bulunan enerji farkının adsorplanacak olan ışının enerjisinden fazla veya eşit olması doğru olacaktır. Bu şart her atomun kendine ait elektronik yapısıyla ilgili olarak kendine ait dalga boylarında adsorpsiyon yapabileceğini göstermektedir. Bu gerçek spektroskopide madde tanınmasının

temelini oluşturmaktadır. Bunu gerçekleştirmek için elementlerin hangi dalga boyunda ne kadar ışın absorpladığını gösteren eğrilerden yararlanılır. Bu eğrilere “absorpsiyon spektrumları” denir [95]. Görünür bölge ile X-ışınları arasında bulunan dalga boyu 10-400 nm olan ışınlara UV ışınları denilmektedir. Uzak mor ötesi 10-200 nm bölgesinde bulunurken yakın mor ötesi 200-400 nm bölgesinde bulunur [96].

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometresi, bir numuneden (I) geçen ışığın yoğunluğunu ölçerek numuneden ışık geçmeden önce ışığın yoğunluğuyla (I_0) karşılaştırır. I/I_0 oranı geçirgenliktir ve (%T) olarak gösterilir. Spektrofotometre, bir ışık kaynağından, numune için bir tutucudan, ışığın farklı dalga boylarını ayırmak için monokromatör veya prizmadan ve bir dedektörden oluşur. Bir spektrofotometre, tez çalışması sırasında kullanılan tek veya çift ışınlı olabilir. Cihazda çift ışın olduğunda ışık önce ikiye bölünerek biri referans olan çözeltiden geçer diğeri ise numune olarak kabul edilen çözeltiden geçer. Ölçüm iki ışın yoğunluğunun oranı olarak kabul edilir. Ölçümler numuneye özel ve UV-Vis dalga boyuna uygun 200-800 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon değerleri, tez çalışması boyunca elde edilen boya çözeltilerinin belirlenen dalga boyunda UV-Visible Spektrofotometresi (SHIMADZU UV-2401PC) ile ölçülmüştür [97].

2.6. HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

HPLC, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinin kısaltmasıdır ve bir kromatografi tekniklerinin en önemli türlerindendir [98]. Bu yöntem özel karışım olan bir parçadan ayrılacak malzeme miktarının ayrılması, tespiti ve tahmininde kullanılır. Numune miktarı sabit fazla dolu bir tüpe aktarılır. Sabit faz tipik olarak silika veya polimerler gibi katı parçacıklardan yapılmış granüler bir malzemeden oluşmaktadır. Sonra numuneye kadar yüksek basınç uygulanarak hareketli bir faz ile kolondan aşağı itilir. 400 atmosfer basınç uygulanmasıyla, bu teknik kolon kromatografisi tekniğine kıyasla çok daha hızlı hale getirerek ve bundan dolayı bileşenler oldukları gibi algılanır ve nicelleştirilir. Daha sonra, molekül numunesinin alıkonma sürelerini gösteren bir dedektör durağan faz arasındaki etkileşime bağlı olarak değişecek olan tutma süreleri, molekülleri ve kullanılan çözücüyü (veya çözücülerini) analiz eder [99].

Bu teknikle ayırma, HPLC tekniği adından da anlaşılacağı gibi karışımdaki bileşikleri ayırmak için sıvı bir mobil faz kullanır. Karışımdaki analitler önce bir çözücü içinde çözülür, bir oto enjektör tarafından mobil faza sokulur ve ardından analitler hareketli faz vasıtasıyla yüksek basınç altında olan sabit fazdan geçirilir. Bu kromatografik ayırma, analitlerin mobil faz ve sabit faz arasında kütle transferi ile gerçekleşir [100]. Bir veya birden fazla yapıda farklı özelliklere sahip moleküller sütunda farklı davranışlar göstererek, farklı tutma sürelerine yol açar böylece ayrılık gerçekleşir. HPLC çok hassas bir tekniktir. HPLC yüksek çözünürlük sağlar, buna ek olarak analiz süresi kısadır. Bu yöntem örnekte bulunan bileşiklerin miktarını belirleme, ayırma ve tanımlama yeteneğine sahiptir. Bu nedenle analitik kimyadaki en etkili araçlardan biridir ve çoğunlukla ilaç, gıda ve zirai kimyasalların analizinde kullanılır [101].

HPLC iki geniş kategoriye ayrılabilir. Bunlar normal faz HPLC ve ters fazlı HPLC'dir.

2.6.1. Normal faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi

Normal faz HPLC, durağan fazın polar ve hareketli fazın apolar olduğu bir tiptir. Daha yüksek polariteye sahip bir karışımdaki analitler daha düşük polariteye sahip analitlerden daha fazla kolonda kalır. Bu, desorpsiyona veya analitlerin polar sabit fazda (genellikle silika veya alümina) adsorpsiyonuyla gerçekleşir. Bu polar analitler, durağan fazda bu analitler ve silanol grupları arasında güçlü etkileşim nedeniyle kolonda daha yavaş hareket eder. Bu nedenle, en az önce polar bileşik ayrıştırılır [102]. Normal faz HPLC'deki çekici kuvvetler esas olarak hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimleridir. Bu tipin en önemli dezavantajı, numune bileşenleri ile kirlenmiş polar yüzeylerin kolaylıkla çizilebilmesidir. Bu dezavantaj, siyano ve amino fonksiyonel gruplardan silanol gruplarına eklenerek azaltılır [103].

2.6.2. Ters fazlı yüksek performanslı sıvı kromatografisi

Sabit fazın apolar, hareketli fazın ise polar olduğu bir HPLC türüdür. Polar çözücü olarak (asetonitril, metanol, su gibi) kullanılırken durağan faz olarak Oktadesil (C18) grupları kullanılır [122,126]. Ters fazlı HPLC'de, durağan fazdaki (kolondan)

hidrofobik C18 grupları apolar analitler ile daha güçlü bir şekilde etkileşime girdiğinden, ilk olarak polar analitler ayrılır [103]. Polar bileşiklerin önce ayrılmasından dolayı, Normal faz HPLC'de ayırmanın tersi olan bu tipe ters faz denir. Ters fazlı HPLC'deki çekici kuvvetler çoğunlukla hidrofobik etkileşimlerdir [104]. Bu tip, geniş bir alanı ayırma kabiliyeti nedeniyle en yaygın kullanılan HPLC tipidir. HPLC analizlerinin %90'ından fazlasında kullanılmaktadır [105].

Bu çalışmada kullanılan tip de ters fazlı HPLC'dir.

2.7. Fourier Transform Infrared Spektrofotometreleri (FTIR)

FTIR, kızılötesi ışınların numuneye gönderilerek moleküllerde oluşan titreşimleri ölçerek meydana gelen farklı titreşim gruplarının görülmesini olanak sağlayan ve moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazdır. Bu cihaz ışık kaynağı michelson interferometresi, numune yeri, dedektörden oluşur. Işık kaynağı olarak çoğunlukla helyum-neon lazer kullanılır. Helyum lazer sayesinde numunedeki moleküllerin titreşimlerini incelemek için kızılötesi radyasyonun kaynağıdır. Işık kaynağından çıkan ışıklardan biri sabitken diğeri ise ileri geri hareket halindeki iki ayna ve ışın ayırıcıdan meydana gelen interferometre ile ikiye ayrılır [106,107].

IR spektrofotometrelerinde dedektörden gelen sinyal çoğunlukla zayıftır. Bundan dolayı IR spektrofotometrelerinin duyarlılığı ve ayırma gücü oldukça düşüktür. Dedektörde meydana gelen sinyali bir bilgisayarda, aynı anda fazla sayıda ölçüm alınmasıyla biriken ve ortalamasının alınmasından sonra matematiksel Fourier dönüşümü sağlayan spektrometrelere Fourier dönüşümlü IR spektrometresi (FTIR) denir. FTIR spektrofotometreleri orta IR bölgesinde kullanılmakla beraber ayırma gücü çok yüksektir. Daha doğru, çok kez tekrarlanabilir, duyarlılığı yüksek spektrumlar elde edilir. Spektrum alma süresi çok hızlıdır [108].

FT-IR cihazı, organik bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır. Fakat maddenin saflığı hakkında bilgi vermez. Optik izomerler hariç diğer tüm bileşiklerin IR spektrumu birbirinden ayrılmaktadır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun 4000-

450 cm^{-1} dalga boyları arasındadır. Bu cihaz kızılötesi ışınları kuvvetli bir şekilde absorpladığından çalışmalarda AgCl, NaCl, KBr gibi malzemeler toz haline getirilip sıkıştırılarak numune ölçümü alınabilir [109].

2.8. Elektrokimyasal Ölçümler

2.8.1. Potansiyostat

Potansiyostat, elektrokimyasal hücre içindeki referans elektrodu ve çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farkı kontrol eden bir cihazdır. Potansiyostat hücreye karşıt elektrot tarafından akım gönderip potansiyel farkı kontrol etmektedir. Kontrol edilen değişken hücre potansiyeli olmakla birlikte ölçümü alınan değişken hücre akımıdır. Üç elektrot sisteminden meydana gelen elektrokimyasal hücreye ihtiyaç duymaktadır. Bunlar; çalışma elektrodu, referans elektrodu, karşıt elektrottur. Çalışma elektrodu akımın ölçülüp potansiyel farkın kontrol edildiği elektrottur. Çalışma elektrodu için genellikle platin, altın veya camsı karbon gibi soy metallerde tercih edilir. Elektrokimyasal tepkimeler için yüzey imkanı sağlar. Ölçümlerde potansiyostat örneğin anot ya da katoduna bağlanır. Referans elektrodu ise çalışma elektrodunun potansiyelini ölçerek sabit bir elektrokimyasal potansiyel sağlar. En çok tercih edilen referans elektrotları ise doymuş kalomel (SCE), gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) olarak bilinmektedir. Karşıt (harici) elektrot hücre devresini tamamlamak için kullanılan iletken görevini görür. Çoğunlukla platin ya da grafit gibi asal iletken kullanılır. Çözeltiden geçen akım çalışma elektrotunda geçerek karşıt elektrot üzerinden ayrılır. Elektrotlar iletken bir çözeltide bulunmalıdır. Elektrotlar ve kap bir bütün olarak elektrokimyasal hücre olarak tanımlanır [110].

2.8.2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile metal yüzeydeki alternatif akımın yüzeyin yapısını çok değiştirmedeği için metalin direnci ve metalin yüzeyinin yapısı ile ilgili sonuçlar elde edilebilir. Bu yöntem ile polarizasyon direnci, yüzeydeki

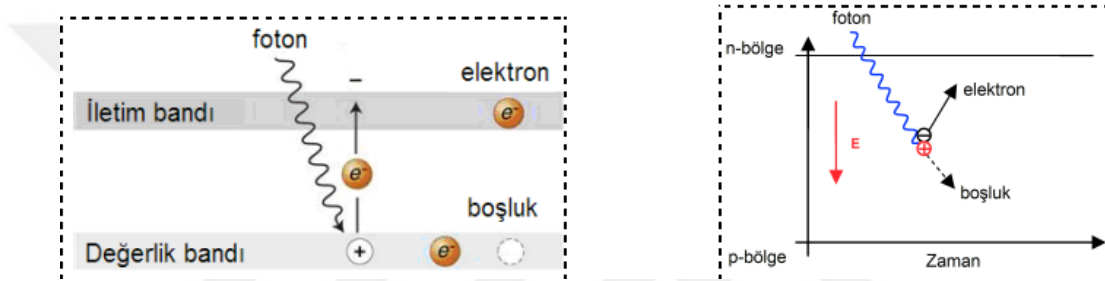
kaplama ya da filmin direnci, iyon difüzyonuna gösterilen direnç, yük transfer direnci gibi birçok direnç ile ilgili araştırma yapılabilir [110, 111].

Bu yöntem ile elde edilen Nyquist eğrilerinin şekli, elektrokatalizde yüzeyin gözenekleri hakkında bilgilendirmektedir. Metalin yüzeyinden, metal/çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) 10^{-9} ila 10^{-8} m uzaktadır. Elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşir. Yüzeydeki birikintiden dolayı bu sistemlerde OHP ve tabaka birbirinden ayrılmazlar böylece yarım elips oluşur. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ile OHP ve tabaka direncini içeren polarizasyon direnci olarak isimlendirilir [112].

2.8.3. Fotovoltaik hücrelerin yapısı ve çalışma ilkesi

Fotovoltaik hücreler fotovoltaik etki ile çalışırlar. Fotovoltaik etki, fotovoltaik hücrenin güneş ışınımını elektriğe dönüştürdüğü bir işlemdir. Fotovoltaik hücreler, yarı iletken maddelerdir. Fotonların yarı metal malzemelerin yüzeyine çarpmasıyla atomlardan koparılan elektron sonucu oluşur. Einstein ışığın tanecik veya parçacık halinde hareket ettiğini ispatlamıştır. Bu fotonlar sayesinde olur. Işınım elektromanyetik parçacıkların (fotonların) akışı olarak nitelendirilebilir. Elektromanyetik radyasyonun parçacık temsili fotonlardır ve radyasyon fotonlarla iletilir. Fotonlar yüksek enerjiye sahip olup foto reaksiyonların oluşmasını sağlayabilir ya da yarı iletkenlerdeki elektronların iletkenliğini sağlayarak güneş enerjisini elektriğe dönüştürürler. Enerji taşıyan fotonlar birleşerek ışınımı oluşturur. Fotonlar farklı miktarlarda enerjiye sahiptir. Fotonlar fotovoltaik bir hücre üzerindeyken bir kısmı hücre içerisinde geçer bir kısmı yansır bir kısmı ise soğurulur. Hücre tarafından soğurulan fotonlar elektrik üretimi sağlar. Yarı iletken bir malzemedeki elektron tarafından fotonun enerjisi kazanılır. Yeni kazanılan bu enerji ile elektron elektrik devresindeki akımın bir parçası olur. Fotovoltaik hücre üzerine ışık düştüğünde hücrenin uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Fotovoltaik hücrenin elektriğinin kaynağı yüzeyindeki güneş enerjisidir. Fotovoltaik prensibine göre çalışmanın gerçekleşmesi için güneş ışığını absorplayacak maddeye, yasak enerji aralığı güneş spektrumuyla uyumlu ve elektrik yüklerinin birbirinden ayrılabilmesine imkân tanıyacak özellikte

yarı iletkene ihtiyaç vardır. Fotovoltaik hücre yarı iletkende n- tipi ve p-tipi bölgeler oluşturularak tasarlanabilir. Yarı iletkenler yasak enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından meydana gelir. Bunlar; değerlik bandı ve iletkenlik bandıdır. Yasak enerji aralığından büyük ya da eşit enerjili foton, yarı iletken ile soğurulduğunda enerjisini değerlik bandındaki elektrona verir ve elektronun iletkenlik bandı da çıkmasını sağlayarak elektron boşluk çiftini oluşturur. Fotovoltaik hücre elektronları n bölgesine, boşlukları da p bölgesine iten pompaya benzer. Elektron boşluk çiftleri birbirinden ayrıldığında hücrenin uçlarında güç çıkışı meydana getirirler. Bu olay yeniden bir fotonun hücre yüzeyine çarpmasıyla aynı şekilde devam eder [113].



Şekil 2.3. Elektron-Boşluk çiftinin oluşması [113].

2.8.4. Mott-Schottky analizi

Mott-Schottky tekniği, doğru akımın (DC) voltajı değiştikçe bir elektrokimyasal ara yüzde meydana gelen değişiklikleri ölçmek için kullanılır. Bir elektrokimyasal hücreye sabit frekanslı, küçük sinyalli bir alternatif akım (AC) potansiyel uyarımı uygulanır. Çalışma elektrotu ara yüzünün empedansı, DC voltajının bir fonksiyonu olarak ölçülür [114].

Mott-Schottky tekniği, elektrot yüzeyleri üzerine çalışmak için güçlü bir araçtır. Mott-Schottky grafikleri çoğunlukla yarı iletken elektrotlar üzerinde elektrokimya için kullanılır. Ayrıca bir elektrot üzerindeki filmlerin voltaja bağlı büyümesini incelemek için de kullanılabilirler. Mott-Schottky Plot adıyla anılan bir çizim, kapasitif ve dirençli bileşenlerin empedansa karşı voltaj grafiğidir. Bu direnç ve kapasitans (RC), bir seri RC veya bir paralel RC devresi varsayılarak hesaplanır. Varsayılan olarak paralel devre seçilidir. Empedans seçenekleri altında seçim değiştirilebilir [114].

Yarı iletkenin düz bant potansiyelini belirlemek için, Mott-Schottky denklemi kullanılabilir.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} (V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e}) \quad (2.6)$$

Burada C ve A, sırasıyla arayüzey kapasitansı ve alanıdır, N_D verici sayısı, V uygulanan voltaj, V_{fb} düz bant potansiyeli, k_B Boltzmann sabitidir, ϵ_0 serbest uzayın geçirgenliği, T mutlak sıcaklıktır ve e elektronik yüküdür. Bu nedenle, $1/C^2$ noktasına karşılık gelen V, V_{fb} 'nin belirlenebileceği düz bir çizgi vermelidir. N_D değeri V eksenindeki kesişme noktasından ya da ϵ (dielektrik sabiti) ve A'yı bulan eğimden de rahatlıkla bulunabilir [115].

2.8.5. UV-Visible ölçümleri

UV-Visible ölçümleri kristal ya da polimer malzemelerin optik parametrelerini, optik davranışlarını, elektronik bant yapısını inceleyebilmek için doğru ve basit bir ölçümdür. UV-Visible spektroskopisi, radyasyonun numunenin elektronları ile etkileşimine dayanır. Beer Lambert yasası, denklemdeki görüldüğü gibi geçirgenlik ve absorbans arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir [116].

$$A = -\log_{10} I/I_0 = -\log_{10} T \quad (2.7)$$

Denklemdeki A; soğurma, I; geçen ışık şiddeti, I_0 ; gelen ışık şiddeti ve T; geçirgenlik olarak gösterilir. Madde üzerine gönderilen ışık maddenin yapısından geçerken iletim saçılma yada soğurma açığa çıkabilir. Maddenin moleküler yapısı soğurmayı belirlemektedir. Eğer maddenin yapısında lüminesans ya da elektronik geçişler gibi soğurma özellikleri bulunmuyor ise A sadece yapıdaki fotonların saçıcı merkezleri sebebiyle artar [116].

2.8.6. Optik bant aralığı enerjisinin belirlenmesi

İletim bandı ile değerlik bandı arasında bulunan ayırım yasak enerji boşluğu ya da bant aralığı enerjisi (E_g) olarak adlandırılır. Polimer yapıdaki malzemeler için E_g HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) olarak isimlendirilir. Kristal yapılı ve kristal yapıda olmayan malzemelerin yarı iletken özellikleri, bant aralığı enerjisinden etkilenmektedir. E_g , optik malzemelerin performansını ve potansiyelini tahmin etmek için en önemli ölçümlerden bir tanesidir. UV-Visible absorpsiyon spektrumlarını kullanmak bant yapısında meydana gelen değişimleri tespit etmek ve E_g 'yi belirlemek için basit ve doğrudan değerlendirme yöntemidir. Yarı iletkenlerin E_g 'sini tespit etmek için birçok yöntem bulunmasına karşın Tauc yöntemi genel olarak tercih edilir [117].

2.8.7. Tauc yöntemi

Bilimsel araştırmalarda yarı iletken malzemelerdeki E_g çoğunlukla Tauc yöntemi ile tespit edilir. $\alpha > 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olduğunda Tauc ilişkisi denklemdeki gibidir [118].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (2.8)$$

Bu denklemde (B) numuneye bağlı bir sabit, (hν) gelen fotonun enerjisi, (α) soğurma katsayısı, (E_g) malzemenin iletim bandı ve değerlik bandı arasındaki bant boşluk enerjisidir. M, yarı iletkenlerdeki optik geçişin doğasını belirtir; izinli geçişler için $m=1/2$ ve izinli direkt olmayan geçişler için $m=2$ ye eşittir [118].

2.8.8. Soğurma verilerinin kullanılması

Tauc yöntemi, kristal ve amorf yarı iletkenlerde bant aralığı enerjisini tespit etmek için kullanılan bir yöntemdir. Fakat Tauc yöntemi ile bant aralığı enerjisi bulunurken yapılan hatalardan biride film kalınlığının bulunamamasıdır. Buna karşılık, α'nın kesin tespit edilebilmesi için, yansıma sebebiyle soğurma düzeltmelerin yapılması

gereklidir. Denklem 2.8 aşağıdaki gibi dalga boyunun (λ) bir fonksiyonu olarak yeniden yazılabilir [119]:

$$\alpha(\lambda)=B(hc)^{m-1}\lambda[1/\lambda-1/\lambda_g]^m \quad (2.9)$$

Bu denklemde ($\alpha(\lambda)$) soğurma katsayısı, (λ_g) optik bant aralığına karşılık gelen dalga boyu, c ışık hızı ve h Planck sabitidir. Beer- Lambert yasası kullanılarak, denklem (2.9) aşağıdaki gibi yazılabilir [148].

$$A(\lambda) = B_1\lambda[1/\lambda-1/\lambda_g]^m+B_2 \quad (2.10)$$

Bu denklemde ($A(\lambda)$) dalga boyu için ölçülen soğurma değeri, $B_1 = [B(hc)^{m-1}d/2,303]$ ve B_2 sabitlerdir [148].

$$E_g=1239,83/\lambda_g \quad (2.11)$$

Bu yöntemin avantajı, filmlerin kalınlığına bağlı kalmadan, doğrudan soğurma verilerini düzenleyerek kullanılmasıdır. Tauc yaklaşımına benzer şekilde, ilk önce farklı m değerleri üzerinden optimum olanlar elde edilir daha sonrada $(A(\lambda)^{-1})^{1/m}$ karşı λ^{-1} grafiği çizilerek λ_g değerleri elde edilir. Bant aralığı değerleri (E_g), denklem 2.11 kullanılarak hesaplanır [148].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada kullandığımız yumurta kabukları evde tüketilen yumurtalardan sağlanmıştır. MY ve FB yerel bir tekstil firmasından sağlanmış ve bunların molekül formülleri Tablo 1 de gösterilmiştir. Boya çözeltilerinin hazırlanması için Milli-Q su kullanılmıştır. Boyaların HPLC analizinde kullanılan HPLC standardındaki asetonitril, asetik asit ve amonyum asetat sigma'dan sağlanmıştır. Toplanan YK, sert maddenin altındaki iç tabakayı çıkarmak için sıcak su ile temizlenmiş ve ardından bir gün boyunca 100 °C'de bir etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulmuş yumurta kabukları kahve öğütme makinesinde öğütülmüş ve daha sonra kül fırınında 950 °C sıcaklıkta 5 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen CaO, çözeltilerden renk giderimi için kullanılmıştır. Hammadde olarak 100 °C'de kurutulan YK kullanılmıştır. İGYK ve KYK 100 °C'de kullanılıncaya kadar fırında tutulmuştur.

3.2. Yöntem

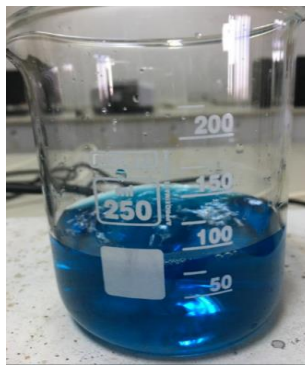
Örneklerin kızılötesi spektrumları, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (Shimadzu Prestige) kullanılarak 600-4000 cm⁻¹ arasında toplanmıştır. Sistem bir ATR tekniği kullanır, bu nedenle pelet hazırlamaya gerek yoktur. Güçlendirilmiş İGYK ve KYK'nın absorpsiyon ve yansıma spektrumları, bir Shimadzu UV Vis spektrofotometresi kullanılarak toplanmıştır. Yumurta kabuğunun boya giderme verimliliği de aynı UV Vis spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Boya giderme işlemi sırasında herhangi bir parçalanma ürününün oluşumu, bir HPLC aleti (Shimadzu UPLC) kullanılarak araştırılmıştır. Boya uzaklaştırılmasından önce ve sonra, numunelerin HPLC kromatogramları toplanıp karşılaştırılarak herhangi bir yeni pik oluşumu araştırılmıştır. Yumurta kabuklarının fotokatalitik özelliği de bir

potansiyostat (GAMRY INTERFACE 1000) kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 3.1.'de potansiyostat ölçümü için hazırlanmış Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde daldırılmış CaO kaplı ITO'nun konulduğu hücre gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Potansiyostat ölçümü için hazırlanmış Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde daldırılmış CaO kaplı ITO'nun konulduğu hücre.

YK'nın renk giderme etkinliği, 10 ppm 100 mL boya çözeltisinin yerleştirildiği ve oda sıcaklığında 75 mg yumurta kabuğu ile sürekli karıştırıldığı 250 mL beher kullanarak su çözeltilerinde incelenmiştir. Şekil 3.2. 10 ppm 100 ml Malaşit yeşili ve 75 mg yumurta kabuğu ile hazırlanan çözeltiliye aittir.



Şekil 3.2. 10 ppm 100 ml Malaşit yeşili ve 75 mg yumurta kabuğu ile hazırlanan çözelti

Yumurta kabuğunun çözünürlüğünün artması nedeniyle çözeltinin pH'ı ayarlanmamıştır. Renk giderme verimliliği, boyaların tam UV-Vis spektrumlarının 200 nm ila 800 nm arasında kaydedilmesiyle hesaplanmıştır. Örnekler, MY için 120 dakika ve FB örnekleri için 60 dakika boyunca toplanmış ve her örneğin tam spektrumları toplanmıştır. Kalibrasyon grafikleri 10 ila 2 ppm arasında değişen beş farklı boya çözeltisi kullanılarak hazırlanmış ve elde edilen kalibrasyon denklemi kalan boya miktarını hesaplamak için kullanılmıştır. Şekil 3.3.'de Malaşit yeşili ve fuksinin 10 ila 2 ppm arasında değişen beş farklı boya çözeltisi gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Malaşit yeşili ve Fuksinin 10 ila 2 ppm arasında değişen beş farklı boya çözeltisi

Her ölçüm sırasında alınan numuneler santrifüj edilerek çözeltide asılı kalan partiküller uzaklaştırılmış ve ardından UV-Vis ölçümleri alınmıştır. YK miktarının etkisini araştırmak için 10 ppm sabit boya konsantrasyonunda 25, 50, 75, 100 ve 150 mg gibi farklı YK yüklemeleri çalışılmıştır. Deneyler farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek sıcaklık etkisi de araştırılmıştır.

Deneyler, adsorpsiyon veya fotokatalitik uzaklaştırma veya diğer bazı yollar gibi uzaklaştırma türlerini araştırmak için farklı koşullar altında yürütülmüştür. Her bir giderme etkinliği, görünür ışık ve UV ışığı altında incelenmiştir. Görünür ışık kaynağı olarak 400 Watt'lık halojen lamba ve UV ışığı için 265 nm 25 Watt'lık lamba kullanılmıştır. Şekil 3.4.'de UV ışığına maruz bırakılan malaşit yeşili çözeltisi gösterilmektedir.



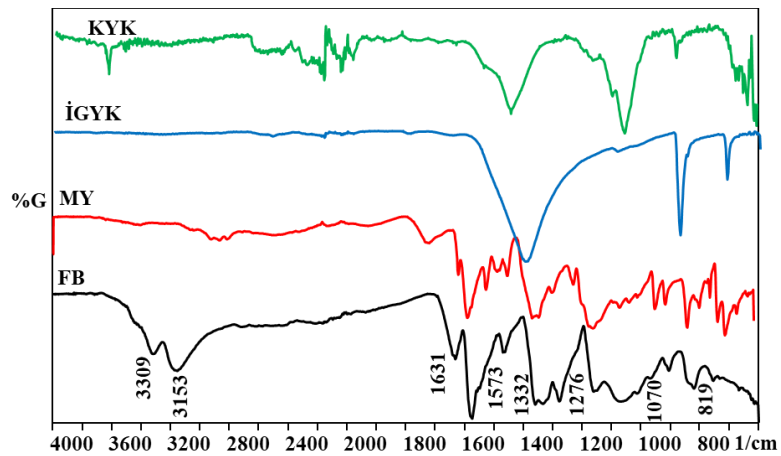
Şekil 3.4. UV ışığına maruz bırakılan malaşit yeşili çözeltisi

Boya çözeltileri ayrıca YK eklenmeden UV ışığına maruz bırakılmıştır. Boya moleküllerinden herhangi bir parçalanma ürününün oluşumu HPLC ile araştırılmıştır. Deneysel çalışmadan sonra kurutulmuş yumurta kabuklarının FTIR spektrumları ölçülerek yumurta kabuklarının boya adsorpsiyon miktarları kontrol edilmiştir.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. FTIR Spektrumları

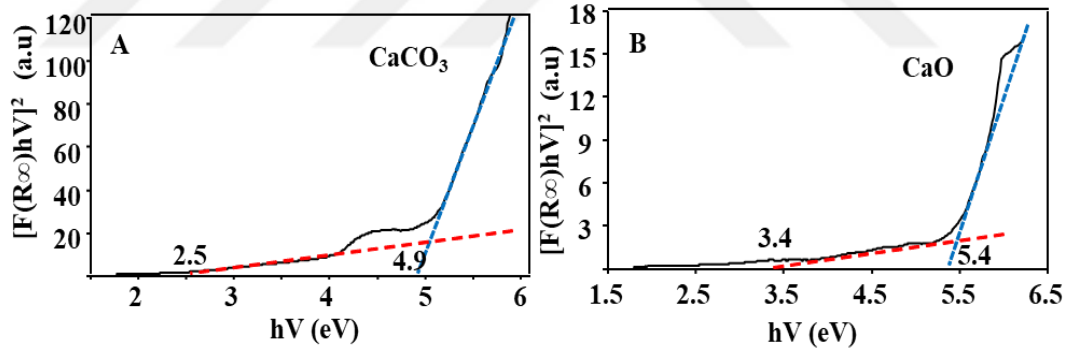
Şekil 4.1. İGYK ve KYK boya moleküllerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. İGYK çoğunlukla CaCO_3 'ten oluşur ve bu bileşiği temsil eden belirgin pikler vardır. Bu piklerin gözlemlenmesi, bir numunedeki CaCO_3 'ün kolayca ayırt edilmesine yardımcı olur. Gözlenen pikler, CO_3^{2-} titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Birinci geniş bant asimetrik titreşim nedeniyle 1398 cm^{-1} civarında, ikinci simetrik germe bandı ise 1086 cm^{-1} civarında ortaya çıkmaktadır. 872 cm^{-1} de ortaya çıkan üçüncü bant, CaCO_3 'ün düzlem dışı eğilme titreşiminden kaynaklanır. Son bant ise düzlem içi bükülme nedeniyle 712 cm^{-1} civarında ortaya çıkar. KYK, havadaki su ve CO_2 'nin absorplanması nedeniyle farklı absorpsiyon pikleri gösterir. 3647 cm^{-1} civarındaki keskin pik, havadan emilen suyun serbest O-H germe titreşimine aittir [132]. Aynı şekilde 1600 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandı da O-H grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1440 cm^{-1} 'deki geniş bant ve yaklaşık 1050 cm^{-1} 'de bulunan pik, kalsinasyondan sonra havadan CO_2 absorpsiyonu nedeniyle CO_3^{2-} için karbonat titreşim bantlarını gösterir [132].



Şekil 4.1. KYK, İGYK, MY ve FB'nin FTIR spektrumu.

4.2. Yumurta Kabuğunun Elektrokimyasal Özelliği

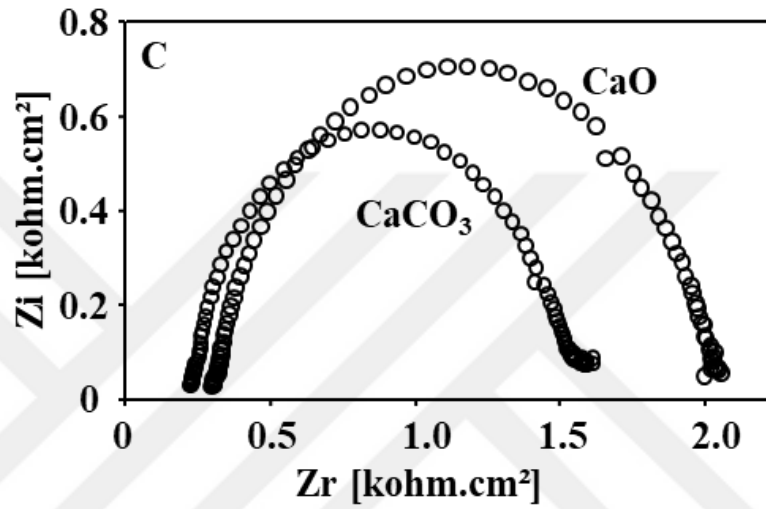
Toz haline getirilmiş İGYK ve KYK'nın UV-görünür yansıma spektrumları 200 ila 800 nm arasında toplanmıştır. YK'nın yapısından gelen proteinler ve renk nedeniyle İGYK daha yüksek absorbans değerine sahipken, KYK aynı bölgede önemli bir absorbans göstermez. İGYK ve KYK fotokatalistinin optik bant aralığı, Tauc ilişkisi kullanılarak UV-Vis spektrumlarından değerlendirildi; $(\epsilon h\nu) = C(h\nu - E_g)^n$ (38) burada C bir sabittir, ϵ molar absorpsiyon katsayısıdır, E_g malzemenin ortalama bant aralığıdır ve n geçiş tipine bağlıdır. Şekil 4.2.A ve 4.2.B, İGYK ve KYK'nın enerji bandı boşluklarını göstermektedir. Her iki katalizör de absorpsiyon spektrumlarına bağlı olarak iki bantlı boşluk değerleri gösterir. Tahmini bant boşlukları, İGYK için 4,9 ve 2,5 eV ve KYK için 5,4 ve 3,4 eV'dir. Bu sayılar, İGYK'nın daha yüksek ışık etkisiyle oluşturulmuş kararlı elektron-boşluk ayırma verimliliğine ve daha yüksek fotokatalitik özelliğe sahip olduğunu gösterir. KYK'nın daha yüksek bant aralığı değeri, daha düşük absorpsiyon katsayısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2. Dönüştürülmüş Kubelkae Munk fonksiyonunun (A) CaCO_3 ve (B) CaO bant aralığı enerjilerine karşı grafiği.

Işık etkisiyle oluşturulmuş elektron-boşluk ikilisini ve yüzeyler arası yük transfer yeteneğinin karakterizasyonu için her iki katalizörün empedans ölçümleri yapıldı. Karşılaştırma amacıyla her iki numunenin elektrokimyasal empedans spektrumları aynı koşullarda 365 nm ışık altında ölçülmüştür. Şekil 4.2.C, uyarıcı ışığıyla üretilen elektronların ve boşlukların yük transfer direncini ve ayırma verimliliğini karakterize eden İGYK ve KYK'nın Nyquist grafiklerini göstermektedir. Nyquist grafiği, eğer yük

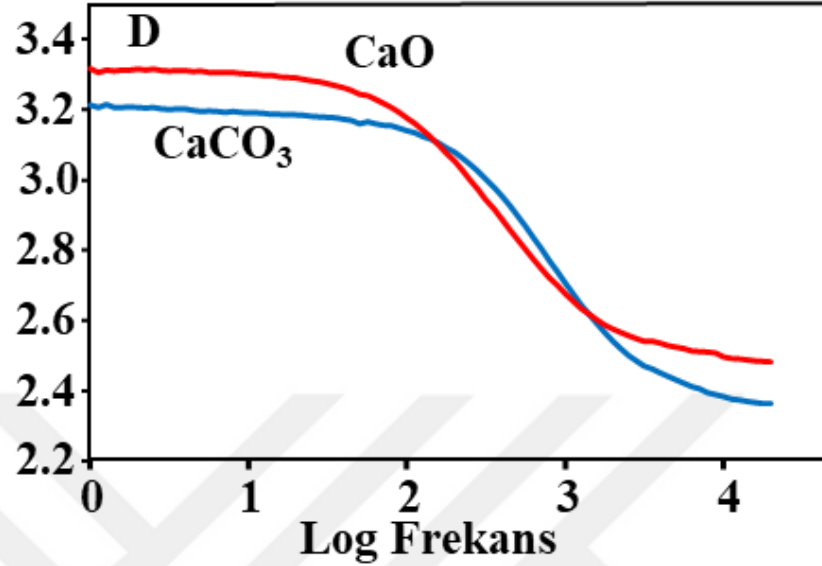
transfer süreci elektrot sürecini kontrol ediyorsa yarım daire şekli sunacaktır. Yarım dairenin daha küçük çapı, fotokatalizörün daha iyi yük taşıma özelliklerini ortaya çıkarır. Grafik, İGYK ve KYK direnç değerlerinin 1575 ve 2120 ohm olduğunu göstermektedir. İGYK'nin daha küçük değeri, elektrot ve elektrolit arayüzünde daha düşük yük transfer direncine sahip olduğunu gösterir. Benzer şekilde, elektronların ömrü de bulunabilir.



Şekil 4.2. Dönüştürülmüş Kubelkae Munk fonksiyonunun (C) İGYK ve KYK'nın Nyquist grafikleri.

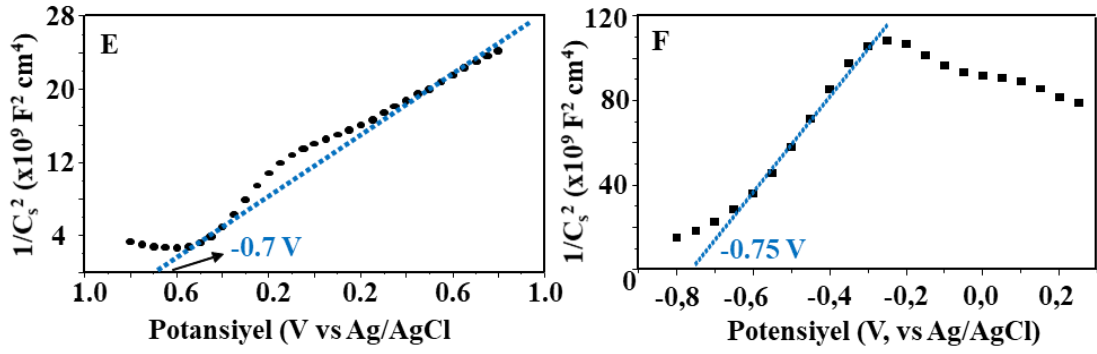
Şekil 4.2.D, İGYK ve KYK için BODE grafiğini göstermektedir. İGYK ve KYK için maksimum frekanslar sırasıyla 501 ve 251 Hz olarak bulundu. Filmlerde üretilen fotoelektronların (t) ömrü, f_{max} 'ın tepe frekansı olduğu $\tau=1/2\pi f_{max}$ denklemi ile hesaplanabilir. Hesaplanan t değerleri İGYK ve KYK için sırasıyla 0.317 ve 0.634 msn olarak bulunmuştur. Sonuçlar, ışık etkisiyle oluşturulmuş taşıyıcıların yüksek ayrılma verimleri ve düşük tekrar elektron-boşluk birleşme verimleri nedeniyle İGYK'nın daha yüksek fotokatalitik etkisinin olması beklenir. Ama bu çalışmalarda yapılan ölçümlerde KYK iletken cam yüzeyine tutunamama problemi nedeniyle sağlıklı bir ölçüm yapılamamaktadır. Örneğin KYK daha küçük Nyquist dairesi oluşturulması beklenirken daha yüksek çıkmaktadır. Bu durum tamamen KYK'nın kullanılan Na_2SO_4 çözeltisinde fazla çözünürlüğünden ya da taneciklerin iletken cam yüzeyinde tutunamamasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda KYK çözeltisinin yük aktarımına

daha fazla direnç göstermesine neden olmaktadır. Sonuç olarak da İGYK, KYK'den daha fazla fotokatalitik etkisi varmış sonucu ortaya çıkmaktadır.



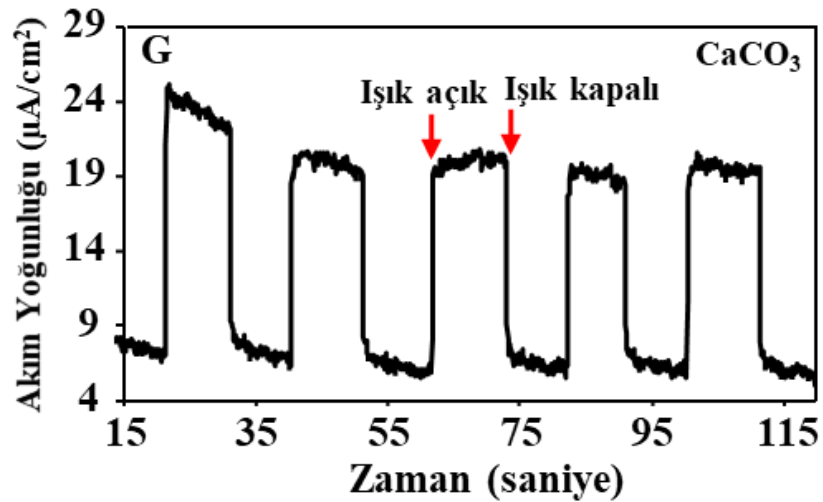
Şekil 4.2. Dönüştürülmüş Kubelkae Munk fonksiyonunun (D) CaCO₃ ve CaO BODE grafikleri.

Her iki numune için de, katalizör tipini (n veya p tipi) anlamak için düz bant potansiyelleri araştırıldı. Mott-Schottky grafikleri, Şekil 4.2.E ve 4.2.F'de gösterildiği gibi 0,5 M sodyum sülfat (Na₂SO₄) solüsyonunda Ag/AgCl'ye karşı -0.8 V ila +1.5 V DC potansiyel aralığında 100 Hz frekansla elde edildi. Katalizörlerin bant potansiyeli, $1/C_s^2$ 'ye karşı E değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen düz çizginin kesişme değerinden belirlendi. İGYK ve KYK için belirlenen düz bant konumları Ag/AgCl'ye karşı -0.7 V ve -0.75 idi ve bu potansiyeller n-tipi fotokatalizörler için iletim bandına yakındır [120]. Grafikte görüldüğü gibi, anodik temel potansiyeli düz bant potansiyeli üzerine yükseltildiğinde kapasitansta hızlı bir düşme görülmektedir [121,122]. Kapasitanstaki düşüş, elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunu gösterir. Bu pozisyonda elektronlar katalizör iç kısımlarına itilirken delikler fotokatalizörün yüzeyine çekilir [123].



Şekil 4.2. CaCO_3 (E) ve CaO (F)'nin Mott-Schottky grafikleri.

Foto-uyarılmış foto taşıyıcıların ayrılmasını ve fotokatalizörlerin verimliliğini anlamak için numunelerin geçici fotoakım tepkisi araştırıldı. Şekil 4.2.G, 365 nm ışık kaynakları altında İGYK'in geçici fotoakımını göstermektedir. Işık kapalıyken İGYK'nın fotoakım miktarı sıfır bulundu. KYK'nın fotoakım ölçümleri farklı ışık kaynakları ve farklı elektrolit koşulları altında yapılmasına rağmen, fotoakım ölçülmemiştir. Bunun nedeni, çözeltide CaO 'nun çözünmesi olabilir. Çünkü CaO kaplı İndiyum Kalay Oksit (İTO) cam malzeme, Na_2SO_4 çözeltisinin içine daldırıldığında, CaO tabakası düşmeye başladı. Bu nedenle herhangi bir fotoakım gözlemlenememiş olabilir. Sonuçlar, İGYK'nın önemli bir fotoakım tepkisine ve fototaşıyıcıların ayırma yeteneğine sahip olmasına rağmen, KYK'nın herhangi bir tepki göstermediğini, ancak bu, CaO 'nun herhangi bir fotokatalitik etkiye sahip olmadığı anlamına gelmemelidir.

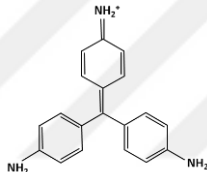
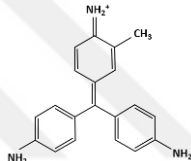


Şekil 4.2. CaCO_3 'ün geçici fotoakım tepki eğrisi (G).

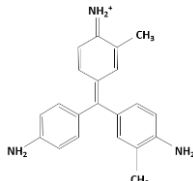
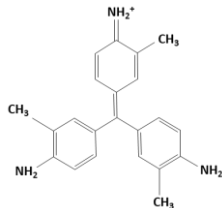
4.3. Renk Giderme Çalışmaları

İGYK ve KYK'nın fotokatalitik verimliliği, belirli boyalar için bazı şüpheli noktalara sahiptir. Her iki tip de atık sulardan boya giderimi için ölçülebilir bir fotokatalitik etkiye ve adsorpsiyon özelliğine sahiptir. YK ve türevlerinin şimdiye kadar yapılan çalışmalarda göz ardı edilen özelliklerinden biri de çözünürlükleridir. YK'nın her iki formu da suda çözünebilir ve bazik bir çözelti oluştururlar. Denklem 1 ve 2, her iki formun da suda çözünürlük sürecini gösterir. İGYK'nın çözünürlüğü KYK'dan daha düşüktür ve İGYK'nın Kç'si 25°C'de $3,0 \times 10^{-5}$ olarak verilir. Yüksek sıcaklıklarda CaCO_3 çözünürlüğü azalsa da, zamanla ortamdan OH^- iyonlarının çekilmesi daha fazla CaCO_3 çözünmesine neden olacaktır. Tablo 4.1. model bileşikler olarak kullanılan iki farklı boya molekülünü göstermektedir.

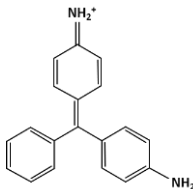
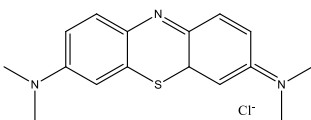
Tablo 4.1. Ticari boya molekülleri.

	
F1 Pararosanilin	F2 Fuksin

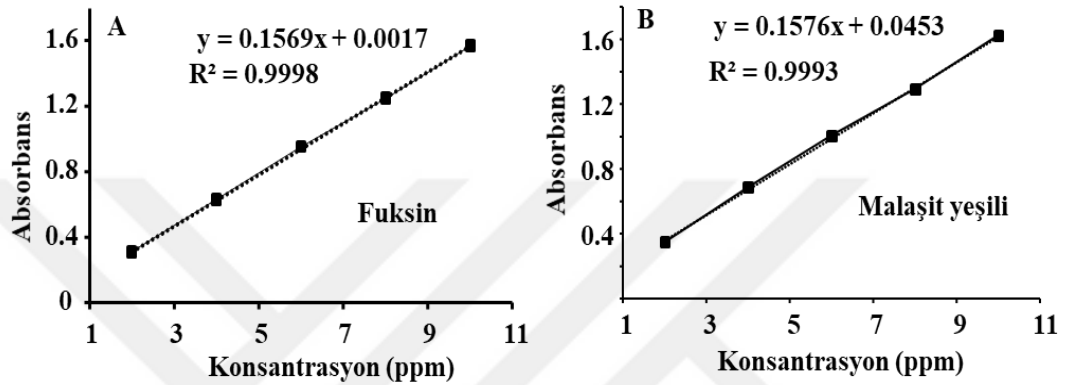
FUKSİN
BOYALARI

	
F3 Macenta II	F4 Yeni Fuksin

MALAŞİT
YEŞİLİ VE
METİLEN
MAVİSİ

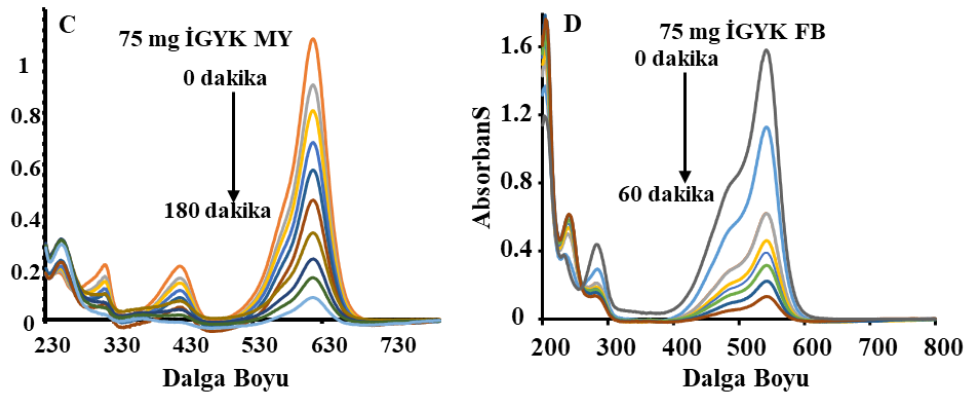
	
Malaşit Yeşili	Metilen Mavisi

Her iki boya için de kalibrasyon grafikleri hazırlanarak her iki katalizörün renk giderme verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4.3.A ve 4.3.B, her iki boyanın kalibrasyon grafiklerini göstermektedir ve tüm deneyler için bu iki kalibrasyon denklemleri kullanılarak boya miktarları hesaplanmıştır. Her iki katalizörün de renk giderme verimleri benzerlik gösterir, ancak her boya için ve ayrıca her iki katalizör için giderme süresi değişir.



Şekil 4.3. FB (A) ve MY (B) kalibrasyon grafikleri,

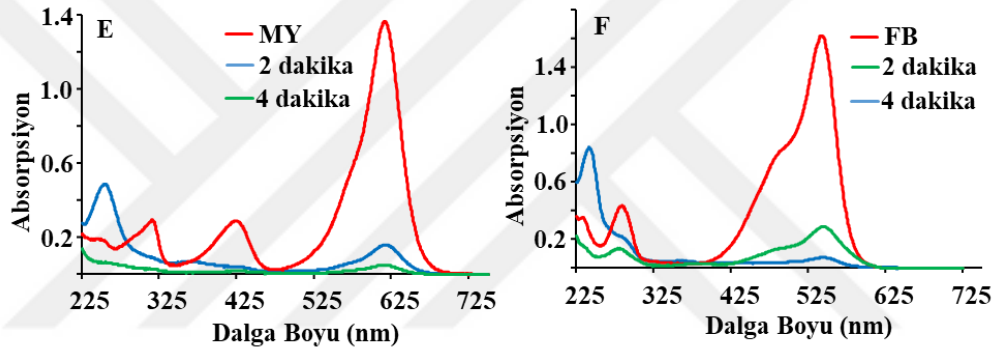
Şekil 4.3.C ve 4.3.D, MY ve FB için İGYK'nın renk giderme süresi gösterilmektedir. İGYK'nın renk giderme süresi MY için 120 dakika ve FB için 60 dakika civarındaydı.



Şekil 4.3. MY (C) ve FB (D) için İGYK'nın renk giderme süresi

Şekil 4.3.E ve 4.3.F'deki gibi, KYK için aynı deneyler tekrarlanırsa, renk giderme süreleri her iki boya için de 10 dakikaya iner. Bu önemli zaman farkı, CaO'nun fotokatalitik özelliğinden kaynaklanmaz; tamamen suda çözünme işlemine bağlıdır. CaCO₃'ün çözünmesi yavaştır; bu nedenle, çözeltinin pH değeri yavaş artar, ancak

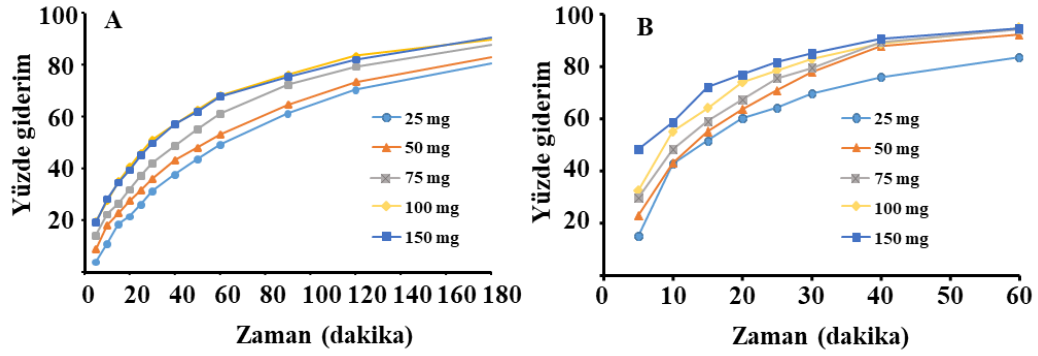
CaO daha hızlı çözünür ve çözeltinin pH değeri daha hızlı değişir. Her iki boya da çözeltide indikatör görevi görür ve pH değişimine bağlı olarak rengi değiştirir. Her iki katalizör de boya moleküllerini absorbe edebilir, ancak bu çalışmada yumurta kabuklarının adsorpsiyon özelliği araştırılmamıştır. İGYK ve KYK'nın adsorpsiyon özellikleri önemli sayıda çalışmada incelenmiştir [30-36]. Giderme işleminin başlangıcında, her iki katalizörün de boya adsorpsiyonu yüksektir, ancak adsorpsiyon miktarını ölçmek zordur, çünkü her iki katalizör de suya eklendikten hemen sonra suda çözünmeye başlar. Bu çalışmada her iki katalizörün fotokatalitik özellikleri gösterilmiş olmasına rağmen, bunların renk giderme etkinlikleri de FB ve MY için incelenmiştir.



Şekil 4.3. MY (E) ve FB (F) için KYK'nın renk giderme süresi.

4.4. Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 4.4.A ve 4.4.B, karanlık koşullar altında MY ve FB'nin renk giderimi için İGYK'nın farklı miktarları üzerinde çalışılmıştır. İGYK'nın çözünürlüğü CaO'dan daha yavaş bir süreçtir; bu nedenle, adım adım renk gidermeyi gözlemlemek ve ayrıca renk giderme işleminin mekanizmalarını anlamak için yalnızca İGYK çalışıldı. 25, 50, 75, 100, 150 mg dahil olmak üzere katalizörün farklı miktarları incelenmiştir. Boya konsantrasyonundaki bir artış, renk giderme verimliliğini artıracaktır. Teoride, katalizör konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, çözeltideki pH artışı da belirli bir değere kadar o kadar hızlı ve numunelerde renk giderimi o kadar hızlı olacaktır.



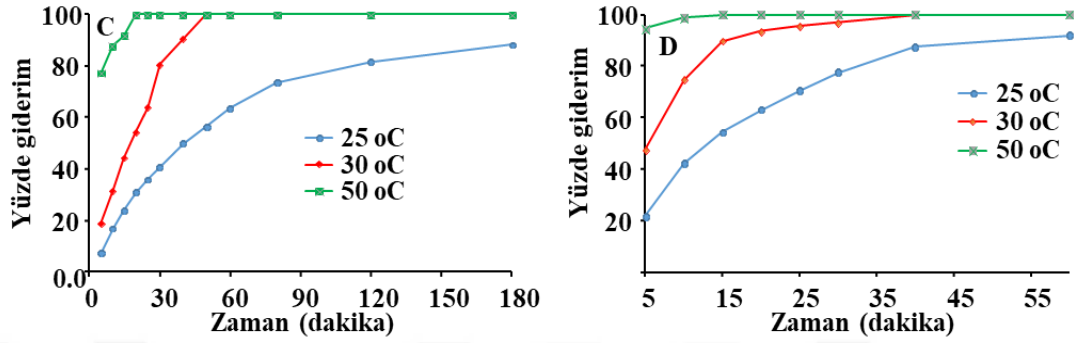
Şekil 4. 4. MY (A) ve FB (B) boyalarının giderimi için İGYK miktarı.

Şekil 4.4.A ve 4.4.B'de görüldüğü gibi, katalizörün boya çözeltisine eklenmesiyle, boya adsorpsiyonu ve CaCO_3 çözünmesi aynı anda başlayacaktır. Bu iki etki nedeniyle ilk renk giderimi daha hızlı olacak ve daha sonra CaCO_3 'ün çözünmesiyle pH değeri artışı nedeniyle renk giderimi devam edecektir. CaCO_3 'ün çözünürlüğü adsorpsiyon özelliğini azaltacak ve adsorbe edilen bu türler çözeltiye desorbe edilecektir. Çözünme işlemi ayrıca karıştırma hızı, sıcaklık ve CaCO_3 partikül boyutu gibi diğer parametrelerden de etkilenir. Çözeltinin daha hızlı karıştırma hızı, renk giderme verimliliğini artırır, ancak bu çalışmada gösterilmemiştir. Katalizör miktarı ve renk giderme verimliliği, Şekil 4.4.A ve 4.4.B'de görüldüğü gibi iyi bir doğrusal korelasyon gösterir. Her iki boya için de renk giderme verimliliği benzerlik gösterir. Her iki boya arasındaki tek fark, renk giderme süreleridir. Farklı pH değerlerinde CaCO_3 'ün çözünürlük değişimi nedeniyle çözelti pH'ı araştırılmamıştır.

4.5. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık artışı katıların çözünürlüğünü değiştirir. Katıların entropik özelliği, onların çözünürlük yolunu belirler. Katıların suda çözünürlüğü çoğunlukla endotermiktir fakat CaCO_3 için bu durum tersinedir. CaCO_3 çözünürlüğü sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Ama yapılan deneylerde tamamen tersi bir sonuç elde edilmiş, yüksek sıcaklıklarda CaCO_3 'ün boya giderimi hızı dahada artmıştır. Şekil 4.4.C ve 4.4.D, MY ve FB için İGYK'nın renk giderimi üzerindeki sıcaklık etkisini göstermektedir. Daha hızlı çözünürlük, boyaların renk giderme süresini azaltacaktır. Düşük sıcaklıklarda renk giderme işlemi yavaş olurken, çözeltilerin daha hızlı pH artışı nedeniyle 50°C

civarında hızlıdır. Farklı sıcaklıklarda her iki boyanın giderim süresi farkı aynıdır. MY giderimi, FB'nin gideriminden iki kat daha fazla zaman alır. Katalizör miktarı, sıcaklık ve karıştırma hızları sabit kalırsa, renk giderme hızı her boya için aynı olacaktır.

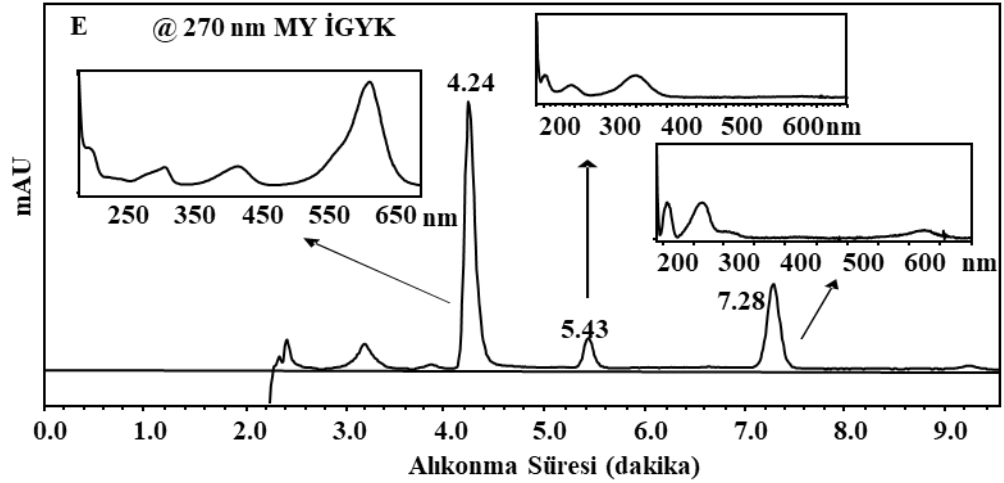


Şekil 4.4. Sırasıyla MY (C) ve FB (D) için farklı sıcaklıklarda boya giderme verimi.

İGYK ve KYK'in renk giderme işlemi aynı olmasına rağmen, KYK'nın çözeltilerdeki aynı yoğunluktaki rengi ortamdan gidermesi çok kısa sürer. Bu hızlı giderim işlemi, hızlı çözünme işleminden ve çözeltilerdeki daha hızlı pH artışından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3.E ve 4.3.F'de gösterildiği gibi, her iki boyanın da giderim süreleri çok kısadır ve toplam giderme süresi yaklaşık 10 dakikadır. İGYK ve KYK'nın renk giderme süresi farkı, CaCO_3 ve CaO 'nun farklı giderme süreçleri fikrini getirebilir. Bu durumu anlamak için her iki boya için de kromatografik çalışmalar yapılmıştır.

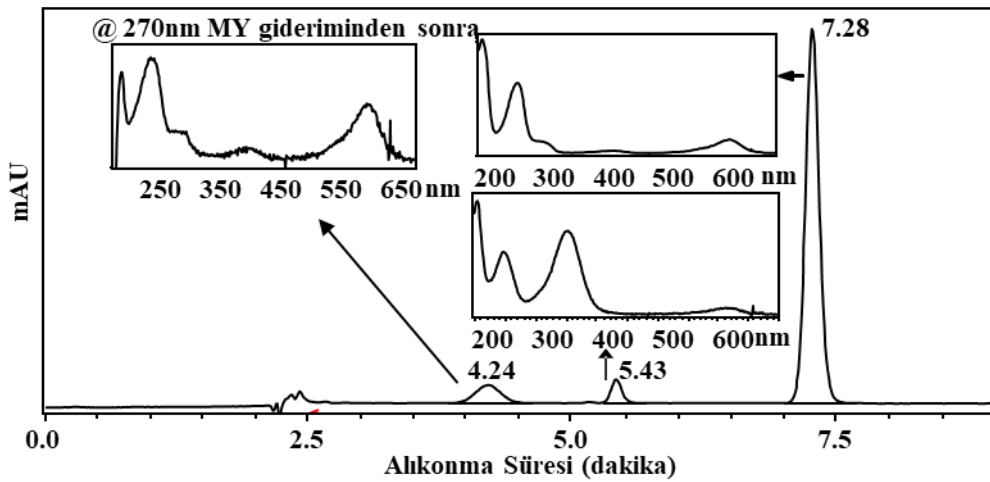
4.6. Kromatografik Çalışmalar

Boyaların boya giderme mekanizmasını anlamak için her deney için her numunede zamana bağlı kromatografik tarama yapıldı. Şekil 4.4.E, suda 270 nm'de kaydedilen İGYK ile renk gidermeden önce MG'nin HPLC kromatogramını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, MY, 621 nm'de en yüksek absorpsiyon değerine sahiptir, ancak numuneler, herhangi bir parçalanma ürününün oluşumunu veya yapısal değişiklikleri izlemek için 270 nm'de izlendi. MY'nin alıkonma süresi 4,24 dakikadır ve ticari boyada bazı safsızlıklar vardır. Her bir pik için UV spektrumu Şekil 4.4.E'de gösterilmektedir ve her bir pik farklı molekülleri temsil etmektedir.



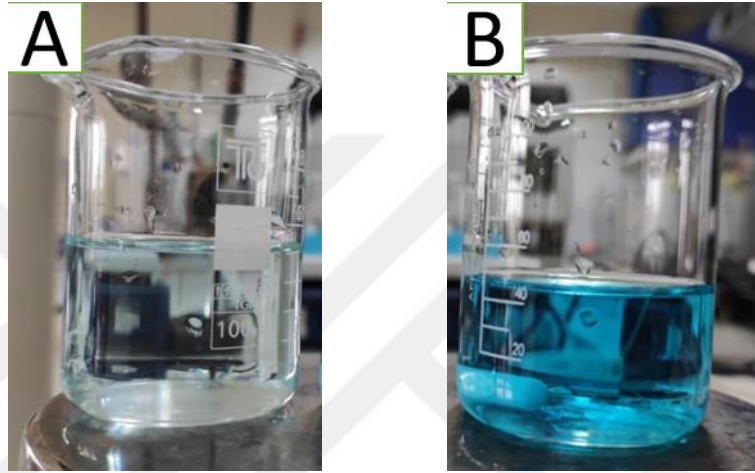
Şekil 4.4. Renk gidermeden önce MY'nin HPLC kromatogramı (E), ek rakamlar her bir pikin UV-Vis spektrumunu temsil eder.

Şekil 4.5. İGYK ve KYK ile renk giderme sonrasında MY'nin kromatogramını göstermektedir. Her iki katalizör de aynı HPLC kromatogramını vermiştir. Bu nedenle bu çalışmada bunlardan sadece bir tanesi verilmiştir. 4.24'teki pik yoğunluğu çok azalırken, 7.28'deki pik artar ve bu aynı boya molekülünün başka bir şekli olabilir. 4.24'teki pik, boya molekülü değildir, çünkü kalan pikin UV spektrumu, boya molekülü spektrumunu yansıtmaz. Çözeltinin rengi tamamen kaybolursa da herhangi bir parçalanma ürünü görülmemektedir; sadece yapıyı başka bir forma dönüştürmüştür.



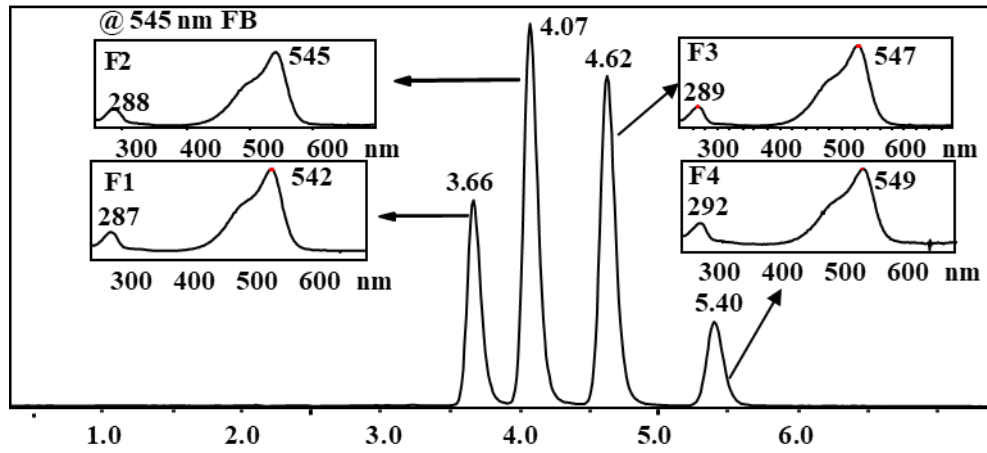
Şekil 4.5. Giderme işleminden sonra MY kromatogramını temsil eder ve ek şekiller, çözeltide kalan türlerin UV-Vis spektrumlarını gösterir.

Renk giderildikten sonra, kalan çözeltiler 0.1 M HCl çözeltisi ile geri titre edildi ve çözeltide bir miktar renk geri geldi. Şekil 4.6. (A) Malaşit yeşilinin yumurta kabuğu ile renk giderimi, (B) kalan malaşit yeşili çözeltisinin 0.1 M HCl çözeltisi ile geri titre edilmesi sonucu rengin geri geldiği gösterilmektedir. Boyanın geri kalanı adsorbe edilebilir veya çözeltide geri dönüşü olmayan bir yapısal değişiklik oluşup çökme meydana gelmiş olabilir. Geri titrasyondan sonra hem, İGYK hem de KYK için aynı sonuçlar elde edildi.



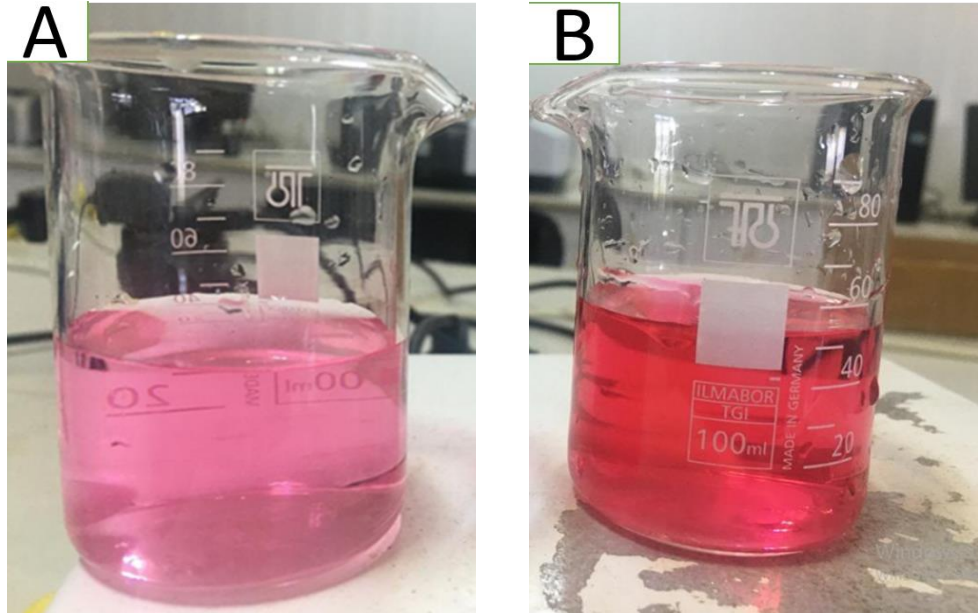
Şekil 4.6. (A) Malaşit yeşilinin yumurta kabuğu ile renk giderimi, (B) kalan malaşit yeşili çözeltisinin 0.1 M HCl çözeltisi ile geri titre edilmesi sonucu rengin geri gelmesi.

Aynı kromatografik çalışmalar Fuksin boyları için de yapılmıştır ve Şekil 4.7. 545 nm'de elde edilen kromatogramı göstermektedir. Fuksin boyası dört farklı form içerir ve bunların oranı bilinmemektedir. Bu nedenle, kromatogram dört pik verir ve bunların UV-Vis spektrumları hemen hemen aynıdır. Tek fark, Tablo 1'de verilen küçük yapısal farklılıklar nedeniyle boyların maksimum absorbans dalga boylarında görülmektedir. Fuksin'in renk giderme çalışması MY'den daha ilginçtir. Renk gideriminin çözeltinin pH değişikliklerinden kaynaklandığını ve rengin çözelti pH düşüşüyle geri gelmesi gerektiğini iddia ediyoruz. İGYK ile muamele edilmiş FB solüsyonunda renk kalmamasına rağmen, HPLC çalışmalarında aynı kromatogram elde edilmiştir. Çözeltide hiçbir renk izi kalmamasına rağmen, HPLC ile analiz edildiğinde, orijinal numune ile aynı yükseklikte pikler elde edildi. Renk giderildikten sonra beklenen sonuç değildi.



Şekil 4.7. 545 nm'de FB HPLC kromatogramını gösterir ve ek rakamlar, her türün UV-Vis spektrumlarını gösterir.

Sinyal artışının nedeni, tampon çözeltisinin düşük pH değerinden kaynaklanmaktadır. Kolonun içinde, çözeltinin rengi geri gelir ve numune girişinden sonra aynı yükseklikte pik ortaya çıkar. Sonuçlar, iddiamızı kanıtlamak için asetat tamponu kullanılarak çözeltinin geri titre edilmesiyle araştırıldı. Şekil 4.8.(A) Fuksin boya çözeltisinin yumurta kabuğu ile renk giderimi, (B) renk giderimi sonrası asetat tamponu ile geri titre edilmesi sonucu rengin geri geldiği gösterilmektedir.

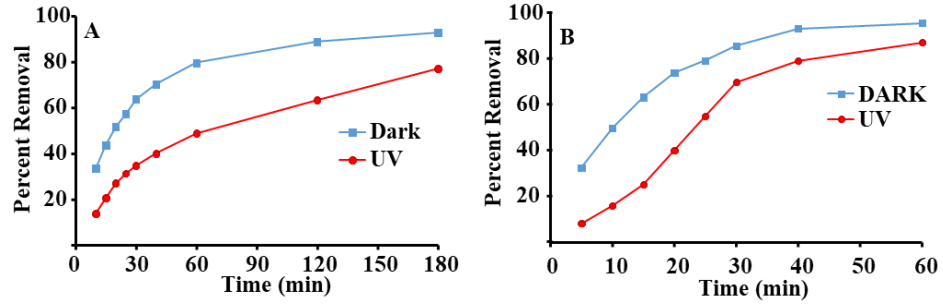


Şekil 4.8.(A) Fuksin boya çözeltisinin yumurta kabuğu ile renk giderimi, (B) renk giderimi sonrası asetat tamponu ile geri titre edilmesi sonucu rengin geri gelmesi.

Geri titrasyondan sonra da aynı sonuç elde edildi. Bu sonuç, İGYK ve KYK'nın renk giderme işleminin çoğunlukla bu iki özel boya için çözeltinin pH değişikliğinden kaynaklandığını göstermektedir. Katalitik veya adsorpsiyon etkisi değildir ve çoğunlukla çözeltinin pH değerinin değişikliğinden kaynaklanır.

4.7. UV Çalışmaları

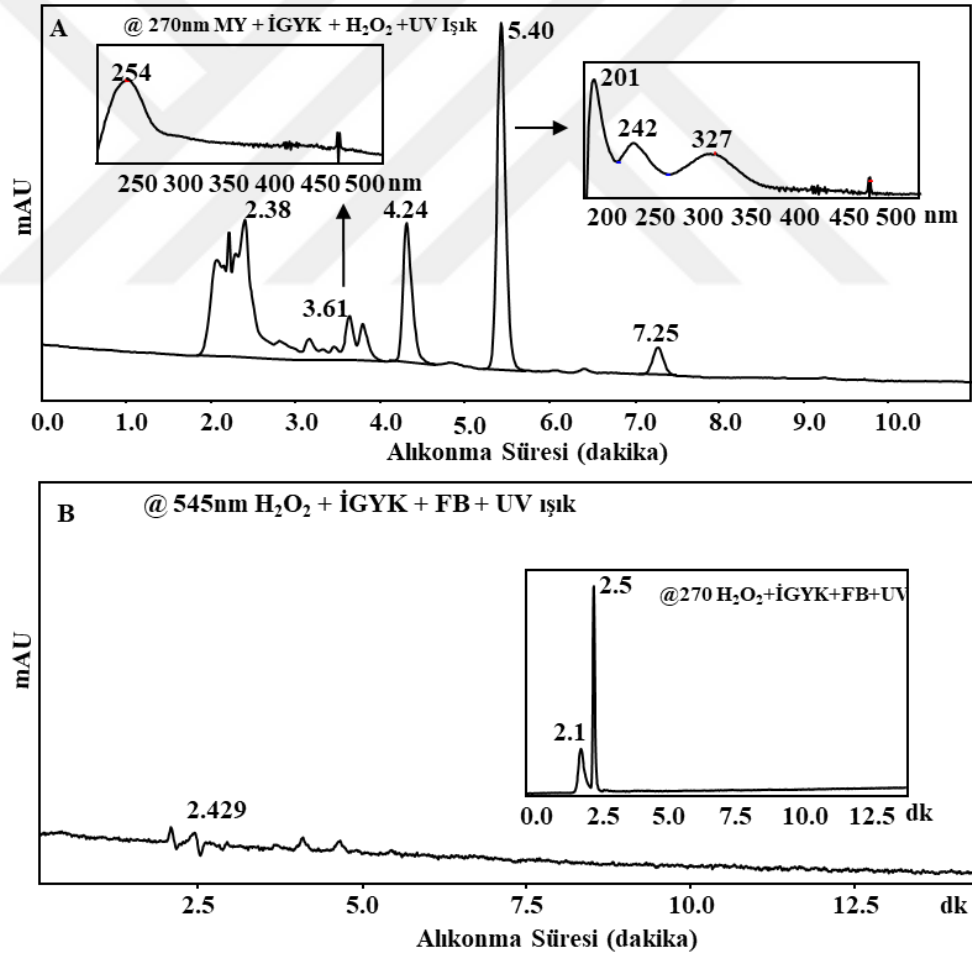
İGYK ve KYK'nın fotokatalitik özelliği, farklı ışık koşulları altında araştırıldı. İlginç bir şekilde, önemli bir boya giderimi gözlemlenmedi. Deneyler sırasında halojen, cıva, metal halojenür ve UV lambaları ile fotokatalitik boya giderimi gözlemlenmeye çalışılmıştır. Görünür ışıklar için boya giderimi gözlemlenmedi. Kaydedilen giderimlerin çoğu, katalizörlerin adsorpsiyon ve pH etkisi nedeniyle olmuştur. Her iki katalizör için de UV ışığı (254 nm) altında çözeltiye H_2O_2 eklenerek ve eklenmeden renk giderme deneyleri yapılmıştır. İyi bir katalizörün H_2O_2 eklenmeden bir fotokatalitik etki göstermesi gerektiği bilinmektedir; bu nedenle deneyler ilk önce H_2O_2 eklenmeden yapılmıştır. Şekil 4.9.A ve 4.9.B, UV ışığı altında ve karanlıkta renk gidermeyi göstermektedir.



Şekil 4.9. İGYK için karanlıkta ve UV ışığı altında MY (A) ve FB (B)'nin uzaklaştırılma yüzdesi.

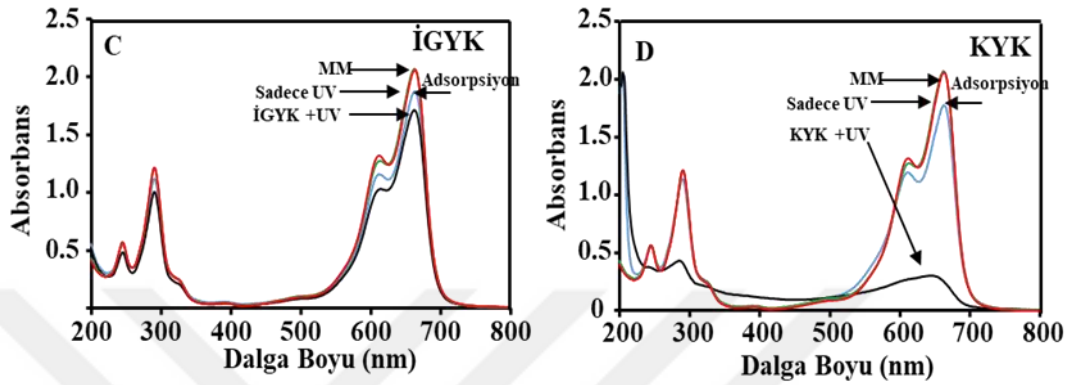
UV ışığı altında hem İGYK hem de KYK için boyaların giderme oranı ilginç bir şekilde azalır ve tamamen giderilmesi için daha uzun zaman alır. Giderme işlemi sırasında UV uygulamasının renk giderme veriminin neden düştüğünün net bir açıklaması yoktur. Elde edilen sonuçlar, katalizörlerin herhangi bir fotokatalitik etkisini desteklememektedir. Fotokatalitik bir etki varsa, her iki boya için de renk giderme hızı daha hızlı olmalıdır. UV çalışmalarının ikinci bölümünde çözeltiye H_2O_2

eklenmiştir. H_2O_2 ilavesinin amacı, herhangi bir fotokatalitik bozunma ürününü araştırmaktır. Renk giderme verimliliği UV-Vis ve HPLC analizi ile izlendi. MY, kısmi bir fotokatalitik olarak renk giderme işlemini gösteren Şekil 4.10.A'da görüldüğü gibi HPLC kromatogramında farklı parçalanma ürünleri verir. Deneyler daha uzun süre devam ederse, boya parçalanması nedeniyle çözeltide renk kalmaz. FB'nin HPLC çalışmasında parçalanma ürünü gözlenmedi. Şekil 4.10.B, UV ışınmasıyla renk giderildikten sonra FB'nin HPLC kromatogramını gösterir ve çözeltide boya molekülü kalmaz. UV işleminden sonra geri titrasyon yapılmış ve herhangi bir renk değişikliği göstermemiştir. EIS, İGYK ve KYK'nın fotokatalitik özelliklerini kanıtlamasına rağmen, bu iki boya molekülü için herhangi bir fotokatalitik özelliği göstermek veya kanıtlamak zordur.



Şekil 4.10. A, UV işlemlerinden sonraki MY HPLC kromatogramıdır. Ek rakamlar, kalan çözelti türlerinin UV-Vis spektrumlarını temsil eder. B, UV işleminden sonra FB'nin HPLC kromatogramını temsil eder. Ekteki şekil, kalan türleri 270 nm'de gösterir.

İGYK ve KYK'nın fotokatalitik özellikleri, pH değişikliği nedeniyle çözeltinin renginin kaybolmadığı metilen mavisi (MM) kullanılarak araştırıldı. 100 mL 10 ppm boya çözeltisine aynı miktarda İGYK ve KYK eklenerek aynı UV çalışmaları tekrarlanmıştır. Şekil 4.10.C ve 4.10.D, İGYK ve KYK'nın fotokatalitik özelliğini kanıtlayan bu çalışmanın sonucunu göstermektedir.



Şekil 4.10. C ve D, sırasıyla İGYK ve KYK için MM giderme verimliliklerini temsil eder.

KYK 120 dakikada boyanın %86'sını giderirken, İGYK aynı zaman diliminde çözeltiden sadece %17 boyayı giderebilir. Aynı çalışma karanlık koşullar altında katalizör ile yürütülmüş ve adsorpsiyon işlemi nedeniyle az miktarda giderim gözlemlenmiştir. MY ayrıca 120 dakika boyunca katalizör olmadan UV ışığı altında tutuldu ve hiçbir ayrılma gözlemlenmedi. Bu deneysel sonuçlar aynı zamanda İGYK ve KYK'nın fotokatalitik özelliklerini de göstermektedir, ancak bu çalışmadaki odak noktamız bu değildi. Bu çalışma, bazı boya giderme işlemlerinin ne fotokatalitik ne de adsorpsiyondan kaynaklanmadığını göstermektedir; bu çalışmada gösterildiği gibi pH gibi başka bir etki olabilir. Bu çalışma aynı zamanda daha önce gösterilmeyen tüm elektrokimyasal özellikleri ölçerek YK'nın fotokatalitik özelliğini de göstermektedir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

YK'nın fotokatalitik özelliği, İGYK ve KYK için araştırıldı. Her iki katalizör de fotokatalitik özelliklere sahiptir ve bu özellik elektrokimyasal empedans spektroskopik çalışmalarla gösterilmiştir. YK'nın boya giderme mekanizmaları her boya molekülü için aynı değildir. İGYK ve KYK'nın boya giderme işlemi, seçilen iki boya molekülü için, beklenmeyen bir şekilde olmayabilecek katalizörlerin boya giderme işlemini göstermek için araştırıldı. Sonuçların boya molekülünün giderilmesini mi yoksa renk giderilmesini mi yansıttığını araştırmak için seçilen boyalar MY ve FB idi. Herhangi bir giderme oranı farkı görmek için deneyler UV ışığı ile ve UV ışığı olmadan yapıldı. Deneysel sonuçlar, çözeltideki renk değişiminin boya molekülünün giderilmesinden kaynaklanmadığını göstermiştir; Bunun nedeni çözeltinin pH değişikliğidir. Boya molekülleri hala çözelti içindedir ve sadece pH değişikliği ile bir indikatör gibi rengi değiştirirler. İGYK ve KYK, UV ışığı dahil edildiğinde bir fotokatalitik özellik gösterir, ancak pH değeri renk giderimini maskeler. Her iki boya da düşük pH değerlerinde renge sahiptir, ancak çözeltinin pH'ı 9'un üzerine çıktığında renksizdirler. Bu nedenle, çözeltilerin rengi bir HCl çözeltisi ile titre edildikten sonra geri dönmüştür. YK'nın adsorpsiyon ve fotokatalitik çalışmalarının çoğunda İGYK ve KYK'nın çözünürlüğüne dikkat edilmemiştir. Her iki katalizör de adsorban veya fotokatalizör olarak kullanılabilir, ancak çalışmalardan önce boya çözeltileri kontrol edilmelidir. Her iki katalizörün de bir fotokatalitik özelliği vardır ve bu özellik elektrokimyasal empedans spektroskopik çalışmalarla gösterilmiştir. KYK'nın sadece fotoakım ölçümü, suda yüksek çözünürlüğü nedeniyle ölçülemedi. İGYK ve KYK'nın fotokatalitik özelliklerinin, MY boya kullanılarak fotokatalitik özelliklerini kanıtladığı gösterildi.

KAYNAKLAR

- [1] C. A. Gonzales, E. Riboli, and G. Lopez-Abente, "Bladder cancer among workers in the textile industry: results of a Spanish case-control study," *American Journal of Industrial Medicine*, 14(22), 6,673–680, 1988.
- [2] Z. Singh and P. Chadha, "Textile industry and occupational cancer," *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 11(1), 39, 2016.
- [3] T. Robinson, G. Mc Mullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255, 2001.
- [4] Banate, Im, Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R., Microbial decolonization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresour. Technol.* 58, 217, 1996.
- [5] Wang, Y., and Yu, J., Laccase-catalyzed decolonization of synthetic dyes. *Water Res.* 33, 3512, 1999.
- [6] MITTAL, A.K., and VENKOBACHAR, C., Sorption and desorption of dyes by sulfonated coal. *J. Environ. Eng.* 119(2), 366, 1993.
- [7] V. V. Pathak, R. Kothari, A. K. Chopra, and D. P. Singh, "Experimental and kinetic studies for phycoremediation and dye removal by *Chlorella pyrenoidosa* from textile wastewater," *Journal of Chemistry 11 Journal of Environmental Management*, 163, 270–277, 2015.
- [8] P. M. Dellamatrice, M. E. Silva-Stenico, L. A. B. de Moraes, M. F. Fiore, and R. T. R. Monteiro, "Degradation of textile dyes by cyanobacteria," *Brazilian Journal of Microbiology*, 48(1), 25–31, 2017.
- [9] A. Asghar, A. A. Abdul Raman, and W. M. Ashri Wan Daud, "Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review," *Journal of Cleaner Production*, 87, 826–838, 2015.
- [10] L. Bili'nska, M. Gmurek, and S. Ledakowicz, "Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs–biodegradability, toxicity and cost assessment," *Chemical Engineering Journal*, 306, 550–559, 2016.

- [11] R. Liu, H. M. Chiu, R. Y.-L. Shiau, and Y.-T. Hung, "Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes," *Dyes and Pigments*, 73(1), 1–6, 2007.
- [12] Dong, S.; Feng, J.; Fan, M.; Pi, Y.; Hu, L.; Han, X.; Liu, M.; Sun, J.; Sun, J. Recent Developments in Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Using Visible Light-Responsive Photocatalysts: A Review. *RSC Adv.*, 14610–14630, 2015.
- [13] Zhu, S.; Wang, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Adv. Energy Mater.* 2017.
- [14] Koe, W. S.; Lee, J. W.; Chong, W. C.; Pang, Y. L.; Sim, L. C. An Overview of Photocatalytic Degradation: photocatalysts, Mechanisms, and Development of Photocatalytic Membrane. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 27, 2522–2565, 2020.
- [15] Wahyuniati, R. E.; Hindryawati, N.; Wirawan, T.; Subagyo, D. J. N.; Panggabean, A. S. A Review on Photocatalytic: Modification of Material and the Application to Removal of Dye in Wastewater. *J. Phys: Conf. Ser.* 1277, 2019.
- [16] H.-R. An, S. Y. Park, J. Y. Huh, H. Kim, Y.-C. Lee, Y. B. Lee, Y. C. Hong, and H. U. Lee, "Nanoporous hydrogenated TiO₂ photocatalysts generated by underwater discharge plasma treatment for solar photocatalytic applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 126-136, 2017.
- [17] J. Podporska-Carroll, A. Myles, B. Quilty, D. E. McCormack, R. Fagan, S. J. Hinder, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, "Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst," *Journal of Hazardous Materials*, 324, 39-47, 2017.
- [18] L. Xu, Y. Zhou, Z. Wu, G. Zheng, J. He, and Y. Zhou, "Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 106, 29-36, 2017.
- [19] C. Piccirillo and P. M. L. Castro, "Calcium hydroxyapatitebased photocatalysts for environment remediation: characteristics, performances and future perspectives," *Journal of Environmental Management*, 193, 79–91, 2017.
- [20] M. Sun, D. Li, Y. Chen et al., "Synthesis and photocatalytic activity of calcium antimony oxide hydroxide for the degradation of dyes in water," *Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13825–13831, 2009.

- [21] Annam Renita, Pooja Paul Chowdhury, Parveen Sultana, Prayashi Phukan, Azmin Hannan, 2016, Utilization Of Waste Eggshells For Production Of Renewable Catalyst For Transesterification Int J Pharm Pharm Sci, 8(7), 143-146.
- [22] Tangboriboon, N., Kunanuruksapong, R. and Sirivat, A., Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. Materials Science-Poland, 30(4), 313-322, 2012.
- [23] Niju, S., Meera, K.M., Begum, S. and Anantharaman, N., Modification of egg shell and its application in biodiesel production. Journal of Saudi Chemical Society, 18(5), 702-706, 2014.
- [24] Rameshwar, A., Dileep, K. and Priyanka, J., Photocatalytic degradation of methylene blue using calcium oxide. Acta Chimica and Pharmaceutica Indica, 4(1), 20-28, 2014.
- [25] Anantharaman, A., Ramalakshmi, S. and George, M., Green synthesis of calcium oxide nanoparticles and its applications. Int. J. Eng. Res. Appl, 6(10), 27-31, 2016.
- [26] Bathla, A., Singla, D. and Pal, B., Highly efficient $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ extracted from tap water distillation for effective adsorption and photocatalytic degradation of malachite green dye, Materials Research Bulletin, 116, 1-7, 2019.
- [27] Devarahosahalli Veeranna, K., Theeta Lakshamaiah, M. and Thimmasandra Narayan, R., Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using calcium oxide. International Journal of Photochemistry, 2014.
- [28] Madhusudhana, N., Yogendra, K. and Mahadevan, K.M., A comparative study on Photocatalytic degradation of Violet GL2B azo dye using CaO and TiO_2 nanoparticles. Int. J. Eng. Res. Appl, 2(5), 1300-1307, 2012.
- [29] Sawant, SA, Somani, S.P., Omanwar, S.K. and Somani, PR, Chemical and Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Dye by Indian Edible Chuna (Calcium Oxide/Hydroxide). Journal of Green Science and Technology, 2(1), 45-48, 2015.
- [30] W. T. Tsai, J. M. Yang, C. W. Lai, Y. H. Cheng, C. C. Lin, C. W. Yeh, Bioresour. Technol., 97, 488–493, 2006.
- [31] W.-T. Tsai, K.-J. Hsien, H.-C. Hsu, C.-M. Lin, K.-Y. Lin, and C.-H. Chiu, "Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution," Bioresource Technology, 99(6), 1623–1629, 2008.

- [32] M. A. Zulfikar, A. W. Mohammad, and S. Henry, "Adsorption of congo red from aqueous solution using powdered eggshell," *International Journal of Chemtech Research*, 5(4), 1532–1540, 2013.
- [33] W. Bessashia, Z. Hattab, Y. Berredjem et al., "Utilization of powdered eggshell waste for rhodamine B removal: evaluation of adsorptive efficiencies and modeling studies," *Sensor Letters*, 16(2), 128–136, 2018.
- [34] A. V. Borhade and A. S. Kale, "Calcined eggshell as a cost effective material for removal of dyes from aqueous solution," *Applied Water Science*, 7(8), 4255–4268, 2017.
- [35] N. Pramanpol and N. Nitayapat, "Adsorption of reactive dye by eggshell and its membrane," *Kasetsart Journal: Natural Science*, 40, 192–197, 2006.
- [36] P. S. Guru, S. Dash, Adv. Sorption on eggshell waste—a review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Colloid Interface Sci.*, 209, 49–67, 2014.
- [37] Ghaly, M., Y. Jamil, T. S., El-Seesy, I. E., Souaya, E. R., Nasr, R. A. Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO_2 . *Chemical Engineering Journal*, 168(1):446–454, 2011.
- [38] Laohaprapanon, S., Matahum, J., Tayo, L., & You, S. J. Photodegradation of reactive black 5 in a ZnO/UV slurry membrane reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 136–141, 2015.
- [39] Natarajan, T.S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H.C. and Tayade, R.J. Study on UV-LED/ TiO_2 process for degradation of Rhodamine B dye. *Chemical Engineering Journal*, 169, 126–134, 2011.
- [40] Balavi, H., Samadani-Isfahani, S., Mehrabani-Zeinabad, M. and Edrissi, M. Preparation and optimization of CeO_2 nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of Reactive Orange 16 dye. *Powder Technology*, 249, 549–555, 2013.
- [41] Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO_2 suspensions. *Solar Energy Materials*, 24, 564–583, 1991.
- [42] Gouvea, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Duran, N., Nagata, N. and Peralta-Zamora, P., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*, 40, 433–440, 2000.

- [43] Nassar, A. M., & Alotaibi, N. F., Eggshell recycling for fabrication of Pd/CaO, characterization and high-performance solar photocatalytic activity. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(3), 3515-3523, 2021.
- [44] Alsohaimi, I. H., Nassar, A. M., Elnasr, T. A. S., & amar Cheba, B., A novel composite silver nanoparticles loaded calcium oxide stemming from egg shell recycling: a potent photocatalytic and antibacterial activities. *Journal of Cleaner Production*, 248, 2020.
- [45] Sree, G. V., Nagaraaj, P., Kalanidhi, K., Aswathy, C. A., & Rajasekaran, P., Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 270, 2020.
- [46] Ahmad, A., Jini, D., Aravind, M., Parvathiraja, C., Ali, R., Kiyani, M. Z., & Alothman, A., A novel study on synthesis of egg shell based activated carbon for degradation of methylene blue via photocatalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(12), 8717-8722, 2020.
- [47] Ummartyotin, S. & Manuspiya, H., Eggshell waste: An effective source of hydroxyapatite for photocatalyst. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 28(1), 2018.
- [48] Juang, R.S.Wu, F.C., Tseng, R.L., The Ability of Activated Clay For The Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions. *Environmental Technology*, 18(5), 525-531, 1997.
- [49] Alp. T., Montmorillonit Türü Kil Minerali ile Sulu Ortamdan Nitrit İyonlarının Giderimi ve İyon Kromatografi ile Tayini. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 2012.
- [50] Toprak, F., Reaktif Red 198'in Fıstık Kabuğu ile Adsorpsiyonunda Optimum Deneysel Şartların Taguchi Metoduyla Belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 2010.
- [51] Karaer, H., Modifiye Edilmiş Chitosan ile Sulu Çözeltilerden Bazı Boya Maddelerinin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Diyarbakır, 2010.
- [52] Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H., "Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells", *Journal of Hazardous Materials*, 144, 300-306, 2007.
- [53] Tsai, W.T., Hsien, K.J., Hsu, H.C., Lin, C.M., Lin, K.Y., Chiu, C.H., "Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution", *Bioresource Technology*, 99, 1623-1629, 2008.

- [54] Guezguez, I., Dridi-Dhaouadi, S., Mhenni, F., “Sorption of Yellow 59 on *Posidonia oceanica*, a non-conventional biosorbent: Comparison with activated carbons”, *Industrial Crops and Products*, 29, 197-204, 2009.
- [55] Srilakshmi C., Saraf R., Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 134-144, 2016.
- [56] El-Zahhar A.A., Awwad N.S., Removal of malachite green dye from aqueous solutions using organically modified hydroxyapatite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 633–638, 2016.
- [57] Candido, I. C. M., Soares, J. M. D., Barbosa, J. D. A. B., & de Oliveira, H. P. Adsorption and identification of traces of dyes in aqueous solutions using chemically modified eggshell membranes. *Bioresource Technology Reports*, 7, 2019.
- [58] Hevira, L., Rahmi, A., Zein, R., Zilfa, Z., & Rahmayeni, R. The fast and of low-cost-adsorbent to the removal of cationic and anionic dye using chicken eggshell with its membrane. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 10(3), 294-301, 2020.
- [59] Ngadi, N., Ee, C. C., & Yusoff, N. A. Removal of methylene blue dye by using eggshell powder. *Jurnal Teknologi*, 65(1), 2013.
- [60] Ngadi, N., & Jusoh, W. N. S. W. Removal of etyhl orange dye using waste eggshell. *Jurnal Teknologi*, 64(1), 2013.
- [61] Borhade, A. V., & Kale, A. S., Calcined eggshell as a cost effective material for removal of dyes from aqueous solution. *Applied Water Science*, 7(8), 4255-4268, 2017.
- [62] Fadhil, D. H., Al-Hussin, A., & Yousif, E., Removal of methylene blue dye from water using ecofriendly waste product (Eggshell) as an adsorbent and using the optimum adsorption conditions with real water sample from Tigris river. *Al-Nahrain Journal of Science*, 22(1), 9-14, 2019.
- [63] Rápó, E., Posta, K., Suciu, M., Szép, R., & Tonk, S., Adsorptive removal of remazol brilliant violet-5R dye from aqueous solutions using calcined eggshell as biosorbent. *Acta Chimica Slovenica*, 66(3), 648-658, 2019.
- [64] Pramanpol, N., & Nitayapat, N., Adsorption of reactive dye by eggshell and its membrane. *Agriculture and Natural Resources*, 40(6), 192-197, 2006.
- [65] Arami, M., Limaee, N. Y., & Mahmoodi, N. M., Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes, *Chemosphere*, 65(11), 1999-2008, 2006.

- [66] Bessashia, W., Berredjem, Y., Hattab, Z., & Bououdina, M., Removal of basic fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Environmental research*, 186, 2020.
- [67] Zulfikar, M. A., & Setiyanto, H., Adsorption of congo red from aqueous solution using powdered eggshell. *International Journal of ChemTech Research*, 5(4), 1532-1540, 2013.
- [68] Lin, T. Y., Chai, W. S., Chen, S. J., Shih, J. Y., Koyande, A. K., Liu, B. L., & Chang, Y. K., Removal of soluble microbial products and dyes using heavy metal wastes decorated on eggshell. *Chemosphere*, 270, 2021.
- [69] Liu, N., & Liu, T., Adsorption and decoloration of nitroso dye based on eggshell membrane. In *Advanced Materials Research*, 183, 963-966, Trans Tech Publications Ltd, 2011.
- [70] Moosavi, A., Amooey, A. A., & Marzbali, M. H., Extraordinary adsorption of acidic fuchsine and malachite green onto cheap nano-adsorbent derived from eggshell. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(6), 1591-1602, 2020.
- [71] Saratale, R. G., Sun, Q., Munagapati, V. S., Saratale, G. D., Park, J., & Kim, D. S., The use of eggshell membrane for the treatment of dye-containing wastewater: Batch, kinetics and reusability studies. *Chemosphere*, 281, 2021.
- [72] Tsai, W. T., Hsien, K. J., Hsu, H. C., Lin, C. M., Lin, K. Y., & Chiu, C. H., Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *Bioresource technology*, 99(6), 1623-1629, 2008.
- [73] Melton, L., Shahidi, F., Varelis, P., The structure and properties of eggs, *Encyclopedia of Food Chemistry*, Elsevier, 27-32, 2018.
- [74] Ustunol, Z., Mine, Y., Egg proteins, *Applied Food Protein Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, West Sussex, 90-459, 2015.
- [75] <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/469-carbonate-chemistry>. Erişim Tarihi: 11.02.2021.
- [76] https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate. Erişim Tarihi: 26.02.2021.
- [77] Gong, R., Jin, Y., Chen, J., Hu, Y., Sun, J., "Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw", *Dyes and Pigments*, Cilt 73, 332-337, 2007.
- [78] Tsai, W.T., Hsien, K.J., Hsu, H.C., Lin, C.M., Lin, K.Y., Chiu, C.H., "Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution", *Bioresource Technology*, Cilt 99, 1623-1629, 2008.

- [79] Elkady, M.F., Ibrahim, A.M., Abd El-Latif, M.M., “Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads”, *Desalination*, 278, 412-423, 2011.
- [80] Kılıçaslan, R., Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 1999.
- [81] Clark, M., *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Volume 2: Applications of Dyes*, Woodhead Publishing, Ch. 3, 129-146, 2011.
- [82] Benkhaya, S., El Harfi, S., and El Harfi, A., Classifications, properties and applications of textile dyes: A review, *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 311-320, 2017.
- [83] Ho, H., Iwai, D., Yoshikawa, Y., Watanabe, J., and Nishida, S., Combining colour and temperature: A blue object is more likely to be judged as warm than a red object, 2014.
- [84] Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., and Gürses, M., *Dyes and Pigments: Their Structure and Properties*, Dyes and Pigments, 13- 29, 2006.
- [85] Demir İ. H., Sulu çözeltilerden bazı tekstil boyarmaddelerin giderilmesi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 2013.
- [86] Özcan, Y., Ulusoy, E., *Tekstil elyaf ve boyama tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 39, 371-376, 1978.
- [87] Başer, İ. ve İnancıcı, Y., *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü yayını, 216, İstanbul, 1990.
- [88] Kaykıoğlu, G., and Debik, E., Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes, *Sigma*, 4, 2006.
- [89] Arıcı, Y., *Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [90] Zee, van der, F.P., *Anaerobic azo dye reduction*, Tesis Doctoral, Wageningen University, Institute of Science, Holland, 2002.
- [91] Özcan, Y., *Tekstil Elyaf Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayın No: 3176, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1984.
- [92] Alderman, J.D., Malachite green: a review. *Journal of Fish Diseases* 8, 189-298, 1985.

- [93] <https://en.wikipedia.org/wiki/Fuchsine>. (Erişim tarihi:28.12.2021)
- [94] Montes de Oca, M. N., Aiassa, I. M., Urrutia, M. N., Argüello, G. A., & Ortiz, C. S., Separation, purification, and characterization of analogues components of a commercial sample of new fuchsin. *Journal of chromatographic science*, 48(8), 618-623, 2010.
- [95] Metinyurt, D., Salisilik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak 4-nitrofenolün heterojen fotokatalitik degradasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [96] Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi kitabevi, Ankara, 527, 2008.
- [97] Carrara, S., Towards new efficient nanostructured hybrid materials for ECL applications (M.Sc Thesis), University of Strasbourg, France 2017.
- [98] Xiang, Y., Liu, Y., and Lee, M.L., Ultrahigh pressure liquid chromatography using elevated temperature, *Journal of Chromatography A*, 1104(1-2), 198-202, 2006.
- [99] Hearn, M.T., Ion-pair chromatography on normal and reversed-phase systems, *Advances in Chromatography*, 18, 59-100, 1980.
- [100] Stuart B, Prichard E, Bedson B., Practical Laboratory Skills Training Guides: High Performance Liquid Chromatography. Cambridge, 2003.
- [101] Bhardwaj SK, Dwivedi K, Agarwal DD. A review: HPLC method development and validation. *Int J Anal Chem Bioanal Chem*, 5(4), 76-81, 2015.
- [102] Sneha Lakshmi RP. A review on chromatography with high performance liquid chromatography (HPLC) and its functions, 4, 1-15, 2015.
- [103] Mcpolin O., An Introduction to HPLC for Phamaceutical Analysis. Newry, UK: Mourne Training Services; 2009.
- [104] Moldoveanu SC, David V., Essentials in Modern HPLC Separations. New York: Elsevier; 2013.
- [105] Kazakevich Y, Lobrutto R., ed. HPLC for Pharmaceutical Scientists. 1st ed. HPLC for Pharmaceutical Scientists. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ; 2007.
- [106] Sakthivel, S. ve Kisch, H., “Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide”, *Phys. Chem.*, 4, 487-490, 2003.

- [107] Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. ve Anpo, M., J. Phys. Chem. C, 111, 6976-6982, 2007.
- [108] Mert, E. H., TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılması askorbik asit ile modifiye edilen TiO₂'nin karakterizasyonu ve hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun modellenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [109] Donar, Y. O., C/TiO₂ kompozit fotokatalizör sentezi ve uygulamaları, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2020.
- [110] Erbil, M., Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa, 3, 100-111, 1987.
- [111] Dehri, İ., Erbil, M., The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. Corrosion science, 42, 969-978, 2000.
- [112] Hitz, C., Lasia, A., Experimental study and modeling of impedance of the HER on porous Ni electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 500, 213-222, 2001.
- [113] Öztürk, H. H., Güneş enerjisinden fotovoltaiik yöntemle elektrik üretiminde güç dönüşüm verimi ve etkili etmenler. Elektrik Tesisat Ulusal Kongre ve Sergisi Bildirileri, 1, 1-14, 2017.
- [114] https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20Audience%20A/Content/EIS/Experimental_Techniques/MottSchottky/Purpose.htm. Erişim Tarihi: 03.01.2021.
- [115] Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W., Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott-Schottky equation. Journal of chemical education, 84(4), 685, 2007.
- [116] Mergen, Ö.B. and Arda, E., Determination of Optical Band Gap Energies of CS/MWCNT Bio-nanocomposites by Tauc and ASF Methods, 2020.
- [117] Zainudin, A.A., Fen, Y.W., Yusof, N.A. and Omar, N.A.S. Structural, optical and sensing properties of ionophore doped graphene based bionanocomposite thin film. Optik, 144, 308-315, 2017.
- [118] Mergen, Ö.B., Arda E., Kara, S. and Pekcan, Ö., Effects of GNP Addition on Optical Properties and Band Gap Energies of PMMA Films. Polymer Composites, 40, 1862-1869, 2019.

- [119] Souri, D. and Shomalian, K., Band gap determination by absorption spectrum fitting method (ASF) and structural properties of different compositions of (60-x) V_2O_5 -40 TeO_2 -x Sb_2O_3 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 1597–1601, 2009.
- [120] K.M. Rezaul Karim, M. Tarek, H.R. Ong, H. Abdullah, A. Yousuf, C.K. Cheng, MM R. Khan, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using $CuFe_2O_4$ modified with graphene oxide under visible light irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 563–572, 2019.
- [121] Taveira, L. V., Sagues, A. A., Macak, J. M., Schmuki, P. Impedance behavior of TiO_2 nanotubes formed by anodization in NaF electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 155, C293–C302, 2008.
- [122] Tsuchiya, H., Macak, J. M., Ghicov, A., Rader, A. S., Taveira, L., Schmuki, P., Characterization of electronic properties of TiO_2 nanotube films, *Corros. Sci.*, 49, 203–210, 2007.
- [123] Nir Baram and Yair Ein-Eli, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Porous TiO_2 for Photocatalytic Applications, *J. Phys. Chem. C*, 114, 9781–9790, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yazgı Savaş

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya/ Analitik Kimya	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya	2019
Lise	Mehmet Rıfat Evyap Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	2015

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2020-2021	Özel Doğu Marmara Anadolu Sağlık Meslek Lisesi	Öğretmen
2019-2020	Mekece Ortaokulu	Öğretmen

ESERLER

1. Gülfe, M., Canbaz, Y., Özdemir, A., Simultaneous determination of amoxicillin, lansoprazole, and levofloxacin in pharmaceuticals by HPLC with UV-Vis detector. Journal of Analysis and Testing, 4(1), 45-53-2020.
2. Gülfe,M., Canbaz, Y., Özdemir, A., Ratio- First Order Derivative-Zero Crossing UV- Visible Spectrophotometric Method for Analysis of Amoxicillin, Levoflaxacin and Lansoprazole Mixture, Pakistan Journal of Analytical Environmental Chemistry, 21(1), 34-43,2020.