

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**NANO BOYUTTA TiO₂ KULLANILARAK Cr(VI)’NİN FOTOKATALİTİK
GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şenay AKKAN

**HAZİRAN-2011
TRABZON**

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Şenay AKKAN tarafından hazırlanan

**NANO BOYUTTA TiO₂ KULLUNILARAK Cr(VI)’NİN FOTOKATALİTİK
GİDERİMİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 24 / 05 / 2011 gün ve 1406 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09 / 06 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Üye : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Üye : Doç. Dr. Emin BACAKSIZ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

NANO BOYUTTA TiO₂ KULLANILARAK Cr(VI)'NİN FOTOKATALİTİK
GİDERİMİ

Kimyager Şenay AKKAN

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.05.2011
Tezin Savunma Tarihi : 09.06.2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Trabzon 2011

ÖNSÖZ

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

Tez konumun seçilmesinde, gerekli literatürün temininde ve sonuçların değerlendirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm ve engin bilgilerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Münevver SÖKMEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını gördüğüm ismini sayamadığım çalışma arkadaşlarıma, varlıklarıyla ve sevgileriyle bana güç veren, bugüne kadar emeklerinin eksik etmeyen ve maddi manevi yardımlarıyla beni ayakta tutan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Şenay AKKAN

Trabzon, 2011

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Nano Boyutta TiO₂ Kullanılarak Cr(VI)’nın Fotokatalitik Giderimi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Münevver SÖKMEN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 22/ 05/ 2011

Şenay AKKAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
ÇİZELGELER LİSTESİ	XI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Fotokataliz (TiO_2/UV).....	5
1.3. Fotokatalöz Olarak TiO_2	6
1.4. Fotokatalitik Sistemlerde Cr(VI) Gideriminde Literatür Özeti.....	12
1.5. Polikaprolakton.....	15
1.6. Amaç.....	18
2. MATERYAL-METOT.....	19
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	20
2.3. Kalibrasyon ve Ölçüm.....	20
2.4. TiO_2/UV Yöntemi ile Cr(VI)'nın Giderimi.....	21
2.5. PCL'in Hazırlanması.....	22
2.6. PCL İçine n- TiO_2 'nin Yüklenmesi.....	23
2.7. n- TiO_2 'nin PCL Yüzeyine Yüklenmesi.....	24
2.8. Polimerin Yüzey Analizi ve Karakterizasyonu.....	24
2.9. n- TiO_2 Yüklenmiş PCL ile Cr(VI) Giderimi.....	25
3. BULGULAR.....	26
3.1. 20 ppm Cr(VI)'nın TiO_2 Sulu Süspansiyon Çalışması Bulguları.....	26
3.1.1. EDTA varlığında 20 ppm Cr(VI)'nın pH=2'de TiO_2 Sulu Süspansiyon Çalışması Bulguları.....	28
3.1.2. Sitrik asit varlığında 20 ppm Cr(VI)'nın pH=2'de TiO_2 Sulu Süspansiyon Çalışması Bulguları.....	30

3.2.	Cr(VI)'nın Yükleme Yapılmış ve Yükleme Yapılmamış PCL ile Giderim Bulguları.....	32
3.2.1.	5 ppm Cr(VI) Derişiminde İçine %5 TiO ₂ Yüklenmiş PCL ile Giderim Bulguları.....	35
3.2.2.	5 ppm Cr(VI) Derişiminde Yüzeyine %1 TiO ₂ Yüklenmiş PCL ile Giderim Bulguları.....	41
3.2.3.	1,5 ppm Cr(VI)'nın Yükleme Yapılmamış ve Yükleme Yapılmış PCL ile Giderim Çalışması Bulguları.....	43
3.2.4.	1,5 ppm Cr(VI)'nın Sitrik Asit varlığında Yükleme Yapılmamış PCL ile Giderim Çalışması Bulguları.....	48
4.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	51
5.	KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans

ÖZET

NANO BOYUTTA TiO₂ KULLANILARAK Cr(VI)'NİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ

Şenay AKKAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

2011, 62 Sayfa

Bu çalışmada, TiO₂ sulu süspansiyonlarının kullanıldığı fotokatalitik yöntemle Cr(VI)'nın giderimi araştırılmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda Cr(VI) derişimi standart yöntem (difenil karbazit ile renklendirme) ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Giderim çalışmaları optimize edilmiş kataliz kütlesi ve pH'da yapılmış bekleme süresi ve karanlıkta adsorpsiyon çalışmalarının Cr(VI) giderimine etkisi incelenmiştir. Başlangıç Cr(VI) derişimi 20 ppm olan örneklerle yapılan çalışmalarda TiO₂/UV sisteminin %91 giderim sağladığı görülmüştür. Giderim verimini artırmak ve giderim sürelerini kısaltmak amacıyla ortama elektron alıcı gruplar olan EDTA veya sitrik asit ilave edilerek çalışmalar tekrarlanmıştır. Fakat beklenenin tersine ortama ilave edilen EDTA adsorplamayı engelleyerek giderim verimini düşürmüştür. Ortamda sitrik asit varlığında ise yüzeye adsorpsiyonu önemli ölçüde engellenmiş ve Cr(VI)'nın fotokatalitik olarak gideriminde çok az düşüşe neden olmuştur. Tez kapsamında biyobozunur bir polimer olan polikaprolakton (PCL) içine veya yüzeyine yükleme yapılmış nano-TiO₂ ile Cr(VI)'nın giderimi de araştırılmıştır. Polimer çalışmaları daha düşük Cr(VI) derişiminde yapılmıştır. Cr(VI) derişimi 5 ve 1,5 ppm olan örneklerle yapılan çalışmalarda PCL, içine ağırlıkça %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ve yüzeyine ağırlıkça %1 TiO₂ yüklenmiş PCL ile oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmalar farklı ışın kaynakları için de (365 ve 254 nm) denenmiş ve 254 nm ışın kaynağının giderim üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür. Ortamda sitrik asit varlığında giderim verimi önemli derecede artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik bozundurma, Titanyum dioksit, Fotokatalitik Cr(VI) giderimi

Master Thesis

SUMMARY

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF Cr(VI) USING NANO-SIZED TiO₂

Şenay AKKAN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Münevver SÖKMEN
2011, 62 Pages

In this study, photocatalytic degradation of Cr(VI) employing aqueous TiO₂ suspensions. Concentration of Cr(VI) ions were determined by standard spectrophotometric method (colored by carbazide). Degradation studies were carried out at optimized catalyst mass and pH. The effect of contact period and dark adsorption on removal rate was also investigated. TiO₂/UV system degraded 91% of Cr(VI) ions at 20 ppm initial concentration. To increase the removal ratio and decrease the light exposure time sacrificial molecules EDTA or citric acid added to photocatalytic reaction medium. However, addition of EDTA inhibited the adsorption of the Cr(VI) ions on catalyst surface and reduced the degradation ratio. In the presence of citric acid, adsorption on catalyst surface was highly prevented and photocatalytic removal of Cr(VI) ions slightly decreased. Additionally, Cr(VI) degradation was also investigated using nano-TiO₂ immobilized into or onto biodegradable polymer polycaprolactone (PCL). Polymer studies were carried out at lower Cr(VI) concentrations. Degradation were quite good in the presence of 5% TiO₂ (as the weight of PCL) immobilized into PCL and 1% TiO₂ immobilized onto PCL surface at 5 ppm and 1,5 ppm Cr(VI) concentrations. Studies were also repeated using different light source (365 nm and 254 nm) and it was clear that degradation was more effective with 254 nm lamp. Degradation rate was higher in the presence of citric acid.

Key Words: Photocatalytic decomposition, Titanium dioxide, Photocatalytic removal of Cr(VI)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Farklı pH' larda mevcut krom türleri.....	4
Şekil 1.2.	TiO ₂ 'in kristal yapısı.....	7
Şekil 1.3.	Değerlik bandı ve iletkenlik bandına sahip yarıiletkenlerdeki elektron-boşluk çifti oluşumu.....	8
Şekil 1.4.	Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması	9
Şekil 1.5.	ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile PCL sentezi	16
Şekil 2.1.	Fotokatalitik süspansiyon ışınlama düzeneği.....	22
Şekil 2.2.	PCL içine kütlece farklı oranlarda n- TiO ₂ yüklenmesi.....	23
Şekil 2.3.	PCL yüzeyine kütlece %1 oranında n- TiO ₂ yüklenmesi.....	24
Şekil 3.1.	Farklı derişimlerde Cr(VI)'nın kalibrasyon grafiği.....	26
Şekil 3.2.	TiO ₂ sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın karanlık ortamda zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği.....	27
Şekil 3.3.	20 ppm Cr(VI)'nın TiO ₂ sulu süspansiyonunda fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$).....	28
Şekil 3.4.	EDTA varlığında TiO ₂ sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın karanlık ortamda zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği.....	29
Şekil 3.5.	EDTA varlığında TiO ₂ sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$).....	30
Şekil 3.6.	Sitrik asit varlığında TiO ₂ sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın karanlık ortamda zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği.....	31
Şekil 3.7.	Sitrik asit varlığında TiO ₂ sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$).....	32
Şekil 3.8.	PCL'in SEM görüntüsü.....	33
Şekil 3.9.	PCL'in ATR-FTIR görüntüsü.....	33
Şekil 3.10.	n-TiO ₂ yüklenmiş PCL'in SEM görüntüsü.....	33
Şekil 3.11.	n-TiO ₂ yüklenmiş PCL'in ATR-FTIR görüntüsü.....	34
Şekil 3.12.	Yüzeyine n-TiO ₂ yüklenmiş PCL'in SEM görüntüsü.....	34
Şekil 3.13.	5 ppm Cr(VI)'nın PCL(0,08 g) ile karanlık ortamda zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği.....	35
Şekil 3.14.	5 ppm Cr(VI)'nın PCL ile zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$).....	36
Şekil 3.15.	5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği	37

Şekil 3.16. 5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$).....	38
Şekil 3.17. 5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$).....	39
Şekil 3.18. Sitrik asit varlığında 5 ppm Cr(VI)'nın, %5 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği.....	40
Şekil 3.19. Sitrik asit varlığında 5 ppm Cr(VI)'nın, % 5 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$).....	41
Şekil 3.20. 5 ppm Cr(VI)'nın, yüzeyine %1 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği.....	42
Şekil 3.21. 5 ppm Cr(VI)'nın, yüzeyine %1 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$).....	43
Şekil 3.22. 1,5 ppm Cr(VI)'nın PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği.....	44
Şekil 3.23. 1,5 ppm Cr(VI)'nın PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$).....	45
Şekil 3.24. 1,5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C ₀ grafiği.....	46
Şekil 3.25. 1,5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$).....	47
Şekil 3.26. 1,5 ppm Cr(VI)'nın, yüzeyine %1 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$).....	48
Şekil 3.27. Sitrik asit varlığında 1,5 ppm Cr(VI)'nın PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$).....	49
Şekil 3.28. Sitrik asit varlığında 1,5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO ₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$).....	50
Şekil 4.1. 20 ppm Cr(VI) için karanlıkta yapılan adsorpsiyon çalışmasıyla elde edilen % giderim verilerinin karşılaştırılması.....	52
Şekil 4.2. 20 ppm Cr(VI) için 365 nm dalga boyunda yapılan fotokatalitik giderim deneylerinde elde edilen % giderim verilerinin karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.3. 5 ppm Cr(VI) için karanlıkta yapılan adsorpsiyon çalışması ve fotokatalitik olarak giderimi ile elde edilen % giderim verilerinin karşılaştırılması.....	54
Şekil 4.4. 1,5 ppm Cr(VI)'nın fotokatalitik giderim deneylerinde elde edilen % giderim verilerinin karşılaştırılması.....	55

ÇİZELGELER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. TiO ₂ 'nin kristal yapısının kimyasal özellikleri.....	7
Çizelge 2.1. Kromun fizikokimyasal özellikleri.....	19
Çizelge 2.2. Kullanılan kimyasal maddeler, formülleri ve markaları.....	19
Çizelge 2.3. Kullanılan cihazlar ve markaları.....	20
Çizelge 4.1. 20 ppm Cr(VI) ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	51
Çizelge 4.2. 5 ve 1,5 ppm Cr(VI) ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	54

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Endüstri ve teknoloji alanında meydana gelen baş döndürücü gelişmeler, bir yandan insanın doğaya egemenliğini artırıp yaşam düzeyinin yükselmesini sağlarken öte yandan kentleşme olgusunun etkisi ile doğal dengelerin bozulmasına, kaynakların yok edilmesine, hava, su ve toprak kirliliğinin insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmasına yol açmıştır.

Günümüzde endüstriyel atıklardan kaynaklanan kirliliklerin artması ve bunların giderilmesi son derece önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Özellikle evsel ve endüstriyel atık suların çevreye zarar vermeyecek şekilde atılması büyük önem kazanmıştır. Tekstil, kağıt, deri, yiyecek, kozmetik gibi bir çok endüstride, çeşitli kimyasallar ve boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu kullanılan maddeler atık sularda renk değişimine yol açmakla birlikte çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir. Atık sulardaki bu tür kirlilikler dirençli kirlilik olarak bilinir ve ciddi çevre sorunlarına neden olduğundan giderilmesi bir zorunluluktur.

Yeryüzündeki içme ve kullanma suyunun miktarı sınırlıdır. Zamanla su kaynaklarının azalması, insan nüfusunun artması ve daha önemlisi, suların kirlenmesi yaşamı giderek zorlaştırmaktadır.

Yakın zamana kadar su kirliliği araştırmaları, sadece insan sağlığı açısından ele alınmıştır. Bu fikir hala gelişmekte olan ve az gelişmiş ülkelerde güncelliğini korumaktadır. İnsanlığın ihtiyacı olan sağlıklı içme ve kullanma suyunun temin edilerek, oluşan atık suların çevreye zarar vermeyecek şekilde uzaklaştırılması gerekir (Kumar vd., 1987) .

Suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmesi nedeniyle suyun kalitesinde ve özelliklerinde suda yaşayan organizmaları etkileyen değişimler meydana gelmektedir. Bu nedenle su kirlenmesi, sucul ekosistemlerin zarar görmesine ve suların kendi kendini temizleme kapasitesinin yok olmasına neden olmaktadır.

Çevre kirliliği açısından güncel bir sorun da ağır metal kirliliğidir. Bu maddelerin havayı, yüzey, göl ve deniz sularını ve toprağı kirletmeleri doğrudan veya gıda zinciri yoluyla insan sağlığının etkilenmesi sonucunu doğurmaktadır. Eser miktarlarda bile toksik

etki yapan ağır metaller arasında en önemli grubu Hg, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn ,Cu, As, gibi metaller oluşturmaktadır.

Tekstil, deri tabaklanması, metal kaplama gibi modern endüstrilerde ağır metaller geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bunlar ya arıtılıp yüzey sularına boşaltılır ya da atık çamur olarak depolama alanlarına bırakılır. Bilindiği gibi krom güçlü bir oksitleyici, hastalık ve kanser yapıcıdır. Toksik olmasından dolayı deşarj seviyeleri zorunlu olarak azaltılmakta, geri dönüşümü ve yeniden kullanımı teşvik edilmektedir. Ağır metal uzaklaştırmasında kullanılan teknik genellikle kimyasal çöktürmedir (%75), ancak bu metot önemli miktarda çamur oluşumuna ve en önemlisi uzun dönemli çevre sorunlarına neden olmaktadır (Karthikeyan vd., 2005).

Krom, pek çok endüstriyel uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atık suların arıtılmadan çevreye bırakılması, yüzeysel su kaynaklarında, yer altı su kaynaklarında ve toprakta önemli miktarda krom artışına sebep olmaktadır (Kotas vd., 2000; Pantsar-Kallio vd., 2001).

Krom bileşikleri, korozyonu önlemek amacıyla soğutma sularına eklenir. Mürekkep, endüstriyel boyalar ve boya pigmentlerinde kullanıldığı gibi krom tabaklama (dağlama), alüminyum anotlarda ve diğer metal biçimlendirmelerinde, kaplama ve elektroliz uygulamalarında da kullanılmaktadır. Ayrıca ahşap koruma uygulamalarında kullanılan yanmayı önleyici kimyasallarda kromat içerir (Özkan, 2003). Metal parçalarını krom kaplama işlemlerinde en çok kullanan otomobil fabrikalarıdır. Atık kromun en büyük kaynağı genellikle kromik asit banyoları ve metal kaplama uygulamalarında kullanan durulama sularıdır. Soğutma sistemlerinde kromatların kullanımı oldukça yaygındır ve soğutma sistemlerinden gelen, krom içeren atık sular önem teşkil etmektedir.

Krom oda koşullarında gümüşümsü metalik katıdır. İlk olarak 1770 yılında Peter Simon Pallas bu bileşiğin boyacılıkta pigment (renk veren madde) olarak kullanılabileceğini keşfetmiştir.

Kullanım Alanları

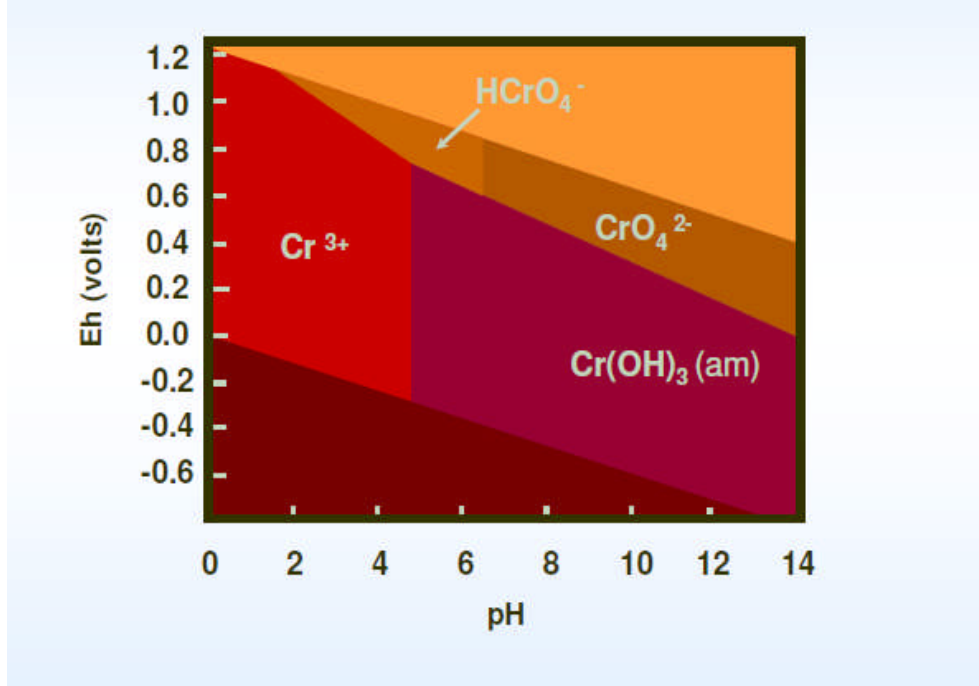
- $KCr(SO_4)_2$ gibi şapları dericilikte ve tekstil sanayide,
- Kromaj adı verilen kaplamacılıkta,
- Cr_2O_3 gibi az çözünen kromatları boya endüstrisinde pigment olarak,
- Paslanmaz çelik üretiminde,
- Korozyonu engellemek amacı ile kaplamacılıkta,
- Katalizör olarak,

- $K_2Cr_2O_7$ bileşiği yükseltgen ajan olarak ve birçok nicel analizde,
- Ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır.

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

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

Cr(VI)'nın, Cr(III)'e kıyasla daha toksik özellikte olması sebebiyle çevre numunelerindeki analizi daha önemlidir (Cotton vd., 1988). Doğal sularda indirgen ve farklı pH koşullarında Cr(III) tür olarak Cr^{+3} , $Cr(OH)^{+2}$, $Cr(OH)_3$ ve $Cr(OH)_4^-$ olarak gözlenmektedir. Cr(III)'e göre sudaki çözünürlüğü ve mobilitesi daha yüksek olan Cr(VI) yükseltgen ortamlarında suda CrO_4^{-2} , $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{-2}$ iyonik hallerinde bulunmaktadır. Farklı pH' larda mevcut krom türleri Şekil 1.1'de verilmiştir.



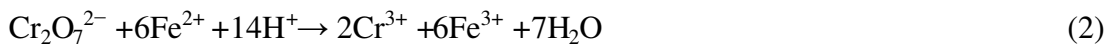
Şekil 1.1. Farklı pH' larda mevcut krom türleri

Cr(III) ve Cr(VI)'nın geri kazanımı ile, ekonomik açıdan elde edilecek fayda yanında, halk sağlığı açısından meydana gelebilecek olumsuz etkiler de kendiliğinden yok olacaktır (Çengelöğlu vd., 2003).

Cr(VI), çökme, iyon değişimi, ters ozmos ve adsorpsiyonu takip eden kimyasal reaksiyonlar gibi türlü teknikler tarafından sulu atıklardan uzaklaştırılabilir. Halen Cr(VI) uzaklaştırması için geleneksel uygulama kullanılır, bu işlem Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi kimyasal yolla gerçekleştirilir ve Cr(III) iyonları Cr(OH)₃ halinde çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılır.

Genellikle çöktürmek için kullanılan maddeler, FeSO₄, NaHSO₃ ve metalik demirdir. Kimyasal yollar ile Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için birkaç basamaklı işlemde önce asidik pH'ta Cr(VI)'nın Cr(III)'e bozunması gerçekleştirilir ve sonra bazik pH şartlarında (pH=7-10) Cr(OH)₃ formunda çöktürülür.

Cr(VI) atık sularda ya kromat ya da dikromat türü olarak bulunabilir ve aşağıda verilen eşitliklere göre çözülen Fe(II) iyonları tarafından Cr(III)'e elektrokimyasal olarak indirgenir.



Anotta yükseltgenme tepkimesi: $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Katotta indirgenme tepkimesi: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$

Bu tepkimeler sırasında, anotta serbest kalan Fe(II) iyonları Cr(VI) türlerinin Cr(III) 'e indirgenmesine sebep olur.

1.2. Fotokataliz (TiO_2/UV)

Endüstriyel kirlilik ve atmosfer tabakasının her geçen gün biraz daha kirlenmesi yeni teknolojiler üreterek sürekli temizliği zorunlu bir ihtiyaç haline getirmiştir. Bu temizlik çevreye başka zararlar vermemeli, tamamiyle temiz kimyasal teknoloji olmalıdır. 1969 yılında Japon araştırmacı Fujishima'nın Honda-Fujishima etkisi olarak bilinen çalışması fotokatalizler ile temizlemenin tarihi başlangıcı olmuştur. Ancak teknolojik ilerleme ve uygulamalarda nanoteknolojinin katkısı ile son yıllarda çok önemli gelişmeler olmuştur. Kötü kokular, sudaki zararlı bileşikler, bakteriler, nikotin, toksinler, is tabakaları azotlu kükürtlü bileşikler hatta virüsler bu mekanizma ile temizlenebilir. Ama unutmamak gerekir ki çoğunlukla organik kirleticiler bu mekanizma ile temizlenebilir. Avrupa Birliğinin 2007 yılı için getirdiği havadaki ve sudaki zararlı bileşiklerin oldukça düşük limitlere çekilme zorunluluğu sokakta, otobüs durağında, tüneldeki havanın bile bu mekanizma ile temizlenmesi fikrini doğurmuştur.

Fotokatalitik sistemler, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü olarak tanımlanabilir. Bu dönüşüm sırasında hidroksil radikali oluşur. Bu radikal çok güçlü bir oksitleyicidir ve sudaki pek çok organik kirletici maddelerle reaksiyona girerek organik maddelerin CO_2 'e oksidasyonunda önemli rol oynar (Bekbölet ve Özköşemen, 1996). Buna karşın süspansiyon haldeki TiO_2 'in sudan ayrılmasının zor olması ve solar enerjinin maksimum %10'unun TiO_2 'in yüzeyinde absorblanması, TiO_2 bazlı fotokatalitik arıtma sistemlerinin dezavantajlarıdır (Palmer vd., 2002; Shaphard vd., 2002).

Fotokataliz ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasını sağlamak yada hızlandırmaktır. Fotoliz ise ışık olmaksızın bu reaksiyonların oluşmasını sağlar. Tıpkı fotosentezdeki klorofil gibidir ve ışığa maruz kaldığında fotosentez prosesinde olduğu gibi gün boyu aktiftir. Bilinen en güçlü ve ucuz fotokataliz titanyum dioksittir (TiO_2). TiO_2 'nin yarı iletken bir metal olması bu fonksiyonu sağlar.

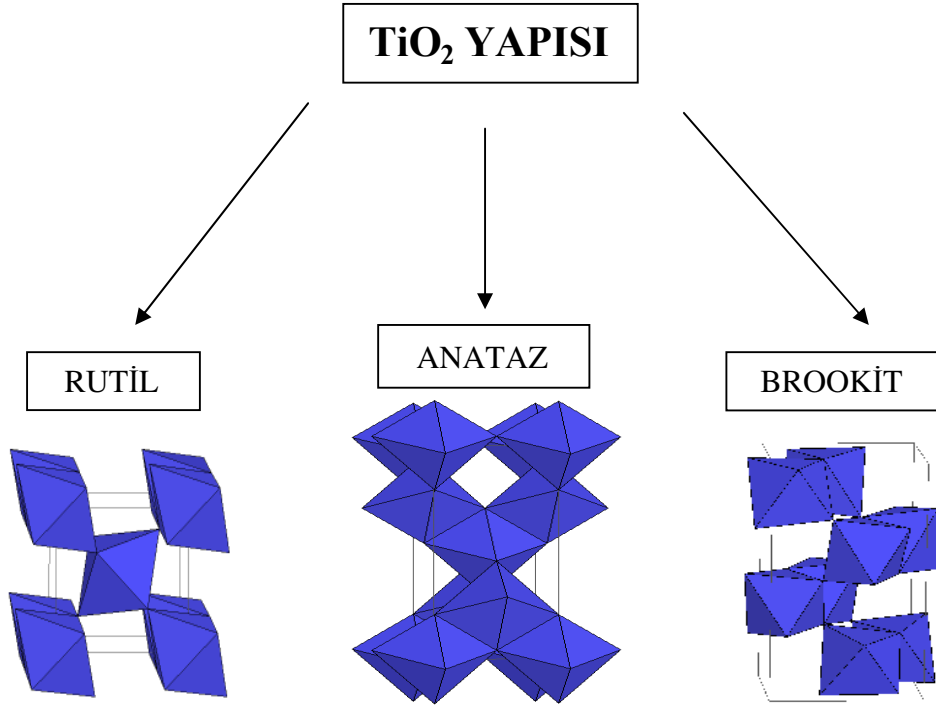
Titanyum dioksit sentetik bir pigmenttir (TiO_2) E171 gıda katkı maddesi koduyla bilinen bir gıda renklendiricisi ve nem tutucudur. Beyaz un, sofra tuzu, şeker, sakız, diş

macunu, sabun, deterjanlar, kimyasal ilaçlar, vitaminler, şekerleme, karbonat, kabartma tozu ve partikül halindeki gıdalar gibi birçok ürün titanyum dioksitle beyazlatılır. Işığ yansıtma, beyazlık, kapatıcılık gibi özelliklere sahip olduğu için boyalarda kullanılırken kalınlaştırıcı, beyazlaştırıcı, yağlayıcı ve güneş ışınlarını kesici özelliklerinden dolayı ise kozmetiklerde kullanılır. Nanoteknolojik boyalar, bütün tıbbi ilaçlar, renklendirici ve koruyucu (kaplayıcı) madde özelliğini titanyum dioksitten almaktadır. TiO_2 kalıcıdır ve biyolojik olarak parçalanmaz.

1.3. Fotokatalizör Olarak TiO_2

TiO_2 ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO_2 gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD’inde içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Titanyum dioksit su dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak kullanılır. TiO_2 ’in tehlikeli organik kimyasalları ve bazı inorganik kirleticileri giderimi araştırılmıştır. TiO_2 anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır (Şekil 1.2). Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmakta olup özellikle anataz formunda ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır.

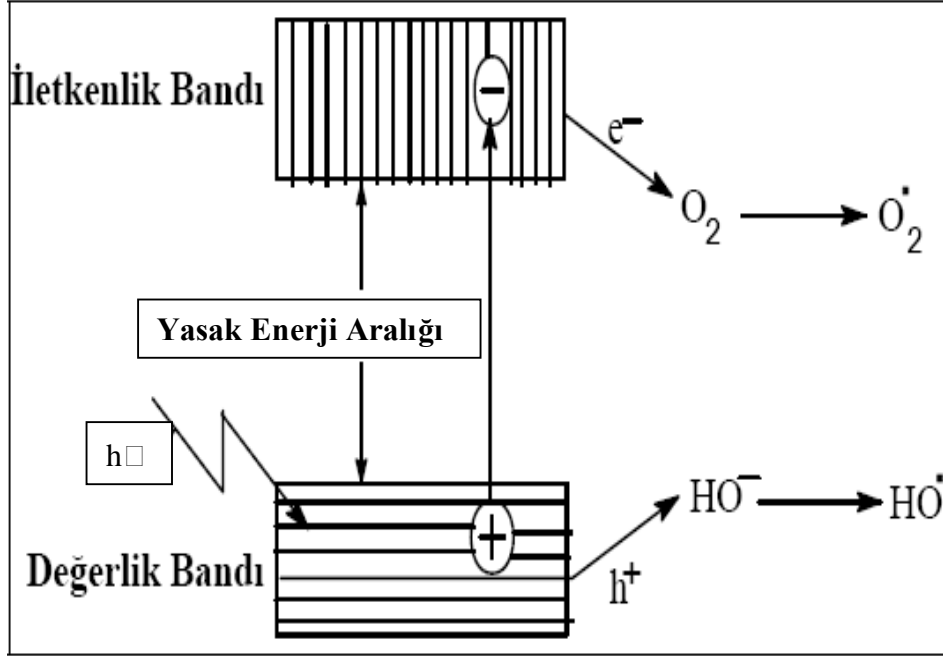


Şekil 1.2. TiO₂'in kristal yapısı

Çizelge 1.1. TiO₂'in kristal yapısının kimyasal özellikleri

TiO ₂			
	Rutil	Anataz	Brookit
Kütle	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Kristal yapı	Tet	Tet	Orth
Hacim	62.07	136.25	257.38
Molar hacim	18.693	20.156	19.377
Yoğunluk	4.2743	3.895	4.123

Fotokatalitik tepkimeler, band boşluğu büyük olan bir yarıiletkenin ışın yoluyla uyarıldıktan sonra yarıiletkende yük dağılımının ortaya çıkması ile meydana gelir (Şekil 1.3).



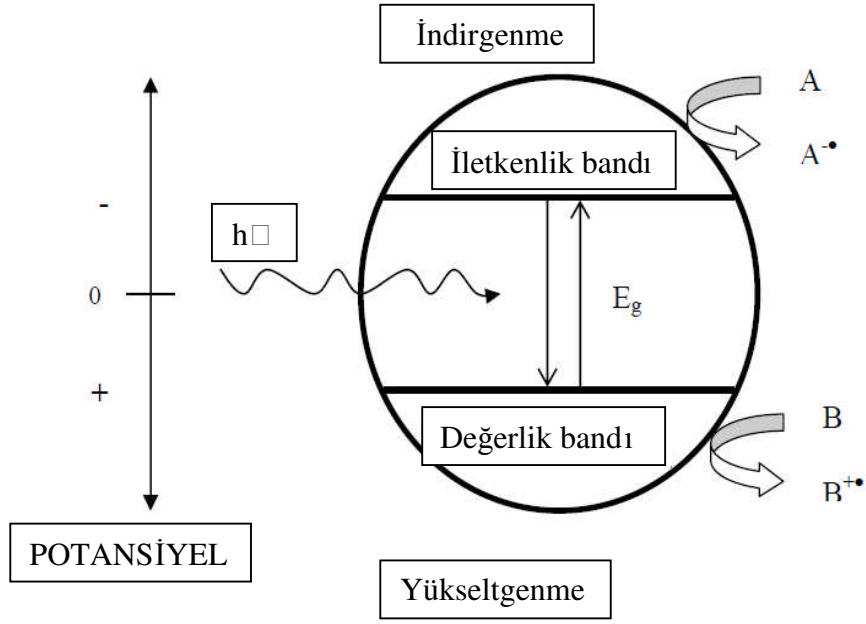
Şekil 1.3. Değerlik bandı ve iletkenlik bandına sahip yarıiletkendeki elektron-boşluk çifti oluşumu (Bahnemann, 2004).

Yarı iletkenlerle uygun enerjili fotonlar temas ettiği sürece değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi devam edecektir. Bu arada iletkenlik bandına geçen elektronlar tekrar değerlik bandına dönebilir. Bu elektron-çukur birleşmesi (rekombinasyon) olarak adlandırılır.

Bu mekanizma şöyle açıklanabilir, yarı iletkenin iletkenlik bandı (İB) ve değerlik bandı (DB) arasındaki enerji farkından daha yüksek $h\nu$ enerjili bir foton, yarı iletken yüzeyine düşürüldüğünde değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçerken ardında pozitif yüklü bir boşluk bırakır.

Şekil 1.3’de görüldüğü gibi iletkenlik bandı elektronları absorplanan oksijeni peroksit radikali anyonlarına dönüştürür ve oluşan peroksit radikali çeşitli yolları izleyerek $HO^\bullet$ radikallerine dönüşür (Al-Ekabi vd., 1992).

Fotokatalitik yöntem boyunca, süperoksit radikal anyonu ve hidroperoksit radikalini içeren diğer oksijen içeren radikaller de oluşur (Dionysiou vd., 2000). İletkenlik bandındaki elektron indirgeme yoluyla kirleticilerle doğrudan tepkime verebilir (Jones ve Watts, 1997). Deneysel koşullar altında, bir tepkime yolu diğerinden daha önemlidir denilemez. Genellikle bunda yarıiletkenlerin yüzeydeki substrat adsorpsiyonunun rol oynadığı kabul edilmektedir ve fotokatalitik yükseltgeme de önemli rol oynar.



Şekil 1.4. Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması
(A, indirgenebilir ve B, oksitlenebilir maddeler). (Bahnemann, 2004)

Şekil 1.4’de görüldüğü gibi TiO_2 içerisinde değerlik tabakası elektronlar (e^-) TiO_2 yüzey güneş enerjisine ($h\nu$) maruz kaldığında iletken (h^+) banda geçer ve değerlik tabakasında pozitif yüklü bir boşluk bırakır. İletken banttaki elektron ve değerlik bantta serbest kalan h^+ denklem 3’de verilen reaksiyon ile katalizör yüzeyinde hidroksil radikali ($\text{HO}^\bullet$) oluşturabilirler. Titanyum dioksit bünyesinde gerçekleşen olaylar denklem 4-8’de gösterilmiştir.



e^- reaksiyonları;



h^+ reaksiyonları;



Bu mekanizmalarda hem e^- reaksiyonları hem de h^+ reaksiyonları yükseltgen oksijenli reaktif türler üretmektedir. Buda genellikle organik yapıların yükseltgenme yoluyla parçalanmasına neden olur. Ancak unutmamak gerekir ki iletkenlik tabakasındaki elektron karşısında e^- alabilecek bir tür bulunduğunda elektron aktarmayla indirgemeye neden olur. Bu nedenle TiO_2 çift yönlü çalışan bir makine gibidir ve eş zamanlı olarak hem yükseltgenme hem de indirgenme gerçekleştirebilir. Yükseltgen türlerin üretimi çok daha fazla olmakla birlikte h^+ üretimi de iletkenlik bandındaki elektronların tüketimi ile orantılıdır. Unutmamak gerekir ki h^+ veya e^- lar ne kadar fazla tüketilirse (yükseltgenme veya indirgenme yoluyla) TiO_2 bu türleri tekrar üretecektir. Bu nedenle örneğin indirgeme yolunu güçlendirmek için ortama kurban organik türler ilave edilebilir.

Bu yöntemlerin deneysel, kinetik ve mekanistik yönleri hakkında değerli bilgiler veren çok önemli derleme makaleler son birkaç yıl içinde yayınlanmıştır (Demeestere vd., 2007; Blanco-Galvez vd., 2007; Czaplicka, 2006; Bahnemann, 2004; Pera-Titus vd., 2004; Carp vd., 2004; Venkatadri vd., 1993).

TiO_2 fotokatalitik uygulamalarda doğrudan katı tanecikleri halinde kullanılabilir veya bir yüzeye tutturulabilir. Doğrudan TiO_2 tozunun kullanıldığı sistemler süspansiyon sistemler olarak tanımlanmıştır. Bu sistemlerde fotokatalitik olarak giderilmesi düşünülen kirleticiyi içeren sulu çözeltiye TiO_2 belli oranlarda ilave edilir ve sürekli karıştırılan sistem bir ışın kaynağı ile ışınlanır. Süspansiyon sistemlerinde farklı araştırmacılar farklı TiO_2 oranlarını test etmiş olmalarına rağmen genel anlamda TiO_2 miktarının 2 g/L olduğu durumlarda en yüksek giderim oranlarının sağlandığı belirtilmektedir (Carp vd., 2004). Daha yüksek TiO_2 derişimlerinde süspansiyon çok yoğun olmakta ve ışığın çözelti içine geçişinde sorun yaşanmaktadır. Süspansiyon sistemlerinin tek dezavantajı giderim sonrasında micro veya nano boyutlu bu taneciklerin çözülden ayrılmasında yaşanan zorluklardır.

Çeşitli nano boyuttaki TiO_2 partikülleri farklı kaplama metotları ile yüzeylere tutturularak kullanılması TiO_2 partiküllerinin sudan tekrar ayrılması problemini ortadan kaldırmıştır. Fakat TiO_2 immobilize edilmiş bu yüzeylerin hava ve su kirliliği uygulamasında TiO_2 'nin sudan ayrılması problemini çözse de TiO_2 'in güneş enerjisini kullanma potansiyelini azaltmıştır (Vinodgopal vd., 1994).

TiO_2 'in sabitlenmesinden dolayı kirleticilerle temas alanı azalmakta ve böylece film halindeki TiO_2 , süspansiyon haldeki TiO_2 'e göre daha az etkin gibi görünmektedir. Ancak bu sistemde bazı avantajları vardır. Bakteriyal kirleticiler için dezenfeksiyon zamanını

azaltma ve basit solar dezenfeksiyonda bozunamayan kimyasalları yok etme gibi avantajları vardır.

Çeşitli yüzeylerde TiO_2 filmi oluşturmak kaplama ve aktivasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir. İlk kaplama aşaması titanyumun çeşitli yüzeylere tutturulması ile gerçekleşirken ikinci aşamada ise yüzeylere tutturulmuş titanyumun oksitlenerek TiO_2 oluşturulmasıyla aktivasyonu gerçekleşmektedir. Bundan dolayı pek çok araştırma yüzey kaplama metotları geliştirilerek fotokatalitik arıtma veriminin iyileştirilmesine odaklanmıştır. Bunlar arasında daldırma kaplama, sol-gel metodu, teflon reaktörde film oluşturma, katalitik buhar yöntemi ile oksit tabakası oluşturma, elektrokimyasal, termal, elektroforetik, spreycaplama, lazer kaplama, hidrotermal kaplama literatürde geliştirilen kaplama yöntemleridir (Matthews vd., 1988; Zeltner vd., 1993; Mikula vd., 1992; Fernandez vd., 1995). İnce şeffaf filmlerle fotokatalitik çalışmalarda önemli olan kaplama çözeltisi içerisinde dağılan TiO_2 partiküllerinin kaplamanın yüzeyine taşınarak yüzeyin hidrofilik ve fotokatalitik özellik kazanmasının sağlanmasıdır (Sayılkan vd., 2006).

Bu adımlar sonucunda elde edilecek filmin fotokatalitik verimi;

- a) TiO_2 nano partiküllerinin enerji ve kristal yapısına,
- b) oluşturulan filmin porozitesine,
- c) nano partiküllerinin ve filmin boyut ve morfolojik yapısına,
- d) kaplanılan malzemenin özelliğine bağlıdır.

TiO_2 'nin yüzeyinde Ag, Pt, Pd ve Au gibi metallerin tutunması, TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini daha da artırmaktadır (Litter, 1999). Endüstriyel uygulamalar için, düşük fiyatlı ve hazırlanmasının kolay olması nedeniyle özellikle gümüş uygundur (Suh vd., 2004; Vamathevan vd., 2002). Tran ve arkadaşları (2006) çeşitli organiklerin bozundurulmasında Ag'nin etkisini araştırmışlardır. Ag varlığının organik bileşik bozundurulmasında pozitif bir etki yarattığı sonucuna varılmıştır. Bu fotoaktivite artışına sebep olarak, ışınlama süresince gümüş iyonlarının elektron tuzağı gibi davranması gösterilebilir (Sclafani ve Herrmann, 1998; Vamathevan vd., 2004). Ortamda Ag'ün varlığı, hazırlama metotuna bağlı olarak TiO_2 'in yüzey alanını artırarak da fotoaktiviteyi artırabilir (Herrmann vd., 1997). Bazı durumlarda gümüş yüklemesinin olumsuz sonuçlara da yol açtığı ve fotokatalitik aktivitede her hangi bir iyileşme olmadığı da belirtilmektedir (Dhananjeyan vd., 1997).

1.4. Fotokatalitik Sistemlerde Cr(VI) Gideriminde Literatür Özeti

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

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

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

Yang ve Lee (2006) tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise Cr(VI) iyonlarının humik asit varlığında Cr(III)'e indirgenmesi araştırılmıştır. Cr(VI) çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L alınmıştır. Bu çalışmada TiO_2 dozu 2,5 g/L oluncaya kadar Cr(VI) giderimi artmış ancak 3 g/L üzerine çıktığında azalmıştır. Ortamda humik asitin bulunması Cr(VI) indirgenmesini artırmış ve bu artış humik asit derişimindeki artışla orantılı olmuştur.

Bir başka çalışmada Kavita ve arkadaşları (2007), güneş ışığı altında TiO_2 süspansiyonları kullanarak Cr(VI)'nın Cr(III)'e için fotokatalitik giderimini araştırmıştır. Bir laboratuvar ölçekli parabolik oluk kollektör farklı reaksiyon koşulları altında atık su arıtmada fotokatalitik reaksiyon uygulama için test edilmiştir. Cr(VI) giderimine reaksiyon şartlarının etkisi, farklı pH değerleri, farklı TiO_2 dozları ve değişen dozlarda sitrik asit etkisi araştırılmıştır. Aynı çalışmada fotokatalistin yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Giderim oranı organik katkı maddesi, TiO_2 dozu ve azalan pH konsantrasyonun artması ile giderek arttığı saptanmıştır. Cr(VI) çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L ile 20 mg/L arasında değiştirilmiştir. Cr(VI)'nın Cr(III)'e tamamen giderimi, pH 2'de 2 saat ve

çok düşük katalizör konsantrasyonu içinde sağlanmıştır. Yeni çalışmalar bu katalizörün düşük Cr(VI) konsantrasyonları için 2-3 kez kullanılabileceğini göstermiştir.

Xu ve arkadaşları (2007), TiO_2 (2 g/L) süspansiyon reaktör sisteminde 350nm'lik bir lamba kullanılarak Cr(VI) ve dibutilftalatın giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada 160 μM 'lık Cr(VI) çözeltisi pH=3'de 36 μM dibutilftalatın varlığında indirgenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ortamda bir organik türün bulunmasında Cr(VI)'nın indirgenmesi önemli şekilde arttığı tespit edilmiştir.

Wang ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan bir başka çalışmada, çözünmüş organik türlerin etkileri ve farklı TiO_2 fotokatalizörlerin üzerinde Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi araştırılmıştır. Çevresel atık sular içindeki toksik Cr(VI) iyonları Cr(III)'e indirgenerek uzaklaştırılmıştır. Böylece, TiO_2 katalizörlerinin üzerinde Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi, hem organik bileşiklerin varlığında hemde yokluğunda araştırılmıştır. TiO_2 katalizörü, fotokatalitik aktivite ve fotokatalitik yüzey alanını ayarlamak için farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Test edilen koşullar altında, Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi birinci dereceden bir kinetik reaksiyon olarak davranmıştır. Herhangi bir organik türün yokluğunda, Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi için hız sabiti (k_{Cr}), kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişmiştir. Fakat organik bileşiklerin varlığında, Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi için hız sabiti (k_{Cr}) artmış ancak bu artış kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi ve organik bileşikler arasındaki sinerjik etki ve geniş yüzey alanı ile bağlantılıdır. Bu sonuçlar, herhangi bir organik bileşiğin yokluğunda fotokatalizörün etkinliğinin hem kristal yapısı hemde spesifik yüzey alanı ile ilişkiliyken organik bileşiklerin varlığında 20 μM Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi sinerjik etkisi ile ilişkili olduğu görülmüştür.

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

Jung ve arkadaşları (2009), sulu TiO_2 süspansiyonları içinde Cr, Cu ve hümik asit uzaklaştırması için TiO_2/UV ve $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{kimyasal oksidan}$ işlemlerinin etkinliğini

araştırmışlardır. Humik asit ve tehlikeli ağır metallerin TiO_2/UV tarafından gideriminde reaksiyon oranı (k) sadece UV veya sadece TiO_2 'e göre daha yüksek bulunmuştur. 20 mg/L hümik asit ve Cr(VI) 'nın nötr pH değerlerinde elde edilen giderim verimi bazik pH değerlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. 0,1-0,3 g/L TiO_2 derişim aralığında içinde tehlikeli ağır metallerin ve hümik asitin reaksiyon hızı (k), TiO_2 dozu artıkça artmıştır. Ancak bir TiO_2 dozunun 0,3 g/L'den daha yüksek olduğunda sulu çözelti içine UV ışınlarının geçişinin engellenmesi etkisi nedeniyle giderim veriminin düştüğü rapor edilmiştir. TiO_2/UV sistemi içine ilave oksidanların eklenmesi bozulma verimliliğinde bir artış gösterdiği de belirtilmektedir.

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

Yang ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, Cr(VI) 'nın fotokatalitik giderimi sitrik asit varlığında WO_3 katkılı TiO_2 nanotüp üzerinde başarıyla gerçekleştirilmiştir. WO_3 katkılı TiO_2 nanotüp dizileri peroxotungstic asit ile önceden yüklenmiş anodik titania nanotüpleri (NT) olarak üretilmiştir. Cr(VI) 'nın fotoindirgenmesi içinde önemli bir rol oynayan sitrik asit, giderim için elektron verici olarak kullanılmıştır.

Cr(VI) 'nın fotokatalitik giderimi için ortamda bulunan metanol, EDTA, sitrik asit ve okzalit gibi organik türlerin varlığının giderimi oldukça etkilediği literatürde araştırılmış ve yapılan çalışmalar yukarıda verilmiştir. Fakat Cr(VI) 'nın fotokatalitik giderimini en etkili bir şekilde EDTA ve sitrik asit arttırdığından çalışmalar bu maddeler üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

1.5. Polikaprolakton

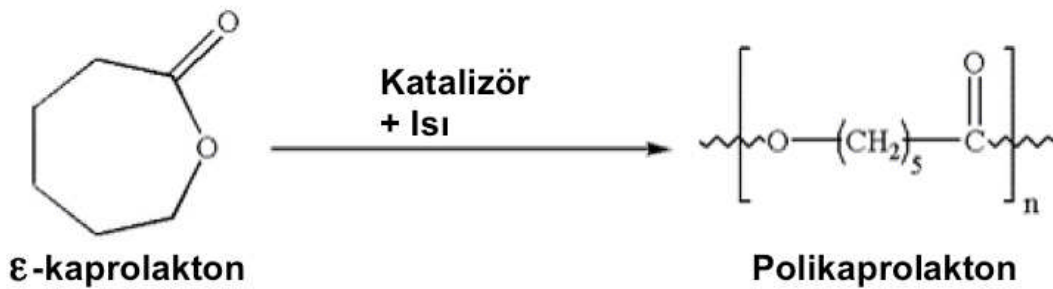
Polimerler günlük yaşamda kullandığımız paketleme, ev eşyaları, inşaat malzemeleri, boyalar, plastik tabakalar gibi pek çok materyalin yapısında kullanılmaktadır. Bu tür materyallere kendi kendini temizleme özelliğini kazandırmak ekstra kazançlar getirecektir. Biyobozunur polimerler enzimatik yolla parçalanabilen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

Doku iskelesi uygulamalarında kullanılan sentetik polimerler içinde yer alan poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), hidrofobik, biyobozunur alifatik bir poliesterdir. PCL genellikle ϵ -kaprolaktonun halka-açılma polimerizasyonu ile hazırlanır. Biyobozunurluk çalışmalarında substrat ve kontrollü ilaç salım sistemlerinde matris olarak kullanılmaktadır. PCL'nin *in-vivo* ortamda bozunması poli (α -hidroksi asit)'den daha yavaş olduğu için 1-2 yıla varan uzun süreli kontrollü salım cihazı olarak kullanımı daha caziptir. PCL'nin ilaç salım sistemleri dışındaki çalışmalarda kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Bunlar arasında doku mühendisliği ile yapay deri üretimi (düz film halinde), üretral stentlerin kaplanması, kas-iskelet doku mühendisliği uygulamaları ve en önemlisi osteoblast ve fibroblast hücre üremesi için destek malzemesi (doku iskelesi) olarak kullanımı sayılabilir. Dondurarak kurutma tekniğiyle üretilen PCL doku iskelelerinin kondrosit hücre kültüründe kullanımı şu an için dikkati çeken doku mühendisliği uygulamaları arasındadır. Son zamanlarda yumuşak doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmak üzere elektro-eğirme tekniği ile PCL fiberler üretilmiştir. Literatürde çeşitli araştırmacılar ısıyla baskılama ve partikül uzaklaştırma tekniğiyle gözenekli, mikro/desenli PCL doku iskeleleri hazırlamış ve geliştirdikleri bu doku iskelelerini damar doku mühendisliği uygulamalarında

kullanılmışlardır. PCL, erime sıcaklığının düşük olması nedeniyle kolaylıkla proses edilebilmektedir. Mekanik özellikleri ve enzimatik olmayan bozunurluğu (hidrolizle bozunur) PCL'nin kristalin yapısıyla düzenlenebilir. Fakat PCL, sınırlı biyoaktivitesi, hidrofobik ve yüksüz oluşu, bakteri-aracılığıyla bozunurluğa hassasiyeti gibi dezavantajlara sahiptir.

Alifatik bir poliester olan sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 10000 ve 80000 arasında değişen PCL'un (ϵ -kaprolakton) erime noktası, T_d , kristalin yapısına bağlı olarak, 59-64 °C aralığında değişmektedir (Sinha vd., 2004). Camsı geçiş sıcaklığı, T_g , -60 °C civarında olan bu yarı kristalin polimer, oldukça düşük camsı geçiş sıcaklığı nedeniyle oda sıcaklığında kauçuğumsu bir yapıya sahiptir. Diğer yaygın alifatik poliesterlerle karşılaştırıldığında, PCL'un bu özelliği alışılmışın dışındadır. PCL'un bir diğer sıradışı özelliği ise yüksek termal kararlılığıdır. Diğer alifatik poliesterlerin bozunma sıcaklıkları (T_{boz}) 235 ve 255 °C arasında değişirken, PCL'a ait T_{boz} , 350 °C civarındadır (Pachence and Kohn, 2000).

Şekil 1.5'de görüldüğü gibi PCL, ϵ -kaprolaktonun, 170 °C'de, azot atmosferinde, dibutil kalay oksit (Bu_2SnO) katalizörünün varlığında gerçekleşen, halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmektedir (Iroh, 1999). Ayrıca ϵ -kaprolakton, çok sayıda farklı monomerle de (etilen oksit, stiren, metil metakrilat, vinil asetat vb.) kopolimerler oluşturabilen bir yapıya sahiptir.



Şekil 1.5. ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile PCL sentezi.

PCL, tetrahidrofuran (THF), kloroform, toluen, diklorometan ve benzen gibi birçok çözücü içinde çözünebilmektedir. Aseton, asetonitril, dimetilformamid ve etil asetat gibi çözücüler içinde oldukça düşük çözünürlüğe sahip olan bu polimer alkol, petrol eteri ve dietil eter içinde çözünmemektedir (Sinha vd., 2004).

Biyobozunur bir polimer olan PCL'un bu özelliği ilk defa 1973'te keşfedilmiştir (Gross and Kalra, 2002). Fizyolojik koşullar altında (insan vücudu gibi) yapısındaki ester bağlarının hidrolizi ile bozulan PCL, hidrofobik yapısına ve yüksek kristalinitesine bağlı olarak, daha yavaş bozunmaya uğrar, dolayısıyla fiziksel özelliklerini daha uzun süre koruyabilir (Kweon vd., 2003; Agrawal and Ray, 2001).

Polimerler üzerine TiO_2 ince filmleri kaplanması son yıllarda ilgi alanı haline gelmiştir. Bu şekilde polimerik materyale fotokatalitik özellikler kazandırılabilir. Dolayısıyla yukarıda bahsedilen biyobozunur özelliklere ek olarak fotokatalitik özellikler de kazandırılmış olur. Ancak mevcut ince film kaplama yöntemlerinin bir çoğu materyal yüzeyinde nano boyutlu film tabakası üretmek üzere ve bu film tabakasının yüzeyde kalıcılığını artırmak amacıyla yüksek sıcaklık kalsinasyonunu gerektirir. Örneğin sol jel yönteminde titanyum izopropoksit solüsyonu kaplanacak materyal üzerine püskürtme veya daldırma şeklinde uygulanır. Anorganik TiO_2 nano yapıyı elde etmek için kaplama yapılmış materyal 300-1000 $^{\circ}C$ 'de ısıtma işlemine tabi tutularak kalsine edilir. Bu işlem sırasında organo metalik titanyum izopropoksit yapısı anorganik nano yapılı TiO_2 kristallerine dönüşür. Polimer için bu işlem düşünüldüğünde kısıtlayıcı nokta kalsinasyon aşamasıdır. Zira pek çok polimer yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır ve kalsinasyon için uygun değildir. Bu dezavantaj göz önüne alındığında polimerlere fotokatalitik özellikli TiO_2 nano yapıların doğrudan yüklenmesi bir alternatif olarak düşünülebilir. Bahsedilen yükleme işlemi polimerin içine ve yüzeyine uygulanabilir.

TiO_2 nano parçacıkları polimerizasyon sırasında doğrudan polimer içine belli oranlarda katılabilir veya yüzeyine spreyl şeklinde uygulanabilir. Literatür araştırması TiO_2 'nin polimere yüklenmesi ile ilgili bazı çalışmaların bulunduğunu göstermiştir. Chun ve arkadaşları (2008) spreyl yöntemini kullanarak PET ve PMMA yüzeyine TiO_2 nano parçacıklarını yüklemişlerdir. Ancak bu yöntemde polimerleşme sonrası yükleme yapıldığı için nano parçacıkların yüzeydeki tutunma oranları ve kararlılığı düşüktür. Bir başka çalışmada ise (Chen vd., 2009) TiO_2 nano parçacıklarını magnetik PMMA mikro kürecikleri içine yüklemişler ve elde ettikleri materyali sulu çözeltideki dimetil ftalatın giderimi için kullanmışlardır. Ancak bu çalışmada da TiO_2 'in oranı oldukça yüksek tutulduğundan bu daha çok TiO_2 polimer kompoziti gibi düşünülmektedir. PEG poliüretan polimerinin yüzeyine TiO_2 yüklemesi yapılan materyal çözelti polimerizasyon tekniği ile elde edilmiş ve mükemmel antibakteriyal özellikleri rapor edilmiştir (Shah vd., 2008). Benzer şekilde izotaktik propilen için TiO_2 yüklemesi de eritme prosesi ile yapılmış ve

elde edilen polimerik materyalin önemli derecede antibakteriyal özelliklere sahip olduğu bulunmuştur.

Polimer içine veya yüzeyine TiO_2 yüklenmesi yapılmış PCL ile boyar madde olan metilen mavisinin giderimi üzerine bir çalışma henüz literatürde yer almıştır (Sökmen vd., 2011). Üretilen materyal hem boyayı etkin bir şekilde sulu ortamdan gidermiş hem de fotokatalitik olarak bozundurmuştur. Bu iki önemli özelliğin yanı sıra biyobozunur özelliğinden dolayı polimer atıkları da doğada bakterilerce kolayca parçalanabilmektedir.

1.6. Amaç

Bu tez kapsamında su içindeki Cr(VI) iyonlarının fotokatalitik indirgenme yoluyla giderimi hedeflenmiştir. TiO_2 sulu süspansiyonlarının kullanıldığı bu tür çalışmalar literatürde mevcuttur. Ancak optimize edilmiş şartlarda 20 ppm Cr(VI) çözeltisinin ($\text{TiO}_2 = 2 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 2$) ve uzun dalga boylu ışın kaynağı ile giderimi bu tez kapsamında çalışılmıştır. Buradaki amaç ışınlama için UV ışınlarından ziyade görünür bölge ışınlarının etkinliğini test etmektir. Ayrıca ortamda Cr(VI) ile aynı derişimde (20 ppm) EDTA ve sitrik asit varlığında giderimin nasıl etkileneceği de araştırma hedefleri içindedir.

Tezin bir başka amacı ise süspansiyon çalışmalarına paralel olarak içine veya yüzeyine TiO_2 yüklenmiş olan PCL ile Cr(VI) 'nın fotokatalitik giderimidir. Ancak burada süspansiyon çalışmalarından farklı olarak daha düşük derişimli Cr(VI) başlangıç derişimleri test edilecektir. Ortamda sitrik asit varlığında indirgenme oranlarının belirlenmesi de amaçlanmıştır.

2. MATERYAL-METOT

Kroma ait bazı fizikokimyasal özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bu çalışma boyunca 20, 5 ve 1,5 ppm’e karşılık gelen Cr(VI) çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler primer saflıktaki $K_2Cr_2O_7$ ’dan hazırlanmıştır.

Çizelge 2.1. Kromun fizikokimyasal özellikleri.

Adı	Formülü	E.N ($^{\circ}C$)	K.N ($^{\circ}C$)	Yoğunluğu ($g.cm^{-1}$)	Erime ısısı ($kJ.mol^{-1}$)	Buharlaşıma ısısı ($kJ.mol^{-1}$)	Özgül ısı kapasitesi i ($J.mol^{-1}.K$)
Krom	Cr	1907	2671	7,19	21	339,5	23,35 ($25^{\circ}C$)

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

Çizelge 2.2. Kullanılan kimyasal maddeler, formülleri ve markaları.

Kimyasal Madde	Formülü	Firma
Potasyum dikromat	$K_2Cr_2O_7$	Sigma
Difenil karbazit	$C_{13}H_{14}N_4O$	Sigma
Titanyum dioksit	TiO_2	Merck
Fosforik asit	H_3PO_4	Sigma
Etilendiamintetraasetikasit(EDTA)	$[CH_2N(CH_2CO_2H)_2]_2$	Merck
Sitrik asit	$C_6H_8O_7$	Merck
Aseton	C_3H_6O	Merck
Kloroform	$CHCl_3$	Merck
Polikaprolakton(PCL)	$-[(CH_2)_5C(O)O]-$	Capa

2.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar ve markaları Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Kullanılan cihazlar ve markaları.

Cihaz Adı	Marka
UV-Visible Spektrofotometresi	DR LANGE CADAS 200
UV Lambası	ENF-260/C/FE ($\lambda=254\text{nm}$); Kolorlux H400/40, 400W, Hungary 0303 ($\lambda=365\text{nm}$)
Sprey Tabancası	ASTRO-TİPO E70 (Türkiye)
Terazi	SARTORIUS
pH metre	HANNA
Santrifüj	SIGMA 3-16 P
Etüv	NÜVE FN 120
Magnetik Karıştırıcı	CHILTERN HOTPLATE HS31
SEM	PHILIPS
ATR-FTIR	NICOLET MAGNA-IR 860

2.3. Kalibrasyon ve Ölçüm

Deneyisel çalışmalar sırasında absorpsiyon değerleri Dr. Lange 21 spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Numune ve standart çözeltilerdeki Cr(VI) analizi, direk fotometrik yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Gajghate vd., 1992). Bu yöntem fosforik asit (H_3PO_4) ile Cr(VI) içeren örnek çözeltinin pH’sı 2’ye ayarlandıktan sonra difenil karbazit ile renklendirilmesine dayanır. Çözelti absorbansı UV spektrofotometresinde 540 nm’de okunur. Direk fotometrik yöntemde kullanılan reaktiflerin hazırlanışı aşağıda verilmiştir.

Reaktiflerin Hazırlanışı

- Stok Cr(VI) çözeltisi: 100 ppm’lik 500 mL Cr(VI) çözeltisi distile su içinde hazırlanmıştır. Bunun için 0,1413 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ analitik terazide tartılıp son hacim distile su ile 500 mL’ye tamamlandı. Çözeltinin pH’ını 2’ye ayarlamak için fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisi kullanıldı.
- Fosforik asit çözeltisi (H_3PO_4): Derişik fosforik asit kullanıldı.

- c. Difenil karbazit çözeltisi: Duyarlı bir terazide 250 mg difenil karbazit tartıldı ve 50 mL'ye aseton ile tamamlandı.

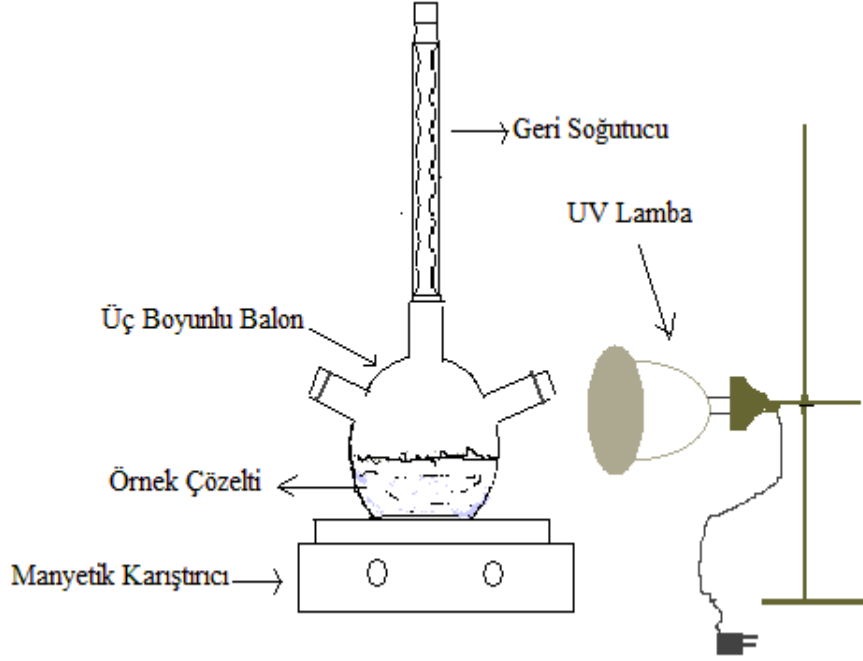
Kalibrasyon Standartlarının Hazırlanması:

Numunelerdeki Cr(VI) derişimlerinin saptanmasına geçilmeden önce 100 ppm Cr(VI) çözeltisinden ara stok çözeltisi olan 10 ppm 50 mL Cr(VI) çözeltisine geçildi. Belirlenen standartlara karşılık gelen her bir örnek (0 ppm; 0,1 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm; 1,5 ppm; 2 ppm) 10 mL'ye distile su ile tamamlandı. Örneklerin üzerine asidik ortamı sağlayabilmek için literatür verilerine dayanılarak H_3PO_4 eklenerek pH=2'ye ayarlandı. Her bir tüpe 2 mL difenil karbazit reaktifi ilave edilerek çözelti 50 mL'ye tamamlandı. Belirlenen standartlar için her bir örneğin 540 nm'de absorbans değeri belirlendi ve kalibrasyon grafiğı çizildi. Yapılan tüm çalışmalar 3 tekrar olarak yapıldı ve elde edilen sonuçların ortalaması alındı.

2.4. TiO_2 /UV Süspansiyon Sistemi ile Cr(VI)'nın Giderimi

Yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle saf anataz formundaki TiO_2 (%99,0 saflıkta Merck Aldrich, Almanya) doğrudan kullanılmıştır. Anataz formundaki TiO_2 dikey olarak kristallenmiş bir yapıya sahiptir ve rutil formundan farklı özelliklere sahiptir. Anataz kristalinin ortalama partikül çapı 325 mesh (~ 44 nm) dolayındadır.

Fotokatalitik giderim deneylerinde 20 ppm'lik Cr(VI) çözeltisi ile çalışılmıştır. Deneye ait düzenek Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Fotokatalitik süspansiyon ışınlama düzeneği

Işınlamada ENF-260/C/FE ($\lambda=254\text{nm}$) ve Kolorlux-H400/40, 400W, Hungarry 0303 ($\lambda=365\text{nm}$) lambaları kullanılmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerden 20 ppm derişimli 100 mL çalışma çözeltisi hazırlanarak H_3PO_4 ile $\text{pH}=2$ 'ye ayarlandı. Daha sonra çözelti üç boyunlu balona alınarak geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile bir süre karıştırıldı. Bu çözeltiliye derişimi 2 g/L olacak şekilde TiO_2 eklendikten sonra karıştırılarak bu çözeltilerden ışınlama yapmadan veya ışınlama yaparak belirli zaman aralıklarında bir tüpe 5 mL örnek alınmış ve katı TiO_2 'ten ayırmak için santrifüjlenmiştir. Ayrılan çözeltilerden 2,5 mL alındı, üzerine 1mL difenil karbazit çözeltisi ilave edilerek renklendirildi ve çözelti 25 mL'ye tamamlanarak 540 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde absorpsiyonu ölçüldü. Başlangıçtaki derişimleri üzerinden yüzde giderim oranları hesaplandı. Aynı sistem Cr(VI) ortamda EDTA (20 ppm) veya sitrik asit (20 ppm) varlığında tekrarlandı.

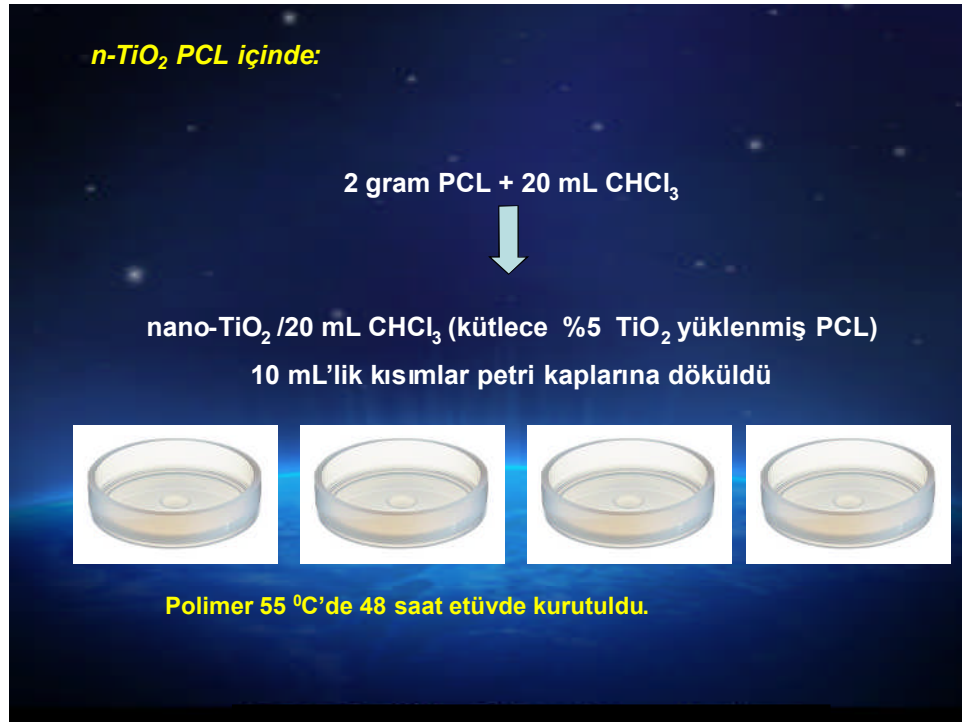
2.5. PCL'in Hazırlanması

PCL'un hazırlanmasında çözelti polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bunun için ϵ - kaprolaktonun (CAPA 6800 Perstop, Cheshire, İngiltere) kloroform (CHCl_3) içindeki çözeltileri hazırlanarak polimerleşmesi için petri kaplarına dökülerek çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır.

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

2.6. PCL İçine n- TiO₂'nin Yüklenmesi

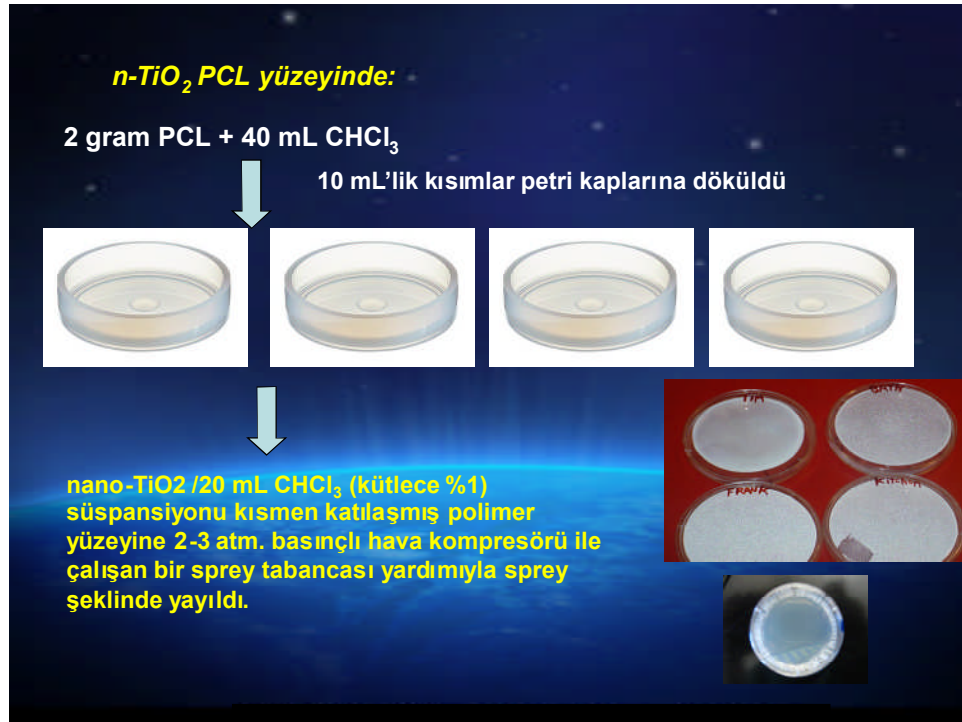
Kısaca 2 gram ϵ -kaprolakton granülleri 20 mL CHCl₃ içinde çözüldü. Başka bir cam kap içine 20 mL kloroform alınarak polimerin kütlege %5'i oranında 44 nm tanecik boyutlu TiO₂ (Merck Darmstad) kloroform içinde çok şiddetli şekilde çalkalanarak dağıtıldı. Daha sonra polimer çözeltisiyle TiO₂ süspansiyonu hızlı bir şekilde karıştırılarak TiO₂ taneciklerinin polimer içinde tamamen dağıtılması sağlandı. 20 dakika süreyle karıştırılmaya devam edildi ve karışım 10 mL kısımlar halinde petri kaplarına (7,5 cm çaplı) döküldü. Kapların ağzı kısmen açık tutularak kloroformun yavaş yavaş uçması sağlandı. Daha sonra polimerler etüv içinde 48 saat tutularak 55 °C'de kurutuldu. Hazırlanan materyal 5 ve 1,5 ppm Cr(VI) çözeltilerinin giderimi için kullanıldı. Kurumuş olan polimer istenen kütlelerde ve boyutlarda kesilerek fotokatalitik giderim çalışmalarının yapıldığı kuvars kaplara yerleştirilerek giderim oranları belirlendi.



Şekil 2.2. PCL içine kütlege farklı oranlarda n- TiO₂ yüklenmesi.

2.7. n- TiO_2 'nin PCL Yüzeyine Yüklenmesi

2 gram E-kaprolakton granülleri 20 mL kloroformda çözüldü. Başka cam kap içinde polimerin kütlece %1'i oranında 44 nm tanecik boyutlu TiO_2 şiddetle kloroform içinde dağıtıldı. Polimer çözeltisi 10 mL'lik kısımlar halinde petri kaplarına döküldü. Ve ağızları kısmen açık tutularak kloroformun uzaklaşması sağlandı. Ancak bu buharlaşma polimerin katılaşmaya başladığı noktaya kadar sürdürüldü. Ve yüzeyine hazırlanmış olan TiO_2 süspansiyonu yüksek basınçlı kompresör yardımıyla (2-3 atm) sprey tabancası kullanılarak polimerin yüzeyine püskürtüldü. Daha sonra polimer kurumaya bırakıldı ve 55 °C'de 48 saat süreyle kurutuldu. 5 ve 1,5 ppm Cr(VI) çözeltileri için kullanıldı.



Şekil 2.3. PCL yüzeyine kütlece %1 oranında n- TiO_2 yüklenmesi.

2.8. Polimerin Yüzey Analizi ve Karakterizasyonu

Hazırlanan polimerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips ve ATR-FTIR, Nicolet Magna-IR 860) yöntemleriyle belirlendi.

2.9. n- TiO₂ Yükl nmiř PCL ile Cr(VI) Giderimi

Üretilen n- TiO₂ y kl nmiş PCL ile Cr(VI) giderimi için bir seri deney yapılmıştır. Farklı derişimlerdeki Cr(VI)   z lteleri için deneyler ayrı ayrı yapıldı. Cr(VI)   z ltisi, içinde PCL  rneęi bulunan kuars kaplara alındı. Ağzı kapalı şekilde yaklaşık 10 cm uzaklıktaki lamba ile (ENF-260/C/FE, $\lambda=254$ nm veya Kolorlux H400/40, 400W, Hungary 0303, $\lambda=365$ nm ile ışınlandı. Belli peryotlarda ışınlama sonrası ortamda kalan Cr(VI) derişimi direkt kolorimetrik yöntemle belirlendi. Bunun için öncelikli ışınlamaya bırakılan Cr(VI)   z ltisinden belli zaman aralıklarında 2,5 mL örnek balon jojeye alındı, üzerine 1 mL difenil karbazit reaktifi ilave edilerek distile su ile 25 mL'ye tamamlandı. Daha sonra absorbansı ölçüldü ve Cr(VI) derişimi kalibrasyon grafiğinden belirlendi. Başlangıçtaki Cr(VI) derişimleri üzerinden yüzde giderim oranları hesaplandı.

3. BULGULAR

Süspansiyon çalışmalarında Cr(VI)'nın giderimi için (20 ppm), pH=2'de, EDTA ve sitrik asit varlığında giderim çalışmaları yapılmış olup sonuçlar aşağıda verilmiştir. PCL çalışmalarında ise daha düşük Cr(VI) derişimlerinde (5 ve 1,5 ppm), pH=2'de ve sitrik asit varlığında giderim çalışmaları yapılmıştır.

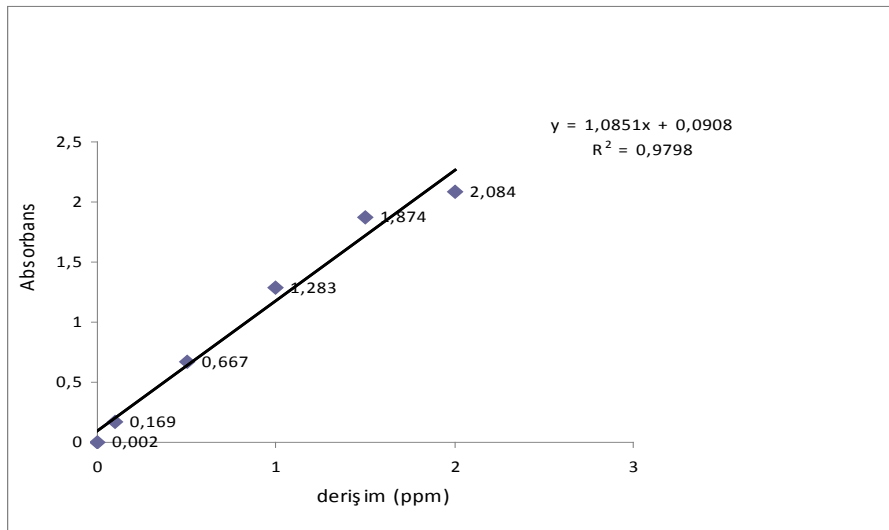
Her bir ilgili Cr(VI) derişimi için UV verilerinden giderim hesaplamaları yapılırken aşağıda yer alan %Giderim eşitliği kullanılmıştır. Hesaplanan % giderim sonuçları aşağıda detaylarıyla tartışılmıştır.

$$\%Giderim = \frac{0.dk.daalınanörneğinabsorbansı - 30.dk.daalınanörneğinabsorbansı}{0.dk.daalınanörneğinabsorbansı} \times 100 \quad (9)$$

$$\frac{C}{Co} = \frac{30.dk.da kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklem yardımıyla hesaplanan derişim}{0.dk.da kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklem yardımıyla hesaplanan derişim} \quad (10)$$

3.1.20 ppm Cr(VI)'nınTiO₂Sulu Süspansiyon Çalışması Bulguları:

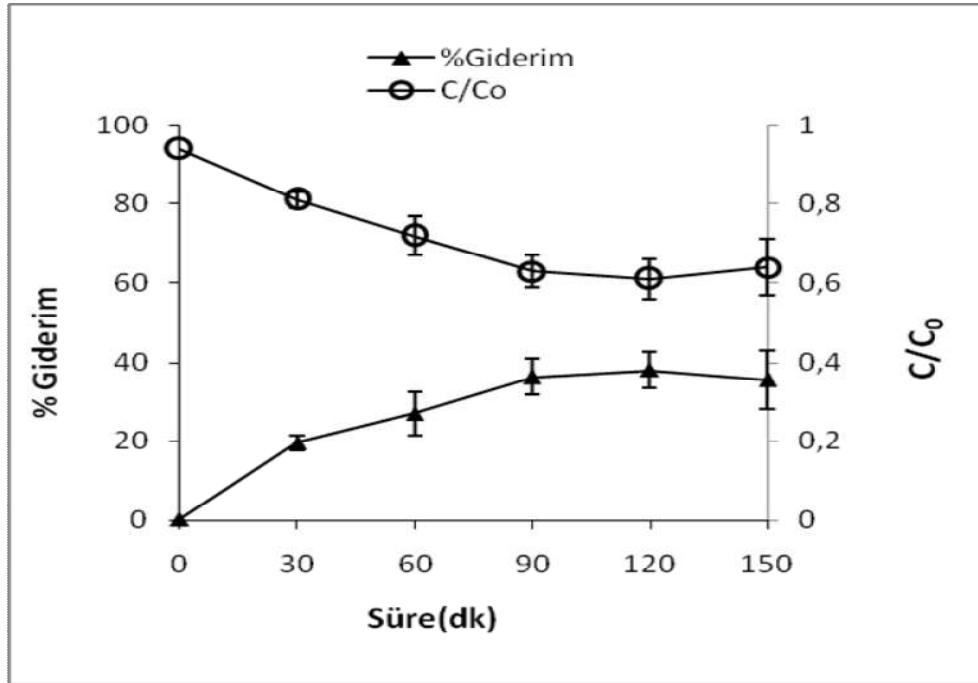
Çalışmanın bu kısmında Cr(VI) derişiminin belirlenmesinde 0-2 ppm aralığında hazırlanmış olan kalibrasyon grafiği kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Farklı derişimlerde Cr(VI)'nın kalibrasyon grafiği

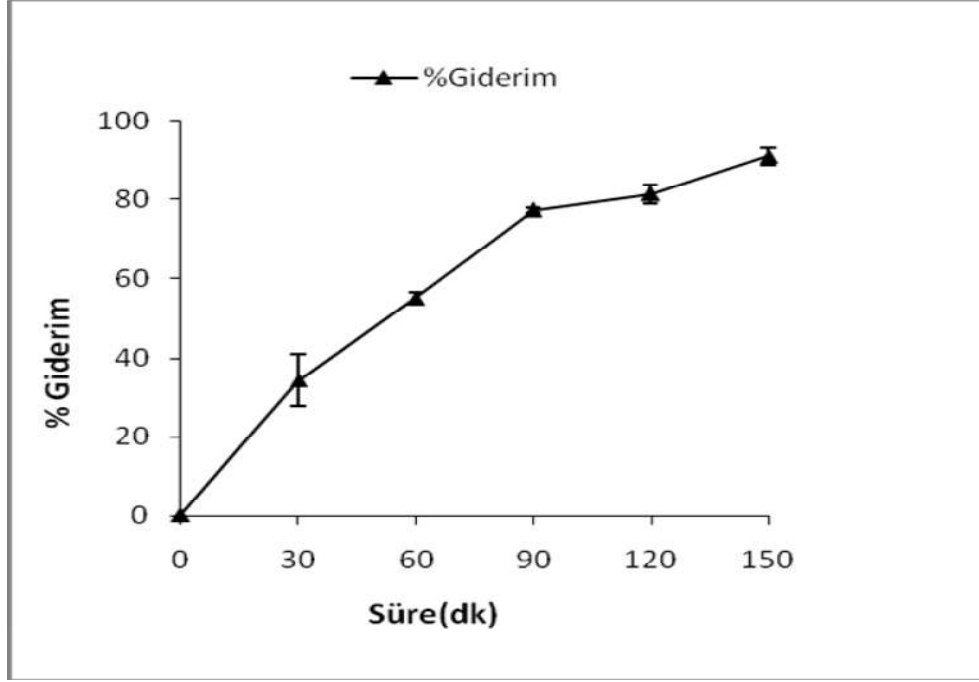
Fotokatalitik sistemler genellikle pH'ın 2-3 olduğu ortamlarda daha etkin olduğuna dair literatür bilgileri mevcuttur (Ku vd., 1996). Bu nedenle Cr(VI)'nın TiO_2 tarafından fotokatalitik indirgenme davranışını belirlemek üzere tüm çalışmalar pH 2'de yapılmıştır.

Öncelikli olarak karanlık ortamda yürütülen TiO_2 (2 g/L) sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın zamana bağlı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla 150 dakika boyunca ölçülen absorpsanslar kullanılarak Cr(VI)'nın kalibrasyon grafiğinden (Şekil.3.1) elde edilen eşitlikten derişim hesabı yapılmıştır, başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan Cr(VI) derişimlerinden % giderim ve C/C_0 oranları hesaplanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. TiO_2 sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın karanlık ortamda zamana karşı % giderim ve C/C_0 grafiği

Şekilden görüldüğü gibi karanlık ortamda TiO_2 sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın giderimi yaklaşık %36'dır. Aynı sistem 365 nm ışın varlığında tekrarlanarak 150 dakikalık süreçte elde edilen % giderim bulguları Şekil 3.3'de verilmiştir.

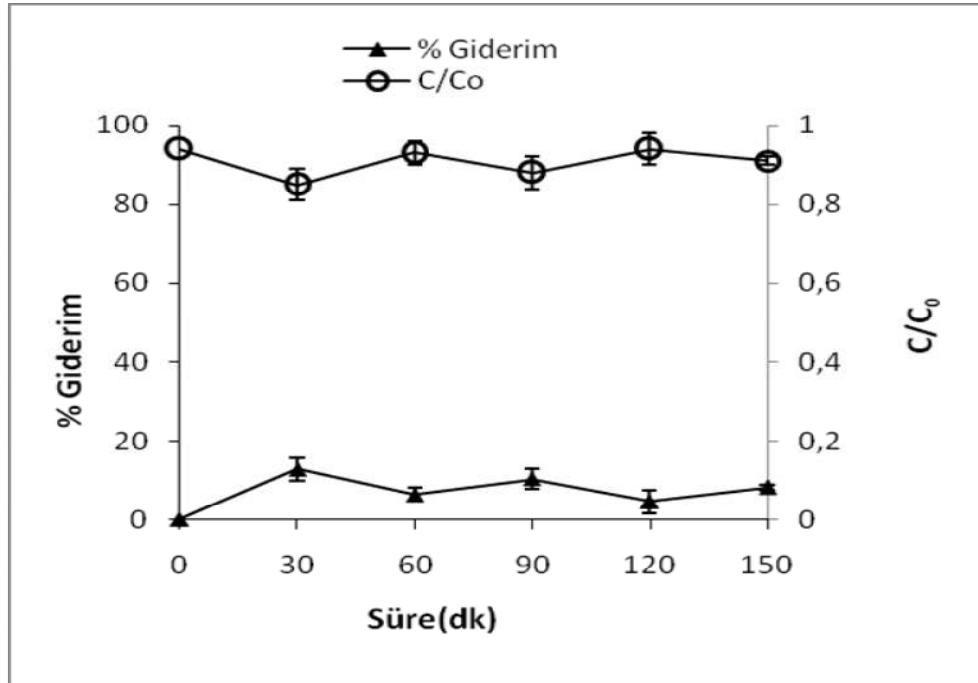


Şekil 3.3. 20 ppm Cr(VI)'nın TiO_2 sulu süspansiyonunda fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$)

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi 20 ppm Cr(VI) TiO_2 tarafından önemli ölçüde adsorplanmıştır. Fotokatalitik sistemde yani 365 nm'lik UV ışınlarının varlığında aynı süreçte giderim oranı Şekil 3.3'den de görüleceği gibi %91'e ulaşmıştır. Bu giderim oranı göstermektedir ki TiO_2 Cr(VI)'nın öncelikli olarak %36'sını adsorplarken fotokatalitik olarak da %55'lik giderim sağlamaktadır.

3.1.1. EDTA varlığında 20 ppm Cr(VI)'nın TiO_2 Sulu Süspansiyon Çalışması Bulguları

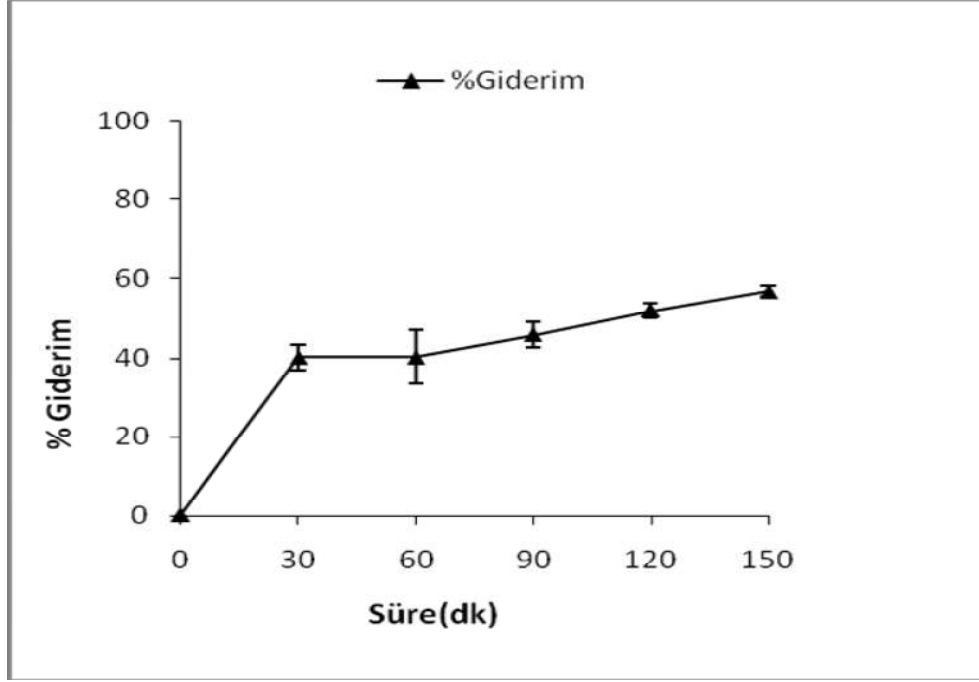
Ortamda 20 ppm EDTA varlığında Cr(VI)'nın TiO_2 (2g/L) sulu süspansiyonunda zamana bağlı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Zira ortamda organik bir türün varlığı Cr(VI)'nın yüzeye adsorpsiyonunu etkileyebilir ve bu etkinin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla 150 dakika boyunca ölçülen absorbanslar kullanılarak başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan Cr(VI) derişimlerinden % giderim oranları ve C/C_0 değerleri hesaplanmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. EDTA varlığında TiO₂ sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın karanlık ortamda zamana karşı % giderim ve C/C₀ grafiği

Karanlık ortamda TiO₂ sulu süspansiyonunda Cr(VI)'nın pH 2'de ışık olmaksızın giderimi yaklaşık %36 iken ortama EDTA ilave edilmesi Şekil 3.4'te görüldüğü gibi adsorpsiyonu engellemiş ve giderim %8'e düşmüştür.

20 ppm Cr(VI)'nın pH=2'de EDTA varlığında TiO₂ süspansiyonunda fotokatalitik giderimi üzerine 150 dakikalık süreçte izlenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 3.5'de verilmiştir.

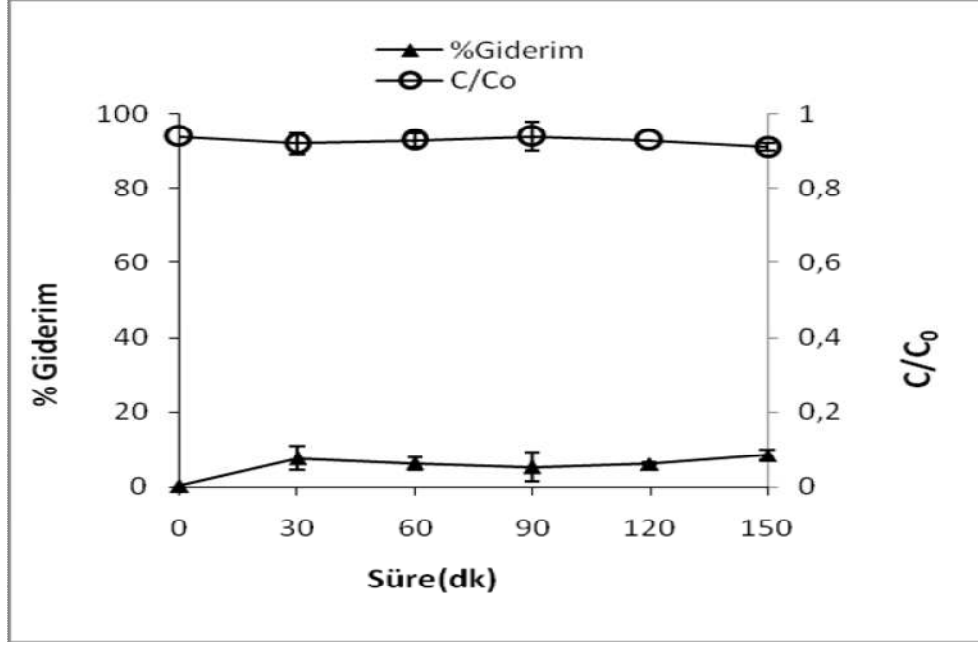


Şekil 3.5. EDTA varlığında TiO_2 sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$)

Fotokatalitik sistemde yani 365 nm'lik UV ışınlarının varlığında aynı süreçte giderim oranı Şekil 3.5'den de görüleceği gibi %57' e ulaşmıştır. Bu giderim oranı göstermektedir ki TiO_2 Cr(VI)'nın öncelikli olarak %8'ini adsorplarken fotokatalitik olarak da %49'luk giderim sağlanmaktadır. Bu sonuç göstermiştir ki EDTA ilavesi TiO_2 'nin Cr(VI)'yı adsorplamasını engellemiş ve giderim oranını düşürmüştür.

3.1.2. Sitrik Asit Varlığında 20 ppm Cr(VI)'nın TiO_2 Sulu Süspansiyon Çalışması Bulguları

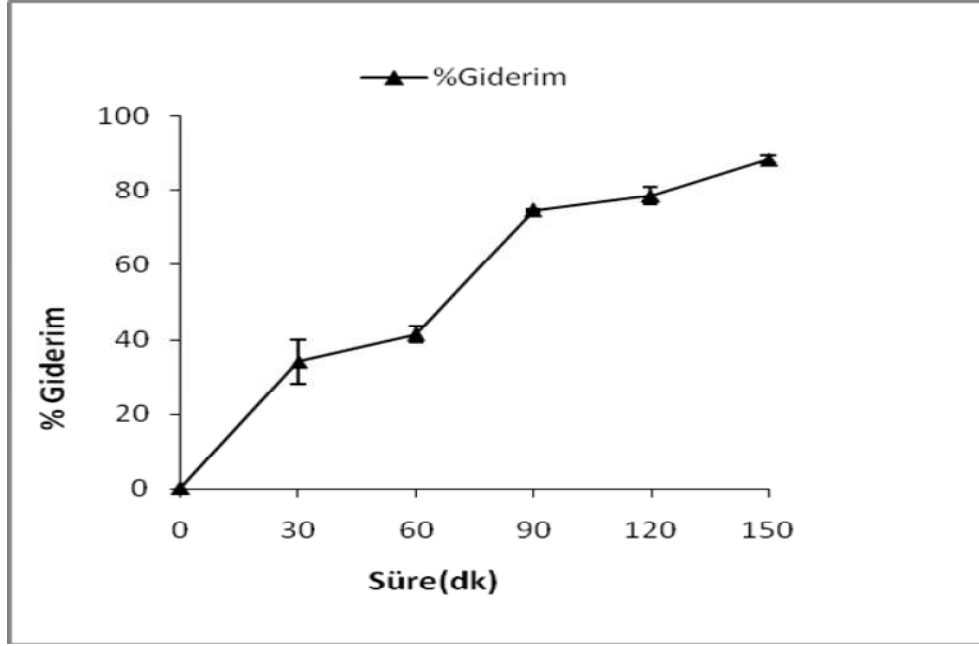
Ortamda 20 ppm sitrik asit varlığında Cr(VI)'nın TiO_2 (2g/L) sulu süspansiyonunda zamana bağlı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. EDTA çalışmasında önerilen şekilde ortamda bulunan sitrik asit Cr(VI)'nın yüzeye adsorpsiyonunu etkileyebilir ve bu etkinin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla 150 dakika boyunca ölçülen veriler kullanılarak başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan Cr(VI) derişimlerinden % giderim oranları ve C/C_0 değerleri hesaplanmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Sitrik asit varlığında TiO_2 sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI)'nın karanlık ortamda zamana karşı % giderim ve C/C_0 grafiği

Aynı çalışma ortama sitrik asit ilave edilmesiyle de tekrarlanmıştır. EDTA ilavesinde olduğu gibi adsorpsiyon engellenmiş ve Şekil 3.6'da görüldüğü gibi giderim %8'e düşmüştür.

Cr(VI)'nın sitrik asit varlığında TiO_2 süspansiyonunda fotokatalitik giderimi üzerine 150 dakikalık süreçte izlenmiş ve elde edilen bulgular (% Giderim) Şekil 3.7'de verilmiştir.

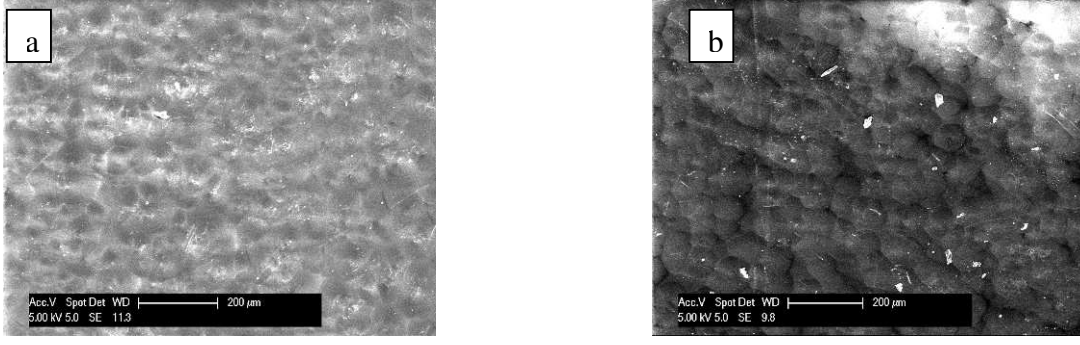


Şekil 3.7. Sitrik asit varlığında TiO_2 sulu süspansiyonunda 20 ppm Cr(VI) 'nın fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$)

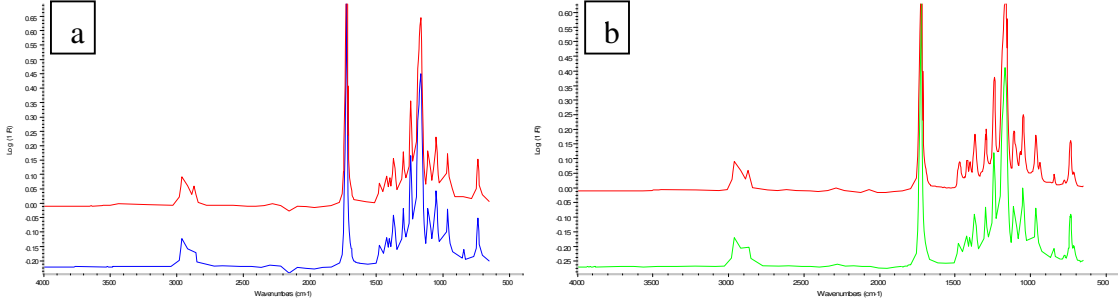
Şekil 3.7'den görüleceği gibi 365 nm'lik UV ışınlarının varlığında aynı süreçte giderim oranı %88'e ulaşmıştır. Bu giderim oranı göstermektedir ki TiO_2 Cr(VI) 'nın öncelikli olarak %8'ini adsorplarken fotokatalitik olarak da %80'lik giderim sağlanmaktadır. Sitrik asit ilavesi, EDTA ilave edildiğinde ki gibi yüzeye adsorpsiyonu önemli ölçüde engellerken Cr(VI) 'nın fotokatalitik olarak gideriminde çok az düşüşe neden olmuştur. Ortama sitrik asit veya EDTA ilavesinin amacı fotokatalitik giderimi artırmak olmasına karşın bu derişimde giderim oranlarını düşürmüştür. Ancak daha düşük derişimler için etki araştırılabilir.

3.2. Cr(VI) 'nın Yükleme Yapılmış ve Yükleme Yapılmamış PCL ile Giderim Bulguları

Çözücü ile çözülüp petri kaplarına dökülen polikaprolaktonun hava ile temas eden yüzeyi ile petri kabına temas eden yüzeyi arasında morfolofik olarak farklılıklar oluşacağından polikaprolaktonun alt ve üst yüzünün ayrı ayrı SEM görüntüleri ve ATR-FTIR görüntüleri alınmıştır. Herhengi bir yükleme yapılmamış olan polikaprolaktonun SEM ve ATR-FTIR sonuçları Şekil 3.8 ve 3.9 'da verilmiştir.

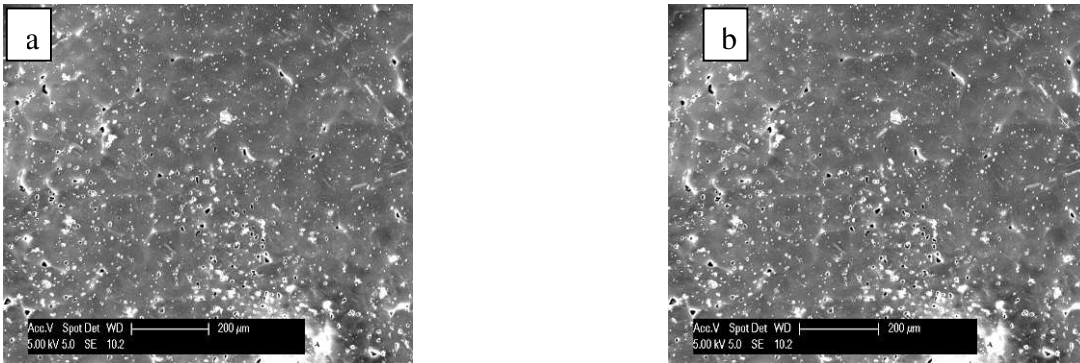


Şekil 3.8. PCL'in SEM(taramalı elektron mikroskopi) görüntüsü. a) PCL'in üst yüzeyi, b) PCL'in alt yüzeyi.



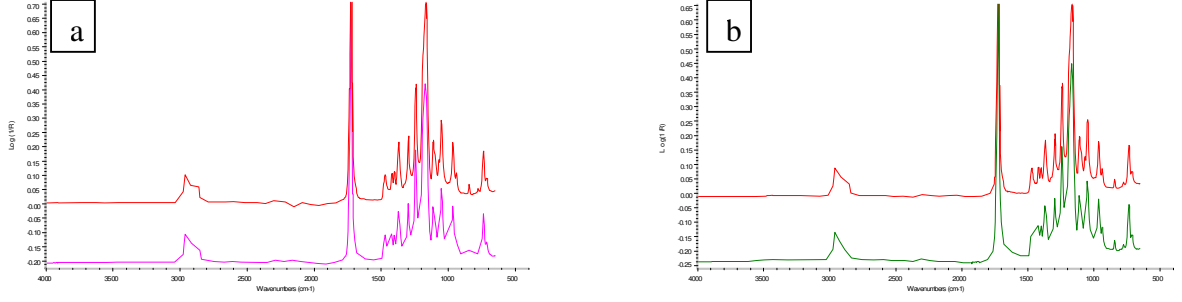
Şekil 3.9. PCL'in ATR-FTIR görüntüsü. a) PCL'in üst yüzeyi, b) PCL'in alt yüzeyi.

İçine n-TiO₂ yüklenmiş PCL'un yükleme sonrasında alınmış olan SEM ve ATR-FTIR sonuçları Şekil 3.10 ve 3.11'de verilmiştir.



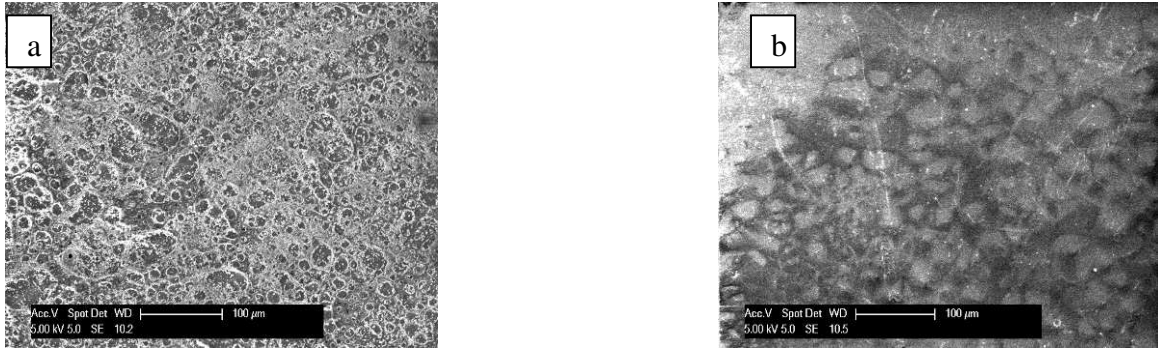
Şekil 3.10. n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in SEM (taramalı elektron mikroskopi) görüntüsü.

a) n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in üst yüzeyi, b) n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in alt yüzeyi.



Şekil 3.11. n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in ATR-FTIR görüntüsü. a) n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in üst yüzeyi, b) n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in alt yüzeyi.

Yüzeyine n-TiO₂ yüklenmiş PCL'un yükleme sonrasında çekilmiş olan SEM görüntüleri Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Yüzeyine n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in SEM(taramalı elektron mikroskobu) görüntüsü. a) yüzeyine n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in üst yüzeyi, b) yüzeyine n-TiO₂ yüklenmiş PCL'in alt yüzeyi.

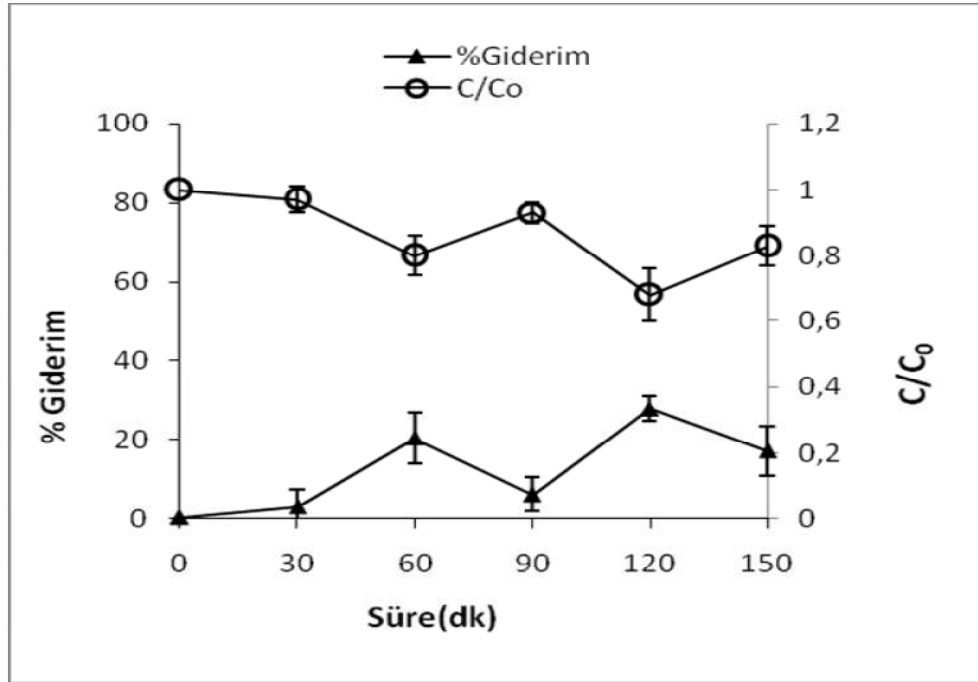
Polimer çalışmalarında TiO₂ polimer içine veya yüzeyine yüklenerek kullanıldığı için fotoaktif katalizör derişimi daha düşüktür. Bu nedenle başlangıç Cr(VI) derişimi 5 ve 1,5 ppm olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın bu kısmında yükleme yapılmamış ve yapılmış PCL ile Cr(VI)'nın gideriminde pH 2'de ve farklı ışın kaynakları (365 nm ve 254 nm) için test edilmiş olup veriler aşağıda özetlenmiştir. Süspansiyon çalışmalarına benzer şekilde kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır. Literatürde Cr(VI) gideriminin en etkili olduğu pH 2 olduğu bilindiği için çalışmalar sadece bu pH'ta gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. 5 ppm Cr(VI) Derişiminde İçine %5 TiO₂ Yüklenmiş PCL ile Giderim Bulguları

Öncelikli olarak Cr(VI)'nın PCL tarafından adsorplanıp adsorplanmadığını belirlemek amacıyla karanlık ortamda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Cr(VI)'nın farklı derişimleri için bir seri çalışma yapılmıştır. PCL çalışmalarında ışınlama kabı olan kuars kaplara yerleştirilebilen PCL kütlesi 0,08 g olduğundan tüm çalışma bu kütle üzerinden çalışılmıştır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Karanlık ortamda PCL (0,08 g) varlığında 5 ppm Cr(VI)'nın giderim çalışmasında elde edilen giderim ve C/C_0 değerleri Şekil 3.13'de verilmiştir. Polimer ve Cr(VI) çözeltisinin temas etmesi için önce 20 dakika karanlıkta bekletildikten sonra Cr(VI) derişimi izlenmiştir.

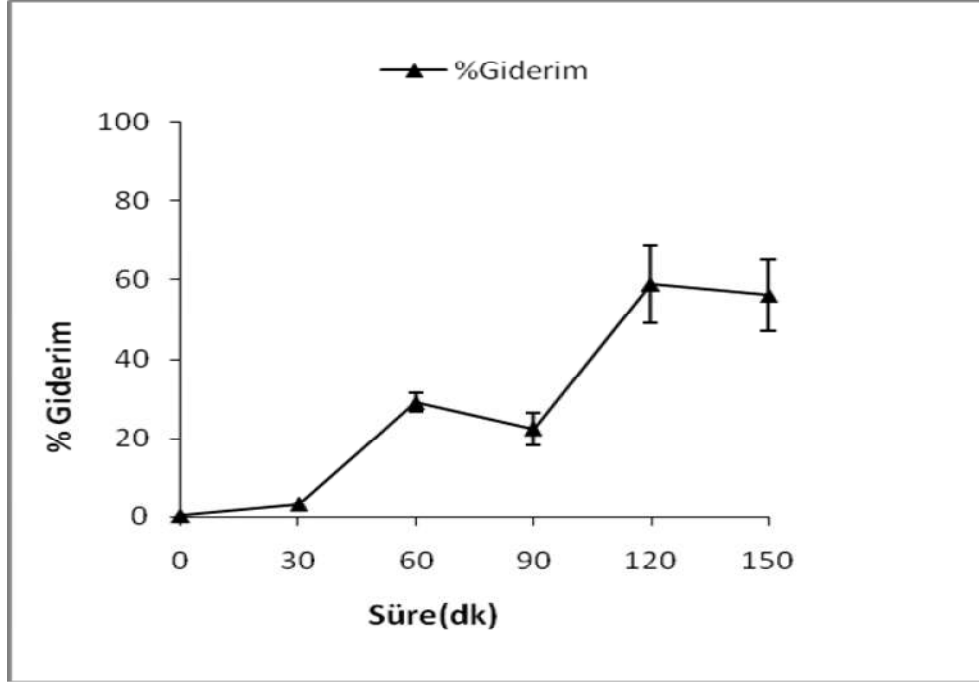


Şekil 3.13. 5 ppm Cr(VI)'nın PCL(0,08 g) ile karanlık ortamda zamana karşı % giderim ve C/C_0 grafiği

150 dakika boyunca elde edilen absorbanslar Cr(VI)'nın sulu süspansiyonlardaki kalibrasyon grafiğinde elde edilen eşitlik kullanılarak derişim hesabı yapılmış, başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan Cr(VI) derişimlerinden % giderim oranları

hesaplanmıştır. Şekil 3.13’de görüldüğü gibi karanlık ortamda PCL varlığında 5 ppm Cr(VI)’nın giderimi yaklaşık %17’dir.

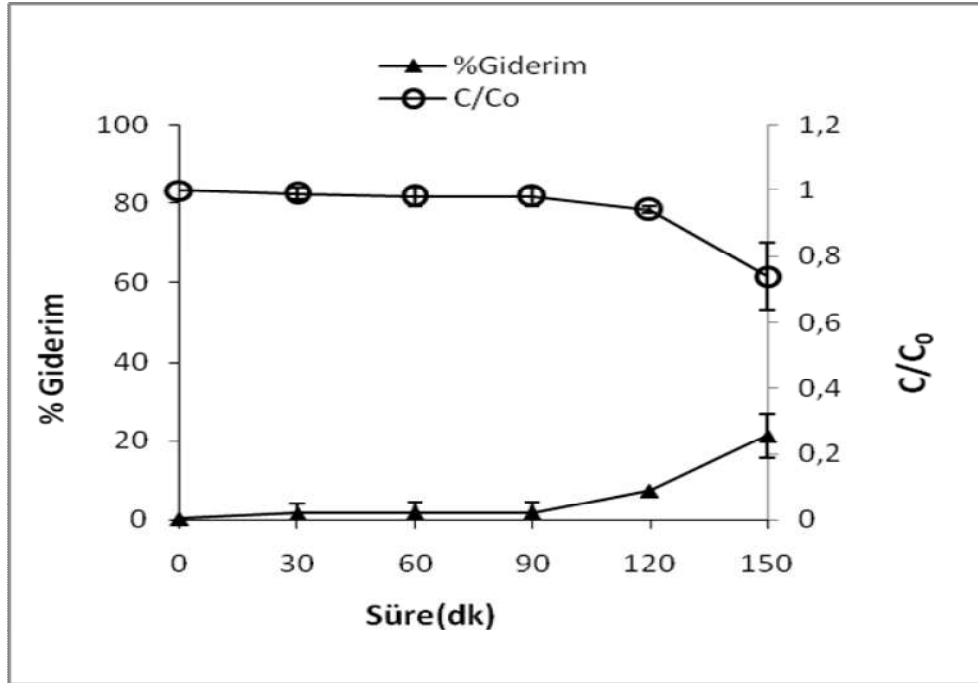
5 ppm Cr(VI)’nın yükleme yapılmamış PCL ile giderimi üzerine öncelikle 20 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 150 dakikalık süreçte 365 nm ışın kaynağı ile ışınlanarak izlenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 3.14’de verilmiştir.



Şekil 3.14. 5 ppm Cr(VI)’nın PCL ile zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$)

Fotokatalitik sistemde yani 365 nm’lik UV ışınlarının varlığında aynı süreçte giderim oranı Şekil 3.14’den de görüleceği gibi %56’ya ulaşmıştır. Bu giderim oranı göstermektedir ki PCL Cr(VI) iyonlarının öncelikli olarak %17’sini adsorplarken fotokatalitik olarak da %39’luk giderim sağlanmaktadır.

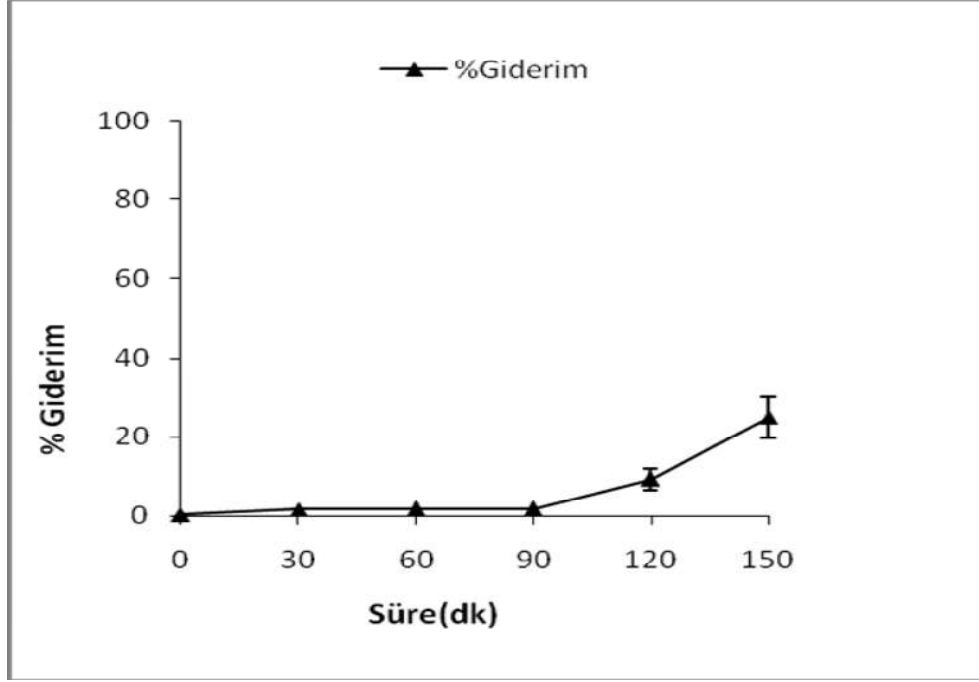
Aynı sistem %5 TiO_2 yüklenmiş PCL ile tekrarlandı, 20 dakika ön bekletme sürecinden sonra karanlıkta 150 dakikalık süreçte % giderim ve C/C_0 değerleri hesaplanarak Şekil 3.15’de verilmiştir.



Şekil 3.15. 5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C₀ grafiği

Karanlık ortamda %5 TiO₂ yüklenmiş PCL varlığında 5 ppm Cr(VI)'nın giderimi Şekil 3.15'de görüldüğü gibi %22 olarak bulunmuştur.

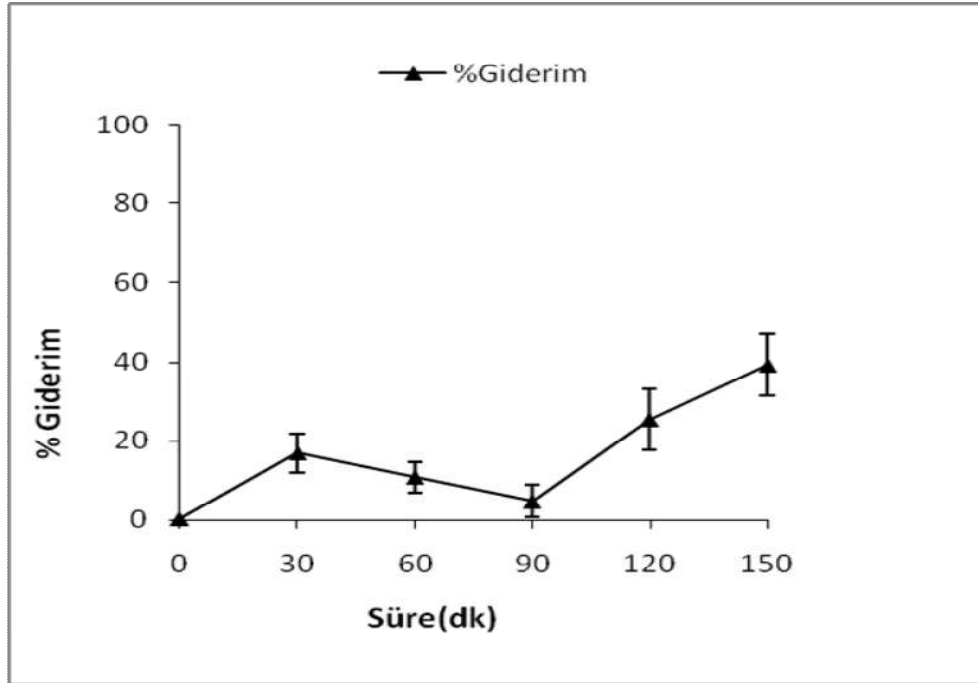
5 ppm Cr(VI)'nın yükleme yapılmış PCL ile fotokatalitik giderimi üzerine 150 dakikalık süreçte izlenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. 5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=365\text{nm}$)

365 nm'lik UV ışınlarının varlığında aynı süreçte giderim oranı Şekil 3.16'dan da görüleceği gibi %24'tür. Bu giderim oranı göstermektedir ki TiO₂ yüklenmiş PCL Cr(VI)'nın öncelikli olarak %22'ini adsorplarken fotokatalitik olarak da %2'lik giderim sağlanmaktadır. Yani 365 nm UV ışığında TiO₂ yüklenmiş PCL giderim üzerinde pek etkili olmamıştır.

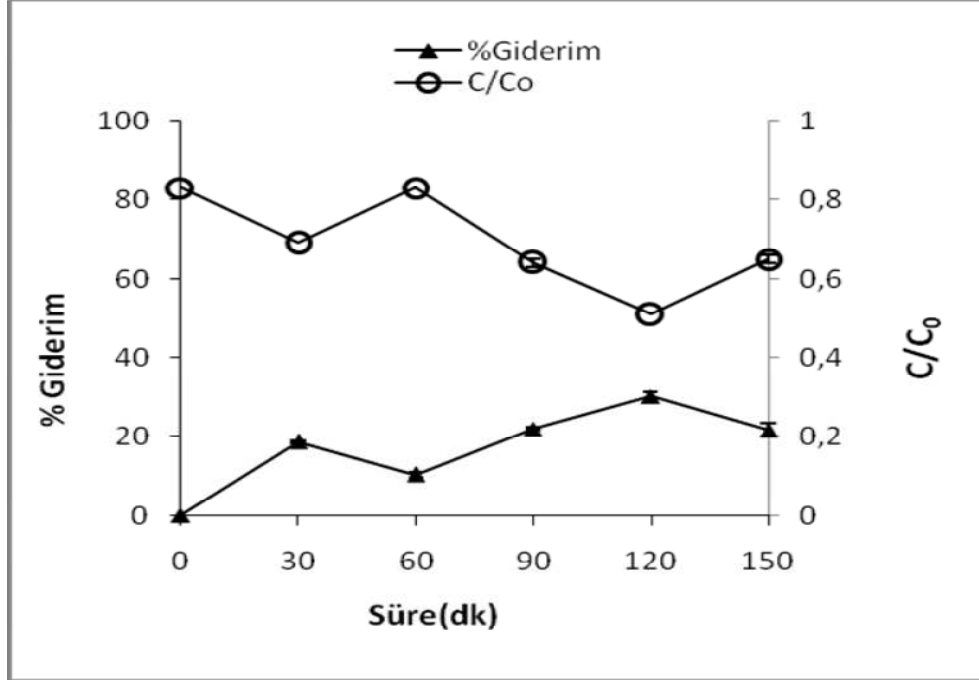
Aynı çalışma 254 nm UV ışığında da tekrarlanmış ve elde edilen bulgular Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17. 5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$)

Şekil 3.17'de görüldüğü gibi giderim oranı yaklaşık %40 olmuştur. Bu sonuç göstermektedir ki 254 nm'lik UV ışığı giderim verimi üzerinde daha etkilidir.

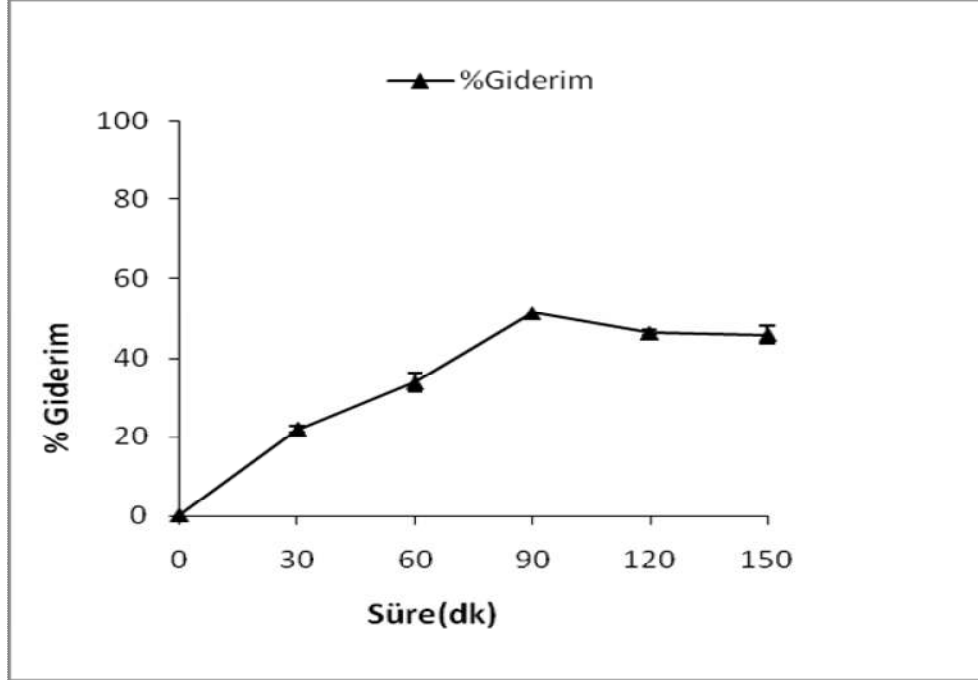
Bölüm 3.1.2'de ortamda sitrik asit varlığında giderimin önemli şekilde etkilenmediği ancak sadece TiO₂ ile elde edilen verilere yakın değerlerde olduğu bulunmuştu. Bu nedenle PCL çalışma ortamına sitrik asit (5 ppm) ilave edilmesiyle tekrarlanmıştır. Ortamda sitrik asit varlığında içinde %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta adsorpsiyon verileri Şekil 3.18'de gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Sitrik asit varlığında 5 ppm Cr(VI)'nın, %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C₀ grafiği

Şekil 3.18'de görüldüğü gibi giderim oranı yaklaşık %20 olmuştur. Bu sonuç göstermiştir ki sitrik asit ilavesi karanlık ortamda giderim verimini pek fazla etkilememiş görünsede süspansiyon çalışmalarında gözlenen engelleme etkisini sergilememiştir.

5 ppm Cr(VI)'nın pH=2'de sitrik asit varlığında içine %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik giderimi 150 dakikalık süreçte izlenmiş ve elde edilen bulguları Şekil 3.19'da verilmiştir.



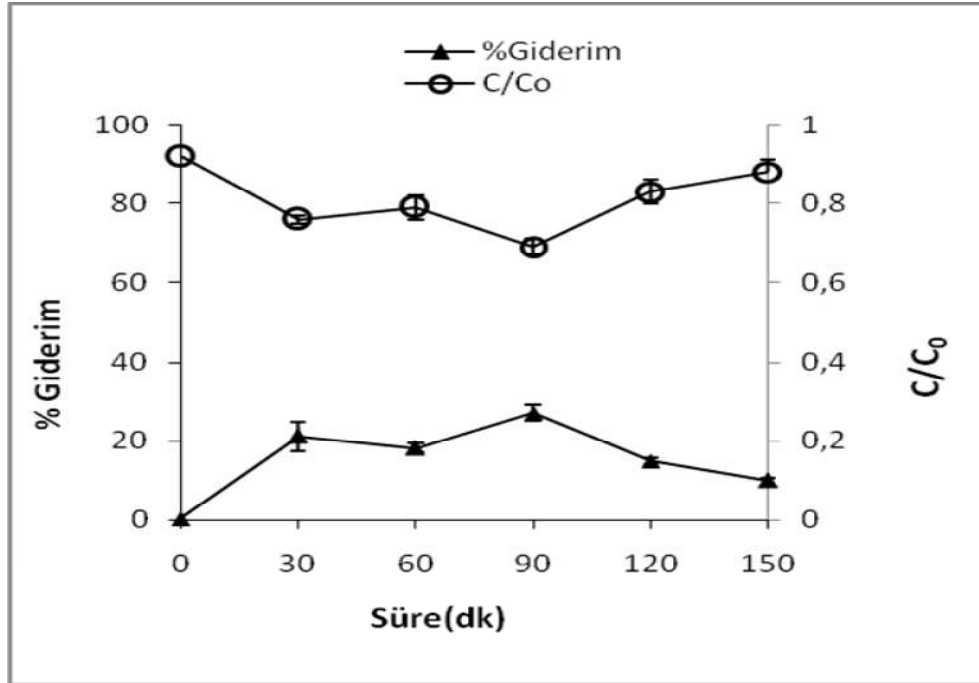
Şekil 3.19. Sitrik asit varlığında 5 ppm Cr(VI)'nın, % 5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$)

254 nm'lik UV ışınlarının varlığında aynı süreçte giderim oranı Şekil 3.19'dan da görüleceği gibi %46'dır. Bu giderim oranı göstermektedir ki TiO₂ yüklenmiş PCL Cr(VI)'nın öncelikli olarak karanlık ortamda %20'sini giderirken fotokatalitik olarak da %26'lık giderim sağlanmaktadır. Bu sonuç sitrik asit varlığında TiO₂ yüklenmiş PCL'in Cr(VI)'nın giderimi üzerinde önemli derecede etkili olduğunu göstermiştir.

3.2.2. 5 ppm Cr(VI) Derişiminde Yüzeyine %1 TiO₂ Yüklenmiş PCL ile Giderim Bulguları

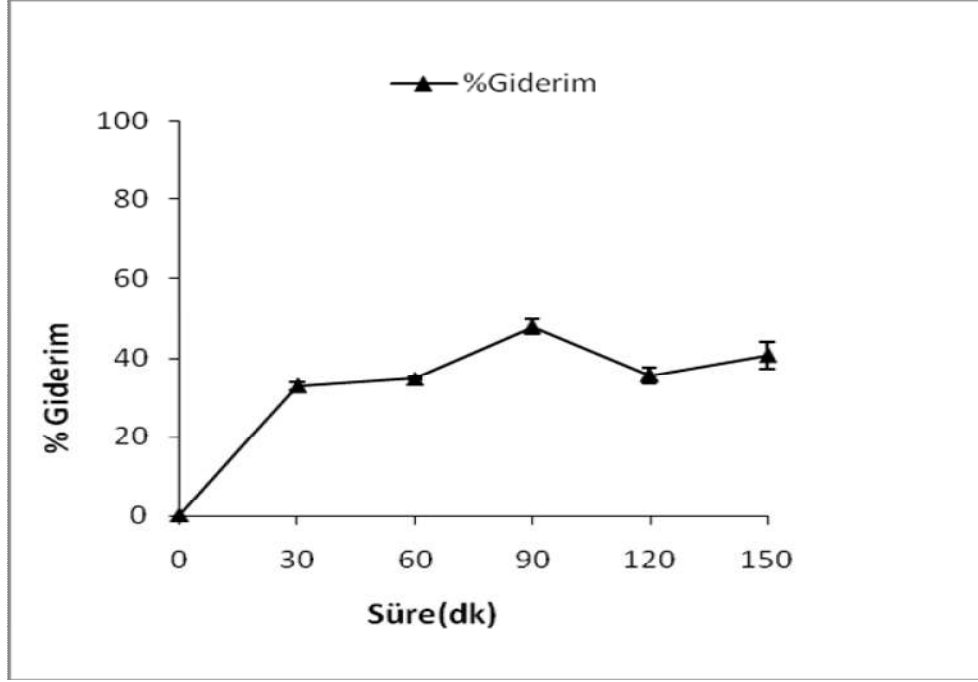
PCL yüzeyine polimerin kütlesine göre %1 TiO₂ yüklenmesi ile hazırlanan materyalin kullanıldığı çalışma verileri aşağıda özetlenmiştir.

Karanlıkta yapılan adsorpsiyon çalışmasından elde edilen veriler Şekil 3.20'de verilmiş olup şekilden de görüleceği gibi giderim %10 olarak bulunmuştur. Yani PCL yüzeyine kütlece %1 TiO₂ yüklenmesi Cr(VI)'nın yüzeye adsorpsiyonunu azaltmıştır. Yüzeye nano parçacıkların yüklenmesi Cr(VI) iyonlarının polimer boşluklarına girişini engellediği düşünülmektedir.



Şekil 3.20. 5 ppm Cr(VI)'nın, yüzeyine %1 TiO₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C₀ grafiği

5 ppm Cr(VI)'nın yüzeyine yükleme yapılmış PCL ile fotokatalitik giderimi üzerine 150 dakikalık süreçte izlenmiştir. Burada belirtmek gerekir ki yukardaki veriler dikkate alınarak fotokatalitik giderimde sadece 254 nm'lik ışın kaynağı kullanılmış ve elde edilen bulgular Şekil 3.21'de verilmiştir.

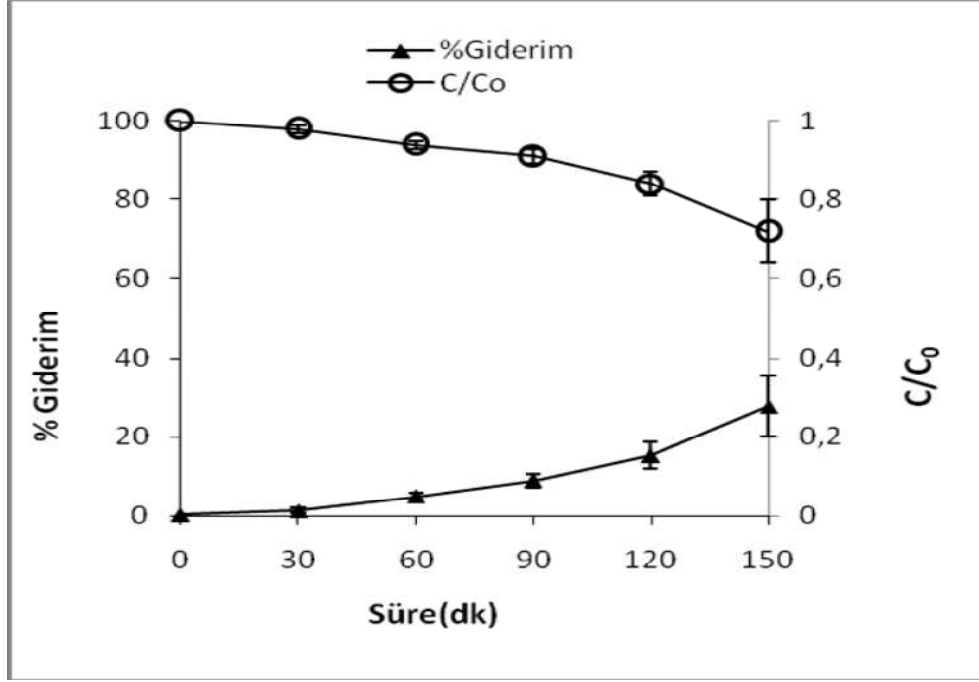


Şekil 3.21. 5 ppm Cr(VI)'nın, yüzeyine %1 TiO₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$)

Şekil 3.21'den de görüleceği gibi 254 nm'lik UV ışınlarının varlığında aynı süreçte giderim oranı %40'dır. Bu giderim oranı göstermektedir ki yüzeyine TiO₂ yüklenmiş PCL Cr(VI)'nın öncelikli olarak karanlık ortamda %10'unu giderirken fotokatalitik olarak da %30'luk giderim sağlanmaktadır. Bu sonuç yüzeyine TiO₂ yüklenmiş PCL'in Cr(VI)'nın giderimi üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Bu veriye dayanarak ilerleyen kısımlarda sonuçları verilen daha düşük Cr(VI) başlangıç derişimi ile de çalışmalar yapılmıştır.

3.2.3. 1,5 ppm Cr(VI) Derişiminde Yükleme Yapılmış ve Yükleme Yapılmamış PCL ile Giderim Bulguları

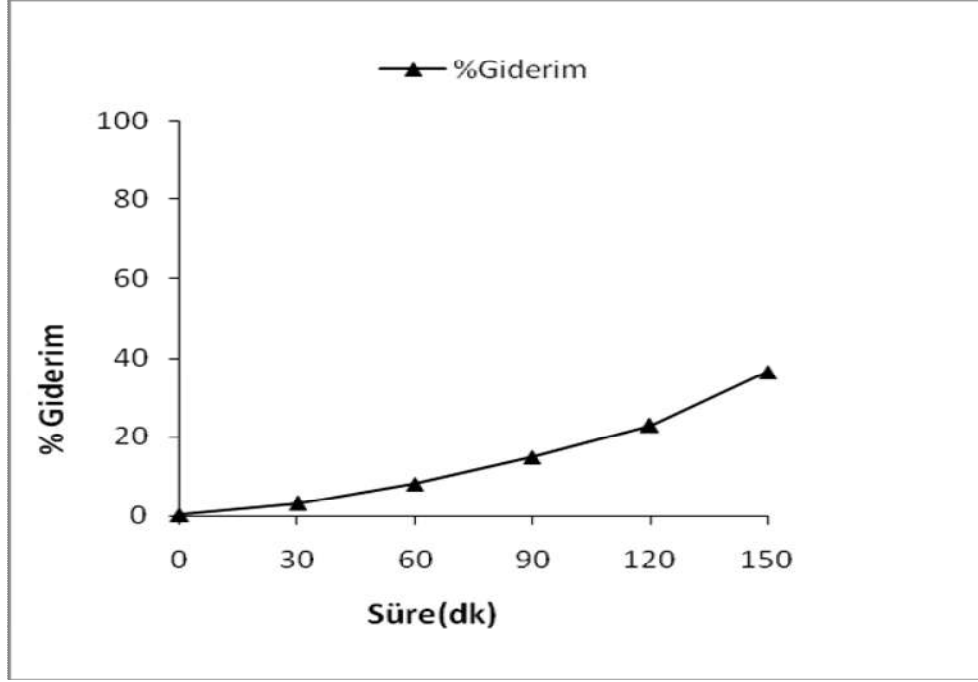
Karanlık ortamda PCL (0,08 g) varlığında 1,5 ppm Cr(VI)'nın giderim çalışmasında elde edilen giderim ve C/C_0 değerleri Şekil 3.22'de verilmiştir. Polimer ve Cr(VI) çözeltisinin temas etmesi için önce 20 dakika karanlıkta bekletildikten sonra Cr(VI) derişimi izlenmiştir.



Şekil 3.22. 1,5 ppm Cr(VI)'nın PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C_0 grafiği

150 dakika boyunca elde edilen absorbanslar Cr(VI)'nın sulu süspansiyonlardaki kalibrasyon grafiğinde elde edilen eşitliğe benzer bir eşitlik kullanılarak derişim hesabı yapılmış, başlangıç ve belli bir temas süresi sonrasında ortamda kalan Cr(VI) derişimlerinden % giderim oranları hesaplanmıştır. Şekil 3.22'de görüldüğü gibi karanlık ortamda PCL varlığında 1,5 ppm Cr(VI)'nın giderimi %27'dir. Yani Cr(VI) derişiminin düşürülmesi giderim verimini artırmıştır.

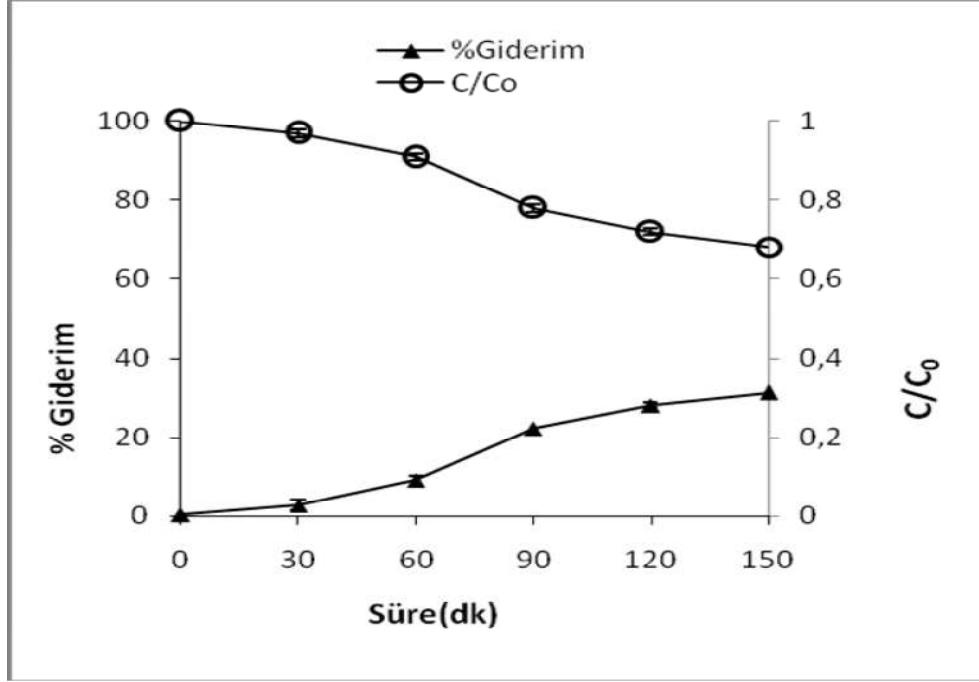
1,5 ppm Cr(VI)'nın yükleme yapılmamış PCL ile fotokatalitik giderimi 150 dakikalık süreçte izlenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 3.23'de verilmiştir.



Şekil 3.23. 1,5 ppm Cr(VI)'nın PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$)

254 nm'lik UV ışınlarının varlığında aynı süreçte giderim oranı Şekil 3.23'den de görüleceği gibi %37'dir. Bu giderim oranı göstermektedir ki PCL ile Cr(VI)'nın öncelikli olarak karanlık ortamda %27'si adsorplanırken fotokatalitik olarak da %10'luk giderim sağlanmaktadır.

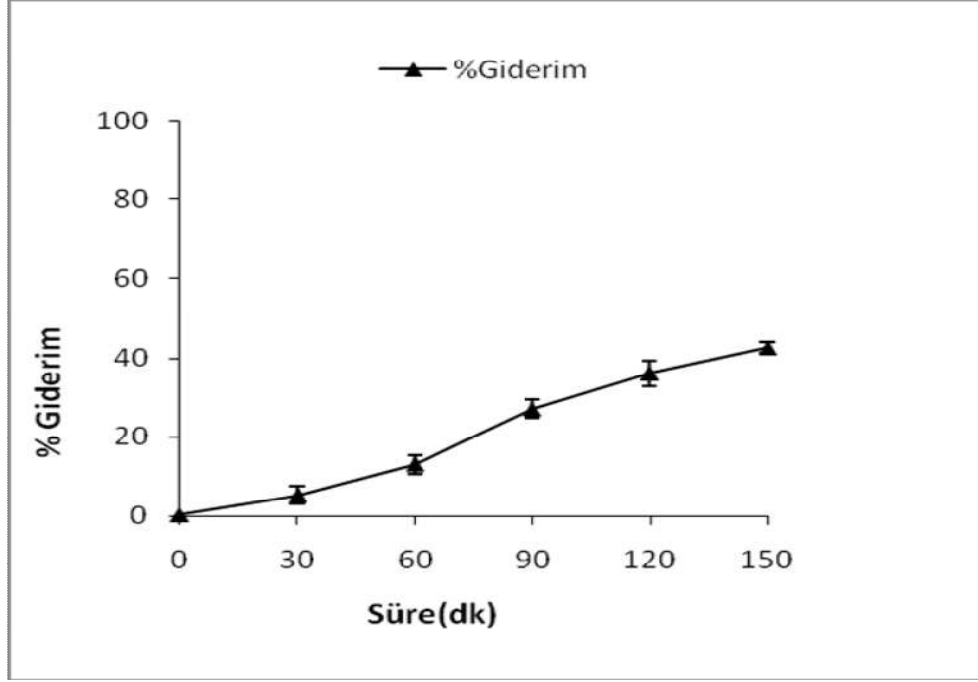
% 5 TiO_2 yüklenmiş PCL ile 1,5 ppm Cr(VI)'nın giderimi çalışılmış ve elde edilen bulgular Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24. 1,5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta zamana karşı % giderim ve C/C₀ grafiği

Karanlıkta yapılan %5 TiO₂ yüklenmiş PCL çalışması Şekil 3.24'de görüldüğü gibi giderim verimini %31'e çıkarmıştır. Yani Cr(VI)'nın derişimin düşürülmesi giderimi artmıştır.

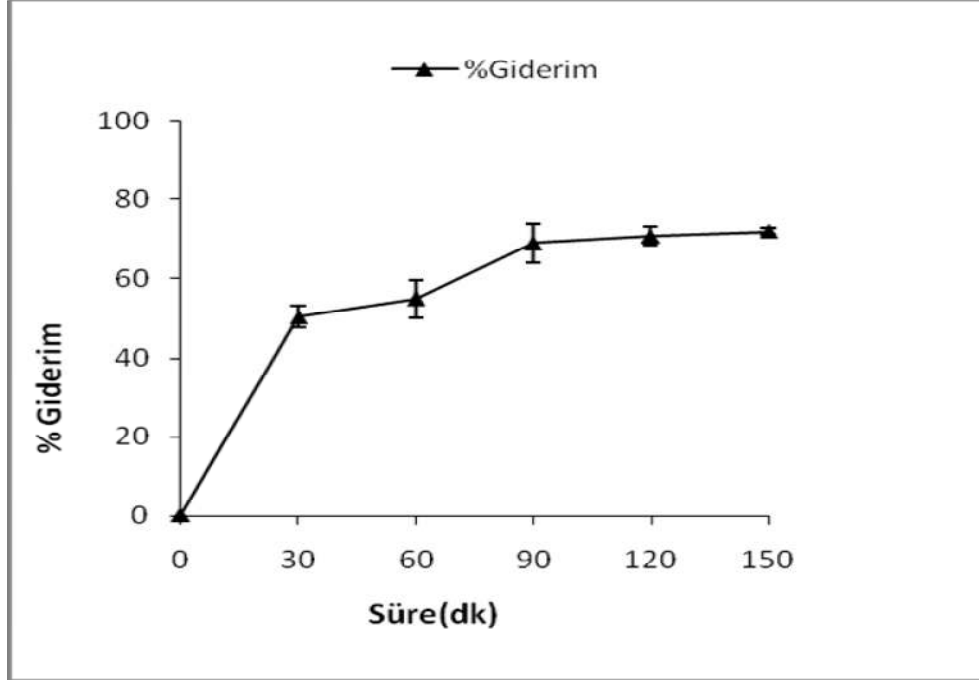
1,5 ppm Cr(VI)'nın yükleme yapılmış PCL ile fotokatalitik giderimi 150 dakikalık süreçte izlenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 3.25'de verilmiştir.



Şekil 3.25. 1,5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$)

254 nm'lik UV ışınlarının varlığında giderim oranı Şekil 3.25'den de görüleceği gibi %42'dir. Bu giderim oranı göstermektedir ki %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile Cr(VI)'nın öncelikli olarak karanlık ortamda %31'i adsorplanırken fotokatalitik olarak da %11'lik giderim sağlanmaktadır.

1,5 ppm Cr(VI)'nın PCL yüzeyine polimerin kütesine göre %1 TiO₂ yüklenmesi ile fotokatalitik giderimi 150 dakikalık süreçte izlenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 3.26'da verilmiştir.

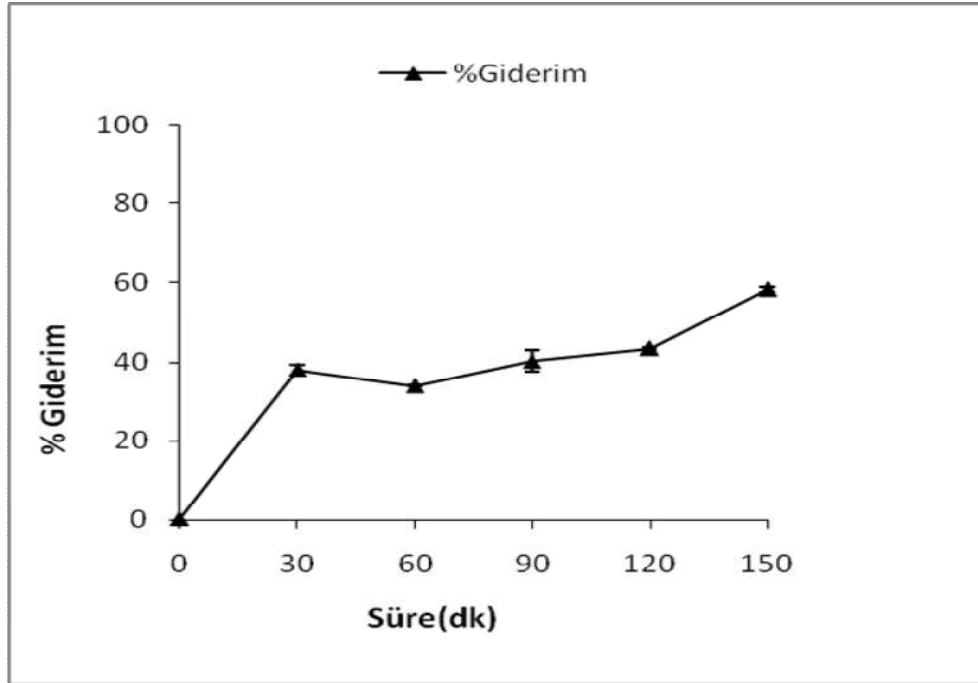


Şekil 3.26. 1,5 ppm Cr(VI)'nın, yüzeyine %1 TiO₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$)

Aynı çalışma yüzeyine %1 TiO₂ yüklenmiş PCL ile tekrarlanmıştır. Şekil 3.26'da görüldüğü gibi giderim oranı yaklaşık %72 olmuştur. Bu sonuç göstermiştir ki PCL yüzeyine %1 TiO₂ yüklenmesi Cr(VI) giderimini önemli ölçüde arttırmıştır.

3.2.4. 1,5 ppm Cr(VI) Derişiminde Sitrik Asit Varlığında Yükleme Yapılmamış ve Yükleme Yapılmış PCL ile Giderim Bulguları

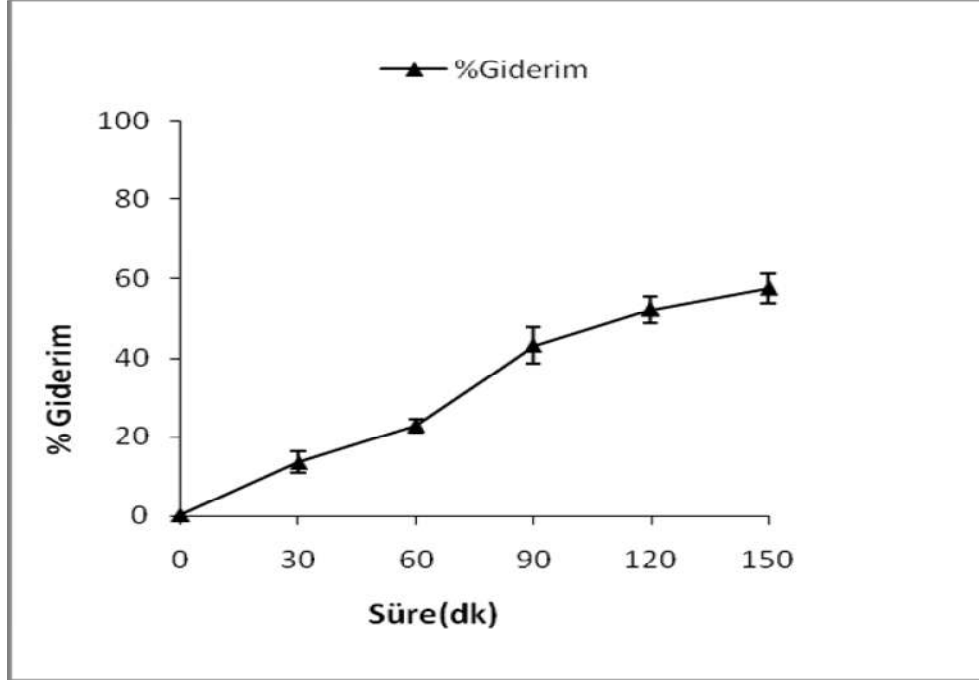
Daha önce 5 ppm Cr(VI) ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen bulgular, ortama sitrik asit ilavesinin giderim verimini arttırdığını göstermiştir (Şekil 3.19). Bundan dolayı Cr(VI) derişiminin düşürülmesi ile aynı işlemler tekrarlanmış ve elde edilen bulgular Şekil 3.27 ve Şekil 3.28'de verilmiştir.



Şekil 3.27. Sitrik asit varlığında 1,5 ppm Cr(VI)'nın PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$)

Ortama sitrik asit (1,5 ppm) ilave edilmesi ile Şekil 3.27'de görüldüğü gibi giderim oranı yaklaşık %58 olmuştur. Yani PCL ile Cr(VI)'nın öncelikli olarak karanlık ortamda %27'si adsorplanırken fotokatalitik olarak da %31'lik giderim sağlanmaktadır.

1,5 ppm Cr(VI)'nın sitrik asit varlığında yükleme yapılmış PCL ile fotokatalitik giderimi üzerine 150 dakikalık süreçte izlenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 3.28'de verilmiştir.



Şekil 3.28. Sitrik asit varlığında 1,5 ppm Cr(VI)'nın %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik olarak zamana karşı % giderim grafiği ($\lambda=254\text{nm}$)

Ortama sitrik asit (1,5 ppm) ilave edilmesiyle %5 TiO₂ yüklenmiş PCL'in Cr(VI) giderimi üzerine etkisi çalışılmıştır. Şekil 3.28'de görüldüğü gibi giderim %57'dir. Bu sonuç, Cr(VI) derişiminin düşürülmesiyle sitrik asit varlığında %5 TiO₂ yüklenmiş PCL ile giderim veriminin önemli ölçüde arttığını göstermektedir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

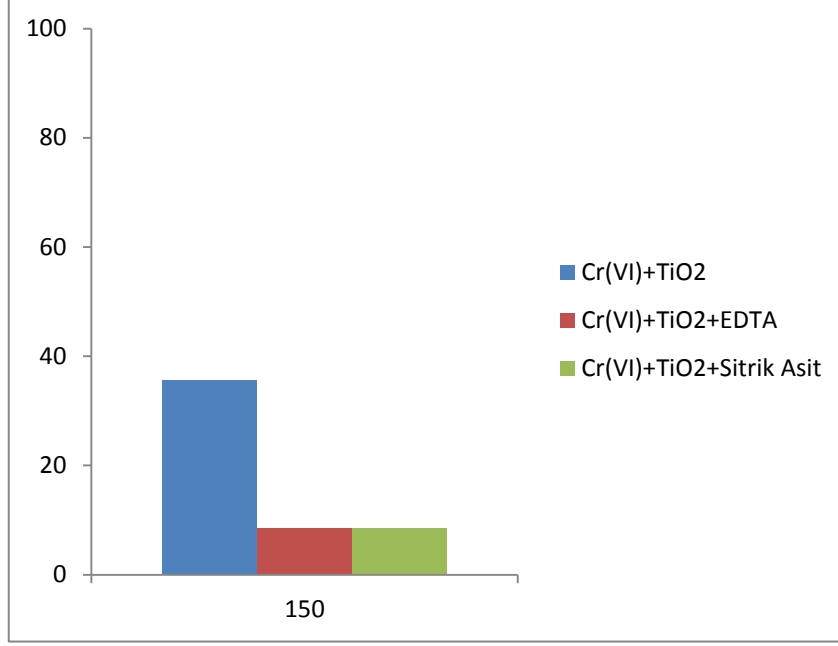
Bu çalışmada endüstriyel atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırabilirliği amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik farklı Cr(VI) derişimlerinde (20, 5 ve 1,5 ppm) çalışmalar yapılmış, giderim verimi incelenmiştir. 20 ppm Cr(VI)'nın giderimi için sulu süspansiyon deneyleri yapılmış, ortamda TiO₂ varlığında ve yokluğunda, EDTA ve sitrik asit ilavesi sonucunda 365 nm ışın kaynağı ile giderim verimine bakılmıştır. Bu çalışmaya ilaveten daha iyi sonuçlar almak için Cr(VI) derişimi düşürülerek içine ve yüzeyine TiO₂ yüklenmiş veya yüklenmemiş PCL ile giderim olanakları da incelenmiştir. Sulu süspansiyonlardan elde edilen verilere dayanarak sitrik asit ilave edildiğinde ve 254 nm ışında çalışıldığında daha iyi sonuçlar elde edildiğinden polimer çalışmaları bu yönde yapılmıştır.

Fotokatalitik giderimde de diğer yöntemlerde olduğu gibi tepkime şartlarını etkileyen faktörler vardır. Bunlar; Cr(VI) miktarı, pH ve ışık şiddetidir. Yapılan bütün çalışmalarda örnek hacmi 2,5 mL ve Bölüm 3.1'de bahsedildiği gibi fotokatalitik sistemler pH 2'de daha etkili olduğu için bu pH'da çalışılmıştır. Hesaplanan % giderim sonuçları aşağıda detaylarıyla tartışılmıştır.

20 ppm Cr(VI)'nın karanlıkta adsorpsiyon çalışmaları şartlarını birlikte gösteren veriler Çizelge 4.1'de, bu şartlarda elde edilen giderim oranları ise Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 20 ppm Cr(VI) ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları.

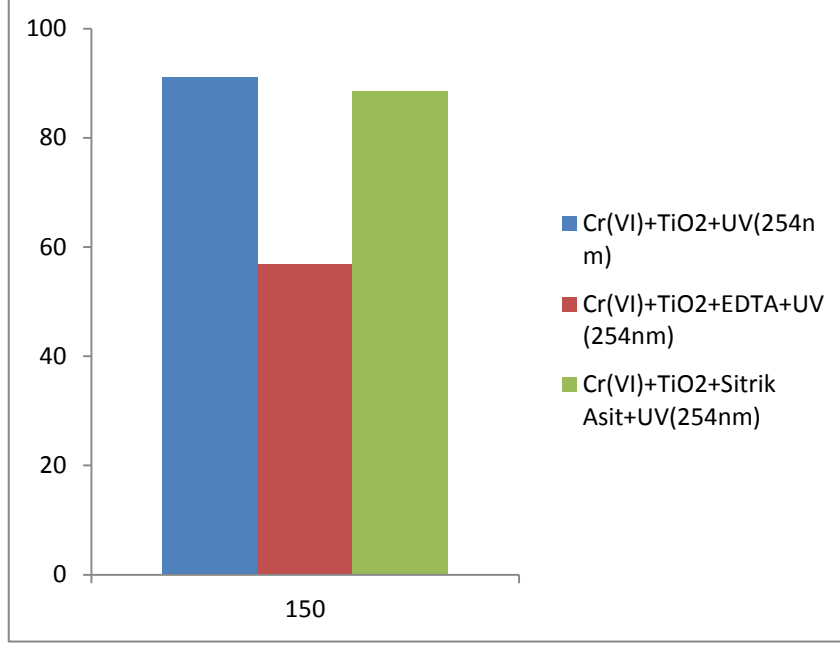
Kullanılan kimyasal	TiO ₂ miktarı (g)	EDTA miktarı (g)	Sitrik asit miktarı (g)	Zaman (dk)
TiO ₂	0,2	-	-	150
TiO ₂ + Sitrik asit	0,2	-	0,02	150
TiO ₂ + EDTA	0,2	0,02	-	150



Şekil 4.1. 20 ppm Cr(VI) için karanlıkta yapılan adsorpsiyon çalışmasıyla elde edilen % giderim verilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi 20 ppm Cr(VI) ‘nın sulu süspansiyon çalışmalarında yalnız TiO₂ ile karanlıkta adsorpsiyonu oldukça iyidir. Fakat ortama EDTA ve sitrik asit gibi organik bir tür ilave edildiğinde adsorpsiyon büyük ölçüde engellenmiştir.

Cr(VI)’nın fotokatalitik giderimi için yapılan sulu süspansiyon çalışmalarında 365 nm dalga boyunda ışın kaynağı kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de belirtilen şartlarda 365 nm ışın kaynağı ile elde edilen veriler Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. 20 ppm Cr(VI) için 365 nm dalga boyunda yapılan fotokatalitik giderim deneylerinde elde edilen % giderim verilerinin karşılaştırılması

20 ppm Cr(VI)'nın TiO₂ ile giderimi Şekil 4.2'de görüldüğü gibi %91'dir. Ortama organik bir tür olan EDTA ilave edildiğinde yüzeye adsorpsiyon engellenmiş ve giderim oranı %57'ye düşmüştür. Sitrik asit ilavesinde, EDTA ilavesinde olduğu gibi adsorpsiyon önemli ölçüde engellenmiş fakat Cr(VI)'nın fotokatalitik gideriminde çok az düşüşe neden olmuştur (%88). Ancak her iki türde beklenenin tersine giderimi engelleyici etki göstermişlerdir. Burada belirtmek gerekir ki organik türlerin yokluğunda 20 ppm derişimdeki Cr(VI)'nın %91 oranında sulu çözeltiden giderimi oldukça önemli bir sonuçtur.

Cr(VI) iyonlarını adsorpsiyon yoluyla bir ortamdan diğer ortama taşımaktan ziyade fotokatalitik olarak da Cr(III)'e indirgenmektedir. Buda çevre dostu arıtım teknolojilerinin üstünlüğünü sergilemektedir.

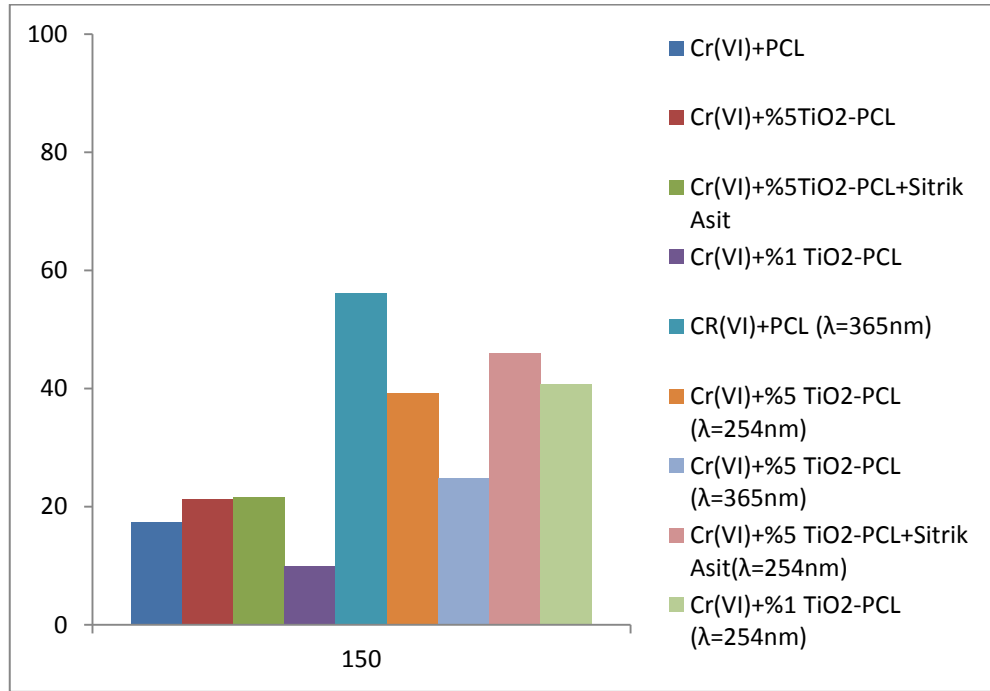
Cr(VI) iyonlarının PCL ve TiO₂ yükleme yapılmış PCL ile giderim çalışmaları önemli veriler sunmuştur. Cr(VI)'nın PCL tarafından adsorplanıp adsorlanmadığını belirlemek amacıyla karanlık ortamda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Cr(VI)'nın farklı derişimleri kullanılmıştır.

5 ve 1,5 ppm Cr(VI)'nın giderimi için yalnız PCL ve TiO₂ yüklenmiş PCL ile karanlıkta adsorpsiyon çalışma şartları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 5 ve 1,5 ppm Cr(VI) ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları.

Kullanılan kimyasal	PCL kütlesi (g)	Cr(VI) derişimi(ppm)	Sitrik asit miktarı (g)	Zaman (dk)
PCL	0,08	5	0,005	150
PCL + %5 TiO ₂	0,08	5	0,005	150
PCL	0,08	1,5	0,0015	150
PCL + %5 TiO ₂	0,08	1,5	0,0015	150

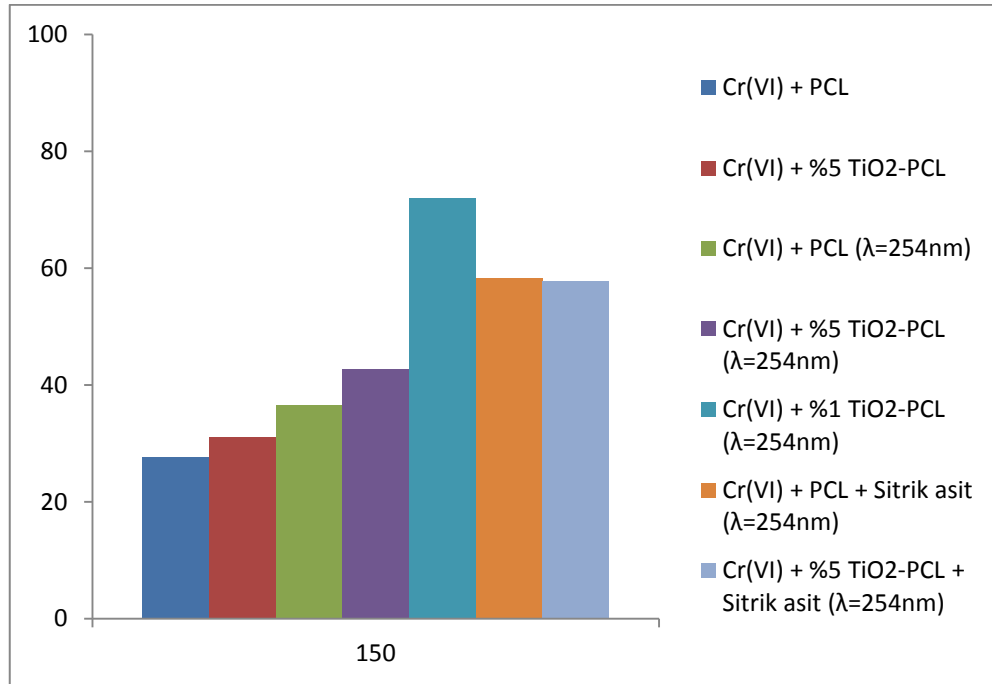
5 ppm Cr(VI)'nın için 150 dakika boyunca PCL, içine ve yüzeyine TiO₂ nano parçacıkları yüklenmiş PCL ile giderimi karanlıkta ve fotokatalitik olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler sütun grafiği olarak Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. 5 ppm Cr(VI) için karanlıkta yapılan adsorpsiyon çalışması ve fotokatalitik olarak giderimi ile elde edilen % giderim verilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi karanlıkta Cr(VI) adsorpsiyonu %5 TiO₂ içeren PCL’de daha yüksektir. Ancak ortamda sitrik asit bulunduğunda adsorpsiyon az da olsa düşmektedir. TiO₂ PCL yüzeyine yüklendiğinde (%1) ise adsorpsiyon önemli derecede düşmektedir. Aynı materyallerle 365 nm ışınların varlığında giderim oranlarına bakıldığında sadece PCL kullanıldığında %56’lık bir giderim elde edildiği görülmektedir. Fotokatalizör olmaksızın elde edilen bu giderimin Cr(VI) iyonlarının polimerin boşluklarında hapsedilmesi ve UV ışınlarıyla polimerin adsorpsiyon kapasitesinin artması şeklinde yorumlanabilir. TiO₂ içeren PCL’de giderim oranları kısmen düşük olsada Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgenmesi bakımından daha önemlidir. 5 ppm derişim için en iyi giderim oranı %5 TiO₂-PCL ile 254 nm’de sitrik asit varlığında elde edilmiştir.

Daha düşük derişimlerde materyali test etmek amacıyla Cr(VI) derişimi 1,5 ppm’e düşürülmüş ve çalışmalar tekrarlanmıştır. 1,5 ppm Cr(VI) için 254 nm dalga boyunda PCL, içine ve yüzeyine TiO₂ yüklenmiş PCL ile fotokatalitik gideriminden elde edilen verilen sütun halinde Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. 1,5 ppm Cr(VI)’nın fotokatalitik giderim deneylerinde elde edilen % giderim verilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi 1,5 ppm Cr(VI)’nın gideriminde polimer yüzeyine TiO₂ yüklenmesi büyük ölçüde etkili olmuştur. Yalnız PCL ile %37 olan fotokatalitik giderim

PCL yüzeyine TiO_2 yüklenmesi ile %72'ye yükselmiştir. PCL içine TiO_2 yüklenmesiyle kıyaslandığında yüzeye yüklemenin çok etkin olduğu açıktır.

1,5 ppm Cr(VI)'nın fotokatalitik giderimi için aynı işlemler ortamda organik bir tür varlığında da denenmiş ve elde edilen verilerde Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Sitrik asit ilavesi giderim oranlarını önemli derecede artırmaktadır. Ancak yüzeye kaplama ile elde edilen veriler çok daha yüksektir.

5. KAYNAKLAR

- Agrawal, C.M. ve Ray, R.B., 2001. Biodegradable Polymeric Scaffolds for Musculoskeletal Tissue Engineering. J. Biomed. Mater. Res., 55, 141-50.
- Aksu, Z., Gönen, F. ve Demircan, Z., 2002. Biosorption of Chromium (VI) Ions by Motiwal B30H Resin Immobilized Activated Sludge In a Packed Bed: Comparison with Granular Activated Carbon, ProcessBiochem., 38, 175-186.
- Al-Ekabi, H., Edwards, G., Holden, W., Safarzadeh-Amiri, A., Story, J., Eckenfelder, W.W., Bowers, A.R. ve Roth, J.A., 1992. Chemical Oxidation: Technomic Publishing Co., Lancaster, 254-261.
- Bahnmann, D., 2004. Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications: Solar Energy. 77, 5, 445-459.
- Baran, A., Bıçak, E., Hamarat-Baysal, Ş. ve Önal, S., 2006. Comparative Studies on the Adsorption of Cr(VI) Ions on to Various Sorbents, Bioresource Technol., 98, 661-665.
- Bastioli, C., 1998. Biodegradable Materials-present Situation and Future Perspectives. Macromol. Symp. 135, 193-204.
- Bei, J., He, W., Hu, X. ve Wang, S., 2000. Photodegradation Behavior and Mechanism of Block Copoly (caprolactone-ethyleneglycol). Polym. Degrad. Stabil., 67, 375.
- Bekbolet, M. ve Özköşemen, G., 1996. "A Preliminary Investigation on the Photocatalytic Degradation of a Model Humic Acid" Water Science Research, 33, 189-194.
- Blanco-Galvez, J., Fernandez-Ibanez, P. and Malato-Rodriguez, S., 2007. Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview: Journal of Solar Energy Engineering-transactions of the Asme., 129, 1, 4-15.
- Carp, O., Huisman, C.L. ve Reller, A., 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide: Progress In Solid State Chemistry., 32, 1-2, 33-177.
- Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Ray, A. ve Dutta, B., 2009. Photo-reduction of Hexavalent Chromium In Aqueous Solution In the Presence of Zinc Oxide as Semiconductor Catalyst. Chemical Engineering Journal., 153, 86-93.
- Chen, Y.H., Chen, L.L. ve Shang, N.C., 2009. Photocatalytic Degradation of Dimethyl Phthalate In an Aqueous Solution with Pt-doped TiO₂-coated Magnetic PMMA Microspheres, J. Hazard. Mater., 172, 20-29.

- Chun, D.M., Kim, M.H., Lee, J.C. ve Ahn, S.H, 2008. TiO₂ Coating on Metal and Polymer Substrates by Nano-particle Deposition System (NPDS), CIRP Ann. Manuf. Technol., 57, 551-554.
- Cotton, A.F. ve Wilkinson, G., 1988. "In: Advanced Inorganic Chemistry", 5th edn., John Wiley and Sons., New York, 680.
- Czaplicka, M., 2006. Photo-degradation of Chlorophenols In the Aqueous Solution: Journal of Hazardous Materials., 134, 1-3, 45-59.
- Çengelöglu, Y., Tor, A., Kir, E. ve Ersöz, M., 2003, "Transport of Hexavalent Chromium Through Anion Exchange Membranes", Desalination, 154, 3, 239-246.
- Demeestere, K., Dewulf, J. ve Van Langenhove, H., 2007. Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for The Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds In Air: State of The Art: Critical Reviews In Environmental Science and Technology., 37, 6, 489-538.
- Dhananjeyan, M.R., Annapoorani, R. ve Renganathan, R., 1997. A comparative Study on the TiO₂ Mediated Photo-oxidation of Uracil, Thymine and 6-Methyluracil: J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 109, 147.
- Dionysiou, D.D., Khodadoust, A., Kern, A.M., Suidan, M.T., Baudin, I. ve Laine, J.M., 2000. Continuous-mode Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols and Pesticides In Water Using A Bench-scale TiO₂ Rotating Disk Reactor: Appl. Catal. B., 24, 139-155.
- Engelberg, I. And Kohn, J., 1991. Physico-mechanical Properties of Degradable Polymers Used In Medical Applications: A Comparative Study. Biomater., 12, 292-304.
- Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V.M., Justo, A., Gonzalez-Elipe, A.R., Hermann, J.M., Tahiri, H. ve Ait-Ichou, Y., 1995. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. Appl. Catal. B 7, 49-63.
- Gajghate, D.G., Saxena, E.R. and Aggarwal, A.L., 1992. Removal of Chromium(VI) as Chromium diphenylcarbazide(CDC) Complex by Activated Carbon. Water, Air and Soil Pollution, 329-337.
- Gan, Z., Fung, J.T., Jing, X., Wu, C. Ve Kuliche, W-K., 1999. A Novel Laser Light-scattering Study of Enzymatic Biodegradation of Poly (ε-caprolactone) Nanoparticles. Polymer, 40, 1961-1967.
- Gross, R.A. ve Kalra, B., 2002. Biodegradable Polymers for The Environment. Science Magazine, 803-807.

- Herrmann, J.-M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., Lassaletta, G., González-Elipé, A.R. ve Fernández, A., 1997. Characterization and Photocatalytic Activity In Aqueous Medium of TiO_2 and Ag- TiO_2 Coatings on Quartz: Appl. Catal. B: Environ., 13, 219.
- Iroh, J.O. ve Su, W., 1999. "Characterization of The Passive Inorganic Interphase and Polypyrrole Coatings Formed on Steel by The Aqueous Electrochemical Process" Journal of Applied Polymer Science, 71, 2075-2086.
- Jiang, F., Zheng. Z., Xu. Z., Zheng. S. Guo. Z. ve Chen. L., 2006. Aqueous Cr(VI) Photo-reduction Catalyzed by TiO_2 and Sulfated TiO_2 . Journal of Hazardous Materials, B, 134, 94–103
- Jones, A.P. ve Watts, R.J., 1997. Dry Phase Dioxide-mediated Photocatalysis: Basis for In Situ Surface Destruction of Hazardous Chemicals: J. Environ. Eng., 123, 10, 974-981.
- Jung, T., Choi, Y., Chung, Y., Lee. W. ve Kim, O., 2009. UV/ TiO_2 and UV/ TiO_2 /Chemical Oxidant Processes for The Removal of Humic Acid, Cr and Cu In Aqueous TiO_2 Suspensions. Environmental Technology., 225-232.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Lima R.M., 2005. Chromium (VI) Adsorption Fro Aqueous Solution by Hevea Brasilinesis Sawdust Activated Carbon, J. Hazard. Mater., 124, 192-199.
- Kavita, K., Chaudhary, R. ve Sawhney, R.L., 2007. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) In Aqueous Titania Suspensions Exposed to Concentrated Solar Radiation. International Journal of Sustainable Energy, 195-207.
- Kotas, J. ve Stasicka, Z., 2000. "Chromium Occurence In The Environment and Methods of Its Speciation", Environ. Pollut., 107, 3, 263-283.
- Ku, Y., Leu, R.M. ve Lee, K.C., 1996. Decomposition of 2-Chlorophenol In Aqueous Solution by UV Irradiation with The Presence of Titanium Dioxide, Water Res., 30, 11, 2569-2578.
- Kumar, S., Upadhyay, S.N. ve Upadhyay, Y.D., 1987. Removal of Phenols by Adsorption on Fly Ash., J. Chem. Tech. Biotechnol., 37, 281- 290.
- Kweon, D.K. and Lim, S.T., 2003. Preparation and Characteristics of a Water-soluble chitosan-heparin Complex. Journal of Applied Polymer Science, 71, 2075-2086.
- Litter, M.I., 1999. Heterogeneous Photocatalysis Transition Metal Ions In Photocatalytic Systems: Applied Catalysis B: Environmental, 23, 2-3, 89-114.
- Matthews, R.W., 1987. "Solar-Electric Water Purification Using Photocatalytic Oxidation with Titanium Oxide as a Stationary Phase" Solar Energy. 38, 405-413.

- Mikula, M., Blecha, J. ve Ceppan, M., 1992. "Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Layers Prepared by Various Current Densities" Electrochem. Soc., 139 3470-3474.
- Mohan, D. ve Pittman C., 2006. Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water, Review, Journal of Hazardous Materials B, 137, 762-811.
- Özkan, T., 2003. Düşük Maliyetli Adsorbentlerle Atıksulardan Cr(VI) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Pachence, J.M. and Kohn, J., 2000. Biodegradable Polymers. In: Principles In Tissue Engineering, 263-277. Academic Press.
- Palmer, P.L., Eggins, B.R. ve Coleman, H.M., 2002. "The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Humic Acid" Journal of Photochemistry and Photobiology A, 148, 137-143.
- Pantsar-Kallio, M., Reinikainen, S.-P. ve Oksanen, M., 2001. "Interactions of Soil Components and Their Effects on Speciation of Chromium In Soils", Anal. Chim. Acta, 439, 9-17.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J. ve Esplugas, S., 2004. Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: a General Review: Applied Catalysis B-Environmental., 47, 4, 219-256.
- Sayılgan, F., Tatar, P., Asiltürk, M., Kiraz, N., Arpaç, E. ve Sayılgan, H., 2006. Nano-Anataz TiO₂ Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Kimya Mühendisleri Odası.
- Sclafani, A. ve Herrmann, J-M., 1998. Influence of Metallic Silver and of Platinum-silver Bimetallic Deposits on the Photocatalytic Activity of Titania (anatase and rutile) In Organic and Aqueous Media: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 113, 2, 181-188.
- Shah, M.S.A.S., Nag, M., Kalagara, T., Singh S. ve Manorama, S.V., 2008. Silver on PEG-PU- TiO₂ Polymer Nanocomposite Films: An Excellent System for Antibacterial Applications. Chem. Mater., 20, 2455-2460.
- Shaphard, G.S., Stockenstrom, S., Devilliers, D., Engelbrecht, W.J. and Wessels, G.F., 2002. "Degradation of Microcystin Oxins In a Falling Film Photocatalytic Reactor with Immobilized Titanium Dioxide Catalyst" Water Research, 36, 1, 140-146.
- Sinha, V.R., Bansal, K., Kaushik, R., Kumria, R. and Trehan, A., 2004. Poly-ε-Caprolactone Microspheres and Nanospheres: An Overview. Journal of Pharmaceutics, 278, 1-23.

- Sökmen, M., Tatlıdil, İ., Breen, C., Clegg, F., Buruk, C.K., Sivlim, T. ve Akkan, Ş., 2011. A New Nano-TiO₂ Immobilized Biodegradable Polymer with Self-cleaning Properties. Journal of Hazardous Materials, 187, 199-205.
- Suh-Sung, H. M., Choi, J. R., Hah, H. J., Koo, S. M. ve Bae, Y. C. 2004. Comparison of Ag Deposition Effects on The Photocatalytic Activity of Nanoparticulate TiO₂ Under Visible and UV Light Irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 163,37.
- Testa, J., Grela, M. ve Litter, M., 2004. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) Over TiO₂ Particles In The Presence of Oxalate: Involvement of Cr(V) Species. Environ. Sci. Technol., 38, 1589-1594.
- Tran, H., Scott, J., Chiang, K. ve Amal, R., 2006. Clarifying The Role of Silver Deposits on Titania for The Photocatalytic Mineralisation of Organic Compounds: J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 183, 1-2, 41-52.
- Vamathevan, V., Amal, R., Beydoun, D., Low, G. and McEvoy, S., 2002. Photocatalytic Oxidation of Organics In Water Using Pure and Silver-modified Titanium Dioxide Particles: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148, 1-3, 233-245.
- Vamathevan, V., Amal, R., Beydoun, D., Low, G. ve McEvoy, S., 2004. Silver Metallisation of Titania Particles: Effects on Photoactivity for The Oxidation of Organics: Chem. Eng., 98, 127.
- Venkatadri, R. and W. Peters, R., 1993. Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-assisted Photocatalysis: Hazardous Waste and Hazardous Materials, 10, 2, 107-149.
- Vinodgopal, K., Stafford, U., Gray, K.A. ve Kamat, P.V., 1994. "Electrochemically Assisted Photocatalysis, 2. The Role of Oxygen and Reaction Intermediates In The Degradation of 4-Chlorophenol on Immobilized TiO₂ Films" Journal of Physical Chemistry, 98, 6797-6803.
- Xu, X.R., Li, H.B. ve Gu, J.D., 2007. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium and Degradation of di-n-butyl Phthalate In Aqueous TiO₂ Suspensions Under Ultraviolet Light Irradiation. Environ Technol., 28, 9, 1055-61.
- Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H. ve Tang, H., 2008. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) Over Different TiO₂ Photocatalysts and The Effects of Dissolved Organic Species. Journal of Hazardous Materials, 152, 93-99.
- Yang, J.K. ve Lee, S.M., 2006. Removal of Cr(VI) and Humic Acid by Using TiO₂ Photocatalysis. Chemosphere, 63, 1677-1684.
- Yang, L., Xiao, Y., Liu, S., Li, Y., Cai, Q., Luo, S. ve Zeng, G., 2010. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on WO₃ Doped Long TiO₂ Nanotube Arrays In The Presence of Citric Acid. Applied Catalysis B: Environmental, 94, 142-149.

Yoon, J., Shim, E. ve Hyunku, J., 2009. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) Using Rotating TiO₂ Mesh. J. Chem. Eng., 26, 5, 1296-1300.

Zelter, W.A., Hill, C.H. ve Anderson, M.A., 1993. Chemtech 21-28.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Vakfıkebir’de doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Çarşıbaşı’nda, Lise öğrenimini Trabzon’da tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı ve 2007 yılında Lisans derecesini alarak Milli Piyango Yabancı Diller Okulu’nda hazırlığı bitirdi. 2008 yılında Kimya Bölümü’nde Yüksek Lisans’a başladı. Orta derecede İngilizce bilmektedir.