

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**REAKTİF AZO BOYARMADDENİN TiO₂ NANOPARTİKÜLLERİ
İLE FOTOKATALİTİK DEGRADASYON KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

SEZEN ÖZGÜR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ZEKİYE ÇINAR**

İSTANBUL, 2013

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın hazırlanmasında bilgi ve desteğiyle bana her zaman yardımcı olan, tecrübeleriyle beni yönlendiren, kişiliğini, okuma aşkını, çalışma azmini ve başarısını kendime örnek aldığım, öğrencisi olmaktan mutluluk ve onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a,

Çalışmalarım sırasında bana destek olan ve yardımlarını eksik etmeyen sevgili Arş. Gör. Nazlı Türkten'e ve sevgili arkadaşım Kimyager Sinem Bayram'a,

Bana her zaman destek olan, güvenen, ilgi ve sevgilerini benden esirgemeyen çok sevdiğim aileme ve özellikle annem Leylifer Özgür'e

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında kaybettiğim sevgili dedem Ahmet Özgür'ü ve sevgili babaannem Kadriye Özgür'ü de rahmetle anıyorum.

Eylül, 2013

Sezen ÖZGÜR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	5
1.3 Bulgular	5
BÖLÜM 2	
İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ.....	7
2.1 Giriş	7
2.2 UV/Oksidasyon Teknolojileri.....	8
2.2.1 Homojen Prosesler.....	8
2.2.1.1 UV Radyasyonu/Hidrojen Peroksit (UV/H ₂ O ₂) Prosesi	8
2.2.1.2 UV Radyasyonu/Ozon (UV/O ₃) Prosesi	9
2.2.2 Heterojen Prosesler (Yarı-İletken Partiküller ile Fotokataliz)	9
2.3 Fenton Prosesi	11
2.4 Fotoreaktörler	12
2.4.1 Işık Kaynağı	12
2.4.2 Reaktör Malzemesi	12
2.4.3 Reaktör Geometrisi	12
2.4.4 Karıştırma ve Akım Özellikleri	14

BÖLÜM 3

HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON	15
3.1 Giriş	15
3.2 Yarı-İletken Fotokatalizörler	16
3.2.1 TiO ₂ 'nin Özellikleri ve Genel Kullanımı	16
3.2.2 TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı.....	19
3.3 Katıların Sınıflandırılması	20
3.3.1 Enerji Seviyeleri.....	20
3.3.2 Band Yapıları.....	20
3.3.3 İletkenler.....	21
3.3.4 Yalıtkanlar	22
3.3.5 Yarı-İletkenler	22
3.3.5.1 Öz Yarı-İletkenler	22
3.3.5.2 Safsızlık Yarı-İletkenler	23
3.3.5.2.1 n-Tipi Yarı-İletkenler	23
3.3.5.2.2 p-Tipi Yarı-İletkenler	25
3.3.5.3 Sıvı Fazdaki Yarı-İletkenler.....	26
3.4 Fotokatalitik Sistem	26
3.5 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	28

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON	30
4.1 Giriş	30
4.2 Adsorpsiyon İzotermi	31
4.2.1 Freundlich İzotermi	32
4.2.2 Langmuir İzotermi.....	33
4.2.2 BET İzotermi	34

BÖLÜM 5

BOYARMADDELER	35
5.1 Giriş	35
5.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	37
5.3 Reaktif Boyarmaddeler	38
5.3.1 Reaktif Boyarmaddelerin Genel Özellikleri.....	38
5.3.2 Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı.....	38
5.3.3 Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	39
5.3.3.1 Reaktif Grubun Reaktivlik Derecesine Göre Boyarmaddeler	39
5.3.3.1.1 Yüksek Reaktivliğe Sahip Sıcakta Boyayan Boyarmaddeler	39
5.3.3.1.2 Az Reaktivliğe Sahip Sıcakta Boyayan Boyarmaddeler.....	40
5.3.3.2 Kromofor Grubun Yapısına Göre Boyarmaddeler	40
5.3.3.2.1 Azo Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	40
5.3.3.2.2 Formazon Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler.....	40
5.3.3.2.3 Fitalosiyanın Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	40
5.3.3.2.4 Antrakinin Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	41

5.3.3.2.5 Metal-Kompleks Azo Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler 41

BÖLÜM 6

YAPISAL YÖNTEMLER	42
6.1 Giriş	42
6.1.1 Nükleer Hareketler	43
6.2 UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi	44
6.3 Kızılötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi	48
6.3.1 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)	52
6.4 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)	53

BÖLÜM 7

HESAPSAL YÖNTEMLER.....	57
7.1 Moleküler Mekanik Yöntemler	57
7.1.1 Giriş	57
7.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı.....	59
7.2 Elektronik Yapı Yöntemleri.....	61
7.2.1 Giriş	61
7.2.1.1 Schrödinger Denklemi	62
7.2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	64
7.2.1.3 Varyasyon Teoremi.....	65
7.2.1.4 Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)	65
7.2.2 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi	67
7.2.3 Yarı-Ampirik Yöntemler	68
7.2.4 Ab initio Yöntemler.....	69
7.2.5 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi (DFT).....	70
7.2.5.1 Temel Setler	72
7.2.5.2 Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemleri	74

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMA.....	77
8.1 Giriş	77
8.2 Kullanılan Maddeler	77
8.2.1 Titanyum Dioksit.....	78
8.2.2 Reaktif Mavi 221 (RB 221).....	78
8.3 Fotoreaktör.....	80
8.4 Reaktif Mavi 221'in Kantitatif Tayini	81
8.5 Deneyler.....	82
8.5.1 Adsorpsiyon Denemeleri	82
8.5.2 Dekolorizasyon-Degradasyon Denemeleri.....	83
8.5.3 Ara ürün ve Ürünlerin Belirlenmesi	83
8.5.3.1 GC-MS Analizi	83
8.5.3.2 FTIR Analizi	84

8.6	Hesaplamalar	84
8.6.1	Adsorpsiyon İzotermi	85
8.6.2	Hata Hesapları	87
BÖLÜM 9		
KURAMSAL ÇALIŞMA		
9.1	Giriş	90
9.2	Kuramsal Yöntemler	90
9.2.1	Moleküler Mekanik Hesaplamaları	90
9.2.2	Moleküler Orbital Hesaplamaları	90
9.2.2.1	Gaussian Programının Çalışma Esası	91
9.2.2.2	Z-Matrisi	91
9.3	DFT Göstergeleri	94
BÖLÜM 10		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		
10.1	RB 221'in TiO ₂ üzerindeki Adsorpsiyonu.....	95
10.1.1	TiO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	95
10.1.2	pH Etkisi	96
10.1.3	Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	97
10.1.4	Adsorpsiyon İzotermi	98
10.2	Dekolorizasyon-Degradasyon Denemeleri	99
10.2.1	Işık ve Fotokatalizör Etkisi.....	99
10.2.2	Dekolorizasyon-Degradasyon Kinetiği	100
10.2.3	TiO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	101
10.2.4	pH Etkisi	102
10.2.5	Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	103
10.3	Ara ürün ve Ürünlerin Belirlenmesi	106
10.3.1	UV-vis Spektrumları	106
10.3.2	FTIR Spektrumları.....	107
10.3.3	GC-MS Analizi.....	110
10.3.4	Degradasyon Mekanizmasının Teorik Belirlenmesi	111
10.4	Genel Sonuçlar.....	119
KAYNAKLAR		
ÖZGEÇMİŞ.....		
		129

SİMGE LİSTESİ

B	Dönme sabiti
E	Enerji
eV	Elektronvolt
Ea	Safsızlık atomunun enerji aralığı
Eg	Band boşluğu enerjisi
G	Serbest enerji
I	Eylemsizlik momenti
J	Dönme kuantum sayısı
s	Titreşim kuantum sayısı
S	Entropi
ν_0	Temel titreşim frekansı
°C	Derece Santigrat
λ	Dalgaboyu
Δ	Fark

KISALTMA LİSTESİ

AOP	İleri Oksidasyon Teknolojileri
BET	Brunauer-Emmett Teller
BLB	Siyah Işık Floresan Lamba
CI	Renk Endeksi
DB	Değerlik Bandı
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
e^-	Elektron
e^-_{IB}/h^+_{DB}	Elektron-Boşluk Çifti
E_{HOMO}	Dolu Olan En Yüksek Enerjili Orbital Enerjisi
E_{LUMO}	Boş Olan En Düşük Enerjili Orbital Enerjisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
h^+_{DB}	Boşluk
$h\nu$	Fotonun Enerjisi
IR	Kızılötesi Işık
İB	İletkenlik Bandı
RB 221	Reaktif Mavi 221
pzc	Sıfır Yük Noktası
UV	Morötesi Işık
UV-vis	Görünür Işık

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri13
Şekil 2.2	Süreksiz tip bir silindirik fotoreaktör 13
Şekil 3.1	TiO ₂ 'nin uygulama alanları..... 18
Şekil 3.2	(a) Anataz (b) Rutil (c) Brokit 19
Şekil 3.3	İletkenlik derecesine göre değişen band enerjileri 21
Şekil 3.4	Silisyum kristali içindeki antimon atomunun katkısı: İletkenlik elektronu 24
Şekil 3.5	Si kristalinin ve Sb atomunun enerji seviyesi 24
Şekil 3.6	Silisyum kristali içindeki indiyum atomunun katkısı: İletkenlik boşluğu..... 25
Şekil 3.7	Si kristalinin ve İn atomunun enerji seviyesi 26
Şekil 3.8	Küresel bir TiO ₂ partikülü 27
Şekil 4.1	Doğrusal Freundlich izotermi 32
Şekil 4.2	Langmuir izotermi 33
Şekil 5.1	Boyarmaddelerin sınıflandırılması..... 37
Şekil 5.2	Reaktif boyarmaddenin yapısı 38
Şekil 6.1	Madde tarafından absorplanan ışın 45
Şekil 6.2	Basit bir UV-görünür bölge spektrometresi..... 45
Şekil 6.3	Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı 47
Şekil 6.4	UV-görünür bölge spektrometresi..... 47
Şekil 6.5	(a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu..... 50 (b) Bir titreşim-dönme spektrumundaki Q dalı..... 50
Şekil 6.6	Basit bir IR absorbands spektrometresi 51
Şekil 6.7	FTIR spektrometresi 52
Şekil 6.8	GC-MS cihazının basit bir gösterimi 54
Şekil 6.9	GC-MS cihazı..... 56
Şekil 8.1	RB 221'in molekül yapısı 79
Şekil 8.2	RB 221'in UV-vis spektrumu 79
Şekil 8.3	Fotoreaktör şekli..... 80
Şekil 8.4	RB 221'in konsantrasyon – absorbands grafiği 81
Şekil 9.1	Etan molekülü.....92
Şekil 10.1	TiO ₂ konsantrasyonunun RB 221'in adsorpsiyonuna etkisi 95

Şekil 10.2	Farklı pH değerlerinin RB 221'in adsorpsiyonuna etkisi	96
Şekil 10.3	RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyonuna etkisi	97
Şekil 10.4	Langmuir izotermi	98
Şekil 10.5	Freundlich izotermi	98
Şekil 10.6	RB 221'in dekolorizasyon-degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi	99
Şekil 10.7	RB 221'in fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyonu	100
Şekil 10.8	TiO ₂ konsantrasyonunun RB 221'in dekolorizasyon-degradasyonuna etkisi.....	101
Şekil 10.9	Farklı pH değerlerinin RB 221'in dekolorizasyon-degradasyonuna etkisi.....	103
Şekil 10.10	RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun dekolorizasyon-degradasyonuna etkisi.....	104
Şekil 10.11	Görünür hız sabitinin RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun tersine karşı grafiği.....	105
Şekil 10.12	RB 221 UV-vis spektrumu	106
Şekil 10.13	RB 221 FTIR spektrumu (a:RB 221,b:RB 221+TiO ₂)	108
Şekil 10.14	RB 221 FTIR spektrumu (c:60 dk,d:120 dk,e:180 dk,f:300 dk).....	109
Şekil 10.15	RB 221'nin optimize yapısı ve numaralandırma sistemi.....	112
Şekil 10.16	RB 221 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyon mekanizması.....	116

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1 Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar	36
Çizelge 6.1 Moleküler hareketler.....	44
Çizelge 8.1 TiO ₂ 'nin özellikleri.....	78
Çizelge 8.2 İzoterm türünün belirlenmesi.....	86
Çizelge 9.1 Etan molekülünün Z-matrisi	92
Çizelge 10.1 RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	104
Çizelge 10.2 GC-MS ürünleri.....	110
Çizelge 10.2 GC-MS ürünleri (devamı)	111
Çizelge 10.3 RB 221 ve OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri.....	113
Çizelge 10.3 RB 221 ve OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı).....	114
Çizelge 10.3 RB 221 ve OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı).....	115

REAKTİF AZO BOYARMADDENİN TiO₂ NANOPARTİKÜLLERİ İLE FOTOKATALİTİK DEGRADASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Sezen ÖZGÜR

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

Azo boyarmaddeler, tekstil endüstrisinden salınan atık sulardaki kirliliğin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Reaktif boyarmaddeler, kovalent bağ oluşturarak liflere bağlanabilmeleri sayesinde oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Azo boyarmaddeler, degrade olmalarını zorlaştıran reaktif gruplarla birleşmiş iki aromatik halkaya bağlı bir veya daha fazla (-N=N-) azo bağı ile karakterize edilirler. Reaktif boyarmaddeler, aerobik degradasyona karşı dirençlidirler ve bu boyarmaddelerin degradasyon ürünleri oldukça kanserojeniktir. Geleneksel arıtma yöntemleri ise boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında yetersizdir veya boyarmaddeleri bir fazdan başka bir faza taşıyarak ikinci bir kirliliğe sebep olurlar. Atık sulardaki boyarmaddelerin dekolorizasyonu için alternatif bir yöntem olan TiO₂ fotokatalizi, TiO₂ partiküllerinin UV ışığı ile aydınlatılması sonucu çok yüksek derecede reaktif olan hidroksil radikalleri ve yük boşluklarının oluşmasına dayanır.

Bu çalışma, azo boyarmaddelerden olan reaktif, sentetik Reaktif Mavi 221'in fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyonu ile ilgilidir. Fotokatalitik degradasyon reaksiyonları sabit sıcaklıkta, süreksiz tip bir fotoreaktörde, UV-A ışığı altında ticari

TiO₂ Degussa P25 fotokatalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boyarmaddenin TiO₂ partikülleri üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir. Katalizör miktarı, pH ve boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin dekolorizasyona ve degradasyona etkileri belirlenmiştir. Reaksiyon karışımından alınan örnekler, UV-vis, FTIR ve GC-MS teknikleri ile analiz edilmiştir. Hedef molekülün degradasyon reaksiyonuna, Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi uygulanmıştır ve bu teorinin DFT/B3LYP/6-31G* seviyesi kullanılarak reaktivite göstergeleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, •OH radikalının saldırıda bulunacağı molekülün reaktif merkezleri belirlenmiştir. DFT hesaplarının sonuçları, deneysel FTIR ve GC-MS analiz sonuçları ile birleştirilerek bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları TiO₂/UV fotokatalizi, tekstil endüstrisindeki seyreltik atık sular için bir arıtma metodu olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Titanyum dioksitin UV-A ışığı ile aydınlatılması, gerçekten boyarmaddenin ışık etkisi etkisiyle dekolorize olmasına neden olmuştur. Çözeltinin pH değerinin değişmesi boyarmaddenin TiO₂ üzerindeki adsorpsiyonunda önemli ölçüde farklılık oluşturmaktadır. Maksimum adsorpsiyon pH=3 değerinde elde edilmiştir. Fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun sonuçlarını açıklamak için görünür birinci mertebeden kinetik model kullanılmıştır. Hız sabitinin, başlangıç konsantrasyonunun tersi ile doğru orantılı olduğu elde edilmiştir. FTIR analizleri, adsorpsiyonun boyarmadde molekülünün sülfü ve karbonil grupları ile gerçekleşirken; dekolorizasyonun kromofor grubundaki –N=N– çifte bağlarının kırılmasıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Mavi 221, adsorpsiyon, heterojen fotokatalitik degradasyon, TiO₂, Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) , DFT reaktivite göstergeleri

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION KINETIC OF REACTIVE AZO DYE WITH TiO₂ NANOPARTICULES

Sezen ÖZGÜR

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

Azo dyes constitute an important class of pollutants in wastewater released from textile industries. Due to their ability to bind to fibers through formation of covalent bonds, they are the most widely used group of reactive dyes. Azo dyes are characterized by one or more (–N=N–) azo bonds attached to two aromatic rings combined with reactive groups making them hard to degrade. Reactive azo dyes are resistant to aerobic degradation and their degradation products are highly carcinogenic. Conventional treatment methods are either ineffective to remove them from wastewater or they only transfer them to another phase causing a secondary pollution. TiO₂ photocatalysis, which is an alternative approach for decolorization of azo dyes in waste water, is based on the generation of highly reactive hydroxyl radicals and photogenerated valence holes when TiO₂ particles are irradiated by UV light.

This study deals with the photocatalytic decolorization-degradation of Reactive Blue 221, a reactive synthetic dye chosen as the representative member of the azo dyes. The photocatalytic degradation reactions were carried out in a constant temperature batch-type photoreactor using commercial TiO₂ Degussa P25 as the photocatalyst under UV-A

light irradiation. Adsorption of the dye on TiO₂ particles was examined. The effect of various parameters such as catalyst loading, pH and initial concentration of the dye on decolorization and degradation were determined. Samples from the reaction mixture were analyzed by UV-vis spectroscopy, FTIR and GC-MS techniques. Conceptual Density Functional Theory was applied to the degradation reaction of the target molecule and reactivity descriptors were calculated by means of DFT/B3LYP/6-31G* level of theory. Eventually, the reactive sites of the molecule for •OH radical attack were determined and the reaction mechanism was predicted by combining the results of the DFT calculations with the experimental FTIR and GC-MS analyses.

These results of the study suggest that TiO₂/UV photocatalysis may be used as a method for treatment of diluted wastewaters in textile industries. The irradiation of titania with UV-A light did produce a photoinduced decolorization of the dye. There is a significant difference in adsorption of the dye on TiO₂ surface with the change in the solution pH. Maximum adsorption was obtained at pH=3. A pseudo-first order kinetic model was used to describe the results of the photocatalytic degradation reaction. A linear dependence of the rate constant upon the reciprocal of the initial dye concentration was obtained. The FTIR analysis indicate that adsorption occurs through sulfo and carbonyl groups of the dye molecule, while decolorization by the breaking of the –N=N– double bond of the chromophore group.

Keywords: Reactive Blue 221, adsorption, heterogeneous photocatalytic degradation, TiO₂, Conceptual Density Functional Theory (DFT), DFT reactivity descriptors

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Tekstil boyarmaddelerinin dünya çapındaki yıllık üretimi 700.000 ton civarında olmakla beraber bu boyarmaddelerin % 50'sini azo grubu ($-N=N-$) içeren reaktif boyarmaddeler oluşturmaktadır [1]. Reaktif boyarmaddeler, tekstil endüstrisinde oldukça geniş kullanım alanı bulan sentetik boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddelerin üstün özellikleri hızlı uygulanabilirlikleri ve canlı renklere sahip olmalarıdır. Reaktif boyarmaddelerin % 10-50'si tekstil ürününün boyanması sırasında tekstil lifleriyle reaksiyona giremez ve hidrolize uğrayıp atık sulara karışarak ekosisteme salınırlar [2]. Kompleks aromatik bir yapıya sahip olan bu boyarmaddeler toksik ve kanserojenik moleküllerdir [3]. Bu renkli atıkların çevreye salınması, estetik kirliliğin yanında suda ötrifikasyon ve pertürbasyon gibi problemler oluştururlar. Denizlerde, göllerde ve nehirlerde yaşayan canlılar için mutajenik etki gösterirler. Ayrıca atık su fazında bulunan boyarmadde molekülleri oksidasyonla, hidrolizle veya diğer kimyasallarla reaksiyona girerek tehlikeli yan ürünler oluştururlar [4], [5].

Uluslararası çevre standartlarının sıkılaştırılmasıyla beraber (ISO 14001, Ekim 1996) boyarmadde gibi organik kirleticilerin uzaklaştırılması için teknolojik yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu geliştirilen geleneksel yöntemlere, fiziksel yöntemler (aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon, geri osmoz, ultrafiltrasyon, sentetik reçineler üzerinde iyon değişimi, koagülasyon/flokülasyon), biyolojik yöntemler (aerobik veya anaerobik bozunma) ve kimyasal yöntemler (ozonlama, klorlama) örnek olarak verilebilir. Geleneksel fiziksel yöntemler, etkin bir biçimde kullanılmaya çalışılsa da

organik kirleticileri su fazından başka bir faza taşıyarak ikinci bir kirlilik oluştururlar, organik molekülü tamamen bozunmaya uğratamazlar ve dayanıklı son ürünler oluştururlar. Geleneksel biyolojik yöntemler ise boyarmaddelerin dayanıklı yapısından dolayı boyarmadde moleküllerini dekolore ve degrade etmeye karşı etkin değildirler ve boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğu çamur üzerinde adsorbe olduklarından bozunmaları oldukça zordur. Ayrıca biyolojik uygulamalardan biri olan anaerobik bozunma, boyarmaddeye rengini veren azo bağlarını, kanserojenik etkiye sahip boyarmaddeden daha tehlikeli olan aromatik aminlere dönüştürür. Klorlama ve ozonlama gibi geleneksel kimyasal yöntemlerse yüksek uygulama maliyetlerine sahiptirler ve sadece belirli sayıda karbon atomu içeren organik kirleticileri, oldukça yavaş bir şekilde bozunmaya uğratırlar. Dolayısıyla geleneksel arıtma yöntemleriyle organik kirleticilerin tamamen uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır [4], [6], [19], [22].

Günümüzde ise atık su uygulamalarında etkili bir şekilde kullanılan ve geleneksel yöntemlere alternatif bir yol olan ileri oksidasyon teknolojileri vardır. İleri oksidasyon teknolojilerinin temeli, çok aktif tanecikler olan •OH radikalleri üretmeye dayanır. •OH radikalleri, birçok organik kirleticiyi seçimsiz ve hızlı bir şekilde oksitleyebilen, elektrofilik, aktif oksijen parçacıklarıdır [7], [8], [19], [24]. İleri oksidasyon teknolojileri arasında yer alan heterojen fotokatalitik degradasyon, organik kirleticilerin düşük enerjili UV ışığı ve yarı-iletken varlığında CO₂, H₂O ve HCl gibi küçük moleküllere parçalanmasını sağlayan bir oksidasyon yöntemidir [9], [10], [11], [12], [13], [22], [29].

Heterojen fotokatalitik degradasyon, 1976 yılından başlayarak sularda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde önerilen yeni bir yöntemdir. Bu yöntem, fazla enerji gerektirmeyen, ortam koşullarında gerçekleşen, birçok organik kirleticiyi mineralize edebilen ve ilave kimyasal olarak sadece atmosferik oksijeni kullanan etkili bir yöntemdir [14], [15], [16]. Heterojen fotokatalitik degradasyon yöntemiyle; alkanlar, alkenler, aromatikler, yüzey aktif maddeler, pestisitler ve boyarmaddeler gibi birçok organik maddenin tamamen bozunması sağlanmıştır [19], [23].

Heterojen fotokatalitik degradasyon yönteminde kullanılan en uygun fotokatalizör TiO₂'dir [17], [18], [19], [21], [25]. TiO₂, kuvvetli oksitleme yeteneğine sahip, kimyasal

ve fotokimyasal olarak kararlı, zehirli olmayan, uzun dayanıklılık süresine sahip, korozyona dirençli, düşük maliyetli bir n-tipi yarı-iletken [9], [21], [25]. TiO_2 , 390 nm'den daha düşük dalgaboyuna sahip ışınlar tarafından uyarıldığında değerlik bandındaki bir elektron uyarılarak iletkenlik bandına geçer ve geride bir boşluk bırakır. Işık yoluyla oluşan bu elektron-boşluk çiftleri, TiO_2 'nin yüzeyine göç ederek yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını başlatırlar. Sulu suspansiyon sistemlerinde oluşan boşluklar, yüzeydeki OH^- iyonları veya H_2O ile reaksiyona girerek, $\bullet\text{OH}$ radikalleri oluştururlar [20], [28], [30]. TiO_2 sahip olduğu üstün özelliklerine rağmen fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki faktör vardır. Bu faktörler; yarı-iletkenin band boşluğunun yüksek olması ve yük dağılım mesafesinin kısa olmasıdır. Yaklaşık 3,2 eV band boşluğuna sahip TiO_2 güneş ışığının sadece % 5'i kadarını kullanabilmektedir. Dolayısıyla bu durum degradasyonda güneş ışığı enerjisinin kullanımını kısıtlar. Ayrıca yük dağılım mesafesinin kısa olması ise elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesini kolaylaştırır ve reaksiyon verimi azalır [9], [21], [25], [26], [27].

Son yıllarda bilim insanları heterojen fotokatalitik degradasyon yöntemini kullanarak birçok organik kirleticiyi tamamen mineralize etmeyi başarmıştır. Swaminathan ve Muruganandham Reaktif Orange 4 (RO4)'ün sulu TiO_2 -P25 suspansiyonunda UV-A ışığı altında dekolorizasyonunu ve degradasyonunu incelemişlerdir. Fotokatalizör miktarının, pH değerinin, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun degradasyon ve dekolorizasyon üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Degradasyon ara ürünleri GC-MS analizi kullanılarak tespit edilmiştir [3].

Çınar ve arkadaşları organik bir kirletici olan 4-nitrofenolün (4-NP) fotokatalitik degradasyonunu deneysel ve teorik olarak araştırmışlardır. Fotokatalizör miktarının, başlangıç 4-NP konsantrasyonunun, H_2O_2 ve Cu^{2+} iyonlarının degradasyon hızına etkisini incelemişlerdir. Kuantum mekaniksel hesaplara dayanan yöntemle ise 4-NP'nin fotokatalitik degradasyon ürünlerinin teorik tahmini için reaksiyon mekanizması önermişlerdir [20].

Kondarides ve arkadaşları bir azo boyarmadde olan Asit Orange 7 (AO7) organik kirleticisinin sulu TiO_2 suspansiyonunda görünür ışık altında fotokatalitik degradasyonunu araştırmışlardır. Boyarmaddenin degradasyonu sürecinde, geçici olarak oluşan ara ürünler ile son ürünlerin çözeltide ve fotokatalizör yüzeyinde

belirlenebilmesi için GC-MS analizi, FTIR ve UV-vis spektroskopisi gibi yöntemler kullanılmıştır [29].

Murugesan ve arkadaşları TiO₂-P25 ve ticari ZnO'in fotokatalitik aktivitesini karşılaştırmak için bir çalışma yapmışlardır. Kirletici olarak belirlenen Asit Kahverengi 14 boyarmaddesinin hem TiO₂ hem de ZnO varlığında performansları incelenmiştir. Deneylerde başlangıç konsantrasyonunun, katalizör miktarının, pH değerinin, ışıklandırma süresinin, ışık yoğunluğunun ve adsorpsiyonun etkisi araştırılmıştır. Boyarmaddenin dekolorizasyonu HPLC analizi ve UV-vis spektroskopisi ile görüntülenmiştir. Boyarmaddenin toplam mineralizasyonu ise TOC ve COD ölçümleri ile incelenmiş ve anorganik iyonların oluşumu tahmin edilmiştir [30].

Çınar ve arkadaşları geniş kullanım alanına sahip yarı-sentetik bir antibiyotik olan Cefazolin'i kirletici olarak seçmişlerdir. Cefazolin'in fotokatalitik degradasyonunu hem UV ışığı hem de güneş ışığı altında gerçekleştirmişlerdir. Kirleticinin fotokatalitik degradasyonu HPLC ve FTIR analizleri ile görüntülenmiştir. Fotokatalitik degradasyon mekanizması kavramsal DFT kullanılarak belirlenmiştir. Önerilen mekanizma, deneysel sonuçlar ile desteklenmiştir [9].

Çınar ve Kılıç, kirletici olarak seçtikleri 4-klorofenolün (4-CP) fotokatalitik degradasyonunun birincil ara ürünlerini modellemişlerdir. Reaktanların geometrik optimizasyonu, üretilen radikaller ve geçiş hal kompleksleri olası bütün reaksiyon yolları için belirlenmiştir. DFT hesaplamaları, hibrid B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G* temel seti kullanılarak yapılmıştır. Kuantum mekaniksel sonuçlara göre Geçiş Hali Teoremi (TST) kullanılarak olası bütün reaksiyon yollarının hız sabiti hesaplanmıştır [31].

Çınar ve arkadaşları, dinitronaftalen izomerlerinin fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının mekanizmasını ve doğasını belirlemek için fotokatalitik oksidasyon denemelerini ve kuantum mekaniksel hesaplamaları kullanmışlardır. Denemeler, TiO₂-P25 varlığında gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon hızları arasındaki farkı, bileşiklerin moleküler özellikleri ve geometrik optimizasyonları açısından açıklamak için kullanılan reaktivite göstergeleri, B3LYP/6-31G* seviyesindeki DFT ile

belirlenmiştir. Global sertlik, yumuşaklık, Fukui fonksiyonları, lokal sertlik-yumuşaklık ve lokal yumuşaklık farkları hesaplanmıştır [32].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada kirletici molekül olarak seçilen RB 221 boyarmaddesinin, adsorpsiyonuna ve fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarına etki eden parametreler incelenecektir ve optimum koşullar belirlenecektir. Boyarmaddenin TiO_2 üzerindeki adsorpsiyonunun hangi izoterm modeline uyduğu ve adsorpsiyonun, boyarmaddenin hangi gruplarıyla gerçekleştiği araştırılacaktır. Boyarmaddenin degradasyon reaksiyonunun hangi kinetik modele uyduğu tespit edilecektir ve degradasyon ürünlerinin belirlenmesi için UV-vis, FTIR ve GC-MS analiz teknikleri kullanılacaktır. Seçilen kirletici molekülün degradasyon reaksiyonuna Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi uygulanacaktır ve bu teorinin DFT/B3LYP/6-31G* seviyesi kullanılarak reaktivite göstergeleri hesaplanacaktır. Bu hesapların sonuçlarına göre •OH radikalinin saldırıda bulunacağı kirletici molekülün reaktif merkezleri belirlenecektir. DFT hesaplarının sonuçları, deneysel FTIR ve GC-MS analizleri ile birleştirilerek bir reaksiyon mekanizması önerilecektir. Önerilen bu mekanizmanın literatürdeki benzer degradasyon mekanizmalarına uyumu tartışılacaktır.

1.3 Bulgular

RB 221 boyarmaddesinin TiO_2 üzerindeki adsorpsiyonuna etki eden parametreler olan katalizör miktarının, pH değerinin ve boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunun etkisi ayrı ayrı denemelerle bulunmuştur. Boyarmaddenin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca; TiO_2 üzerindeki adsorpsiyonun boyarmadde molekülünün sülfö ve karbonil grupları aracılığıyla gerçekleştiği FTIR analizleriyle tespit edilmiştir.

RB 221 kirletici molekülünün dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarına etki eden katalizör konsantrasyonunun, pH değerinin ve boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunun etkisi üzerine denemeler yapılmıştır ve bu parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir. Boyarmaddenin dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarının görünür birinci mertebeden kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Yapılan denemeler ile

belirlenen optimum deney koşullarında boyarmaddenin degradasyonu süresince kırılan bağlar, oluşan yeni bağlar ve ürünler UV-vis, FTIR ve GC-MS analizleriyle tespit edilmiştir. Kirlenici boyarmadde molekülünün degradasyon reaksiyonuna DFT/B3LYP/6-31G* seviyesindeki Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi uygulanmıştır ve bu teori kullanılarak hidroksil radikalinin ve boyarmadde molekülündeki bütün atomların Fukui fonksiyonları, lokal yumuşaklıkları ve yumuşaklık farkları gibi reaktivite göstergeleri hesaplanmıştır. Yumuşaklık-Uyumu Prensibi kullanılarak hidroksil radikali saldırısına en uygun reaksiyon merkezi olan atomlar belirlenmiştir ve boyarmaddenin degradasyonu için bir mekanizma önerilmiştir.

İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

2.1 Giriş

“İleri oksidasyon teknolojileri” (AOP), atık sularda bulunan ve biyolojik olarak bozunmayan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan geleneksel yöntemlere alternatif bir yoldur [10]. Atık sulardaki kirleticiler AOP ile mineralize olarak CO₂, H₂O ve HCl gibi küçük moleküllere dönüşürler [9]-[13], [22], [29], [33].

İleri oksidasyon teknolojileri genellikle şu kimyasal özelliklerle karakterize edilir: •OH radikali üretmek. Hidroksil radikali, yüksek oksitleme gücüne sahip sıradışı bir reaktif parçacık olup; seçici olmamasından dolayı birçok organik moleküle saldırabilir [34], [35], [36], [37], [38]. •OH radikalinin üretimi reaksiyon ortamında yani “in situ” olarak gerçekleştirilir [39].

AOP’un etkinliği; fotokatalizör miktarı, başlangıç kirletici derişimi, pH, temas süresi ve ışınlanma dozu gibi faktörlere bağlıdır. Yöntemin avantajları, reaksiyonun hızlıca gerçekleşmesi, ortamın sıcaklık ile basıncının yeterli olması ve •OH radikalinin farklı yollarla üretilebilir olmasıdır [35]. Yöntemin dezavantajları ise reaktif kimyasalların (O₃, H₂O₂) kullanılması esnasındaki emniyet gereksinimi ve enerji kaynağı kullanılmasıdır [40].

İleri oksidasyon teknolojilerinde, •OH radikali üretmek için UV radyasyonu kullanıldığından yöntem “UV/Oksidasyon Teknolojileri” olarak adlandırılır. Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen

peroksit, ozon gibi oksitleyici reaktiflerin veya titanyum dioksit gibi yarı-iletkenlerin UV ışığıyla birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ile demir tuzları ve hidrojen peroksitin beraber kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

2.2 UV/Oksidasyon Teknolojileri

UV/Oksidasyon teknolojileri, UV ışığının uygun bir oksitleyici (O_3 , H_2O_2) veya bir yarı-iletken (TiO_2 , ZnO) ile birlikte kullanıldığı prosesleri içerirler. UV/Oksidasyon teknolojileri, reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre ikiye ayrılır. H_2O_2/UV , O_3/UV yöntemlerinde olduğu gibi reaksiyon tek bir fazda meydana geliyorsa bu tür reaksiyonlar homojen proseslerdir. Eğer reaksiyon, yarı-iletken partiküllerin varlığında gerçekleşen fotokataliz yönteminde olduğu gibi bir yüzeyde meydana geliyorsa bu tür reaksiyonlar heterojen proseslerdir. Ayrıca UV ışığının kullanılmadığı ileri oksidasyon teknolojilerine Fenton prosesi örnek olarak gösterilebilir [38].

2.2.1 Homojen Prosesler

2.2.1.1 UV Radyasyonu/Hidrojen Peroksit (UV/H_2O_2) Prosesi

H_2O_2 fotolizinde, kirletici içeren çözeltilere H_2O_2 ilave edilir ve çözelti UV radyasyonu ile ışıklandırılır. Kullanılan ışığın dalga boyu 280 nm'den küçük olmalıdır. Böylece H_2O_2 homolitik yarılmaya uğrar ve $\bullet OH$ radikali üretilmiş olur. UV/H_2O_2 prosesinde $\bullet OH$ radikalinin üretilmesi aşağıdaki denklemle gösterilebilir;



Bu proseste reaksiyon hızı pH değerine bağlıdır ve hızı arttırmak için alkali ortam kullanılır. UV/H_2O_2 prosesinin dezavantajları; reaksiyonun UV-C radyasyonu ($\lambda \leq 300$ nm) altında gerçekleşmesinden dolayı kısıtlı reaktör yapısı, yüksek maliyetler, organik moleküllerin perdeleme yapması ve H_2O_2 'nin molar absorptivitesinin düşük olması sebebiyle ışığın az bir kısmının kullanılmasıdır [35], [41]. Ayrıca sulu ortamda su moleküllerinin kafes etkisinden dolayı kuantum verimi de yarı yarıya düşer.

2.2.1.2 UV Radyasyonu/Ozon (UV/O₃) Prosesi

UV/O₃ prosesi, sudaki toksik ve dayanıklı organik kirleticilerin oksidasyonu için kullanılan etkin bir metottür. Ozon, kendi başına güçlü bir oksitleyicidir ve belli koşullarda bozunarak •OH radikalinin oluşumunu sağlar. Geçmiş yıllarda O₃, suların arıtılmasında, suların dezenfeksiyonunda ve endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılmıştır. Günümüzde ise sıklıkla kullanılan bir ileri oksidasyon yöntemi olmuştur [3], [6]. Endüstriyel atıkların UV/O₃ prosesinde üç temel basamak vardır. Bunlar; O₃ üretimi, atık suda O₃'nun çözünmesi ve organik maddelerin oksitlenmesidir.

Ozonun, 320 nm altındaki UV ışığını absorplaması sebebiyle etkin bir degradasyon için UV-C ya da UV-B radyasyonu kullanılmalıdır [39]. Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi sonucunda •OH radikalinin üretilmesi reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir;



Bu şartlarda sistemin kimyasal davranışı UV/H₂O₂ prosesinde olduğu gibi •OH radikalini üretmektir. Fotokimyasal açıdan bakıldığında O₃'nun absorpsiyon spektrumu, H₂O₂'ten daha geniştir ve aromatik maddelerin iç perdeleme etkisi daha az sorun oluşturmaktadır. [35].

Metodun dezavantajları ise O₃ üretim maliyetlerinin yüksek oluşu, suda az çözünmesi, sudaki organik molekülleri kısmen parçalaması ve kısıtlı reaktör yapısıdır [36], [39], [41].

2.2.2 Heterojen Prosesler (Yarı-İletken Partiküller ile Fotokataliz)

Heterojen fotokatalitik proses, bir yarı-iletken ile UV-A ışığının (320-400 nm) birlikte kullanıldığı ileri oksidasyon yöntemidir. Bu yöntem, organik kirleticilerin parçalanarak zararsız ve küçük moleküllere dönüştürülmesini sağlar [35], [41]. Fotokatalitik sistem, bir çözücüde suspansiyon halindeki yarı-iletken partiküllerinin oluşturduğu heterojen bir ortamdan meydana gelir.

Fotokatalizör olarak kullanılan yarı-iletkenler metal oksitlerden oluşurlar. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS vb. yarı-iletkenlere örnektir. Bu fotokatalizörler alifatik veya aromatik bileşikler, boyarmaddeler, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin parçalanmasında fotokatalizör olarak kullanılmışlardır [42], [43]. Yarı-iletkenler, dolu değerlik bandı ve boş iletkenlik bandına sahip elektronik yapıları sayesinde fotokatalitik reaksiyon için katalizör olarak kullanılırlar. Bu yarı-iletkenler arasında en çok kullanılan fotokatalizör TiO_2 'dir. TiO_2 ; kararlı, korozyona dirençli, çevreye dost, zehirli olmayan, yüksek aktiviteli ve düşük maliyetli bir bileşiktir [9], [44], [45].

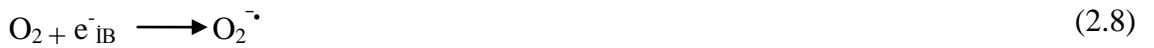
Yarı-iletken, band boşluğu enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla uyarıldığında değerlik bandındaki elektronlar uyarılıp burada boşluk bırakarak iletkenlik bandına geçerler [41]. İşte bu elektron-boşluk çiftlerinin (e^-_{IB}/h^+_{DB}) oluşması fotokataliz prosesinin başlangıcı olur [35]. Elektron-boşluk çiftleri sulu ortamda partikül yüzeyine göç ederler ve çeşitli kimyasal reaksiyonları başlatırlar [46]. Heterojen fotokatalitik prosesin en aktif taneciği hidroksil radikalidir [18]. $\bullet OH$ 'nin oluşumu için iki yol vardır:

1) Adsorplanan suyun ya da hidroksil iyonunun boşluklar tarafından oksitlenmesi:



2) ($O_2^{\bullet -}$) süperoksit anyon radikalinden H_2O_2 oluşumu:

Yüzeyde adsorblanmış olan oksijen, iletkenlik bandı e^- 'leriyle süperoksit anyon radikali $O_2^{\bullet -}$ vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $O_2^{\bullet -}$ ile H^+ iyonlarının reaksiyonundan perhidroksil radikali $HO_2\bullet$ oluşur. Perhidroksil radikali ise daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.





(2.11) reaksiyonuyla oluşan H_2O_2 , tıpkı UV/ H_2O_2 homojen reaksiyonunda olduğu gibi parçalanarak $\bullet\text{OH}$ radikali oluşturur. Ayrıca H_2O_2 , e^- alıcısı gibi davranarak oluşan ($e^-_{\text{IB}}/h^+_{\text{DB}}$) çiftlerinin yeniden birleşmesine engel olur.



Uyarılmış yarı-iletkenin üzerinde veya çevresinde uygun e^- alıcılarının olmaması durumunda ise oluşan elektron-boşluk çiftleri yeniden birleşirler.



Bu birleşme enerji bandları arasında veya yüzeyde meydana gelir ve prosesin verimini azaltan bir olaydır [35], [36], [46].

2.3 Fenton Prosesi

Fenton prosesi, 19.yy'da Fenton tarafından keşfedilen eski ve klasik bir yöntemdir. Fenton reaktifiyle ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) hidroksil radikali üretimi, Fe^{2+} tuzuna H_2O_2 ilavesiyle olur ve bu karışım doğrudan atık suya eklenir. Bu karışımda katalitik bozunmaya uğrayan H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$ radikali üretir. Hidroksil radikalinin oluşum reaksiyonu;



'dır. Yöntemin avantajları; demirin bulunmasının kolay oluşu, demirin toksik olmaması, H_2O_2 kullanımının kolay ve çevre dostu olmasıdır. Yöntemin dezavantajları ise pH kontrolü gerektirmesi ve uzaklaştırılması sorun olan çamurun oluşmasıdır.

Foto-Fenton (UV/Fenton) yöntemi ise Fenton prosesinin UV ya da UV-vis ile ışıklandırılmasıyla gerçekleşir.





Bu yöntemde, ışıklandırılmayla beraber reaksiyon hızı artarken, 300 nm'nin üstündeki dalgaboylarında Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye dönüşmesi avantaj oluşturur [35], [37].

2.4 Fotoreaktörler

UV/TiO₂, UV/O₃, UV/H₂O₂ gibi prosesler uygun bir ışık kaynağı ve fotokimyasal reaktör gerektirir [35]. Reaktör tasarımı ya sabit yatak ya da akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Sabit yataklı reaktör kullanıldığında, büyük reaktör hacmi gerekli olur ve katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır. Akışkan yataklı fotoreaktör kullanılması ise temas veriminin artırılması için daha elverişli olur. Reaktör seçiminde dikkat edilmesi gereken etkenler şöyledir [47]:

2.4.1 Işık Kaynağı

Bir reaktörün etkinliği, ışık kaynağına bağlıdır. Işık kaynağı olarak seçilecek lamba, yapılacak reaksiyonun enerji gereksinimi gözetilerek seçilmelidir. Genel kural olarak yayılan ışığın %90'ı çözeltili tarafından absorplanmalıdır [35]. Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında ışık kaynağı olarak BLB (siyah ışık floresan lamba), düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, cıva/ksenon lambaları veya güneş ışığı kullanılmaktadır [43].

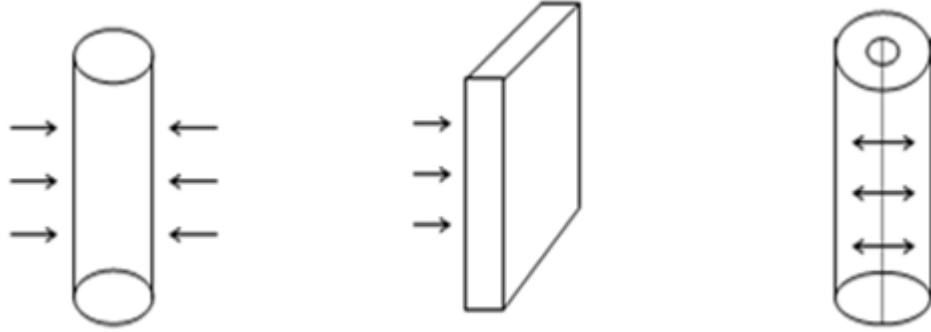
2.4.2 Reaktör Malzemesi

Fotoreaktör yapımında kullanılacak malzemenin, ışık geçirgenliğini sağlaması gerekir. Bunun için uygun malzemeler; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. Kuvars, ışık geçirgenliği iyi, düşük dalgaboyları için uygun ama pahalı bir malzemedir. Reaktör tasarlanırken malzemenin kalınlığına dikkat edilmelidir; çünkü ışık geçirgenliğini azaltabilir.

2.4.3 Reaktör Geometrisi

Reaktörün geometrisi, kullanılan ışık kaynağından en iyi şekilde faydalanılacak biçimde seçilir. Yaygın kullanılan reaktör geometrileri; silindirik, paralel levhalı ve dairesel

olanlardır. Her üç reaktör için de ışınlama, reaktör yüzeyine dik olmalıdır. Eğer reaktör sürekli ise reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.



Silindirik Fotoreaktörler

Paralel Levhalı Fotoreaktörler

Dairesel Fotoreaktörler

Şekil 2.1 En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri



Şekil 2.2 Süreksiz tip bir silindirik fotoreaktör

2.4.4 Karıştırma ve Akım Özellikleri

Bir reaksiyon için uygun karıştırma ve akım özelliğinin belirlenmesinde öncelikle katalizör varlığına dikkat edilmelidir. Katalizörün olmadığı reaksiyonlarda reaktanlar ve foton arasında temas sağlanmalıdır. Eğer reaksiyonda katalizör varsa fotonların hem reaktana hem de katalizöre temas etmesi gerekir. Bu durumda fotoreaktörün karıştırılması, karıştırıcılarla sağlanır. Ayrıca reaktörün döndürülmesiyle de karışma sağlanabilir.

HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

3.1 Giriş

1972’de Fujishima ve Honda tarafından TiO_2 elektrot üzerinde fotokatalitik olarak suyun ayrışmasının keşfedilmesi, heterojen fotokatalizde yeni bir çağın başlangıcı olmuştur. Bu keşifle birlikte bilim insanları TiO_2 prosesinin ayrıntılarını anlamak için araştırmalara başlamışlardır. Son yılların en popüler konularından biri olan çevre kirliliğinin giderilmesi, heterojen fotokataliz yönteminin en aktif alanı haline gelerek; suda ve havada bulunan organik kirleticilerin parçalanmasında TiO_2 yarı-iletkenli fotokatalizi potansiyel bir uygulama haline getirmiştir [48].

Heterojen fotokatalitik degradasyon, suda ve havada bulunan organik kirleticilerin düşük enerjili UV-A ışığı ve yarı-iletken varlığında CO_2 , H_2O , HCl gibi küçük moleküllere parçalanmasını sağlayan bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Yapılan laboratuvar çalışmaları; organik asitler, aminler, fenol türevleri, klorlu alkan ve alkenler ile aromatik bileşikler gibi çeşitli organik maddelerin UV-A ışığı ve TiO_2 yarı-iletkeniyle beraber kullanılarak degrade edilebileceğini göstermiştir [14], [15], [16], [49], [50].

21. yy’a kadar incelenmiş olan fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında değişik fotoreaktör sistemleri kullanılmıştır. Bu fotoreaktör sistemlerinin bazılarında TiO_2 ortama partikül şeklinde ilave edilerek suspansiyon elde edilmiştir ve bu sulu suspansiyon ortamında çalışmalar yapılmıştır [20], [51]. Ayrıca sulu suspansiyon

ortamından başka TiO₂, ince bir film haline getirilerek elde edilen hareketsiz faz ortamında da çalışmalar yapılmıştır [50], [52]. Sulu suspansiyon ortamında yapılan denemeler, fazlar arasındaki alanın daha fazla olması sebebiyle daha iyi sonuçlar vermiştir.

3.2 Yarı-İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında, yarı-iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılırlar; çünkü metal oksitlerin değerlik bandları diğer yarı-iletkenlere göre daha pozitifdir. TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, ZnS, WO₃ gibi metal oksit bileşikleri yarı-iletken fotokatalizörlere örnek olarak verilebilir.

Fotokatalitik reaksiyon ışıklandırıldığında, yarı-iletken tarafından absorplanan fotonun enerjisi (hv) yarı-iletkenin band boşluğu enerjisinden (E_g) büyük veya eşitse, uyarılan elektronlar yarı-iletkenin tamamen dolu değerlik bandından boş iletkenlik bandına geçerler ve değerlik bandında boşluklar (h⁺_{DB}) bırakırlar [53]. Bu boşluklar, pozitif oksidasyon potansiyeline sahip olup; bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir karaktere sahiptirler. Suyun oksidasyonu sonucunda •OH radikalının meydana gelmesi bu duruma örnektir.



Fotokatalitik degradasyon prosesi için en uygun fotokatalizör TiO₂'dir [17]-[19], [21], [25], [54], [55]. TiO₂, birçok olumlu özelliği sayesinde üzerinde oldukça fazla çalışılan ve birçok alanda kullanılan bir fotokatalizördür.

3.2.1 TiO₂'nin Özellikleri ve Genel Kullanımı

Titanyum dioksit, metal oksit ailesine ait bir bileşiktir. 20. yy'ın başlarında boyarmaddelerde beyaz pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerini almasıyla endüstriyel önemi artmıştır.

TiO₂'nin karakteristik özellikleri sırasıyla: organik kirleticilerin bozunması için kuvvetli oksitleme yeteneği, kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, uzun dayanıklılık süresi, zehirli olmaması, korozyona dirençli olması, maliyetinin düşük olması, çözünmez oluşu ve süperhidrofilik davranışıdır [9], [21], [25], [54], [55], [56].

Titanyum dioksit, amfoterik karakterde bir bileşik olduğundan yüzeyi pH değişimlerinden etkilenir. Yüzeydeki net yükün sıfır olması olarak tanımlanan sıfır yük noktası (pzc), TiO₂ için pH=6,8 civarındadır. Bu pH değerinin alt ve üst değerlerinde ise TiO₂'nin yüzey yükü değişmekte olup; bu durumun iki tane elektrokimyasal dengesi vardır [3], [57], [58] :

- Asidik ortamda (pH < pH_{pzc}), TiO₂ yüzeyi pozitif yüklüdür.



- Bazik ortamda (pH > pH_{pzc}), TiO₂ yüzeyi negatif yüklüdür.



Denklem (3.2) ve (3.3)'te gösterilen yüzey hidroksil grupları (TiOH), hidratasyondan dolayı TiO₂'nin yüzeyinde oluşmaktadır [58].

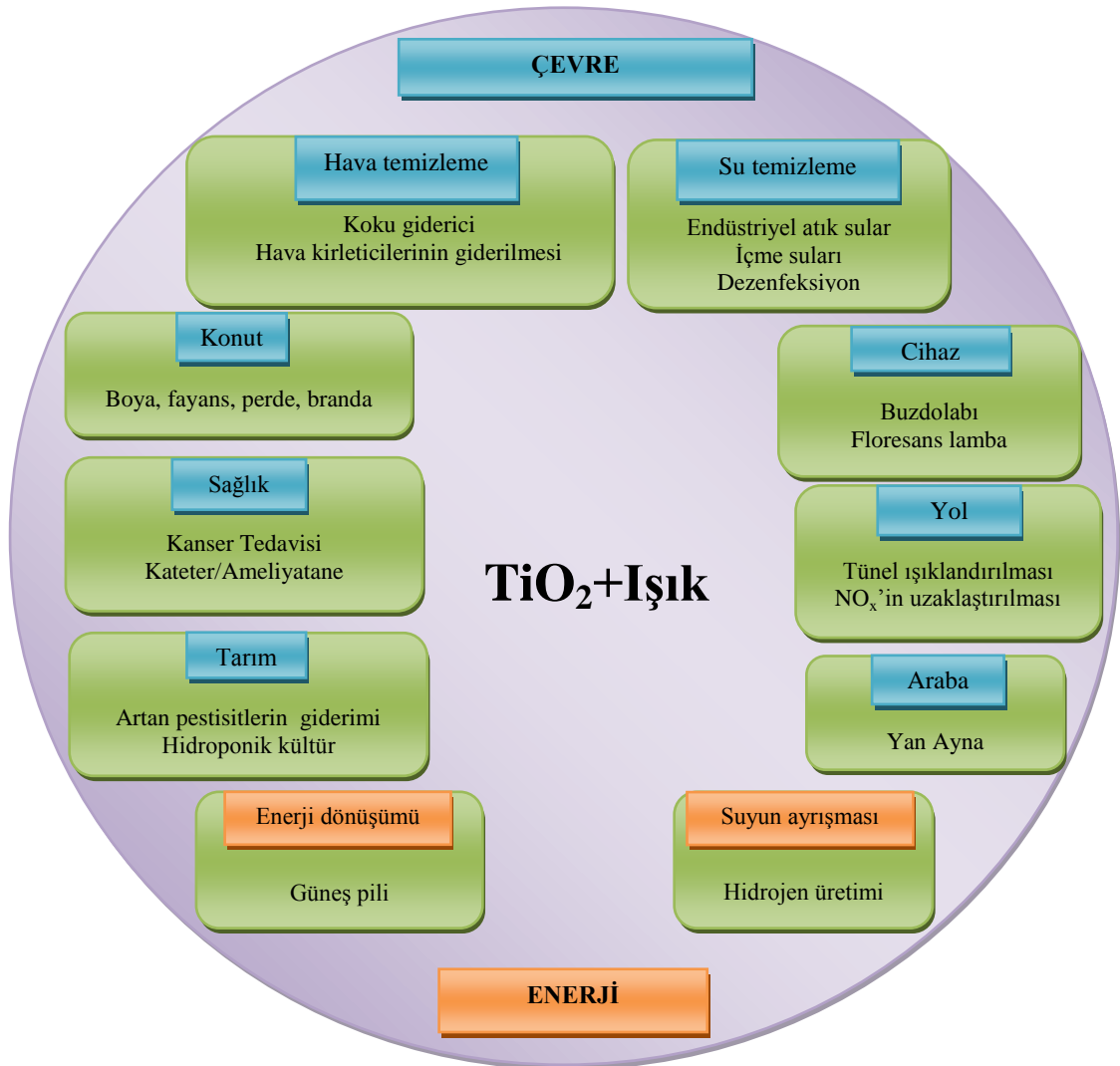
TiO₂ yarı-iletkeninin, diğer yarı-iletkenlere göre birçok üstün özelliği olmasına rağmen fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli faktör vardır. Bu faktörlerden ilki, TiO₂ yarı-iletkeninin band boşluğu enerjisinin ~3,2 eV olması ve yalnızca UV ışığı ile uyarılmasıdır. Sürdürülebilir enerji kaynağı olan güneşten dünya yüzeyine gelen ışığın sadece % 5'i UV aralığını kapsamaktadır. Dolayısıyla bu dezavantaj güneş ışığı kullanımını kısıtlamaktadır. Diğer faktör ise TiO₂'nin yük dağılım mesafesinin kısa olması sebebiyle oluşan (e⁻_{IB}/h⁺_{DB}) çiftlerinin birleşme hızlarının yüksek olmasıdır. Bu durum fotokatalizör etkinliğinin düşmesine sebep olur; yani reaksiyonun kuantum verimini azaltır [9], [21], [25]-[27], [35], [59], [60].

Titanyum dioksit, suyu veya havayı temizleme, kendi kendini temizleme, kendini steril etme, buğu önleyici ve boyama amaçlı olmak üzere birçok alanda kullanılan bir maddedir. TiO₂'nin kullanım alanlarını çevre ve enerji başlıkları altında ikiye ayırabiliriz. Şekil 3.1, TiO₂'nin uygulama alanlarını göstermektedir. Bunların dışında ise güneş koruyucu krem, diş macunu ve gıda boyalarında da kullanılır.

TiO₂ kaynağı olarak yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu için Aeroxide TiO₂ (Degussa P25) en yaygın kullanılan fotokatalizördür. Alman firması Degussa tarafından üretilen titanyum dioksit en popüler ticari bileşiktir. Son yıllarda değişik yöntemlerle

sentezlenen TiO_2 fotokatalizörlerinin olmasına karşın Aeroxide TiO_2 (Degussa P25) heterojen fotokataliz sistemleri için standart fotokatalizör olarak kabul edilmiştir. Titantum dioksit, 1200 °C'den yüksek sıcaklıklarda $TiCl_4$ 'ün hidrojen ve oksijen varlığında hidroliziyle üretilir [14], [61].

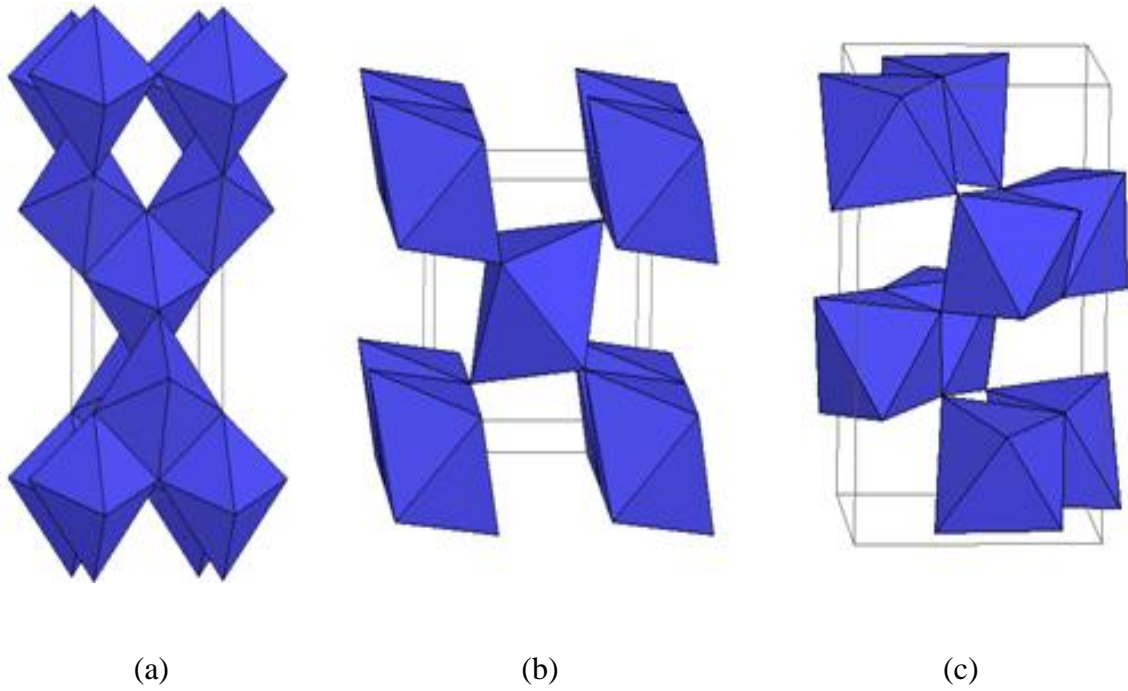
TiO_2 'nin avantajlarının, dezavantajlarına göre fazla olması ve birçok alanda kullanılması onu günümüzün en önemli maddelerinden biri yapmaktadır. Özellikle birçok zararlı organik bileşiğin sudan ve havadan uzaklaştırılmasına olanak sağlaması çevre duyarlılığının en üst düzeyde olduğu günümüzde TiO_2 'ye olan ilgiyi daha çok arttırmaktadır.



Şekil 3.1 TiO_2 'nin uygulama alanları

3.2.2 TiO₂'nin Kristal Yapısı

TiO₂'nin üç farklı kristal yapısı vardır. Bunlar: anataz, rutil ve brokittir. Anataz, rutil ve brokit farklı (TiO₆) yapılarına sahiptir. Bu üç kristal yapıda da titanyum atomları, altı oksijen atomunun düzenli bir biçimde bulunduğu yapıyı çevreler; fakat bu kristal yapıların oktahedral zincirlerindeki bükülmeleri farklıdır. Dolayısıyla atomların birbirine göre yerleşme düzenleri, farklı kristal yapıları meydana getirmiştir.



Şekil 3.2 (a) Anataz (b) Rutil (c) Brokit

Anataz kristali, tetragonal yapıdadır ve UV ışığı varlığında fotokatalizör olarak kullanılır. Rutil kristali, tetragonal yapıya sahip olup; beyaz pigment olarak kullanılır. Brokit kristali ise ortorombik yapıdadır. TiO₂'nin kristal yapıları Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Rutil formunda TiO₆, oktahedron zincirler bir kenar paylaşarak eksen boyunca yapıya bağlanmışlardır. Bu zincirler, oksijen atomlarının köşelerinden birbirine bağlanarak 3 boyutlu bir yapı oluşturmaktadır. Anataz formunda, TiO₆ oktahedronlarının, sekiz komşusu vardır. Bunlardan dördü kenarları dördü de köşeleri ortaklaşa kullanarak bağlanmışlardır.

TiO₂'nin kristal yapılarının fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında anatazın fotokatalitik aktivitesi, rutilden daha fazladır. Anatazın band boşluğu enerjisi (3,23 eV, 388 nm), rutilin band boşluğu enerjisi (3,02 eV, 411 nm) ile birleştirildiğinde yüzeyler arasında yüksek enerjili boşluklar üretilir ve oksidasyon reaksiyonu kolayca hızlanır. Bunun yanı sıra termodinamik olarak karşılaştırıldıklarında ise rutil daha karardır; çünkü 750 °C'de brokit kristali veya 915 °C'de anataz kristali yeniden düzenlenerek monotropik rutil kristalini oluşturur [61], [62], [63].

3.3 Katıların Sınıflandırılması

Katılar, elektriksel iletkenliklerine göre iletkenler, yarı-iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üçe ayrılırlar. Katılar arasındaki bu elektriksel farklılıklar, karakteristik enerji bandları ile değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji farklarıyla açıklanabilir.

3.3.1 Enerji Seviyeleri

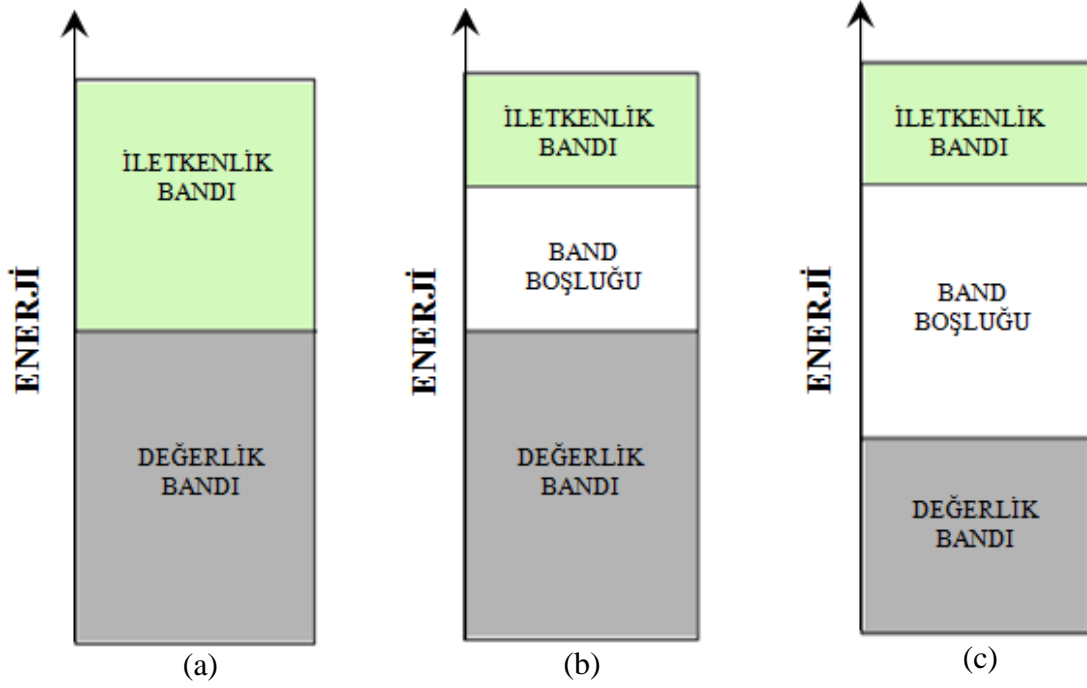
Elektronlar, belli bir enerjiye sahip olan ve buldukları yörüngelerde hareket halinde bulunan atomaltı taneciklerdir. Eğer bir elektrona enerji uygulanırsa elektron bulunduğu yörüngeden bir üst yörüngeye geçer. Böylece madde iletkenlik kazanmış olur. Değerlik elektronlarının enerjisini arttıran olaylar ise elektriksel etki, ısı etkisi, manyetik etki, ışık etkisi ve elektron bombardımanıdır.

3.3.2 Band Yapıları

Katıların iletkenlik dereceleri, band enerjileri ile açıklanabilir. Her katı elektron içerir ve bu elektronlar enerji bandlarında düzenlenirler. Katılarda başlıca iki tane enerji bandı bulunmaktadır. Bunlardan “değerlik bandı” elektronlarla doludur, “iletkenlik bandı” ise boştur. Şekil 3.3'te iletkenlerin, yarı-iletkenlerin ve yalıtkanların iletkenliklerine göre değişen band enerjileri görülmektedir.

Maddelerin değerlik bandında bulunan elektronların maksimum enerji seviyesine, “değerlik bandı maksimumu” denir. İletkenlik bandının en düşük enerji seviyesi ise “iletkenlik bandı minimumu” adını alır. Bu iki enerji seviyesini birbirinden ayıran, elektron içermeyen, yasaklı enerji bölgesine de “boşluk enerjisi” veya “band boşluğu” denir. Şekil 3.3'e göre iletkenlerin, değerlik ve iletkenlik bandı seviyeleri birbirine

bitiştir. Dolayısıyla çok az bir enerjiyle değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçerler. Yarı-iletkenlerde, değerlik bandındaki elektronlara en az band boşluğunun enerjisi kadar enerji verildiğinde elektronlar iletkenlik bandına geçerler. Yalıtkanlarda ise band boşluğu oldukça büyüktür. Dolayısıyla değerlik bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına geçebilmesi için büyük bir enerji gereklidir.



Şekil 3.3 İletkenlik derecesine göre değişen band enerjileri
(a) İletken, (b) Yarı-iletken, (c) Yalıtkan

3.3.3 İletkenler

İletkenlerde, elektronlar değerlik bandını tamamen doldurmuştur. Şekil 3.3'te görüldüğü üzere değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında boşluk yoktur. Dolayısıyla değerlik bandında bulunan elektronlar katının içinde serbestçe dolaşabilirler ve mutlak sıfır noktasından yüksek sıcaklıklarda ısı enerjisi kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerinde bulunan boş olan enerji seviyelerine geçebilirler. Bu özellik sayesinde katılar elektriksel iletkenlik kazanırlar. İletken maddelerin dış yörüngesindeki

elektronlar atoma zayıf olarak bağlı olduğundan; ışık, ısı, elektrik enerjisi ile kolayca atomdan ayrılırlar. Metaller, bazı sıvı ve gazlar iletkenlere örnektir. Metaller, sıvı ve gazlara göre daha iyi iletkenlerdir. Değerlik bandında bir elektron taşıyan altın, gümüş, bakır gibi metaller iyi iletkenlere örnektir.

3.3.4 Yalıtkanlar

Yalıtkanlarda, Şekil 3.3'te görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki band boşluğu enerjisi oldukça fazladır. Dolayısıyla değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçmeye yetecek enerjiyi kazanamadıklarından bu maddeler iletkenlik özelliği göstermezler. Seramik, kâğıt, plastik ve tahta yalıtkanlara örnek olarak verilebilir.

3.3.5 Yarı-İletkenler

Yarı-iletkenlerde, Şekil 3.3'te olduğu gibi değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğu enerjisi küçük olduğundan; değerlik bandında bulunan elektronlar oda sıcaklığı gibi bir termal uyarıyla iletkenlik bandına geçecek enerjiye sahip olurlar. İletkenlik bandına geçen elektronlar, komşu atomlar arasındaki kovalent bağları kırarak kristal örgünün içinde serbestçe hareket ederler. Uyarılan elektronlar buldukları yerlerden ayrıldıklarında ise kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir ve bu boşlukların hareketiyle iletkenlik sağlanmış olur.

Düşük sıcaklıklarda ise termal enerji, değerlik bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçmesine yetmez. Dolayısıyla iletkenlik sağlanamadığından madde yalıtkan özellik gösterir. Yarı-iletkenler, öz yarı-iletkenler ve safsızlık yarı-iletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

3.3.5.1 Öz Yarı-İletkenler

Öz yarı-iletkenlik davranışı gösteren maddelerde değerlik bandı tamamen dolu iken; iletkenlik bandı tamamen boştur ve band boşluğu enerjisi oldukça küçüktür. Dolayısıyla değerlik bandındaki elektronlar ısı enerjisi kazanarak kolaylıkla iletkenlik bandına geçip maddenin iletken olmasını sağlarlar. Mutlak sıfır civarındaki ısı enerjisi, elektronları uyarılamaz; fakat oda sıcaklığı civarındaki ısı enerjisi elektronları uyararak dolu

değerlik bandındaki elektronlardan bazıları boş iletkenlik bandına geçerler. Böylece değerlik bandındaki elektron eksikliğinden boşluk oluşurken; boş iletkenlik bandında da elektron sayısı artar. Oluşan bu (e^-_{IB}/h^+_{DB}) çiftleri maddeye iletken özellik kazandırır. İletkenlik, (e^-_{IB}/h^+_{DB}) çiftleri sayısı ile doğru orantılıdır ve sıcaklık arttıkça oluşan çiftlerin sayısı artar. Yarı-iletkenler, bu davranışlarından yararlanılarak sıcaklık ölçümünde ve kontrolünde termistör (direnci sıcaklıkla değişen malzeme) olarak kullanılırlar. Değerlik bandındaki elektronların uyarılıp iletkenlik bandına geçmesi ışık enerjisiyle de sağlanabilir. Foto-iletken denilen bu maddeler fotosellerde kullanılırlar.

3.3.5.2 Safsızlık Yarı-İletkenler

Yarı-iletkenlere, düşük konsantrasyonda safsızlık ilave edilerek iletkenlikleri artırılabilir. Böylece yarı-iletkenlere, safsızlık yarı-iletkenleri denir. İlave edilen bu safsızlıkla beraber yarı-iletkenin değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki yasaklı bölgeye yeni bir band konularak yeni bir enerji düzeyi meydana getirilmiş olur. Bu tip yarı-iletkenler, fotovoltaiik pillerde, LED ve doğrultucularda kullanılır. Safsızlık yarı-iletkenleri “n-tipi yarı-iletkenler” ve “p-tipi yarı-iletkenler” olmak üzere ikiye ayrılırlar.

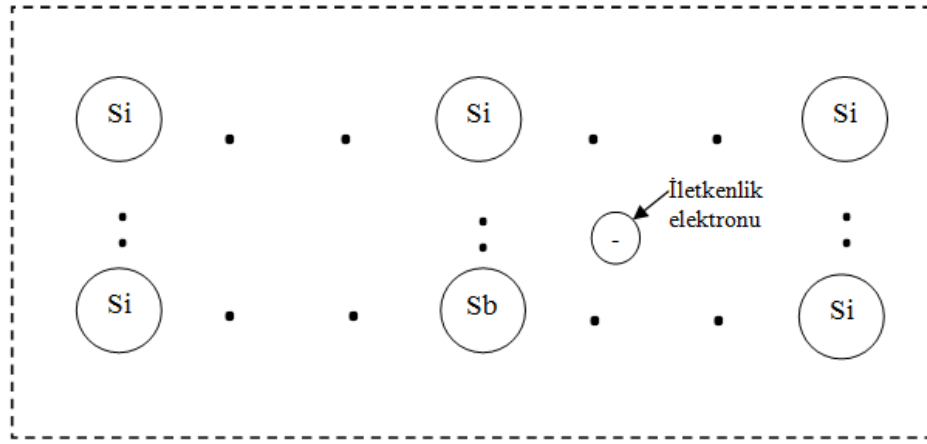
3.3.5.2.1 n-Tipi Yarı-İletkenler

Bir yarı-iletken, değerlik bandında kendisinden daha fazla elektron içeren bir element ile katkılanırsa oluşan yarı-iletken bir n-tipi yarı-iletkendir. n-tipi yarı iletkenlerde iletkenlik, negatif yük taşıyıcıları (elektron) ile sağlanır. “n-tipi” ifadesindeki “n”, negatif yük taşıyıcılarını tanımlamaktadır.

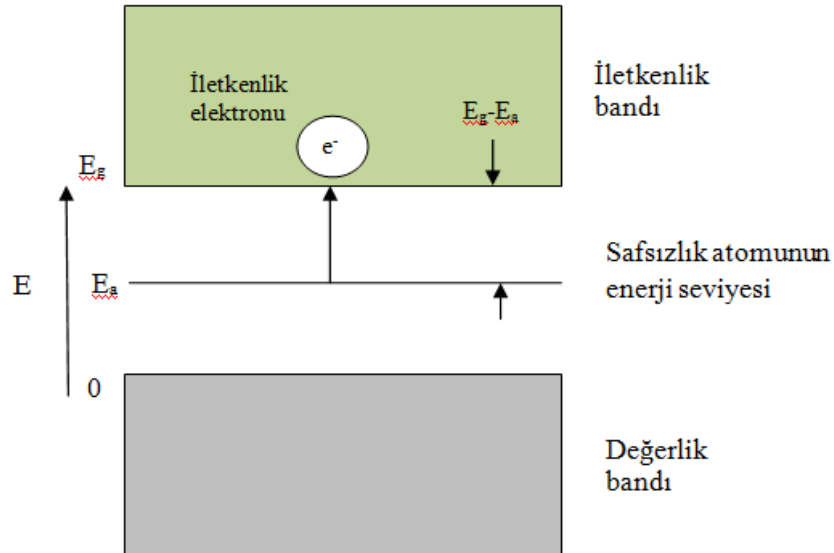
Bu tip yarı-iletkenlere örnek Si-Sb verilebilir. Silisyum (Si), periyodik tabloda 4. grupta yer alan ve 4 değerlik elektronuna ($4s^2 4p^2$) sahip bir elementtir. Antimon (Sb) ise periyodik tabloda 5. grupta yer alır ve 5 değerlik elektronu ($5s^2 5p^3$) vardır.

Şekil 3.4’te silisyuma, safsızlık olarak antimon ilave edildiğinde antimon atomları silisyum atomları ile yer değiştirirken; antimonun değerlik bandındaki beş elektrondan dördü silisyumun kristal yapısına safsızlık atomunun bağı olarak katkıda bulunur. Antimona zayıf bağı 5. elektron ise az bir ısı enerjisiyle iyonize olur ve zayıf bağı safsızlık elektronu iletkenlik bandına geçer. Şekil 3.5’te görüldüğü üzere iletkenlik

bandına geçen bu elektron, yük taşıyıcı olarak davranarak iletkenliğe katkıda bulunur. Silisyum atomunun değerlik bandındaki elektronları, iletkenlik bandına geçmeleri için aktive etmek oldukça zor olduğundan, iletkenlik bandındaki elektronların çoğu silisyum atomundan ziyade antimon atomundan (safsızlık) sağlanır. İletkenlik elektronları antimon atomundan sağlandığından, bu tipteki safsızlıklar için “verici tipi safsızlık” denir [64].



Şekil 3.4 Silisyum kristali içindeki antimon atomunun katkısı: İletkenlik elektronu

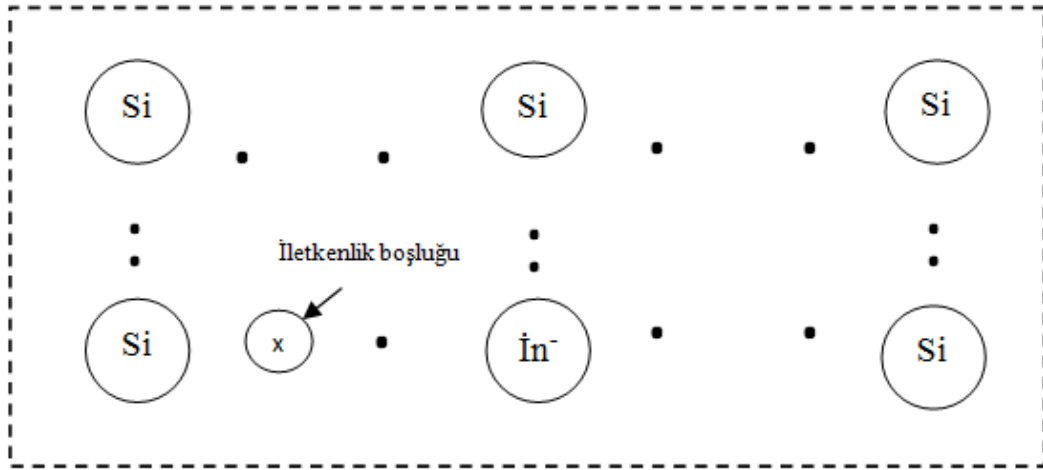


Şekil 3.5 Si kristalinin ve Sb atomunun enerji seviyesi

3.3.5.2.2 p-Tipi Yarı-İletkenler

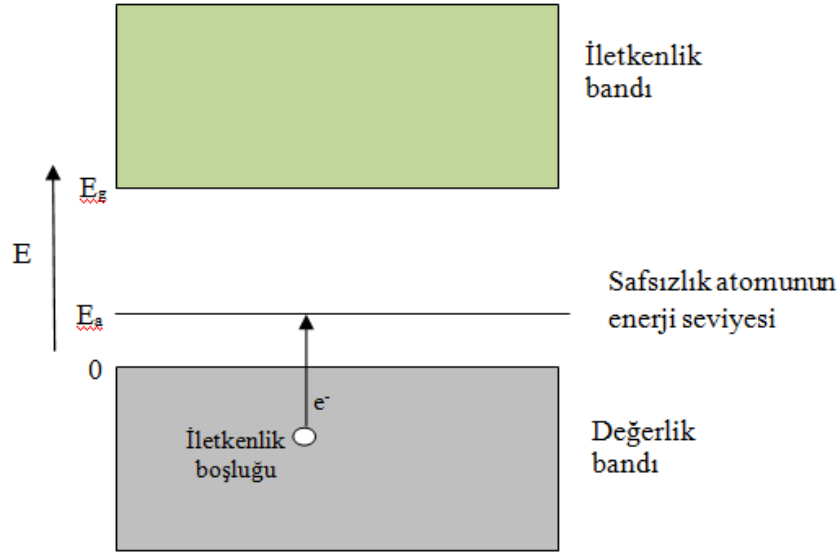
Bir yarı-iletken, değerlik bandında kendisinden daha az elektron taşıyan bir element ile katkılandırılırsa bir “p-tipi yarı-iletken” oluşur. p-tipi yarı-iletkenlerde, iletkenlik pozitif yük taşıyıcılar (boşluk) ile sağlanır. “p-tipi” ifadesindeki “p” pozitif yük taşıyıcılarını tanımlamaktadır.

Bu tip yarı-iletkenlere örnek Si-İn verilebilir. İndiyum (İn), periyodik tabloda 3. grupta yer alan ve 3 değerlik elektronuna ($5s^25p^1$) sahip bir elementtir. Şekil 3.6’da görüldüğü üzere silisyum, indiyum ile katkılandırıldığında indiyum üç değerlik elektronundan birini silisyuma ait dört bağdan en yakın olan komşusuna verir.



Şekil 3.6 Silisyum kristali içindeki indiyum atomunun katkısı: İletkenlik boşluğu

Yarı dolu indiyum bağı ise Şekil 3.7’de gösterilen değerlik bandının hemen üzerindeki enerji seviyesini hafifçe etkiler. Az bir ısı enerjisiyle uyarılan silisyum kristalinin değerlik bandında bulunan elektronlar bu enerji seviyesine geçerken değerlik bandında bir pozitif yük bırakır. Bu pozitif yük, boşluk olarak isimlendirilir ve iletkenliğe katkıda bulunur. İletkenlik boşluğunun oluşturulmasında safsızlık atomundan (İn) elektron alındığından bu tipteki safsızlıklar için “alıcı tipi safsızlık” denir [64].



Şekil 3.7 Si kristalinin ve İn atomunun enerji seviyesi

3.3.5.3 Sıvı Fazdaki Yarı-İletkenler

Bir yarı-iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiye daldırıldığında; iki fazın elektron ilgilerinin farklı olmasından dolayı, yarı-iletkenin enerji bandlarında değişim gerçekleşir. Bu değişim, yarı-iletken içinde meydana gelen (e^-_{IB}/h^+_{DB}) çiftlerinin yarı-iletken yüzeyinde kimyasal değişimleri meydana getirebilmeleri için gerekli olan ayrımlarına neden olur.

3.4 Fotokatalitik Sistem

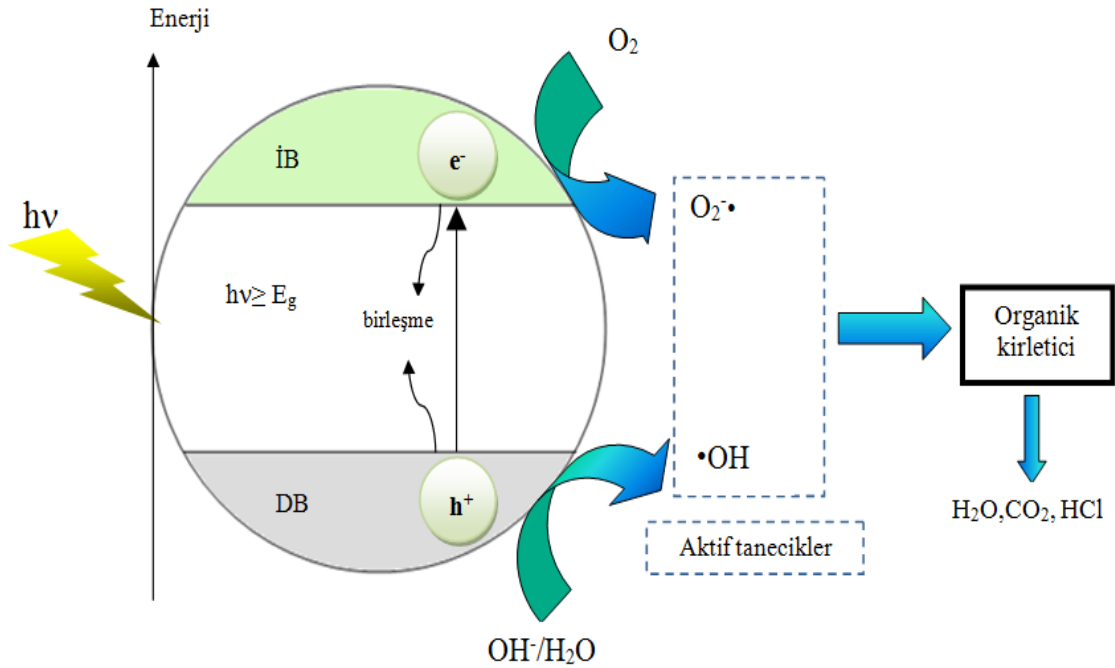
Fotokatalitik sistem, sıvı fazda asılı duran fotokatalizör partiküllerinden ve bu suspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Fotokatalizör TiO_2 'nin ışık kaynağından absorpladığı fotonların enerjisi, TiO_2 'nin band boşluğu enerjisinden (E_g) yüksek olduğunda değerlik bandındaki (DB) bir elektron uyarılarak iletkenlik bandına (İB) geçer ve değerlik bandında pozitif bir boşluk (h^+_{DB}) bırakarak partikül içinde elektron/boşluk (e^-_{IB}/h^+_{DB}) çiftlerinin oluşmasını sağlar. Sulu suspansiyon ortamında oluşan bu (e^-_{IB}/h^+_{DB}) çiftleri, fotokatalizörün yüzeyine hareket ederek redoks reaksiyonlarını başlatırlar. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi boşluklar (h^+_{DB}), yüzeydeki hidroksil iyonlarını veya suyu oksitleyerek güçlü bir oksitleyici parçacık olan $\bullet OH$

radikalini oluştururlar. Elektronlar (e^-_{IB}) ise partikül yüzeyindeki kusurlu bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolurlar ve adsorplanmış O_2 'ni indirgeyerek süperoksit anyon radikalini ($O_2^{\cdot-}$) oluştururlar. Daha sonra oluşan bu süperoksit anyon radikali suyla reaksiyona girerek $\cdot OH$ radikalini oluşturup; ortamdaki hidroksil radikali konsantrasyonunu artırır. Heterojen fotokatalitik degradasyonun temel taneciği olan $\cdot OH$ radikali son derece aktif ve seçici olmayan elektrofilik bir tanecik olup; organik moleküllere saldırarak onların H_2O , CO_2 ve mineral asitler gibi küçük moleküllere parçalanmalarını sağlar [20].

Fotokatalizör yüzeyinde bu redoks reaksiyonları devam ederken; ışık yoluyla oluşan (e^-_{IB}/h^+_{DB}) çiftleri geri dönüşümlü bir reaksiyon olduğundan birleşmeye başlarlar.



Bu birleşme reaksiyonu, $\cdot OH$ radikallerinin oluşum hızını azaltır. Bu basamağın yavaşlamasında elektronla reaksiyona giren, oksijen gibi elektron alıcılara ihtiyaç duyulur.



Şekil 3.8 Küresel bir TiO_2 partikülü

3.5 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı-iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup, aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelir. Öncelikle yarı-iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk (e^-_{IB}/h^+_{DB}) çiftleri oluşur.

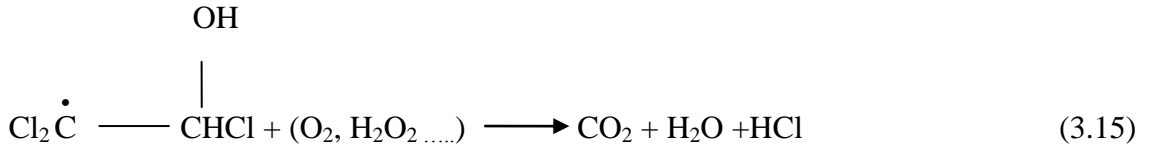
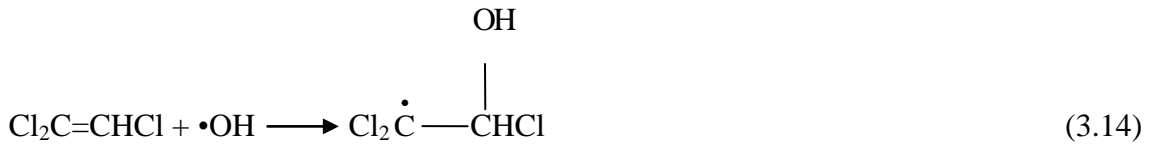


İkinci aşamada yarı-iletken yüzeyinde oluşan (e^-_{IB}/h^+_{DB}) çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Oluşan boşluklar (h^+_{DB}), H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorblanmış OH^- iyonları ile reaksiyona girerek aktif hidroksil radikallerini oluştururlar. İletkenlik bandındaki elektronlar (e^-_{IB}) ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolurlar ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikalinin oluşmasını sağlarlar [65].



İkinci grup, organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşiğin CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme

reaksiyonu meydana getirerek aktif bir radikal oluşturur. Bu radikal daha sonra oksitlenerek CO₂, H₂O ve küçük mineral asitlere dönüşür.



Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlarda fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan hidroksil radikallerinin harcanması sonucunda sistemdeki konsantrasyonları azalır.



ADSORPSİYON

4.1 Giriş

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında, adsorplanan maddeye adsorbat, yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorban ya da substrat denir. Kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın bütün katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek bazı adsorbanlar, metal oksitler (TiO_2 , SiO_2 , ZnO), kömürler, killer, zeolitler, silika jel ve aktif kömürdür.

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleştiğinden adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG) daima negatif işaretlidir. Ayrıca, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, adsorpsiyon entropisi, (ΔS) daima negatif işaretlidir. Bu durumda $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, adsorpsiyon entalpisi ya da adsorpsiyon ısısı (ΔH), daima negatif işaretli olur. Bu da adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermektedir. Dışarıya verilen bu ısı katı yüzeyi ile adsorbat arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır.

Katı yüzeyinde meydana gelen etkileşimler, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılırlar. Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), adsorpsiyon ısısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşimlerdir. Katı yüzeyi ile adsorbat

arasında zayıf van der Waals kuvvetleri oluşur. Tek tabakalı veya çok tabakalı (multimoleküler) olabilir. Fizişorspsiyon katının bütün yüzeyini ilgilendirir; ayrıca tersinir olup, seçimsel değildir. Kimyasal adsorspsiyonda ise (kemisorpsiyon), adsorspsiyon ısısı -200 kJ/mol civarındadır. Katı yüzeyi ile adsorbat arasındaki kimyasal bir reaksiyon sonucunda oluşur. Dolayısıyla yüzey ile adsorplanan tanecikler arasında kimyasal bağ ve genellikle kovalent bağ oluşur. Kemisorpsiyon, yalnızca tek tabakalı (monomoleküler) olarak meydana gelir. Katının bütün yüzeyinde değil; sadece aktif merkez denilen yörelerde gerçekleşir. Kimyasal adsorspsiyon tek yönlü olarak meydana gelir yani tersinmezdir. Ayrıca seçimsel bir olaydır. Örneğin; N_2 oda sıcaklığında Fe, Ca ve Ti metalleri üzerinde kimyasal adsorspsiyon oluştururken; Ni, Ag, Cu ve Pb yüzeyinde kimyasal adsorspsiyon oluşturmaz.

4.2 Adsorspsiyon İzotermi

Adsorspsiyon, katı yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltilde kalan madde derişimi arasında bir denge oluncaya kadar devam eder. Sabit sıcaklıkta, denge halinde bulunan çözeltildeki çözünen derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen çözünen miktarının derişimi izlenerek adsorspsiyon izotermi elde edilir. Başka bir deyişle adsorspsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorban üzerindeki adsorbat miktarının derişime göre fonksiyonudur.

Adsorspsiyon izotermi dört ana gruba (S, L, H, C) ayrılırlar [100]. S eğrisi (yarışmalı adsorspsiyon), başlangıç adsorspsiyonundan sonra adsorbatın ilgisindeki artışı ifade eder. Bu da moleküller arasındaki bağın güçlü olduğunu gösterir. L eğrisi (Langmuir), adsorspsiyon merkezleri dolduğunda giderek zorlaşan adsorspsiyonu ifade eder. H eğrisi, L eğrisinin özel bir halidir ve bu eğrinin başlangıç kısmının dikey olması seyreltik çözeltildeki adsorbatın tamamen uzaklaştırılmasıyla ilgilidir. C eğrisi ise çözeltili ile adsorban arasındaki sabit dağılımlı adsorbatın mümkün olan en yüksek adsorspsiyonunu gösterir.

En fazla kullanılan temel adsorspsiyon izotermi ise Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmett Teller (BET) izotermidir.

4.2.1 Freundlich İzotermi

Freundlich (1926), adsorpsiyonu ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir katının yüzeyinde bulunan adsorpsiyon merkezleri heterojendir, yani farklı türdeki adsorpsiyon merkezlerinden meydana gelmiştir. Freundlich izotermi,

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4.1)$$

'dir. Eşitlik (4.1)'in doğal logaritması alındığında ise;

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (4.2)$$

şeklinde doğrusal bir denkleme dönüşür.

Burada;

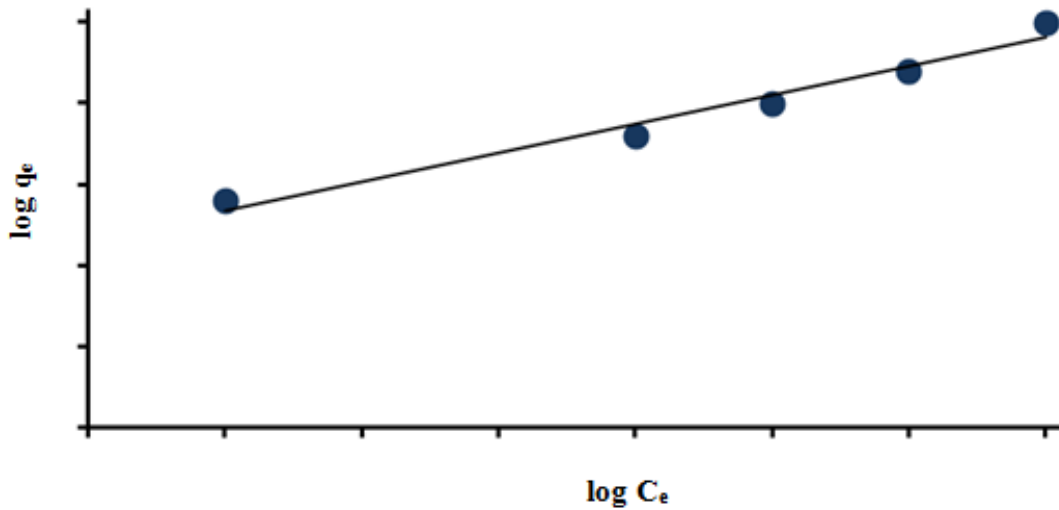
q_e : Katının birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrasında czeltide kalan madde derişimi (mg/L)

K_F : Freundlich sabiti

$1/n$: Heterojenite faktörü

şekil 4.1'de doğrusal bir Freundlich izoterminin grafiği gösterilmektedir.

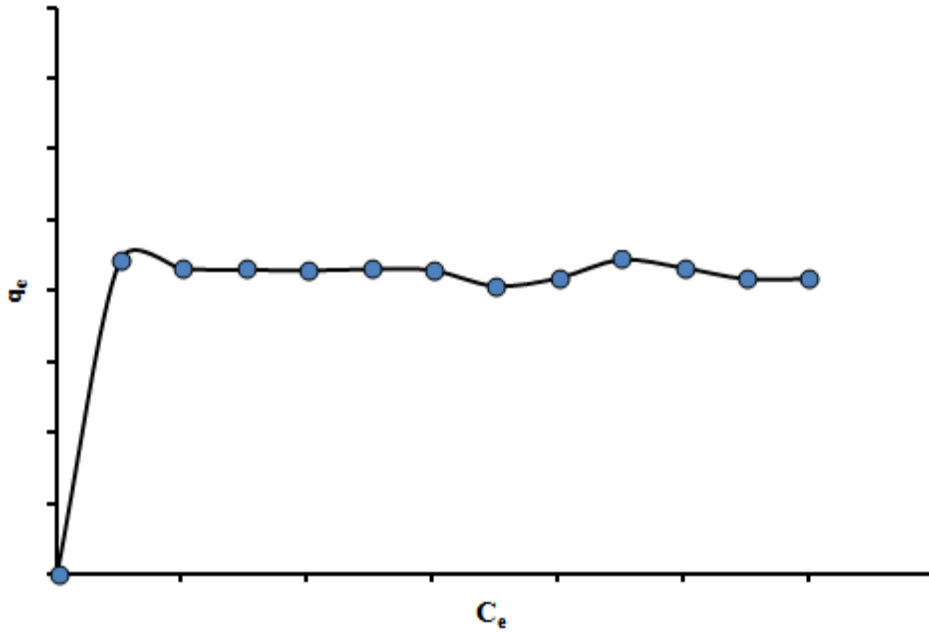


şekil 4.1 Doğrusal Freundlich izotermi

4.2.2 Langmuir İzotermi

Langmuir tarafından 1915 yılında bulunan kuramsal bir bağıntıdır. Kimyasal adsorpsiyonu iyi açıklayan bir izotermdir. Bu izoterme göre;

- ✓ Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir.
- ✓ Bütün adsorpsiyon merkezleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
- ✓ Belli bir merkezde adsorplanacak molekülün tutunma yeteneği komşu merkezlerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.
- ✓ Yüzeydeki bütün merkezler dolduğunda, daha fazla adsorpsiyon meydana gelmez ve adsorplanan madde miktarı maksimum değerine ulaşır.



Şekil 4.2 Langmuir izotermi

Langmuir izoterminin denklemleri,

$$q_e = \frac{q_m K_L}{1 + K_L C_e} \quad (4.3)$$

'dır. Bu eşitliğe göre;

q_m : Adsorbatın tek tabaka kapasitesi (mg/g)

q_e : Katının birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrasında (dengedeki) çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

Eşitlik (4.3)'ün doğrusal şekli ise;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4.4)$$

'dır. Şekil 4.2'de Langmuir izotermine ait bir grafik gösterilmektedir.

4.2.3 BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen bu izoterm, çok tabakalı adsorpsiyon olayının açıklanmasında kullanılır. Bu model, adsorban yüzeyinde birden fazla tabaka (multimoleküler) oluştuğunu varsayar ve Langmuir izotermi her bir tabakaya uygular.

BET izoterminin denklemi ise;

$$\frac{C_e}{q_e(1-C_e)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)C_e}{q_m c} \quad (4.5)$$

dır. Eşitlik (4.5)'teki BET izotermi denkleminde;

q_e : Katının birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Adsorbatın tek tabaka kapasitesi (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

c : BET sabiti

[66], [67], [68].

BOYARMADDELER

5.1 Giriş

Bu çalışma için seçilen kirletici molekül RB 221 (Reaktif Mavi 221), azo grubuna ait bir reaktif boyarmaddedir. Boyarmadde, uygulandığı yüzeyde kimyasal dönüşüm sağlayıp yüzeyin rengini değiştirerek, cisimlerin renklendirilmesini sağlayan maddedir. Bir boyarmadde, net bir renge sahip olmalıdır, bir cisim üzerinde tutunabilmelidir; ayrıca suya, kimyasal maddelere ve değişik dalgalarda bulunan ışığa karşı dayanıklı olmalıdır. Boya ise pigment denilen renkli bir tozdan ve sıvı bir bağlayıcıdan oluşan karışımdır. Uygulandığı yüzeyde bir film tabakası oluşturur. Boya, cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden korumak ve onlara güzel bir görünüm kazandırmak amacıyla kullanılır.

Boyarmaddeler, bitkilerden (indigofera, sandal ağacı) veya hayvanlardan (cochineal böceği, yumuşakçalar) doğal olarak elde edilirler ya da sentetik olarak üretilirler. Kullanım alanları oldukça geniş olan boyarmaddeler başta tekstil olmak üzere plastik, kozmetik, gıda, fotoğrafçılık ve kağıt gibi alanlarda kullanılırlar.

İlk sentetik boyarmadde, 1856 yılında Henry Perkin tarafından keşfedilmiştir. “Anilin moru” veya Mauveine olarak bilinen bu boyarmaddenin eldesi için Perkin, basit bir aromatik amin olan anilini, oksitleyici olan potasyum dikromatla muamele etmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen siyah ürün birçok kimyager için umutsuzluk olarak

görünse de Perkin bu maddeyi çözücünden ekstrakte etmiş ve patentini almıştır. 1857 yılında ise boya olarak piyasaya sürülmüştür.

Boyarmaddenin kimyasal yapısına ilk katkıda bulunan ise 1876 yılında Witt olmuştur. Witt, boyarmaddenin iki gruptan oluştuğunu ileri sürmüştür. İlk grup yani renk veren kısım kromofor grubudur. Kromofor grubu, doymamış bağlara sahip olan ve belli dalgaboylarındaki ışığı absorplayan fonksiyonel bir gruptur. Azo ($-N=N-$), nitro ($R-NO_2$), karbonil ($C=O$) bu fonksiyonel gruba örnektir. Diğer gruba ise oksokrom grubu denir. Oksokrom grubu, renk arttırıcı ve suda çözünürlüğünü sağlayan kısımdır. Hidroksil ($-OH$) ve sülfonik asit ($-SO_3H$) oksokrom grubuna örnektir. Bu iki fonksiyonel grup boyarmaddenin uygulanmasını kolaylaştırır ve renk kabiliyetini arttırır. Kromofor ve oksokrom grubun beraber bulunduğu bileşiklere ise kromojen adı verilir. Çizelge 5.1’de kromofor ve oksokrom gruplar gösterilmektedir.

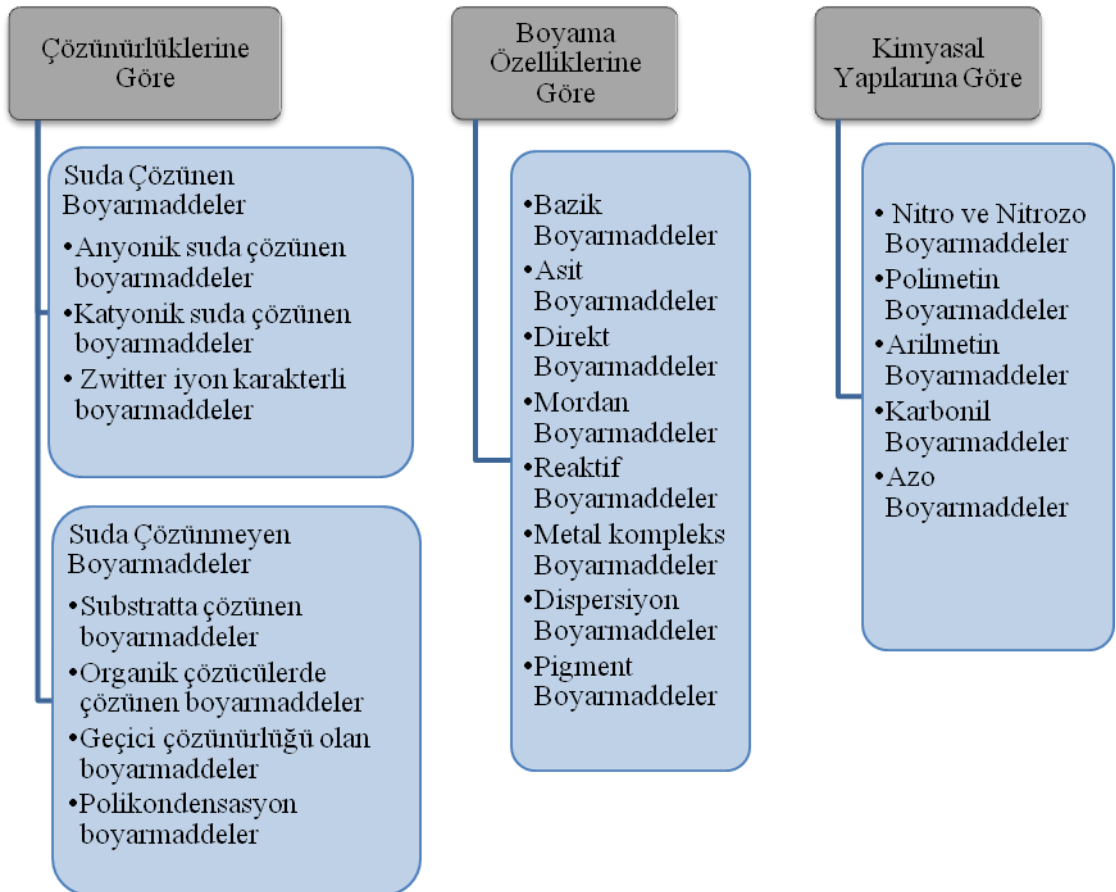
Çizelge 5.1 Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-N=N-$	Azo	$-NH_2$	Amino
$>C=O$	Karbonil	$-NHR$ ve $-NR_2$	Süstitüe amin
$-NO_2$	Nitro	$-OH$	Hidroksil
$-N=O$	Nitrozo	$-SH$	Tiyohidroksi
$>C=C<$	Etilen	$-OCH_3$	Metoksi
$>C=NH$	Karboamino	$-SO_3H$	Sülfonik asit
$>C=S$	Tiyokarbonil	$-O-C_6H_5$	Fenolik

Boyarmaddeleri isimlendirmek içinse uluslararası geçerliliği olan ve The Society of Dyers and Colorists (1924) tarafından geliştirilen Renk Endeksi (CI) kullanılmaktadır. CI sistemine göre her bir boyarmaddeye uygulama özelliklerine göre jenerik isimler verilir, yani her boyarmaddenin CI numarası vardır. Dünya çapında kabul gören CI yaklaşık 34,500 tane renklendiriciyi 11,570 adet jenerik isimle listelemiştir. Örneğin; üzerinde çalıştığımız boyarmaddenin kimyasal adı Blue BRF iken CI ismi yukarıda da verilen RB 221'dir [69], [70], [71].

5.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Şekil 5.1 boyarmaddelerin sınıflandırılmasını göstermektedir.



Şekil 5.1 Boyarmaddelerin sınıflandırılması

5.3 Reaktif Boyarmaddeler

5.3.1 Reaktif Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

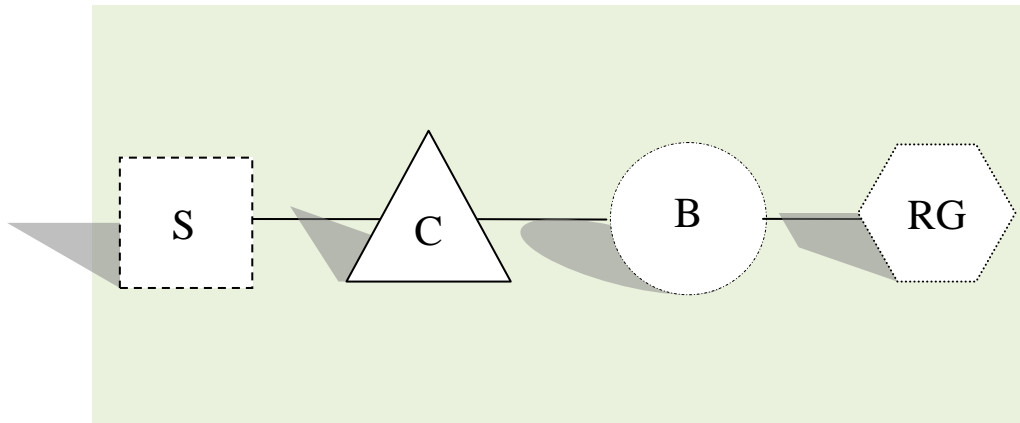
Perkin'in Mauveine'i keşfinden yaklaşık yüzyıl sonra ICI firması tarafından 1954 yılında selüloz lifleri için ilk ticari reaktif boyarmadde (procion) bulunmuştur ve 1956 yılında da firma tarafından piyasaya çıkarılmıştır [69].

Reaktif boyarmaddeler, dünya çapında kullanılan boyarmaddelerin % 30'unu oluşturmaktadır. 1980 yılından beri kullanımını her yıl % 15 artmaktadır [72]. Reaktif boyarmaddeler, büyük moleküllü bileşiklerdir ve biyolojik olarak parçalanmaları oldukça zordur. Geleneksel arıtma yöntemleriyle giderilmeleri mümkün olmayan boyarmaddelerdir.

Reaktif boyarmaddelerin en önemli özellikleri parlak renkleri ve düşük enerji tüketimiyle kolay uygulanabilmeleridir. Mavi, kırmızı, sarı, turuncu ve siyah renklerin eldesi için kullanılırlar.

5.3.2 Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Reaktif boyarmaddelerin hepsinde dört grup vardır. Bunlar; kromofor grubu, reaktif grup, köprü grubu ve suda çözünürlüğü sağlayan gruptur [73]. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısını Şekil 5.2'deki gibi gösterebiliriz.



Şekil 5.2 Reaktif boyarmaddenin yapısı

Burada;

- S (Suda çözünebilen grup): Boyarmaddenin su içinde homojen bir şekilde çözünmesini sağlar. Sülfon gruplarını içerir
- C (Kromofor grup): Boyarmaddeye renk veren gruptur. Monoazo, diazo, metalik azo, formazon, antrakinin, fitalosiyenin gibi grupları içerir.
- B (Köprü bağları): Boyarmadde de, kromofor grubu ile reaktif grubu birbirine bağlayan kısımdır. (-NH), (-CO), (-S), (-SO₂) gibi grupları içerir.
- RG (Reaktif grup): Molekülde diğer fonksiyonel gruplarla kovalent bağ oluşturan gruptur. Elektrofilik karakterde olup; hidroksil, amino ve karboksil gibi nükleofilik gruplarla reaksiyon verebilecek yapıdadır. Reaktif grup, bir boyarmadde molekülünde bir tane olabileceği gibi iki tane de olabilir. İki reaktif grup eğer özdeşse homobifonksiyonel; birbirinden farklı gruplar içeriyorsa heterobifonksiyonel olarak adlandırılır. Monoklorotriazin ve sülfatoetilsülfon reaktif gruba örnek moleküllerdir [74].

5.3.3 Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Reaktif boyarmaddeler, genel olarak reaktif grubun reaktiflik derecesine göre ve kromofor grubunun yapısına göre sınıflandırılırlar.

5.3.3.1 Reaktif Grubun Reaktiflik Derecesine Göre Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddelerin boyama reaksiyonlarındaki etkinliği reaktif gruba bağlıdır. Boyarmaddenin reaktifliği, heterosiklik halkaya, sübstitüent grubun özelliklerine ve diğer sübstitüentlerin özelliklerine bağlıdır.

5.3.3.1.1 Yüksek Reaktifliğe Sahip Soğukta Boyayan Boyarmaddeler

Bir alkali ilavesine gerek duyulmadan düşük sıcaklıklarda kolaylıkla boyama işleminin gerçekleştirilmesi yüksek reaktifliğe sahip olan boyarmaddeler ile sağlanır.

5.3.3.1.2 Az Reaktifliğe Sahip Sıcakta Boyayan Boyarmaddeler

Az reaktifliğe sahip olan boyarmaddeler ile yüzey arasındaki reaksiyon yavaştır. Bu reaksiyonu hızlandırmak ve alınan verimi arttırmak için yüksek sıcaklık ve alkali ilavesi gereklidir. Bu reaksiyonlar için gerekli sıcaklık 60-80 °C arasındadır. Monoklorotriazin, trikloropirimidin ve floroklorometilpirimidin grubu içeren boyarmaddeler bu gruba örnek verilebilir.

5.3.3.2 Kromofor Grubun Yapısına Göre Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler değişik kromofor gruplarına sahip boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler; azo, formazon, fitalosiyanın, antrakinin ve metal-kompleks azo grubu içerenlerdir.

5.3.3.2.1 Azo Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Azo grubu içeren reaktif boyarmaddeler, ($-N=N-$) çifte bağına sahip azo grubu ve aromatik sülfon grupları ile karakterize edilirler [72]. Bir ya da daha fazla azo bağı içerebilirler. En çok kullanılan sentetik boyarmaddeler arasındadırlar ve tekstil atık sularında kirlilik oluşumuna sebep olurlar [75].

5.3.3.2.2 Formazon Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Formazon boyarmaddeler, azo grubu ($-N=N-$) içeren ama yapısal farklılıklardan dolayı bu sınıftan ayrılan bir reaktif boyarmadde türüdür. En önemli formazon boyarmaddeler, metal kompleksi içerenlerdir. Bu kompleks yapılar genellikle bakır metali içerirler ve kırmızıdan-yeşilimsi maviye doğru renk tonları oluştururlar [76].

5.3.3.2.3 Fitalosiyanın Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Fitalosiyanın boyarmaddeler, merkez atom olarak bakır veya nikel gibi geçiş metalleri içerirler. Bu merkez atomlara sülfonik asit grupları bağlıdır. Bu boyarmaddeler parlak turkuaz ve yeşil tonları oluştururlar [76].

5.3.3.2.4 Antrakinon Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Bu reaktif boyarmaddelerin yapısında, iki tane karbonil grubu (C=O) içeren kinon halkası vardır. Antrakinon grubu içeren bu boyarmaddeler asidik ve bazik ortamda kararlı kromofor grubuna sahiptirler. Ayrıca parlak renkli olup; mordan-maviye doğru renk tonları oluştururlar [76].

5.3.3.2.5 Metal-Kompleks Azo Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Bazı azo boyarmaddelerin, metal iyonları ile kompleks oluşturmasıyla meydana gelen boyarmaddelerdir. Metal komplekslerinde bulunan metaller genellikle krom ve bakır olmakla beraber kobalt, demir veya nikel de içerebilirler [76].

YAPISAL YÖNTEMLER

6.1 Giriş

Analiz edilen bir maddenin ışın ile herhangi bir etkileşiminin ölçülmesine ve yorumlanmasına dayanan yöntemlere spektroskopik yöntemler denir. Maddenin ışın yayması, ışın absorplaması, ışının saçılması, ışının çevrilmesi ve ışının kırılması maddede meydana gelen etkileşim türleridir. Maddenin atom, iyon ya da molekülünün bu etkileşimler sonucunda dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde oluşan değişiklikler ise spektroskopik yöntemlerin temelini oluşturur.

Spektroskopik yöntemler, maddenin durumuna göre ikiye ayrılırlar. Madde, serbest atomlar halindeyse yöntem “atomik spektroskopi” olarak tanımlanır. Atomik spektroskopi yöntemi sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçişlerini içerir. Maddede elektronik geçişlerin olması için gönderilen ışının UV veya görünür bölge sınırları içinde olması gerekir. Bu yöntemle elde edilen spektrum (maddeye gönderilen ışının şiddetindeki azalmanın, dalgaboyu veya frekansa karşı oluşturduğu grafik) ise çizgi spektrumudur. Eğer madde moleküler haldeyse yöntem “moleküler spektroskopi” olarak tanımlanır. Moleküler spektrum, elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri de içerir ve sürekli bir spektrumdur. Geçişler sırasında molekülün toplam enerjisi ise;

$$E_{\text{Toplam}} = E_{\text{Öteleme}} + E_{\text{Dönme}} + E_{\text{Titreşim}} \quad (6.1)$$

‘dır.

Işının maddeyle etkileşim yollarından biri olan absorpsiyon; katı, sıvı veya gaz halindeki geçirgen bir madde üzerine ışın gönderildiğinde, seçimli olarak belli frekanslardaki ışınların şiddetinin azalması olarak tanımlanmaktadır. Absorpsiyon spektroskopisi bir moleküler spektroskopi olup; UV-görünür bölge absorpsiyonu ve kızılötesi (IR) absorpsiyonu bu türe ait spektroskopik yöntemlerdir.

Bir molekülün spektrumundan faydalanarak, bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi geometrik parametreleri ile bağ kuvvetlerinin hesaplanabildiği enerji seviyeleri bulunabilir. Moleküler spektrum, moleküldeki nükleer ve elektronik hareketlerin özelliklerine bağlıdır. Born – Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak nükleer hareketler, elektronik hareketlerden ayrı olarak incelenebilir.

6.1.1 Nükleer Hareketler

Çekirdeklerin başlıca üç çeşit hareketi vardır. Bunlar; öteleme hareketi, dönme hareketi ve titreşim hareketidir. Öteleme hareketi, molekülün tüm olarak ağırlık merkezinden geçen eksenler boyunca yapmış olduğu harekettir. Dönme hareketi, molekülün ağırlık merkezinden geçen eksen etrafında yapmış olduğu harekettir. Titreşim hareketi ise molekülde bulunan atom çekirdeklerinin birbirine göre yapmış oldukları titreşimleri içerir. Molekülde bulunan bu üç hareket de birbirinden bağımsız olarak gerçekleşir.

N atomlu bir molekülde, $3N$ tane nükleer koordinat ve $3N$ tane de nükleer moment bulunmaktadır. Bu nedenle, N atomlu bir molekülün $3N$ tane bağımsız hareketi veya $3N$ tane “serbestlik derecesi” vardır. Molekül her serbestlik derecesini bir bağımsız hareketi gerçekleştirmek için kullanır. Bütün moleküller 3 serbestlik derecelerini kullanarak öteleme hareketlerini gerçekleştirirler. Öteleme hareketi ile ilgili olan 3 serbestlik derecesi çıkarılır ise geriye $3N-3$ tane serbestlik derecesi kalır. Molekül doğrusal bir yapıya sahipse ve molekülün ekseni, z-ekseni ile aynı ise molekülün mümkün olabilen iki dönme hareketi vardır. Biri x-ekseni etrafında, diğeri y-ekseni etrafındadır. Doğrusal moleküllerde titreşim hareketlerinin sayısı; $3N-3-2 = 3N-5$ ’tir.

Doğrusal yapıda olmayan moleküllerin ise 3 bağımsız dönme hareketi vardır. Molekül üç eksen etrafında dönebilir. Doğrusal olmayan moleküllerin titreşim hareketlerinin sayısı; $3N- 3-3=3N- 6$ ’dır. Molekülün öteleme hareketlerinin, molekülün yapısı ile bir

ilgisi yoktur. Moleküler hareketler Çizelge 6.1’de gösterilmiştir [77].

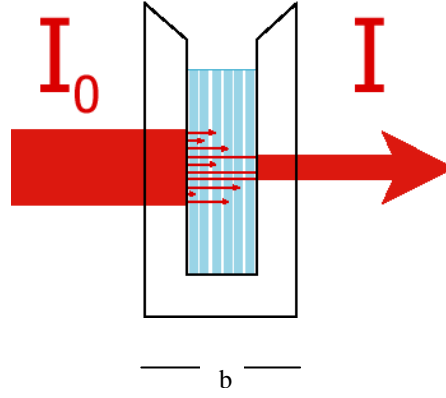
Çizelge 6.1 Moleküler hareketler

	Doğrusal	Doğrusal olmayan
Toplam serbestlik derecesi	3N	3N
Öteleme hareketleri	3	3
Dönme hareketleri	2	3
Titreşim hareketleri	3N-5	3N-6

6.2 UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

Bir maddenin ışın absorplaması için temel hal ile uyarılmış hal arasındaki enerji farkının absorplanacak olan ışının enerjisine eşit veya daha az olması gerekir. Elektromanyetik radyasyonun UV bölgesindeki (100-400 nm) veya görünür bölgesindeki (400-800 nm) ışın absorplandığında bu yüksek enerjili ışınlar molekülün bağ elektronlarını uyarır. Uyarılan bu tanecikler düşük enerjili bir halden (temel hal) daha yüksek enerjili bir hale (uyarılmış hal) geçerler. Uyarılan taneciklerin ömrü (10^{-8} - 10^{-9} s) çok kısa olup, bu süre içinde uyarılmış tanecikler enerjilerini kaybederek tekrar temel hale dönerler.

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisinin temeli Lambert-Beer kanununa dayanmaktadır. Şekil 6.1’deki gibi bir maddeye I_0 enerjili bir ışın gönderildiğinde bu ışının enerjisinin bir kısmı moleküldeki elektronik geçişlere harcanır ve ışın azalan enerjisiyle beraber maddeyi terk eder. İşte bu maddeye gelen ışın ile maddeden ayrılan ışın arasındaki fark bize absorplanan ışını vermektedir.

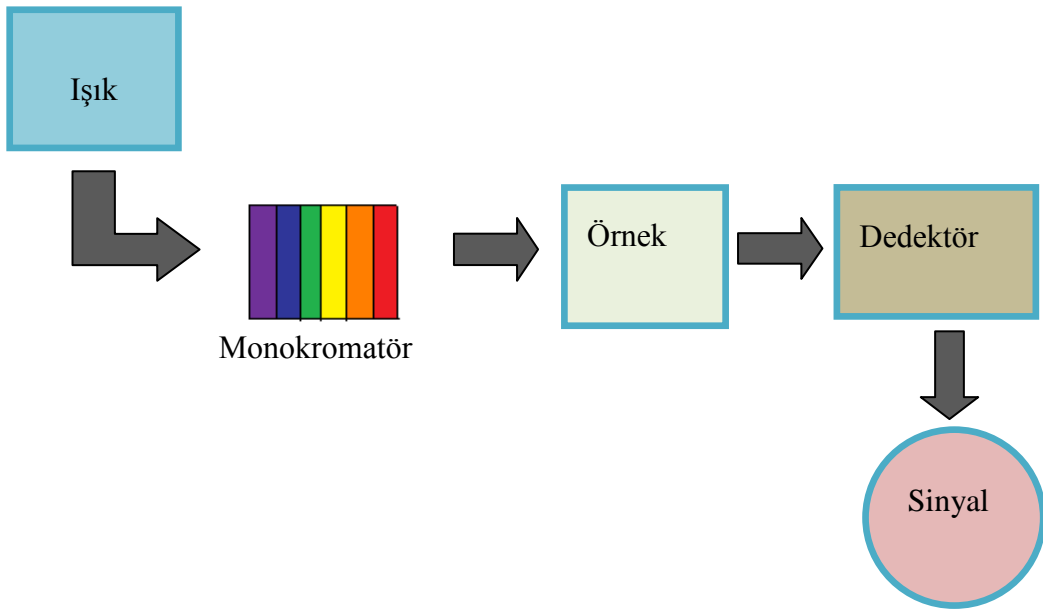


Şekil 6.1 Madde tarafından absorplanan ışın

Lambert-Beer kanununa göre;

$$A = \epsilon bc \quad (6.2)$$

'dir. Eşitlik (6.2)'ye göre A, absorpsiyon; ϵ ($\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$), molar absorptivite; b (cm), ışın yolunun uzunluğu ve c, ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) madde konsantrasyonudur. Molar absorptivite, her molekül için kendine özgü bir parametredir ve her element ya da molekülün kendi elektronik yapısıyla bağlantılı olarak kendine özgü dalgalı boylarında ışın absorpladığını gösterir.



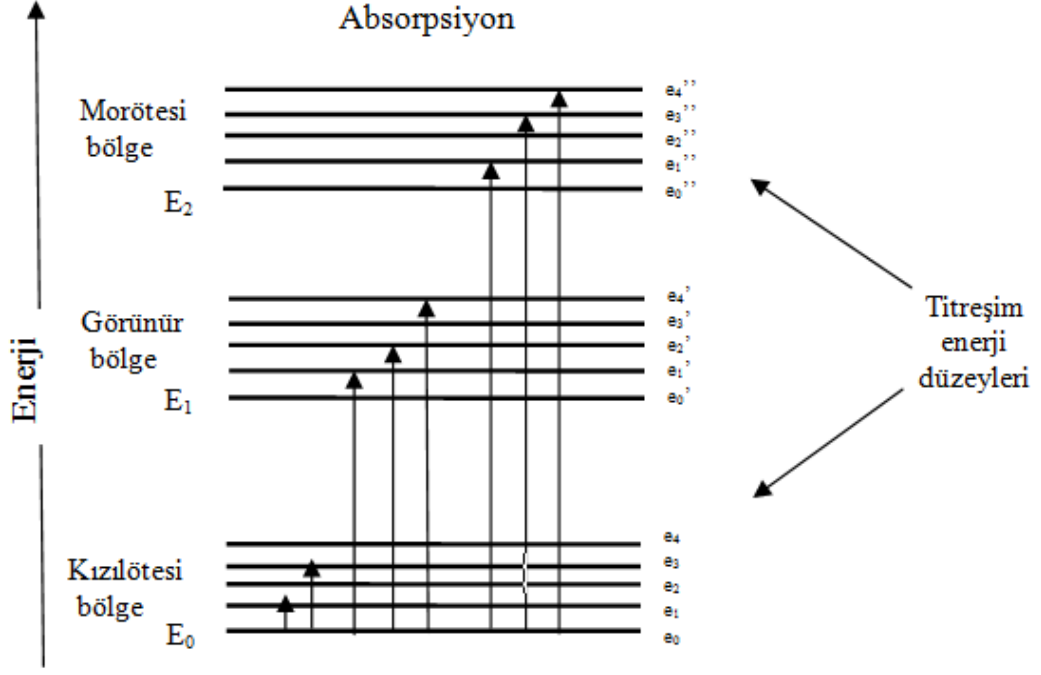
Şekil 6.2 Basit bir UV-görünür bölge spektrometresi

Bu yöntemde kullanılan cihaza ise UV-görünür bölge absorpsiyon spektrometresi denir. Şekil 6.2’de basit bir UV-görünür bölge spektrometresi görülmektedir. Bu spektrometre, başlıca beş kısımdan oluşur. Bunlar: ışık kaynağı, monokromatör, örnek hücre, dedektör ve sinyal kaydedicidir. Işık kaynağı olarak döteryum ve hidrojen lamba kullanılır. Monokromatör, gelen ışıktan tek dalgaboyu ışın seçebilen bir dalgaboyu seçicidir. Örnek hücre; kuarz, cam veya plastik olabilir. Örnek hücreden geçen optik sinyal fotoçoğaltıcı bir dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek bir kaydedicide ölçülür. Bunun sonucunda ise cihaz, bir sürekli spektrum olan elektronik spektrumlar oluşturur.

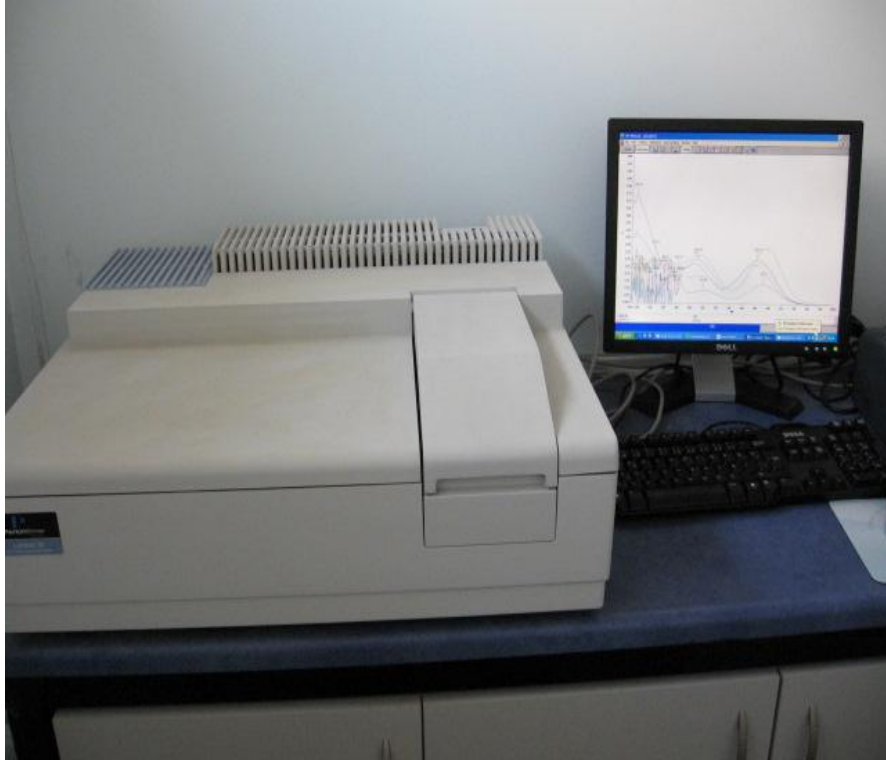
Elektronik spektrumlar, moleküldeki titreşim ve dönme hareketleri nedeni ile daha karmaşıktır. Atomlarda bir elektronun bir enerji seviyesinden diğerine geçmesi ile spektrumda tek bir çizgi veya birbirine çok yakın iki veya üç çizgi oluşur. Moleküllerde ise elektronik geçişler sırasında titreşim ve dönme seviyeleri de değişir. Dolayısıyla belirli bir elektronik ve titreşim seviyesi arasındaki geçiş için mümkün olan birden fazla dönme seviyesi arasında geçiş vardır. Bu nedenle; molekül tarafından birden fazla frekansa karşılık gelen enerji absorbe edilir. Sonuçta, spektrumda birbirine çok yakın olan pek çok çizgiden oluşmuş bir “elektronik band” elde edilir. Bu bandlar topluluğuna “band sistemi” adı verilir. Elektronik enerji seviyelerinin de birden fazla olduğu düşünülürse bir molekülün elektronik spektrumunda birden fazla band sistemi olacağı açıktır.

Şekil 6.3’te E_0 , E_1 , ve E_2 ile gösterilen çizgiler sırasıyla temel hal, birinci ve ikinci uyarılmış elektronik halleri, e_0 , e_1, \dots, e_4 ; e_0' , e_1', \dots, e_4' ve e_0'' , e_1'', \dots, e_4'' ise her bir elektronik enerji hali için titreşim enerji düzeylerini gösterir. Şekilde de görüldüğü gibi temel ve uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki fark, her bir elektronik enerji düzeyindeki titreşim enerji düzeyleri arasındaki farktan çok daha büyüktür (~10-100 kat). En büyük enerjiyi elektronik uyarılmalar gerektirir. O nedenle yukarıda da açıklandığı gibi molekülde elektronik uyarılmayı UV ve görünür bölgedeki ışınlar sağlar.

UV-görünür bölge absorpsiyonu ile absorplanan ışınların dalgaboyu incelenerek maddelerin yapı tayini yapılabilir. Bu yöntem hem kalitatif analiz hem de kantitatif analiz için uygundur. Şekil 6.4’te bir UV-görünür bölge spektrometresi görülmektedir



Şekil 6.3 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı



Şekil 6.4 UV-görünür bölge spektrometresi

6.3 Kızılötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) elektromanyetik spektrumu, (12800-10 cm^{-1}) dalga sayısı içeren bölgedir. Bu bölge yakın IR, orta IR ve uzak IR olarak üç bölgeye ayrılır. Yakın IR: 12800-4000 cm^{-1} , orta IR: 4000-200 cm^{-1} ve uzak IR: 200-10 cm^{-1} 'dir. Bu bölgelerden en çok orta IR (4000-200 cm^{-1}) aralığı kullanılır.

Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde, morötesi ve görünür bölgelerden farklı olarak elektronik uyarılmalar meydana gelmez. Titreşim ve dönme uyarılmaları için gerekli olan enerji, elektronik uyarılmalar için gerekli olan enerjiden çok daha düşüktür. Dolayısıyla 4000 cm^{-1} 'den daha küçük dalga sayılarındaki ışınların enerjisi ancak titreşim ve dönme uyarılmalarına yeter. Bir molekülün IR frekansında ışın absorplayabilmesi için öncelikle şu şartları sağlaması gerekir. Bunlar:

- ✓ Seçimlilik kuralı ($\Delta s = \pm 1$): Titreşim seviyeleri (s) arasındaki farkın ± 1 olması gerekir. Yani titreşim hareketlerinin olabilmesi için enerji bir üst seviyeye geçer ya da bir alt seviyeye iner.
- ✓ Kalıcı dipol moment: Titreşim hareketi sırasında molekülün dipol momentinin değişmesi sonucunda bir spektrum elde edilir. Dipol moment, molekülün iki ucunun farklı elektriksel yük taşıması yani iki kutuplu (polar) olması demektir. Dipol momentini değiştirmeyen hareketler IR spektrumunda incelenemezler. Bu nedenle simetrik hareketleri IR spektrumunda göremeyiz.

IR frekansında absorplanan ışının molekülde meydana getirdiği titreşim hareketleri ise iki tanedir. Bunlar; gerilme ve bükülme titreşimleridir. Titreşim hareketleri molekülün bir iç hareketidir ve moleküldeki atomların birbirine göre yerleri değişir. Gerilme titreşimi, bağlar boyunca yapılan bir harekettir. Bu hareket periyodik olarak bağda simetrik veya asimetrik şekilde gerilme ya da gevşeme meydana getirir. Gerilme titreşimine katkıda bulunan iki atom bağın ucunda bulunur. Bükülme titreşimi ise molekülün bağ açılarını değiştiren bir harekettir. Sallanma, makaslama gibi hareketleri içeren bükülme titreşiminin gerçekleşmesi için moleküldeki üç atomun devreye girmesi gerekir.

Moleküllerin titreşim spektrumları titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler sonucunda oluşur. Bu geçişlere aynı zamanda dönme enerji seviyeleri arasındaki

geçişler de eşlik ettiğinden titreşim spektrumlarının tek başına elde edilmesine olanak yoktur. Sonuç olarak, moleküler spektrumun kızılötesi bölgesinde titreşim-dönme bandları oluşur. Her band birbirine yakın sıralanmış bir takım çizgilerden oluşur.

Doğrusal bir molekülün titreşim-dönme enerjisi;

$$E_{\text{tit-dön}} = h\nu = \left(s + \frac{1}{2}\right)h\nu_o + J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2I} \quad (6.3)$$

'dır. Bu eşitlikte, s (0,1,2,...), titreşim kuantum sayısını; J (0,1,2,...) ise dönme kuantum sayısını göstermektedir. $E_{\text{tit-dön}}$ enerjisi, s ve J gibi kuantum sayılarına bağlı olduğundan kuantize bir enerjidir. Ayrıca eşitliğin her iki tarafından h'lar yok edilirse, $\frac{h}{8\pi^2I}$ terimi elde edilir. Elde edilen bu terim "dönme sabiti" olarak adlandırılır ve B ile sembolize edilir. B terimi, molekülün geometrisine bağlıdır.

Molekül titreşim-dönme enerjisinin E' olduğu bir seviyeden E olduğu bir seviyeye geçerse ΔE kadar bir enerji yayar.

$$\Delta E = E' - E = (s' - s)h\nu_o + [J'(J'+1) - J(J+1)]\frac{h^2}{8\pi^2I} \quad (6.4)$$

'dır. Titreşim seviyeleri arasındaki geçişlerin mutlaka seçimlilik kuralına uyması gerekir. Yayılan enerjinin frekansı;

$$\nu = \nu_o + [J'(J'+1) - J(J+1)]B \quad (6.5)$$

'dır. Seçimlilik kuralına göre dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler de $\Delta J = \pm 1$ 'dir.

Bu da ;

$$J' = J + 1 \text{ veya } J' = J - 1 \quad (6.6)$$

olduğunu gösterir. Bu durumda ν frekansı için iki ayrı eşitlik elde edilir. Her eşitlik belirli J değerleri için bir seri frekans verir. Serilerden biri için ν_R diğeri için ν_P sembolleri kullanılır ise;

$$J' = J + 1 \text{ için } \nu_R = \nu_o + (J+1)2B \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (6.7)$$

$$J' = J - 1 \text{ için } \nu_p = \nu_0 - 2JB \quad J = 1, 2, 3 \dots \quad (6.8)$$

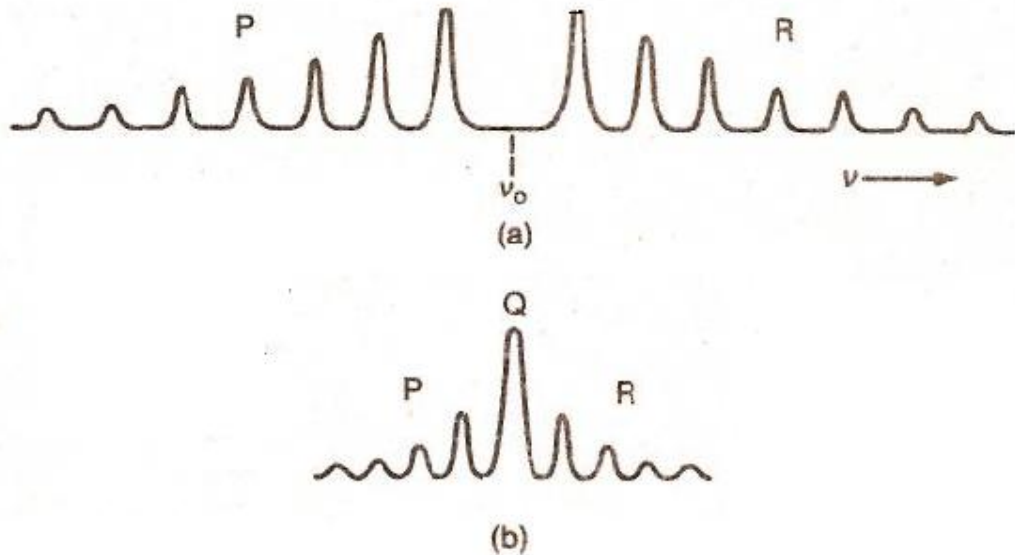
elde edilir. Eşitlik (6.8)'de J kuantum sayısı 1'den başlar. Bundan dolayı ν_R düzeltmeye uğrar ve elde edilen bu iki eşitlik aşağıdaki gibi benzer şekilde yazılabilir. Bu durumda ν_R ve ν_P denklemleri;

$$\nu_R = \nu_0 + 2JB \quad J = 1, 2, 3 \dots \quad (6.9)$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2JB$$

'dır. Eşitlik (6.9)'a göre, titreşim-dönme bandı R dalı ve P dalı olmak üzere iki ayrı kısımdan oluşur. Bu eşitliklerde $J=0$ olamayacağından temel titreşim frekansı ν_0 spektrumda yer almaz.

Şekil 6.5-a'da gösterildiği gibi P ve R dalları ν_0 'ın sol ve sağ tarafında yer alırlar. Şekil 6.5-b'de gösterilen bandta P ve R dallarından başka temel frekansta da bir pik görülür. Temel frekanstaki pik Q dalı olarak adlandırılır ve molekülde bir bükülme hareketi olduğunu gösterir. Bunun nedeni ise bükülme hareketindeki dipol momentin molekülün eksenine dik oluşudur.

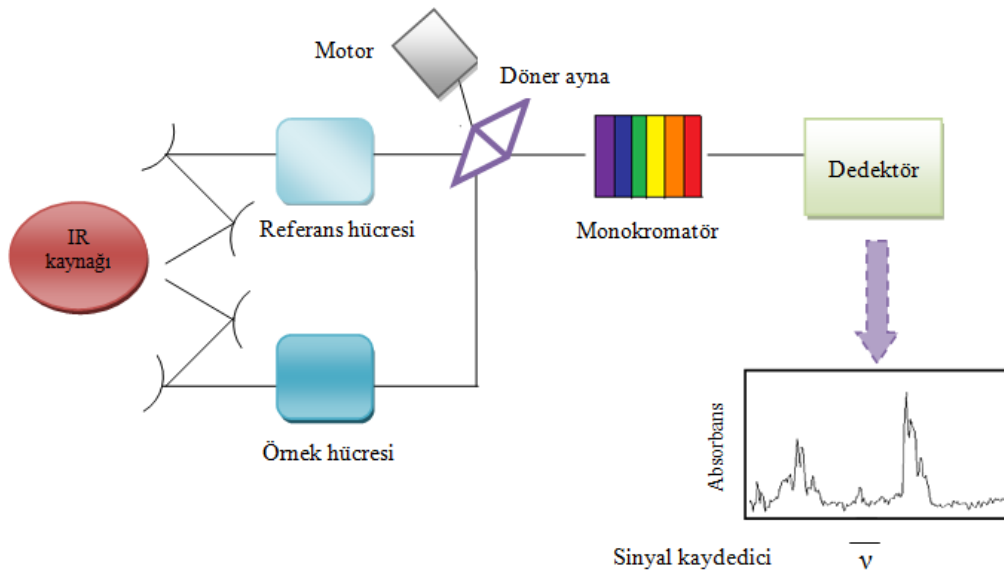


Şekil 6.5 (a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu (b) Bir titreşim-dönme spektrumundaki Q dalı

Bir IR spektrumunda pikler arası uzaklık hesapladığında hem R dalı hem de P dalı için $\Delta\nu = 2B$ olduğu görülür. Fakat gerçek titreşimde elde edilen spektrumlar, hep $2B$ aralıklı ve düzgünce ölçülen spektrumlar değildir. Çünkü titreşim enerji seviyeleri arttıkça titreşim enerjisi de artar ve bu artış bağda gerilmeye neden olur. Böylece bağ uzunluğu artarken dönme sabiti B'nin değeri azalır. İşte bu etkiye “titreşim-dönme etkileşimi” denir. Titreşim-dönme etkileşimi, R dalındaki pikleri giderek birbirine yaklaştırırken; P dalındaki pikleri ise giderek birbirinden uzaklaştırır [77].

IR spektrumunda $3600-1200 \text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölgeye fonksiyonel grup bölgesi ve $1200-600 \text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölgeye ise parmak izi bölgesi denir. Bir kızılötesi spektrumunu, dalgaboyu veya dalga sayısına karşı çizilen absorptans ya da geçirgenlik (transmittans) değerleri oluşturur.

IR spektrometresi, bir absorptans spektrometresi olduğundan Lambert-Beer kanununu esas alır. Şekil 6.6'da görüldüğü gibi IR spektrometresi beş ana bölümden oluşmaktadır. Işık kaynağı olarak Globar, Nerst veya akkor lamba kullanılır. Monokromatör, tıpkı UV-görünür bölge spektroskopisinde olduğu gibi gelen ışıktan tek dalgaboyu ışın seçebilen bir dalgaboyu seçicidir. Kullanılan dedektör ise termal dedektördür.



Şekil 6.6 Basit bir IR absorptans spektrometresi

IR spektroskopisi nitel ve nicel analiz amaçlı olarak kullanılabilir. Nicel analizdeki uygulamaları azdır. Nitel analizle ise bir maddenin yapısındaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik ya da alifatik olduğuna dair molekülün yapısı hakkında bilgiler elde edilebilir. Yöntem daha çok organik bileşiklerin yapı tayininde kullanılır.

6.3.1 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

IR absorpsiyon spektrometresinde detektörlerle oluşturulan sinyaller genelde zayıftır. Bu nedenle IR spektrometrelerinin ayırma gücü ve duyarlılığı düşüktür. Katlandırıldıklarında ardışık ortalama alınarak sinyal/gürültü (S/N) oranını iyileştirmek güç olur. Detektörde oluşan sinyali bir bilgisayar belleğinde, aynı anda çok sayıda ölçüm olarak biriktiren ve ortalamasını aldıktan sonra matematiksel Fourier dönüşümü sağlayan spektrometrelere Fourier Transform IR spektrometresi (FTIR) denir.

FTIR spektrometreleri daha çok orta IR bölgesinde kullanılırlar. Bu spektrometrelerin ayırma gücü yüksektir ($0,1 \text{ cm}^{-1}$). FTIR spektrometreleri ile daha doğru, tekrarlanabilir ve duyarlı spektrumlar elde edilir. Spektrum alma süresi birkaç saniye mertebesinde olup, çok hızlıdır.



Şekil 6.7 FTIR spektrometresi

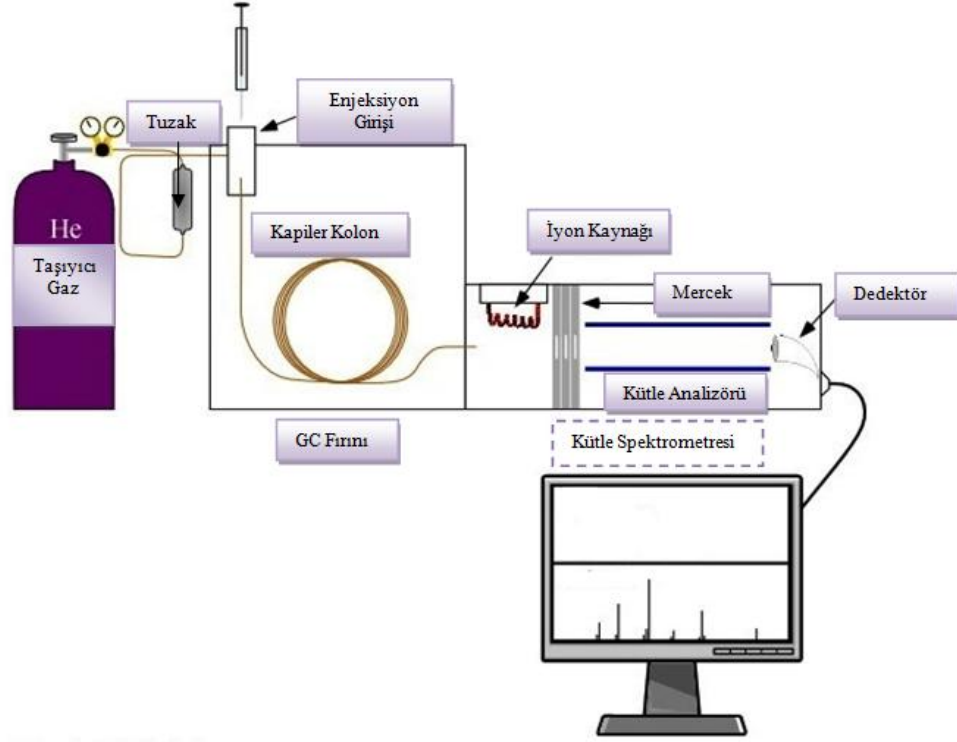
6.4 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS), iki mikroanalitik tekniğin birleşmesidir. GC, bir ayırma tekniği iken; MS bir tanımlama (kimlik saptama) tekniğidir. Bu iki tekniğin beraber kullanılmasının bazı avantajları vardır. İlk avantajı, GC ile kompleks bir karışım bileşenlerine ayrılırken; MS ile de her bir bileşenin kalitatif özellikleri tayin edilebilir. Diğer avantajı ise, aynı bileşenler hakkında kantitatif bilgiler sağlamasıdır.

İki tür gaz kromatografisi vardır. Bunlar; gaz-katı kromatografisi ve gaz-sıvı kromatografisidir. Gaz-katı kromatografisi (GSC), katı bir durgun faz üzerinde fiziksel adsorpsiyon sonucu analitlerin alıkonmasını temel alır. GSC, polar moleküllerin kalıcı ölçüde alıkonma problemi ve adsorpsiyon olayının doğrusal olmayışı nedeniyle aşırı kuyruklanmadan dolayı sınırlı uygulama alanı bulur. Sadece küçük mol kütleli moleküllerin ayrılmasında kullanılır. Gaz-sıvı kromatografisi birçok alanda yaygın olarak kullanıldığı için adı genellikle kısaltılarak gaz kromatografisi (GC) olarak kullanılır. Gaz kromatografisi, analitin gaz halinde hareketli faz ile bir katının yüzeyine tutturulmuş durgun sıvı faz arasında dağılımı üzerine kurulmuştur. Bu yöntem ilk kez 1941 yılında Martin ve Synge tarafından geliştirilmiştir. Gaz kromatografisinin deneysel olarak uygulanabilmesi için on yıldan fazla bir zamanın geçmesi gerekmiştir. İlk GC cihazı, piyasaya 1955 yılında çıkmıştır.

Şekil 6.8'de GC-MS cihazının şematik diyagramı görülmektedir. GC-MS cihazı taşıyıcı gaz, enjeksiyon girişi, GC fırını, kolon ve kütle spektrometresi gibi beş ana bölümden oluşur.

Hareketli (taşıyıcı) faz analit molekülleri ile etkileşmeyen, inert bir gazdır. Gazın tek işlevi analizi yapılan numuneyi kolon boyunca taşımaktır. Hareketli faz olarak genellikle helyum, hidrojen veya azot gazları kullanılır. Gaz seçimi dedektör tipine göre yapılır. Taşıyıcı gaz tüpüne bağlı halde basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış sayaçları bulunur. Bunlara ek olarak, su veya diğer safsızlıkları gidermek için gaz sisteminde çoğu zaman tuzak (moleküler elek) bulunur. Analiz edilen numunenin bileşenlerine ayrıldığı kısım olan kolonlar, sıcaklığı kontrol edilebilen bir GC fırını içinde bulunur. Modern GC-MS, genellikle kapiler kolonları kullanır.



Şekil 6.8 GC-MS cihazının basit bir gösterimi

Bu kolonlar çapları (100-750 μm) ve uzunlukları (2-60 m) veya daha fazla olan dar tüpler olup; cam, paslanmaz çelik, erimiş silika ve teflondan yapılmıştır. Bu kolonların, ısı kontrolü yapılan GC fırınına yerleştirilebilmesi için kolonlar (10-30 cm) çapında spiraller haline getirilirler. Kolonun içinde sabit faz bulunur. Sabit faz, bir katı veya katı destek üzerine emdirilmiş bir sıvı tabakası olabilir. Sabit faz genelde organosiloksan polimerlerinden meydana gelir. Çok sayıdaki metil gruplarıyla beraber diğer fonksiyonel gruplar değişik tipteki bileşenlerin ayrılmasını sağlarlar. İşlem sırasında kolon sıcaklığı asla sabit fazın kaynama noktasından düşük olmamalıdır; çünkü sabit faz, faz değişimine uğrayarak sıvıdan katıya dönüşür. En az hata ile çalışabilmek için kolon sıcaklığı 0,1 $^{\circ}\text{C}$ duyarlılıkla kontrol edilmelidir. Optimum kolon sıcaklığı numunenin kaynama noktasına ve istenen ayırma verimine bağlıdır. Çok geniş bir kaynama noktası aralığındaki numuneler için sıcaklık programlaması yapmak gerekir. Sıcaklık programlamasında kromatografik ayırım devam ederken kolon sıcaklığı sürekli veya basamaklar halinde artırılır. Kolonların iç çapları 320 μm veya daha az olanların

optimum akış hızı 2 mL/dk'dan daha azdır. Daha büyük çaplı kolonlarda (530 µm ve 750 µm) ise optimum akış hızı 2 mL/dk'dan daha fazla akış gerektirir. Modern ticari kromatograflar akış hızını istenilen değerlere ayarlayabilen ve kontrol eden elektronik cihazlarla donatılmıştır.

Kolon verimi, numunenin uygun miktarda “bir defada” verilmesini gerektirir. Yavaş enjeksiyon veya fazla miktarda numune verilmesi, pik genişlemesine ve düşük ayırma gücüne neden olur. Numune kromatografik kolonun girişine enjekte edilir. Sıvı veya gaz numune enjeksiyonunda en yaygın yöntem sızdırmaz enjektörlerin kullanımındır. Enjeksiyon bir silikon lastik diyaframdan veya bir septumdan yapılır. Septumun hemen arkasında, kolonun giriş ucunda hızlı buharlaştırıcı bölme bulunur. Enjeksiyonun yapıldığı bu kısım numune için kaynama noktası en büyük maddenin kaynama noktasından 50 °C kadar yüksek sıcaklığa ısıtılır. Normal analitik amaçlar için kullanılan enjeksiyon hacmi, (0,1-20 µL) arasında olabilir. Kılcal kolonlarda daha küçük miktarlar (10^{-3} µL) enjekte edilir. Bunun için kolon girişine bir bölücü yerleştirilir. Bölücü, enjekte edilen numunenin bir kısmının kolona gitmesini sağlarken kalan kısmı dışarı atılır.

Gaz kromatogramları ile kullanılan en basit kütle dedektörü iyon-tuzak dedektörüdür (ITD). Bu dedektörde, kolondan gelen gaz, elektron bombardımanı veya kimyasal iyonlaşma ile iyonlaştırılır ve radyo frekans manyetik alanında depolanır. Tutulan iyonlar daha sonra elektron çoğaltıcı dedektöre sevk edilir. Bu sevk, kütle/yük oranının taramasının yapılabilmesi için kontrollü gerçekleşir.

GC-MS ile numunelerin analizi ise şöyle gerçekleşir: Analizi yapılacak olan numune enjeksiyon girişinden cihaza enjekte edilir. Numune cihazın tuzak kısmından geçerek su ve diğer safsızlıklarından arındırılır. Taşıyıcı gaz ile sürüklenen numune GC fırını içindeki kolona gelir. Numuneyi oluşturan farklı kimyasal özellikteki bileşenler sabit faz ile etkileşimleri sonucunda farklı alıkonma sürelerinde kolonu terk ederler. Kütle dedektörü bu farklı alıkonma sürelerine sahip bileşenleri yakalar, iyonize eder ve her bir parçayı tanımlar. MS ile moleküller iyonize bileşenlerine ayrılır ve kütle/yük oranına göre bu bileşenler belirlenir.

GC-MS cihazı günümüzde suda, havada ve toprakta çevre analizlerinin yapılmasında, tarım ve gıda güvenliğinin sağlanmasında, ilaçların keşfinde ve üretilmesinde kullanılır [78], [79]. Şekil 6.9’da bir GC-MS cihazının gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 6.9 GC-MS cihazı

HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal kimya, bilgisayar ortamında atom ve moleküllerin hareketlerini, tasarımını, elektronik etkilerini ve konfigürasyonunu hızlıca belirleyen bir bilim dalıdır. Bu bilim dalı tüm kimyasal yapıları ve tepkimeleri moleküler düzeyde inceler ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, bütün fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar.

7.1 Moleküler Mekanik Yöntemler

7.1.1 Giriş

Moleküler mekanik yöntemleri, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngöründe bulunur [80].

Moleküler mekanik yöntemleri oldukça hızlı yöntemler olup, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri bile kolaylıkla hesaplayabilirler; fakat genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin deneysel parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ait geometrileri bulamazlar [81].

Günümüzde pek çok değişik moleküler mekanik yöntemi vardır. Her yöntem tanımladığı kuvvet alanı ile karakterize edilir. Bir kuvvet alanı aşağıdaki özellikler ile belirtilir:

- I. Bir molekülün potansiyel enerjisinin atomlarının pozisyonlarına göre değişimini gösteren bir seri denklem
- II. Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi
- III. Atom tiplerinin, çevresine bağlı olarak bir elementin pek çok değişik özelliğini ve davranışını belirlemesi. Örneğin; bir karbonil grubundaki karbon atomu, üç hidrojene bağlı olan metil grubundaki karbon atomundan farklı olarak düşünülür. Atom tipi hibridleşmeye, elektrik yüküne ve bağlı olduğu diğer atomlara göre değişir.

Moleküler mekanik hesaplamalar, moleküler sistemdeki elektronik yapıyı net bir şekilde belirleyemez. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamaları gerçekleştirirler. Elektronik etkiler, kullanılan parametreler yardımıyla kuvvet alanlarına katılmışlardır. Bu yaklaşım, moleküler mekanik yöntemlerini hesapsal olarak kullanılmakta olan en ucuz yöntem haline getirir. Bu nedenle binlerce atom içeren çok büyük sistemler için bile rahatlıkla kullanılmaktadırlar; fakat bu yöntemlerin de bazı kısıtlamaları vardır. Bunlar arasında en önemli olanları:

- I. Her kuvvet alanı, parametrelerine bağlı olarak sadece belirli sayıda molekül grubu için doğru sonuçlar verebilmektedir. Her molekül için doğru sonuç verebilecek belirli bir kuvvet alanı yoktur.
- II. Elektronların hesaba katılmaması moleküler mekanik yöntemlerinin elektronik etkilerin üstün olduğu kimyasal olayları açıklayamadığını gösterir. Bu yöntemler bağ oluşumlarını ve bağ kırılmalarını açıklayamazlar. Elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla bulunamazlar [82].

Bu yöntem, sadece etkileşimlerden oluşan basit bir modele dayanır. Bu etkileşimlere bağ gerilmeleri, açılarının genişleme ve daralmaları ile tek bağlar etrafında yapılan dönme hareketlerinin katkıları neden olur. Bu katkılar Hooke Kanunu gibi çok basit teori ve fonksiyonlarla ifade edilebilirler. Moleküler mekanikteki bakış açısı, bir molekülü, aralarında elastik restore edici kuvvetlerin bulunduğu bir atomlar topluluğu olarak düşündürmektedir. Bu kuvvetler, moleküldeki her yapısal özelliğin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla tanımlanırlar. Genelde her bağ gerilmesi, bağ bükülmesi,

dihedral açı ve bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için ayrı fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonların tümü belirli bir molekül için kuvvet alanını tanımlar.

Tipik bir moleküler mekanik hesaplaması sırasıyla bir başlangıç geometriden başlayarak enerjiyi minimize eder ve minimum enerjili konformasyonu bulur. Daha sonra moleküldeki dihedral açıları değiştirerek yeni minimumlar arar ve yine enerjiyi minimize eder. Sonuç olarak potansiyel enerjide bir seri minimum bulunur. Bunlardan bir tanesi molekülün en düşük enerjili konformasyonunu gösterir.

Moleküler mekanik yöntemlerinin başarısı kullanılan yaklaşımların başarısına bağlıdır. Küçük moleküller için elde edilen deneysel bilgiler, polimerler gibi büyük moleküllerin hesaplamalarında da rahatlıkla yazılabilir [83].

7.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı

Moleküler mekanik yöntemlerde kullanılan birçok kuvvet alanı, molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerin dört bileşenli bir modeliyle açıklanır. Enerjideki hatalar, bağ uzunluklarının ve bağ açılarının denge değerlerinden sapmaları sonucunda oluşur. Bağların dönmesi ile enerjinin nasıl değiştiğini gösteren bir fonksiyon vardır. Ayrıca kuvvet alanı sistemin birbiri ile bağlı olmayan parçaları arasındaki etkileşimleri içeren terimleri de içinde barındırır. Daha ileri kuvvet alanları bazı ek terimler de içerebilir; fakat her zaman için bu dört bileşeni içermek zorundadır.

Sterik enerji, E , kuvvet alanına bağlı olarak tanımlanır. Bu enerjinin fiziksel bir anlamı yoktur. Fakat belirli bir moleküler konformasyonun tüm bağ uzunluklarının, bağ açılarının ideal değerlerinde olduğundaki ve ideal bir geometriden saptığındaki enerji değişimlerini sembolize eder.

$$E = \sum_B E_B + \sum_A E_A + \sum_D E_D + \sum_{i=1}^N \sum_{j<1} (E_{nbij} + E_{elij}) \quad (7.1)$$

E_B , kendi ideal değerinden sapsmış, gerilmiş veya gevşemiş olan bağıın enerjisi; E_A , kendi ideal değerinden sapsmış olan bağ açısının enerjisi; E_D , kendi ideal değerinden sapsmış, dönmüş olan dihedral açının enerjisi; E_{nbij} ve E_{elij} birbirine bağlı olmayan i ve j

atom çiftleri arasındaki Lennard-Jones ve elektrostatik etkileşimleri simgelemektedir. N ise sistemdeki atom sayısıdır. Bağ gerilmeleri genellikle;

$$E_B = \frac{1}{2} k_b (l - l_0)^2 \quad (7.2)$$

şeklindeki harmonik potansiyelle gösterilir. Burada l gerilmiş veya gevşemiş olan bağ uzunluğunu l_0 ise bu bağın gerçek uzunluğunu gösterir. k_b , bağ dönmesine ait olan kuvvet sabitidir. Eğer bir C-C bağı en düşük enerjili ideal değeri olan $l_0 = 1.54 \text{ \AA}$ 'dan daha uzun bir değere gerilmiş olursa sterik enerjiye eşitlik (7.1)'in birinci terimiyle gösterilen katkı gelir. Aynı şekilde E_A ve E_D bağ açısı ve dihedral açıdaki değişimler harmonik bir potansiyel ve Fourier Serisi ile gösterilir.

$$E_A = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (7.3a)$$

$$E_D = \sum_m \frac{1}{2} k_{\phi_m} [1 + \cos(m\phi - \delta)] \quad (7.3b)$$

Bu eşitliklerde θ ve θ_0 değişmiş ve gerçek bağ açılarını; ϕ , dihedral açısı; δ , bir faz açısını; k_θ ve k_{ϕ_m} , kuvvet sabitlerini göstermektedir. m ise bir katsayıdır.

Eşitlikteki son iki terim ise E_{nbij} , E_{elij} birbirlerine bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri Lennard-Jones ve Coulomb potansiyelleri cinsinden göstermek için kullanılır.

$$E_{nbij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (7.4a)$$

$$E_{elij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (7.4b)$$

Burada r_{ij} , i ve j atomları arası uzaklığı, q_i ve q_j ise kısmi elektronik yükleri göstermektedir. Eşitlik (4.4a)'daki A ve C ise aşağıdaki eşitliklerle gösterilir.

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{1/2} \quad (7.5)$$

$$C_{ij} = (C_{ii} C_{jj})^{1/2} \quad (7.6)$$

A_{ii} ve C_{ii} , Lennard-Jones parametreleri (ϵ ve σ) cinsinden;

$$A_{ii}=4 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} \quad (7.7)$$

$$C_{ii}=4 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 \quad (7.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliklerde ϵ , Lennard-Jones çukur derinliği; σ , iki nötral tanecik arası uzaklığı göstermektedir. Her moleküler konformasyon değişik bir enerjiye sahiptir. Bu nedenle E'nin kendisinin fiziksel bir önemi yoktur ama iki konformasyon arasındaki sterik enerji farkı iki yapı arasındaki enerji farkına eşdeğerdir. Bu eşitliklerdeki terimler, tek bir şekle sahip değildir. Potansiyel fonksiyonlarının şekli bir kuvvet alanından diğerine değişim göstermektedir. Fakat tüm kuvvet alanları, her moleküldeki belirli bir etkileşimin aynı olduğu gerçeğine dayanır.

Bu gösterimin en etkileyici özelliği bağ uzunlukları, bağ açıları ve bağlardaki dönmelerden dolayı değişen iç koordinatları kolaylıkla gösterebilmesidir. Bu da kuvvet alanı parametrelerindeki değişimlerin, sonuçları nasıl etkilediğini gösterir.

7.2 Elektronik Yapı Yöntemleri

7.2.1 Giriş

Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ait enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder. Bu yöntemin amacı, atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir.

Elektronik yapı yöntemlerinin esası, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade edip, çeşitli seküler determinantlar kurmasıdır. Bu seküler determinantların çözümü de dalga fonksiyonlarını belirler [68].

Bu yöntemde, çok küçük sistemler için bile hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlarla elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanırken ayrıca büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir. Hesaplamalar aşağıda belirtilen sırada gerçekleşir:

- I. Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- II. Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.
- III. Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (7.9)$$

eşitliğinin minimum değeri ile hesaplanır. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; ψ , moleküler dalga fonksiyonu ve ψ^* , dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksidir [86]. Elektronik yapı hesaplamaları, günümüzde kullanılan hali ile üç ana bölüme ayrılabilir.

Bunlar:

1. Yarı-ampirik yöntemler
2. Ab initio yöntemler
3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yöntemi (DFT)

Yukarıda bahsedilen bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Ab initio yöntemler hiçbir deneysel parametre kullanmaz ve doğrudan Schrödinger denklemini çözerler; fakat yarı-ampirik yöntemler deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemlerle bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri bulunabilir ya da dayanıklı bir molekülün en düşük enerjili hali olan temel konumundaki yapısının tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanabilir.

7.2.1.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu, sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı bir fonksiyondur. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinden dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur [77]. Kimyasal hesaplamalarda

odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir [82].

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (7.10)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ , dalga fonksiyonunu göstermektedir [84]. Hamilton operatörü, sistemin toplam enerji operatörüdür. E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuç olarak, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left(Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (7.11)$$

'dır [85]. Bu eşitlikte i ve j alt indisleri n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (7.11)'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\mu+1}^N \left(Z_{\mu} Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma} \right) \quad (7.12)$$

eşitliğindeki gibidir. Bu eşitlikte; V_{nn} , çekirdek - çekirdek itme enerjisi; Z, çekirdeklerin

atom numarası ve r , çekirdekler arası uzaklığı belirtmektedir. μ , γ alt indisleri çekirdekler için kullanılmıştır.

7.2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği kurallarıyla molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır ve daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır ve bu iki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. En basit molekül için bile kuantum mekaniği kurallarıyla hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılır.

Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ve ab initio yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde bulundurulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftir. Elektronların çekirdeklere göre çok büyük bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir [85].

Bu yaklaşıma göre, moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\Psi = \Psi_N \Psi_e \quad (7.13)$$

yazılabilir. Burada Ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve Ψ_e , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir ve molekülün dalga fonksiyonu olarak Ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi;

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (7.14)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte; ψ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür. Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının güvenilirliği uyarılmış haller için az olup normal haldeki moleküller için iyidir.

7.2.1.3 Varyasyon Teoremi

Varyasyon teoremi, molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (7.14)'te ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (7.15) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \quad (7.15)$$

“Varyasyon Teoremi” olarak bilinen bu ifadede Φ , elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonunu ve E_0 molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisini gösterir. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanabilir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden biraz daha yüksektir; fakat gerçek değerine oldukça yakın bir değerdir. Varyasyon teoremi ile moleküler orbital dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanırken; molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır [84].

7.2.1.4 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

“Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu” (LCAO) yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılacak uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde ise kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde buldukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga

fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir [86].

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (7.16)$$

Bu eşitlikte; ψ , moleküler orbital dalga fonksiyonu; $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$, atomik orbital dalga fonksiyonları ve $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$, dalga fonksiyonunun katsayılarıdır.

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için C_1, C_2, \dots, C_n , katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün temel haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjisi minimum yapacak şekilde belirlenir. Dolayısıyla önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi (7.10) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılır, $-\infty, +\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözümlürse;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (7.17)$$

eşitlik (7.17) elde edilir. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ 'nin (7.17) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & H_{2n}-ES_{2n} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{3n}-ES_{3n} \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (7.18)$$

Eşitlik (7.18) ile gösterilen determinanta molekülün “Seküler determinanı” denir. Bu determinanta;

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (7.19)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (7.20)$$

(7.19) ve (7.20) denklemlerindeki χ_i ve χ_j atomik orbital dalga fonksiyonlarını göstermektedir. Determinantın açılımı bir polinom verir. Polinomun kökleri ise bir seri E, enerji değeridir. En düşük değerler molekülün temel haline ait olan orbital enerjileridir. Bu değerlerin doğruluğu seçilen fonksiyona ve H'nin yazılışına bağlıdır.

7.2.2 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi

Ab initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir [87].

Moleküler orbital hesaplarını karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan r_{ij} 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu ve elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükün de değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına

geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

7.2.3 Yarı-Ampirik Yöntemler

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanan ve ab initio yöntemleri gibi temeli kuantum mekaniksel kurallara dayanan yöntemlerdir. Yarı-ampirik yöntemler ile ab initio yöntemler arasındaki esas fark, yarı-ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşım yapılmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu, Schrödinger denklemindeki çok sayıda terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel verilere dayanıyor olması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar.

Yarı-ampirik yöntemlerde integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanılarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kural kullanılarak hesaplanır.

Daha önce açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Bilgisayar teknolojisinin gelişimi, ab initio hesaplamaların yapılabilmesine olanak sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi çok sayıda atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılamamaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Yarı-ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte, yeterli deneysel verinin olmaması uygulamalarda sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta ve birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır; çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır. Bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik, diğer parametrelerin de değişmesine neden olur.

Yarı-ampirik yöntemlerde kullanılan popüler yöntemler; CNDO, INDO, MNDO, AM1, PM3'tür. Dewar ve arkadaşları tarafından 1977 yılında geliştirilen "MINDO/3" yönteminde deneysel sonuçlara dayalı parametreler kullanılarak ilk olarak değişik elementler için hesap yapılabilmektedir. MINDO/3'te hesaba katılmamış olan elektron çiftleri arasındaki etkileşim, yine Dewar ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen "MNDO" yönteminde hesaba katılmıştır. "AM1" (Austin Modeli) yöntemi de yine Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş (1985) olup; H- bağlarını da hesaba katarak yarı-ampirik yöntemlerin büyük moleküllere de uygulanmasını sağlamıştır. "PM3" yönteminde ise hesaplamalarda kullanılan parametreler üç kere optimize edilir. Diğer yöntemlere göre daha doğru sonuçlar vermesine karşın H- bağ uzunluğunu gerçek değerinden daha kısa olarak hesaplamaktadır. Bunun nedeni, itme kuvvetlerinin değerini azaltmasıdır [88].

7.2.4 Ab initio Yöntemler

Ab initio yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir. Bu yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-ampirik yöntemlerin aksine deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. Ab initio yöntemler, yalnızca üç temel sabit kullanırlar. Bunlar; ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ile Planck sabitidir [81].

Ab initio yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır. Bu yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO'lar da kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır [68].

7.2.5 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, DFT, Hohenberg-Kohn Teoremine dayanır. Bu teoriye göre temel halin elektronik enerjisi ile elektron yoğunluğu arasında birebir bir ilişki vardır.

N-elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu $3N$ koordinat içerir. Elektron yoğunluğu ise dalga fonksiyonunun karesine eşittir. Bu nedenle, sadece N değişkeni vardır. Elektron sayısı arttıkça dalga fonksiyonu karmaşık bir hal alır. Halbuki elektron yoğunluğunun değişken sayısı, sistemin büyüklüğünden bağımsızdır. DFT'deki tek problem elektron yoğunluğu ile elektronik enerji arasındaki bağlantıyı gösteren "fonksiyonelin" bilinmemesidir. Bir fonksiyon, bir seri değişkenden bir sayı çıkarılmasıdır. Fonksiyonel ise bir fonksiyondan bir sayının bulunmasıdır.

DFT yöntemleri temel halin elektronik enerjisini ;

$$E = E_T + E_V + E_J + E^{XC} \quad (7.21)$$

şeklinde terimlerin toplamı olarak tanımlar. Bu eşitlikte E_T , kinetik enerji terimidir. E_V , elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar. E_J , elektron-elektron itme terimidir. E^{XC} ise değişim-korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itme terimi dışında kalan bütün terimler, elektron yoğunluğu ρ 'nun bir fonksiyonudur. E_T , E_V , E_J yük dağılımından kaynaklanan klasik enerjiye karşılık gelir. E^{XC} ise elektron-elektron itme terimi dışında kalan tüm elektronik etkileşimleri içerir:

i.) Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti-simetrik oluşundan kaynaklanan değişim enerjisi

ii.) Elektronların hareketlerinden kaynaklanan dinamik korelasyon

E^{xc} , elektron yoğunluğu ρ 'nun bir fonksiyoneliidir. Genel olarak iki ayrı parçaya ayrılır; değişim ve korelasyon terimleri

$$E^{xc} = E^x + E^c \quad (7.22)$$

'dır. Bu eşitlikteki üç terim de ρ 'ya bağlı fonksiyonellerdir. E^x , "değişim fonksiyoneli", E^c ise "korelasyon fonksiyoneli" olarak isimlendirilir. Değişim-korelasyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan başlıca üç yaklaşım vardır. Bunlar:

1. Lokal Yoğunluk Yaklaşımı (LDA): Bu yaklaşıma göre elektron yoğunluğu molekülün her noktasında aynı değerdedir. Gerçekte ise elektron yoğunluğu molekül içindeki yere bağlı olarak farklı değerlerde olur. LDA kristal yapısındaki katıların elektronik bandlarını doğru olarak hesaplamaktadır. Ancak, bunun dışında kalan hesaplamalarda tatminkar sonuçlar vermemektedir.

$$E_{LDA}^x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (7.23)$$

2. Genel Gradyen Yaklaşımı (GGA): Gradyen, bir özelliğin değişim hızıdır. Bu şekilde, molekülün farklı yerlerinde farklı elektron yoğunluğu olduğu hesaba katılmış olur. Becke'in geliştirdiği formüle göre gradyen düzeltmeli değişim enerjisi aşağıdaki eşitliklerle gösterilir.

$$E_{Becke88}^x = E_{LDA}^x - x \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6 \nu \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (7.24)$$

(7.24) eşitliğinde $x = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$ 'dur. ν ise bir düzeltme faktörüdür ve Becke'e göre değeri 0,0042 Hartree'dir.

Korelasyon fonksiyoneli için de lokal ve gradyen düzeltmeli fonksiyoneller vardır. Perdew-Wang'a göre lokal korelasyon fonksiyoneli;

$$E^c = \int \rho \varepsilon_c(r_s(\rho), \xi) d^3r \quad (7.25)$$

'dır. Bu eşitlikte, $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$ ve $\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$ 'dir. r_s , yoğunluk parametresi; ξ ise spin polarizasyonudur. α ve β spin yoğunlukları eşit ise $\xi = 0$, tüm spin yoğunluğu α ise $\xi = 1$, β ise $\xi = -1$ 'dir.

3. Hibrid Fonsiyoneller: Bu fonksiyonellerin hesabında Hartree-Fock yaklaşımı ve DFT yaklaşımları birleştirilir;

$$E_{hibrid}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^x + c_{DFT} E_{DFT}^{xc} \quad (7.26)$$

'dır. (7.26) eşitliğinde c'ler katsayıları göstermektedir.

7.2.5.1 Temel Setler

Ab initio hesaplamalarda Slater tipi orbitaller Gauss tipi fonksiyonlarla değiştirilir. Bir Gauss tipi fonksiyon $e^{-\alpha r^2}$ şeklindedir. Ab initio hesaplamalarda ise kullanılan temel setler; x, y ve z koordinatlarının belli üstleri ile $e^{-\alpha r^2}$ çarpılmasından oluşurlar.

$$x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (7.27)$$

α Gauss fonksiyonunun yayılımını gösterir. α büyük ise yayılım çok fazla değildir. Küçük bir α değeri ise fonksiyonun büyük ölçüde yayıldığını gösterir. Gauss tipi fonksiyonlarının mertebeleri kartezyen koordinatlarının üstlerine göre belirlenir. $a + b + c = 0$ ise sıfıncı mertebededir ya da $a + b + c = 1$ ise birinci mertebededir, şeklindedir. Bir tane sıfıncı mertebeden üç tane birinci mertebeden ve altı tane de ikinci mertebeden fonksiyon bulunmaktadır. Kuantum mekaniğinde Gauss fonksiyonlarının kullanılma nedeni iki Gauss fonksiyonu çarpımı yerine iki fonksiyonun merkezlerini birleştiren doğru üzerinde bulunan bir tane Gauss fonksiyonu ile gösterilmesindedir.

Bir minimum temel set, her atomdaki dolu olan tüm orbitalleri göstermek için gerekli olan sayıda fonksiyonu içeren bir settir. Genelde minimum temel set, kabuktaki tüm atomik orbitalleri içerir. Örneğin H ve He için bir tane s tipi fonksiyon yeterlidir. Li'dan Ne'a kadar 1s, 2s ve 2p fonksiyonlarının kullanılması gerekir.

STO-nG minimum bir temel settir ve her orbital n tane Gauss fonksiyonu içerir. Her Slater orbitalini göstermek için en az 3 Gauss fonksiyonuna ihtiyaç olduğu bulunmuştur. STO-3G temel seti mutlak minimumdur. STO-3G temel seti ile daha yüksek minimum setler kullanılarak yapılan hesap sonuçları arasında daha küçük farklar vardır. Fakat H- bağı içeren moleküllerde STO-3G'nin kullanılması çok daha iyi sonuçlar verir.

Minimum temel set kullanmanın doğuracağı ilk eksiklik, bir periyodun sonunda bulunan atomlar için problemlidir. Bu atomlar periyodun başında bulunan atomlar ile aynı sayıda temel fonksiyon içerirler ama periyodun sonunda bulunan atomların çok daha fazla sayıda elektronları vardır. İkinci problem; her atomik orbital için tek bir temel setin kullanılmasıdır. Bundan dolayı tüm hesaplama boyunca radyal üstler değişmeden aynı kalır. Bu da moleküler çevreye bağlı olarak molekülün genişlemesi veya küçülmesine engel olur. Molekülün çevre ile etkileşimi belirsizdir. Üçüncü eksiklik ise; minimum temel setin elektronik dağılımın küresel olmayışını tanımlayamayıdır.

Minimum temel setlerin kullanımında ortaya çıkan bu problemler, değerlik elektronlarını tanımlayan fonksiyon sayısının iki katını almakla ortadan kaldırılabilir. İç kabuklar için tek bir fonksiyon tanımlanır. Bunun ardındaki gerçek çekirdek orbitallerinin değerlik orbitallerinden farklı olarak kimyasal özellikleri etkilememesidir. Bu tür temel setler için kullanılan sembol 3-21G'dir ve ayrılmış valens (split valens) çift zeta temel seti olarak adlandırılır. Bu temel sette çekirdek orbitalleri üç Gauss orbitali ile tanımlanır. Değerlik elektronları için de yine üç Gauss fonksiyonu kullanılır. Bunlardan bir tanesi yayılmış (difüz) kısım için, iki tanesi de geriye kalan kısım içindir. Temel fonksiyonların sayısını arttırmak, bu modeli çok fazla geliştirmemiştir. Şimdiye kadar kullanılan temel setlerin tamamında, atom çekirdek merkezlerinin etrafında olan fonksiyonlar kullanılmıştır. Ayrılmış Valens temel setlerinin kullanımı ise yük dağılımlarını büyük ölçüde düzeltmiştir. Molekülde bulunan bir atomun yük dağılımı izole atomdan farklıdır. Örneğin izole bir H atomundaki elektron bulutu simetriktir. Fakat H başka bir molekülde bulunduğunda elektronlar diğer çekirdekler tarafından çekilirler. Bu bozulma p tipi karakterin izole atomun 1s tipi orbitali ile karışması şeklinde düşünülür. Bunun sonucunda da sp hibridi meydana gelir. Aynı şekilde boş olan d orbitalleri de p orbitallerinin simetrisini bozar. Bu problemi çözmek için temel setlere polarizasyon fonksiyonları eklenir. Polarizasyon fonksiyonları yüksek açılal kuantum sayılarına sahiptir. Bu nedenle bunlar H için p orbitallerine, birinci ve ikinci satır elementleri için de d orbitallerine karşılık gelirler. Polarizasyon temel fonksiyonları “*” ile gösterilir. 6-31G*, 6-31G temel setinin ağır atomlara ait polarizasyon fonksiyonları için kullanılacağını gösterir. İki yıldız (G**)’ın kullanılması H ve He için

de p fonksiyonlarının kullanılacağını gösterir. 6-31G** hidrojenin köprü vazifesi yaptığı durumlar için çok gereklidir. Ayrıca kısmi polarizasyonu olan temel setler de geliştirilmiştir. 3-21G* temel seti, 3-21 G temel setindeki Gauss fonksiyonları ile aynı fonksiyonlara sahiptir (iç kabuk üç fonksiyon, valens elektronları için iki tane sıkıştırılmış fonksiyon ve bir tane de yayılmış sıkıştırılmış fonksiyon). Bu temel set bu nedenle ikinci satır elementlerini içeren moleküllerdeki d orbital etkilerini hesaba katar. Birinci satır elementleri için belirli bir polarizasyon fonksiyonu yoktur. Şu ana kadar kullanılmakta olan temel setlerin en büyük problemi anyon gibi veya ortaklanmamış elektron çifti içeren moleküllerde görülmektedir. Bu taneciklerde çekirdeklerden uzakta, oldukça yüksek bir elektron yoğunluğu vardır. Bu eksikliği gidermek için oldukça yüksek yayılmış fonksiyonlar temel sete eklenebilir. Bunlarda bir “+” işaretinin konulması ile belirlenir. Bu durumda 3-21+G temel seti ilave bir tek yayılmış s ve p tipi Gauss fonksiyonu içerdiğini göstermektedir. İki tane “++” ağır atomlar için olduğu gibi H için de yayılmış fonksiyonların hesaba katılmasını sağlar. 6-311+G (3df, 3pd) temel seti tek bir çekirdek ve üç tane de değerlik elektronları için fonksiyon kullanır. Ayrıca tüm atomlar için yayılmış fonksiyonlara sahiptir. 3df ve 3pd üç seri d fonksiyonu ve bir seri f fonksiyonunu göstermektedir. Sonra gelen sembol 3 seri p fonksiyonu ve bir seri H için d fonksiyonu demektir [89].

7.2.5.2 Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

DFT yöntemleri moleküler orbital yerine elektron yoğunluğu kullanan kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Elektron yoğunluğunun kullanımı ile elektron korelasyonu büyük ölçüde hesaba katılmış olur. Bu yöntemler sadece moleküler özellikleri hesaplamakla kalmaz aynı zamanda molekülün kimyasal reaktivitesi hakkında da bilgi verirler. Kavramsal DFT’ye göre bir molekülün reaktivitesi reaksiyona girdiği kimyasal maddenin meydana getirdiği tedirginliğe karşı verdiği tepkiye bağlıdır. Bu çalışmada tedirginlik kaynağı •OH radikalleridir. Kimyasal bir reaksiyondaki belirli tedirginlikler dış potansiyeldeki ve elektron sayısındaki değişimlerdir.

Kavramsal DFT teorisi, reaksiyonları bu değişen özellikler cinsinden açıklamamızı sağlar. Sonuçta bu yaklaşım kimyasal potansiyel, sertlik, yumuşaklık ve Fukui fonksiyonları gibi bir seri reaktivite göstergesini oluşturur. Bu göstergeler daha sonra

bazı reaktivite prensipleriyle birleştirilerek incelenmekte olan maddenin reaktivitesi ve yer seçimi hakkında bilgi elde edilir. Elektron sayısındaki değişikliklere sebep olan pertürbasyonlar “global göstergeler” olarak tanımlanır. Bunlar, toplam moleküler dayanıklılık hakkında bilgi verir. Dış potansiyeldeki değişikliklerden meydana gelen pertürbasyonlar ise “lokal göstergeler” olarak bilinir ve bir molekülün belirli bir reaksiyondaki yer seçimine ilişkin bilgi verirler.

Global sertlik η , enerji E 'nin elektron sayısı N 'e göre ikinci türevi olarak tanımlanır.

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2S} \quad (7.28)$$

Bu eşitlikte, S “global yumuşaklık”tır. Sonlu farklar yöntemi, Koopman Teoremi ile birlikte kullanılarak global sertlik birinci iyonizasyon potansiyeli (I) ve elektron ilgisi (A) cinsinden yazılabilir. Donmuş çekirdek yaklaşımında ise η sınır orbitallerinin enerjileri E_{HOMO} ve E_{LUMO} arasındaki farka eşittir.

$$\eta = \frac{I - A}{2} = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (7.29)$$

Global sertlik molekülün dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Aynı zamanda molekülün elektronik konfigürasyonunu değiştirmeye karşı gösterdiği direnci göstermektedir.

Maksimum Sertlik Prensibi'ne göre moleküller kendilerini mümkün olan en sert biçimde düzenlerler. Diğer taraftan, global yumuşaklık molekülün polarlanabilmesiyle ilgilidir. Yumuşak moleküllerin polarlanabilme bilmeleri yüksektir ve bu da elektron bulutlarının büyük ölçüde deformasyonuna izin verir.

Genel olarak bir molekülün değişik bölgelerinin reaktivitesini tanımlamak için lokal özellikler kullanılırlar. Fukui fonksiyonu, en önemli lokal DFT göstergesidir. Fukui fonksiyonu $f(r)$, Sınır Moleküler Orbital Teorisi'ne dayanır ve molekülün enerjisinin, N ve $v(r)$ 'ye göre karmaşık ikinci türevi olarak tanımlanır.

$$f(r) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial v(r)} \right) = \left[\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (7.30)$$

Bu eşitlikle $\rho(r)$ elektron yoğunluğudur. Fukui fonksiyonu molekülün bir bölgesinin reaktivitesini gösterir. Aslında elektron sayısındaki değişim nedeniyle elektron yoğunluğundaki değişimi göstermektedir. Fukui fonksiyonu orbital kontrollü reaksiyonlar için kullanılabilen en uygun reaktivite göstergesidir. Fukui fonksiyonunun değeri ne kadar yüksekse o bölgenin reaktivitesi o kadar yüksek olur. Bir moleküldeki herhangi i atomuna ait Fukui fonksiyonları (7.31), (7.32) ve (7.33) eşitlikleri ile gösterilmiştir.

$$f_i^+ = [q_i(N+1) - q_i(N)] \quad (7.31)$$

$$f_i^- = [q_i(N) - q_i(N-1)] \quad (7.32)$$

$$f_i^0 = \left(\frac{f_i^+ + f_i^-}{2} \right) \quad (7.33)$$

Bu eşitliklerdeki q_i moleküldeki i atomunun elektron yoğunluğudur. f_i^+ , sisteme nükleofilik bir saldırı olduğunda kullanılırken; f_i^- , sisteme elektrofilik bir saldırı olduğunda kullanılır. f_i^0 ise radikal saldırısında kullanılır. Fukui fonksiyonu bir moleküldeki değişik bölgeler hakkında bağlı bir bilgi verir; fakat birden fazla molekülün farklı bölgeleri birbirleriyle kıyaslanırken; lokal yumuşaklığın $s(r)$ kullanımı çok daha önemlidir. Lokal yumuşaklık $s(r) = S f(r)$ eşitliğine göre Fukui fonksiyonuna bağlıdır. Bu eşitlik, Fukui fonksiyonunun global yumuşaklığı molekülün değişik parçalarına dağıttığını gösterir.

DENEYSEL ÇALIŞMA

8.1 Giriş

Bu çalışmada, organik kirletici olarak seçilen Reaktif Mavi 221 (RB 221)'in sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki adsorpsiyonları ve ışık etkisi ile dekolorizasyon ve degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Deneyleerin tümü aynı koşullarda, aynı ortamda ve aynı fotoreaktörde yapılmıştır. Adsorpsiyon ve dekolorizasyon-degradasyon deneyleri için optimum fotokatalizör miktarı belirlenmiştir. Çalışmanın ilk aşaması olan adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon-desorpsiyon denge süresi belirlenmiş, fotokatalizör miktarının, pH'nın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasındaki fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon deneylerinde reaksiyonun kinetik modellemesi yapılmış ve tüm çalışma parametrelerinin dekolorizasyona ve degradasyona olan etkileri araştırılmıştır. Deneyler sırasında fotoreaktör sisteminin sıcaklığı sürekli olarak kontrol edilmiştir ve sıcaklığın tüm denemelerde 23± 2 °C'de sabit kalmasına dikkat edilmiştir. Denemelerde suspansiyonun pH değeri Orion 290A pH metre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sonunda pH değişiminin ± 0,1 olduğu bulunmuştur. Denemeler, kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılan karanlık bir odada gerçekleştirilmiştir.

8.2 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmanın deneysel aşamasında kullanılan kimyasal maddeler, fotokatalizör olarak Aeroxide TiO₂ P25 (Degussa P25), organik kirletici olarak Reaktif Mavi 221 (RB 221)

Sunfix Supra Blue SPR ve TiO₂ suspansiyonununun pH değerini ayarlamak için HCl (Merck, 1.00137.2500) ile NaOH (Merck, 1.0914.1000)'tir.

8.2.1 Titanyum Dioksit

Fotokatalizör olarak kullanılan Degussa Türkiye firması tarafından hibe edilmiş ticari adı Aeroxide TiO₂ P25 tozu herhangi bir ön işleme tabi tutulmamıştır. % 79 anataz ve % 21 rutil fazlarının karışımı olan Aeroxide TiO₂ P25'in özellikleri Çizelge 8.1'de gösterilmiştir.

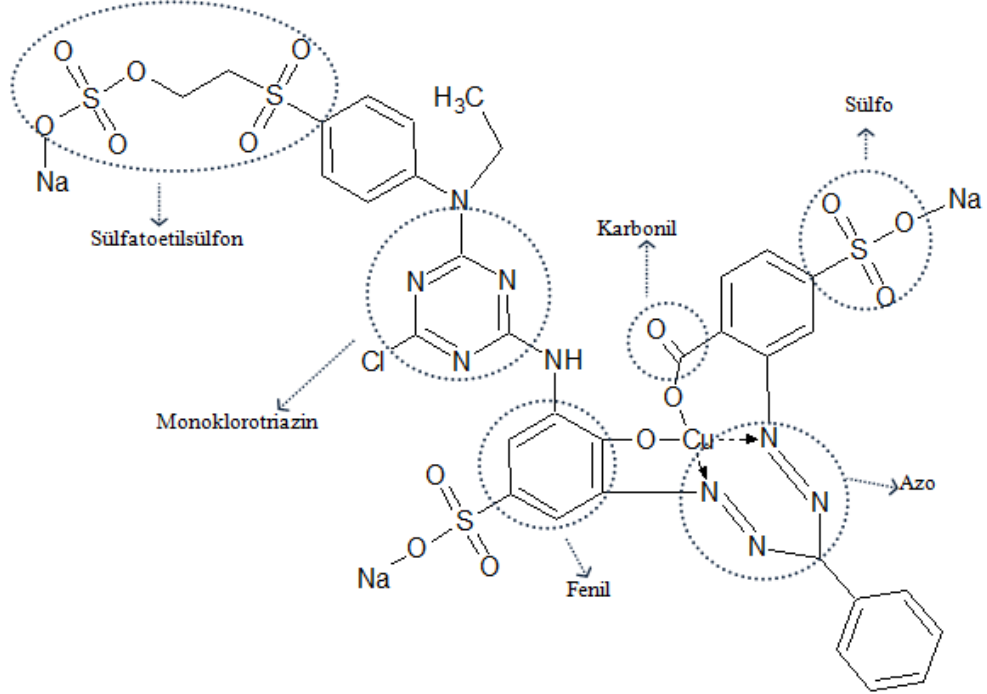
Çizelge 8.1 TiO₂'nin özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	1850 °C
Yoğunluk (20 °C)	~ 3,8 g/cm ³
Çözünürlük (suda 20 °C)	Çözünmez
Zehirli Bozunma Ürünleri	Yok
Zehirli Reaksiyonları	Yok
Termal Bozunma	>10,000 mg/kg

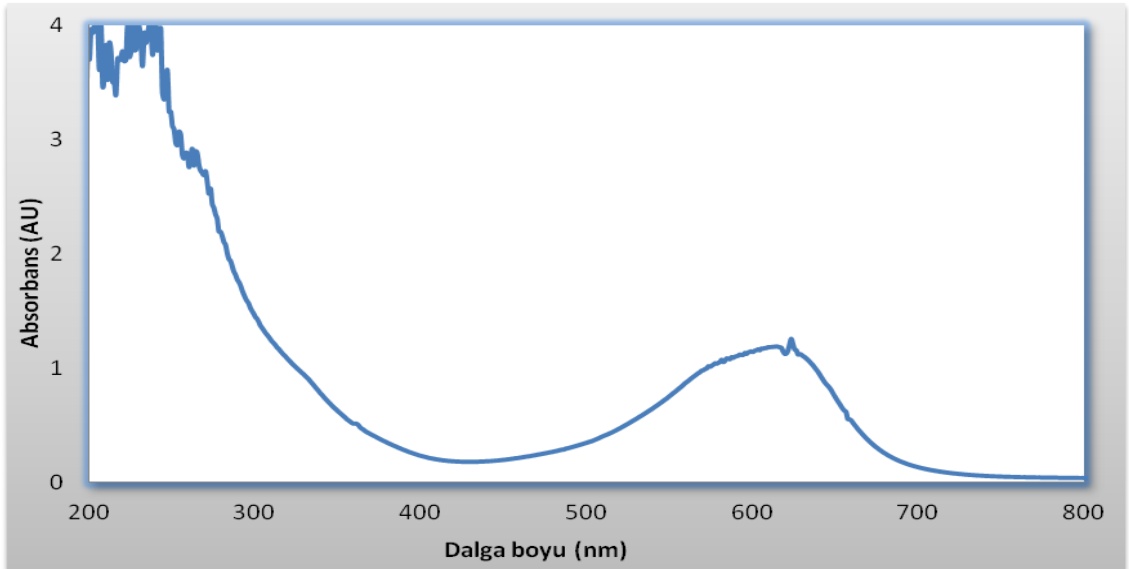
8.2.2 Reaktif Mavi 221 (RB 221)

TiO₂ suspansiyonuna organik kirletici olarak Reaktif Mavi 221 (RB 221) katılmıştır. RB 221, C₃₃H₂₅ClCuN₉Na₃O₁₅S₄ molekül formülüne ve 1083,83 g/mol molekül ağırlığına sahip bir boyarmaddedir. Şekil 8.1'de RB 221'in molekül yapısı gösterilmektedir. RB 221, monoklorotriazin ve sülfatoetilsülfon gibi reaktif iki grup içeren heterobifonksiyonel bir boyarmaddedir. Boyarmadde de bulunan diğer gruplar

ise Şekil 8.1’de gösterildiği üzere azo, karbonil, fenil ve sülfö gruplarıdır. RB 221’in kromoforu azo grupları oluşturmuştur. Uçlarda bulunan sülfö grupları ise oksokromu meydana getirmektedir.



Şekil 8.1 RB 221’in moleköl yapısı

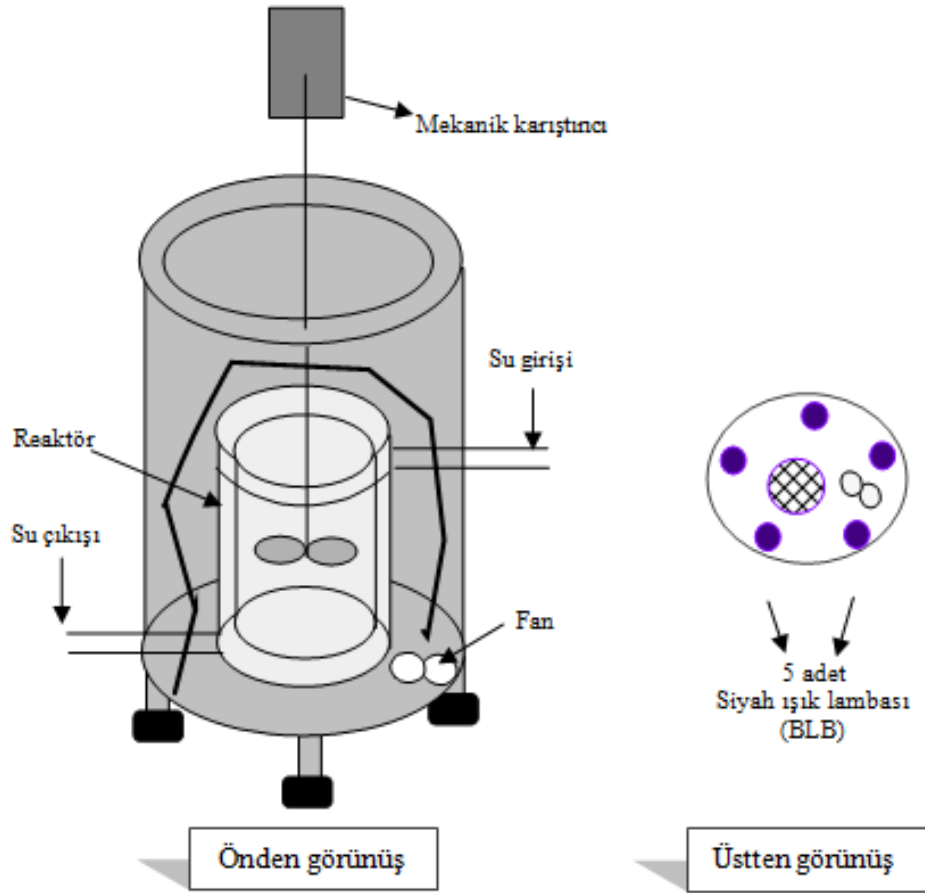


Şekil 8.2 RB 221’in UV-vis spektrumu

Şekil 8.2’de görüldüğü gibi RB 221’in UV spektrumunda 615 nm’deki pik azo bağına aittir. Fenil gruplarına ait 200 nm civarındaki pikler ise spektrumda net olarak görülmemektedir

8.3 Fotoreaktör

Denemelerde özel olarak yaptırılmış süresiz tip bir fotoreaktör kullanılmıştır. Şekil 8.3’de görülen fotoreaktörün dış kısmı silindir şeklindedir ve saçtan yapılmıştır. Bu metalik silindirin yüksekliği 54,4 cm ve iç çapı 31,6 cm’dir. Fotoreaktörün iç kısmında, birbirinden 12 cm uzaklıkta eşit aralıklarla dikey yerleştirilmiş 300-400 nm dalgaboyu aralığında ışın yayan ve maksimum dalgaboyu 365 nm olan 5 adet 8 W’lık siyah ışık floresan lamba (BLB) bulunmaktadır [9].

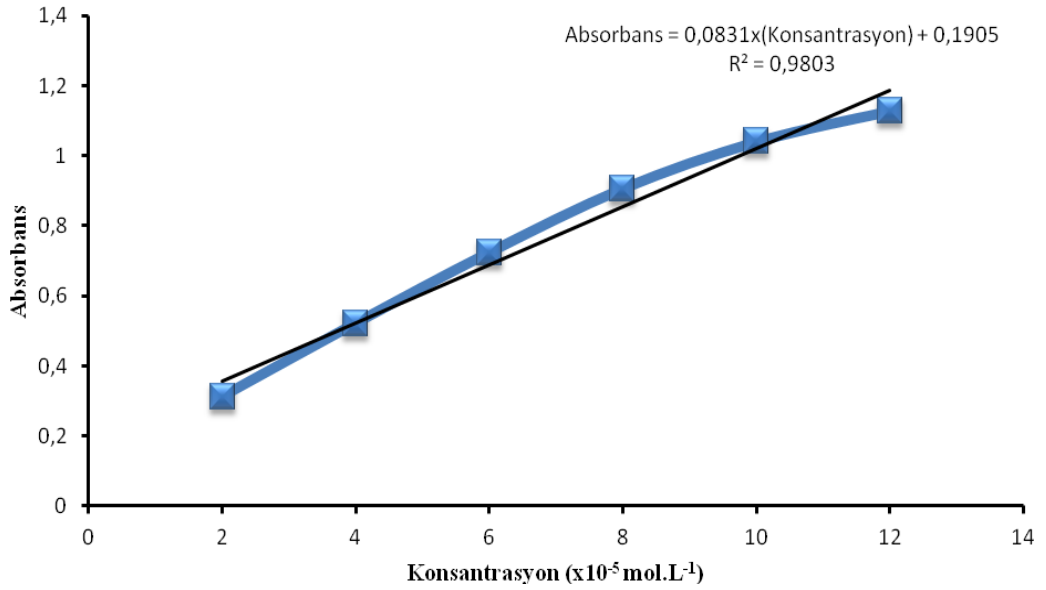


Şekil 8.3 Fotoreaktör şekli

Silindirin altında bulunan küçük bir fan, fotoreaktörün ısınmasını engellemek için kullanılmaktadır. Fotoreaktörün merkezinde lambalardan gelen ışığın reaktör yüzeyine dik olarak düşebilmesi için bir yükselti konulmuştur. Tüm deneyler çift cidarlı, özel olarak yapılmış yaklaşık 1000 mL hacme sahip bir pyreks beherde gerçekleştirilmiştir. Suspansiyondaki TiO₂ partiküllerinin homojen dağılımını sağlamak amacıyla reaksiyon kabı olarak kullanılan beher, mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmıştır. Reaksiyon kabının sıcaklığı, cidarlardan sabit sıcaklıktaki su giriş-çıkışıyla sabit tutulmuştur.

8.4 Reaktif Mavi 221'in Kantitatif Tayini

Organik kirletici olarak reaksiyon kabına eklenen RB 221 boyarmaddesinin konsantrasyonu spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. RB 221'in kantitatif tayini için UV-vis spektrometresinde 200-800 nm dalgaboyu aralığında ölçümler alınmıştır.



Şekil 8.4 RB 221'in konsantrasyon – absorbans grafiği

Öncelikle RB 221 boyarmaddesinin $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiden belirli hacimler alınarak $(2-12) \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹'lik konsantrasyonlarda

RB 221 çözeltileri hazırlanarak, $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$ 'deki absorpsanları okunmuştur. Konsantrasyon ile absorpsan arasında kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve bu grafikler yardımıyla örnek çözeltilerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Hazırlanan örneklerin kalibrasyon grafiği ve regresyon denklemi Şekil 8.4'de görülmektedir.

8.5 Deneyler

8.5.1 Adsorpsiyon Denemeleri

Başlangıç suspansiyonu hazırlamak için belirli miktar TiO_2 tartılarak reaksiyon kabına konulmuş ve üzerine destile su ilave edilerek 600 mL sulu TiO_2 suspansiyonu hazırlanmıştır. İyi bir suspansiyon elde etmek için reaksiyon kabı, ultrasonik bir banyoda 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra başlangıç pH değeri ölçülerek stok RB 221 çözeltisinden karışımdaki RB 221 konsantrasyonu $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ olacak şekilde ilave edilmiştir. Tüm adsorpsiyon denemeleri karanlıkta gerçekleştirilmiş ve belirli zaman aralıklarında pipet yardımıyla 10 mL'lik örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, normal süzme işlemleri yeterli olmadığından $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ çapındaki Millipore filtre (HAWG047S6) sisteminden süzülerek TiO_2 partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Adsorbe olan RB 221 miktarını belirleyebilmek için bütün süzüntü örneklerinin 615 nm 'deki absorpsanları Agilent 8453 UV-vis spektrometresinde okunmuştur. Yapılan her deneme için adsorbe olan miktarın sabit kaldığı adsorpsiyon-desorpsiyon denge konumları belirlenmiştir.

Adsorpsiyon için gerekli olan TiO_2 miktarını belirlemek amacıyla tüm adsorpsiyon denemeleri başlangıç TiO_2 konsantrasyonu (0,05-0,1-0,15-0,2-0,25-0,3) g/100 mL olacak şekilde tekrarlanmıştır.

pH etkisinin belirlenmesi amacıyla da pH=3, pH=6 ve pH=9'da denemeler yapılmıştır. pH ayarı için 10 mol.L^{-1} HCl ile 10 mol.L^{-1} NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Adsorpsiyon denemelerinin son bölümünde RB 221 başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyonu nasıl etkilediği belirlenmiştir. Bu amaçla başlangıç konsantrasyonu $(8-10-12-14-16) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ olacak şekilde denemeler tekrarlanmıştır.

8.5.2 Dekolorizasyon-Degradasyon Denemeleri

Dekolorizasyon-degradasyon denemeleri için doğal pH değerinde hazırlanan sulu TiO₂ suspansiyonu içine stok RB 221 çözeltisinden RB 221 konsantrasyonu 10x10⁻⁵ mol.L⁻¹ olacak şekilde belirli hacim ilave edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulabilmesi için suspansiyon karanlıkta 30 dakika mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Sonra beşer dakikalık zaman aralıklarında 10 mL'lik örnekler alınarak suspansiyondaki RB 221 konsantrasyonunun sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Daha sonra lambalar açılarak suspansiyon ışıklandırılmıştır. Reaksiyon kabından belirli zaman aralıklarında alınan 10 mL'lik örnekler 0,45 µm çapındaki Millipore filtre (HAWG047S6) sisteminden süzülerek TiO₂ partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzüntüdeki RB 221 konsantrasyonları 615 nm'de UV-vis spektrometrede absorbansları ölçülerek bulunmuştur.

Optimum TiO₂ miktarı suspansiyondaki TiO₂ konsantrasyonu değiştirilerek belirlenmiştir. Denenen TiO₂ konsantrasyonları (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5) g/100 mL'dir.

Dekolorizasyon-degradasyonda pH etkisinin belirlenebilmesi için suspansiyondaki başlangıç pH değeri 4, doğal pH 6 ve 9 olacak şekilde 10 mol.L⁻¹ HCl veya 10 mol.L⁻¹ NaOH çözeltisi ilave edilerek ayarlanmıştır. Kullanılan TiO₂ miktarı önceki denemelerde belirlenmiş olan optimum TiO₂ miktarıdır.

Kirletici madde RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonuna olan etkisini belirlemek içinse optimum TiO₂ miktarında RB 221 konsantrasyonu (8-10-12-14)x10⁻⁵ mol.L⁻¹ olacak şekilde denemeler yapılmıştır.

8.5.3 Ara ürün ve Ürünlerin Belirlenmesi

8.5.3.1 GC-MS Analizi

Degradasyon denemelerinde meydana gelen ara ürünleri ve ürünleri belirleyebilmek için örnekler Agilent 6890N GC-MS ile analiz edilmiştir. Bu amaçla süzölmüş örnekler önce HCl ile asitlendirilmiştir. pH değerinin 2'den daha küçük olmasına özen gösterilmiştir. Daha sonra asitlendirilmiş süzüntüler 3 kez 20 mL diklorometan ile

ekstrakte edilmiş ve Na₂SO₄ ile kurutulmuştur. Diklorometan döner evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmış ve kalan örnekten 1 mL alınarak GC-MS'e verilmiştir.

GC-MS cihazında kullanılan kolon boyutları (30 m x 250 µm) ve film kalınlığı 1µm'dir. MS, doğrudan GC'ye bağlıdır. GC kolonunun operasyon sıcaklığı 70 °C'den başlayıp 40 dk içinde 310 °C'ye ulaşmaktadır. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C'dir. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmaktadır. İyon-tuzak dedektörünün iyonizasyon etkisi 70 eV'tur.

8.5.3.2 FTIR Analizi

Degradasyon ürünlerini belirleyebilmek için saf RB 221'in ve degradasyon sırasında suspansiyondan alınan TiO₂ örneklerinin FTIR spektrumları, Bruker Opus 65 spektrometrede ATR (azaltılmış toplam yansıma) tekniği ile alınmıştır. Tüm örnekler 4000-650 cm⁻¹ aralığında ve 0,4 cm⁻¹ çözünürlükle gerçekleştirilmiştir. Ölçümden önce TiO₂ örnekleri 70 °C'de etüvde 1 saat kurutulmuştur ve daha sonra dövülerek toz haline getirilmiştir.

8.6 Hesaplamalar

Adsorpsiyon denemelerinden elde edilen deneysel veriler adsorpsiyon yüzdesi (% Adsorpsiyon) - zaman (dk) grafikleri olarak çizilmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi (8.1) eşitliğine göre hesaplanmıştır. (8.1) eşitliğinde C₀, suspansiyondaki başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu (mg/L) ve C_t ise suspansiyondaki herhangi bir t anındaki boyarmadde konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (8.1)$$

Dekolorizasyon-degradasyon denemelerinden elde edilen deneysel veriler de dekolozasyon-degradasyon yüzdesi (% Dekolorizasyon-Degradasyon) - zaman (dk) grafikleri olarak çizilmiştir. Dekolorizasyon-degradasyon yüzdesi (8.2) eşitliğine göre hesaplanmıştır. (8.2) eşitliğinde C₀, suspansiyondaki başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu (mg/L) ve C_t ise suspansiyondaki herhangi bir t anındaki boyarmadde konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

$$\% \text{ Dekolorizasyon-Degradasyon} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (8.2)$$

8.6.1 Adsorpsiyon İzotermeleri

RB 221'in TiO₂ yüzeyindeki adsorpsiyonu için uygun bir model belirlemek amacıyla Langmuir eşitlikleri (4.3-4.4) ve Freundlich eşitlikleri (4.1-4.2) kullanılmıştır. Freundlich eşitliği;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4.1)$$

'dır. Bu eşitliğin iki tarafının logaritması alınarak, eşitlik doğrusal hale getirilebilir. Doğrusal eşitlik;

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (4.2)$$

'dır. Denenen ikinci adsorpsiyon modeli için geçerli olan Langmuir eşitliği;

$$q_e = \frac{q_m K_L}{1 + K_L C_e} \quad (4.3)$$

'dır. Bu eşitliğin şekli değiştirilerek;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4.4)$$

elde edilir. Bu eşitliklerde C_e (mg/L) denge halindeki çözeltinin boyarmadde konsantrasyonunu, q_e (mg/g) adsorbatın birim ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarını, q_m (mg/g) adsorplanan boyarmaddenin maksimum miktarıyla ilgili olan maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K_F [(mg/g)(mg/L)ⁿ] Freundlich adsorpsiyonunun denge sabitini, K_L (L/mg) Langmuir adsorpsiyonunun denge sabitini göstermektedir. Freundlich adsorpsiyon denge sabiti, adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir ve n adsorpsiyon yoğunluğunun karakteristik sabitidir.

Freundlich izoterminin grafiği log q_e'nin log C_e'ye karşı değişimini göstermektedir. Bu grafikten elde edilen doğrunun eğimi 1/n "heterojenite faktörü"nü, doğrunun -y eksenini

kesim noktası ise $\log K_F$ 'yi verir. Heterojenite faktörü (0-1) arasında değerler alır ve n 'in yüksek değerleri adsorpsiyonun uygunluğunu göstermektedir.

Langmuir izoterminin grafiği C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı değişimini göstermektedir. Bu izotermin grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ değerini, doğrunun -y eksenini kesim noktası ise $1/K_L$ değerini vermektedir. Langmuir adsorpsiyonunun deneysel verilere uygunluğunu bulmak için boyutsuz R_L sabiti (dağılım faktörü) Eşitlik (8.3)'teki gibi hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8.3)$$

(8.3) eşitliğindeki b , Langmuir sabitini (K_L) ve C_0 ise boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir. R_L sabiti (0-1) arasında değerler alabilir. R_L değerlerine göre izotermin türü Çizelge 8.2'de gösterilmektedir.

RB 221 boyarmaddesinin TiO_2 partikülleri üzerindeki adsorpsiyonuna ait olan adsorpsiyon modelini bulmak için Langmuir ve Freundlich izotermlerinin grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların regresyon katsayıları hesaplanmış ve en uygun adsorpsiyon modeli belirlenmiştir.

Çizelge 8.2 İzoterm türünün belirlenmesi

R_L	İzoterm türü
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

8.6.2 Hata Hesapları

RB 221'in dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonu için uygun bir kinetik model bulma amacıyla RB 221 konsantrasyonunun logaritmasının zamana karşı $\ln C - t$ grafikleri çizilmiştir. Elde edilen doğruların eğimleri kullanılarak k , hız sabitleri hesaplanmıştır. $\ln C - t$ grafiklerinden elde edilen k değerleri için hata hesaplamaları aşağıdaki formüllerin kullanımı ile yapılmıştır.

k değerlerindeki standart sapma S_b ;

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8.4)$$

'dır. Bu eşitlikte;

x_i : Zaman (t)

\bar{x}_i : Zamanın aritmetik ortalaması

$S_{y/x}$: Artık standart sapmayı göstermektedir.

(8.4) eşitliğinde kullanılan artık standart sapma;

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (8.5)$$

'dır. Bu eşitlikte;

y_i : Deneysel $\ln C$ değerleri

\hat{y}_i : Modelden bulunan $\ln C$ değerleri

n : Deney sayısını

'dır. Grafikteki doğruların eğimleri olan k değerlerindeki güven sınırları;

$$k \pm S_b \quad (8.6)$$

'dir. Kesim noktası a 'nın güven sınırlarının hesaplanması için kesim noktasının standart sapması; S_a 'nın hesaplanması için;

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8.7)$$

formülü kullanılmıştır. % 95 güven seviyesinde ve deney sayısı n=9 için t=1,86 'dır. Bu durumda kesim noktasının güven sınırları $a \pm tS_a$ şeklinde hesaplanmıştır. Bu değerlerdeki spektrometrenin okuyabileceği en düşük konsantrasyon y'nin hesabında kullanılmaktadır. Bu amaçla;

$$y - y_B = 3S_B \quad (8.8)$$

formülü kullanılmıştır. Bu formülde;

y_B : Boş deneme için ln C değeri

S_B : Boş denemenin standart sapması

Boş deneme verileri olmadığından, bu değerler modelin parametrelerinden tahmin edilebilir. Buna göre;

$y_B \approx a$ ve $S_B = S_{y/x}$ olduğu kabul edilirse; en düşük konsantrasyon;

$$y = y_B + 3S_B = a + 3S_{y/x} \quad (8.9)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Örnek: $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ RB 221 için hata hesaplaması;

$t(\text{dk})$	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	y_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0	3600	-9,40799	0,0000015682
15	2025	-9,46796	0,00042501
30	900	-9,4997	0,000242909
45	225	-9,56845	0,0000047374
60	0	-9,63335	0,000107248
75	225	-9,67515	0,000028492

90	900	-9,74222	0,000133016
105	2025	-9,7793	0,00027477
120	3600	-9,83541	0,0000089067
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
$\Sigma = 540$	$\Sigma = 13500$		$\Sigma = 0,000565537$

$$\sqrt{\Sigma} = 116,1895$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = 0,008988384$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = 0,000773597$$

Hata oranı $\pm 0,077$ olarak bulunmuştur.

Grafikten elde edilen denkleme göre;

$$\hat{y} = -9,40759 \text{ (a)} - 0,00359 \text{ (b)} \times t$$

$$y = -9,40759 - 3x(0,000773597) = -9,40526921$$

$C = 8,23 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

KURAMSAL ÇALIŞMA

9.1 Giriş

RB 221'in fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonuna ait uygun bir mekanizma bulmak amacıyla DFT reaktivite göstergeleri kullanılmıştır. Bu göstergeler yardımıyla •OH radikallerinin en büyük ihtimalle saldıracakları reaksiyon merkezleri belirlenmiştir. Bu amaçla önce RB 221 molekülünün moleküler mekanik (MM) yöntemleriyle en dayanıklı konformeri saptanmış ve daha sonra geometrik yapısı optimize edilerek termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Bu özellikler kullanılarak Fukui fonksiyonları ve lokal yumuşaklık değerleri bulunarak FTIR ve GC-MS sonuçlarına uygun bir mekanizma bulunmuştur.

9.2 Kuramsal Yöntemler

9.2.1 Moleküler Mekanik Hesaplamaları

Yapılan çalışmada; incelenen RB 221 molekülün konformasyon analizi MMFF yöntemi ile SPARTAN PRO [90] paket programı kullanılarak yapılmış ve molekül için en dayanıklı konformer bulunmuştur.

9.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları

İncelenen RB 221 molekülünün en dayanıklı konformerine Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi (DFT) uygulanmış ve tüm hesaplamalar Gaussian 03 [91] paket

programında B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d) temel setinin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Model molekül, Gauss View 5.0 [92] ile çizilmiştir.

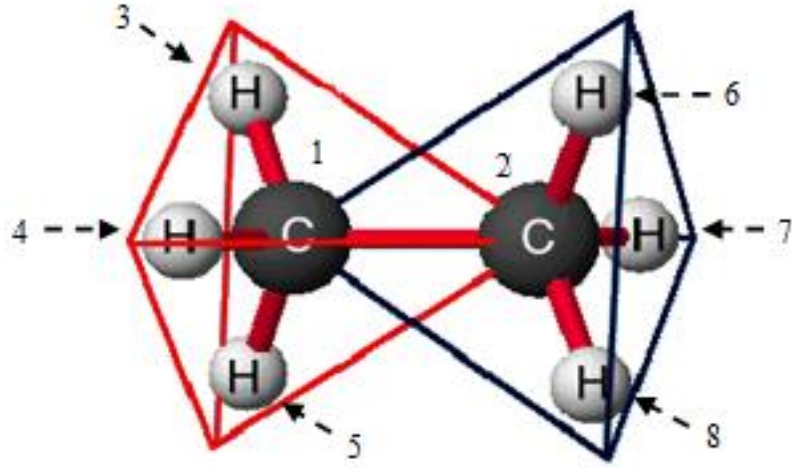
9.2.2.1 Gaussian Programının Çalışma Esası

Gaussian programında giriş bilgileri kartezyen koordinatları veya Z-matrisi şeklinde yazılabilmektedir. Z-matrisindeki bilgiler atomların koordinatlarını hesaplamak için kullanılırlar. Ab initio ve DFT yöntemlerinde deneysel veri kullanılmaz ve giriş geometrisinden itibaren SCF iterasyonu yapılır. Atomik kuvvetler analitik belirlenerek, minimum enerjili geometri hesaplanır. Toplam enerji değişmeyinceye kadar bu işleme devam edilir ve optimize edilen parametrelerden özellikler tanımlanır. Enerji minimize edilerek durağan bir nokta ve gerçek bir minimum elde edilmeye çalışılır. Durağan bir nokta için enerjinin geometrik parametrelerden birine göre birinci türevi sıfırdır. Gerçek bir minimum içinse enerjinin ikinci türevinin pozitif olması gerekir. Atomik yük, dipol moment parametrelerini hesaplamak için popülasyon analizi yapılır ve SCF korelasyon enerjisi hesaplanır [81].

9.2.2.2 Z-Matrisi

Z-matrisi atomların geometrik konumlarını belirleyen bir matristir. Z-matrisi ile bir moleküldeki atomların uzaydaki konumları; bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları cinsinden tanımlanır. Genel olarak Z-matrisinin birinci satırında, çalışılan yöntem ve hesaplanması istenilenler ile ilgili anahtar kelimeler yazılır. İkinci satıra kullanıcı tarafından istenilen isim ve numaralar yazılabilir. Üçüncü satıra yük ve çoğaltılabilirlik yazılır. Dördüncü satırdan başlayarak, atomlara ait geometrik bilgiler yazılır. Buna göre birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı oldukları atomun numarası, üçüncü sütuna bağ uzunlukları, dördüncü sütuna açı yaptığı atomun numarası, beşinci sütuna bağ açıları, altıncı sütuna dihedral açı yaptıkları atomların numaraları, yedinci sütuna da dihedral açılar yazılır.

Çizelge 9.1'de etan molekülünün Z-matrisi örnek olarak yazılmıştır.



Şekil 9.1 Etan molekülü

Çizelge 9.1 Etan molekülünün Z-matrisi

Atom Sembolü	Bağ Uzunluğu	Bağ Açısı	Dihedral Açısı
C	0 0	0 0	0 0
C	1 1,54	0 0	0 0
H	1 1,09	2 109,5	0 0
H	1 1,09	2 109,5	3 120
H	1 1,09	2 109,5	4 120
H	2 1,09	1 109,5	3 0
H	2 1,09	1 109,5	6 -120
H	2 1,09	1 109,5	7 -120

Etan molekülünün Z-matrisinin yazılışı şöyledir:

1.Atom: Molekülde ilk tanımlanan atom karbon atomudur. Program bu atomu orijin olarak kabul eder. Bu nedenle tüm parametreleri sıfır olarak verilmiştir.

2.Atom: Karbon atomudur. Bir numaralı karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık C-C bağının uzunluğu 1,54 Å olarak verilmiştir. Program 2.atomu asal eksenlerden biri üzerine yerleştirir.

3.Atom: Hidrojen atomudur. Bu atom bir numaralı karbon atomuna bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1,09 Å'dur. H₃-C₁ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı, karbon atomları sp³ hibrid olduklarından 109,5° olarak verilmiştir.

4.Atom: Hidrojen atomudur. Bir numaralı karbon atomuna bağlıdır ve H₄-C₁ arasındaki uzaklık 1,09 Å olarak verilmiştir. C₁-H₄ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı 109,5° olarak alınmıştır. Moleküle C₁-C₂ doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C₁-H₄ bağı ile C₁-H₃ bağı arasındaki açı 120°'dir. Bu açı dihedral açı olarak isimlendirilir.

5.Atom: Birinci karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomudur ve H₅-C₁ arasındaki uzaklık 1,09 Å'dur. H₅-C₁ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı 109,5° olarak alınmıştır. Moleküle C₁-C₂ bağı boyunca bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C₁-H₄ ve C₁-H₅ bağları arasındaki açı 120° olarak verilmiştir.

6.Atom: İkinci karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomudur, C₂-H₆ arasındaki uzaklık 1,09 Å'dur. C₂-H₆ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı 109,5° olarak alınmıştır. Moleküle C₂-C₁ bağı boyunca bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C₂-H₆ ve C₁-H₃ arasındaki açı 0° olarak verilmiştir.

7.Atom: İkinci karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomudur, C₂-H₇ arasındaki uzaklık 1,09 Å'dur. C₂-H₇ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı 109,5° olarak alınmıştır. Moleküle C₂-C₁ bağı doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C₂-H₇ ve C₂-H₆ arasındaki açı -120° olarak verilmiştir.

8.Atom: İkinci karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomudur. C₂-H₈ arasındaki uzaklık 1,09 Å'dur. C₂-H₈ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı 109,5° olarak alınmıştır. Moleküle

C₂-C₁ bağı doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C₂-H₈ ve C₂-H₇ arasındaki açı -120° olarak verilmiştir.

9.3 DFT Göstergeleri

Optimum geometrik yapıya ait sınır orbitalleri enerjileri E_{HOMO} (dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbitalin enerjisi) ve E_{LUMO} (boş olan en düşük enerjili moleküler orbitalin enerjisi) kullanılarak global sertlik (η) ve global yumuşaklık (S) değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra moleküle sırasıyla bir elektron eklenerek ve bir elektron çıkarılarak tek nokta hesapları yapılmış ve moleküldeki her atomun yük yoğunluğu (q_N , $q_{(N+1)}$, $q_{(N-1)}$) bulunmuştur. Bu değerlerin kullanımı ile atomlara ait Fukui fonksiyonları (f^+ , f^- , f^0) hesaplanmıştır. Hesaplanmış olan en yüksek Fukui fonksiyonları kullanılarak lokal yumuşaklık (s^0 , s^+ , s^-) değerleri bulunmuştur.

Reaksiyon merkezlerinin belirlenebilmesi için “Yumuşaklık-Uyumu Prensibi” kullanılmıştır. Bu prensip “Sert ve Yumuşak Asit-Baz Prensibi (HSAB)”ne dayanır. Buna göre yumuşak atomlar yumuşak atomlarla, sert atomlar ise diğer sert atomlarla reaksiyona girmeyi tercih ederler. Fakat prensip aynı zamanda iki kimyasal madde arasındaki etkileşimin mutlaka en yumuşak atomlar arasında olmasının gerekmediğini, yumuşaklıkları birbirine en yakın olan atomlar arasında gerçekleştirdiğini söyler.

Bu çalışmada incelenen reaksiyon yumuşak-yumuşak etkileşimlerinin etkin olduğu bir reaksiyondur. Bu tür reaksiyonlar için reaksiyona giren atomlara ait Δs^0 değerinin mümkün olduğunca en küçük değerde olması gerekir. Bu nedenle RB 221 molekülüne saldıran •OH radikallerinin oksijen atomunun lokal yumuşaklığı $s^0(O)$ ile saldırdığı X atomunun lokal yumuşaklığı $s^0(X)$ arasındaki fark;

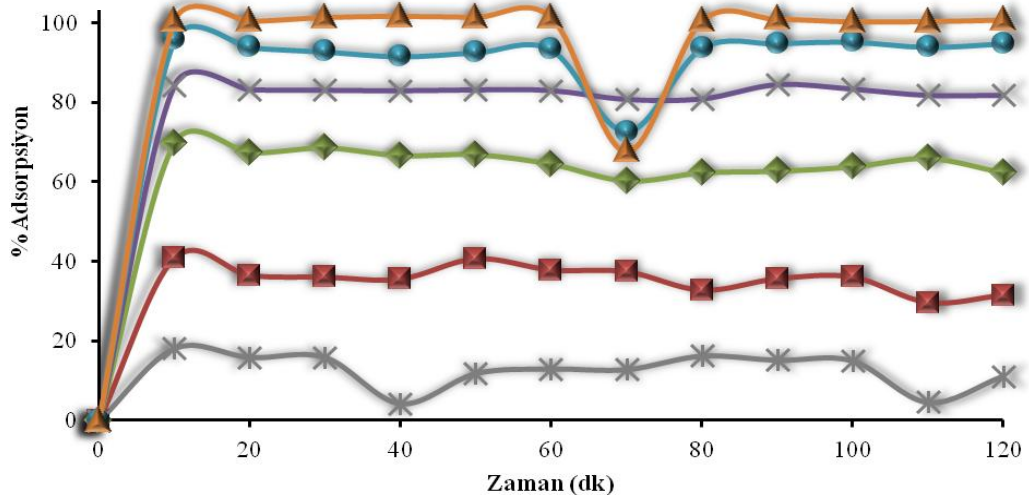
$$\Delta s^0 = s^0(O) - s^0(X) \quad (9.1)$$

hesaplanmıştır.

SONUÇ ve ÖNERİLER

10.1 RB 221'in TiO₂ üzerindeki Adsorpsiyonu10.1.1 TiO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon için gerekli olan TiO₂ konsantrasyonunu belirlemek amacıyla tüm adsorpsiyon denemeleri pH=3 ortamında ve başlangıç RB 221 konsantrasyonu 10×10^{-5} mol.L⁻¹ olacak şekilde yapılmıştır. Denemeler başlangıç TiO₂ konsantrasyonu (0,05-0,1-0,15-0,2-0,25-0,3) g/100 mL olacak şekilde tekrarlanmıştır.

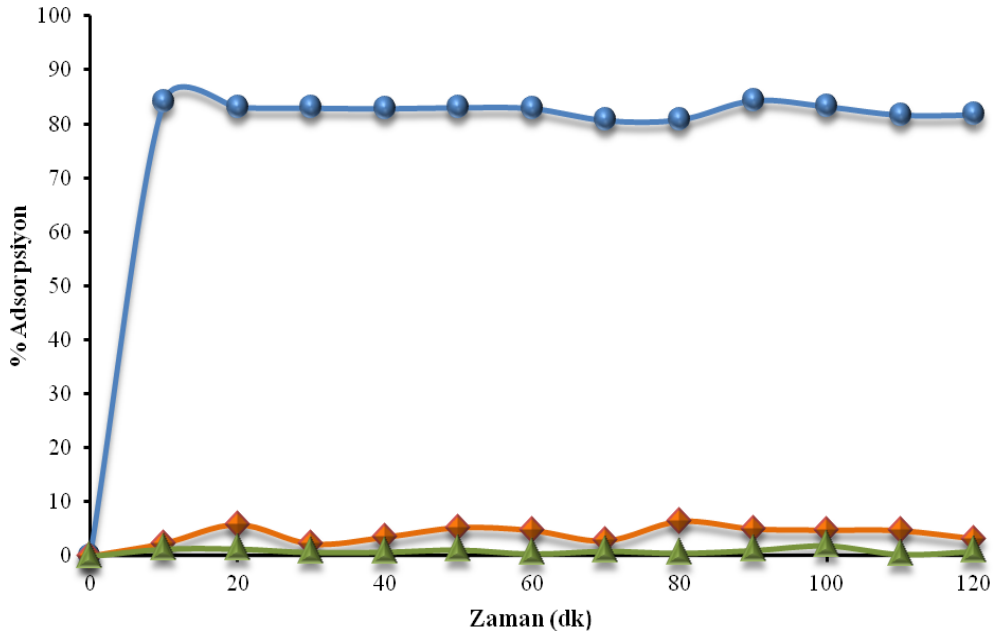


Şekil 10.1 TiO₂ konsantrasyonunun RB 221'in adsorpsiyonuna etkisi (*0,05 g/100 mL, ■0,1 g/100 mL, ◆0,15 g/100 mL, ×0,2 g/100 mL, ●0,25 g/100 mL, ▲0,3 g/100 mL)

Şekil 10.1 % adsorpsiyonun değişik TiO_2 konsantrasyonlarındaki zamana göre değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi, artan TiO_2 konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon yüzdesi değerleri artmaktadır. Böylece daha fazla boyarmaddenin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Sulu suspansiyondaki TiO_2 konsantrasyonunun artmasıyla beraber suspansiyondaki aktif merkezlerin sayısı da artmaktadır ve böylece adsorplanan boyarmadde miktarı artmaktadır. Şekil 10.1’de görüldüğü üzere optimum TiO_2 konsantrasyonu 0,2 g/100 mL olarak belirlenmiştir.

10.1.2 pH Etkisi

Adsorpsiyon üzerinde pH etkisinin belirlenmesi amacıyla başlangıç RB 221 konsantrasyonu $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ve optimum TiO_2 konsantrasyonu 0,2 g/100 mL iken pH=3, pH=6 ve pH=9 değerlerinde denemeler yapılmıştır.



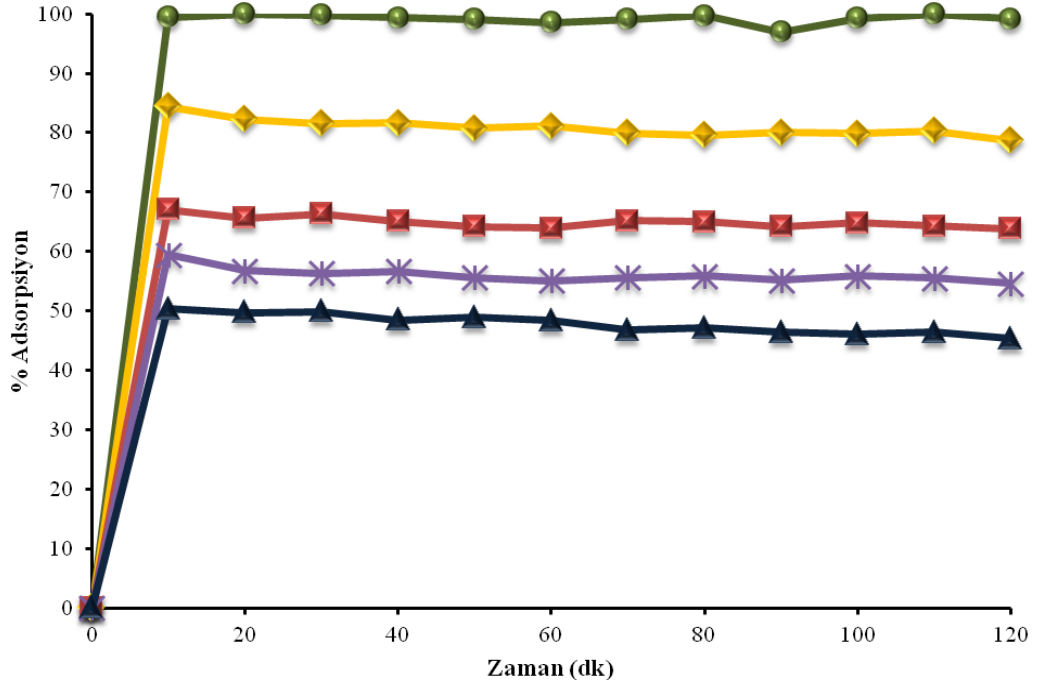
Şekil 10.2 Farklı pH değerlerinin RB 221'in adsorpsiyonuna etkisi (●pH=3, ◆pH=6, ▲pH=9)

Şekil 10.2’de açıkça görüldüğü üzere maksimum adsorpsiyon pH=3’te elde edilmiştir. pH=6 ve pH=9 değerlerindeki adsorpsiyon pH=3’e kıyasla çok azdır. Bunun nedeni TiO_2 ’nin, $pH_{pzc}=6,8$ olmasıdır. pH=3 değerinde TiO_2 ’nin yüzeyi pozitif yüklüdür.

Böylece pozitif yüklü yüzey RB 221'in negatif yüklü sülfü gruplarını kendine çeker ve adsorpsiyon yüzdesi artar. pH=6 değerinde TiO₂ yüzeyi nötrale yakın pozitif yüklüdür. pH=9 değerinde ise TiO₂'nin yüzeyi negatif yüklüdür ve negatif yüklü sülfü grupları yüzey tarafından itilir. Böylece TiO₂'nin adsorpsiyon yüzdesi oldukça düşük olur.

10.1.3 Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon üzerinde RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla, optimum TiO₂ konsantrasyonu 0,2 g/100 mL ve optimum pH=3 değerinde başlangıç RB 221 konsantrasyonu (8-10-12-14-16) $\times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ olacak şekilde denemeler yapılmıştır.

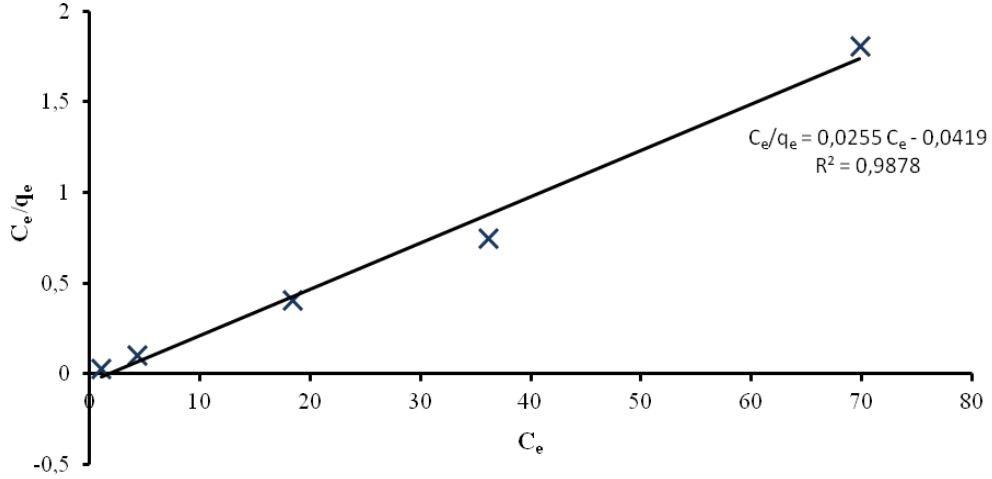


Şekil 10.3 RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyonuna etkisi ($\bullet 8 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $\blacklozenge 10 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $\blacksquare 12 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $\blackast 14 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $\blacktriangle 16 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹)

Şekil 10.3'te görülen grafiğe göre başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça ortamdan uzaklaştırılan boyarmadde miktarı azalmaktadır. Bu azalmanın sebebi ise adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarının artması, yüzeydeki boş aktif merkezlerin sayısının azalmasıdır.

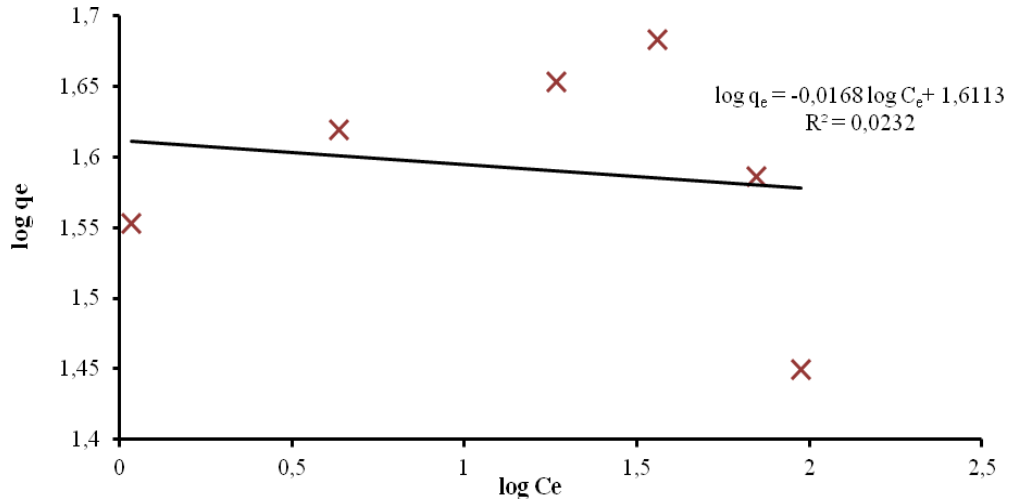
10.1.4 Adsorpsiyon İzotermi

RB 221 boyarmadde çözeltisi ile adsorban arasındaki etkileşimi incelemek için adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. pH = 3 değerinde yapılan adsorpsiyon deneyleri için iki ayrı adsorpsiyon modeli kullanılmıştır.



Şekil 10.4 Langmuir izotermi

C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı çizilen grafiğinin korelasyon katsayısı $R^2 = 0,9878$ 'dir. Grafiğin eğiminden $q_m = 0,0255$; grafiğin kesim noktasından ise $K_L = -0,0419$ olduğu bulunmuştur. K_L değeri çok küçüktür ancak negatif işaretli olmasının deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 10.5 Freundlich izotermi

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı çizilen grafiğin korelasyon katsayısı $R^2=0,0232$ 'dir. Grafiğin eğiminden $n= -0,01681$; grafiğin kesim noktasından ise $K_F= 1,6113$ değeri bulunmuştur. Bu iki grafikten elde edilen R^2 değerleri kıyaslandığında RB 221 boyarmaddesinin TiO_2 üzerindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine uymakta olduğu görülmektedir. Langmuir izoterminin türü ise;

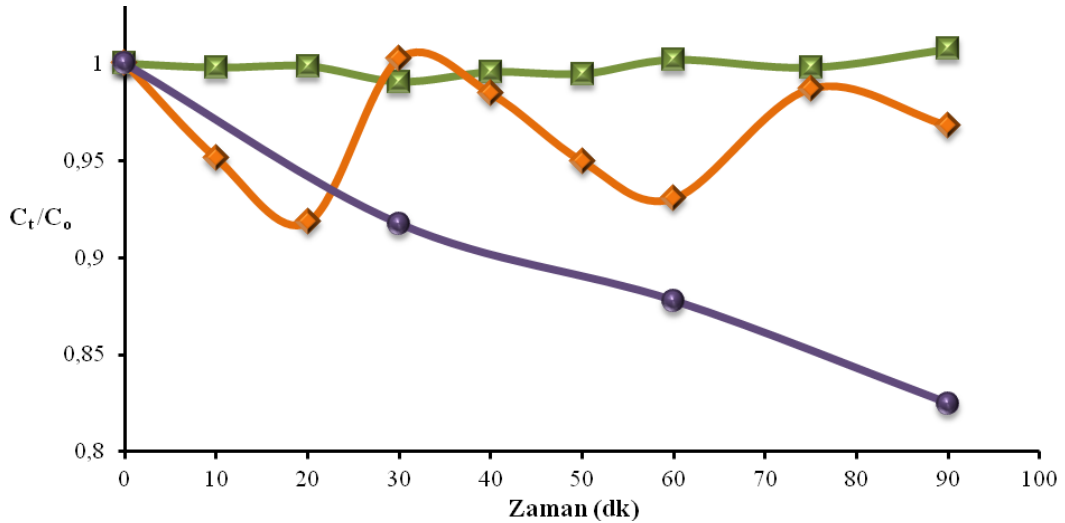
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8.3)$$

eşitliğine göre hesaplanır. Eşitlik (8.3)'e göre hesaplanan boyutsuz $R_L \sim 1$ 'dir. Bu değer Çizelge 8.2'e göre Langmuir grafiğinin doğrusal olması gerektiğini göstermektedir.

10.2 Dekolorizasyon-Degradasyon Denemeleri

10.2.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi

RB 221 boyarmaddesine ışığın etkisini bulmak amacıyla RB 221 konsantrasyonu ve TiO_2 konsantrasyonu sırasıyla $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ve $0,2 \text{ g/100 mL}$ olacak şekilde denemeler yapılmıştır. Bu denemeler; sadece UV-A varlığında, sadece TiO_2 varlığında ve TiO_2+UV-A varlığında olmak üzere üç farklı koşulda tekrarlanmıştır. Denemelerin sonuçları Şekil 10.6'da gösterilmektedir.

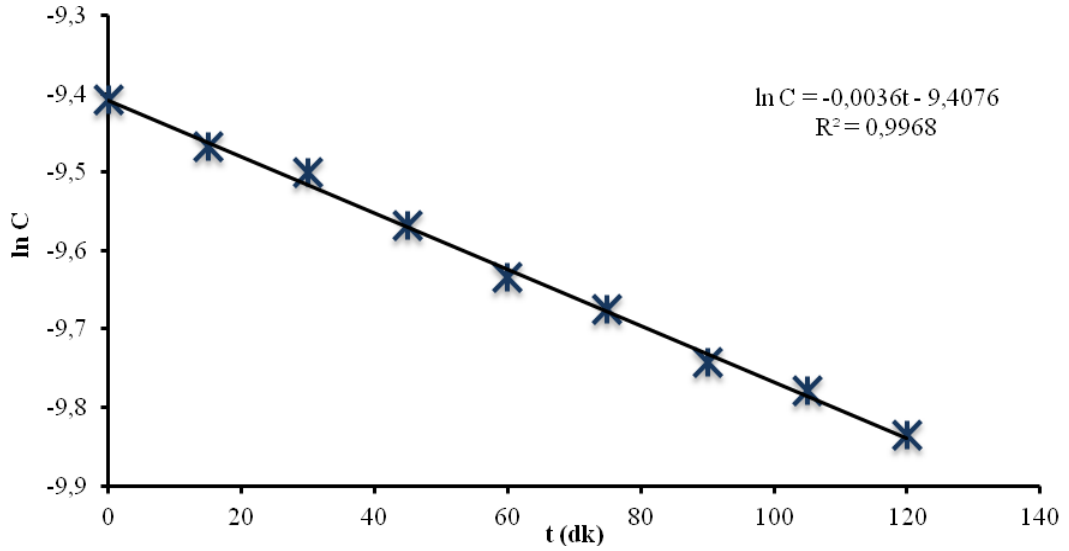


Şekil 10.6 RB 221'in dekolorizasyon-degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi (■RB 221, ◆RB 221+ karanlık+ TiO_2 , ●RB 221+UV-A+ TiO_2)

Şekil 10.6'da gösterilen grafik, C_t/C_0 'ın zamana karşı değişimini göstermektedir. C_0 , boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu, C_t ise boyarmaddenin t zamanındaki konsantrasyonudur. Şekil 10.6'da görüldüğü üzere, RB 221 UV-A ile ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimini olmamaktadır. Bu bulgu boyarmaddenin direkt fotoliz olmadığını göstermiştir. RB 221, TiO_2 ile beraber karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyon nedeniyle % 3 kadar bir konsantrasyon değişimi olduğu gözlenmiştir. RB 221, TiO_2 varlığında UV-A ışığına maruz bırakıldığında ise boyarmaddenin % 20 kadar dekolorize olduğu saptanmıştır.

10.2.2 Dekolorizasyon-Degradasyon Kinetiği

RB 221 boyarmaddesinin, fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla yarı-logaritmik $\ln C - t$ grafikleri çizilerek RB 221 boyarmaddesinin dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonu için uygun bir kinetik model araştırılmıştır.



Şekil 10.7 RB 221'in fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyonu

Şekil 10.7'de görüldüğü üzere RB 221 boyarmaddesinin konsantrasyonun logaritması, $\ln C$ 'nin zaman t 'ye göre değişimi düzgün bir doğru vermektedir. Elde edilen bu düzgün doğru dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun birinci mertebeden kinetik modele

uyduğunu göstermektedir. Birinci mertebeden reaksiyonların hız eşitlikleri ise eşitlik (10.1)'de ifade edildiği gibidir.

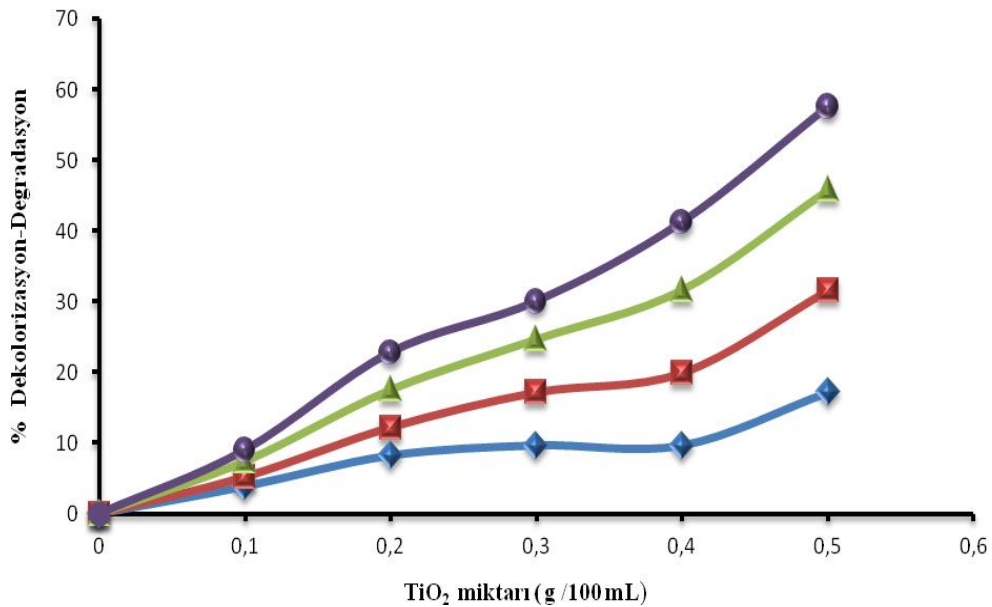
$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (10.1)$$

Bu eşitlikte; t zamanı, C boyarmaddenin t zamanındaki konsantrasyonunu, k reaksiyonun hız sabitini ve C_0 ise boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir. Çalışılan deneysel koşullarda hesaplanan hız sabit $3,6 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ve regresyon katsayısı 0,9968'dir.

10.2.3 TiO_2 Konsantrasyonunun Etkisi

Dekolorizasyon-degradasyon üzerinde TiO_2 konsantrasyonunun etkisini incelemek ve fotoreaktör sisteminde kullanılacak optimum TiO_2 miktarını belirlemek için farklı TiO_2 konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır.

Denemeler, doğal pH=6 ortamında başlangıç RB 221 konsantrasyonunun $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ve TiO_2 konsantrasyonunun (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5) g/100 mL olduğu her bir miktar için tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 10.8'de dört ayrı ışıklandırma süresi için gösterilmektedir.



Şekil 10.8 TiO_2 konsantrasyonunun RB 221'in dekolozizasyon-degradasyonuna etkisi (♦ 30 dk, ■ 60 dk, ▲ 90 dk, ● 120 dk)

Optimum TiO_2 konsantrasyonu, Şekil 10.8'deki grafiğe göre 0,3 g/100 mL olarak belirlenmiştir ve bu konsantrasyon tüm denemelerde optimum fotokatalizör konsantrasyonu olarak kullanılmıştır. Optimum fotokatalizör miktarının belirlenmesiyle hem TiO_2 'nin aşırı miktarda kullanılmasından kaçınılacaktır hem de etkin bir dekolorizasyon-degradasyon için maksimum ışık absorpsiyonu sağlanacaktır.

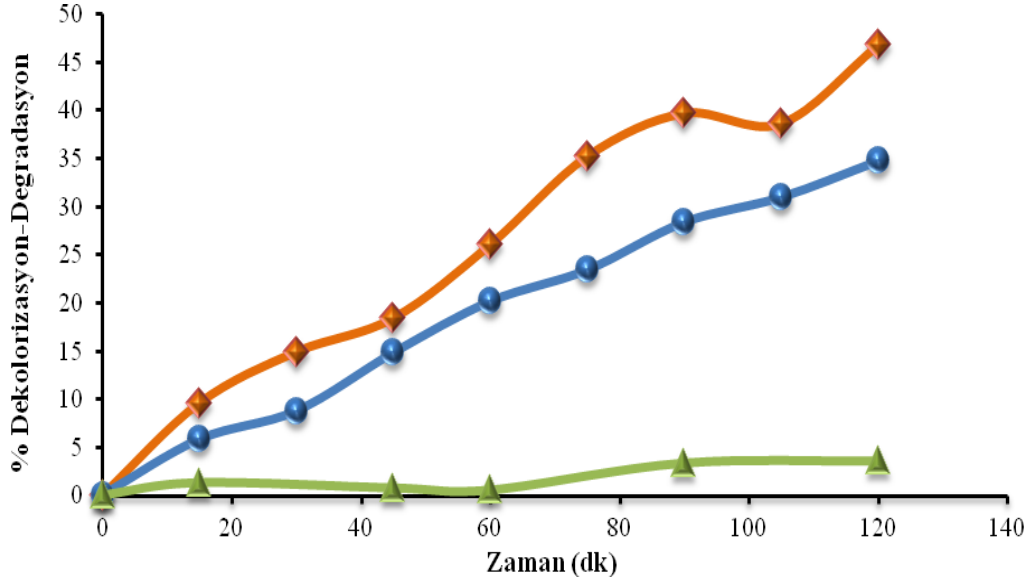
Optimum TiO_2 konsantrasyonundan düşük değerlerde ortamdaki fotokatalizör miktarı az olduğundan yüzeydeki aktif $\bullet OH$ radikalinin konsantrasyonu düşük olacaktır. Bu da dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun hızını azaltacaktır. Optimum TiO_2 konsantrasyonundan yüksek değerlerde ise suspansiyonun türbiditesinin artması ışığın saçılmasına neden olur. Bu durum suspansiyona giren ışığın azalmasına ve dolayısıyla fotokatalizörün spesifik aktivitesinin düşmesine sebep olur. Ayrıca suspansiyondaki fotokatalizör partiküllerinin sayısının artmasıyla beraber partiküller arası etkileşimler önemli hale gelmektedir. Partiküllerin sayısı arttıkça bu partiküller bir araya gelerek kümeleri oluştururlar. Bu da fazlar arası yüzeyin küçülmesine ve elektron-boşluk çiftlerinin yoğunluğunun azalmasına neden olur. Organik maddeler, $\bullet OH$ radikali tarafından TiO_2 yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu kirletici maddelerin oksidasyonunu, başka bir deyişle daha küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır.

10.2.4 pH Etkisi

Dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonuna pH etkisinin belirlenebilmesi için 0,3 g/100 mL TiO_2 miktarında ve 10×10^{-5} mol.L⁻¹ başlangıç RB 221 konsantrasyonunda, suspansiyondaki pH değerleri pH=4, doğal pH=6 ve pH=9 olacak şekilde denemeler yapılmıştır. Şekil 10.9'a göre pH asidik değerlere yaklaştıkça boyarmaddenin ortamdan uzaklaştırılması artarken; pH bazik değerde iken boyarmaddenin ortamdan uzaklaştırılması oldukça azalmaktadır.

TiO_2 , amfoterik yapısından dolayı sıfır yük noktasından ($pH_{pzc} = 6,8$) küçük pH değerlerinde yüzeyi pozitif yüklüken; sıfır yük noktasından büyük pH değerlerinde ise yüzeyi negatif yüklüdür. RB 221 boyarmaddesi sahip olduğu negatif yüklü sülfogruplarından dolayı TiO_2 yüzeyi ile arasında Coulomb etkileşimleri oluşur. Şekil 10.9'da görüldüğü üzere $pH < pH_{pzc}$, olduğu pH değerlerinde ($pH = 4$, doğal $pH = 6$)

boyarmaddenin sülfö grupları yüzey tarafından çekilmektedir ve bu da RB 221'in dekolorizasyon-degradasyon yüzdesini arttırmaktadır.



Şekil 10.9 Farklı pH değerlerinin RB 221'in dekolorizasyon-degradasyonuna etkisi (♦ pH=4, ● doğal pH=6, ▲ pH=9)

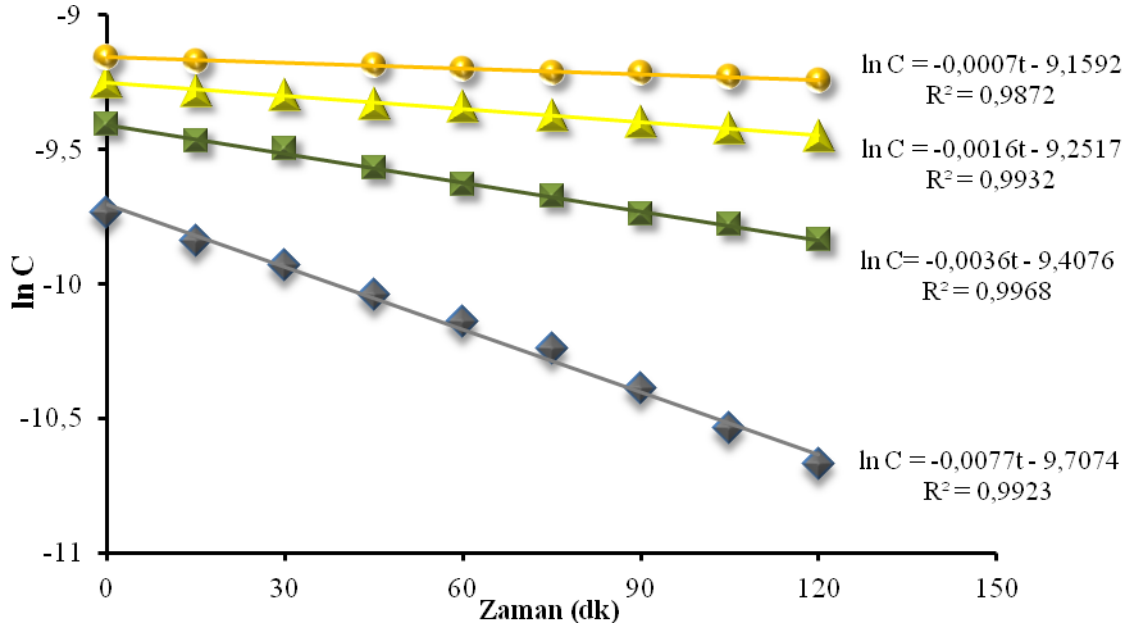
Oysa; $pH > pH_{pzc}$ olduğu durumda ($pH = 9$) negatif yüklü yüzey, negatif yüklü sülfö gruplarını itmektedir. Bu itme-itme kuvvetlerinden dolayı da RB 221'in $pH = 9$ değerinde dekolorizasyon-degradasyon yüzdesi oldukça küçüktür (~% 3).

10.2.5 Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Kirleticinin başlangıç konsantrasyonu su arıtılmasında büyük önem taşır. Bu nedenle RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonuna olan etkisini belirlemek için denemeler yapılmıştır. Tüm denemelerde kullanılan fotokatalizör konsantrasyonu 0,3 g/100 mL, $pH = 6$ ve RB 221 konsantrasyonu $(8-10-12-14) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 'dir.

Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 10.10'da ve Çizelge 10.1'de gösterilmiştir. Sonuçlar, dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonu hızının RB 221'in başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Çizelge 10.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi k sabiti değerleri, RB 221'in başlangıç konsantrasyonu arttıkça

azalmaktadır. Bu sonuç, RB 221'in dekolorizasyon-degradasyon kinetiğinin basit birinci mertebeden değil; görünür birinci mertebeden olduğunu göstermektedir.



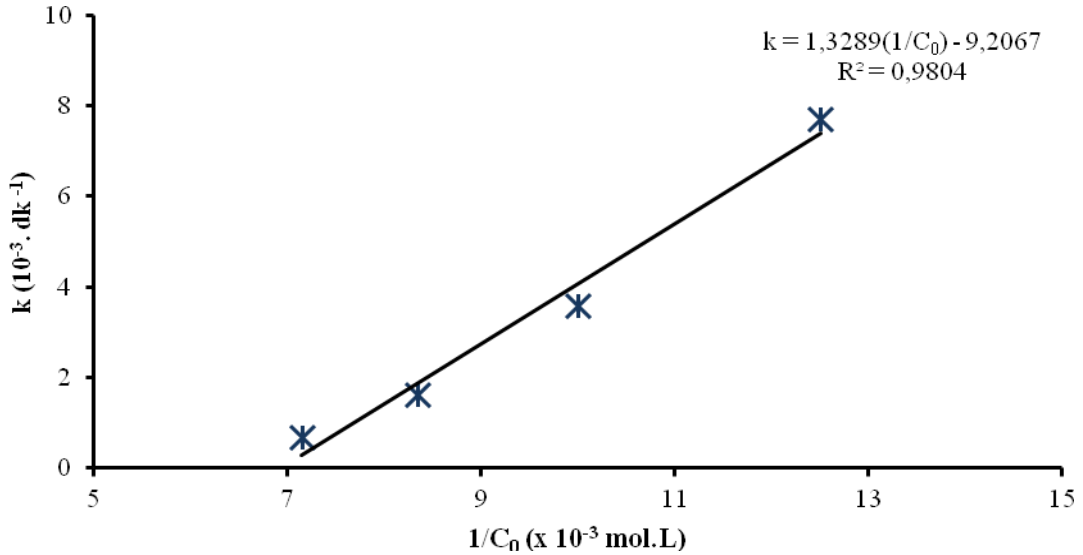
Şekil 10.10 RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun dekolorizasyon-degradasyonuna etkisi (♦ 8x10⁻⁵ mol.L⁻¹, ■ 10x10⁻⁵ mol.L⁻¹, ▲ 12x10⁻⁵ mol.L⁻¹, ● 14x10⁻⁵ mol.L⁻¹)

Çizelge 10.1 RB221'in başlangıç konsantrasyonunun etkisi

RB 221 (x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹)	k (x 10 ⁻³ .dk ⁻¹)	R ²
8,0	7,72 ± 0,25	0,9923
10,0	3,59 ± 0,07	0,9968
12,0	1,63 ± 0,05	0,9932
14,0	0,70 ± 0,03	0,9872

Şekil 10.10'daki doğruların eğimleri ve Çizelge 10.1'deki k sabiti değerleri RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda hızlı bir azalma gerçekleştirdiğini göstermektedir. RB 221'in başlangıç konsantrasyonu arttıkça hız sabiti daha yavaş azalmaktadır. Çizelge 10.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi RB 221'in başlangıç konsantrasyonu $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 'den $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 'ye arttığında hız sabitindeki değişim $4,13 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ 'dir. Fakat başlangıç konsantrasyonu $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 'den $14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 'e arttığında hız sabitindeki değişim çok daha az $0,93 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ olmaktadır.

RB 221'in fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon hızının, başlangıç konsantrasyonuna bağımlılığı reaksiyonun çözeltide meydana geldiği gibi aynı zamanda TiO_2 partikülleri yüzeyinde de meydana geldiği gerçeği ile açıklanabilir. TiO_2 partikülleri yüzeyinde reaksiyon, aktif bölgelerde oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile çözeltiden yüzeye gelen RB 221 molekülleri arasında gerçekleşmektedir. Başlangıç konsantrasyonu yüksek olduğunda aktif bölgelerin sayısı RB 221 moleküllerinin adsorpsiyonu ile azalır. Bu durumda çözeltiden yüzeye gelen RB 221 moleküllerinin sayısı reaksiyon hızını etkilemez. Fakat başlangıç konsantrasyonu düşük olduğunda yüzeye gelen RB 221 moleküllerinin sayısı hızı büyük ölçüde etkiler.



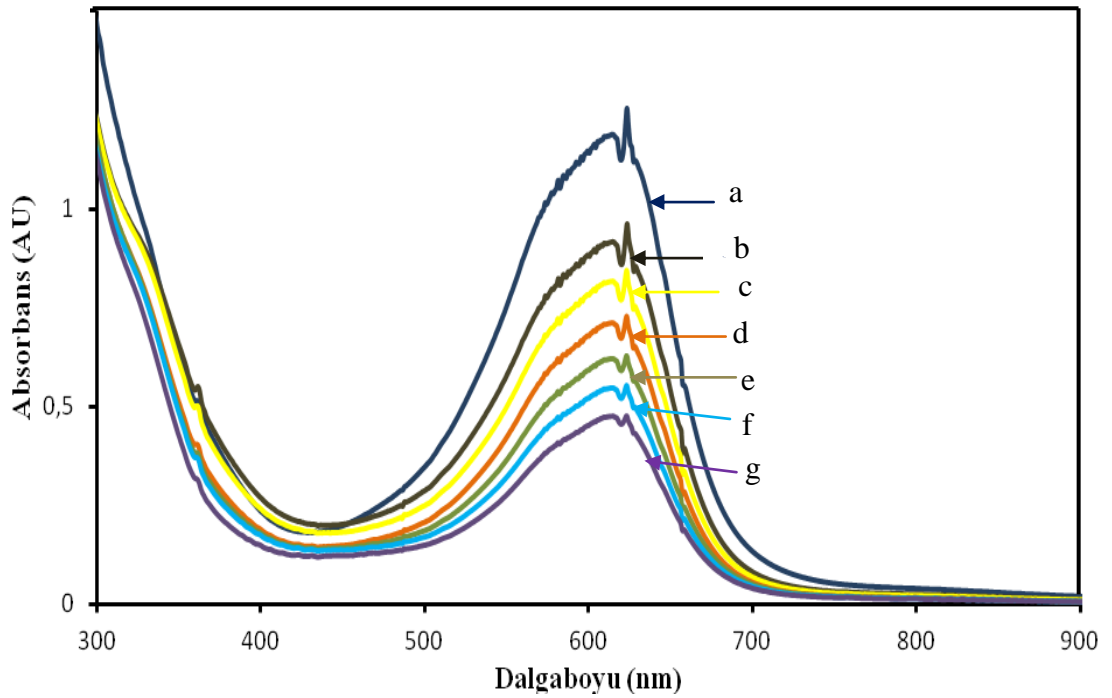
Şekil 10.11 Görünür hız sabitinin RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun tersine karşı grafiği

Şekil 10.11'den de görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilen dekolorizasyon-degradasyon hız sabitleri RB 221'in başlangıç konsantrasyonunun tersi ile doğru orantılıdır. Elde edilen doğru için bulunan korelasyon sabiti $r = 0,99015$ 'tir. Bu sonuç, Çınar ve arkadaşlarının 4-nitrofenol [20] için elde ettikleri sonuçla benzerlik göstermektedir.

10.3 Ara ürün ve Ürünlerin Belirlenmesi

10.3.1 UV-vis Spektrumları

Şekil 10.12'de TiO_2 suspansiyonundaki RB 221 boyarmaddesine ait UV-vis spektrumu görülmektedir. Şekilde (b) eğrisinin, sulu çözeltideki saf boyarmadde molekülüne ait absorbansa (a) göre daha düşük bir absorbans değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu eğriler (a-b) arasındaki fark RB 221 boyarmaddesinin TiO_2 üzerindeki adsorpsiyonunu göstermektedir.



Şekil 10.12 RB 221 UV-vis spektrumu (a: RB 221, b: RB 221+ TiO_2 , c: 60 dk, d: 120 dk, e: 180 dk, f: 240 dk, g: 300 dk)

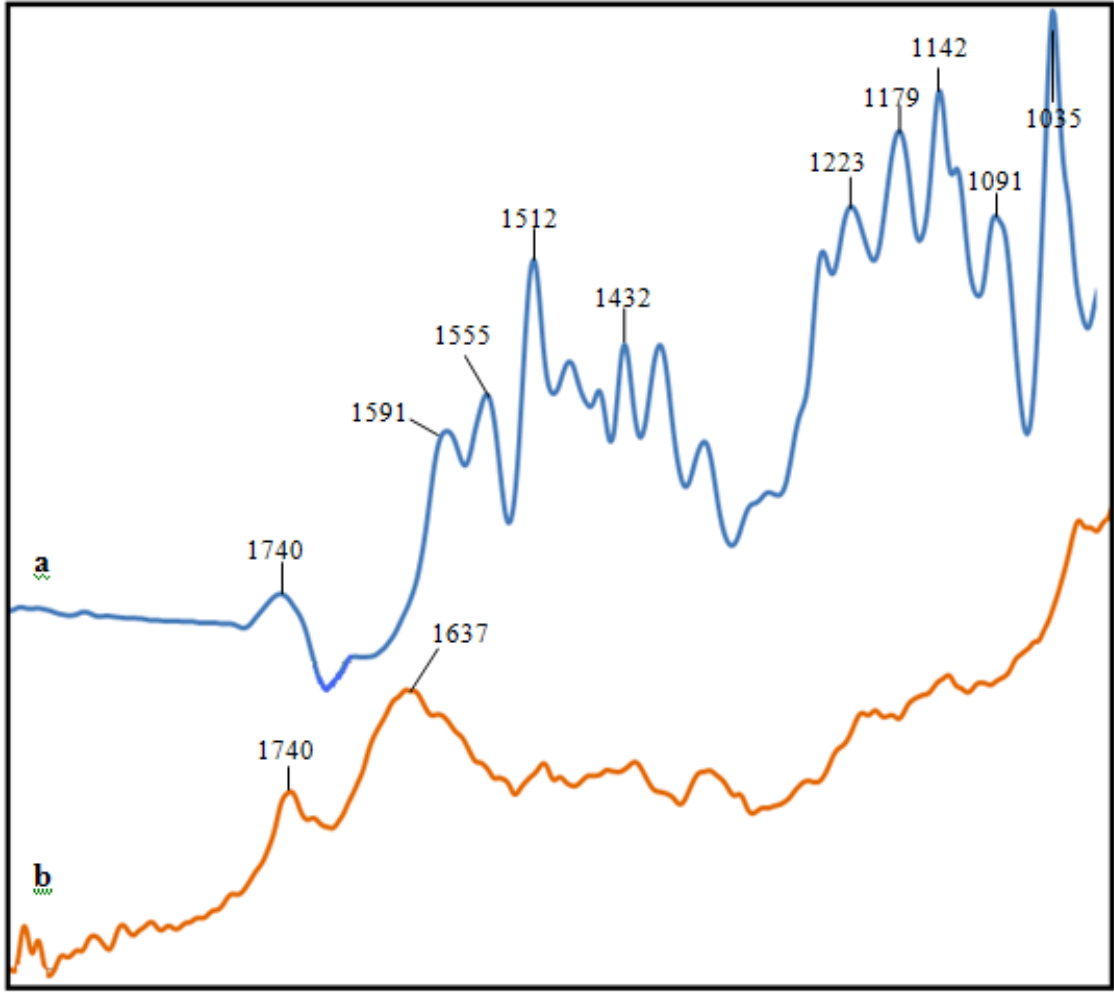
TiO₂ yüzeyindeki adsorpsiyonun karbonil grubundaki oksijen atomuyla ve sülfü grubundaki iki oksijen atomuyla sağlandığı düşünülmektedir. Suspansiyon, 300 dakika boyunca UV-A radyasyonu ile ışıklandırılmıştır ve belli zaman aralıklarında fotokatalitik örneklerden alınmıştır. RB 221 boyarmaddesinin sulu TiO₂ suspansiyonundaki çözeltisinin UV-vis spektrumu incelendiğinde tek ve geniş bir pik ile bu pike komşu bir boynuzlanma görülmektedir. Bu tek ve geniş pik RB 221 boyarmaddesinin maksimum dalgaboyu olan 615 nm'deki absorbansını göstermektedir. Bu pik azo bağına aittir. Bu geniş pike komşu boynuzlanma ise boyarmaddenin diğer azo bağına aittir. 5 saatlik reaksiyon boyunca RB 221 boyarmaddesinin 615 nm'deki absorbanslarının zamanla azaldığı görülmektedir. Bu azalma, boyarmaddenin kromofor grubunu oluşturan azo bağlarını kırıldığını ve boyarmaddenin dekolorize olduğunu göstermektedir.

10.3.2 FTIR Spektrumları

Şekil 10.13 ve Şekil 10.14 RB 221 boyarmaddesinin dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarının 5 saat ışıklandırılması boyunca farklı sürelerde elde edilen FTIR spektrumlarını göstermektedir. Şekillerde kullanılan spektrumlar, "parmak izi bölgesi" denen (2000-1000 cm⁻¹) aralığında incelenmiştir.

Şekil 10.13'te, RB 221 boyarmaddesinin ve 1 saat TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletildikten sonraki RB 221'in FTIR spektrumları görülmektedir. 1740 cm⁻¹ piki C=O grubuna ait titreşimi [29], [93]; 1179 cm⁻¹ piki SO₃ grubuna ait asimetric gerilmeyi [93], [94] ve 1091 cm⁻¹ piki SO₃ grubuna ait simetric [93] gerilmeyi göstermektedir. 1142 cm⁻¹ ve 1035 cm⁻¹ pikleri ise benzen-simetric SO₃ birleşmesini [29] göstermektedir. Bu piklerin kaybolması, beklenildiği gibi RB 221 boyarmaddesinin TiO₂ yüzeyine karbonil grubundaki oksijen atomundan ve sülfü grubundaki iki tane oksijen atomundan bağlandığını göstermektedir.

Şekil 10.14 dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun 60., 120., 180., ve 300. dakikalarında elde edilen spektrumlarına aittir. 1512 cm⁻¹ piki RB 221 boyarmaddesinin azo bağlarına aittir [29]. 300 dakika sonunda bu pikin şiddetinin azalması azo bağlarının kırıldığını göstermektedir. 1740 cm⁻¹ piki karbonil grubu veya karboksilik asit içeren yapıların olduğunu belirtmektedir.

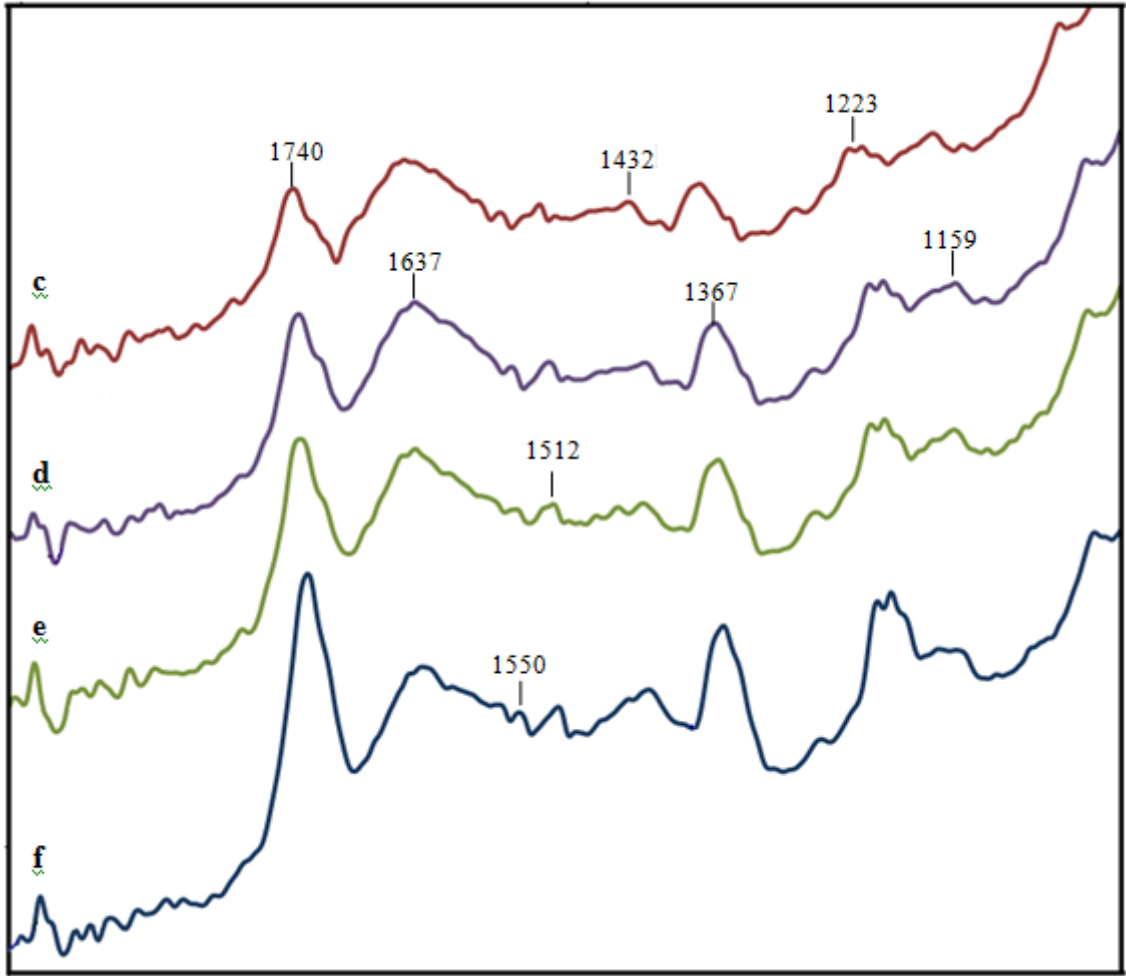


Şekil 10.13 RB 221 FTIR spektrumu (a: RB 221, b: RB 221+TiO₂)

Dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunda 5. saatin sonuna kadar şiddeti artan bu pik, ortamda bu grupları içeren moleküllerin oluştuğunu göstermektedir. 1637 cm⁻¹ piki, fenil halkası ve C=N gruplarının birlikte titreşimini işaret eder [29], [94]. Bu pikin şiddeti dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonu süresince değişmemekte olup; boyarmadde molekülünde meydana gelebilecek rezonans yapısıyla açıklanabilir.

1550 cm⁻¹ ve 1367 cm⁻¹ piklerinin 300 dakika boyunca arttığı gözlemlenmiştir. 1367 cm⁻¹ piki, aril nitro bileşiklerinin simetrik gerilmesi [93] veya -C-N- gerilmesi [95], 1550 cm⁻¹ piki ise aril nitro bileşiklerinin asimetric gerilmesi olarak tanımlanmaktadır [93]. 1223 cm⁻¹ piki yarılmaya uğramış olmakla beraber bu pikin şiddetinin dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun 5. saatinin sonuna kadar arttığı

gözlemlenmiştir. Bu pik, –N–N– bağı gerilmesini [29] göstermekte olup; bu bağları içeren ürünlerin oluştuğu tahmin edilmektedir. RB 221 boyarmaddesine ait karakteristik pikler olan 1591 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} ve 1432 cm^{-1} sırasıyla aromatik halkadaki C=C gerilmesini, NH-C=N grubunu ve fenil halkası titreşimini göstermektedir [29]. 1591 cm^{-1} ve 1555 cm^{-1} piki 300 dakika sonunda tamamen kaybolmuştur; fakat 1432 cm^{-1} pikinin şiddeti artmıştır. Bu da dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonu boyunca fenil halkası içeren bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 10.14 RB 221 FTIR spektrumu (c: 60 dk, d: 120 dk, e:180 dk, f: 300 dk)

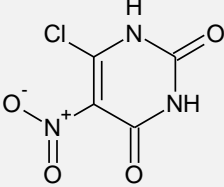
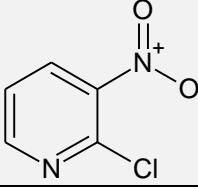
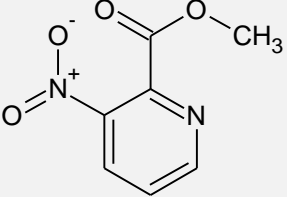
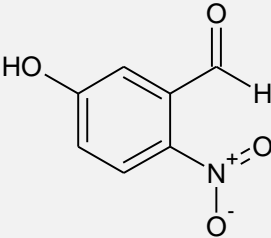
Spektrumda yer alan 1740 cm^{-1} 'deki pikin yok olmamasından, CO_2 gazının çıkışının 5 saat sonunda gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. SO_3 grubuna ait asimetrik gerilmeyi

gösteren 1179 cm^{-1} pikinin 1159 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir ve bu pikin şiddetinin azalması sülfat iyonlarının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumda 1230 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} pikleri arasında anorganik nitratların oluştuğunu gösteren yeni bir pik oluşumu gözlenmemiştir [95]. Bu durum anorganik nitratların oluşmadığını ya da dayanıklı olmadıklarından tespit edilemediklerini göstermektedir. 1450 cm^{-1} 'de yeni bir pikin olmaması ise amonyanın oluşmadığını göstermektedir [95].

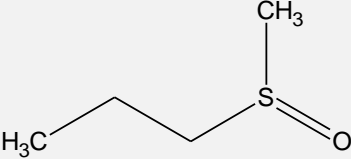
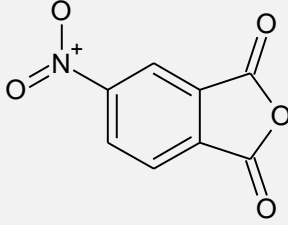
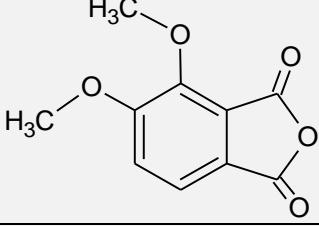
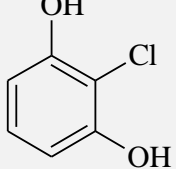
10.3.3 GC-MS Analizi

RB 221 boyarmaddesinin degradasyonu reaksiyonlarında GC-MS analizi sonucunda elde edilen ara ürünler ve ürünler Çizelge 10.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 10.2 GC-MS ürünleri

	Kimyasal Adı	Kimyasal Yapısı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı
A	6-kloro,5-nitropirimidin, 2,4- dinon		$\text{C}_4\text{H}_2\text{ClN}_3\text{O}_4$	191,52
B	2-kloro,3-nitropiridin		$\text{C}_5\text{H}_3\text{ClN}_2\text{O}_2$	158,54
C	2-metil ester, 3-nitropiridin		$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	182,13
D	5-hidroksi,2-nitrobenzaldehit		$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	167,11

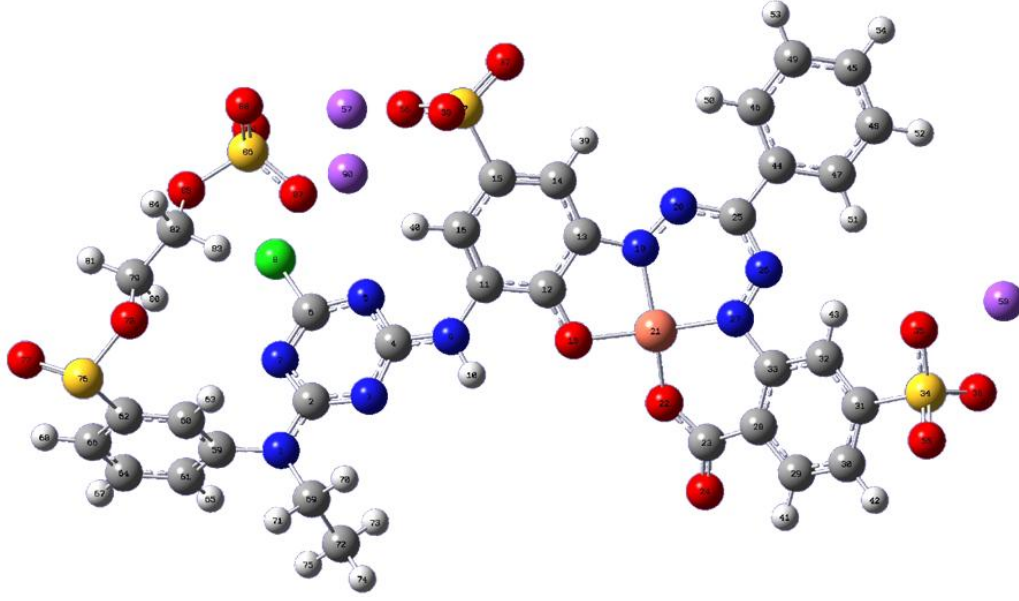
Çizelge 10.2 GC-MS ürünleri (devamı)

E	1-metilsülfinilpropan		C ₄ H ₁₀ OS	106,18
F	5-nitro,1,3-izobenzofuran		C ₈ H ₃ NO ₅	193,11
G	4,5-dimetoksi, 2-benzofuran, 1,3-dinon		C ₁₀ H ₈ O ₅	208,16
H	2-klorobenzen-1,3-diol		C ₆ H ₅ ClO ₂	144,55

10.3.4 Degradasyon Mekanizmasının Teorik Belirlenmesi

RB 221'in fotokatalitik degradasyon reaksiyonu için uygun bir mekanizma bulabilmek amacıyla DFT reaktivite göstergeleri kullanılmıştır. Bu göstergeler yardımıyla •OH radikalinin molekülde en büyük ihtimalle saldıracağı yerler belirlenmiştir. En yüksek Fukui fonksiyonu f^0 değerine sahip atomlar radikal saldırısına açık olduğundan •OH radikalinin saldıracağı atomların bulunması için hesaplanmış olan f^0 değerleri kullanılmıştır. Daha sonra en yüksek f^0 değerleri ile lokal yumuşaklık s^0 değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanmış olan lokal yumuşaklık ve Fukui fonksiyonları Çizelge 10.3'te gösterilmiştir.

Şekil 10.15 RB 221 molekülünün kuantum mekaniksel hesaplamalar sonucunda elde edilen optimum geometrik yapısını göstermektedir.



Şekil 10.15 RB 221'nin optimize yapısı ve numaralandırma sistemi (gri, karbon; kırmızı, oksijen; mavi, azot; beyaz, hidrojen; sarı, kükürt; turuncu, bakır; mor, sodyum; yeşil, klor)

Hesaplamalarda kullanılan numaralandırma sistemi aynı şekilde yer almaktadır. Reaksiyon merkezleri ve reaksiyon ara ürünleri yumuşaklık-uyum prensibine göre belirlenmiştir. Bu çalışmada incelenen reaksiyon, orbital kontrollü bir reaksiyondur. Bu nedenle reaksiyonda yumuşak-yumuşak etkileşimleri baskındır. Bu tür reaksiyonlar için reaksiyona giren atomların lokal yumuşaklıkları arasındaki fark Δs^0 'ın mümkün olduğunca çok küçük olması gerekir. Bu nedenle saldırıda bulunan $\bullet\text{OH}$ radikalinin oksijen atomunun lokal yumuşaklığı ile RB 221 molekülünün saldırıya uğrayan X atomunun lokal yumuşaklığı arasındaki fark;

$$\Delta s^0 = s^0(\text{O}) - s^0(\text{X}) \quad (9.1)$$

RB 221 molekülündeki her atom için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Çizelge 10.3 RB 221 ve OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri

Atom	RB 221 (S=13,7080)		
	f^0	s^0	Δs^0
C 11	0,3216	4,4086	0,0022
C 13	0,3392	4,6492	-0,2385
C 33	0,2931	4,0183	0,3924
H 10	0,3727	5,1095	-0,6988
C 6	0,2670	3,6596	0,7511
C 12	0,3860	5,2907	-0,8800
C 59	0,2479	3,3988	1,0119
C 25	0,4167	5,7114	-1,3007
H 40	0,2094	2,8701	1,5406
Na 90	0,4363	5,9805	-1,5698
H 39	0,2045	2,8036	1,6071
H 81	0,1917	2,6272	1,7835
H 43	0,1915	2,6251	1,7856
H 83	0,1878	2,5749	1,8359
H 84	0,1862	2,5520	1,8587
H 70	0,1860	2,5499	1,8608
H 80	0,1860	2,5494	1,8613
H 41	0,1842	2,5252	1,8855
H 42	0,1836	2,5168	1,8939
H 68	0,1834	2,5146	1,8961
H 73	0,1766	2,4210	1,9897
H 50	0,1690	2,3169	2,0938
H 63	0,1682	2,3063	2,1045
H 71	0,1606	2,2021	2,2086
H 74	0,1602	2,1958	2,2149
H 65	0,1585	2,1729	2,2378
H 51	0,1578	2,1632	2,2475
H 67	0,1575	2,1593	2,2514
H 75	0,1514	2,0756	2,3351
H 53	0,1466	2,0093	2,4014
Na 57	0,5044	6,9137	-2,5030
H 54	0,1390	1,9049	2,5058
H 52	0,1313	1,7998	2,6109
C 44	0,1275	1,7478	2,6629
Cl 8	0,0623	0,8546	3,5562

Çizelge 10.3 RB 221 ve OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı)

Na 58	0,6046	8,2885	-3,8777
C 28	0,0266	0,3643	4,0464
C 23	0,6265	8,5882	-4,1775
C 2	0,6858	9,4015	-4,9908
C 4	0,6987	9,5777	-5,1670
C 82	-0,0659	-0,9040	5,3144
C 79	-0,0809	-1,1090	5,5197
C 45	-0,1160	-1,5900	6,0006
C 61	-0,1221	-1,6730	6,0838
C 31	-0,1242	-1,7030	6,1137
C 30	-0,1305	-1,7890	6,2001
C 66	-0,1316	-1,8040	6,2149
C 49	-0,1340	-1,8370	6,2480
C 48	-0,1383	-1,8950	6,3060
C 64	-0,1399	-1,9170	6,3280
C 60	-0,1402	-1,9220	6,3328
C 69	-0,1405	-1,9260	6,3368
C 15	-0,1586	-2,1740	6,5846
C 46	-0,1618	-2,2180	6,6286
C 47	-0,1651	-2,2630	6,6741
C 14	-0,1677	-2,2990	6,7093
C 32	-0,1707	-2,3390	6,7500
C 29	-0,1725	-2,3640	6,7750
Cu 21	0,8282	11,352	-6,9417
C 16	-0,1876	-2,5720	6,9823
C 62	-0,2032	-2,7850	7,1961
N 20	-0,2617	-3,5870	7,9979
N 26	-0,2695	-3,6940	8,1050
S 76	0,9631	13,2020	-8,7916
C 72	-0,4447	-6,0950	10,5060
N 27	-0,4477	-6,1370	10,5480
N 19	-0,4524	-6,2020	10,6130
N 7	-0,4538	-6,2210	10,6310
N 5	-0,4688	-6,4270	10,8380
O 24	-0,4702	-6,4450	10,8560
O 85	-0,5146	-7,0550	11,4650
O 55	-0,5188	-7,1120	11,5230
O 37	-0,5201	-7,1300	11,5410
N 3	-0,5496	-7,5340	11,9450

Çizelge 10.3 RB 221 ve OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı)

N 1	-0,5524	-7,5720	11,9830
O 89	-0,5606	-7,6850	12,0960
O 78	-0,5701	-7,8150	12,2260
O 88	-0,5806	-7,9590	12,3700
O 77	-0,6002	-8,2280	12,6390
O 22	-0,6008	-8,2360	12,6470
O 38	-0,6204	-8,5040	12,9150
O 36	-0,6336	-8,6850	13,0950
O 18	-0,6429	-8,8130	13,2240
S 34	1,2880	17,6570	-13,2460
O 35	-0,6507	-8,9200	13,3310
O 87	-0,6576	-9,0140	13,4250
O 56	-0,6712	-9,2000	13,6110
S 17	1,3267	18,1870	-13,7760
N 9	-0,7432	-10,1900	14,5990
OH radikali (S= 4,4107)			
O	0,7736	3,2075	

RB 221 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonu için DFT göstergelerine dayanılarak bir mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizma, UV-vis ve FTIR spektrumlarının sonuçları ile GC-MS analizinden elde edilen ürünlerle desteklenmiştir. Lokal yumuşaklık s^0 ve yumuşaklık farkları Δs^0 değerlerinin yer aldığı Çizelge 10.3'teki verilere göre benzen halkasındaki C11 atomu, •OH radikali saldırısının öncelikli hedefidir. Böylece •OH radikali ilk olarak RB 221 boyarmaddesinin C11-N9 bağına saldırarak bileşiği iki parçaya ayırır. Bu bağın kopmasıyla boyarmaddenin fotokatalitik degradasyonu için önerilen mekanizma iki ana reaksiyon yolu üzerinden devam eder. Bu iki ana reaksiyon yolu da sekiz farklı reaksiyon yoluna ayrılarak, boyarmaddenin fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir ve elde edilen mineralizasyon ürünleri tespit edilmiştir. İnceleme sonuçlarına uygun olarak RB 221 molekülünün fotokatalitik degradasyonuna ilişkin bir mekanizma belirlenerek Şekil 10.16'da gösterilmiştir. Önerilen mekanizma, FTIR, GC-MS ve literatür bulguları ile desteklenmiştir.

1.Reaksiyon yolu: Şekil 10.16 'da görülen mekanizmada •OH radikalının C11 atomuna saldırısının ardından C11-N9 bağının kırılmasıyla sodyum 2-({4-[(4-kloro-6-nitro-1,3,5-triazin-2-il)(etil)amino]fenil}sülfonil)etil sülfat (**K**) bileşiği elde edilir. Bu bileşikten nitrat iyonu ayrılırken; bileşiğin benzen halkasındaki yüksek reaktivite indeksine f^0 sahip C59 atomu ile N1 atomunun oluşturduğu bağ kırılır. C59-N1 bağının kırılmasıyla bileşik parçalanarak 1a ve 1b olmak üzere iki tane reaksiyon yolu oluşur.

1a reaksiyon yolundaki sodyum 2-[(4-hidroksifenil)sülfonil]etil sülfat (**L**) bileşiğinde bulunan etil grubundaki C82 atomuna •OH radikalının saldırmasıyla beraber bileşikten sülfat grubu ayrılarak 4-[(2-hidroksietil)sülfonil]fenol (**M**) bileşiği oluşur. **M** bileşiğindeki aktif merkez olan C79 atomunun hidroksillenmesi sonucunda etil grubu bileşikten ayrılarak 4-hidroksibenzensülfonik asit (**N**) meydana gelir. Bu bileşik, Chung ve Chen'in [96] Reaktif Violet 5 azo boyarmaddesinin TiO₂ beraberindeki fotokatalitik degradasyonu sonucunda elde ettikleri ürünle uyuşmaktadır. **N** bileşiğinde bulunun benzen halkasındaki C62 atomuna •OH radikalının saldırmasıyla birlikte reaksiyon yolu 1a₁ ve 1a₂ olmak üzere ikiye ayrılır. **N** bileşiğindeki benzen halkasının ayrılmasıyla Çizelge 10.2'deki GC-MS tablosunda gösterilen **E** ürünü 1a₁ reaksiyon yolunda meydana gelir. 1a₂ reaksiyon yolunda ise önce 1,4-dihidroksibenzen bileşiği ve sonra siklohekza-2,5-dien-1,4-dion bileşiği oluşur ve halka açılmasının ardından mineralizasyon gerçekleşir. Oluşan bu ürünler, Konstantinou ve Albanis [6]'in azo boyarmaddelerin TiO₂ ile fotokatalitik degradasyonu sonucunda önerdikleri ürünlerle uyumludur.

1b reaksiyon yolunda ise 4-kloro-N-etil-1,3,5-triazin-2-amin bileşiğindeki C6 atomunun hidroksillenmesiyle birlikte 4-(etilamino)-1,3,5-triazin-2-ol bileşiği oluşur. Bu bileşiğin triazin halkasındaki aktif C2 atomuna •OH radikali saldırısı sonucunda 1,3,5-triazin-2,4-diol bileşiği meydana gelir. Yaptığımız çalışmada bu bileşikten sırasıyla **A**, **B**, **C**, **D** ürünlerinin olduğu GC-MS analizi sonucunda saptanmıştır. Ayrıca, bu bileşiklerin yapılarında bulunan nitro gruplarının varlığı FTIR spektrumlarındaki 1367 cm⁻¹ piki ile, karbonil gruplarının varlığı ise 1740 cm⁻¹ piki ile belirlenmiştir. Ancak, Song vd. [97] Reaktif Kırmızı 195 azo boyarmaddesinin elektrokimyasal degradasyonu üzerine yaptığı çalışmada monoklorotriazin grubundan amid içeren 1-fenilüre elde edilirken; Wong vd. [98] triazin içeren azo boyarmaddelerin TiO₂ varlığındaki fotokatalitik

degradasyonunun incelendiği çalışmada ise dayanıklı siyanürik asit elde edildiği saptanmıştır. Yaptığımız çalışmada, 1-fenilüre ve siyanürik asit bileşiklerine GC-MS analizi sonuçlarında ve FTIR spektrumlarında rastlanmamıştır.

2. Reaksiyon yolu: RB 221 boyarmaddesinin C11-N9 atomlarına ait bağın kırılmasıyla boyarmadde bileşiği iki parçaya ayrılır. Oluşan parçalardan biri olan Cu atomu içeren oldukça büyük ve kompleks bileşik, ikinci reaksiyon yolunda parçalanmaya uğrar. Çizelge 10.3'te yer alan yumuşaklık farkları Δs^0 değerlerinden de görüldüğü üzere kompleks bileşiğin benzen halkasında bulunan C13 ve C12 atomları, •OH radikalinin öncelikli olarak saldıracağı olası iki pozisyondur. •OH radikalinin bu atomlara bağlanmasıyla beraber C13-N19 ve C12-O18 bağları kırılarak, boyarmaddenin degradasyonu 2a ve 2b reaksiyon yolları üzerinden devam eder.

2a reaksiyon yolunda ilk olarak sodyum 3,4,5-trihidroksibenzensülfonat isimli (**P**) bileşiği oluşur. **P** bileşiğinde bulunan ve diğer atomlara göre yüksek reaktivite indisine sahip C15 atomuna •OH radikalinin saldırması sonucunda sülfat grubu bileşikten uzaklaşır [99] ve sonraki oksidasyon basamaklarında bileşikteki altı elemanlı halkalı yapı açılarak zararsız bileşikler meydana gelir.

2b reaksiyon yolunda ise Çizelge 10.3'te görüldüğü gibi C33 ve C28 atomları, Cu atomu içeren halkalı sistemde •OH radikalinin öncelikle saldıracağı merkezlerdir. Böylece C33-N27 ile C28-C23 bağları kırılır. Wong vd. [98] yaptığı çalışmada boyarmaddenin benzen halkası ile azo grubu arasındaki C-N bağının kırılması, C33-N27 bağının kırılmasıyla birebir örtüşmektedir. C33 ve C28 atomlarının hidroksillenmesinin ardından RB 221 boyarmaddesinin sonraki oksidasyon basamakları 2b₁ ve 2b₂ reaksiyon yolları üzerinden devam eder.

2b₁ reaksiyon yolunda sodyum 3,4-dihidroksibenzensülfonat adlı (**R**) bileşiğinden sülfat grubu ayrılır ve 2-klorobenzen-1,4-diol bileşiği oluşur. Yaptığımız çalışmanın GC-MS analizi sonucunda, bu bileşiğin hidroksi gruplarının birbirine göre meta pozisyonunda yer aldığı **H** ürünü olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, FTIR spektrumunda benzen halkasına ait 1432 cm⁻¹'deki pikin şiddetinin artması, boyarmaddenin fotokatalitik degradasyonu boyunca **H** ürünü gibi benzen halkası içeren ürünlerin oluşumunu desteklemektedir. Ardından elde edilen 2-klorosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion

bileşindeki halkanın açılması ile (2E)-2-klorobüt-2-endoik asit (**S**) bileşiği oluşur. Oluşan **S** bileşiği ise hidroklorik asit, okzalik asit ve asetik asit gibi küçük ve zararsız ürünlere parçalanır. Bu küçük asit ürünlerinin oluşumu, FTIR spektrumunda giderek artan şiddete sahip 1740 cm^{-1} piki ile desteklenmektedir.

2b₂ reaksiyon yolundaki Cu atomuna sahip kompleks bileşikte ise •OH radikalının saldırbileceği en aktif merkez C25 atomudur. Bu atomun hidroksillenmesiyle beraber benzen halkası bileşikten ayrılır ve bileşiğin fotokatalitik degradasyonu 2c ve 2d reaksiyon yolları üzerinden devam eder. 2c reaksiyon yolunda önerilen mekanizma, Kusmierek vd. [99] tarafından Reaktif Kırmızı 2 (RR2)'nin fotokatalitik degradasyonu için önerilen mekanizmadaki ürün oluşumuna uymaktadır. Kusmierek vd. GC-MS ürünü olarak 2-benzofuran-1,3-dion (**T**) bileşiğini elde etmişlerdir. Yaptığımız çalışmada ise GC-MS analizinden elde edilen sonuçlara göre 2-benzofuran-1,3-dion (**T**) bileşiğinin nitrolanmış türevi olan **F** bileşiği ve metoksillenmiş türevi olan **G** bileşiği elde edilmiştir. Devam eden oksidasyon basamaklarında **F** ve **G** ürünleri, halka açılmasına ve mineralizasyona uğrayarak küçük moleküller meydana getirir. 2d reaksiyon yolunda ise Cu atomu içeren altı elemanlı diazo bileşiğinin N19=N20 ve N26=N27 bağları •OH radikalının bağlanması için uygun merkezlerdir. Çifte bağların kırılmasıyla beraber N-N bağı içeren yeni bir ürün oluşması muhtemeldir. Bu durum, azo bağlarına ait UV-vis spektrumunda 615 nm'deki pik şiddetinin ve FTIR spektrumunda 1512 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin azalması ile desteklenmektedir. Ayrıca, FTIR spektrumunda 1223 cm^{-1} 'deki pik ile belirtilen N-N bağının şiddetinin artması bu ürünün oluşma ihtimali arttırmaktadır. Ancak, ürün GC-MS analizi ile tespit edilememiştir.

10.4 Genel Sonuçlar

- * RB 221 boyarmaddesinin TiO₂ üzerindeki adsorpsiyonunun, optimum pH değerinin asidik ortam pH=3 değerinde gerçekleştiği bulunmuştur. Bir saat sonunda boyarmaddenin yaklaşık % 60'ı TiO₂ üzerinde adsorbe olmuştur. Boyarmaddenin adsorpsiyon izotermi, Langmuir izotermine uymaktadır. Boyarmadde molekülünün sülfü ve karbonil grupları aracılığıyla adsorbe olduğu bulunmuştur.

- * RB 221 boyarmaddesinin TiO_2 varlığında ve UV-A ışığı altındaki fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun optimum pH değerinin boyarmaddenin sülfü gruplarının fotokatalizör yüzeyi tarafından kuvvetlice çekildiği pH=4 değeri olduğu belirlenmiştir. Bu pH değerinde iki saat sonunda boyarmaddenin % 50'sinin degrade olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, RB 221'in tekstil atıklarından uzaklaştırılabilmesi için adsorpsiyon ve fotokatalitik degradasyonun art arda uygulanmasının daha doğru olacağı sonucuna varılmıştır. Dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun hızının RB 221'in başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu ve k, hız sabiti değerlerinin boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, RB 221 boyarmaddesinin dekolorizasyon-degradasyon kinetiğinin görünür birinci mertebeden olduğunu göstermektedir.
- * RB 221 boyarmaddesinin degradasyonunda, boyarmadde molekülünün önce C-N bağlarının sonra ise $-N=N-$ bağlarının kırıldığı tespit edilmiştir. GC-MS analizi ile degradasyon sonucunda, 6-kloro,5-nitropirimidin, 2,4- dinon; 2-kloro,3-nitropiridin; 2-metil ester, 3-nitropiridin; 5-hidroksi,2-nitrobenzaldehit; 1-metilsülfinilpropan; 5-nitro,1,3-izobenzofuran; 4,5-dimetoksi, 2-benzofuran, 1,3-dinon; 2-klorobenzen-1,3-diol ürünleri belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Mahmoodia, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y. ve Tabrizi, N.S., (2005). “Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst”, *Chemical Engineering Journal*, 112:191–196.
- [2] Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen S.J. ve Ahmad, M.N., (2000). “Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent”, *Water Res.*, 34:927-935.
- [3] Muruganadham, M. ve Swaminathan, M., (2006). “Photocatalytic decolorisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process”, *Dyes and Pigments*, 68:133-142.
- [4] Guillard, C., Puzenat, E., Lachheb, H., Houas, A. ve Herrmann, J.M., (2005). “Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency”, *International Journal of Photoenergy*, 7.
- [5] Bahnemann, W., Muneer, M. ve Haque, M.M., (2007). “Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions”, *Catalysis Today*, 124:133–148.
- [6] Konstantinou, I.K. ve Albanis, T.A., (2004). “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations”, *Applied Catalysis B:Environmental*, 49:1–14.
- [7] Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E. ve Serpone, N., (1998). “TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation”, *Appl. Catal. B: Environ.*, 15:147-156.
- [8] Qu, P., Zhao, J., Shen, T. ve Hidaka, H., (1998). *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129-257.
- [9] Gurkan, Y.Y., Turkten, N., Hatipoglu, A. ve Cinar, Z., (2012). “Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT”, *Chemical Engineering Journal*, 184:113– 124.

- [10] Legrini, O., Oliveros, E., ve Braun, A.M., (1993). "Photochemical Processes for Water Treatment", *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- [11] Matthews, R.W., Ollis, D.F. ve Al-Ekabi, H., (1993). "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air: in", Elsevier Science Publishers, 121-138.
- [12] Serpone, N. ve Pelizzetti, E., (1989). *Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience, New York.
- [13] Calza, P., Sakkas, V.A., Medana, C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E. ve Albanis, T., (2006). "Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions", *Appl. Catal. B: Environ.*, 67:197-205.
- [14] Mills, A. ve Le Hunte, S., (1997). *J. Photochem. Photobiol. A*, 108:1.
- [15] Pichat, P., (1997). "Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water: By-products, pathways and mechanisms", *Wat. Sci. Tech.*, 35:73-78.
- [16] Bahnemann, D., Cunnigham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., Pichat, P. ve Serpon, N., in: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G. (Eds), (1994). *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis, Boca Raton, F.L., 261.
- [17] Ollis, D.F., Pelizzetti, E. ve Serpone, N., (1991). "Destruction of water contaminants", *Environ. Sci. Technol.*, 25:1523-1529.
- [18] Bahnemann, D.W., Bockelmann, D., ve Goslich, R., (1991). "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions", *Solar Energy Mater*, 24:564-583.
- [19] Muruganandham, M., ve Swaminathan, M. (2004). "Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81:439-457.
- [20] San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. ve Çınar, Z., (2002). "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146:189-197.
- [21] Gurkan Y., Kasapbasi E. ve Çınar Z., (2013). "Enhanced Solar Photocatalytic Activity of TiO₂ by Selenium (IV) Ion-Doping: Characterization and DFT Modeling of the Surface", *Chemical Engineering Journal*, 214:34-44.
- [22] Vautier, M., Guillard, C. ve Herrmann, J.M., (2001). "Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine", *Journal of Catalysis*, 201:46-59.
- [23] Saquib, M. ve Muneer, M., (2003). "Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions", *Desalination*, 155:255-263.
- [24] Hatipoğlu, A., Vione D., Yalçın Y., Minero C. ve Çınar Z., (2010). "Photo-Oxidative Degradation of Toluene by Hydroxyl Radicals in Aqueous Media", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215:59-68.

- [25] Yalçın, Y., Kılıç M. ve Çınar Z., (2010). “Fe³⁺ Doped TiO₂: A Combined Experimental and Computational Approach to the Evaluation of Visible Light-Activity”, *Applied Catalysis B:Environmental*, 99:469-477.
- [26] Yalçın, Y., Kılıç M. ve Çınar Z., (2010). “The Role of Non-Metal Doping in TiO₂ Photocatalysis”, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 13(3):281-296.
- [27] Mert, E.H., Yalçın, Y., Kılıç M., San N. ve Çınar, Z., (2008). “Surface Modification of TiO₂ with Ascorbic Acid for Heterogeneous Photocatalysis: Theory and Experiment”, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11(2):199-207.
- [28] Hatipoğlu, A., San, N. ve Çınar, Z., (2004). “An Experimental and Theoretical Investigation of the Photocatalytic Degradation of meta-Cresol in TiO₂ Suspensions: A Model for the Product Distribution”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165(1):119-129.
- [29] Styliidi, M., Kondarides, D.I. ve Verykios, X.E., (2004). “Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions”, *Applied Catalysis B:Environmental*, 47:189-201.
- [30] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M. ve Murugesan, V., (2003). “Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77:65–82.
- [31] Kılıç, M. ve Çınar, Z., (2008). “Hydroxyl Radical Reactions with 4-Chlorophenol as a Model for Heterogeneous Photocatalysis”, *Journal of Molecular Structure*, 851(1):263-270.
- [32] Bekbölet, M., Çınar, Z., Kılıç, M., Uyguner, C.S., Minero, C. ve Pelizzetti, E., (2009). “Photocatalytic Oxidation of Dinitronaphthalenes: Theory and Experiment”, *Chemosphere*, 75(8):1008-1014.
- [33] Bauer, R., Waldner, G., Fallmann H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S. ve Maletzky, P., (1999). “The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments”, *Catalysis Today*, 53:131–144.
- [34] Styliidi, M., Kondarides, D.I. ve Verykios, X.E., (2003). “Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions”, *Applied Catalysis B:Environmental*, 40:271–286.
- [35] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R., (1999). “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”, *Catalysis Today*, 53:51–59.
- [36] Wu, C.H. ve Chang, C.L., (2006). “Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems”, *Journal of Hazardous Materials B*, 128:265–272.

- [37] Faouzi, M., Canizares, P., Gadri, A., Lobato, J.B., Nasr, R., Paz, M.A. ve Rodrigo, C.S., (2006). "Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes", *Electrochimica Acta*, 52:325–331.
- [38] Arslan, I. ve Akmehmet Balcioglu, I., (1999). "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study", *Dyes and Pigments*, 43:95-108.
- [39] Cernigoj, U., Stangar, U.L. ve Trebse, P., (2007). "Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, 75:229–238.
- [40] Kochany, J. ve Bolton, J.R., (1992). "Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of •OH Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H₂O₂", *Environ. Sci. Technol.*, 26(2):262-265.
- [41] Arslan, İ., Akmehmet-Balcioglu, I. ve Bahnemann, D.W., (2000). "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes", *Dyes and Pigments*, 47:207-218.
- [42] Ha, H.Y. ve Anderson, M.A., (1996), "Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania", *Journal of Environmental Engineering*, March.
- [43] Malati, M.A., (1995). "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environ. Tech.*, 15:1093-1099.
- [44] Aceituno, M., Stalikas, C.D., Lunar, L., Rubio, S. ve Perez-Bendito, D., (2002). "H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways", *Water Research*, 36:3582–3592.
- [45] Matilainen, A. ve Sillanpää, M., (2010). "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes", *Chemosphere*, 80:351–365.
- [46] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemann, D.W., (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95:69-96.
- [47] Rajenshwar, K., (1996). "Photochemical strategies for Abating Environmental Pollution", *Chemistry&Industry*, 454-458.
- [48] Linsebigler, A.L., Lu, G. ve Yates, J.T., (1995). "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.* 1995:735-758.
- [49] Hsiao C.Y., Lee, C.L. ve Ollis, D.F., (1983). "Heterogenous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane, Chloroform and Carbontetra chloride With Illuminated TiO₂ Photocatalyst", *J. Catal.*, 82: 418-423.

- [50] Al-Ekabi, H. ve Serpone, N., (1988). “Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix”, *J. Phys. Chem.*, 92:5726-5731.
- [51] San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. ve Çınar, Z., (2001). “Prediction of Primary Intermediates and the Photodegradation Kinetics of 3-Aminophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139(2):225-232.
- [52] Matthews, R.W., (1987). “Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide”, *J. Phys. Chem.*, 91:3328-3333.
- [53] Gayaa, U.I. ve Abdullah, A.H., (2008). “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9:1-12.
- [54] Choi, H., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D., Stathatos, E. ve Lianos, P., (2010). “TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse” *Sustainability Science and Engineering*, 2:229-245.
- [55] Nakata, K. ve Fujishima, A., (2012). “TiO₂ photocatalysis: Design and applications”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13:169– 189.
- [56] Aceituno, M., Stalikas, C. D., Lunar, L., Rubio, S. ve Perez-Bendito, D., (2002). “H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways”, *Water Research*, 36:3582–3592.
- [57] Friedmann, D., Mendive, C. ve Bahnemann, D.W., (2010). “TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis”, *Applied Catalysis B:Environmental*, 99:398–406.
- [58] Zhang, Y., Wongb, J.W.C., Liua, P. ve Yuanc, M., (2011). “Heterogeneous photocatalytic degradation of phenanthrene in surfactant solution containing TiO₂ particles”, *Journal of Hazardous Materials*, 191:136–143.
- [59] Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S. ve Maletzky, P., (1999). “The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment-novel developments”, *Catalysis Today*, 53:131–144.
- [60] Wu, C.H. ve Chang, C.L., (2006). “Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems”, *Journal of Hazardous Materials B*, 128:265–272.
- [61] Litter, M. I., (1999). “Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems”, *Applied Catalysis B:Environmental*, 23:89–114.
- [62] Akpan, U.G. ve Hameed B.H., (2009). “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, 170:520–529.

- [63] Winkler, J., (2003). Titanium Dioxide, First Edition, Vincentz Network, Hannover.
- [64] Liboff, R.L., (2003). Introductory Quantum Mechanics, Fourth Edition, Addison Wesley, San Francisco.
- [65] Kormann, C., Bahnemann, D.W. ve Hoffmann, M.R., (1988). "Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO and Desert Sand", Environ. Sci. Technol., 22:798.
- [66] Sarıkaya, Y., (2007). Fizikokimya, Genişletilmiş Sekizinci Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [67] Levine, I., (2003). Physical Chemistry, Fifth Edition, McGraw Hill, Singapore.
- [68] Atkins, P.W., (1998). Physical Chemistry, Sixth Edition, Oxford University Press, Oxford.
- [69] Christie, R.M., (2001). Colour Chemistry, First Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [70] Kılınçarslan, R., (1999). Yeni Bazı Azo Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [71] Society of Dyers and Colorists, Color Index: Fourth Edition Online, http://www.colour-index.com/assets/files/upl/CI_leaflet.pdf, 23 Mayıs 2013.
- [72] Al-Degs, Y.S., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. ve Ahmad, M.N., (2009). "Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon", Journal of Hazardous Materials, 165:944–949.
- [73] Clarke, N. ve Knowles, G., (1982). "High Purity Water using H₂O₂ and UV Radiation", Effluent and Water Treatment Journal, 9:335-341.
- [74] Özgürses, M.T., (2003). Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze.
- [75] Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N.Y. ve Tabrizi, N.S., (2005). "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst", Chemical Engineering Journal, 112:191–196.
- [76] Hunger, K., (2003). Industrial Dyes, First Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [77] Çınar, Z., (1994). Kuantum Kimyası, 2. Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- [78] Watson, J.T., (1997). Introduction to Mass Spectrometry, Third Edition, Lippincott-Raven, Philadelphia.
- [79] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A.; çev. ed. Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz, H., (1998). Principles of Instrumental Analysis, Bilim Kitabevi, Ankara.
- [80] Popelier, P., (2000). Atoms in Molecules: an introduction, Prentice Hall, Harlow, Essex.

- [81] Stewart, J.J.P.; çev. ed. Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B. (1990). *Reviews in Computational Chemistry*, VCH Publishers Inc., USA.
- [82] Foresman, J.B. ve Frish E., (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., USA.
- [83] Leach, A.R., (2001). *Molecular Modelling Principles and Applications*, 2. Ed., Pearson Education Limited.
- [84] Hanna, M. W., (1981). *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3. Edition. Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.
- [85] Lowe, J.P., (1993). *Quantum Chemistry*, 2' Ed., Academic Press, USA.
- [86] Levine, I.N., (1983). *Quantum Chemistry*, Allyn ve Bacon Inc., Boston.
- [87] Atkins, P.W. ve Friedman, R.S., (1997). *Molecular Quantum Mechanics*, 3. Ed., Oxford University Pres Inc., New York.
- [88] Jurema, M.W. ve Shields, G.C., (1993). "Ability of the PM3 quantum-mechanical method to model intermolecular hydrogen bonding between neutral molecules", *Journal of Computational Chemistry*,14:89-104.
- [89] Cramer, C.J., (2004). *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, England, West Sussex.
- [90] Spartan PRO ,(1999). Wavefunction, Inc., CA, USA
- [91] Gaussian 98W, (1998). Gaussian Inc., Revision 6.0, Pittsburgh, USA.
- [92] Gauss View 05, (2008). Gaussian Inc, Wallingford, USA.
- [93] Erdik, E., (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [94] Galindo, C., Jaccques, P. ve Kalt, A., (2001). "Photooxidation of the phenylazonaphtol AO 20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations", *Chemosphere*, 45:997-1005.
- [95] Galindo, C., Jacques, P. ve Kalt, A., (2000). "Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ Comparative mechanistic and kinetic investigations" *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 130:35-47.
- [96] Chung, Y.C. ve Chen, C.Y., (2009). "Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO₂ photocatalysis", *Environ. Chem. Lett.*, 7:347-352.
- [97] Song, S., Fan, J., Hea, Z., Zhana, L., Liua, Z., Chena, J. ve Xub, X., (2010). "Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes", *Electrochimica Acta*, 55:3606-3613.
- [98] Hu, C., Yu, J.C., Hao, Z. ve Wong, P.K., (2003). "Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis B:Environmental*, 42:47-55.

- [99] Kusmierek, E., Chrzescijanska, E., Nicze, M.S. ve Czaplinska, J.K., (2011). "Electrochemical discolouration and degradation of reactive dichlorotriazine dyes: reaction pathways", *J. Appl. Electrochem.*, 41:51–62.
- [100] Huang, P.M., (1980). Adsorption Processes in Soil. In Hutzinger, O., (Eds.), *The Hand Book of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sezen ÖZGÜR

Doğum Tarihi ve Yeri: 07.08.1986, İstanbul/Fatih

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : sezen.ozgur@windowslive.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen-Matematik	Gaziosmanpaşa Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008	T.C. Sağlık Bakanlığı İstanbul Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü Müdürlüğü	Stajyer
2009	Ortaklar Boya San. ve Paz. A.Ş	Stajyer
2012	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci

YAYINLARI

Bildiri

1. Türkten, N., Bayram, S., Özgür, S., Çınar, Z., “Sunlight-Assisted Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes on B-Doped TiO₂: Prediction of Intermediates via Conceptual DFT”, SPASEC-17, Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion, November 11-15, Jacksonville, Florida, USA (2012).
2. Türkten, N., Bayram, S., Özgür, S., Çınar, Z., “A Mechanistic Approach to the Photocatalytic Decolorization of Reactive Red 195 on Boron-Doped TiO₂”, The 10th Chemical Physics Congress, October 10-12, TOBB University of Economics and Technology, Ankara, Turkey, 2012.