

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

**REAKTİF AZO BOYARMADDELERİN TiO₂ YÜZEYİNDE
ADSORPSİYON VE DEKOLORİZASYON REAKSİYONLARININ
KİNETİK İNCELEMESİ**

SİNEM BAYRAM

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

**DANIŞMAN
PROF. DR. ZEKİYE ÇINAR**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REAKTİF AZO BOYARMADDELERİN TiO₂ YÜZEYİNDE
ADSORPSİYON VE DEKOLORİZASYON REAKSİYONLARININ
KİNETİK İNCELEMESİ

Sinem BAYRAM tarafından hazırlanan tez çalışması 23.06.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Zekiye ÇINAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zekiye ÇINAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. A.Neren ÖKTE
Boğaziçi Üniversitesi

Doç. Dr. Nevin SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim dalında, yüksek lisans projesi olarak sunduğum bu çalışmamı, derin bilgi ve deneyimiyle şekillendiren, desteğini ve yardımlarını benden esirgemeyen, çalışmamın her aşamasıyla sabır ve titizlikle ilgilenen, onunla çalıştığım için kendimi şanslı hissettiğim çok saygıdeğer hocam Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmaları sırasında büyük emeği geçen ve deneyimlerini paylaşmaktan çekinmeyen çok değerli Arş. Gör. Ümit Nazlı TÜRK TEN'e, laboratuvar çalışmalarını beraber yürüttüğüm her anımda manevi desteğini yanımda hissettiğim kadim dostum Sezen ÖZGÜR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sadece okul hayatımda değil tüm yaşantım boyunca yanımda oldukları için aileme saygı ve sevgilerimi sunmayı bir borç bilirim.

Haziran, 2014

Sinem BAYRAM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa	
SİMGE LİSTESİ.....	viii	
KISALTIMA LİSTESİ	ix	
ŞEKİL LİSTESİ.....	x	
ÇİZELGE LİSTESİ	xii	
ÖZET.....	xiii	
ABSTRACT	xv	
BÖLÜM 1		
GİRİŞ		
1.1 Literatür Özeti.....	1	
1.2 Tezin Amacı.....	7	
1.3 Bulgular	7	
BÖLÜM 2		
İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ		
2.1 Fenton Prosesi.....	8	
2.2 Foto-Fenton Prosesi	9	
2.3 Ozon/UV Sistemi	9	
2.4 O ₃ /H ₂ /UV Sistemi	10	
2.5 Heterojen Fotokataliz (UV+TiO ₂)	10	
BÖLÜM 3		
HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON		11
3.1 Giriş	11	
3.2 Yarı-İletken Fotokatalizörler	12	
3.2.1 TiO ₂ 'nin Özellikleri ve Genel Kullanımı	13	
3.2.2 TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı.....	15	
3.3 Katıların Sınıflandırılması	16	

3.3.1	Enerji Seviyeleri.....	17
3.3.2	Band Yapıları.....	17
3.3.3	İletkenler.....	18
3.3.4	Yalıtkanlar	18
3.3.5	Yarı-İletkenler	19
3.3.5.1	Öz Yarı-İletkenler	19
3.3.5.2	Safsızlık Yarı-İletkenler	19
3.3.5.2.1	n-Tipi Yarı-İletkenler	20
3.3.5.2.2	p-Tipi Yarı-İletkenler	21
3.3.5.3	Sıvı Fazdaki Yarı-İletkenler	21
3.4	Fotokatalitik Sistem	22
3.5	Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	23
BÖLÜM 4		
ADSORPSİYON		27
4.1	Giriş	27
4.2	Adsorpsiyon İzotermi	28
4.2.1	Langmuir İzotermi.....	28
4.2.2	Freundlich İzotermi	29
4.2.2	Brunauer-Emett-Teller İzotermi.....	30
BÖLÜM 5		
BOYARMADDELER		31
5.1	Giriş	31
5.2	Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	32
5.2.1	Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	32
5.2.2	Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	33
5.2.3	Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	33
5.3	Reaktif Boyarmaddeler ve Genel Özellikleri.....	33
5.3.1	Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı.....	34
5.3.2	Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	35
5.3.2.1	Reaktif Grubun Reaktivlik Derecesine Göre Boyarmaddeler	36
5.3.2.1.1	Yüksek Reaktivliğe Sahip Soğukta Boyayan Boyarmaddeler	36
5.3.2.1.2	Az Reaktivliğe Sahip Sıcakta Boyayan Boyarmaddeler.....	36
5.3.2.2	Kromofor Grubun Yapısına Göre Boyarmaddeler	36
5.3.2.2.1	Metal-Kompleks Azo Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	36
5.3.2.2.2	Formazon Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	36
5.3.2.2.3	Antrakinin Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	37
5.3.2.2.4	Fitalosiyanın Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	37
5.3.2.2.5	Azo Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	37
BÖLÜM 6		
YAPISAL YÖNTEMLER		38
6.1	Giriş	38
6.1.1	Nükleer Hareketler.....	39
6.2	UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi	40
6.3	Kızılötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi	43
6.3.1	Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR).....	47

6.4	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)	47
-----	---	----

BÖLÜM 7

HESAPSAL YÖNTEMLER	51	
7.1	Moleküler Mekanik Yöntemler	51
7.1.1	Giriş	51
7.1.2	Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı	52
7.2	Elektronik Yapı Yöntemleri	55
7.2.1	Giriş	55
7.2.1.1	Schrödinger Denklemi	56
7.2.1.2	Born-Oppenheimer Yaklaşımı	57
7.2.1.3	Varyasyon Teoremi	58
7.2.1.4	Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)	59
7.2.2	Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi	60
7.2.3	Yarı-Ampirik Yöntemler	61
7.2.4	Ab initio Yöntemler	62
7.2.5	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi (DFT)	62
7.2.5.1	Temel Setler	65
7.2.5.2	Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemleri	67

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMA	70	
8.1	Giriş	70
8.2	Kullanılan Maddeler	70
8.2.1	Titanyum Dioksit	71
8.2.1	Titanyum Reaktif Kırmızı (RR195)	71
8.3	Fotoreaktör	73
8.4	Reaktif Kırmızı (RR195)'in Kantitatif Tayini	73
8.5	Deneyler	74
8.5.1	Adsorpsiyon Denemeleri	74
8.5.2	Dekolorizasyon-Degradasyon Denemeleri	75
8.5.3	Ara ürün ve Ürünlerin Belirlenmesi	76
8.5.3.1	GC-MS Analizi	76
8.5.3.2	FTIR Analizi	76
8.6	Hesaplamalar	76
8.6.1	Adsorpsiyon İzotermi	77
8.6.2	Hata Hesapları	79

BÖLÜM 9

KURAMSAL ÇALIŞMA	82	
9.1	Giriş	82
9.2	Kuramsal Yöntemler	82
9.2.1	Moleküler Mekanik Hesaplamaları	82
9.2.2	Moleküler Orbital Hesaplamaları	82
9.2.2.1	Gaussian Programının Çalışma Esası	83
9.2.2.2	Z-Matrisi	83
9.3	DFT Göstergeleri	85

BÖLÜM 10

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
10.1 Giriş	86
10.2 Reaktif Kırmızı (RR195)'in TiO ₂ Üzerindeki Adsorpsiyonu	87
10.2.1 TiO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	87
10.2.2 Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine pH Etkisi	88
10.2.3 Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	89
10.2.4 Adsorpsiyon İzotermi	89
10.3 Dekolorizasyon-Degradasyon Denemeleri	91
10.3.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi.....	91
10.3.2 Dekolorizasyon-Degradasyon Kinetiği	92
10.3.3 TiO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	93
10.3.4 pH Etkisi	95
10.3.5 Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	95
10.4 Ara ürün ve Ürünlerin Belirlenmesi	98
10.3.1 UV-vis Spektrumları	98
10.3.2 FTIR Spektrumları.....	100
10.3.3 GC-MS Analizi.....	103
10.3.4 Degradasyon Mekanizmasının Teorik Belirlenmesi	104
10.4 Sonuçlar	114
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ.....	123

SİMGE LİSTESİ

B	Dönme sabiti
E	Enerji
eV	Elektronvolt
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Band boşluğu enerjisi
G	Serbest enerji
I	Eylemsizlik momenti
J	Dönme kuantum sayısı
η	Global sertlik
s	Titreşim kuantum sayısı
S	Global yumuşaklık
ν_0	Temel titreşim frekansı
$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
λ	Dalgaboyu
Δ	Fark

KISALTMA LİSTESİ

AOP	İleri Oksidasyon Teknolojileri
BET	Brunauer-Emmett Teller
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
e^-	Elektron
$e^-_{IB}/h\nu_{VB}$	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^+_{VB}	Boşluk
$h\nu$	Fotonun Enerjisi
IR	Kızılötesi Işık
İB	İletkenlik Bandı
RR195	Reaktif Kırmızı
pzc	Sıfır Yük Noktası
UV	Morötesi Işık
UV-vis	Görünür Işık
VB	Valens Bandı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1	TiO ₂ 'nin kullanım alanları 14
Şekil 3.2	Kristal yapıları (a) Anataz (b) Rutil (c) Brokit 16
Şekil 3.3	Enerji seviyelerine göre iletken, yarı-iletken, yalıtkan 18
Şekil 3.4	Öz yarı-iletkenin band boşluğu enerjisi 19
Şekil 3.5	(a) Arsenik içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri 20 (b) Germanyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu 20
Şekil 3.6	(a) Bor içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri 21 (b) Germanyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu 21
Şekil 3.7	Küresel yarı-iletken partikülü 22
Şekil 5.1	Reaktif boyarmaddelerin karakteristik yapısı 34
Şekil 5.2	Azo grubuna ait reaktif boyarmadde yapısı 37
Şekil 6.1	Madde tarafından absorplanan ışın 40
Şekil 6.2	Basit bir UV-görünür bölge spektrometresi 41
Şekil 6.3	Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı 42
Şekil 6.4	(a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu 45 (b) Bir titreşim-dönme spektrumundaki Q dalı 45
Şekil 6.5	Basit bir IR absorbands spektrometresi 46
Şekil 6.6	GC-MS cihazının basit bir gösterimi 48
Şekil 6.7	GC-MS cihazı 50
Şekil 8.1	RR195'in molekül yapısı 72
Şekil 8.2	RR195'in UV-vis spektrumu 72
Şekil 8.3	Fotoreaktör şekli 73
Şekil 8.4	RR195'in konsantrasyon – absorbands grafiği 74
Şekil 9.1	Etilen molekülünün Z-matrisi 84
Şekil 10.1	Adsorpsiyon kapasitesi üzerine TiO ₂ konsantrasyonunun etkisi 87
Şekil 10.2	Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi 88
Şekil 10.3	RR195'in başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyonuna etkisi 89
Şekil 10.4	Langmuir izotermi 90
Şekil 10.5	Freundlich izotermi 91
Şekil 10.6	RR195'in dekolorizasyon-degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi 92
Şekil 10.7	RR195'in fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyonu 93
Şekil 10.8	TiO ₂ konsantrasyonunun RR195'in dekolorizasyon-degradasyonuna Etkisi 94
Şekil 10.9	Farklı pH değerlerinin RR195'in dekolorizasyon-degradasyonuna Etkisi 95
Şekil 10.10	RR195'in başlangıç konsantrasyonunun dekolorizasyon-degradasyonuna etkisi 96

Şekil 10.11 Görünür hız sabitinin RR195'in başlangıç konsantrasyonunun tersine karşı Grafiği.....	98
Şekil 10.12 RR195'in UV-vis spektrumu.....	99
Şekil 10.13 RR195'in tautomerik formları	99
Şekil 10.14 RR195'in FTIR spektrumları (a:RR195,b:RR195+TiO ₂).....	101
Şekil 10.15 RR195'in FTIR spektrumları (c:40 dk,d:120 dk,e:300 dk)	102
Şekil 10.15 RR195'in optimize yapısı ve numaralandırma sistemi	105
Şekil 10.15 RR195'in fotokatalitik degradasyonu için olası reaksiyon yolları	111

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1 Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar	32
Çizelge 6.1 Moleküler hareketler.....	40
Çizelge 8.1 TiO ₂ 'nin özellikleri.....	71
Çizelge 8.2 İzoterm türünün belirlenmesi.....	78
Çizelge 9.1 Etilen molekülünün Z-matrisi.....	84
Çizelge 10.1 RR195'in başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	97
Çizelge 10.2 RR195'in 1000 cm ⁻¹ ve 2000 cm ⁻¹ arasındaki spektrumu	103
Çizelge 10.3 RR195'in GC-MS ürünleri	104
Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri	106
Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı).....	107
Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı).....	108
Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı).....	109
Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı).....	110

REAKTİF AZO BOYALARIN TiO_2 YÜZEYİNDE ADSORPSİYON VE DEKOLORİZASYON REAKSİYONLARININ KİNETİK İNCELEMESİ

Sinem BAYRAM

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

Tekstil endüstrisinden bırakılan atık suların büyük bir kısmını azo boyarmaddeler meydana getirmektedir. Azo boyarmaddeler, oluşturdukları kovalent bağlar ile elyafa sıkıca bağlanma özelliklerinden dolayı reaktif boyarmaddelerin en yaygın kullanılan grubudur. Reaktif azo boyarmaddeler, degrade olmalarını zorlaştıran reaktif gruplarla birleşmiş iki aromatik halkaya bağlı bir veya daha fazla ($-N=N-$) azo bağı ile karakterize edilirler. Azo boyarmaddeler, aerobik degradasyona karşı dirençlidir ve degradasyon ürünleri son derece kanserojenik etki göstermektedir. Klasik arıtma yöntemleri, boyarmaddeleri atık sulardan uzaklaştırmada yetersiz kalmaktadırlar ya da boyarmaddeleri bir fazdan diğer bir faza taşıyarak ikincil bir kirlenmeye neden olmaktadır. Bu nedenle, çevre kirliliğine yol açan ve insan sağlığı için tehdit oluşturan boyarmaddelerin sudan uzaklaştırılıp, zararsız bileşiklere dönüştürülmesinde alternatif bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır. Atık sulardaki boyarmaddelerin dekolorizasyonu için alternatif bir yöntem olan TiO_2 fotokatalizi, TiO_2 partiküllerinin UV ışığı ile aydınlatılması sonucu çok yüksek derecede reaktif olan hidroksil radikalleri ve yük boşluklarının oluşmasına dayanır. Bu çalışma, reaktif ve sentetik Reaktif Kırmızı 195 (RR195) azo boyarmaddesinin adsorpsiyonunu ve fotokatalitik degradasyonunu içermektedir. Fotokatalitik degradasyon reaksiyonları sabit sıcaklıkta, süresiz tip bir fotoreaktörde, UV-A ışığı altında ticari TiO_2 Degussa P25 fotokatalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemek için başlangıç pH değeri, boyarmadde konsantrasyonu, adsorban konsantrasyonu gibi farklı parametreler

kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermiyle analiz edilmiştir. Degradasyon reaksiyonlarında, reaksiyon karışımından alınan örnekler UV-vis spektroskopisi, FT-IR ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Hedef molekülün degradasyon reaksiyonuna Yoğunluk Fonsiyoneli Yöntemi (DFT) uygulanmış ve reaktivite tanımlayıcıları DFT/B3LYP/6-31G* ile hesaplanmıştır. Sonuç olarak, •OH radikali saldırısı için molekülün reaktif bölgeleri belirlenmiş, DFT hesapları ile deneysel FT-IR ve GC-MS analizlerinin sonuçları birleştirilerek reaksiyon mekanizması öngörülmüştür.

Bu çalışmanın sonuçları TiO₂/UV fotokatalizi, tekstil endüstrisindeki seyreltik atık sular için bir arıtma metodu olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Azo-boyarmaddenin dekolorizasyon-degradasyon deneylerinde optimum koşullarını belirlemek için adsorban konsantrasyonu, pH, boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler belirlenmiştir. TiO₂'in adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla azo-boyarmaddenin sulu çözeltisinin farklı pH değerlerinde denemeler yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon pH 3 değerinde elde edilmiştir. Dekolorizasyon-degradasyon hızı Langmuir eşitliği ile modellenmiştir. 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 sülfö ve karbonil grupları ile gerçekleşirken; dekolorizasyonun kromofor grubundaki -N=N- çifte bağlarının kırılmasıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Kırmızı 195, adsorpsiyon, heterojen fotokatalitik degradasyon, TiO₂, Kavramsal Yoğunluk Fonsiyoneli Teorisi (DFT) , DFT reaktivite göstergeleri

ABSTRACT

A KINETIC STUDY OF THE ADSORPTION AND DECOLORIZATION REACTIONS OF AZO DYES

Sinem BAYRAM

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. Thus, there is a need to develop new methods to remove such hazardous dyes from water, converting them to harmless compounds. This study deals with the adsorption and photocatalytic degradation of Reactive Red 195 (RR195), a reactive synthetic dye chosen as the representative member of azo dyes. The reactions were carried out in a constant temperature batch-type photoreactor using commercial TiO₂ as the photocatalyst under UV-A light irradiation. The effects of various parameters such as initial pH, concentration of dye and concentration of adsorbent were examined in order to find the optimum conditions. The data obtained from adsorption experiments were analyzed by the Langmuir and Freundlich adsorption models. 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 FT-IR and GC-MS analyses.

The results of the study suggest that TiO₂/UV photocatalysis may be used as a method for treatment of diluted wastewaters in textile industries. The effects of various parameters such as catalyst loading, pH and initial concentration of the azo-dye on decolorisation-degradation experiments were determined. 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.

Key words: Reactive Red 195, adsorption, heterogeneous photocatalytic degradation, TiO₂, Conceptual Density Functional Theory (DFT), DFT reactivity descriptors.

1.1 Literatür Özeti

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar [1]. Sulardaki boyarmaddeler gibi birçok organik kirleticileyi uzaklaştırmak için 1976 yılından itibaren, literatürde “Heterojen Fotokatalitik Degradasyon” adında alternatif bir yöntem kullanılmaktadır [2], [3], [4]. Yöntem, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla düşük enerjili UV-A ışığının ve yarı-iletkenlerin bir arada kullanılması ilkesine dayanmaktadır. Yeryüzünde bulunan nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde güneş ışığı doğal arıtma olarak kullanılır. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatarak CO₂, H₂O gibi zararsız ürünleri meydana getirir [5]. Heterojen Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmiştir.

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi en çok su tüketiminin olduğu bölümdür. Dünya genelinde yaklaşık olarak 10.000 türde boyarmadde ve pigment üretimi olmaktadır ve üretilen 450.000 ton organik maddenin %11'i üretim ve uygulama süreçlerinde atık su olarak ekosisteme bırakılmaktadır [6]. Ekosistemdeki atık sular estetik kirlenmeye ve su yaşamında düzensizliğe neden olduğu için suyun kalitesini arttırmak amacıyla tehlikeli atıklara karşı birçok ülkede katı düzenlemeler uygulanmaktadır. Bundan dolayı Kasım 1996'dan itibaren uluslararası çevre standartları (ISO) daha katı kurallar getirmiştir [7]. Azo grup içeren reaktif boyarmaddeler üstün performanslarından dolayı son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddelerin yapısında bir ya da birden fazla azo (-N=N-) grubu bulunmaktadır ve bu grup boyarmadde yapısındaki aromatik halkalara bağlanmaktadır [8]. Bu boyarmaddelerin çoğu toksik ve kanserojenik etki yarattığından endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması çevre problemlerinden biri haline gelmiştir. Boyarmadde içeren atık sular için etkili arıtma teknolojileri geliştirilip

uygulamalar yapılmıştır; ancak atık su içerisindeki boyarmaddeleri tamamen yok edici tek bir çözüm olmamıştır [9]. Boyarmaddenin yarattığı kirliliği yok etmek amacıyla adsorpsiyon, flotasyon, biyodegradasyon, geri-osmoz, klorlama, ozonlama gibi çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Ancak bahsedilen bu yöntemler boyarmaddeleri tamamen yok edemezken bunun yerine boyarmaddeyi bir fazdan başka bir faza taşıyarak ikincil bir kirlilik sorunu yaratmaktadır [8].

Su arıtımında kullanılan fotokatalitik ve fotokimyasal yöntemler, su içerisinde çözünmüş ya da çözünmemiş organik kirleticilerin parçalanmasında oksidatif degradasyon için imkan vermektedir. Hidroksil radikalleri gibi güçlü oksitleyici türler içeren bu yöntem “İleri oksidasyon yöntemleri (AOP)” adını almaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri istenmeyen organik kirleticileri parçalamak için etkili bir teknoloji yaratmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri arasında yer alan heterojen fotokataliz birçok türde organik kirleticinin degradasyonunda etkili sonuçlar vermiştir [10]. Bugüne kadar yapılan çalışmalar arasında heterojen fotokatalizde en çok kullanılan fotokatalizör TiO_2 'dir. Diğer yarı-iletkenlere göre kimyasal ve biyolojik açıdan inerttir, fotokatalik olarak kararlı bir yapıya sahiptir, üretimi ve kullanımı basittir, katalizli reaksiyonlarda etkindir, ticari yönden uygun, çevre ve insan sağlığı açısından herhangi bir risk taşımamaktadır. Tüm bu avantajlarıyla beraber TiO_2 geniş bir band boşluğuna (3.2 eV) sahip olduğu için düşük enerjili UV-A ışığı altında aktivite gösterebilmektedir [11]. Böylece yarı-iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturulur. İletkenlik bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklar TiO_2 yüzeyine geç ederek $O_2/OH^-/H_2O$ molekülleri ile kimyasal adsorpsiyon gerçekleştirir. $\bullet O_2^-$, $\bullet HO_2$, $\bullet OH$ radikalleri gibi reaktif oksijen türleri meydana getirirler. Bu yolla organik kirleticilerin fotodegradasyonu gerçekleştirilir [10].

Günümüze dek incelenen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları değişik fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 ince bir film şeklinde kullanılarak hareketsiz faz haline getirilmiştir [12], [13]. Bazılarında ise, sisteme partikül halinde ilave edilerek suspansiyonlarda çalışılmıştır [14], [15], [16]. Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan suspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır. Son yıllarda; fotokatalitik degradasyona ilişkin yapılmış olan çalışmalar yöntemin sulardan eser miktardaki organik maddelerin uzaklaştırılması için uygulanabilir bir yöntem

olduğunu göstermektedir [17], [18]. Pek çok değişik organik madde ile çalışılmasına karşın, fotokatalitik degradasyon araştırmaları büyük ölçüde aromatik maddelerin degradasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır.

Belessi ve çalışma arkadaşları [19] sentezledikleri TiO₂ üzerinde Reaktif Kırmızı 195'in (RR195) sulu çözeltideki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Deneyselde optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemek için pH, boya konsantrasyonu, adsorban konsantrasyonu gibi parametreler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uygunluk gösterdiğini kanıtlanmışlardır ve %100 dekolorizasyon gözlemlemişlerdir. Asidik ortamda; pozitif yüklenen titanyum dioksit yüzeyi ve negatif yüklenen anyonik RR195 arasında elektrostatik çekimin arttığını belirtmişlerdir.

Anataz/brokit TiO₂'i kullanarak UV-A ışığı altında Reaktif Kırmızı (RR195)'in fotokatalitik degradasyonunu gerçekleştiren Belessi ve çalışma arkadaşları [20] fotokatalitik süreci etkileyen temel parametreleri de incelemişlerdir. Merkezi bileşim dizayn modeli ve yüzey yanıt metodunu kullanarak substrat konsantrasyonunu ve katalizör kapasitesini hesaplamışlardır. Analiz varyans değerini R²=0,9947 olarak belirlemişlerdir ve böylece deneysel verilerin birinci dereceden regresyon modeli (2FI) ile uyum sağladığını tespit etmişlerdir. Anataz/brokit TiO₂'in boyarmaddeyi uzaklaştırma etkisinin Degussa P25'in boyarmaddeyi uzaklaştırma etkisi ile hemen hemen aynı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Muruganandham ve Swaminathan [21] Reaktif Orange-4 (RO-4) maddesinin TiO₂ P25 (Degussa)/UV sistemiyle fotokatalitik degradasyonunu ve dekolorizasyonunu incelemiş olup çözelti pH'sının değişimi ile TiO₂ yüzeyindeki boya adsorpsiyonunda önemli değişimlerin meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Dekolorizasyon ve degradasyon sırasında farklı katalizörler (ZnO, SnO₂, CdS, Fe₂O₃) kullanılmış ve TiO₂-P25'i en aktif fotokatalizör olarak belirlemişlerdir. Diğer bir çalışmalarında ise yine RO-4 boyasında TiO₂-P25 Degussa kullanarak boyanın tamamen degrade olduğunu ispatlamışlardır. Araştırmaları sonunda fotokatalitik etki ile boyanın %70, fotokimyasal etki (H₂O₂) ile boyanın %57 oranlarında parçalandığını bulmuşlardır.

Gupta ve çalışma arkadaşları [22] tartrazin boyarmaddesinin TiO₂/UV sistemde fotokatalitik degradasyonunu araştırmış ve katalizör konsantrasyonu, boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık gibi degradasyon hızına etki eden faktörleri incelemişlerdir.

Degradasyon ve dekolorizasyon kinetiğinin birinci mertebeden reaksiyon kinetiğine uyduğunu belirlemişlerdir. Atık su kalitesini belirlemek için işlem öncesi ve sonrasında kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) ölçümleri yapılmıştır. İşlem sonrasında değerlerde önemli bir azalma görüldüğünden sulu çözeltiden tartrazinin uzaklaştırılmasında kullanılan TiO_2/UV sisteminin etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Çınar ve Kılıç [23] tarafından yapılan bu çalışmada standart kirletici olarak seçilen 4-klorofenolün TiO_2 fotokatalizörü kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları ve başlıca ara ürünlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Reaktanların geometri optimizasyonları, radikal ürünler, ilk reaktif ve geçiş konumu kompleksleri tüm olası reaksiyon yolları için tespit edilmiştir. Tüm hesaplamalar B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G* temel setinin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplamaların sonuçlarına dayandırılarak bütün olası reaksiyon yollarının reaksiyon hızları Geçiş Konumu Teorisi ile hesaplanmıştır.

Çınar, Bekbolet ve çalışma arkadaşları [24] dinitronaftalen izomerlerinin fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları ve mekanizmasını belirleyebilmek için kuantum mekaniksel hesaplamalar ile birlikte izomerlerin reaktivitelerini yorumlayabilmek için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'ni (DFT) kullanmışlardır. Dinitronaftalen izomerlerinin fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları TiO_2 P25 fotokatalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon hızları arasındaki farklılığın açıklanmasında reaktivite göstergeleri belirlenmiştir. Moleküler özellikler, bileşiklerin geometri optimizasyonu B3LYP/6-31G* seviyesinde bulunan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile yapılmıştır. Global sertlik, yumuşaklık, Fukui fonksiyonları, lokal sertlik-yumuşaklık ve lokal yumuşaklık farkları hesaplanmıştır.

Çınar ve çalışma arkadaşları [25] tarafından yapılan başka bir çalışmada ise yarı-sentetik bir antibiyotik olan Cefazolin'in fotokatalitik degradasyonu azot ile katkılandırılmış TiO_2 suspansiyonunda ve TiO_2 P25 suspansiyonunda UV ışığı ve güneş ışığı altında olmak üzere ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. UV/ TiO_2 sisteminde Cefazolin % 53 oranında degrade olurken azot katkılı TiO_2 üzerinde Cefazolin'in % 76 oranında degrade olduğu bulunmuştur. Bu oran güneş ışığı altında gerçekleştirilen denemelerde % 80'e ulaşmıştır. Cefazolin'in fotokatalitik degradasyon reaksiyonları HPLC ve FT-IR analizleri ile takip edilmiş fotokatalitik degradasyon mekanizmasının belirlenmesinde DFT göstergeleri kullanılmıştır.

Dutta ve arkadaşları [26] reaktif boyalarla kirletilmiş atık suların arıtılması üzerinde TiO_2 (%99 anataz) ile çalışmışlardır. Reaktif boyaya ait azo bağının ($-\text{N}=\text{N}-$) TiO_2 üzerinde UV ışığı varlığında kırıldığını ve bazı renksiz ara ürünlerin oluştuğunu, oluşan ara ürünlerin de daha fazla oksidasyonla zehirsiz son ürünü oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Ancak ara ürünlerin neden olduğu zehirlenmeden dolayı her dönüşümden sonra fotokatalizör aktivitesinin azaldığını belirlemişlerdir.

Kondarides ve çalışma arkadaşları [27] Asid Orange 7 (AO7) azo boyarmaddesinin sulu TiO_2 suspansiyonunda fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. AO7 boyarmaddesinin degradasyon reaksiyonları ve bu reaksiyonlara ait ara ürün ve ürünler GC-MS, FT-IR ve UV-vis spektroskopisi gibi çeşitli teknikler kullanılarak araştırılmıştır.

Çınar ve çalışma arkadaşları [17] 3-aminofenolün fotokatalitik degradasyon kinetiğini deneysel ve teorik çalışmalar ile araştırmışlardır. Denemeler TiO_2 P25 fotokatalizörü kullanılarak süreksiz-tip bir fotoreaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizör miktarı, 3-aminofenol'ün başlangıç konsantrasyonu ve elektron alıcıları (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve KBrO_3) gibi faktörlerin degradasyon hızı üzerine etkileri belirlenmiştir. Ara ürünlerin tahmini, reaktanların, ürünlerin ve geçiş konumu komplekslerinin geometri optimizasyonları yarı-ampirik PM3 metodu ile gerçekleştirilmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplamaların sonuçlarına dayanarak olası reaksiyon yollarının hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile hesaplanmıştır.

Aguedach ve Brosillon seçtikleri organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunu TiO_2 fotokatalizörü üzerinde ve UV ışık altında gerçekleştirmişlerdir. Degradasyon asidik pH aralığında istenilen etkinliği göstermiş olup degradasyon hızı Langmuir-Hinshelwood denklemi ile modellenmiştir. Deneysel veriler karbon, azot ve kükürt gibi heteroatomların zararsız anorganik bileşiklere (CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} gibi) dönüştüklerini kanıtlamışlardır. Çalışmada kullandıkları silika bağlayıcının rolü vurgulanmış ve silikanın TiO_2 'in sıfır yük noktasını (pzc) düşürdüğünü ve bu nedenle de TiO_2 'in adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Bergamini [29] tarafından yapılan çalışmada seçilen boyarmaddelerin fotokatalitik degradasyonu TiO_2 yüzeyinde UV ışık altında gerçekleştirilmiştir. Dekolorizasyon spektrofotometri yöntemi ile yapılmış olup mineralizasyon DOC analizi ile belirlenmiştir. Fotokatalitik dekolozasyon deneylerinde % 97 verim elde edilmiştir.

Kuo [30] reaktif boyarmaddelerin dekolorizasyonunu TiO_2 film üzerinde ve güneş ışığı altında incelemiştir. Fotokatalik sistemde TiO_2 ile sabitlenmiş film kullanılması boyarmaddenin maksimum dalga boyu, film üzerine adsorbe olma kapasitesi ve boyarmadde çözeltilerinin dekolorizasyonu üzerinde önemli bir etki yarattığı gözlemlenmiştir.

Somayajula ve çalışma arkadaşları [31] Reaktif Kırmızı 195 boyarmaddesinin (RR195) degradasyon ve dekolorizasyonunu, sono-elektrokimyasal oksidasyon tekniklerini kullanarak incelemiştir. Elektrokimyasal uygulama ile %91 dekolorizasyon, sonoelektrokimyasal uygulamayla ise %99 dekolorizasyon gerçekleştirmişlerdir. Farklı elektrolitlerin kullanımının ve ultrasonik şiddetin dekolorizasyon üzerine olan etkisini incelemiştir.

Gül ve çalışma arkadaşları [32] reaktif azo boyarmaddeleri, O_3 ve $H_2O_2/UV-C$ sistemleri ile işleme tabii tutmuşlardır. Boyarmadde konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu, pH parametreleri $H_2O_2/UV-C$ sistemi için optimum şartları bulmada kullanılmıştır.

RR195 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonu, $UV/NaOCl$ ve TiO_2/Sep nanopartikülleri bir arada kullanılarak sulu suspansiyon sistem içinde Karaoğlu ve Uğurlu [33] tarafından incelenmiştir. Katı miktarı, pH, oksidant ve başlangıç konsantrasyon etkisi tüm deneylerde incelenmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) ve maksimum dekolorizasyon sırasıyla %78 ve % 99.9 şeklinde belirlenmiş olup reaksiyon hızlarının görünür birinci mertebeden olduğu saptanmıştır.

Dursun ve Tepe [34] çalışmalarında, düşük maliyetli tarımsal bir ürün olan kurutulmuş karbon-pancar küspesini (DBPC) adsorban olarak kullanarak RR195 boyarmaddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmayı başarmışlardır. Adsorpsiyon dengesini belirleyebilmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerini kullanmışlardır, ve deney sonuçlarının Freundlich modeliyle uyumlu olduğunu belirlemiştir. Gibbs serbest enerji değişimleri (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH^0) ve standart entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca, DBPC üzerinde adsorplanan RR195 boyarmaddesinin adsorpsiyonunun endotermik ve doğada kendiliğinden meydana geldiği gözlemlenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, Reaktif Kırmızı 195 (RR195) azo boyarmaddesinin TiO_2 varlığında adsorpsiyonunu gerçekleştirmek, adsorpsiyon ve dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarının optimum koşullarını belirlemektir. Adsorpsiyonun hangi izoterm modeli ile uyumlu olduğu incelenecektir. Dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarının hız sabitleri tespit edilip reaksiyon kinetiğinin hangi model ile uyumluluk gösterdiği belirlenecektir. Degradasyon reaksiyonlarından elde edilen ara ürün ve ürünler GC-MS ve FT-IR analizleri ile takip edilecektir. RR195'in fotokatalitik degradasyon mekanizmasının tahmini ve reaksiyon merkezlerini belirlemek amacıyla Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) uygulanacaktır. Bu çalışmanın literatürdeki benzer çalışmalarla uyumu tartışılacaktır.

1.3 Bulgular

RR195 azo boyarmaddesinin sulu TiO_2 suspansiyonlarındaki adsorpsiyonu üzerine etki eden faktörler incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. RR195'in adsorpsiyonu asidik şartlarda % 99 oranında gerçekleşmiştir ve RR195'in adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyumluluk göstermiştir. RR195 boyarmaddesinin dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarının hız sabitleri belirlenmiş ve reaksiyon kinetiğinin görünür birinci mertebeden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Degradasyon reaksiyonlarındaki ara ürün ve ürünlerin takibi GC-MS ve FT-IR analizleri ile yapılmıştır. İncelenen RR195 molekülünün en dayanıklı konformerine Kavramsal Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi uygulanmış ve tüm hesaplamalar Gaussian 03 paket programında B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G* temel setinin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

Boyarmadde içeren atık sulara uygulanan klasik arıtma teknikleri (koagülasyon/flokülasyon, membran ayırımı, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon) sadece kirleticinin bir fazdan başka bir faza geçişini gerçekleştirir. Birçok azo boyarmadde aerobik arıtma ile bozunmaz ama dekolorizasyonları bu yöntemle gerçekleştirilebilir. Azot çifte bağının kırılmasıyla sonuçlanan dekolorizasyon işlemi kanserojenik etki gösteren aromatik aminlerin ortaya çıkmasına neden olur. Bu nedenle, boyarmadde molekülünün tamamen yok olması için etkili bir arıtma tekniği gerekmektedir. Klasik arıtma işlemlerine göre güçlü bir alternatif metot olarak karşımıza çıkan “İleri Oksidasyon Teknolojileri (AOP)” atık su arıtılmasında çok iyi sonuçlar vermektedir. İleri Oksidasyon Teknolojileri Fenton, Foto-Fenton (UV/Fenton), Ozon/UV, UV + H₂O₂ + O₃ ve fotokataliz (UV+TiO₂) tekniklerini kapsamaktadır. Tüm bu arıtma işlemleri •OH radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Oksidasyon proseslerinde, •OH radikallerinin yüksek reaktivitelerinden yararlanılarak reaktif kirleticilerin mineralizasyon yolu ile azaltılmaları sağlanmaktadır.

2.1 Fenton Prosesi

Bu yöntem geçen yüzyılda Fenton tarafından bulunan klasik, reaktif bir sisteme dayanmaktadır. Atık su arıtımında birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır. Atık sulardaki herbisit ve fenoller gibi toksik bileşiklerin yok edilmesinde Fenton reaktifinin etkinliği kanıtlanmıştır.

Fenton reaktifinden •OH radikallerinin üretimi Fe²⁺ tuzlarına H₂O₂ ilavesi ile meydana gelmektedir.



Bu yöntemde, $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşabilmesi için özel bir reaktana ve aparata gerek yoktur. Atık su arıtımı için Fenton reaktifi oldukça uygun bir sistemdir. Çünkü demir bol miktarda bulunan ve toksik olmayan bir elementtir, H_2O_2 ise çevre için güvenli ve elde edilmesi kolay bir bileşiktir.

Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye redüksiyonu, pH 2,7 - 2,8 aralığında gerçekleşebilmektedir. Bu şartlarda demir gerçek bir katalizör görevi üstlenebilmektedir.



2.2 Foto-Fenton Prosesi

Fenton belirteci gibi reaktiflerin yanında UV-vis ışığının da kullanılmasıyla organik kirleticilerin degradasyon hızı daha da artırılabilir. 300 nm'den daha yüksek dalga boyuna sahip UV-vis ışığı kullanılması, Foto-Fenton yönteminin verimini arttırmaktadır. Bu şartlarda, Fe^{3+} kompleksinin fotolizi Fe^{2+} oluşumu ile devam eder ve H_2O_2 varlığında Fenton reaksiyonlarını meydana getirmektedir [35].



2.3 Ozon/UV

Kirli, tortulu suların arıtımını, içme suyunun dezenfektasyonunu sağlayan O_3/UV sisteminde, UV ışığı ile ozonun birleşmesi sonucu organik maddelerin sulardan uzaklaştırılması teknik açıdan sağlanmaktadır. İleri oksidasyon tekniklerinden biri olan O_3/UV sistemi geniş bir yelpazedeki organik bileşiklere uygulanabilmektedir. Ozonun absorpsiyon spektrumu 254 nm'de H_2O_2 'den çok daha yüksek bir soğurma bölgesine sahiptir. Bu nedenle, aromatik moleküllerin degradasyonunda daha etkilidir [36].

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi hidrojen peroksiti oluşturur. Hidrojen peroksit ise ozonla ya da UV radyasyonu ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur. Bu durum aşağıdaki denklemlerde ifade edilmiştir [37].



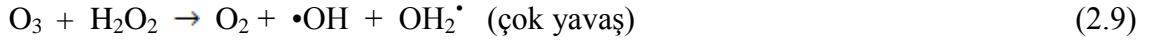


ya da



2.4 O₃ / H₂O₂ / UV Sistemi

Organik bileşiklerin oksidatif degradasyonunu başlatmak için •OH radikalleri en önemli ara ürünlerdir. O₃/ H₂O₂ sistemi ve sisteme ait reaksiyon mekanizması aşağıdaki denklemlerle özetlenmiştir.



Reaksiyon hız sabitleri genellikle 10⁸ ile 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ arasında bulunmaktadır. Bu değerler ozonun organik kirleticilerle meydana getirdiği termal reaksiyonların hızları ile karşılaştırıldığında hidrojen peroksit ilavesi sonucunda •OH radikal üretiminin hızında net bir artış olduğu gözlenmektedir [36].

2.5 Heterojen Fotokataliz (UV+TiO₂)

Heterojen Fotokataliz son 20 yıldır geliştirilmekte olan bir İleri Oksidasyon Tekniğidir. Bu yöntem, düşük enerjili UV-A (λ=320-400 nm) ışığı ile yarı-iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Yöntemin en çarpıcı özelliği başka bir kimyasal madde kullanılmadan •OH radikallerinin üretilmesidir. Hidroksil radikalleri elektrofilik karakterde, seçici olmayan kuvvetli oksitleyici taneciklerdir. Bu nedenle, organik kirletici moleküllere saldırarak parçalanmalarını ve küçük, zararsız moleküllere dönüşmelerini sağlarlar.

HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

3.1 Giriş

“Heterojen fotokatalitik degradasyon”, organik kirleticilerin CO₂, H₂O ve HCl gibi küçük moleküllere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır [2], [3], [38].

Laboratuvar çalışmaları, organik asitler, aminler, fenol türevleri, klorlu alkan ve alkenler ve aromatik bileşikler gibi bir çok organik maddenin yakın ultraviyole ışık ve TiO₂ yarı-iletkeni bir arada kullanılarak degrade edilebileceğini göstermiştir. Günümüze kadar incelenmiş olan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları değişik fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂ ince bir film şeklinde kullanılarak hareketsiz faz haline getirilmiştir [12],[39],[13], [40]. Bazılarında ise, sisteme partikül halinde ilave edilerek süspansiyonlarda çalışılmıştır [17], [18]. Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan süspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır.

Heterojen fotokatalitik yöntem:

- ✓ Yenilenebilir kapasitesi ve kirlilik içermeyen UV enerjisi kullanımıyla yoğun enerji kullanan alışlagelmiş yöntemler için iyi bir alternatif sunar.
- ✓ Kirleticilerin bir ortamdan diğerine transfer edildiği alışlagelmiş işlemlerin aksine zararsız ürünlerin oluşumuyla son bulur.
- ✓ Atık suların olduğu nehirlerdeki çeşitli tehlikeli, bileşiklerin yok edilmesinde kullanılır.

✓ Katı fazdaki (topraktaki) işlemler için uygun olduğu gibi sulu ve gaz fazındaki işlemler için de oldukça uygun bir yöntemdir.

✓ İkincil atık oluşumu minimum düzeydedir

Heterojen Fotokataliz'in uygulama alanları aşağıdaki gibidir.

✓ Renk giderimi ve boyaların imhası

✓ COD'un (kimyasal oksijen ihtiyacının) azalması

✓ Tehlikeli organik maddelerin mineralizasyonu

✓ Tehlikeli anorganik maddelerin imhası

✓ Ağır metallerin işlemleri

✓ Zararlı maddelerin degradasyon işlemleri

✓ Suyun dezenfeksiyonu ve saflaştırılması

✓ Kötü kokulu bileşiklerin imhası

✓ Toprağın zararlı kimyasal maddelerden arındırılması

✓ Kapalı mekanlardaki havanın dezenfeksiyonu ve saflaştırılması

✓ Kansere hücreleri ve virüslerin yok edilmesinde kullanılan etkili bir yöntemdir

[41].

3.2 Yarı-İletken Fotokatalizörler

Yarı-iletkenler (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 gibi) içerdikleri metal atomlarının elektronik yapılarından dolayı ışık destekli redoks uygulamalarına duyarlı davranırlar. Bu durum tam dolu valens bandından ve boş iletkenlik bandından ileri gelmektedir. Işıma ile valens bandındaki elektronlar arkalarında bir boşluk bırakarak iletkenlik bandına geçerler. Bu elektron-boşluk çiftleri yeniden birleşebilirler ya da ayrı ayrı başka moleküllerle etkileşebilirler. Oluşan boşluklar çözültideki elektron vericilerle reaksiyona girebildikleri gibi hidroksil iyonlarıyla da reaksiyona girerek hidroksil radikali (oksidasyon potansiyeli 2.8 Volt) ya da süperoksit anyon radikali gibi çok güçlü oksitleyici türler meydana getirebilirler. Diğer bir deyişle yarı-iletken fotokatalizörler, iletkenlik bandı ve valens bandının bir band boşluğuyla (enerji boşluğu) ayrılmış maddelerdir. Yarı-iletken bir molekül band boşluğunun enerjisine eşit

ya da bu enerjiden daha büyük bir enerjiye sahip bir foton absorpladığı zaman valens bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına çıkarlar ve böylece yük taşıyıcılar meydana gelir.

Işık ile uyarılmış reaksiyonlarda kullanılan tüm yarı-iletkenler arasında, en yaygın yarı-iletken fotokatalizör titanyum dioksittir [42], [43]. Görünür ışıkta aktif olmama gibi bir dezavantaja sahip olsa da TiO_2 UV bölgede aktiftir. Diğer yarı-iletkenlere göre kimyasal ve biyolojik açıdan inerttir, fotokatalik olarak kararlı bir yapıya sahiptir, üretimi ve kullanımı basittir, katalizli reaksiyonlarda etkindir, ticari yönden uygun, çevre ve insan sağlığı açısından herhangi bir risk taşımamaktadır [44].

3.2.1 TiO_2 'nin Özellikleri ve Genel Kullanımı

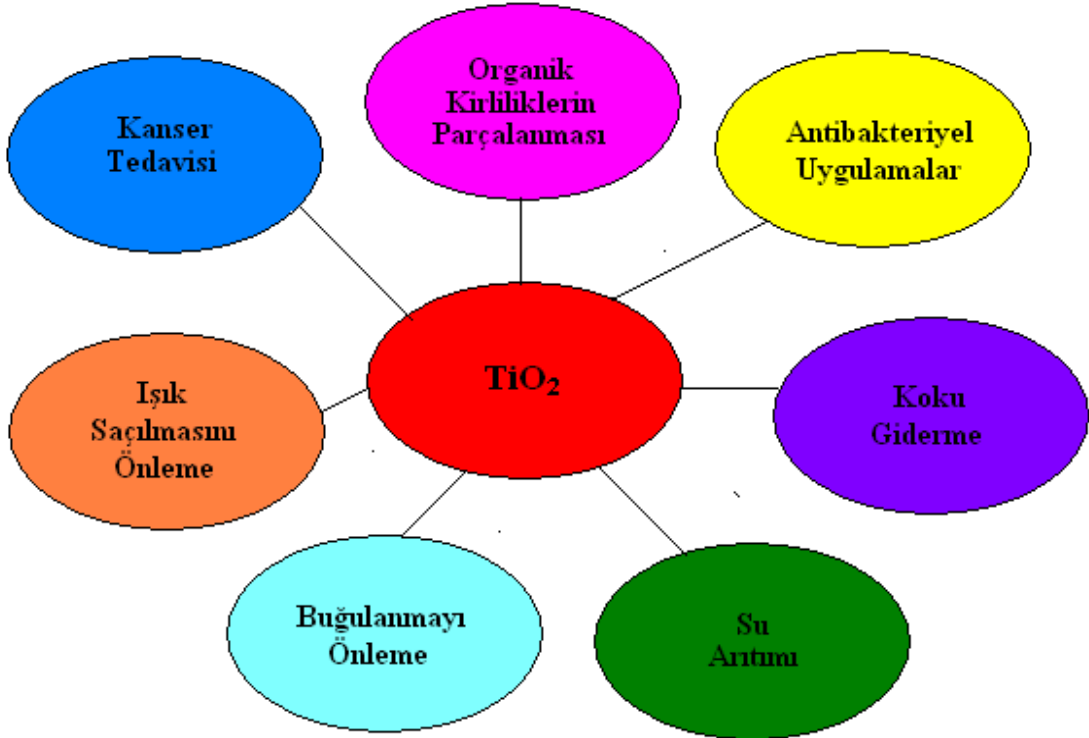
Titanyum dioksit geçiş metal oksit ailesine ait bir üyedir. 20. Yüzyıl başlarında, beyaz boyada zehirli oksitlerin yerine TiO_2 kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri gibi ürünlerde) sektörlerinde kullanılır [45].

Fujishima ve Honda'nın, 1972 yılında, TiO_2 elektrotlarında suyun fotokatalitik ayrışması üzerinde yaptıkları çalışmadan sonra, TiO_2 heterojen fotokatalitik reaksiyonlarda yarı-iletken fotokatalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde TiO_2 ucuzluğu, kararlı yapısı, kimyasal maddelere dayanıklılığı ve sudaki organik kirleticileri UV ışın altında oksijen, su ve CO_2 gibi zararsız bileşiklere parçalayabilmesi nedeniyle en çok kullanılan yarı-iletkenidir. TiO_2 yarı-iletkeninin diğer yarı-iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitesini sınırlayan üç önemli eksikliği mevcuttur. İlk olarak, fotokatalizör partiküllerinin adsorbe edebilme özelliğinin düşük olması nedeniyle pek çok organik kirleticinin degradasyon hızları pratik açıdan kullanıma elverişli olamayacak kadar yavaştır. İkincil olarak, TiO_2 geniş band boşluğuna sahip olduğundan (3,2 eV) solar spektrumun çok az bir kısmı (%5) absorplanabilmektedir. TiO_2 sadece UV ışığı ile uyarılır, görünür ışık altında aktif değildir. Son olarak da partikülde yük dağılım mesafesinin kısa oluşu nedeniyle, e^-/h^+ birleşim hızı oldukça fazladır. Bu nedenle, TiO_2 'in optik absorpsiyonunu genişleterek, görünür bölgede UV ışığı yerine güneş ışığı kullanılması ile ilgili son yıllarda birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda, yük taşıyıcılar arasındaki mesafenin arttırılması ile fotokatalitik aktivite de arttırılmaktadır [46].

Fotokatalizör olarak TiO_2 ' nin genel olarak kullanıldığı alanlardan bazıları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

TiO_2 fotokatalizörler, bakterilerin yok edilmesinde de kullanılabilir. Bu özelliğinden dolayı bakteri ve mikroplardan kendi kendini temizleme özelliğine sahip "antibakteriyel yüzeyler" hazırlanabilmektedir. Bu tür ilk çalışmalar E. Coli süspansiyonu ile yapılmıştır [47], [48], [49], [50], [51]. Çalışmalarda TiO_2 kaplı olmayan yüzeyin belirli bir süre ışınlanmasından sonra, bakterilerin sadece % 50' si yok olmuşken, TiO_2 kaplı yüzeyde bakterilerin tamamı yok olmuştur. TiO_2 kaplı yüzeylerde, bakterilerin yok olma hızı, büyüme hızından daha fazladır. Bu tür kaplanmış yüzeyler, sağlık koşullarını iyileştirmek için hastanelerde, okullarda, evlerde, mutfak ve banyo yer döşemelerinde kullanılmaktadır.



Şekil 3.1 Titanyum dioksitin kullanım alanları

Pigment endüstrisinde, TiO_2 , yüksek kırılma indeksi (2,6-2,9) değerine sahip olması nedeniyle mat boyaların elde edilmesini sağlar. Bu yüzden de boya endüstrisinde çok fazla kullanılmaktadır. Bu boyalar, korunması gereken birçok yüzeyin boyanmasında kullanılmaktadır. Örneğin, otomobillerin dış yüzey boyalarında ve plastik aksamalarında TiO_2 bulunmaktadır. TiO_2 birçok polimerik matriks içerisinde kolayca dağılabildiği ve birçok vinil yapı malzemesi ile birleşebildiği için koruma özelliği gösterir. Kullanılan

TiO₂ nano boyutta ise, boyanın performansı daha da artmakta ve daha farklı özellikler kazanmaktadır. Örneğin boya içerisindeki çözücülerin azalması sağlanarak çevre için daha az zararlı boyalar elde edilebilmektedir. Hidroksil radikalleri, uçucu organik bileşiklerin (VOC) moleküler bağlarını parçalama etkisi gösterirler. Böylece, büyük moleküllü organik gazlar, insanlar için zararlı olmayan küçük ve zararsız moleküllere dönüşür. Bu da kirli havanın temizlenmesini kolaylaştırır. Atmosferde bulunan sigara kokusu, formaldehit, azot dioksit, benzen ve diğer birçok hidrokarbon molekülleri bu şekilde parçalanabilmektedir.

TiO₂ içeren hava temizleyiciler duman ve kir, bakteri, virüs ve zararlı gazların (NO_x) oluşumunu engelleyebildiği gibi havadaki serbest haldeki bakterilerin yakalanmasını da sağlamaktadır. Atmosferde bulunan kloroflorokarbonlar (CFC), sera gazları, azot ve sülfür bileşikleri güneş ışınının etkisiyle, zararsız türlere dönüşürler. Bu etkinin artırılabilmesi için tünel lambaları, evlerde ya da sigara içme odalarında kullanılan lambaların TiO₂ ile kaplanması çalışmaları başlatılmıştır.

Lotus Nano (TM) yüzey dokuma teknolojisi ve fotokataliz teknolojisi kullanılarak kendi kendini temizleyen kumaş üretilmiştir. Kumaşta kullanılan teknolojinin etkisini artırmak için, lotus çiçeğinin biyotaklidi ve nano titanyum dioksit kaplama tekniği birleştirilmiştir. Lotus yaprağı nano yapısı ve nano titanyum dioksit kaplama ile üretilen dokuma; leke, kir, koku, bakteri, zararlı gazlar, su ve yağ kirlenmelerini parçalamakta ve kumaşı korumaktadır. Kendini temizleyen kumaşın daha az sıklıkta yıkanma ihtiyacı nedeniyle, çevrenin deterjan ve temizlik kimyasalları ile kirlenmesi de önlenmiş olmaktadır [52].

TiO₂ insan vücuduyla uyumlu bir madde olduğu için biyomalzeme olarak da kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda ışıklandırılmış TiO₂ film elektrodu ve ışıklandırılmış TiO₂ süspansiyonunun kanserli hücreler üzerinde çoğalmayı önleyen etki gösterdiği tespit edilmiştir [53], [54], [55], [56].

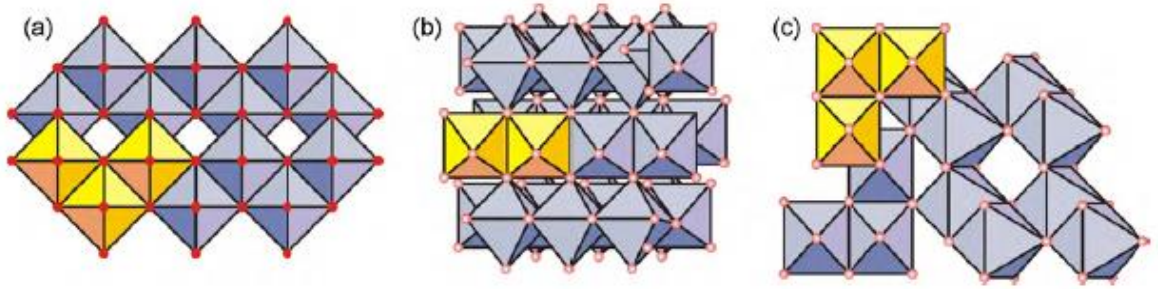
3.2.2 TiO₂'nin Kristal Yapısı

Titanyum dioksit (TiO₂) ya da titanya kimyasal yapısının karalılığı, biyolojik yönden uyumluluğu, fiziksel, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı iyi bilinen ve iyi incelenmiş bir materyaldir. Titanyum dioksit; rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç tane

kristal yapıya sahiptir. Bu üç kristal yapı arasındaki fark, oktahedral yapılarındaki değişimden ve oktahedral zincirlerinin bağlanma şekline gelmektedir.

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. TiO_2 'nin kristal yapıları Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Rutil formunda TiO_6 , oktahedron zincirler bir kenar paylaşarak eksen boyunca yapıya bağlanmışlardır. Bu zincirler, oksijen atomlarının köşelerinden birbirine bağlanarak 3 boyutlu bir yapı oluşturmaktadır. Anataz formunda, TiO_6 oktahedronlarının, sekiz komşusu vardır. Bunlardan dördü kenarları dördü de köşeleri ortaklaşa kullanarak bağlanmışlardır.

Anatazın fotokatalitik aktivitesi, rutilden daha fazladır ve 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 böylece oksidasyon reaksiyonu hızlanır.



Şekil 3.2 Kristal yapıları ; (a) Anataz, (b) Brokit, (c) Rutil

750 °C'de brokit kristali veya 915 °C'de anataz kristali yeniden düzenlenerek monotropik rutil kristalini oluşturduğu için rutil termodinamik olarak karşılaştırıldığında daha kararlıdır [44], [45].

3.3 Katıların Sınıflandırılması

Katılar elektriksel iletkenliklerine göre iletkenler, yalıtkanlar ve yarı-iletkenler olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Bütün katılar elektron içermektedir ve bir elektrik akımına maruz kaldıklarında içerdikleri elektronlar sayesinde herbiri elektriksel alanda farklı davranış sergilemektedir. Çünkü her katının enerji bantlarında elektronlar farklı düzenlenmiştir. Bir katının enerji bandındaki yasaklı bölgeler *enerji boşlukları* ya da *band boşlukları* şeklinde adlandırılmaktadır. Başka bir ifadeyle, band boşluğu,

iletkenlik bandının en düşük enerjili noktası ile valens bandının en yüksek enerjili noktası arasındaki farktır [57].

3.3.1 Enerji Seviyeleri

Her yörünge üzerindeki elektronlar hareketleri sebebiyle belirli bir enerjiye sahiptir. Herhangi bir yolla elektronlara sahip oldukları enerjinin üzerinde bir enerji uygulanırsa, yörüngedeki bir elektron bir üst yörüngeye geçer. Uygulanan enerji ile valens bandındaki elektron iletkenlik bandına geçerek katıya iletkenlik özelliği kazandırır. Katının elektronlarını uyarmak için kullanılabilen enerji türleri elektrik enerjisi, ısı enerjisi, ışık enerjisi, elektron bombardımanı ve manyetik alan etkisi olabilir.

Her katı farklı enerji seviyesine sahip olduğu için, katının valens elektronlarını serbest hale geçirecek enerji türleri de katının elektronik yapısına göre değişmektedir. Bu nedenle iletken katılarda valens elektronlarını serbest hale geçirmek için enerjiye ihtiyaç yoktur. Yarı-iletken katılarda valens elektronlarını serbest hale geçirmek için enerjiye gereksinim duyulurken yalıtkan katılarda bu enerji miktarı çok daha fazladır.

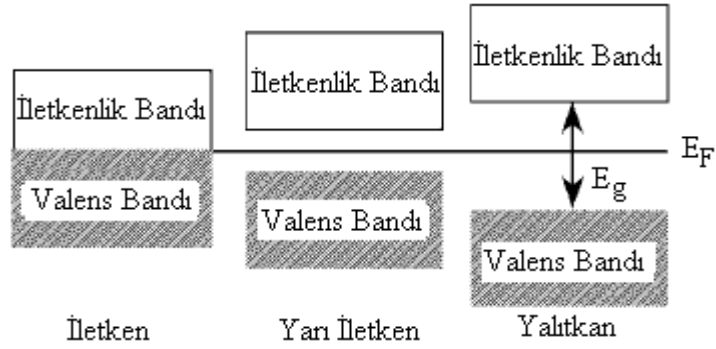
3.3.2 Bant Yapıları

Katılar yapılarında sayısız elektron içermektedir. Elektronlar valens ya da merkez elektronları olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar. Valens elektronları güçlü bağ elektronlarına ve en yüksek değerdeki baş kuantum sayısına sahiptir.

Bir katıda bulunan çok sayıdaki elektrondan dolayı aynı zamanda çok sayıda elektronik enerji seviyesi, moleküler orbital bulunur ve bunlar üst üste gelerek devamlı bandları meydana getirirler. Enerjileri farklı olan bu bandlar, katının elektronik band yapısını oluştururlar. Katının elektronik band yapısı valens bandı ve iletkenlik bandı olmak üzere iki tanedir. Valens bandının ve iletkenlik bandının enerji durumları, katının elektriksel ve optik özelliklerini belirlemede kullanılır.

Kristal yapıdaki katılarda elektronların bulunduğu valens bandı düşük enerjiye sahip olup iletkenlik bandının enerjisi çok daha fazladır. Atomdaki iyonik yükler ve kimyasal bağ yapımındaki elektronların hepsi valens bandında yer almaktadır. İletkenlik bandı izinli elektronik geçişleri içermektedir bundan dolayı elektronlarla dolu değildir. Katıların elektronik özellikleri iletkenlik bandı ve valens bandı arasındaki yasaklı bölgenin boyutuna bağlıdır.

İletkenlerin, yarı-iletkenlerin ve yalıtkanların en basit tanımı Şekil 3.3 ile yapılabilir. 0 K’de dolu elektronik halin en yüksek enerjisi Fermi düzeyi (E_F) olarak adlandırılır. 0 K’de elektronlarla dolu tüm haller Fermi düzeyinin altında yer alırken elektron bulunmayan haller ise üzerinde yer almaktadır. Elektronun dolu bandtan boş banda uyarılarak geçmesi ile uyarılmış konfigürasyon meydana gelir ve böylece iletkenlik bandında oluşan elektron yokluğuna “boşluk” denir. Bu boşluk pozitif yüklü bir taneciktir ve bu durum elektron- boşluk ($e^- - h^+$) çiftlerinin oluşumu olarak bilinir.



Şekil 3.3 Enerji seviyelerine göre iletken, yarı-iletken ve yalıtkan.

E_g , band boşluğu enerjisi ve E_F , Fermi Enerjisi.

3.3.3 İletkenler

Bir iletkenin valens bandı ve iletkenlik bandı üst üste gelmiştir. Bu nedenle, bu iki band arasında bir enerji boşluğu yoktur. İletkenlerin, valens bandı seviyesi ile iletkenlik bandı enerji seviyesi bitişiktir ve verilen küçük bir enerji ile birçok değerlik elektronu serbest hale geçer. Bundan dolayı, iletkenlerde iletim için verilmesi gereken enerji oldukça küçüktür. Mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda, valens bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçerler. Bu elektronlar iletkenlik bandında serbestçe hareket ederek katıya, elektriksel iletkenlik özelliği kazandırırılar [58].

3.3.4 Yalıtkanlar

Bir yalıtkanın elektronik yapısı Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Enerji boşluğu çok büyük olduğu için termal enerji ile sıcaklık yükseltirse dahi bu tür katılarda band boşluğu azaltılamaz. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçmeye

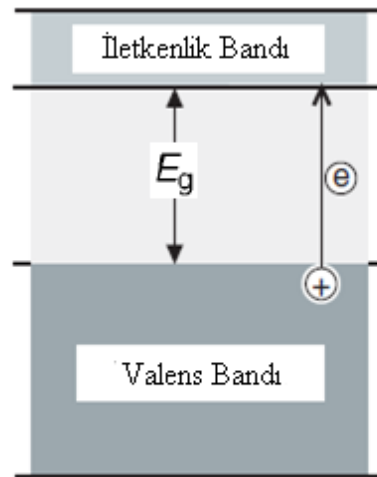
yetecek kadar enerji kazanamazlar. Sonuç olarak yalıtkanlarda, yük taşıyıcılar olmadığından iletkenlik özelliği göstermezler.

3.3.5 Yarı- İletkenler

Yarı-iletkenler, elektronik yapıları metallerinkinden daha farklı olan bir grup katıdır. Bu sınıftaki maddelerin yarı-iletken karakterlerini anlamak için band modeli kullanılır. Yarı-iletkenler, öz yarı-iletkenler ve safsızlık yarı-iletkenleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar.

3.3.5.1 Öz Yarı-İletkenler

Öz yarı-iletkenlerde (i-tipi yarı-iletken) elektronlar ısı ya da ışık altında homopolar bağların bölünmesi ile meydana gelmektedir. Şekil 3.4’de görüldüğü üzere uyarılmış elektronlar yasaklı bölge üzerinden atlayarak iletkenlik bandındaki boş yerleri doldururlar. Aynı zamanda valens bandında pozitif bir boşluk meydana gelir. Absorpsiyonun başladığı dalga boyu ölçülerek yasaklı bölgenin boyutu belirlenebilmektedir. Valens bandından iletkenlik bandına geçen elektronların sayısı Boltzman faktörü $(-E_g/ 2kT)$ ile orantılıdır.



Şekil 3.4 Öz yarı-iletkenin band boşluğu enerjisi

3.3.5.2 Safsızlık Yarı-İletkenler

Yarı-iletkenlerin iletkenliği, düşük konsantrasyonlarda yabancı madde ilavesi ile arttırabilmektedir. Bu şekilde meydana gelen yarı-iletkenlere safsızlık yarı-iletkenler (katkılı yarı-iletkenler) denir. Bu gruptaki yarı-iletkenlerin saf haldeki band boşluk

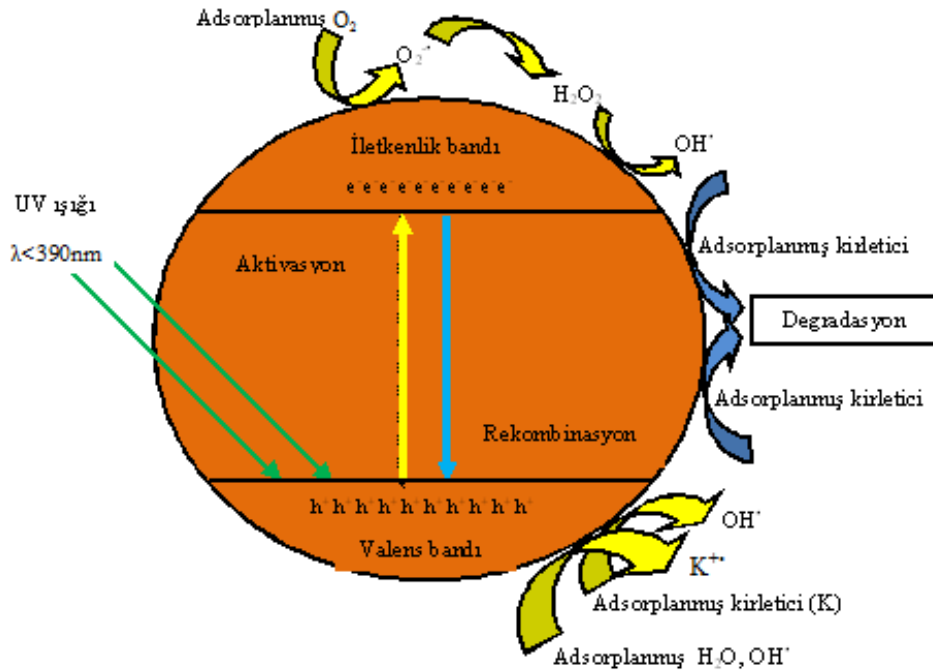
3.3.5.3 Sıvı Fazdaki Yarı-İletkenler

Bir yarı-iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiliye daldırıldığında; iki fazın elektron ilgilerinin farklı olması nedeniyle, yarı-iletkenin enerji bandlarında bir değişim gerçekleşir. Bu değişim, yarı-iletken içinde meydana gelen elektron/boşluk çiftlerinin yarı-iletken yüzeyinde kimyasal değişimleri meydana getirebilmeleri için gerekli olan ayırımlarına neden olur.

3.4 Fotokatalitik Sistem

Heterojen Fotokataliz düşük enerjili UV-A ışığı ile yarı-iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanan bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Bant boşluğu UV-A ($\lambda=320-400$ nm) bölgesine gelen TiO_2 gibi yarı-iletken bir oksidin elektronik olarak uyarılmasıyla elektron-boşluk çiftlerinin oluşumuna dayanan bir süreçten meydana gelmektedir. Birbiri ardına gerçekleşen zincir reaksiyonlar sırasında öncelikle $\bullet\text{OH}$ radikalleri gibi serbest radikaller ve süperoksit anyon radikali oluşur, bu radikaller sayesinde organik maddelerin bulunduğu atıklar (katı-sıvı-gaz) degrade edilirler.

Bir yarı-iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına (VB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına (İB) sahiptir. Şekil 3.7 de küresel bir yarı-iletken partikül gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Küresel yarı-iletken partikülü

Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı-iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, E_g' den daha büyük olduğunda, yarı-iletken partikülü foton ($h\nu$) ile etkileşerek valens bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasını ve geride pozitif bir boşluk (h^+_{VB}) bırakarak partikül içinde elektron-boşluk, e^-_{IB}/h^+_{VB} , çiftlerinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu elektron-boşluk çiftleri sulu ortamda partikül yüzeyine doğru hareket ederek burada redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olurlar. Boşluklar yüzeyde adsorbe olan OH^- iyonlarını veya H_2O moleküllerini oksitleyerek $\bullet OH$ radikallerini oluştururlar; elektronlar ise partikül yüzeyindeki kusurlu bölgelerde hapsolür ve daha sonra adsorplanmış O_2 ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikalini oluştururlar.

Süperoksit anyon radikalleri daha sonra H_2O molekülleri ile reaksiyona girerek ortamdaki $\bullet OH$ radikallerinin konsantrasyonunun artmasını sağlar.

$\bullet OH$ radikalleri elektrofilik karakterde son derece aktif ve seçici olmayan taneciklerdir. Organik moleküllere saldırarak CO_2 , H_2O ve mineral asitler gibi küçük moleküllere parçalanmalarını sağlarlar. Ancak, ışık yoluyla meydana gelen $e^- - h^+$ çiftinin oluşma süreci geri dönüşümlü bir olaydır ve bu $\bullet OH$ radikallerinin oluşum hızını azaltır. Bu basamağın yavaşlamasında oksijen gibi elektronla reaksiyona giren taneciklere ihtiyaç duyulur [59].

3.5 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

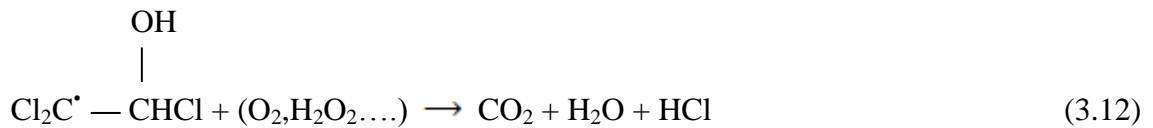
Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı-iletken yüzeyinde ve çözeltilerde meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin olduğu reaksiyonlardan meydana gelir. İlk aşamada yarı-iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturulur.



İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Oluşan boşluklar (h^+) H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH^- iyonları ile reaksiyona girerek aktif $\bullet OH$ radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolür ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar [60].



İkinci grup, organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşiğin CO₂ ve H₂O'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif radikal oluşturur. Bu radikal daha sonra oksitlenerek CO₂ ve H₂O ve küçük mineral asitlere dönüşür.

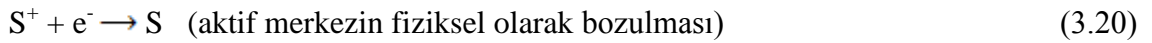
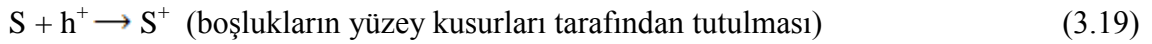
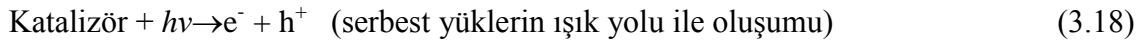


Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlarda fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici

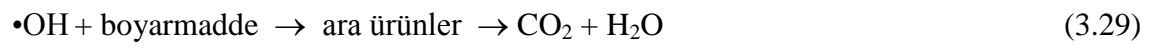
taneciği olan •OH radikallerinin harcanması sonucunda sistemdeki konsantrasyonları azalır.



Kirletici boyarmadde olduğunda ise öngürülen mekanizmalar şöyledir. Serbest yük taşıyıcılar fotokatalitik reaksiyonu başlatmak için en önemli taneciklerdir. Bu tanecikler yüzey kusurları tarafından tutulur. Yüzeydeki aktif bölgeler (S) ile boyarmadde ile reaksiyona girerek (kemisorpsiyon) boyarmadde-yüzey (S-boyarmadde)⁺ aktif formunu oluşturur daha sonra bunlar ürünlere ayrışır ya da elektronlarla rekombine olabilirler. Bunun sonucunda doğrudan bir reaksiyon mekanizması ortaya çıkar.



Dolaylı reaksiyon mekanizmasında ise, elektron-boşluk çiftleri katalizör yüzeyinde ışık yolu ile meydana gelirler. Pozitif yüklü boşluklar ortamdaki su molekülleri tarafından tutularak •OH radikalleri ve H⁺ oluşur ve elektronlar ortamdaki oksijeni kullanarak H₂O₂ oluşumuna izin verirler böylece daha çok •OH radikali meydana gelir. Sonuç olarak, mekanizma boyunca oluşan radikaller organik moleküllerin ara ürünlere ve son ürünlere oksidasyonu açısından büyük önem taşımaktadırlar [56].



BÖLÜM 4

ADSORPSİYON

4.1 Giriş

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında, yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya adsorban (adsorplayıcı), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbat adı verilir.

Adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi (ΔG) sabit sıcaklık ve sabit basınçta daima negatiftir. Buna adsorpsiyon serbest enerjisi de denilmektedir. Gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale gelmektedir. Bundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi (ΔS) daima negatiftir. ΔS adsorpsiyon entropisi olarak da adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon entalpisini, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmeler oluşturmaktadır.

Adsorpsiyon ısı -20 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ

oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı (monomoleküler) olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı (multimoleküler) olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tek yönlü meydana gelirler yani tersinmezdirler.

4.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban ve adsorbat yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazındaki adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltideki adsorpsiyon ise yalnızca konsantrasyona bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da konsantrasyonla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon dengesi, (çözelti içinde kalan madde miktarı ile adsorplanan madde miktarı arasındaki oran), olarak tanımlanır. Bu dengenin oluşabilmesi için adsorbatı içeren faz ile adsorbanın yeterli süre temas halinde olması gerekir. Bundan dolayı adsorbat konsantrasyonu yüzey konsantrasyonu ile dinamik bir denge içindedir [61]. En fazla kullanılan temel adsorpsiyon izotermi ise Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmett Teller (BET) izotermidir.

4.3 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir tarafından 1915 yılında bulunan kuramsal bir bağıntıdır. Kimyasal adsorpsiyonu iyi açıklayan bir izotermdir.

Langmuir izotermi aşağıda belirtilen birkaç varsayıma dayanır:

- Adsorpsiyon, tek tabakada gerçekleşir ve sabit sayıdaki sınırlandırılmış adsorpsiyon merkezlerinde meydana gelir.
- Bütün adsorpsiyon merkezleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel bir şekildedir.
- Belirli bir adsorpsiyon merkezinde adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu merkezlerin boş ya da dolu olmasına bağlı değildir. [62], [63].

Langmuir izoterminin denklemi ise;

$$q_e = \frac{q_m K_L}{1 + K_L C_e} \quad (4.1)$$

Bu eşitliğin doğrusal şekli ise;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.2)$$

gibidir. Eşitlik 4.1 ve 4.2’de yer alan terimler;

C_e : Denge de anında çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg.L^{-1})

q_e : Katının birim yüzeyinde adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

q_m : Adsorbatın tek tabaka kapasitesi (mol.g^{-1})

K_L : Langmuir sabiti

4.4 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izotermi ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu açıklamaktadır. Bu model, heterojen yüzeyler üzerinde tek düze adsorpsiyon ısı dağılımı ve ilişkileriyle çok tabakalı adsorpsiyona uygulanabilmektedir. Tarihsel olarak bu Freundlich izoterm modeli ilk olarak hayvansal kömür adsorpsiyonu için geliştirilmiş ve adsorban kütesinin üzerindeki adsorbatın çözünen maddeye oranının farklı çözülti konsantrasyonlarında sabit olmadığı kanıtlanmıştır. Bu bakış açısına göre, adsorplanan miktar tüm bölgelerdeki adsorpsiyonun toplamıdır, adsorpsiyon sürecinin tamamlanmasında adsorpsiyon enerjisi azalana dek önce kuvvetli bağlayıcı bölgeler ortaya çıkar.

Günümüzde Freundlich izotermi, özellikle organik bileşiklerin olduğu ya da aktif karbon üzerindeki etkileşimli bölgelerde ve moleküler eleklerdeki heterojen sistemlere yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Heterojenite faktörü ($1/n$) kemisorpsiyon sürecini ifade eden adsorpsiyonun bir göstergesidir [61].

Freundlich izoterminin denklemi ise;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

Bu eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alındığında;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.4)$$

doğrusal bir denklem halini alır.

C_e : Denge de anında çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg.L^{-1})

q_e : Katının birim yüzeyinde adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

K_F : Freundlich sabiti

$1/n$: Heterojenite faktörü

Sabit sıcaklık altında adsorpsiyon enerjisi arttıkça n değeri azalır diğer bir deyişle n değeri küçüldükçe adsorpsiyon yoğunluğu daha kuvvetli olur. Genelleme yapıldığı takdirde, $n < 1$ adsorbat uygun bir şekilde adsorban üzerine adsorplanmıştır, $n > 1$ olduğunda adsorbat uygun olmayan bir şekilde adsorban üzerine adsorplanmıştır [61].

4.5 Brunauer–Emmett–Teller İzoterm Modeli

Brunauer–Emmett–Teller (BET) izotermi teorik bir eşitliktir, dengedeki gaz-katı sistemlere yaygın bir şekilde uygulanır. BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyon sistemlerini elde etmek için geliştirilmiştir, bağıl basınç aralıkları 0.05 den 0.30'a kadardır, 0.50 ve 1.50 arasında bir tek tabaka kaplamasına uygundur. Sıvı-katı ara yüzeydeki ilişki aşağıdaki gibi ifade edilmiştir [61].

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (C_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (4.5)$$

C_{BET} : BET izotermi (L/mg)

C_s : Adsorbatın tek tabakadaki ayrılma konsantrasyonu (mgL^{-1})

q_s : Teorik olarak izoterm ayrılma kapasitesi (mg.g^{-1})

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1})

C_{BET} ve C_{BET} (C_e/C_s) birden daha büyük olduğunda eşitlik 4.6 elde edilir.

$$q_e = \frac{q_s}{1 - (C_e / C_s)} \quad (4.6)$$

BOYARMADDELER

5.1 Giriş

Boyarmadde genel anlamda bir cisme kalıcı olarak renk veren organik yapıdaki maddedir. Boyarmaddeler ışığın belli dalga boylarını absorbe ettikleri için renkli görünürler. Boyarmaddeler doğal olarak bitkilerden, hayvanlardan, birçok maddenin karışımından veya sentetik yollardan elde edilebilmektedir ve başta tekstil, kâğıt, plastik, gıda, kozmetik, deri ve fotoğrafçılık gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

İlk insan üretimi (sentetik) organik boyarmadde, Mauveine, 1856 da W. Henry Perkin tarafından keşfedilmiştir. Graebe ve Liebermann 1868 yılında, daha sonra bilinen tüm organik boyarmaddelerin indirgenme esnasında renksizleştiğini gözlemlemişler ve renk özelliğinin doymamış bağlarla ilişkili olduğunu önermişlerdir. Witt 1876 yılında bu görüşü; organik boyarmaddelerin renk özelliğinin, belli atom gruplarının varlığıyla ilişkili olduğunu belirterek geliştirmiştir. Witt, nitro (R-NO₂), nitrozo (N₂O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı grupların maddeye renklilik sağladığını ileri sürmüştü ve bu gruplara renk verici anlamına gelen “kromofor” adını vermiştir. Kromofor gruplar, doymamış karakterde olup belli dalgaboylarındaki ışığı absorplayan fonksiyonel gruplardır. Bütün renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Witt, nitro, nitrozo, azo, etilen ve karbonil gruplarını içeren bu bileşiklere “kromojen” adını vermiştir [64].

Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH₂), alkil amino (-NHR, -NR₂), hidroksil (-OH), metoksil (-OCH₃), sülfon (-SO₃H) veya karboksil (-COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün suda çözünmesini de sağlar. Bütün bunlar dikkate

alınarak, bir boyarmadde genellikle: Boyarmadde = Kromofor + Oksokrom şeklinde yazılabilir [65].

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 amino
-NO ₂	Nitro	-OH	Hidroksil
-N=O	Nitrozo	-SH	Tiyoalkol
>C=C<	Etilen	-OCH ₃	Metoksi
>C=NH ve -CH=N-	Karbon – azot	-SO ₃ H	Sülfonik asit
>C=S	Tiyokarbonil	-O-C ₆ H ₅	Fenolik

5.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine, kullanım alanlarına göre birçok şekilde sınıflandırılabilir.

5.2.1 Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

- Suda Çözünen Boyarmaddeler
 - ✓ Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
 - ✓ Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
 - ✓ Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler
- Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler
 - ✓ Substratta çözünen boyarmaddeler
 - ✓ Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
 - ✓ Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
 - ✓ Polikondensasyon boyarmaddeleri

5.2.2 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

- Bazik (katyonik) Boyarmaddeler
- Asit Boyarmaddeler
- Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler)
- Mordan Boyarmaddeler
- Reaktif Boyarmaddeler
- Metal kompleks Boyarmaddeler
- Dispersiyon Boyarmaddeler
- Pigment Boyarmaddeler

5.2.3 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

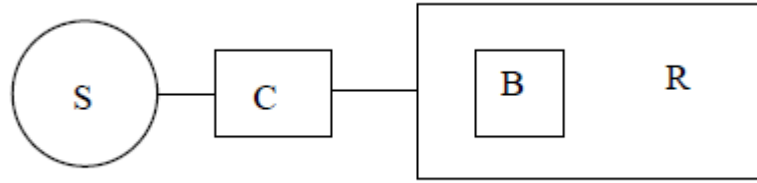
- Azo Boyarmaddeleri
- Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeleri
- Polimetin Boyarmaddeleri
- Arilmetin Boyarmaddeleri
- Karbonil Boyarmaddeleri

5.3 Reaktif Boyarmaddeler ve Genel Özellikleri

İlk defa 1956 yılında ICI firması tarafından piyasaya çıkarılan reaktif boyarmaddeler (Procion) diğer boyarmaddelerden farklı olarak makro moleküllerle reaksiyona girebilen boyarmaddelerdir. Küçük partikül özelliği boyanacak yüzeye hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyarmaddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin elde edilmesi için kullanılırlar. Reaktif boyarmaddelerin soğukta boyanabilmeleri büyük enerji tasarrufu sağladığından bu sınıf boyarmaddeler kısa zamanda geniş kullanım alanlarına ulaşmıştır [66].

5.3.1 Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Tekstil elyafı ile bir kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyon verebildiğinden, bu elyaf sınıfları için boyarmadde olarak kullanılabilirler. Bütün reaktif boyarmaddelerin ortak özellikleri, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında, bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Kromoforu taşıyan moleküller çoğunlukla azo, antrakinin ve ftalosiyanın türevleridir. Boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini ve reaksiyon hızını tayin etmesi nedeniyle boyama tekniğinden sorumlu olan grup reaktif gruptur. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak Şekil 5.1 deki gibi gösterilebilmektedir.



Şekil 5.1 Reaktif boyarmaddelerin karakteristik yapısı

S (suda çözünebilir grup); selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1- 4 adet sülfonik asid grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara, poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon boyarmaddelerde rastlanmaz.

C (moleküle renk veren grup); reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflamada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve disazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrakinin ve ftalosiyanın türevleri olduğu söylenebilir.

B (köprü bağları); moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan $-NH$, $-CO$, $-SO_2$ gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosiyasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Böyle durumda substantivite ve buna bağlı olarak bağlanma hızı düşer. Ayrıca; köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önlemesidir.

R (reaktif grup); elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilir. Kısacası, boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidroliz olmuş boyarmadde, elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan, şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak; reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı, elyaf boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır [64].

Reaktif boyarmaddelerin en önemli özelliği yapılarında kovalent bağ oluşturabilen bir veya iki grup bulunmasıdır [67]. Bu boyarmaddelerin reaktif sistemleri selüloz substratı üzerindeki iyonize olmuş hidroksit grupları ile ilişkilidir. Bununla birlikte alkali boyama şartlarında boya banyosunda bulunan hidroksit iyonları selüloz substratı ile birlikte fiberle kolayca reaksiyona giremeyen hidrolize olmuş boyalar oluşturabilir. Böylece başlangıç boya yükünün % 10-50' lik kısmı boya banyolarından atık sulara verilerek oldukça renkli atık suların oluşumuna yol açabilirler. Bu boyarmaddeler, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdırlar. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyarmaddeler atık sulara problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar [68].

Reaktif boyarmaddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyarmadde grubudur. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadırlar. Reaktif boyarmaddelerde geniş bir renk serisine sahiptir ve renkleri oldukça parlaktır [69].

5.3.2 Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

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

5.3.2.1 Reaktif Grubun Reaktivlik Derecesine Göre Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddelerin boyama reaksiyonlarındaki etkinliği reaktif gruba bağlıdır. Boyarmaddenin reaktivliği, heterosiklik halkaya, substituent grubun özelliklerine, diğer substituentlerin özelliklerine bağlıdır.

5.3.2.1.1 Yüksek Reaktivliğe Sahip Soğukta Boyayan Boyarmaddeler

Yüksek sıcaklıkların aksine düşük sıcaklıklarda kolaylıkla boyama işleminin gerçekleştirilmesi ve artı bir alkali ilavesine gerek duyulmaması yüksek reaktivliğe sahip olan boyarmaddeler ile sağlanır.

5.3.2.1.2 Az Reaktivliğe Sahip Sıcakta Boyayan Boyarmaddeler

Az reaktivliğe sahip olan boyarmaddeler ile yüzey arasındaki reaksiyon oluşumu yavaş gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonu hızlandırmak ve daha iyi verim alabilmek için sıcaklığın artırılması alkali ilavesi gerekmektedir ve alkali ilavesi ile reaksiyon aktivitesi artırılır. Genellikle bu reaksiyonlar 60-80° C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu reaktif boyarmaddelere monoklorotriazin, triklorprimidin ve florklorometilprimidin grubu içeren boyarmaddeleri örnek verebiliriz.

5.3.2.2 Kromofor Grubunun Yapısına Göre Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler değişik kromofor gruplarına sahip olan boyarmaddelerdir ve bu kromofor grupların yapısal çeşitliliğine göre birkaç şekilde sınıflandırılırlar. Bunlar; metal-kompleks azo grubunu ihtiva eden boyarmaddeleri, formazan grubu ihtiva eden boyarmaddeler, antrakinin grubunu ihtiva eden fitalosiyenin grubu ihtiva eden boyarmaddeler ve azo grubunu ihtiva eden boyarmaddeler şeklindedirler.

5.3.2.2.1 Metal-Kompleks Azo Grubunu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmadde molekülünün kromofor grubunda metal-kompleks azo yapısını bulundurlar [70].

5.3.2.2.2 Formazan Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Formazan grubu içeren boyarmaddeler bakır komplekslerinin kırmızıdan yeşilimsi maviye kadar renk aralığını sunmaktadır. Bu boyarmaddeler, 1-(2-hidroksifenil)-3-fenil-

5-(2-karboksifenil) formazan yapısından türetilmektedir. Yapıdaki üç halka desteklenen gruplarla ürünün reaktivitesini ve çözünürlüğünü arttırmaktadır [70].

5.3.2.2.3 Antrokinon Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

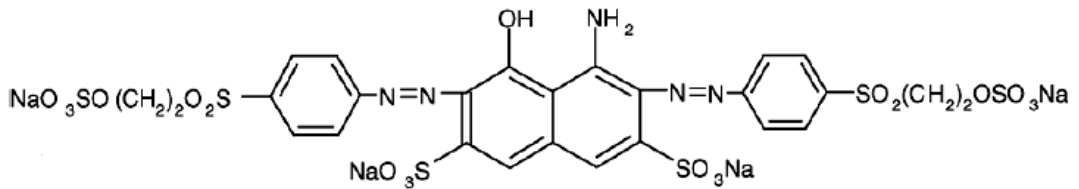
Kromofor yapısında antrokinon grubu ihtiva eden reaktif boyarmaddelerdir. Bu tür boyarmaddelerde iki CO gruplu kinon halkası bulunur ve mordan maviye kadar renk tonlamalarına sahiptir [71].

5.3.2.2.4 Fitalosiyenin Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

Kromofor yapısında fitalosiyenin grubu ihtiva eden reaktif boyarmaddelerdir. Fitalosiyenin grubunu içeren reaktif boyarmaddeler suda çözünürler ve parlak turkuaz ve yeşil renkleri sağlarlar. Reaktif fitalosiyenin boyarmaddesinin yapısında merkezi atom olarak bakır veya nikel bulunur, sülfonik asit gruplarıyla substitue olurlar ve ayrıca reaktif gruplar sülfonamid köprüleri üzerinden bağlanırlar [71].

5.3.2.2.5 Azo Grubunu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Kromofor yapılarında azo (-N=N-) grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeler sentezlerinin basit olmasından dolayı en çok kullanılan reaktif boyarmaddeler olup, tüm gruplar içerisinde en önemli grubu oluşturmaktadır. Azo boyarmaddeler; renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite teşkil etmeleri nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadırlar [72]. Azo boyarmaddesi içeren renkli atık suların arıtımı için en çok heterojen fotokatalitik degradasyon yöntemi kullanılmaktadır. Şekil 5.2 de azo grubuna ait bir reaktif boyarmadde yapısı görülmektedir.



Şekil 5.2 Azo grubuna ait reaktif boyarmadde yapısı

BÖLÜM 6

YAPISAL YÖNTEMLER

6.1 Giriş

Analiz edilen bir maddenin ışın ile meydana getirdiği etkileşimlerin ölçülmesi ve yorumlanması spektroskopik yöntemler adını alır. Maddenin ışın yayması, ışın absorplaması, ışının saçılması, ışının çevrilmesi ve ışının kırılması maddede gerçekleşen etkileşim türleridir. Maddenin atom, iyon ya da molekülünün bu etkileşimler sonucunda dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde oluşan değişiklikler ise spektroskopik yöntemin temelini oluşturur.

Spektroskopik yöntemler maddenin haline 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, dalga boyu veya frekansa karşı oluşturduğu grafik) ise çizgi spektrumudur. Eğer madde moleküler haldeyse yöntem “moleküler spektroskopi” olarak tanımlanır. Moleküler spektrum, elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişlerle birlikte dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri de içerir ve sürekli bir spektrum meydana getirir. Geçişler sırasında molekülün toplam enerjisi aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

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

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 faydalanılarak, 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 öteleme hareketi, dönme hareketi ve titreşim hareketi olmak üzere başlıca üç çeşit hareketi vardır. Öteleme hareketi, molekülün tüm olarak ağırlık merkezinden geçen eksenler boyunca yapmış olduğu harekettir. Dönme hareketi, molekülün ağırlık merkezinden geçen eksenler 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 $3N-3$ serbestlik derecesi kalır. Molekül doğrusal bir yapıya sahip ise 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;

$3N - 3 - 2 = 3N - 5$ 'dir. 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 özetlenmiştir [73].

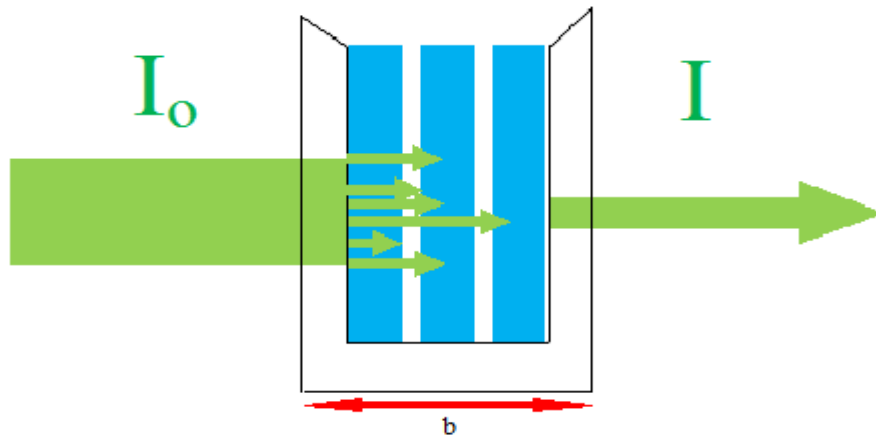
Çizelge 6.1 Moleküler hareketler

	DOĞRUSAL	DOĞRUSAL OLMAYAN
Toplam serbestlik derecesi	3N	3N
Öteleme hareketi	3	3
Dönme hareketi	2	3
Titreşim hareketi	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 ilerler. İşte bu maddeye gelen ışın ile maddeden ayrılan ışın arasındaki fark bize absorplanan ışını vermektedir.



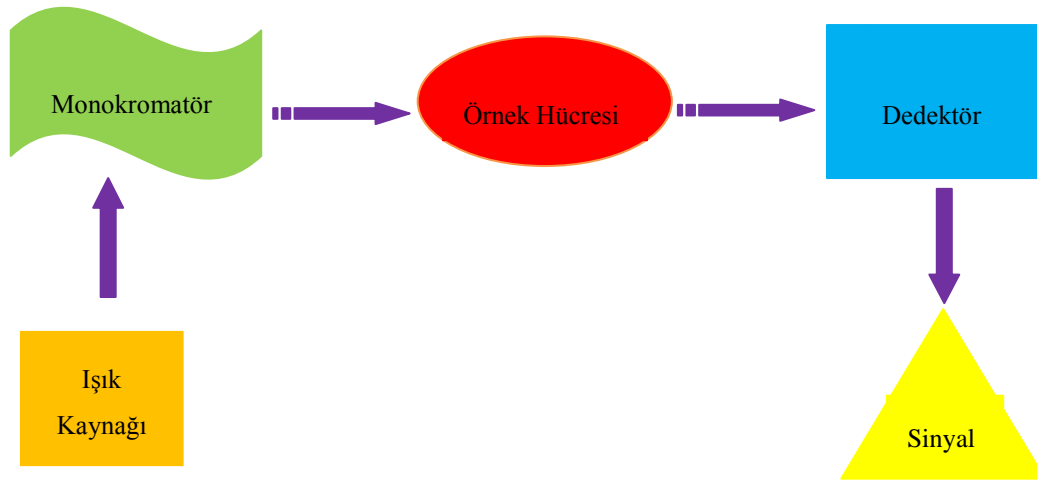
Şekil 6.1 Madde tarafından absorplanan ışın

Lambert-Beer kanununa göre;

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

dır. Eşitlik 6.2 ye göre A, absorbans; ϵ ($\text{g}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$), molar absorptivite; b (cm), ışın yolunun uzunluğu ve c (g 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 dalga boylarında ışın absorpladığını gösterir.

Yöntemde kullanılan cihaza UV-görünür bölge absorbans spektrometresi denir. Bu spektrometre ışık kaynağı, monokromatör, örnek hücresi, dedektör ve sinyal kaydedici olmak üzere başlıca beş kısımdan oluşur. Işık kaynağı olarak döteryum ve hidrojen lamba kullanılır. Monokromatör, gelen ışından tek dalga boyu ışın seçebilen bir dalga boyu seçicidir. Örnek hücre; kuarz, cam veya plastik olabilir. Örnek hücreden geçen optik sinyal fotoçoğaltıcı bir dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek bir kaydedicide ölçülür. Ölçüm sonunda cihaz, sürekli bir spektrum olan elektronik spektrumlar oluşturur.

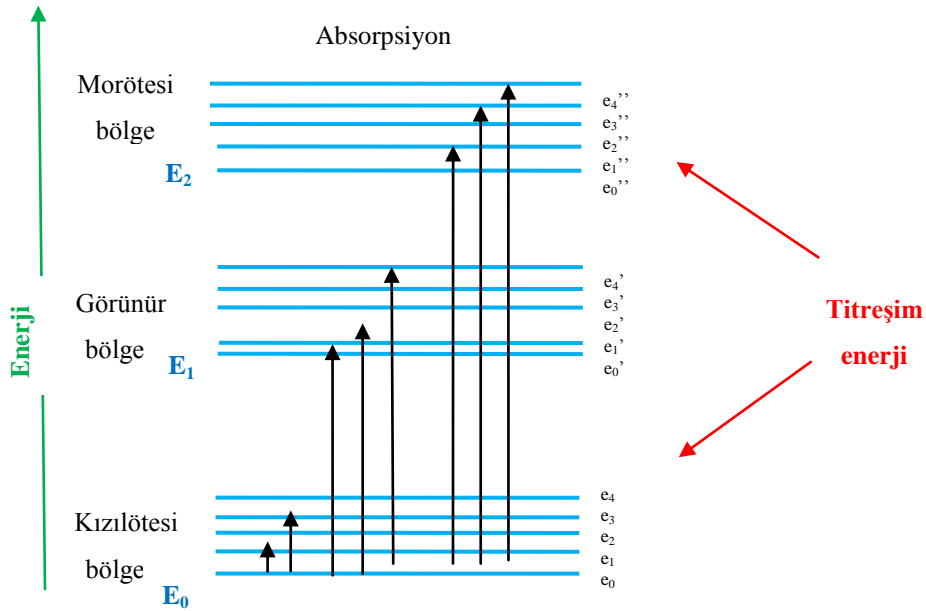


Şekil 6.2 Basit bir UV-görünür bölge spektrometresi

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 de E_0 , E_1 , ve E_2 ile gösterilen çizgiler sırasıyla, temel, 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 enerji elektronik uyarımlarda kullanılır. O nedenle de yukarıda da açıklandığı gibi molekülde elektronik uyarılmayı UV ve görünür bölgedeki ışınlar sağlar.



Şekil 6.3 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı

UV-görünür bölge absorpsiyonu ile absorplanan ışınların frekansı incelenerek yapı tayini yapılabilir. Bu yöntem hem kalitatif analiz hem de kantitatif analiz için uygundur.

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:

- i. Seçimlilik kuralı ($\Delta s = \pm 1$): Titreşim (s) arasındaki farkın ± 1 olması gerekir. Yani titreşim hareketlerinin olabilmesi için enerji bir üst seviyeye geçer ya da bir alt seviyeye iner.
- ii. 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;

$$E_{\text{tit-dön}} = h\nu = \left(s + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (6.3)$$

dır. Bu eşitlikte s (0,1,2,...), titreşim enerji seviyelerini; J (0,1,2,...) ise dönme enerji seviyelerini 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

$\frac{h}{8\pi^2 I}$ 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. . Yayılan enerji Eşitlik 6.4 de gösterilmektedir.

$$\Delta E = E' - E = (s' - s)h\nu_0 + [J'(J' + 1) - J(J + 1)] \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (6.4)$$

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

$$\nu = \nu_0 + [J'(J' + 1) - J(J + 1)]B \quad (6.5)$$

dir. 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;

$$J' = J + 1 \text{ için } \nu_R = \nu_0 + (J + 1)2B \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (6.7)$$

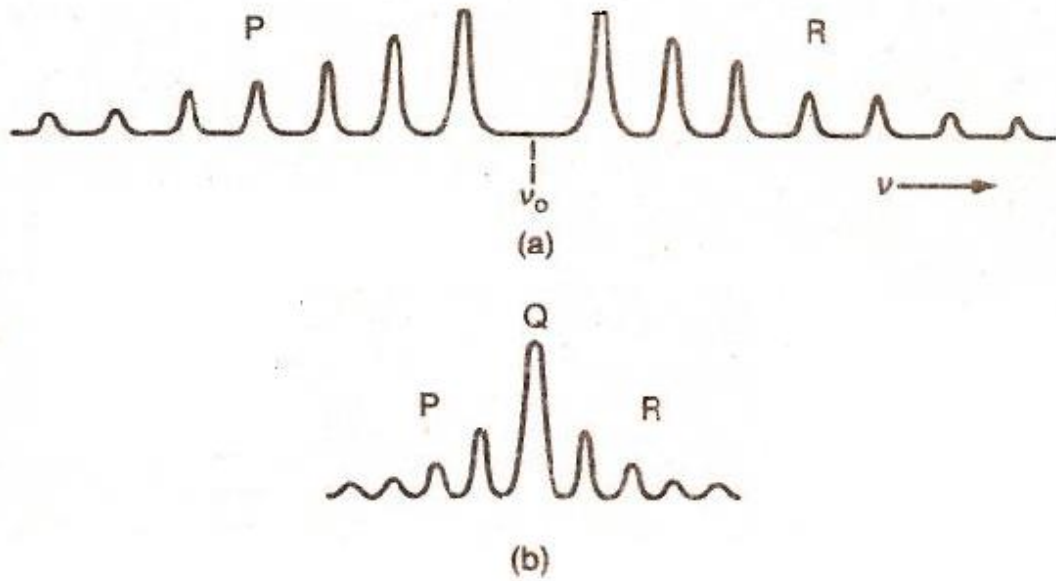
$$J' = J - 1 \text{ için } \nu_P = \nu_0 - 2JB \quad J = 1, 2, 3, \dots \quad (6.8)$$

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 esas titreşim frekansı ν_0 spektrumda yer almaz. Şekil 6.4-a da gösterildiği gibi P ve R dalları ν_0 'ın sol ve sağ tarafında yer alırlar.



Şekil 6. 4 (a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu
(b) Bir titreşim-dönme spektrumundaki Q dalı

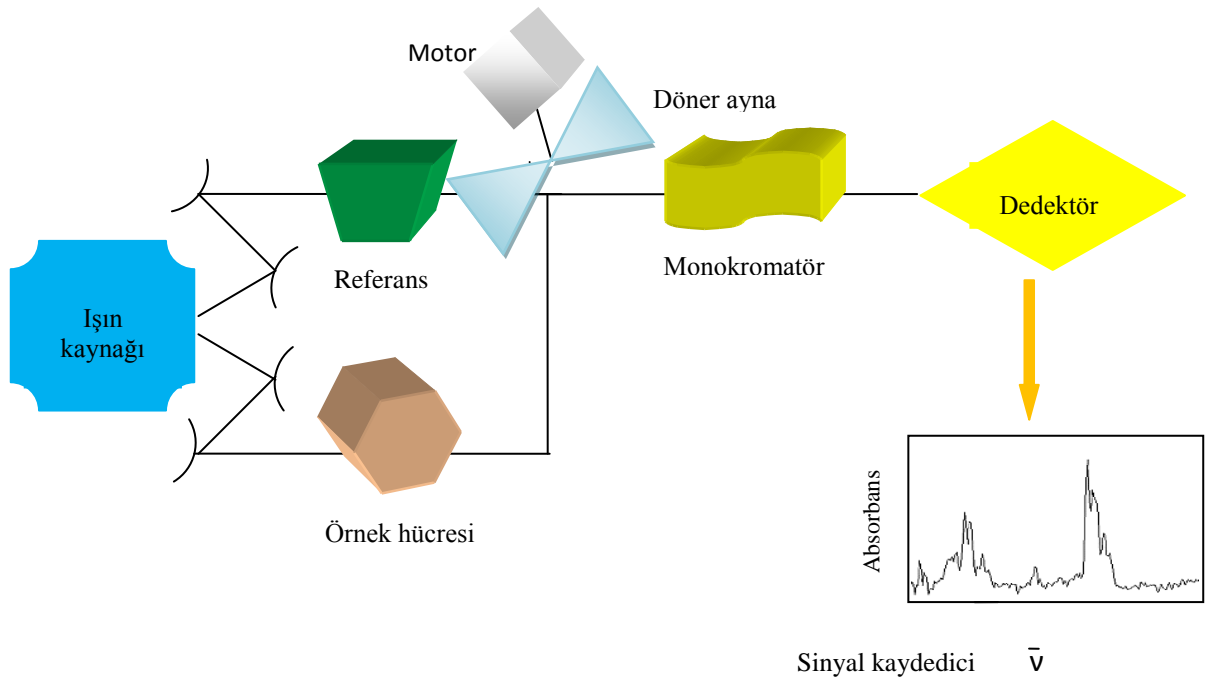
Şekil 6.4-b de gösterilen bandta P ve R dallarından başka temel frekansta da bir pik görülür. Temel frekanstaki pik Q dalı olarak adlandırılır ve molekülde bir bükülme hareketi olduğunu gösterir. Bunun nedeni ise bükülme hareketindeki dipol momentin molekülün eksenine dik oluşudur.

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

artıkça 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 [73].

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

IR spektrometresi, bir absorbans spektrometresi olduğundan Lambert-Beer kanununu esas alır. Şekil 6.5 de görüldüğü gibi beş ana bölümden oluşmaktadır. Işık kaynağı olarak Globar, Nerst veya akkor lamba kullanılır. Monokromatör, tıpkı UV-görünür bölge spektroskopisinde olduğu gibi gelen ışından tek dalga boyu ışın seçebilen bir dalga boyu seçicidir. Kullanılan dedektör ise termal dedektördür.



Şekil 6.5 Basit bir IR absorbans 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 Spektrofotometreleri (FTIR)

IR soğurma spektrometrelerinde detektörlerle oluşturulan sinyal 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 cm^{-1}), bunlarla daha doğru ve tekrarlanabilir, duyar spektrumlar kaydedilir. Spektrum alma süresi birkaç saniye mertebesinde olup, çok hızlıdır.

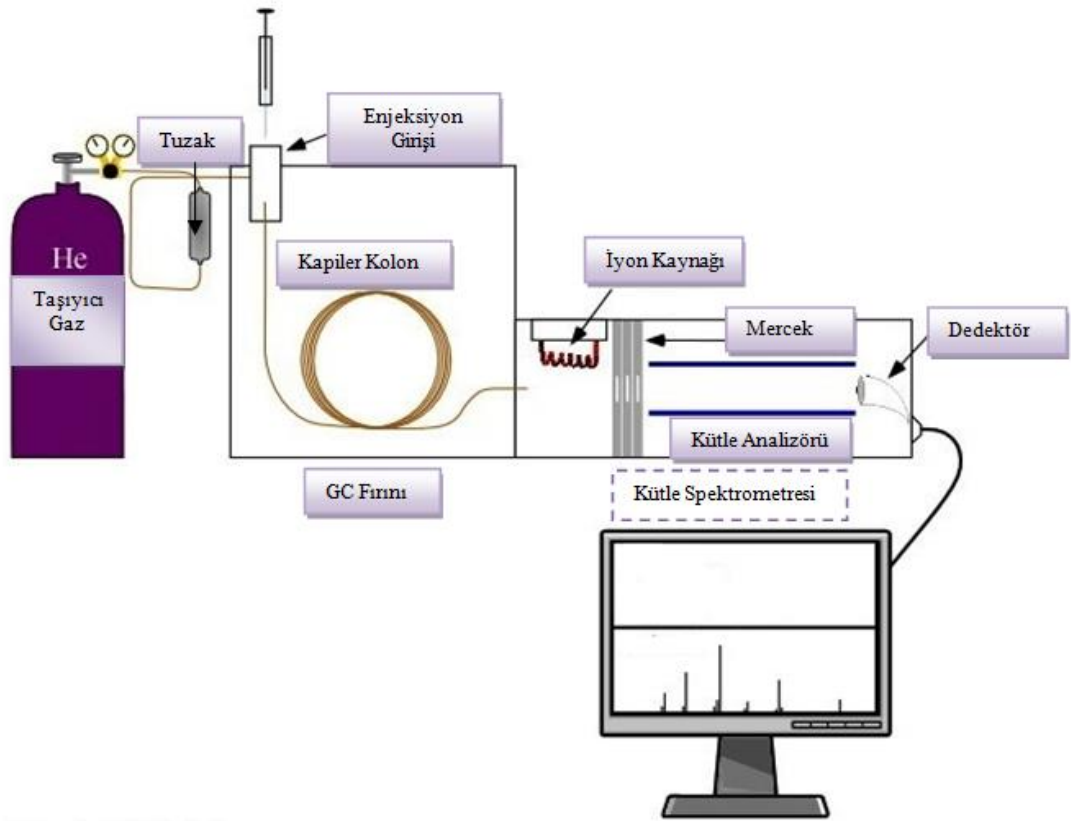
6.4 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

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 Syngé tarafından geliştirilmiştir. Gaz kromatografisinin deneysel olarak uygulanabilmesi için on yıldan fazla bir zamanın geçmesi gerekmiştir. İlk GC cihazı, piyasaya 1955 yılında çıkmıştır.

Şekil 6.6 da 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.



Şekil 6.6 GC-MS cihazının basit bir gösterimi

Analiz edilen numunenin bileşenlerine ayrıldığı kısım olan kolonlar, sıcaklığı kontrol edilebilen bir GC fırını içinde bulunur. Modern GC-MS, genelde açık tübüler kolon denilen kapiler kolonları kullanır. 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°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 arttırılır. 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 kullanımındadır. 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 diğerk 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 [74], [75].



Şekil 6.7 GC-MS Cihazı

HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal kimya, tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde bakar ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar.

7.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

7.1.1 Giriş

Moleküler mekanik yöntemler, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını belirlemede klasik fizik kanunlarını kullanmaktadır. Kullanılan moleküler mekanik yöntemlerin her biri kuvvet alanı ile karakterize edilmektedir. Kuvvet alanının bileşenleri:

- i. Molekülü oluşturan atomların değişen pozisyonları ile birlikte molekülün potansiyel enerjisini gösteren bir seri denklem.
- ii. Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi
- iii. Eşitlikleri ve atom türlerini deneysel verilerle eşleştirmek için bir ya da birden fazla parametre grubu. Parametrelerden oluşan bu grup kuvvet sabitlerini belirler. Atomik karakterlerle, enerji bileşenleri ve yapısal veriler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) ile ilgili eşitliklerde kuvvet sabitleri kullanılır.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler bir sistemdeki elektronik yapıyı açık bir şekilde belirleyemez. Bunun yerine, çekirdekler arası etkileşimlere dayanarak hesaplamaları yapmaktadır. Parametreler sayesinde kuvvet alanında elektronik etkiler de tam anlamıyla görülmektedir. Bu yaklaşım moleküler mekanik yöntemlerini biraz pahalı kılsa da binlerce atomdan oluşan çok büyük sistemlerin incelenmesine imkan

tanınmaktadır. Ancak, moleküler mekanik yöntemler bir takım kısıtlamalar taşır. Bunlar arasında en önemli olanları:

- i) Her kuvvet alanı kendi parametrelerini kullanarak belirli molekül sınıfları için doğru sonuçlar vermektedir. Tüm molekül sistemleri için kullanılan belirli bir kuvvet alanı bulunmamaktadır.
- ii) Elektronların hesaba katılmayarak ihmal edilmesi moleküler mekanik yöntemlerin elektronik kuvvetlerin baskın olduğu kimyasal olayları açıklayamadığını göstermektedir. Bağ oluşumunun ya da bağ kırılmasının olduğu olayları moleküler mekanik yöntemler tanımlayamamaktadır. Elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla bulunamazlar [76].

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 düşünmektir. 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 [77].

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 bağın 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 açıları; 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 (7.4a)'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 yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan birçok integraller oluşur. Seküler determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirler [78].

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir.

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde 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 hesaplanır. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; ψ , moleküler dalga fonksiyonu ve ψ^* , dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksidir [79]. Elektronik yapı hesaplamaları, günümüzde kullanılan hali ile üç ana bölüme ayrılabilir. Bunlar;

1. Yarı ampirik yöntemler

2. Ab initio yöntemler

3. Yoğunluk Fonksiyoneli yöntemi

Yukarıda yer alan bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Ab initio yöntemler hiçbir deneysel parametre kullanmaz, 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 olan 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 [73]. Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir [76].

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

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

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ , dalga fonksiyonunu göstermektedir [80]. 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. Bazı yaklaşımların kullanımı ile

çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

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

şeklini alır [81]. Bu eşitlikte i ve j altlıkları 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 arasındaki itme enerjisi;

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

dir. Bu eşitlikte; V_{nn} çekirdek - çekirdek itme enerjisini, Z çekirdeklerin atom numarasını, r ise çekirdekler arası uzaklığı göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N'dir. μ, γ altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

7.2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekül yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından daha küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki, bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Ancak, moleküller için bu hesapların yapılması oldukça zordur. Basit moleküller için dahi kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak 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 [81].

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

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

yazılabilir. Burada Ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve Ψ_e , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. 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 ekzite haller için az olup, normal haldeki moleküller için iyidir. [5].

7.2.1.3 Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar.

$$\int \phi^* H \phi d\tau > E_0 \text{ 'dır.} \quad (7.15)$$

Burada; Φ , elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu; E_0 , molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisini gösterir. Bu ifade “Varyasyon Teoremi” olarak bilinir. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi kolaylıkla 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 hesaplanır. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır [80].

7.2.1.4 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

LCAO "Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde buldukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir [79].

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

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 enerjiyi 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.

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

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

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve 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 [82].

Moleküler orbital hesaplarını en 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, 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 kullanırlar. Ab initio yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Yarı-ampirik yöntemlerle ab initio yöntemler arasındaki esas fark, yarı-ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu, çok büyük sayıdaki terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar.

Yarı-ampirik yöntemlerde integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanarak 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 yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelerce 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 bilginin olmaması, uygulamalarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, 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. Kuantum

mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge π sistemli moleküller için geliştirilmiştir.

Dewar ve arkadaşları tarafından 1977 yılında geliştirilen “MINDO/3” yönteminde deneysel sonuçlara dayalı parametreler kullanılarak ilk olarak değişik elementler için hesap yapılabildiği görülmüştür. MINDO/3’te hesaba katılmamış olan elektron çiftleri arasındaki etkileşim, yine Dewar ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen “MNDO” yönteminde hesaba katılmıştır. H- bağlarını da hesaplayarak yarı-ampirik yöntemlerin büyük moleküllere de uygulanmasını sağlayan “AM1 (Austin Modeli)” yöntemi de 1985 yılında Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. “PM3” yönteminde, hesaplamalarda kullanılan üç parametre de 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 [83].

7.2.4 Ab initio Yöntemler

Ab initio yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir. Ab initio yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-ampirik yöntemlerin aksine deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. Ab initio kelime anlamı olarak, başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren demektir. Ab initio yöntemler, yalnızca üç temel sabit kullanırlar. Bunlar ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabitidir [84].

Ab initio yöntemlerle Schrödinger denklemi çözüldükten sonra, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temel bağıdır. Ab initio yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO’larda 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 [78].

7.2.5 Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemleri (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 antisimetrik oluşundan kaynaklanan değişim enerjisi
- ii. Elektronların hareketlerinden kaynaklanan dinamik korelasyon

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

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

Bu eşitlikteki üç terim de ρ ya bağlı fonksiyonellerdir. E^x “değişim fonksiyoneli”, E^c de “korelasyon fonksiyoneli” olarak isimlendirilir.

Değişim-korelasyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan başlıca üç yaklaşım vardır:

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

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

- ii. Genel Gradyen Yaklaşımı GGA: Bu yaklaşım elektron yoğunluğu hesaplarını gradyen düzeltme faktörü kullanarak gerçekleştirir. 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 eşitlik ile gösterilir.

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

Bu eşitlikte $x = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$ 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;

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

Bu eşitlikte ;

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (7.26)$$

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \text{ dir.} \quad (7.27)$$

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.

- iii. Hibrid fonksiyoneller: Bu fonksiyonellerin hesabında Hartree-Fock yaklaşımı ve DFT yaklaşımları birleştirilir;

$$E_{hibrid}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^x + c_{DFT} E_{DFT}^{xc} \quad (7.28)$$

Bu eşitlikte 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.

$$x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (7.29)$$

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 tanımlayamayışıdır.

Minimum temel setlerin kullanımında ortaya çıkan bu problemler, değerlik elektronlarını tanımlayan fonksiyon sayısının iki katını almakla ortadan kaldırılabılır. 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 açısız 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 [85].

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 değişikliklerden doğan değişimler “global göstergeler” olarak tanımlanır. Bunlar molekülün tüm olarak dayanıklılığı hakkında bilgi verir. Dış potansiyeldeki değişikliklerden meydana gelen tedirginlikler 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 türevidir.

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2S} \quad (7.30)$$

Bu eşitlikte S “global yumuşaklık”tır. Sonlu farklar yöntemi KoopmanTeoremi 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.

$$\eta = \frac{I - A}{2} = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (7.31)$$

Global sertlik molekülün dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Aynı zamanda kimyasal bir maddenin elektron düzeninin değişmesine gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

Maksimum Sertlik Prensibi’ne göre moleküller kendilerini mümkün olduğunca en sert olacak şekilde düzenlerler. Diğer taraftan global yumuşaklık molekülün polarlaşabilmesiyle ilintilidir. Yumuşak moleküllerin polarlaşabilme özelliği yüksektir ve böylece elektron bulutları büyük ölçüde deforme edilebilir.

Genel olarak bir molekülün değişik yerlerinin reaktiviteleri lokal özelliklerinin kullanımıyla açıklanabilir. Fukui fonksiyonu en önemli lokal DFT göstergesidir. Fukui fonksiyonu $f(r)$ Sınır Moleküler Orbital Teorisi’ne dayanır ve molekülün enerjisinin N ve $\nu(r)$ ’ye göre karmaşık ikinci türevi olarak tanımlanır. Bu eşitlikle $\rho(r)$ elektron yoğunluğudur.

$$f(r) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \cdot \partial \nu(r)} \right) = \left[\frac{\partial \mu}{\partial \nu(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{\nu(r)} \quad (7.32)$$

Fukui fonksiyonu moleküldeki belirgin bir yerin reaktivitesini gösterir. Aslında elektron sayısındaki değişim nedeniyle elektron yoğunluğundaki değişimi gösterir. Fukui fonksiyonu orbital kontrollü reaksiyonlar için kullanılabilen en uygun reaktivite göstergesidir. Fukui fonksiyonunun değeri ne kadar yüksekse o yerin reaktivitesi o kadar yüksek olur. Bir moleküldeki herhangi i atomuna ait Fukui fonksiyonları eşitlik (7.24), (7.25) ve (7.26) ile gösterilmiştir.

$$f_i^+ = [q_i(N+1) - q_i(N)] \quad (7.33)$$

$$f_i^- = [q_i(N) - q_i(N-1)] \quad (7.34)$$

$$f_i^0 = \frac{f_i^+ + f_i^-}{2} \quad (7.35)$$

Bu eşitliklerdeki q_i moleküldeki i atomunun elektron yoğunluğudur. f^+ , sisteme nükleofilik bir saldırı olduğunda kullanılır. f^- , ise elektrofilik bir saldırı olduğunda kullanılır. f_i^0 ise radikal saldırısını belirler. Fukui fonksiyonu bir moleküldeki değişik yerler hakkında bağlı bir bilgi verir. Fakat birden fazla molekülün farklı yerleri birbirleriyle kıyaslanırken lokal yumuşaklığın 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 [12].

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMA

8.1 Giriş

Bu çalışmada, organik kirletici olarak seçilen Reaktif Kırmızı 195 (RR195)'in sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki adsorpsiyonları ve ışık etkisi ile dekolorizasyon ve degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Deneyleerin tümü aynı koşullarda ve aynı ortamda, aynı fotoreaktörde yapılmıştır. Adsorpsiyon ve dekolorizasyon-degradasyon deneyleri için optimum fotokatalizör miktarları bulunmuştur. Çalışmanın ilk aşaması olan adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon-desorpsiyon denge süresi belirlenmiş, fotokatalizör miktarının, pH' ın ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşaması olan fotokatalitik dekolorizasyon- degradasyon deneylerinde reaksiyonun kinetik modellemesi yapılmış ve tüm çalışma parametrelerinin dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarına etkisi araştırılmıştır. Deneyleer sırasında sistemin sıcaklığı sürekli olarak kontrol edilmiş ve sıcaklığın tüm denemelerde 23 ± 2 °C' de sabit kalmasına özen gösterilmiştir. 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 Kırmızı 195 (RR195) Sunfix Red SPD ve TiO₂ suspansiyonunun pH değerini ayarlamak için NaOH (Merck, 1.0914.1000) ve HCl (Merck, 1.00137.2500) kullanılmıştır.

8.2.1 Titanyum Dioksit

Bu çalışmada, fotokatalizör olarak Degussa Türkiye firması tarafından hibe edilmiş ticari adı Aeroxide TiO₂ P25 (Degussa P25) olan % 79 anataz, % 21 rutil karışımı titanyum dioksit kullanılmıştır. Kullanılan TiO₂' in özellikleri Tablo 8.1' de gösterilmiştir.

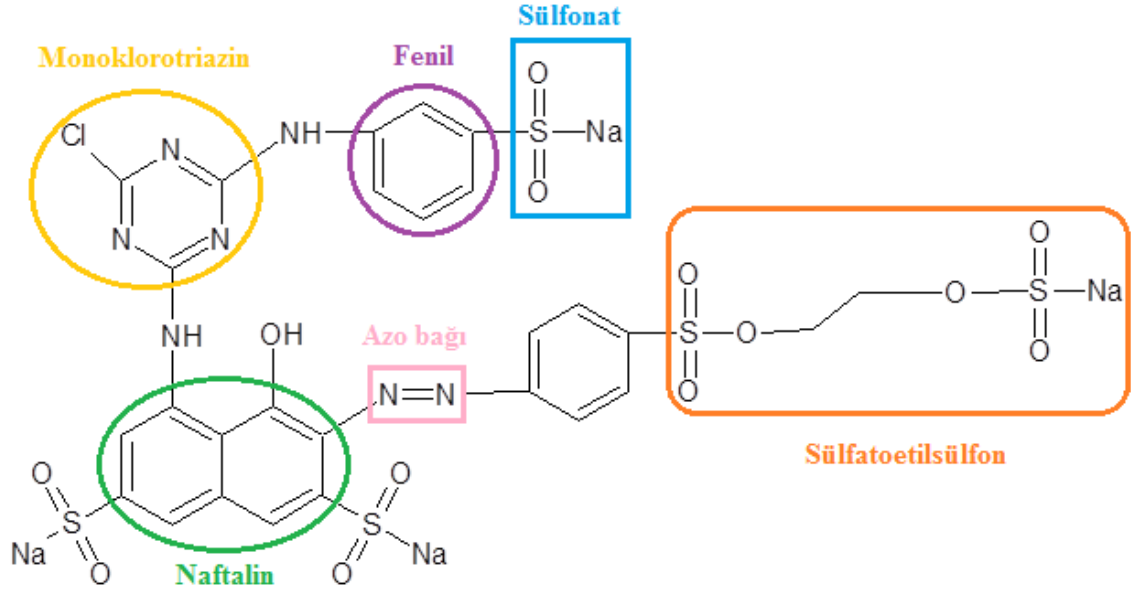
Çizelge 8.1 TiO₂'nin özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	1850°C
Yoğunluk (20°C)	≈3.8g/cm ³
Çözünürlük (suda 20°C)	Çözünmez
Zehirli bozunma ürünleri	Yok
Zehirli reaksiyonları	Yok
Termal bozunma	>10,000 mg/kg

8.2.2 Reaktif Kırmızı 195 (RR195)

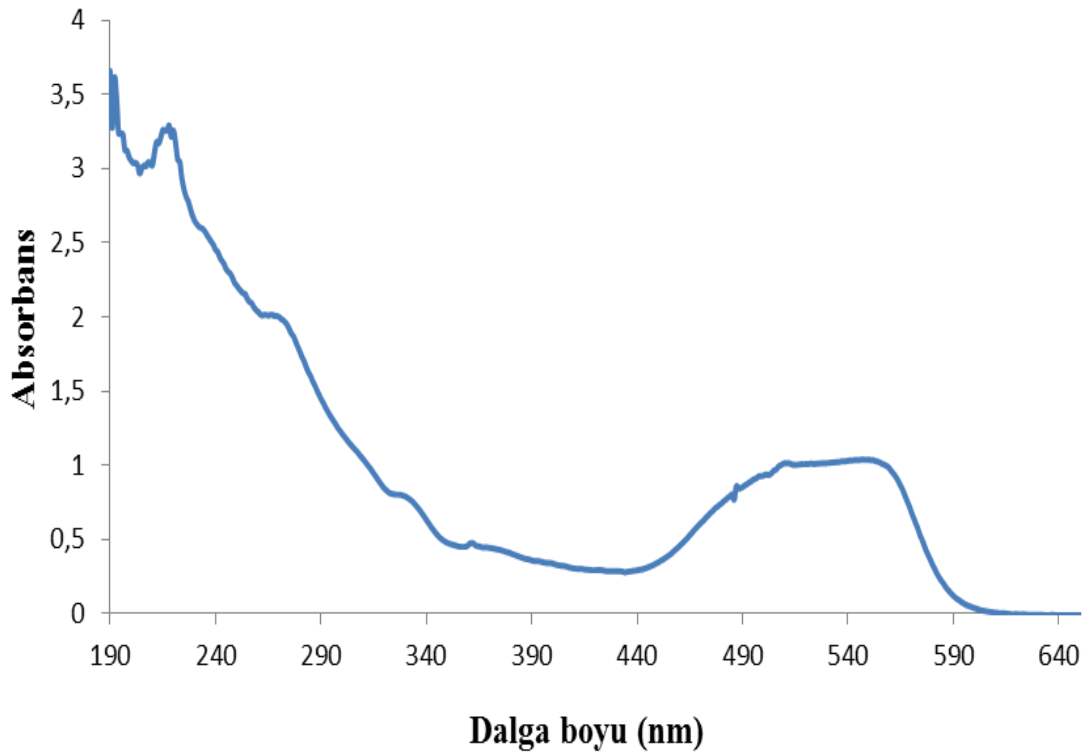
Yapılan çalışmada; TiO₂ suspansiyonunda organik kirletici olarak Reaktif Kırmızı 195 (RR195) kullanılmıştır. Molekül formülü C₂₇H₁₈O₁₆N₇S₅ClNa₄ ve molekül ağırlığı 984,2052 g.mol⁻¹ olan RR195 monoazo boyarmaddesinin molekül yapısı Şekil 8.1'de gösterilmiştir.

Sülfatoetilsülfon ve monoklorotriazin gruplarının her ikisini birlikte bulunduran Reaktif Kırmızı 195, heterobifonksiyonel bir reaktif boyarmaddedir. Boyarmaddede bulunan diğer gruplar ise Şekil 8.1' de gösterildiği üzere azo, naftalin ve fenil gruplarıdır. RR195'in kromoforu azo gruplarıdır. Uçlarda bulunan sülfon grupları ise oksokromu meydana getirmektedir. Sülfatoetilsülfon grubu, kromofora monoklorotriazin grubu aracılığıyla bağlanır.



Şekil 8.1 Reaktif Kırmızı 195' in molekül yapısı

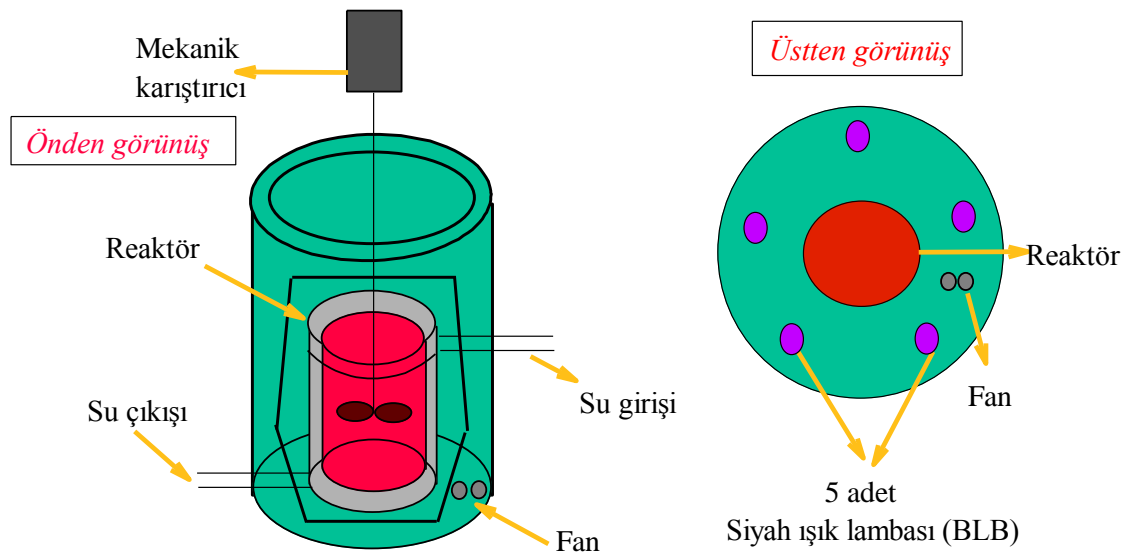
Şekil 8.2 RR195'in UV spektrumunu göstermektedir. Görüldüğü gibi RR195' in UV spektrumunda 547 nm' deki pik azo bağına aittir. 200 nm civarındaki pikler ise fenil gruplarının oluşturduğu piklerdir.



Şekil 8.2 RR195' in UV-vis spektrumu

8.3 Fotoreaktör

Şekil 8.3’ de denemelerde kullanılan, özel olarak yaptırılmış fotoreaktör görülmektedir. Fotoreaktörün dış kısmı silindirik şeklindedir ve saçtan yapılmıştır. Bu metalik silindirin yüksekliği 54,4 cm ve iç çapı 31,6 cm’dir. Fotoreaktörün iç kısmında, dalga boyu 300-400 nm aralığında ışın yayan, maksimum dalga boyu 365 nm olan ve eşit aralıklarla yerleştirilmiş 5 adet 8 W’ lık siyah-ışık floresan lamba (BLB) bulunmaktadır [25]. Lambalar arasındaki uzaklık 12 cm’dir. Silindirin altında bulunan küçük bir fan, fotoreaktörün ısınmasını engellemek için kullanılmaktadır. Fotoreaktörün merkezinde lambalardan gelen ışığın reaktör yüzeyine dik olarak gelmesi için bir yükselti bulunmaktadır. Tüm denemeler çift cidarlı özel olarak yapılmış yaklaşık 1000mL hacme sahip bir pyrex beherde gerçekleştirilmiştir. Suspansiyondaki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılımını sağlamak amacıyla, reaksiyon kabı olarak kullanılan beher, mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmıştır. Reaksiyon kabının sıcaklığı, cidarlardan sabit sıcaklıkta su giriş-çıkışıyla sabit tutulmuştur.

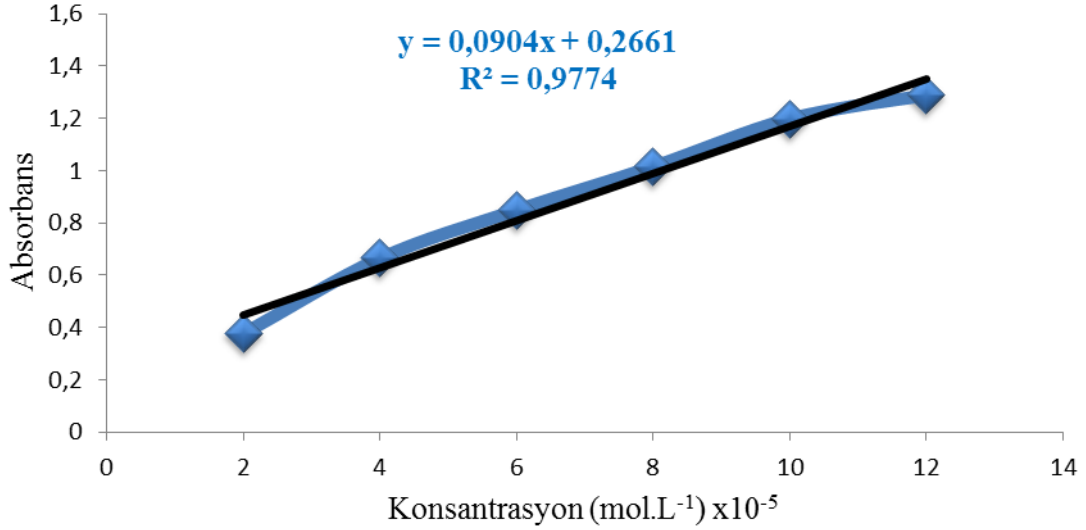


Şekil 8.3 Fotoreaktör şekli

8.4 Reaktif Kırmızı 195’ in Kantitatif Tayini

Organik kirletici olarak reaksiyon kabına eklenen RR195 monoazo boyarmaddesinin konsantrasyonu spektrofotometrik yöntem ile belirlenmiştir. RR195’ in kantitatif tayini için Agilent 8453 UV-vis spektrofotometresinde 200-800 nm dalga boyu aralığında ölçümler alınmıştır.

Öncelikle RR195 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 RR195 çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin $\lambda_{\max} = 547$ nm'deki absorbansları okunmuştur. Konsantrasyon ile absorbans arasında kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve bu grafikler yardımıyla örnek çözeltilerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Hazırlanan örneklerin kalibrasyon grafiği ve regresyon denklemi Şekil 8.4 de görülmektedir.



Şekil 8.4 RR195'in konsantrasyon-absorbans grafiği

8.5 Deneyler

8.5.1 Adsorpsiyon Denemeleri

Başlangıç suspansiyonu hazırlamak için belirli miktar TiO₂ tartılarak reaksiyon kabına konulmuş ve üzerine destile su ilave edilerek 600 mL sulu TiO₂ suspansiyonu hazırlanmıştır. İyi bir suspansiyon elde etmek için reaksiyon kabı, ultrasonik bir banyoda 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra başlangıç pH değeri ölçülerek stok RR195 çözeltisinden, karışımdaki RR195 konsantrasyonu 10×10^{-5} 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 µm çapındaki Millipore filtre (HAWG047S6) sisteminden süzülerek TiO₂ partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Adsorbe olan RR195 miktarını belirleyebilmek için bütün süzüntü örneklerinin 547 nm' deki absorbansları UV-Visible spektrofotometresinde

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 M HCl ile 10 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Adsorpsiyon denemelerinin son bölümünde RR195 başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyonu nasıl etkilediği belirlenmiştir. Bu amaçla başlangıç konsantrasyonu $(10-12-14-16) \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ olacak şekilde denemeler tekrarlanmıştır.

8.5.2 Dekolorizasyon-Degradasyon Denemeleri

Dekolorizasyon-degradasyon denemeleri için doğal pH = 6 değerinde hazırlanan sulu TiO_2 suspansiyonunun içine stok RR195 çözeltisinden RR195 konsantrasyonu 10×10^{-5} mol.L⁻¹ olacak şekilde belirli hacimde 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 RR195 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 TiO_2 partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. RR195 konsantrasyonunu bulabilmek için süzüntülerin 547 nm’ de UV-vis spektrofotometrede absorbansları ölçülmüştür.

Optimum TiO_2 miktarı suspansiyondaki TiO_2 konsantrasyonu değiştirilerek belirlenmiştir. Denenen TiO_2 konsantrasyonları (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5) g/100 mL’ dir.

Dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonuna pH etkisinin belirlenebilmesi için suspansiyondaki başlangıç pH değeri 3, 6 ve 9 olacak şekilde 10 M HCl veya 10 M NaOH çözeltisi ilave edilerek ayarlanmıştır. Kullanılan TiO_2 miktarı önceki denemelerde belirlenmiş olan optimum TiO_2 miktarıdır.

Kirletici madde RR195’ in başlangıç konsantrasyonunun dekolozasyon-degradasyon reaksiyonuna olan etkisini belirlemek içinse optimum TiO_2 miktarında RR195 konsantrasyonu $(6-8-10-12-14) \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ olacak şekilde denemeler yapılmıştır.

8.5.3 Ara ürün ve Ürünlerin Belirlenmesi

8.5.3.1 GC-MS Analizleri

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 süzöntüler 3 kez 20 mL diklorometan ile ekstrakte edilmiş ve Na₂SO₄ ile kurutulmuştur. Diklorometan döner evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmış ve kalan örnekten 1 mL GC-MS' e verilmiştir.

GC-MS' te kullanılan kolon boyutları 30 m x 250 µm, film kalınlığı 1 µm' dir ve 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 helyum kullanılmaktadır. İyon tuzak dedektörünün iyonizasyon etkisi 70 eV' tur.

8.5.3.2 FTIR Analizi

Degradasyon ürünlerini belirleyebilmek için saf RR195' in ve degradasyon sırasında suspansiyondan alınan TiO₂ örneklerinin FTIR spektrumları Bruker Opus 65 spektrofotometrede ATR (Attenuated Total Reflectance) 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 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.

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

Bu eşitlikte;

C₀: Suspansiyondaki başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg.L⁻¹)

C_t: Suspansiyondaki herhangi bir t anındaki boyarmadde konsantrasyonu (mg.L⁻¹)'dur.

Dekolorizasyon-degradasyon denemelerinden elde edilen deneysel veriler 8.2 eşitliğine göre hesaplanarak % dekolorizasyon-zaman grafiklerine aktarılmıştır.

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

Bu eşitlikte;

C_0 : Suspansiyondaki başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg.L^{-1})

C_t : Suspansiyondaki herhangi bir t anındaki boyarmadde konsantrasyonu (mg.L^{-1})

dur.

8.6.1 Adsorpsiyon İzotermi

RR195' in adsorpsiyonu için uygun bir model belirlemek amacıyla Langmuir (4.1 - 4.2) ve Freundlich (4.3 – 4.4) eşitlikleri kullanılmıştır. Langmuir eşitliği;

$$q_e = \frac{q_m K_L}{1 + K_L C_e} \quad (4.1)$$

dır. Bu eşitliğin doğrusal şekli ise;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.2)$$

dır. Denenen ikinci model için geçerli olan Freundlich eşitliği;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

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

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.4)$$

dır. Eşitliklerde yer alan C_e dengedeki çözeltinin boyarmadde konsantrasyonu (mg.L^{-1}), q_e adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe olan miktar (mg.g^{-1}), q_m adsorbanın tek tabakasına karşılık adsorplanan maksimum boyarmadde konsantrasyonu (mg.g^{-1}), K_L (L.mg^{-1}) Langmuir adsorpsiyon denge sabiti, K_F ($[(\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L}^{-1})^n]$) Freundlich adsorpsiyon denge sabitidir ve adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. n ise

adsorpsiyon yoğunluğunun karakteristik sabitidir. . 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 izoterm türü Çizelge 8.2' de gösterilmektedir.

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

Yaygın olarak kullanılan Langmuir izotermi adsorban ve adsorplanan madde arasındaki etkileşimi tanımlamaktadır. Bu varsayım adsorban yüzeyine adsorplanan tek tabakalı moleküllerin maksimum adsorpsiyonuna karşılık gelmektedir. Freundlich izotermi ise heterojen yüzeylerdeki izotermal adsorpsiyonlar için kullanılan bir modeldir.

Langmuir izotermi C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı çizilen grafiğinden elde edilir. Elde edilen doğrunun eğiminden q_m , y eksenini kesim noktasından ise K_L hesaplanmıştır.

Freundlich izotermi için $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı çizilen grafiğinden eğim hesaplanarak $1/n$ değeri bulunmuştur. y eksenini kesim noktasından ise K_F değeri hesaplanmıştır.

RR195 boyarmaddesinin adsorpsiyon denemelerinden elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermilerinin lineer formlarına göre grafiğe aktarılarak regresyon katsayıları hesaplanmış ve en uygun adsorpsiyon modeli belirlenmiştir.

8.6.2 Hata Hesaplamaları

RR195'in dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonu için uygun bir kinetik model bulabilmek amacıyla RR195 konsantrasyonunun logaritmasının zamana karşı $\ln C - t$ grafikleri çizilmiştir. Elde edilen doğruların eğimleri kullanılarak k hız sabitleri hesaplanmıştır. $\ln C-t$ grafiklerinden bulunan k değerleri için hata hesaplamaları aşağıdaki formüllerin kullanımı ile yapılmıştır. k değerlerindeki standart sapma S_b ,

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

eşitliği ile bulunmuştur. Bu eşitlikte;

x_i : zaman (t)

\bar{x}_i : zamanın aritmetik ortalaması

$S_{y/x}$: artık standart sapma

y_i göstermektedir. Artık standart sapma;

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

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

y_i : Deneysel $\ln C$ değerleri

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

n : Deney sayısını göstermektedir.

Grafikteki doğruların eğimleri olan k değerlerindeki güven sınırları; $k \pm S_b$ dir.

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

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8.6)$$

formülü kullanılmıştır. %95 güven seviyesinde ve deney sayısı $n = 12$ için $t = 2,23$ tür. Bu durumda; kesim noktasının güven sınırları $a \pm t S_a$ şeklinde hesaplanmıştır. Bu değerlerdeki spektrofotometrenin okuyabileceği en düşük konsantrasyon y nin hesabında kullanılmaktadır. Bu amaçla;

$$y - y_B = 3S_B \quad (8.7)$$

formülü kullanılmaktadır. Bu formülde;

y_B : Boş deneme için $\ln C$

S_B : Boş denemenin standart sapması

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

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

$$y = y_B + 3S_B = a + 3S_{y/x} \quad (8.8)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Örnek: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ RR195 için hata hesaplaması;

t (dk)	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	y_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0	225	-9.363	313.057×10^{-5}
5	100	-9.445	9.810×10^{-5}
10	25	-9.540	52.083×10^{-5}
15	0	-9.644	218.344×10^{-5}
20	25	-9.751	458.390×10^{-5}
25	100	-9.932	20.598×10^{-5}
30	225	-10.163	779.847×10^{-5}
$\Sigma=105$	$\Sigma=700$		$\Sigma= 1852.129 \times 10^{-5}$
	$\sqrt{\Sigma} = 26.46$		

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{0.01852129}{7}} = 0.06086$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.06086}{26.46} = 2.3 \times 10^{-3}$$

Hata oranı ± 0.23 olarak bulunmuştur. Grafikten elde edilen denkleme göre;

$$\hat{y} = -9.3073(a) - 0.0256(b) \times t$$

$$y = -9.3073 + 3(0.06086) = -9.12472$$

en düşük konsantrasyon;

$C = 10.89 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

KURAMSAL ÇALIŞMA

9.1 Giriş

RR195' 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 RR195 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 RR195 molekülünün konformasyon analizi MMFF yöntemi ile SPARTAN PRO [86] paket programı kullanılarak yapılmış ve molekül için en dayanıklı konformer bulunmuştur.

9.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları

İncelenen RR195 molekülünün en dayanıklı konformerine Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi (DFT) uygulanmış ve tüm hesaplamalar Gaussian 03 [87] paket programında B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G* temel setinin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Model molekül Gauss View 5.0 [88] ile çizilmiştir.

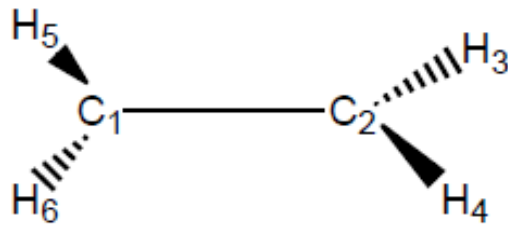
9.2.2.1 Gaussian Programının Çalışma Esası

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 için ise enerjinin ikinci türevlerinin pozitif olması gerekir. Atomik yük, dipol moment parametrelerini hesaplamak için popülasyon analizi yapılır ve SCF korelasyon enerjisi hesaplanır [84].

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 açılar 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.

Örnek olarak Çizelge 9.1' de etilen molekülünün Z-matrisi yazılmıştır.



Şekil 9.1 Etilen molekül

Çizelge 9.1 Etilen molekülünün Z-matrisi

Atom sembolü	Bağ Uzunluğu		Bağ Açısı		Dihedral Açısı	
C	0	0	0	0	0	0
C	1	1.34	0	0	0	0
H	2	1.09	1	120	0	0
H	2	1.09	1	120	3	180
H	1	1.09	2	120	3	0
H	1	1.09	2	120	3	180

Etilen molekülünün Z-matrisinin yazılışı aşağıda açıklanmıştır.

1.Atom : Molekülde tanımlanan ilk atom karbon atomudur ve 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 1,34 Å olarak verilmiştir. Program 2.atomu asal eksenlerden biri üzerine yerleştirir.

3.Atom : Hidrojen atomudur. Bu atom iki numaralı karbon atomuna bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1,09 Å dur. C₁-C₂ bağı ile C₂-H₃ bağı arasındaki açı karbon atomları sp² hibrid olduklarından 120° olarak verilmiştir.

4.Atom : Hidrojen atomudur, 2 numaralı karbon atomuna bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.09 Å olarak verilmiştir. C₂-H₄ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı 120° olarak alınmıştır. Moleküle C₂-C₁ doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C₂-H₄ bağı ile C₂-H₃ bağı arasındaki açı 180° dir. Bu açı dihedral açı olarak isimlendirilir.

5.Atom : Birinci karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomudur, aralarındaki uzaklık 1.09 Å dur. C₁-H₅ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı 120° olarak alınmıştır. Moleküle C₁-C₂ bağı boyunca bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C₁-H₅ ve C₂-H₃ bağları arasındaki açı 0° olarak verilmiştir.

6. Atom : Birinci karbon atomuna bağlı olan diğer hidrojen atomudur, aralarındaki uzaklık 1.09 Å dur. C₁-H₆ bağı ile C₁-C₂ bağı arasındaki açı 120° olarak alınmıştır. Moleküle C₁-C₂

bağı boyunca çizilen Newman izdüşümünde C₁-H₆ ve C₂-H₃ arasındaki açı 180°'dir.

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”nden yararlanılmıştır. 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 gerçekleştiğini 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 RR195 molekülüne saldıran •OH radikallerinin oksijen atomunun lokal yumuşaklığı $s^0(O)$ ile saldırdığı X atomunun lokal yumuşaklığı $\Delta s^0(X)$ arasındaki fark

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

hesaplanmıştır.

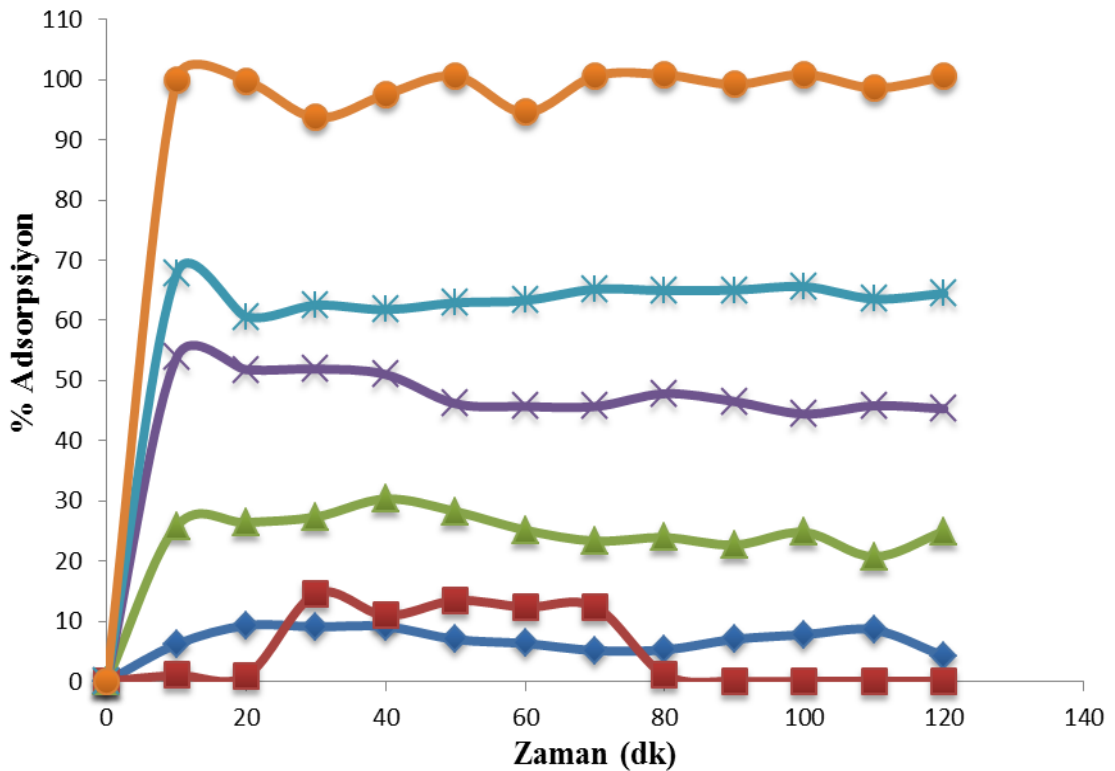
10.1 Giriş

RR195 monoazo boyarmaddesinin sulu TiO_2 suspansiyonlarındaki adsorpsiyon, fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonları Bölüm 8.3'de açıklanan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. RR195'in adsorpsiyonunda önce TiO_2 konsantrasyonu değiştirilerek optimum TiO_2 miktarı bulunmuştur. Üç ayrı pH değerinde çalışılarak pH'ın adsorpsiyona etkisi incelenmiş, daha sonra, RR195'in başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi belirlenmiştir. RR195'in dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarında önce ışık ve ışık + fotokatalizör etkisi araştırılmıştır. Daha sonra, fotokatalizör konsantrasyonu değiştirilerek optimum TiO_2 miktarı bulunmuştur. Farklı pH değerlerinde çalışılarak pH'ın dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarına etkisi incelenmiştir. Denemelerin devamında ise RR195'in başlangıç konsantrasyonunun dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonuna ve hızına etkisi belirlenmiştir. Deney sonuçlarına uygun bir kinetik model bulunarak hız sabitleri hesaplanmış ve hata hesapları yapılmıştır. RR195'in fotokatalitik degradasyon mekanizmasını daha iyi belirleyebilmek, reaksiyon merkezlerini ve degradasyon ürünlerini tanımlayabilmek için DFT yöntemi ile molekülün optimum geometrik yapısı bulunmuş ve DFT göstergeleri hesaplanmıştır. Ayrıca degradasyon reaksiyonları GC-MS ve FTIR analizleri ile takip edilerek uygun bir mekanizma önerilmiştir.

10.2 Adsorpsiyon Denemeleri

10.2.1 TiO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

TiO₂ konsantrasyonunun etkisini incelemek ve fotoreaktör sisteminde kullanılacak optimum TiO₂ miktarını belirlemek amacı ile RR195'in adsorpsiyon reaksiyonları değişik TiO₂ konsantrasyonlarında incelenmiştir. Denemeler RR195'in başlangıç konsantrasyonunun $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ olduğu suspansiyonlarda, pH=3'te, karanlıkta, TiO₂ miktarı 0,1-0,5 g/100 mL aralığında değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.

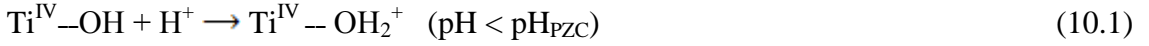


Şekil 10.1 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine TiO₂ konsantrasyonunun etkisi (◆0,05 g/100 mL TiO₂; ■0,1 g/100 mL TiO₂; ▲0,15 g/100 mL TiO₂; X 0,2 g/100 mL TiO₂; * 0,25 g/100 mL TiO₂; ●0,3 g/100 mL TiO₂)

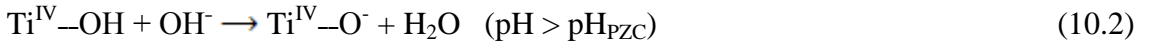
Şekil 10.1 % adsorpsiyonun değişik TiO₂ konsantrasyonlarındaki zamana göre değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi artan TiO₂ konsantrasyonlarıyla beraber adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Sulu suspansiyondaki katalizör miktarının artmasıyla aktif merkezlerin sayısı ve adsorplanan molekül sayısı da artar. Buna göre adsorpsiyon denemelerinde kullanılacak optimum TiO₂ miktarı 0,3 g / 100 mL olarak belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin 30 dakikada gerçekleştiği saptanmıştır.

10.2.2 Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine pH Etkisi

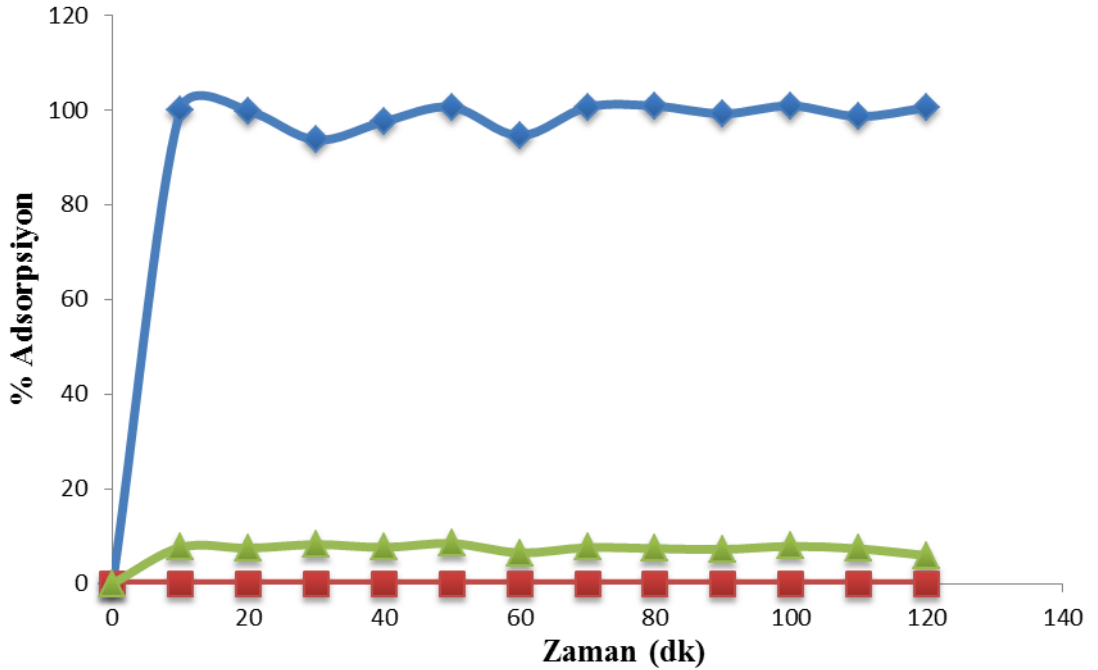
TiO₂'in amfoterik yapısından dolayı yüzey yükünü büyük ölçüde çözeltinin pH değeri belirler. TiO₂'nin izoelektrik noktası (pzc) $pH_{pzc} = 6,8$ 'dir. Ortamın pH değeri bu değer altında olduğunda TiO₂ yüzeyi pozitif yüklü olur. Bunun aksine daha yüksek pH değerlerinde TiO₂ yüzeyi negatif yüklüdür. Kullanılan reaktif boyarmadde anyonik karakterdedir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyon pozitif yüklü TiO₂ yüzeyi ile boyarmaddenin negatif yüklü grupları arasındaki çekim kuvvetinden kaynaklanır.



TiO₂ üzerinde RR195'in adsorpsiyon verimi pH değerine bağlı olarak Şekil 10.2'de gösterilmektedir. Beklenildiği gibi düşük pH değerlerinde daha yüksek bir adsorpsiyon elde edilmiştir. Çözeltinin pH değerinin arttığında ise adsorban üzerinde negatif yüklü yüzey bölümleri oluşur ve itici elektrostatik kuvvetler meydana geldiği için bu durum boyarmaddenin adsorpsiyonuna engel olur.



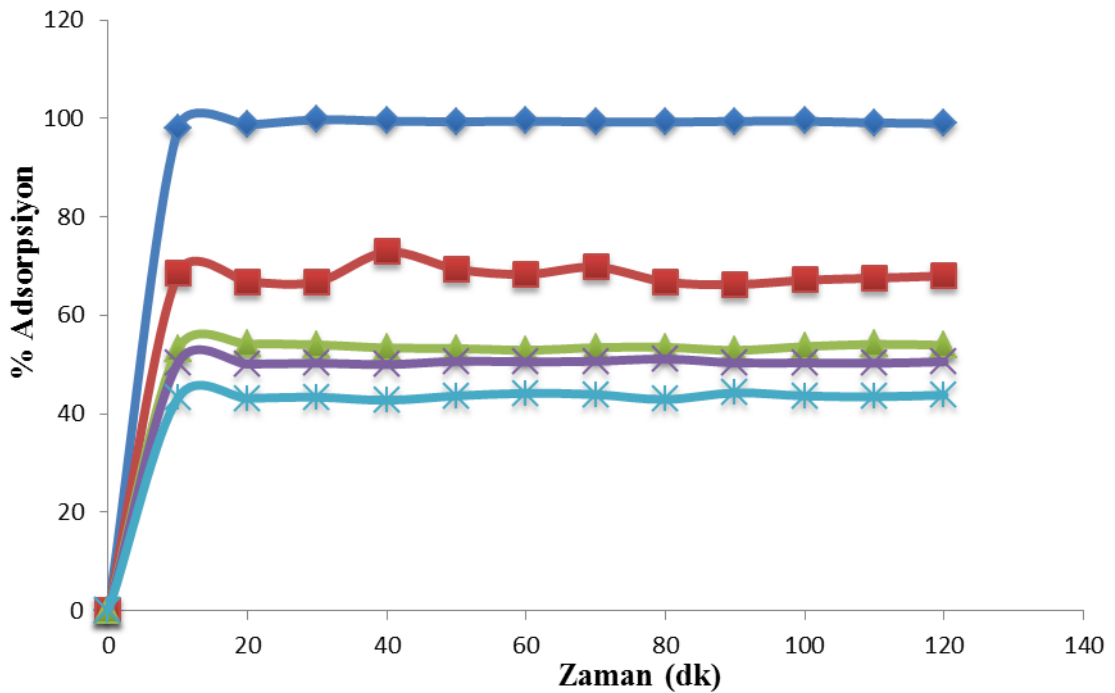
İki saat temas süresi için yapılan deneylerde adsorpsiyon yüzdesi pH = 3 için % 98,89 , pH = 6 için % 0 ve pH = 9 %7,4 olarak bulunmuştur.



Şekil 10.2 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi (◆ pH 3, ■ pH 6, ▲ pH 9)

10.2.3 Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

RR195'in başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini belirlemek amacı ile başlangıç konsantrasyonu $(10,0-18,0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ olacak şekilde değiştirilerek ve optimum TiO_2 miktarı olan $0.3 \text{ g}/100 \text{ mL}$ alınarak suspansiyonlar hazırlanmış ve denemeler yapılmıştır. Şekil 10.3'te her başlangıç konsantrasyonu için yüzde adsorpsiyonun zamana karşı değişimi çizilmiştir. Grafiğe göre boyarmadde miktarının artması adsorpsiyon yüzdesini azaltmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ olduğunda adsorpsiyon yüzdesi % 99,3 iken başlangıç konsantrasyonu $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 'ye arttığında yüzde adsorpsiyon azalarak % 68,2 olmuştur. Başlangıç konsantrasyonunun 14×10^{-5} , 16×10^{-5} , $18 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ değerleri için adsorpsiyon sırasıyla % 53,6 , %50,4 ve % 43,5 olarak bulunmuştur. Bunun nedeni adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe olan boyarmadde miktarının artmış olması, bu nedenle yüzeydeki boş olan aktif merkezlerin sayısının azalmasıdır.

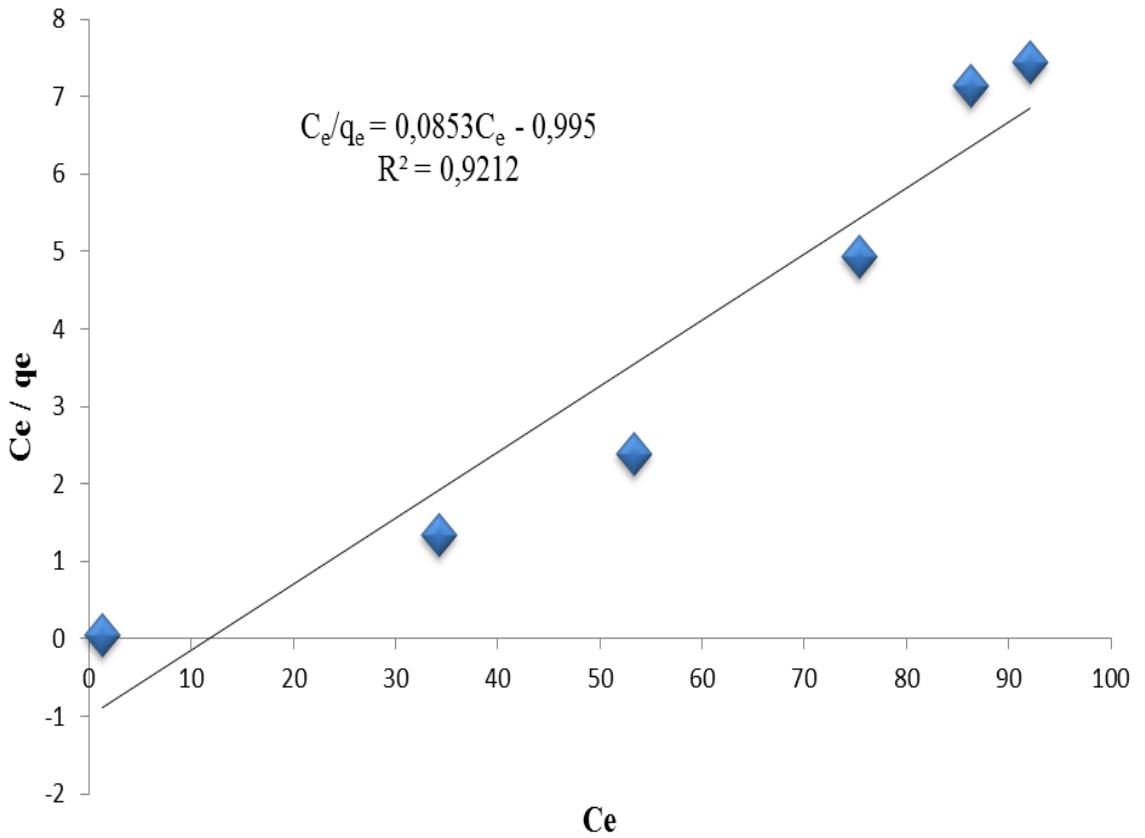


Şekil 10.3 RR195'in başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyonuna etkisi (♦ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, ■ $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, ▲ $14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, × $16 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, * $18 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

10.2.4 Adsorpsiyon İzotermi

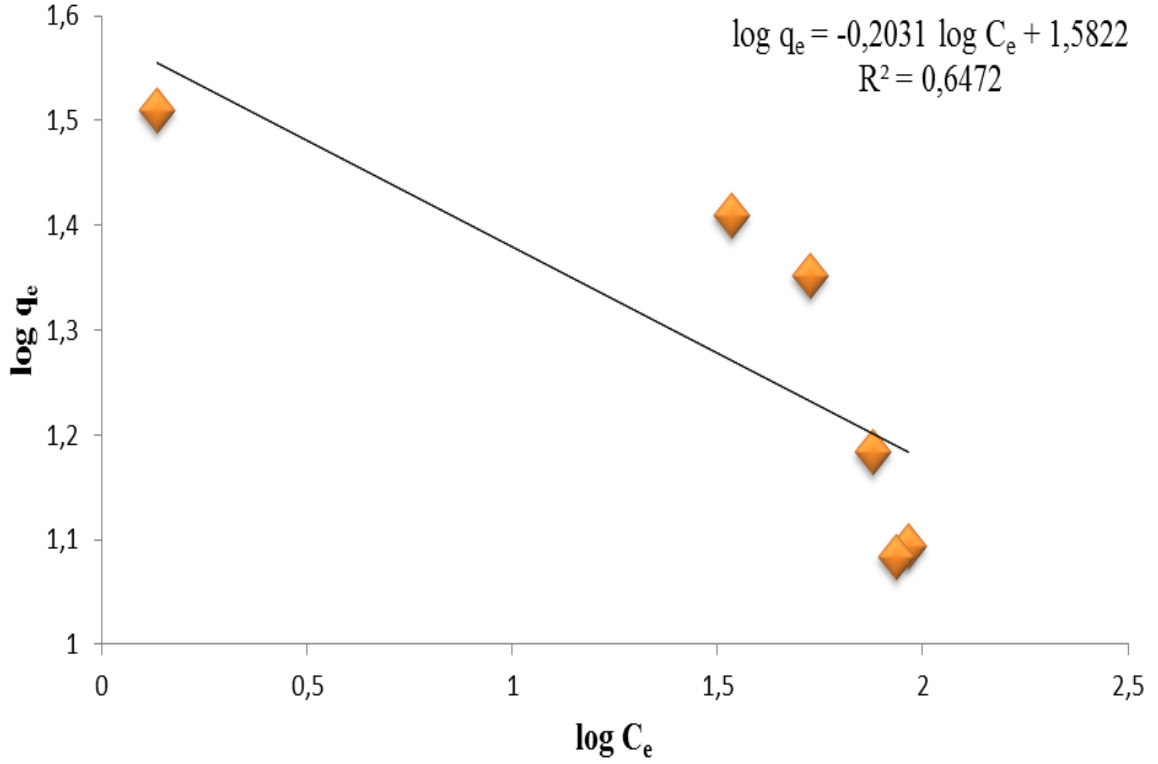
Boyarmadde çözeltisi ile adsorban arasındaki etkileşimi incelemek amacıyla adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Boyarmadde molekülleri adsorban üzerinde sabit

enerjili doymuş tek tabakalı faz oluşturdukları için boyarmadde molekülleri adsorban yüzeyinden göç etmezler. pH = 3' de yapılan adsorpsiyon deneyleri için iki ayrı adsorpsiyon modeli kullanılmıştır. Şekil 10.4'te Langmuir izotermi, C_e / q_e ' nin C_e 'ye karşı grafiği gösterilmiştir. Grafikten elde edilen düzgün doğrunun korelasyon katsayısı $R^2 = 0,9212$ olarak bulunmuştur. Doğrunun eğiminden adsorplanan maksimum RR195 konsantrasyonu $q_m = 11,7233$, kesim noktasından ise Langmuir adsorpsiyon denge sabiti $K_L = -0,0893$ olarak hesaplanmıştır. K_L çok küçüktür ancak negatif işaretli olmasının deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Boyutsuz dağılım faktörü R_L sabiti 8.3 eşitliği ile bulunmuştur.



Şekil 10.4 Langmuir izotermi

Elde edilen değer $R_L = 1$ 'dir. Bu değer çizelge 8.2'ye göre Langmuir grafiğinin doğrusal olduğunu göstermektedir.



Şekil 10.5 Freundlich izotermini

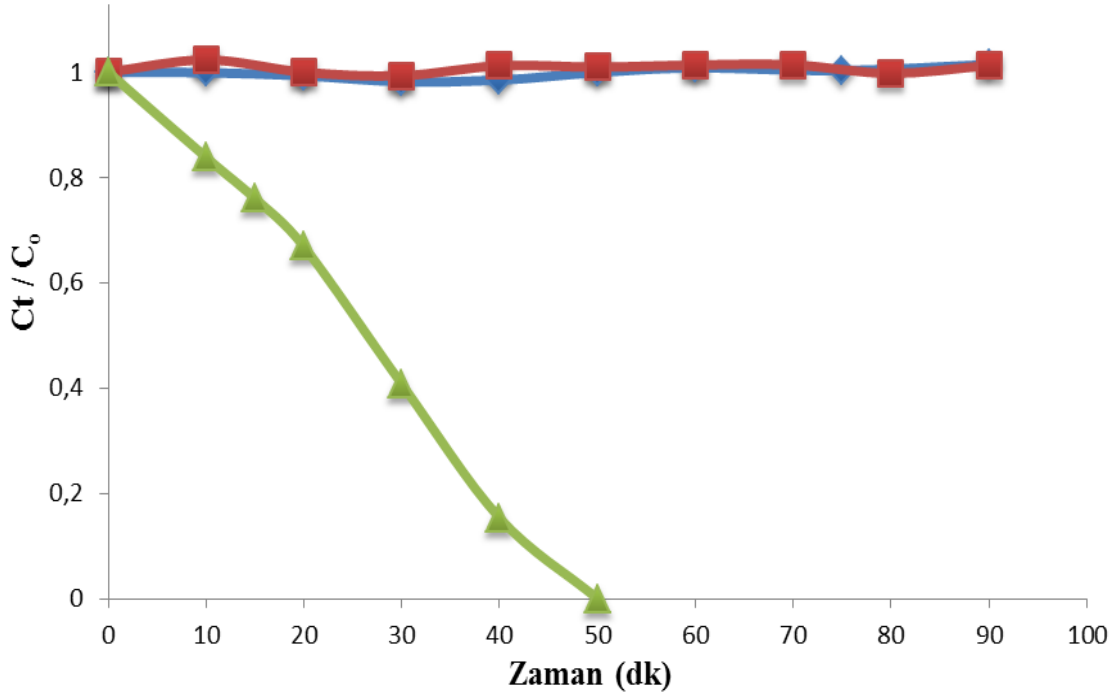
Şekil 10.5 Freundlich izotermini göstermektedir. Bu izoterm için $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun korelasyon katsayısı $R^2=0,6472$ olarak bulunmuştur. Doğrunun eğiminden $1/n = 0,2031$, kesim noktasından ise $K_F = 38,212$ değeri hesaplanmıştır.

Bu sonuca göre, RR195'in TiO_2 nanopartikülleri üzerindeki adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon modeli ($R^2= 0,9212$), Freundlich adsorpsiyon modelinden ($R^2=0,6472$) daha iyi sonuç vermiştir.

10.3 Dekolorizasyon-Degradasyon Denemeleri

10.3.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi

Organik maddelerin, heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde degradasyonun gerçekleşebilmesi için ışık/yarı iletken/ O_2 üçlüsünün sistemde bir arada bulunması gerekir. Işığın, RR195 boyarmaddesinin degradasyonu üzerindeki etkisinin ve RR195'in TiO_2 partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonunun saptanması amacıyla denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler; sadece ışık varlığında, sadece TiO_2 varlığında ve $TiO_2 +$ ışık varlığında olmak üzere üç farklı koşulda tekrarlanmıştır.



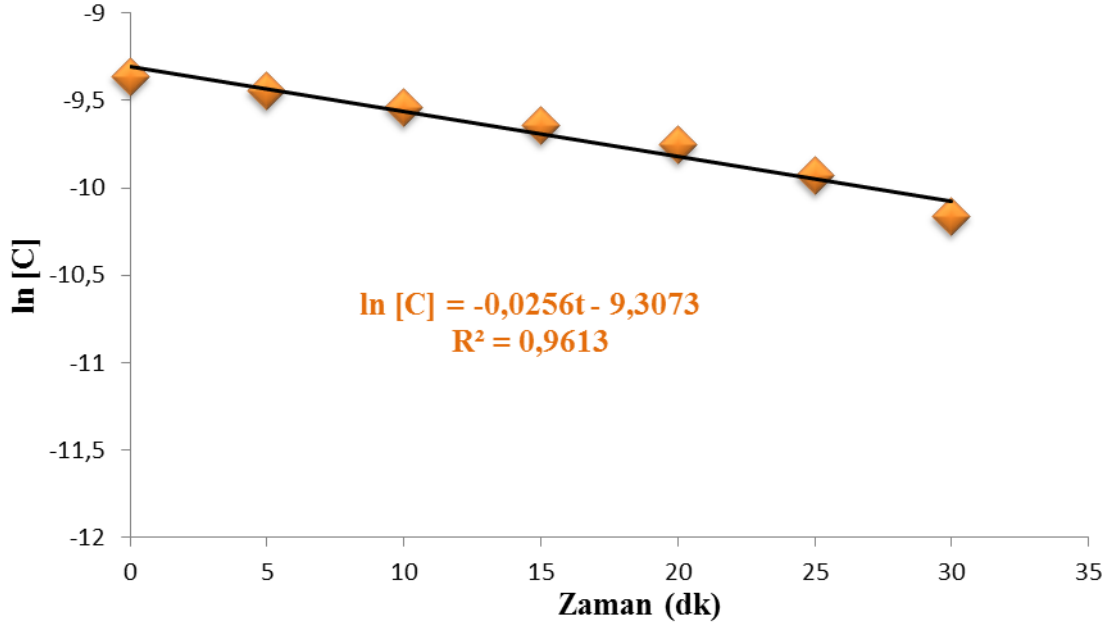
Şekil 10.6 RR195'in dekolorizasyon-degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi (♦ RR195 + ışık, ■ RR195 + TiO₂ + karanlık, ▲ RR195 + TiO₂ + UV-A)

Yapılan denemelerde RR195'in başlangıç konsantrasyonu $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ve ortamın pH değeri 6'dır. Denemelerin sonuçları Şekil 10.6'da gösterilmiştir. Şekil 10.6 C_t / C_0 'ın zamana karşı değişimini göstermektedir. C_0 maddenin başlangıç konsantrasyonu, C_t ise maddenin t zamanındaki konsantrasyonudur. Şekil 10.6'da görüldüğü üzere, RR195 tek başına fotokatalizör ilavesi olmadan ışıklandırıldığında, boyarmadde konsantrasyonunda bir değişme meydana gelmemektedir. Bu bulgu boyarmaddenin direkt fotoliz olmadığını göstermektedir. Sadece fotokatalizör varlığında boyarmaddenin konsantrasyonunda bölüm 10.2'de açıklanan sonuçlara uygun olarak yine bir değişim olmadığı gözlenmektedir. Ancak, hem fotokatalizör hem UV-A ışığı varlığında RR195'in konsantrasyonundaki değişme dekolorizasyonun %100 gerçekleştiğini ve azo bağlarının kırıldığını göstermektedir.

10.3.2 Dekolorizasyon-Degradasyon Kinetiği

RR195 boyarmaddesinin, dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesi amacı ile yarı-logaritmik $\ln[C]-t$ grafikleri çizilerek RR195'in dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonu için uygun bir kinetik model belirlenmiştir.

RR195 boyarmaddesinin konsantrasyonunun logaritmasının, zamana bağlı değişimi düzgün bir doğru vermiştir. Şekil 10.7’de görülen grafik, RR195’in dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarının birinci mertebeden reaksiyon kinetiği modeline uyum sağladığını göstermektedir.



Şekil 10.7 RR195’in fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyonu

Birinci mertebeden reaksiyonların hız eşitliği,

$$\ln C_t = -kt + \ln C_o \quad (10.3)$$

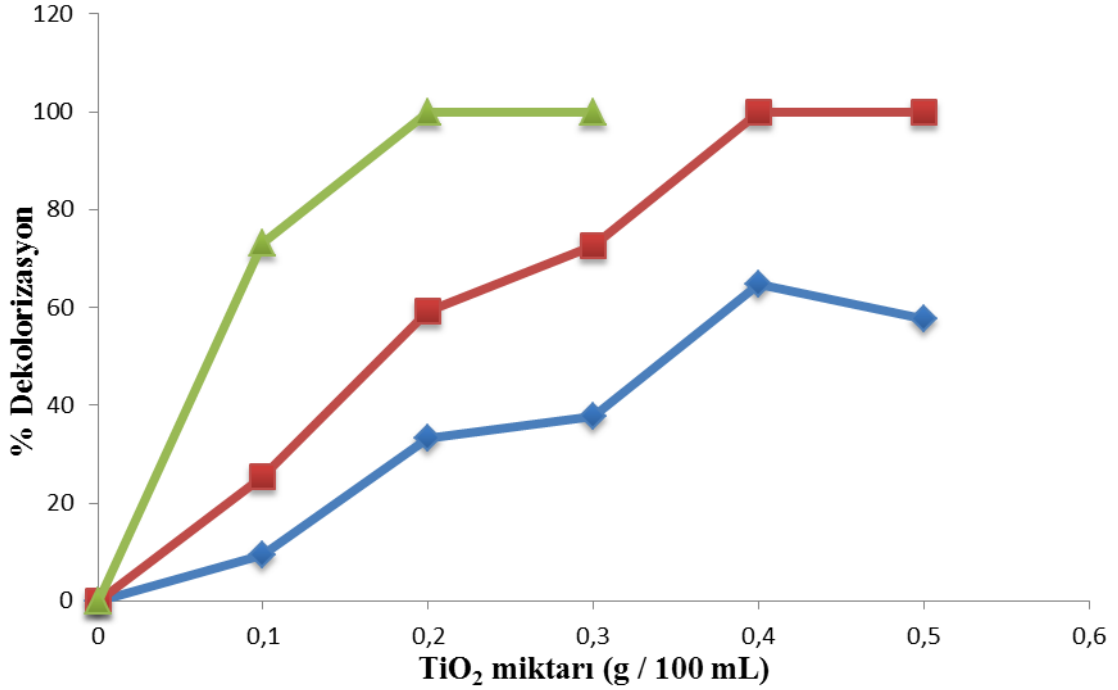
şeklinde ifade edilmektedir. Eşitlikte yer alan t zamanı, C_o başlangıç konsantrasyonunu, C_t t zamanındaki konsantrasyonu ve k hız sabitini ifade etmektedir.

Şekil 10.7’deki doğrunun regresyon sonucu bulunan denklemden RR195’in deney koşullarındaki k hız sabiti, $25,6 \times 10^{-3} \pm 0,23 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Regresyon katsayısı ise $R^2 = 0,9613$ ’dür.

10.3.3 TiO_2 Konsantrasyonunun Etkisi

TiO_2 konsantrasyonunun etkisini incelemek ve fotoreaktör sisteminde kullanılacak optimum TiO_2 miktarını belirlemek amacı ile farklı TiO_2 konsantrasyonları incelenmiştir. Denemeler RR195’in başlangıç konsantrasyonunun $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ olduğu suspansiyonlarda, doğal pH = 6 ortamında, TiO_2 miktarı 0,1-0,5 g/100 mL

aralığında değiştirilerek gerçekleştirilmiş ve RR195'in dekolorizasyonu incelenmiştir. Şekil 10.8 farklı miktarlarda TiO_2 varlığında, üç farklı ışıklandırma süresi için dekolorizasyon denemelerinin sonuçlarını göstermektedir.



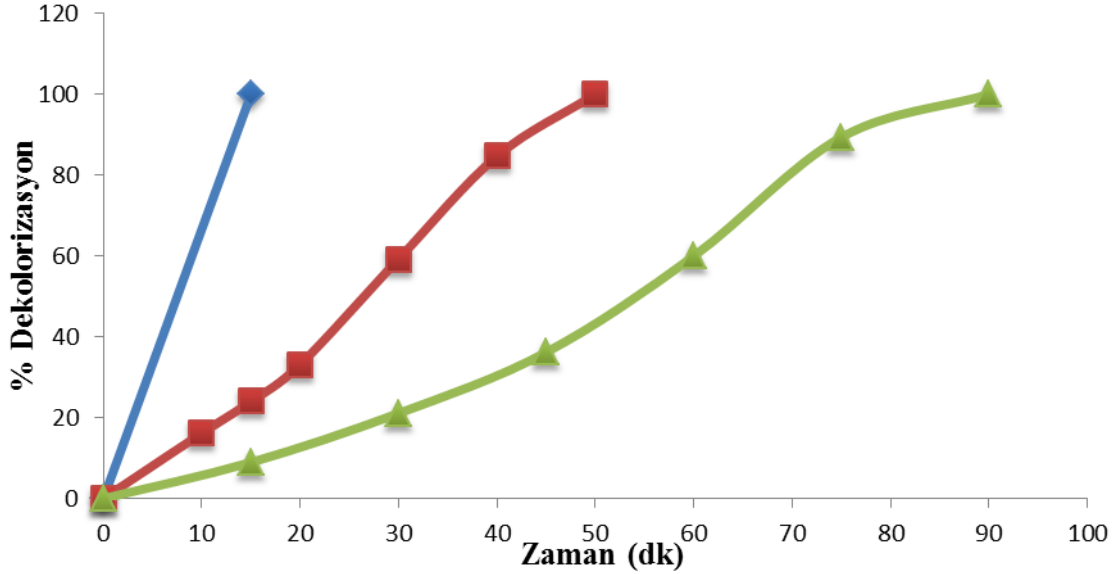
Şekil 10.8 TiO_2 konsantrasyonunun RR195'in dekolorizasyon-degradasyonuna etkisi (◆ 15. dk, ■ 30. dk, ▲ 60. dk)

Şekil 10.8'de görüldüğü gibi dekolorizasyon yüzdesi, TiO_2 miktarı arttıkça artış göstermektedir. Dikkat çekilmesi gereken nokta, belirli ışıklandırma zamanlarına ($t=15$, $t=30$, $t=60$ dakika) ve TiO_2 miktarına bağlı olarak dekolorizasyon hızı incelendiğinde, dekolorizasyon hızının TiO_2 miktarı ile belirli bir limit değere kadar arttığı, sonra ise büyük bir değişim göstermediğidir. Bu durum, optimum değerden sonra kirletici maddelerin dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonlarının hızlarına etki eden başka faktörlerin devreye girdiğini göstermektedir. Sistemdeki TiO_2 konsantrasyonu arttıkça, partiküller arası mesafeler azalır. Partiküllerin bir araya gelmesiyle kümelenme meydana gelir. Bu olay, fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddelerin $\bullet OH$ radikalleri tarafından oksidasyonu ve parçalanarak daha küçük maddeler haline gelmesi, TiO_2 yüzeyinde gerçekleştiğinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu maddelerin oksidasyonunun olasılığını azaltır. Ayrıca; TiO_2 partikülleri sistemin ışık absorbe etmesini engeller ve ışığın saçılmasına da neden olurlar. Denemelerde, maksimum dekolorizasyon 0,2 g/100 mL TiO_2 miktarında belirlenmiş ve

bu nedenle yapılacak diğer denemeler için optimum fotokatalizör miktarı 0,2 g/100 mL TiO₂ kabul edilmiştir.

10.3.4 pH Etkisi

RR195 boyarmaddesinin TiO₂ üzerinde farklı pH (3-6-9) koşullarında dekolorizasyon-degradasyon denemeleri yapılmıştır. Şekil 10.9'daki grafiğe göre pH = 3 değerinde en iyi degradasyon sonucuna ulaşıldığı belirlenmiştir.



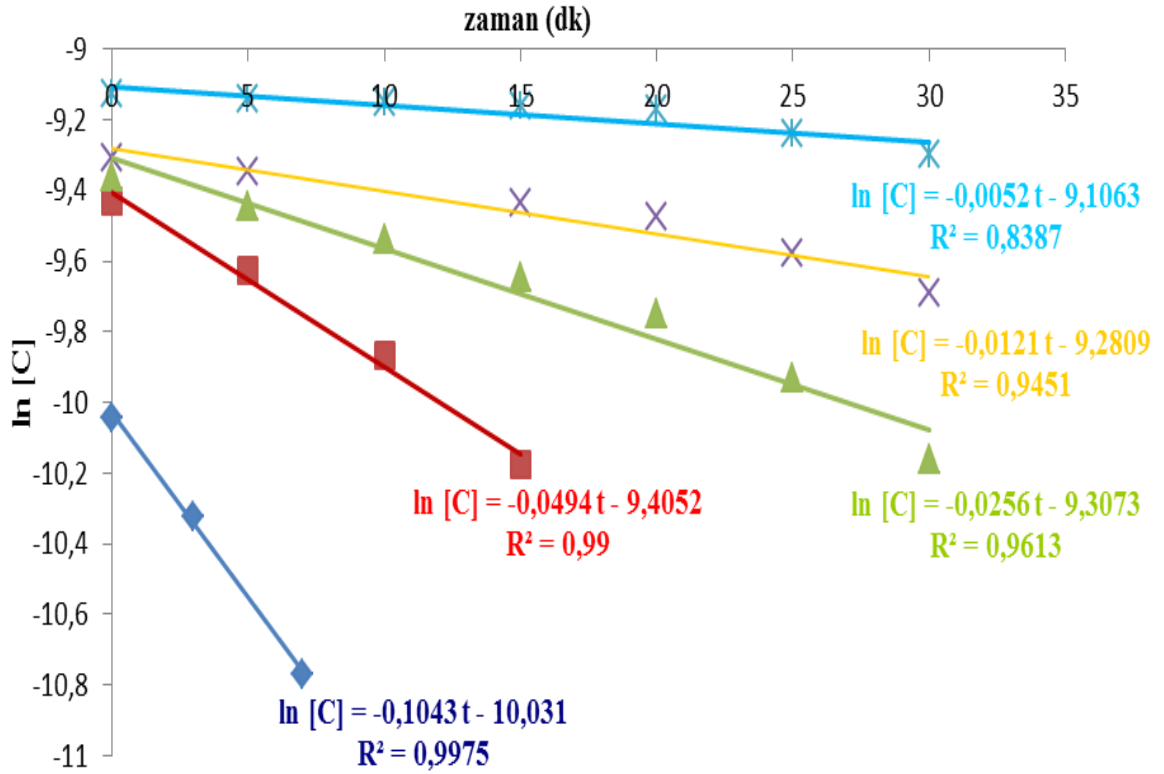
Şekil 10.9 Farklı pH değerlerinin RR195'in dekolorizasyon-degradasyonuna pH etkisi (◆ pH 3, ■ doğal pH, ▲ pH 9)

RR195 boyarmaddesinin anyonik karakterinden dolayı negatif yüklü boyarmadde anyonu ile pozitif yüklü TiO₂ arasındaki etkileşim sonucu düşük pH'larda yüksek verimler sağlanmaktadır. Şekil 10.9'da görüldüğü gibi % 100 dekolorizasyona pH = 3' de 15 dakika doğal pH = 6'da 50 dakika ve pH = 9' da 90 dakika sonunda ulaşılmıştır. Ancak pH=3 ortamı diğer deney parametrelerinin incelenmesi için uygun olmadığından dekolorizasyon-degradasyon denemelerinin hepsi doğal pH = 6 değerinde gerçekleştirilmiştir.

10.3.5 Boyarmaddenin Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Kirleticinin başlangıç konsantrasyonu su arıtılmasında büyük önem taşır. Bu nedenle RR195'in başlangıç konsantrasyonunun dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun hızına etkisini araştırmak amacı ile denemeler yapılmıştır. Tüm denemelerde kullanılan

fotokatalizör miktarı 0,2 g/100 mL, pH=6 ve RR195 konsantrasyonu $(6,0-14,0) \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ olacak şekilde alınmıştır.



Şekil 10.10 RR195'in başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisi (◆ 6×10^{-5} mol.L⁻¹, ■ 8×10^{-5} mol.L⁻¹, ▲ 10×10^{-5} mol.L⁻¹, X 12×10^{-5} mol.L⁻¹, * 14×10^{-5} mol.L⁻¹)

Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 10.10'da ve Çizelge 10.1'de gösterilmektedir. Sonuçlar dekolorizasyon-degradasyon hızının RR195'in başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Çizelge 10.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi k RR195'in başlangıç konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Bu sonuç RR195'in dekolorizasyon-degradasyon kinetiğinin basit birinci mertebeden değil görünür birinci mertebeden olduğunu göstermektedir. Şekil 10.10'daki doğruların eğimleri ve Çizelge 10.1'deki k sabiti değerleri RR195'in başlangıç konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda hızlı bir azalma gerçekleştirdiğini göstermektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça hız sabiti daha yavaş azalmaktadır. Çizelge 10.1'deki değerlerden görüldüğü gibi RR195'in başlangıç konsantrasyonu 6×10^{-5} 'den 10×10^{-5} mol.L⁻¹'ye arttığında hız sabitindeki değişim $78,7 \times 10^{-3}$ dk⁻¹ olmaktadır.

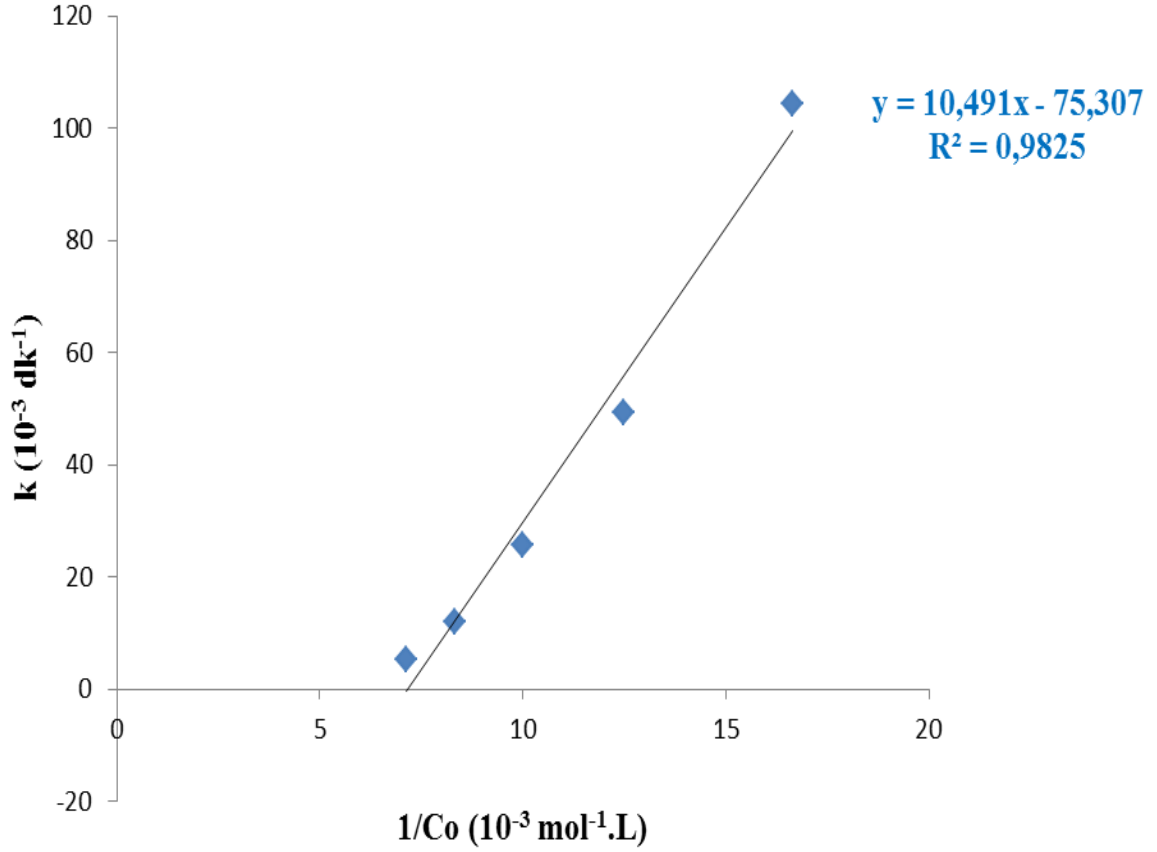
Çizelge 10.1 RR195 boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

<u>RR195 (10⁻⁵ mol.L⁻¹)</u>	<u>k (10⁻³ .dk⁻¹)</u>	<u>R²</u>
6	104,3 ± 0,36	0,9975
8	49,4 ± 0,35	0,9900
10	25,6 ± 0,23	0,9613
12	12,1 ± 0,14	0,9451
14	5,2 ± 0,10	0,8387

Fakat RR195'in başlangıç konsantrasyonu 10×10^{-5} 'den 14×10^{-5} mol.L⁻¹'ye arttığında hız sabitindeki değişim çok daha az $20,4 \times 10^{-3}$ dk⁻¹ olmaktadır.

RR195'in fotokatalitik dekolozasyon hızının başlangıç konsantrasyonuna bağıllığı reaksiyonun çözeltide olduğu gibi TiO₂ partikülleri yüzeyinde de meydana geldiği gerçeğiyle açıklanabilir. TiO₂ partikülleri yüzeyinde reaksiyon aktif bölgelerde oluşan •OH radikalleri ile çözeltiden yüzeye gelen RR195 molekülleri arasında gerçekleşmektedir. Başlangıç konsantrasyonu yüksek olduğunda aktif bölgelerin sayısı RR195 moleküllerinin adsorpsiyonu ile azalır. Bu durumda çözeltiden yüzeye gelen RR195 moleküllerinin sayısı reaksiyon hızını etkilemez. Fakat başlangıç konsantrasyonu düşük olduğunda yüzeye gelen RR195 moleküllerinin sayısı hızı büyük ölçüde etkiler.

Şekil 10.11'den görüldüğü gibi dekolozasyon-degradasyon hız sabitleri RR195'in başlangıç konsantrasyonunun tersi ile doğru orantılıdır. Elde edilen doğru için korelasyon sabiti $r = 0,9912$ ' dir. Bu sonuç Çınar ve arkadaşlarının [18] 4-Nitrofenol için elde ettikleri sonuçla uyumludur.

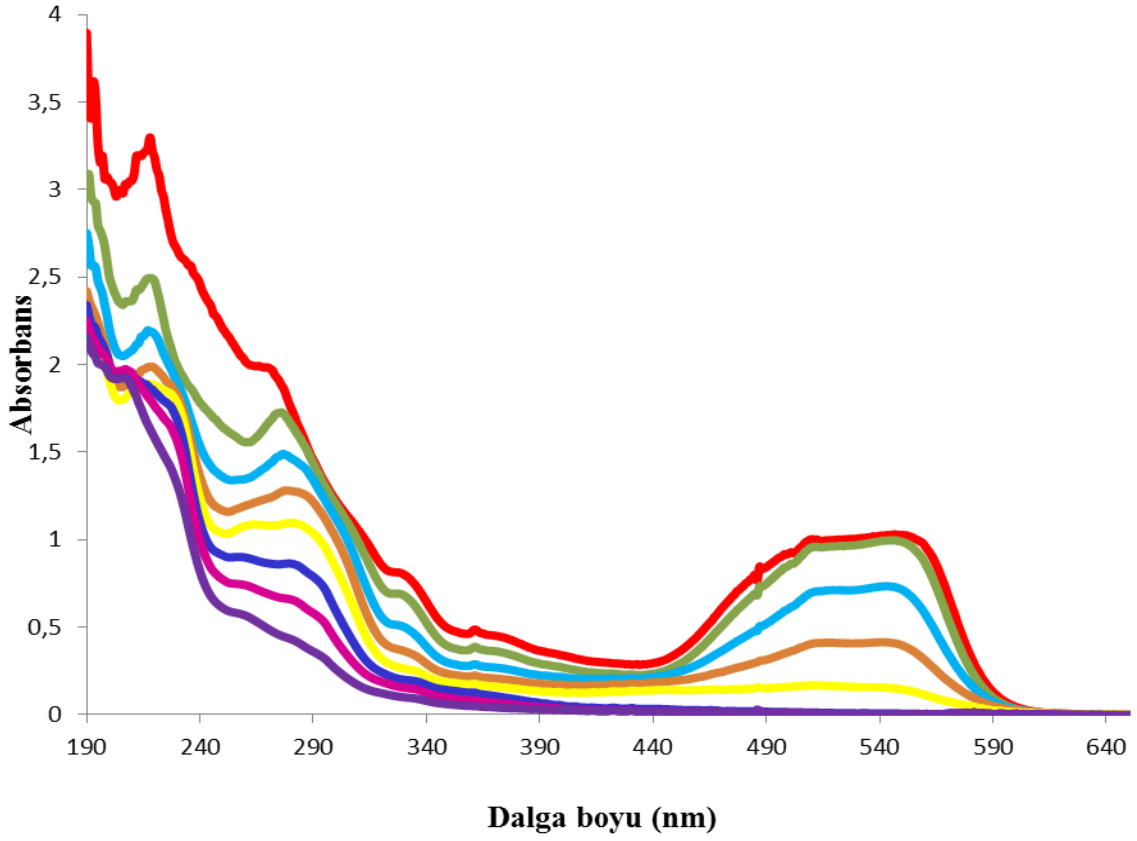


Şekil 10.11 Görünür hız sabitinin RR195'in başlangıç konsantrasyonunun tersine karşı grafiği

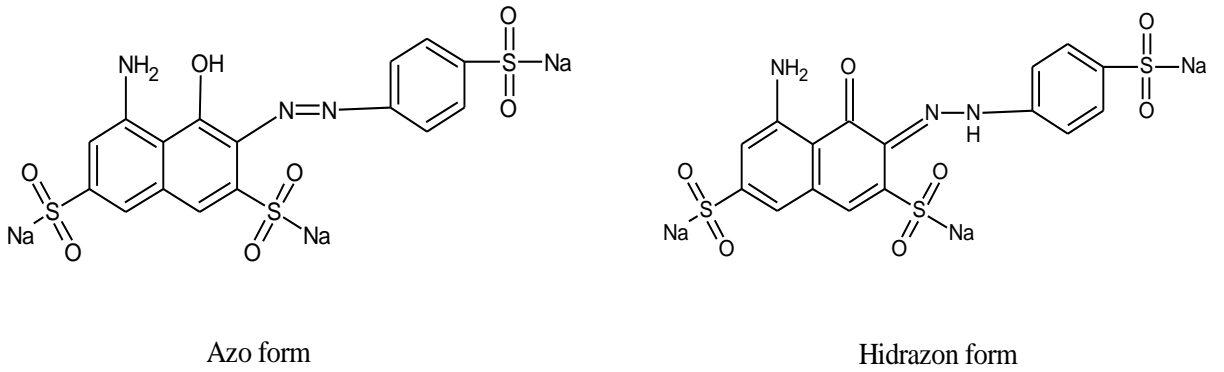
10.4 Ara ürün ve Ürünlerin Belirlenmesi

10.4.1 UV-vis Spektrumları

Başlangıç konsantrasyonu $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ olan RR195 çözeltisinin optimum TiO_2 beraberindeki dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonu boyunca alınan örneklerin UV-vis spektrumları da karşılaştırma yapabilmek amacıyla Şekil 10.12'de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde görünür bölgede tek ve geniş bir pik ultraviyole bölgede ise üç ayrı pik gözlenmektedir. Görünür bölgedeki $\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$ 'deki pik azo bağına aittir. Ultraviyole bölgesinde 218, 267 ve 330 nm'deki pikler ise SO_3 ve OH grupları içeren fenil ve naftalin halkalarına aittir [10], [89]. Görünür bölgede hidrazon formuna ait küçük bir omuz (505 nm) görülmektedir. Şekil 10.12'de yer alan bu pikler naftalin halkasındaki oksijen ile azo grubundaki β -hidrojenin tautomerik etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır, (Şekil 10.13).



Şekil 10.12 RR195'in fotokatalizörlü ve fotokatalizörsüz UV-vis spektrumları (— RR195, — RR195 + TiO₂, — 20. dk, — 40. dk, — 60. dk, — 120. dk, — 180. dk, — 300. dk)



Şekil 10.13 RR195'in tautomerik formları

Şekil 10.12'den de görüldüğü gibi TiO₂ ilavesinden sonra 20. dakikada bandların absorbanlarında bir azalma olmuştur. Bunun nedeni RR195'in TiO₂ yüzeyine adsorbe oluşudur. TiO₂ ilavesinden sonra ışıklandırılmayla birlikte fenil ve naftalin gruplarına ait piklerin absorbanları azalmıştır. 215 nm'deki fenil ve 325 nm'deki naftalin pikleri

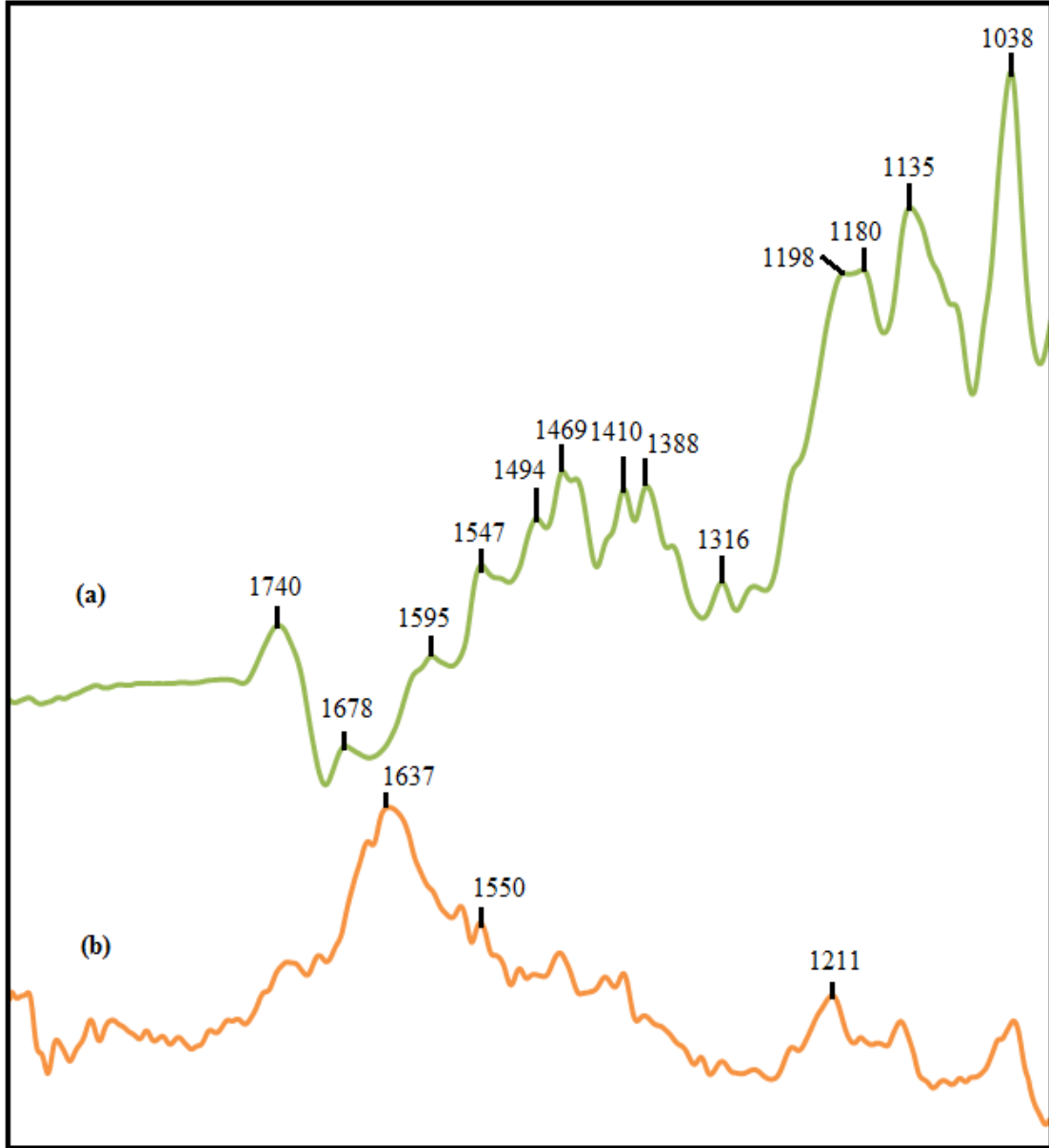
zamanla azalmış ancak 5. saat sonunda bu yapıların tamamen yok olduğu gözlenmiştir. Bunlardan farklı olarak azo bağına (-N=N-) ait olan pikin 60 dakika sonra tamamen yok olduğu görülmektedir. RR195'in dekolizasyonu bu nedenle oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Bu sonuçlara dayanarak incelenen reaksiyonda % 100 oranında dekolizasyon gerçekleşirken RR195'in tamamen degrade olmadığı, aromatik halkaların parçalanabilmesi için 5 saat gibi uzun bir süreye gerek olduğu söylenebilir.

10.4.2 FT-IR Spektrumları

RR195 toz boyarmaddesinin ve 1 saat TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletildikten sonraki RR195' in FTIR spektrumları Şekil 10.14'de gösterilmiştir. RR195 boyarmaddesinin FT-IR spektrumundaki 1494 cm^{-1} 'deki pik ve 1388 cm^{-1} 'deki pik sırasıyla, -N=N- bağına ve azo bağı etkileşiminden kaynaklanan aromatik halka titreşimlerine karşılık gelmektedir [89]. 1180 ve 1198 cm^{-1} 'deki pikler $-SO_3Na$ grubundaki asimetrik gerilmeye ve 1135 ve 1038 cm^{-1} 'deki pikler ise benzen ve $\nu_s(SO_3)$ çiftleşmesine karşılık gelmektedir. 1595 cm^{-1} ve 1469 cm^{-1} , pikleri aromatik halkaya bağlı C=C kaynaklı titreşimlerdir [89], [90]. 1410 cm^{-1} ve 1316 cm^{-1} pikleri ise O-H gerilme titreşimlerine ve 1740 cm^{-1} piki karbonil (C=O) grubuna aittir [10]. 1740 cm^{-1} pikin boyarmaddenin hidrazon yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

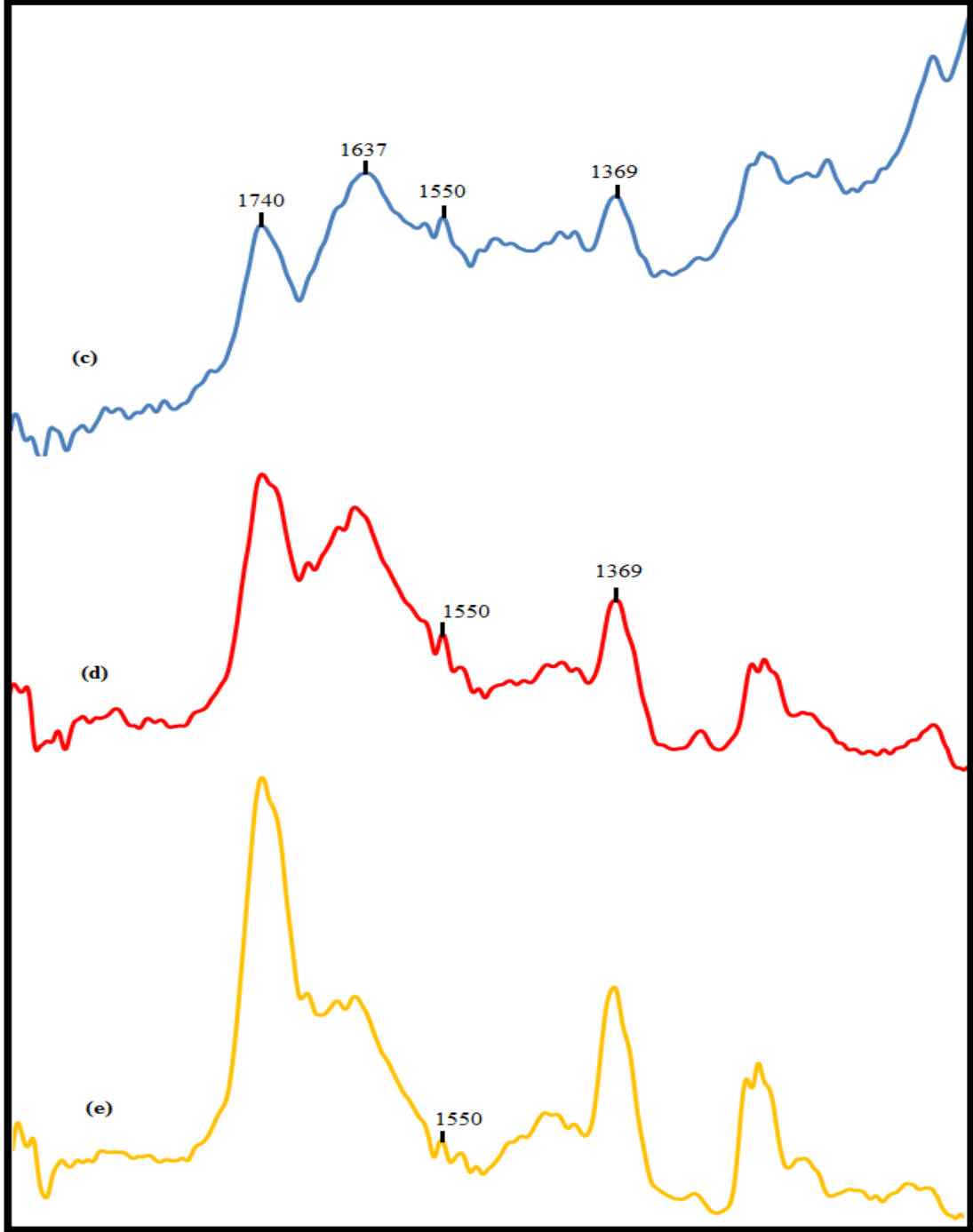
RR195 boyarmaddesinin TiO_2 yüzeyine adsorpsiyonu sonucunda FT-IR spektrumunda üç farklı değişim gözlemlenmesi beklenmiştir. Beklenen değişimlerden ilki adsorbatın titreşim frekanslarında kaymanın gerçekleşebilmesidir. İkinci olarak; piklerin şiddetlerinde değişiklik gözlenebilmesidir. Son olarak; RR195 boyarmaddesi ve TiO_2 arasındaki etkileşim sonucu oluşabilecek yeni piklerin incelenmesidir. Adsorpsiyon sonrasında, piklerde belirgin bir genişleme olmamıştır. Bu sonuç; adsorpsiyon yüzeyinde homojenliğin olduğuna işaret edebilmektedir. Adsorpsiyon spektrumunda 1637 cm^{-1} de yer alan pik C=C aromatik gerilmesine ve C=N gerilmesine karşılık gelmektedir [90]. RR195 boyarmaddesinde 1678 cm^{-1} de yer alan bu pikin, adsorpsiyon

sonrasında 1637 cm^{-1} 'e kayıp şiddetini arttırdığı gözlenmiştir.



Şekil 10.14 RR195'in FT-IR spektrumları (a:RR195, b:RR195 + TiO₂)

Ancak; RR195 boyarmaddesi, TiO₂ yüzeyine adsorlandığında, piklerin şiddetinde önemli ölçüde azalma olduğu gözlenmiştir. Özellikle, sülfon gruplarına ait olan 1198 cm^{-1} deki ve 1135 cm^{-1} deki piklerin büyük ölçüde azaldığı gözlenmiştir [10]. Bunun nedeni; boyarmaddenin C=O grubundaki tek oksijenden ve sülfon grubundaki iki oksijenden yarı-iletken yüzeye bağlanması ile açıklanabilir [89].



Şekil 10.15 RR195 spektrumları (c:40.dk, d:120.dk, e:300.dk)

RR195 boyarmaddesinin fotokatalitik işleminin ilk bölümünde, aromatik C=C kaynaklı titreşimlerde bir değişim olmadığı bulunmuştur. Fotokatalizin 120 dakikası sonrasındaki spektrumunda, aromatik grupları içeren piklerin şiddetinde azalma olduğu görülmektedir [10]. Spektrumda yer alan 1637 cm^{-1} ve 1388 cm^{-1} deki piklerin şiddetinin azalması molekülün aromatik kısmının parçalandığını ve amino grubunun yok olduğunu göstermektedir. RR195 boyarmaddesinin, fotokatalizinin 40'ıncı

dakikasının spektrumunda, 1369 cm^{-1} de yeni bir pik oluşumu gözlenmiştir. Fotokataliz boyunca bu pikin şiddetinin arttığı görülmektedir. RR195 boyarmaddesinin azot içermesinden dolayı boyarmaddenin; 1369 cm^{-1} 'deki pikin aril-nitro bileşiklerinin simetrik gerilmesi veya C–N bağına ait gerilme olduğu ve 1550 cm^{-1} 'deki pikin de aril-nitro bileşiklerinin asimetrik gerilmesine ait olduğu bulunmuştur [91], [92]. Ancak, spektrumda 1230 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} arasında anorganik nitritlerin oluşumunu gösterecek yeni bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Bu durum; dayanıklı olmadıklarını göstermektedir. Ayrıca, 1450 ve 1600 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşumunun olmaması, amonyağın oluşmadığını göstermektedir [91]. Spektrumda yer alan 1740 cm^{-1} deki pik, fotokatalizör yüzeyinde oluşan karboksilik asit veya karbonil grubu içeren yapıların olduğunun göstergesidir. Bu pikin yok olmamasından, CO_2 gazının çıkışının 300'üncü dakikası sonunda gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.

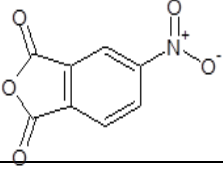
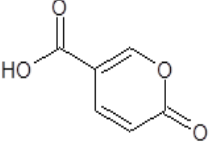
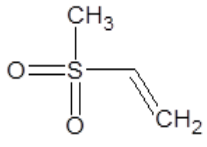
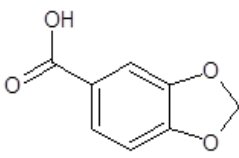
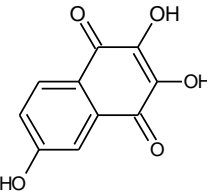
Çizelge 10.2 RR195 boyarmaddesi 1000 cm^{-1} ve 2000 cm^{-1} arasındaki FT-IR spektrumu

Dalga Boyu (cm^{-1})	Titreşim
1180 ve 1198	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$
1135 ve 1038	Benzen ve $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$ çiftleşmesi
1494	-N=N- gerilmesi
1388	Azo bağı etkileşimi kaynaklı aromatik halka titreşimi
1595, 1469	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik
1637	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik + $\nu(\text{C}=\text{N})$
1369	$\nu_{\text{s}}(\text{Aril-Nitro})$ veya C–N gerilmesi
1550	$\nu_{\text{as}}(\text{Aril-Nitro})$
1740	Karbonil grubu
1410 ve 1316	O–H bükülmesi

10.4.3 GC-MS Analizleri

RR195 azo boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyon reaksiyonu sonunda elde edilen araürünler Çizelge 10.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 10.3 RR195'in GC-MS araürünleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Yapısı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı
5-nitro-2-benzofuran-1,3-dion		C ₈ H ₃ NO ₅	193,11
2-okso-2H-piran-5-karboksilikasit		C ₆ H ₄ O ₄	140,09
Etanil metil sülfon		C ₃ H ₆ O ₂ S	106,14
1,3-benzodioksol-5-karboksilikasit		C ₈ H ₆ O ₄	166,13
2,3,6-trihidroksinaftalin-1,4-dion		C ₁₀ H ₆ O ₅	206,15

10.4.4 Degradasyon Mekanizmasının Teorik Belirlenmesi

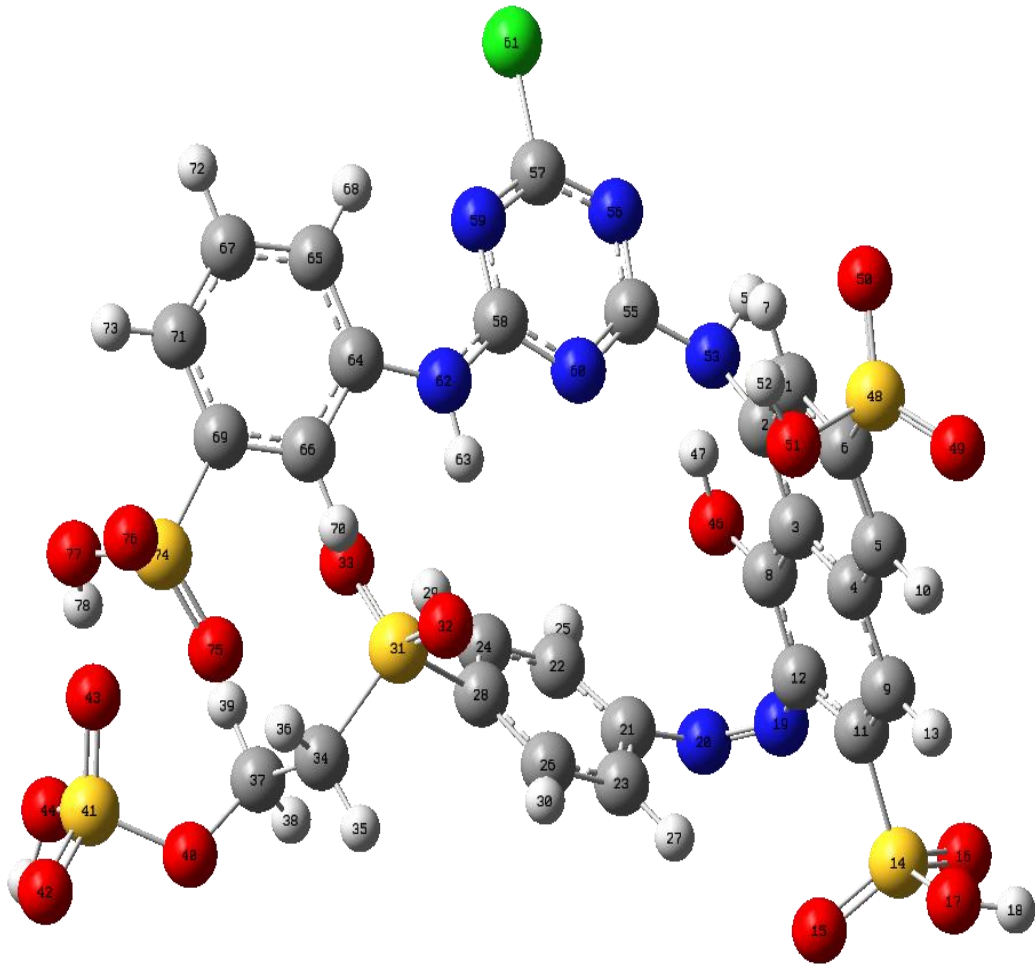
RR195 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyon reaksiyonu için uygun bir mekanizma bulabilmek amacıyla DFT reaktivite göstergeleri kullanılmıştır. Bu göstergeler yardımıyla molekülün •OH radikali saldırısına en açık olan merkezleri belirlenmiştir. En yüksek f^o değerine sahip atom, radikal saldırısının gerçekleşeceği reaksiyon merkezi olacağından •OH radikalinin saldıracağı yerler hesaplanmış olan f^o değerleri yardımıyla bulunmuştur. Daha sonra f^o değerleri kullanılarak lokal yumuşaklıklar s^o lar hesaplanmıştır. Hesaplanmış olan lokal yumuşaklık ve Fukui fonksiyonları moleküldeki her atom için Çizelge 10.4'te gösterilmiştir. Şekil 10.16 RR195 molekülünün kuantum mekaniksel hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik yapısını göstermektedir. Hesaplamalarda kullanılan numaralandırma sistemi aynı

şekilde yer almaktadır. Düşük Fukui fonksiyon ve yumuşaklık değerleri Çizelge 10.4'te gösterilmemiştir. 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^o 'ın mümkün olduğunca küçük olması gerekir. Bu nedenle saldırıda bulunan $\bullet\text{OH}$ radikalinin oksijen atomunun lokal yumuşaklığı ile RR195 molekülünün saldırıya uğrayan atomu(X)'nin lokal yumuşaklığı arasındaki fark

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

RR195 molekülündeki her atom için ayrı ayrı hesaplanmıştır.



Şekil 10.16 RR195'in geometrik yapısı (● azot atomu, ● oksijen atomu, ● kükürt atomu, ● karbon atomu, ● hidrojen atomu,)

Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri

RR195 (S=7,80335)

Atom	f^0	s^0	Δs^0
H 30	0,329357	2,57009	1,84343142
N 20	0,072958	0,569317	3,84420395
N 19	0,063375	0,494538	3,9189835
Cl 61	0,045376	0,354081	4,05944
H 13	0,033017	0,257643	4,15587777
H 25	0,031178	0,243293	4,17022814
H 10	0,031084	0,24256	4,17096165
C 8	0,028859	0,225197	4,18832412
H 73	0,028471	0,222169	4,19135182
H 29	0,027161	0,211947	4,20157422
H 72	0,02687	0,209672	4,2038489
H 7	0,026711	0,208432	4,20508963
S 48	0,022882	0,178556	4,23496478
O 49	0,021116	0,164776	4,2487455
O 16	0,020925	0,163285	4,25023594
O 46	0,020256	0,158069	4,25545249

Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı)

C 9	0,019177	0,149645	4,26387621
O 50	0,0189	0,147483	4,26603774
H 27	0,018485	0,144245	4,26927613
C 2	0,017574	0,137136	4,27638499
C 6	0,017046	0,133016	4,28050516
C 71	0,016777	0,130921	4,28260036
H 54	0,016768	0,130843	4,28267839
C 5	0,016389	0,127889	4,28563196
O 76	0,016361	0,127671	4,28585046
N 56	0,016125	0,125825	4,28769595
H 18	0,015642	0,12206	4,29146107
H 68	0,015537	0,121237	4,29228432
N 62	0,014522	0,11332	4,30020083
N 59	0,013038	0,10174	4,31178101
H 52	0,012717	0,099235	4,31428588
C 28	0,012669	0,098865	4,31465654
O 42	0,011739	0,091604	4,32191757
H 47	0,011232	0,087647	4,32587387

Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı)

O 33	0,010908	0,085123	4,32839825
H 36	0,010896	0,085021	4,3284997
S 74	0,010579	0,082548	4,33097336
C 65	0,010352	0,080784	4,33273692
C 1	0,009808	0,076539	4,33698194
O 15	0,00934	0,072887	4,34063391
C 3	0,009306	0,072618	4,34090313
C 22	0,009141	0,071327	4,34219458
C 11	0,008263	0,064483	4,34903813
H 35	0,00814	0,063523	4,34999794
O 77	0,008054	0,062848	4,35067293
C 58	0,007389	0,057663	4,35585826
C 66	0,00716	0,055876	4,35764523
H 70	0,007098	0,055388	4,35813294
H 45	0,006767	0,052805	4,36071585
C 23	0,006654	0,051924	4,36159763
S 31	0,006322	0,049337	4,36418444
O 17	0,005812	0,045349	4,36817195

Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı)

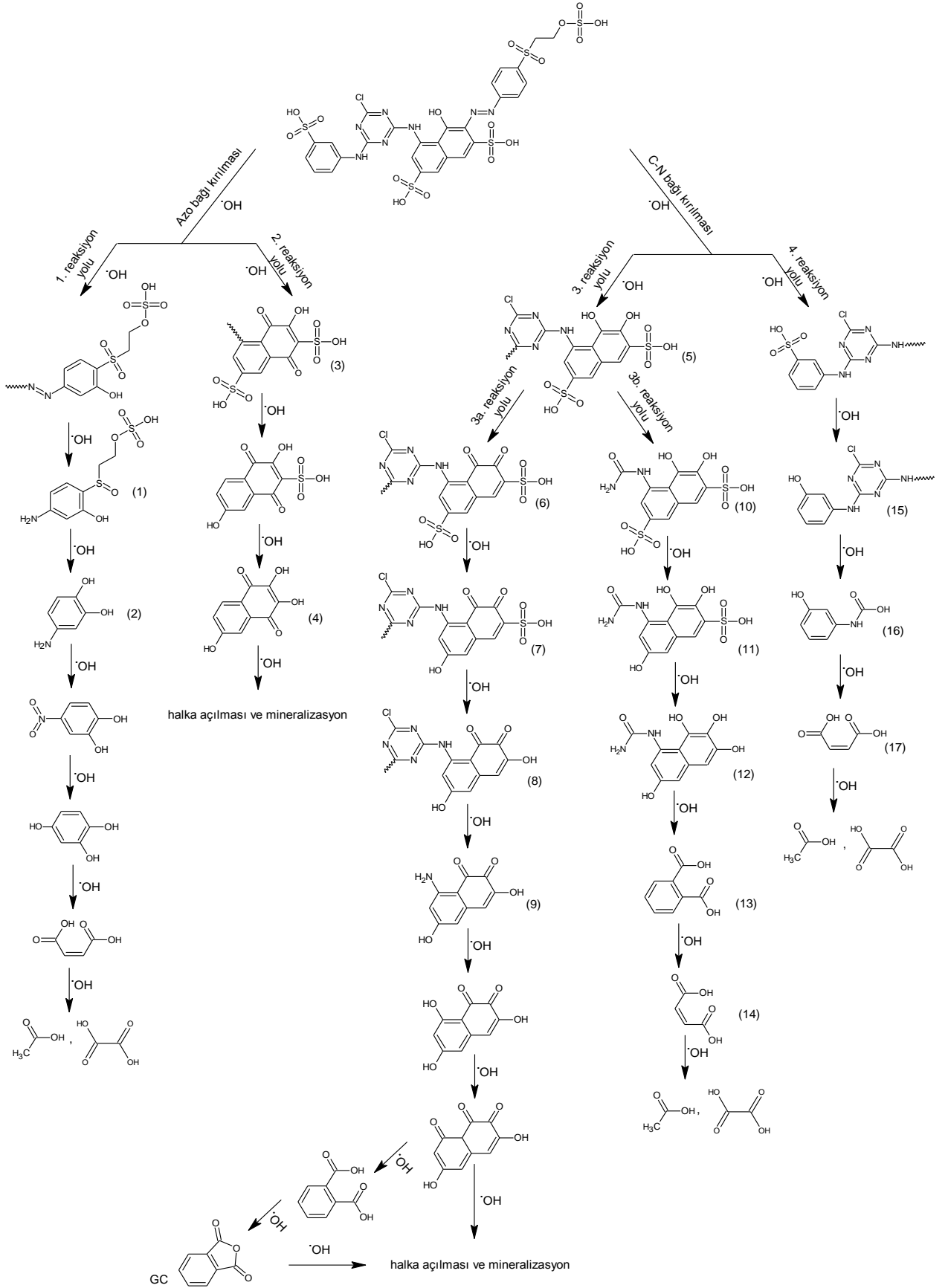
C 26	0,005743	0,044819	4,36870258
C 12	0,004633	0,036149	4,37737211
C 64	0,004336	0,033831	4,37968971
S 14	0,004308	0,033617	4,3799043
S 41	0,004287	0,033453	4,38006817
H 63	0,0041	0,031994	4,3815274
C 24	0,003939	0,030734	4,38278764
O 51	0,003932	0,030683	4,38283836
O 32	0,003521	0,02748	4,38604164
C 69	0,00349	0,027238	4,38628354
H 78	0,003449	0,026918	4,38660348
H 39	0,002992	0,023352	4,39016961
C 67	0,002894	0,022583	4,39093824
O 44	0,002508	0,019571	4,39395034
O 40	0,002402	0,01874	4,3947814
C 37	0,002325	0,018143	4,39537835
O 75	0,001918	0,014967	4,39855432
C 55	0,00117	0,00913	4,40439123

Çizelge 10.4 RR195 ve •OH radikali için kimyasal reaktivite göstergeleri (devamı)

H 38	0,000841	0,006563	4,40695853
C 34	-0,00149	-0,01161	4,42512865
C 57	-0,00191	-0,0149	4,42842556
C 4	-0,00223	-0,01744	4,43095775
N 60	-0,00468	-0,03649	4,45000965
O 43	-0,00506	-0,0395	4,45301784
N 53	-0,00916	-0,07146	4,48497648
C 21	-0,01271	-0,09919	4,51271351
•OH Radikali (S=5,7052)			
O	0,7736	4,4136	

Yapılan çalışmada, önerilen mekanizma simetrik azo bağının ve C-N bağının kırılmasından oluşan başlıca iki reaksiyon yoluna ayrılmıştır. Simetrik azo bağının ve C-N bağının kırılması da kendi içinde iki reaksiyon yolu ile gösterilmiştir. Literatürde yer alan deneysel çalışmalara ait veriler ile önerilen mekanizma desteklenmiştir. GC-MS ve FT-IR kullanarak triazin azo boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonunun incelenmesi sonucunda, simetrik azo bağının ve C-N bağının oksidatif kırılmaya uğrayabileceği belirtilmiştir [93].

Simetrik Azo Bağı Kırılması; Çizelge 10.4'te belirtilen lokal yumuşaklık (s°) ve yumuşaklık farkı (Δs°) değerlerine göre, N19 ve N20 atomlarının •OH radikalinin saldırısının sonucunda simetrik azo bağı kırılacaktır. Simetrik azo bağının kırılması sonucunda reaksiyon, 1. reaksiyon yolu ve 2. reaksiyon yolu olarak isimlendirilen iki farklı reaksiyon yolundan ilerleyebilir.



Şekil 10.14 RR195' in fotokatalitik degradasyonu için olası reaksiyon yolları

1. Reaksiyon yolu; H30 atomunun, radikal saldırısı için yüksek reaktivite indeksine (f°) sahip olduğu Çizelge 10.4'ten görülmektedir. H30 atomunun oldukça reaktif oluşundan dolayı, $\bullet\text{OH}$ radikali C26 atomuna bağlanacaktır. Sud ve arkadaşlarının [94]. yaptığı deneysel çalışmada, simetrik azo bağının kırılmasının ardından, azo bağındaki azot atomuna göre orto konumunda olan benzen halkasındaki C atomuna $\bullet\text{OH}$ radikali bağlanmıştır. Yapılan çalışmada ise benzen halkasındaki C26 atomu, azo bağındaki azot atomuna göre meta konumundadır. Hesaplanan DFT göstergelerine göre; $\bullet\text{OH}$ radikalinin C26 atomuna bağlandıktan sonra azo simetrik bağının kırılabileceği saptanmıştır. N19 ve N20 atomları arasındaki azo simetrik bağının kırılması ile 2-[(4-amino-2-hidroksifenil)sülfinil]etil hidrojen sülfat bileşiği (1) oluşabilir. Ayrıca; hesaplanan reaktivite göstergelerine göre; simetrik azo bağı kırılmasının C-N bağı kırılmasına göre tercih edildiği bulunmuştur. Bu sonuç; literatürde azo boyalar ile yapılan hesapsal çalışma ile de örtüşmektedir [95]. Bununla birlikte; RR195 boyarmaddesinin N=N bağının reaksiyonun başlangıcından hemen sonra kırıldığını göstermektedir. Degradasyonun 40. dakikasında N=N bağının kırılması, UV spektrumunda 547 nm dalga boyunda ve FT-IR spektrumunda 1494 cm^{-1} de görülmektedir. Çizelge 10.4'te yer alan ve en düşük kimyasal reaktiviteye sahip atom olan C21 atomuna $\bullet\text{OH}$ radikali saldırıdığında 4-aminobenzen-1,2-diol (2) bileşiği oluşabilir. Oluşabileceği belirtilen ürünler, literatürde deneysel olarak saptanan ürünlerin hidroksil türevleridir [96].

2. Reaksiyon yolu; simetrik azo bağının kırılmasının ardından naftalin halkasındaki C12 atomuna $\bullet\text{OH}$ radikalinin bağlanması sonucunda (3) bileşiği oluşup, ardından naftalin halkasındaki sülfö grupları sırasıyla uzaklaştırılacaktır. Bu sonuç FT-IR spektrumlarından ve UV-vis spektrumlarından elde ettiğimiz verilerle de uyum sağlamaktadır. S48 atomunun Çizelge 10.4'te belirtilen s° değeri S14 atomuna göre oldukça yüksek olduğundan $\bullet\text{OH}$ radikalinin saldırısı ile ilk önce S48 ve C6 arasındaki bağ kırılacaktır. GC-MS analizlerinden elde edilen 2,3,6-trihidroksinaftalin-1,4-dion (4) bileşiği literatürde deneysel olarak saptanan 2-hidroksi 1,4-naftakinon bileşiğinin dihidroksillenmiş ürünüdür [93], [94].

C-N Bağının kırılması; naftalin halkası ve azo bağı arasındaki C-N bağının kırılması ile reaksiyonun ilerleyişi üçüncü reaksiyon yolu olarak tanımlanmıştır. Mekanizmada gösterilen 4. reaksiyon yolu ise triazol grup ve sübtitüe anilin arasındaki C-N bağının kırılmasının ardından reaksiyonun ilerleyişini göstermektedir.

3. Reaksiyon yolu; naftalin halkası ve azo bağı arasındaki C12 ve N19 atomlarına ait C-N bağının ilk önce kırılacağı Çizelge 10.4'teki s° ve Δs° değerlerinin yüksek oluşundan görülmektedir ve (5) ara ürününü oluşturmaktadır. Triazin içeren azo boyarmaddesinin degradasyon çalışmasında (5) ara ürününün oluşacağına deneysel olarak saptanmıştır [93]. Üçüncü reaksiyon yolunun ilk ara ürünü olan (5) ara ürünü 3a ve 3b olarak adlandırılan iki reaksiyon yolu üzerinden ilerleyebilmektedir.

3a. Reaksiyon yolu; (5) ara ürününün izomeri olan (6) bileşiğinden, \bullet OH radikalının saldırısı sonucunda sülfü grupları ayrılır. Çizelge 10.4'te yer alan kimyasal reaktivite verilerine göre; \bullet OH radikali C6 ve S48 atomlarına ve ardından C11 ve S14 atomlarına saldırarak, sırasıyla (7) ve (8) bileşiklerinin oluşumuna yol açacaktır. 8-amino-3,6-dihidroksinaftalin-1,2-dion (9) bileşiği ise N53 ve C55 atomları arasındaki bağın kırılması sonucu oluşmuştur. Oluşan ara ürünlerin degradasyonu sonucunda, aromatik ve alifatik asitlerin oluşumu gerçekleşir. GC-MS analizinden elde edilen ara ürününün nitrolanmış izomerik ara ürünü yapılan çalışmada GC-MS sonucunda bulunmuştur. Chrzescijanska ve arkadaşları [97] Reaktif Kırmızı 2 (RR2) diklorotriazin içeren boyarmaddesinin elektrokimyasal dekolorizasyonunda ürün analizini GC-MS ile inceleyip, RR2 boyarmaddesi için olası bir mekanizma önermişleridir. Chrzescijanska ve arkadaşlarının çalışması ile önerilen 3a reaksiyon yolundaki ürün oluşumu birebir uyuşmaktadır. Ancak; DFT göstergelerinden elde edilen sonuçlara göre; sülfü gruplarının naftalin halkasından daha önce ayrıldığı bulunmuştur.

3b. Reaksiyon yolu; bu reaksiyon yolunda; triazin halkasındaki C161 ve C57, N56 ve C57, N59 ve C57, N59 ve C58 atomları arasındaki bağların \bullet OH radikalının saldırısı ile kopması sonucu triazin halkası açılarak 5-(karbamilamino)-3,4-dihidroksinaftalin-2,7-disulfonik asit (10) bileşiğini oluşturur. 3a reaksiyon yolunda belirtildiği gibi, C6 ve S48 atomları ve ardından C11 ve S14 atomları arasındaki bağın kopması sonucunda, sülfü grupları ayrılarak sırası ile 5-(karbamilamino)-3,4,7-trihidroksinaftalin-2-sulfonik asit (11) ve 1-(3,6,7,8-tetrahidroksinaftalin-1-yl)üre (12) bileşiklerini oluşturur. Naftalin halkasında bulunan C2 ve C5 atomlarının yüksek reaktiviteye sahip oluşları sonucunda halka açılması gerçekleşerek, benzen-1,2-dikarboksilik asit (13) oluşabilir.

Ardından benzen halkasının açılması ile oluşan (2Z)-büt-2-indioik asit (14) bileşiği ise okzalik asit ve asetik asit gibi küçük ürünlere parçalanabilir. Önerilen 3b yolu, Song ve arkadaşlarının [96] yaptıkları deneysel çalışma ile tamamen uyumludur. Yaptıkları

çalışmada; RR195 boyarmaddesinin elektrokimyasal degradasyonunu incelemişler ve GC-MS ile yaptıkları ürün analizi sonucunda RR195 boyarmaddesine ait olası bir degradasyon mekanizması önermişlerdir. Song ve arkadaşları [96] GC-MS sonuçlarına göre önerdikleri mekanizmada; C12 ve N19 atomlarına ait bağın kırılması sonucunda (5) bileşiğine yer vermemişlerdir. Bu nedenle; 3b yolunda elde edilen ürünler, Song ve arkadaşlarının saptadıkları ürünlerin hidroksil türevleridir.

4. Reaksiyon yolu; önerilen yol, Song ve arkadaşlarının [96] çalışması ile birebir uyumludur. •OH radikali öncelikle benzen halkasındaki S74 atomuna saldırır ve benzen halkasındaki sülf grubunun ayrılması ile (15) bileşiği oluşur. (3-hidroksifenil)karbamik asit (16) ürünü ise •OH radikalının saldırısı sonucunda triazin halkası açılması ile oluşmuştur. Ardından benzen halkasının açılması ile oluşan (2Z)- büt-2-indioik asit (17) bileşiği ise okzalik asit ve asetik asit gibi küçük ürünlere parçalanabilir.

10.5 Sonuçlar

- RR 195 boyarmaddesinin TiO₂ üzerindeki adsorpsiyonunun, optimum pH değerinin asidik ortam pH=3 değerinde gerçekleştiği bulunmuştur. İki saat sonunda boyarmaddenin yaklaşık % 99'u TiO₂ üzerinde adsorbe olmuştur. Boyarmaddenin adsorpsiyon izotermi, Langmuir izotermine uymaktadır. FTIR analizleri boyarmadde molekülünün sülf ve karbonil grupları aracılığıyla adsorbe olduğunu göstermektedir.
- RR 195 boyarmaddesi doğal pH da, TiO₂ varlığında ve UV-A ışığı altındaki fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunda 50 dakika sonunda %100 oranında dekolorize olmaktadır. Dekolorizasyon-degradasyon reaksiyonunun hızının RR 195'in başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu ve k, hız sabiti değerlerinin boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonu arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, RR 195 boyarmaddesinin dekolorizasyon-degradasyon kinetiğinin görünür birinci mertebeden olduğunu göstermektedir.
- RR 195 boyarmaddesinin degradasyonunda, boyarmadde molekülünün simetrik azo bağının ve C-N bağlarının kırıldığı tespit edilmiştir. GC-MS analizi ile degradasyon sonucunda, 5-nitro-2-benzofuran-1,3-dion, 2-okso-2H-piran-5-karboksilikasit, Etanil metil sülfon, 1,3-benzodioksol-5-karboksilikasit ve 2,3,6-trihidroksinaftalin-

1,4-dion oluştuğu daha sonra bu ürünlerin SO_4^{2-} , NO_3^- , ve NH_4^+ gibi zararsız küçük moleküllere ayrıştığı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Verschueren, K., (1983). Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- [2] Mills, A. ve Hunte, S., (1997), J.Photochem. Photobiol. A108:
- [3] Bahnemann, D., Cunnigham, J., Fox, M.A., Pelizetti, 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.
- [4] Pichat, P., (1997). "Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water: By-products, pathways and mechanisms", Wat.Sci.Tech., 35:73-78.
- [5] 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.
- [6] Barakat, M.A., (2011). "Adsorption and Photodegradation of Procion Yellow HEXL Dye in Textile Wastewater Over TiO₂ Suspension", Journal of Hydro- environment Research, 5:137-142.
- [7] 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.
- [8] Wongkalasin, P., Chavadej, S. ve Sreethawong, T., (2011). "Photocatalytic Degradation of Mixed Azo Dyes in Aqueous Wastewater Using Mesoporous Assembled TiO₂ Nanocrystal Synthesized by A Modified Sol–Gel Process", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 384:519-528.
- [9] Bouanimba, N., Zouaghi, R., Laid, N. ve Sehili, T., (2011). "Factors Influencing The Photocatalytic Decolorization of Bromophenol Blue in Aqueous Solution with Different Types of TiO₂ as Photocatalysts ", Desalination, 275: 224-233.
- [10] 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.
- [11] Sun, S., Ding, J., Bao, J., Gao, C., Qi, Z., Yang, X., He, B. ve Li, C., (2012). "Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light

- irradiation: A Study on The Structure, Activity and Deactivation Mechanism”, *Applied Surface Science*, 258: 5031– 5037.
- [12] 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.
- [13] Matthews, R.W., (1987). “Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide”, *J. Phys. Chem.*, 91:3328-3333.
- [14] Matthews, R.W. ve Mcevoy, S.R., (1992), *J.Photochem. Photobiol. A: Chem*, 64:251.
- [15] Das, S., Muneer, M. ve Gopidas, K.R., (1992), *J.Photochem. Photobiol. A.*, 64:231.
- [16] Wei, Y.T. ve Wan, C., (1992), *J.Photochem. Photobiol. A:* , 69:241.
- [17] 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.
- [18] Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A. ve Koçtürk, G., (2002), “Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates”, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem*, 146:189-197.
- [19] Belessi, V., Romanos, G., Boukos, N., Lambropoulou, D. ve Trapalis, C., (2009). “Removal of Reactive Red 195 from Aqueous Solutions by Adsorption on The Surface of TiO₂ Nanoparticles ”, *Journal of Hazardous Materials*, 170:836-844.
- [20] Belessi, V., Tzikalos, N., Boukos, N. ve Lambropoulou, D., (2013). “Photocatalytic degradation of Reactive Red 195 using anatase/brookite TiO₂ mesoporous nanoparticles: Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetics studies ”, *Environmental Science Pollution Research*, 20:2305-2320.
- [21] 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.
- [22] Gupta, V.K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S. ve Shrivastava, M., (2011). “Removal of The Hazardous Dye-Tartrazine by Photodegradation on Titanium Dioxide surface ”, *Materials Science and Engineering C*, 31: 1062-1067.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Dutta, S., Parsons, S.A., Bhattacharjee, C., Jarvis, P., Datta, S. ve Bandyopadhyay, S., (2009). “Kinetic Study of Adsorption and Photo-Decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ Surface ”, *Chemical Engineering Journal*, 155:674-679.
- [27] Stylidi, 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.
- [28] Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan J. ve Lhadi, E.K., (2005). “Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes Reactive Black 5 and Reactive Yellow 145 in Water over A Newly Deposited Titanium Dioxide ”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57:55-62.
- [29] Bergamini, R.B.M., Azevedo, E.B. ve Araújo L.R.R., (2009). “Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous TiO₂ Suspensions: Decolorization Kinetics ”, *Chemical Engineering Journal*, 149:215-220.
- [30] Kuo W.S. ve Ho P.H., (2006). “Solar photocatalytic decolorization of dyes in Solution with TiO₂ Film ”, *Dyes and Pigments*, 71:212-217.
- [31] Somayajula, A., Asaithambi, P., Susree, M. ve Matheswaran, M.,(2012). “Sonochemical oxidation for decolorization of Reactive Red 195 ”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19: 803-811.
- [32] Gul, S., Yıldırım, O. ve Yıldırım, O, (2009). “Degradation of Reactive Red 194 And Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes”, *Chemical Engineering Journal*, 155: 684-690.
- [33] Karaoğlu, M.H. ve Uğurlu, M., (2010). “Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep Photocatalysed Degradation of Reactive Red 195”, *Journal of Hazardous Materials*, 174: 864–871.
- [34] Dursun, A.Y., ve Tepe O., (2011). “Removal of Chemazol Reactive Red 195 from Aqueous Solution by Dehydrated Beet Pulp Carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, 194: 303-311.
- [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] Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A. M., (1993). “Photochemical Processes for Water Treatment”, *Chem. Rev.*, 93: 671-698.
- [37] Topudurti, K.V., Lewis, N.M. ve Hirs, S.H., (1993). "The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12:54-60..
- [38] Pichat, P., Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp J., (1997), *Handbook of Heterogeneous Photo-Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [39] Hsiao C.Y., Lee C.L., 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.

- [40] Ollis D.F., Hsiao C.Y., Budiman L. ve Lee C.L., (1984), "Heterogenous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes", *J.Catal.* 88:89-96.
- [41] Kabra, K., Chaudhary, R. ve Sawhney, R.L., (2004), "Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review", 43:7683-7696.
- [42] Ollis, D.F., Pelizzetti, E. ve Serpone, N., (1991). "Destruction of water contaminants", *Environ. Sci. Technol.*, 25:1523–1529.
- [43] Bahnemann, D.W., Bockelmann, D. ve Goslich, R., (1991). "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions", *Solar Energy Mater.*, 24:564–583.
- [44] 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.
- [45] Carp O. , Huisman C.L. ve Reller A., (2004), "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32:33-177.
- [46] 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.
- [47] Trapalis, C.C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, A. ve Gartner, M., (2003), "TiO₂ (Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties", *Thin Solid Films*, 43:186-190.
- [48] Evans P. ve Sheel, D. W., (2007). "Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, 201:9319-9324.
- [49] Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., (1998), "Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: Dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 106:51-56.
- [50] Shieh, K., Li, M., Lee, Y., Sheu, S., Liu, Y. ve Wang, Y., (2006). "Antibacterial performance of photocatalyst thin film fabricated by defection effect in visible light, *Nanomedicine: Nanotechnology*", *Biology and Medicine*, 2:121-126.
- [51] Sichel, C., Cara, M., Tello, J., Blanco, J. ve Fernandez-Ibanez, P., (2007). "Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: *Fusarium* species", *Applied Catalysis B: Environmental*, 74:152-160.
- [52] Qi, K., Daoud, W.A., Xin, J.H., Mak, C.L., Tang, W. ve Cheung, W. P., (2006). "Self cleaning cotton", *Journal of Materials Chemistry*, 16:4567–4574.
- [53] Fujishima A. ,Rao T.N. ve Tryk D.A., (2000). "Titanium Dioxide Photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 1:1-21.
- [54] Fujishima A. ,Ohtsuki J., Yamashita T. ve Hayakawa, S., (1986). "Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface", *Photomed. Pphotobiol.*, 8:45-46.

- [55] Cai R., Hashimoto K., Kubota Y. ve Fujishima A., (1992). "Increment of photocatalytic killing of cancer cells using TiO₂ with the aid of superoxide dismutase", *Chem.Lett.*, 427-430.
- [56] R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto ve A. Fujishima, (1992). "Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO₂ particles", *Cancer Res.* 52:2346–2348.
- [57] Kittel, C., (2005). *Introduction to Solid State Physics*, Eight Edition, John Wiley & Sons Inc., USA.
- [58] Kolasinski, K. W., (2008). *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, Second Edition, Department of Chemistry, West Chester University, West Chester, PA, USA.
- [59] Soutsas, K., Karayannis, V., Poulis, I., Riga, A., Ntampeglitis, K., Spiliotis, X. ve Papapolymerou, G., (2010). "Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes", *Desalination*, 250:345-350.
- [60] 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.
- [61] Sarıkaya, Y., (2007). *Fizikokimya, Genişletilmiş Sekizinci Baskı*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [62] Liu, Y., (2006). "Some Consideration on the Langmuir Isotherm Equation", *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, 274:34-36.
- [63] Atkins, P.W., (1998). *Physical Chemistry*, Sixth Edition, Oxford University Press, Oxford.
- [64] Başer, İ. ve İnancı, Y., (1990). *Boyarmadde Kimyası*, İstanbul,
- [65] Basan, S., İmren, D. ve Yüce, S., (2001). *Kimyasal Teknolojiler ve Analizler*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- [66] Clarke, N. ve Knowles, G., (1982). "High purity water using H₂O₂ and UV radiation", *Effluent and Water Treatment Journal*, 9:335-341.
- [67] Zollinger, H., (1991). *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany.
- [68] 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.
- [69] Shreve, R.N. ve Brink, J.A., (1977). *Chemical Process Industries*, Fourth Edition McGraw-Hill Book Company, NewYork.
- [70] Allen, R. L. M., (1971). In *Colour Chemistry*, Thomas Nelson and Sons Ltd., London.
- [71] Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo B. ve V. Murugesan, (2002). "Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye Reactive Blue 4", *Chemosphere*, 46: 1173–1181.
- [72] El-dein, A. M., Libra, J. A. ve Wiesmann, U, (2003). "Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation", *Chemosphere*, 52: 1069–1077.

- [73] Çınar, Z., (1994). Kuantum Kimyası, 2. Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- [74] Watson, J.T., (1997). Introduction to Mass Spectrometry, Third Edition, Lippincott-Raven, Philadelphia.
- [75] 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.
- [76] Foresman, J.B. ve Frish E., (1996). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., USA.
- [77] Leach, A.R., (2001). Molecular Modelling Principles and Applications, 2. Ed., Pearson Education Limited.
- [78] Atkins, P.W., (1998). Physical Chemistry, Sixth Edition, Oxford University Press, Oxford.
- [79] Levine, I.N., (1983). Quantum Chemistry, Allyn ve Bacon Inc., Boston.
- [80] Hanna, M. W., (1981). Quantum Mechanics in Chemistry, 3. Edition. Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.
- [81] Lowe, J.P., (1993). Quantum Chemistry, 2 Ed., Academic Press, USA.
- [82] Atkins, P.W. ve Friedman, R.S., (1997). Molecular Quantum Mechanics, 3. Ed., Oxford University Press Inc., New York.
- [83] 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.
- [84] Stewart, J.J.P.; çev. ed. Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B. (1990). Reviews in Computational Chemistry, VCH Publishers Inc., USA.
- [85] Cramer, C.J., (2004). Essentials of Computational Chemistry Theories and Models, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, England, West Sussex.
- [86] Spartan PRO ,(1999). Wavefunction, Inc., CA, USA
- [87] Gaussian 98W, (1998). Gaussian Inc., Revision 6.0, Pittsburgh, USA.
- [88] Gauss View 05, (2008). Gaussian Inc, Wallingford, USA.
- [89] Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C. ve Herrmann, J.M., (2004). "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen", Applied Catalysis B: Environmental 51:183–194.
- [90] Bauer, C., Jacques, P. ve Kalt, A., (1999). "Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye (AO7) and a TiO₂ surface", Chemical Physics Letters 307:397-406.
- [91] 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.
- [92] Erdik, E., (2008). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

- [93] Bansal, P. ve Sud, D., (2012). "Photodegradation of commercial dye, CI Reactive Blue 160 using ZnO nanopowder: Degradation pathway and identification of intermediates by GC/MS", *Separation and Purification Technology*, 85:112–119.
- [94] Bansal, P., Singh, D. ve Sud, D., (2010). "Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS", *Separation and Purification Technology*, 72:357–365.
- [95] Geerlings, P., Proft, F., Ozen, A. S. ve Aviyente, V., (2004). "Modeling the substituent effect on the oxidative degradation of azo dyes", *J. Phys. Chem. A*, 108:5990-6000.
- [96] 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.
- [97] 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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sinem Bayram
Doğum Tarihi ve Yeri : 04.07.1986, İstanbul/Fatih
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sinb86@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

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

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci
2012	Final Dergisi Dershaneleri	Kimya Öğretmeni
2013	CHT Tekstil Kimya	Kimyager

YAYINLARI

Bildiri

1. Türkten, N., Bayram, S., Özgür, S. ve 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. ve 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.