

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZO BOYAR MADDELERİN FOTO KATALİZİNİN İNCELENMESİ VE
ANALİTİK YÖNTEMLER

Songül KARAASLAN AKSU

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 22.11.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy
çokluğu ile kabul edilmiştir.



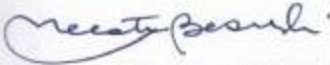
Prof. Dr. Şeref GÜÇER
(Başman)



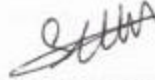
Prof. Dr. Cevdet DEMİR



Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR



Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ



Doç. Dr. Sema ERDEMOĞLU

ÖZET

Çalışmamızda Tekstil endüstrisinde kullanılan Acid Orange 7 (AO 7), Acid Black 1 (AB 1) ve Reaktif Black 5 (RB 5) boyar maddeleri ve bu boyar maddeler ile hazırlanan model tekstil atık suları, güneş ışığı simülatörü ve katalizör (Titanyum dioksit ve kalay-titan oksit) kullanarak reaksiyon hız sabitleri tespit edilmektedir. Bunların belirlenmesinde UV-GB spektrometresinde maksimum absorbandsın gözleendiği dalga boyunda (AO7: 485 nm, AB1: 619 nm ve RB 5: 597 nm) çalışılarak ve türev spektroskopisi kullanılarak reaksiyon mertebesi ve hız sabitleri hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalarda boyar maddelerin buldukları matriksin, ışık şiddetinin ve katalizör olarak kullanılan madenin yapısının önemli olduğu ve bunların ölçüm sonuçlarını etkilediği görülmüştür.

Boyar maddelerin katalizör ile etkileşimini anlayabilmek için FTIR Spektroskopisi ve yüzey analiz tekniğinden taramalı elektron mikroskopundan (SEM) yararlanılmıştır. FTIR Spektroskopisi sonucunda boyar maddelerin titanyum yüzeyine sülfon gurubundaki iki oksijen ve karbonil gurubundaki Oksijen atomu aracılığıyla titanyum yüzeyi ile etkileşime girdiği gözlenmiştir. SEM tekniği sonucunda tanecik boyutu azaldıkça yüzde renk giderim oranının arttığı görülmüştür. Boyar maddelerin parçalanma ürünlerinin belirlenmesinde LC-MS tekniği kullanılmıştır. İyon kaynağı olarak APCI ve ESI ile çalışıldığında ESI iyon kaynağı daha iyi performans göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Azo boya, Foto kataliz, Güneş ışığı, Tekstil atık suyu, Titanyum dioksit

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the photo catalytic activities of Acid Orange 7 (AO 7), Acid Black 1 (AB 1) and Reactive Black 5 (RB 5) dyes which are used in textile industry. In order to reach our goal the rate constant of photo catalytic reactions by using simulation of solar light and titanium dioxide or Tin doped titanium dioxide as a catalyst in model textile waste water that prepared with these dyes were determined by using VIS spectrometry with the wavelength of AO7: 485 nm, AB1: 619 nm and RB 5: 597 nm and with using derivative spectroscopy. In kinetic studies, the most important parameters which effect the observations were matrix of dye solutions, light intensity and the structure of catalyst.

In order to understand the reaction mechanism of catalyst, FTIR spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used. Using FTIR spectroscopic data, it was shown that dye is linked to three Titanium surface metallic cations through two oxygen atoms from the sulfonate group and the oxygen atom of the carbonyl group of the dyes. According to SEM results, if the rate of decolourisation is increasing, the particles size decreases. In determining the degradation products of dyes LC – MS methods with APCI and ESI ion sources were used and the result of mass spectrometric data of ESI ion source showed a better performance against APCI.

Key Words: Azo dye, Photo catalyst, Sun light, Textile waste water, Titanium dioxide

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAY SAYFASI	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
SİMGELER DİZİNİ	XXV
GİRİŞ	1
1. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER	2
1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	18
1.2. Azo Boyar Maddelerin Sentezi	21
1.3. Tekstil Atık sularında Kullanılan Arıtım İşlemleri	24
1.3.1. Fizikokimyasal arıtım	26
1.3.2. Biyolojik arıtım	27
1.3.3. İleri oksidasyon ve parçalanma teknikleri	28
1.3.3.1. Ozon	28
1.3.3.2. Foto kataliz, solar uygulama, UV arıtım, fenton reaksiyonları	29
1.4. Fotokimyasal Reaksiyonlar	29
1.5. Kimyasal Kinetik	33
1.5.1. Reaksiyon mekanizması	34
1.5.2. Reaksiyon mertebelerinin tayin metotları	36
1.5.3. Katalizörler	37
1.5.3.1. Titanyum dioksit özellikleri	38
1.5.3.2. Foto kataliz alanında sol-jel prosesi	40
1.6. Ultra Viyole/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	43
1.7. UV-GB de Türev Spektroskopisi	50
1.8. İnfrared Absorpsiyon Spektroskopisi	54
1.9. Sıvı Kromatografi	55
1.9.1. İyonlaşma kaynakları	58
1.9.2. Kütle analizörleri	60
1.10. Scanning (Taramalı) Elektron Mikroskop (SEM)	65
1.11. Güneş Enerjisi	67
1.12. Analitik Sonuçların Kalitesi	69

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	71
2.1.1. UV-GB spektrofotometre	71
2.1.2. Güneş simülatörü	71
2.1.3. Sıvı kromatografisi	71
2.1.4. Fourier dönüştürücü kızılötesi spektrometre	72
2.1.5. Scanning elektron mikroskop	73
2.1.6. Lüksmetre	73
2.1.7. Atac lab-dye-Ht 10	74
2.1.8. Terazi	74
2.1.9. Saf su aleti	74
2.2. Sarf Malzemeler	74
2.3. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler	75
2.3.1 Analitik saflıktaki kimyasallar	75
2.3.2 Çözeltiler	75
2.3.2.1. Model boyar madde çözeltilerinin hazırlanması	75
2.3.2.2. Model tekstil atık su örneklerinin hazırlanması	75
2.3.2.3. Yüze karakterizasyonu için örneklerin hazırlanması	80
2.4 Yöntem	81
2.4.1. Güneş simülatörü	81
2.4.2. UV-GB spektrofotometre	81
2.4.3. Fourier dönüştürücü kızılötesi spektrometre	81
2.4.4. Sıvı kromatografisi	81
2.4.5. Scanning elektron mikroskop	84

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

3.1. Azo Boyar Madeler ve Tekstil Atık Suyun Foto Kataliz Kinetik Çalışmalarında Çözülmesi Gereken Sorunlar	85
3.1.1. Örnek hazırlama basamağı	85
3.1.2. Güneş simülatöründe numunelerin bulunduğu pozisyonların etkisi	89
3.1.3. Işık şiddetinin etkisi	91
3.1.4. Ölçüm basamağı	92
3.1.4.1. Spektrofotometre de kullanılan şahit	93
3.1.4.2. Çözelti içindeki parçacık	95
3.1.4.3. Katalizör miktarı	95
3.2. Güneş Işığı Altında Acid Orange 7 Boyar Maddesi nin Reaksiyon Hız Sabinin Hesaplanması	97
3.2.1. Analitik sonuçların kalitesi	97
3.2.2. Acid orange 7 boyar maddesi reaksiyon mertebesi	101
3.2.3. Acid orange 7 reaksiyon hız sabiti	104
3.2.4. Tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti	106
3.2.5. TiO ₂ ilaveli AO7 nin reaksiyon hız sabiti	109
3.2.6. TiO ₂ ilaveli tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti	113
3.2.7. (Ti,Sn)O ₂ ilaveli tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti	115
3.3. Güneş Işığı Altında Acid Black 1 Boyar Maddesi nin Reaksiyon Hız Sabinin Hesaplanması	117
3.3.1. Acid black 1 boyar maddesi absorbans ölçümleri ve analitik sonuçların kalitesi	117
3.3.2. Işık şiddeti etkisi	118
3.3.3. Acid black 1 boyar maddesi reaksiyon mertebesi	119
3.3.4. Acid black 1 boyar maddesi reaksiyon hız sabiti	121

3.3.5. TiO ₂ ilaveli AB 1 in reaksiyon hız sabiti	123
3.3.6. (Ti,Sn)O ₂ ilaveli AB 1 in reaksiyon hız sabiti	129
3.4. Güneş Işığı Altında Reaktif Black 5 Boyar Maddesi nin Reaksiyon Hız Sabinin Hesaplanması	135
3.4.1. Reaktif black 5 boyar maddesi absorbands ölçümleri ve analitik sonuçların kalitesi	135
3.4.2. Işık şiddeti etkisi	137
3.4.3. Reaktif black 5 boyar maddesi reaksiyon mertebesi	138
3.4.4. Reaktif black 5 boyar maddesi reaksiyon hız sabiti	139
3.4.5. TiO ₂ ilaveli RB 5 in reaksiyon hız sabiti	141
3.4.6. Tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti	143
3.4.7. TiO ₂ ilaveli tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti	145
3.4.8. (Ti,Sn)O ₂ ilaveli tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti	147
3.4.9. Reaktif black 5 ve tekstil atık suyunda pH etkisi	149
3.5 UV-GB de Türev Spektroskopisi Çalışmaları	154
3.5.1. Acid orange 7 boyar maddesi	154
3.5.2. Acid orange 7 nin ikinci türev ile ilgili kinetik çalışmaları	156
3.5.3. AO7 ile hazırlanan tekstil atık suyu ile ilgili çalışmalar	161
3.5.4. Acid black 1 boyar maddesinin ikinci türev ile ilgili çalışmaları	164
3.5.5. Reaktif black 5 boyar maddesinin ikinci türev ile ilgili çalışmaları	165
3.6. FTIR Spektrometre ile Yapı Karakterizasyonu	169
3.6.1. Boyar maddelerin FTIR spektrumu ile değerlendirilmesi	169
3.6.2. Katalizörlerin FTIR spektrum ile değerlendirilmesi	171
3.6.3. Katalizör yüzeyinde boya karakterizasyon çalışmaları	172
3.7. Scanning (Taramalı) Elektron Mikroskobu(SEM) ile Yüzey Karakterizasyonu	177
3.7.1. Titanyum dioksit yüzey karakterizasyonu	177
3.7.2. (Ti,Sn)O ₂ katalizörün yüzey karakterizasyonu	180
3.8. Sıvı Kromatografi- Kütle Spektrometre ile Yapılan Çalışmalar	185
3.8.1. Acid orange 7 boyar maddesi	185
3.8.2. Acid black 1 boyar maddesi	189
3.8.3. Reaktif black 5 boyar maddesi	194
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	198
KAYNAKLAR	209
EKLER	217
ÖZGEÇMİŞ	221

KISALTMALAR DİZİNİ

- AB1 - Acid Black 1
AO7 - Acid Orange 7
APCI - Atmosferik Basınç Kimyasal İyonlaşma
BOİ - Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DAD - Diod aray Dedektör
ESI - Elektro spreyl İyonlaşma
FTIR - Fourier Dönüştürücü Kızılötesi
GC - Gaz Kromatografisi
HPLC - Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
IR - Kızıl ötesi
KOİ - Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LOD - Dedeksiyon sınırı
LOQ - Dedeksiyon miktarı
MS - Kütle Spektrometresi
RB 5 - Reaktif Black 5
SBSF - Adım adım Filtre
SEM - Taramalı Elektron Mikroskop
UV-GB- Ultra Viyole-Görünür bölge

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.5.3.1 Yarı iletken foto katalizörler	40
Çizelge 2.3.2.1 AO7 ile yapılan %3 lük boyama	76
Çizelge 2.3.2.2 AB 1 ile yapılan %4 lük boyama	78
Çizelge 2.3.2.3 RB 5 ile yapılan %6 lük boyama	79
Çizelge 2.4.4.1 HPLC Çalışma programı 1	82
Çizelge 2.4.4.2 HPLC Çalışma programı 2	83
Çizelge 2.4.4.3 HPLC Çalışma programı 3	83
Çizelge 3.1.1.1 Çözelti kabının ağzı kapatılmadan ve streç film ile kapatıldıktan sonra AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyonda yüzde değişim	86
Çizelge 3.1.1.2 Çözelti hacmi yarıya düşürülerek 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyonda yüzde değişim	87
Çizelge 3.1.1.3 Çözelti kabının boyutu artırılarak 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki yüzde değişim	88
Çizelge 3.1.2.1 Güneş Işığı Simülatöründe AO 7 nin farklı konumlarda konsantrasyondaki yüzde değişim	90
Çizelge 3.1.3.1 30 mg/l AO7 çözeltilisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi	91
Çizelge 3.1.4.1.1 Tekstil atık suyunun absorbans ölçümünde kör olarak su ve atık su kullanıldığında konsantrasyondaki değişim	93
Çizelge 3.1.4.2.1 Tekstil atık suyunun 0,45 µm membran filtreden filtre edilmeden önce ve sonra konsantrasyondaki değişim	94
Çizelge 3.1.4.2.2 Tekstil atık suyunun güneş ışığı sonrası filtre edilmeden konsantrasyon değerleri	94
Çizelge 3.1.4.2.3 Tekstil atık suyunun güneş ışığı sonrası filtre edildiğinde konsantrasyon değerleri	94
Çizelge 3.1.4.3.1 Katalizör ilave edildiğinde maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu	96
Çizelge 3.2.1.1 Aynı gün hazırlanan 10-20-30 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin UV-GB spektrofotometrede Absorbans değerleri	97

Çizelge 3.2.1.2 Farklı günlerde hazırlanan 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin absorbans değerleri	98
Çizelge 3.2.1.3 AO 7 boyar maddesinin farklı w/m^2 ye karşı reaksiyon hız sabiti değerleri	99
Çizelge 3.2.1.4 Suntest XLS+ cihazında skala değerlerinin güneş ışık şiddetine (w/m^2) karşı gelen değerleri	101
Çizelge 3.2.2.1 Farklı konsantrasyonda AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi metodu	102
Çizelge 3.2.2.2 Van't Hoff metodu	103
Çizelge 3.2.3.1 Acid Orange 7 çözeltilerinin absorbans değerleri	104
Çizelge 3.2.3.2 Acid Orange 7 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	106
Çizelge 3.2.4.1 Tekstil atık suyu absorbans değerleri	107
Çizelge 3.2.4.2 Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	108
Çizelge 3.2.5.1 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	109
Çizelge 3.2.5.2 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	110
Çizelge 3.2.5.3 Katalizör ilaveli çözeltilerde güneş ışığı altında maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu değişimi	110
Çizelge 3.2.5.4 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	111
Çizelge 3.2.5.5 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO ₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	111
Çizelge 3.2.5.6 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO ₂ çözeltilerde güneş ışığı altında maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu değişimi	112
Çizelge 3.2.6.1 Tekstil atık suyu 0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	113
Çizelge 3.2.6.2 Tekstil atık suyu 0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	114
Çizelge 3.2.7.1 Tekstil atık suyu +0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin absorbans Değerleri	115

Çizelge 3.2.7.2	Tekstil atık suyu +0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	116
Çizelge 3.2.7.3	AO 7 çözeltilerin Reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrü	116
Çizelge 3.3.1.1	Farklı konsantrasyondaki Acid Black 1 boyar madde çözeltisinin UV-GB spektroskopetredde Absorbans değerleri	117
Çizelge 3.3.2.1	30 mg/l AB1 çözeltisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi	119
Çizelge 3.3.3.1	Farklı konsantrasyonda AB1 çözeltisi yarılanma süreleri	119
Çizelge 3.3.3.2	Van't Hoff metodu	120
Çizelge 3.3.4.1	Acid Black 1 çözeltilerinin absorbans değerleri	121
Çizelge 3.3.4.2	Acid Black 1 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	122
Çizelge 3.3.5.1	30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	123
Çizelge 3.3.5.2	30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	124
Çizelge 3.3.5.3	30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri	124
Çizelge 3.3.5.4	30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	125
Çizelge 3.3.5.5	30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO ₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	126
Çizelge 3.3.5.6	30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO ₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri	126
Çizelge 3.3.5.7	30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	127
Çizelge 3.3.5.8	30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO ₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	128
Çizelge 3.3.5.9	30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO ₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri	128
Çizelge 3.3.6.1	30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	129
Çizelge 3.3.6.2	30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	130

Çizelge 3.3.6.3 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri	130
Çizelge 3.3.6.4 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	131
Çizelge 3.3.6.5 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	131
Çizelge 3.3.6.6 30 mg/l AB 1 + 0,06 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri	132
Çizelge 3.3.6.7 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin absorbans değerleri	133
Çizelge 3.3.6.8 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	133
Çizelge 3.3.6.9 30 mg/l AB 1 + 0,1 g/l (Ti,Sn)O ₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri	134
Çizelge 3.3.6.10 AB 1 boyar maddesi kullanılan çözeltilerin Reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrü	135
Çizelge 3.4.1.1 Farklı konsantrasyondaki Reaktif Black 5 boyar madde çözeltilisinin UV-GB spektrofotometrede Absorbans değerleri	136
Çizelge 3.4.2.1 30 mg/l RB 5 çözeltilisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi	137
Çizelge 3.4.3.1 Farklı konsantrasyonda RB 5 çözeltilisi yarılanma süreleri	138
Çizelge 3.4.3.2. Van't Hoff metodu	138
Çizelge 3.4.4.1 RB 5 çözeltilerinin absorbans değerleri	139
Çizelge 3.4.4.2 RB 5 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	140
Çizelge 3.4.5.1 Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO ₂ çözeltilisinin absorbans değerleri	141
Çizelge 3.4.5.2 Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO ₂ çözeltilisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	142
Çizelge 3.4.5.3 30 mg/l RB 5 +0,02 g/l TiO ₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri	142
Çizelge 3.4.6.1 Tekstil atık suyunun absorbans değerleri	143

Çizelge 3.4.6.2 Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	144
Çizelge 3.4.6.3 Tekstil atık suyunun maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri	144
Çizelge 3.4.7.1 Tekstil atık suyu +0,02 g TiO_2 çözeltisinin absorbans değerleri	145
Çizelge 3.4.7.2 Tekstil atık suyu +0,02 g TiO_2 çözeltisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	146
Çizelge 3.4.7.3 Tekstil atık suyu +0,02 g TiO_2 çözeltisinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri	146
Çizelge 3.4.8.1 Tekstil atık suyu +0,02 g $(Ti,Sn)O_2$ çözeltisinin absorbans değerleri	147
Çizelge 3.4.8.2 Tekstil atık suyu +0,02 g $(Ti,Sn)O_2$ çözeltisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)	148
Çizelge 3.4.8.3 Tekstil atık suyu +0,02 g $(Ti,Sn)O_2$ çözeltisinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri	148
Çizelge 3.4.8.4 RB 5 boyar maddesi kullanılan çözeltilerin Reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrü	149
Çizelge 3.4.9.1 30 mg/l RB 5 çözeltisinin farklı pH larda maksimum absorbansın gözleendiği dalga boyları	150
Çizelge 3.4.9.2 Tekstil atık suyunun farklı pH larda maksimum absorbansın gözleendiği dalga boyları	151
Çizelge 3.5.2.1 AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi	157
Çizelge 3.5.2.2 Van't Hoff metodu	157
Çizelge 3.5.2.3 AO 7 boyar maddesi için SBSF ile Yarılanma süreleri	159
Çizelge 3.5.2.4 SBSF ile Van't Hoff metodu	159
Çizelge 3.8.1.1 10–20–30 mg/l AO7 çözeltilerinin pik alanları ve standart sapma değerleri	187
Çizelge 3.8.1.2 20 mg/l AO7 çözeltisi 1–2–3 saat güneş ışığında ışınılandıktan sonra pik alanları ve konsantrasyon değişimi	188
Çizelge 3.8.2.1 10–20–30 mg/l AB 1 çözeltilerinin pik alanları ve standart sapma değerleri	192

Çizelge 3.8.2.2 30 mg/l AB 1 çözeltisi 1–2–3 saat güneş ışığında ışınlandıktan sonra pik alan ve konsantrasyon değişimi	193
Çizelge 3.8.3.1 10–20–30 mg/l RB 5 çözeltilerinin pik alanları ve standart sapma değerleri	197
Çizelge 3.8.3.2 30 mg/l RB 5 çözeltisi 1–2–3 saat güneş ışığında ışınlandıktan sonra pik alan ve konsantrasyon değişimi	197
Çizelge 4.1.1 Farklı konsantrasyonda AO7 nin zamanla güneş ışığı altında reaksiyon hız sabitinin türev spektroskopisi ile hesaplanması	201
Çizelge 4.1.2 Tekstil atık suyunun zamanla güneş ışığı altında reaksiyon hız sabitinin türev spektroskopisi ile hesaplanması	202

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Foto reaktör sistem	3
Şekil 1.2 Metil Orange'ın UV ışığında foto katalitik renk giderimi, MO=20 mg/l TiO ₂ =1 g/l	5
Şekil 1.3 AO7 boyar maddesinin UV ışığında TiO ₂ yüzeyinde kinetik yolu ve adsorpsiyon geometrisi	7
Şekil 1.4 Acid Orange 7 boyar maddesinin azo ve hidrazon şekli	8
Şekil 1.5 Orange 1 in bozunma mekanizması ve reaksiyonu 30 °C, pH 3 ve 5	9
Şekil 1.6 AO7 boyar maddesinin foto katalitik ve sonokimyasal bozunma sonrası GC-MS de belirlenen parçalanma ürünleri	11
Şekil 1.7 Katalizörlerin SEM görüntüsü sol: saf TiO ₂ -sağ: % 2 Ag bağlı TiO ₂	12
Şekil 1.8 % 2 Ag bağlı TiO ₂ in EDX diyagram	13
Şekil 1.9 UV ışığı altında TiO ₂ –fotoduyarlı mekanizması	13
Şekil 1.10 AO7 nin farklı fotokatalitik sistemlerde fotokatalitik bozunmasının karşılaştırılması	17
Şekilde 1.11 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gösterilen TiO ₂ nanoboru yapısı 1 M Na ₂ SO ₄ /0,14 M NaF elektrolit içinde geliştirilmiş a- anataz b- gümüş yüklü nano parçacıklar c- altın yüklü nano parçacıklar d- yassı titanyum dioksit yüklü gümüş nano parçacıklar.	17
Şekil 1.2.1 Diazolama resmi	21
Şekil 1.2.2 Birleşme resmi	22
Şekil 1.4.1 Moleküler fotokimya yönünden proses ağı şeması	32
Şekil 1.5.3.1 Titanyum dioksit resmi	38
Şekil 1.5.3.2 Titanyum dioksitin foto katalizör olarak olası mekanizması	39
Şekil 1.5.3.3 Sol-jel prosesi	42
Şekil 1.5.3.4. a) Sentezlenen Titanyum dioksit b) Sentezlenen Sn ⁴⁺ bağlı titanyum dioksit	43
Şekil 1.6.1 Analitin çözeltisinden geçen ışının şiddetinin değişimi	44

Şekil 1.6.2	Moleküler absorpsiyon esnasında molekülde meydana gelen enerji seviyeleri diyagramı	46
Şekil 1.6.3	UV/GB için çift ışınli kaydedicili spektrofotometre	50
Şekil 1.7.1	Türev spektrumları	53
Şekil 1.7.2	a-Dalga sayısı ile spektrum b- Dalga boyu ile spectrum c- SBSF metodu kullanılarak ikinci türev d- ticari metot ile ikinci türev e- SBSF metodu kullanılarak dördüncü türev f- ticari metot ile dördüncü türev	54
Şekil 1.8.1	FTIR Cihazı	55
Şekil 1.9.1	Sıvı Kromatografi Cihazı	56
Şekil 1.9.2	LC/MS farklı iyonlaşma kaynaklarının uygulamaları	57
Şekil 1.9.1.1	Elektrostatik iyon kaynağı	58
Şekil 1.9.1.2	APCI kaynağı	59
Şekil 1.9.2.1	Kuadropol kütle analizör	60
Şekil 1.9.2.2	İyon tuzak kütle analizör	61
Şekil 1.9.2.3	Tek kuadropol kütle analizörlü CID	62
Şekil 1.9.2.4	MS/MS üçlü- kuadropol kütle spektrometre	62
Şekil 1.9.2.5	Bir iyon tuzak kütle spektrometresinde MS/MS	62
Şekil 1.9.2.6	Acid Red 73 için negatif iyon modunda APCI-MS ile elde edilen parçalanma modelin şeması	63
Şekil 1.9.2.7	Reaktif Black 5 ve ara ürünlerin anaerobik bozunma sonrası mekanizması	64
Şekil 1.10.1	Elektron mikroskop ta oluşan sinyal türleri	65
Şekil 1.10.2.	Taramalı elektron mikroskobun şeması	66
Şekil 2.1.2.1	Güneş Simülatörü	71
Şekil 2.1.3.1	Sıvı Kromatografisi	72
Şekil 2.1.4.1.	FTIR Spektrometre	73
Şekil 2.1.5.1	Scanning (Taramalı) Elektron Mikroskop	73
Şekil 2.1.6.1	Lüksmetre	73
Şekil 2.1.7.1	Boyama Cihazı	74
Şekil 2.3.2.1	AO7 nin yün üzerinde tutunması	77
Şekil 2.3.2.2	Acid Orange 7 ile yapılan boyama sonrası kumaş resmi	77

Şekil 2.3.2.3	Acid Black 1 ile yapılan boyama sonrası kumaş resmi	78
Şekil 2.3.2.4	Reaktif Black 5 ile yapılan boyama sonrası kumaş resmi	79
Şekil 2.5.1. a-	Baltec SDC 005 marka Kaplama Cihazı. b- Kaplanan örnekler	83
Şekil 3.1.1.1	Çözelti kabının ağzı kapatılmadan ve streç film ile kapatıldıktan Sonra AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki değişim	84
Şekil 3.1.1.2	Çözelti kabının ağzı kapatılmadan ve streç film ile kapatıldıktan sonra güneş ışığında zamanla buharlaşan su hacmi	85
Şekil 3.1.1.3	Çözelti hacmi yarıya düşürülerek 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki değişim	86
Şekil 3.1.1.4	Çözelti kabının boyutu artırılarak 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki değişim	87
Şekil 3.1.2.1	Atlas Suntest XLS+ Güneş Işığı Simülatöründe çözelti konumları	88
Şekil 3.1.2.2	Güneş Işığı Simülatöründe AO 7 nin farklı konumlarda konsantrasyondaki değişim	89
Şekil 3.1.3.1	Farklı konsantrasyondaki AO 7 üzerine Güneş ışık şiddetinin etkisi	90
Şekil 3.1.4.1.1	Tekstil atık suyu absorbans ölçümünde su ve atık su kör olarak kullanıldığında UV-GB Spektrumu	91
Şekil 3.1.4.2.1	Tekstil atık suyu 0,45 µm membran filtreden süzülmeden önce ve sonra UV-GB Spektrumu	92
Şekil 3.1.4.3.1	Titanyum dioksit çözeltileri 0,45 µm membran Filtreden süzüldükten sonra UV-GB spektrumu	94
Şekil 3.1.4.3.2	Artan titanyum dioksit miktarına karşı absorbans grafiği	94
Şekil 3.1.4.3.3	20 mg/l Acid Orange 7 + 0,1–0,2–0,6–1 g/l TiO ₂ çözeltileri UV-GB spektrumu	95
Şekil 3.2.1.1	Acid Orange 7 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği	97
Şekil 3.2.1.2	Bursa da 20.06.2007 tarihinde öğlen saatlerinde Güneş ışık şiddeti (sıcaklık 30 °C)	98
Şekil 3.2.1.3	AO 7 boyar maddesinin farklı w/m ² ile reaksiyon hız sabiti değişimi	99
Şekil 3.2.1.4	Tekstil atık suyunun 1/C ile zaman değişimi	99
Şekil 3.2.2.1	AO7 nin ln C/Co ile zaman değişimi	100

Şekil 3.2.2.2 AO7 nin 1/C ile zaman değişimi	101
Şekil 3.2.2.3. AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi metot grafiği (eğim =1-n)	102
Şekil 3.2.3.1 Farklı konsantrasyonda AO 7 nin UV-GB spektrumu	103
Şekil 3.2.3.2 20 mg/l AO 7 çözeltilerinin farklı sürelerde güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	104
Şekil 3.2.3.3 Farklı konsantrasyonda AO 7 çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti	104
Şekil 3.2.4.1 Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	105
Şekil 3.2.4.2 Tekstil atık suyunun $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	106
Şekil 3.2.4.3 Tekstil atık suyunun 1/C ile zaman değişimi	107
Şekil 3.2.5.1 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO_2 çözeltilerinin güneş ışığı altında farklı süreler sonunda UV-GB spektrumu	108
Şekil 3.2.5.2 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO_2 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	109
Şekil 3.2.5.3 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO_2 çözeltilerinin güneş ışığı altında 30 dakika sonunda UV-GB spektrumu	111
Şekil 3.2.5.5 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO_2 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	112
Şekil 3.2.6.1 Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO_2 çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	113
Şekil 3.2.6.2 Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO_2 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman Değişimi	114
Şekil 3.2.6.3 Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO_2 çözeltilerinin 1/C ile zaman değişimi	114
Şekil 3.2.7.1 Tekstil atık suyu + $(Ti,Sn)O_2$ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–40–60 dakika sonunda UV-GB spektrumu	115
Şekil 3.2.7.2 Tekstil atık suyu+ 0,02 g/l $(Ti,Sn)O_2$ çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	116
Şekil 3.3.1.1. Farklı konsantrasyonda Acid Black 1 çözeltilerinin UV-GB spektrumu	117
Şekil 3.3.1.2 Acid Black 1 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği	118
Şekil 3.3.2.1 Farklı konsantrasyondaki AB1 boyar madde üzerine Güneş ışık şiddetinin etkisi	118

Şekil 3.3.3.1 Farklı konsantrasyonda AB1 çözeltisi Yarılanma süresi metot Grafiği	120
Şekil 3.3.4.1 30 mg/l Acid Black 1 çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	121
Şekil 3.3.4.2 Farklı konsantrasyonda AB 1 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	122
Şekil 3.3.5.1 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO_2 çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	123
Şekil 3.3.5.2 30 mg/l AB 1+0,02 g/l TiO_2 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	124
Şekil 3.3.5.3 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO_2 çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	125
Şekil 3.3.5.4 30 mg/l AB 1+0,06 g/l TiO_2 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	126
Şekil 3.3.5.6 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO_2 çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	127
Şekil 3.3.5.7 30 mg/l AB 1+0,1 g/l TiO_2 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	128
Şekil 3.3.6.1 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l $(Ti,Sn)O_2$ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	129
Şekil 3.3.6.2 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l $(Ti,Sn)O_2$ çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	130
Şekil 3.3.6.3 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l $(Ti,Sn)O_2$ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	131
Şekil 3.3.6.4 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l $(Ti,Sn)O_2$ çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	132
Şekil 3.3.6.5 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l $(Ti,Sn)O_2$ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	133
Şekil 3.3.6.6 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l $(Ti,Sn)O_2$ çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	134
Şekil 3.4.1.1 Farklı konsantrasyonda Reaktif Black 5 çözeltilerinin UV-GB	135

spektrumu	
Şekil 3.4.1.2 Reaktif Black 5 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği	136
Şekil 3.4.2.1 Farklı konsantrasyondaki RB 5 boyar madde üzerine Güneş ışık şiddetinin etkisi	137
Şekil 3.4.3.1 Farklı konsantrasyonda RB 5 çözeltisi Yarılanma süresi metot grafiği	138
Şekil 3.4.4.1 30 mg/l RB 5 çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	139
Şekil 3.4.4.2 Farklı konsantrasyonda RB 5 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	140
Şekil 3.4.5.1 30 mg/l Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO_2 çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	141
Şekil 3.4.5.2 Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO_2 çözeltisinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	142
Şekil 3.4.6.1 Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	143
Şekil 3.4.6.2 Tekstil atık suyunun $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	144
Şekil 3.4.7.1 Tekstil atık suyu +0,02 g TiO_2 çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	145
Şekil 3.4.7.2 Tekstil atık suyu +0,02 g TiO_2 çözeltisinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	146
Şekil 3.4.8.1 Tekstil atık suyu +0,02 g $(Ti,Sn)O_2$ çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu	147
Şekil 3.4.8.2 Tekstil atık suyu +0,02 g $(Ti,Sn)O_2$ çözeltisinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	148
Şekil 3.4.9.1 30 mg/l RB 5 çözeltisi pH değişimi ile UV-GB Spektrumu	149
Şekil 3.4.9.2 Tekstil atık suyunun pH değişimi ile UV-GB Spektrumu	150
Şekil 3.4.9.3 Acid Orange 7 boyar maddesi ile hazırlanan çözeltilerin güneş ışığı sonrası yüzde renk giderimi	151
Şekil 3.4.9.4 Acid Black 1 boyar maddesi ile hazırlanan çözeltilerin güneş ışığı sonrası yüzde renk giderimi	152
Şekil 3.4.9.5 Reaktif Black 5 boyar maddesi ile hazırlanan çözeltilerin güneş ışığı sonrası yüzde renk giderimi	152
Şekil 3.4.9.6 Güneş ışığı altında AO 7 çözeltilerinin zamanla konsantrasyon	153

değişimi	
Şekil 3.4.9.7 Güneş ışığı altında AB 1 çözeltilerinin zamanla konsantrasyon	153
değişimi	
Şekil 3.4.9.8 Güneş ışığı altında AO 7 çözeltilerinin zamanla konsantrasyon	153
değişimi	
Şekil 3.5.1.1 Azo (1) ve Hidrazon (2) taotomerik yapıları	154
Şekil 3.5.1.2 Acid Orange 7 nin sulu çözeltide yapısı	154
Şekil 3.5.1.3 20 mg/l AO7 nin UV-GB Spektrumu	155
Şekil 3.5.1.4. 20 mg/l AO7 nin ikinci türev Spektrumu	155
Şekil 3.5.2.1 AO7 nin kalibrasyon grafiği	156
Şekil 3.5.2.2 AO7 nin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	156
Şekil 3.5.2.3 AO7 nin $1/C$ ile zaman değişimi	157
Şekil 3.5.2.4 AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi metot grafiği	158
Şekil 3.5.2.5 20 mg/l AO7 nin ikinci türev ve SBSF ile	159
(yukardan aşağı) türev Spektrumu	
Şekil 3.5.2.6 Farklı konsantrasyonda AO 7 boyar maddesi için Yarılanma	160
Süresi metot grafiği	
Şekil 3.5.2.7 SBSF ile AO7 nin $1/C$ ile zaman değişimi	161
Şekil 3.5.3.1 Tekstil atık suyunun UV-GB Spektrumu	161
Şekil 3.5.3.2 Tekstil atık suyunun ikinci türev Spektrumu	162
Şekil 3.5.3.3 Tekstil atık suyunun SBSF ile ikinci türev Spektrumu	162
Şekil 3.5.3.3 Tekstil atık suyunun $\ln C/Co$ ile zaman değişimi	163
Şekil 3.5.3.4 SBSF ile Tekstil atık suyunun $1/C$ ile zaman değişimi	163
Şekil 3.5.4.1 Acid Black 1 in UV-GB spektrumu	164
Şekil 3.5.4.2 Acid Black 1 in ikinci türev spektrumu	164
Şekil 3.5.4.3 Acid Black 1 in SBSF ile ikinci türev spektrumu	165
Şekil 3.5.5.1 Reaktif Black 5 UV-GB spektrumu	165
Şekil 3.5.5.2. Reaktif Black 5 in ikinci türev spektrumu	166
Şekil 3.5.5.3. Reaktif Black 5 in SBSF ile ikinci türev spektrumu	166
Şekil 3.5.5.4. Reaktif Black 5 in dördüncü türev spektrumu	167
Şekil 3.5.5.5. Reaktif Black 5 in SBSF ile dördüncü türev spektrumu	167
Şekil 3.5.5.6. Reaktif Black 5 in 90 dakika güneş ışığı sonrası SBSF ile	168

dördüncü türev spektrumu

Şekil 3.6.1.1 Acid Orange 7 boyar maddesinin FTIR Spektrumu	169
Şekil 3.6.1.2 Acid Black 1 boyar maddesinin FTIR Spektrumu	170
Şekil 3.6.1.3 Reaktif Black 5 boyar maddesinin FTIR Spektrumu	170
Şekil 3.6.2.1 Titanyum dioksit FTIR Spektrumu	171
Şekil 3.6.2.2 (Sn, Ti)O ₂ FTIR Spektrumu	171
Şekil 3.6.2.3 TiO ₂ ve (Sn, Ti)O ₂ FTIR Spektrumu	172
Şekil 3.6.3.1 20 mg/l AO7 + 0,6 gTiO ₂ FTIR spektrumu	172
Şekil 3.6.3.2 20 mg/l AO7 + 0,6 gTiO ₂ FTIR spektrumu 1700–1600 cm ⁻¹	173
Şekil 3.6.3.3 20 mg/l AB 1 + 0,6 gTiO ₂ FTIR spektrumu	173
Şekil 3.6.3.3 20 mg/l AB 1 + 0,6 gTiO ₂ FTIR spektrumu 1700–1600 cm ⁻¹	174
Şekil 3.6.3.4 20 mg/l RB 5 + 0,6 gTiO ₂ FTIR spektrumu	174
Şekil 3.6.3.5 20 mg/l RB 5 + 0,6 gTiO ₂ katısı FTIR spektrumu 1700–1600 cm ⁻¹	175
Şekil 3.6.3.6 20 mg/l AO 7 + 0,6 g TiO ₂ FTIR spektrumu	175
Şekil 3.6.3.7 20 mg/l AB 1 + 0,6 g TiO ₂ FTIR spektrumu	176
Şekil 3.6.3.8 20 mg/l RB 5 + 0,6 g TiO ₂ FTIR spektrumu	176
Şekil 3.7.1.1 TiO ₂ , a-)1000 b-)1660 c-)12700 d-)46760 kez büyütülmüş görüntüsü	178
Şekil 3.7.1.2. TiO ₂ , spektrumu	179
Şekil 3.7.2.1 (Ti, Sn)O ₂ katalizörün, a-)1660 b-)2755 c-)12700 d-) 46760 kez büyütülmüş görüntüsü	180
Şekil 3.7.2.2 (Ti, Sn)O ₂ , spektrumu	181
Şekil 3.7.2.3 a-) TiO ₂ ve b-) (Ti,Sn)O ₂ katalizörünün, 46760 kez büyütülmüş Görüntüsü	182
Şekil 3.7.2.4 20 mg/l AO7 + 0,6 g TiO ₂ a-)1066 b-) 46760 kez büyütülmüş görüntüsü	182
Şekil 3.7.2.5 20 mg/l AB 1 + 0,6 gTiO ₂ , a-)1066 b-) 46760 kez büyütülmüş görüntüsü	183
Şekil 3.7.2.6 20 mg/l RB 5 + 0,6 gTiO ₂ , a-)1066 b-) 46760 kez büyütülmüş görüntüsü	183
Şekil 3.7.2.7 a-) 20 mg/l AO7 + 0,6 g (Ti, Sn)O ₂ b-) 20 mg/l AB1 + 0,6 g (Ti, Sn)O ₂ c-) 20 mg/l RB5 + 0,6 g (Ti, Sn)O ₂ , 46760 kez büyütülmüş görüntüsü	184

Şekil 3.8.1.1	10 mg/l Acid Orange 7 ekstrakt iyon kromatogramı	185
Şekil 3.8.1.2	10 mg/l Acid Orange 7 kütle spektrumu	185
Şekil 3.8.1.3	20 mg/l Acid Orange 7 toplam iyon kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramı	186
Şekil 3.8.1.4	20 mg/l Acid Orange 7 kütle spektrumu	186
Şekil 3.8.1.5	AO 7 kalibrasyon grafiği	187
Şekil 3.8.1.6	20 mg/l AO7 1–2–3 saat güneş ışığı sonrası alınan sıvı kromatogramları	188
Şekil 3.8.2.1	10 mg/l Acid Black 1 sıvı kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramı	189
Şekil 3.8.2.2	10 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu	190
Şekil 3.8.2.3	20 mg/l Acid Black 1 toplam iyon kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramları	190
Şekil 3.8.2.4	20 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu	191
Şekil 3.8.2.5	30 mg/l Acid Black 1 Sıvı kromatogramı (TIC) ve ekstrakt iyon kromatogramları	191
Şekil 3.8.2.6	30 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu m/z 100–800	192
Şekil 3.8.2.7	30 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu m/z 200–350	192
Şekil 3.8.2.8	AB1 kalibrasyon grafiği	193
Şekil 3.8.2.9	30 mg/l Acid Black 1 in 1–2–3 saat güneş ışığı sonrası sıvı kromatogramları	193
Şekil 3.8.3.1	10 mg/l RB 5 ekstrakt iyon kromatogramı	194
Şekil 3.8.3.2	10 mg/l RB 5 kütle spektrumu	194
Şekil 3.8.3.3	30 mg/l Reaktif Black 5 sıvı kromatogramı	195
Şekil 3.8.3.4	30 mg/l Reaktif Black 5 ekstrakt iyon kromatogramları	195
Şekil 3.8.3.5	RB5 kalibrasyon grafiği güneş ışığı	196
Şekil 3.8.3.6	30 mg/l Reaktif Black 5 kütle spektrumu m/z 100–800	196
Şekil 3.8.3.7	30 mg/l Reaktif Black 5 çözeltisinin 1–2–3 saat sonrası sıvı kromatogramları	197
Şekil 4.1.1	Farklı pH değerlerinde zamanla yüzde renk giderim oranı	199
Şekil 4.1.2	a-) Simüle absorbans pikleri b-) $d^2A(\lambda)/d\lambda^2$ c-) $d^2A(\lambda)/dv^2$ d-) $d^4A(\lambda)/d\lambda^4$ e-) $d^4A(\lambda)/dv^4$	201

Şekil 4.2.1 Titanyum dioksit üzerine Acid Orange 7 nin adsorpsiyon geometrisi	203
Şekil 4.2.2 Titanyum dioksit yüzeyinde Acid Orange 7 nin önerilen adsorpsiyon biçimi	203
Şekil 4.3.1 Boyar madde-Katalizör lerin tanecik boyutu ile yüzde renk giderimi	204
Şekil 4.4.1 Acid Orange 7 boyar maddesi ve moleküler iyon m/z 327	205
Şekil 4.4.2 Acid Black 1 boyar maddesi moleküler iyon m/z 571 ve 327 -286-232 olan olası ürünler	205
Şekil 4.4.3 Reaktif Black 5 boyar maddesi moleküler iyon m/z 724 ve 706-521 olan olası ürünler	206
Şekil 4.4.4 ESI-MS/MS ile belirlenen Reaktif Black 5 yapıları	206
Şekil 4.4.5 Azo Boyar Maddelerin Foto katalizinin İncelenmesi ve Analitik Yöntemler şeması	207

SİMGELER DİZİNİ

A	- Absorbans
C	- Konsantrasyon
°C	- Santigrat Derece
gr	- Gram
k	- Reaksiyon hız sabiti
L	- Litre
mg	- Miligram
mL	- Mililitre
m/z	- Kütle/Yük
nm	- Nanometre
pH	- Hidrojen iyonu konsantrasyonunun negatif logaritması
psi	- Basınç Birimi
Sn	- Kalay
Ti	- Titanyum
TiO ₂	- Titanyum dioksit
t _{1/2}	- Yarılanma ömrü
Xe	- Ksenon
λ	- Dalga Boyu
μm	- Mikrometre
%	- Yüzde

GİRİŞ

Endüstriyel atık suların, içerdikleri bileşenler açısından incelendiğinde giderek karmaşık hale geldiği ve toksik özelliklerinin de arttığı görülmektedir. Tekstil atık sularındaki boyar maddelerden kaynaklanan kirlilikler su kaynakları, çevre ve insan sağlığı için oldukça büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Atık suların kimyasal açıdan karmaşık içeriği, kullanılan biyolojik arıtma yöntemlerini yetersiz kılmaktadır. Özellikle azo boyaların aerobik mikro organizmalara karşı dirençli oldukları ve bu nedenle aerobik arıtma prosesi için uygun olmadıkları gözlenmiştir. Mikroorganizmalar tarafından azo boyaların renk giderimini anaerobik koşullarda azo bağının kırılması ve aromatik aminlerin oluşumu sonucunda toksik özellik gösterdiği saptanmıştır. Azo grubu içeren boyar maddelerin ve bunların parçalanma ürünlerinin toksik özelliklerinin araştırılması güncel araştırma konuları arasında yer almaktadır.

Sonuç olarak tekstil atık suların arıtılması için temel ve uygulamalı çalışmalar sürdürülmekte olup geliştirilen teknolojinin ucuz, işletme kolaylığına sahip ve çevre isteklerine uygun olması gerekmektedir. Güneş ışığı ve daha sonra biyolojik arıtma içeren teknoloji kombinasyonu kullanımı ile çözüme yaklaşılabileceği kanısındayız.

Çalışmamızda öncelikle kullanılabilir analitik metotların durumu incelenirken kinetik parametrelerin saptanması ve reaksiyon hız sabitlerinin katalizörlerle değiştirilebilir olanaklarının araştırılması hedeflenmektedir. Sonuçların, geliştirilecek bu teknoloji kombinasyonuna alt yapı oluşturacağını ümit etmekteyiz.

1. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER

Literatürlerde boyar maddelerin renk giderimi için uygulanan yöntemler özetlenecek olursa:

- Anaerobik/aerobik arıtım,
- Adsorpsiyon işlemi (Aktif karbon, zeolit vb.),
- UV/H₂O₂ /O₃ ileri oksidasyon arıtma,
- UV/ H₂O₂, UV/ TiO₂, GB/ TiO₂ ve kombinasyonları,
- Fenton reaksiyonları,
- Güneş ışığı altında TiO₂,

Son çalışmalarda:

- UV/modifiye olmuş TiO₂,
- Enzimatik reaksiyonlarla indirgeme (Biyobozunma),
- Ultrasonik yöntem,

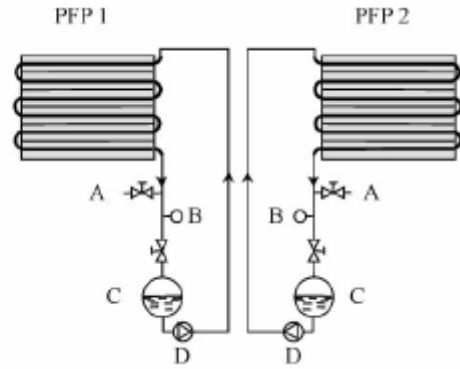
gibi yöntemler sıralanabilir. Aşağıda 2000 yılından günümüze dek yapılan çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

Zhu (2000) ve ark. Farklı (13-X, Na-Y, 4A) zeolitler üzerine TiO₂ in foto katalitik bozunma performansını boyaların oksidasyonunda kullanarak değerlendirmişlerdir. Sonuçlar en iyi reaksiyonun 2 g/l TiO₂ -zeolit katalizör miktarının olduğunu ve birinci mertebeden reaksiyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Bu üç katalizör serisinde, foto katalizör aktivite sırasının 13-X tip>Y tip> 4A tip yönünde etkinlik gösterdiğini söylemişlerdir.

Grzechulska (2002) ve Morawski, Acid Black 1 boyar maddesinin modifiye titanyum dioksit ile foto katalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. Çözeltinin pH sı, foto katalizör miktarı ve boya derişimi nin etkisi süreçte incelenmiştir. Boyada tamamen

renk gideriminin optimum koşullarda modifiye olmuş Tytanpol A11de yaklaşık 1 saatte gerçekleştiği söylenmiştir.

Augugliaro (2002) ve ark. Metil Orange ve Orange II azo boyalarının poli kristal TiO_2 ile güneş ışığında parçalanmasını incelemişlerdir. İki boyar madde aynı zamanda aynı parçalanma koşullarında çalışılmıştır. Renk ve organik maddelerin giderimi toplam organik karbonun ölçülmesiyle izlenmiştir. Boyanın foto oksidasyon oranı için; substrat derişimi, katalizör miktarı ve başlangıç pH sı incelenmiştir. Şekil 1.1. de kullanılan Foto reaktör sistem gösterilmektedir. Çalışma sonunda HPLC-MS ile Metil Orange ın güneş ışığında parçalanma ara ürünleri belirlenmiş Orange II için aynı koşullarda ara ürün saptanmamıştır.



Şekil 1.1. Foto reaktör sistem

Rao (2003) ve ark. Acid Orange 7, Tartrazine boyaları ve ara ürün 3-nitro benzen sülfonik asit üzerinde TiO_2 in foto katalitik etkisinde metal tuzların etkisini incelemişlerdir. En iyi etki gümüş içeren örneklerde gözlenmiştir.

Silva (2003) ve Faria, Solophenyl Green BLE azo boyar maddesini UV ışığı altında ticari titanyum dioksit ve farklı aktif karbonlu katalizör karışımları kullanarak bozunmasını incelemişlerdir. Bozunma kinetiğinin birinci derece reaksiyon kinetiği olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda düşük konsantrasyonlu azo boyanın doğrudan UV ışığı altında foto katalitik bozunmasının iyi olduğu görülmüştür.

Mrowetz (2003) ve ark. Acid Orange 8, Acid Red 1 ve 2-klorofenolün sulu çözeltilerinin sonoliz ile (20 kHz), TiO_2 in varlığında foto katalizinin ve her ikisinin aynı koşullarda çalışması ile kinetiğini incelemişlerdir.

El-Dein (2003) ve ark. Reaktif Black 5in renk giderimi için hidrojen peroksit ve UV ışını kombinasyonu ile bilinen kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonları ve deneysel sonuçlar üzerinden kinetik bir model geliştirmişlerdir. Kinetik reaksiyon sabiti hidrojen peroksit derişimi ile UV ışık şiddetinin bir fonksiyonu olarak değiştigi gözlenmiş. Reaksiyon kinetiğinin yalancı birinci merteye olduğu ve bu oranın UV ışık şiddeti ile doğrusal olarak arttığı görülmüştür.

Konstantinou (2004) ve Albanis çalışmasında 2004 yılına dek azo boyaların foto katalitik bozunması, güneş ışığı ve UV ışığında katalizör olarak TiO_2 in kullanılması ile yapılan çalışmaları incelemişlerdir. Çalışma sonucunda; foto bozunmanın mekanizmasının kullanılan ışığa bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Azo boyar maddenin foto bozunma üzerine kinetik çalışmalarında genellikle Langmuir-Hinselwood modeline göre yalancı –birinci- merteye reaksiyon kinetiği görülmüş. Boyanın bozunması ayrıca pH, katalizör miktarı, boya miktarı ve hidrojen peroksit ve amonyum persülfat gibi moleküler oksijen içeren kimyasalların bulunmasına bağlı olduğu ve Tekstil malzemelerinde kullanılan çözücüler, hümik asitler ve inorganik iyonlarında etkileri tartışılmış. Pestisitlerin foto katalizli bozunması karbondioksit şeklinde hemen gerçekleşmediği ancak uzun ömürlü ara ürünler vasıtası ile oluştuğu söylenmiştir. Bu yüzden bazı çalışmalar, mineralize olana dek bozunma mekanizması ve oluşan organik ara ürünlerin belirlenmesi üzerine odaklanmış. Azo boyaların TiO_2 li foto katalitik bozunma çalışmalarında Acid Orange 7 nin UV – GB, simüle güneş ışığı ve güneş ışığı altında yapılan çalışmalarda görünür bölgede ve simüle güneş ışığında dönüşüm ürünleri saptanmış. Reaktif Black 5 ve Acid Black 1 için UV-GB ışığında yapılan çalışmalarda dönüşüm ürünleri saptanmamış.

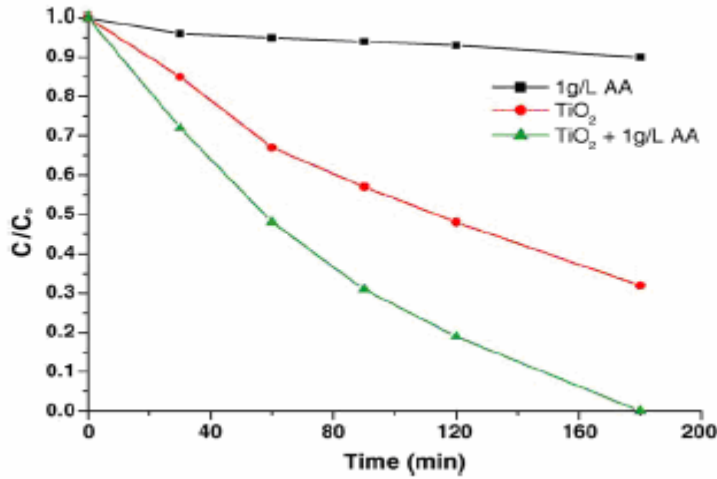
Daneshvar (2004) ve ark. Acid Red 27 nin UV ışığında TiO_2 varlığında foto katalitik bozunmasını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda bozunmanın, boyanın başlangıç derişimi, oksijen derişimi, katalizör miktarı, ışık şiddeti, pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu görülmüş. Foto katalitik bozunma kinetiği yalancı birinci merteye kinetiği ile açıklanmıştır.

Lopez (2004) ve ark. Orange II azo boyar maddesinin enzimatik parçalanmasını ilk kez doğrudan inkübatör içinde NMR spektroskopisi ve elektrosprey iyonlaşma-iyon

trap spektrometre ile çalışmışlardır. Çalışma sonucunda hiçbir arıtma yapmadan 9 dönüşmüş ürün belirlenmiştir. Yarımaların üç tipi için parçalanma yolları önerilmiştir.

Sum (2004) ve ark. Pillar tekniği ile sentezledikleri Fe nanokompozitli laponit kili (Fe-Lap-RD) katalizör olarak, hidrojen peroksit ve UV-C ışığı kullanarak pH 3 de Acid black 1 boyasının mineralize olması için gerekli şartları incelemişlerdir. Çalışma sonunda boyar maddenin % 100 mineralize olması için 1 gram katalizör ile 120 dakika ışınlamanın yeterli olduğu görülmüştür.

Ou (2005) ve ark. Güneş ışığı ve UV ışığı altında Metil Orange azo boyar maddesinin, azo bağının oksidasyonunda yüzeyi modifiye edilmiş TiO_2 un saf titanyum dioksit göre daha etkili olduğunu görmüşlerdir. Metil Orange ın renk giderimi üzerine çözülmüş oksijen, CCl_4 ve tert-butil alkol ün etkilerini incelemiş ve askorbik asit ile yüzeyi modifiye edilmiş TiO_2 üstündeki metil orange ın azo bağlarının kırılması için oksidasyon basamağında arabulucu olan süper oksitlerin ($\cdot O_2^-$) baskın olduğunu ileri sürmüşlerdir. Askorbik asit ile modifiye edilmiş Titanyum dioksit yüzeyinde daha fazla serbest elektron O_2 ile reaksiyona girerek daha fazla süper oksit oluşturur buda oksidasyonu daha etkili hale getirir (Şekil 1.2.). Çalışma sadece metil orange için yapıldığından ne yazık ki genel için bu şekilde olamayacağı söylenmiştir.

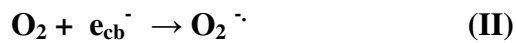
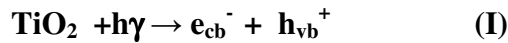


Şekil 1.2. Metil Orange'ın UV ışığında foto katalitik renk giderimi, MO=20 mg/l TiO_2 =1 g/l

Wawrzyniak (2005) ve ark. Reaktif red 198 ve Direkt Gren 99 azo boyar maddelerinin sulu çözeltilerinin yapay görünür ışık altında foto katalitik renk giderimini çalışılmışlardır. Azot (N) bağlı TiO₂ metatitanik asit katalizör olarak kullanılmıştır. Foto katalizör yüzeyi FTIR/DRS spektroskopisi ile kimyasal yapısı incelenmiştir. Çalışma sonucunda hidroksil grup miktarı azaldıkça, azo boyaların bozunmasının arttığı görülmüştür.

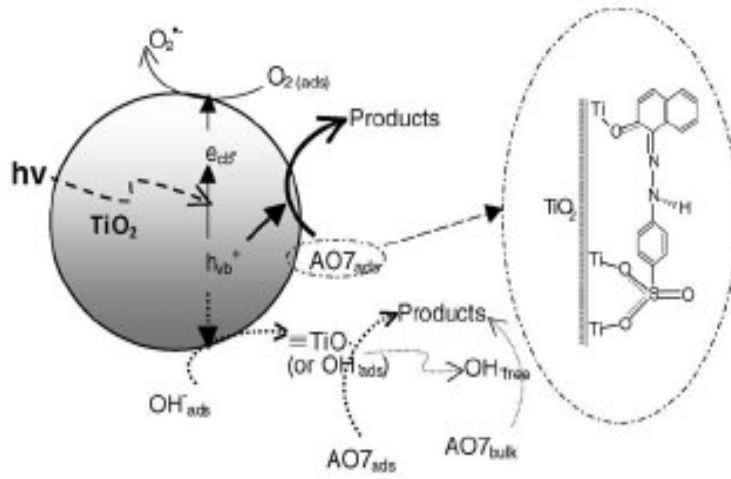
Qamar (2005) ve ark. Chromotrope 2B ve Amido black 10 B boyaalarının titanyum dioksit katalizörü ve hidrojen peroksit, potasyum bromat gibi farklı elektron alıcıları kullanarak fotokatalitik bozunmasını incelemiştir. Çalışmada foto katalizör Degussa P25 in diğer katalizörlere göre daha etkili olduğu Chromotrope 2B nin Amido black 10 B den daha hızlı bozunduğu görülmüştür.

Heterojen fotokatalitik oksidasyon proses oluşum mekanizması bir çok çalışmada anlatılmıştır. Kısaca, titanyum dioksit gibi bir foto katalizörün bağ açıklık eninden daha büyük veya eşit enerjili bir fotonu absorbe ettiğinde, bir elektron birleşme (valans) bandından geçiş bandına (e_{cb}^-) yükseltgenebilir ve geçiş bandından ayrılırken bir elektron boşluğu veya çukuru (h_{vb}^+) bırakır. Eğer yük ayrılması devam ederse elektron ve çukur katalizör yüzeyine göç edebilir ve orda tutunan parçacıklarla redoks reaksiyonlarına katılırlar. Özellikle, h_{vb}^+ hidroksil radikal üretimi için yüzey-sınır H₂O veya OH⁻ ile reaksiyona girebilir.



Hidroksil radikali ve süperoksit radikal anyonu fotokatalitik oksidasyon prosesinde birincil oksidasyon türleridir. Bu oksidatif reaksiyonlar boyanın ağartılması ile sonuçlanmaktadır. Alternatif olarak boyanın doğrudan ışığı absorplaması, boyanın uyarılarak katalizörün geçiş bandına geçerek yük enjeksiyonuna yol açabilir.

Chen (2005) ve ark. Acid Orange 7 boyar maddesinin UV ışığı altında TiO_2 ile fotokatalitik bozunması üzerine birincil oksidasyon kaynağı hidroksil radikali ve süperoksit radikal anyonunun etkisini incelemiştir. Çalışmada, bozunmada metanol veya isopropanolün az bir etki göstermesi, boyar madde ile hidroksil radikali arasındaki reaksiyonun birincil önemli olmadığını göstermiştir. Çünkü alkoller oldukça etkili hidroksil radikali bulucularıdır. Oysaki Γ ün varlığı (çukur bulucular) bozunmayı durdurduğundan çukurların daha önemli olduğunu göstermiştir. Şekil 1.3. de AO7 boyar maddesinin UV ışığında TiO_2 yüzeyinde kinetik yolu ve adsorpsiyon geometrisi resmedilmiştir.



Şekil 1.3. AO7 boyar maddesinin UV ışığında TiO_2 yüzeyinde kinetik yolu ve adsorpsiyon geometrisi

Okitsu (2005) ve ark. Reaktif red 22 ve Metil Orange gibi azo boyar maddelerin ses ve kimyasal yöntem ile bozunma ve renk giderimini çalışırken kinetik reaksiyonu anlamaya çalışmışlardır. Çalışma sonucunda azo boya moleküllerinin başlıca suyun sonolizinden gelen hidroksil radikalleri tarafından bozulduğu belirtilmiştir. Ayrıca çalışma heterojen reaksiyon kinetiğine yeni bir kinetik model önermektedir.

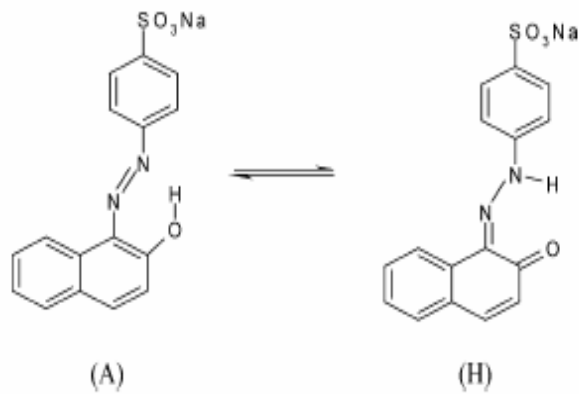
Dominguez (2005) ve ark. Acid Orange 88 azo boyar maddesinin parçalanmasını 21 oksidasyon yöntemi ile laboratuvar ortamında kinetiğini çalışmışlardır. Yöntemler, heterojen foto kataliz (TiO_2), homojen foto kataliz (fenton tipi reaksiyonlar) ve ozon uygulamalarına dayalı olmak üzere üç bölüme ayrılabilir. Çalışmalar sonucunda renk giderim oranı her bir oksidasyon yönteminde farklılık göstermiştir. Kinetik

çalışmalarında her bir oksidasyon yöntemi için yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetik oranı belirlenmiştir.

Zhao (2005) ve ark. Diacryl Red X-GRL boyar maddesinin direkt UV (253,7 nm) de daldırma fotokimyasal reaktörde çalışmışlardır. UV foto parçalanma üzerine sıcaklık, pH, ışık miktarı, başlangıç boya miktarı ve çözülmüş oksijen miktarının etkileri incelenmiştir. Çalışma sonunda azo boyar maddenin UV ışığı altında foto parçalanması 4 yolla mümkün olduğunu söylemişlerdir:

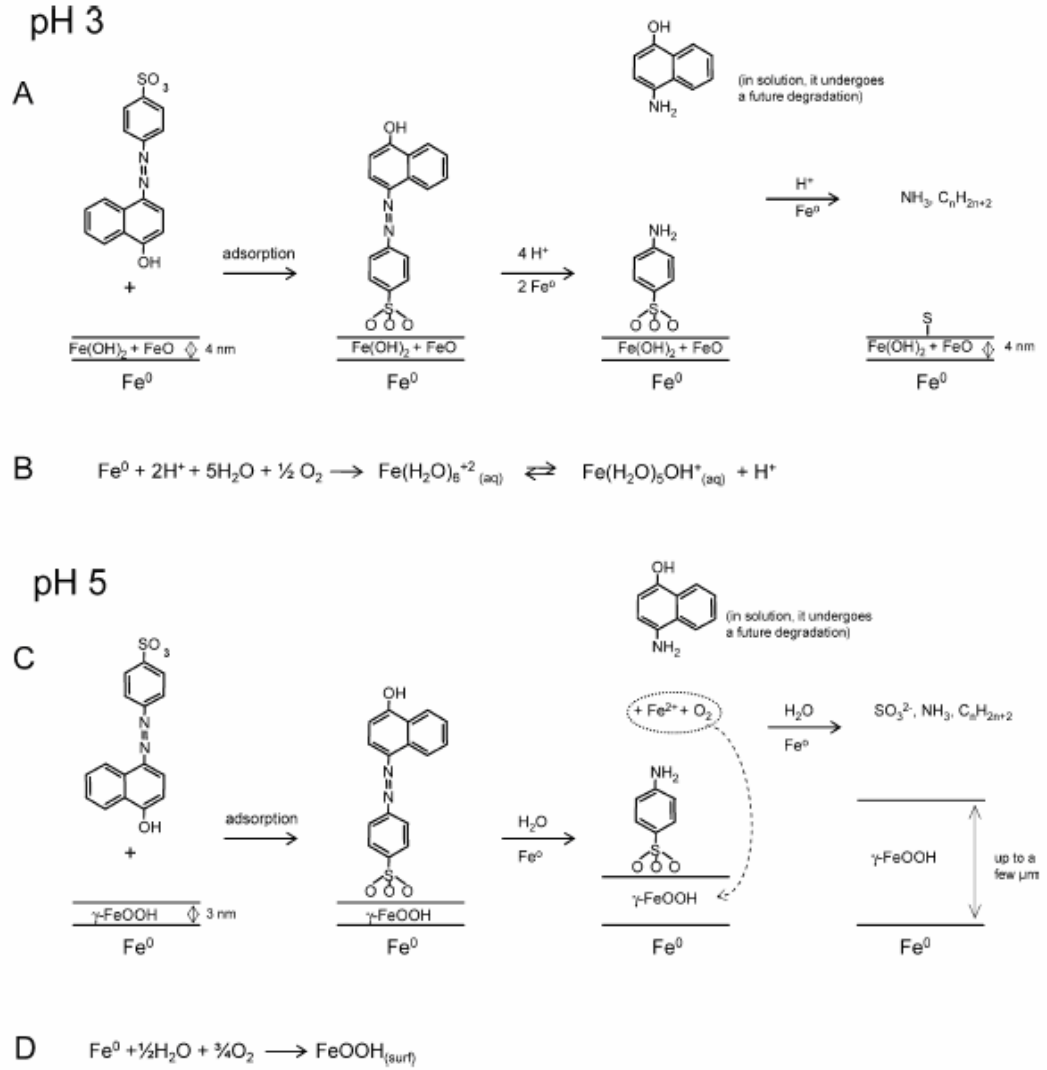
- 1- Uyarılan boyanın radikallere homolizi,
- 2- Uyarılan boyanın radikal boya katyon formuna elektron transferi,
- 3- Süper oksit radikal anyonu tarafından bozunma
- 4- Singlet oksijen tarafından bozunma.

Aleboyeh (2005) ve ark. Acid Orange 7 azo boyar maddesinin sulu çözeltisini, UV ışını ve hidrojen peroksit birleşimi ile laboratuvar koşullarında bozunmasını çalışmışlardır. Boyada 15 dakika sonunda renk giderimi tamamlanmıştır. Şekil 1.4. de görüldüğü üzere çözeltide AO7, azo (A) ve hidrazon (H) formu mevcuttur. Çözücü gibi faktörler taotomerik dengenin belirlenmesinde etkilidir. Hidrazon şeklinin genelde daha kararlı olduğu söylenmiştir.



Şekil 1.4. Acid Orange 7 boyar maddesinin azo ve hidrazon şekli

Atenas (2005) ve ark. Azo boyar (Acid Orange 1) maddenin bozunma mekanizması ve reaksiyon yolu ile demir yüzeyindeki korozyonun oluşumu ve yapısındaki kinetik arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermiştir. Şekil 1.5. de aynı sıcaklıkta, farklı pH larda bozunmanın da çok farklı olduğu çalışma sonucunda gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Orange 1 in bozunma mekanizması ve reaksiyonu 30 °C, pH 3 ve 5

Gosetti (2005) ve ark. E110 Sunset Yellow içeren içeceklerin doğal koşullarda yaz sıcaklığında ve güneş ışığında rengini kaybetmesiyle parçalanma mekanizması, toksisite potansiyeli ile ilgili çalışmışlardır. Çalışmalarında ısıyla parçalanma, görünür bölgede parçalanma, hidrojen peroksit ilavesi ve bazı iyonlar varlığında parçalanma yolları incelenmiştir. HPLC-MS çalışması sonucunda azo boyanın renksiz olduğu durumda tamamen mineralize olmadığı ve dimerik yapıların olduğu (p-amino-benzensulfonat) görülmüştür.

Liu (2005) ve ark. Acid Orange 7, Procion Red ve Reaktif Black 5 boyar maddelerinin azot bağlı TiO₂ nano kristal katalizörü ile foto katalitik bozunmasını incelemişlerdir. Bu yeni katalizörün Degussa P25 e göre güneş ışığı altında daha etkili olduğunu görmüşlerdir.

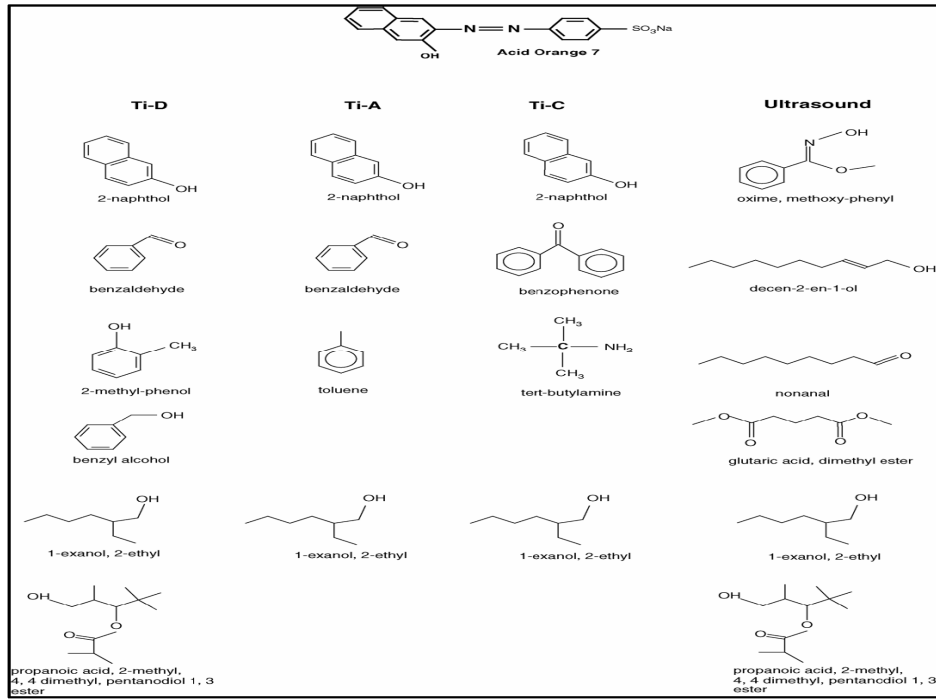
Gumy (2005) ve ark. Fe/C ve Fe/Nafion/C kumaşlarının foto katalitik ve fizikokimyasal özelliklerini (laboratuar koşullarında foto reaktörde) güneş ışığı altında davranışlarını incelemişlerdir. Orange II azo boyar maddesi kullanılmıştır.

Tokumura (2006) ve ark. UV ışığı veya güneş ışığı için bir model fotoreaktör geliştirmişlerdir. Tekstil endüstrisinde fazlaca kullanılan Orange II boyası biyolojik parçalanmadığı için model boya olarak tercih edilmiştir. Çalışma sonunda, azo boyanın renk giderimin de kullanılan doğal mineral turmalinin etkisi ve reaktöre düşen ışık şiddeti hesaplanmıştır. Reaksiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebe olduğu görülmüştür.

Shu (2006) ve Chang, C. I. Acid Black 1 azo boyar maddesinin fotokimyasal reaksiyon ile renk giderimin de kinetik bir oran geliştirmişlerdir. Gözlenen reaksiyon sınıfı UV dozu ve başlangıç hidrojen peroksit derişimin bir fonksiyonu olduğu, renk giderim oranı UV dozu ile doğru orantılıyken hidrojen peroksit derişimi ile doğrusal olmadığı gözlenmiş. Kinetik mekanizması ve parametreler için önerilen kinetik model ile deney sonuçlarının iyi olduğu önceden tahmin edilmiştir. Tahmin edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların çok benzer olduğu görülmüştür.

Velegraki (2006) ve ark. Acid Orange 7 boyar maddesinin farklı yarı iletken katalizör varlığında ultra ses ile oksidasyonunu incelemişlerdir. Ayrıca kararlı ara ürünler GC-MS ile belirlenmiştir. Çalışmada titanyum dioksit katalizörün boyar maddenin oksidasyonu için uygun olduğu ve bozunma reaksiyonunun katalizör

konsantrasyonuna, çözeltinin pH sı gibi parametrelerle değiştiği görülmüştür. Düşük frekansta, yüksek güçte ultra ses, azo boyar maddenin oksidasyonunda aromatik halkaların daha az kırılmış olduğu ara ürünler görülmüştür. Şekil 1.6. da AO7 boyar maddesinin fotokatalitik ve sonokimyasal bozunma sonrası GC-MS de belirlenen parçalanma ürünleri gösterilmiştir. Ti-D: TiO₂-P25, Ti-A: TiO₂ Anataz. (Tronox-McGee), Ti-C: TiO₂ Anataz (Aldrich)



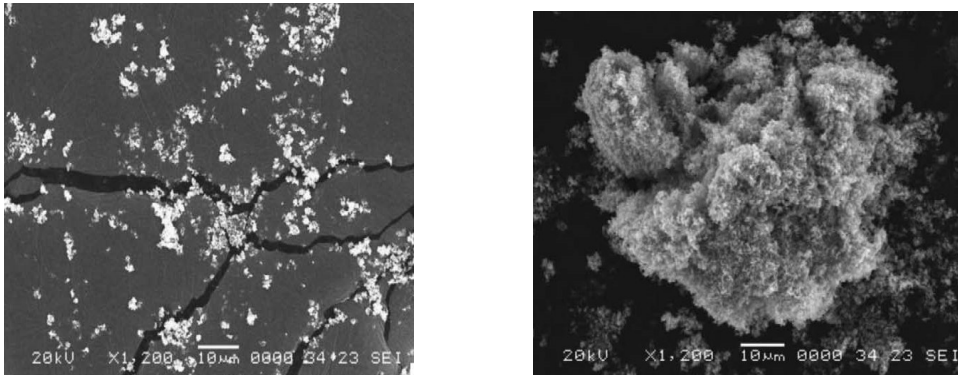
Şekil 1.6. AO7 boyar maddesinin fotokatalitik ve sonokimyasal bozunma sonrası GC-MS de belirlenen parçalanma ürünleri

Menek (2006) ve ark. Resorcinol yapılı bir azo boyar maddenin (5 metil-4-(2tiazolazo)resorcinol) hidrojen peroksit ile kinetiğini çalışmışlardır. Cetylpyridiniumchloride gibi katyonik yüzey aktif madde ile etkileri termodinamik olarak ve kinetik çalışmalar spektroskopi yöntemleri ile incelenmiştir. Yüzey aktif maddenin oksidasyon üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda, oksidasyon oranının boya ve yüzey aktif moleküller arasındaki etkileşime bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Yüzey aktif madde ilavesi ile keto-enol tautomerini etkileyebildiği ki bu da azo-hidrazo formlarına göre absorpsiyon bantlarındaki değişimi göstermiştir.

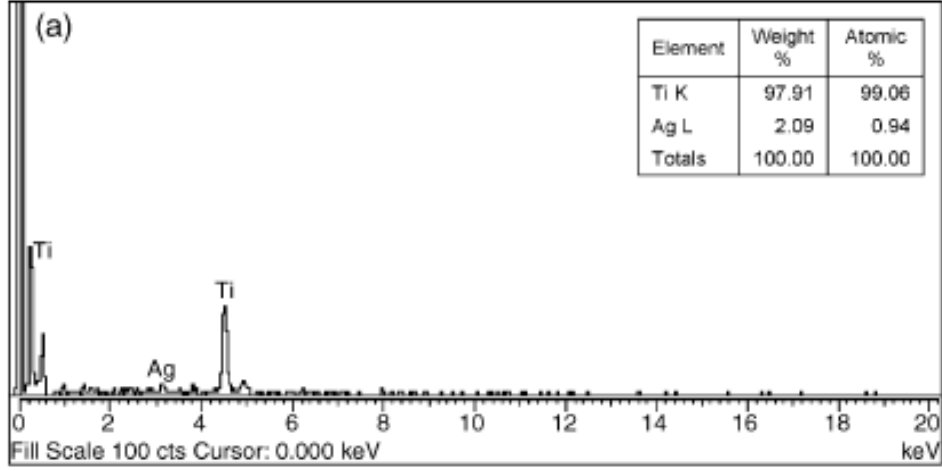
Renganathan (2006) ve ark. Schizophyllum Commune (beyaz kök mantar) ün büyümesi ve Acid Orange 7, Acid Red 18 ve Reaktif Black 5 boyaalarının renk giderimi üzerine etkilerini başlangıç pH ve boya konsantrasyonlarını inceleyerek çalışmışlardır. Çalışma sonucunda üç boya maddenin renk gideriminin de, Schizophyllum commune ün etkili olduğu görülmüştür.

Gupta (2006) ve ark. Kristal viyole (katyonik trifenil metan boyası) ve metil kırmızı sı (anyonik azo boya madde) karışımı, TiO_2 ve gümüş bağı TiO_2 kullanarak UV ışınları ile parçalanmasını incelenmişlerdir. Parçalanma kinetiği Langmuir-Hinselwood ve yalancı birinci merteye kanunu ile açıklanmıştır. Parçalanma üzerine klorür, kalsiyum, sülfat, fosfat, hümitik asit, oksijen gibi bazı maddelerin girişim etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda boya karışımının UV ışını altında gümüş bağı tian ile çalışıldığında etkin bir şekilde parçalandığını ancak gerçek boya karışımlarında bazı girişim yapan maddelerden dolayı (Cl^- , Ca^{2+} , Fe^{2+} ...) aynı başarımın sağlanamayacağı görülmüştür.

Sobana (2006) ve ark. Nano boyutlu gümüş parçacıklı titanyum dioksit hazırlayarak yüzey analitik metotlar, BET yüzey alanı, Scan elektron mikroskobu (SEM), X-ray difraksiyon, enerji dispersiv X-ray mikro analiz (EDX), elektron spin rezonans (ESR) ve reflaktans spektroskopi ile (DRS) ile yapıyı karakterize etmişlerdir. Direkt Red 23 ve Direkt Blue 53 diazo boya maddelerinin TiO_2 ve Ag bağı TiO_2 çözeltilerinin UV-A ışığı altında foto katalitik bozunmasını incelemişler. Şekil 1.7. de katalizörlerin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 1.8. de % 2 Ag bağı TiO_2 in EDX diyagramı alınmıştır.

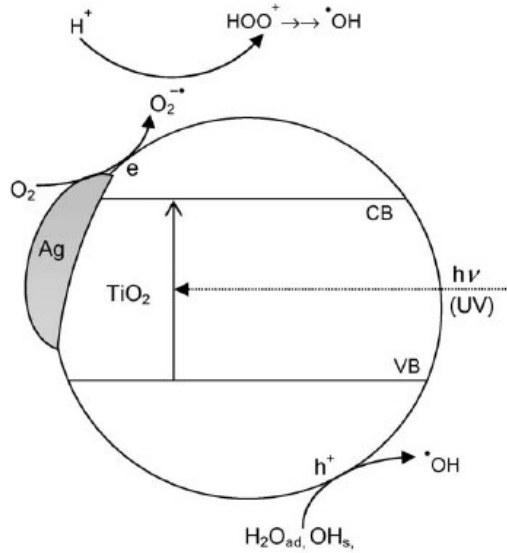


Şekil 1.7. Katalizörlerin SEM görüntüsü sol: saf TiO_2 -sağ: % 2 Ag bağı TiO_2



Şekil 1.8. % 2 Ag bağlı TiO_2 in EDX diyagramı

Çalışma sonucunda TiO_2 de Ag varlığının, iki boyar maddede foto bozunmayı arttırdığı gözlenmiştir. Gümüş bağlı titanyum dioksitin yüksek aktivitesi, gümüş parçacıkların elektron tutarak artan elektron-çukur ayrımı ile açıklanmıştır. Şekil 1.9. da UV ışığı altında TiO_2 in mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.9. UV ışığı altında TiO_2 –fotoduyarlı mekanizması

Muruganandham (2006) ve ark. Reaktif Orange 4 azo boyar maddesinin sulu çözeltisi ve TiO₂ in bulamaç çözeltisi UV-A (365 nm) ışığı altında parçalanması ve renk giderimini çalışmışlardır. Boyanın titan yüzeyindeki adsorpsiyonu çözeltinin pH sı ile değişiklik göstermiştir. Renk giderimi ve parçalanma üzerinde boyanın başlangıç derişimi, pH ve katalizör gibi faktörleri incelemişlerdir. Parçalanma ara ürünleri GC-MS tekniği ile analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda azo boyar maddenin direkt fotolize direnirken titanlı çözeltisinin UV-A ışını ile kolayca parçalandığı görülmüştür. Boyanın titan yüzeyindeki max. adsorpsiyonu pH 5 te gerçekleşmiştir. GC-MS analiz sonucu ile 3 ara ürün belirlenmiştir.

Muruganandham (2006) ve ark. Reaktif Black 5 boyar maddesinin TiO₂-P25 katalizör ve güneş ışığı altında foto katalitik bozunmasını incelemişlerdir. Katalizör miktarı, boya derişimi ve pH gibi parametreleri optimize ederek 3,5 saatte 2 g/dm³ katalizör miktarı ile 3,85x10⁻⁴ M boyanın tamamen bozunduğunu görmüşlerdir.

Diğer bir çalışmalarında (2005) Reaktif Yellow 14 azo boyar maddesinin üç farklı ileri oksidasyon yöntemi kullanılarak renk giderimini çalışmışlardır. Çalışma sonucunda renk giderim oranı UV/H₂O₂/Fe²⁺ > UV/TiO₂ > Fe²⁺/ H₂O₂ > UV/H₂O₂ olduğu görülmüştür.

He (2007) ve ark. Reaktif Black 5 boya çözeltisinin ozon ve sonoliz kombinasyonu ile renk giderimini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda boya derişimi, pH ve sıcaklık için optimum koşullar belirlenmiştir. Reaksiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebe olduğu görülmüştür. 150 dakika sonra oluşan ara ürünler GC-MS ile belirlenmiştir.

Lucas ve Peres (2007) Reaktif black 5 in bozunmasında fenton/UV-C ve demirokzalat/H₂O₂/güneş ışığı gibi iki farklı fotooksidasyon sistemini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda boyanın etkili bir şekilde renk giderimin de 30 dakikada her iki yönteminde çok küçük bir farkla başarılı olduğu görülmüştür. Ancak iki yöntemin toplam organik karbon geri alım değerlerinde UV-C sistemde %46,4 iken güneş ışığında % 29,6 olduğu gözlenmiş ve sebep olarak UV ışığın mineralizasyonda daha etkili olduğu söylenmiştir.

Hsueh (2007) ve ark. C. I. Reaktif Black 5 boyar maddesinin bozunmasını alumina destekli demir oksit kompozitli (FeAA-25) katalizör kullanarak pH 7 de çalışmışlardır. Kinetik adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe reaksiyon ile açıklamışlardır.

Villanueva (2007) ve ark. Acid Orange 7 boyar maddesinin güneş ışığı altında titanyum dioksitin potasyum persülfat ile kombinasyonu fotokimyasal bir reaktör içinde foto katalitik bozunmasını incelemiştir. Çalışma sonunda boyar maddenin güneş ışığında 2 saat süresince titanyum dioksit kullanımı ile renk giderimi yaklaşık % 85 iken aynı şartlarda persülfat iyonu kullanıldığında % 66 olduğu görülmüş. Persülfat iyonu ve titanyum dioksitin birlikte kullanılması ile güneş ışığında % 90 nın üstünde renk giderimi gerçekleşmiştir.

Muruganandham ve Swaminathan (2007) Reaktif Yellow 14 azo boyar maddesini, üç ileri oksidasyon prosesi Güneş ışığı/TiO₂, Güneş ışığı/H₂O₂ ve Güneş ışığı/H₂O₂/ Fe²⁺ ile renk giderimini çalışmışlardır. Sonuçlar üç yönteminde renk giderimi için etkili olduğunu göstermiştir. Güneş ışığı/TiO₂ sürecinde, boyada 80 dakika sonunda tamamen renk giderimi gerçekleşmiştir. Bu yöntemler için renk giderim kinetiğinin yalancı birinci mertebe olduğu H₂O₂ dışındaki yöntemlerin UV ve Güneş ışığı kullanımında renk giderim etkilerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Sun (2007) ve ark. Acid Black 1 (AB 1) içeren atık suyun arıtımında düşük miktarda demir ve ultrasonik kombinasyonu (US/Fenton) kullanmışlardır. Sonuçlar ultrasonik parçalamada düşük miktarda demirin oksidasyon gücünü değiştirdiğini göstermiştir. AB1 in sulu çözeltide US/Fenton yöntemi ile parçalanması yöntemlerin tek başlarına kullanılmasına göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Çalışmada boya derişimi, Fe²⁺ miktarı, sıcaklık, ultasonik gücü gibi birçok parametre araştırılmıştır. Ayrıca bu yöntem üzerinde klorür, nitrat gibi çeşitli anyonların etkileri incelenmiştir. Seçilen çalışma koşullarında % 98 lik bozunmanın 30 dakika sonunda US/Fenton yöntemiyle olduğu dur. Sonuçlar bu yöntemin atık suda organik boyaların arıtımında etkili bir teknoloji olabileceğini göstermiştir.

Dong (2007) ve ark. Acid Black 234 ve Mordant Black 9 boyar maddelerine demirokzalit ve hidrojen peroksit ilave ederek güneşli ve bulutlu günlerde bozunmasını incelemiştir. Çalışmalarında boyar maddelerin foto katalitik davranışını karakterize eden absorbansı 400-800 nm n→π* geçişi azo boyaların hidrazon formu ile renk

değişimini ve 200–400 nm $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ile benzen ve naftalen halkası ile azo boyaların aromatik içeriğini gösterdiği söylenmiş. Çalışma sonunda iki boyar maddenin foto katalitik bozunmasında yalancı birinci merteye reaksiyon kinetiği görülmüştür. Görünür veya UV ışık şiddeti arttıkça renk giderilme oranında arttığı söylenmiştir.

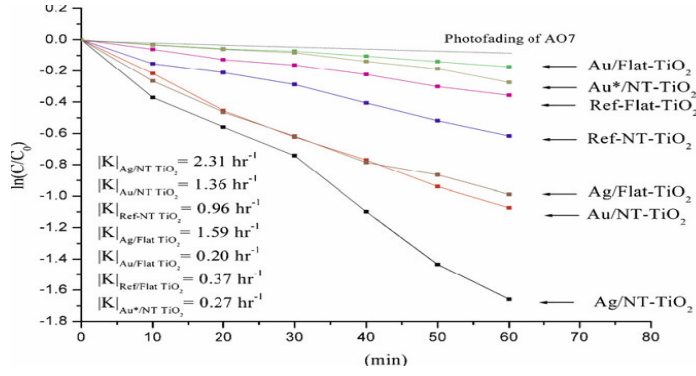
Raja (2007) ve ark. Orange II azo boyar maddesini okson ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) varlığında simüle güneş ışığı altında Co_3O_4 kaplı politetra floretilen filmlerinde renk giderimini incelemiştir. Bu yöntem ile Orange II nin fotokatalitik renk giderimi çok kısa sürede gerçekleşirken birçok kez yapılan tekrarlar da foto katalizörün kararlı olduğu görülmüş.

Yip (2007) ve ark. Acid Black 1 boyar maddesinin Cu/Fe kil katalizörü, hidrojen peroksit ve UV-C ışığında bozunmasını incelemiştir. Gerçek fenton reaksiyonlarının pH 3-4 de gerçekleşmesi, atık suda genelde daha yüksek pH olduğu için organik yapının bozulmasında engel oluşturmuştur. Çalışmada katalizör olarak Cu varlığında Fe nin ilavesi hidroksil radikallerin oluşumuna yardımcı olurken katalitik performansın pH duyarlılığından daha az olduğu görülmüştür.

Aguedach (2007) ve ark. Reaktif Black 5 boyar maddesinin UV ışığı altında, SiO_2 ile kaplı dokunmamış kâğıt yüzeyli (doğal selüloz kumaş) TiO_2 kullanılması ile bozunması incelenmiştir. NaCl, KCl gibi farklı tuzları iyonik gücü arttırmak için kullanılmış. Tuz varlığında adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüş.

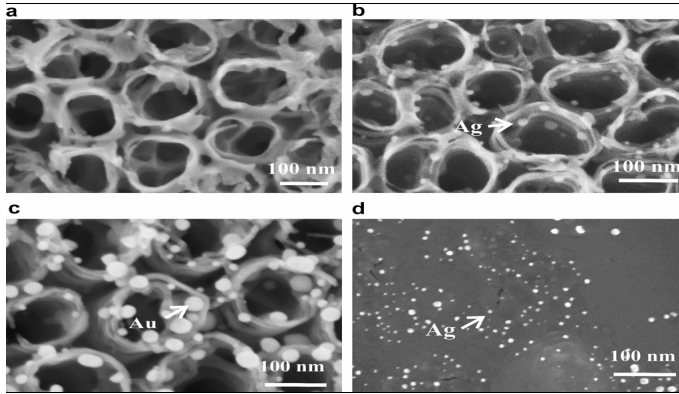
Vijayaraghavan ve Yun (2007), C.I. Reaktif Black 5 sulu çözeltisini kolonda ve toplu sistemde, *Laminaria* sp. (kahverengi deniz yosunu) de biyosorpsiyonunu incelemiştir. Çalışmada reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden olduğu ve kullanılan sistemin pratikte diğer sistemlere alternatif olarak kullanılabileceği söylenmiştir.

Paramasivam (2008) ve ark. Acid Orange 7 (AO 7) boyar maddesinin bozunmasını UV ışığında, altın ve gümüş nano parçacık yüklü TiO_2 nanoboru katmanları kullanarak incelemiştir. Çalışma sonunda nano tüplerin, yassı titanyum dioksit katmanına göre daha aktif olduğu ve uygun metal yüklemesi ile daha da iyi sonuçlar alınmıştır. Şekil 1.10 da AO7 nin farklı fotokatalitik sistemlerde bozunmasının karşılaştırmıştır.



Şekil 1.10. AO7 nin farklı foto katalitik sistemlerde bozunmasının karşılaştırılması

Şekilde 1.11. de Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gösterilen TiO_2 in nano boru yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gösterilen TiO_2 nanoboru yapısı 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4/0,14$ M NaF elektrolit içinde geliştirilmiş a- anataz b- gümüş yüklü nano parçacıklar c- altın yüklü nano parçacıklar d- yassı titanyum dioksit yüklü gümüş nano parçacıklar.

1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boya, genelde bir nesneye renk vermek için uygulanan renkli madde olarak tanımlanır. Boyalar ışığın belli dalga boylarını absorbe ettikleri için renkli görünürler. Kullanılan ilk boyalar hayvan, bitki veya mineral kaynaklarından elde edilmiştir. İlk insan üretimi (sentetik) organik boya, Mauveine, 1856 da W. Henry Perkin tarafından keşfedilmiştir. Sentetik boyaların binlercesi günümüzde hazırlanmaktadır.

Daha çok boya buldukça ve bunların kimyasal özellikleri daha fazla çalışıldıkça, renk ve boyama özelliklerinin yapılarıyla ilişkili olabileceği düşünülmüştür.

Graebe ve Liebermann 1868 yılında, daha sonra bilinen tüm organik boyaların indirgenme esnasında renksizleştiğini gözlemlemişler ve renk özelliğinin doymamış bağlarla ilişkili olduğunu önermişlerdir. Witt 1876 yılında bu görüşü; organik boyaların renk özelliğinin, kromofor adını verdiği belli atom gruplarının varlığıyla ilişkili olduğunu belirterek geliştirmiştir. Witt, nitro, nitrozo, azo, etilen ve karbonil gruplarını içeren bileşiklere kromogen adını vermiştir.

Nietzki 1879 yılında, boyanın renginin substitue grupların eklenmesiyle arttığı ve bu etkinin moleküler ağırlıktaki artışla yakından ilişkili olduğunu söylemiştir.

H.E. Armstrong 1888 yılında birçok boyanın kinoid formda olabileceğini göstermiş ve bu tip yapının renk oluşumunu sağladığını önermiştir. Ancak nedenini açıklamamıştır.

Hewitt ve Mitchell 1907 yılında; azo boyalarda renk derinliğinin, tek veya çift bağ zincirlerinin (konjuge zincirler) uzunluğuyla arttığını gözlemlemiştir (Allen 1971).

Sentetik boyalar üretim maliyetinin düşüklüğü, geniş yeni renk aralığı ve boyanan materyal üzerinde daha iyi özellikler vermesi gibi nedenlerden dolayı hızla geleneksel doğal boyaların yerini almıştır. Günümüzde boyalar, boyama işlemlerinde kullanımlarına göre veya kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır.

Asit boyalar: Suda çözünen anyonik boyalardır. İpek, yün, naylon ve modifiye olmuş akrilik kumaşların boyanmasında kullanılır.

Bazik boyalar: Suda çözünen katyonik boyalardır. Akrilik kumaşların boyanmasında kullanılır.

Direkt boyalar: Pamuk, deri, yün, ipek ve naylon boyamada kullanılır.

Mordant boyalar: Doğal boyaların çoğu mordant boyalardır. Yünlü kumaşların boyanmasında kullanılır.

Vat boyalar: Suda çözünmez ve kumaşı direkt boyayamaz. Belli işlemler sonrası kullanılır. Kot pantolonun indigo rengi bir vat boyadır.

Reaktif boyalar: Kromofor içeren grup kumaş üzerine direkt uygulanmasını sağlar. Pamuk veya selüloz kumaş için en iyi boyalardır.

Dispers boyalar: İlk olarak selüloz asetatın boyanması için geliştirildi. Naylon, selüloz triasetat, polyester ve akrilik kumaşların boyanmasında kullanılır.

Azo boyalar: Azo boyama çözünmeyen bir azo yapısının boyanın direkt kumaş üzerinde veya içinde üretildiği bir tekniktir. Son renk, seçilen azo yapısı ve bağlama bileşenlerinin seçimi ile kontrol edildiğinden bu teknik eşsizdir.

Azo boyalar, moleküldeki bir veya daha fazla – N = N – azo gruplarının varlığıyla tanımlanır. Bu bağlar, en az biri aromatik çekirdek olan organik moleküllerden biriyle bağlantı oluşturur.

Diazo bileşikler 1858 yılında bulan Peter Griess' in çalışmalarıyla, azo kimyası oluşturulmuştur. Daha sonra Griess bu diazo bileşiklerinden yeni boya türevleri hazırlamıştır (Allen 1971).

Toplam boyar madde üretiminde azo boyar maddelerin payı ile ilgili tam bir istatistik yoktur ancak literatürlerde bu payın % 70 olduğu belirtilmektedir (Ollgard 1998).

Azo renklendiriciler, boya sanayinde, deri ve deri ürünlerinde, tekstilde, kâğıt hamuru ve kâğıt boyamada kullanılmaktadır.

Azo renklendiricilerin organik kimyasal sentezi bağıl olarak basit ve ucuzdur. Azo grubu kromofor bir gruptur. Bütün azo renklendiriciler de bu grup ortak olmasına rağmen fiziksel, kimyasal ve teknolojik özelliklerinde büyük bir farklılık sergilerler.

Azo boyaların azo grubu, metabolik kırılma sonucunda serbest aromatik amin bileşikler verebilir. Bu aminlerin 22 tanesinin insanlarda kansere sebep olduğu ve bir

kısının da deney hayvanları üzerinde kanserojen etki gösterdiği onaylanmıştır. Azo boyaların toksisitesi (kanserojenliği) amin bileşiklerinin toksitesine bağlıdır.

Sülfür boyalar: Pamuğu koyu renkler ile boyamada kullanılır.

Gıda boyaları: Bu sınıflandırma içinde kullanılmasa da, gıda boyaları olarak direkt, mordant ve vat boyaları sıkı kontrollerle kullanılmaktadır. Antrakinin ve trifenilmetan bileşikleri renklendirme için kullanılmasına rağmen çoğu azo yapısında boyalarıdır.

Diğer önemli boyalar: Deri boyaları, çözgen boyalar, karben boyalar

Kimyasal Sınıflandırma:

Boyalar yapılarındaki kromofor grubuna göre sınıflandırıldığında;

1-Akridin boyalar, akridin türevleri

2-Antrakinin boyalar, antrakinin türevleri

3-Arilmolan boyalar, difenil metan veya trifenil metan türevleri

4-Azo boyalar, -N=N- azo yapısı

5-Siyanın boyalar, fitalosiyanın türevleri

6-Diazonyum boyalar, diazonyum tuzları

7-Nitro boyalar, fonksiyonel gurubu -NO₂

8-Nitrozo boyalar, -N=O fonksiyonel gurubu

9-Fitalosiyanın boyalar, fitalosiyanın türevleri

10-Kinin-imin boyalar, kinin türevleri

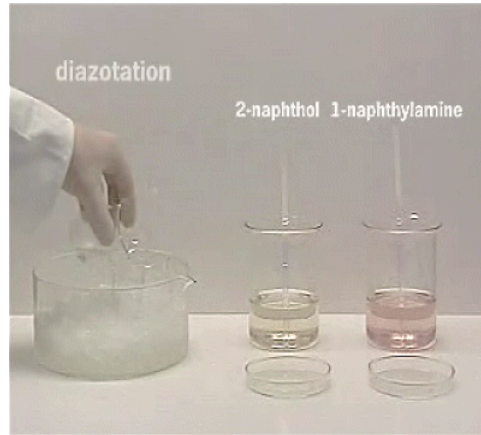
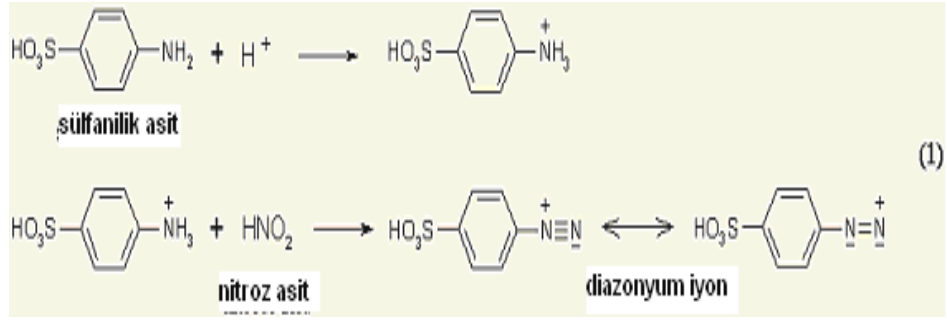
11-Tiazol boyalar, tiazin türevleri

12-Ksanten boyalar, ksantenden türetilen

13-Floren boyaları, floren

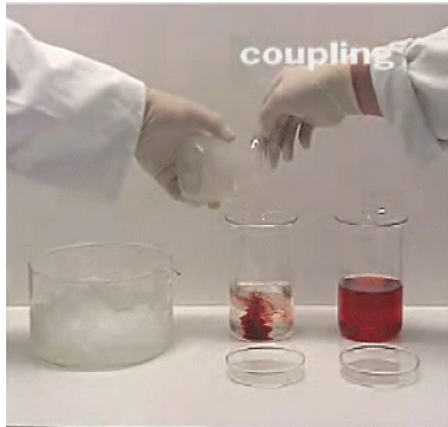
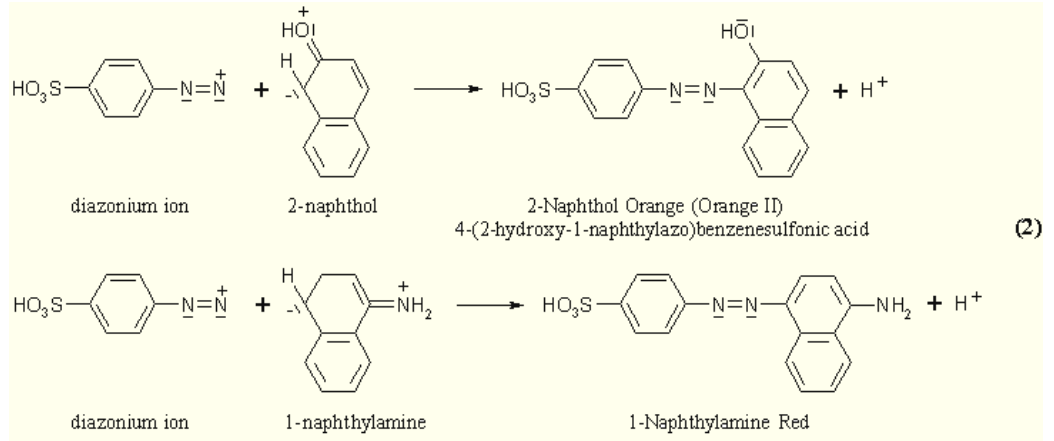
1.2. Azo Boyar Maddelerin Sentezi:

1-Primer aril aminler nitroz asit (HNO_2) ile reaksiyona girdiğinde bir diazonyum iyonu oluşur (Şekil 1.2.1 Reaksiyon soğuk koşullarda gerçekleştirilir).



Şekil 1.2.1. Diazolama resmi

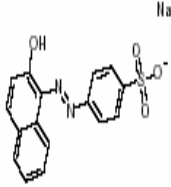
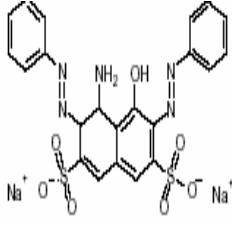
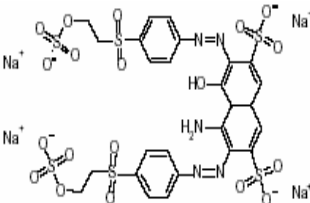
2- Birleşme Reaksiyonu: Di azo sülfanilik asit 2-naftol ve 1-naftilamin ile reaksiyona girdiğinde asidik ve bazik azo boya alternatif olarak üretilir. Azo birleşme bir elektrofilik aromatik sübstütüsyonu göstermektedir. Diazonyum katyon zayıf bir elektrofildir. Bu yüzden aromatik halka $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ gibi aktif guruplara saldırır.



Şekil 1.2.2.Birleşme resmi

(kaynak:<http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/natFakIV/OrganischeChemie/Didaktik/Keusch/D-Azo-Dyes-e.htm>.)

Azo boyar maddelere örnek:

Boyar madde	C.I no	Cas No	Molekül Yapısı	İsim
Acid Orange 7	15510	633-96-5		4-[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)-azo]-benzenesulfonic acid monosodium salt
Acid Black 1	20470	1064-48-8		4-amino-5-hydroxy-3,6-[bis-(phenylazo)]-2,7-naphthalenedisulfonic acid disodium salt
Reactive Black 5	20505	17095-24-8		4-amino-5-hydroxy-3,6-bis((2-(sulfooxy)ethyl) sulfophenyl)azo)-2,7-naphthalenedisulfonic acid tetrasodium salt

Boyar maddelerin foto katalitik davranışını karakterize eden absorbanısı 400-800 nm $n \rightarrow \pi^*$ geçişi azo boyaların hidrazon formu ile renk değişimini gösterir. 200-400 nm $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ile benzen ve naftalen halkası ile azo boyaların aromatik içeriğini gösterir ve onun azalması boyanın aromatik kısmının bozunmasındandır (Dong 2007).

Şu an kullanımda olan boyarmaddelerin %70'i azo boyarmaddeler sınıfına aittir. Azo boyarmaddeler nispeten kolay ve bütün boyar madde nüansların da ve farklı kullanım amaçları için farklı haslıklarda üretilebilmektedir. Enzimlerin etkisiyle organizmada aromatik aminlere indirgenebilmektedir. Bunlardan bazıları kanserojen özelliğe sahiptir. Yaklaşık olarak piyasada bulunan 3200 adet azo boyar maddesinden

130 tanesinin, belirli koşullar altında redüktif parçalanması sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerinin oluşturduğu saptanmıştır (İTKİB 2005).

İnsan sağlığına zararlı etkilerinin olması sebebi ile Sağlık Bakanlığının 29.12.1994 tarihli ve 15488 sayılı genelgesi ile EK C de yer alan aril aminlerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılması ve yine ek D de belirtilen boyarmaddelerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılması 1.3.1995 tarihinden itibaren yasaklanmıştır. Söz konusu olan boyar maddelerin ithal ide 1996/16 sayılı ve 31.12.1995 tarihli ithalat tebliği ile yasaklanmıştır.

1.3. Tekstil Atık sularında Kullanılan Arıtım İşlemleri

Atık su: Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulardır (kaynak: su kirliliği yönetmeliği). Atık su arıtma teknolojilerinin bazıları:

- 1- Aktif çamur
- 2- Aerobik granüler reaktör
- 3- Anaerobik parçalama
- 4- API yağ-su ayırıcı
- 5- Anaerobik lagün
- 6- Karbon filtre
- 7- Klor dezenfeksiyon
- 8- Elektrokoagülasyon
- 9- Flokülasyon-sedimentasyon
- 10- Flotasyon

- 11- İyon değiştirme
- 12- Membran biyoreaktör
- 13- Nano teknoloji
- 14- Ters osmoz
- 15- UV dezenfeksiyon

Tekstil endüstrisi, üretim endüstrisinde en uzun ve en karmaşık endüstriyel zincirlerinden (kumaştan son ürüne dek) biridir (Cox 2006).

İkibinli yıllarda Avrupa tekstil ve giyim endüstrisi 198 milyar euro nun üstünde kazanırken, 11400 şirkette 2,2 milyon insan çalışmıştır.

Tekstil bitiş sektörü kumaşlar, iplikler, boyama, yıkama işlemleri için fazla miktarda su ve kimyasallar kullandığı için başlıca kirli bir basamaktır. Atık su tekstil bitimi, boyama, matbaacılık endüstrisi, katı atık (tekstil, paketleme, kimyasallar) ve uçucu organik karbonların emisyonu ile birlikte büyük bir çevre problemidir. Tekstil atık sularının başlıca karakteristikleri şunlardır:

- Yüksek su tüketimi: 80–100 m³/t tekstil bitişi (ortalama)
- Geniş aralıktaki organik kimyasallar, çözünen veya çözünmeyen (tuzlar, asitler, alkali, boyalar, pigmentler, yükseltgeyici ve indirgeyiciler, deterjanlar, hidrokarbonlar, AOX, vb.)
- Yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı
- Düşük biyo-bozunma
- Heterojen ve toksik özellik

Tekstil endüstrisinde kullanılan arıtma teknolojilerini fizikokimyasal, biyolojik, membran filtrasyon, oksidasyon ve bozunma ile adsorban kullanımı olarak özetleyebiliriz.

1.3.1. Fizikokimyasal arıtım

Koagülasyon – flokulasyon, süspansiyondaki (koagülasyon) küçük parçacıkların kimyasal eklenerek dengesizleştirildiği bir uygulamadır. Bu tür partiküller dengenin bozulması sonrası (elektriksel nötralizasyon), 20 – 50 µm boyutunda koagüle olmuş “floklar” oluşturma veya bunlara katılma eğilimindedir. Oluşan bu floklar dekantasyon veya filtrasyon ile birbirinden ayrılabilir. Uzun zincirli polimer veya polielektrolitleri içeren Flokulasyon belirteçleri flok oluşumuna ve kohezyona zorlayıcı etkide bulunur.

Günümüzde bilinen temel kimyasallar;

- Koagülasyon için metalik tuzlar (Fe, Al)
- Flokulasyon sırasında agglomeratların kohezyonunu güçlendiren organik polimerler (poliakrilamid, poliaminler, kopolimerler gibi)

Flokulasyon ajanları, özellikle kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve renklerin azami derecede kaldırılması için ve çamur oluşumunu en az seviyede tutmak için özel olarak seçilirler. Çoğu durumda, en iyi performans alüminyum sülfat ve demir klorür tuzlarının birleşimi ile elde edilir.

Son seçim, çıkış suyundaki laboratuvar uygulanabilirlik testlerine bağlıdır. Sülfatın, klorüre göre daha az problemlili olduğu kabul edilmektedir. Bunun nedeni, klorürdeki korozif sorunu ve çamurun kül edilme sürecinde muhtemel adsorplanabilen organik halojenler (AOX) oluşumudur.

Çözünebilen Fe ve Al elektrotlarının (elektro – koagülasyon, elektro flotasyon) oksidasyonunu içeren fizikokimyasal saflaştırmanın çeşitleri (varyantları) uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Fe ve Al iyonlarının üretimine ek olarak, elektrot yüzeyindeki oksidasyon ve indirgenme etkileri ile H₂ ve O₂ emisyonu renk giderme işlemine olumlu yönde etki etmektedir.

1.3.2 Biyolojik arıtım

Atık suların aeobik biyolojik süreçlerle arıtımı, asılı ve çözülmüş organik maddelerin uzaklaştırılmasına olanak sağlar.

Bu arıtma, mikroorganizmaların biyokimyasal parçalama yöntemiyle biyolojik olarak parçalanabilir özellikteki çıkış suları için uygundur. Bu tür arıtmalar, aerobik koşullarda kontrollü bir şekilde gelişen kolonilerin biyo absorpsiyon ve metabolik değiştirme süreçlerinden faydalanarak gerçekleştirilir. Bu mikroorganizmalar, özel desteklere (yataklara) veya tanklarda süspansiyonlara (aktif çamur) sabitleştirilebilir (fiks edilebilir). Her iki durumda da çıkış suyu havalandırma tanklarında mikrobiyal kütleyle ve oksijen ile karıştırılır. Tanktaki turbülans özel havalandırma sistemleri ile sağlanır. Bu sistemler mikroorganizmaların süspansiyonda tutulması ve biyolojik oksidasyonu sağlamak için yüksek derecede havalandırma ve oksijen sağlamaktadır.

Bu sürecin sonucu olarak; asılı ve çözülmüş organik maddelerin bir kısmı mineralize olmuş bir kısmı da gradient ile uzaklaştırılabilen, sediment oluşturan katı bir yapıya dönüşmüştür. Bu yüzden arıtma, havalandırma ve dinlendirme olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir.

En çok geliştirilen ve kullanılan filtrasyonu da (asılı moleküllerin veya çözülmüş maddelerin ayrılması) içeren membran tekniği ile birlikte birçok ayırma tekniği bulunmaktadır.

Membran filtrasyonu, farklı aşamalarda veya basamaklarda şu akış şemasına göre uygulanabilir:

- Ham çıkış suyunda, konsantrasyon ve / veya kimyasalların geri kazanım veya ürünlere has özel çıkış sularında

- Daha iyi kalite seviyesinde su elde etmek veya suyun geri kazanımı gibi iyileştirme teknikleri uygulanan (fizikokimyasal veya biyolojik atık su arıtımına da başarıyla eklenebilir).

Aktif çamur, membranlarla beraber kullanıldığında, renksizleştirme ve organik içeriğin azaltılmasında umut verici sonuçlar elde edilebilmektedir.

Yüksek seçiciliğe sahip, NF (nano filtrasyon) ve RO (ters ozmos) gibi membranların kullanılması, tekstil atık sularının yeniden kullanılabilir kılarak doğrudan çevresel ve ekonomik faydalar sağlar.

Bu membran tekniğinde iki noktaya çok dikkat edilmelidir. Bunlar:

1. Engellemelerden ve fulingten kaçınmak veya sınırlamak için ön arıtıma süzme (filtrasyon) basamağı (MF ve/veya UF gibi),
2. Yeniden kullanım veya konsantre edilen retantın yıkımı.

Nano – filtrasyon; düşük moleküler ağırlıklı maddeleri ve suya uygun bir yumuşaklık etkisi veren bazı divalent tuzları ayırır. Elde edilen permeat, çalkalama veya bazı yıkama işlemleri için iyi kalitededir.

Ters Ozmos; tuzluluğun tamamıyla giderilmesinden dolayı, permeatın tamamı kullanılabilir. Ancak yüksek basınçta çalışıldığından enerji giderleri çok fazladır. Bu yüzden endüstriyel kullanımı sınırlıdır.

1.3.3. İleri oksidasyon ve parçalanma teknikleri

1.3.3.1. Ozon

Ozon uygulaması günümüzde renksizleştirme için kullanılan en etkili tekniklerden biridir. Ozonun oksidasyon gücü, tekstil endüstrisinde kullanılan organik kimyasalların büyük çoğunluğunda görülmüş ve ozon günümüzde endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır.

Temel olarak ozonlamanın başlıca avantajları:

- Birçok boyanın etkili bozunması,
- Kimyasal oksijen ihtiyacı kalıntısında tamamlayıcı rolü (deterjanların kısmi veya tamamen parçalanması),
- Koku giderme ,
- Dezenfeksiyon etkisi,
- Çamur üretimi olmaması,

- Suyun yeniden kullanımı (kullanımı ve tekstil süreç isteklerine bağlı olarak %30–80) olarak sayılabilir.

Temel dezavantajları ise tekstil SME-yüksek yatırım maliyeti, bazı boyaların daha dayanıklı olması ile yüksek ozon dozları kullanımı (>70 ppm), kimyasal oksijen ihtiyacı uzaklaştırılmasında sınırlı etki (%15) olarak sayılabilir.

1.3.3.2. Foto kataliz, solar uygulama, UV arıtım, fenton reaksiyonları

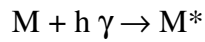
Hidroksil radikallerinin katalitik üretimine dayalı atık su arıtmaları için çok çeşitli ileri oksidasyon süreçleri vardır. Bunlardan bazıları TiO_2/UV , $Fe/UV-GB$ ve hidrojen peroksitin fotolizi veya ozon kullanarak H_2O_2/UV , O_3/UV ve $H_2O_2/O_3/UV$ sayılabilir. Bunlar biyolojik arıtım veya ön işlem görmüş atık suların arıtımını tamamlamak için kullanılır.

Genel olarak özellikle organik bileşik içeren atık suların arıtımında hem foto-Fenton ($Fe/UV-GB$) hem de TiO_2 foto katalizi mükemmel sonuçlar verir.

Bazı durumlarda renk gideriminin de özellikle yüksek $KOİ$ ve Biyolojik Oksijen İhtiyacı ($BOİ$) nin uzaklaştırılması (%90–95) görülmüştür.

1.4. Fotokimyasal Reaksiyonlar

Yalnızca ışığın absorpsiyonu sonucunda foto kimyasal bir etki oluşur. Bu fotokimyanın ilk kanunudur. Bir molekül ile foton arasındaki etkileşim ilk etkileşimdir.



M molekülü, $h \gamma$ foton veya ışığın kuantumunu ve M^* uyarılmış durumdaki molekülü göstermektedir. Moleküler düzeyde fotokimyasal reaksiyon bir molekül tarafından bir fotonun absorpsiyonu ile başlar. Molekül bu sebeple bir üst enerji seviyesine çıkar. Uyarılmış molekül, sahip olduğu kendi kimyasal ve fiziksel özelliklerinden farklı olarak yeni bir türdür.

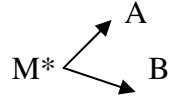
Bir kimyasal reaksiyon üzerinde ışığın etkisi, yalnızca karanlıkta gerçekleşen reaksiyonun hızlanması olarak görülebilir. Belli benzerlikler olmasına rağmen, karanlık ve ışık reaksiyonları arasındaki bütün farklar önemlidir. Işık reaksiyonları uyarılmış

molekülün reaksiyonu iken, karanlık reaksiyon temel enerji düzeyindeki molekülde gerçekleşir.

Bir foto kimyasal reaksiyonun verimi (ürünü) başlıca örnek tarafından absorbe ışık miktarına ve uzun ışınlama boyunca olası belirlenen benzer kantitatif ürünlerine bağlıdır.

Bir fotokimyasal reaksiyonun ürünü pratikte bazı faktörlerle sınırlanabilir:

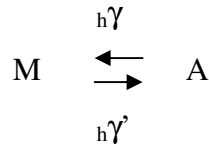
(i) Rakip reaksiyonların oluşması, örneğin;



Bütün M, A ve B nin karışımı ile reaksiyona girdiğinde iki yöntemin kuantum ürünlerine göre bulunur.

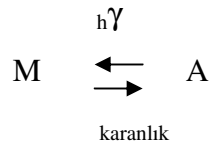
(ii) Ürünlerin foto kimyasal reaksiyonlarının oluşması, eğer $\text{M}^* \rightarrow \text{A}$, fakat A ışınlanmış ışığı absorplayabilir ve foto kimyasal cevap veren $\text{A}^* \rightarrow \text{B}$ ye dönüşür, sonra A nın maksimum verimi karmaşık faktörlere (ışınlamanın dalga boyu, kuantum verimi gibi) bağlıdır.

(iii) Doğru bir foto kimyasal dengenin varlığı



Bu eşitlik ışınlama dalga boyuna bağlıdır.

(iv) Karanlıkta terse dönen reaksiyon



Kuantum verimi (Φ): Bir fotokimyasal reaksiyonun kuantum verimi veya etkinliği, absorbe olan her bir foton için oluşan ürünün molekül sayısı olarak tanımlanır (Suppan 1972).

$$\Phi = \text{oluşan ürün moleküllerin sayısı} / \text{absorbe fotonların sayısı}$$

Fotokimyasal reaksiyonlar termal reaksiyonlardan birkaç önemli noktayla ayrılırlar (Turro 1991). Bu noktalar:

1. Foto reaksiyonların aktivasyon başlangıçları temel olarak ışığın absorplanmasıyla sağlanırken, termal reaksiyonlarıki sıcaklık ile sağlanmaktadır.

2. Fotokimyasal olarak aktive moleküllerin elektriksel dağılımı ve çekirdek (nükleer) yapılanmaları (düzenleri) genelde termal olarak aktive edilmiş moleküllerinkinden farklıdır.

3. Uyarılan molekül, foton absorpsiyonundan dolayı daha fazla enerjiye sahip olduğundan foton uyarılmış moleküllere erişebilen termodinamiksel elverişli ürünler, temel düzey moleküllere erişebilenlerden çok daha iyidir.

Foto reaksiyon aktivasyonunda ısı yerine ışık absorpsiyonu tercih edilmesinin nedeni, aktivasyon seçiciliği (sadece ışık absorplayan moleküller uyarılmıştır) olmasıdır. Ayrıca her 3 fazda çok düşük sıcaklıklarda dahi reaksiyonu başlatabilmesi de önemlidir. Aslında belirli foto reaksiyonların 0°K ' ye yakın sıcaklıklarda oluştuğu bilinmektedir.

Foto reaksiyonların kronolojisi 3 farklı aşamaya bölünebilir;

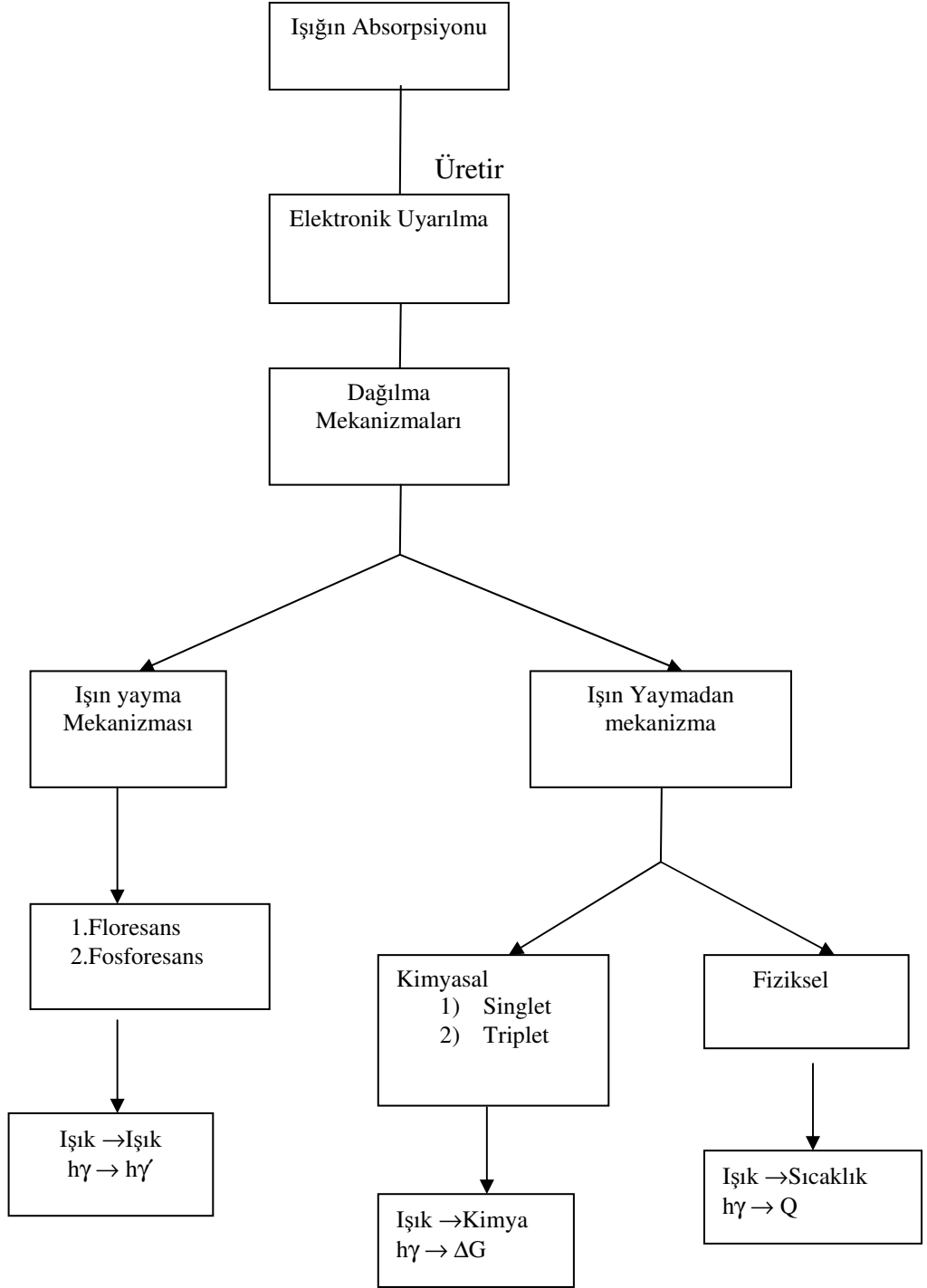
1. Absorptif aşama, foton ve molekülün birbirleriyle ilişkilendiği aşamadır. Bunun sonucunda fotonun absorplanması gerçekleşir ve elektriksel olarak uyarılmış molekül oluşur.

2. İlk fotokimyasal süreç; elektriksel uyarılmış molekülleri kapsar.

3. İkincil veya karanlık süreç; primer (ilksel) fotokimyasal süreçlerde oluşan ara ürünlerden oluşur.

Uyarılmış molekülün bazı durumlarda üst düzeyden temel düzeye atlaması gerekebilir. İlk (primer) foto ürünün yapısını belirlemede, bu geçişin nasıl bir çekirdek geometrisi oluşturacağı bilgisi son derece önemli ve gereklidir. Temel düzeye erişmesi elde edilebilecek en iyi sonuç olduğundan, uyarılmış ve temel düzeyler enerji bakımından birbirine yaklaştığında, neden birçok foto reaksiyonun yüksek enerji içeriğine sahip yapılar ürettiğini anlayabiliyoruz. Benzer geometride olan temel ve uyarılmış düzeydeki moleküller enerji bakımından birbirine yaklaşma eğiliminde olduğundan, uyarılmış düzeyden temel duruma geçen moleküller, temel düzeyde yüksek enerjiye sahip geometriler oluşturma eğilimindedirler.

Şekil 1.4.1. de Moleküler fotokimya da gerçekleşen olaylar özetlenmiştir.



Şekil 1.4.1. Moleküler fotokimya yönünden proses ağı şeması

1.5. Kimyasal Kinetik

Bir kimyasal reaksiyonun zamanla ilerlemesini inceler ve ilerleme hızını istenilen şartlarda tutmak için yapılması gerekenleri veya reaksiyon hızını değiştiren faktörleri araştırır (Atalay 2005).

Herhangi bir **reaksiyonun hızı**, stokiyometrik katsayısı 1 olmak şartıyla reaksiyon sistemindeki maddelerden herhangi birinin derişiminde, birim zaman içerisinde meydana gelen değişme olarak tanımlanır. Reaksiyon hızına etki eden dört önemli faktör:

- 1-Reaksiyona giren maddelerin türleri
- 2- Reaksiyona giren maddelerin derişimi
- 3- Sıcaklık
- 4- Katalizör

Bu faktörlerin dışında özellikle sıvı fazlarda meydana gelen reaksiyonların hızları üzerine pH, tampon miktarı, çözücü, iyonik kuvvet vb; heterojen sistemlerde temas yüzeyi gibi faktörlerde etki etmektedir.

Reaksiyon hız sabitleri (k), hız bağıntılarında reaksiyon hız sabiti ve bireysel hız sabiti olarak bulunurlar, sıcaklığa bağılıdırlar.

$$k = \text{Reaksiyon Hızı} / [\text{Konsantrasyon}]^n = \text{molarite/s} / [\text{molarite}]^n$$

Reaksiyon hız sabitinin birimi, aşağıda da gösterildiği gibi, mertebeye (n) bağılı olarak değişir.

Reaksiyon mertebesi	Hız sabit birimi
n= 0	C/t ; mol/ (L s)
n=1	1/t; 1/s
n=2	1/ (Ct); L/ (mol s)
n=3	1/ (C ² t); L ² / (mol ² s)

1.5.1. Reaksiyon mekanizması

Tek basamaklı bir reaksiyonun hızı, kimyasal denklemde yer alan maddelerin stokiyometrik katsayıları kullanılarak yazılır ve tek basamaklı bir reaksiyonun mertebesi reaksiyona giren tanecik sayısına eşittir.

Reaksiyona giren herhangi bir maddenin miktarının yarıya inmesi için geçen süre **yarılanma süresi** olarak tanımlanır ($t_{1/2}$). Başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır, yalnızca birinci mertebeden reaksiyonlarda başlangıç derişimi hangi değerde alınırsa alınsın belirli şartlarda yarılanma süresi sabit kalır.

Bazı kimyasal reaksiyonlar çok yavaş, bazıları da çok hızlı olarak meydana gelir. Bu tip reaksiyonlar ekonomik değildir ve izlenmeleri de pratik olarak mümkün değildir. Bu gibi durumlarda reaksiyon reaksiyon hızını değiştiren kimyasal maddeler katılır. Bu maddeler sadece aktiflenme basamağında olaya girerek reaksiyon hızını değiştirirler, reaksiyon sonunda kimyasal yapılarında hiç bir değişme olmadan ortamda kalırlar ve net reaksiyon denkleminde yer almazlar. Bu maddelere **katalizör**, yapılan etkiye **kataliz** denir.

Sıfırncı mertebeden reaksiyonlar:

Daha çok katalizörlerin kullanıldığı heterojen reaksiyon sistemlerinde gerçekleşir. Reaktanlar önce katalizör yüzeyinde bulunan aktif merkezlerde tutulurlar, daha sonra yüzey reaksiyonları gerçekleşir; oluşan ürünler difüzyonla yüzeyden uzaklaşarak aktif merkezleri serbest bırakırlar. Sayıları sınırlı olan aktif merkezler reaktan tarafından tamamen örtüldüğü zaman reaktan konsantrasyonun değiştirilmesi reaksiyon hızını etkilemez.

Birinci mertebeden reaksiyonlar:

Birçok gaz reaksiyonları ile radyoaktif bozunmalar ve çözeltilerde meydana gelen bazı reaksiyonlar birinci yada yalancı birinci mertebeden reaksiyonlardır.

Genel olarak $A \rightarrow \text{Ürünler}$

Reaksiyon Hız $= -d[A]/dt = k_1 [A]$

Başlangıç ve t anında derişimi alınır ve integrali alınırsa

$$\ln [A_0]/[A] = k_1 t$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 0,693 / k_1$$

Yalancı (Pseudo) mertebeden reaksiyonlar:

Reaksiyona giren maddelerden birinin veya bir kaçının derişimi diğerlerine göre çok fazla alındığı durumlarda reaksiyon sonunda reaksiyona katılan bazı maddelerin konsantrasyonlarının yaklaşık olarak sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bu tip reaksiyonların gerçek mertebeleri ile deneysel olarak tayin edilen mertebeleri farklıdır.

Yalancı mertebeli reaksiyonlarda reaksiyonların gerçek hız sabitleri, şartlı hız sabitlerinin sabit kalan konsantrasyonlara bölünmesi ile elde edilir.

İkinci mertebeden reaksiyonlar:

Bu reaksiyonlar genel olarak $A+B \rightarrow \text{Ürünler}$ şeklinde gösterilebilir.

Üç durum söz konusu olabilir.

1- $A \neq B$

2- $A=B$

3- $2A \rightarrow \text{Ürünler}$

Sadece bir tür maddenin katılması ile bu maddenin elemanları arasında meydana geliyorsa bu durumda reaksiyon hız ifadesi,

$$-1/2 d[A]/dt = k_2 [A]^2$$

A nın bireysel hız sabiti $k_A = 2 K_2$ alınarak son eşitlik

$$-d[A]/dt = 2k_2 [A]^2 = k_A [A]^2$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + k_A t$$

Yarılanma süresi $t_{1/2} = 1 / k_A$ a eşitliği ile hesaplanır.

1.5.2. Reaksiyon mertebelerinin tayin metotları:

Kimyasal reaksiyonların çoğu belli bir mekanizması olan kompleks reaksiyon türündedir. Bu tür bir reaksiyonun mertebesi, kimyasal denklemdeki stokiyometrik katsayılardan faydalanılarak belirlenemez ancak deneysel olarak belirlenebilir. Deneysel çalışmalar aşağıda yazılan metotlardan birine veya birkaçına göre planlanır.

- 1- Reaksiyon Hız Sabiti Veya Formülde Yerine Koyma Metodu
- 2- Grafik Metodu
- 3- Yarılanma Süresi Metodu
- 4- Van't Hoff Metodu
- 5- İzolasyon Veya Konsantrasyon Oranlarını Değiştirme Metodu

Grafik Metodu:

Mertebesi tayin edilecek reaksiyonla ilgili veriler kullanılarak integre hız bağıntılarına göre grafikler çizilir. Çizilen grafik bilinen mertebelerden birinin grafiğine uyuyorsa incelenen reaksiyonun uyum sağlanan grafiğin mertebesine eşit olacaktır.

Yarılanma Süresi Metodu:

$t_{1/2} = 1 / |A|_0^{n-1}$ bu orantı sabit bir sayı kullanılarak

$t_{1/2} = \text{sabit} / |A|_0^{n-1}$ eşitliğin logaritması alınırsa

$\ln t_{1/2} = \ln (\text{sabit}) + (1-n)\ln [A_0]$

$[A_0] = a$ alınarak; $a_1, a_2, a_3...$ gibi farklı başlangıç konsantrasyonlarına göre deneyler yapılır ve yarılanma süreleri belirlenir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre $\ln t_{1/2} - \ln a$ grafiği çizilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden reaksiyon mertebesi (n) hesaplanır eğim (1-n) değerine eşittir.

Van't Hoff Metodu:

Bu metoda diferansiyel metodu da denilmektedir. Eş molar maddelerin katıldığı n. mertebeden bir reaksiyonun diferansiyel hız denklemi,

$$v = - d[A]/dt = k_n [A]^n$$

bu bağıntının logaritması alınır reaksiyona giren bir maddenin t1 ve t2 gibi iki farklı zamanda ortamdaki konsantrasyonları $[A]_1$ ve $[A]_2$ ise

$$\ln v_1 = \ln k_n + n \ln [A]_1$$

$$\ln v_2 = \ln k_n + n \ln [A]_2$$

ikinci eşitlik birinci eşitlikten çıkarılırsa,

$$n = \frac{\ln [-dA/dt]_2 - \ln [-dA/dt]_1}{\ln [A]_2 - \ln [A]_1}$$

eşitlik kullanılarak reaksiyon mertebesi hesaplanır.

1.5.3 Katalizörler

Homojen katalizörler: Katalizör reaksiyon ortamı ile aynı faz içerisinde bulunuyorsa bu tür katalizörlere homojen katalizör denir. Buna göre homojen katalizör çözelti reaksiyonlarında sıvı, gaz reaksiyonlarında ise gaz şeklinde olmalıdır.

Heterojen katalizörler: Katalizör reaksiyon ortamı ile aynı faz içerisinde bulunmuyorsa bu tür katalizörlere heterojen katalizör denir.

Bu yüzden heterojen kataliz sistemleri en az iki fazlıdır ve reaksiyonlar, katı-sıvı, katı-gaz ve sıvı-gaz gibi ara yüzeylerde meydana gelirler. Bu tür reaksiyonlara yüzey reaksiyonlarda denir.

Heterojen katalizörün spesifik yüzeyinin çok büyük olması gerekir. Bu maddeler aktif kömür, silis jeli, doğal silikatlar gibi gözenekli maddelerdir. Büyük bir yüzeye sahip olan bu maddelerin adsorban özellikleri vardır. Katı katalizör yüzeyinde reaksiyona giren maddelerin adsorplanmasıyla,

- 1- Yerel konsantrasyon artışı olur, dolayısıyla reaksiyon hızı artar.
- 2- Adsorplanma esnasında reaksiyona giren moleküllerin reaksiyon oluşumuna elverişli biçimde yönlendirmeleri sağlanır; bunun sonucunda reaksiyon hızı artar.
- 3- Adsorpsiyon sonucunda reaksiyona giren moleküllerin bağlarının zayıflaması hatta kopması sağlandığından bu durumdaki moleküllerin reaksiyona girmeleri kolaylaştırılmış olur.

Deneysel sonuçlar, heterojen katalizör yüzeyinin tümünün katalitik aktiviteye sahip olmadığını yüzeyde bulunan bazı noktaların bu aktiviteye sahip olduklarını göstermektedir (Atalay 2005).

1.5.3.1 Titanyum dioksit (TiO_2) özellikleri:



Şekil 1.5.3.1. Titanyum dioksit resmi (kaynak: <http://www.wikipedia.com>)

IUPAC ismi: Titanyum dioksit, Titanyum (IV) oksit

Diğer isimleri: Titan, Rutil, Anataz, Brokit

CAS no: 13463-67-7

Moleküler ağırlık: 79,87 g/mol

Titanyum dioksit 4 yapıda bulunur:

Rutil;

Anataz veya oktahidrit;

Brokit

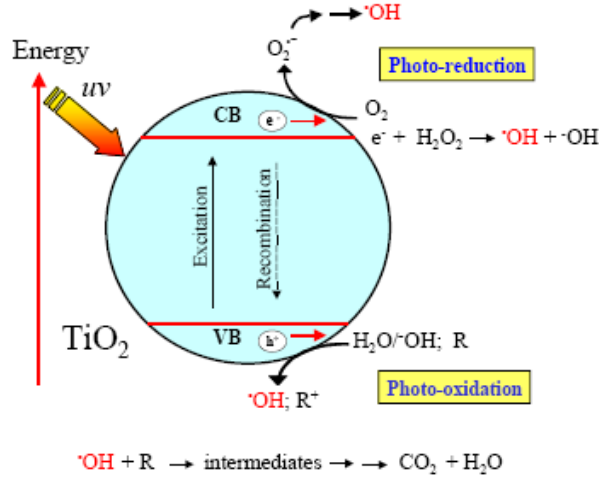
Titanyum dioksit B

Titanyum dioksit, özellikle anataz yapısı UV ışıktaki bir foto katalizördür. Yakın zamanda azot iyonları ilavesi ile titanyum dioksitin görünür bölgede bir foto katalizör olduğu bulunmuştur. Pozitif çukurların güçlü oksidasyon potansiyeli hidroksil radikalleri oluşturmak için suyu okside eder. Organik yapıları veya oksijeni direkt okside edebilir.

Titanyum dioksit bir katalizör olarak, enerji ürünlerinin kullanımına uygundur.

1- Hidroliz, sudaki oksijen ve hidrojenin ayrılmasıdır. Hidrojen toplanarak yakıt olarak kullanılabilir. Bu yöntemin verimi etkin bir foto katalizör olan ‘karbon bağlı titanyum dioksitin’ geliştirilebilmesidir.

2- Nano partikül yapısı ile elektrik üretimi. Araştırmacılar bir yüzey pikselleri yapısında nano parçacıkları kullanarak ışık altında saydamlaştırıldığında elektrik üretilebileceğini önermektedirler.



Şekil 1.5.3.2. Titanyum dioksitin foto katalizör olarak olası mekanizması

(Kaynak: Rajeshwar 2001)

Foto katalizörün doğası sürecin etkinliğini ve oranını belirler. Titanyum dioksitin anataz formu katalizör olarak oksidasyon süreçlerinde kimyasal olarak kararlı, istekli ve aktif olması, istenen özellikleridir. Olumsuz yönü titan dioksitin 3,2 eV bağ açıklığı hareket spektrumu ile solar spektrumunun küçük bir kısmının üst üste gelmesidir. Toksik moleküllerin parçalanması için dönen fotonların absorplama etkinliği özellikle sulu faz süreçlerinde genellikle düşüktür. Süreç etkinliğinin ve solar spektrum ile foto

katalizin absorpsiyon spektrumunun çakışmalarını geliştirmenin tanımlanması için titan oksitin (TiO) modifiye edilmesinde ve diğer yarı iletkenlerin (semikondaktörler) test edilmesinde çok büyük çalışmalar yapılmıştır (Blake 2001).

Çizelge 1.5.3.1 de çalışmalarda kullanılan yarı iletken foto katalizörler (Rajeshwar 2001) verilmiştir.

Çizelge 1.5.3.1. Yarı iletken foto katalizörler

Yarı iletken	birleşme bağı	iletken bağı	bağ boşluğu (eV)	bağ boşluğu dalga boyu (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	490
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	880
GaP	+1.3	-1.0	2.3	530

1.5.3.2 Foto kataliz alanında sol-jel prosesi

Çağımızın yeni sayılabilen ve hızla gelişen teknolojilerinden biri olan Sol-jel prosesini şöyle tanımlayabiliriz: 1-) Çözelti içerisinde düşük sıcaklıklarda anorganik, gerektiğinde organik ağın sentezlenmesi olayı, 2-) Başlangıçta sadece partikülleri içeren koloidal bir çözeltiden yani "sol" üzerinden iki fazlı "jel" konuma dönüşmeyi içeren bir proses veya daha genel olarak, 3-) Koloidal süspansiyonların jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesini içeren proseslerin tümüdür.

Sol-jel Prosesinin işlem basamakları şu şekilde sıralanabilir:

- Düşük GB koziteye sahip çıkış maddelerinin uygun bir çözücüde çözülmesi
- Üretilcek malzemeye göre gerekli reaktiflerin katılımı ile homojen bir karışımın elde edilmesi
- Çözeltinin "sol" haline getirilmesi

- İlerleyen kondenzasyon ile "sol" ün "jel" e dönüştürülmesi
- Elde edilen jel'in, kondenzasyon derecesine bağlı olarak, istenen malzemeyi elde etmek üzere uygun işlem veya işlemlere (kurutma, kalsinasyon, çözgen uzaklaştırma vs.) tabi tutulması.

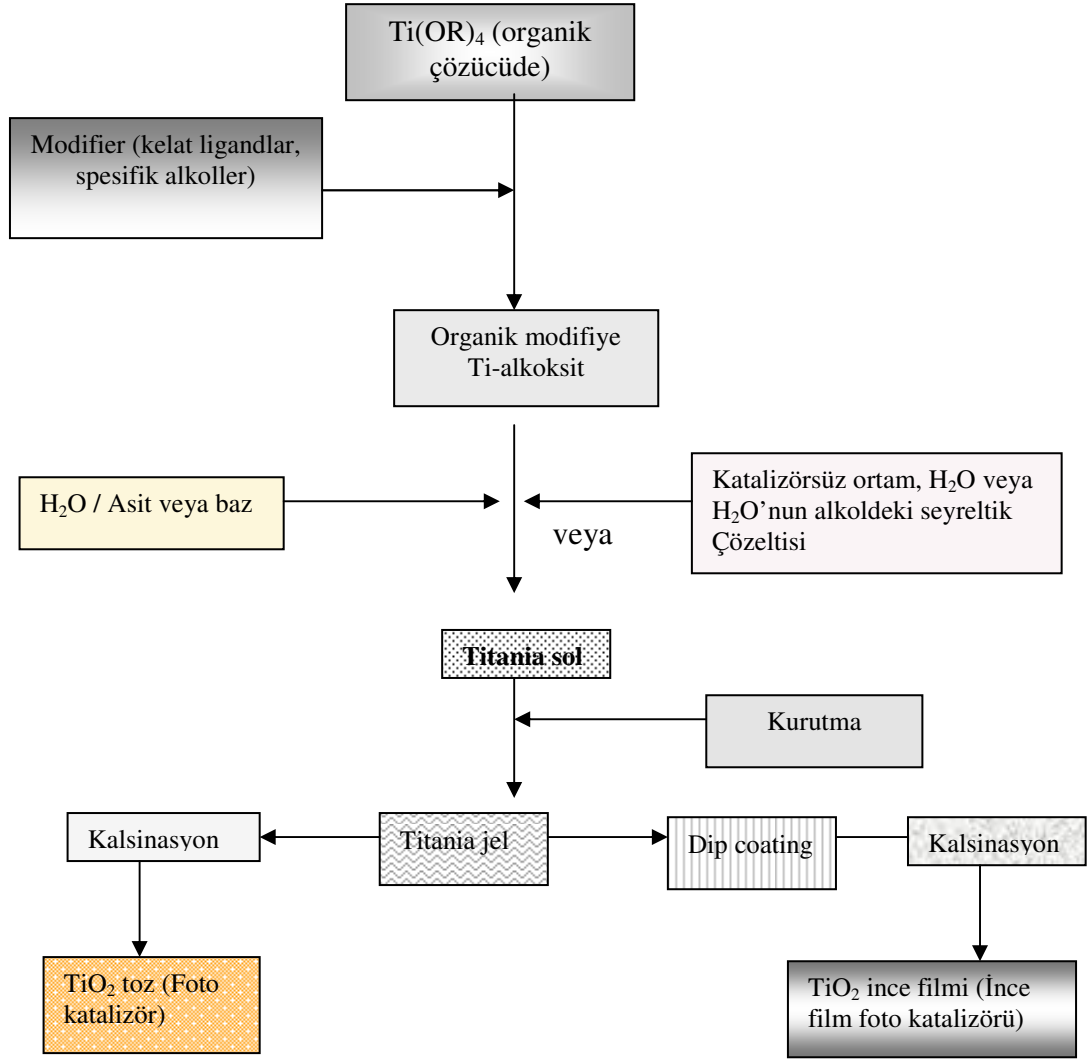
Sol-jel prosesi bu alanda, hem kaplama amacıyla hem de TiO_2 polikristallerinin sentez edilmesinde son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polikristalleri oluşturan sol'ler titanyum alkoksit'lerden elde edilmekte, substrat yüzeyinin kaplanması ise daldırma (dip-coating) prosesi ile yapılmaktadır.

Sol-jel prosesi, homojen metal alkoksit çözeltilerinden, hidroliz, kondenzasyon ve sinterleme basamakları ile kristal formda TiO_2 elde etmek için uygulanan oldukça ilgi çekici bir prosestir.

Bu proses ile TiO_2 elde etmek için çıkış maddesi olarak titan alkoksitler kullanılmaktadır. Şekil 1.5.3.3 de TiO_2 'i sentezlemek için kullanılan tepkime basamağı genel olarak şu şekilde gösterilebilir:

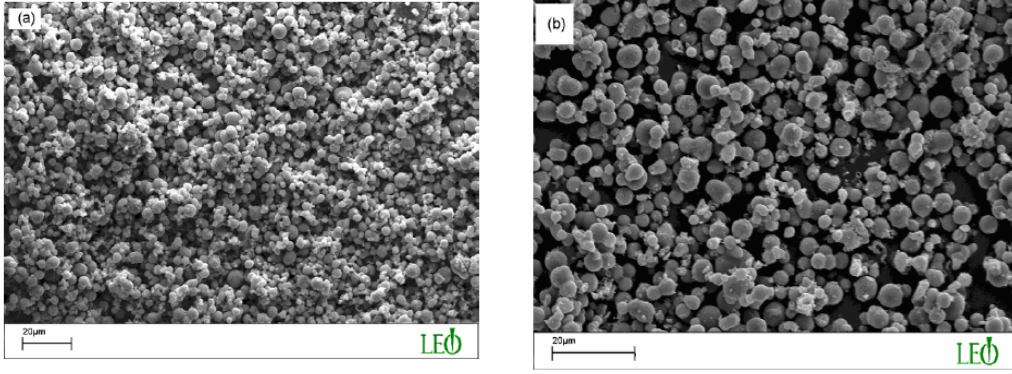
Organik çözücüde çözülen Ti-alkoksit, ya doğrudan ya da organik bir ligand ile modifiye edildikten sonra, asit, baz veya katalizörsüz ortamda su ile tepkimeye sokulur. Hızlı bir şekilde başlayan hidroliz tepkimesiyle, metal oksit veya metal hidrat formda oldukça saf tanecikler elde edilir.

Sol adı verilen bu tanecikler kendiliğinden gerçekleşen kondenzasyon (polikondensasyon, polimerizasyon) tepkimesi ile gözenekli jel forma dönüşür. Oluşan jel oldukça fazla miktarda su içermektedir. Bu aşamada uygulanacak işlem ikiye ayrılabilir. Birincisinde önce kurutma, sonra kalsinasyon işlemi ile TiO_2 polikristali elde edilir. İkincisinde, elde edilen jel çözeltisine yüzeyi kaplanacak substrat daldırılır ve önce kurutma, ardından bir kül fırınında birkaç saat kontrollü bir şekilde yapılan kalsinasyon işlemi uygulanarak yeterince kalınlığa sahip yüzeyi kaplanmış substrat elde edilmiş olur. Sonuçta elde edilen her iki ürün amaca uygun bir şekilde foto katalizör olarak kullanılır. TiO_2 transparan ince film, cam yüzeyinde gökkuşağı renginin iyi bir girişim yapmasına, substrat yüzeyinde de yansımaya olanak sağlar.



Şekil 1.5.3.3. Sol-jel prosesi

Sayıkan (2007) ve ark. Kolayca suda dağılan Sn^{4+} bağlı titanyum dioksit ve nano-titanyum dioksiti hidrotermal proses ile organik solvent kullanmadan sentezlemişlerdir. İnce filmlere dayanan nano yapılı titanyum dioksit, daldırma tekniği ile paslanmaz çelik yapısında flyswatter substrat üzerinde hazırlanmış. Parçacıkların ve ince filmin yüzey yapısı, optik özellikleri XRD, BET, SEM ve UV/GB/NIR teknikleri ile belirlenmiş. Foto katalitik performans, Malachite Green boyasının UV ve görünür bölgede bozunması ile test edilmiş. Şekil 1.5.3.4 de sentezlenen titanyum dioksitlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



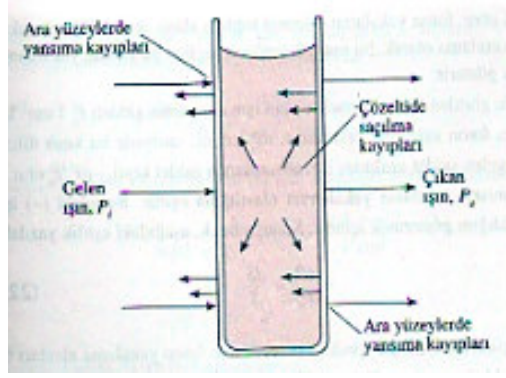
Şekil 1.5.3.4. a) Sentezlenen Titanyum dioksit b) Sentezlenen Sn⁴⁺ bağlı titanyum dioksit

1.6. Ultra Viyole/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Moleküller, ultraviyole, görünür ve infrared ışınları ile uyarıldıkları zaman kuantlaşmış üç tip geçiş söz konusu olabilir. Ultraviyole ve görünür ışınlar kullanıldığında uyarılma düşük enerjili atomik veya moleküler orbitallerdeki elektronların daha yüksek enerjili orbitallere çıkarılması sonucunda gerçekleşir.

Moleküllerde elektronik geçişlerin yanı sıra, ışın ile oluşturulabilen iki tip geçiş daha vardır. Titreşim ve dönme geçişleri. Titreşim ve dönme geçişleri sadece çok atomlu moleküller için söz konusudur, çünkü farklı enerjilere sahip titreşim ve dönme seviyeleri sadece böyle türler için mümkün olabilir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorpsiyonunun (A) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorpsiyon, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile doğrusal olarak değişir. Şekil 1.6.1 de analitin çözeltisinden geçen ışının şiddetinin değişimi görülmektedir.



Şekil 1.6.1. Analitin çözeltisinden geçen ışının şiddetinin değişimi

Kaynak: Skoog 1999.

Bouguer-Lambert-Beer yasası, Ultra viyole-Görünür ve Infrared (kızılötesi) bölgede gaz ve çözeltiler üzerinde ışık absorpsiyonunun matematiksel-fiziksel ölçüm biçimidir (Perkampus 1992).

$$\log (I_0/I) = \log (100/T (\%)) \equiv A = \varepsilon c d$$

$$A = \log (I_0/I) , \text{ Absorbans}$$

$$T = I/I_0 * 100 , \% \text{ geçirgenlik}$$

$$\varepsilon = \text{Molar soğurma (absorptivite) katsayısı}$$

Absorbansın optik yol uzunluğu ile doğru orantılı olması kuralının istisnası hemen hemen yok gibidir. Ancak ölçülen absorbans ile konsantrasyon arasındaki doğru orantıdan sık sık sapmalar olur. Bu sapmaların bazıları temel sapmalardır ve gerçek anlamda sınırlamalar getirir. Bazı sapmalar ise absorbans ölçme tekniği veya konsantrasyon değişimleri ile ilgili kimyasal etkileşimlerden kaynaklanır.

Beer kanunu seyreltik çözeltilerin absorpsiyon özelliklerinin açıklanmasında başarı ile kullanılır ancak yüksek konsantrasyonlarda (genellikle $> 0,01 \text{ M}$) absorplayıcı tanecikler arasındaki ortalama uzaklık, her bir taneciğin, komşu taneciklerdeki yük dağılımını etkileyebileceği noktaya kadar küçülür. Yük dağılımının etkilenmesi de kullanılan dalga boyundaki ışınların absorplanma derecesini değiştirir. Etkileşim derecesi konsantrasyona bağlı olduğu için bu süreç konsantrasyon ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkiyi bozar. Analit derişimi düşük olduğu halde derişik yabancı maddeler özellikle elektrolitler içeren ortamlar dada benzeri bir olay gözlenir.

0,01 M dan daha düşük konsantrasyonlarda moleküller arası etkileşimlerin Beer kanuna etkisi genelde azdır ama bazı büyük organik iyon ve moleküller istisna olabilir. Örneğin metilen mavisi katyonunun sulu çözeltisinin 436 nm deki molar absorptivitesi bu boyar maddenin derişimi 10^{-5} M dan 10^{-2} M a çıkarılınca %88 artmaktadır ve 10^{-6} M dan daha seyreltik çözeltilerde bile Beer kanununa tam bir uyum yoktur.

Beer kanunundan sapmanın diğeri bir sebebi de molar soğurma katsayısının ortamın kırma indisi değıştikçe değışmesidir. Konsantrasyon değıştikçe ortamın kırma indisi değışiyorsa Beer kanunundan sapmalar gözlenir.

Bir analit molekülleri ayrışırsa, birbiri ile birleşerek veya çözücü ile reaksiyona girerek absorpsiyon spektrumu kendisinininkinden farklı bir ürün oluşturursa sapmalar gözlenir. Asit/baz indikatörlerin sulu çözeltileri bu tip sapmaların gözlendiğı yaygın örneklerdir.

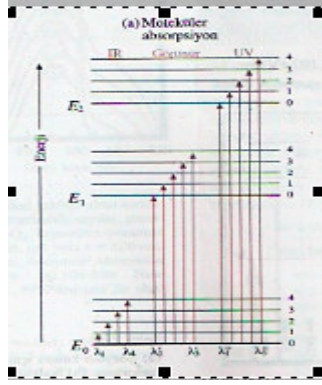
Beer kanunun tam geçerli olması için monokromatik ışın kullanılması gerekir. Ne yazık ki tek bir dalga boyu içeren ışın demetleri kullanmak ancak ender hallerde mümkündür (Skoog 1999).

Bir molekülün total enerjisi, elektronik, vibrasyonel (titreşim) ve rotasyonel (dönme) enerjilerinin toplamından ibaret olup bunların en büyüğü elektronik, en küçüğü rotasyonel enerjidir (Şekil 1.6.2).

$$E_{total} = E_{elektronik} (E_e) + E_{vibrasyonel} (E_v) + E_{rotasyonel} (E_r)$$

$$E_e > E_v > E_r$$

Normal durumdaki bir molekülün E_1 enerjisi UV ışık absorpsiyonundan sonra E_2 değıerine yükselir ve aradaki enerji farkı ($E_2 - E_1 = \Delta E$) absorplanan enerjiyi verir.



Şekil 1.6.2. Moleküler absorpsiyon esnasında molekülde meydana gelen enerji seviyeleri diyagramı

Kaynak: Skoog 1999.

Elektronik geçişe neden olan bu enerji farkı ile ışığın hızı (c), dalga boyu (λ), frekans (ν), dalga sayısı ($\hat{\nu}$) arasındaki bağıntı:

$$\Delta E = h \cdot \nu / \lambda = h \hat{\nu} c$$

h : Plank değişmezi = 6.62×10^{-27} erg-saniye, c : 3. 1010 cm/sn, $\hat{\nu}$: $1/\lambda$ (cm^{-1}). Işığın 1 santimetredeki dalga sayısıdır.

UV/GB de absorpsiyon, temel seviyeden uyarılmış bir seviyeye elektronik geçişle gerçekleşir. En güçlü geçiş $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (vakum UV) 200 nm altında gözlenen geçişlerdir. Buna en tipik örnek C-C ve C-H bağlarıdır. Tüm moleküller σ elektronları içerdiğinden $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişler rutin UV/GB aralığında kısa dalga boyunda gerçekleşir. Serbest elektron çiftinin dağıldığı bileşik, 150–250 nm dalga boyu aralığında $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterir.

UV/GB çalışmalarının çoğu $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine dayanır ki bu dağılmamış grupların varlığı ile UV/GB bölgede meydana gelir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde absorpsiyon katsayısı $100 \text{ lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ altında iken $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde $1000 \text{ lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ de gerçekleşir. Organik bileşiklerde verici elektronların alıcı orbitallere geçişinde absorpsiyon katsayısı genellikle $10000 \text{ lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ dür.

Woodward kuralları dienler için, absorpsiyon bantları nın pozisyonlarını tahmin etmek için değerler sağlar. Hesaplama temelde ana bileşikler ve ilave konjüge çift bağlar tarafından red shift artışlarının sayılmasına dayanır (Gauglitz 2003).

Ana dienler:

acyclic (tek kutuplu)	217 nm
Heterohalkalı	214 nm
Tek halkalı	253 nm
α , β -dağılmamış karbonil	222 nm

Her bir süstitüent için ilaveler:

konjugasyonda yayılmış çift bağ	30 nm
eksosiklik çift bağ	5 nm
her alkil grup veya halka kalıntısı	5 nm
-OR	6 nm
-SR	30 nm
-NR ₂	60 nm
-Cl, -Br	5 nm

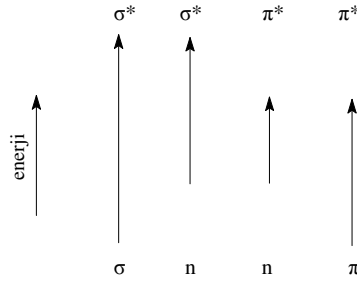
Bir organik molekül tarafından absorplanan ultraviyole ışınlar, o molekülün elektronik enerjisini etkiler ve doymuş bir moleküler orbitaldeki bir elektronun (genellikle bağ oluşturmeyen n veya bağ oluşturan π elektron), daha yüksek enerjili orbitale sıçramasına (geçiş) neden olur. π^* veya σ^* işaretleri ile gösterilen bu daha yüksek enerjili orbitallere antibonding orbitaller denir.

Bir organik molekülün içinde meydana gelen elektronik geçişlerden sorumlu elektronlar üç tiptir:

- **σ elektronları:** Doymuş hidrokarbonların monovalan bağları σ elektronları ile oluşturulur. Bunlar kuvvetli bağlardır, ancak vakum UV alandaki enerjiden etkilenebilirler ve bu nedenle σ elektronların geçişleri yakın UV de gözlenmez.

- **n elektronları:** N, O, S ve halojen gibi bir heteroatom taşıyan doymuş bileşikler, σ elektronlara ilave olarak bağ yapmamış elektronların geçişi.

- **π elektronları:** Doymamış hidrokarbonlarda σ elektronlarla beraber bulunan ve etilenik yapıyı oluşturan elektronlardır. π bağları, σ elektronların oluşturduğu σ bağlara göre daha zayıftır.



σ , n , π elektronların geçiş şeması
 $n \rightarrow \pi^*$ geçişi $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji istemektedir.

UV/GB Spektroskopisinde kullanılan terimler:

Kromofor: UV ışığın absorpsiyonundan etkilenen doymamış grup, $-C=C-$, $-C=O$ ve NO_2 gibi.

Oksokrom: Bir kromofor gruba bağlandığı zaman, hem maksimum absorpsiyon şiddetini hem de dalga boyunu değiştiren doymuş bir grup $-OH$, $-NH_2$ ve $-Cl$ gibi.

Batokromik kayma: Sübstitüsyonun ve çözücünün etkisiyle absorpsiyonun daha uzun dalga boyuna kayması (red shift)

Hipsokromik kayma: Sübstitüsyonun ve çözücünün etkisiyle absorpsiyonun daha kısa dalga boyuna kayması (blue shift)

Hiperkromik etki: Absorpsiyonun şiddetinde artma

Hipokromik etki: Absorpsiyonun şiddetinde azalma

UV absorpsiyon bantları dört tiptir:

R bantları:

Karbonil ve nitro gibi tek bir kromoforik gruptaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelen bantlar olup bunların ϵ maks. ları 100 den küçüktür. Çözücünün polarlığının artması, bantlarda hipsokromik bir kaymaya neden olur.

K bantları:

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bantlardır. Butadien gibi $\pi \rightarrow \pi$ konjuge bağlarına sahip olan moleküllerin, benzaldehit ve asetofenon gibi kromoforik sübstitüsyona sahip olan

aromatik moleküllerin spektrumlarında görülür. 10000 den büyük emaks. ları ile karakterize edilir.

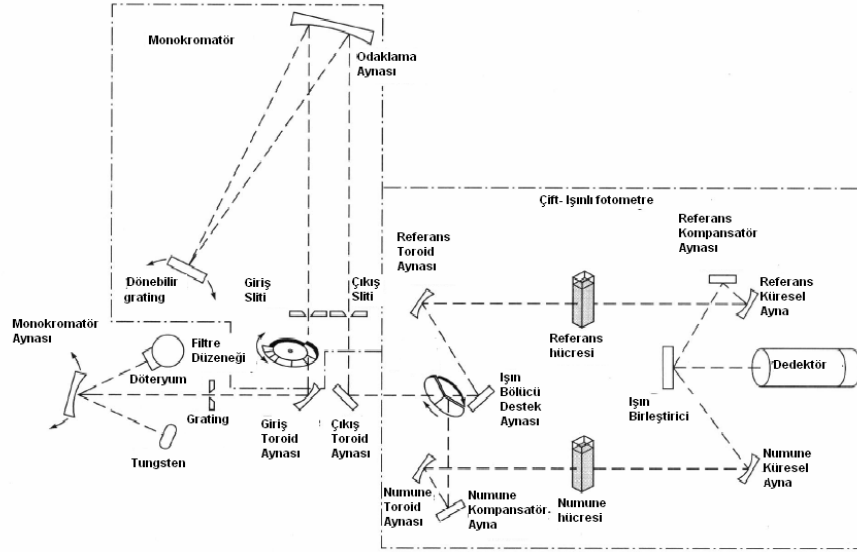
B bantları (benzenoit bantlar):

Aromatik veya heteroaromatik moleküllerin spektrumlarında gözlenen bantlardır. Örneğin, benzenin yakın UV alanda 230-270 nm arasında geniş absorpsiyon bandı vardır, ancak aromatik halkaya kromoforik bir grubun direkt bağlanması durumunda B bantları, en şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden daha uzun dalga boylarına kayar. Örneğin stiren λ_{maks} 244 nm de (ϵ_{maks} 12000) bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve λ_{maks} 282 nm de (ϵ_{maks} 450) bir B bandına sahiptir.

E bantları (etilenik bantlar):

Bunlar da B bantları gibi aromatik yapıların karakteristiği olup oksokromik süstitüsyonun sonucu olarak yakın UV de gözlenen bantlardır. Benzenin E bantları 180 ve 200 nm dir. Bunlar B bandını hem daha uzun dalga boylarına kaydırır hem de şiddetini arttırırlar. E bantlarının molar absorptivitesi (ϵ) genellikle 2000 ile 14000 arasında değişir. Oksokromik süstitüsyonda, ortaklanmamış elektron çiftine sahip atom, bu elektronların halkanın π elektron sistemiyle ortaklaştırır ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi kolaylaşır, böylece E bandı yakın UV alana kayar.

Ultraviyole ve görünür bölgedeki ölçmeler için dalga boyu alt sınırı 190–210 nm arasında üst sınırı ise 800–1000 nm arasındadır. Hepsinde değiştirilebilen tungsten ve döteryum lambaları vardır. Pek çoğunda dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler, monokromatör olarak da gratingler kullanılır. Şekil 1.6.3 de UV/GB için çift ışınlı kaydedicili spektrofotometre görülmektedir.



Şekil 1.6.3. UV/GB için çift ışınlı kaydedicili spektrofotometre
Kaynak: Skoog 1999.

Maksimum duyarlık için spektrofotometrik absorbans ölçümleri, absorpsiyon pikine karşı gelen dalga boyunda yapılmalıdır. Çünkü birim konsantrasyon başına absorbans değişimi bu dalga boyunda en büyüktür. Bir maddenin absorbansını etkileyen yaygın değişkenler, çözücünün doğası, çözeltinin pH sı, sıcaklık, yüksek elektrolit derişimi ve ortamda bulunabilecek girişim yapan maddelerdir.

1.7. UV-GB de Türev Spektroskopisi

Türev spektroskopisi, dalga boyunun fonksiyonu gibi dalga boyuna bağlı absorbansın birinci, ikinci ve daha yüksek türevlerini ifade eder (Perkampus 1992).

$$dA/d\lambda, d^2A/d\lambda^2, d^3A/d\lambda^3, \dots f(\lambda).$$

Bu yöntem; 1953 – 55 yılları arasında Hammond ve arkadaşları, Morrison ve Giese ve French tarafından ilk kez uygulanmaya başlanmış ve günümüzde önemi gittikçe artmıştır.

Sıfırıncı türev:

$$A = \varepsilon c d \quad (\text{I})$$

İlk türev

$$dA/d\lambda = c. d. d \varepsilon/ d\lambda, \quad (\text{II})$$

ikinci türev

$$d^2 A / d\lambda^2 = c. d. d^2 \varepsilon/ d\lambda^2 \text{ ise} \quad (\text{III})$$

n. türev

$$d^n A / d\lambda^n = c. d. d^n \varepsilon/ d\lambda^n \quad (\text{IV})$$

Eşitliklerde (II) den (IV) e kadar olan açık şekilde gösteriyor ki; $d^n A/d\lambda^n$ türevleri konsantrasyon için orantılıdır ve analitik uygulamalar bu bilgilerden temel almaktadır.

Buna ters olarak; eğer doğal molar absorptivite katsayısı olarak ε_n ile birlikte antilogaritmik formda Bouguer – Lambert – Beer kanunları kullanılarak türevler oluşturulursa;

$$I = I_0 e^{-\varepsilon_n \cdot c \cdot d}$$

Şunu elde ederiz

İlk türev:

$$I/I_0 (dI/ d\lambda) = -c. d. d \varepsilon_n/ d\lambda \cdot e^{-\varepsilon_n \cdot c \cdot d}$$

$$\text{veya } I/I (dI/ d\lambda) = -d \ln I/ d\lambda = -c. d. d \varepsilon_n/ d\lambda, \quad (\text{V})$$

ikinci türev

$$I/I (d^2 I/ d\lambda^2) = - c. d. (d^2 \varepsilon_n/ d\lambda^2) + c^2 d^2 (d \varepsilon_n/ d\lambda)^2 \quad (\text{VI})$$

Üçüncü türev

$$I/I (d^3 I/ d\lambda^3) = - c. d. (d^3 \varepsilon_n/ d\lambda^3) + 3 c^2 d^2 (d \varepsilon_n/ d\lambda). (d^2 \varepsilon_n/ d\lambda^2) - c^3 d^3 (d \varepsilon_n/ d\lambda)^3 \quad (\text{VII})$$

İleri türevler buna bağlı olarak oluşturulabilir.

Dalga boyuna bağılı olarak (eşitlik II) absorptans A nın türevleri, I ışığın türevlerinin dalga boyu λ ile karşılaştırıldığında daha karmaşıktır ancak korelasyon daha net görülebilir. Her iki durumda da birinci türev konsantrasyon ile orantılıyken, VI ve VII eşitliklerinden anlaşılacağı gibi 2. ve 3. türevlerde aynı şey geçerli değildir.

2. türevde (eşitlik VI), molar absorptivite katsayısının ilk türevi 0'a eşit olmak zorundadır, konsantrasyonla doğrusal orantılılığı sağlamak için $d\varepsilon_n/d\lambda = 0$ olmalıdır. Bu koşul, ikinci türevin fazladan değer aldığı azami (maksimum) bant durumunda olur ve $d^2I/d\lambda^2$ (has) özellikle büyür. Bu özellikle ölçümün hassasiyetinden kaynaklanmaktadır

İlk türev genelde, sıfıncı sıra spektrumunun İnfleksiyon noktasında azami noktasına çıkar. Bu nokta aynı zamanda, $dA/d\lambda$ veya $d\varepsilon_n/d\lambda$ azami noktasındadır. Bu yüzden, en doğru nokta, V den VII. eşitliğe kadar olan referanslarla analitik pozisyon seçilebilir.

Elektronik farklılaşmanın içerdiği birinci ve ikinci sıra türevlerin spektrumlarını elde etmenin günümüzde en sık kullanılan kolay yoludur ve ayrıca çok ekonomiktir.

Eğer λ_1 ve λ_2 , ikili dalga boyu spektrometresinde birbirine yakın olacak şekilde seçilirse; ilk türev doğrudan $\Delta A/\Delta\lambda$ 'dan elde edilebilir. Bununla birlikte; ikinci türev mutlaka elektronik ortalamadan elde edilmelidir.

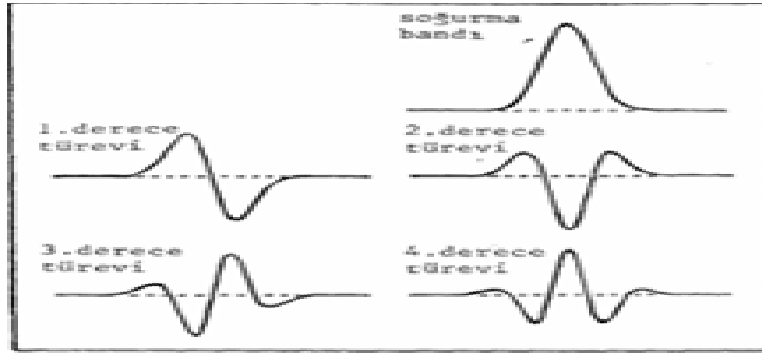
Türev spektrumlarını elde etmenin diğer bir yolu, Bonfiglioli, Brovotto ve arkadaşları tarafından geliştirilen, kendini modifiye etme ve dalga boyu modülasyon yöntemleridir (self modulation method). Birçok durumda türev spektrumları, yukarıda anlatıldığı gibi elektronik farklılaşmadan üretilebilir. Birçok UV – görünür spektrometrede, standart bir uygulama olarak birinci, ikinci ve daha ileri türevleri alacak mikrobilgisayar programları ile uyumludur. Türevler, her bir deney veri noktasından hesaplanarak dijital olarak elde edilir.

Genel olarak birinci ve ikinci spektrumlar ile yeterli çalışmayı yapabilesek dahi bazı durumlarda daha ileri türevlerin alınması gerekebilir. Talsky ve arkadaşları bu noktayı detaylı olarak çalışmışlardır. Daha ileri diferansiyonlar için elektronik yöntemleri taramışlardır. $n>3$ türevleri için sadece analog ve dijital bilgisayarlar uygundur ancak; hesaplama zamanı açısından analog online daha çok tercih edilir. Talsky, 8. ve 9. düzeyden türev spektrumlarına olanak sağlayan pratik uygulamalar için analog diferensiyatörler tasarlamıştır.

Genel olarak, bütün türev spektrumları, esas (sıfırıncı dereceden) spektrumda gözlenemeyen özellikleri ortaya çıkarır.

Absorpsiyon bandı olarak *Gauss* eğrisi örnek alındığında, birinci dereceden türev λ maks değerini veya "gizli kalmış" pikleri bulmak için kullanılabilir, çünkü λ maks için $dA / d\lambda = 0$ dır.

İkinci dereceden türevler, esas banttın daha dar fakat onunla çakışan, 1 ekseninin üstünde veya altında merkezi bir pik verirler. Bundan dolayı ikinci dereceden türev spektroskopisi, mor ötesi-görünür bölge spektroskopisinde daha çok kullanılır. Şekil 1.1.1 de türev spektrumları gösterilmiştir.

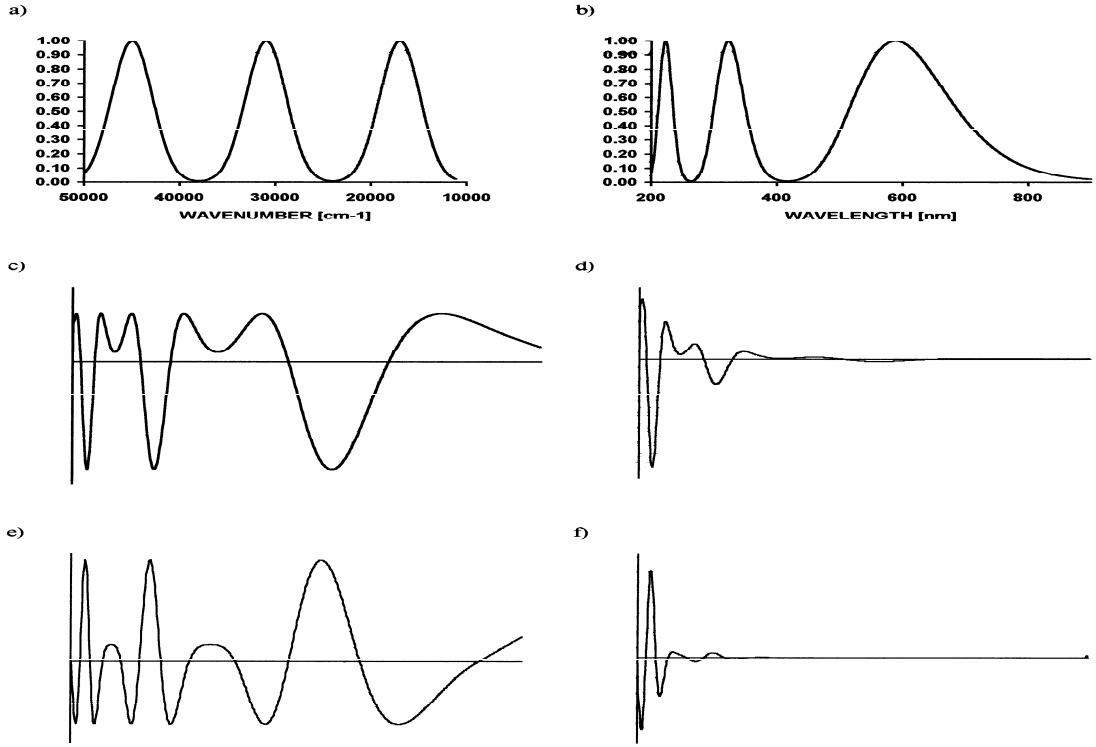


Şekil 1.7.1. Türev spektrumları

Kaynak: <http://www.farma.hacettepe.edu.tr/akademik/meslekbilimleri/farmakimya/dersnotlari/ECF425demo2.pps> .

Türev spektrumları, absorpsiyon bantlarında eğri üzerinde küçük değişiklikleri arttırarak, spektrumlardaki farkları ortaya çıkarır. Bu farklar, çok benzer spektrum veren bileşiklerin farkedilmesine veya safsızlıkların belirlenmesine yarar.

Petrov (2000) ve ark. Dalga boyunun fonksiyonu olarak spektral bilgilerden türev eğiminin hesaplanması için adım adım filtre (SBSF) olarak tanımladıkları mikrobilgisayar programı geliştirmişlerdir. Bu program türev eğimlerinin hesaplanmasında kullanılan ticari metottaki uzun dalga boyunda karakteristik kısılmadan ve genişlemeden kaçınılmıştır. Bu programın kolay kullanıldığı, hem ticari hem de SBSF türevlerinin hesaplanabildiği, bir Mouse ile orijinal ve türevin eğimi aynı anda hesaplanabildiği söylenmiştir. Şekil 1.7.2 de ticari ve SBSF metodunda türev spektrumlarında farklılıklar gösterilmiştir.



Şekil 1.7.2. a-Dalga sayısı ile spektrum b- Dalga boyu ile spektrum c- SBSF metodu kullanılarak ikinci türev d- ticari metot ile ikinci türev e- SBSF metodu kullanılarak dördüncü türev f- ticari metot ile dördüncü türev

1.8. İnfrared Absorpsiyon Spektroskopisi

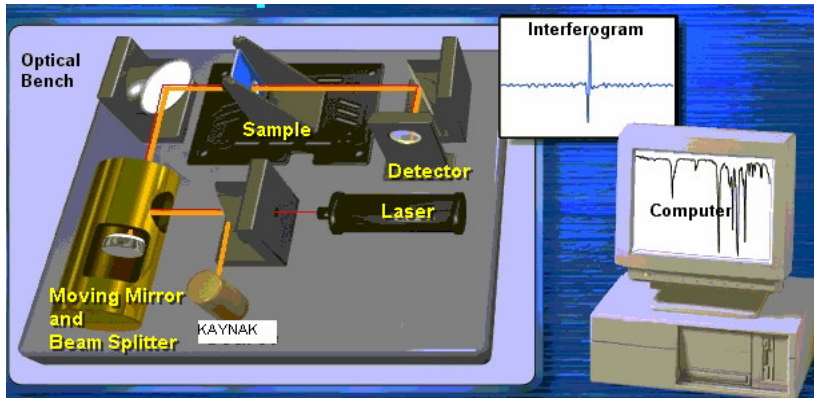
İnfrared ışınların enerjisi genelde elektronik geçişleri sağlayamayacak kadar küçüktür. Fakat molekülün temel elektronik haline ilişkin titreşim ve dönme halleri arasındaki geçişler bu ışınlarca meydana getirilebilir.

Organik ve inorganik türden saf bileşiklerin teşhisi için, O_2 , N_2 , Cl_2 gibi sınırlı sayıda birkaç homonükleer molekül hariç, her molekülün infrared absorpsiyon spektrumu kendine özgüdür. Dolayısı ile bilinmeyen bir maddenin IR spektrumu, bilinen bir maddeninkine özdeş ise bu iki maddenin aynı madde olduğu söylenebilir.

Titreşim absorpsiyonu, enerjisi elektronik geçişler için yetersiz olan infrared bölgede olur. Bir molekülün kaç şekilde titreşebileceği, atom sayısı, dolayısı ile bağ sayısı ile ilgilidir.

Üç tip infrared cihazı bulunur. Dispersif spektrometreler, Fourier-transform (FTIR) ve filtreli fotometreler. İlk ikisi kalitatif amaçlı tam spektrumlar elde etmede kullanılır. Filtreli fotometre ise kantitatif çalışmalar için tasarlanmıştır.

Fourier transform cihazlarında monokromatör bulunmaz, bütün dalga boylarındaki absorpsiyonlar aynı anda ölçülür ve kaydedilir. Dalga boylarını ayırmak için kaynaktan gelen ışını modüle ederek kodlamak ve sonra Fourier transformasyonu ile bu kodu deşifre etmek gerekir (Skoog 1999).



Şekil 1.8.1. FTIR Cihazı

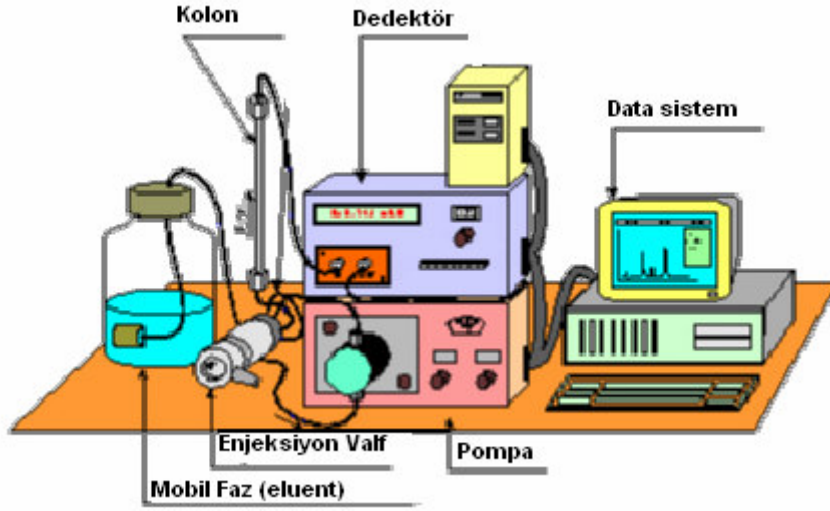
Kaynak: http://www.forumsci.co.il/HPLC/FTIR_page.html

1.9. Sıvı Kromatografi

Yüksek performanslı sıvı kromatografide (HPLC), hareketli faz sıvı ve durgun faz ise çok küçük katı parçacıklardan oluşur. Uygun akış hızları elde edebilmek için sıvıya birkaç yüz psi lik veya daha yüksek bir basınç uygulanması gerekir. Yaygın olarak kullanılan beş tür yüksek performanslı sıvı kromatografi metodu mevcuttur. Bu metotlar dağılma veya sıvı-sıvı kromatografi, adsorpsiyon veya sıvı-katı kromatografi, iyon değiştirici kromatografi, jel geçirgenlik kromatografi ve jel süzme kromatografisidir. İyonik olmayan küçük polar türler için dağılma metotları, mol kütlesi düşük olan iyonik türler için iyon değiştirici, mol kütlesi 1000den büyük maddeler içinde jel geçirgenlik ve jel süzme kromatografi metotları kullanılmaktadır.

Bir HPLC cihazı; pompa, enjektör, kolon, dedektör ve data sistemi içerir. Sistemin kalbi ayırmanın meydana geldiği kolondur. Sabit faz mikrometre büyüklüğünde gözenekli taneciklerden ibarettir. Bir yüksek basınç pompası mobil fazın kolon boyunca hareketini sağlar. Kromatografik proses çözünen maddenin kolonun

başına enjekte edilmesiyle başlar. Bileşenlerin ayrımı, analit ve mobil faz kolona pompalandıktan sonra meydana gelir. En sonunda kolondan çıkan her bileşen dar bir bant veya pik olarak kaydedicide gözlenir.



Şekil 1.9.1. Sıvı Kromatografi Cihazı

Kaynak: <http://www.uv.mx/mca/02-intro.pdf>

İki tip mekanik pompa kullanılır. Vidalı şırınga ve reciprocating pompalardır. Birincisi kapasitesi sınırlı olduğundan ve değişik çözücü sistemlerinin kullanımına uygun değildir. Daha yaygın olarak kullanılan reciprocating pompaların iç hacminin küçüklüğü ve yüksek çıkış basıncı (1000 psiye kadar) gradient elüsyon tekniğine kolay uyarlanabilme ve sabit akış hızı gibi üstünlüğü vardır.

HPLC metodunda izokratik elüsyon, çözücü bileşiminin sabit tutulduğu bir tekniktir. Gradyent elüsyon polarlıkları birbirinden farklı iki veya daha fazla çözücü bileşiminin sürekli veya basamaklı olarak değiştirildiği bir tekniktir.

Sıvı kromatografisinin bilinen dedektörleri, Refraktif İndeks, Elektrokimyasal, Floresans, UV-GB dedektörlerdir. Bunların bir kısmı bilgileri sinyal gücünü zamanın fonksiyonu olarak (iki boyutlu) verirken diğerleri (floresans ve UV-GB) yalnızca sinyal gücü değil aynı zamanda sürenin her bir notasında spektral bilgi (üç boyutlu) vermektedir. Kütle spektrometresi de üç boyutlu bilgi vermektedir. Sinyal gücüne ilave olarak, kütle spektral bilgisi ile numunenin molekül ağırlığı, yapısı, kimliği, miktarı ve saflığı hakkında önemli bilgiler elde edilir.

Kütle spektrometresi iyonlaşan moleküllerin sınıflandırılması ve kütle/yük (m/z) oranlarına göre tanımlanması ile çalışır. Bu işlemlerde iki önemli bileşen vardır. Birincisi iyonların oluşumunu sağlayan “iyon kaynağı” ve ikincisi iyonları sınıflandıran “kütle analizör”üdür. Sıvı kromatografi-kütle spektrofotometresinde (LC/MS) birçok farklı tipte iyon kaynağı ve kütle analizörü vardır. Her biri farklı bileşikler için tercih edilir buna göre avantaj ve dezavantajları da istenen bilgiye göre değişir.

LC/MS de atmosferik basınç iyonlaşma (API) tekniğinde oldukça fazla sayıda bileşik başarılı bir şekilde analiz edilmiştir. Atmosferik basınç iyonlaşma tekniğinde ilk önce analit moleküller atmosferik basınçta iyonlaşır. Sonra analit iyonlar mekanik ve elektrostatik olarak nötral moleküllerden ayrılırlar.

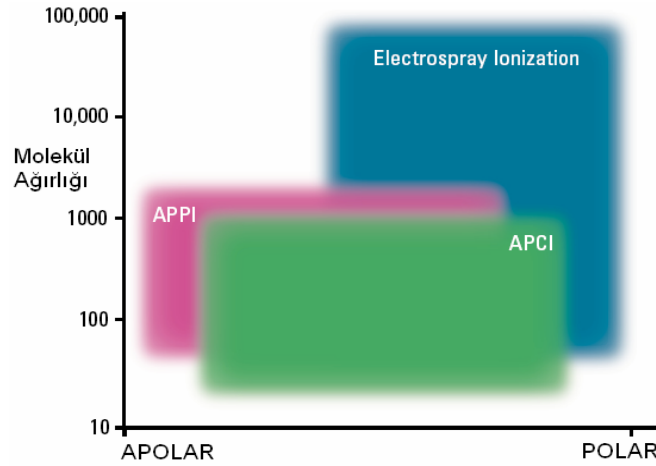
Yaygın olarak kullanılan atmosferik basınç iyonlaşma (API) teknikleri:

Elektrosprey iyonlaşma (ESI)

Atmosferik basınç kimyasal iyonlaşma (APCI)

Atmosferik basınç foto iyonlaşma (APPI)

Şekil 1.9.2 de LC/MS farklı iyonlaşma kaynaklarının uygulamaları görülmektedir.



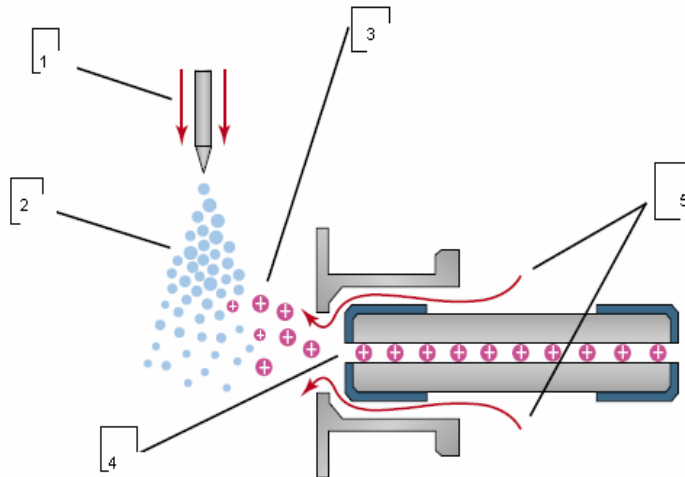
Şekil 1.9.2. LC/MS farklı iyonlaşma kaynaklarının uygulamaları
Kaynak: <http://ccc.chem.pitt.edu/wipf/Agilent%20LC-MS%20primer.pdf>.

1.9.1. İyonlaşma kaynakları

Elektrosprey iyonlaşma (ESI)

Analitin kütle spektrometresine ulaşmadan önce çözelti içinde analit iyonların oluşumu kimyasal bir kısımda elektrospreye dayanır. LC eluent atmosferik basınçta güçlü bir elektrostatik alanda bir hücre içine püskürtülür. Elektrostatik alan analit moleküllerin ayrılmasına neden olur. Isıtılmış azot gazı damlalar içindeki çözücünün buharlaşmasını sağlar. Damlaların büzülmesi ile damlalar içindeki yük konsantrasyonu artar. Sonuçta iyonlar arasındaki itici güç, iyonları gaz fazın dışına çıkarır. Bu iyonlar kapiler örneklemeye ağzından geçerek kütle analizörüne çekilirler.

Elektrosprey özellikle protein, peptit ve oligonükleotit gibi büyük moleküllerin analizinde değil aynı zamanda benzodiazepin ve küçük konjüge sülfat moleküllerinin analizinde kullanılır.



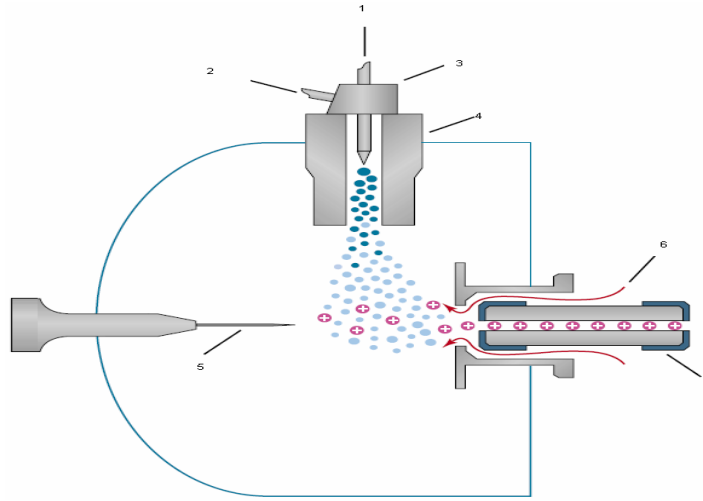
Şekil 1.9.1.1. Elektrostatik iyon kaynağı

- 1- Nebulayzır (sisleştirici) gaz
- 2- Sprey (püskürtülen) çözücü
- 3- İyonlar
- 4- Dielektirik kapiler girişi
- 5- Isıtılmış azot gaz

Atmosferik basınç kimyasal iyonlaşma (APCI) :

APCI da LC eluent atmosferik basınçta genelde 250–400 °C ısıtılmış buhara püskürtülür. Isı sıvıyı buharlaştırır. Gaz fazda çözücü moleküllerin elektronlarını boşaltan bir korona iğnesi tarafından iyonlaştırılır. Çözücü iyonlar kimyasal reaksiyonlar (kimyasal iyonlaşma) vasıtasıyla analit moleküllerine yük transfer ederler. Analit iyonlar kapiler örnekleme ağzından geçerek kütle analizörüne çekilirler.

APCI polar ve apolar moleküller için geniş bir uygulama alanına sahiptir. Yüksek ısılar kullanıldığından ısıda kararlı olmayan büyük biyo molekül analizi için elektrospreye göre daha az uygundur.



Şekil 1.9.1.2. APCI kaynağı

- 1- HPLC girişi
- 2- Sisleştirici gaz
- 3- Sisleştirici
- 4- Buharlaşma
- 5- Korona boşaltama iğne
- 6- Kurutucu gaz
- 7- Kapiler

1.9.2. Kütle analizörleri

LC/MS de sıklıkla kullanılan 4 tip kütle analizörü vardır.

- Kuadropol (dört kutup),
- Time-of-flight (uçuş zamanlı),
- İyon trap (iyon tuzak)
- Fourier transform-iyon cyclotron rezonans (FT-ICR veya FT-MS)

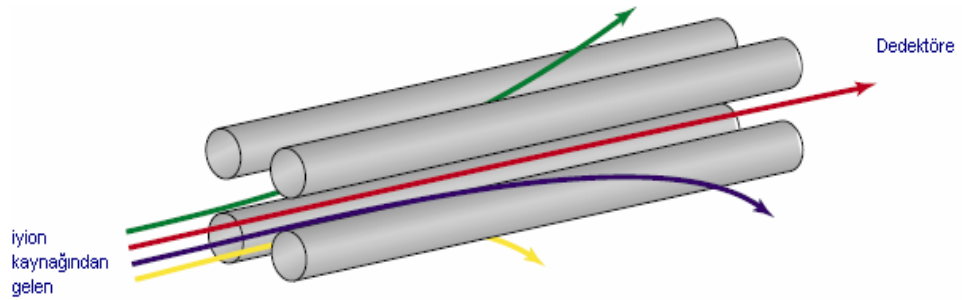
Her biri yapılacak analize göre avantaj ve dezavantaja sahiptir.

Kuadropol:

Kütle analizörü bir kare içinde dört paralel çubuktan oluşur. Analit iyonlar doğrudan karenin merkezine düşer. Çubuklara uygulanan voltaj elektromanyetik alan oluşturur. Bu alan verilen zamanda filtreden geçebilen iyonların kütle/yük oranını belirler. Kuadropoller en basit ve ucuz kütle analizörleridir.

Bu analizör iki biçimde çalışır: Scan (tarama) modu ve Seçilmiş iyon izleme (SİM) modu.

Scan modu kalitatif (nicel) analiz veya bilinmeyen analit kütlelerinin miktar tayini için kullanılır. Sim modu istenen bileşiğin miktar tayini ve izlenmesi için kullanılır.

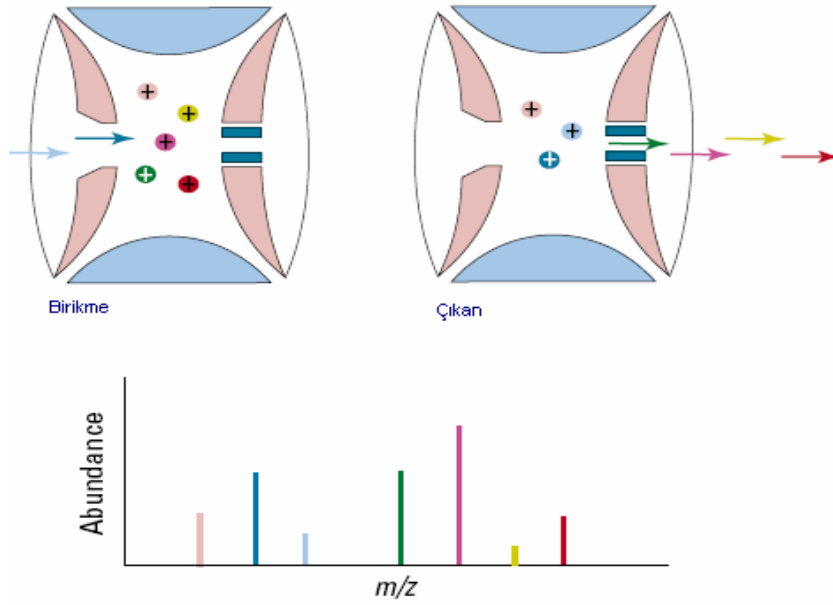


Şekil 1.9.2.1. Kuadropol kütle analizör

İyon Trap (Tuzak):

İyon tuzak kütle analizörü, dairesel halka elektrotları iki son başlığın birlikte bir hücre biçiminden oluşur. İyonlar hücreye girdiğinde elektromanyetik alan tarafından tutulurlar. Diğer alan tuzaktan bırakılan seçimli iyonlara uygulanabilir.

İyon tuzakların avantajı kütle spektrometresine ilave kütle analizörü eklemekten çok aşamalı yeteneği olmasıdır.



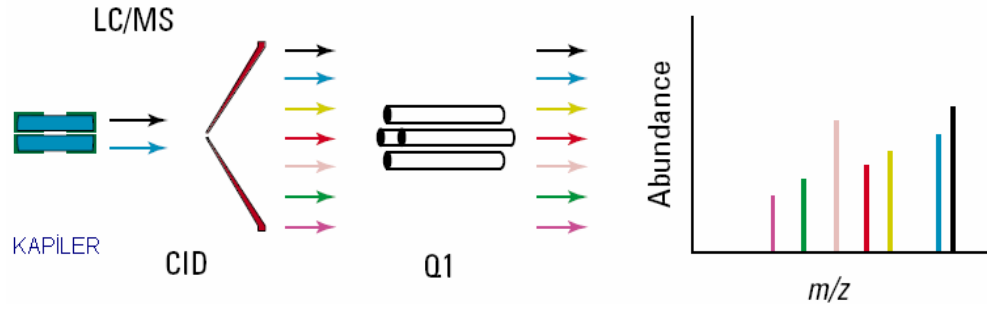
Şekil 1.9.2.2. İyon tuzak kütle analizör

Çarpışmayla meydana gelen Ayrılma (CID) ve Çoklu aşamalı MS:

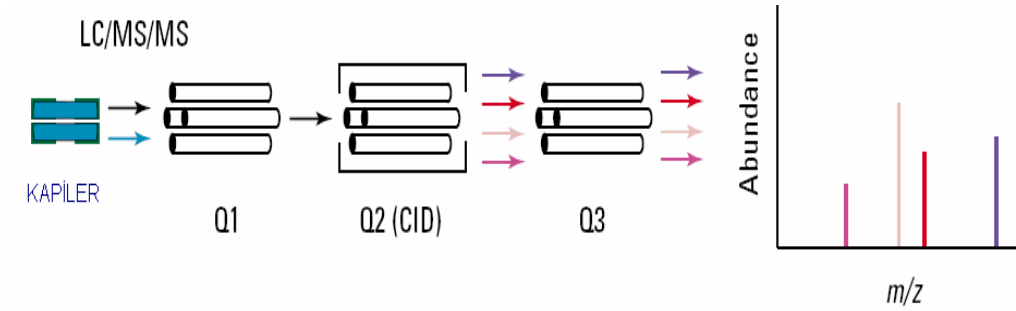
Atmosferik basınç iyonlaşma teknikleri oldukça kolay tekniklerdir. Genellikle başlıca

- Moleküler iyonlar M^+ veya M^-
- Protonlanmış moleküller $[M+H]^+$
- Basit ilave iyonlar $[M + Na]^+$
- Kaybedilen basit iyonların gösterimi $[M+H-H_2O]^+$

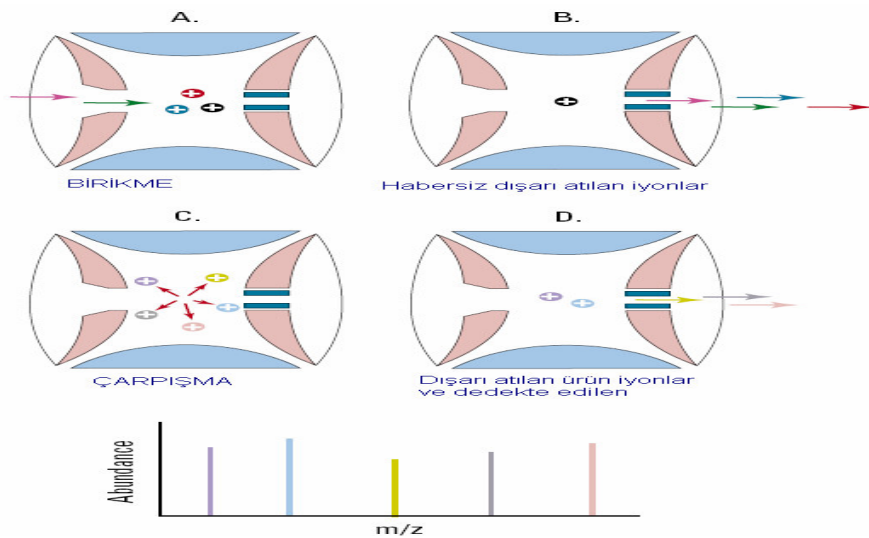
Yapı hakkında bilgi edinmek için analit iyonlar nötral moleküllerle çarpışarak parçalara ayrılır. Buna çarpışmayla meydana gelen ayrılma (CID) denir. Analit iyonlara uygulanan voltajlar çarpışmalar için ilave enerji ve daha fazla parçalara ayrılmaları sağlar.



Şekil 1.9.2.3. Tek kuadropol kütle analizörlü CID

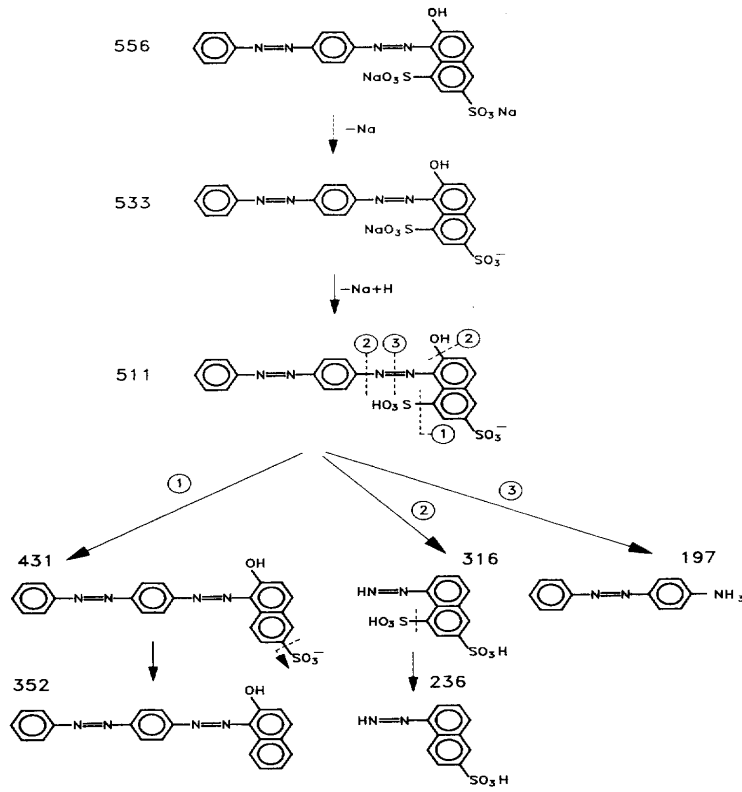


Şekil 1.9.2.4. MS/MS üçlü- kuadropol kütle spektrometre



Şekil 1.9.2.5. Bir iyon tuzak kütle spektrometresinde MS/MS

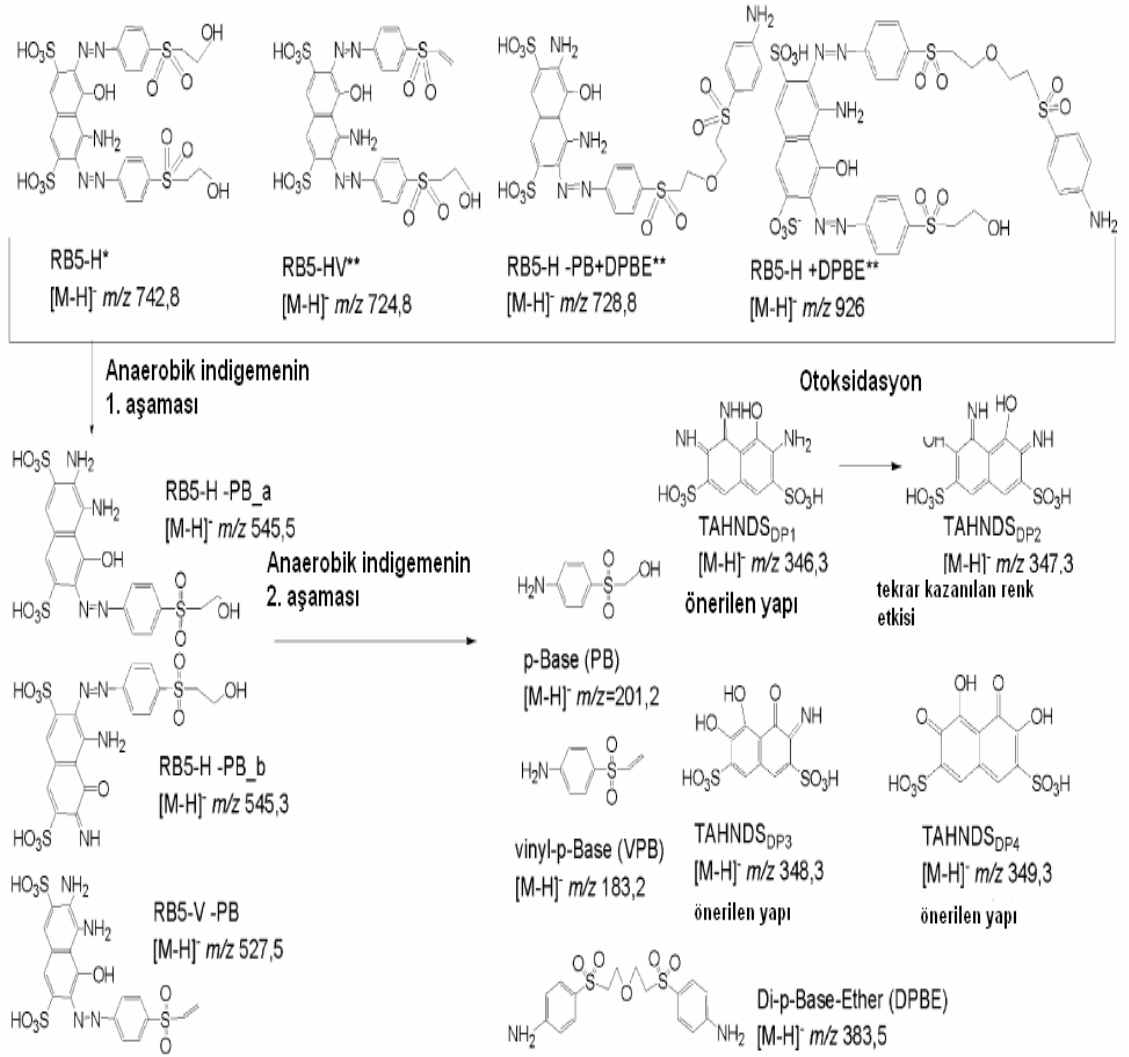
Rafols (1997) ve Barcelo sıvı kromatografi- atmosferik basınç kimyasal iyonlaşma (APCI) kütle spektrometresini pozitif ve negatif modda ve sıvı kromatografi –yüksek akışta hava basınçlı elektrosprey kütle spektrometresini negatif modda kullanarak disülfanlı azo boyar maddelerin ve monosülfanlı azo boyar maddelerin tayinini çalışmışlardır. Yüksek parçalara ayrılma bir veya iki SO_3Na gruplarının kaybolması ile APCI negatif mod kullanıldığında gözlenmiş (Şekil 1.9.2.6). Çalışmada kullanılan azo boyalar için en duyarlı ve tekrarlanabilir tekniğin yüksek akışlı ESI olduğu görülmüş.



Şekil 1.9.2.6. Acid Red 73 için negatif iyon modunda APCI-MS ile elde edilen parçalanma modelin şeması

Plum (2005) ve Rehorek, doğrudan HPLC-DAD elektrosprey MS/MS ile aerobik ve anaerobik proste sülfolu azo boyar maddeleri ve ara ürünlerini sürekli izlemek için, eklenen kalite kontrol sistemi ve proses optimizasyonu ile çalışmışlardır. İlk defa otoksidasyon duyarlı anaerobik indirgenmeden gelen ara ürün ESI-MS/MS ile karakterize edilmiştir (Şekil 1.9.2.7).

Reaktif Black 5 ile boyama sonrası konsantre tekstil atık suyunun birincil * ve ikincil ** bileşenleri



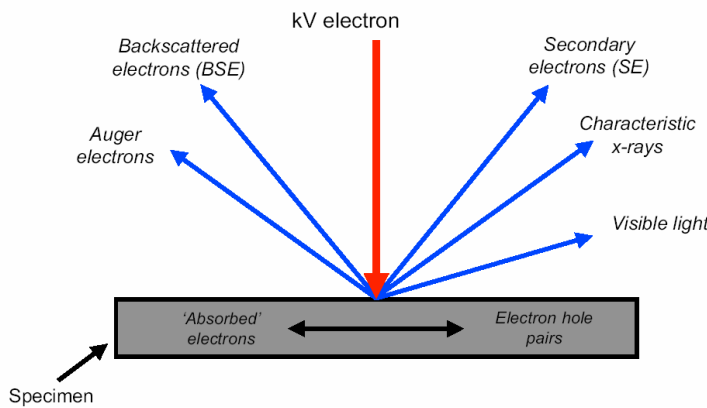
Şekil 1.9.2.7. Reaktif Black 5 ve ara ürünlerin anaerobik bozunma sonrası mekanizması

1.10. Scanning (Taramalı) Elektron Mikroskop (SEM)

Elektron mikroskop, yüzeylerin fiziksel ve kimyasal niteliği hakkında önemli bilgiler sağlar. Metalürji ve seramikteki faz çalışmalarında, yarı iletkenlerde safsızlıkların difüzyon hızlarının ölçümünde, kristallerde hapsolmuş türlerin tayininde ve heterojen katalizörlerin aktif uçları ile ilgili çalışmalarda önemli uygulamaları vardır. Bütün bu uygulamalarda yüzeyler hakkında hem kalitatif hem de kantitatif bilgi sağlanmaktadır.

Son zamanlarda katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi edinmek için kullanılan teknikler, taramalı elektron mikroskopi (SEM), taramalı tünelleme mikroskopi (STM) ve atomik kuvvet mikroskopi (AFM) dir. Bu tekniklerin her biri ile görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demeti ile veya uygun bir prob ile Raster düzeninde taranır.

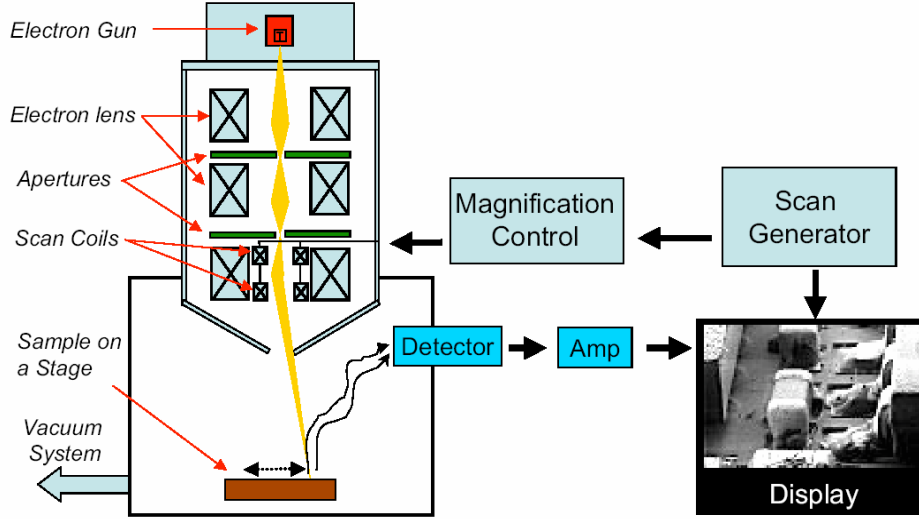
Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demeti ile taranır. Yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar (backscattered), ikincil elektronlar (secondary), Auger elektronları, Xışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber bunların içinde en yaygın olan iki tanesi taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroskop analizinde kullanılan Xışını emisyonudur.



Şekil 1.10.1. Elektron mikroskop ta oluşan sinyal türleri

Kaynak: BELL, D. C. 2003. Scanning electron microscopy Techniques for nanostructures. Applied physics 298r. Center for imaging and mesoscale structures.

Şekilde bir taramalı elektron mikroskobun şeması görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bir elektron tabancası kaynağı, elektron odaklama sistemi ve detektörden oluşmaktadır.



Şekil 1.10.2. Taramalı elektron mikroskobun şeması

Kaynak: BELL, D. C. 2003. Scanning electron microscopy Techniques for nanostructures. Applied physics 298r. Center for imaging and mesoscale structures.

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletlenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca elektriği iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi iletiklerinden ısısal bozunma olasılığı en azdır. İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmede kullanılan en çok uygulanan teknik numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaştırma uygulanarak ince bir metalik film tabakası ile kaplanır. Dikkat edilecek nokta aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örteceğidir. Bu nedenle optimum bir kalınlık seçilir (Skoog 1998).

Elektron mikroprob yöntemi ile dar bir odaklanmış elektron demeti kullanarak numune yüzeyinde X ışını emisyonu oluşturulur. Oluşan X ışını emisyonu ya dalga boyu dağılımlı veya enerji dağılımlı bir spektrometre ile tespit edilerek analiz edilir.

1.11. Güneş Enerjisi

Güneş dünyanın yörünge eksenine 1,366 watt/metre² enerji iletir, fakat yeryüzüne ulaşan enerji miktarı biraz daha azdır. Güneş enerjisi veya Güneş erkesi Güneş ışığından enerji elde edilmesine dayalı teknolojidir.

Güneşin yaydığı ve dünyamıza da ulaşan enerji güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile açığa çıkan ışınma enerjisidir güneşteki hidrojen gazının helyuma dönüşmesi şeklindeki füzyon sürecinden kaynaklanır. Dünya atmosferinin dışında güneş ışınımının şiddeti aşağı yukarı sabit ve 1370 W/m² değerindedir ancak yeryüzünde 0–1100 W/m² değerleri arasında değişim gösterir. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi insanlığın mevcut enerji tüketiminden kat kat fazladır.

Güneş enerjisinden yararlanma konusundaki çalışmalar özellikle 1970'lerden sonra hız kazanmış güneş enerjisi sistemleri teknolojik olarak ilerleme ve maliyet bakımından düşme göstermiş güneş enerjisi çevresel olarak temiz bir enerji kaynağı olarak kendini kabul ettirmiştir.

Dünyanın yörüngesi üzerinde uzayda birim alana ulaşan güneş ışınları güneşe dik bir yüzey üzerinde ölçüldükleri zaman 1366 W/m²'dir. Bu değer güneş enerjisi sabiti olarak da anılır.

Atmosfer bu enerjinin %6'sını yansıtır %16'sını da sönümler ve böylece deniz seviyesinde ulaşılabilen en yüksek güneş enerjisi 1020 W/m²'dir Bulutlar gelen ışınmayı yansıtma suretiyle yaklaşık %20 sönümler suretiyle de yaklaşık %16 azaltırlar. Örneğin Kuzey Amerika'ya ulaşan güneş enerjisi 125 ile 375 W/m² arasında değişirken günlük elde edilebilen enerji miktarı 3 ila 9 kWh/m² arasında değişmektedir. Bu değer elde edilebilecek mümkün en yüksek değer olup güneş enerjisi teknolojisinin sağlayacağı en yüksek değer anlamına gelmez. Örneğin foto voltaik (güneş pili) panelleri bugün için yaklaşık %15'lik bir verime sahiptirler. Bu nedenle aynı bölgede bir güneş paneli 19 ile 56 W/m² ya da günlük 0.45–1.35kWh/m² enerji üretebilecektir.

Hava kirliliğinin neden olduğu Küresel loşluk ise daha az miktarda güneş ışınının yeryüzüne ulaşmasına neden olduğu için güneş enerjisinin geleceği ile ilgili az da olsa endişe yaratmaktadır. 1961–90 yılları arasında

kapsayan bir araştırmada aynı dönem içerisinde deniz seviyesine ulaşan ortalama güneş ışını miktarında %4 azalma olduğu gözlenmiştir.

Güneş ışınlarından yararlanmak için pek çok teknoloji geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir kısmı güneş enerjisini ışık ya da ısı enerjisi şeklinde direk olarak kullanırken diğer teknolojiler güneş enerjisinden elektrik elde etmek şeklinde kullanılmaktadır (<http://www.wikipedia.com>).

Güneş ışınları: Ultra viyole (UV) radyasyon, güneşten gelen radyana enerjinin bir şeklidir. Güneş elektromagnetik spektrum diye bilinen bir dizi enerji yayar. Ultra viyole (UV) radyasyon, dünya yüzeyine erişen güneş enerjisinin doğal bir parçasıdır, fakat daima zararlıdır. UV radyasyonu ne görebiliriz ne de hissedebiliriz, fakat onun vücudumuzdaki etkilerini hissederiz. UV ışınları dalga boylarına göre sınıflandırılırlar. UV-A, UV radyasyonun en az zararlı şeklidir ve dünyaya büyük miktarlarda erişir. Çoğu UV-A ışınları ozon tabakasının içersinden doğrudan geçer. UV-B radyasyon potansiyel olarak çok zararlıdır. UV-B radyasyonunun çoğu stratosferde ozon tarafından yutulur. UV-C radyasyon çok enerjik olduğundan potansiyel olarak en fazla zararlıdır. Stratosferde oksijen ve ozon tarafından yutulur ve asla dünya yüzeyine erişmez. Güneş ışınları uzun (infrared) ve kısa dalgalardan (UV-A, UV-B ve UV-C) oluşmaktadır. UV-A ışınının dalga boyu 320–380 nm dir ve derinin derin tabakalarına (dermis) ulaşır ve yayılır. UV-A ışını yıl boyunca ve gün içinde değişik saatlerde, mevsimlerde veya hava koşullarında değişmeksizin etkili olmaktadır.

1.12. Analitik Sonuçların Kalitesi

Metot geçerliliği, herhangi bir analitik metodun hedeflenen amaca göre kabul edilip edilemeyeceğini açıklayan performans kriterlerinin istatistiksel değerlendirilmesidir.

Metodu karakterize edebilecek birçok performans kriteri vardır. Bunlar:

- 1- Hedef: amacı/hedefi, tipi ve metodun detayları açıklanmalıdır.
- 2- Gerçeğe yakınlık: bulunan değer ya da sonucun gerçeğe yakınlığını ifade eder. Gerçek değer ile bulunan ortalama değer farkının gerçek değere bölümünün yüzdesidir.

$$\% \text{ Gerçeğe yakınlık} = (\text{gerçek değer} - \text{ölçülen ortalama değer}) / \text{gerçek değer} * 100$$

- 3- Kesinlik; tekrarlanabilirlik
- 4- Tayin edilebilen en düşük miktar
- 5- Pratikliği ve normal laboratuvar koşullarında uygulanabilirliği

Metot kabulü:

Seçicilik

LOD, tayin edilebilen sınır

LOQ, Tayin edilebilen en küçük miktar

Doğrusallık

Doğruluk

Kesinlik

Doğrusallık: Bir analitik prosedürün doğrusallığı (belli sınırlar içerisinde) ölçülen sinyalin konsantrasyonu (miktar) ile ne derece doğru orantılı olduğu ile belirlenir.

Kesinlik: İstatistiksel olarak yeterli sayıda numuneden elde edilen ölçümlerin bağlı standart sapmalarının yüzdeleridir.

Tekrarlanabilirlik: Bir metodun performansının ne kadar iyi olduğunu belirlemenin ilk adımı aynı analist, aynı ekipman, aynı kimyasallar ve aynı laboratuardır.

Doğruluk: Ölçülen değer ile gerçek değerin yakınlığı. Doğruluk bilinen değerin geri kazanımı, eklenmiş miktar veya ortalama değer ile gerçek değer arasındaki farkın güven aralıkları ile rapor edilir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

2.1.1. UV-GB spektrofotometre

Spektrofotometrik ölçümler Varian Carry 5000 marka UV/GB Spektrofotometre ile yapılmıştır. Spektrofotometre 200–900 nm dalga boyu aralığında çalışabilmektedir. Bilgisayar yardımı ile kontrol edilmektedir.

2.1.2. Güneş simülatörü

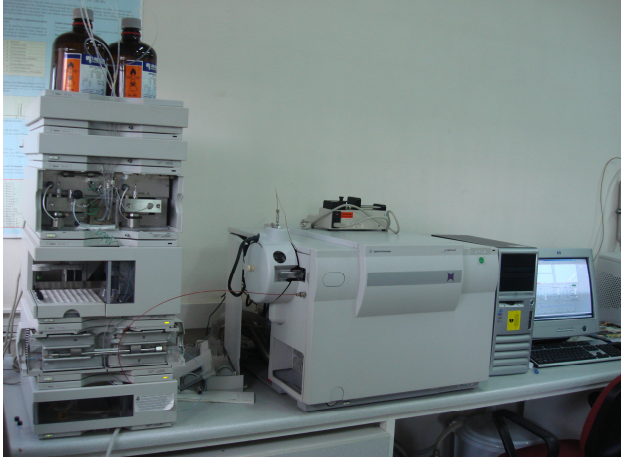
Atlas Suntest XLS + cihazı ışık şiddeti 250–750 skala değerleri arasında 0–50 °C aralığında çalışabilmektedir. B filtre (UV geçişine uygun kaplanmış kuvarz cam) kullanılmıştır.



Şekil 2.1.2.1. Güneş Simülatörü

2.1.3. Sıvı kromatografisi

Agilent 1100 LC model yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ve Agilent MSD Trap SL model kütle detektör kullanılmıştır.



Şekil 2.1.3.1. Sıvı Kromatografisi

2.1.4. Fourier dönüştürücü kızılötesi spektrometre (FTIR)

Fourier Dönüştürücü Kızılötesi Spektrometre, Thermo Scientific marka Nicolet 6700 model FTIR kullanılmıştır. Omnic software, CsI optik çalışma spektral aralığı: $200\text{--}6400\text{ cm}^{-1}$, optik çözünürlük: $0,09\text{ cm}^{-1}$, Dalga sayısı kesinliği: $0,01\text{ cm}^{-1}$ dir.



Şekil 2.1.4.1. FTIR Spektrometre

2.1.5. Scanning (Taramalı) elektron mikroskop (SEM)

Carl Zeiss EVO 40 marka SEM,

Çözünürlük	3.0 nm 30 kV (SE)
	4,5 nm 30 kV (BSD)
Voltaj	0.2 – 30 kV
Büyütme	7 – 1.000.000 x
Görüntü	3072 x 2304 piksel TIFF JPEG



Şekil 2.1.5.1. Scanning (Taramalı) Elektron Mikroskop

2.1.6. Lüksmetre

Işık şiddetini ölçmek için kullanılan Testo 545 marka lüksmetre, Sensör: Silikon foto diyot, Ölçüm Aralığı: 0–100000 lux, Çalışma sıcaklığı: 0–50 °C arasındadır. 1 lux = 0,001496 w/m²



Şekil 2.1.6.1. Lüksmetre

2.1.7. Atac lab-dye-HT 10

Model tekstil atık suyu oluşturmak için kullanılan boyama makinesi Atac lab-dye marka cihazın çalışma sıcaklığı: 30 – 135 °C, ısıtma kapasitesi: 1950 W, ısıtma hızı: 4 °C/dak, soğutma hızı: 4 °C/dak, çalışma hızı: 15 – 40 rpm dir.



Şekil 2.1.7.1. Boyama Cihazı

2.1.8. Terazi

Ölçümler sırasında çözelti hazırlama işlemleri için Sartorius marka analitik terazi kullanılmıştır. Ölçümler $\pm 0,0001$ g hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir.

2.1.9. Saf su aleti

Analizlerde kullanılan ultra saf su Millipore MilliQ sistem kullanılarak hazırlanmıştır.

2.2 Sarf Malzemeler

- 0,45 μ m Millipore PVDF millex filtreler
- Schleicher & Schueller Microscience 589/3 achless Mavi bant filtre
- Cam petri kap (5 ve 8,5 cm çapları)
- 1,5 mL LC vialleri
- Sera streç film

2.3 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

2.3.1- Analitik saflıktaki kimyasallar

- Merck, 1.00314.2500, Der. HCl, % 37, d= 1,19 g/L,
- Merck, 1.00456.2500, Der. HNO₃, %65, d=1,40 g/L,
- Merck, 1.00030.2500, Metanol
- Merck, 1.06007.2500, Asetonitril
- Merck, 1.01115.1000, Amonyum asetat
- Fluka, 60090, Potasyum bromür,
- Merck, 1.00808.1000, Titanyum dioksit % 99
- Sn⁴⁺ bağlı Titanyum dioksit (sol jel yöntemi ile sentezlenmiştir)

2.3.2- Çözeltiler

2.3.2.1. Model boyar madde çözeltilerinin hazırlanması

Acid Orange 7, Acid Black 1 ve Reaktif Black 5 boyar madde çözeltilerinin 10–20–30 mg/l sulu çözeltileri hazırlanmıştır.

2.3.2.2. Model tekstil atık su örneklerinin hazırlanması

1- Tekstil Atık suyu Acid Orange 7 (AO7), boyar maddesi kullanılarak, 10 gram Yünlü kumaşın boyanması ve yıkanması işlemleri sonrasında elde edilmiştir.

2,5 gr AO7 boyar madde 250 ml sıcak suda çözülerek hazırlanmıştır. Çizelge 3.1.3.2.1. de görüldüğü üzere bu çözeltilerden %3 lük boyama yapılmıştır. Ayrıca boya kullanmadan aynı işlemler yapılarak atık su hazırlanmıştır (Tanık). Flot oranı: 1/10 Flot hacmi: 100 ml dir.

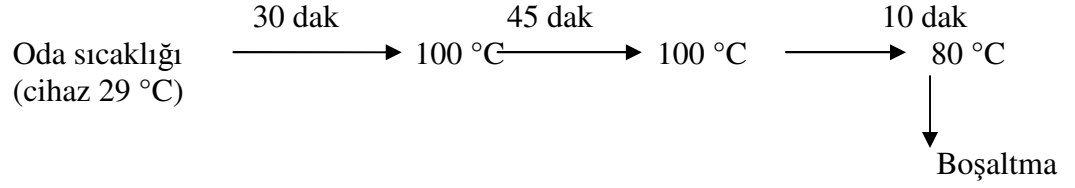
Çizelge 2.3.2.1. AO7 ile yapılan %3 lük boyama

	1. tüp	2. tüp	3. tüp	4. tüp	5. tüp	6. tüp
Acid Orange 7	%3	%3	%3	%3	tanık	tanık
%1 lik boya çözeltisi	30 ml	30 ml	30ml	30ml	-	-
*Rocogal PAA	0,1ml	0,1ml	0,1ml	0,1ml	0,1ml	0,1ml
Su	70ml	70ml	70ml	70ml	100ml	100ml
*Rocoacid GBK	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır

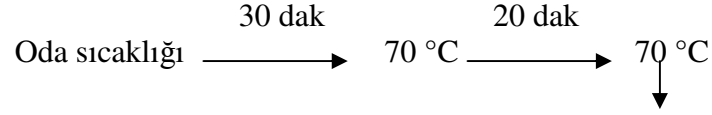
* Yardımcı kimyasal

AO7 kullanılarak yapılan Atık su Hazırlama Prosesinde Atac lab-dye cihazında oluşturulan boyama ve yıkama programı aşağıda verilmiştir.

- Boyama programı:

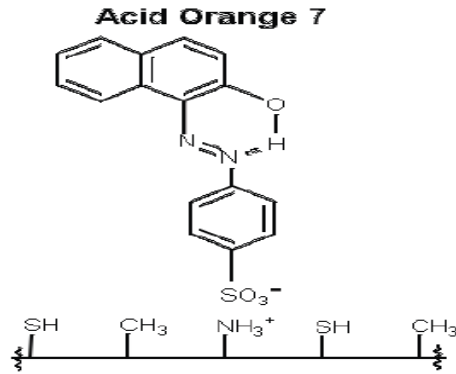


- Yıkama programı:



Boşaltma oda sıcaklığında 10 dak
 bagetle karıştırma

Bütün işlemler sonunda elde edilen tanık ve atık su ayrı ayrı tek bir kap içinde toplanır.



Şekil 2.3.2.1. AO7 nin yün üzerinde tutunması
 Kaynak: Christie 2001.



Şekil 2.3.2.2. Acid Orange 7 ile yapılan boyama sonrası kumaş resmi

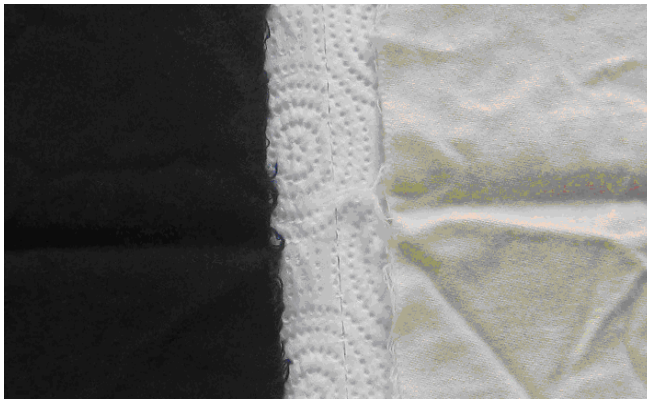
2-) Tekstil Atık suyu Acid Black 1 (AB 1), boyar maddesi kullanılarak 10 gram yünlü kumaşın boyanması ve yıkanması işlemleri sonrasında elde edilmiştir.

2,5 gr AB 1 boyar madde 250 ml sıcak suda çözülerek hazırlanmıştır. Çizelge 3.1.3.2.2 de görüldüğü üzere bu çözeltilen %4 lük boyama yapılmıştır. Ayrıca boya kullanmadan aynı işlemler yapılarak atık su hazırlanmıştır (Tanık).

Çizelge 2.3.2.2. AB 1 ile yapılan %4 lük boyama

	1. tüp	2. tüp	3. tüp	4. tüp	5. tüp	6. tüp
Acid Black 1	%4	%4	%4	%4	tanık	tanık
%1 lik boya çözeltisi	40 ml	40 ml	40ml	40ml	-	-
*Rocogal PAA	0,1ml	0,1ml	0,1ml	0,1ml	0,1ml	0,1ml
Su	60ml	60ml	60ml	60ml	100ml	100ml
*Rocoacid GBK	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır	pH 4,5 ayarı yapılır

Atık su Hazırlama Prosesi: Acid Orange 7 için kullanılan program kullanıldı.



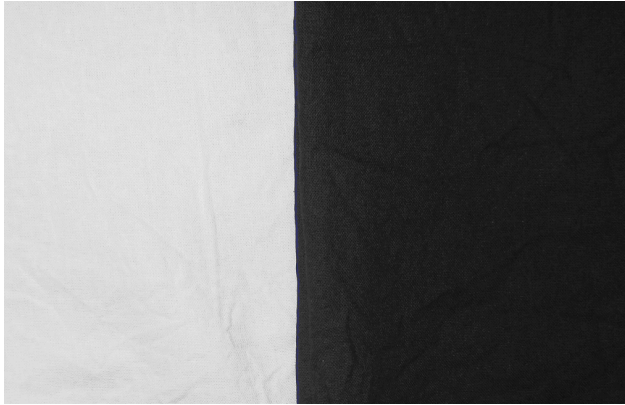
Şekil 2.3.2.3. Acid Black 1 ile yapılan boyama sonrası kumaş resmi

3-) Tekstil Atık suyu Reaktif Black 5 (RB 5), boyar maddesi kullanılarak 10 gram pamuklu kumaşın boyanması ve yıkanması işlemleri sonrasında elde edilmiştir.

2,5 gr RB 5 250 ml sıcak suda çözülerek hazırlanmıştır. Çizelge 3.1.3.2.3. de görüldüğü üzere bu çözeltilerden %6 lık boyama yapılmıştır. Ayrıca boya kullanmadan aynı işlemler yapılarak tekstil atık suyu hazırlanmıştır (Tanık).

Çizelge 2.3.2.3. RB 5 ile yapılan %6 lık boyama

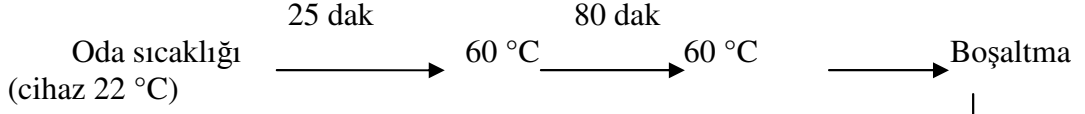
	1. tüp	2. tüp	3. tüp	4. tüp
Reaktif Black 5	%6	%6	tanık	tanık
%1 lik boya çözeltisi	60 ml	60 ml	-	-
NaCl (gr)	8	8	8	8
Na ₂ CO ₃ (gr)	2	2	2	2
Su	40 ml	40 ml	100 ml	100 ml



Şekil 2.3.2.4. Reaktif Black 5 ile yapılan boyama sonrası kumaş resmi

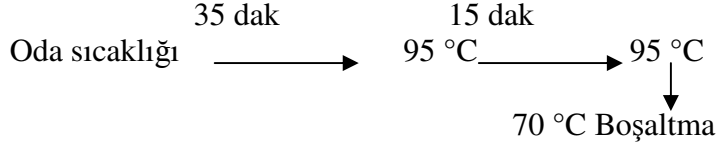
RB 5 kullanılarak yapılan Atık su Hazırlama Prosesinde Atac lab-dye cihazında oluşturulan boyama ve yıkama programı aşağıda verilmiştir.

*Boyama programı:



*Taşar Soğuk Durulama: Beherde 300 ml soğuk suda kumaşlar yıkanır.

* Sabunlama programı: Her tüpe 1 ml Rucogen EPT ve 100 ml su konur. Cihaza konur



* Sıcak Durulama programı: Her tüpe 100 ml su konur ve cihaza yerleştirildikten sonra sabunlama programında çalıştırılır.

Bütün işlemler sonunda elde edilen tanık ve atık su ayrı ayrı tek bir kap içinde toplanır.

2.3.2.3. Yüzey Karakterizasyonu için örneklerin hazırlanması

1-Boyar maddelerin ve katalizörlerin katısı potasyum bromür ile ince disk haline getirildikten sonra FTIR Spektrometrede analiz edildi.

2- 20 mg/l boyarmadde çözeltilerinden ve saf sudan 45 ml alınarak, içine 0,6 gr titanyum dioksit ilave edilerek iyice karıştırıldı. Çözeltiler 1 gün karanlıkta oda ısısında ağzı kapalı bekletildikten sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Filtre ve süzütünün toplandığı cam petri kap, etüvde 103 °C de 2 saat kurutuldu. Filtre üzerinde kalan katı madde potasyum bromür ile ince disk haline getirildikten sonra FTIR Spektrometrede analiz edildi.

3- Ön işleme tabi tutulmadan katalizörlerin SEM ile görüntüleri alındı. Daha sonra 0,6 g titanyum dioksit, 0,6 g kalay bağlı titanyum dioksit sulu çözeltileri, Boyar madde ilaveli TiO₂ ve (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin 2.3.2.3-2 de anlatıldığı ön işlem ile numuneler hazırlandı. Tüm örneklerin yüzeyi altın ve paladyum ile kaplandıktan sonra SEM görüntüleri alındı.

2.4. YÖNTEM

2.4.1 Güneş simülatörü

Farklı konsantrasyonda azo boyar maddeler ve atık su çözeltileri; farklı sürelerde, ışık şiddeti 346 skala değeri (225 w/m^2), 20–30 °C de güneş ışığına maruz bırakıldı.

2.4.2 UV-GB spektrofotometre

200–900 nm dalga boyu aralığının da, farklı konsantrasyonda model boyar maddelerinin ve atık suların başlangıç ve güneş ışığı altında farklı zamanlar da kaldıktan sonra çözeltilerin spektrumları alındı.

2.4.3 Fourier dönüştürücü kızılötesi spektrometre (FTIR)

Katı maddeler potasyum bromür ile ince disk haline getirildikten sonra spektrumları alınmıştır.

2.4.4 Sıvı kromatografisi

Farklı konsantrasyonda azo boyar maddeler ve güneş ışığı altında farklı süreler bekleyen çözeltiler sıvı kromatografisine verildi. Titanyum dioksit içeren örnekler 0,45 μm filtreden süzöldükten sonra analiz edildi. LC-MSD ile atmosferik basınç kimyasal iyonlaşma (APCI) ölçüm koşulları aşağıda verilmiştir.

Kolon: C18 Nucleodur Gravity kolon (4,6 x 250 mm; 5 μm)

Hareketli faz: Solvent A: % 95 10 mM Ammonium acetate, Solvent B: %5 Metanol, Akış oranı: 0,7 ml/dak.

Gradient çalışma programı 1 çizelge 2.4.4.1. de verilmiştir.

Çizelge 2.4.4.1. HPLC Çalışma programı 1

Zaman (dak)	% B
0,01	5
20	90
34	90
35	100
40	100
41	5
42	5

2- LC-MSD spektrometre ile Elektrosprey iyonlaşma (ESI) ölçüm koşulları aşağıda verilmiştir.

Kolon: Agilent Zorbax SB-C18 kolon (2,1x30 mm; 3,5 mikron)

Hareketli faz: Solvent A: % 95 10 mM Amonyum asetat, Solvent B: %5 Asetonitril, Akış oranı: 0,2 ml/dak.

Gradient çalışma programı 2 Çizelge 2.4.4.2 de verilmiştir.

Çizelge 2.4.4.2. HPLC Çalışma programı 2

Zaman (dak)	% B
0	5
10	70
15	90
20	90
21	5
25	5

3- LC-MSD spektrometre ile Elektrosprey iyonlaşma (ESI) ölçüm koşulları aşağıda verilmiştir.

Kolon: Agilent Zorbax SB-C18 kolon (4,6x50 mm; 1,8 mikron)

Hareketli faz: Solvent A: 10 mM Amonyum asetat, Solvent B: Asetonitril, Akış oranı: 0,2 ml/dak.

Gradient çalışma programı 3 Çizelge 2.2.4.3 de verilmiştir.

Çizelge 2.4.4.3. HPLC Çalışma programı 3

Zaman (dak)	% B
0	5
10	70
15	90
20	90
21	5
25	5

Kütle spektrometresi:

1-) MS analizi negatif iyon modunda LC-MSD iyon trap kütle spektrometre ile atmosferik basınç kimyasal iyonlaşma (APCI) kaynağı kullanılmıştır.

Enjeksiyon miktarı: 10 µl/dak.

Kolon sıcaklığı: 25 °C

Nebulizer : 60 psi

Dry gas: 5 l/dak

Dry temperature: 350 °C

Vaporize temperature: 400 °C

2-) MS analizi negatif iyon modunda LC-MSD iyon trap kütle spektrometre ile Elektrosprey iyonlaşma (ESI) kaynağı kullanılmıştır.

Enjeksiyon miktarı: 3 µl/dak.

Kolon sıcaklığı: 25 °C

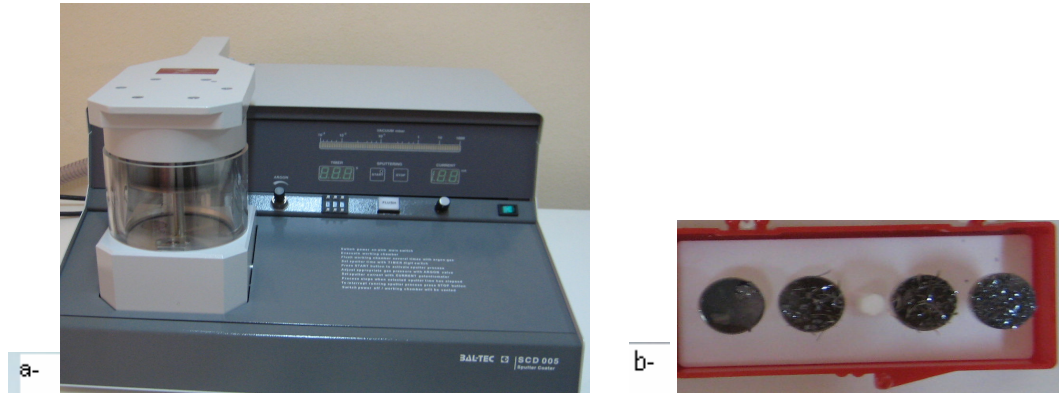
Nebulizer : 30 psi

Dry gas: 5 L/dak

Dry temperature: 350 °C

2.4.5. Scanning elektron mikroskop (SEM)

Katı maddelerin yüzeyi, Şekil 2.4.5.1- a da görüldüğü gibi Baltec SDC 005 marka Kaplama Cihazı ile kaplandıktan sonra SEM de farklı boyutlarda görüntüleri alınmıştır. Kaplama işleminde örneklerin yüzeyi % 80 altın % 20 palladyum karışımı ile yaklaşık 20 nm kalınlığında kaplanmıştır (b).



Şekil 2.4.5.1. a- Baltec SDC 005 marka Kaplama Cihazı. b- Kaplanan örnekler

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

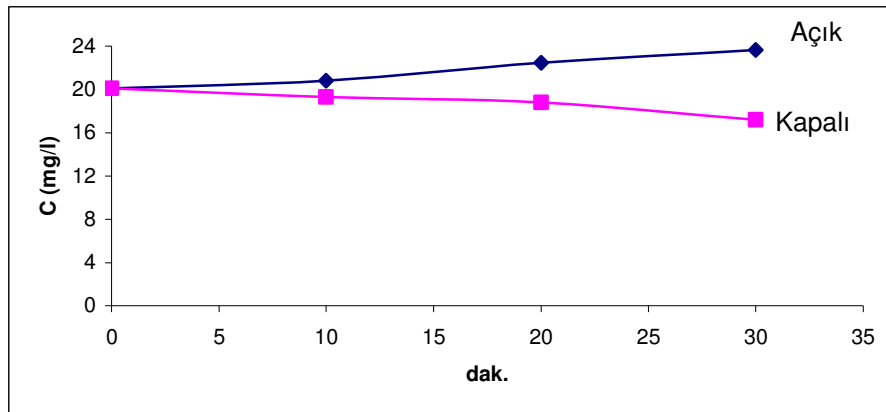
3.1. Azo Boyar Maddelerin ve Tekstil Atık Suyunun Foto Kataliz Kinetik Çalışmalarında Çözülmesi Gereken Sorunlar

- 3.1.1. Örnek hazırlama basamağı
- 3.1.2. Güneş simülatöründe numunelerin bulunduğu pozisyonların etkisi
- 3.1.3. Işık şiddetinin etkisi
- 3.1.4. Ölçüm basamağı

3.1.1. Örnek hazırlama basamağı

Güneş ışığı altında çözeltideki buharlaşma kayıplarının etkisini incelemek için, 20 mg/l Acid Orange 7 (AO 7) çözeltisinin bulunduğu petri kabın ağzı kapatılmadan ve streç film ile kapatıldıktan sonra farklı sürelerde güneş ışığına maruz bırakılarak 485 nm de konsantrasyondaki değişim gözlenmiştir (Çözeltiler cihazda hep aynı konumda). Şekil ve Çizelge 3.1.1.1 de konsantrasyondaki değişim grafik ve yüzde değişim olarak gösterilmiştir (15 ml çözelti, küçük petri kap çap= 5 cm, ışık şiddeti 346 skala değeri).

$$\text{Yüzde Değişim} = 100 - [(\text{Başlangıç Derişim}/\text{Son Derişim}) * 100]$$

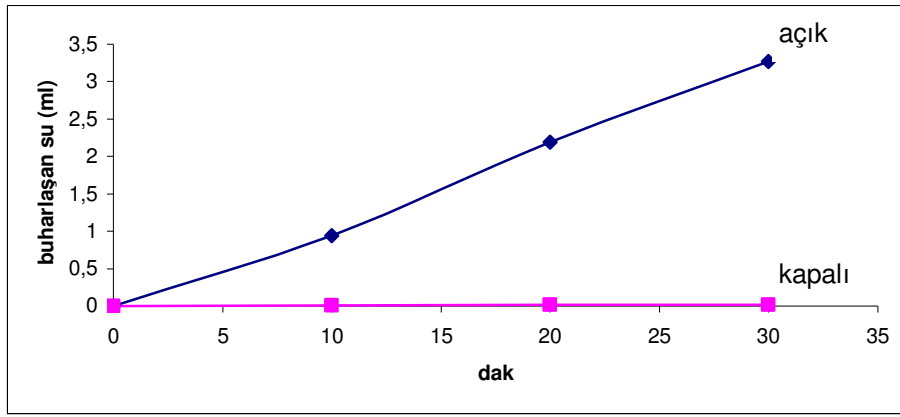


Şekil 3.1.1.1. Çözelti kabının ağzı kapatılmadan ve streç film ile kapatıldıktan sonra AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki değişim

Çizelge 3.1.1.1. Çözelti kabının ağzı kapatılmadan ve streç film ile kapatıldıktan sonra AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyonda yüzde değişim

Zaman (dak.)	Ağzı açık		Ağzı kapalı	
	C (mg/l)	% Değişim	C (mg/l)	% Değişim
0	20	0	20 mg/l	0
10	20,6	-3	19,2 mg/l	4
20	22,4	-12	18,8 mg/l	6
30	23,5	-18	17,2 mg/l	14

Şekil 3.1.1.2 de Çözelti kabının ağzı kapatılmadan ve streç film ile kapatıldıktan sonra 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla buharlaşan su hacmi grafik olarak gösterilmiştir (15 ml çözelti, küçük petri kap içinde, ışık şiddeti 346 skala değeri).

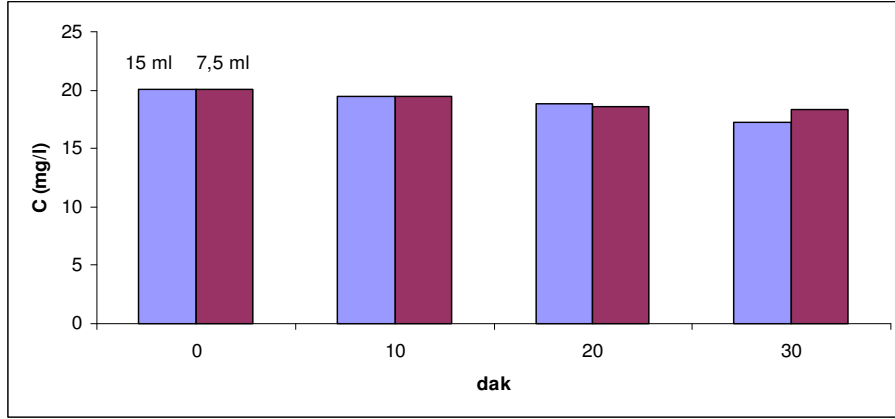


Şekil 3.1.1.2. Çözelti kabının ağzı kapatılmadan ve streç film ile kapatıldıktan sonra güneş ışığında zamanla buharlaşan su hacmi

20 mg/l Acid Orange 7 (AO 7) çözeltisinin bulunduğu petri kabın ağzı kapatılmadan 30 dakika güneş ışığına maruz bırakıldığında 3 ml su kaybı olduğu ve derişiminin 23,5 mg/l olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç derişime göre, güneş ışığı sonrası derişimin artması ile yüzde değişim negatif (-18) değerdedir. Bu koşullarda çözeltilerin ağzı kapatılmadan çalışmanın mümkün olmadığı görülmektedir.

Çözeltilerin hacim etkisi ve kapların büyüklüğünün etkisi (Çözeltiler cihazda hep aynı konumda ve çözelti kabının ağzı, streç film ile kapatılarak güneş ışığına maruz bırakılmıştır) incelenmiştir.

Çözelti hacminin etkisini incelemek için, çözelti hacmi yarıya düşürülerek 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki değişimi şekil 3.1.1.3 de gösterilmiştir (15 ve 7,5 ml çözelti hacmi, küçük petri kap içinde, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.1.1.3. Çözelti hacmi yarıya düşürülerek 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki değişim

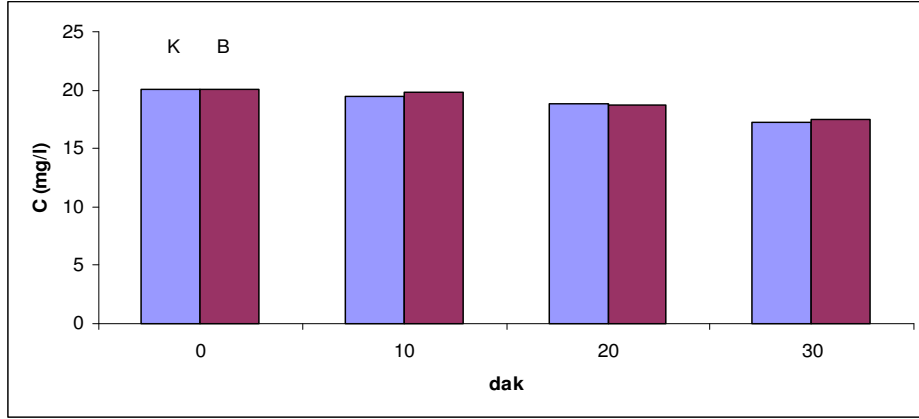
Çizelge 3.1.1.2 de Çözelti hacmi yarıya düşürüldüğünde 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki % değişim görülmektedir.

Çizelge 3.1.1.2. Çözelti hacmi yarıya düşürülerek 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyonda yüzde değişim

Zaman (dak)	% Değişim (15 ml)	% Değişim (7,5 ml)
10	3	3
20	7	7
30	14	9

Çözelti hacmi sabit tutulup, çözelti kabının boyutu artırılarak 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki değişimi incelenmiştir (K: Küçük petri kap çapı= 5 cm, B: Büyük petri kap çapı =8,5 cm, 15 ml çözelti hacmi, ışık şiddeti 346 skala değeri).

Şekil 3.1.1.4 ve Çizelge 3.2.1.3 de konsantrasyondaki değişim grafik ve yüzde değişim olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1.1.4. Çözelti kabının boyutu arttırılarak 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki değişim

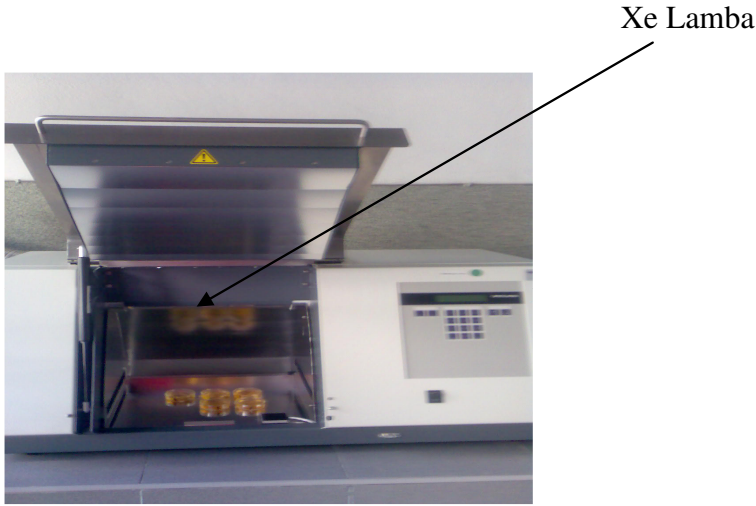
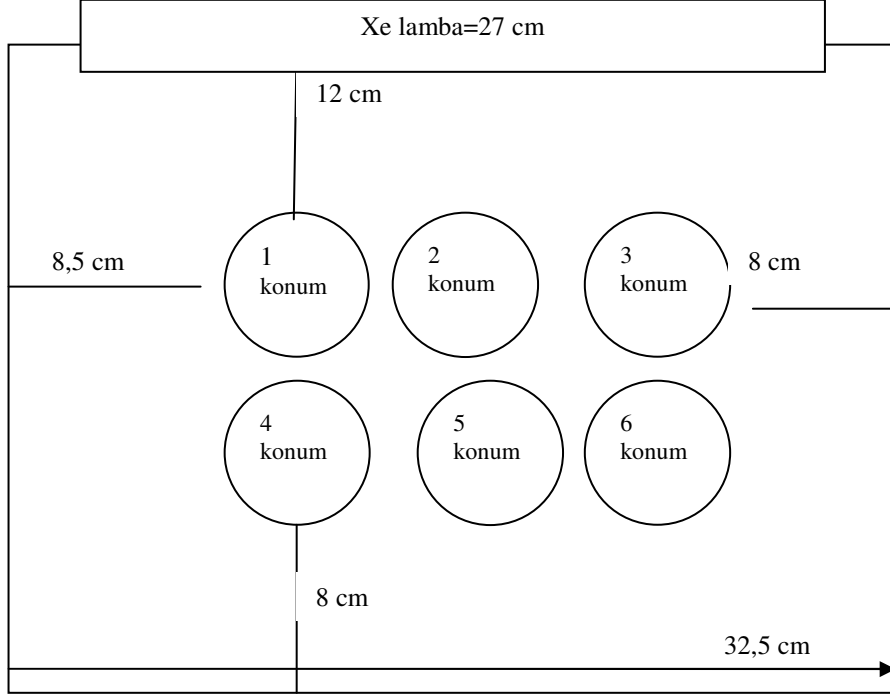
Çizelge 3.1.1.3. Çözelti kabının boyutu arttırılarak 20 mg/l AO 7 nin güneş ışığında zamanla konsantrasyondaki yüzde değişim

Zaman (dak)	% Değişim (küçük p. kap)	% Değişim (büyük p. kap)
10	3	2
20	7	7
30	14	13

Çalışmalarda 30 dakika sonunda farklı çözelti hacmi ve petri kap boyutu kullanılması durumunda derişimdeki yüzde değişimin çözelti hacmi için 1,5 kat iken kapın boyutu ile fazla bir fark olmadığı gözlemlendi. Foto kataliz kinetik çalışmalarında spektrofotometrede ölçüm sonuçlarının etkilenmemesi için çözelti hacmi (15 ml) ve petri kabının boyutu (küçük petri kabı) sabit tutulmuştur.

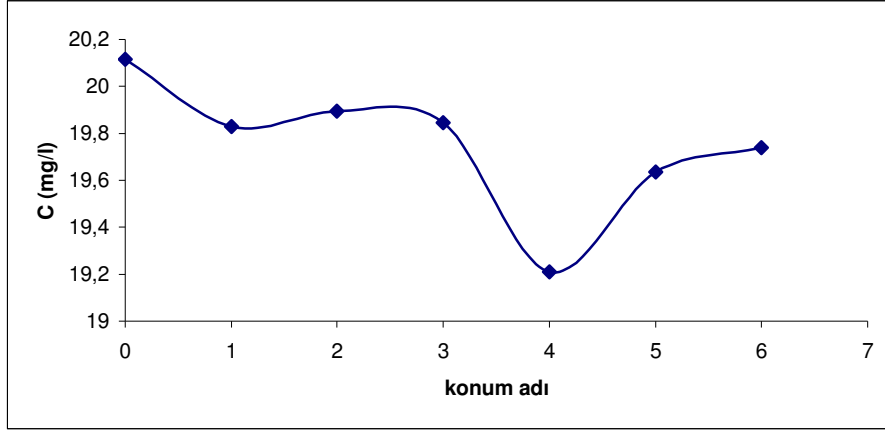
3.1.2. Güneş simülöründe numunelerin bulunduğu pozisyonların etkisi

Şekil 3.1.2.1 de Çözeltilerin Cihaz (Atlas Suntest XLS+) içerisindeki konumları gösterilmiştir.



Şekil 3.1.2.1. Atlas Suntest XLS+ Güneş Işığı Simülöründe çözelti konumları

Şekil 3.1.2.2 ve Çizelge 3.1.2.1 de 20 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin Cihaz içinde farklı konumlarda 10 dakika güneş ışığına maruz bırakıldığında konsantrasyondaki değişimi grafik ve yüzde değişim olarak gösterilmiştir(15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 10 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.1.2.2. Güneş Işığı Simülatöründe AO 7 nin farklı konumlarda konsantrasyondaki değişim

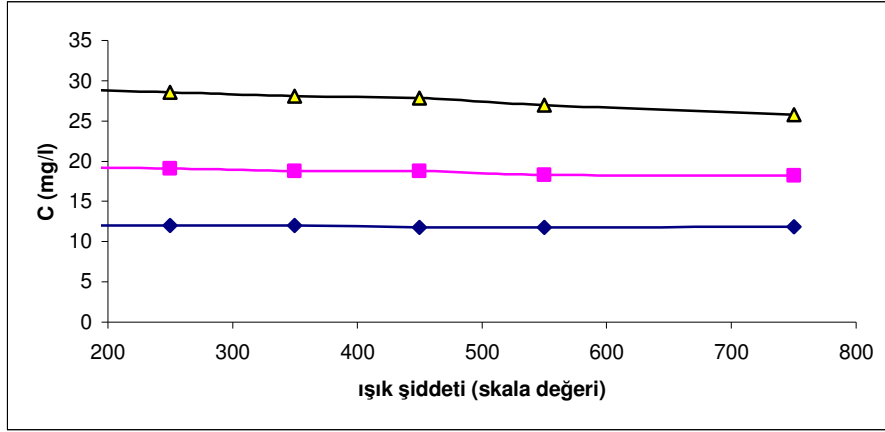
Çizelge 3.1.2.1. Güneş Işığı Simülatöründe AO 7 nin farklı konumlarda konsantrasyondaki yüzde değişim

Konum adı	% Değişim	Standart sapma
1	1	0,2
2	1	0,1
3	1	0,1
4	4	0,4
5	2	0,1
6	2	0,2

3.1.3. Işık şiddetinin etkisi

Şekil 3.1.3.1 de 10–20 ve 30 mg/l Acid Orange 7 çözeltileri 10 dakika 250–350–450–550–750 skala değerinde güneş ışığına maruz bırakılarak ışık şiddetinin etkisi incelendi.

Çizelge 3.1.3.1. de 30 mg/l AO7 çözeltilisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.1.3.1. Farklı konsantrasyonda AO 7 üzerine Güneş ışık şiddetinin etkisi

Çizelge 3.1.3.1. 30 mg/l AO7 çözeltilisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi

Skala değeri	30 mg/l AO 7	% Değişim
0	29,63	0
250	28,52	4
350	28,07	5
450	27,83	6
550	26,94	9
750	25,77	13

3.1.4. Ölçüm basamağı

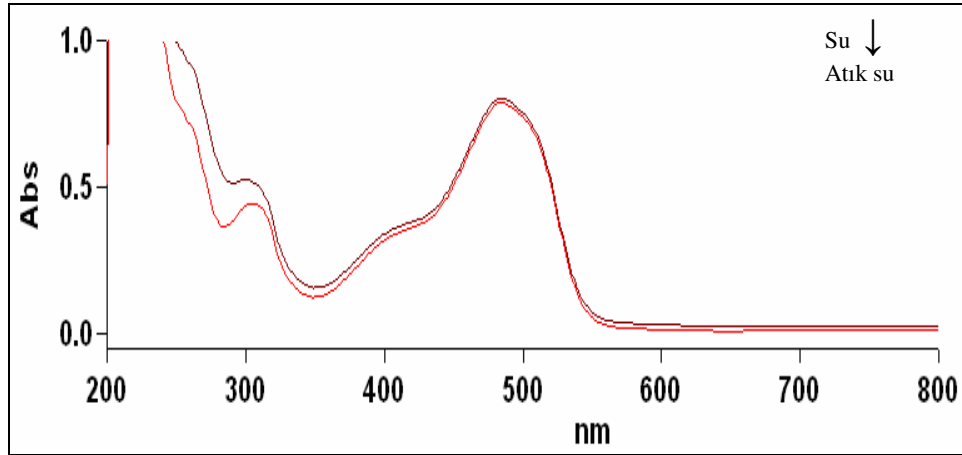
Reaksiyon kinetiğinin anlaşılmasında kullanılan UV/GB spektrofotometrede ölçülen absorbans değerleri, spektrofotometrede kullanılan şahit, çözelti içindeki parçacıklar ve kullanılan katalizör miktarı ile değişim göstermektedir. Doğru ölçüm yapabilmek için her bir parametrenin absorbans ölçümüne etkisi incelenmelidir.

3.1.4.1. Spektrofotometre de kullanılan şahit

Boyar madde su içinde hazırlandığı için spektrofotometre ölçümünde şahit olarak su kullanıldı.

Tekstil atık suların spektrofotometre ölçümünde, boya kullanılmadan hazırlanan tekstil atık suyu şahit olarak kullanıldı.

Şekil 3.1.4.1.1 de tekstil atık suyunun absorbans ölçümünde şahit olarak su ve atık su kullanıldığında absorbans değişimi görülmektedir.



Şekil 3.1.4.1.1. Tekstil atık suyu absorbans ölçümünde su ve atık su şahit olarak kullanıldığında UV-GB Spektrumu

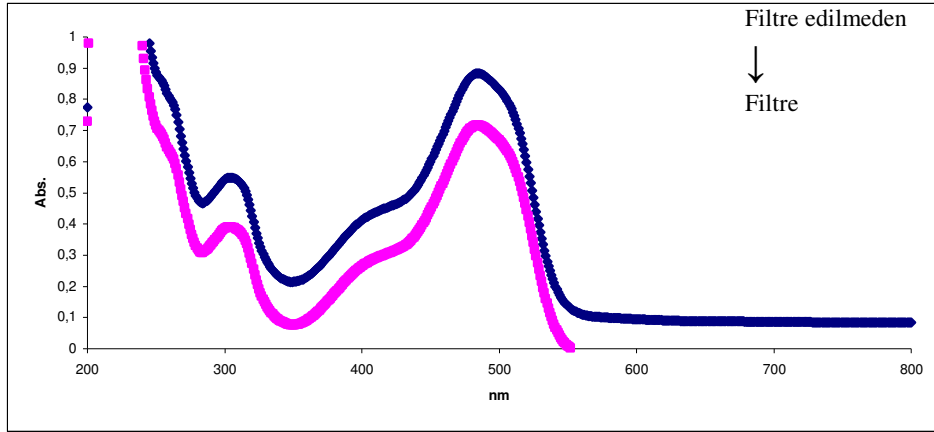
Çizelge 3.1.4.1.1 de Tekstil atık suyunun absorbans ölçümünde şahit olarak su ve atık su kullanıldığında maksimum dalga boylarında konsantrasyondaki değişim gösterilmiştir. 485 ve 310 nm boyar maddenin birinci ve ikinci maksimum dalga boyu, 301 nm tekstil atık suyunda görülen ikinci maksimum dalga boyudur.

Çizelge 3.1.4.1.1. Tekstil atık suyunun absorbands ölçümünde şahit olarak su ve atık su kullanıldığında konsantrasyondaki değişim

Dalga Boyu	AO 7 (mg/l) Şahit: su	AO 7 (mg/l) Şahit: Atık su
485 nm	21	20
310 nm	13	11
301 nm	14	11

3.1.4.2. Çözelti içindeki parçacık

Tekstil atık sularında boyanmış materyalden gelen lif parçaları absorbands ölçümünü etkiler. Şekil 3.1.4.2.1 de tekstil atık suyu 0,45 µm membran filtreden filtre edilmeden önce ve sonra absorbands değişimi görülmektedir.



Şekil 3.1.4.2.1. Tekstil atık suyu 0,45 µm membran filtreden filtre edilmeden önce ve sonra UV-GB Spektrumu

Çizelge 3.1.4.2.1 de Tekstil atık suyunun absorbands ölçümünde 0,45 µm membran filtreden filtre edilmeden önce ve sonra konsantrasyondaki değişim görülmektedir.

Çizelge 3.1.4.2.1. Tekstil atık suyunun 0,45 µm membran filtreden süzülmeden önce ve sonra konsantrasyondaki değişim

Dalga boyu (nm)	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre edilmeden	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre
485	22,8	18,5
310	13,9	9,8
303	14,2	10,1

Çizelge 3.1.4.2.2 de Tekstil atık suyunun güneş ışığında 0–60 dakika (346 skala değeri) sonunda 0,45 µm membran filtreden süzülmediğinde konsantrasyondaki değişim görülmektedir.

Çizelge 3.1.4.2.2. Tekstil atık suyunun güneş ışığı sonrası filtre edilmeden konsantrasyon değerleri

Dalga boyu (nm)	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre edilmeden	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre edilmeden 10 dak.	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre edilmeden 20 dak.	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre edilmeden 30 dak.	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre edilmeden 40 dak.	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre edilmeden 60 dak.
485	23	22	23	24	22	23
310	14	13	15	15	14	16
303	14	14	15	15	14	16

Çizelge 3.1.4.2.3. de Tekstil atık suyunun güneş ışığında 0–60 dakika sonunda (346 skala değeri) 0,45 µm membran filtreden süzülmediğinde konsantrasyondaki değişim görülmektedir. Spektrofotometre de kullanılan şahit, filtre edilmemiştir.

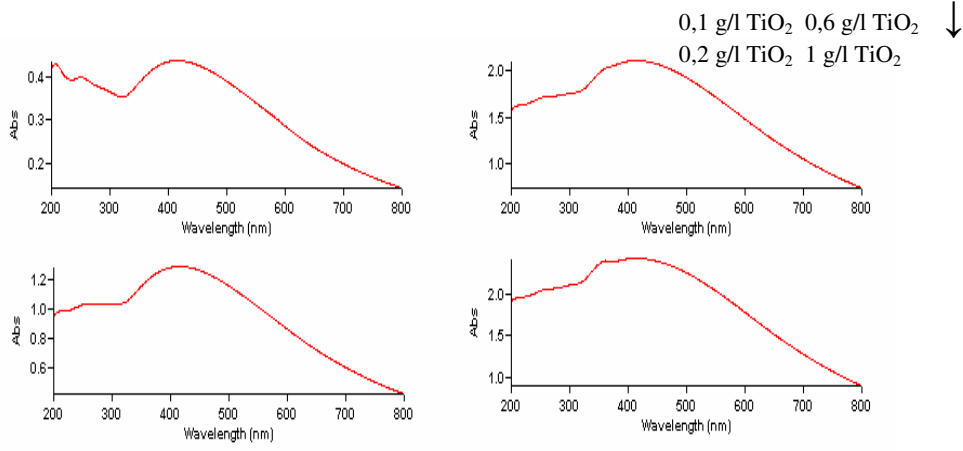
Çizelge 3.1.4.2.3. Tekstil atık suyunun güneş ışığı sonrası filtre edildiğinde konsantrasyon değerleri

Dalga boyu (nm)	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre 10 dak.	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre 20 dak.	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre 30 dak.	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre 40 dak.	AO 7 (mg/l) T. Atık su filtre 60 dak.
485	18,5	18,9	18,2	19,1	18,7	18,1
310	9,8	10,1	9,8	10,5	10,1	10,0
303	10,1	10,4	10,1	10,8	10,4	10,3

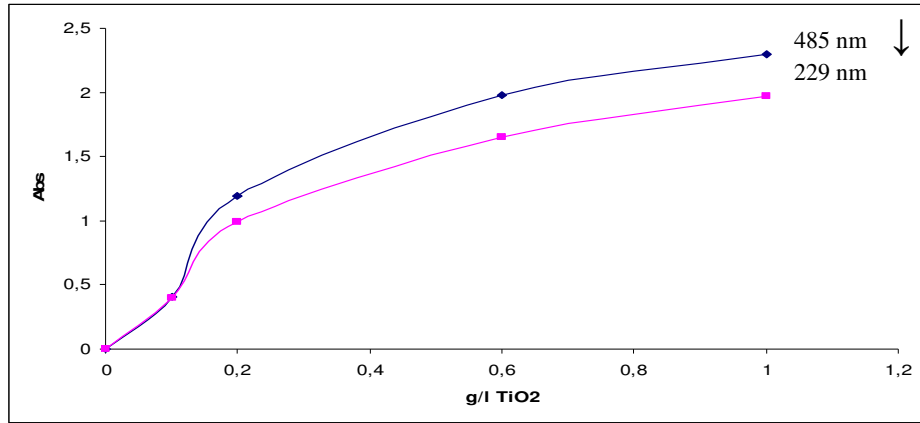
3.1.4.3. Katalizör miktarı

Boyar maddeye ilave edilen katalizör miktarı, spektrofotometrede absorbans ölçümünü etkiler.

İlk olarak 0,1–0,2–0,6–1 g/l titanyum dioksit sulu çözeltileri hazırlandı. 0,45 µm membran filtreden süzülükten sonra Şekil 3.1.4.3.1 de görüldüğü gibi UV spektrumu alındı ve 485 -229 nm de absorbans değişim grafiği çizildi (Şekil 3.1.4.3.2).

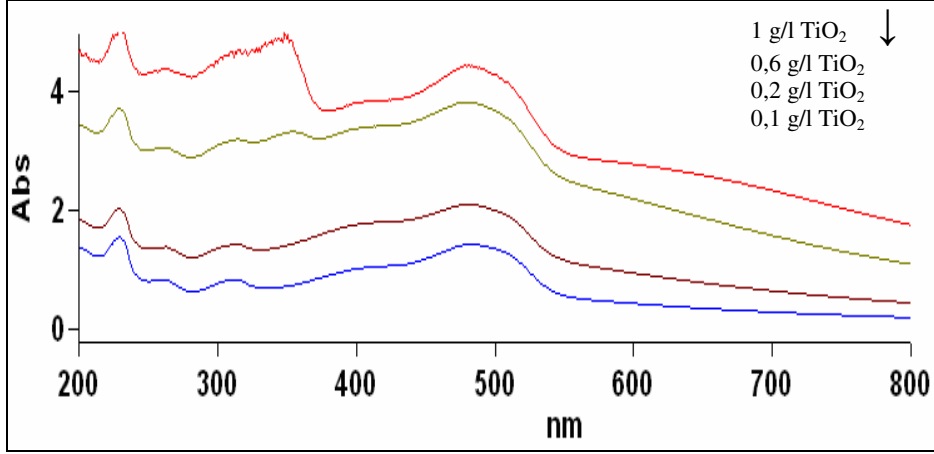


Şekil 3.1.4.3.1. Titanyum dioksit çözeltileri 0,45 µm membran filtreden süzildükten sonra UV-GB spektrumu



Şekil 3.1.4.3.2. Artan titanyum dioksit miktarına karşı absorbans grafiği

İkinci olarak, 20 mg/l Acid Orange 7 + 0,1–0,2–0,6–1 g/l TiO₂ çözeltileri hazırlandı. 0,45 µm membran filtreden süzildükten sonra UV spektrumu alındı (Şekil 3.1.4.3.3).



Şekil 3.1.4.3.3. 20 mg/l Acid Orange 7 + 0,1–0,2–0,6–1 g/l TiO₂ çözeltileri UV-GB spektrumu

Çizelge 3.1.4.3.1 de AO 7 Boyar maddeye katalizör ilave edildiğinde maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyundaki değişim ve absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.1.4.3.1. Katalizör ilave edildiğinde maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
20 mg/l AO7+ 0,1 g/l TiO ₂	483	1,4
20 mg/l AO7+ 0,2 g/l TiO ₂	481	2,1
20 mg/l AO7+ 0,6 g/l TiO ₂	480	3,8
20 mg/l AO7+ 1 g/l TiO ₂	478	4,5

3.2. Güneş Işığı Altında Acid Orange 7 Boyar Maddesi nin Reaksiyon Hız Sabinin Hesaplanması

3.2.1. Analitik sonuçların kalitesi

Hedef: Seçilen Azo boyar madde yapılarının UV-GB spektrofotometre ile kantitatif tayini.

Kesinlik; tekrarlanabilirlik.

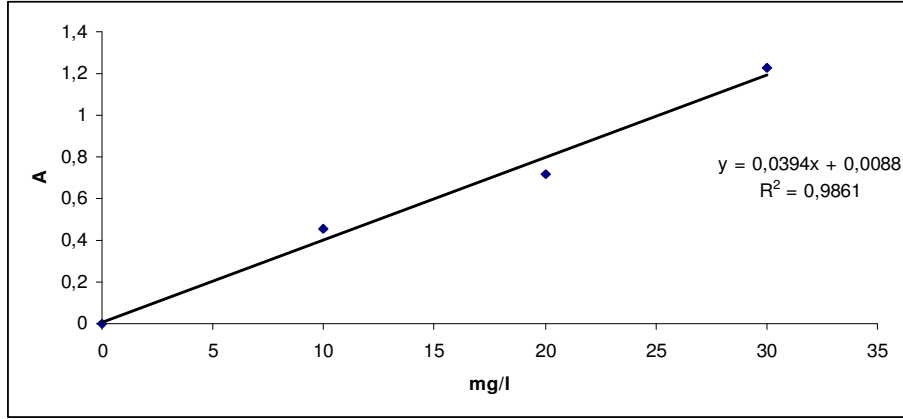
Çalışmalar aynı analist, aynı ekipman, aynı kimyasallar ve aynı laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2.1.1 de 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 (AO 7) boyar maddesinin 485 nm de ardışık okunan absorbans değerleri ve bağıl standart sapması hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.1.1. Aynı gün hazırlanan 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin UV-GB spektrofotometrede Absorbans değerleri

Acid Orange 7	Absorbans		
	10 mg/l	20 mg/l	30 mg/l
	0,455	0,715	1,228
	0,458	0,716	1,228
	0,457	0,716	1,228
	0,456	0,718	1,228
	0,457	0,716	1,228
	0,456	0,715	1,228
Ort.	0,457	0,716	1,228
Std. Sapma	0,0010	0,0011	0
% Bağıl Std. Sapma	0,2	0,2	0

Şekil 3.2.1.1 de 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 boyar maddesinin 485 nm de ardışık okunan absorbans değerlerinin ortalaması kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



Şekil 3.2.1.1. Acid Orange 7 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği

UV-GB Spektrometrede AO7 için tayin edilebilen en küçük sınır değer (LOD) ve tayin edilebilen en küçük miktar (LOQ) değeri hesaplanmıştır.

$$\text{LOD} = 3 \times \text{Standart sapma} / \text{Eğim} = 3 \times 0,0010 / 0,0394 = 0,1 \text{ mg/l}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \text{Standart sapma} / \text{Eğim} = 10 \times 0,0010 / 0,0394 = 0,3 \text{ mg/l}$$

Deneyler en az üç kez tekrar edilmiş. Bu üç tekrardan en az biri farklı günde yeni hazırlanmış çözeltiler ile yapılmıştır.

Çizelge 3.2.1.2 de Farklı günlerde hazırlanan 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.2.1.2. Farklı günlerde hazırlanan 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin absorbans değerleri

AO 7 (mg/l)	1. gün Abs.	2. gün Abs.	3. gün Abs.	4. gün Abs.	Ort.	C (mg/l)	Std. Sapma
10	0,438	0,422	0,442	0,449	0,438	10,9	0,01
20	0,828	0,694	0,690	0,716	0,732	18,4	0,06
30	1,235	1,050	1,197	1,218	1,175	29,6	0,08

Şekil 3.2.1.2 de Lüksmetre ile yapılan ölçümlerde Bursa da 20.06.2007 tarihinde öğlen saatlerinde güneş ışık şiddeti ölçülmüştür. Ölçüm sonucu lux den w/m^2 ye çevrilmiştir. $1 \text{ lux} = 0,001496 \text{ w/m}^2$



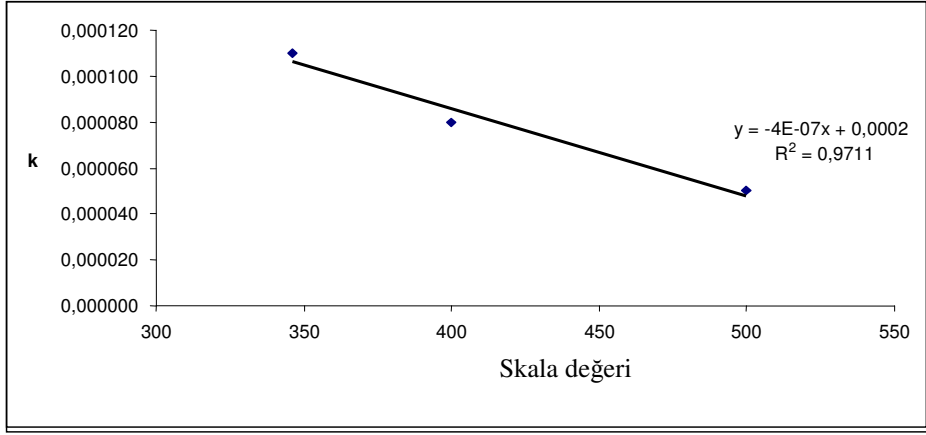
Şekil 3.2.1.2. Bursa da 20.06.2007 tarihinde öğlen saatlerinde güneş ışık şiddeti (sıcaklık 30 °C)

20 mg/l Acid Orange 7 boyar maddesi güneş simülatöründe 346–400 ve 500 w/m^2 ışık şiddetlerinde belli süreler ışılandıktan sonra $\ln Co/C$ ye karşı zaman grafikleri çizilmiştir. Grafik eğimlerinden reaksiyon hız sabiti (çizelge 3.2.1.3) bulunmuştur.

Çizelge 3.2.1.3. AO 7 boyar maddesinin farklı skala değerleri ile reaksiyon hız sabiti

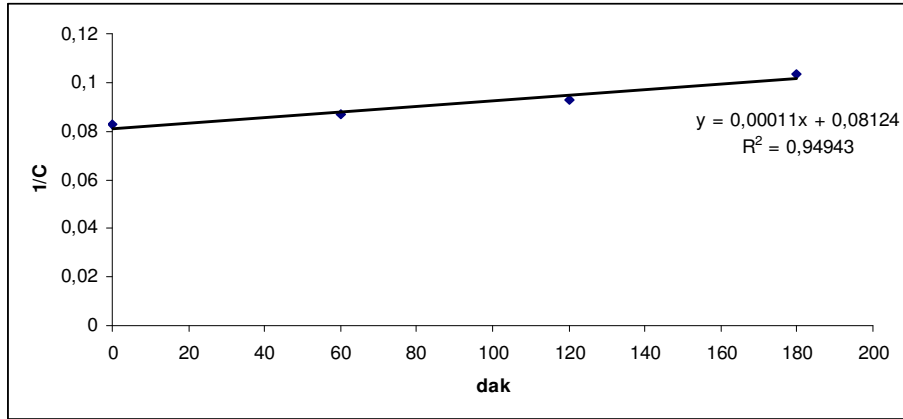
Skala değeri	k
346	0,00011
400	0,00008
500	0,00005

Şekil 3.2.1.3 de Güneş simülatöründe, ışık şiddeti skala değerlerine karşı k değerleri grafiğe çizilmiştir.



Şekil 3.2.1.3. AO 7 boyar maddesinin farklı skala değeri ile reaksiyon hız sabiti değişimi

Şekil 3.2.1.4 de gerçek güneş ışığında tekstil atık suyu belli süreler ışlandıktan sonra zamana karşı $1/C$ grafiği çizilmiştir.



Şekil 3.2.1.4. Tekstil atık suyunun $1/C$ ile zaman değişimi

Grafik eğimi= 0,00011

$$0,00011 = -4 \cdot 10^{-7} x + 0,0002$$

$$x = (0,00011 - 0,0002) / -4 \cdot 10^{-7}$$

$$x = 225 \text{ w/m}^2$$

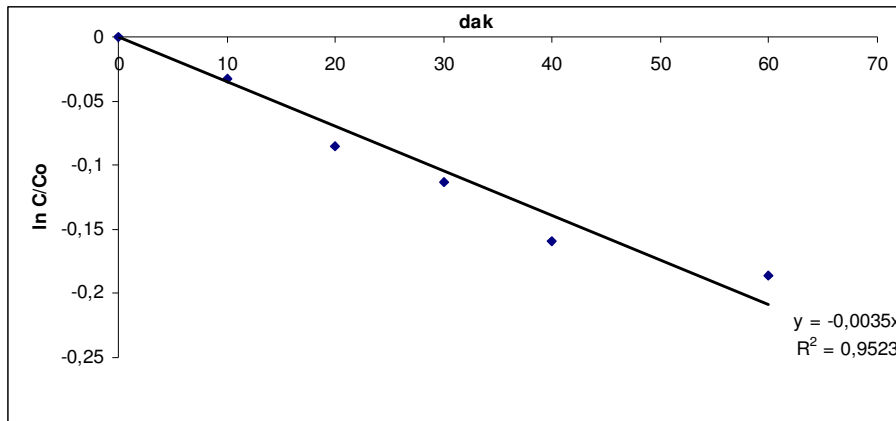
Çizelge 3.2.1.4 de Suntest XLS+ cihazında mevcut skala değerlerinin güneş ışık şiddetine (w/m^2) karşı gelen değerleri görülmektedir

Çizelge 3.2.1.4. Suntest XLS+ cihazında skala değerlerinin güneş ışık şiddetine (w/m^2) karşı gelen değerleri

Solar Simülatörde skala değeri	Işık Şiddeti (w/m^2)
250	163
346	225
450	293
550	358
650	423
750	488

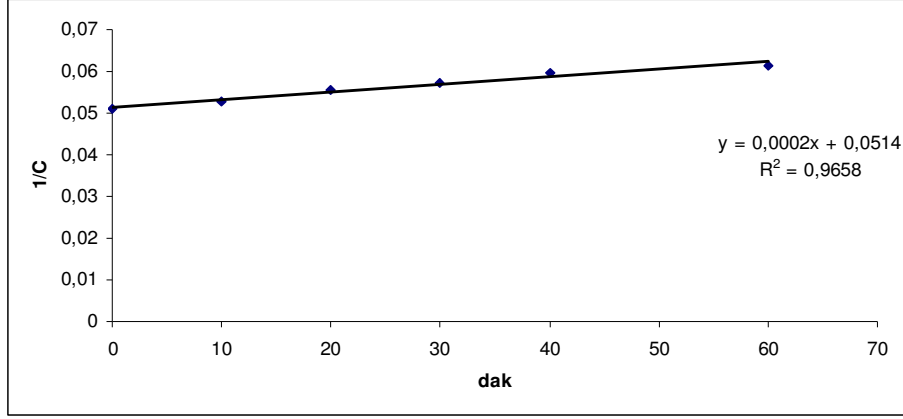
3.2.2. Acid orange 7 boyar maddesi reaksiyon mertebesi

Kinetik çalışmalar için önce 20 mg/l AO7 nin güneş ışığı simülatöründe (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–60 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri) ışınlanması sonucunda 485 nm de absorbans değerlerine karşı gelen konsantrasyon değerleri ile $\ln C/Co$ a karşı zaman değişimi incelendiğinde reaksiyon hız sabiti (0,0035) şekil 3.2.2.1. de hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.2.1. AO7 nin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi

Şekil 3.2.2.1. deki grafikte bazı noktaların sapmaları nedeni ile yukarıdaki yapılan çalışma $1/C$ ye karşı zaman değişimi için araştırılmış ve reaksiyon hız sabiti (0,00010) şekil 3.2.2.2. de hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.2.2. AO7 nin $1/C$ ile zaman değişimi

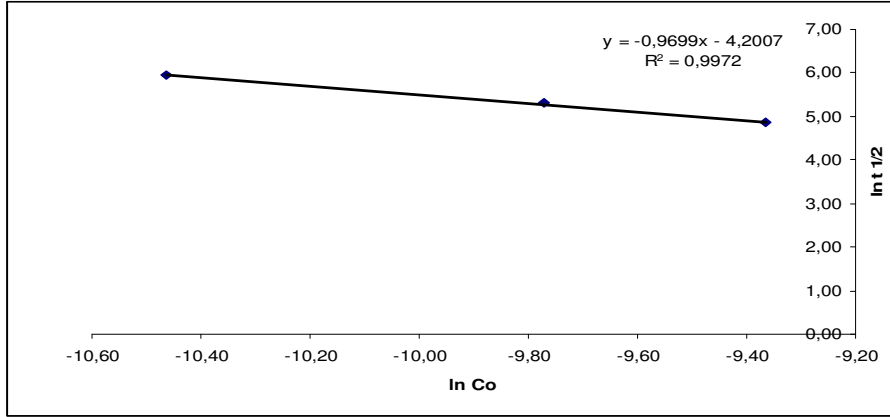
Bu iki grafikten de mertebe konusunda tereddütlerden ötürü reaksiyon mertebelerinin (n) tayin metotlarından Yarılanma süresi ve Van't Hoff metodu kullanılarak Acid Orange 7 boyar maddesi için reaksiyon mertebesi açıklanmaya çalışılmıştır.

Çizelge 3.2.2.1 ve Şekil 3.2.2.3 de Yarılanma süresi metodu kullanılarak reaksiyon mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.2.1. Farklı konsantrasyonda AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi metodu

Yarılanma süresi metodu: $n=1+0,97 =2$

mg/l	mol/l	ln Co	ln t _{1/2} =0,693/k
10	2,85714E-05	-10,5	5,93
20	5,71429E-05	-9,8	5,31
30	8,57143E-05	-9,4	4,86



Şekil 3.2.2.3. AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi metot grafiği (eğim =1-n)

Yarılanma süresi metodu kullanarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, ikinci merteye olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.2.2.2 de Van't Hoff metodu kullanılarak reaksiyon mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.2.2. Van't Hoff metodu

Van't Hoff Metodu n=2

AO 7 (mg/l)	Co (mol/l)	(-dA/dt)	ln Co	ln(-dA/dt)
10	2,8571E-05	0,0154	-10,5	-4,2
20	5,7143E-05	0,0473	-9,8	-3,1

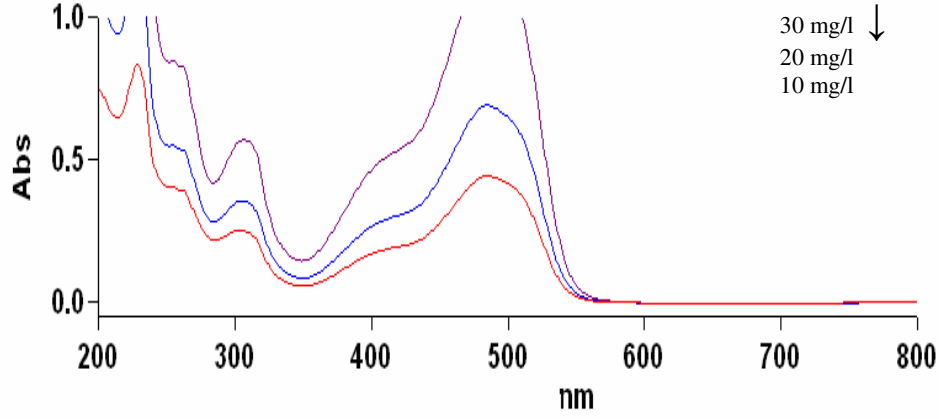
$$n = \frac{\ln[-dA/dt]_2 - \ln[-dA/dt]_1}{\ln[A]_2 - \ln[A]_1}$$

$$n = \frac{(-3,1 - (-4,2))}{(-9,8 - (-10,5))} = 1,6$$

Van't Hoff metodu kullanarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, ikinci merteye olarak bulunmuştur.

3.2.3. Acid orange 7 reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.2.3.1 de 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin UV-GB spektrumu görülmektedir.



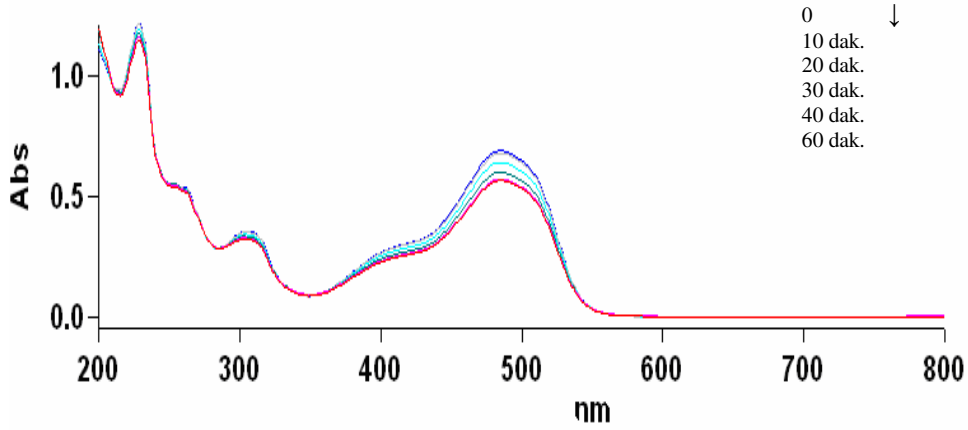
Şekil 3.2.3.1. Farklı konsantrasyonda AO 7 nin UV-GB spektrumu

Çizelge 3.2.3.1 de farklı günlerde hazırlanan 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 nin 485 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.2.3.1. Acid Orange 7 çözeltilerinin absorbans değerleri

AO 7 (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
10	0,438	0,422	0,442	0,449	0,438	0,01
20	0,828	0,694	0,690	0,716	0,732	0,06
30	1,235	1,050	1,197	1,218	1,175	0,08

Şekil 3.2.3.2 de 20 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–40–60 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.

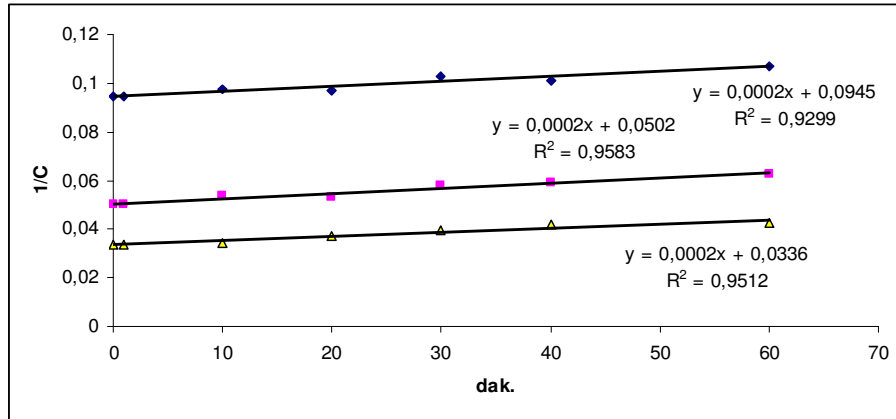


Şekil 3.2.3.2. 20 mg/l AO 7 çözeltilerinin güneş ışığı altında farklı sürelerde UV-GB spektrumu

20 mg/l AO 7 çözeltisinin güneş ışığı altında 60 dakika sonunda renk giderimi % 7 dir.

$$\text{Yüzde Renk Giderim} = 100 - [(\text{son konsantrasyon} / \text{Başlangıç konsantrasyon}) * 100]$$

Şekil 3.2.3.3 de 10–20–30 mg/l AO 7 çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır ($k_2 = kc/2$, 15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–60 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.2.3.3. Farklı konsantrasyonda AO 7 çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti

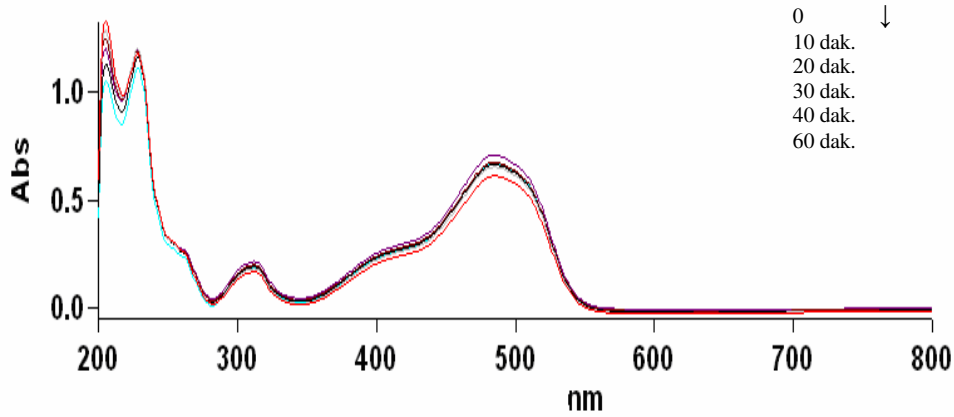
Çizelge 3.2.3.2 de 10–20–30 mg/l Acid Orange 7 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.3.2. Acid Orange 7 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

AO 7 (mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_2	k_2	k_2	ort	$t_{1/2}$ (dak)
10	15275,8	0,00010	0,00005	0,00010	0,00008	4,20E+08
20	13054,0	0,00010	0,00010	0,00015	0,00012	1,50E+08
30	13621,7	0,00010	0,00005	0,00010	0,00008	1,40E+08

3.2.4. Tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.2.4.1 de Acid Orange 7 boyar maddesi kullanılarak yapılan %3 lük boyama sonucunda elde edilen tekstil atık suyunun güneş ışığı altında (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–60 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri) 10–20–30–40–60 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.2.4.1. Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

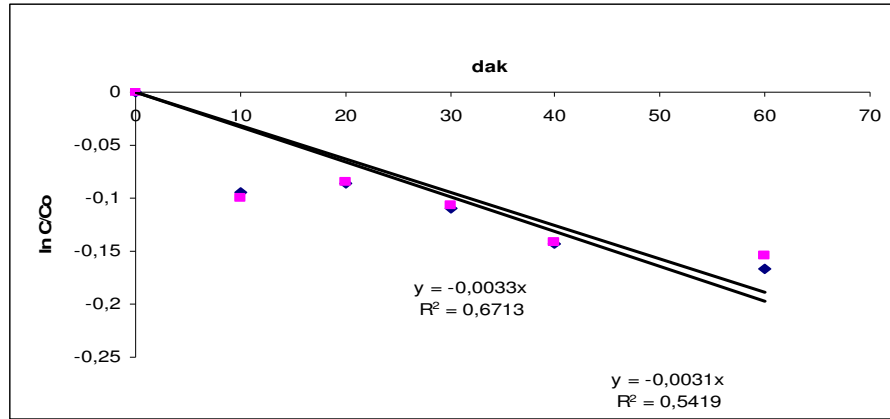
Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında 60 dakika sonunda renk giderimi % 15 tir.

Çizelge 3.2.4.1 de Acid Orange 7 boyar maddesi kullanılarak yapılan boyama sonucunda elde edilen atık suyun 485 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.2.4.1. Tekstil atık suyu absorbans değerleri

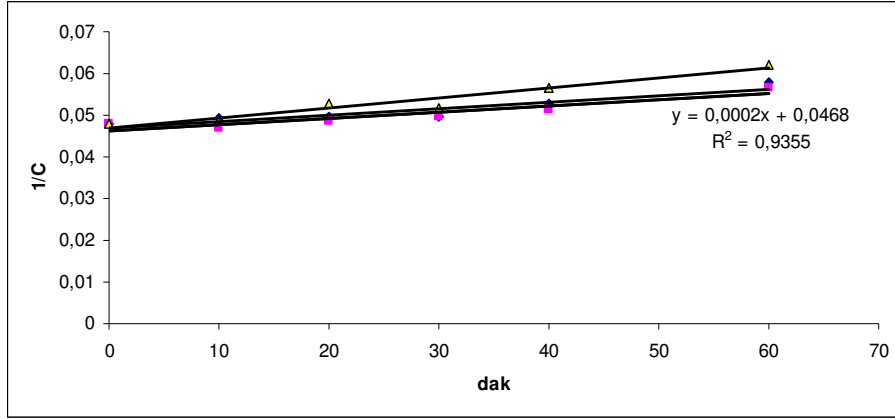
Tekstil atık su (AO7 mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Ort.	Std sapma
20,7 ($y=0,0387x$)	0,788	0,806	0,806	0,800	0,01

Kinetik çalışmalar için önce tekstil atık suyunun güneş ışığı simülatöründe (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–60 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri) ışınlanması sonucunda 485 nm de absorbans değerlerine karşı gelen konsantrasyon değerleri ile $\ln C/C_0$ a karşı zaman değişimi incelendiğinde reaksiyon hız sabiti (0,0033) şekil 3.2.4.2 de hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.4.2. Tekstil atık suyunun $\ln C/C_0$ ile zaman değişimi

Şekil 3.2.4.2 deki grafikte bazı noktaların sapmaları nedeni ile yukarıdaki yapılan çalışma $1/C$ ye karşı zaman değişimi araştırılmış ve reaksiyon hız sabiti (0,00010) şekil 3.2.4.3. de hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.4.3. Tekstil atık suyunun 1/C ile zaman değişimi

Bu iki grafik karşılaştırıldığında, grafik metoduna göre ikinci mertebe olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2.4.2 de Acid Orange 7 boyar maddesi kullanılarak yapılan boyama sonucunda elde edilen atık suyun güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

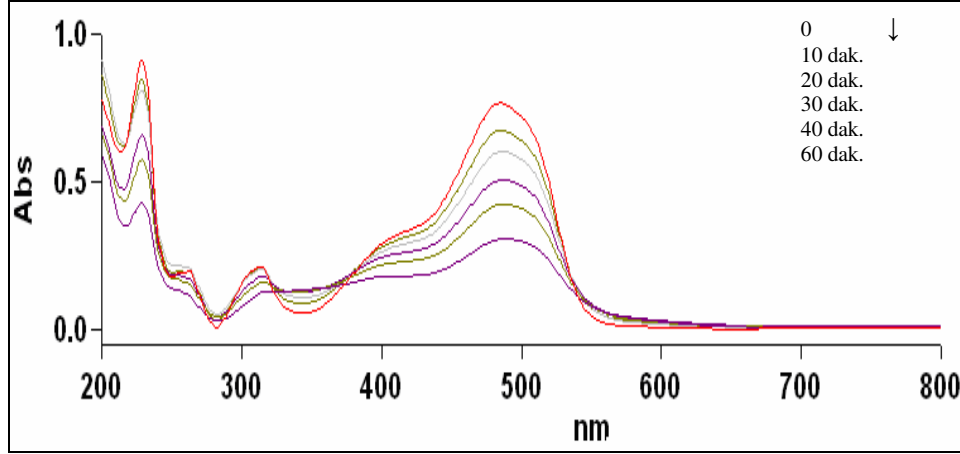
Çizelge 3.2.4.2. Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

Tekstil atık su (AO7 mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_2	k_2	k_2	ort	$t_{1/2}$ (dak)
20,7	13654,82	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	1,75E+08

3.2.5. TiO₂ ilaveli AO7 nin reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.2.5.1 de 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–40–60 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.

Çözeltilerin UV spektrumu alınırken şahit olarak 0,02 g/l TiO₂ su kullanıldı ve her ölçüm öncesi çözeltiler ve şahit 0,45 µm filtreden süzüldü.



Şekil 3.2.5.1. 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında farklı süreler sonunda UV-GB spektrumu

20 mg/l AO7 + 0,02 g/l TiO₂ çözeltisinin 60 dakika sonunda renk giderimi % 52 dir.

Çizelge 3.2.5.1 de 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin 485 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.2.5.1. 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri

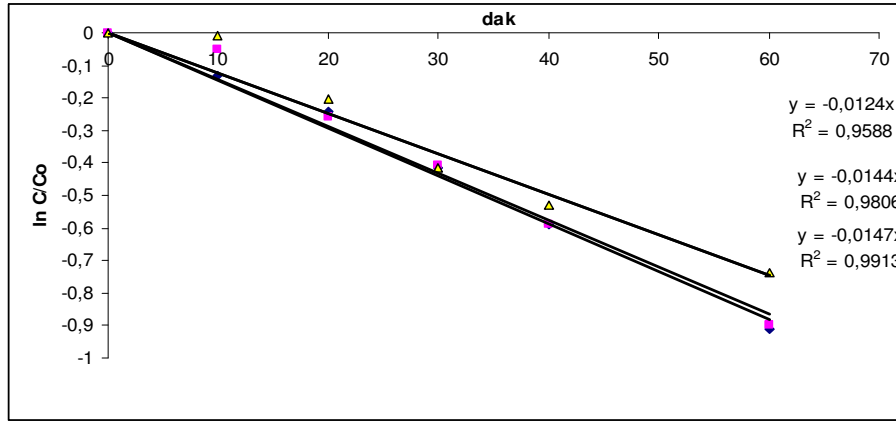
AO7+ 0,02 TiO ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
20	0,645	0,767	0,767	0,765	0,736	0,061

Çizelge 3.2.5.2 de 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.5.2. 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

AO7+ TiO ₂ (mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	k_1	ort	Std. sapma	$t_{1/2}$ (dak)
20	12889,7	0,0173	0,0147	0,0144	0,0124	0,0147	0,002	47

Şekil 3.2.5.2 de 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti k_1 (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–60 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri) hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.5.2. 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi

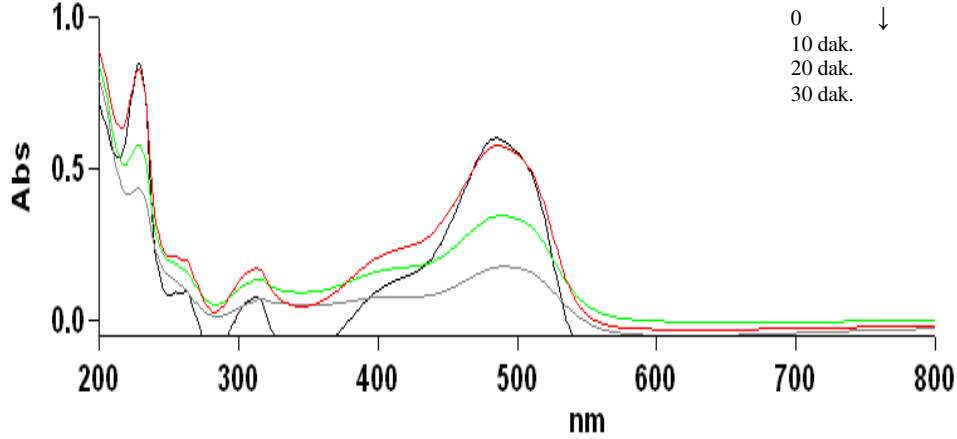
Çizelge 3.2.5.3 de 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerde güneş ışığı altında maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu değişimi görülmektedir.

Çizelge 3.2.5.3. Katalizör ilaveli çözeltilerde güneş ışığı altında maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu değişimi

Çözelti	Dalga Boyu	Absorbans
20 mg/l AO7	485 nm	0,732
20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂	485 nm	0,767
20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂ 10 dak	485 nm	0,675
20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂ 20 dak	486 nm	0,603
20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂ 30 dak	486 nm	0,507
20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂ 40 dak	487 nm	0,426
20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO ₂ 60 dak	488 nm	0,308

Şekil 3.2.5.3 de 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.

Çözeltilerin UV spektrumu alınırken şahit olarak 0,06 g/l TiO₂ su kullanıldı ve her ölçüm öncesi çözeltiler ve şahit 0,45 µm filtreden süzüldü.



Şekil 3.2.5.3. 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 30 dakika sonunda UV-GB spektrumu

20 mg/l AO7 + 0,06 g/l TiO₂ çözeltisinin 30 dakika sonunda renk giderimi % 66 dır.

Çizelge 3.2.5.4 de 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin 485 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.2.5.4. 20 mg/l AO7+ 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri

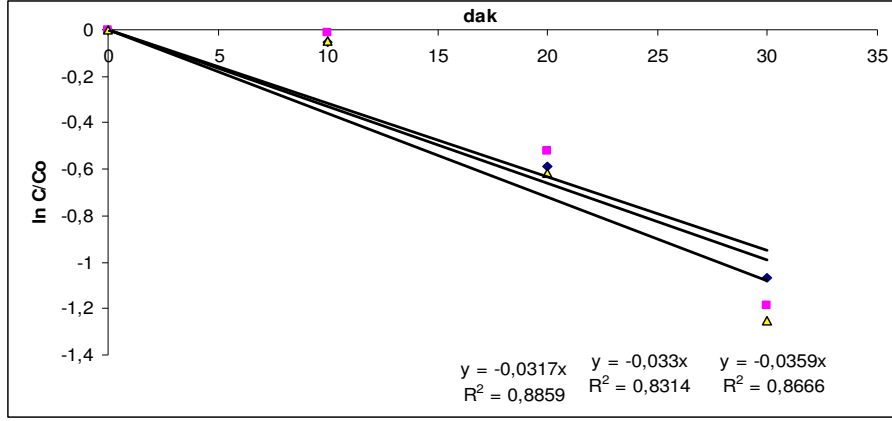
AO7+0,06 TiO ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Ort.	Std. sapma
16	0,601	0,584	0,6	0,595	0,010

Çizelge 3.2.5.5 de 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.5.5. 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

AO7+0,06 TiO ₂ (mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
16	13052,8	0,032	0,033	0,036	0,034	21

Şekil 3.2.5.5 de 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti k₁ (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–30 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri) hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.5.5. 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

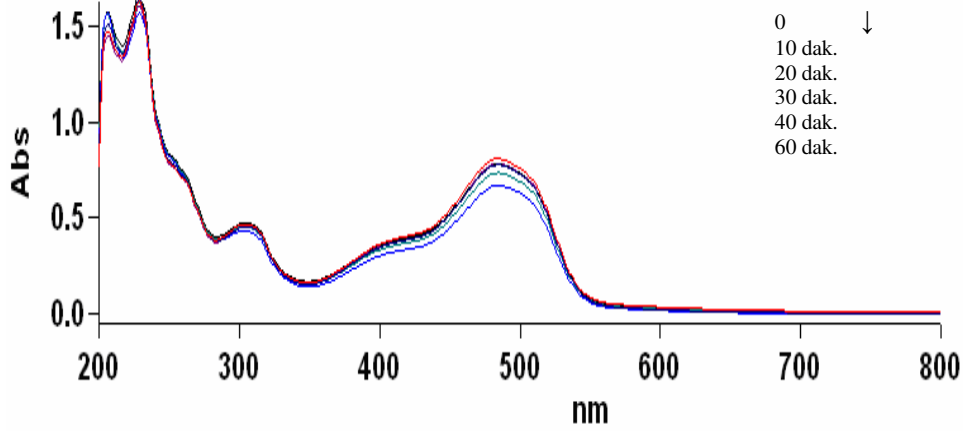
Çizelge 3.2.5.6 da 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerde güneş ışığı altında maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu değişimi görülmektedir.

Çizelge 3.2.5.6. 20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO₂ çözeltilerde güneş ışığı altında maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu değişimi

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
20 mg/l AO7	485	0,732
20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO ₂	485	0,584
20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO ₂ 10 dak	486	0,577
20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO ₂ 20 dak	488	0,346
20 mg/l AO7+ 0,06 g/l TiO ₂ 30 dak	490	0,178

3.2.6. TiO₂ ilaveli tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.2.6.1 de Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–40–60 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.2.6.1. Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

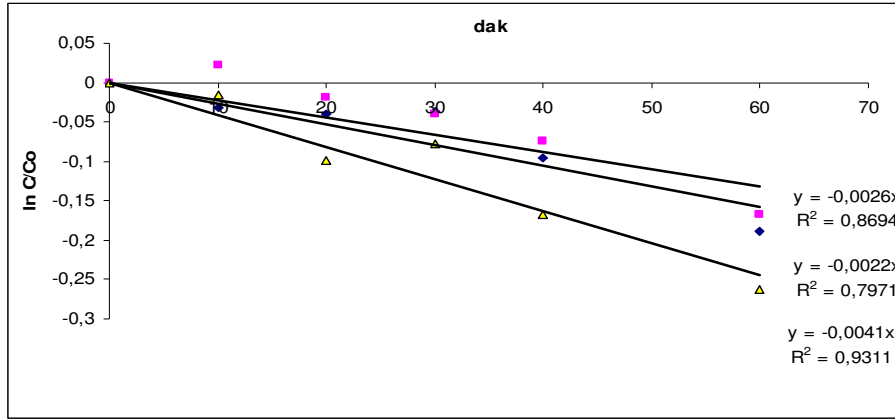
Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO₂ çözeltisinin 60 dakika sonunda renk giderimi % 15 dir.

Çizelge 3.2.6.1 de Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.2.6.1. Tekstil atık suyu 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri

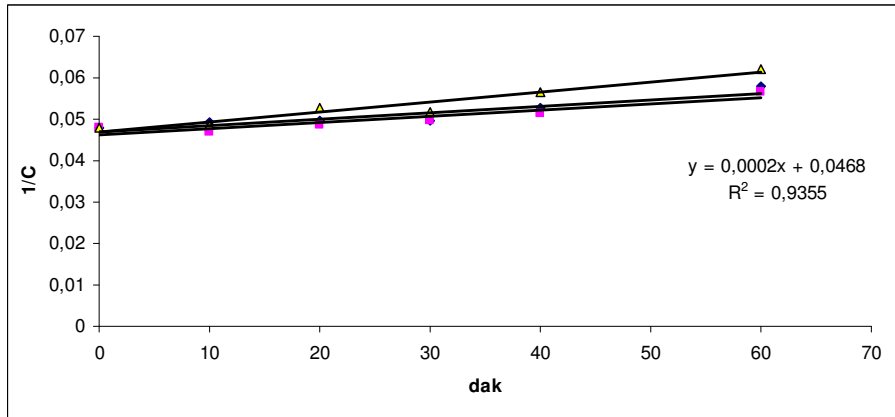
Tekstil atık su TiO ₂ (AO7 mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Ort.	Std sapma
20,9	0,809	0,806	0,807	0,807	0,0015

Şekil 3.2.6.2 de Tekstil atık suyu 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti k₁ (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–60 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri) hesaplamıştır. Grafikte görüldüğü üzere çok fazla sapmalar mevcut.



Şekil 3.2.6.2. Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

Şekil 3.2.6.3 de Tekstil atık suyu 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti k_2 (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–60 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri) hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.6.3. Tekstil atık suyu +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin 1/C ile zaman değişimi

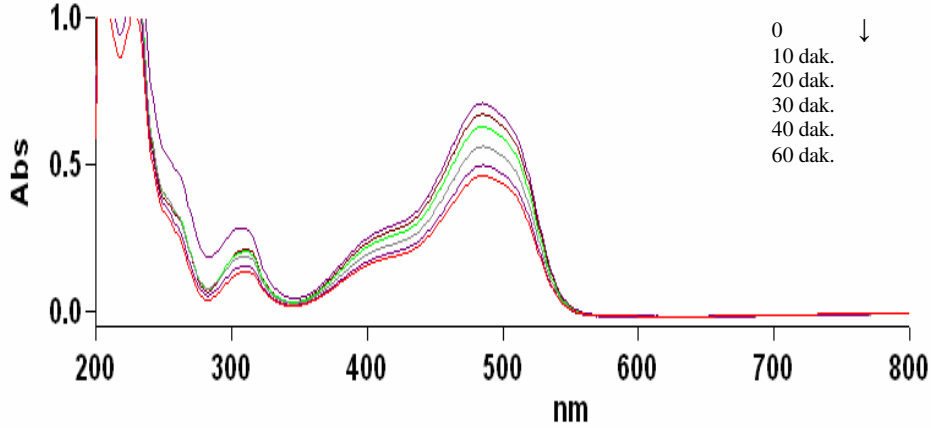
Çizelge 3.2.6.2 de Tekstil atık suyu 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.6.2. Tekstil atık suyu 0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_2), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

Tekstil atık su +0,02 g TiO ₂ (AO7 mg/l)	ϵ (A./cm.mol)	k_2	k_2	k_2	ort.	$t_{1/2}$ (dak)
20,9	13654,8	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	1,75E+08

3.2.7. (Ti,Sn)O₂ ilaveli tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.2.7.1. de (Ti,Sn)O₂ ilaveli Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında 10–20–30–40–60 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.2.7.1. Tekstil atık suyu + (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–40–60 dakika sonunda UV-GB spektrumu

Tekstil atık suyu + 0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin 60 dakika sonunda renk giderimi % 35 tir.

Çizelge 3.2.7.1 de Tekstil atık suyu + (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin 485 nm de absorbands değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.2.7.1. Tekstil atık suyu +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin absorbands değerleri

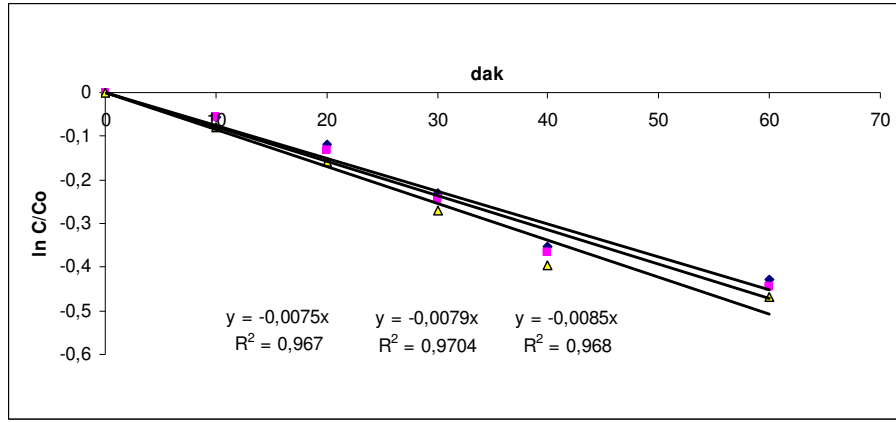
Tekstil Atık su+0,02 g (Ti,Sn)O ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
18,6	0,709	0,718	0,724	0,717	0,008

Çizelge 3.2.7.2 de Tekstil atık suyu +(Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2.7.2. Tekstil atık suyu +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

Atık su + 0,02 g (Ti,Sn)O ₂ (mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	Std. sapma	$t_{1/2}$ (dak)
18,6	13491,9	0,0075	0,0079	0,0085	0,0080	0,0005	87

Şekil 3.2.7.2 de Tekstil atık suyu+ 0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti k_1 (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–60 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri) hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.7.2. Tekstil atık suyu+ 0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.2.7.3. de AO 7 boyar maddesi kullanılarak hazırlanan çözeltilerin Reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrünün özeti verilmiştir.

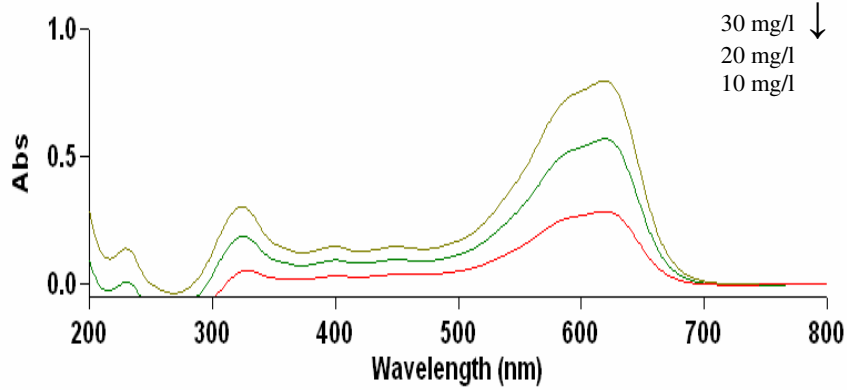
Çizelge 3.2.7.3. AO 7 çözeltilerin Reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrü

Örnek	k	$t_{1/2}$ (dak)
20 mg/l AO 7	0,00012	1,50E+08
Tekstil atık su	0,00010	1,75E+08
20 mg/l AO7+0,02 g TiO ₂	0,0147	47
20 mg/l AO7+0,06 g TiO ₂	0,034	21
Tekstil atık su +0,02 g TiO ₂	0,00010	1,75E+08
Tekstil Atık su+0,02 g (Ti,Sn)O ₂	0,008	87

3.3. Güneş Işığı Altında Acid Black 1 Boyar Maddesi nin Reaksiyon Hız Sabinin Hesaplanması

3.3.1. Acid black 1 boyar maddesi absorbans ölçümleri ve analitik sonuçların kalitesi

Şekil 3.3.1.1 de 10–20–30 mg/l Acid Black 1 (AB 1) çözeltilerinin UV-GB spektrumu görülmektedir.



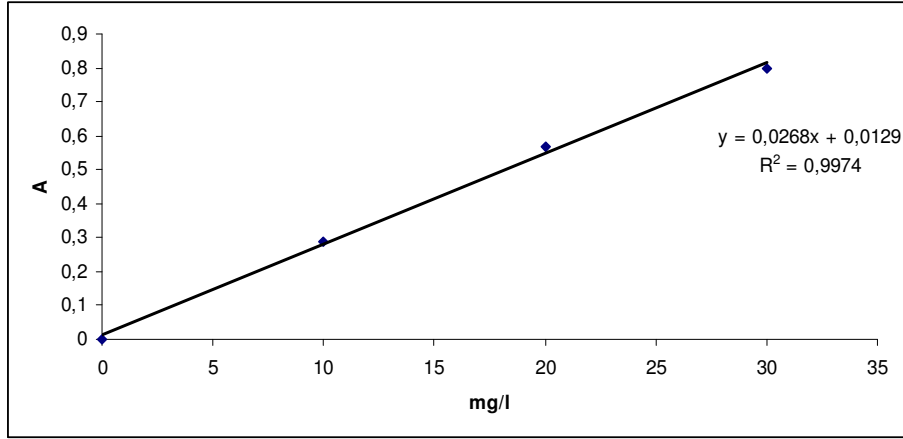
Şekil 3.3.1.1. Farklı konsantrasyonda Acid Black 1 çözeltilerinin UV-GB spektrumu

Çizelge 3.3.1.1. de Aynı gün hazırlanan farklı konsantrasyondaki Acid Black 1 boyar madde çözeltisinin UV-GB spektrofotometrede 619 nm de Absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.3.1.1. Farklı konsantrasyondaki Acid Black 1 boyar madde çözeltisinin UV-GB spektrofotometrede Absorbans değerleri

Acid Black 1	Absorbans		
	10 mg/l	20 mg/l	30 mg/l
	0,287	0,571	0,789
	0,289	0,568	0,801
	0,295	0,571	0,801
	0,289	0,571	0,802
	0,289	0,566	0,804
	0,290	0,569	0,800
ort	0,290	0,569	0,800
Std. Sapma	0,003	0,002	0,005
% Bağlı Std. Sapma	0,9	0,4	0,7

Şekil 3.3.1.2 de 10–20–30 mg/l Acid Black 1 boyar maddesinin 619 nm de ardışık okunan absorbans değerlerinin ortalaması kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



Şekil 3.3.1.2. Acid Black 1 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği

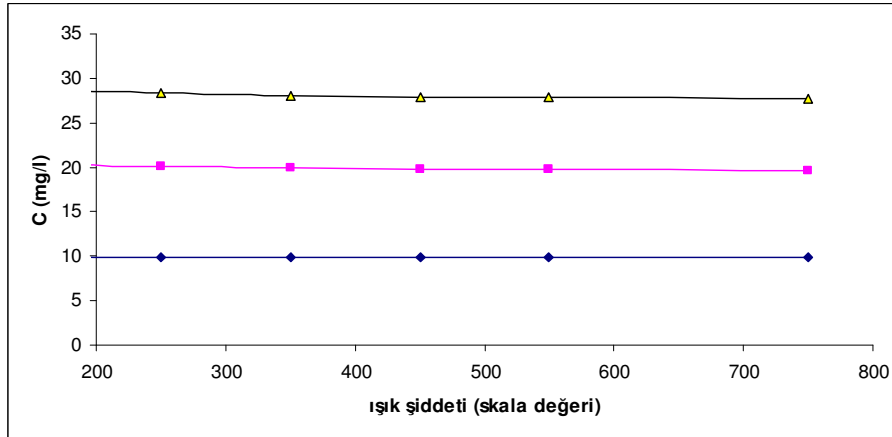
UV-GB Spektrometrede AB 1 için tayin edilebilen en küçük sınır değer (LOD) ve tayin edilebilen en küçük miktar (LOQ) değeri hesaplanmıştır.

$$\text{LOD} = 3 \times \text{Standart sapma} / \text{Eğim} = 3 \times 0,003 / 0,0268 = 0,3 \text{ mg/l}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \text{Standart sapma} / \text{Eğim} = 10 \times 0,003 / 0,0268 = 1,0 \text{ mg/l}$$

3.3.2. Işık şiddeti etkisi

Şekil 3.3.2.1 de 10–20 ve 30 mg/l Acid Black 1 çözeltileri 10 dakika 250–350–450–550–750 skala değerinde güneş ışığına maruz bırakılarak ışık şiddetinin etkisi incelendi. (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 10 dakika, ışık şiddeti 250–750 skala değeri).



Şekil 3.3.2.1. Farklı konsantrasyondaki AB 1 üzerine Güneş ışık şiddetinin etkisi

Çizelge 3.3.2.1 de 30 mg/l AB1 çözeltisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi verilmiştir.

Çizelge 3.3.2.1. 30 mg/l AB1 çözeltisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi

Skala değeri	30 mg/l AB1	% Değişim
0	29,26	0
250	28,28	3
350	28,10	4
450	27,85	5
550	27,84	5
750	27,66	6

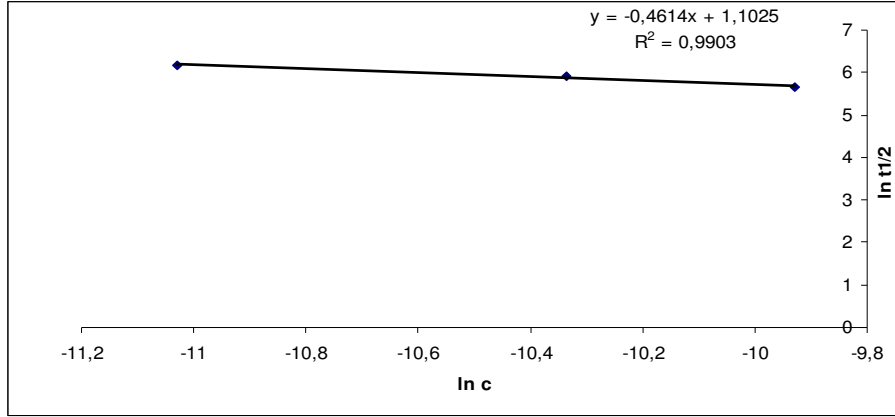
3.3.3. Acid black 1 boyar maddesi reaksiyon mertebesi

AB1 boyar maddesinin Reaksiyon hız sabiti hesaplanırken, Reaksiyon mertebelerinin (n) tayin metotlarından Grafik metodu, Yarılanma süresi (Çizelge, Şekil 4.4.3.1) ve Van't Hoff metodu (Çizelge 3.3.3.1) kullanılarak reaksiyonun mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.3.1. Farklı konsantrasyonda AB1 çözeltisi yarılanma süreleri

1-) Yarılanma süresi metodu: $n=1+0,46=1,46$

mg/l	mol/l	ln Co	ln t _{1/2} =0,693/k
10	1,62E-05	-11,02	6,18
20	3,25E-05	-10,33	5,89
30	4,87E-05	-9,90	5,67



Şekil 3.3.3.1. Farklı konsantrasyonda AB1 çözeltisi Yarılanma süresi metot grafiği

Yarılanma süresi metodu kullanarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, 1. mertebe olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.2.2.2 de Van't Hoff metodu kullanılarak reaksiyon mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.3.2. Van't Hoff metodu

2-) Van't Hoff Metodu n=1,5				
AB 1	Co (mol/l)	(-dA/dt)	ln Co	ln(-dA/dt)
(mg/l)				
10	1,62E-05	0,0125	-11	4,37
20	3,25E-05	0,0347	-10,3	3,35

$$n = \frac{\ln [-dA/dt]_2 - \ln [-dA/dt]_1}{\ln [A]_2 - \ln [A]_1}$$

$$n = \frac{(-3,35 - (-4,37))}{(-10,3 - (-11))} = 1,46$$

Van't Hoff metodu kullanarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, 1. mertebe olarak bulunmuştur.

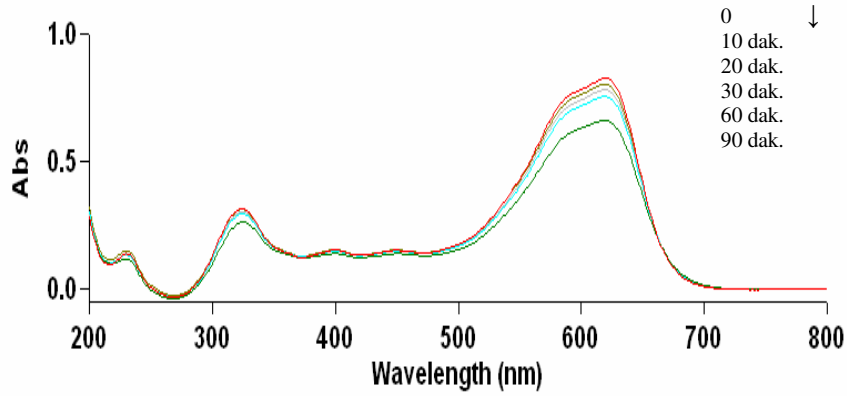
3.3.4. Acid black 1 boyar maddesi reaksiyon hız sabiti

Çizelge 3.3.4.1 de farklı günlerde hazırlanan 10–20–30 mg/l Acid Black 1 çözeltilerinin 619 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.3.4.1. Acid Black 1 çözeltilerinin absorbans değerleri

AB 1 (mg/l)	1. Gün Abs.	2. Gün Abs.	3. Gün Abs.	ort	Std. sapma
10	0,289	0,272	0,271	0,277	0,010
20	0,568	0,568	0,573	0,570	0,003
30	0,789	0,821	0,827	0,812	0,020

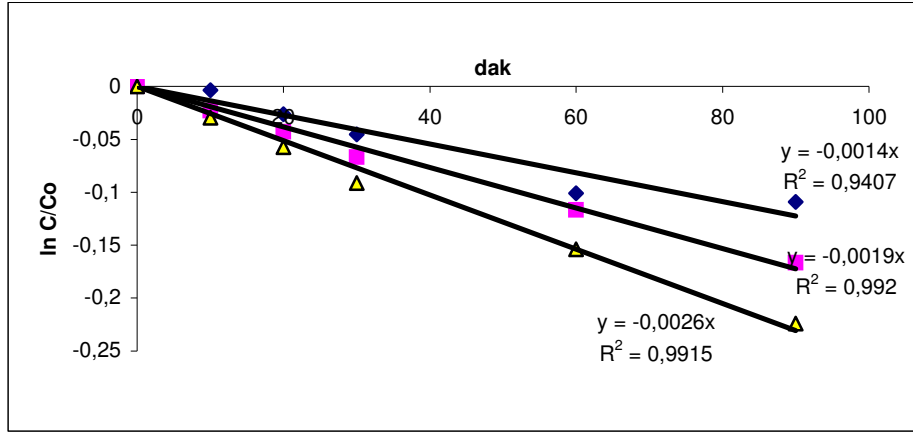
Şekil 3.3.4.1. de 30 mg/l Acid Black 1 çözeltisinin güneş ışığı altında 10–20–30–60–90 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.3.4.1. 30 mg/l Acid Black 1 çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

30 mg/l Acid Black 1 çözeltisinin 90 dakika sonunda renk giderimi % 21 dir.

Şekil 3.3.4.2. de 10–20–30 mg/l konsantrasyonda AB 1 çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.3.4.2. Farklı konsantrasyonda AB 1 çözeltilerinin $\ln C/Co$ ile zaman değişimi

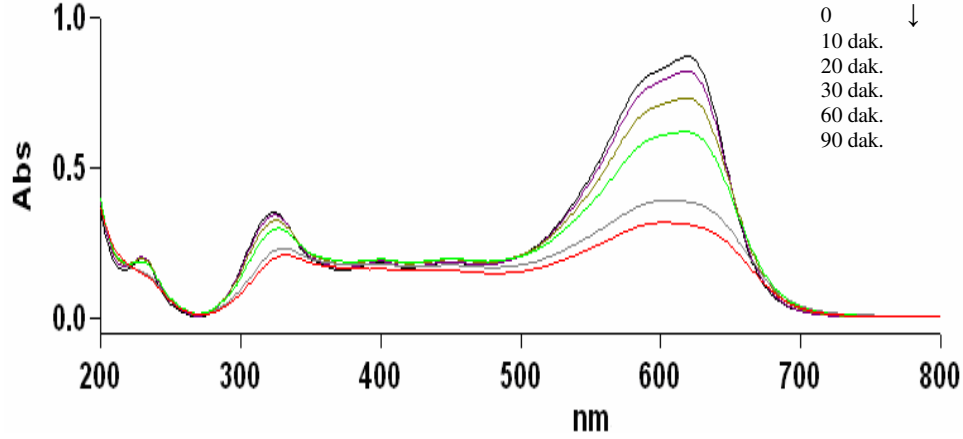
Çizelge 3.3.4.2 de 10–20–30 mg/l Acid Black 1 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.4.2. Acid Black 1 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

AB 1 (mg/l)	ϵ (A./cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
10	17083,7	0,0013	0,0016	0,0014	0,0014	483
20	17545,7	0,0020	0,0018	0,0019	0,0019	365
30	16679,9	0,0024	0,0022	0,0026	0,0024	289

3.3.5. TiO₂ ilaveli AB 1 in reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.3.5.1 de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–60–90 dakika sonunda 619 nm de UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.3.5.1. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

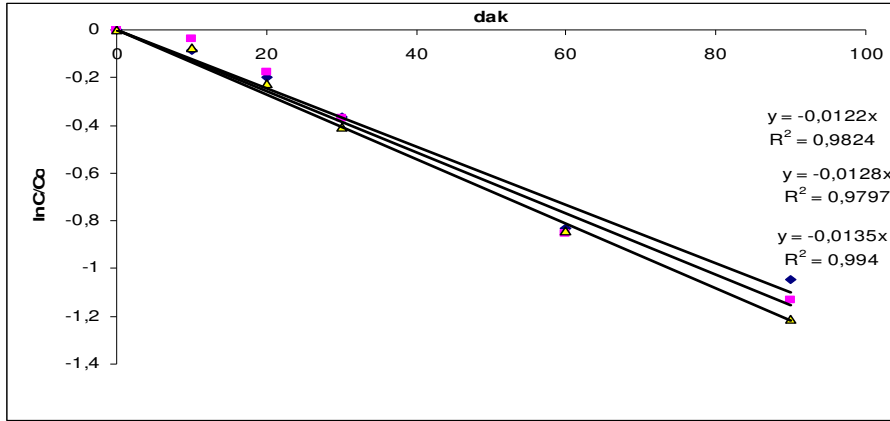
30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin 90 dakika sonunda renk giderimi % 68 dir.

Çizelge 3.3.5.1 de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.3.5.1. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri

AB1 + 0,02g TiO ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
32	0,871	0,913	0,899	0,894	0,021

Şekil 3.3.5.2. de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.3.5.2. 30 mg/l AB 1+0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.3.5.2 de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.5.2. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

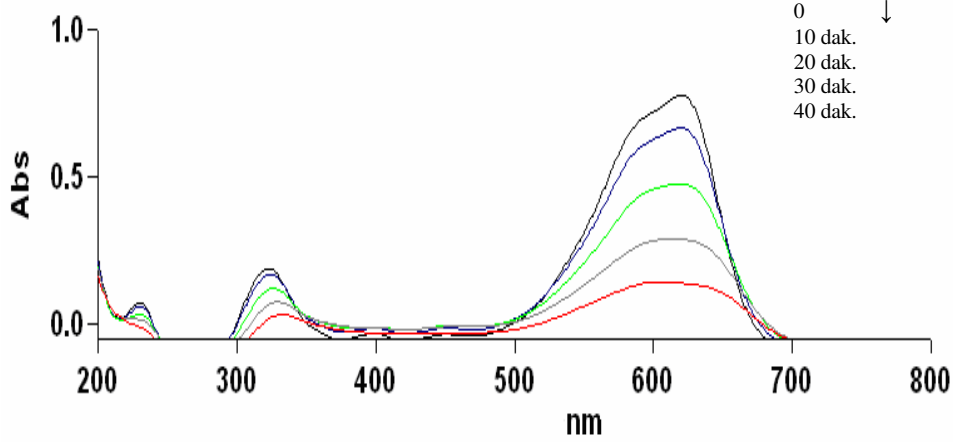
AB 1 +0,02g TiO ₂ (mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
32	17215,9	0,0122	0,0128	0,0135	0,0128	54

Çizelge 3.3.5.3 de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3.5.3. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
30 mg/l AB 1	619	0,812
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l TiO ₂	619	0,894
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l TiO ₂ 10 dak	618	0,860
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l TiO ₂ 20 dak	618	0,748
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l TiO ₂ 30 dak	618	0,619
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l TiO ₂ 60 dak	612	0,385
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l TiO ₂ 90 dak	603	0,295

Şekil 3.3.5.3 de 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–40 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.3.5.3. 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

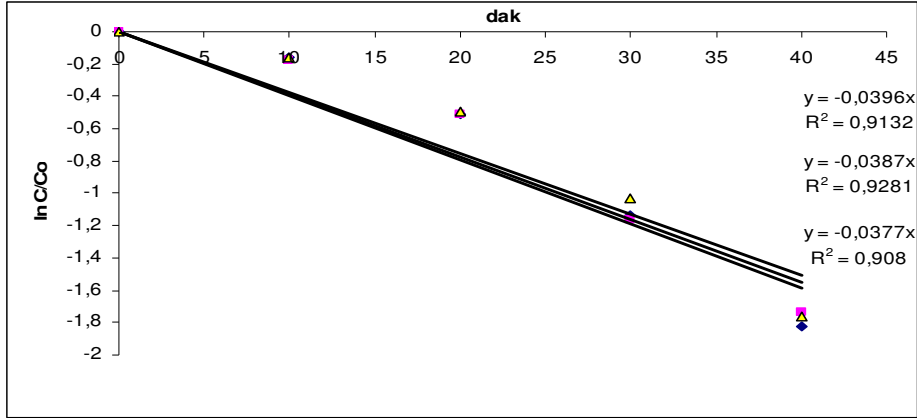
30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltisinin 40 dakika sonunda renk giderimi % 83 tür.

Çizelge 3.3.5.4 de 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.3.5.4. 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri

AB +0,06g TiO ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
28	0,778	0,787	0,780	0,782	0,005

Şekil 3.3.5.4. de 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.3.5.4. 30 mg/l AB 1+0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.3.5.5 de 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.5.5. 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

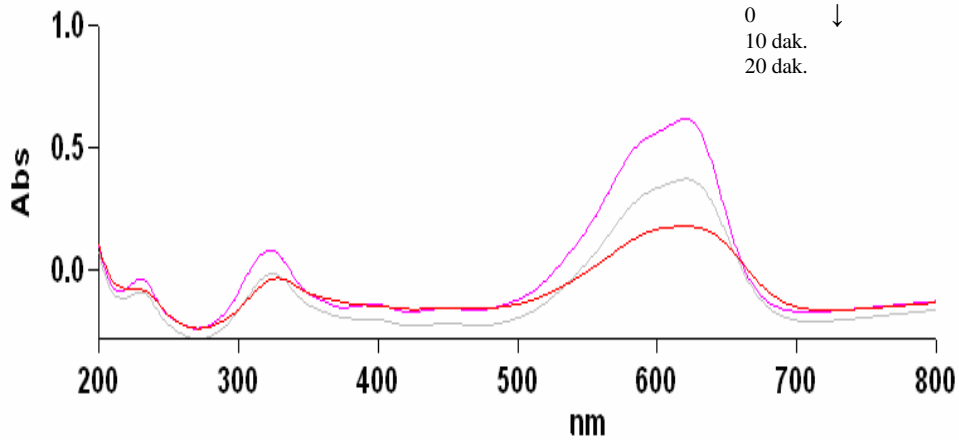
AB 1 +0,06g TiO ₂ (mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
28	17196,7	0,0396	0,0387	0,0377	0,0387	18

Çizelge 3.3.5.6 da 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3.5.6 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l TiO₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
30 mg/l AB 1	619	0,812
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l TiO ₂	619	0,782
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l TiO ₂ 10 dak	619	0,666
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l TiO ₂ 20 dak	619	0,477
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l TiO ₂ 30 dak	612	0,279
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l TiO ₂ 40 dak	606	0,134

Şekil 3.3.5.6 da 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.3.5.6. 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

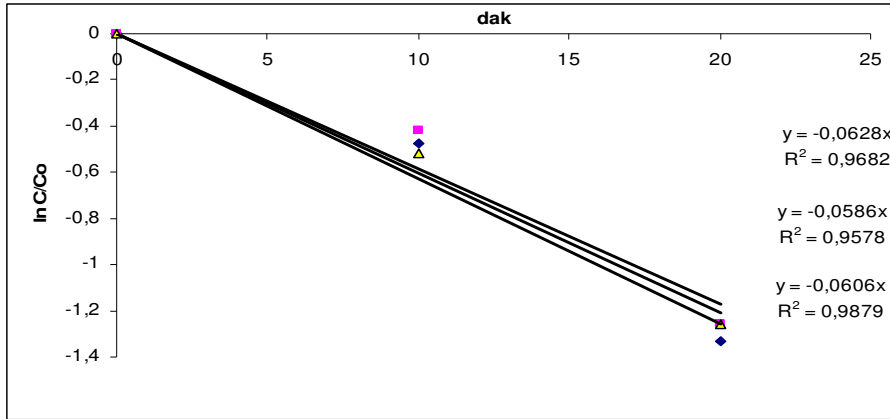
30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltisinin 20 dakika sonunda renk giderimi % 74 tür.

Çizelge 3.3.5.7 de 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.3.5.7. 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin absorbans değerleri

AB 1 + 0,1 g TiO ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
23	0,621	0,618	0,621	0,620	0,002

Şekil 3.3.5.7. de 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.3.5.7. 30 mg/l AB 1+0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.3.5.8 de 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.5.8. 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

AB 1 +0,1g TiO ₂ (mg/l)	ϵ (A./cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
23	16605,2	0,063	0,059	0,061	0,061	11

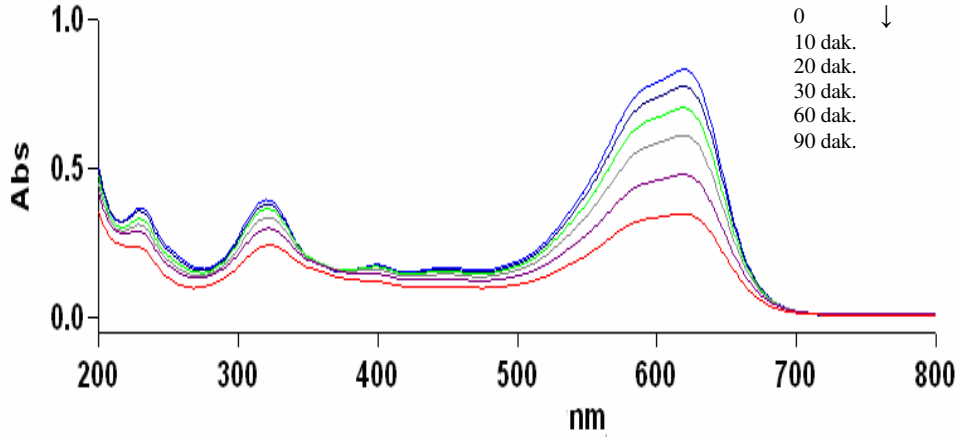
Çizelge 3.3.5.9 da 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3.5.9 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l TiO₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
30 mg/l AB 1	619	0,812
30 mg/l AB 1+ 0,1 g/l TiO ₂	619	0,621
30 mg/l AB 1+ 0,1 g/l TiO ₂ 10 dak	619	0,408
30 mg/l AB 1+ 0,1 g/l TiO ₂ 20 dak	619	0,177

3.3.6. (Ti,Sn)O₂ ilaveli AB1 in reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.3.6.1 de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–60–90 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.3.6.1. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

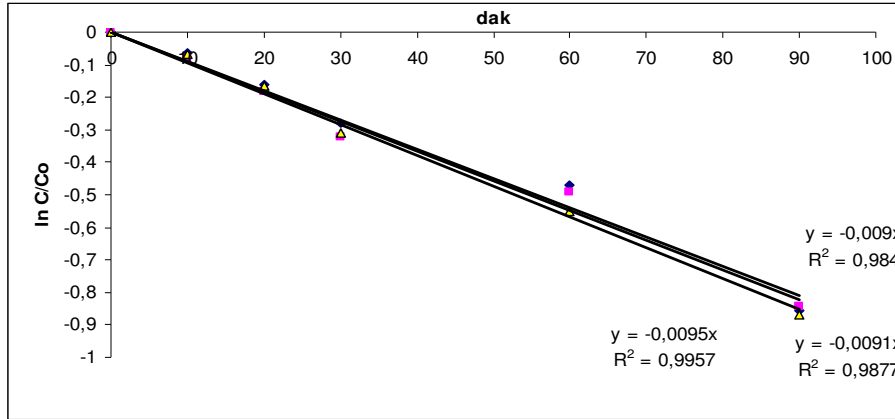
30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin 90 dakika sonunda renk giderimi % 58 dir.

Çizelge 3.3.6.1 de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.3.6.1. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin absorbans değerleri

AB +0,02g %3 Sn ⁴⁺ TiO ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
30	0,832	0,832	0,83	0,831	0,001

Şekil 3.3.6.2. de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.3.6.2. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.3.6.2 de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.6.2. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

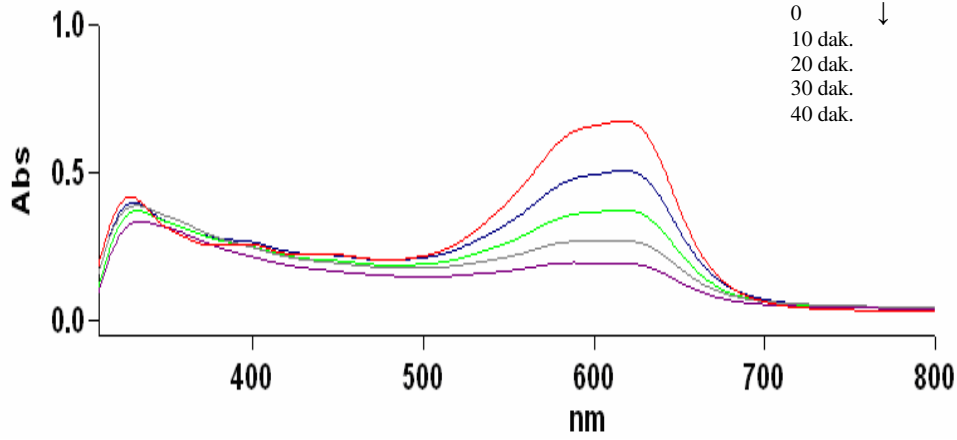
AB +0,02g (Ti,Sn)O ₂ mg/l	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
30	17070,0	0,009	0,0091	0,0095	0,0092	75

Çizelge 3.3.6.3 de 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3.6.3. 30 mg/l AB 1 +0,02 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
30 mg/l AB 1	619	0,812
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂	619	0,831
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ 10 dak	618	0,781
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ 20 dak	618	0,706
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ 30 dak	617	0,629
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ 60 dak	606	0,559
30 mg/l AB 1+ 0,02 g/l (Ti,Sn)O ₂ 90 dak	602	0,353

Şekil 3.3.6.3 de 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–40 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.3.6.3. 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin 40 dakika sonunda renk giderimi % 71 dir.

Çizelge 3.3.6.4 de 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.3.6.4 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin absorbans değerleri

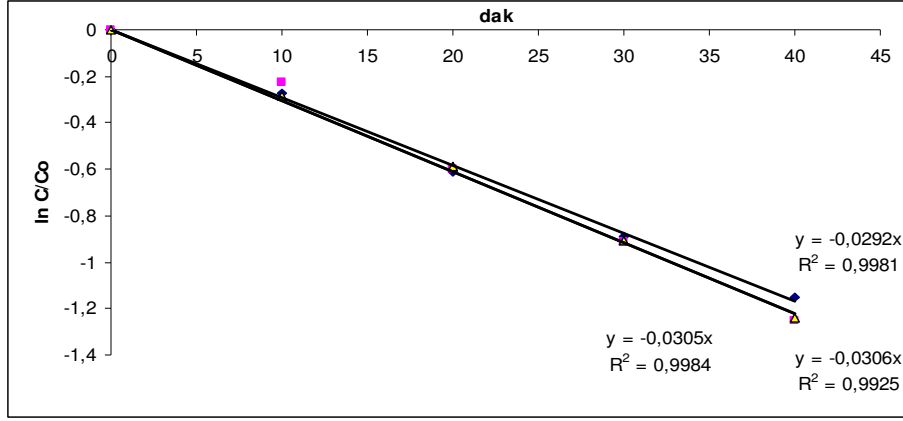
AB1+0,06g (Ti,Sn)O ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
24	0,668	0,678	0,676	0,674	0,005

Çizelge 3.3.6.5 de 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.6.5. 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

AB1+0,06g (Ti,Sn)O ₂ (mg/l)	ϵ (A./cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
24	17299,3	0,029	0,03	0,03	0,030	23

Şekil 3.3.6.4. de 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–40 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



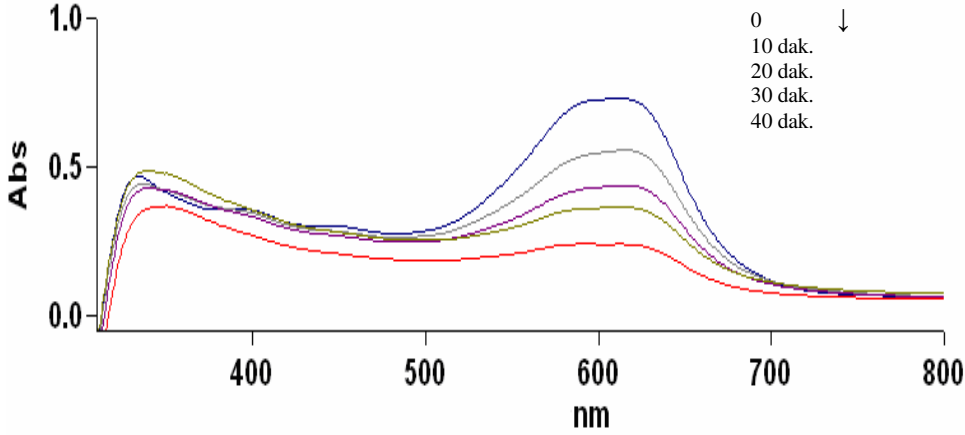
Şekil 3.3.6.4. 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.3.6.6 da 30 mg/l AB 1 +0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3.6.6. 30 mg/l AB 1 + 0,06 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
30 mg/l AB 1	619	0,812
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l (Ti,Sn)O ₂	617	0,674
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l (Ti,Sn)O ₂ 10 dak	617	0,514
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l (Ti,Sn)O ₂ 20 dak	616	0,366
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l (Ti,Sn)O ₂ 30 dak	615	0,278
30 mg/l AB 1+ 0,06 g/l (Ti,Sn)O ₂ 40 dak	588	0,216

Şekil 3.3.6.5 de 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında 10–20–30–40 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.3.6.5. 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin 40 dakika sonunda renk giderimi % 61 dir.

Çizelge 3.3.6.7 de 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin absorbands değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.3.6.7. 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin absorbands değerleri

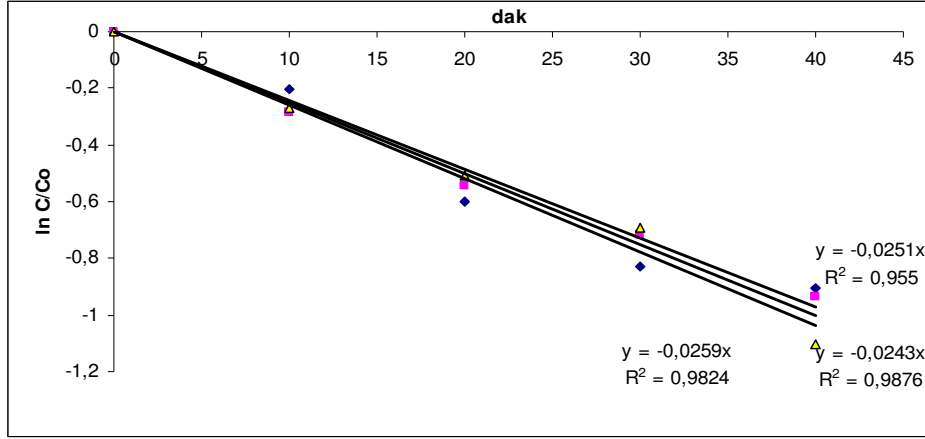
AB 1+0,1g (Ti,Sn)O ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	ort	Std. sapma
26	0,722	0,737	0,731	0,730	0,008

Çizelge 3.3.6.8 de 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.6.8. 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

AB1+0,1g (Ti,Sn)O ₂ (mg/l)	ϵ (A./cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
26	17295,4	0,0251	0,0243	0,0259	0,025	28

Şekil 3.3.6.6. da 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–40 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.3.6.6. 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.3.6.9 da 30 mg/l AB 1 +0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3.6.9. 30 mg/l AB 1 + 0,1 g/l (Ti,Sn)O₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyu ve Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
30 mg/l AB 1	619	0,812
30 mg/l AB 1+ 0,1 g/l (Ti,Sn)O ₂	613	0,730
30 mg/l AB 1+ 0,1 g/l (Ti,Sn)O ₂ 10 dak	615	0,549
30 mg/l AB 1+ 0,1 g/l (Ti,Sn)O ₂ 20 dak	616	0,423
30 mg/l AB 1+ 0,1 g/l (Ti,Sn)O ₂ 30 dak	616	0,356
30 mg/l AB 1+ 0,1 g/l (Ti,Sn)O ₂ 40 dak	612	0,286

Acid Black 1 boyar maddesi ile yapılan kinetik çalışmalar sonucu hesaplanan reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrü çizelge 3.3.6.10 da özetlenmiştir. AB 1 kullanılarak model tekstil atık suyu hazırlanmıştır. Ancak oluşan atık suyun 619 nm de ölçülen absorbans değeri 0,2 olduğundan tekstil atık suyu ile ilgili çalışma yapılamamıştır.

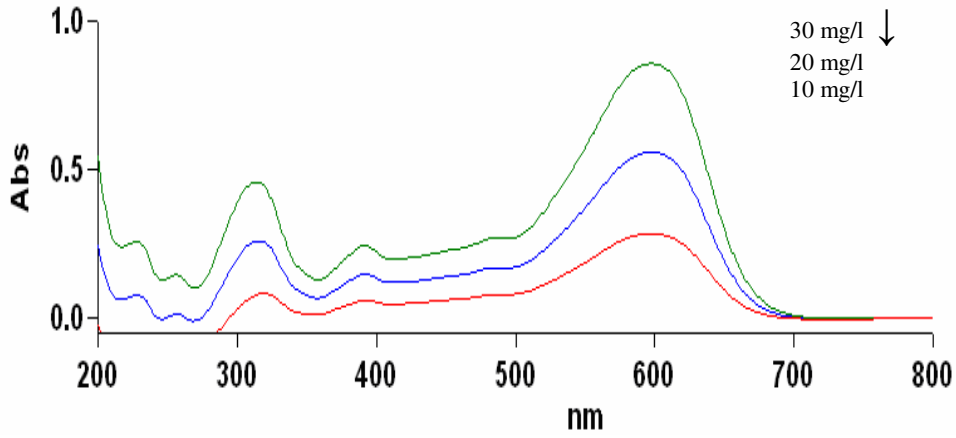
Çizelge 3.3.6.10. AB 1 boyar maddesi kullanılan çözeltilerin Reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrü

Örnek	k	$t_{1/2}$ (dak)
Acid Black 1	0,0024	289
AB 1+0,02 g TiO ₂	0,0128	54
AB 1+0,06 g TiO ₂	0,039	18
AB 1+0,1 g TiO ₂	0,061	11
AB 1+0,02 g (Ti,Sn)O ₂	0,0092	75
AB 1+0,06 g (Ti,Sn)O ₂	0,030	23
AB 1+0,1 g (Ti,Sn)O ₂	0,025	28

3.4. Güneş Işığı Altında Reaktif Black 5 Boyar Maddesi nin Reaksiyon Hız Sabinin Hesaplanması

3.4.1. Reaktif black 5 boyar maddesi absorbans ölçümleri ve analitik sonuçların kalitesi

Şekil 3.4.1.1 de 10–20–30 mg/l Reaktif Black 5 (RB 5) çözeltilerinin UV-GB spektrumu görülmektedir.



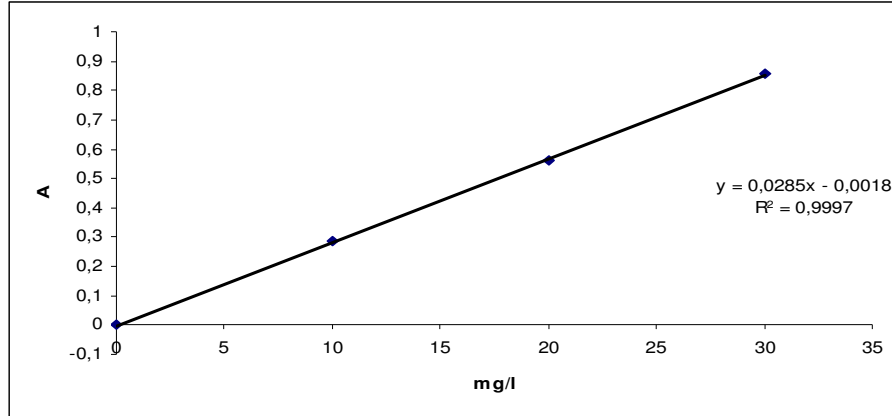
Şekil 3.4.1.1. Farklı konsantrasyonda Reaktif Black 5 çözeltilerinin UV-GB spektrumu

Çizelge 3.4.1.1. de Aynı gün hazırlanan farklı konsantrasyondaki Reaktif Black 5 boyar madde çözeltilerinin UV-GB spektrofotometrede 597 nm de Absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.4.1.1. Farklı konsantrasyondaki Reaktif Black 5 boyar madde çözeltisinin UV-GB spektrofotometrede Absorbans değerleri

Reaktif Black 5	Absorbans		
	10 mg/l	20 mg/l	30 mg/l
	0,284	0,558	0,856
	0,287	0,562	0,857
	0,284	0,56	0,856
	0,284	0,561	0,858
	0,284	0,56	0,856
	0,284	0,559	0,857
Ort.	0,285	0,560	0,857
Std. Sapma	0,001	0,001	0,001
% Bağıl Std. Sapma	0,43	0,25	0,10

Şekil 3.4.1.2 de 10–20–30 mg/l Reaktif Black 5 boyar maddesinin 597 nm de ardışık okunan absorbans değerlerinin ortalaması kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



Şekil 3.4.1.2. Reaktif Black 5 boyar maddesinin kalibrasyon grafiği

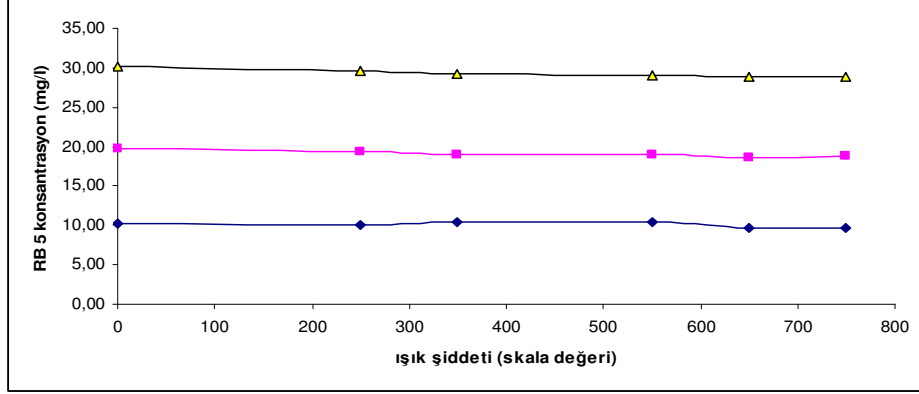
UV-GB Spektrometrede RB 5 için tayin edilebilen en küçük sınır değer (LOD) ve tayin edilebilen en küçük miktar (LOQ) değeri hesaplanmıştır.

$$\text{LOD} = 3 \times \text{Standart sapma} / \text{Eğim} = 3 \times 0,001 / 0,0285 = 0,2 \text{ mg/l}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \text{Standart sapma} / \text{Eğim} = 10 \times 0,001 / 0,0285 = 0,5 \text{ mg/l}$$

3.4.2. Işık şiddeti etkisi

Şekil 3.4.2.1 de 10–20 ve 30 mg/l Reaktif Black 5 çözeltileri 10 dakika 250–350–550–650–750 skala değerinde güneş ışığına maruz bırakılarak ışık şiddetinin etkisi incelendi. (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 10 dakika, ışık şiddeti 250–750 skala değeri).



Şekil 3.4.2.1. Farklı konsantrasyonda RB 5 boyar madde üzerine Güneş ışık şiddetinin etkisi

Çizelge 3.4.2.1 de 30 mg/l RB 5 çözeltisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi verilmiştir.

Çizelge 3.4.2.1. 30 mg/l RB 5 çözeltisinin ışık şiddeti ile yüzde değişimi

Skala değeri	30 mg/l RB 5	% Değişim
	30,14	0
250	29,62	2
350	29,20	3
550	29,09	3
650	28,92	4
750	28,92	4

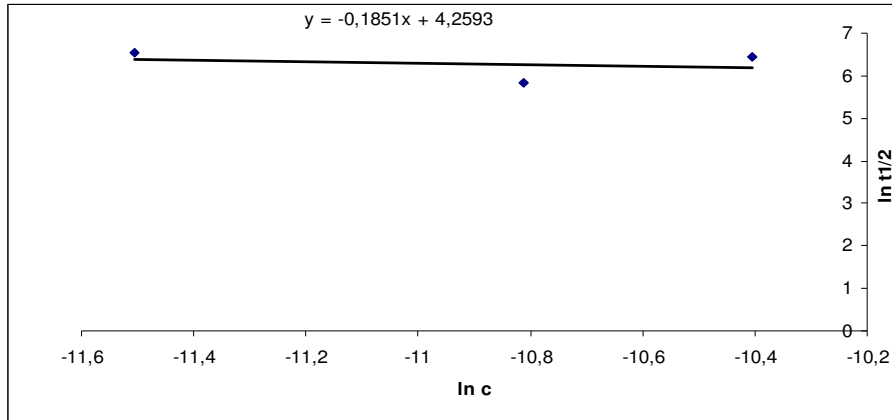
3.4.3. Reaktif black 5 boyar maddesi reaksiyon mertebesi

RB 5 boyar maddesinin Reaksiyon hız sabiti hesaplanırken, Reaksiyon mertebelerinin (n) tayin metotlarından Grafik metodu, Yarılanma süresi (Çizelge, Şekil 3.4.3.1) ve Van't Hoff metodu (Çizelge 3.4.3.1) kullanılarak reaksiyonun mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4.3.1. RB 5 yarılanma süresi metodu

1-) Yarılanma süresi metodu: n=1

mg/l	mol/l	ln Co	ln t _{1/2} = 0,693/k
10	1,01E-05	-11,5	6,54
20	2,02E-05	-10,83	5,85
30	3,02E-05	-10,4	6,45



Şekil 3.4.3.1. RB 5 çözeltisi Yarılanma süresi metot grafiği

Yarılanma süresi metodu kullanarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, 1. mertebe olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.2.2.2 de Van't Hoff metodu kullanılarak reaksiyon mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4.3.2. Van't Hoff metodu

2-) Van't Hoff Metodu n=1				
RB 5 (mg/l)	Co (mol/l)	(-dA/dt)	ln Co	ln(-dA/dt)
10	1,01E-05	0,0101	-11,5	-4,6
30	3,02E-05	0,0273	-10,4	-3,6

$$n = \ln [-dA/dt]_2 - \ln [-dA/dt]_1 / \ln [A]_2 - \ln [A]_1$$

$$n = (-3,6 - (-4,6)) / (-10,4 - (-11,5)) = 0,91$$

Van't Hoff metodu kullanılarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, 1. mertebe olarak bulunmuştur.

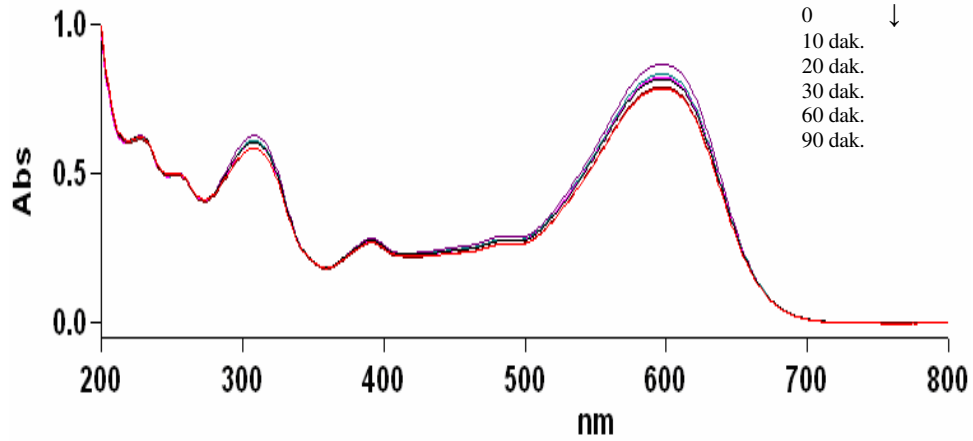
3.4.4. Reaktif black 5 boyar maddesi reaksiyon hız sabiti

Çizelge 3.4.4.1 de farklı günlerde hazırlanan 10–20–30 mg/l RB 5 çözeltilerinin 597 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.4.4.1. RB 5 çözeltilerinin absorbans değerleri

RB 5 (mg/l)	1. Gün Abs.	2. Gün Abs.	3. Gün Abs.	Ort.	Std. sapma
10	0,284	0,287	0,284	0,285	0,002
20	0,558	0,562	0,560	0,560	0,002
30	0,870	0,857	0,856	0,861	0,008

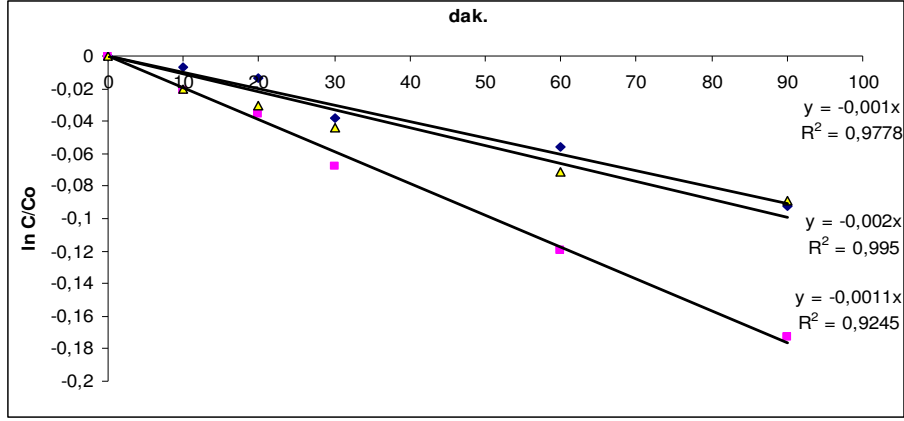
Şekil 3.4.4.1. de 30 mg/l RB 5 çözeltilisinin güneş ışığı altında 10–20–30–60–90 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.4.4.1. 30 mg/l RB 5 çözeltilisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

30 mg/l RB 5 çözeltilisinin güneş ışığı altında 90 dakika sonunda renk giderimi % 9 dur.

Şekil 3.4.4.2 de 10–20–30 mg/l konsantrasyonda RB 5 çözeltilerinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.4.4.2. Farklı konsantrasyonda RB 5 çözeltilerinin $\ln C/C_0$ ile zaman değişimi

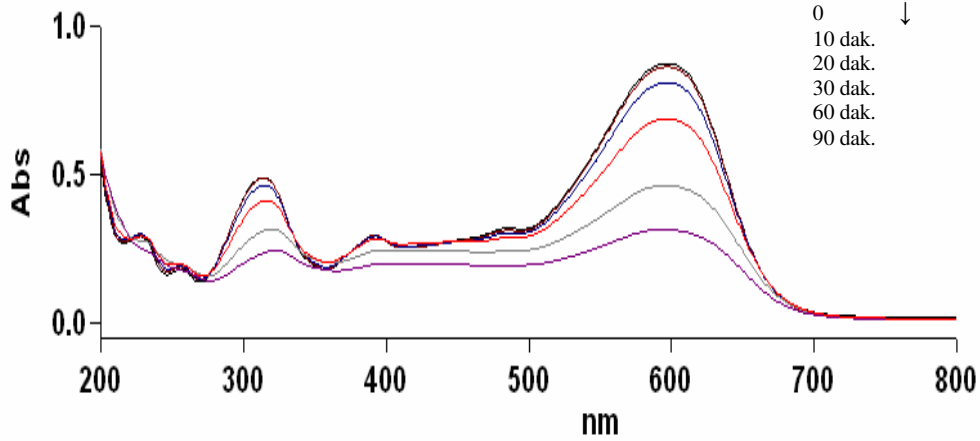
Çizelge 3.4.4.2 de 10–20–30 mg/l RB 5 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4.4.2. RB 5 çözeltilerinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

RB 5 (mg/l)	ϵ (A./cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
10	28500,0	0,0014	0,001	0,0012	0,0012	578
20	27860,7	0,0022	0,002	0,0023	0,0022	320
30	28509,9	0,0013	0,0011	0,0014	0,0013	547

3.4.5. TiO₂ ilaveli RB 5 in reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.4.5.1 de 30 mg/l Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında 10–20–30–60–90 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.4.5.1. 30 mg/l Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

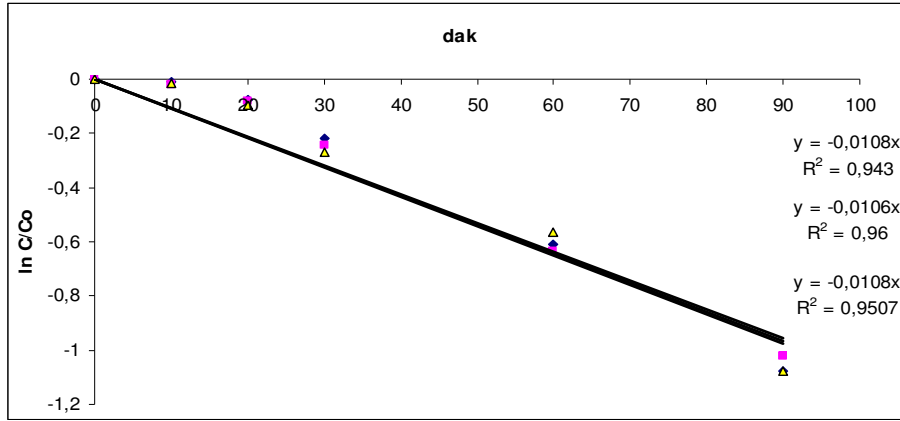
Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında 90 dakika sonunda renk giderimi % 66 dır.

Çizelge 3.4.5.1 de Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin 597 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.4.5.1. Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin absorbans değerleri

RB 5 + 0,02 g TiO ₂ (mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Ort.	Std sapma
30,7 (y=0,0284x)	0,874	0,886	0,880	0,880	0,006

Şekil 3.4.5.2 de Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.4.5.2. Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.4.5.2 de Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4.5.2. Reaktif Black 5 + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

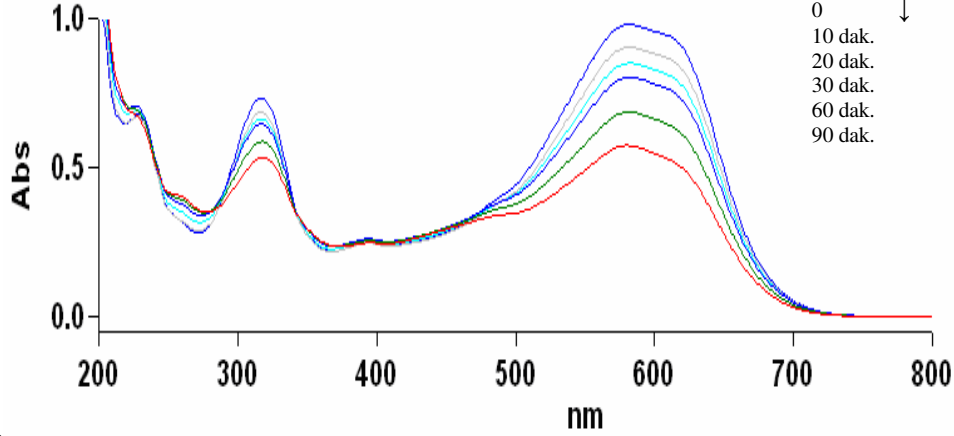
RB 5 + 0,02 g TiO ₂ (mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
30,7	28467,1	0,0108	0,0106	0,0108	0,0107	65

Çizelge 3.4.5.3. 30 mg/l RB 5 +0,02 g/l TiO₂ çözeltilerinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
30 mg/l RB 5	597	0,861
30 mg/l RB 5+ 0,02 g/l TiO ₂	597	0,880
30 mg/l RB 5+ 0,02 g/l TiO ₂ 10 dak	597	0,863
30 mg/l RB 5+ 0,02 g/l TiO ₂ 20 dak	597	0,810
30 mg/l RB 5+ 0,02 g/l TiO ₂ 30 dak	596	0,688
30 mg/l RB 5+ 0,02 g/l TiO ₂ 60 dak	595	0,465
30 mg/l RB 5+ 0,02 g/l TiO ₂ 90 dak	580	0,317

3.4.6. Tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.4.6.1 de Reaktif Black 5 boyar maddesi kullanılarak yapılan %6 lık boyama sonucunda elde edilen tekstil atık suyu 6 kat seyreltildikten sonra güneş ışığı altında 10–20–30–60–90 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.4.6.1. %6 Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

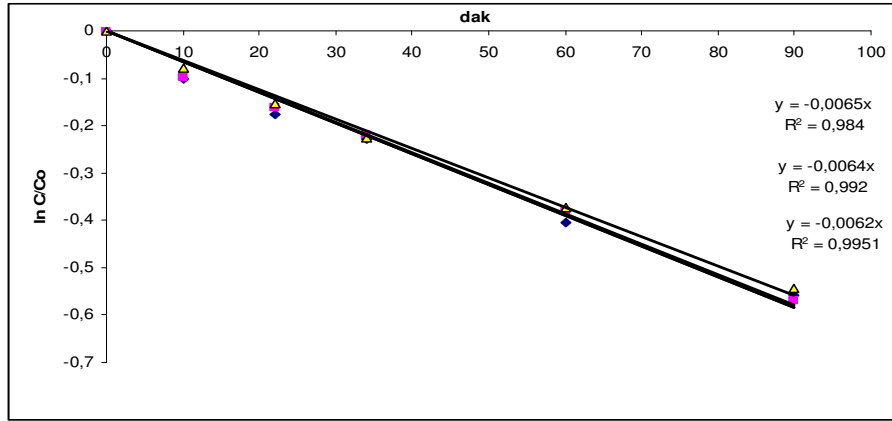
Tekstil atık suyun güneş ışığı altında 90 dakika sonunda renk giderimi % 42 dir.

Çizelge 3.4.6.1 de Reaktif Black 5 boyar maddesi kullanılarak yapılan boyama sonucunda elde edilen atık suyun 581 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.4.6.1. Tekstil atık suyunun absorbans değerleri

Tekstil atık su (RB5 mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Ort.	Std sapma
34,5 ($y=0,0284x$)	0,984	0,980	0,978	0,981	0,003

Şekil 3.4.6.2 de tekstil atık suyunun reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.4.6.2. Tekstil atık suyunun $\ln C/Co$ ile zaman değişimi

Çizelge 3.4.6.2 de Reaktif Black 5 boyar maddesi kullanılarak yapılan boyama sonucunda elde edilen atık suyun güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4.6.2. Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

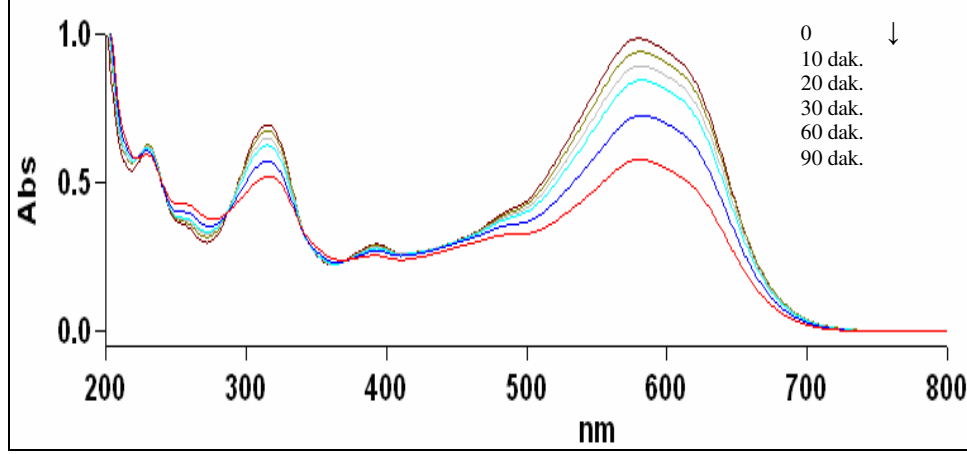
Tekstil atık su (RB 5 mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
34,5	28192,6	0,0065	0,0064	0,0062	0,0064	109

Çizelge 3.4.6.3. Tekstil atık suyunun güneş ışığı altında maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
Tekstil atık suyu	581	0,981
Tekstil atık suyunun 10 dak	582	0,902
Tekstil atık suyunun 20 dak	582	0,839
Tekstil atık suyunun 30 dak	582	0,797
Tekstil atık suyunun 60 dak	581	0,673
Tekstil atık suyunun 90 dak	580	0,582

3.4.7. TiO₂ ilaveli tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.4.7.1 de tekstil atık suyu + 0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında 10–20–30–60–90 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.4.7.1. Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

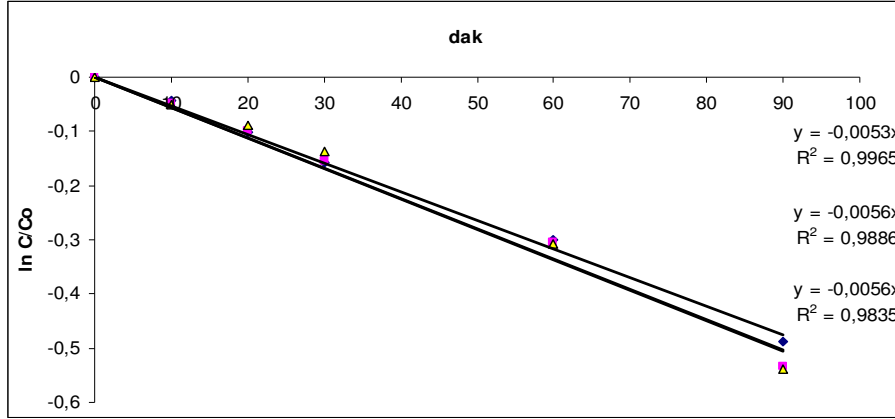
Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında 90 dakika sonunda renk giderimi % 42 dir.

Çizelge 3.4.7.1 de Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin 581 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.4.7.1. Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin absorbans değerleri

Tekstil atık su + 0,02 g TiO ₂ (RB5 mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Ort.	Std sapma
34,4 (y=0,0284x)	0,986	0,987	0,985	0,986	0,001

Şekil 3.4.7.2 de Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.4.7.2. Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.4.7.2 de Reaktif Black 5 boyar maddesi kullanılarak yapılan boyama sonucunda elde edilen Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4.7.2. Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

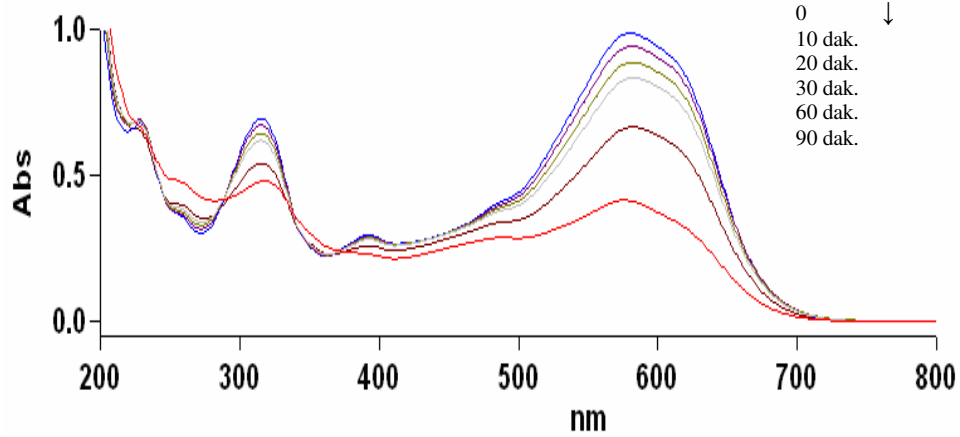
Tekstil atık su + 0,02 g TiO ₂ (RB5 mg/l)	ϵ (A./cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
34,4	28428,3	0,0053	0,0056	0,0056	0,0055	126

Çizelge 3.4.7.3. Tekstil atık suyu +0,02 g TiO₂ çözeltisinin maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
Tekstil atık suyu	581	0,981
T. atık suyu + 0,02 g TiO ₂	581	0,986
T. atık suyu + 0,02 g TiO ₂ 10 dak	581	0,940
T. atık suyu + 0,02 g TiO ₂ 20 dak	582	0,894
T. atık suyu +0,02 g TiO ₂ 30 dak	582	0,845
T. atık suyu+0,02 g TiO ₂ 60 dak	582	0,727
T. atık suyu+0,02 g TiO ₂ 90	580	0,578

3.4.8. (Ti,Sn)O₂ ilaveli tekstil atık suyu reaksiyon hız sabiti

Şekil 3.4.8.1 de tekstil atık suyu + 0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin güneş ışığı altında 10–20–30–60–90 dakika sonunda UV-GB spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.4.8.1. Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin güneş ışığı altında UV-GB spektrumu

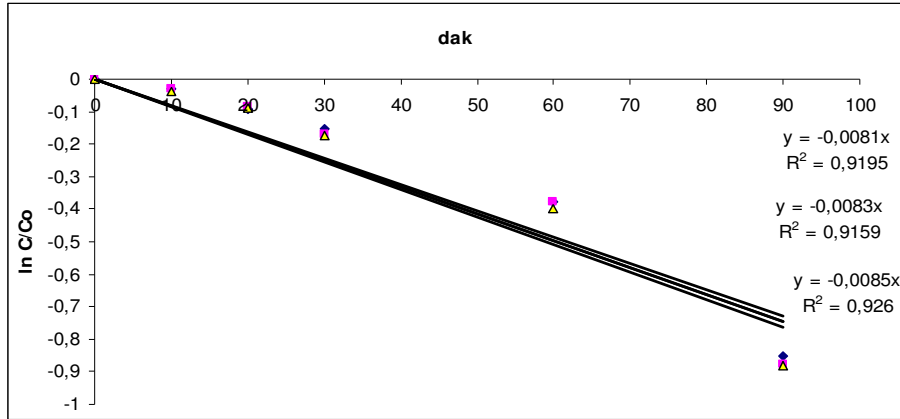
Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin güneş ışığı altında 90 dakika sonunda renk giderimi % 58 dir.

Çizelge 3.4.8.1 de Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin 581 nm de absorbans değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.4.8.1. Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin absorbans değerleri

Tekstil atık su + 0,02 g (Ti,Sn)O ₂ (RB5 mg/l)	Abs.	Abs.	Abs.	Ort.	Std sapma
33,9 (y=0,0284x)	0,974	0,972	0,970	0,972	0,002

Şekil 3.4.8.2 de Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır (15 ml çözelti hacmi, küçük petri kap, 0–90 dakika, ışık şiddeti 346 skala değeri).



Şekil 3.4.8.2. Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin ln C/Co ile zaman değişimi

Çizelge 3.4.8.2 de Reaktif Black 5 boyar maddesi kullanılarak yapılan boyama sonucunda elde edilen Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4.8.2. Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin güneş ışığı altında reaksiyon hız sabiti (k_1), molar soğurma katsayısı (ϵ) ve yarılanma ömrü ($t_{1/2}$)

Tekstil atık su + 0,02 g (Ti,Sn)O ₂ (RB5 mg/l)	ϵ (A.l/cm.mol)	k_1	k_1	k_1	ort	$t_{1/2}$ (dak)
33,9	28463,2	0,0081	0,0083	0,0085	0,0083	84

Çizelge 3.4.8.3. Tekstil atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O₂ çözeltisinin güneş ışığı altında maksimum dalga boyunda Absorbans değerleri

Çözelti	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
Tekstil atık suyu	581	0,981
T. atık suyu + 0,02 g (Ti,Sn)O ₂	581	0,972
T. atık suyu + 0,02 g (Ti,Sn)O ₂ 10 dak	581	0,942
T. atık suyu + 0,02 g (Ti,Sn)O ₂ 20 dak	582	0,894
T. atık suyu +0,02 g (Ti,Sn)O ₂ 30 dak	582	0,819
T. atık suyu+0,02 g (Ti,Sn)O ₂ 60 dak	582	0,666
T. atık suyu+0,02 g % 3 Sn ⁴⁺ TiO ₂ 90	576	0,405

Reaktif Black 5 boyar maddesi ile yapılan kinetik çalışmalar sonucu hesaplanan reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrü çizelge 3.4.8.4 de verilmiştir.

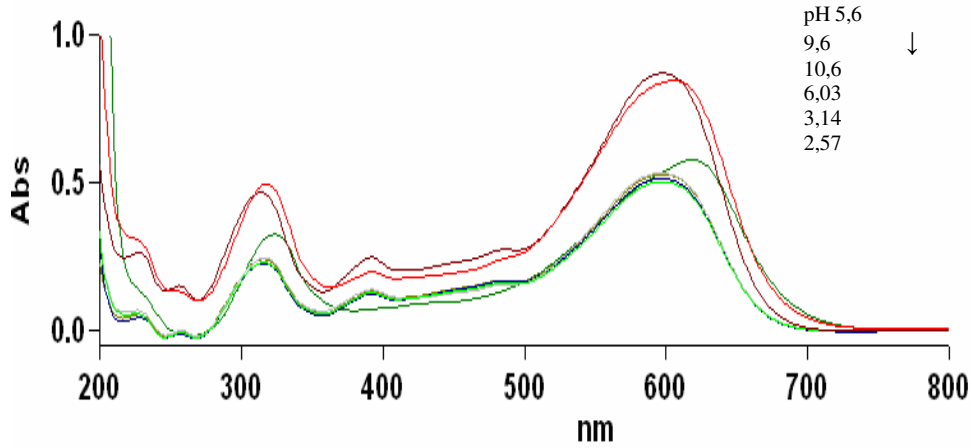
Çizelge 3.4.8.4. RB 5 boyar maddesi kullanılan çözeltilerin Reaksiyon hız sabiti ve yarılanma ömrü

Örnek	k	$t_{1/2}$ (dak)
Reaktif Black 5	0,0013	547
RB 5+0,02 g TiO ₂	0,0064	65
Tekstil Atık su	0,0064	109
T. Atık su+0,02 g TiO ₂	0,0055	126
T. Atık su +0,02 g (Ti,Sn)O ₂	0,0083	84

3.4.9. Reaktif black 5 ve tekstil atık suyunda pH etkisi

Boyar maddenin 597 nm de maksimum absorbans verirken, Tekstil atık suyunda maksimum dalga boyunun 580 nm ye kayması sebebi ile boyar madde ve atık suda pH etkisi incelendi.

Şekil 3.4.9.1 de 30 mg/l RB 5 çözeltisi pH sı 0,2 M HCl ve 0,1 M NaOH ile değiştirilerek UV-GB Spektrumu çizilmiştir.



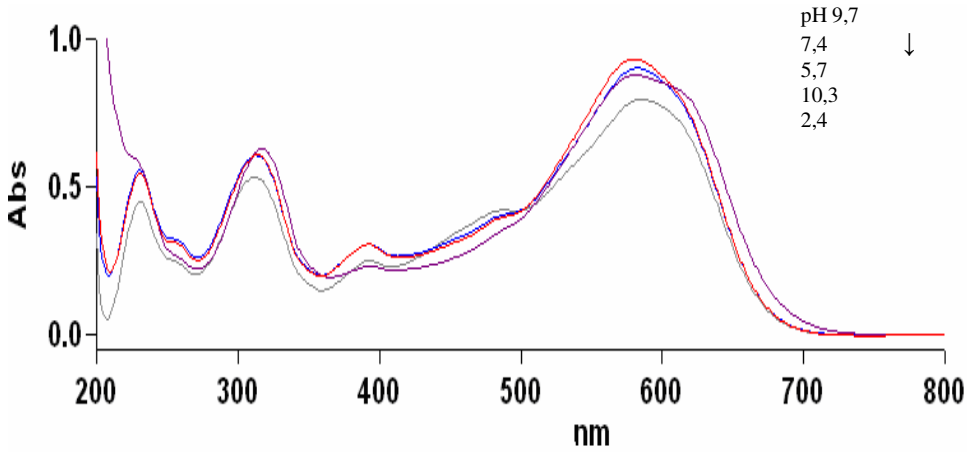
Şekil 3.4.9.1. 30 mg/l RB 5 çözeltisi pH değişimi ile UV-GB Spektrumu

Çizelge 3.4.9.1 de 30 mg/l RB 5 çözeltisi pH sı değiştirilerek (0,2 M HCl-0,1 M NaOH) maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu tespit edildi.

Çizelge 3.4.9.1. 30 mg/l RB 5 çözeltisinin farklı pH larda maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyları

pH	Maksimum Dalga boyu (nm)
2,57	597
3,14	597
5,6	597
6,03	596
9,6	606
10,6	619

Şekil 3.4.9.2 de Tekstil atık suyunun pH sı 0,2 M HCl-0,1 M NaOH ile değiştirilerek UV-GB Spektrumu çizilmiştir.



Şekil 3.4.9.2. Tekstil atık suyunun pH değişimi ile UV-GB Spektrumu

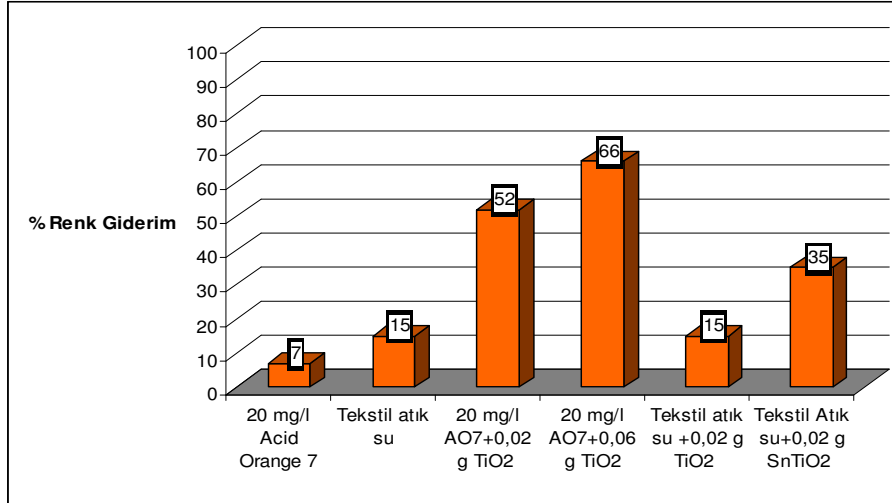
Çizelge 3.4.9.2 de Tekstil atık suyunun pH sı değiştirilerek maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu tespit edildi.

Çizelge 3.4.9.2. Tekstil atık suyunun farklı pH larda maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyları

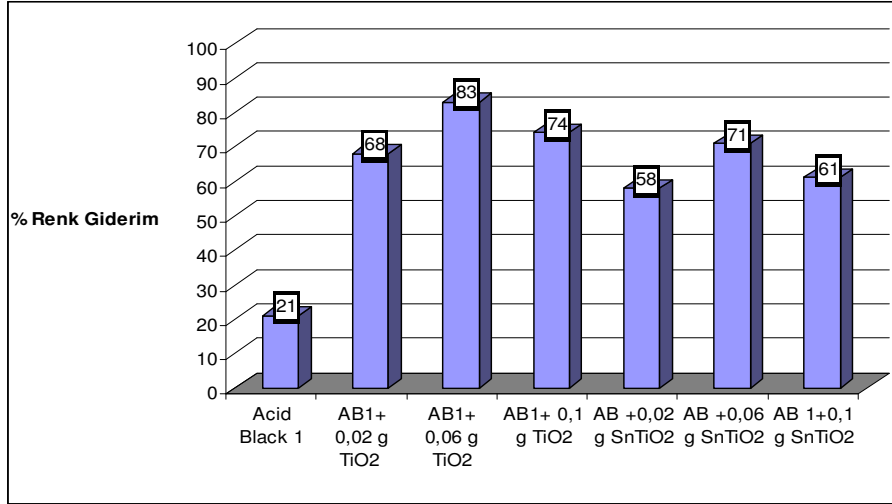
pH	Maksimum Dalga boyu (nm)
2,4	585
5,7	584
7,4	580
9,7	580
10,3	581

El-Dein (2003) ve ark. Reaktif Black 5 boyar maddesinin renk giderimini incelerken, örnek hazırlama basamağında boyama prosesine benzer son ürün elde etmek için 0,1 M NaOH ilave ederek 20 dakika kaynattıktan sonra çalışmışlardır. Boyanın UV spektrumunda maksimum absorbansın görüldüğü dalga boyunun 583 nm olduğu söylenmiştir.

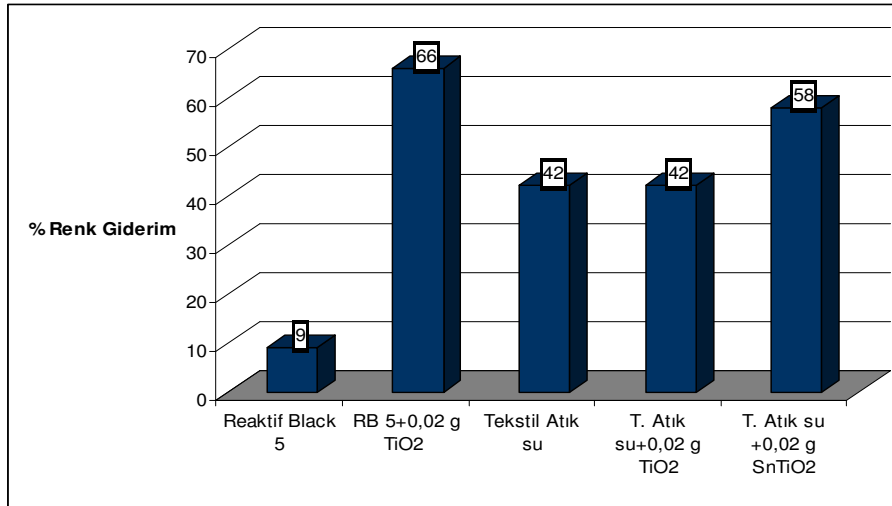
Azo boyar maddeler ve tekstil atık suyu ile yaptığımız yüzde renk giderim sonuçlarını şekil 3.4.9.3 AO 7, 3.4.9.4 AB1 ve 3.4.9.5 RB 5 için grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4.9.3. Acid Orange 7 boyar maddesi ile hazırlanan çözeltilerin güneş ışığı sonrası yüzde renk giderimi

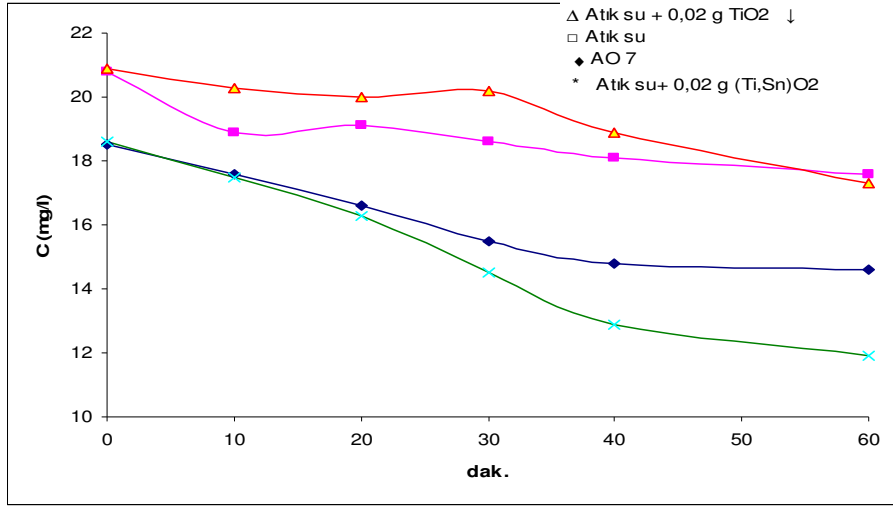


Şekil 3.4.9.4. Acid Black 1 boyar maddesi ile hazırlanan çözeltilerin güneş ışığı sonrası yüzde renk giderimi

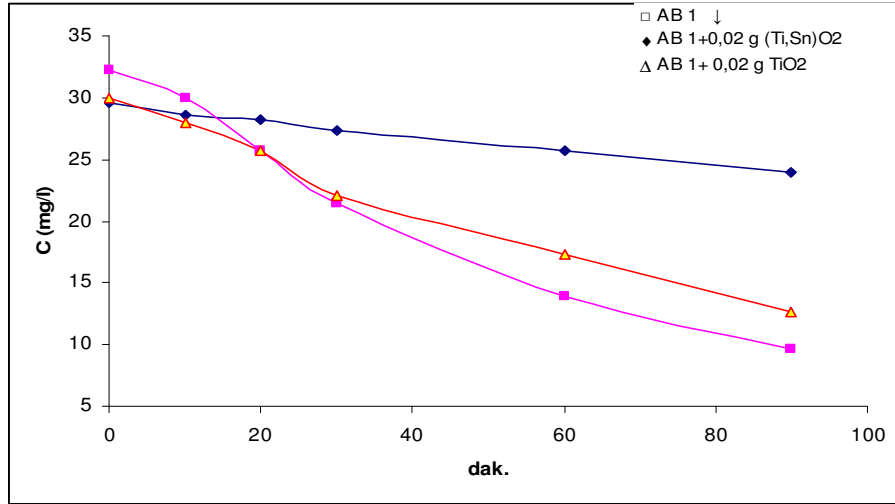


Şekil 3.4.9.5. Reaktif Black 5 boyar maddesi ile hazırlanan çözeltilerin güneş ışığı sonrası yüzde renk giderimi

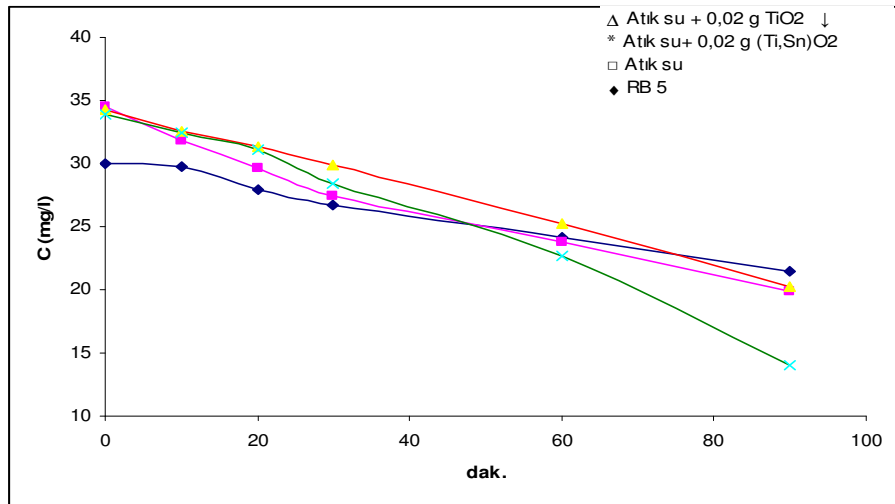
Boyar maddelerin, atık suların ve katalizör ilaveli çözeltilerinin farklı süreler de güneş ışığı altında konsantrasyondaki değişimi AO7-AB 1 ve RB 5 için sırası ile şekil 3.4.9.6–3.4.9.7 ve 3.4.9.8 de verilmiştir.



Şekil 3.4.9.6. Güneş ışığı altında AO 7 çözeltilerinin zamanla konsantrasyon değişimi



Şekil 3.4.9.7. Güneş ışığı altında AB 1 çözeltilerinin zamanla konsantrasyon değişimi



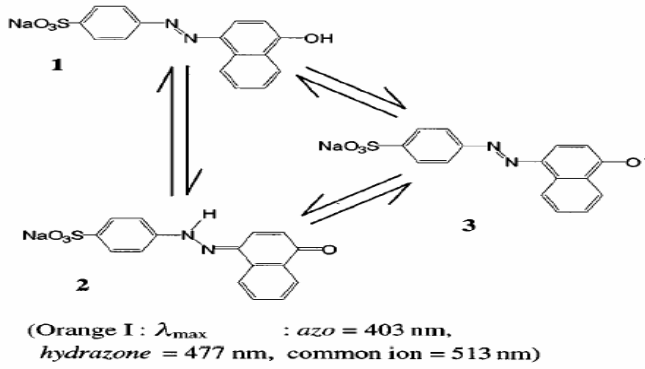
Şekil 3.4.9.8. Güneş ışığı altında RB 5 çözeltilerinin zamanla konsantrasyon değişimi

3.5. UV-GB de Türev Spektroskopisi Çalışmaları

Azo boyar maddeleri ve Tekstil atık suyu başlangıç çözeltileri ile bu çözeltilerin güneş ışığına maruz kaldıktan sonra aldığımız UV spektrumlarında piklerin iyi ayrılmadığı durumlarda 2. ve 4. türev spektrumlarından yararlandık. Çalışmamızın amacı, tekstil atık suların da boyar madde ve standart çözeltilerde ki boyar maddelerin yapısında meydana gelen farklılıklar hakkında bilgi vermektir.

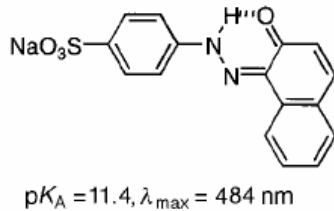
3.5.1. Acid orange 7 boyar maddesi

Oakes (1998) ve ark. Konjuge bir hidroksil gurubu içeren azo boyaların sulu çözeltilerinde, iki taotomerik yapının (azo ve hidrazon) karışımının dengede olduğunu önermişlerdir (Şekil 3.5.1.1). Bu dengede azo yapısının (1) 400–440 nm ve hidrazon yapısının (2) 475–510 nm deki soğurmaları ile izlenebilmektedir.



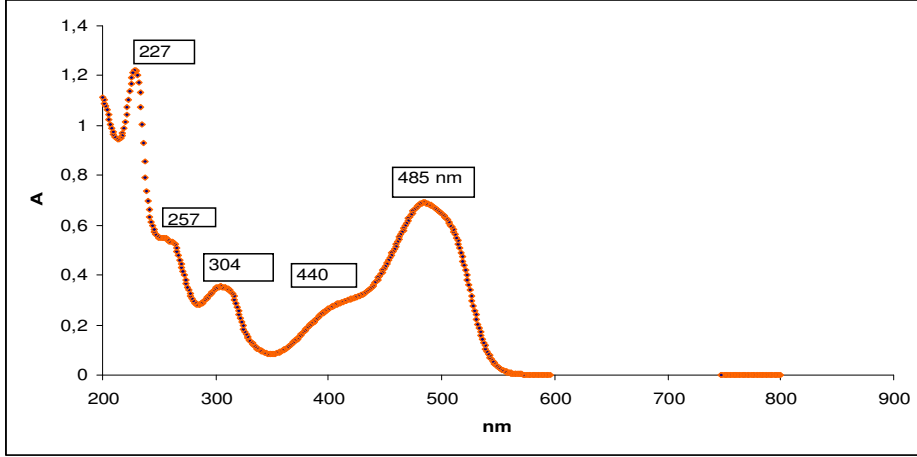
Şekil 3.5.1.1. Azo (1) ve Hidrazon (2) taotomerik yapıları

Aynı çalışmada AO 7 yapısının maksimum absorbansının gözlendiği dalga boyunun 484 nm olduğu ve bu yapının sulu çözeltide Şekil 3.5.1.2 de ki gibi olabileceğini iddia etmiştir.



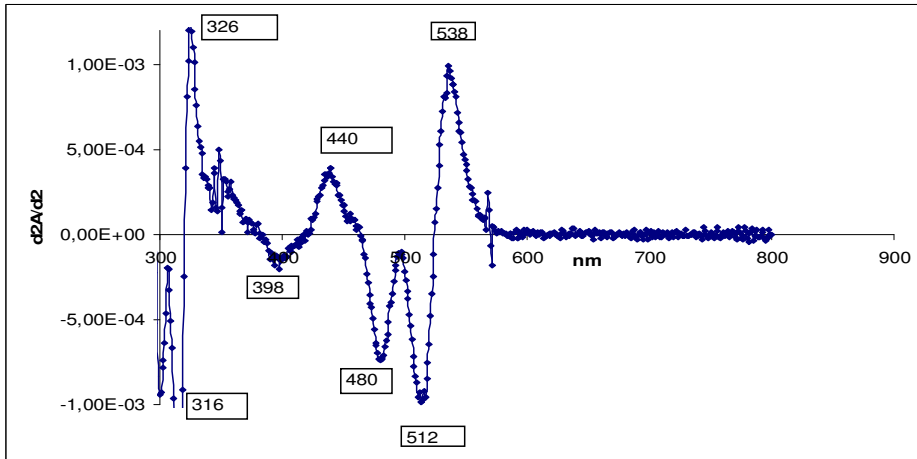
Şekil 3.5.1.2. Acid Orange 7 nin sulu çözeltide yapısı

Çalışmamızda kullandığımız AO7 nin UV-GB spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5.1.3) 227 nm, 304 nm ve 485 nm de gözlenen maksimum soğurmaların sırası ile benzen halkasına, naftol halkasına ve azo gurubuna ait dalga boyları olduğunu söyleyebiliriz (Dong 2007).



Şekil 3.5.1.3. 20 mg/l AO7 nin UV-GB Spektrumu

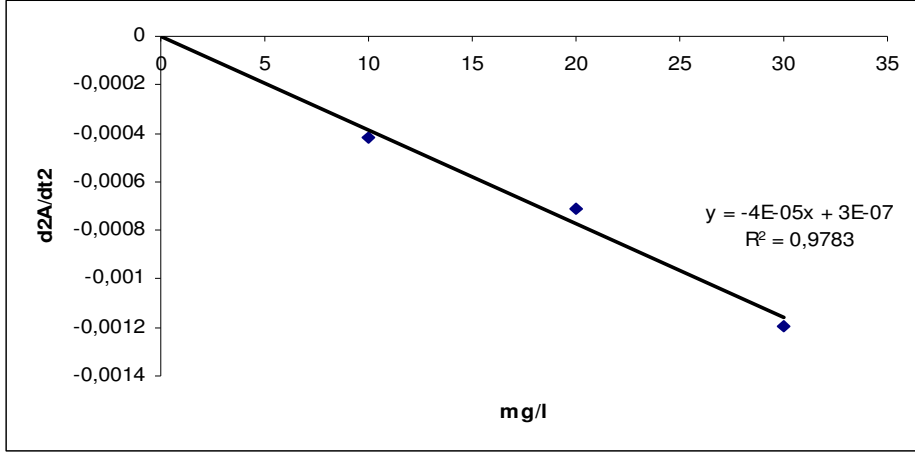
UV-GB spektrumdan daha fazla bilgi alabilmek için, spektrumun ikinci türevi ($d^2A/d\lambda^2$) değerlendirilebilir. Bu açıdan bakıldığında Şekil 3.5.1.4 de azo gurubunu: 440, hidrazon yapısını 480 nm ve ortak iyonik yapısı 512 nm de saptanabilir.



Şekil 3.5.1.4. 20 mg/l AO7 nin ikinci türev Spektrumu

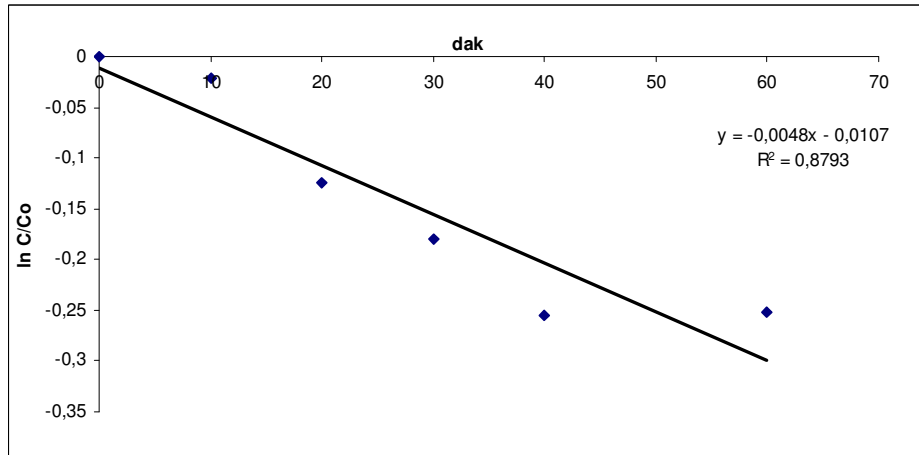
3.5.2. Acid orange 7 nin ikinci türev ile ilgili kinetik çalışmaları

İkinci türev spektrumundaki veriler kullanılarak 480 nm için $d^2A/d\lambda^2$ ile konsantrasyon arasında çizilen grafik şekil 3.5.2.1 de görülmektedir.



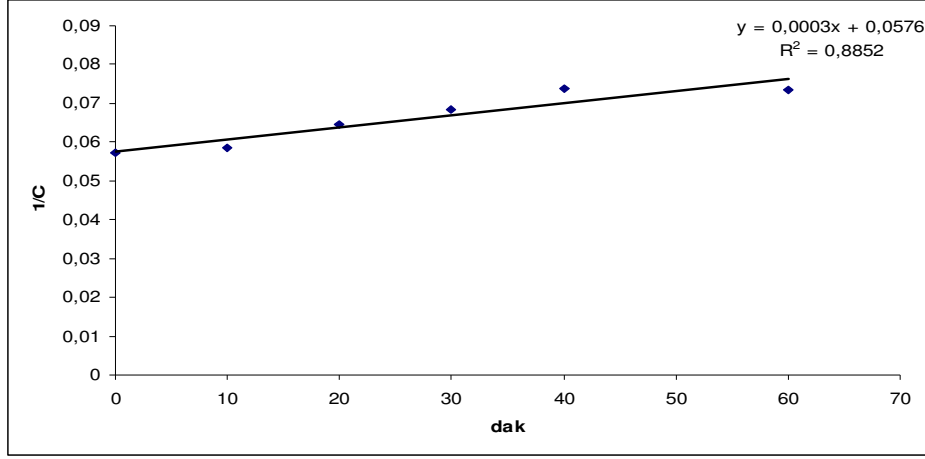
Şekil 3.5.2.1. AO7 nin kalibrasyon grafiği

Kinetik çalışmalar için önce 20 mg/l AO7 nin güneş ışığı sonrası 480 nm de $d^2A/d\lambda^2$ değerlerine karşı gelen konsantrasyon değerleri ile $\ln C/C_0$ a karşı zaman değişimi incelendiğinde reaksiyon hız sabiti (0,0048) şekil 3.5.2.2. de hesaplanmıştır.



Şekil 3.5.2.2. AO7 nin $\ln C/C_0$ ile zaman değişimi

Şekil 3.5.2.2. deki grafikte bazı noktaların sapmaları nedeni ile yukarıdaki yapılan çalışma $1/C$ ye karşı zaman değişimi için araştırılmış ve reaksiyon hız sabiti (0,00015) şekil 3.5.2.3. de hesaplanmıştır.



Şekil 3.5.2.3. AO7 nin $1/C$ ile zaman değişimi

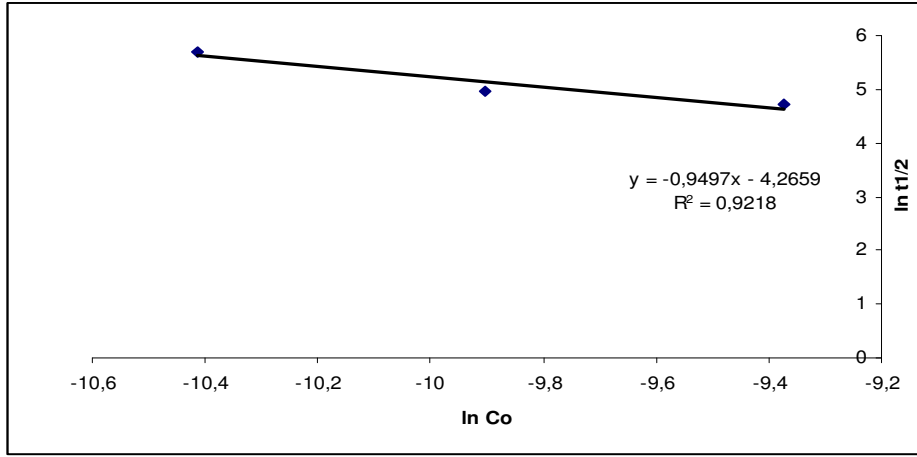
Bu iki grafikten de (Şekil 3.5.2.2 ve 3.5.2.3) mertbe konusunda tereddütlerden ötürü yarılanma süresi ve van't hoff metotları kullanılarak reaksiyon mertebesi açıklanmaya çalışılmıştır.

Çizelge 3.5.2.1 ve Şekil.3.5.2.4 de spektrofotometrede ikinci türev verileri kullanılarak (Yarılanma süresi metodu kullanılarak) reaksiyon mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.5.2.1. AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi

1-) Yarılanma süresi metodu: $n=1+0,95=2$

mg/l	mol/l	ln Co	ln t _{1/2} =0,693/k
10	3E-05	-10,4	5,7
20	5E-05	-9,9	4,9
30	8,5-05	-9,4	4,7



Şekil 3.5.2.4. AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi metod grafiği

Yarılanma süresi metodu kullanılarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, ikinci merteye olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.5.2.2 de Van't Hoff metodu kullanılarak reaksiyon mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.5.2.2. Van't Hoff metodu

2-) Van't Hoff Metodu n=2

AO 7 (mg/l)	Co (mol/l)	(-dA/dt)	ln Co	ln(-dA/dt)
10	3E-05	0,0224	-10,41	-3,8
20	5E-05	0,0739	-9,90	-2,6

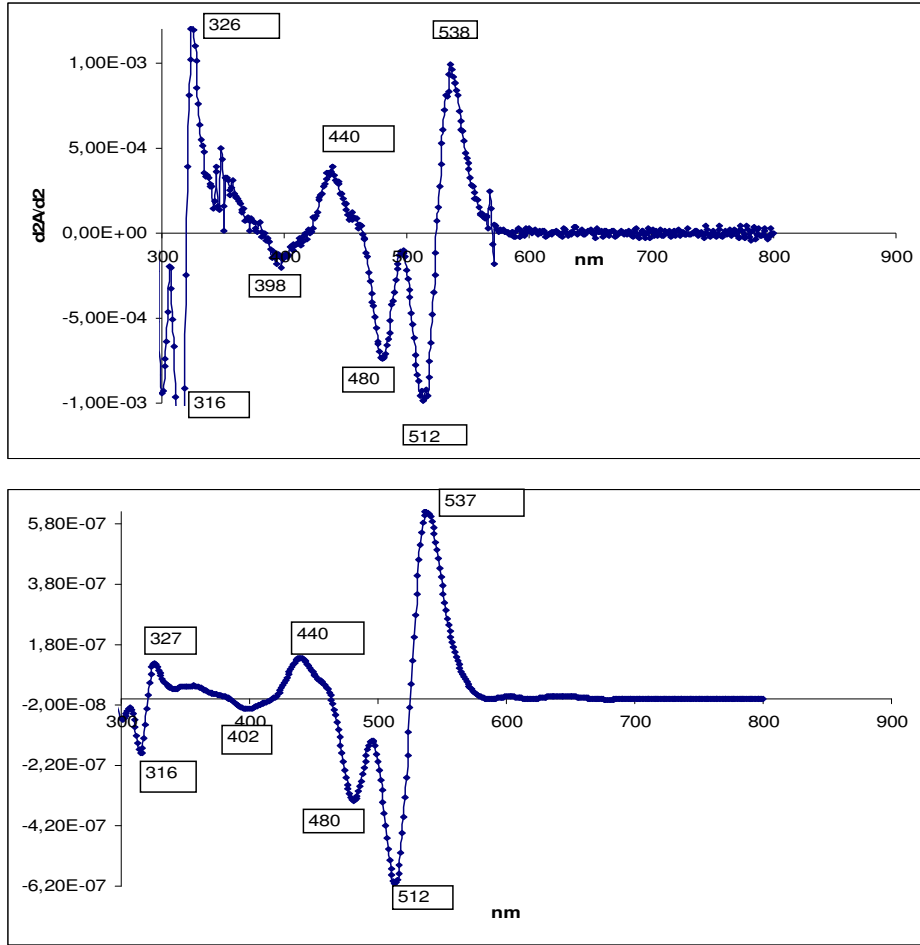
$$n = \frac{\ln [-dA/dt]_2 - \ln [-dA/dt]_1}{\ln [A]_2 - \ln [A]_1}$$

$$n = \frac{(-2,6 - (-3,8))}{(-9,9 - (-10,41))} = 2,3$$

Van't Hoff metodu kullanılarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, ikinci merteye olarak bulunmuştur.

Görünür bölge spektrumunda SBSF (adım adım filtre) programı kullanılarak hesaplanan ikinci türev spektrumlarının daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir(Petrov 2000).

Çalışmamızda, 20 mg/l AO7 nin ikinci türev spektrumu ile aynı şartlarda SBSF programı ile alınan spektrumlar karşılaştırılarak Şekil 3.5.2.5 de azo gurubunu: 440, hidrazon yapısını 480 nm ve iyonik yapıyı 512 nm de görmekteyiz.



Şekil 3.5.2.5. 20 mg/l AO7 nin ikinci türev ve SBSF ile(yukardan aşağı) türev Spektrumu

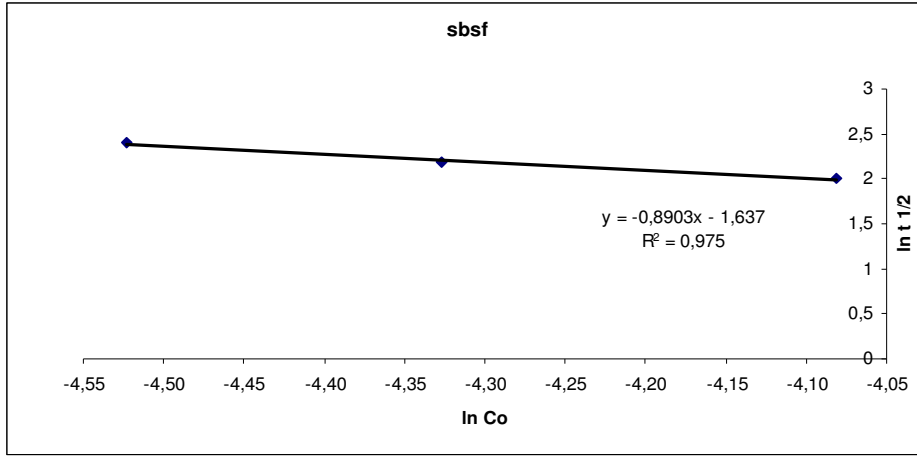
Daha önce 480 nm de alınan ikinci türev verileri ile kinetik çalışma değerlendirmeleri SBSF ile tekrar edilmiştir.

Çizelge 3.5.2.3 ve Şekil.3.5.2.6 da SBSF ile ikinci türev verileri kullanılarak (Yarılanma süresi metodu) reaksiyon mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.5.2.3. AO 7 boyar maddesi için SBSF ile Yarılanma süreleri

1-) Yarılanma süresi metodu: $n=1+0,9=1,9$

mg/l	mol/l	ln Co	ln t _{1/2} = 0,693/k
10	3,00E-05	-4,52	2,4
20	4,71E-05	-4,33	2,2
30	8,29E-05	-4,08	2,0



Şekil 3.5.2.6. Farklı konsantrasyonda AO 7 boyar maddesi için Yarılanma süresi metot grafiği

Yarılanma süresi metodu kullanarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, ikinci mertebe olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.5.2.4 de SBSF ile ikinci türev verileri kullanılarak (Van't Hoff metodu) reaksiyon mertebesi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.5.2.4. SBSF ile Van't Hoff metodu

2-) Van't Hoff Metodu n=2

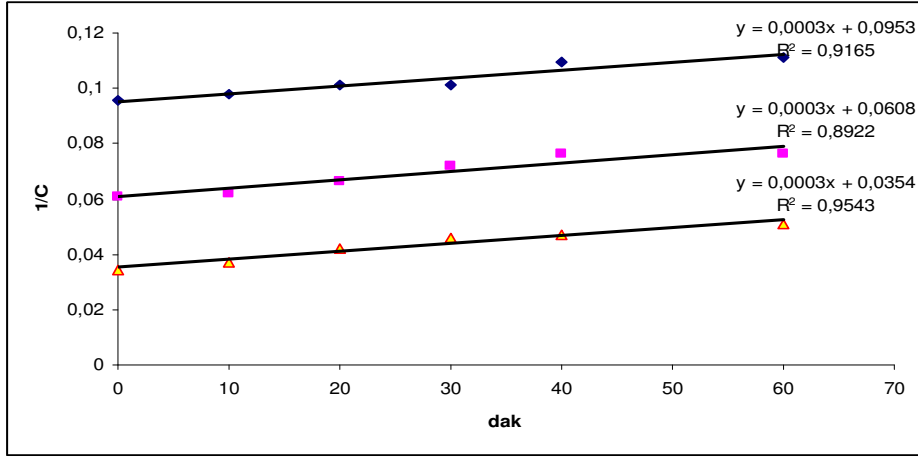
AO 7 (mg/l)	Co (mol/l)	(-dA/dt)	ln Co	ln(-dA/dt)
10	3,00E-05	0,0262	-10,4	-3,6
20	4,71E-05	0,0655	-9,9	-2,7

$$n = \frac{\ln [-dA/dt]_2 - \ln [-dA/dt]_1}{\ln [A]_2 - \ln [A]_1}$$

$$n = \frac{(-2,7 - (-3,6))}{(-9,9 - (-10,4))} = 2$$

Van't Hoff metodu kullanarak hesaplandığında reaksiyon mertebesi, ikinci mertebe olarak bulunmuştur.

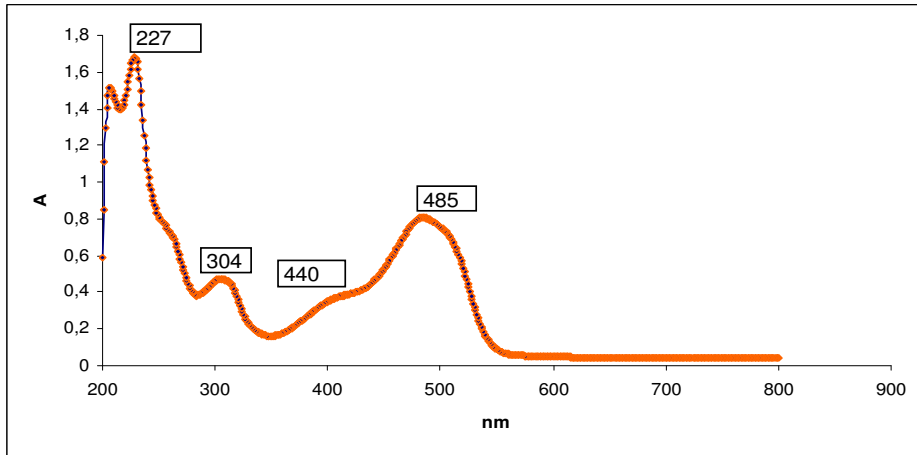
10–20–30 mg/l AO7 zamanla güneş ışığı altında absorbans değerlerinin, SBSF programı kullanarak hesaplanan ikinci türev değerleri ile ikinci dereceden reaksiyon hız sabitinin hesaplandığı grafik (480 nm de) şekil 3.5.2.7 de verilmiştir.



Şekil 3.5.2.7. SBSF ile AO7 nin 1/C ile zaman değişimi

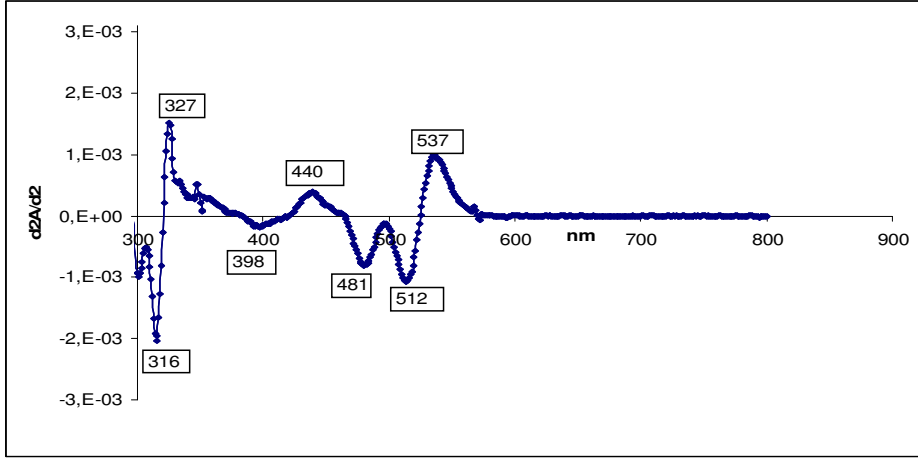
3.5.3. AO7 ile hazırlanan tekstil atık suyu ile ilgili çalışmalar

Acid Orange 7 ile hazırlanan Tekstil Atık suyunun UV-GB spektrumuna baktığımızda (Şekil 3.5.3.1) 227 nm de benzen halkası, 304 nm de naftol halkası ve 485 nm de azo gurubunu görebiliyoruz.



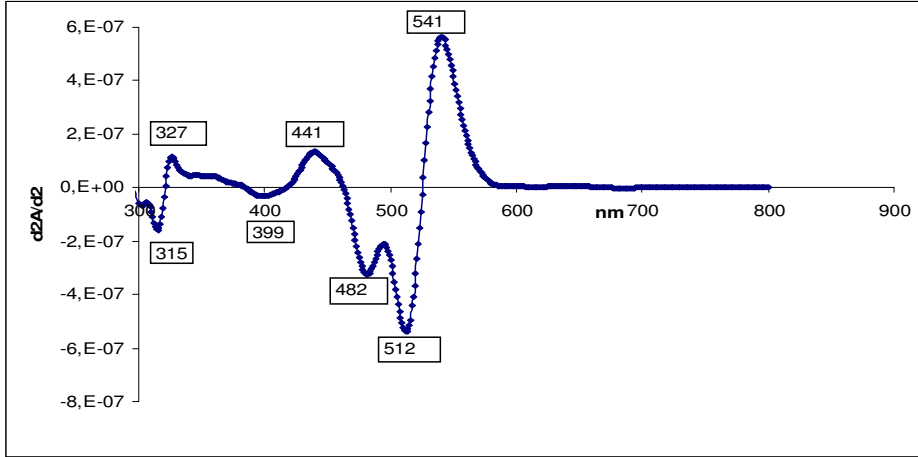
Şekil 3.5.3.1. Tekstil atık suyunun UV-GB Spektrumu

UV-GB spektrumunda 485 ve 440 nm altındaki yapıları görebilmek için Tekstil atık suyunun ikinci türev spektrumu alınmıştır. Şekil 3.5.3.2 de azo gurubunu: 440, hidrazon yapısını 481 nm ve iyonik yapıyı 512 nm de görmekteyiz.



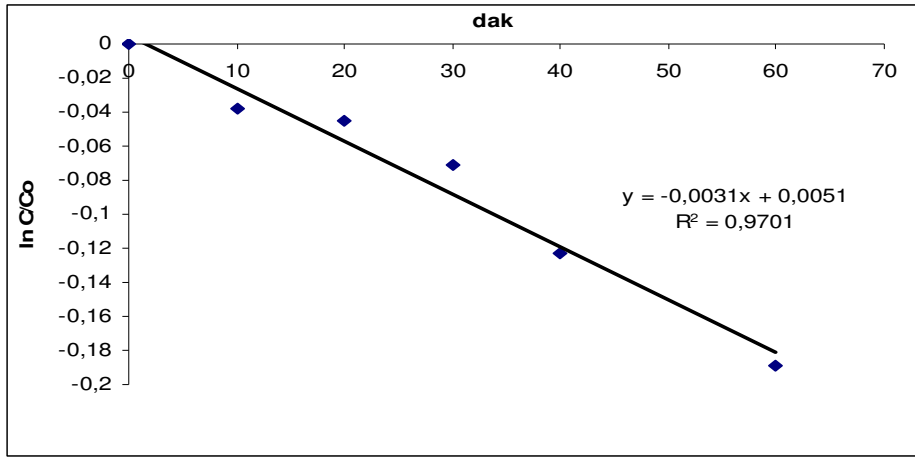
Şekil 3.5.3.2. Tekstil atık suyunun ikinci türev Spektrumu

UV-GB spektrumunda 485 ve 440 nm altındaki yapıları görebilmek için Tekstil atık suyunun SBSF programı kullanarak hesaplanan ikinci türev spektrumu alınmıştır. Şekil 3.5.3.3 de azo gurubunu: 441, hidrazon yapısını 482 nm ve iyonik yapıyı 512 nm de görmekteyiz.

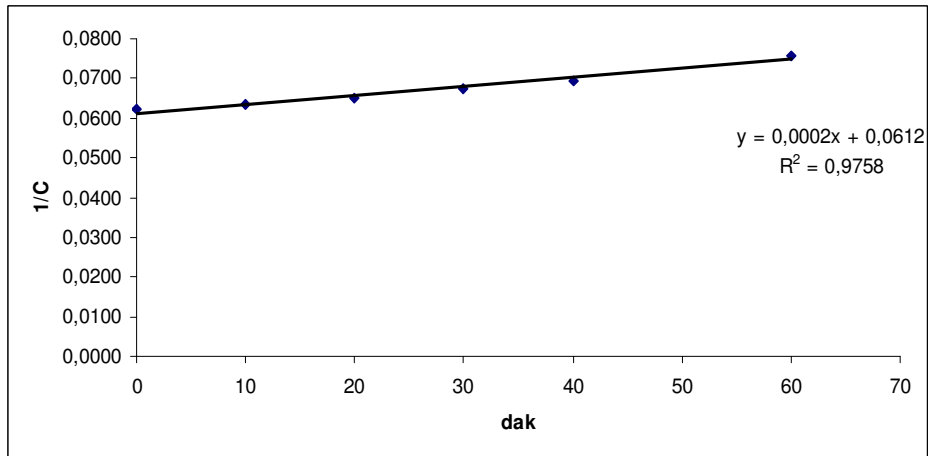


Şekil 3.5.3.3. Tekstil atık suyunun SBSF ile ikinci türev Spektrumu

Şekil 3.5.3.4 de Tekstil atık suyunun zamanla güneş ışığı altında ikinci türev değerleri kullanılarak birinci (şekil 3.5.3.3) ve ikinci dereceden reaksiyon hız sabitinin (3.5.3.4) hesaplandığı grafikler çizilmiştir. Son olarak ta SBSF ile daha detaylı ve doğru bilgi alınacağı öngörüsü ile ikinci mertebeden olduğu saptanmıştır.



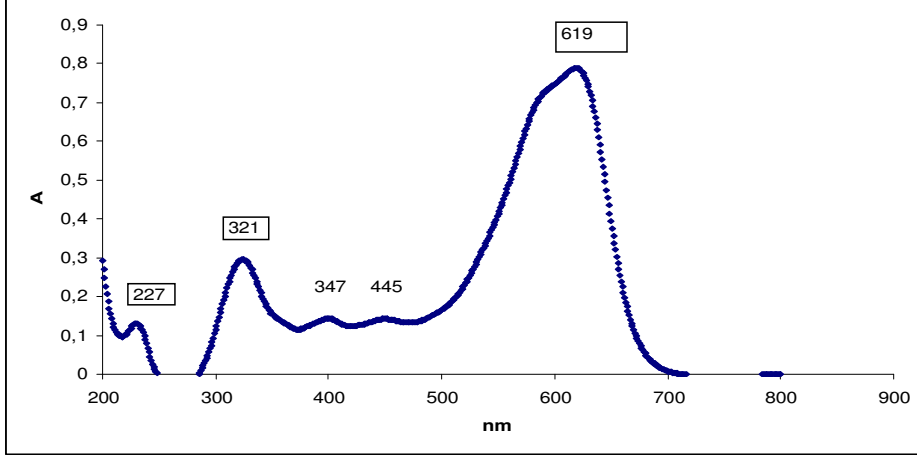
Şekil 3.5.3.3. Tekstil atık suyunun $\ln C/C_0$ ile zaman değişimi



Şekil 3.5.3.4. SBSF ile Tekstil atık suyunun $1/C$ ile zaman değişimi

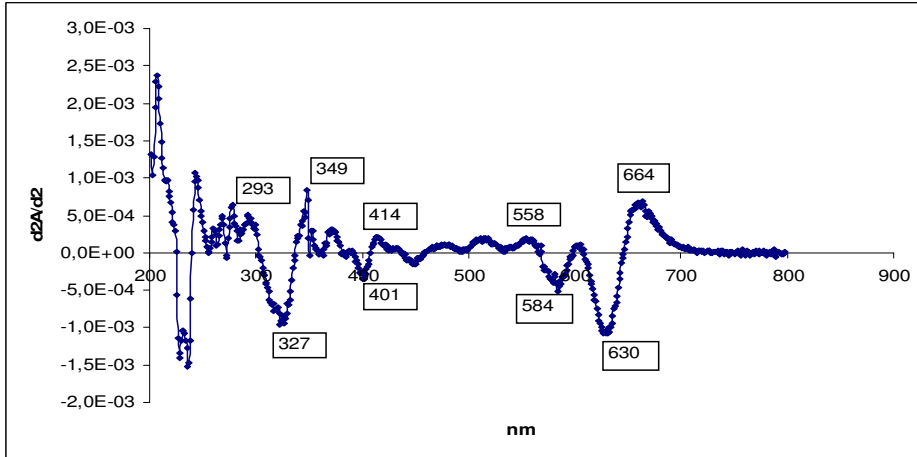
3.5.4. Acid black 1 boyar maddesinin ikinci türev ile ilgili çalışmaları

Acid Black 1 boyar maddesinin UV-GB spektrumuna baktığımızda (Şekil 3.5.4.1) 227 nm de benzen halkası, 321 nm de naftol halkası ve 619 nm de azo gurubunu görebiliyoruz.



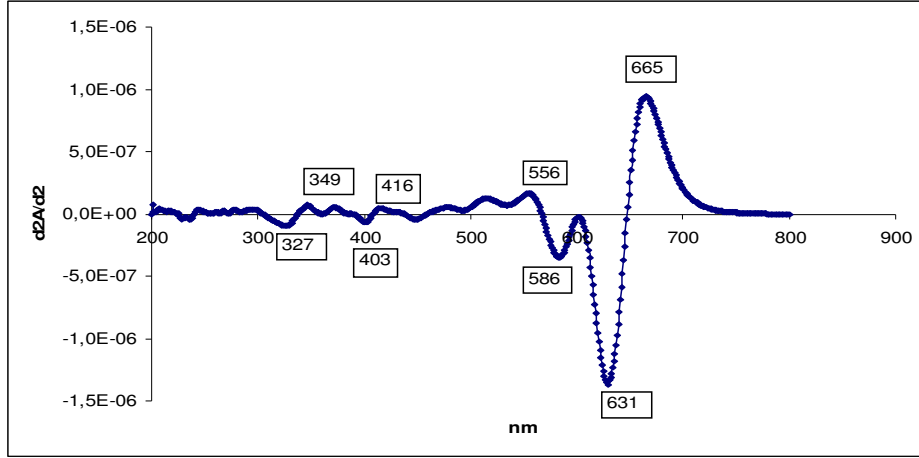
Şekil 3.5.4.1. Acid Black 1 in UV-GB spektrumu

UV-GB spektrumunda 619 nm altındaki yapıları görebilmek için Acid Black 1 boyar maddesinin ikinci türev spektrumu (şekil 3.5.4.2) alınmıştır.



Şekil 3.5.4.2. Acid Black 1 in ikinci türev spektrumu

UV-GB spektrumunda 619 nm altındaki yapıları görebilmek için Acid Black 1 boyar maddesinin SBSF programı ile ikinci türev spektrumu (Şekil 3.5.4.3) alınmıştır.

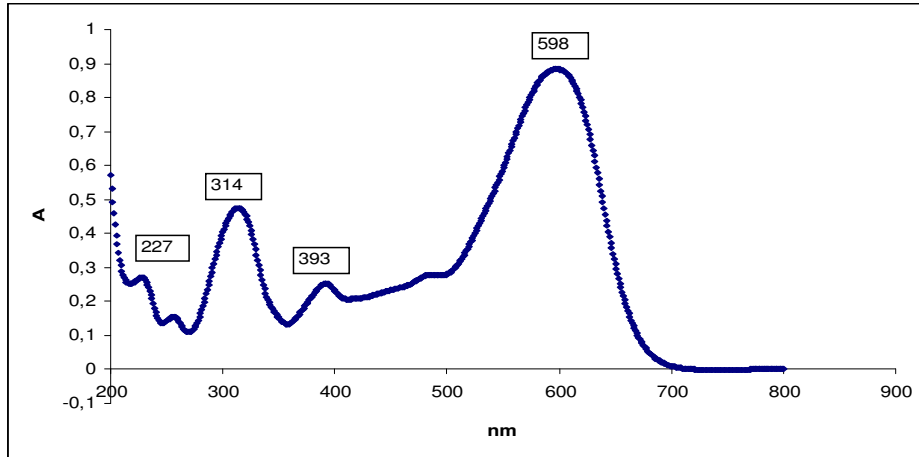


Şekil 3.5.4.3. Acid Black 1 in SBSF ile ikinci türev spektrumu

Acid Black 1 için alınan ikinci türev ve SBSF ile alınan spektrumların benzer olduğu görülmüştür.

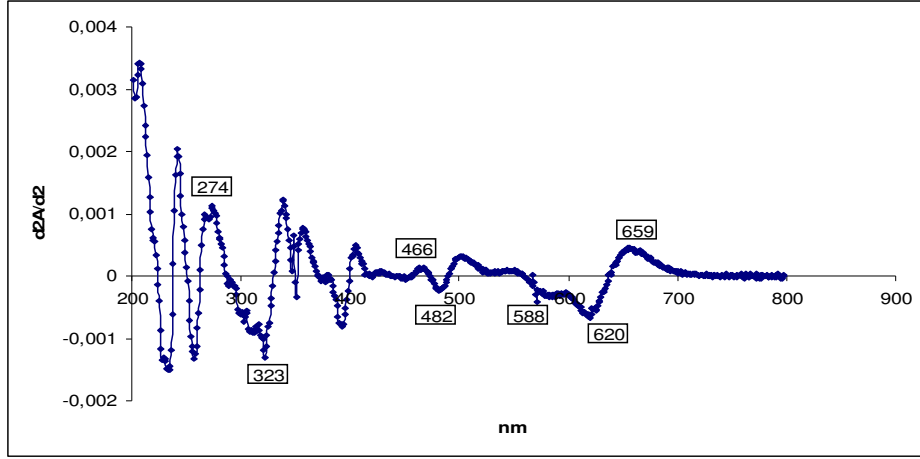
3.5.5. Reaktif black 5 boyar maddesinin ikinci türev ile ilgili çalışmaları

Reaktif Black 5 boyar maddesinin UV-GB spektrumuna baktığımızda (Şekil 3.5.5.1) 227 nm de benzen halkası, 314 nm de naftol halkası ve 598 nm de azo gurubunu görebiliyoruz.



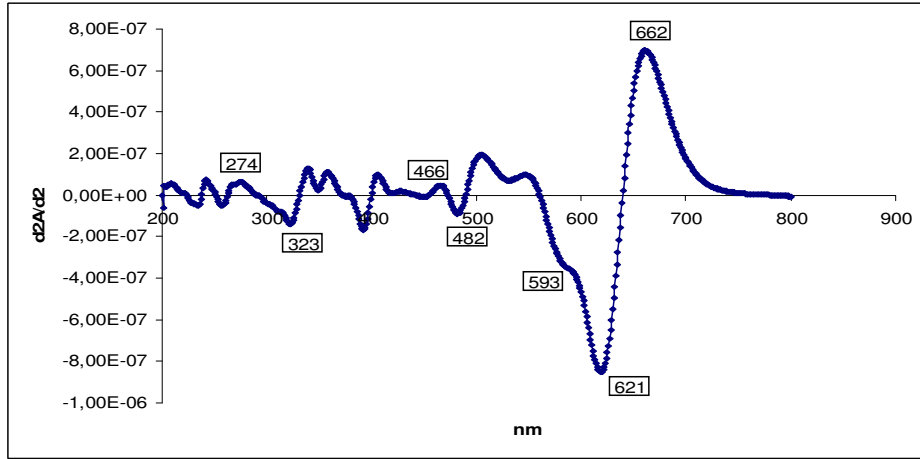
Şekil 3.5.5.1. Reaktif Black 5 UV-GB spektrumu

UV-GB spektrumunda 598 nm altındaki yapıları görebilmek için Reaktif Black 5 boyar maddesinin spektrofotometrede ikinci türev spektrumu (şekil 3.5.5.2) alınmıştır.



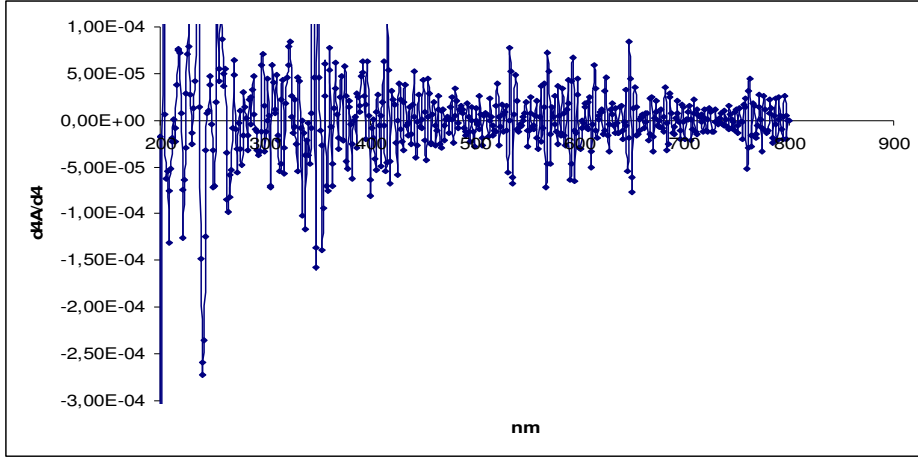
Şekil 3.5.5.2. Reaktif Black 5 in ikinci türev spektrumu

UV-GB spektrumunda 598 nm altındaki yapıları görebilmek için Reaktif Black 5 boyar maddesinin SBSF programı ile ikinci türev spektrumu (Şekil 3.5.5.3) alınmıştır.



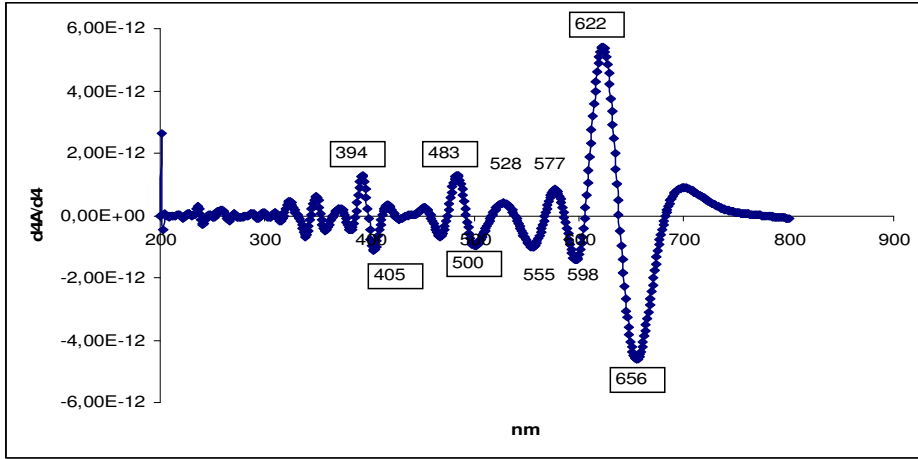
Şekil 3.5.5.3. Reaktif Black 5 in SBSF ile ikinci türev spektrumu

İkinci türev spektrumlarında görülen 588 ve 593 nm altındaki yapıyı görebilmek için Reaktif Black 5 boyar maddesinin dördüncü türevi ve SBSF programı ile dördüncü türev spektrumları (Şekil 3.5.5.4 ve 3.5.5.5) alınmıştır.



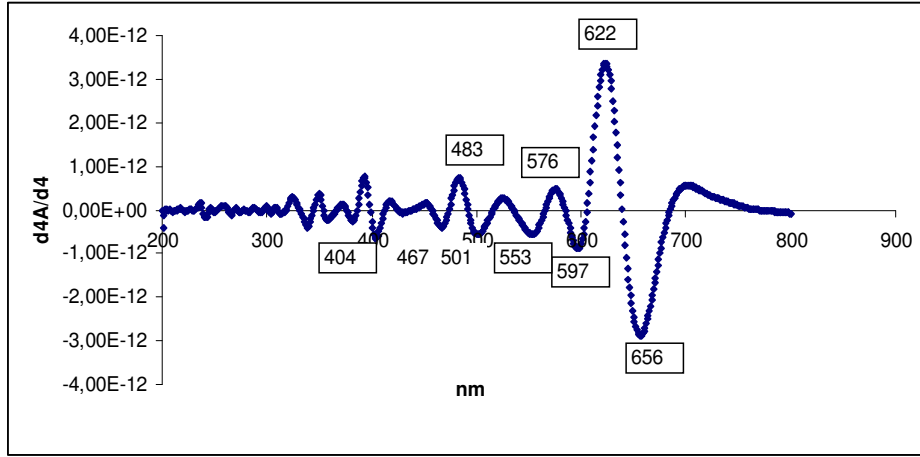
Şekil 3.5.5.4. Reaktif Black 5 in dördüncü türev spektrumu

Şekil 3.5.5.4 de alınan dördüncü türev spektrumunda pik gözlenmemiştir.



Şekil 3.5.5.5. Reaktif Black 5 in SBSF ile dördüncü türev spektrumu

Şekil 3.5.5.5 de SBSF ile alınan dördüncü türev spektrumunda 598 ve 577 nm de belirgin pikler görülmektedir.



Şekil 3.5.5.6. Reaktif Black 5 in 90 dakika güneş ışığı sonrası SBSF ile dördüncü türev spektrumu

Dördüncü türev spektrumunda belirgin pikler görülmezken, SBSF ile alınan dördüncü türev spektrumunda 598 ve 577 nm de belirgin pikler görülmektedir. Güneş ışığında 90 dakika sonrası SBSF ile alınan dördüncü türev spektrumunda piklerin şiddetinde azalma olduğu şekil 3.5.5.6 da görülmektedir.

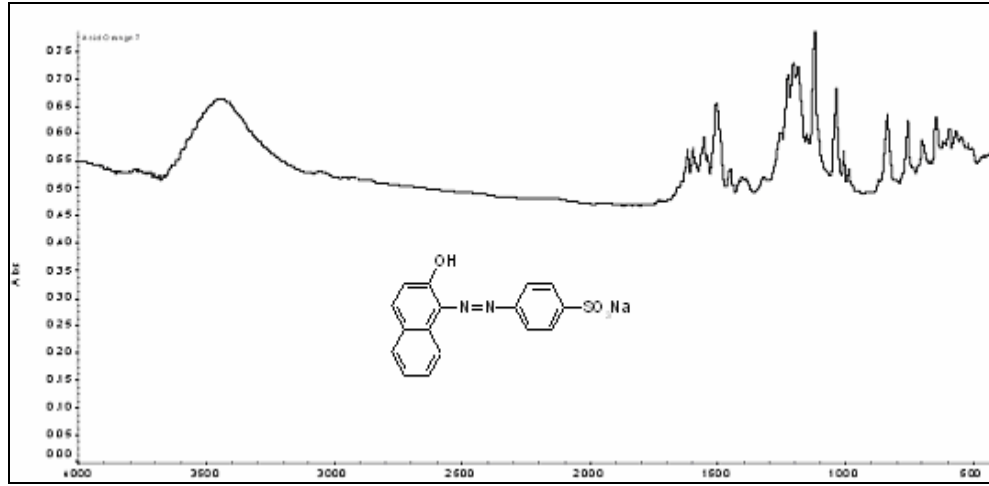
Fazla sayıda pikin görülmesi ile 656 nm ortak iyon, 596 nm hidrazon ve 500 nm azo yapısını gösterebilir.

3.6. FTIR Spektrometre ile Yapı Karakterizasyonu

3.6.1. Boyar maddelerin FTIR spektrumu ile değerlendirilmesi

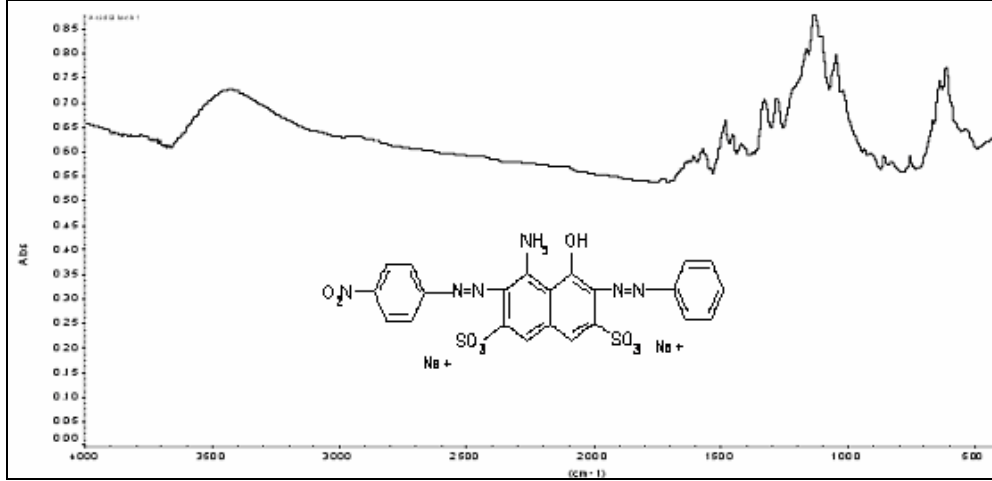
Boyar maddeler potasyum bromür ile ince disk haline getirildikten sonra FTIR Spektrumları alındı. Şekil 3.6.1.1 de Acid Orange 7 boyar maddesinin FTIR Spektrumu görülmektedir.

Acid Orange 7 boyar maddesinin, FTIR spektrumunda karakteristik titreşim frekansları OH gerilmesine ait 3434 cm^{-1} , N=N gerilmesi 1452 cm^{-1} , S=O gerilmesi 1035 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



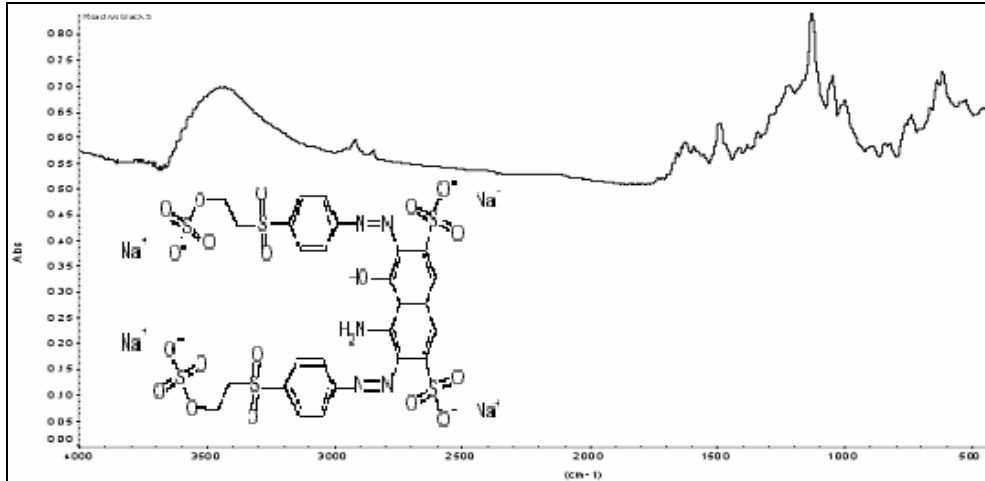
Şekil 3.6.1.1. Acid Orange 7 boyar maddesinin FTIR Spektrumu

Şekil 3.6.1.2 de Acid Black 1 boyar maddesinin FTIR Spektrumu görülmektedir. Acid Black 1 boyar maddesinin, FTIR spektrumunda karakteristik titreşim frekansları OH gerilmesine ait 3434 cm^{-1} , N=N gerilmesi 1453 cm^{-1} , S=O gerilmesi 1047 cm^{-1} ve N=O gerilmesi 1484 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



Şekil 3.6.1.2. Acid Black 1 boyar maddesinin FTIR Spektrumu

Şekil 3.6.1.3 de Reaktif Black 5 boyar maddesinin, FTIR Spektrumu görülmektedir. Reaktif Black 5 boyar maddesinin, FTIR spektrumunda karakteristik titreşim frekansları OH gerilmesine ait 3435 cm^{-1} , N=N gerilmesi 1494 cm^{-1} , S=O gerilmesi 1047 cm^{-1} ve alifatik CH gerilmesi 2921 cm^{-1} de gözlenmektedir.



Şekil 3.6.1.3. Reaktif Black 5 boyar maddesinin FTIR Spektrumu

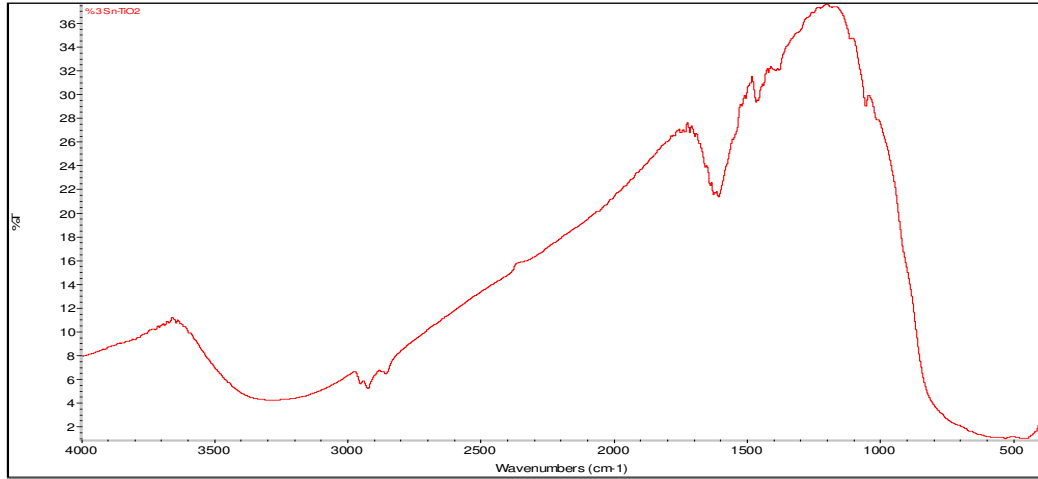
3.6.2. Katalizörlerin FTIR spektrum ile değerlendirilmesi

Katalizör olarak kullanılan Titanyum dioksit ve $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ maddeleri potasyum bromür ile ince disk haline getirildikten sonra FTIR Spektrumu alındı. Şekil 3.6.2.1 de Titanyum dioksit katısının FTIR Spektrumu görülmektedir.



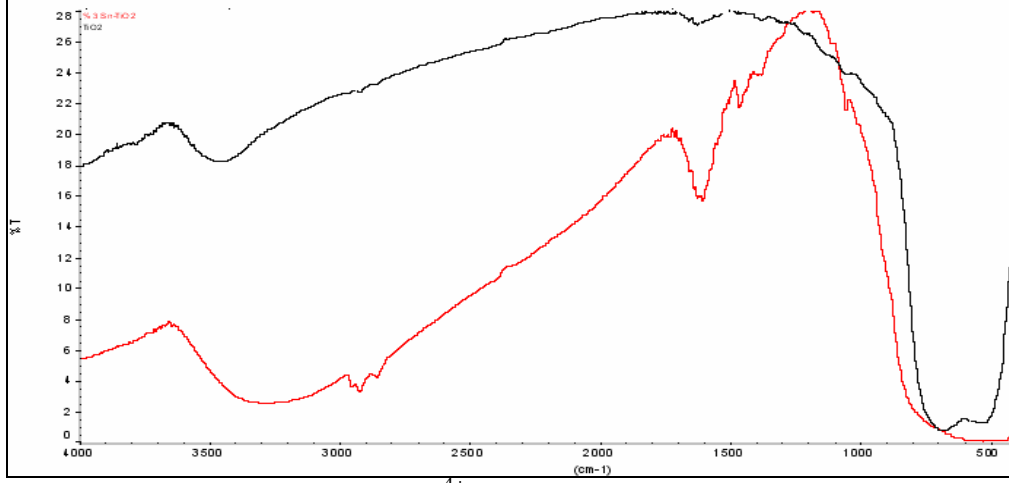
Şekil 3.6.2.1. Titanyum dioksit FTIR Spektrumu

Şekil 3.6.2.2 de $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ katısının FTIR Spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.6.2.2. $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ FTIR Spektrumu

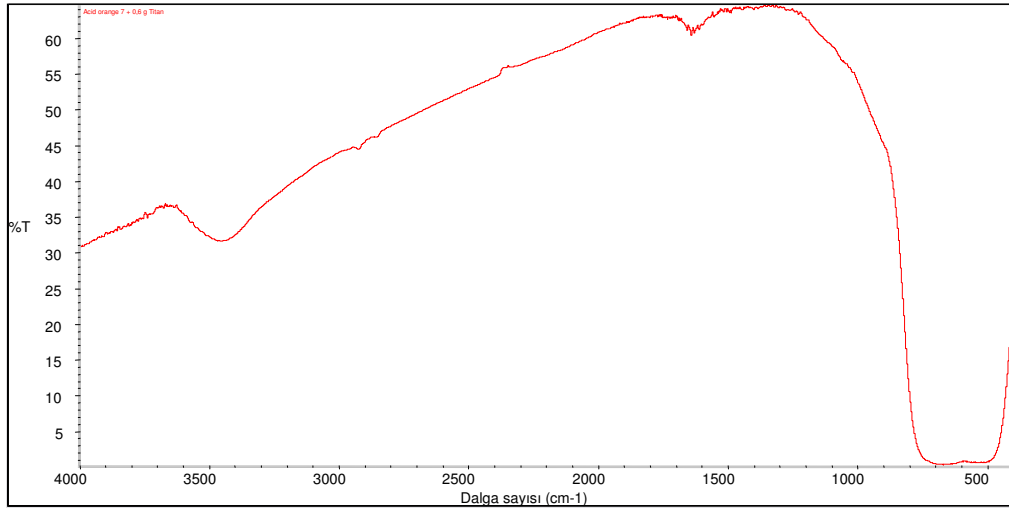
Şekil 3.6.2.3 de TiO_2 ve $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ katısının FTIR Spektrumundaki farkları görmek için üst üste çizdirildi.



Şekil 3.6.2.3. TiO_2 ve %3 Sn^{4+} bağlı TiO_2 FTIR Spektrumu

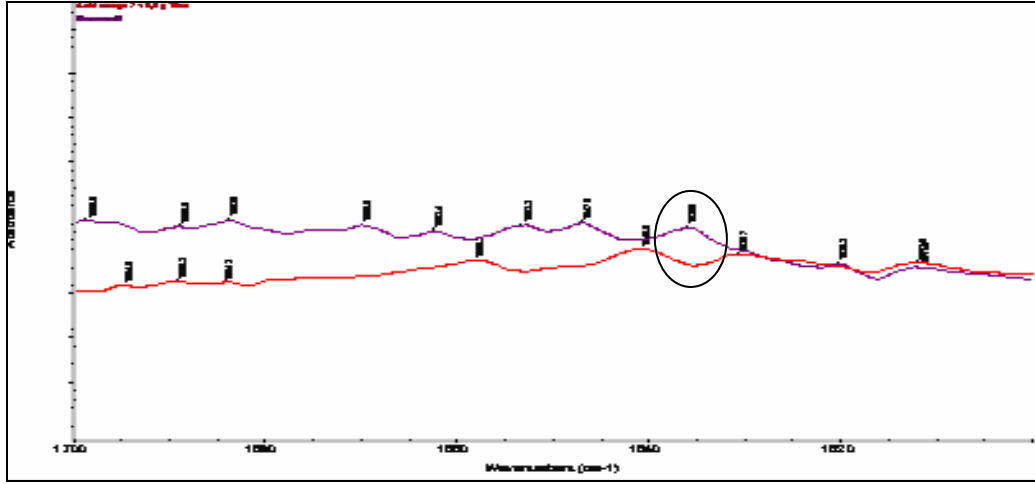
3.6.3. Katalizör yüzeyinde boya karakterizasyon çalışmaları

Yöntem 2.3.2.3–2 anlatılan işlemler sonrası örneklerin FTIR spektrumu alınmıştır. Şekil 3.6.3.1 de 20 mg/l AO7 + 0,6 g TiO_2 katısının FTIR spektrumu alınmıştır.



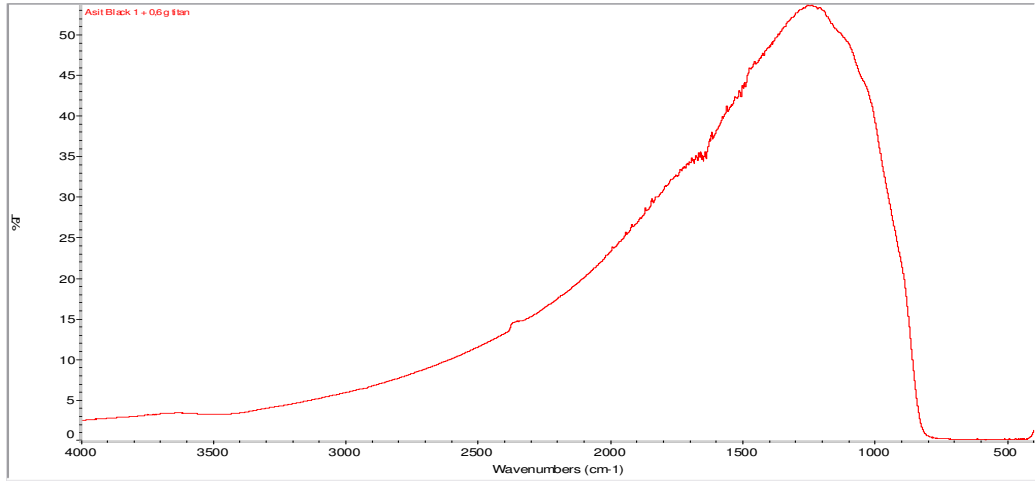
Şekil 3.6.3.1. 20 mg/l AO7 + 0,6 g TiO_2 FTIR spektrumu

Şekil 3.6.3.2 de 20 mg/l AO7 + 0,6 g TiO₂ katısı FTIR spektrumu ve TiO₂ katısı spektrumları 1600–1700 dalga sayısı aralığında çizilmiştir. TiO₂ in karakteristik titreşim frekansları OH gerilmesine ait 1636 cm⁻¹ de gözlenmektedir (Ou 2005). Bu pik titanyum dioksit ilaveli Acid Orange 7 de görülmemektedir.



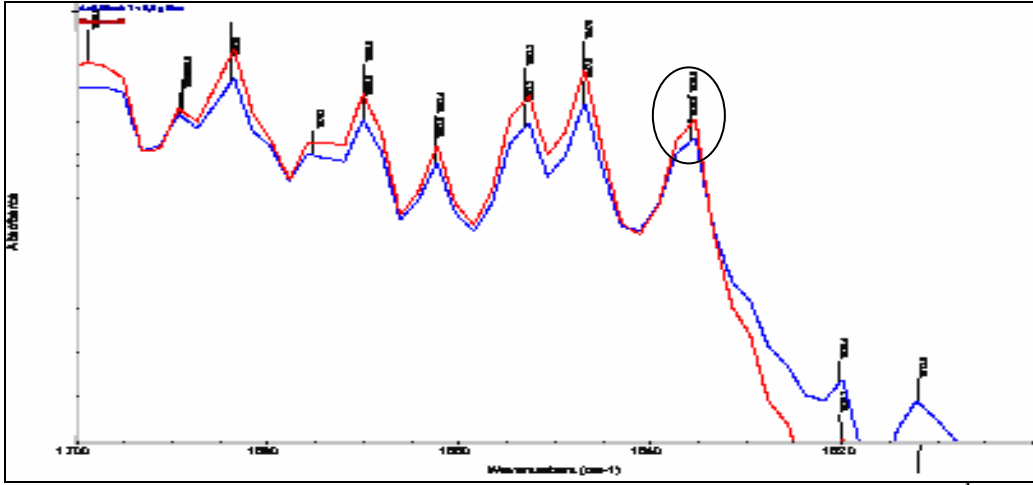
Şekil 3.6.3.2. 20 mg/l AO7 + 0,6 gTiO₂ FTIR spektrumu 1700–1600 cm⁻¹

Şekil 3.6.3.3 de 20 mg/l AB 1 + 0,6 gTiO₂ katısı FTIR spektrumu alınmıştır.



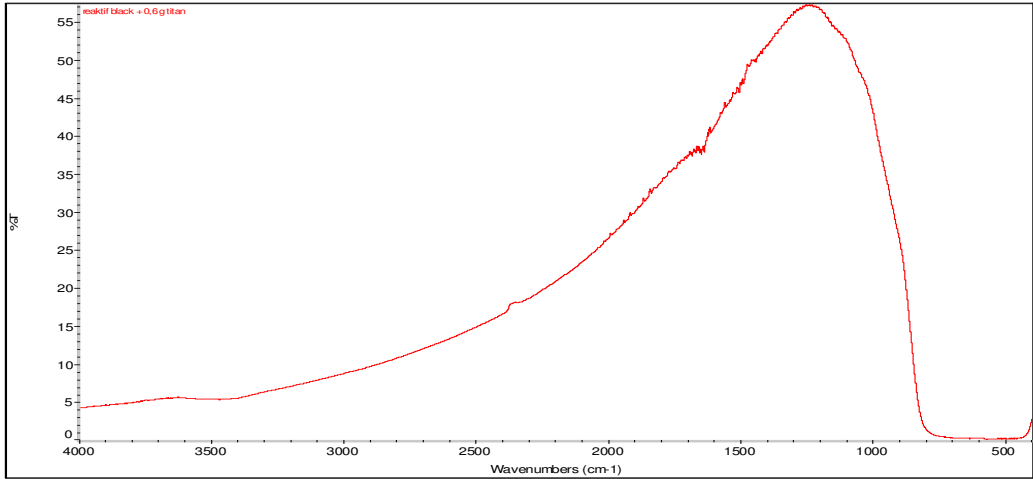
Şekil 3.6.3.3. 20 mg/l AB 1 + 0,6 gTiO₂ FTIR spektrumu

Şekil 3.6.3.3 de 20 mg/l AB 1 + 0,6 g TiO₂ katısı FTIR spektrumu ve TiO₂ katısı spektrumları 1600–1700 dalga sayısı aralığında çizilmiştir. TiO₂ in karakteristik titreşim frekansları OH gerilmesine ait 1636 cm⁻¹, titanyum dioksit ilaveli Acid Black 1 de görülmektedir.



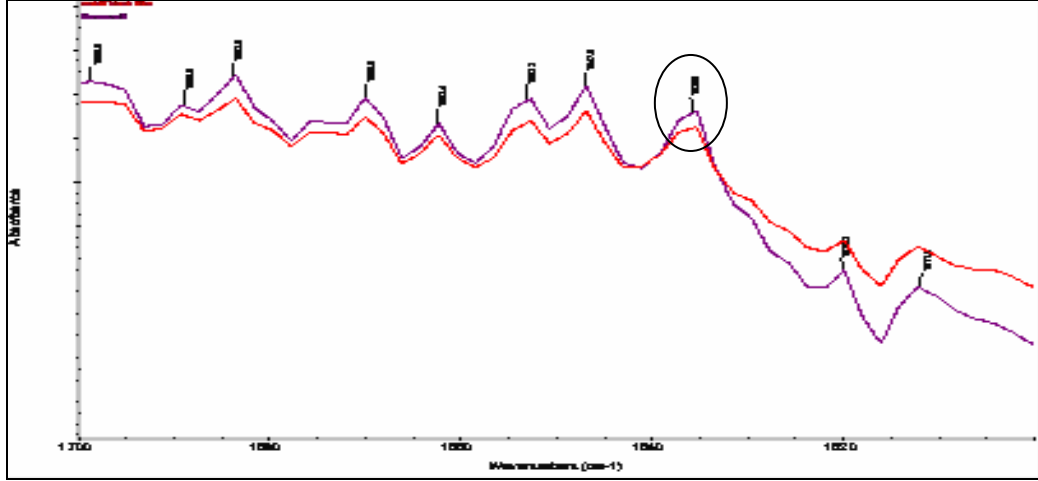
Şekil 3.6.3.3. 20 mg/l AB 1 + 0,6 gTiO₂ FTIR spektrumu 1700–1600 cm⁻¹

Şekil 3.6.3.4. de 20 mg/l RB 5 + 0,6 gTiO₂ katısı FTIR spektrumu alınmıştır.



Şekil 3.6.3.4. 20 mg/l RB 5 + 0,6 gTiO₂ FTIR spektrumu

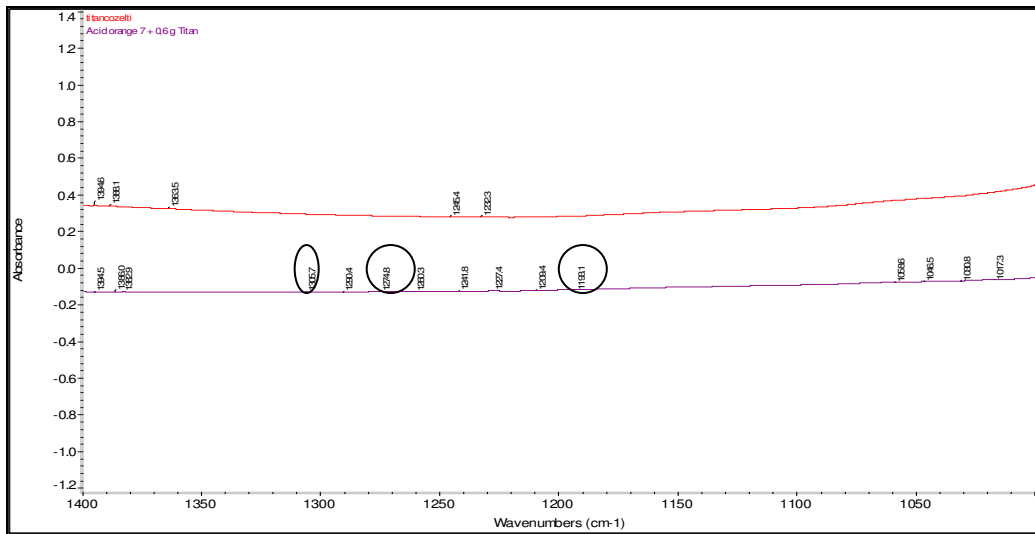
Şekil 3.6.3.5 de 20 mg/l RB 5 + 0,6 g TiO₂ katısı FTIR spektrumu ve TiO₂ katısı spektrumları 1600–1700 dalga sayısı aralığında çizilmiştir. TiO₂ in karakteristik titreşim frekansları OH gerilmesine ait 1636 cm⁻¹, titanyum dioksit ilaveli Reaktif Black 5 de görülmektedir.



Şekil 3.6.3.5. 20 mg/l RB 5 + 0,6 gTiO₂ katısı FTIR spektrumu 1700–1600 cm⁻¹

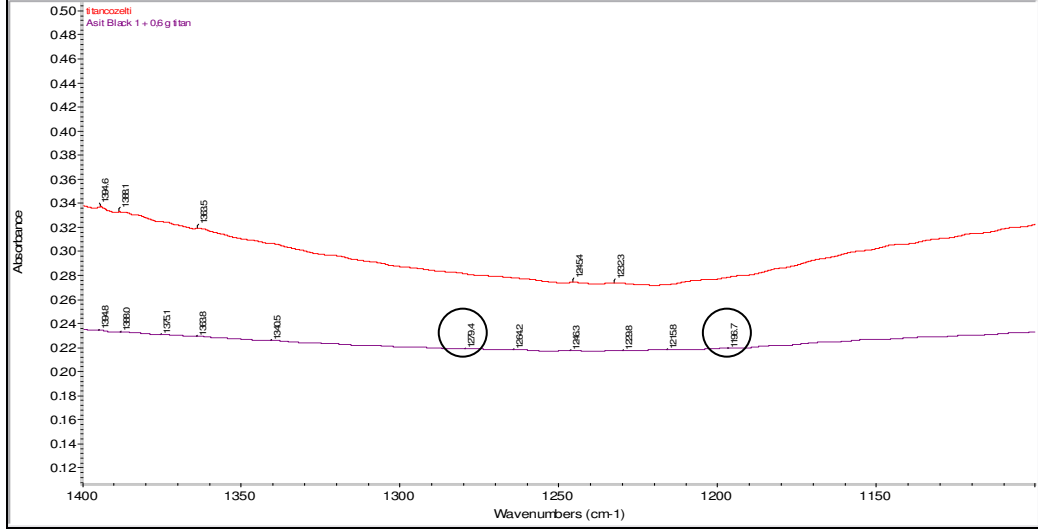
Bauer (1999) ve ark. Acid Orange 7 nin titanyum dioksit üzerine adsorpsiyonunu incelerken FTIR spektrumunda 1198 cm⁻¹ ve 1304 cm⁻¹ bulunmasının AO7 molekülünün titanyum yüzeyine sülfon gurubundaki iki oksijen ile aracılığı ile adsorbe olduğunu ve 1280 cm⁻¹ bandının boyadaki C=O gurubunun titanyum yüzeyi ile etkileşime girdiğini önermişlerdir.

FTIR Spektrumlarında 1100–1400 cm⁻¹ aralığına baktığımızda şekil 3.6.3.6 da AO7-TiO₂ FTIR spektrumunda 1193 ve 1305 cm⁻¹ varlığı yüzeyde adsorpsiyonun sülfon grubundaki oksijenlerle olduğunu göstermiştir. 1275 cm⁻¹ bandı C=O gurubunun titanyum yüzeyi ile etkileşimini göstermiştir.



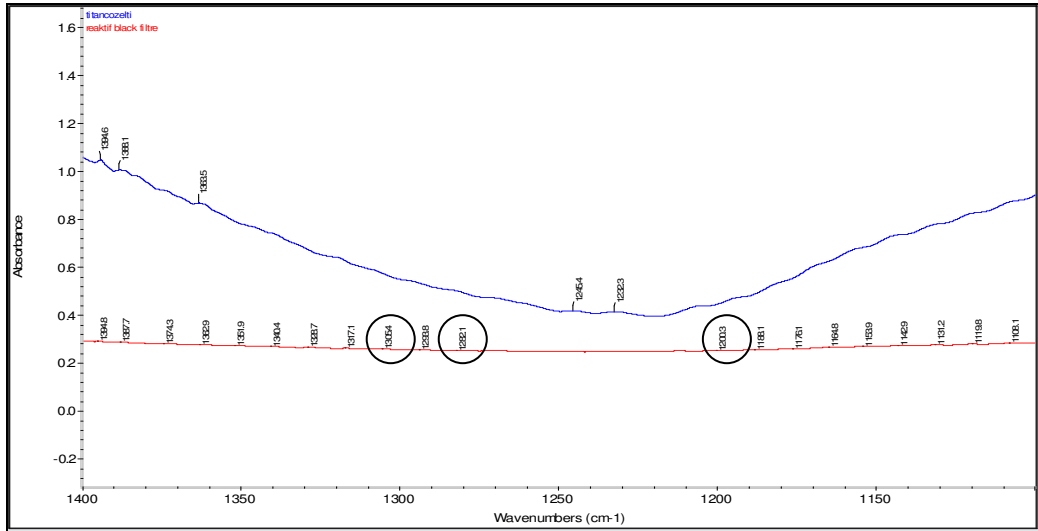
Şekil 3.6.3.6. 20 mg/l AO 7 + 0,6 g TiO₂ FTIR spektrumu

Şekil 3.6.3.7 de AB1-TiO₂ FTIR spektrumunda 1197 cm⁻¹ varlığı yüzeyde adsorpsiyonun sülfon grubundaki oksijenle olduğunu göstermiştir. 1279 cm⁻¹ bandı C=O gurubunun titanyum yüzeyi ile etkileşimini göstermiştir.



Şekil 3.6.3.7. 20 mg/l AB 1 + 0,6 g TiO₂ FTIR spektrumu

Şekil 3.6.3.8 de RB5-TiO₂ FTIR spektrumunda 1200 ve 1305 cm⁻¹ varlığı yüzeyde adsorpsiyonun sülfon grubundaki oksijenlerle olduğunu göstermiştir. 1282 cm⁻¹ bandı C=O gurubunun titanyum yüzeyi ile etkileşimini göstermiştir.



Şekil 3.6.3.8. 20 mg/l RB 5 + 0,6 g TiO₂ FTIR spektrumu

3.7. Scanning (Taramalı) Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Karakterizasyonu

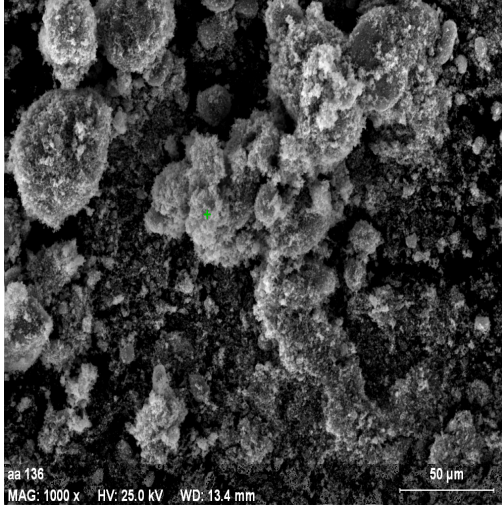
Heterojen Katalizör olarak kullanılan maddelerin yüzeyi, kataliz mekanizmasının anlaşılmasında önemli olup bazı (tanecik boyutu ve yüzey Porozitesi gibi) adsorpsiyon parametrelerinin anlaşılmasında önem arz etmektedir.

Bu amaçla heterojen katalizör olarak kullanılan malzemelerin SEM görüntülerinin alınması planlanmıştır. Ayrıca süspansiyon halinde kullanılan katalizörlerin sulu fazdaki etkisinin incelenmesinden sonra ayrılıp kurutulduktan sonrada yüzey değişimleri ve boyar maddelerin adsorplanabilme olasılıklarıda inceleyeceğimiz konular arasında yer almıştır.

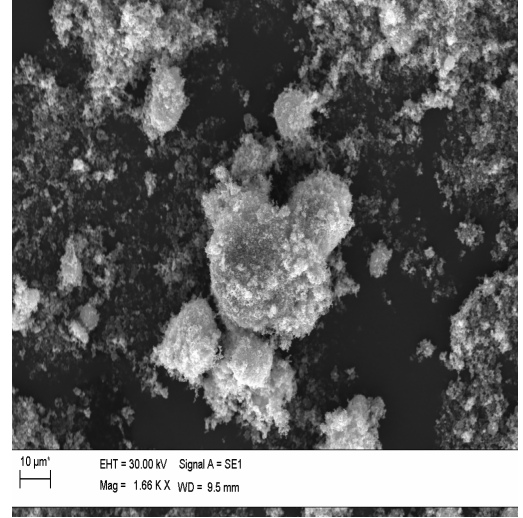
3.7.1. Titanyum dioksit yüzey karakterizasyonu

Şekil 3.7.1.1 de farklı büyütme oranlarında TiO_2 katısı yüzeyinde, farklı boyutlarda alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntü alınırken 1000 kez büyütülme ile başlanmış ve 46760 kez büyütülerek görüntü alınmıştır.

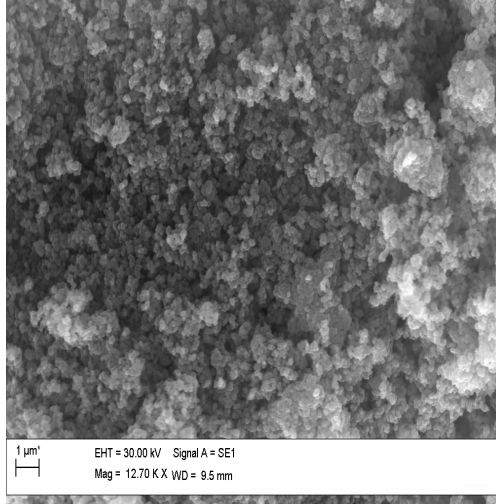
a-



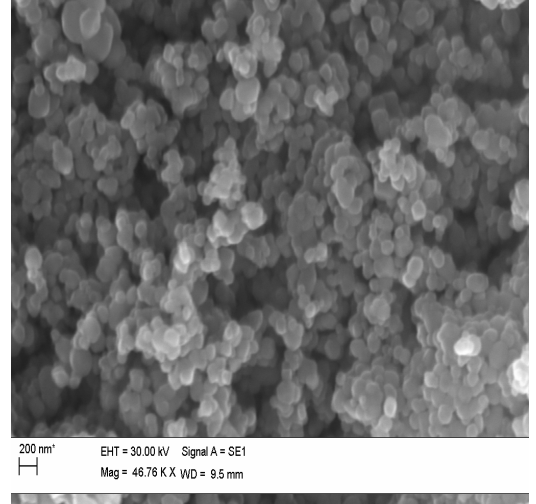
b-



c-

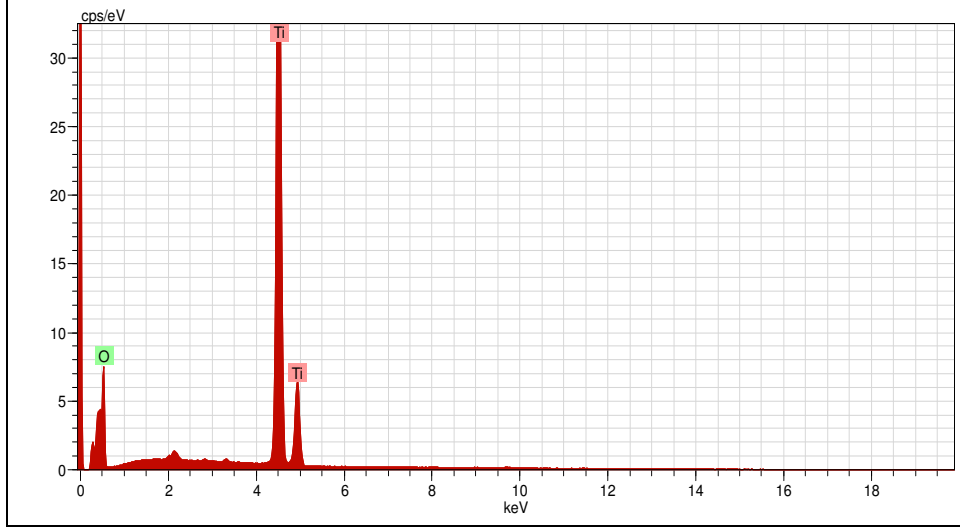


d-



Şekil 3.7.1.1. TiO₂, a-)1000 b-)1660 c-)12700 d-)46760 kez büyütülmüş görüntüsü

Şekil 3.7.1.1-a da SEM ile alınan görüntüde, işaretli nokta üzerinde örneğin, elektron mikroprob enerji dağılımlı spektrometre ile alınan spektrumu şekil 3.7.1.2 de gösterilmiştir. Yapısında Ti ve O varlığı piklerden açıkça görülmekte olup spektrum bilgilerinden saf titanyum dioksit olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.7.1.2. TiO₂, spektrumu

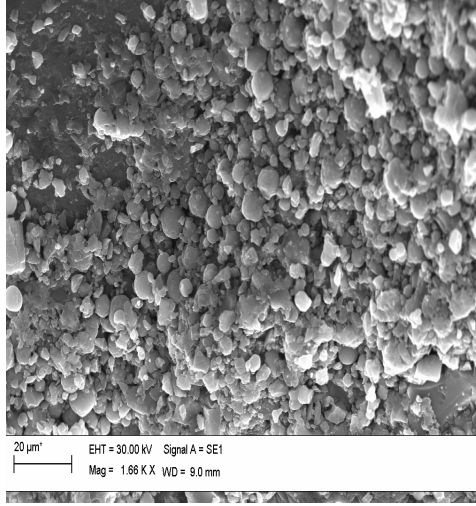
Spektrum bilgileri:

El	AN	norm.	C Atom.	C	Error
		[wt.-%]	[at.-%]		[%]
Ti	22	K-series	65.13	38.43	1.6
O	8	K-series	34.87	61.57	21.0
Total:			100.00	100.00	

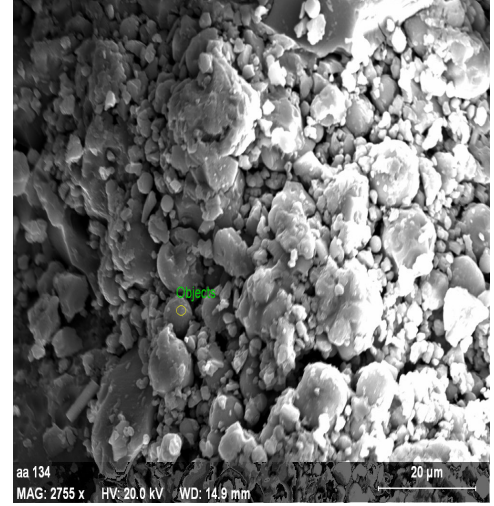
3.7.2. (Ti,Sn)O₂ katalizörün yüzey karakterizasyonu

Aşağıda sol jel prosesi ile hazırlanmış kalay- titan oksit katısının yüzeyinde farklı boyutlarda alınan SEM görüntüleri verilmiştir.

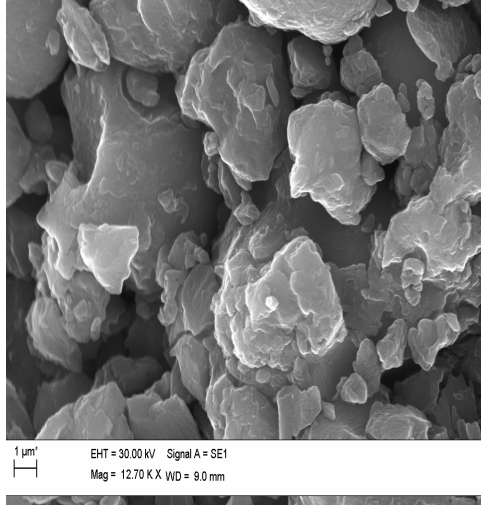
a-



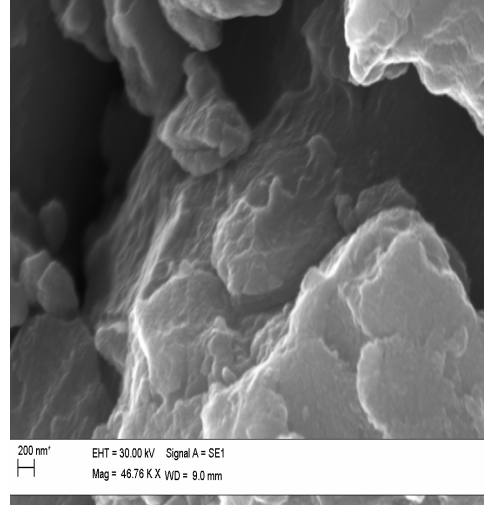
b-



c-

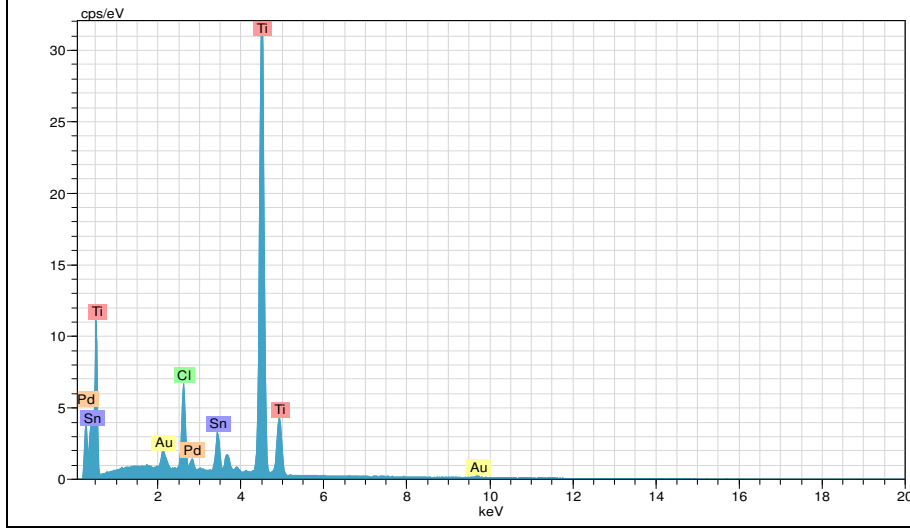


d-



Şekil 3.7.2.1. (Ti, Sn)O₂ katalizörün, a-)1660 b-)2755 c-)12700 d-) 46760 kez büyütülmüş görüntüsü

Şekil 3.7.2.1-b de SEM ile alınan görüntüde, işaretli nokta üzerinde alınan (elektron mikroprob enerji dağılımlı spektrometre ile) spektrumu şekil 3.7.2.2 de gösterilmiş olup yapısında Ti, O ve Sn varlığı piklerden açıkça görülmektedir.

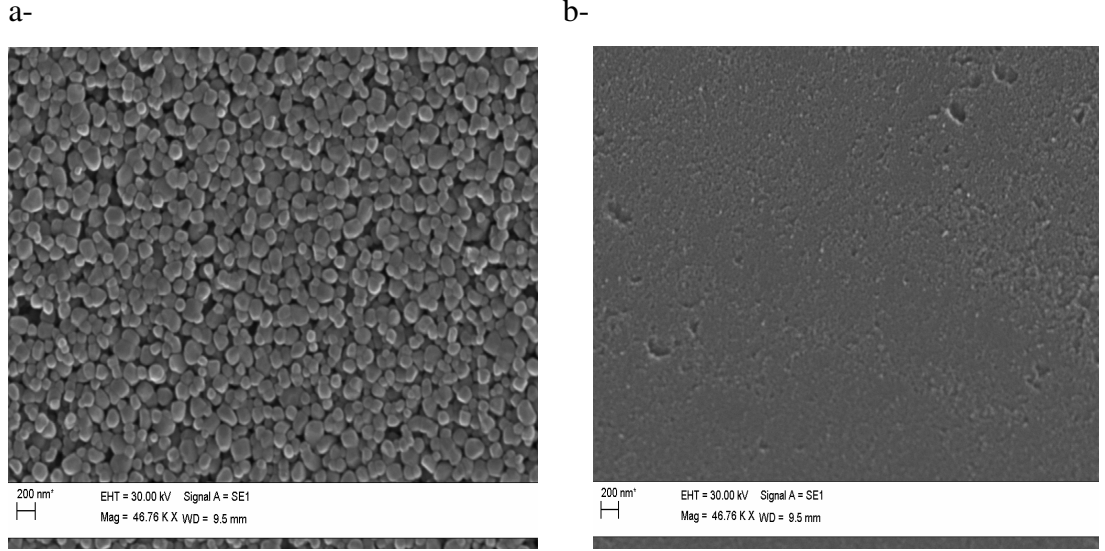


Şekil 3.7.2.2. (Ti, Sn)O₂ , spektrumu

Spektrum bilgileri

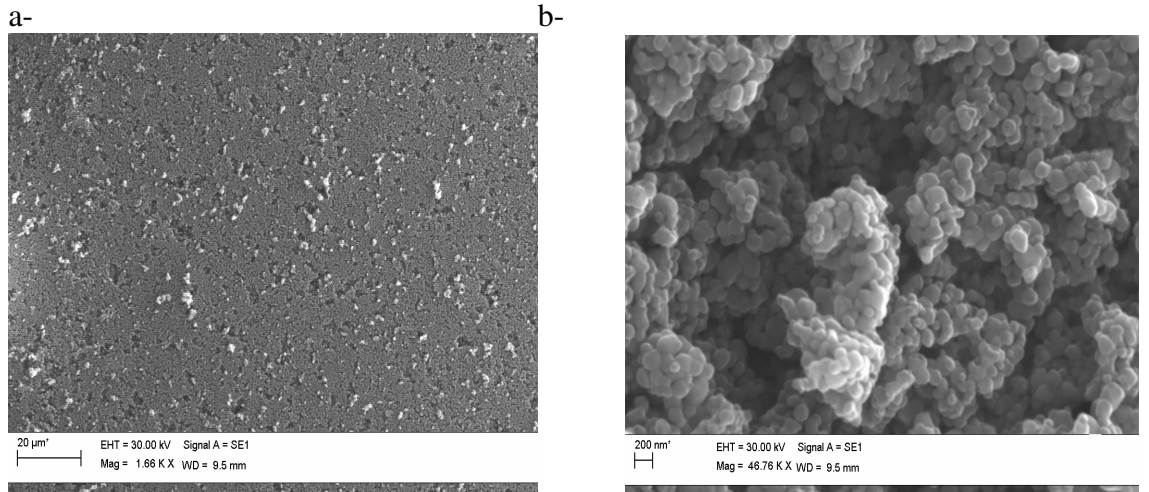
El AN Series	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Ti 22 K-series	81.80	87.22	1.7
Sn 50 L-series	9.12	3.92	0.2
Cl 17 K-series	5.23	7.53	0.2
Au 79 M-series	2.37	0.61	0.1
Pd 46 L-series	1.48	0.71	0.1
Total:	100.00	100.00	

Sulu çözelti içerisinde bulamaç yapılarak ayrılan katalizörlerin (yöntem 2.3.2.3–2) alınan SEM görüntüleri ile tanecik büyüklüğündeki değişimler şekil 3.7.2.3 de görülmektedir.

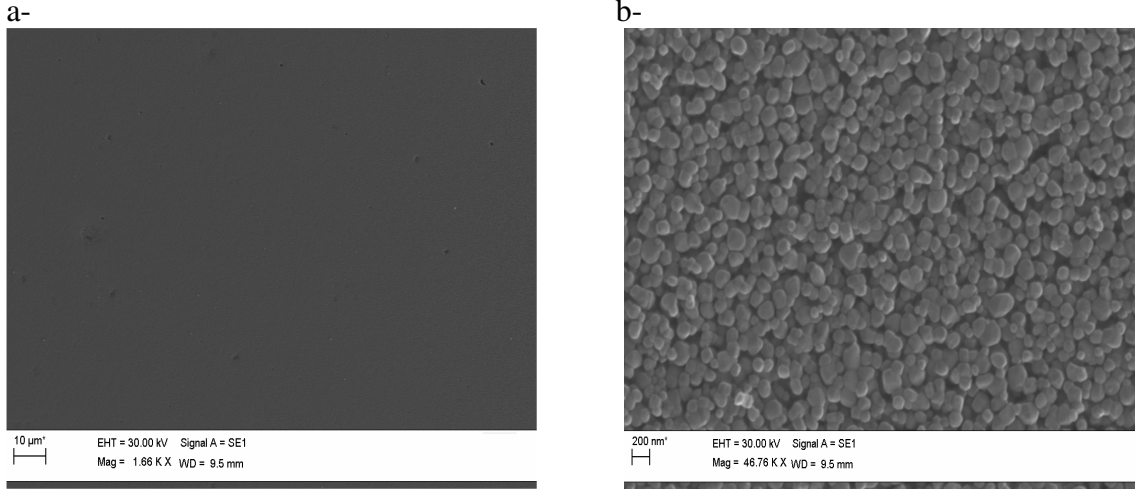


Şekil 3.7.2.3. a-) TiO_2 ve b-) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ katalizörünün, 46760 kez büyütülmüş görüntüsü

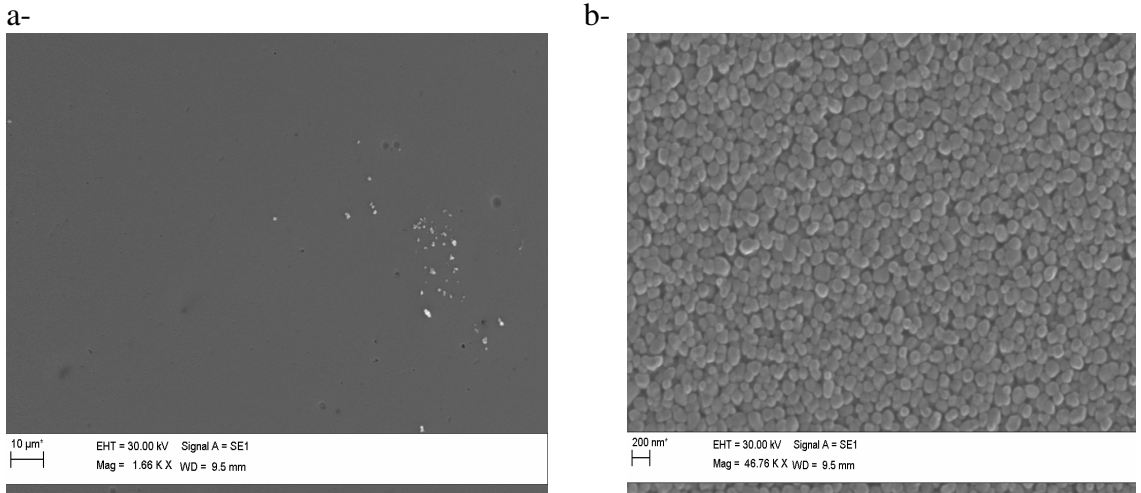
Boya çözeltileri içerisinde bulamaç yapılarak ayrılan TiO_2 in (yöntem 2.3.2.3–2) alınan SEM görüntüleri ile tanecik büyüklüğündeki değişimler şekil 3.7.2.4–3.7.2.5 ve 3.7.2.6 da görülmektedir.



Şekil 3.7.2.4. 20 mg/l AO7 + 0,6 g TiO_2 a-)1066 b-) 46760 kez büyütülmüş görüntüsü



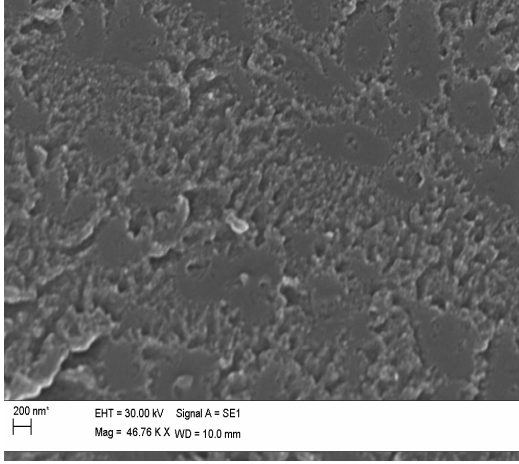
Şekil 3.7.2.5. 20 mg/l AB 1 + 0,6 gTiO₂, a-)1066 b-) 46760 kez büyütülmüş görüntüsü



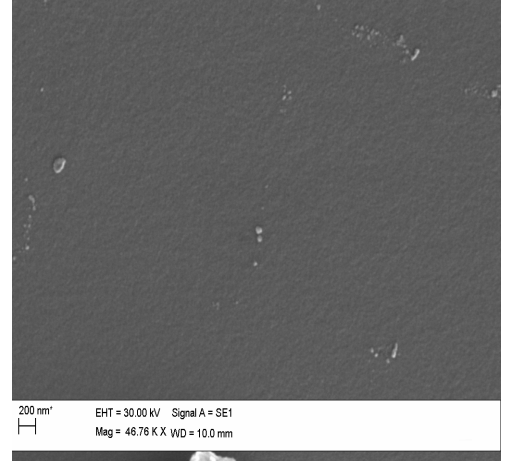
Şekil 3.7.2.6. 20 mg/l RB 5 + 0,6 gTiO₂, a-)1066 b-) 46760 kez büyütülmüş görüntüsü

Boya çözeltileri içerisinde bulamaç yapılarak ayrılan (Ti,Sn)O₂ in (yöntem 2.3.2.3–2) alınan SEM görüntüleri ile tanecik büyüklüğündeki değişimler şekil 3.7.2.7 de görülmektedir.

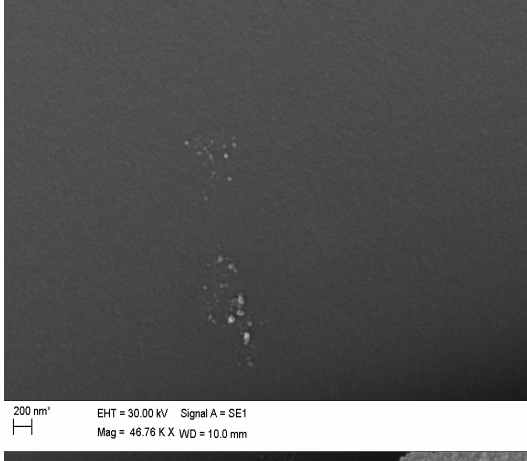
a-



b-



c-



Şekil 3.7.2.7. a-) 20 mg/l AO7 + 0,6 g (Ti, Sn)O₂ b-) 20 mg/l AB1 + 0,6 g (Ti, Sn)O₂ c-) 20 mg/l RB5 + 0,6 g (Ti, Sn)O₂, 46760 kez büyütülmüş görüntüsü

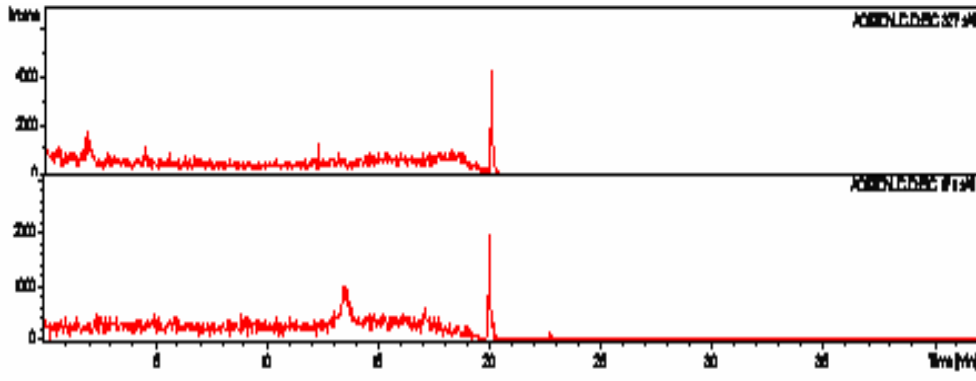
3.8. Sıvı Kromatografi - Kütle Spektrometre ile Yapılan Çalışmalar

Sıvı Kromatografi ile yapılan çalışmalarda boyaların güneş ışını ile parçalanma ürünlerinin saptanması ve karakterize edilmesi hedeflenmektedir.

Kromatografide standart boyar maddeler gradient elüsyon türü ve kütle dedektör kaynağı olarak da iki farklı iyon kaynağı (APCI ve ESI) kullanılarak piklerin ayrılma şartları araştırılmıştır.

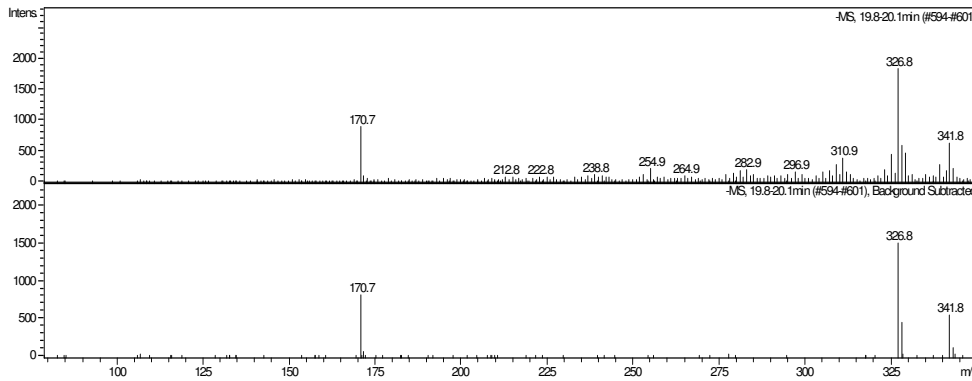
3.8.1. Acid orange 7 boyar maddesi

Gradient çalışma ve APCI iyon kaynağı kullanarak (yöntem 2.2.4–1) 10 mg/l örnek için ayrılan piklerin sonuçlarından olası parçalanma ürünleri araştırılmış ve Şekil 3.8.1.1 de ekstrakt iyon kromatogramları (EIC) farklı kütle/yük (m/z) için verilmiştir.



Şekil 3.8.1.1. 10 mg/l Acid Orange 7 ekstrakt iyon kromatogramı

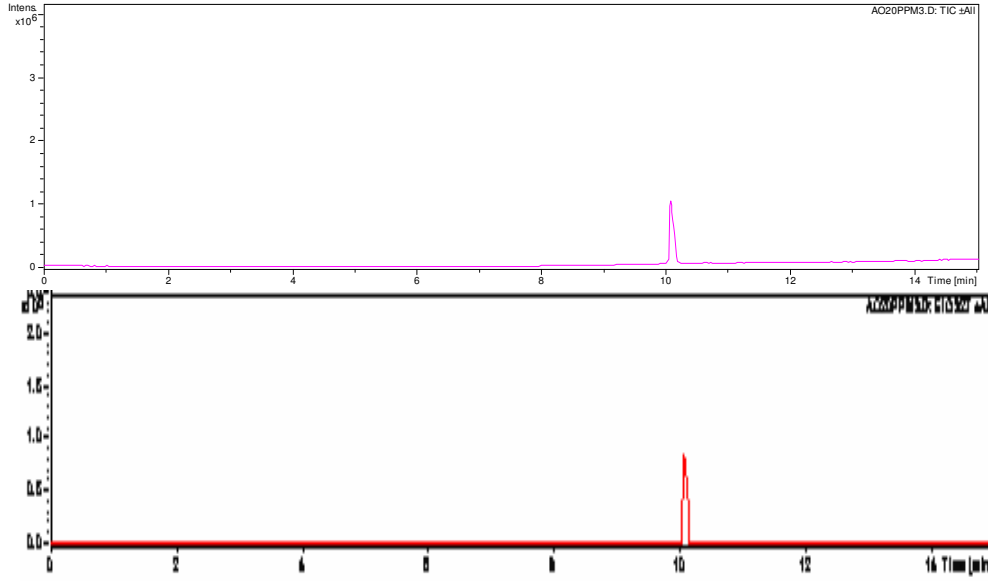
Şekil 3.8.1.2 de 10 mg/l Acid Orange 7 kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.8.1.2. 10 mg/l Acid Orange 7 kütle spektrumu

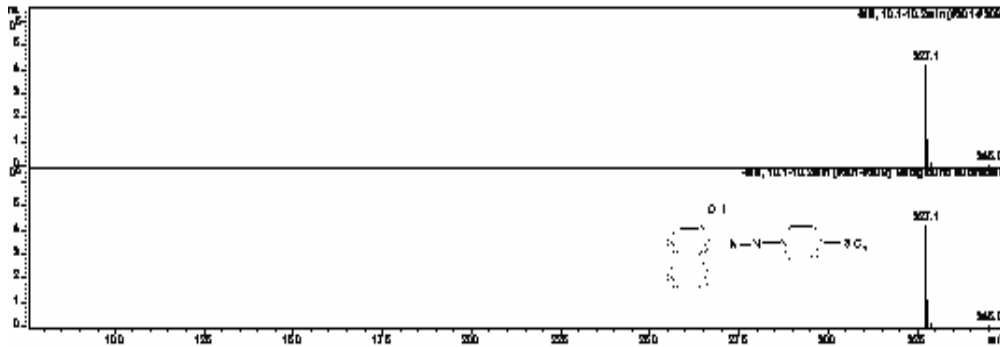
AO 7 için bu şartlardaki moleküler iyon piki $[M-H]^- = 327$ ve 171 olan bir ürün gözlenmektedir.

ESI iyon kaynağı (yöntem 2.2.4–2) kullanımı sonucunda Şekil 3.8.1.3 de 20 mg/l AO7 çözeltisinin toplam iyon kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramları (EIC) farklı kütle/yük (m/z) için verilmiştir.



Şekil 3.8.1.3. 20 mg/l Acid Orange 7 toplam iyon kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramı

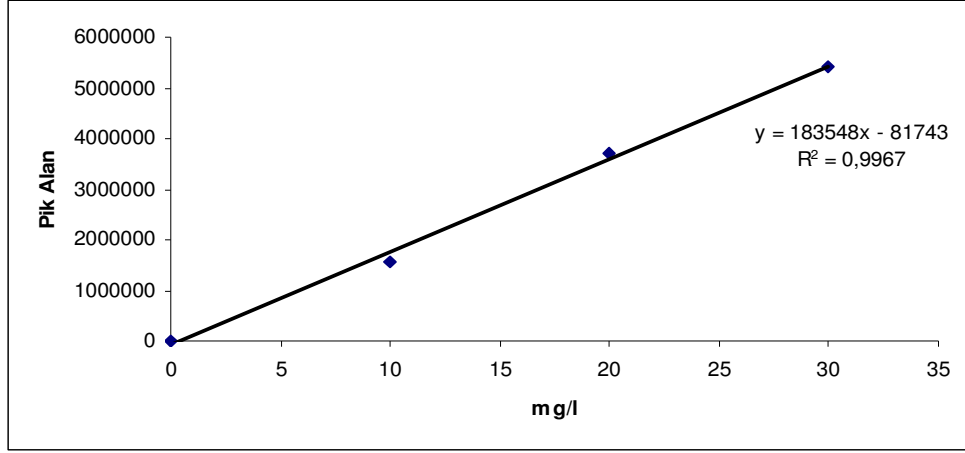
Şekil 3.8.1.4 de 20 mg/l Acid Orange 7 kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.8.1.4. 20 mg/l Acid Orange 7 kütle spektrumu

AO 7 için bu şartlardaki moleküler iyon piki $[M-H]^- = 327$ olarak gözlenmektedir.

ESI iyon kaynağı (yöntem 2.2.4–3) kullanımı sonucunda Şekil 3.8.1.5 de 10–20–30 mg/l AO7 çözeltilerinin m/z =327,1 için pik alanları kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi.



Şekil 3.8.1.5. AO 7 kalibrasyon grafiği

Çizelge 3.8.1.1. de 10–20–30 mg/l AO7 çözeltilerinin m/z =327,1 için pik alanları ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.8.1.1. 10–20–30 mg/l AO7 çözeltilerinin pik alanları ve standart sapma değerleri

AO 7	1. Pik Alan	2. Pik Alan	3. Pik Alan	Ort.	Std. sapma
10 ppm	1619270	1634567	1456784	1570207	98525
20 ppm	3482278	3692535	3958379	3711064	238591
30 ppm	5446466	5525309	5242201	5404659	146111

$$\text{LOD} = 3 \times \text{Std. Sapma} / \text{Eğim} = 3 \times 98525 / 183548 = 2 \text{ mg/l}$$

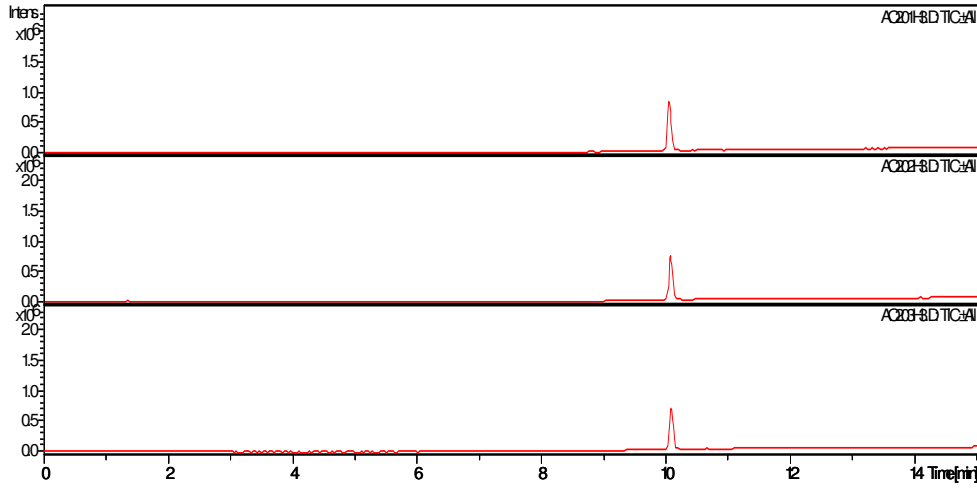
$$\text{LOQ} = 10 \times \text{Std. Sapma} / \text{Eğim} = 10 \times 98525 / 183548 = 5 \text{ mg/l}$$

Çizelge 3.8.1.2 de 20 mg/l AO7 çözeltisi 1–2 ve 3 saat güneş ışığında ışılandıktan sonra kromatogramları alındı. Kalibrasyon grafiğinden konsantrasyonları hesaplandı.

Çizelge 3.8.1.2. 20 mg/l AO7 çözeltisi 1–2–3 saat güneş ışığında ışılandıktan sonra pik alanları ve konsantrasyon değişimi

Zaman (saat)	1. Pik Alan	2. Pik Alan	3. Pik Alan	Ort	Std. sapma	mg/l
1	2716456	2551487	2711655	2659866	93889,66	15
2	2262648	2218948	2106130	2195909	80762,49	12
3	1958927	1629904	1897286	1828706	174904,2	10

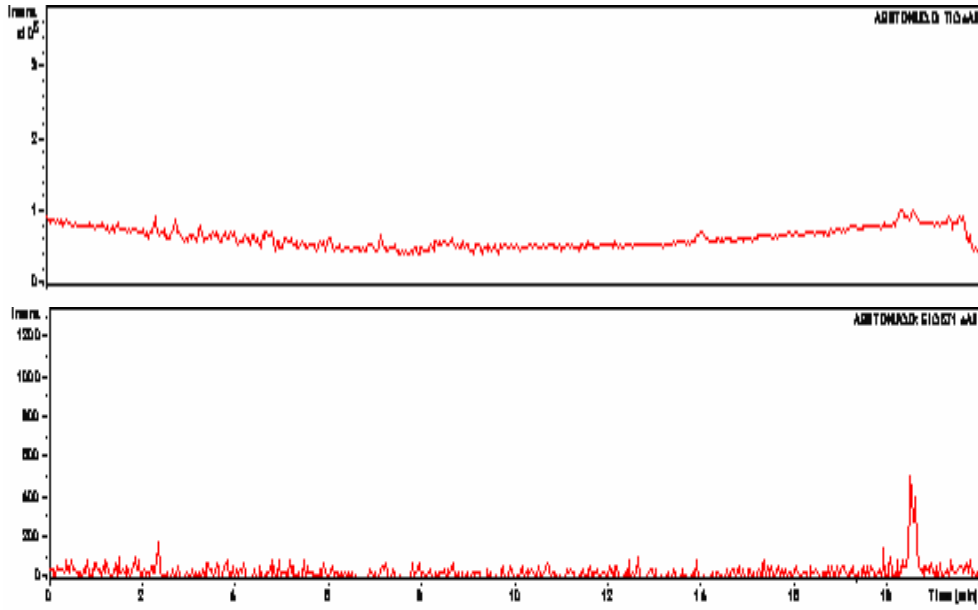
Şekil 3.8.1.6 da 20 mg/l AO7 çözeltisinin 1–2–3 saat güneş ışığına maruz kaldıktan sonra alınan sıvı kromatogramları verilmiştir.



Şekil 3.8.1.6. 20 mg/l AO7 1–2–3 saat güneş ışığı sonrası alınan sıvı kromatogramları

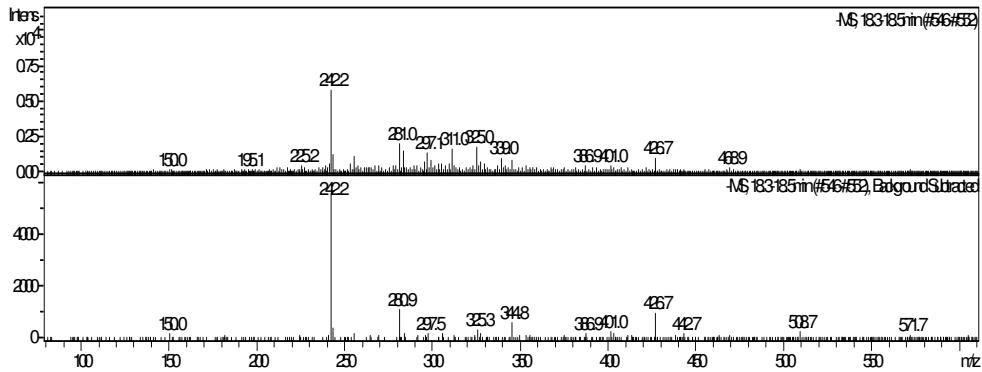
3.8.2. Acid black 1 boyar maddesi

Gradient çalışma ve APCI iyon kaynağı kullanarak (yöntem 2.2.4–1) 10 mg/l AB 1 için ayrılan piklerin sonuçlarından olası parçalanma ürünleri araştırılmış ve Şekil 3.8.2.1 de sıvı kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramı (EIC) 571 kütle/yük (m/z) için verilmiştir.



Şekil 3.8.2.1. 10 mg/l Acid Black 1 sıvı kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramı

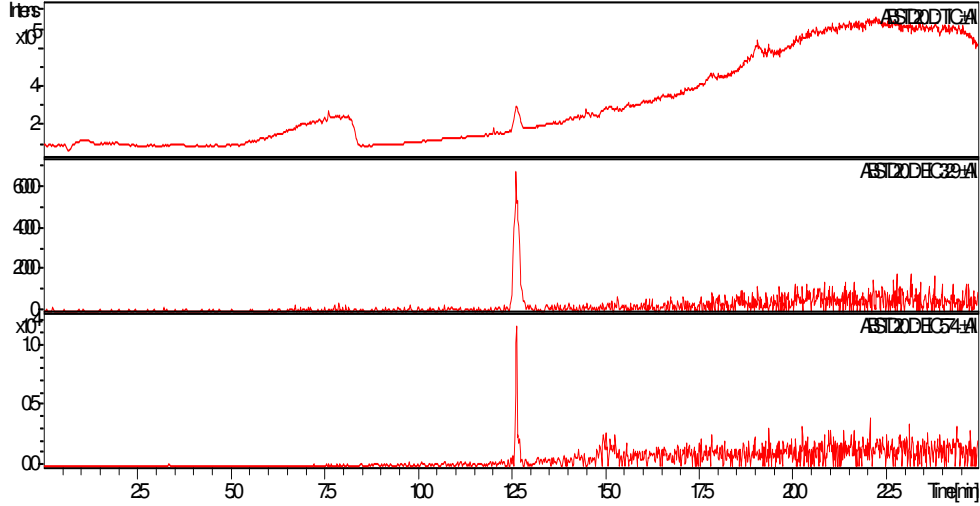
Şekil 3.8.2.2 de 10 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.8.2.2. 10 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu

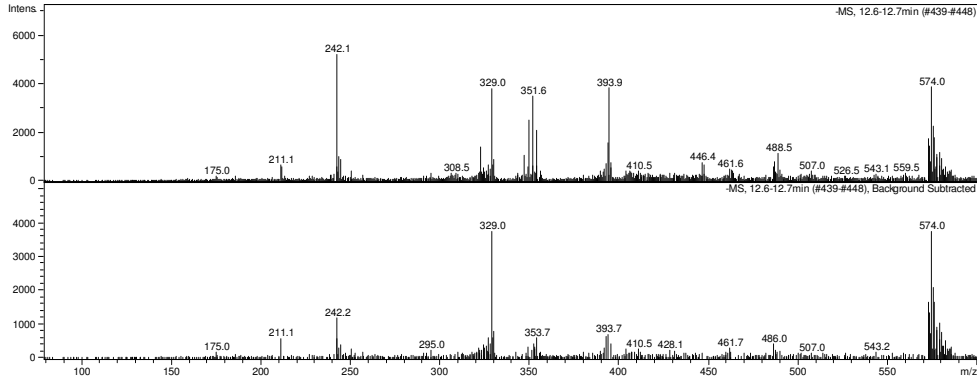
AB 1 için bu şartlardaki moleküler iyon piki $[M-H]^- = 571$ gözlenmektedir.

Şekil 3.8.2.3 de 20 mg/l Acid Black 1 çözeltisinin ESI iyon kaynağı kullanılarak (yöntem 2.2.4-2) alınan toplam iyon kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramları (EIC) farklı kütle/yük (m/z) için verilmiştir.



Şekil 3.8.2.3. 20 mg/l Acid Black 1 toplam iyon kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramları

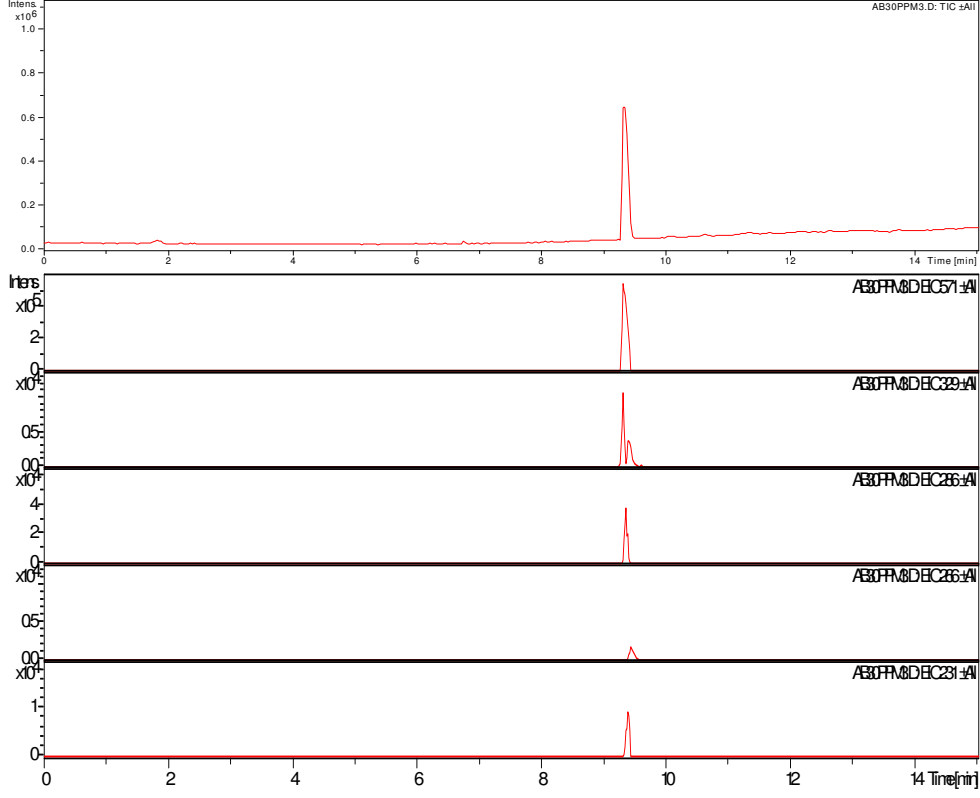
Şekil 3.8.2.4 de 20 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.8.2.4. 20 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu

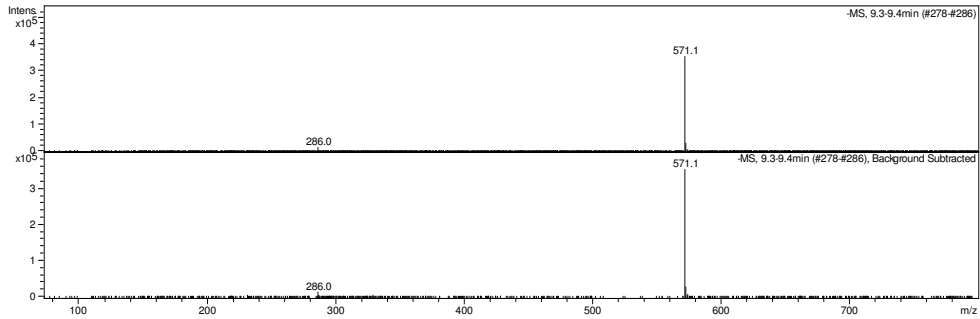
AB 1 için, bu şartlardaki moleküler iyon piki $[M-H]^- = 574$ ve 329 olan bir ürün gözlenmektedir.

Şekil 3.8.2.5 de 30 mg/l Acid Black 1 çözeltisinin gradient ve ESI iyonlaşma kaynağı (yöntem 2.2.4–3) kullanılarak alınan sıvı kromatogramı (TIC) ve ekstrakt iyon kromatogramları (EIC) farklı kütle/yük (m/z) için verilmiştir.

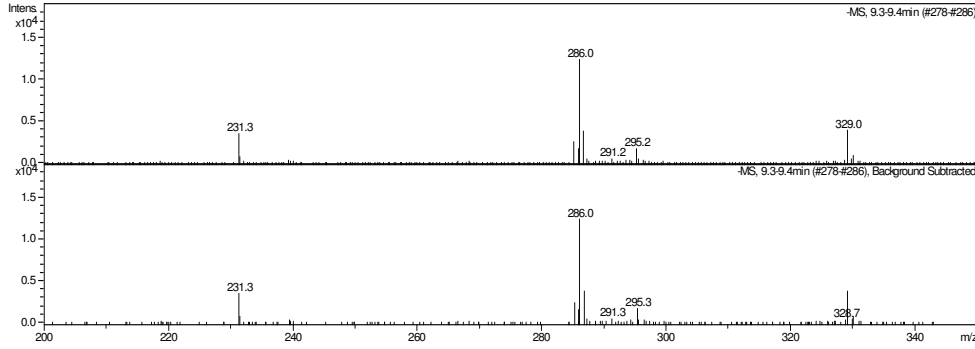


Şekil 3.8.2.5. 30 mg/l Acid Black 1 Sıvı kromatogramı (TIC) ve ekstrakt iyon kromatogramları

Şekil 3.8.2.6 ve 3.8.2.7 de 30 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu m/z aralığı 100–800 ve 200–350 olarak verilmiştir.



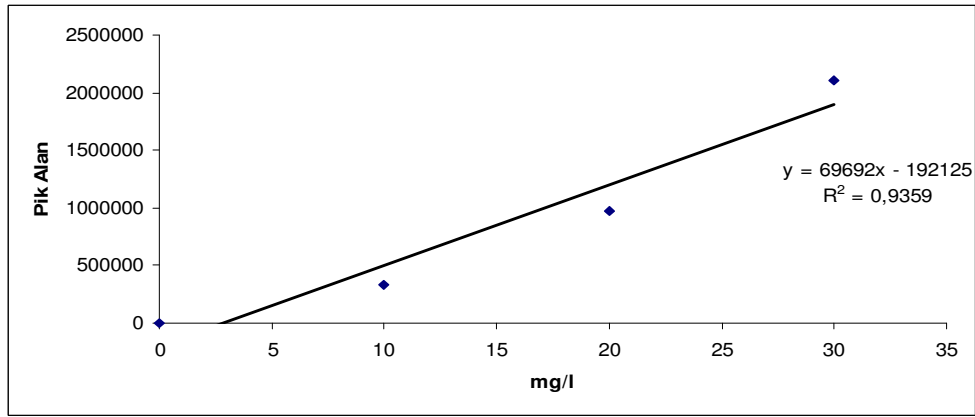
Şekil 3.8.2.6. 30 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu m/z 100–800



Şekil 3.8.2.7. 30 mg/l Acid Black 1 kütle spektrumu m/z 200–350

30 mg/l Acid Black 1 için, bu şartlardaki moleküler iyon piki $[M-H]^- = 571$ ve $327 - 286 - 232$ olan ürünler gözlenmektedir.

Şekil 3.8.2.8 de 10–20–30 mg/l AB 1 çözeltilerinin ESI iyonlaşma kaynağı (yöntem 2.2.4–3) kullanılarak $m/z = 571,1$ için pik alanlarından kalibrasyon grafiği çizildi.



Şekil 3.8.2.8. AB1 kalibrasyon grafiği

Çizelge 3.8.2.1 de 10–20–30 mg/l AO7 çözeltilerinin $m/z = 571,1$ için pik alanları ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.8.2.1 10–20–30 mg/l AB 1 çözeltilerinin pik alanları ve standart sapma değerleri

AB 1	1. Pik Alan	2. Pik Alan	3. Pik Alan	Ort.	Std. sapma
10 ppm	320620	321000	358960	333527	22027
20 ppm	904087	996478	1003032	967866	55331
30 ppm	2237006	2079909	2017917	2111611	112933

LOD = 3x Std. Sapma/ Eğim= 3x 22027/69692 = 1 mg/l

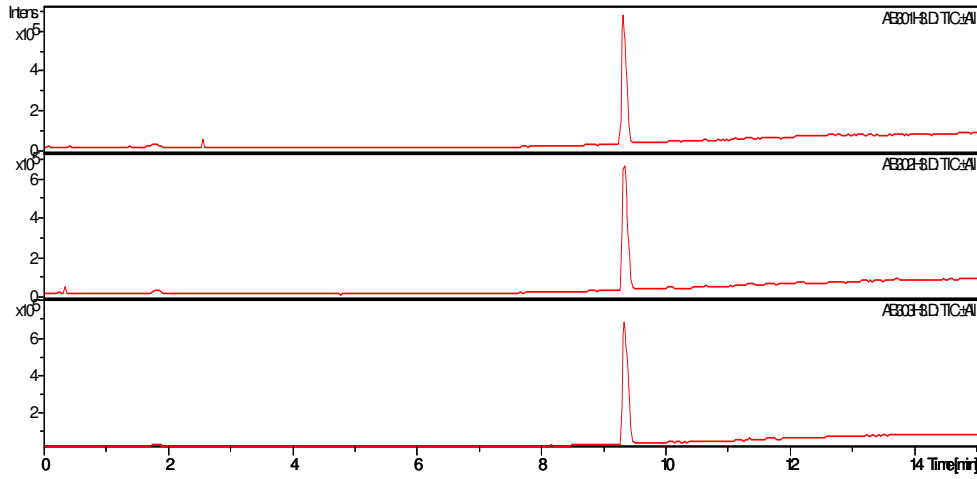
LOQ = 10x Std. Sapma/ Eğim= 10x 22027/69692 = 3 mg/l

Çizelge 3.8.2.2 de 30 mg/l AB 1 çözeltisi 1–2–3 saat güneş ışığında ışılandıktan sonra spektrumları alındı. Kalibrasyon grafiğinden konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Çizelge 3.8.2.2. 30 mg/l AB 1 çözeltisi 1–2–3 saat güneş ışığında ışılandıktan sonra pik alan ve konsantrasyon değişimi

Zaman (saat)	1. Pik Alan	2. Pik Alan	3. Pik Alan	Ort	Std. sapma	mg/l
1	1902599	1964250	1800661	1889170	82617,15	30
2	1798120	1782597	1858147	1812955	39899,89	29
3	1954431	1748836	1842490	1848586	102933	29

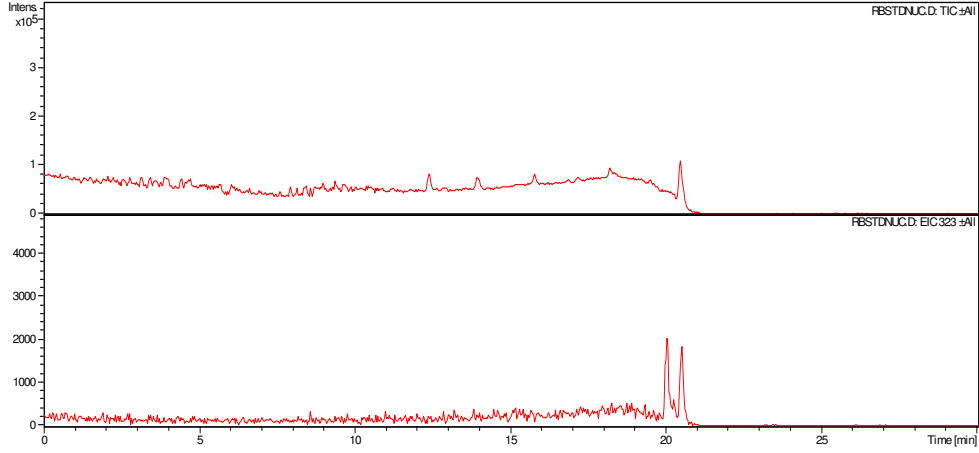
Şekil 3.8.2.9 da 30 mg/l Acid Black 1 çözeltisinin 1–2–3 saat güneş ışığına maruz kaldıktan sonra alınan sıvı kromatogramları verilmiştir.



Şekil 3.8.2.9. 30 mg/l Acid Black 1 in 1–2–3 saat güneş ışığı sonrası sıvı kromatogramları

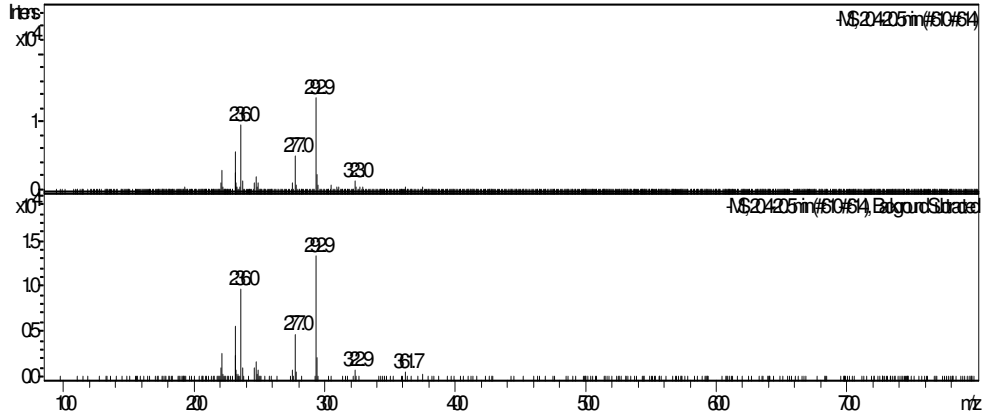
3.8.3. Reaktif black 5 boyar maddesi

Standart boyar madde den 10 mg/l hazırlanarak Şekil 3.8.3.1 de gradient ve APCI iyonlaşma kaynağı (yöntem 2.2.4-1) kullanılarak alınan sıvı kromatogramı ve ekstrakt iyon kromatogramı (EIC) 323 kütle/yük (m/z) için verilmiştir.



Şekil 3.8.3.1. 10 mg/l RB 5 ekstrakt iyon kromatogramı

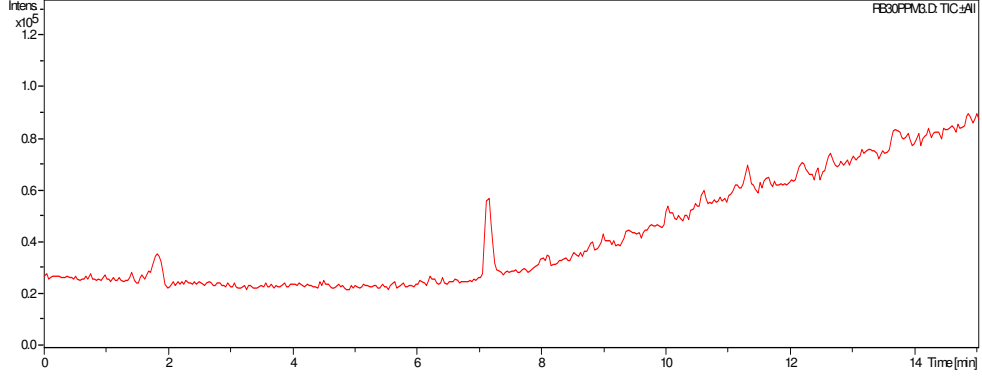
Şekil 3.8.3.2 de 10 mg/l RB 5 kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.8.3.2. 10 mg/l RB 5 kütle spektrumu

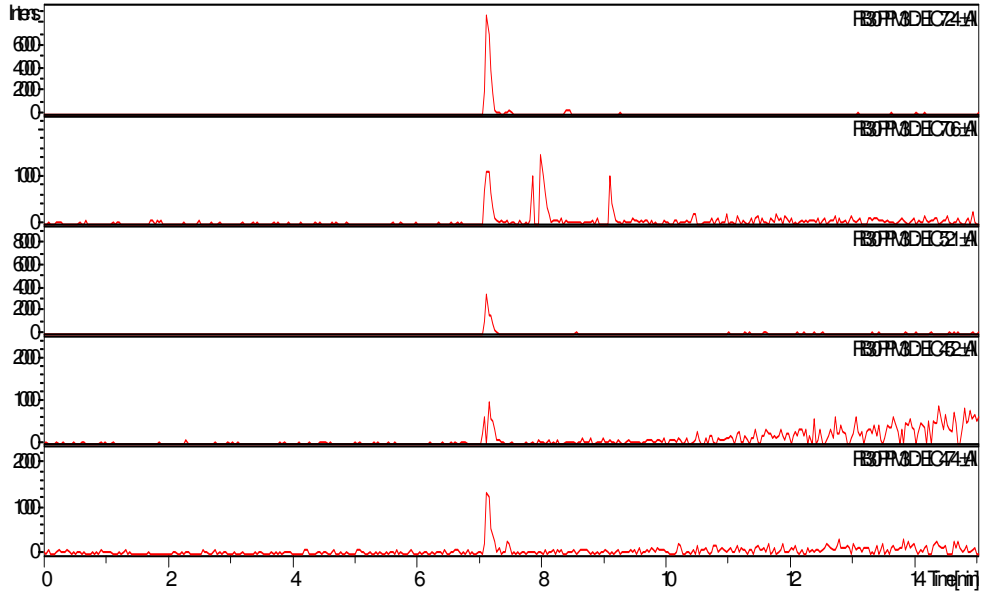
10 mg/l RB 5 için, bu şartlarda moleküler iyon piki gözlenmemiştir.

30 mg/l RB 5 çözeltisinin ESI iyonlaşma kaynağı (yöntem 2.2.4–3) kullanılarak Şekil 3.8.3.3 de sıvı kromatogramı (TIC) görülmektedir.



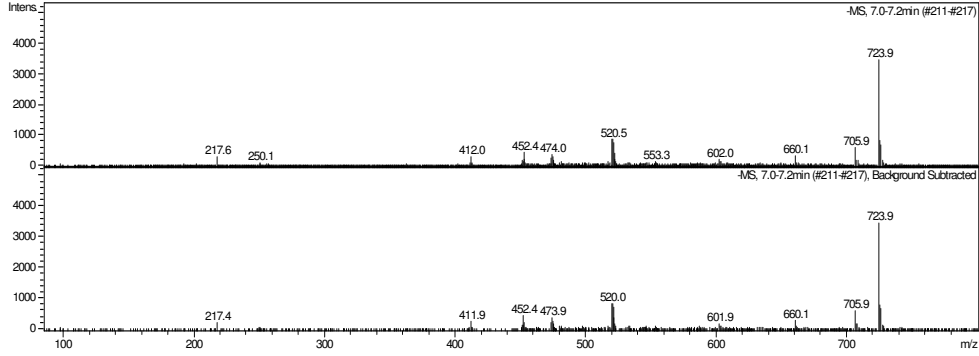
Şekil 3.8.3.3. 30 mg/l Reaktif Black 5 sıvı kromatogramı

Şekil 3.8.3.4 de RB 5 çözeltisinin ekstrakt iyon kromatogramları farklı kütle/yük (m/z) için verilmiştir.



Şekil 3.8.3.4. 30 mg/l Reaktif Black 5 ekstrakt iyon kromatogramları

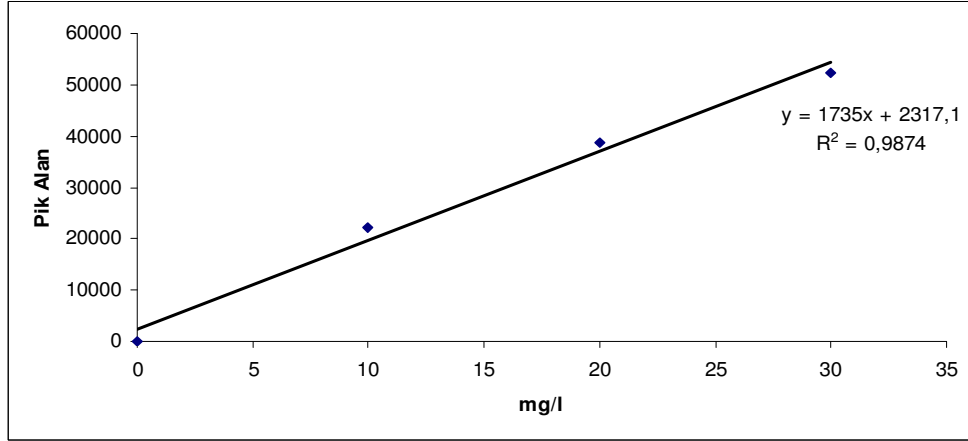
Şekil 3.8.3.5 de 30 mg/l RB 5 in kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.8.3.5. 30 mg/l Reaktif Black 5 kütle spektrumu m/z 100–800

30 mg/l RB 5 için, bu şartlarda moleküler iyon piki $[M-H]^- = 724$ ve $706-521$ olan ürün gözlenmektedir.

Şekil 3.8.3.6 da 10–20–30 mg/l RB 5 çözeltilerinin ESI iyonlaşma kaynağı (yöntem 2.2.4–3) kullanılarak $m/z = 724,3$ için pik alanlarından kalibrasyon grafiği çizildi.



Şekil 3.8.3.6. RB5 kalibrasyon grafiği

Çizelge 3.8.3.1 de 10–20–30 mg/l RB 5 çözeltilerinin $m/z = 724,3$ için pik alanları ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.8.3.1. 10–20–30 mg/l RB 5 çözeltilerinin pik alanları ve standart sapma değerleri

RB 5	1. Pik Alan	2. Pik Alan	3. Pik Alan	Ort.	Std. sapma
10 ppm	22863	22458	21567	22296	663
20 ppm	40125	37503	38500	38709,33	1324
30 ppm	55678	52634	48771	52361	3462

$$\text{LOD} = 3 \times \text{Std. Sapma} / \text{Eğim} = 3 \times 663 / 1735 = 1$$

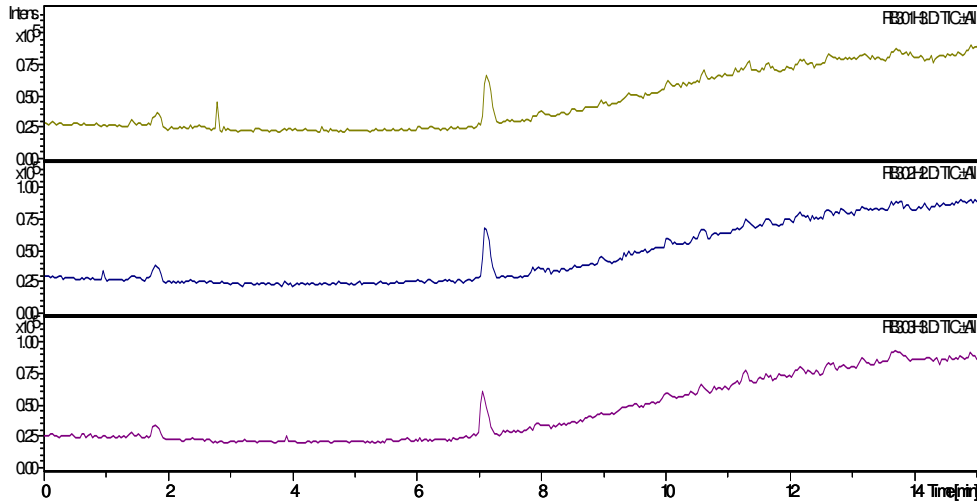
$$\text{LOQ} = 10 \times \text{Std. Sapma} / \text{Eğim} = 10 \times 663 / 1735 = 4$$

Çizelge 3.8.3.2 de 30 mg/l RB 5 çözeltisi 1–2–3 saat güneş ışığında ışınlandıktan sonra spektrumları alındı. Kalibrasyon grafiğinden konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Çizelge 3.8.3.2. 30 mg/l RB 5 çözeltisi 1–2–3 saat güneş ışığında ışınlandıktan sonra pik alan ve konsantrasyon değişimi

Zaman (saat)	1. Pik Alan	2. Pik Alan	3. Pik Alan	Ort	Std. sapma	mg/l
1	59515	45832	59877	55074,67	8006,43	30
2	52950	56235	51661	53615,33	2358,47	29
3	54630	53774	51455	53286,33	1642,72	29

Şekil 3.8.3.7 de 30 mg/l Reaktif Black 5 çözeltisinin 1–2–3 saat güneş ışığına maruz kaldıktan sonra alınan sıvı kromatogramları verilmiştir.



Şekil 3.8.3.7. 30 mg/l Reaktif Black 5 çözeltisinin 1–2–3 saat güneş ışığı sonrası sıvı kromatogramları

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

1-) Boyaların güneş ışığı altında parçalanmalarını izleyebilmek için suyun buharlaşması sorununun çözümlenmesi gereklidir. Ortam sıcaklığının 20–30 °C aralığında değiştiği düşünülürse her çalışma koşulunda buharlaşma farklı olacaktır. 3.1.1 de belirtilen şartlarda, çözelti kaplarının açık olduğu çalışmalarda yüzde değişim 30 dakika sonunda % 18 iken kapalı sistemde hacim değişimi görülmemektedir (şekil 3.1.1.2).

Liu (2005) ve ark. boya çözeltilerinin güneş ışığı altında foto katalitik bozunmasını incelerken, kullandıkları petri kaplarını plastik film ile kapatarak buharlaşma kaybını önlemişlerdir.

Kapalı sistemle çalışıldığında, ışınlanan çözelti hacminin farklı olması dikkat edilmesi gereken bir etken olabilir. Buda çizelge 3.1.1.2 de şekil 3.1.1.3 de incelendiğinde 20 dakikaya kadar derişimde fark görülmez iken 30. dakikada hissedilir bir fark gözlenmiştir. Bu durum Lambert beer yasasında beklenen ışık yolu artışı ile izah edilebilir.

Işık yolu sabit tutularak çözelti kaplarının çapı değiştirildiğinde beklenildiği üzere bir değişme gözlenmemiştir (şekil 3.1.1.4).

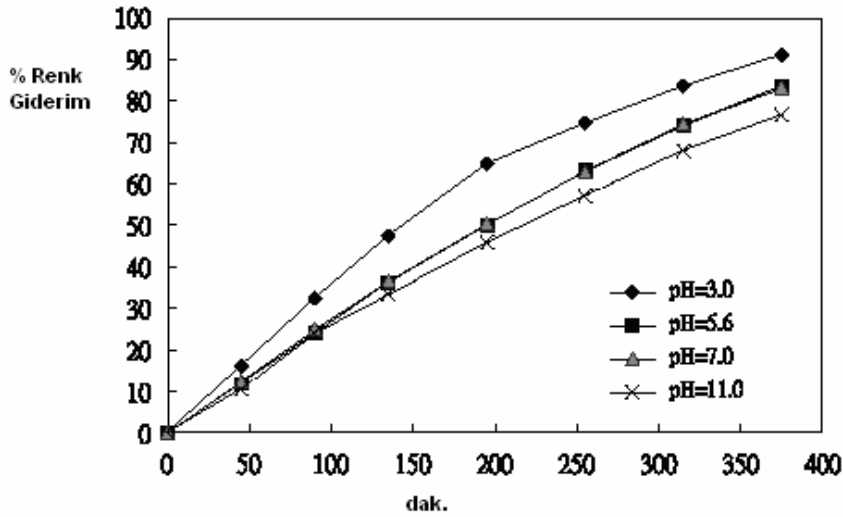
Güneş simülatörüne yerleştirilen kapların yerleri araştırıldığında 4 konumdaki etkileşimin fazla görülmesi ışık kaynağından örneklere gönderilen ışık şiddetlerinin değişimine dayandırılabilir (şekil 3.1.2.2).

Cihazın ışık şiddetinin ayarlandığı skala değerleri çizelge 3.2.1.4 de görülmektedir. Gerçek güneş ışık şiddetine karşı gelen skala değerinin (346 skala değeri =225 w/m²) saptanmasından sonra simülatörde çalışmalara devam edilmiştir.

30 mg/l AO7, AB 1 ve RB 5 çözeltilerinin güneş simülatöründe 750 w/m² ışık şiddeti ile yüzde değişimi 10 dakika sonunda sıra ile % 13, %5 ve %4 olarak gözlenmiştir. Bu sonucu Reaksiyon hız sabitlerine ve dolayısı ile aktivasyon enerjilerine bağlayabiliriz.

Azo boyar maddenin ve tekstil atık sularının çözeltileri, güneş ışığına maruz kaldıktan sonra yüzde renk giderimi hesaplanmıştır (Şekil 3.4.9.3–3.4.9.4–3.4.9.5). Acid Orange 7 nin 60 dakika sonunda güneş ışığı sonrası yüzde renk giderim oranı %7 ve atık suyu %15, Acid Black 1 in 90 dakika sonunda %21 ve Reaktif Black 5 in 90 dakika sonunda %9 iken atık suyun %42 olduğu görülmüştür.

Boyar maddelere göre tekstil atık suların güneş ışığı altında renk giderim oranlarının yüksek olma nedeni olarak atık suyun, boya çözeltilerine göre farklı pH değerinde olması ile açıklanabilir. Şekil 3.4.9.1 ve 3.4.9.2 de RB 5 boyar maddesinin pH sı 5,6 iken atık suyun 9,7 olduğu görülmektedir. Liu (2006) ve ark. Acid Yellow 17 ile hazırlanan sentetik tekstil atık suyunda foto katalitik bozunmada çözeltilinin pH sı değıştikçe, yüzde renk giderim oranının da değıştiğini göstermişlerdir. Ancak bu şartlarda verilen yorumun, farklı boyar maddeler ele alındığında diğer boyalar için farklı pH larda boyanın asidik ve bazik şeklinin molar soğurma katsayılarının farklılığı, atık sularda bulunan metal iyonlarının kompleksleşme sonucunda ölçülen dalga boyuna göre kaymalarının söz konusu olması ve atık suyun diğer bileşenleri böyle bir genelleme yapılmasının doğru olmayacağı sonucuna götürecektir.



Şekil 4.1.1. Farklı pH değerlerinde zamanla yüzde renk giderim oranı

Azo boyar maddenin ve tekstil atık sularının katalizör ilave edilen çözeltileri güneş ışığına maruz kaldıktan sonra yüzde renk giderimi hesaplanmıştır. Acid Orange 7 nin 0,02 gr katalizör ilavesi ile güneş ışığı sonrası yüzde renk giderim oranı %52 iken Acid Black 1 de %68 ve Reaktif Black 5 de %66 olduğu görülmüştür. Boyar maddelerin yüzde renk giderim oranlarının katalizör ilave edildiğinde arttığı görülmüştür.

Boyar maddelerin titanyum dioksit ile foto kataliz çalışmalarını incelediğimizde, güneş ışığında katalizör ilavesi ile renk gideriminin arttığı görülmektedir (Muruganandham 2006). Bu titanyum dioksit ışığı absorplaması ile yüzeyinde aktif

merkezlerin oluştuğu ve boyanın titanyum dioksit yüzeyine adsorpsiyonu ile organik yapının bozunması olarak açıklanabilir (Qamar 2005).

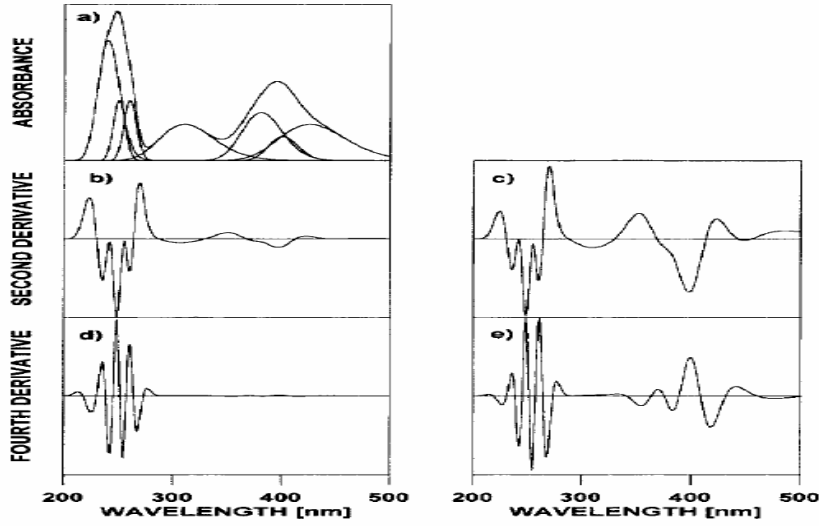
Acid Orange 7 ile hazırlanan tekstil atık suyunda 0,02 g Titanyum dioksit ilavesi ile güneş ışığı sonrası yüzde renk giderim oranı %15 iken Reaktif Black 5 atık suyunda %42 dir. Ancak (Ti,Sn)O₂ katalizörünün ilavesi ile güneş ışığı sonrası % renk giderim oranı Acid Orange 7 de %35 iken Reaktif Black 5 atık suyunda %58 dir. Bunu kalay - titan oksit katalizörün tanecik boyutunun titanyum dioksite göre daha küçük olması ile açıklayabiliriz.

Liu (2005) ve ark. Acid Orange 7 ve reaktif black 5 boyar maddelerinin azot bağlı TiO₂ nano kristal katalizörü ile foto katalitik bozunmasında bu yeni katalizörün degussa P25 e göre güneş ışığı altında daha etkili olduğunu görmüşlerdir.

Sayıllan (2007) ve ark. Sol-jel yöntemi ile sentezledikleri kalay-titan oksit katalizörünün, Malachite Green boyar maddesinin güneş ışığı altında foto katalitik bozunmasında titanyum dioksite göre daha etkili olduğunu görmüşlerdir.

UV-GB de türev spektroskopisi absorpsiyon spektrumlarının açıklanmasında, üst üste çakışan piklerin analizinde ve kantitatif analiz için imkanlar sağlar. Bu uygulamalar başlangıç UV-GB spektrumunda düşük gürültü seviyeleri için alınan türev spektrumu ile kolayca elde edilen bir sonuçtur.

Antonov (1996) ve Stoyanov UV-GB Spektrofotometrede türevin matematiksel olarak $d^2A(\lambda)/d\lambda^2$, λ (nm) uzun dalga boyu aralığında alındığında spektral bilgilerde kayıp ve duyarlılıkta azalma olduğunu iddia etmişlerdir. Bunun için SBSF (adım adım filtre) programını önermişlerdir. Bu program ile spektrofotometre de ikinci türev $d^2A(\lambda)/d\lambda^2$ yerine $d^2A(\lambda)/dv^2$ (v , cm^{-1}) ile hesaplanırsa, gürültü seviyesinde azalma olduğunu önermişlerdir. Antonov (1997) un bu programı kullanarak aldığı dördüncü türev spektrumları ile de sinyal/gürültü seviyesindeki artışı ve türev deformasyonunu uzun dalga boyu aralığında azaldığını göstermiştir (Şekil 4.1.2).



Şekil 4.1.2. a-) Simüle absorbans pikleri b-) $d^2A(\lambda)/d\lambda^2$ c-) $d^2A(\lambda)/d\nu^2$ d-) $d^4A(\lambda)/d\lambda^4$ e-) $d^4A(\lambda)/d\nu^4$

UV-GB spektrumların da piklerin iyi ayrılmadığı durumlarda ikinci ve dördüncü türev spektrumlarından yararlanıldı. SBSF programı kullanılarak alınan ikinci türev spektrumunun kullanılmasının görünür bölgede daha detaylı bilgi verdiği ve dördüncü türev ile görülmeyen piklerin bu program ile belirlenebildiği görülmüştür.

Çizelge 4.1.1 de 10–20–30 mg/l AO7 nin zamanla güneş ışığı altında sıfırcı türev ikinci türev ve SBSF programı ile hesaplanan ikinci türev değerleri kullanılarak bulunan ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri verilmiştir.

Çizelge 4.1.1. Farklı konsantrasyonda AO7 nin zamanla güneş ışığı altında reaksiyon hız sabitinin türev spektroskopisi ile hesaplanması

AO 7 (mg/l)	sıfırcı türev İle k_2	ikinci türev ile k_2	SBSF ile ikinci türev k_2
10	0,00008	0,00010	0,00015
20	0,00012	0,00015	0,00015
30	0,00008	0,00015	0,00015

Çizelge 4.1.2 de AO 7 ile hazırlanan Tekstil atık suyunun zamanla güneş ışığı altında sıfırcı türev, ikinci türev ve SBSF programı ile hesaplanan ikinci türev değerleri kullanılarak bulunan ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri verilmiştir.

Çizelge 4.1.2. Tekstil atık suyunun zamanla güneş ışığı altında reaksiyon hız sabitinin türev spektroskopisi ile hesaplanması

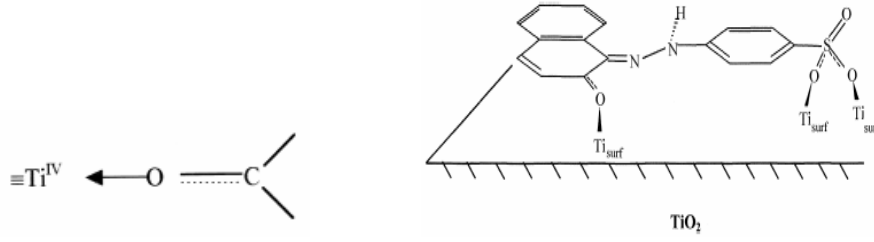
	<i>sıfıncı türev ile</i> k_2	<i>ikinci türev ile</i> k_2	<i>SBSF ile ikinci türev</i> k_2
T. atık suyu	0,00010	0,00010	0,00010

Reaktif Black 5 boyar maddesinin dördüncü türev spektrumunda pikler anlaşılabilirken SBSF ile alınan dördüncü türev spektrumunda 598 ve 577 nm de belirgin pikler görülmektedir. Güneş ışığı altında 90 dakika sonunda piklerin şiddetinde azalma görülmüştür.

Her bir boyar maddenin başlangıç çözeltileri ile katalizör ilave ettikten sonra UV spektrumları alınmış ve maksimum absorbans yaptığı dalga boyu saptanmıştır. Katalizör ilaveli çözeltilerin güneş ışığına maruz kaldıktan sonra maksimum absorbans yaptığı dalga boyunun farklılaştığı ve absorbans değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durumda katalizör boyar maddeler ile etkileşim içindedir. Bu sonuç azo boyar maddelerin ve tekstil atık suyunun katalizör ve güneş ışığı kullanarak arıtımında organik yapının bozunduğunu göstermektedir (Gauglitz 2003).

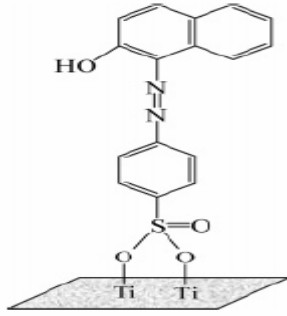
2-) Azo boyar maddelerin titanyum dioksit yüzeyine adsorpsiyonu, FTIR spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır.

Bauer (1999) ve ark. Acid Orange 7 nin titanyum dioksit üzerine adsorpsiyonunu incelerken boyanın hidrazon formunda olduğunu, yüzeyde AO7 nin ve TiO_2 in güçlü etkileşimin yüzeyde inner-sphere tip (iç küre) komplekse neden olduğunu söylemişlerdir. Şekil 4.2.1 de görüldüğü gibi boyanın sülfon grubundan iki oksijen atomu (bidentate) ve karbonil grubundan oksijen atomu (unidentate) sayesinde üç Ti^{IV} ile yüzeye bağlı olduğunu söylemişlerdir. FTIR spektrumunda 1198 cm^{-1} ve 1304 cm^{-1} bulunmasının AO7 molekülünün titanyum yüzeyine sülfon grubundaki iki oksijen ile aracılığı ile adsorbe olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca 1280 cm^{-1} bandının aşağıda görüldüğü gibi boyadaki $C=O$ grubunun titanyum yüzeyi ile etkileşime girmesi ile gözlemlendiğini önermişlerdir.



Şekil 4.2.1. Titanyum dioksit üzerine Acid Orange 7 nin adsorpsiyon geometrisi

Bourikas (2005) ve ark. Titanyum dioksit yüzeyine AO7 nin adsorpsiyonunu boyanın farklı konsantrasyonlarında ve pH larında incelemiştir. Çalışma sonucunda özellikle pH ın 7 den küçük olduğu koşullarda boyadaki sülfon gurubu sayesinde bidentate inner sphere yüzey kompleksi oluştuğu söylenmiştir. FTIR spektrumunda 1198 cm^{-1} ve 1304 cm^{-1} bulunmasının AO7 molekülünün titanyum yüzeyine sülfon gurubundaki iki oksijen ile aracılığı ile adsorbe olduğunu iddia etmişlerdir (Şekil4.2.2).



Şekil 4.2.2. Titanyum dioksit yüzeyinde Acid Orange 7 nin önerilen adsorpsiyon biçimi

FTIR spektroskopisinde titanyum dioksit spektrumunda, karakteristik titreşim frekansı yüzeydeki OH gruplarına ait gerilme 1636 cm^{-1} de gözlenmektedir (Ou 2005). Acid Orange 7 nin titanyum dioksit ile adsorpsiyonunu incelediğimiz spektrumda bu pik görülmezken Acid Black 1 ve Reaktif Black 5 de görülmektedir. Titanyum yüzeyindeki OH gruplarının görülmesi, Acid Black 1 ve Reaktif Black 5 ile titanyum dioksit yüzeydeki OH gruplarının bidentate koordinasyon oluşumunu düşündürmektedir.

AO7-TiO₂, AB 1-TiO₂ ve RB 5-TiO₂ in FTIR spektrumunda 1198 cm^{-1} , 1304 cm^{-1} ve 1280 cm^{-1} bulunmasının boyar maddelerin molekülünün titanyum yüzeyine sülfon gurubundaki iki oksijen aracılığı ile ve C=O gurubunun titanyum yüzeyi ile etkileşime girmesi ile açıklayabiliriz.

3-) Örneklerin SEM görüntülerinden, tanecik boyutları yaklaşık olarak belirlendi.

20 mg/l AO 7 + 0,6 g TiO₂ ≥ 200 nm

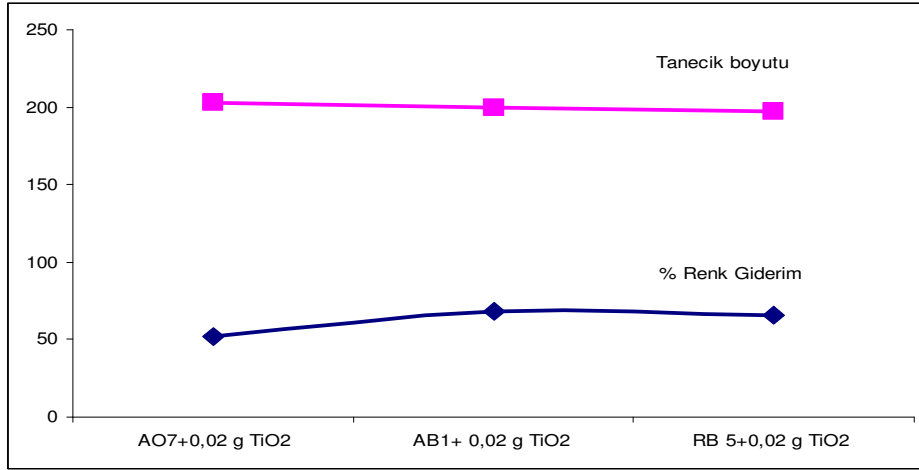
20 mg/l AB 1 + 0,6 g TiO₂ = 200 nm

20 mg/l RB 5 + 0,6 g TiO₂ ≤ 200 nm

Azo boyar madde + 0,6 g Sn⁴⁺ TiO₂ < 200 nm

Parçacık boyutu azaldıkça, yüzey alanı artar ve foto katalitik parçalanma oranı artar (Sayılkan 2007).

Çalışmamızda yüzde renk giderim oranları ile SEM görüntülerindeki tanecik boyutları karşılaştırıldığında, tanecik boyutu azaldıkça yüzde renk gideriminin arttığı görülmüştür (Şekil 4.3.1).

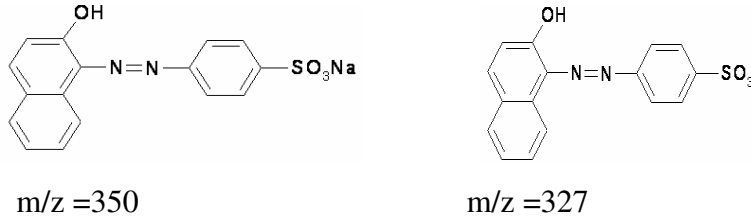


Şekil 4.3.1. Boyar madde-Katalizör lerin tanecik boyutu ile yüzde renk giderimi

4-) Sıvı kromatografi çalışmalarımızda, boyar maddenin HPLC de ayrımı için zayıf iyon çifti oluşturma özelliği ve uçuculuğundan dolayı Amonyum asetat ile çalışıldı.

Çalışmalar sonunda Acid Orange 7 boyar maddesi için parçalanma mekanizması ve ara ürünlerin karakterizasyonu için APCI ve ESI iyon kaynağı ile çalışıldığında moleküler iyon piki [M-H]⁻ =327 olarak bulunmuştur. Boyar maddenin üç saat güneş ışığına maruz kaldıktan sonra olası parçalanma ürünü görülmemiş ancak moleküler iyon pikinin şiddetinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

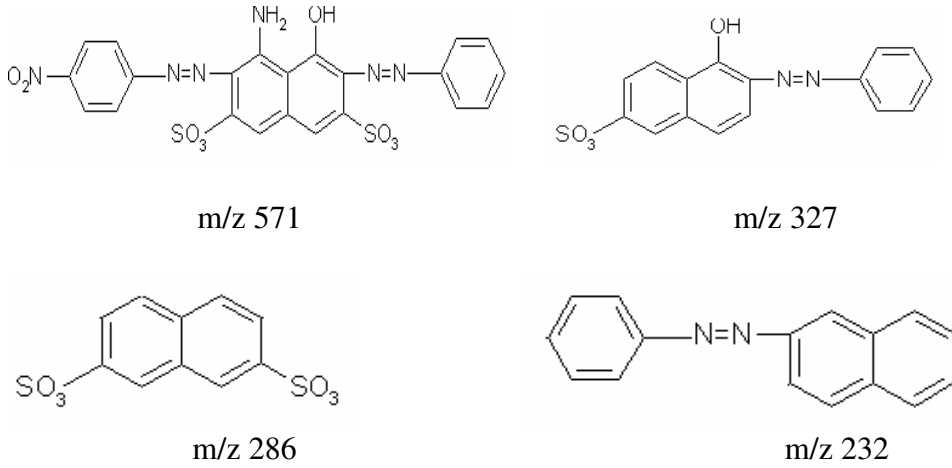
Augugliaro (2002) ve ark. Orange II azo boyasının güneş ışığında parçalanmasını incelemiştir. Çalışma sonunda HPLC-MS de Acid Orange 7 için ara ürün saptanmamıştır.



Şekil 4.4.1. Acid Orange 7 boyar maddesi ve moleküler iyon m/z 327

Acid Black 1 boyar maddesi için parçalanma mekanizması ve ara ürünlerin karakterizasyonu için APCI çalışıldığında moleküler iyon piki $[M-H]^- = 574$ ve 329 olan bir ürün gözlenirken ESI iyon kaynağı ile çalışıldığında moleküler iyon piki $[M-H]^- = 571$ ve 327 -286-232 olan ürünler (Şekil 4.4.2) gözlenmiştir.

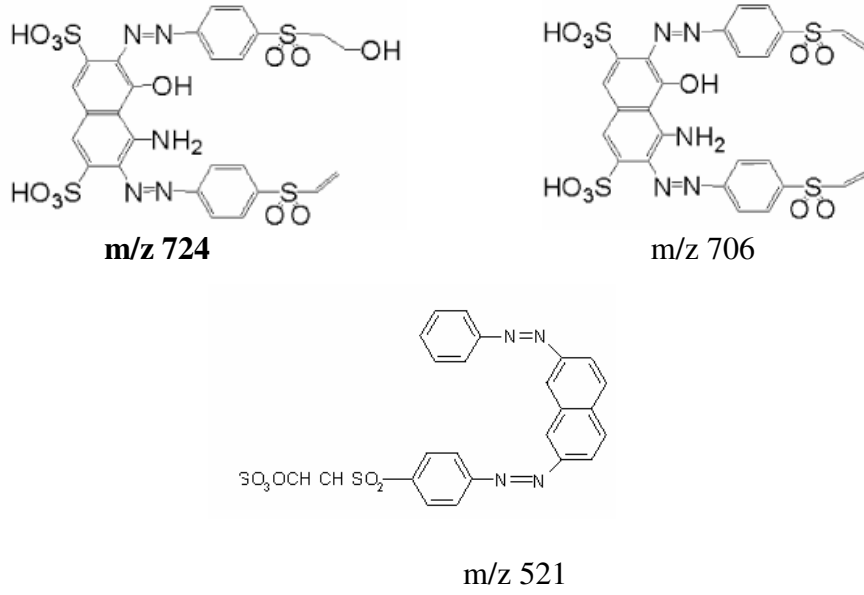
AB 1 in üç saat güneş ışığına maruz kaldıktan sonra olası parçalanma ürünü görülmemiş ancak moleküler iyon pikinin şiddetinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Literatürde bu kapsamda çalışma yapılmadığı saptandığı için karşılaştırma yapılamamıştır.



Şekil 4.4.2. Acid Black 1 boyar maddesi moleküler iyon m/z 571 ve 327 -286-232 olan olası ürünler

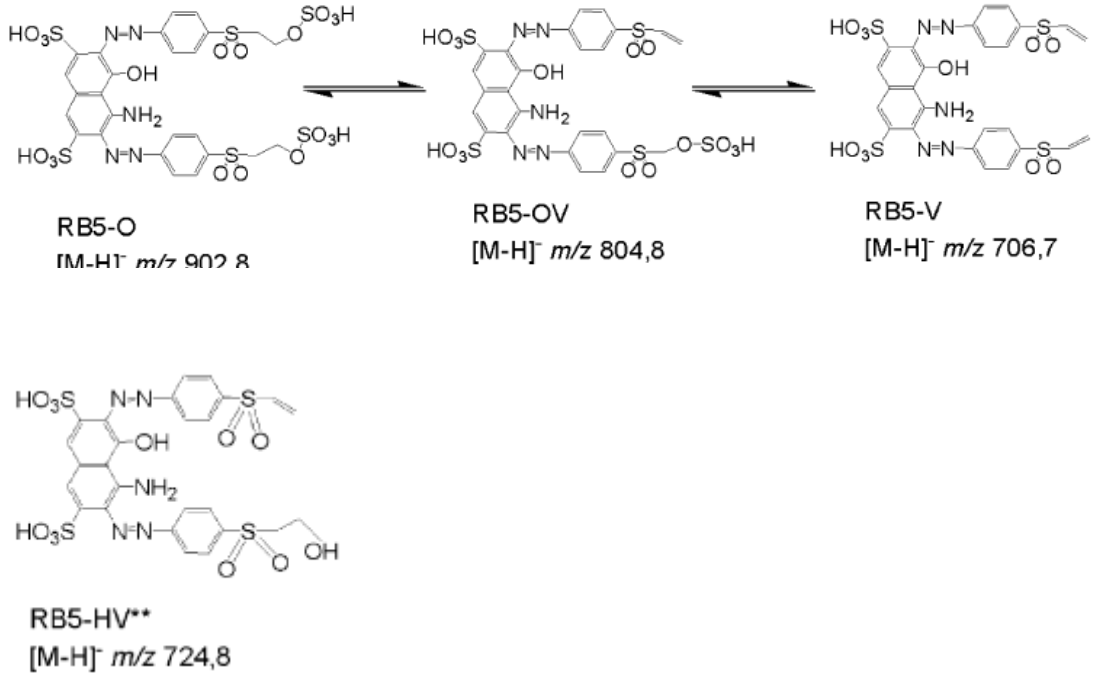
Reaktif Black 5 boyar maddesinin parçalanma mekanizması ve ara ürünlerin karakterizasyonu için APCI çalışıldığında moleküler iyon piki gözlenmemiştir. ESI iyon kaynağı ile çalışıldığında moleküler iyon piki $[M-H]^- = 724$ ve 706-521 olan ürünler gözlenmiştir.

RB 5 in üç saat güneş ışığına maruz kaldıktan sonra olası yeni parçalanma ürünü görülmemiş ancak moleküler iyon pikinin şiddetinde azalma olduğu tespit edilmiştir.



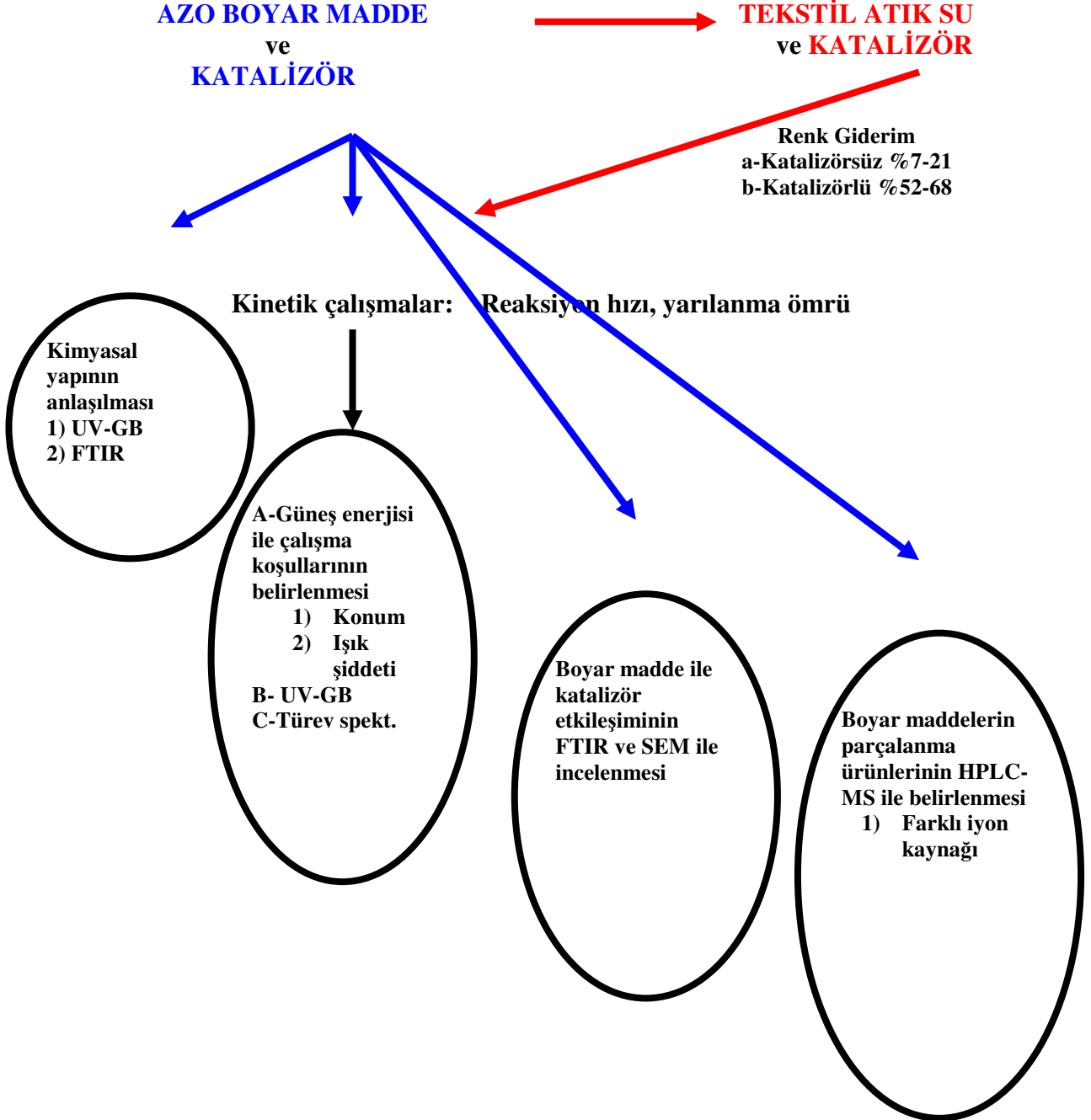
Şekil 4.4.3. Reaktif Black 5 boyar maddesi moleküler iyon m/z 724 ve 706–521 olan olası ürünler

Plum (2005) ve Rehorek, doğrudan HPLC-DAD elektro spreysel MS/MS ile aerobik ve anaerobik proseste RB 5 in ara ürünlerini belirlemişlerdir. Şekil 4.4.4 de ESI-MS/MS ile belirlenen yapılardan bazıları gösterilmiştir.



Şekil 4.4.4. ESI-MS/MS ile belirlenen Reaktif Black 5 yapıları

Azo boyar maddelerin ve tekstil atık suların foto katalizinin incelenmesi ve kullanılan analitik yöntemleri şekil 3.8.3.8 de özetleyen genel bir çalışma şeması önerilebilir. Şekilden görüldüğü gibi konunun çözümünde tek bir yöntemin kullanılması yetersiz olacaktır. Bu açıdan birbirini doğrulayan veya destekleyen haller dikkate alınmalıdır.



Şekil 4.4.5 Azo Boyar Maddelerin Foto katalizinin İncelenmesi ve Analitik Yöntemler şeması

Kinetik çalışmalarda boyar maddelerin yapılarının buldukları matrisin ışık şiddetinin ve katalizör olarak kullanılan madenin yapısının önemli olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Sonuç olarak tekstil atık suların arıtılması için temel ve uygulamalı çalışmalar sürdürülmekte olup geliştirilen teknolojinin ucuz, işletme kolaylığına sahip ve çevre isteklerine uygun olması gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında katı atık bırakan fiziko kimyasal arıtma kombinasyonları maliyeti arttırıcı, depolama ve katı atık yakma gibi işlemleri içerdiğinden ekonomik görülmemekte ve foto kataliz ön işlem basamağı akabinde biyolojik arıtma bir teknik çözüm olarak öne çıkmaktadır. Çalışmamızda güneş ışığı kullanarak boyar maddelerin ve tekstil atık sularının katalizör kullanmaksızın arıtımının yetersiz olduğu ve katalizör kullanımı ile arıtım gücünün artırılacağı görülmüştür. Böylece ekonomik çözüm içeren teknolojiler için biyolojik arıtma ve foto kataliz teknoloji kombinasyonu ile çözüme yaklaşılacağı kanısındayız.

KAYNAK:

AGUEDACH, A., S. BROSILLON, J. MORVAN, E. LHADÍ. 2007. Influence of Ionic Strength in the Adsorption and During Photocatalysis of Reactive 5 Azo Dye on TiO₂ Coated on Non Woven Paper with SiO₂ as a Binder. *Journal of Hazardous Materials*.

ALEBOYEH, A., Y. MOUSSA, H. ALEBOYEH. 2005. Kinetics of Oxidative Decolourisation of Acid Orange 7 in Water by UV Radiation in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Separation and Purification Technology*, 43: 143–148.

ALLEN, R. L. M., *Colour Chemistry*, Thomas Nelson and Sons Ltd. 1971. 5-17 p.

ANTONOV, L., S. STOYANOV. 1996. Step by Step Filter-an Approach for noise Reduction in the Derivative UV-Visible Spectra. *Analytica Chimica Acta*, 324:77–83.

ANTONOV, L., 1997. Fourth Derivative Spectroscopy-A Critical View. *Analytica Chimica Acta*, 349:295-301

ATALAY, T. 2005. *Kimyasal Kinetik*, Nobel yayın no: 864, 2005, 3-7-16-17-19-30-31-49-57-70-77-88-96-99-205 s.

ATENAS, G. M., E. MIELCZARSKI, J. A. MIELCZARSKI. 2005. Remarkable Influence of Surface Composition and Structure of Oxidized Iron Layer on Orange I Decomposition Mechanisms. *Journ. of Colloid and Interface Science*, 289: 171–183.

AUGUGLIARA, V., C. BALOCCHI, A. B. PREVOT, E. G. LOPEZ, V. LODDO, S. MALATO, G. MARCI, L. PALMISANO, M. PAZZI, E. PRAMAURO. 2002. Azo Dyes Photocatalytic Degradation in Aqueous Suspension of TiO₂ Under Solar Irradiation. *Chemosphere*, 49:1223-1230.

BAUER, C., P. JACQUES, A. KALT. 1999. Investigation of the Interaction between a Sulphonated azo dye and a TiO₂ Surface. *Chemical Physics Letters*. 307: 397-406

BELL, D. C. 2003. Scanning electron microscopy Techniques for nanostructures. *Applied physics 298r*. Center for imaging and mesoscale structures.

BHASKAR, M., A.GNANAMANÍ, R.J.GANESHJEEVAN, R. CHANDRESAKAR, S. SADULLA, G. RADHAKRÍSMAN. 2003. Analysis of Carcinogenic aromatic amines released from harmful azo colorants by *Streptomyces SP.SSO7*. *Jornal of Chrm. A*, 1018: 117–123.

BLAKE, D. M. 2001. Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. Technical Report. NREL/TP-510-31319

BOURİKAS, K., M. STYLIDI, D. I. KONDARİDES, X. E. VERYKIOS. 2005. Adsorption of Acid Orange 7 on the Surface of Titanium Dioxide. *Langmuir*. 21: 9222-9230.

CHEN, Y., S. YANG, K. WANG, L. LOU. 2005. Role of Primary Active Species and TiO₂ Surface Characteristic in UV-illuminated Photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172: 47-54.

CHOY, K. K. H., G. MCKAY, J. F. PORTER. 1999. Sorption Of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon, *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57-71.

CISNEROS, L. R., A. G. ESPINOZA, M. LITTER. 2002. Photodegradation Of An Azo Dye Of The Textile Industry, *Chemosphere*, 48: 393–399.

COMPARELLI, R., E. FANÌZZA, M. L. CURRÌ, P. D. COZZOLÌ, G. MASCOLO, R. PASSINO, A. AGOSTIANO. 2005. Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by

Organic-capped Anatase TiO₂ Nanocrystals Immobilized onto Substrates. *Applied Catalysis B: Environmental* 55: 81–91.

COX, M., P. NEGRE, L. YURRAMENDÌ. 2003. Industrial Liquid Effluents ILE a Guide Book on the Treatment of Effluents from the Mining/Metallurgy Paper Plating and Textile Industries. A publication of Inasmet-tecnalia. ISBN: 84-95520-14-1. 144-147 p.

CHRISTIE, R.M., *Colour Chemistry Royal Society of Chemistry: Cambridge*, 2001.

DANESHVAR, N., M. RABBANI, N. MODIRSHAHLA, M. A. BEHNAJADY . 2004. Kinetic Modeling of Photocatalytic Degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ Process. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 168: 39–45.

DOMÍNGUEZ, J. R., J. BELTRAN, O. RODRIGUEZ. 2005. GB and UV Photocatalytic Detoxification Methods (using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂ ve Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for Dyes Treatment. *Catalysis Today*, 101: 389–395.

DONG, Y., L. HE, M. YANG. 2007. Solar Degradation of Two Azo Dyes by Photocatalysis using Fe (III)- oxalate Complexes/H₂O₂ under Different Weather Conditions. *Dyes and Pigments*, 1–8.

EL-DEIN, A. M., J. A. LIBRA, U. WIESMANN. 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.

FENG, W., D. NANSHENG, H. HELIN. 2000. Degradation Mechanism of Azo Dye C. I. Reactive Red 2 By Iron Powder Reduction And Photo oxidation In Aqueous Solutions, *Chemosphere*, 41: 1233–1238.

FUNG, C.P., Q. HUANG, S. M. TSUI, C. S. POON. 1999. Treatability Study Of Organic And Colour Removal In Desizing/Dyeing Wastewater By UV/GB System Combined With Hydrogen Peroxide, *Wat. Sci. Tech.*, 40(1): 153-160.

- GALÍNDO, C., P. JACQUES., A. KALT. 2001. Photo oxidation of the Phenylazonaphthol A020 on TiO₂ Kinetic and Mechanistic Investigations. *Chemosphere*, 45: 997–1005.
- GAUGLITZ, G., T. VO-DINH. 2003. *Handbook of Spectroscopy*. Wiley –vch Verlag GmbH& Co. KGaA, Weinheim. p 125-132.
- GOSETTI, F., V. GIANOTTI, S. POLATI, M. C. GENNARO. 2005. HPLC-MS Degradation Study of E110 Sunset Yellow FCF in a Commercial Beverage. *Journ. Of Chromatography A*, 1090: 107-115.
- GUMY, D., P. F. IBANEZ, S. MALATO, C. PULGARIN, O. ENEA, J. KIWI. 2005. Supported Fe/C and Fe/Nafion/C Catalysts for the Photo-Fenton Degradation of Orange II under Solar Irradiation. *Catalysis Today*, 101: 375–382.
- GUPTA, A. K., A. PAL, C. SAHOO. 2006. Photocatalytic Degradation of a Mixture of Crystal Violet and Methyl Red Dye in Aqueous Suspensions using Ag⁺ doped TiO₂. *Dyes and Pigments*, 69: 224–232.
- GRZECHULSKA, J ve A. W. MORAWSKI. 2002. Photocatalytic Decomposition of Azo Dye Acid Black 1 over Modified Titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36: 45-51.
- HE, Z., S. SONG, H. ZHOU, H. YING, J. CHEN. 2007. C.I.Reactive Black 5 Decolorization by Combined Sonolysis and Ozonation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14: 298-304.
- HSUEH, C. L., Y. W. KU, C. C. HUNG, Y. H. HUANG, C. Y. CHEN. 2007. Adsorption Kinetic, Thermodynamic and Desorption Studies of C. I. Reactive Black 5 on a Novel Photoassisted Fenton Catalyst. *Dyes and Pigments*, 75: 130–135.
- HELTZ G. R., R.G. ZEPP, D.G. CROSPY. *Aquatic and Surface photochemistry* Lewis Publishers. 261–387 p.
- İstanbul Tekstil Ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği (İTKİB) ARGE ve MEVZUAT ŞUBESİ. 2005. Tekstil Ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji ve Ekolojik Etiketler. <http://www.itkib.org.tr> . 4-5 s.
- KANG, S. F., C. H. LIAO, S. T. PO. 2000. Decolorization Of Textile Wastewater By Photo-Fenton Oxidation Technology, *Chemosphere*, 41: 1287–1294.
- KİRİAKİDOU, F., F. D. KONDARİDES., X. E. VERYKİOS. 1999. The effect of Operational Parameters and TiO₂-doping on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. *Catalysis Today*. 54: 119–130.
- KONSTANTINOU, I.K ve T. A. ALBANIS. 2004. TiO₂- assisted photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49: 1–14.

LIU, Y.,X. CHEN, J. LI, C. BURDA. 2005. Photo Catalytic Degradation of Azo Dyes by Nitrogen-doped TiO₂ Nanocatalysts. *Chemosphere*, 61: 11–18.

LIU, C-C., Y-H. HSIEH, P-F. LAI, C-H. LI, C-L. KAO. 2006. Photodegradation Treatment of azo dye Wastewater by UV/TiO₂ Process. *Dyes and Pigments*, 68: 191–195.

LOPEZ, C., A. G. VALADE, B. COMBOURIEU, I. MIELGO, B. BOUCHON, J. M. LEMA. 2004. Mechanism Of Enzymatic Degradation Of The Azo Dye Orange II Determined By Ex Situ H Nuclear Magnetic Resonance and Electrospray Ionization-Ion Trap Mass Spectrometry. *Analytical Biochemistry*, 335: 135–149.

LUCAS, M. S., J. A. PERES. 2007. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/Solar light Processes. *Dyes and Pigments*, 74: 622–699.

MENEK, N., E. EREN, S. TOPÇU. 2006. Kinetic Investigation of an Azo Dye Oxidation by Hydrogen Peroxide in Aqueous Surfactant Solution. *Dyes and Pigments*, 68: 205–210.

MORAES, S. G., R. S. FREIRE, N. DURAN. 2000. Degradation And Toxicity Reduction of Textile Effluent by Combined Photo Catalytic and Ozonation Processes. *Chemosphere*, 50: 369–373.

MROWETZ, M., C. PIROLA, E. SELLI. 2003. Degradation of Organic Water Pollutants Through Sonophotocatalysis in the Presence of TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10: 247–254.

MURUGANANDHAM, M ve M. SWAMINATHAN. Photocatalytic Decolorisation and Degradation Of Reactive Orange 4 by TiO₂ -UV Process. *Dyes and Pigments*, 68: 133–142.

MURUGANANDHAM, M ve M. SWAMINATHAN. 2005. Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ Processes- a Comparative Study. *Separation and Purification Technology*,

MURUGANANDHAM, M., N. SOBANA, M. SWAMINATHAN. 2006. Solar Assisted Photocatalytic and Photochemical Degradation of Reactive Black 5, *Journal of Hazardous Materials B*, 137: 1371–1376.

MURUGANANDHAM, M ve M. SWAMINATHAN. 2007. Solar Driven Decolourisation of Reactive Yellow 14 by Advanced Oxidation Processes In Heterogeneous And Homogeneous Media, *Dyes And Pigments*, 72: 137–143.

NEPPOLIAN, B., H. C. CHOI, S. SAKTHIVEL, B. ARABINDOO, V. MURUGESAN. 2002. Solar Light Induced And TiO₂ Assisted Degradation Of Textile Dye Reactive Blue 4, *Chemosphere*, 46: 1173–1181.

NEPPOLIAN, B., H.C.CHOI,S.SAKTHIVEL,B.ARABINDOO,V. MURUGESAN. 2002. Solar/UV- Induced Photocatalytic Degradation of Three Commercial Textile Dyes, *Journal of Hazardous Materials B*, 89: 303–317.

OAKES, J., P. GRATTON. 1998. Kinetic Investigations of Azo dye Oxidation in Aqueous Media. *J. Chem. Soc.,Perkin Trans.2*: 1857-1864.

OKITSU, K., K. IWASAKI, Y. YOBIKO, H. BANDOW, R. NISHIMURA, Y. MAEDA. 2005. Sonochemical Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: A New Heterogeneous Kinetics Model Taking Into Account the Local Concentration of OH Radicals and Azo Dyes. *Ultrasonic Sonochemistry*, 12: 255–262.

OLLGARD, H., L. FROST., J. GALSTER., O. J. HANSEN. 1998. Survey of Azo-Colorants in Denmark:Consumption,use,Health and Environmental Aspects. 174–210 p.

OU, Y., J.D. LIN, H. M. ZOU, D. W. LIAO. 2005. Effect of Surface Modification of TiO₂ with Ascorbic Acid on Photo catalytic Decolorization of an Azo Dye Reactions and Mechanisms. *Journ. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241: 59–64.

ÖZKAN, A., M. H. ÖZKAN., R. GÜRKAN., M. AKÇAY., M. SÖKMEN. 2004. Photocatalytic degradation of a textile azo dye Sirrus Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ Particles in the Absence and Presence of UV irradiation: the Effects of some Inorganic Anions on the Photo-catalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163: 29–35.

PARAMASIVAM, I., J. M. MACAK, P. SCHMUKI. 2008. Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Layers Loaded with Ag and Au Nanoparticles. *Electrochemistry Communications*, 10: 71-75.

PERKAMPUS, H. H., *UV-GB Spectroscopy and Its Applications*.1991. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-55421-1,3, 88-89 p.

PLUM, A., A. REHOREK. 2005. Strategies for Continuous on-line High Performance Liquid Chromatography Coupled with Diode Array Detection and Electrospray tandem Mass Spectrometry for Process Monitoring of Sulphonated Azo Dyes and their Intermediates in Anaerobic–Aerobic Bioreactors. *Journal of Chromatography A*, 1084: 119–133.

QAMAR, M., M. SAQUÍB, M. MUNEER. 2005. Photocatalytic Degradation Of Two Selected Dye Derivatives, Chromotrobe 2B And Amido Black 10 B, in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Dyes And Pigments*, 65: 1–9.

RAFOLS, C., D. BARCELO. 1997. Determination of Mono And Disulphonated Azo Dyes by Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 777: 177-192.

RAJA, P., M. BENSIMON, U. KLEHM, P. ALBERS, D. LAUB, L. K. MÍNISKER, A. RENKEN, J. KIWÍ. 2007. Highly dispersed PTFE/C₀3O₄ Flexible Films as

Photocatalyst Showing Fast Kinetic Performance For The Discoloration Of Azo Dyes Under Solar Irradiation. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry* .187: 332-338.

RAJESHWAR, K., C.R.CHENTHAMARAKSHAN,S.GOERİNGER, M. DJUKİC. 2001. Titani-Based Heterogeneous Photocatalysis. *Materials Mechanistic Issues And Implications For Environmental Remediation. Pure Apply Chem. Vol. 73,(12): 1849–1860.*

RAO, K.V.S., B. LAVEDRINE, P. BOULE . 2003. Influence of Metallic Species on TiO₂ for the Photocatalytic Degradation Of Dyes And Dye Intermediates. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 154: 189–193.

RENGANATHAN, S., W. R. THILAGARAJ, L. R. MIRANDA, P. GAUTAM, M. VELAN. 2006. Accumulation of Acid Orange 7, Acid Red 18 and Reactive Black 5 by growing *Schizophyllum Commune*. *Bioresource Technology*, 97: 2189-2193.

SAYILKAN , F., M. ASİLTURK, P. TATAR, N. KİRAZ, E. ARPAC, H. SAYILKAN. 2007. Preparation of Re-Usable Photocatalytic Filter For Degradation of Malachite Green Dye Under UV and Vis-Irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 148: 735–744.

SHU, H. Y., M. C. CHANG. 2006. Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process. *Dyes and Pigments*, 90: 31-37.

SILVA, C. G., J. L. FARIA . 2003. Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Azo Dye in Aqueous Solution by UV Irradiation. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 155: 133–143.

SKOOG, A. D., F. J. HOLLER, T. A. NIEAMAN. 1998. *Enstrümantal Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık. 548-551 s.*

SKOOG, A. D., D. M. WEST, F. J. HOLLER. 1999. *Analitik Kimya Temelleri 2. Bilim Yayıncılık. 510-516, 562-566, 592-596, 701-706 s.*

STYLİDİ, M., D. I. KONDARİDES, X. E. VERYKİOS. 2004. Visble-light Induced Photocatalytic Degradation Of Acid Orange 7 In Aqueous TiO₂ Suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47: 189–201.

SOBANA, N., M. MURUGANADHAM, M. SWAMİNATHAN. 2006. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 258 : 124–132.

SÖKMEN, M. ve A. ÖZKAN. 2002. Decolourising Textile Wastewater With Modified Titania: The Effects Of Inorganic Anions On The Photo catalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147: 77–81.

SUM, O. S. N, J. FENG, X. HU, P. L. YUE. 2004. Pillared Laponite Clay-Based Fe Nanocomposites As Heterogeneous Catalysts Photo-Fenton Degradation Of Acid Black 1. *Chemical Engineering Science*, 59: 5269-5275.

SUN, J.H., S.P. SUN, J. Y. SUN, R. X. SUN, L. P. QIAO, H. Q. GUO, M. H. FAN. 2007. Degradation of Azo Dye Acid Black 1 Using Low Concentration Iron Of Fenton Process Facilitated by Ultrasonic Irradiation. *Ultrasonic Sonochemistry*, 14: 761–766.

SUPPAN, P. 1972. Principles of photo-chemistry. 3-4 p.

TAUBER, M.M., G. M. GUEBITZ, A. REOREK. 2005. Degradation of azo dyes by Laccase and Ultrasound Treatment, *Applied and Environmental Microbiology*, 2600-2607.

TOKUMURA, M., H. T. ZNAD, Y. KAWASE. Modeling Of External Light Irradiation Slurry Photoreactor: UV Light or Sunlight-Photoassisted Fenton Discoloration of Azo Dye Orange II With Naturel Mineral Tourmaline Powder. *Chemical Engineering Science*, 61: 6361-6371.

TURRO, N.J. 1991. *Modern Molecular Photochemistry* . University Science Book. 2–3, 14–15 p.

UTSET, B., J. GARCIA, J. CASADO, X. DOMNECH, J. PERAL. 2000. Replacement Of H₂O₂ By O₂ And Photo-Fenton Reactions, *Chemosphere*, 41: 1187-1192.

VAN DER ZEE, F. 2002. Anaerobic Azo Dye Reduction. Doctoral thesis, Wageningen University. The Netherlands. 2–8 p.

VELEGRAKÌ, T., I. POUILLÌOS, M. CHARALABAKÌ, N. KALOGERAKÌS, P. SAMARAS, D. MANTZAVÌNOS. 2006. Photocatalytic And Sonolytic Oxidation Of Acid Orange 7 In Aqueous Solution. *Applied Cataysis B : Environmental*, 62: 159-168.

VESSELÌN PETROV, V., L. ANTONOV., H. EHARA., N. HARADA. 2000. Step By Step Filter Based Program For Calculations of Highly Informative Derivative Curves. *Computers and Chemistry*, 24: 561–569.

VIJAYARAGHAVAN, K., Y. S. YUN. 2007. Biosorption of C.I. Rective Black 5 From Aqueous Solution Using Acid-Treated Biomass Of Brown Seaweed *Laminaria* sp. *Dyes and Pigments*, 1-7.

VILLANUEVA, S. F ve S. S. MARTINEZ. 2007. TiO₂ Assisted Degradation Of Acid Orange 7 Textile Dye Under Solar Light, *Solar Energy Marerials & Solar Cells*, 91: 1492-1495.

WANG, W. 2000. Solar Photocatalytic Degradation of Eight Commercial Dyes in TiO₂ Suspension, *Wat. Res.*, 34 (3): 990-994.

WAWRZYŃIAK, B ve A. W. MORAWSKI. 2005. Solar-Light-Induced Photo catalytic Decomposition of Two Azo Dyes on New TiO₂ Photocatalyst Containing Nitrogen. Applied Catalysis B : Environmental, 62: 150-158.

YANG, Y., Y. GUO., Y. WANG.,E. WANG. 2004. Preparations of Surface Modifications of Mesoporous Titania with Monosubstitued Units and Their Catalytic Performance For Organochlorine Pesticide And Dyes Under UV Irradiation. Applied Catalysis A: General 273: 201–210.

YİP, A. C. K., F. L. Y. LAM, X. HU. 2007. Novel Bimetallic Catalyst for the Photo-Assisted Degradation Of Acid Black 1 over a Broad Range of pH. Chemical Engineering Science, 62: 5150-5153.

ZHAO, W., Z. WU, H. SHI, D. WANG. 2005. UV Photodegradation of Azo Dye Diacryl Red X-GRL. Journ. Of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 171: 97–106.

ZHU, C., L. WANG, L. KONG, X. YANG, L. WANG, S. ZHENG, F. CHEN, F. MAIZHI, H. ZONG. 2000. Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by Supported TiO₂ + UV in Aqueous Solution. Chemosphere, 41, 303–309.

ZIŁIŃSKA, B., J. GREZECHULSKA., R. J. KALENCZUK., A. W. MORAWSKI. 2003. The pH influence on Photo Catalytic Decomposition of Organic Dyes A11 and P25 Titanium dioxide. Applied Catalysis B: Environmental 45. 293-300.

<http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/yonetmelik.asp>. Erişim Tarihi: 01.1.2007. Konu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

<http://ccc.chem.pitt.edu/wipf/Agilent%20LC-MS%20primer.pdf>.ErişimTarihi: 7.8.2007. Konu: LC-MS iyon kaynakları ve kütle analizörleri

<http://www.farma.hacettepe.edu.tr/akademik/meslekbilimleri/farmakimya/dersnotlari/ECF425demo2.pps> . TOZKOPARAN, B. 2005. Erişim tarihi: 10.11.2007. Konu : UV Spektroskopi.

http://www.forumsci.co.il/HPLC/FTIR_page.html. Erişim tarihi: 01.12.2007. Konu : FTIR Spektroskopi.

http://www.uniregensburger.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Azo-Dyes-e.htm.

Erişim Tarihi: 30.11.2007. Konu: Azo boya sentezi

http://www.iaea.org/trc/pest-qa_val_guide.pdf.ErişimTarihi: 01.12.2007.Konu: Analitik metot kabulü

<http://www.uv.mx/mca/02-intro.pdf>. Erişim Tarihi 01.12.2007. Konu: HPLC Spektrometre

http://tr.wikipedia.org/wiki/G%C3%BCne%C5%9F_enerjisi.Erişim Tarihi: 19.12.2007. Konu: Güneş Enerjisi

<http://www.wikipedia.com>.ErişimTarihi:05.10.2007.Konu:Azoboyalar-Titanyumdiosit- atık su-Güneş Enerjisi

EKLER**EK-C KANSEROJEN ARİL AMİNLER**

4 - Aminodipheyl
Benzidin
4- Chlor - a – toluidin
2- Naphtylamin
a - Aminoezotoluol
2- Amino - 4 - nitrotolpul
p- Chloranilin
2,4 - Diaminoanisol
4,4 – Diaminodiphenyimethan
3,3 - Dichlorbenzidin
3,3 – Dimethoxybenzidin
3,3 - Dimethylbenzidin
3,3- Dimethyl - 4,4'diaminodiphenymethan
p- Kresidin,
4,4 - Methylen - bis - (2-chloranilin)
4,4 – Oxydianilin
4,4 - Thiodlanilin
a- Toluidin
2,4 – Toluylendiamin
2,5,5 - Trimethylanilin

EK-D YASAKLI BOYARMADDE LİSTESİ

C.I. Generic Name	C.L.No.	Diazokomponente
Acid Orange 45	22195	B
Acig Red 4	14710	o-An
Acig Red 5	14905	o-An
Acig Red 24	16140	o-T
Acig Red 26	16150	p-Aab
Acig Red 73	27290	B
Acig Red 85	22245	T
Acig Red 114	23635	o-A
Acig Red 115	27200	p-Aab
Acig Red 116	26660	D
Acig Red 128	24125	o-A
Acig Red 128	2665	p-Aab
Acig Red 148	27190	o-T
Acig Red 150	20560	T
Acig Red 158	18133	o-An
Acig Red 167	18129	o-T
Acig Red 264	18075	p-Aab
Acig Red 264	42640	o-An
Acig Red 420	30336	o-An
Acid Violet 12	37085	B
Acid Violet 49	37105	B
Acid Brown 415	37235	o-An
Acid Black 29	37225	o-An
Acid Black 94	37230	T
Acid Black 131	21010	C
Acid Black 132	76035	2-A-4N
Acid Black 209	22250	D
Azoic Diazo Componenet 11	22010 23660	B T
Azoic Diazo Componenet 12	22370 23375	p-Aab o-An
Azoic Diazo Componenet 48	23380 23820	2,4-T 2,4-T
Azoic Diazo Componenet 112	22130 23370	B B
Azoic Diazo Componenet 113	29173 22310	T B
Basic Red 111	23500	T
Basic Red 42	24100	T
Basic Brown 4	22145	T
Developer 14	22155	B
= Oxidation Base 20	22150	T
Direct Yellow 1	23560	o-T
Direct Yellow 24	23565	B
Direct Yellow 48	29185	T

Direct Orange 1	29190	D
Direct Orange 6	22120	B
Direckt Orange 7	22240	B
Direct Blue 295	23630	B
Direct Orange 8	22500	T
Direct orange 10	23050	T
Direct orange 108	29175	o-An
Direct Red 1	23505	o-An
Direct Red 2	29200	B
Direct Red 7	22570	B
Direct Red 10	22550	T
Direct Red 13	23520	B
Direct Red 17	22480	Dcb
Direct Red 21	24410	o-T
Direct Red 22	22590	T
Direct Red 24	23705	o-An
Direct Red 26	22610	B
Direct Red 28	24140	B
Direct Red 37	24155	T
Direct Red 39	24340	B
Direct Red 44	23850	D
Direct Red 46	24400	B
Direct Red 62	24280	T
Direct Red 67	23790	B
Direct Red 72	24145	D
Direct Violet 1	23860	D
Direct Violet 12	24411	D
Direct Violet 21	24175	T
Direct Violet 22	24115	D
Direct Blue 1	30280	D
Direct Blue 2	30295	T
Direct Blue 3	30315	D
Direct Blue 6	30387	D
Direct Blue 8	30045	D
Direct Blue 9	30110	D
Direct Blue 10	22311	D
Direct Blue 14	30140	D
Direct Blue 15	36030	D
Direct Blue 22	31725	T
Direct Blue 25	35660	B
Direct Blue 35	35520	B
Direct Blue 53	31710	B
Direct Blue 76	22345	B
Direct Blue151	30056	T
Direct Blue 160	30145	B
Direct Blue 173	31740	B
Direct Blue 192	30120	B
Direct Blue 201	30368	B
Direct Blue 215	30245	B
Direct Green 1	22580	B

Direct Green 6	30235	B
Direct Green 8	30400	B
Direct Green 81	26090	B
Direct Green 85	26070	B
Direct Brown 1	26130	B
Direct Brown 1:2	64500	B
Direct Brown 2		B
Direct Brown 6		B
Direct Brown 25		T
Direct Brown 27		B
Direct Brown 31		B
Direct Brown 33		B
Direct Brown 51		D
Direct Brown 59		T
Direct Brown 79		p-Aab
Direct Brown 95		p-Aab
Direct Brown 101		p-Aab
Direct Brown 154		p-Aab
Direct Brown 222		p-Aab
Direct Black 4		
Direct Black 29		
Direct Black 38		
Direct Black 91		
Direct Black 154		
Disperse Yellow 7		
Disperse Yellow 23		
Disperse Yellow 56		
Disperse Yellow 149		
Disperse Red 151		
Disperse Blues 1		

Kaynak: İstanbul Tekstil Ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği (İTKİB) ARGE ve MEVZUAT ŞUBESİ. 2005. Tekstil Ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji ve Ekolojik Etiketler. <http://www.itkib.org.tr>

ÖZGEÇMİŞ

25.05.1978 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara da, lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde 2000 yılında lisans eğitimini bölüm üçüncüsü olarak tamamladı. 2003 yılı'nda Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini tamamladı. Eylül 2003 yılı'nda Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. Almanya Karlsruhe Üniversitesi, Engle-Bunte Enstitüsünde 2004 yılında "Tekstil atık sularındaki azo boyaların ve türevlerinin giderilmesi ve sonraki biyolojik süreçler için foto katalitik parçalanma çalışmaları" isimli projede 1,5 ay çalıştı.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim de (sancılı geçen bu uzun yolda), gerek laboratuvar gerekse günlük hayatta karşılaştığım problemleri tanımlama ve çözümlene de yol gösteren, bir araştırmacının sahip olması gereken özellikleri büyük bir sabır ve sevgi ile öğreten (asla yorulmayan), çok değerli babamız, hocamız, Sayın Prof. Dr. Şeref GÜÇER' e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden Prof. Dr. Yücel Taşdemir ve Kimya Bölümünden Prof. Dr. Cevdet Demir'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünden sevgili hocalarım Yrd. Doç. Dr. Belgin İzgi, Nevin Arıkan ve arkadaşım Arş. Görevlisi Hasene Mutlu ya bana ayırdıkları zaman için ve Fizik bölümünden Öğretim Görevlisi Sayın Kemal Sertan Akar'a ve Biyoloji bölümünden Arş.Görevlisi Özer Yılmaz'a SEM görüntüleme de yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

TÜBİTAK-Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı'nda zamanlarını ve dostluklarını benimle paylaşan sevgili arkadaşlarım Güler Çelik, Sibel Taşkesen, Nihan Koyuncu ve Filiz Yıldırım'a teşekkür ederim.

Azo boyar maddeleri, Tekstil boyamada kullanılan yardımcı kimyasalları ve boyama programlarını veren BURBOYA A.Ş. Lab. Sorumlusu Sayın Petek Senkoş'a teşekkür ederim.

Sentezledikleri modifiye titanyum dioksiti çalışmalarım da kullanmama izin veren Malatya İnönü Üniversitesi den Prof. Dr. Hikmet Sayılkan, Dr. Funda Sayılkan ve Dr. Meltem Asiltürk'e ayrıca manevi desteği ile yanımda olan Doç.Dr. Sema Erdemoğlu'na teşekkür ederim.

SBSF programını kullanmama izin veren Bulgaristan-National Forestry Üniversitesin den Doç. Dr. Liudmil Antonov'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım anneme, babama, kardeşlerime, eşime ve kızıma şükranlarımı sunarım.