

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PAMUKKALE TRAVERTENLERİNDE TiO₂ VARLIĞININ VE
TRAVERTENLERİ FOTOKATALİTİK TEMİZLEME ETKİNLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yunus AYGACI**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Tez Danışmanı: Hüseyin SELÇUK

Temmuz 2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091201010 nolu öğrencisi Yunus AYYACI tarafından hazırlanan “PAMUKKALE TRAVERTENLERİNDE TiO₂ VARLIĞININ VE TRAVERTENLERİ FOTOKATALİTİK TEMİZLEME ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı :
(Jüri Başkanı)

Doç. Dr. Hüseyin SELÇUK (İstanbul Üniv.)



Jüri Üyesi :

Prof. Dr. Ahmet Hilmi ÇON (PAÜ)



Jüri Üyesi :

Doç. Dr. Fehiman ÇİNER (PAÜ)

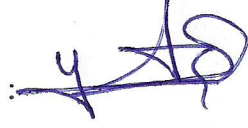


Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
17.08.2011 tarih ve ..23/12... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza



Öğrenci Adı Soyadı : Yunus AYWACI

ÖNSÖZ

Bu çalışmada Pamukkale travertenleri ve travertenlerin oluşumunda etkili olan jeotermal su kaynaklarının yapısı analiz edilerek, son yıllarda çevresel uygulamalarda çok sık kullanılan TiO_2 /UV fotokataliz prosesinin temelini oluşturan TiO_2 varlığı araştırılmış, varlığı halinde kristal yapısı ve kendi kendini temizleme niteliği değerlendirilmiş, yokluğu halinde ise TiO_2 'in söz konusu jeotermal su kaynaklarına eklenmesi halinde veya traverten katmanlarına kaplanması halinde travertenlerin kirlenmesine neden olan kirliliğin gideriminde veya travertenlerin renk değişiminin önlenmesinde etkinliği incelenmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde çok büyük yardımları ve emeği olan Sn. Hocam Doç. Dr. Hüseyin SELÇUK'a, Çevre Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nın kullanılmasına müsaade eden Sn. Doç.Dr. Fehiman ÇİNER'e ve desteklerinden ötürü Denizli Özel Çevre Koruma Müdürü Sn. Ali Rıza SİĞİRTMAÇ'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük emeği olan anneme ve babama, bana en stresli anlarımda anlayış gösteren değerli eşime ve neşe kaynağı kızım Huriye Nazlı AYWACI'ya sonsuz teşekkür ederim....

Temmuz 2011

Yunus AYWACI
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam.....	1
1.2. Çalışma ve Değerlendirme Yöntemi	1
1.3. Önceki Çalışmalar	2
1.4. Çalışma Alanının Tanıtımı.....	7
1.5. Pamukkale Özel Çevre Koruma Bölgesi ve Bölgede Özel Çevre Koruma Kurumu Tarafından Yürütülen Faaliyetler.....	7
2. TRAVERTENLERİN OLUŞUM SÜREÇLERİ VE ÖZELLİKLERİ.	9
2.1 Traverten Oluşturan Kaynakların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
3. TEORİK TEMELLER.	15
3.1 Fotokatalizör	15
3.2 TiO ₂ ' nin Yapısı	20
3.3 TiO ₂ Uygulamaları	21
3.3.1. Ağır metal giderimi	24
3.3.2. Organiklerin parçalanması	24
3.3.3. İnorganik bileşiklerin giderimi.....	24
3.3.4. Su dezenfeksiyonu.....	25
3.3.5. Doğal organik maddelerin bozunumu	25
3.3.6. Deniz suyu arıtımı	26
3.4 Metilen Mavisi	27
3.4.1 Metilen mavisi parçalanma mekanizması	27
4. MATERYAL ve YÖNTEM.	29
4.1 Materyal	29
4.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	29
4.1.2. Kullanılan cihazlar.....	29
4.2 Yöntem	30
4.2.1. Numune Alımı.....	30
4.2.2. Travertenlerin morfolojik ve yapısal özellikleri.....	31
4.2.3. Traverten ve traverten termal sularında ICP ve IC analizi	31
4.2.3.1 ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) ölçüm metodu.....	31
4.2.3.2 IC (İyon Kromatografi) ölçüm metodu.....	32
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	33
5.1 Travertenleri Oluşturan Termal Suyun Spektrofotometrik Yapısı.....	33
5.2 Traverten Sularının Özellikleri ve Travertenlerde TiO ₂ Varlığı.....	35

5.3 Pamukkale Travertenlerinin Kendi Kendini Temizleme (Fotokatalitik) Performansının Belirlenmesi	36
5.3.1 Fotokatalitik verimin belirlenmesinde traverten kullanılması	36
5.3.2 Travertenlerde fotokatalitik verimin belirlenmesinde çözülmüş traverten kullanılması.....	38
5.3.3 Degussa ile yapılan fotokatalitik arıtım denemeleri.....	40
5.3.3.1 Termal suya Degussa ilavesi	47
5.3.3.2 Traverten parçalarının Degussa ile kaplanması.....	50
5.4 Fotokatalitik Arıtımı Etkileyen Etkenlere Yönelik Çalışmalar.....	51
5.4.1 Kalsiyum (Ca^{+2}) iyon girişimi.....	51
5.4.2 Klor (Cl) iyon girişimi.....	52
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR.....	57

KISALTMALAR

UKAM	: Hacettepe Üniversitesi Uluslararası Karst Su Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi
PAÜ	: Pamukkale Üniversitesi
ÖÇKKB	: Özel Çevre Koruma Kurumu Başkanlığı
MTA	: Maden Tetkik Arama

TABLO LİSTESİ

Tablolar	<u>Sayfa</u>
2.1: Termal suyun kimyasal özellikleri.....	10
4.1: Kullanılan Kimyasallar.	29
4.2: Kullanılan Cihazlar.	29
5.1: Travertenlerde TiO ₂ miktarı.	35
5.2: Pamukkale travertenlerini oluşturan termal suların özellikleri	35

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller	Sayfa
2.1 : Pamukkale bölgesi ana kaynağında CO ₂ -uzaklık grafiği.	10
2.2 : Pamukkale bölgesi ana kaynağında pH-uzaklık grafiği.....	11
3.1 : İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri.....	16
3.2 : Foton uyarımı sonucu yarı iletken yüzeyinde oluşan reaksiyonlar.....	18
3.3 : Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi.	19
3.4 : TiO ₂ yarı iletkene ait kristal formları.	21
3.5 : Sucul ortamda TiO ₂ varlığında solar fotokatalitik proses ile bakteri inaktivasyonunun şematik gösterimi.....	23
4.1 : Numune alım noktaları ve kaynakların gösterimi.....	30
5.1 : Antik havuz kaynağı absorbans grafiği.....	33
5.2 : Gelin Hamamı kaynağı absorbans grafiği.	34
5.3: Şahit numunede fotoliz ile MB giderimi.....	37
5.4: Toz traverten ilavesi ile MB giderimi.....	37
5.5: Traverten solusyonu içermeyen numunede MB giderimi.....	38
5.6: Traverten solusyonu ile fotokatalitik MB giderimi.....	39
5.7: Şahit numune ve traverten solusyonu ile karşılaştırmalı MB giderimi ...	40
5.8: Farklı konsantrasyonlarda Degussa içeren karışımların giderim grafikleri.	42
5.9: Farklı konsantrasyonlarda Degussa P25 ihtiva eden karışımların görünümü.	43
5.10: Farklı konsantrasyonlarda Degussa P25 ihtiva eden karışımların fotokatalitik arıtım denemelerinin 20. dakikasında görünümü.....	43
5.11: Farklı konsantrasyonlarda Degussa P25 ihtiva eden karışımların fotokatalitik arıtım denemelerinin 45. dakikasında görünümü	44
5.12: 5 mg/lit metilen mavisi.....	44
5.13: Traverten parçası içermeyen şahit numunede MB giderimi.....	45
5.14: Traverten parçası içeren numunede MB giderimi.....	45
5.15: TiO ₂ kaplı traverten parçası içeren numunede MB giderimi.....	46
5.16: Şahit numune, traverten ve TiO ₂ kaplı traverten 1. saat absorbans ölçümleri.....	47
5.17: Şahit numune, traverten parçası ve TiO ₂ kaplı traverten parçası MB giderim verim grafiği	47
5.18: Traverten yüzeyinde tutulan suda UV ışığı altında boya lekesinin zamana göre görünümü.....	48
5.19: TiO ₂ kaplı traverten yüzeyinde tutulan suda UV ışığı altında boya lekesinin zamana göre görünümü	48

5.20: Travertenlerin suntest çıkışındaki durumları.....	49
5.21: TiO ₂ kaplanmış travertenlerin suntest çıkışındaki durumları.....	50
5.22: Farklı konsantrasyonlarda Ca ⁺² 'un fotokatalitik parçalanma üzerine etkisi.....	51
5.23: Farklı konsantrasyonlarda Cl ⁻ 'un fotokatalitik parçalanma üzerine etkisi.....	52

SEMBOL LİSTESİ

NaOH	: Sodyum hidroksit
H₂SO₄	: Sülfirik asit
MB	: Metilen mavisi(Methylene Blue)
CaCl₂	: Kalsiyum klorür

ÖZET

PAMUKKALE TRAVERTENLERİNDE TiO₂ VARLIĞININ VE TRAVERTENLERİ FOTOKATALİTİK TEMİZLEME ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Pamukkale Travertenleri, Pamukkale Özel Çevre Koruma Bölgesi sınırları içinde, Denizli il merkezinin 20 km kuzeybatısında yer almaktadır. Taraça yapısı gösteren beyaz travertenler yaklaşık 1.8 km²'lik bir alan kaplamaktadır.

Dünya kültür miraslarından biri olan Pamukkale Travertenlerinin oluşumlarını sağlayan termal suların yanlış, kullanımı ve kirlenmesi travertenlerde alg büyümesine bağlı sararma ve kararma şeklinde sonuçlanmıştır. Yapılan araştırmalar alg büyümesine neden olan nütrientlerin, insan faaliyetleri sonucu kirlenen yeraltı suyu ile birlikte taşınması sonucu oluşan sızıntılardan kaynaklandığını ortaya koymuştur. Travertenlerin kararmasını önlemek adına Pamukkale Özel Çevre Koruma Bölgesi'nde bir çok tedbir alınmıştır. Bu tedbirlere rağmen travertenler ile ilgili problemler devam etmektedir.

Bu çalışmada Pamukkale travertenleri ve travertenlerin oluşumunda etkili olan jeotermal su kaynaklarının yapısı analiz edilerek, son yıllarda çevresel uygulamalarda çok sık kullanılan TiO₂ /UV fotokataliz prosesinin temelini oluşturan TiO₂ varlığı araştırılmış, varlığı halinde kristal yapısı ve kendi kendini temizleme niteliği değerlendirilmiş, yokluğu halinde ise TiO₂'in söz konusu jeotermal su kaynaklarına eklenmesi halinde veya traverten katmanlarına kaplanması halinde travertenlerin kirlenmesine neden olan kirliliğin gideriminde veya travertenlerin renk değişiminin önlenmesinde etkinliği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Traverten, Kirlilik, Termal, Su, UV, Fotokataliz, TiO₂

SUMMARY

INVESTIGATION OF TiO₂ EXISTENCE AT PAMUKKALE TRAVERTINES AND THE EFFECTIVENESS OF CLEANING TRAVERTINES

Pamukkale Travertines are located on the 20 km northwestern of Denizli province and in the border of Region of Preservation of Special Environment of Pamukkale. White travertine's area terraced-shaped is about 1.8 km².

In Pamukkale Travertines, one of the world heritage sites, mismanagement of thermal water and contamination has caused discoloration induced by algal growth. Previous studies have revealed that nutrients which favored algal growth are supplied through leakages mainly from septic tanks.

Despite providing against for protection travertines from to change of their colors in Pamukkale Special Environment Protection Area, problems associated with travertines continues.

In this study, Pamukkale travertines and underground water making up travertines analyses, will investigate of TiO₂ which underlie of TiO₂/UV photocatalytic process. If there are TiO₂ content of travertines and undergrounds thermal water making up travertines, will investigate crystal structure and characteristic self-clean of TiO₂. If there aren't TiO₂ content of travertines and undergrounds thermal water making up travertines, will add TiO₂ undergrounds thermal water making up travertines or coating of travertines surface and will evaluate activity to removal pollutant that to cause changing of travertines color.

Key Words: Travertines, Contamination, Thermal, Water, UV, Photocatalytic, TiO₂

1. GİRİŞ

Çevresel önlemler alınmadan açılan turistik tesisler nedeniyle Pamukkale travertenlerinde organik, ve biyolojik kirlenmeler sonucu beyaz travertenlerin rengi kahverengimsi, sarımsı, ve yeşilimsi renklere dönüşmüştür. Pamukkale travertenlerinin UNESCO'nun dünyanın mirasları listesinden çıkarılması söz konusu olmuştur. Denizli bölgesi turizmi, çevresel kirlenme sonrası tesislerin kapatılması ve turistlerin travertenlere girmesinin yasaklanması nedeniyle ekonomik zarara uğramıştır. Travertenlerde karşılaşılan en büyük problemler: a) Turistlerin traverten yüzeyinde yürümesi ile traverten yüzeylerinin organik ve biyolojik olarak kirlenmesi b) Kullanılmış suların yer altı sularına karışması ile kirlenen yer altı sularının traverten yüzeylerindeki olumsuz etkileri c) Açılan tesislerde kullanılan sıcak su nedeniyle traverten yüzeylerine yeterli su verilememesidir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada Pamukkale travertenleri ve travertenlerin oluşumunda etkili olan jeotermal su kaynaklarının yapısı analiz edilerek, son yıllarda çevresel uygulamalarda çok sık kullanılan TiO_2 /UV fotokataliz prosesinin temelini oluşturan TiO_2 varlığı araştırılmış, varlığı halinde kristal yapısı ve kendi kendini temizleme niteliği değerlendirilmiş, yokluğu halinde ise TiO_2 'in söz konusu jeotermal su kaynaklarına eklenmesi halinde veya traverten katmanlarına kaplanması halinde travertenlerin kirlenmesine neden olan kirliliğin gideriminde veya travertenlerin renk değişiminin önlenmesinde etkinliği incelenmiştir.

1.2 Çalışma ve Değerlendirme Yöntemi

Pamukkale travertenlerini oluşturan termal su kaynaklarından Antik Havuz ve Gelin Hamamı kaynaklarından belli aralıklarla su numuneleri alınarak spektrofotometrede absorban değerleri takip edilmiştir. Travertenlerin belirli kısımlarında traverten katmanları alınmış, bir kısmı H_2SO_4 ile çözülerek sıvı solusyon olarak TiO_2 /UV deneylerinde kullanılmış, bir kısmı katı olarak TiO_2 /UV deneylerinde kullanılmıştır. Bununla birlikte termal su numunelerinden seçilen 4 adet numune H_2SO_4 ile eritilerek oluşan sıvı traverten solusyonları F^- , Ti , NO_3^- , PO_4^{-3} ve Cl^- analizleri için Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği bölümü laboratuvarlarına gönderilmiştir.

Gerek traverten katmanı ile oluşturulan traverten sıvı solusyonu, gerekse Pamukkale travertenlerini oluşturan jeotermal su kaynaklarından alınan su numuneleri ile Metylene Blue (MB) ve Humik Asit giderim deneyleri yapılarak, traverten katmanında veya termal suda olması muhtemel TiO_2 varlığında kendi kendini temizleme özelliğine sahip olup olmadığı araştırılmıştır.

Daha sonra TiO_2 varlığında, termal suda çok miktarda bulunan Ca ve Na iyonlarının TiO_2 'in aktivitesini baskılayabileceği düşüncesi ile Ca ve Cl girişim deneyleri yapılmıştır.

TiO_2 ile kaplanmış traverten parçası ve TiO_2 eklenmiş termal su numunesi ile MB giderim denemeleri yapılmıştır.

1.3 Önceki Çalışmalar

Farklı kirleticilerin çeşitli malzemelerde tutulma özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çok sayıda araştırmacı tarafından izoterm ve kolon deneyleri yapılmıştır. Pamukkale Travertenleri bölgesinde bugüne kadar yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu sıcak suların hidrojeolojisi, jeotermal kaynaklar ve travertenlerde renk bozulmasına neden olan kirlilik kaynaklarının belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bölgeyle ilgili yapılan çalışmaların bir kısmında ise bölgenin jeolojisi, travertenlerin yaşlandırılması, aktif tektoniği, deprenselliği arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Ayrıca çeşitli çalışmalarda travertenler mikroorganizma içeriği ve petrografik olarak araştırılmıştır.

MacIntyre ve diğ. (1991), ABD'de Missisipi bölgesinde yer alan akifer sisteminde farklı lokasyonlardan aldıkları toprak örneklerinde naftaline ait tutulma katsayılarını belirlemek amacı ile izoterm ve kolon deneylerini yapmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda kimyasal madde ile katı matriks arasındaki etkileşim süreçleri sırasında denge koşullarının sağlandığı ve doğrusal tutulma izoterm modelinin geçerli olduğunu kabul etmişlerdir. Her bir deney sonucunda hesaplanan dağılım katsayılarının (Kd izoterm deneyi için 0.11 l/kg, kolon deneyi için 0.16 l/kg) birbirine yakın olduğunu gözlemişlerdir.

UKAM (1996), traverten alanındaki kirlilik kaynaklarının en önemli nedenlerinin motellerin havuzları ile foseptik çukurlarından çıkan ve sızan sular olduğunu kimyasal analizler yardımı ile ortaya koymuştur.

Pentecost ve diğ. (1997), mikroorganizma içeriği ve petrografik açıdan Pamukkale Travertenlerini incelemiş ve travertenler için en büyük tehlike kaynağının insanların traverten alanı üzerinde yürümelerine izin verilmesi olduğunu ifade etmişlerdir.

Şimşek ve diğ. (2000), turizm ve diğer ticari aktivitelerin Pamukkale Travertenlerine fiziksel olarak zarar verdiği ve beyaz rengini kaybetmesine neden olduğunu saptamışlardır. Septik atıklardan gelen sızmaların teraslarda alglerin oluşmasına neden olduğunu ortaya koymuşlardır.

Özkul ve diğ. (2002), Denizli travertenlerinin başlıca yamaç, çöküntü, sırt, tümsek ve kanal depolanma ortamlarında çökdiklerini saptamışlardır.

Ghorai and Pant (2004), yaptıkları çalışmada alüminyum hidroksitten florür iyonlarının uzaklaştırılmasını izoterm ve kolon deneyleri ile incelemişlerdir. Kolondan florürün geri salınma sürecinin kolon deneyindeki hidrodinamik koşullara, ilksel florit derişimine, tutulan madde miktarına ve pH'a bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir. İzoterm deneyi sonucunda elde edilen tutulma verilerini Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanılarak değerlendirmişlerdir.

Markiewicz-Patkowska ve diğ. (2005), Batı İskoçya'dan aldıkları toprak örneklerinde belirledikleri bazı ağır metallerin (Cd, Cu, Cr, Pb ve Zn) tutulma karakteristiklerini araştırmışlardır. Toprak örnekler üzerinde izoterm (sırasıyla pH=2 ve pH=7 koşullarında) ve kolon deneylerini yapmışlardır. Ağır metaller için dengedeki tutma kapasitesini ölçmüşler ve tutulmanın Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiğini görmüşlerdir. Metallerin tutulmasının, diğer metallerin

varlığında azaldığını ancak tutulma izoterm modellerinin değişmediğini saptamışlardır.

Angioi ve diğ. (2005), izoterm deneyini Kaolinit ve Na-Montmorillonit killeri için yapmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda montmorillonitin kaolinite göre daha fazla tutma gösterdiğini, tutulan kirletici miktarının derişim miktarı ile arttığını, dağılım katsayısının (Kd) kaolinit için 3 l/kg, montmorillonit için 48.8 l/kg olduğunu belirlemişlerdir.

TiO₂/UV fotokatalitik prosesi üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, Pamukkale travertenlerinde ve travertenleri oluşturan termal sularda kirletici giderimine ilişkin herhangi bir çalışma söz konusu değildir. Bu konuda yapılan bazı çalışmalara ait özetler aşağıda yer almaktadır.

TiO₂ solar teknoloji güneş ışığı altında ve yapay aydınlatma her ikisini kullanan teknolojiler ile, sucul ortamlarda çeşitli boya ve onların bileşiklerini içeren çoğu organik kirleticiyi minaralize etme ve renksizleştirmede başarı ile kullanılmaktadır (Muruganandham ve diğ., 2005).

Fotokataliz organik madde gideriminde potansiyelini göstermiştir (Murray ve Parsons, 2004; Li ve diğ., 2002; Bekbölet ve diğ., 1998). Eiggins ve diğ. (1997), karanlıkta 12 dakikada 100 mg/lt solusyondaki humik asitin %50'sinin Titanyum dioksite adsorbe olmuş, (250 W basınçlı merkury lambası altında ($\lambda=365$ nm)) 50 dakika sonra humik asidin %50'sinden fazlasının giderimi sağlanmıştır. Bekbölet ve Balcıoğlu (1996), TiO₂ /UV ile %98 renk giderimi ve %80 toplam organik karbon giderimi sağlamıştır.

Murray ve diğ. (2007), doğal organik madde gideriminde pelet TiO₂ kullanmış, pelet TiO₂ üzerine adsorbe olan doğal organik madde ve pelet yüzeyinde UV ışığı etkisiyle oluşan oksidasyon sonucunda su kaynağında çözünmemiş organik madde (DOC) miktarında % 70'e varan azalma gözlemlemişlerdir.

Xu (1999) sol-gel metodu ile ultraince TiO₂ partikülleri sentezlemiş ve sucul ortamda TiO₂ partikül boyutunun Methylene Blue (MB) fotokatalitik parçalanması üzerine etkilerini incelemiştir. Sonuçlar adsorbsiyon oranı ve MB'nin askıda TiO₂ partikülleri tarafından adsorblanabilirliğinin TiO₂ boyutu azaldıkça arttığını göstermiştir. TiO₂ fotokatalitik aktivitesi, özellikle partikül boyutu 30 nm'dan az olduğunda TiO₂ partikül boyutu azaldıkça artmıştır. MB'nin fotokatalitik

parçalanma yarı ömrü TiO_2 partikül boyutu azaldıkça azalmıştır. MB'nin fotokatalitik parçalanmasında birinci derece reaksiyon oranı TiO_2 partikül boyutu azalırken sabit kalmıştır. MB'nin başlangıç parçalanma oranı askıda modelde yataklı modelden daha yüksek olmuştur. Bu ultraince TiO_2 hazırlama zorluğu sonucunu doğurmuştur. TiO_2 endüstriyel askı-tip fotoreaktör üretimi, toz TiO_2 nin ayrılması probleminin çözülmesi ile daha kolay olacaktır. Bu probleme karşın seramik membran uygulamaları gelişmekte ve yaygınlaşmaktadır.

Ding ve diğ. (2000), farklı anataz rutil oranlarında TiO_2 örnek serileri hazırladı ve TiO_2 'nin iki kristal fazının sucul ortamda fenol oksidasyonunda fotokatalitik aktivite rollerini çalıştı. Nanometre boyutunda yüksek dispersiyonda sisika matriksinde anataz ve SiO_2/TiO_2 iç yüzeyinde muhtemel Si-O-Ti bağları anatazdan rutil kristal transformasyonunu stabilize ettiği bulundu. Bu transformasyondaki SiO_2/TiO_2 için sıcaklık $1200\text{ }^{\circ}C$ olup, Degussa P25 TiO_2 için $700\text{ }^{\circ}C$ 'den daha yüksekti. Rutil oranla yüksek anataz içeren numunelerin fenol parçalanmasında daha aktif olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, P25 TiO_2 örneğinde komple kristal tranformasyonu sonrası aktivitenin tamamen kaybolmadığı, rutil fazında biraz aktivite olduğu gözlemlendi. Bu nedenle SiO_2/TiO_2 örnekleri aktivitesi kireçlenme sonrası anataz miktarının çok değişmemesi nedeniyle birden düştü. Aynı örneklerin aktivitesi anatazdan rutil doğru oranların değişmesi farklılığı ile yüzeyde adsoblanan su miktarı , hidroksil grupları ve yüzey alanı ile alakalı olarak, aktivitede düşüşe doğru götürmektedir.

Houas ve diğ. (2001), sucul ortamda MB'nin TiO_2/UV fotokatalitik parçalanmasını araştırdı. TiO_2/UV bazlı fotokataliz ile boyanın CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- ve SO_4^{2-} içerisinde sülfür, karbon ve nitrogen heteroatomlarına minerilize edilerek okside edilebilmesi ile tam renk gideriminin mümkün olduğu gözlemlenmiştir. Aromatiklerde hidroksil radikalleri aromatik halka açılmasını sağlamaktadır. Buradan çıkan sonuç suda renk gideriminde fotokatalizin kullanılabilirliği. Fotokataliz kimyasal ilavesi veya reaktant gerektirmeden, yüksek basınçlı oksijen kullanmadan veya ısıtmadan suda yer alan organik kirleticileri CO_2 'ye dönüştürebilmesi ile heterojen katalizlerin yerini alacak gibi görünüyor. Bu sonuca göre TiO_2/UV fotokataliz tekstil endüstrisi atıksuları arıtımı için bir metod olarak düşünülebilir.

Nagavani ve diğ. (2004), aynı koşullar altında ticari degussa P25 TiO_2 ile sentez nano TiO_2 'nin Orange G(OG), remazol brillent blue (RBBR)ve methylene blue (MB)

gibi çeşitli boyalar üzerinde solar fotokatalitik parçalanmasını incelemişlerdir. Katalizör yüklemesinin etkisi, başlangıç boya konsantrasyonu ve katalizörlerin çalışmasının inaktivasyonu araştırılmıştır. Katalizör X-ray Diffraction (XRD) tekniği, gravimetrik difrensiyel termal analiz (TG-DTA), BET, IR ve UV adsorbsiyonu ile karakterize edilmiştir. Başlangıç parçalanma oranı sentez nano TiO₂'de Degussa P-25 ile karşılaştırıldığında RBBR'de 20 kat, MB'de 4 kat ve OG'de 1.6 kat daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sentez katalizörün zenginleştirilmiş fotokatalitik özellikleri kristal yapısına, nano boyutuna, yüksek miktarda yüzey hidroksil türüne ve düşük band boşluğuna bağlanmıştır.

TiO₂ karışımı sulu çamur kullanılan farklı bir çalışmada 30 dakikada 1×10^7 CFU/ml *E.Coli*'nin giderimi için 400 W/m^2 güneş ışığı gerektiği belirlenmiştir (Rincon, 2003). Bununla birlikte, aydınlatmanın kesilmesi bakterilerin kendi savunma mekanizması ile yenilenmesine imkan tanımaktadır (Srinivasan, 2003).

Ljubas (2005), Ph, basınç ve sıcaklık ayarlaması yapmadan 2 saat solar ışığa maruz bırakılarak göl suyunda yer alan doğal organik madde (DOM) fotokataliz prosesi ile kısmen parçalanmış veya mineralize olmuştur (%25 inden fazlası). DOM parçalanma etkinliği absorbans (254 nm) değerinde %60-80 giderim verimi göstermiştir. Bikarbonat içeriği yüksek olan göl suyuna nazaran düşük bikarbonat içeriğinde parçalanma daha etkin olmuştur (Bekbölet ve diğ., 1996). Fotooksidasyon prosesinden sonra hiçbir kimyasal hızlandırıcı ilavesi olmaksızın 1-2 saat sonra TiO₂ çökeltme işlemi tamamlanmıştır. TiO₂ süspansiyonunun hızlı çökeltmesinin nedeni doğal pH değerinde olmasıdır (8.1-8.2 aralığında). TiO₂ süspansiyonun pH değerine bu yakınlıkta TiO₂ partiküllerinin yüzey şarjı nötraldir (Yükün sıfır noktası)(Gilbert ve diğ., 2001). Suyun doğal pH değeri TiO₂ süspansiyonunun izoelektrik noktasına yakındır ve bu TiO₂ partiküllerinin 1-2 saat için doğal olarak çökeltmesi ile neticelenmiştir. TiO₂ ayrıldıktan sonra tekrar kullanılmıştır ve her arıtımda ağırlığının %2'si kaybolmuştur. TiO₂ solar foto oksidasyon işletme maliyeti laboratuvar ölçekli sistemde hesaplandığında $0.29 \text{ \$/m}^3$ su olduğu tespit edilmiştir. Prosese H₂O₂ dahil edilmesi halinde işletme giderleri $0.53 \text{ \$/m}^3$ su olarak tahmin edilmektedir. Prosese aktif karbon ilavesi işletme maliyetini düşürebilir.

Reaktif black 5 tüm ticari TiO₂'ler ile çalışılmış hepsininde fotokataliz ile renk giderdiği ve toksisiteyi ortadan kaldırdığı tespit edilmiştir. Renk giderimi işletme koşullarında kullanılan katalizör konsantrasyonu ve tipi, başlangıç boya

konsantrasyonu ve solusyonun pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Hidrojen peroksite varlığı renk giderimi üzerinde olumsuz etki gstermiştir (Kritikos ve diğ., 2007).

Polimetilmethakrilite içeren dalga kılavuzları sol gel metodu kullanılarak TiO₂ ince film tabakası ile kaplanmış yeni fotokatalitik reaktörde 8-24 saat işletme periyodunda gevir devir modunda değişik koşullar altında Methylene Blue (MB) giderim deneyi yapılmıştır. Bu alışma sonucunda UV₆₆₄'de pH 7'de 1. ve 3. saatlerde sırasıyla %24 ve %48 giderim olmuştur. pH 9'a çıkarıldığında 10 dakika sonra giderim verimi %80 olarak hesaplanmıştır (Rizzo ve diğ., 2005).

1.4 Çalışma Alanının Tanıtımı

Çalışma alanı olan Pamukkale Travertenleri 29°7'-29°8' doğu boylamı, 37°54'-37°55' kuzey enlemi arasında yer alır. Pamukkale, Denizli ili sınırları içinde, il merkezinin 20 km kuzeybatısında yer almaktadır. Ege'ye dökülen Büyük Menderes Nehrine katılan Çürüksu ayının geçtiği Çürüksu Ovasından 150 m, denizden ise 360 m yüksekliktedir. Pamukkale Özel evre Koruma Bölgesi sınırları içinde yer alan basamaklı yapı gösteren beyaz travertenler yaklaşık 1.8 km²'lik bir alanı kaplamaktadır. Yörenin en büyük akarsuyu graben karakterindeki vadide akan ürüksuyu ayıdır. Bu vadiden başlayarak arazi kuzeye doğu basamaklar halinde yükselmektedir. Bu basamakların en tipik olanı üzerinde antik Hierapolis kenti bulunan, traverten basamaklarıdır. Travertenler, Kadı Deresi yakınındaki Domuz çukurundan başlayarak eltik Deresine kadar uzanır. 50 m yüksekliğinde yaklaşık 3 km uzunluğunda ve 250 - 600 m genişliğindeki bu travertenlerin oluşumunu termal sular sağlamıştır. Pamukkale, bu eşsiz traverten alanları, sıcak su kaynakları ve antik Hierapolis kenti ile dünyanın koruma altına alınmış önemli kültür miraslarındanır.

1.5 Pamukkale Özel evre Koruma Bölgesi ve Bölgede Özel evre Koruma Kurumu tarafından yürütölen faaliyetler

Pamukkale Özel evre Koruma Bölgesi 21.11.1990 tarihli Bakanlar Kurulu kararı ile ilan edilmiş olup, 66,56 km²'lik bir alanı kapsamakta ve içerisinde Akköy, Pamukkale, Karahayıt, Yeniköy ve Develi olmak üzere 5 yerleşimi barındırmaktadır.

Pamukkale Özel Çevre Koruma Bölgesi Dünya Mirası Listesinde yer alan travertenleri, antik Hieropolis kenti ve sağlık turizm açısından önem kazanan Karahayıt jeotermal tesisleri ile gelecek kuşaklara aktarılması gereken önemli bir değerdir.

Özel Çevre Koruma Bölgesi olarak ilanından önce traverten alanı yoğun turizm baskısı nedeniyle zarar görmüştür. Özel Çevre Koruma Bölgesi olarak ilan edilmesinin ardından söz konusu tesisler kaldırılmış, traverten alanlarının etrafında yer alan travertenleri direk etkileyen unsurlar temizlenmiştir.

Bölgenin sahip olduğu jeotermal kaynak potansiyelinin kirlenmesinin ve bilinçsizce kullanımının önlenmesi adına Özel Çevre Koruma Kurumu Bölgede bir çok faaliyet gerçekleştirmektedir. Bu kapsamda Kurum ile MTA arasında imzalanan protokol kapsamında "Pamukkale ve Karahayıt Çevresi Hidrotermal Kaynak Etüd Raporu" hazırlanmış, Bölgede alınması gereken önlemler belirlenmiştir. Bu önlemler kapsamında Bölge yerleşimlerinin kanalizasyon sistemleri inşa edilmiş, toplanan atıksuların arıtımı için Akköy Atıksu Arıtma Tesisinin yapımı gerçekleştirilerek faaliyete alınmıştır. Söz konusu tesisin arıtma verimi her yıl 12 ay boyunca Kurum tarafından izlenmektedir.

Bölgede oluşan katı atıkların çevreye zarar vermeden bertarafı için Denizli Belediyesi Katı Atık Düzenli Depolama Tesisinin 2.etabı yaptırılarak, Bölge yerleşimlerinden oluşan katı atıkların ücretsiz olarak bu tesiste bertarafı sağlanmıştır. Ayrıca Bölge içerisinde yer alan Yeniköy ve Develi köylerinin atıklarını toplayacak imkanları olmadığı için bu yerleşimlerin katı atıklarının toplanarak, katı atık düzenli depolama alanına transferi işlemleri için mali destek sağlamaktadır.

Karahayıt Beldesi jeotermal kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı sağlamak amacıyla 3 adet merkez kuyu açımı, beldeye tek elden termal su dağıtımını yapacak altyapı ve terfi deposu inşası ile artan ve kapalı sistem ısıtmada kullanılarak kirlenmeden geri dönen termal suyun alındığı formasyona geri iletilmesini sağlayacak reenjeksiyon kuyusu açımı işlerine toplam maliyetinin %75'i Özel Çevre Koruma Kurumu Başkanlığı tarafından sağlanmaktadır.

Bölge yerleşimleri tarafından kullanılmış vahşi depolama alanlarının tespiti ve bu alanların rehabilitasyonu yine Kurum tarafından yürütülmektedir.

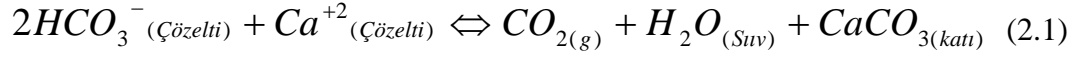
2. TRAVERTENLERİN OLUŞUM SÜREÇLERİ VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Traverten Oluşturan Kaynakların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Traverten veya kalker tüfleri kısaca “(Ca (HCO₃)₂= kalsiyumbikarbonat içeren yeraltı sularının yüzeye çıkarak bünyesindeki CO₂'in atmosfere karışması ve buharlaşma sonucu CaCO₃'ın çökmesi ile meydana gelen oluşumlardır.” şeklinde açıklanabilir. Kalsiyum karbonat bileşimindeki kayalardan meydana gelen sahalardaki mağaraların tavanlarında bulunan çatlaklardan sızan ve mağara boşluğunda damlayan aynı bileşimdeki sulardan buharlaşma ve CO₂'in bünyeden ayrılması ile meydana gelen sarkıt ve diktler de benzer türden oluşumlardır.

Pamukkale termal kaynağını meydana getiren jeolojik olaylar geniş bir bölgeyi etkilemiştir. Bu bölgede sıcaklıkları 35-100 °C arasında değişen 17 sıcak su alanı bulunmaktadır. Pamukkale termal kaynağı, bölge potansiyeli içinde yer alan bir ünitedir. Kaynak, antik devirlerden beri kullanılmaktadır. Termal su kaynaktan çıktıktan sonra, 320 m uzunluğunda bir kanal ile traverten başına gelmekte ve buradan, 60-70 m'lik kısmı çökmenin olduğu traverten katmanlarına dökülmekte ve ortalama 240-300 m yol kat etmektedir. Katmanlı havuzcularda ve kat kat seddelerinde, çökmekte olan kalsiyum karbonat, başlangıçta yumuşak bir jel halindedir. Zaman içinde sertleşmekte ve "traverten" olmaktadır.

Kalsiyum karbonat jeotermal sularda çok bol bulunan bir bileşiktir. Kalsit, aragonit ve vaterit kalsiyum karbonatın mineral çeşitleridir. Vaterit çok kararlı değildir ve kalsite dönüşür. Sonuç olarak kalsiyum karbonat, kalsit ve aragonit formlarında çökler. Kalsit çözünürlüğü, kısmi karbon dioksit basıncı ile ilgilidir. Karbon dioksit kısmi basıncı azalırken, CO_{2(gaz)} buhar fazına süratle geçer, akışkanın pH'ı yükselir (Şekil 2.1ve 2.2.). Akışkan kalsite karşı aşırı doygun hale gelir ve kalsit çökler. Kalsit çökmesi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

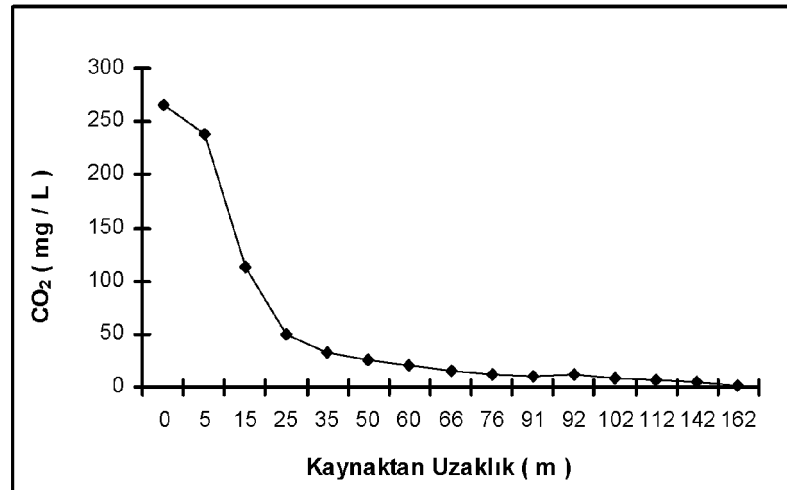


Kalsit çözünürlüğü karbon dioksit gazının basıncı ile artar sıcaklık arttıkça azalır.

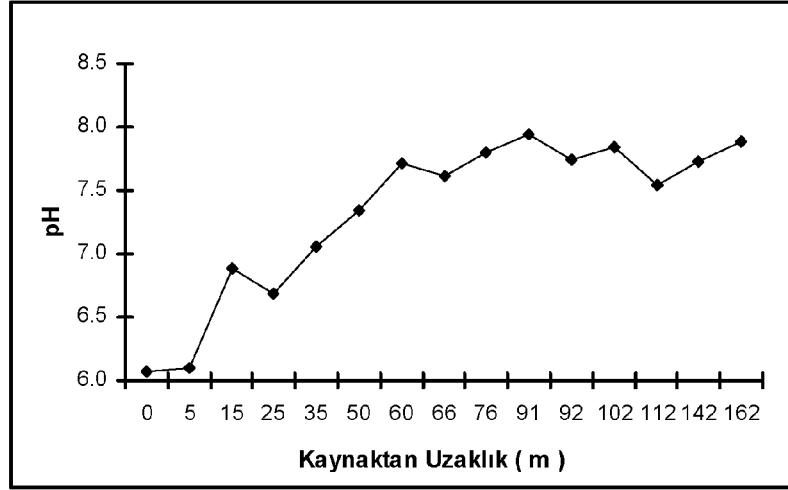
Pamukkale travertenlerini oluşturan termal suların kimyasal özellikleri tablo 2.1’de sunulmuştur.

Tablo 2.1: Termal Suyunun Kimyasal Özellikleri (Url-1)

İyonlar	mg/lt
Kalsiyum	464.5
Sodyum	332.3
Magnezyum	911
Potasyum	13.5
Demir	0.036
Alüminyum	2.34
Radyoaktivite	925
Anyonlar	mg/lt
Bikarbonat(HCO ₃)	1045.3
Sülfat(SO ₄ ²⁻)	675.5
Klorür(Cl ⁻)	53
Hidrofosfat(HPO ₄)	1.08
Serbest Karbondioksit(CO ₂)	1144.0
Metasilik Asit(H ₂ S ₁₃)	18.0
Sıcaklık(°C)	35
pH	6



Şekil 2.1: Pamukkale bölgesi ana kaynağında CO₂-uzaklık grafiği (UKAM, 1994)



Şekil 2.2: Pamukkale bölgesi ana kaynağında pH-uzaklık grafiği (UKAM, 1994)

Traverten oluşumunun görüldüğü bölgelerde bitki dal ve gövdeleri yer aldığı takdirde traverten oluşum süreci ile bu dal veya gövde parçaları kalker tüfü ile kaplanabilirler. Ancak gözenekli bir yapıda olan travertenler içindeki bitkisel parçalar zamanla çürüyerek yerleri kalıp şeklinde boşluklar halinde kalabilir.

Traverten oluşumu için bazı özel şartlar gereklidir. Bu şartların optimumuna yakınlığı ölçüsünde travertenlerin estetik değerleri veya turizm açısından potansiyelleri artar. Her şeyden önce travertenlerin oluşumu için yeraltı sularının yüzeye çıkmadan önce CaCO_3 bileşiminde kayaçlar içindeki (kalker=kireçtaşı, mermer) çatlaklardan geçerken bu kayaçlar sonucunda bünyesine eriyik halde CaCO_3 alması gerekir. Bu şekilde yeraltı suların yüzeye çıktığında, atmosferik koşullarda aniden basıncın ve sıcaklığın düşmesi, suda buharlaşma ve atmosfere CO_2 çıkışı sonucu bu defa oluşan yeni bir dengede CaCO_3 tekrar çökelir ve traverten depolarını oluşturur. Yani traverten oluşumları, kaynağını oluşturan CaCO_3 bileşimli kayaçlarla aynı bileşimde sekonder oluşumlardır. Travertenlerin oluşumlarını sağlayan yeraltı suları genellikle sıcaktır ve travertenlerin renkleri yer altı sularının temas halinde bulunduğu anakayaların kimyasal bileşimine ya da saflığına bağlıdır. Üzerinde Antalya şehrinin de bulunduğu 3 büyük kademedeki oluşan Antalya travertenleri 130 m'yi aşan kalınlık ve 240 km^2 'yi aşan yayılım alanlarına rağmen (Erinç, 1971) görünüm olarak Pamukkale travertenlerinden çok farklıdır.

Pamukkale travertenleri gibi bembeyaz travertenlerin oluşumu için yeterli saflıkta kireçtaşı ya da mermerlerin yer aldığı traverten sahalarına pek az rastlanır. Örneğin Pamukkale travertenlerini oluşturan kaynakla aynı tektonik dislokasyon sistemine bağlı termal bir fay kaynağı olan Karahayıt termal fay kaynağı Pamukkale

travertenlerine çok yakın olmakla beraber içerdiği bol demir bileşikleri nedeni ile kırmızımsı ve kahverengi traverten depolarının oluşumuna neden olmaktadır.

Travertenlerin oluşum sürecinde bitkilerin de rollerinin olduğu düşünülmektedir. CaCO_3 çökelişi yani traverten oluşumunda sudaki Ca ve CO_2 konsantrasyonları önemlidir. Bitkilerin fotosentez ve solunumları ise sudaki CO_2 konsantrasyonunda etkilidir. Traverten sahasında set ve havuzcularda bitki kolonizasyonları suyun seviyesi, miktarı ve derinliği ile ilgili olarak dağılım gösterir. Sürekli su içinde kalan yerlerde algler (Cyanophyceae, Chlorophyceae), su seviyesinin hareketli ve değişken olduğu sahalarda ciğer otları (Hepaticae), setlerin yüksek kısımlarında zaman zaman su çarpmalarının olduğu kesimlerde ise karayosunları (Musci) dominant bitki topluluklarını oluştururlar (Çetin, 1991). Bazı dış faktörler travertenlerin oluşumunu önemli ölçüde etkileyebilirler. Basıncın düşmesi, buharlaşma ve CO_2 'in atmosfere geçiş hızları çökme hızı ile doğru orantılıdır. Bu durum daha çok sıcak bölgelerde gerçekleştiğinden bu bölgelerdeki travertenler hem kaynaktan pek az ötede hem de yaygın olarak gelişebilmektedirler. Travertenlerin şekil ve fiziksel özellikleri ile çökme hızı ilişkilidir. Çökme hızlı olduğunda traverten gözenekli ve dayanıksız olmakta, çökme yavaş olduğunda ise oluşan traverten depoları dayanıklı ve gözeneksiz meydana gelmektedir.

Çökmenin meydana geldiği zeminin topoğrafik özellikleri travertenlerin oluşumunda çok önemli rol oynar. Eğer kaynak suları düz bir zemin üzerinde ince bir tabaka halinde geniş alanlara yayılıyorsa; basıncın düşmesi, soğuma, buharlaşma ve CO_2 çıkışı bunlara bağlı olarak da çökme daha hızlı gerçekleşir. Topografya düzensiz ve eğimli olduğu takdirde su kütleli ve hızlı akacağından bu durumda çökme daha yavaş ve daha uzaklarda devam eder. Çökme hızlarında farklılıklar daha önce de belirtildiği gibi travertenlerin görünüm ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Böylelikle zeminin topoğrafik özellikleri dolaylı olarak çökme şartlarını ve traverten oluşumunu kontrol eden önemli bir dış etken rolü oynamaktadır. Topoğrafik özelliklerin travertenlerin morfolojisinde diğer bir etkisi traverten oluşumu sırasında en küçük kademe ve topoğrafik arızaların dahi giderek daha belirgin bir hale getirilmesi, bu şekilde farklı kademelerde havuz ve saçakların oluşumu şeklindedir (Erinç, 1971). Pamukkale travertenlerinde farklı kademelerdeki havuz ve saçaklar bunun mükemmel örneklerini oluştururlar.

Bir çok özel şartların optimum düzeyde olması ile mükemmel düzeyde gelişebilen Pamukkale travertenlerinin oluşumu IV. Zaman başlarına (Kuvaterner), bir kaç milyon yıl öncesine dayanır. Karahayıt ve Pamukkale termal kaynaklarının ortaya çıkmasını sağlayan D-B doğrultulu fay, genç Neojen formasyonlarını ve Karbonifer yaşlı kristalize kireçtaşlarından oluşan Küçük Çökelez Dağı kireçtaşlarını keser. Kuvaterner başlarında meydana gelen yerkabuğu hareketleri sonucu belirtilen fay zonu boyunca çöken kesim Çürüksu Ovası'nı oluşturmuş ve meydana gelen çöküntü alanına Çürüksu akarsuyu yerleşmiştir. Aynı hareketlerle kırık hattı (fay) boyunca Küçük Çökelez Dağı'nı oluşturan kesimler yükselmiştir. I. derece deprem bölgesinde kalan saha Menderes Masifi adı verilen çok eski jeolojik dönemlerde oluşmuş kristalen masifin doğu kenarında yer alır (Yalçınlar, 1976). Küçük Çökelez Dağı'nın güney etekleri boyunca izlenen kırık hattı boyunca yüzeye çıkma imkanı bulan sıcak yeraltı suları, kireçtaşlarından oluşan Çökelez dağı içinden, yerin derinliklerinden gelen termal kaynakları oluşturmuştur. Yüzbinlerce yıl boyunca bu suların içindeki eriyik kalkerlerden çökelen CaCO₃, birikimleri bugün gerçek bir doğa harikası sayılan pamuk beyazı traverten sahasının oluşumunu sağlamıştır. A. Philipson tarafından 1914 yılında yayınlanan "Reisen und Forschungen im Westlichen Kleinasien" adlı eserde 35 derece civarındaki Pamukkale travertenlerini oluşturan kaynak suyunda litrede 2.2 gr erimiş madde, özellikle kalker olduğu belirtilmektedir. Yine Phillipson'un analiz sonuçlarına göre taraçadan geçen suların içerdiği kalkerin 0.84 gramı traverten halinde çökelmektedir. Buna göre debisi dakikada 40 m³ olan kaynaktan günde 20 m³ hacminde traverten deposu meydana gelmektedir (Erinç, 1971).

Travertenler, tatlı suların çökelttiği karbonat minerallerinden oluşan tortul kayaçlar olup, su kaynaklarının fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak daha çok yerel ölçeklerde, kaynak ağızlarında ve derelerde oluşurlar. Sıcak suların derin dolaşıma katılarak volkanik kökenli CO₂ gazı kazanmaları sonucu yüksek pCO₂'ye sahip olmaları, sıcak suların boşalım ağızlarında daha yüksek miktarlarda traverten çökeline neden olmaktadır. Pamukkale sıcak su kaynaklarının bağlı bulunduğu bölgesel hidrojeolojik sistem UKAM (1995)'a göre aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

Bölgede yer alan jeolojik birimler geçirimli, yarı geçirimli ve geçirimsiz olmak üzere üç gruba ayrılmıştır.

Geçirimli birimler; mermer (Paleozoyik), kristalize kireçtaşı (Mesozoyik), traverten ve alüvyondur (Kuvaterner). Pliyosen çökelleri içinde yer alan ve başlıca kireçtaşı, killi kireçtaşı ve marn aralanmasından oluşan Sazak formasyonu, özellikle kalın kireçtaşı nedeniyle yan geçirimli özellik göstermektedir. Pamukkale bölgesindeki geçirimsiz kayaç topluluğu ise mikaşistler (Paleozoyik) ve genellikle killi birimlerden oluşan çökellerdir (Pliyosen).

Çalışma alanı ve genelinde yeraltısuyu beslenimi başlıca Yenice horstunda Paleozoyik yaşlı mermerler, Pliyosen yaşlı kireçtaşları, Kuvaterner yaşlı traverten ve alüvyon birimlerinden süzülen yağış sulan ile olmaktadır. Mesozoyik yaşlı kireçtaşları karstik özelliği nedeniyle yeraltısuyu beslenimine önemli katkı sağlamaktadır.

Pamukkale termal kaynakları yıl boyunca 385 l/s'lik sabit bir debi ile boşalmaktadır. Bu durum güncel beslenme etkisinin kısa sürelerde görülemediği derin dolaşımli sistemin varlığını göstermektedir. Pamukkale termal kaynakları, diğer su kaynaklarından farklı olarak, derin faylar boyunca yükselerek yeryüzüne çıkmaktadırlar. İçme suyu olarak kullanılan suların sıcaklıkları 10-15 °C arasında değişip ve içerdikleri toplam çözünmüş, katı madde miktarı 1000 mg/l'nin altında iken, Pamukkale termal kaynaklarında sıcaklık 35 °C ve toplam çözünmüş, katı madde miktarı 2500 mg/l dolayındadır. Bu nedenle, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından kaynaklardan boşalan sular sıcak ve mineralli su olarak kabul edilmektedir.

Kaynak akımları incelendiğinde termal kaynakların Temmuz ayından itibaren azalmaya başladığı ve bu azalmanın Eylül sonuna kadar sürdüğü görülmektedir (UKAM, 1995). Termal kaynakların yer altı suyu akım sistemi ve kaynakların aktif rezervuar kapasitesinin belirlenmesi amacıyla, kaynak akım verileri kullanılarak yapılan çekilme eğrisi analizleri sonucunda kaynağın yıllık aktif akifer rezervuar kapasitesi $16.15 \times 10^6 \text{ m}^3$ olarak bulunmuştur (UKAM, 1995). Bu değer, yıllık ortalama 510 l/s debiye karşılık gelmektedir. Bu durum, mevcut termal su potansiyelinin (385 l/s), ortalama 125 l/s arttırılabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. Bölgesel hidrojeoloji ile ilgili daha ayrıntılı bilgiler UKAM (1994, 1995 ve 1996) tarafından hazırlanmış raporlardan elde edilebilir.

3. TEORİK TEMELLER

3.1 Fotokatalizör

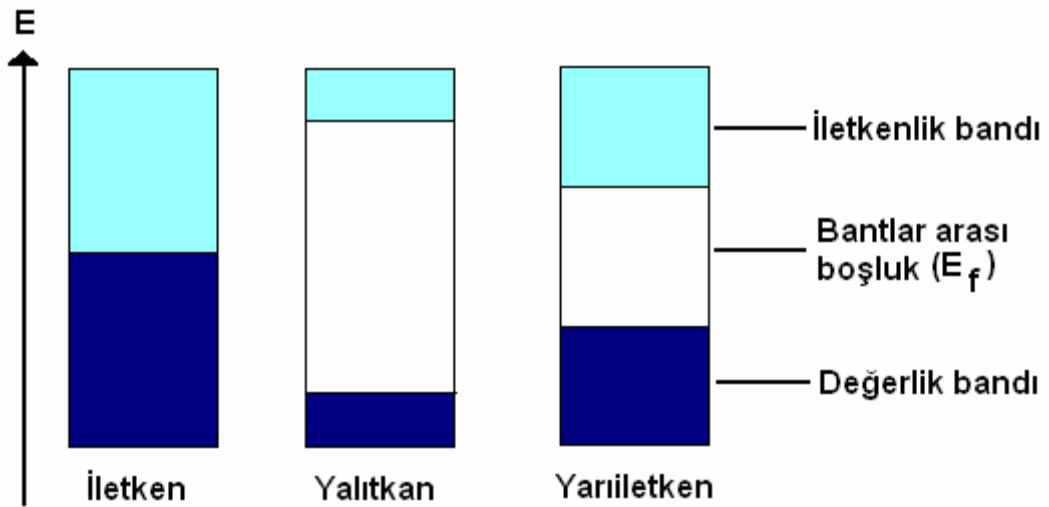
Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı (Sayılkan, 2007).

Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur. Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas ve diğ., 1994). Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme

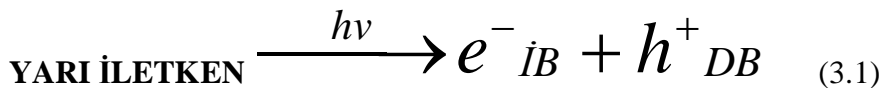
teknolojileri (advanced oxidation technologies– AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler. Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin ve diğ., 1996). Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir (Sayılkan, 2007). İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları şekilde 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1: İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin enerji bant seviyeleri (Sayılkan, 2007).

Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur.



Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,

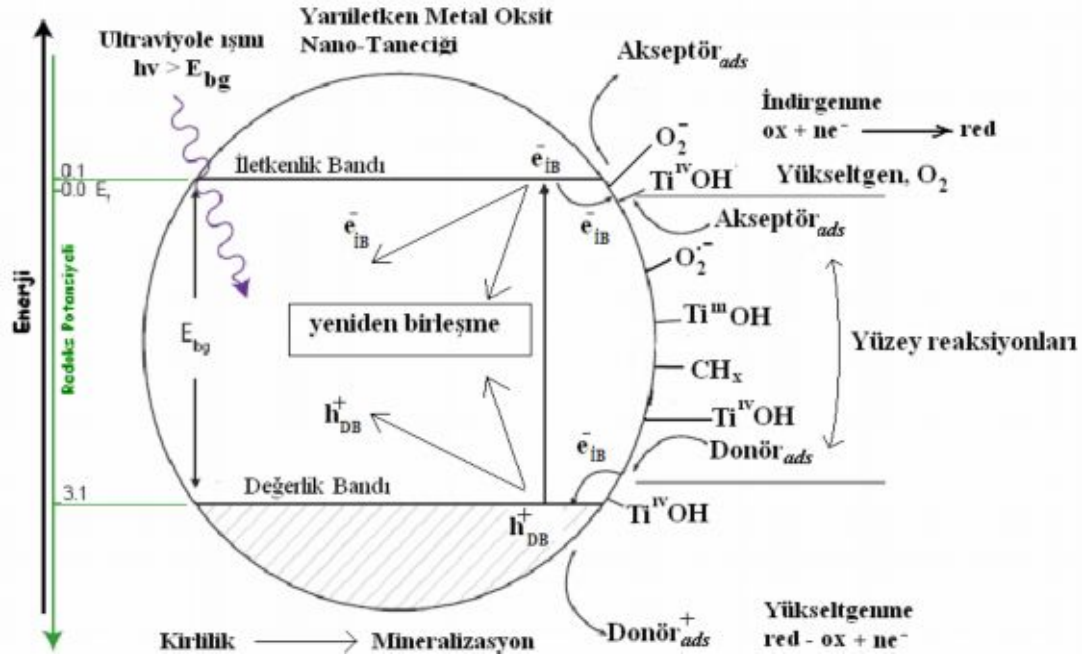


şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox, 1993). Yani, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır (Linsebigler ve diğ., 1995). Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir.

Fotokataliz deyimi, fotokimya ve katalizörün kombinasyonundan oluşur. Kimyasal tranformasyon oluşumu için veya hızlandırmak için ışık ve katalizöre ihtiyaç duyulur. Işık kaynağı altında yarı iletkenlerin dış potansiyele meyli, yeni fotokatalitik metodun oluşmasına neden olur. Fotokataliz veya fotokimya olarak da adlandırılabilir.

Pirkanniemi (2002)'de heterojen fotokataliz reaksiyonlarının 5 adımı olduğunu iddia etmiştir (Şekil 3.2). Bunlar :

- 1-Reaktant yüzeyine difüzyon
- 2-Reaktant yüzeyine adsorbsiyon
- 3-Yüzeyde reaksiyon,
- 4-Yüzeyden ürüne desorpsiyon
- 5-Yüzeyden ürüne difüzyon



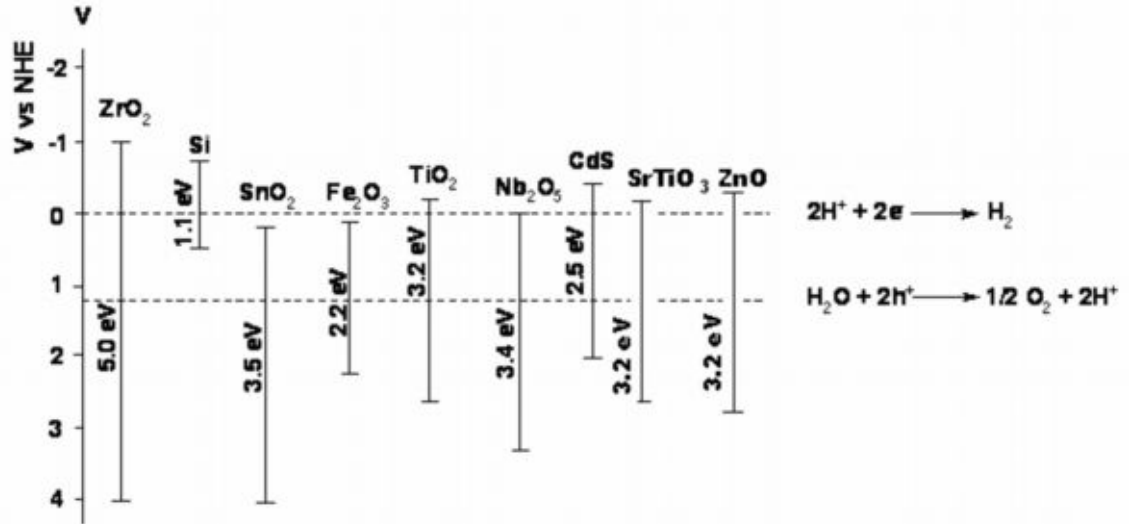
Şekil 3.2: Foton uyarımı sonucu yarı iletken yüzeyinde oluşan reaksiyonlar(Sayıllan, 2007)

Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev alır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, e_{IB}^- ve h_{DB}^+ birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olabilir. Bu reaksiyon sonucu katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir (Bhatkhande ve diğ., 2001).

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h_{DB}^+) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır (Bhatkhande ve diğ., 2001).

Organik madde ve boyaların parçalanması için gereken e^+/h^+ çiftlerinin yüksek enerji oluşturduğu çok çeşitli fotokatalizörler (genellikle yarı iletken oksit veya bazı metal sülfidler) mevcuttur (Siva Kumar ve Shanthi, 2001; Vinodgopal ve Kamat, 1992). Şekil 3.3’de farklı yarı iletkenlerin bant boşluklarını gösterilmektedir. Aynı koşullar altında test edildiğinde çeşitli yarı iletkenler içerisinde TiO_2 ’in organik bileşiklerin parçalanması için en aktif fotokatalizör olduğu gözlemlenmiştir (Daneshvar ve diğ., 2004).

Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır. Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, suyun yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda elektroliz olayı gerçekleşebilir (Bhatkhande ve diğ., 2001).



Şekil 3.3: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi (Rajeshwar ve diğ., 1997).

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin; ZrO_2 ’in bant boşluk enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5 eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymakta (Karunakaran ve diğ., 2005), bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır.

CdS'ün bant boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır (Reutergardh ve diğ., 1997). Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı söylenebilir. Kadmiyum sülfür (CdS) solar spektrumun büyük kısmını adsorblayabilir ve kimyasal olarak yüzey bağları aktivite edilebilir ancak bu fotokatalizör tekrarlanan katalitik döngü içerisinde bozunur.

Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum; sadece titanyum (IV) oksit, stronsiyum titanat (SrTiO_3) ve çinko oksit (ZnO)' de görülmektedir. Daneshvar ve arkadaşları (2004), çinko oksitin (ZnO) foto parçalanma mekanizmasını benzerliği nedeniyle TiO_2 'ye en uygun alternatif olduğunu belirtmiştir. Bu oksitler, bazı organik kirliliklerin parçalanmasında ve UV ışığıyla suyun parçalanmasıyla hidrojen ve oksijen üretiminde kullanılmaktadır (Kato ve Kudo, 2002).

Titanyum dioksitin kimyasal ve fotokorozyona karşı güçlü dirence sahip olması, güvenli, düşük maliyetli ve biyolojik zararsız oluşu uygun alternatiflerin seçimini sınırlar (Pelizzetti, 1995). Bu yüzden TiO_2 ortam koşullarında diğer fotokatalizörlerden daha stabildir ve geri dönüşüm döngüsü içinde sürekli kullanılabilir (Kiriakidou ve diğ., 1999; Sun ve Smirniotis, 2003). TiO_2 doğal UV kullanımında solar fotonlardan oluşan enerjinin geçebildiği iletkenlik ve valans bantları arasındaki enerji ayrımının uygunluğu nedeniyle kendine özgü özelliklere sahiptir.

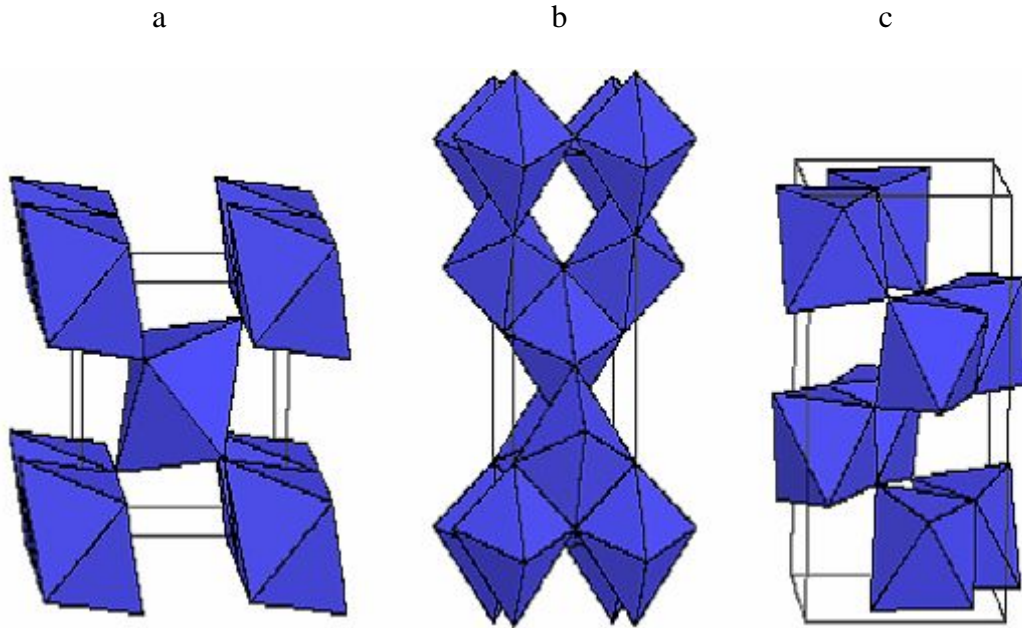
3.2 TiO_2 ' nin Yapısı

TiO_2 kristalleri doğada amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Brookit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf TiO_2 hemen hemen hiç XRD piki vermediği gibi (Ye ve diğ., 2007), fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği yoktur. Amorf dışındaki diğer üç kristal formunun gösterimi şekil 3.4'te verilmiştir. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO_2 'in en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir (Augustynski, 1993, Rao ve diğ., 1980). Anataz 8-12 kJ/mol ile çok stabil bir formdur ve 700 °C sıcaklık

civarında rutile dönüşür (Bickley, 1991). Rutil yoğunluğu 4.26 g/ml ile 3.9 g/ml yoğunluklu anatazdan büyüktür. Rutil TiO_2 ' nin yüksek sıcaklıkta anataz TiO_2 ' den daha kararlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden volkanik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır.

Rutil formu katalitik olarak inaktif veya çok daha az aktif bir formudur. Bununla birlikte anataz ve rutil iyonlarının ikisini de içeren ve anatazın rutile oranı 3-4/1 olan degussa P25 en iyi TiO_2 fotokatalizörlerinden biridir. Sayısız çalışma, elektron hollerinin ayrımını zenginleştirdiği ve toplam fotoetkinliği arttırdığı için, Degussa P25 TiO_2 partikülleri anataz ve rutil arasında pozitif bir etkileşim olduğunu göstermiştir (Sun ve Smirniotis, 2003).

P25 oksidasyon proseslerinde katalizör olarak aktivitesi, yeniden üretilebilirliği, rahatça elde edilebilmesi ve kimyasal stabilitesi nedeniyle geniş olarak kullanıldığı rapor edilmiştir (Bekbolet ve diğ., 1998). Bu tip çalışmalar için standart olduğu iddia edilebilir (Nick ve Angela, 1999).



Şekil 3.4: TiO_2 yarı iletkene ait kristal formları: a) brookit, b) anataz ve c)rutil (Sayılkan, 2007).

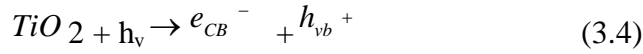
3.3 TiO_2 Uygulamaları

Fotokataliz oksidasyon üretme yeteneği nedeni ile ana uygulama olarak yerleşmiştir. Fotokataliz de, TiO_2 , 400nm'nin altında dalga boylarında ışık ile aydınlatıldığında, bir elektron valance (değerlik) bandından yarı iletken oksidin iletim bandına bir

elektron/hole verir. Valance bandı potansiyeli yüzeyde hidroksil radikali üretmek için yeterince pozitif ve iletim bandı potansiyeli moleküler O₂ azaltmak için yeterince negatiftir. Hidroksil radikali TiO₂ partikülleri yüzeyinde yer alan organik kirleticilere saldıran güçlü bir oksitleyici ajandır. Tüm bu reaksiyonlar CO₂ 'e oksidasyon ile neticelenir (Byrne ve diğ., 1998).

Foton maruziyeti sonucu TiO₂ yüzeyinde oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibi izah edilebilir:

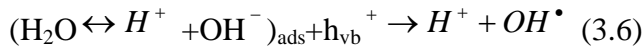
1.Titanyum Dioksit tarafından etkili foton adsorblanır.(h_v=3.2 eV)



2.Oksijenin indirgenmesinin ilk adımı;(oksijenin oksidasyon durumu 0 dan -1/2'ye değişir.)



3.OH⁻ gruplarının fotoholler tarafından nötralizasyonu sonucu OH[•] radikali oluşur.



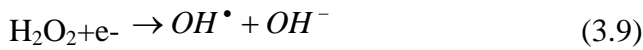
4.O₂^{•-} nin protonlar tarafından nötralizasyonu



5.Hidrojen Peroksit formasyonuna geçiş ve oksijenin dismutasyonu



6.H₂O₂'nin parçalanması ve oksijenin ikinci kez indirgenmesi



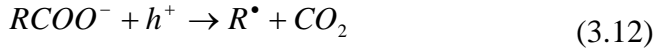
7.OH[•]'in başarılı atakları sonucu organik reaktantın oksidasyonu



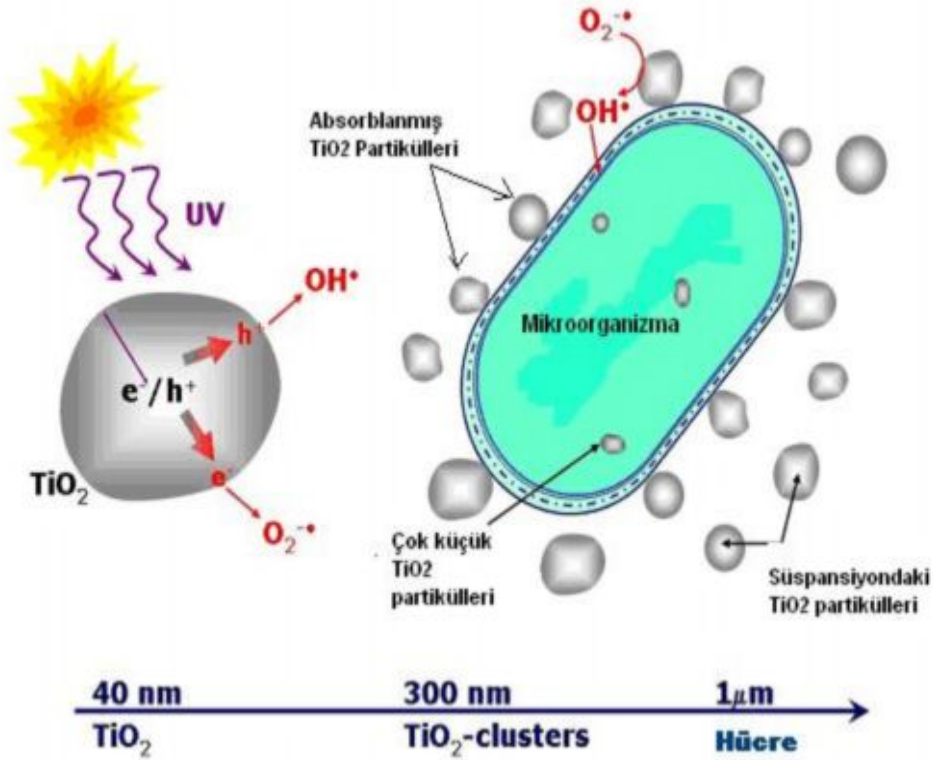
8.Holler ile direk oksidasyon reaksiyonu



9.Son prosese örnek: holler karboksilik asit ile direk reaksiyon vererek CO₂ oluşturur.



TiO₂/UV fotokataliz prosesinin organik ve inorganik bileşikleri parçalayabilmesinin yanında bakteri, virüs ve maya gibi mikroorganizmaları da yok ettiği bilinmektedir. Hidroksil radikalleri foto-üretim sonucu suda var olan formdur. Holler TiO₂ yüzeyinden solusyona yayılmazlar. Mikroorganizmaya veya onun herhangi bir unsuruna direk elektron veya hole transferi, hücre veya bir virüsün TiO₂ yüzeyi ile teması ile meydana gelir (Şekil 3.5). Eğer titanyum dioksit partikülleri yeterince küçük ise, bunlar hücre içine sızarak içeride fotokatalitik prosesi sürdürürler (Blake ve diğ., 1999).



Şekil 3.5: Sucul ortamda TiO₂ varlığında solar fotokatalitik proses ile bakteri inaktivasyonunun şematik gösterimi (Blanco ve diğ., 2007).

Hidroksil radikalleri yüksek radikallerdir ve bu yüzden ömürleri kısadır. Bununla birlikte süper oksitler uzun ömürlüdür ancak negatif yüklü oldukları için hücre içine sızamazlar. TiO₂ partikülünün yüzeyinde üretilen her iki tür, oksit partikülleri hemen mikroorganizmanın hücre duvarını etkiler. Hidroksil ve süperoksit iyonları ile karşılaştırıldıklarında hidrojen peroksit daha az reaktiftir. Buna rağmen, bunlardan

biri hücre içerisine girebilir ve demir ile fenton reaksiyonu doğrultusunda reaksiyon verir. Gerçekte, *E.coli*'nin demir yakalama kapasitesi iyi bilinmektedir (Neiland, 1982).

TiO₂ partikülleri *Lactobacillus acidophilus*, *Escherichia coli* gibi bakterileri ve *Saccharomyces cerevisiae* gibi mayalaları yok etmektedir. Bu katalizörün foto yıkım çeşitlerine ilave olarak foto oksidasyon tarafından Koenzim A hücre içi indirgenmesi ile ilişkilendirilmiştir (Matsunga ve diğ., 1985).

TiO₂ ucuz olması, ticari olarak elde edilebilirliği, kimyasal stabilitesi ve iyi aktivitesi ile fotokataliz olarak geniş kullanıma sahiptir. Genellikle su arıtımı, tehlikeli atık arıtımı, su dezenfeksiyonu ve hava arıtımı gibi çevresel uygulamalarda fotokataliz olarak kullanılmaktadır (Nagaveni ve diğ.,2004).

TiO₂/UV fotokataliz prosesinin su ve atıksu arıtımı ile dezenfeksiyonu uygulamaları üzerine yapılan bazı çalışmalar sonucu elde edilen bilgiler aşağıda özetlenmektedir.

3.3.1 Ağır metal giderimi

Heterojen fotokatalizlerin çevresel uygulamaları (Hg), Krom (Cr), Kurşun (Pb), Kadmiyum (Cd), Arsenik (As), Nikel (Ni) ve bakır (Cu) gibi ağır metal giderimini içerir (Blake, 2001, Ollis ve diğ., 1991). Fotokatalizin foto indirgenme yeteneği endüstriyel deşarj sularında altın, platinyum ve gümüş gibi pahalı metallerin geri kazanımında kullanılabilir (Ollis ve diğ., 1991).

3.3.2 Organiklerin parçalanması

Fotokataliz alkol, karboksilik asit, fenol türevleri veya klorlu aromatikler gibi zararlı organik bileşikleri CO₂, su ve basit mineral asitleri gibi ürünlere parçalar (Bhatkhande ve diğ., 2001; Chen ve Ray, 2001; Michael ve diğ., 1995; Mills ve diğ., 1993; Pirkanniemi ve diğ., 2002). Petrol türevleri ile kirletilen toprak fotokatalitik reaksiyonlar ile rehabilite edilebilir (Joanna ve diğ., 2000). 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5 trichlorophenol, s-triazine ve DDT gibi herbisit ve pestisit ile kirlenmiş sularda bu bileşikler mineralize edilebilir (Ollis ve diğ., 1991).

3.3.3 İnorganik bileşiklerin giderimi

İnorganik bileşiklerin geniş bir kısmı katalizör yüzeyinde fotokimyasal transformasyona duyarlıdır. Bromat ve klorat (Mills ve diğ., 1996), azide, halojen

tuzu iyonları, nitrik oksid, palladium ve rhodium türleri ve sülfür türleri gibi inorganik türler bozunabilir (Michael ve diğ., 1995). AgNO₃, HgCl ve organometalik bileşikler (CH₃HgCl vb.) gibi metal tuzları sudan giderilebilir (Bhatkhande ve diğ., 2001). Aynı şekilde siyanid, thiosiyamid, amonyum, nitrat ve nitritlerde sudan giderilebilir (Blake, 2001).

3.3.4 Su dezenfeksiyonu

Fotokataliz, bakteri ve virüsleri yok etmede kullanılabilir. *Streptococcus mutans*, *Streptococcus natuss*, *Streptococcus cricetus*, *Escherichia coli*, *Scaccharomyces cerevisisas*, *Lactobacillus Acidophilus*, Poliovirus 1 heterojen fotokataliz kullanılarak yok edilmiştir (Mills ve LeHunte, 1997). Temiz su kaynaklarında alg üremesi tekrarlanması ve siyona bakteriyal microcystin içilebilir su kaynaklarını kontaminasyonu, Microcystin toksinlerinin immobilize titanyum katalizör ile parçalanması ile önlenabilir. TiO₂ ile fotodezenfeksiyon kalın hücre duvarına sahip *Chlorella vulgaris* (Yeşil alg) parçalanması üzerine bazı etkilere sahiptir (Shephard ve diğ., 2002).

3.3.5 Doğal organik maddelerin bozunumu

Humik içerikler (HS) yüksek moleküler ağırlıkları ve sarı-kahverengi genel karakteristikleri ile biojenik heterojen organik içerikler olarak organik olarak meydana gelen ürünlerdir (MacCarthy, 2001). Su yüzey ve yer altı su sistemlerine sarı-kahverengi renk veren çözünmemiş organik karbon (DOC) ana bileşendir (Schmitt-Kopplin ve diğ., 1998). Humik içeriğin konsantrasyonu yerine göre değişmektedir, deniz suyunda normalde 2-3 mg/l arasındadır. Boyutları, molekül ağırlıkları, elementel kompozisyonları, yapısı ve fonksiyonel grup çeşit pozisyonu ve sayısı, malzemenin yaşı ve kökenine göre değişir (Gaffney ve diğ., 1996).

HS doğal çevre ortamında iz metal türleri, toksisite (Bartschat ve diğ., 1992, Shin ve diğ., 1996), çözünürlük, hidrofobik kirleticilerin adsorbsiyonu (Chiou ve diğ., 1986; Tanaka ve diğ., 1997) ve fotokimyası (Fukushima ve diğ., 2000) gibi bazı kirletici davranışlarını etkilemektedir.

HS bakteriyel büyüme için substrat görevi görür, doğal sularda safsızlığın (bazı renkler) biyolojik giderimini engeller, Fe,Pb,Mn gibi bazı metaller ile bileşikler oluşturarak giderimini zorlaştırır, metallerin çevreden taşınımını sağlar ve iletim

borularında korozyona sebep olur (Motheo ve Pinhedo, 2000). HS metal grubu gibi davranarak arıtma tesislerinde biosid olarak kullanılan klor ile reaksiyon vererek, trihalometanlar, haloasetik asit, diğer klorlu bileşikler ve nitriller gibi kanserojen dezenfektan yan ürünlerini oluştururlar (Kruithof ve diğ., 1989; Meier ve diğ., 1986; Nikolaou ve Lekkas, 2001; Reckhow ve diğ., 1990; Thurman ve diğ., 1981).

İleri oksidasyon su içerisinde humik asitide kapsayan organik içerik miktarını azaltmada uygulanmaktadır (Eggins ve diğ., 1997; Hongbin ve Dimir, 1998; Hsien ve diğ., 2001; Legrini ve diğ., 1993). Çamur veya toksisite bırakmaması avantajdır. Bekbölet ve Özkösem (1996), humik asitin fotokatalitik arıtım etkinliğini araştırmıştır.

Humik asit kullanılan fotokatalitik parçalanmayı model olarak araştırmışlardır. 1 g/l konsantrasyonda TiO₂ (Degussa P25) 1 saatlik UV ışınlaması sonrası %40 TOC ve %75 renk giderimi (400 nm) elde etmişlerdir. Bekbölet ve arkadaşları (1998), ortak inorganik anyonların (klorid, nitrat, sülfat ve fosfat) varlığında pH 6.8'de humik asit nedeniyle oluşan rengin giderimini araştırmış ve biraz giderim olduğunu tespit etmişlerdir. Diğer bir çalışmada TiO₂ (Degussa P25) varlığında UV ışınlaması sonrası ticari humik asitin % 80'den daha fazla giderildiği tespit edilmiştir (Minero ve diğ., 1999). TiO₂ (P25) süspansiyonu merkuri lambası ile ışınlandığında humik asit konsantrasyonunun azaltılmasında çok etkin olduğunu bulmuştur (Yaklaşık olarak %50 tahmini 12 dakikada.) (Eggins ve diğ., 1997).

Hetorejen fotokataliz HA içeren organik moleküllerin parçalanma verimini artırmak için diğer fiziksel metodlarla da denenmiştir (Sono-fotokataliz, ozonlama fotokataliz) (Davydov ve diğ., 2001; Kerc ve diğ., 2003).

3.3.6 Deniz suyu arıtımı

HS yüksek tuzlu suda (yapay deniz suyu) ve doğal deniz suyu kullanılarak farklı fotokataliz yöntemleri kullanılarak parçalanmıştır (Al-Rasheed ve diğ., 2003). HS'nin deniz suyunda parçalanmasının tatlı su ortamı ile kıyaslandığında yavaş olduğu tespit edilmiştir. Parçalanma sırasında toksik ürün tespit edilmemiştir.

Minero ve arkadaşları (1997), deniz suyu ortamında ham petrolün bazı bileşenlerinin (dodecane ve toluene) parçalanmasını çalışmıştır. UV ışınlaması sonrası klorlu bileşik tespit edilmemiştir ve birkaç saat ışınlama sonrası parçalanma tamamlanmıştır. Deniz suyunda ham petrol fraksiyonlarının parçalanması ile ilgili

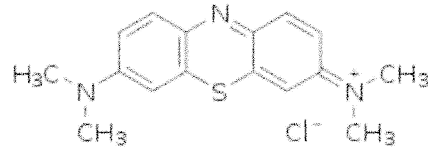
başka bir deneyde yapay ışıkla TiO₂ nanopartiküllerinin ışınlanması sonrası parçalanma tespit edilmiştir (Ziolli ve Jardim, 2002).

3.4 Metilen Mavisi

Metilen mavisi (MB) C₁₆H₁₈N₃SCl kimyasal formülü ile biyoloji ve kimya gibi bir çok alanda farklı kullanımlara sahip bir aromatik kimyasaldır (Şekil 3.6). Dimetilanilinden elde edilir. Oda sıcaklığında katı, kokusuz, koyu yeşil toz halindedir. Suda çözüldüğünde mavi renk verir. Hidrat formunda her metilen mavisi molekülü başına 3 adet su molekülü içerir (Url 1).

Metilen mavisi biyoloji, tıp, boya sanayi gibi alanlarda hastalıkların teşhis ve tedavisi, sülfid analizleri, peroksit üretimi gibi bir çok amaçla kullanılmaktadır. Bilhassa keten, kenevir ve jüt gibi yumuşak nebâti lifleri boyamakta çok kullanılır. Ayrıca az da olsa kâğıt, deri ve mordanlanmış pamuğu boyamada yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında indikatör (belirteç) olarak kullanılır (Url 1).

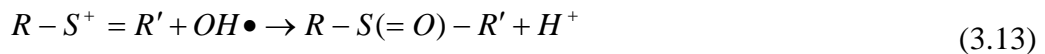
Denemelerimizde metilen mavisi yaygın olarak kullanılan redoks indikatörü olduğu için kullanılmıştır (Url 1). Su çözeltisine mavi renk veren metilen mavisi, redoks tepkimeleri sonucu okside olur ve çözeltinin rengi kaybolur.



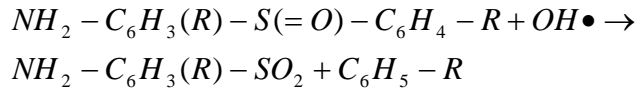
Şekil 3.6: Metilen mavisi kimyasal yapısı.

3.4.1 Metilen mavisi parçalanma mekanizması

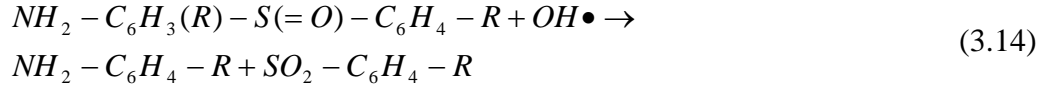
Houas ve arkadaşları (2001), OH• radikalinin MB ve ara ürünlerinin parçalanmasında ana katkıyı sağlamakta olduğunu rapor etmişlerdir. MB katyoniktir ve elektron verici değildir. MB başlangıç parçalanması MB içinde yer alan C-S+=C fonksiyonel grup bağlarının ayrılması olarak tanımlanabilir.



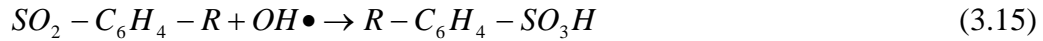
Sulfoksit grupları OH• radikalleri tarafından ikinci bir reaksiyon ile sulfon oluşturur ve 2 benzen halkasının tam olarak ayrılmasına neden olur.



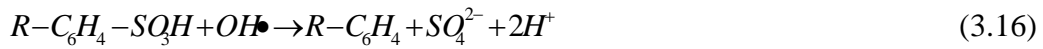
veya



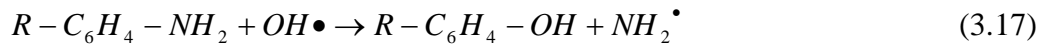
Sülfon OH· radikalleri atağı sonrası sulfonik asit oluşturur (3.15).



Tekrar OH· radikalleri saldırısı sonucu SO_4^{2-} iyonları oluşur (3.16).



MB'daki amino grubu OH· radikalleri saldırısı sonrası fenol formuna döner ve $NH_2\bullet$ radikali üretir (3.17). Sonunda amonyak ve amonyum iyonları birincil ürün olduğu tahmin edilmektedir (3.18, 3.19).



MB içerisindeki diğer iki simetrik dimetil-fenil-amino grupları OH· radikalleri saldırısı ile bir alkol ve sonrasında bir aldehit oluştururlar. Devamında aside okside olurlar, dekarboksilatlar foto Kolbe reaksiyonu ile CO_2 'e parçalanırlar.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 Materyal

Analizler Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında bulunan tablo 4.1’de belirtilen kimyasallar ve tablo 4.2’de belirtilen cihazlar ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 Kullanılan kimyasallar

Tablo 4.1: Kullanılan Kimyasallar.

Üretici Adı	Kimyasalın Adı	Safiyet
Sigma Aldrich	Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)	%95-97
Merck	Sodyum Hidroksit (Pelet NaOH)	%97
Degussa Aeroxide	TiO ₂ P25	-
Fluka	Metilen Mavisi	-
Sigma Aldrich	Humik Asit	-
Merck	Kalsiyum Klorür Dihidrat	%99

4.1.2 Kullanılan cihazlar

Tablo 4.2:Kullanılan Cihazlar.

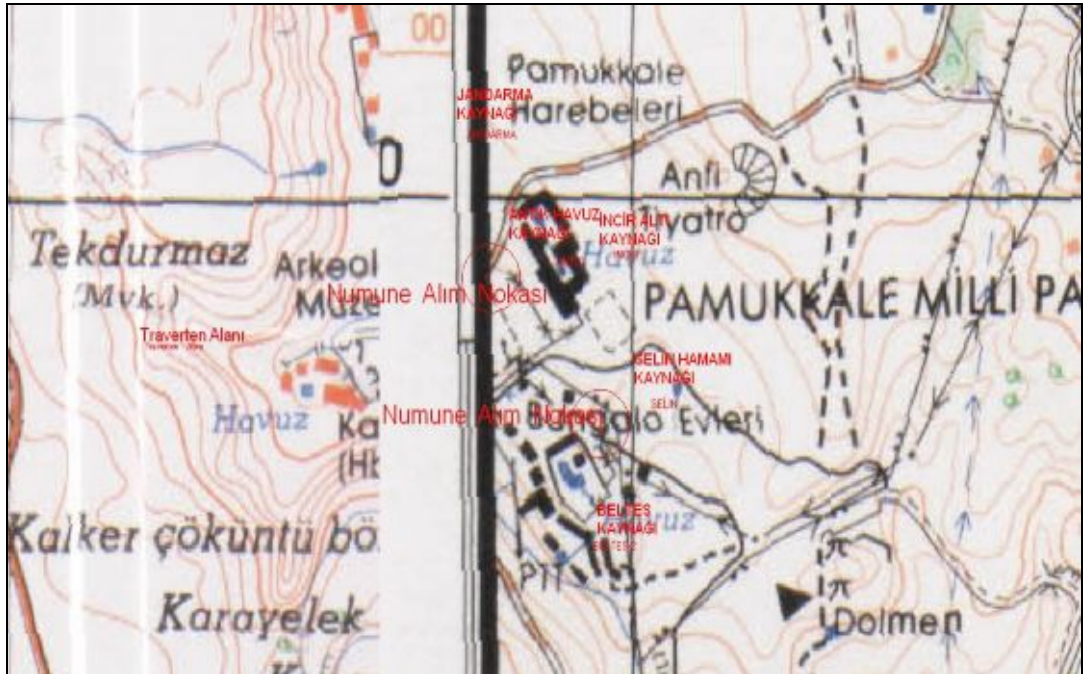
Cihaz	Üretici Firma	Modeli
Spectrofotometre	Hach Lange GMBH	DR 500
Güneş Simülatörü	Suntest	Atlas Suntest XLS+

4.2.Yöntem

4.2.1 Numune alımı

Pamukkale travertenlerini oluşturan termal sular 5 farklı kaynaktan sağlanmaktadır. Bu kaynaklar Jandarma, Antik Havuz, İnciraltı, GelinHamamı ve Beltes olarak adlandırılmaktadırlar (Şekil 4.1). Bu kaynaklardan kaptajı yapılarak alınan termal su kapalı su kanalları vasıtası ile traverten sahasına döküldükleri noktaya taşınmaktadır. Bu noktada kaynaklar birbiri ile karışmaktadır. Ancak kaynaklar ile traverten sahasına döküm noktası arasında birbirlerine olan uzaklık ve yakınlıklarına göre aynı veya farklı su kanalları ile taşınabilmektedir. Çalışmamızda kullanılmak üzere temin edilen termal su numuneleri Antik Havuz kaynağı ile İnciraltı kaynağı (Antik Havuz kaynağı olarak anılacak.) termal suyunu birlikte taşıyan su kanalı ile Gelin Hamamı kaynağı suyunu taşıyan su kanalından alınmıştır.

Söz konusu iki noktadan Eylül ayı ilk ve son haftası, Ekim ayı ilk ve son haftası, Kasım ayı ilk ve son haftası ile Aralık ayı ilk haftası olmak üzere toplam 14 farklı numune alınmıştır. Bu numunelerin absorbans değerleri Perkin Elmer UV-Vis spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 4.1: Numune alım noktaları ve kaynakların gösterimi

Çalışmada kullanılan traverten parçaları traverten sahasında yer alan termal suyu taşıyan kanaldan 1 adet, Traverten sahası kuzeyinde yer alan traverten depolarından

4 adet, traverten sahası güneyinde yer alan traverten depolarından 1 adet ve bitkiler üzerinde oluşmuş traverten parçalarından 1 adet olmak üzere toplam 7 adettir.

4.2.2 Travertenlerin morfolojik ve yapısal özellikleri

Traverten katısında veya travertenleri oluşturan termal sularda NP'in morfolojik ve yapısal özellikleri X-Ray Fluorescence (XRF) ekipmanları ile ölçülmüştür. Ölçümler Boğaziçi Üniversitesi birimlerinde hizmet alımı ile yapılmıştır.

Suların Optik Özellikleri: Alınan su numunelerinin absorbans ölçümleri Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği Araştırma Laboratuvarlarında UV-Vis spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır.

Fotokatalitik Ölçüm: Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında Atlas Suntest XLS+ güneş similatörü kullanılarak 500 W/m² ışık şiddetinde yapılmıştır.

4.2.3 Traverten ve traverten termal sularında ICP ve IC analizi

TiO₂ ve metal iyonu konsantrasyonlarının suya geçen miktarları Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi ICP laboratuvarı bünyesindeki Optima 2100DV ICP-Optical Emission Spectrofotometre (ICPOES)(Perkin Elmer) ve IC-iyon kromatografisi (DIONEX ICS-1000) cihazları ile belirlenmiştir.

Kanal ağzından, traverten sahası kuzey kısmından ve bitkiler üzerinde oluşan traverten katmanlarından alınan traverten parçalarından 25 gr tartılarak, sülfürik asit (H₂SO₄) ile çözülmüştür. Oluşan sıvı solusyonlar ile termal sudan alınan numunelerden seçilen 50 ml'lik numuneler ICP ve IC analizleri için Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü ICP Laboratuvarına getirilmiştir.

4.2.3.1 ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) ölçüm metodu

Kasyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki kasyonlar farklı kasyonlardan meydana gelir. Örneğin argon plazmasında, argon kasyonları, elektronlar ve analiz yapılan numunedan buharlaşan atomların kasyonları bulunmaktadır. Numunedan buharlaşan atomların kasyonları miktar olarak argon kasyonları ve elektronlardan azdır. Bir plazmada argon iyonları

oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halini sürdürülmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Yani argon katyonları enerji absorplayarak ortamın sıcaklığı yaklaşık 10000 K de sabit olarak tutulur. Stabil bir plazmanın oluşumu için gereken iyonizasyonu sağlar. Burada numune bir argon akışlı sisleştirici(nebulizer) içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar bir spray chamber vasıtasıyla plazmaya taşınır. Bunun sonucunda iyi bir atomlaşma olur. Elementlere has emisyon spektrumları dağıtıcı bir spektrometreden geçirilir ve ışığa duyarlı bir cihaz(CCD dedektör) ile şiddetleri özgün dalga boylarında izlenir. Bu da bir bilgisayar sistemi tarafından işlenir ve kontrol edilir (Url 3).

4.2.3.2 IC (İyon Kromatografi) ölçüm metodu

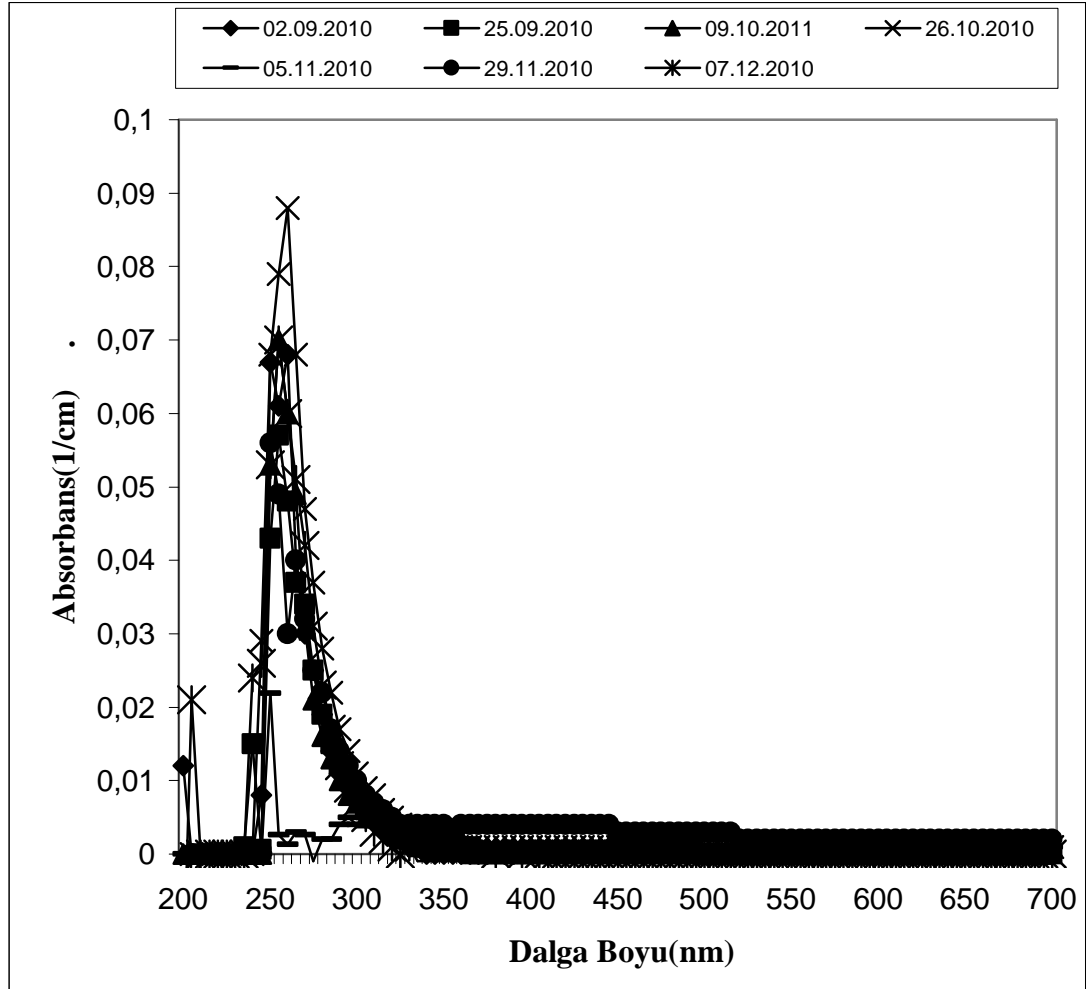
Hareketli bir faz ile sabit bir fazın temas etmesi ile maddelerin yer değiştirme hızlarının farklılaştırılarak ayrılmasını sağlayan tekniğe kromatografi denir.

Çözeltideki iyonların ters yüklü destek katısı iyonlarına olan ilgisine dayalı bir ayırmadır. Durgun faz zayıf ya da kuvvetli, katyon ya da anyon değiştirici bir reçinedir. Reçinenin sabit yükü (-) ise buna 'katyon değiştirici reçine', (+) ise de 'anyon değiştirici reçine' adı verilir. Analiz sırasında reçinenin tamamen iyonlaşmış durumda olması gerekmektedir. Hareketli faz genellikle tamponlanmış: istenen iyonların oluşmasına neden olan belli bir pH değerinde sulu çözeltidir ve yükü katının sabit yükünün tersi olan 'zıt iyonu' içerir. Yükü, hareketli fazın zıt iyonları ile aynı olan iyonik yapıdaki örnek bileşenleri katıya bağlanmak için zıt iyonlarla yarışır. Zıt iyonu yerinden ederek katıya kuvvetle bağlanan –uygun yükte-bileşenler kolonda uzun süre kalırken, katıya zayıfça bağlanan, uygun yükte olmayan veya yüksüz olan bileşenler kolonu çabuk terk eder (Url-3).

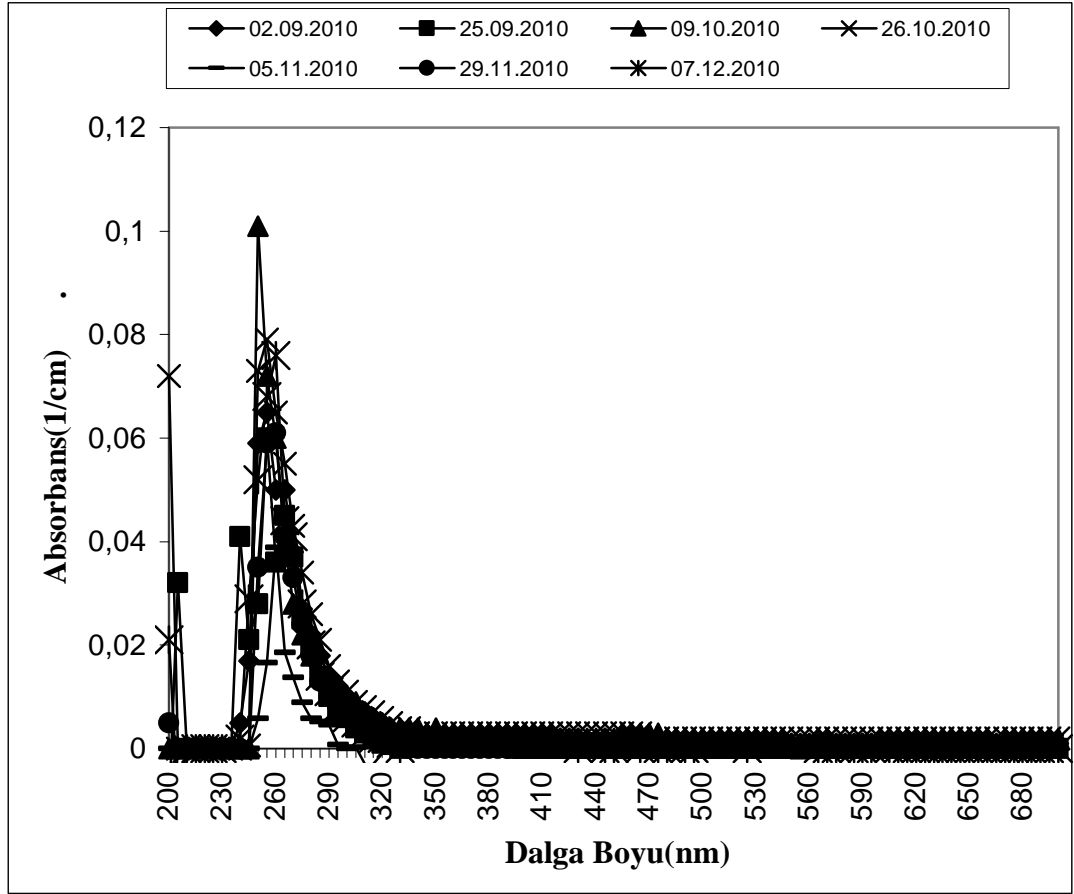
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1 Travertenleri Oluşturan Termal Suyun Spektrofotometrik yapısı.

Termal suyun absorbans grafikleri şekil 5.1 ve 5.2’de sunulmuştur.



Şekil 5.1: 2010 yılı Antik Havuz kaynağı absorbans grafiği.



Şekil 5.2: 2010 yılı Gelin Hamamı kaynağı absorbans grafiği.

Travertenleri oluşturan termal su 255 nm dalga boyunda pik değeri vermektedir. Numunelerin alındığı noktalardan biri olan Antik Havuz kaynağından temin edilen su, Helenistik dönemden kalan ve tarihi kalıntılar içeren havuza alınması sonrası atmosfer ile temasa geçer. Burada içeriğinde bulunan CO₂'in bir kısmını kaybedeceği düşünülmektedir. Farklı zaman dilimlerinde alınan numunelerde yapılan absorbans ölçümlerinde farklılık gözlenememiştir. Mineralli sularındaki organik maddeler 254 nm ile 436 nm arasındaki spektral absorbans katsayılarında toplanmıştır. Bu maddeler çözülmüş organik karbon ve oksitlenmiş potasyum permanganattır (Url 2).

Travertenleri oluşturan Pamukkale termal sularının yüzeye çıkışta soğuk su kaynakları ile karıştığı, bu nedenle soğuduğu, kurak mevsimlerde bikarbonat açısından daha yoğun, yağışlı mevsimlerde ise bikarbonat oranının düşük olduğu daha önceki çalışmalardan bilinmektedir (Dilsiz ve diğ., 2004). İki farklı kaynaktan alınan numunelerin absorbans ölçümlerinde farklılıkların kabul edilebilir düzeyde olması ve IC analiz sonuçları, bu iki kaynaktan sağlanan suların aynı özellikleri taşıdığını göstermektedir.

5.2 Traverten Sularının Özellikleri ve Travertenlerde TiO₂ Varlığı

Yarı iletkenler kendi kendini temizleme özelliği göstermektedir. Özellikle TiO₂ yüksek fotokatalitik verime sahip olduğundan bu çalışmada traverten parçaları kurutulmuş ardından 1 gr traverten parçası derişik H₂SO₄ içerisinde eritilerek ve süzülerek ICP cihazında TiO₂ miktarı ölçülmüştür. ICP cihazı ile termal suyun ilk temas ettiği travertenlerde TiO₂ miktarı 90 mg/lt ve kaynağa uzak olan (Kuzey ve Bitki üzerinden) bölgelerde ise 66 mg/lt olarak bulunmuştur (Tablo 5.1). ICP yönteminde süzme işleminden dolayı bir miktar TiO₂'nin ölçülemediği düşüncesi ile travertenlerde XRF cihazı ile TiO₂ oranı ölçülmüş ve Pamukkale travertenlerinde termal suyun travertenlere ilk döküldüğü bölgelerde ‰ 2,5, uzak bölgelerde ‰ 1 oranında TiO₂ tespit edilmiştir. TiO₂ miktarı su kaynağında çok düşük olup 3-26 mg/l arasında tespit edilmiştir.

Tablo 5.1: Travertenlerde TiO₂ miktarları

Numunenin Adı	Ti (mg/lt)
Kanal Ağızı Traverten Parçası	0,090
Kuzey Bölge Traverten Parçası	0,059
Bitkiler Üzerinden Alınan Traverten Parçası	0,066
Traverten	‰ 1-2,5

Pamukkale termal sularında daha önce ölçümler sıkça yapılmış olup Ca⁺², Mg⁺² ve Bikarbonat değerlerinin sırasıyla 464,5, 911 ve 1045 mg/lt civarında olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada ise termal suların anyon yapıları florür (F⁻), klorür(Cl⁻), nitrat(NO₃⁻) ve sülfat(SO₄⁻²) anyonlarının ölçümü ile araştırılmıştır. Tablo 5.2' de görüldüğü gibi Antik Havuz ve Gelin Hamamı termal suları tamamen aynı özellikte olup yüksek oranda sülfat iyonu (1020 mg/lt) içermektedir. Klorür (Cl⁻) miktarı 13 mg/lt olan bu sularda florür (F⁻) ve nitrat (NO₃⁻) miktarları 2 mg/lt'nin altında tespit edilmiştir.

Tablo 5.2: Pamukkale travertenlerini oluşturan termal suların özellikleri.

Numune Adı	Florür(F ⁻) Miktarı (mg/lt)	Klorür (Cl ⁻) miktarı (mg/lt)	Nitrat (NO ₃ ⁻) miktarı (mg/lt)	Sülfat (SO ₄ ⁻²) miktarı (mg/lt)
Antik Havuz Kaynağı-09.10.2010	1,57	13,17	1,97	1013,56
Gelin Hamamı Kaynağı-07.12.2010	1,63	12,69	1,95	1018,21

5.3 Pamukkale Travertenlerinin Kendi Kendini Temizleme (Fotokatalitik) Performansının Belirlenmesi

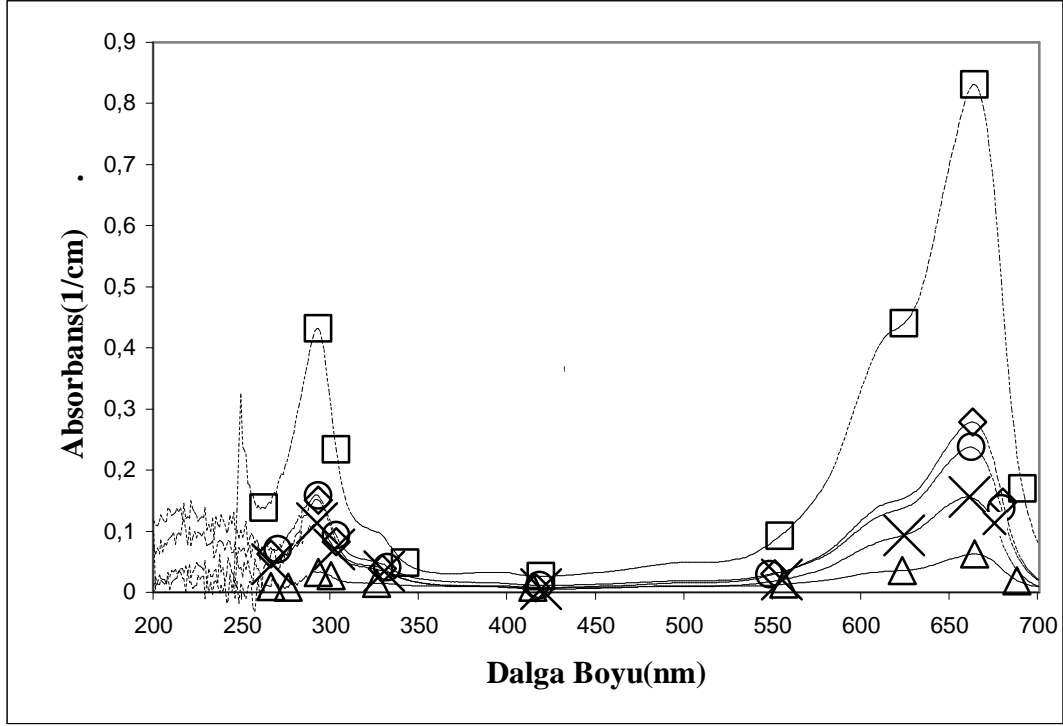
5.3.1 Fotokatalitik verimin belirlenmesinde traverten kullanılması

Traverten parçaları toz haline getirildikten sonra 250 mg toz traverten, 25 ml 2 mg/lt MB içeren çözeltiliye katılmış ve 25 ml 2 mg/lt MB içeren traverten eklenmemiş şahit numune ile birlikte suntest cihazında 500 watt/m² ışık şiddeti altında karıştırılarak fotokatalitik arıtmaya tabi tutulmuştur.

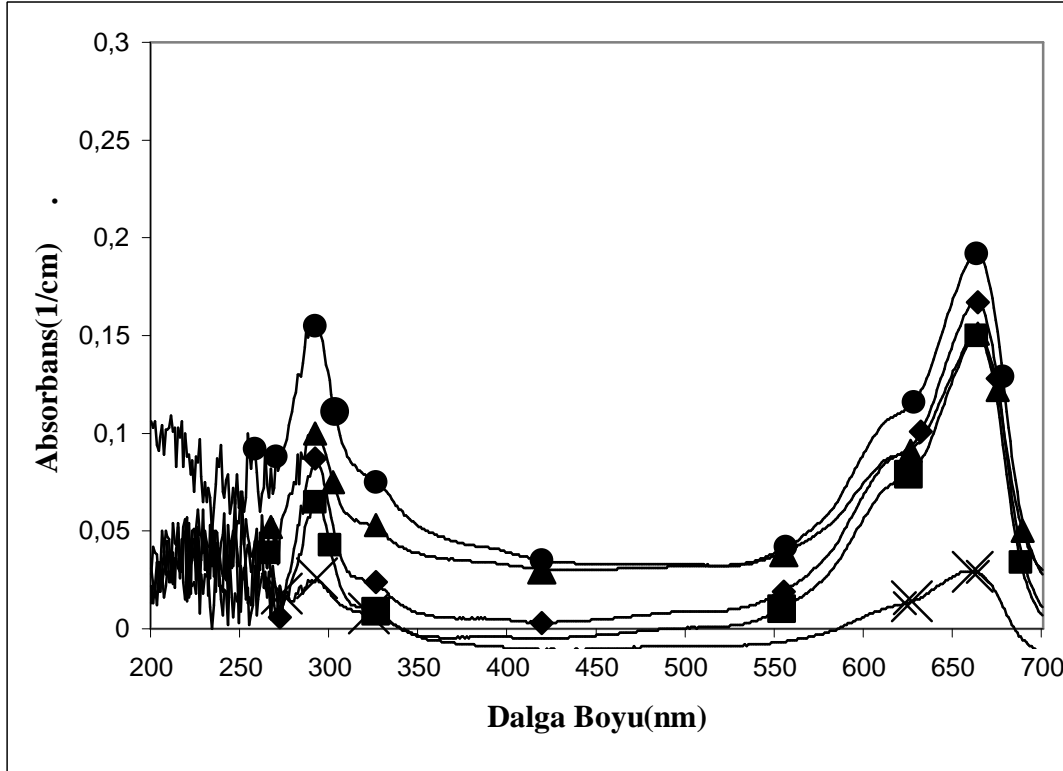
Daha önce bahsedildiği gibi travertenler % 1-2,5 gibi küçük bir oranda TiO₂ içermektedir. Dolayısıyla 250 mg'ın % 1 TiO₂ olan traverten parçasında, 250 mg toz numunede 0,25 mg TiO₂ bulunmaktadır. Sonuç olarak kullanılan toz traverten ile solusyonda 10 mg/l TiO₂ olduğu görülmektedir. Literatürde TiO₂ 100 mg/lt dozlarından büyük dozlarda etki göstermektedir. TiO₂'nin en verimli etkisi ise 1000 mg/lt civarında olmaktadır. Daha düşük dozlarda bu etki ölçülebilir değildir. Yüksek dozlarda ise adsorbsiyon ve UV ışığının çözeltiliye nüfus etmesinin engellenmesi sorunlarından dolayı araştırma uygulanabilir değildir. Daha önceki çalışmalarda fotokatalizör veya kirlilik konsantrasyonlarındaki artışların solusyon bulanıklığını arttırdığı bunun solusyonda UV ışık yayılımını etkilediği, dolayısıyla fotokatalitik parçalanmayı olumsuz etkilediği belirtilmektedir (Lea ve Adesina, 1998, Kashif ve Quyang, 2008).

Bu çalışmada 25 ml için 250 mg toz traverten yani 10 gr/lt traverten kullanılmıştır. Böylece çözeltide 10 mg/lt TiO₂ elde edilmiştir. Şekil 5.3 ve 5.4'de görüleceği gibi yüksek konsantrasyondaki traverten tozu adsorbsiyon ile MB'yu gidermiştir.

Bundan dolayı traverten içindeki TiO₂'nin fotokatalitik verimi gözlenememiştir. 100 mg/lt TiO₂ elde etmek için 100 gr traverten tozu kullanılması gerektiğinden çalışmada toz traverten kullanımı sonlandırılmıştır.



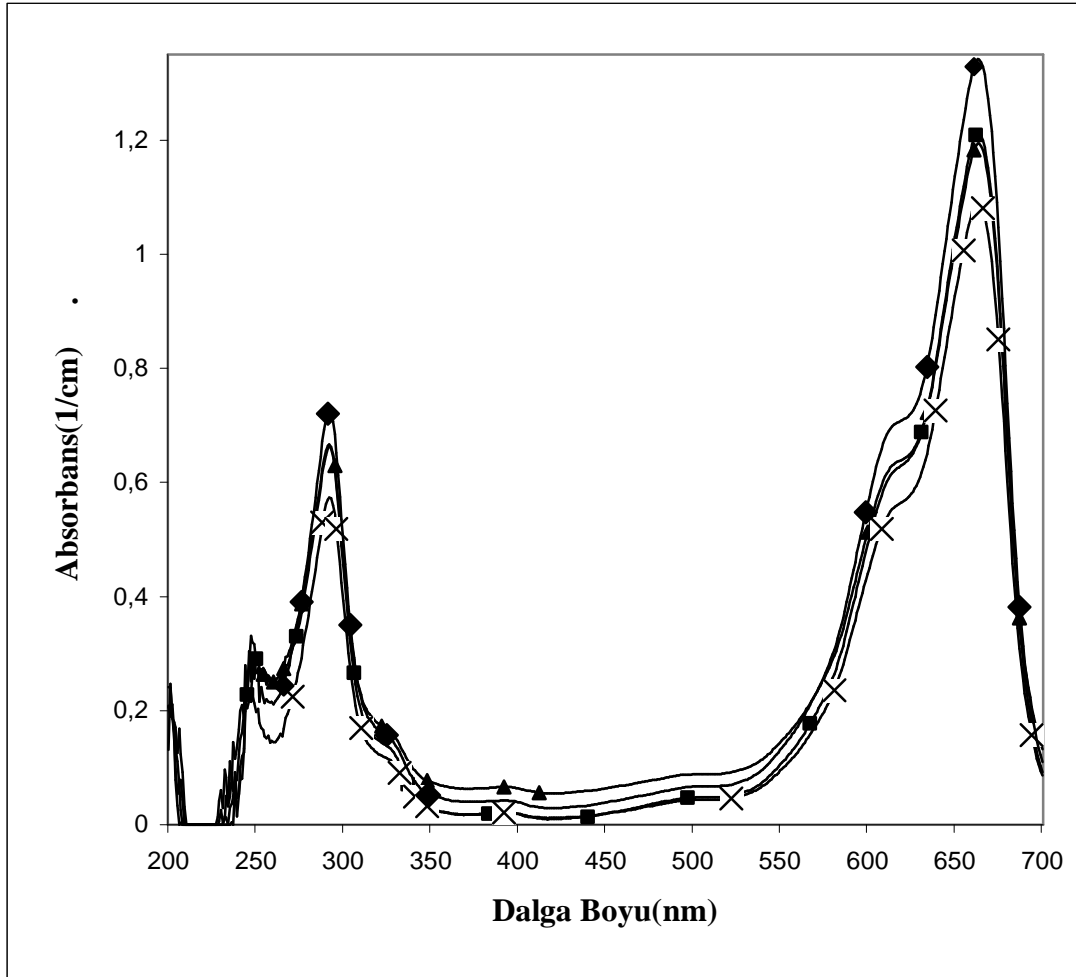
Şekil 5.3: Şahit numunede fotoliz ile MB giderimi (2 mg/l MB, pH=5,3, □, M.Blue 0. Dak., ◇, 15. dakika, O, 30. dakika, X, 45. dakika, Δ, 1.5 saat sonra).



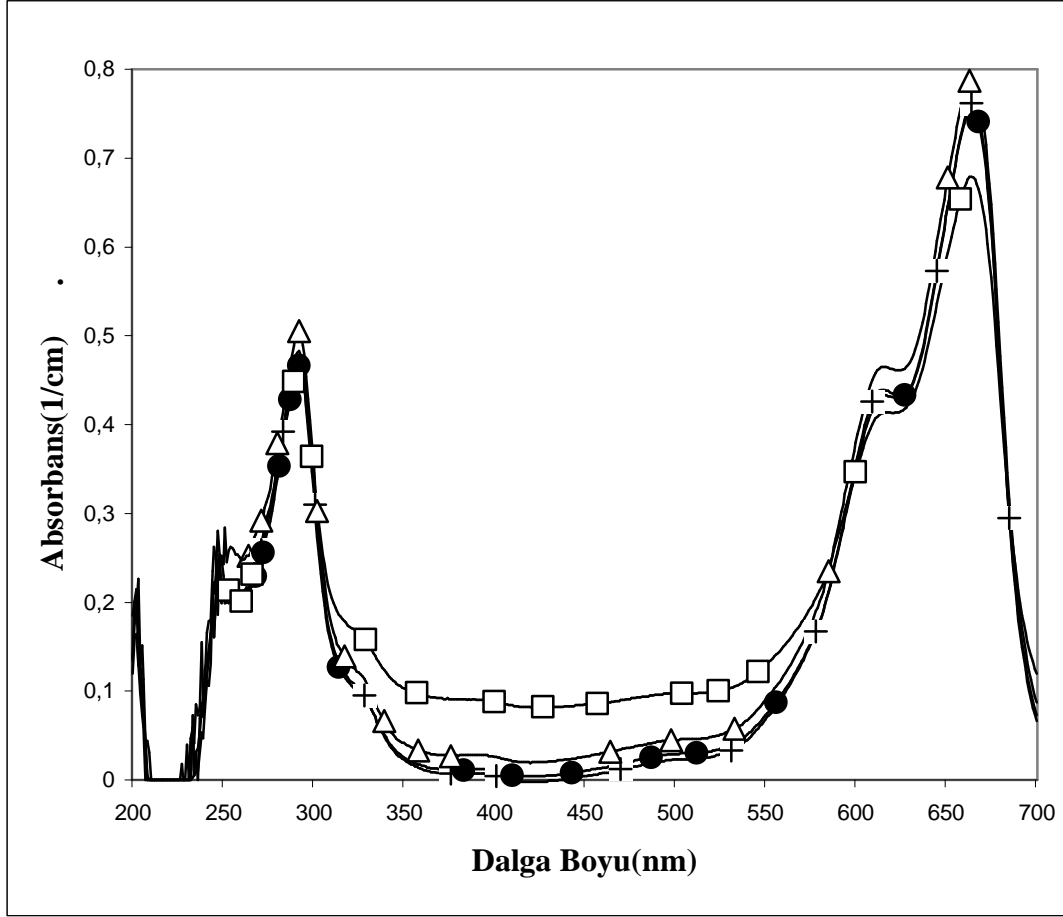
Şekil 5.4: Toz traverten ilavesi ile MB giderimi (10 gr/lt toz traverten, 1 mg/lt TiO₂, 2 mg/lt MB pH=5,3, ■, 0. Dak., ▲, 15. dakika, ◆, 30. dakika, ●, 45. dakika, X, 1.5 saat sonra).

5.3.2 Travertenlerde fotokatalitik verimin belirlenmesinde çözülmüş traverten kullanılması

Derişik sülfürik asitte çözümlenerek traverten yapısının %95'ni oluşturan $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ 'ün CO_3 kısmı uzaklaştırılmış ve böylelikle fotokatalitik arıtmada radikal tüketicisi olan karbonat iyonları uzaklaştırılmış ve katı maddenin adsorbsiyonunda etkisi azaltılmıştır. Çözülmüş hale getirilen traverten solusyonundan 100 mg/lt TiO_2 içerecek şekilde 25 ml 3 mg/lt MB çözeltisine ekleme yapılarak traverten içermeyen MB numunesi ile birlikte suntest cihazında arıtmaya tabi tutulmuştur. 180 dakika süresince adsorbans ölçümleri yapılan numunelerde şekil 5.5 ve 5.6'da görüleceği gibi fark gözlenmemiştir.



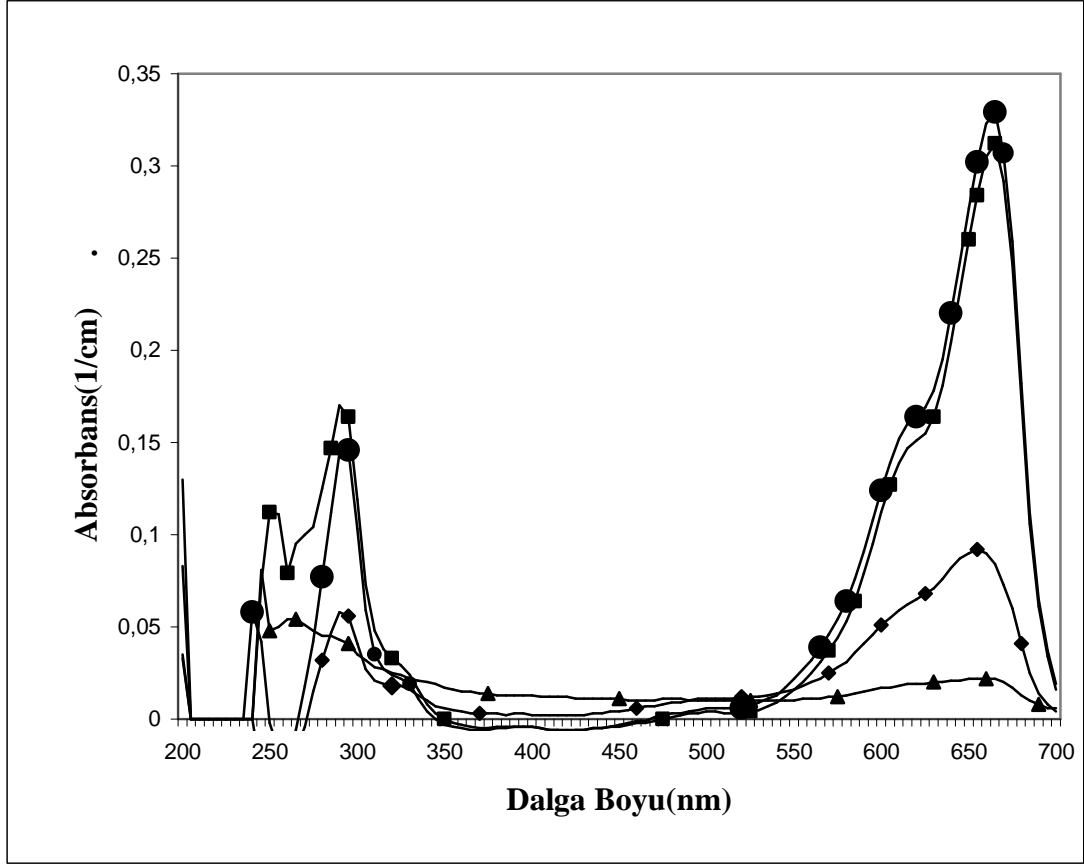
Şekil 5.5: Traverten solusyonu içermeyen numunede MB giderimi (3 mg /lt MB pH=5, ◆, 0. Dakika , ■, 60. Dakika , ▲, 120. Dakika , X, 180. Dakika).



Şekil 5.6: Traverten solusyonu ile fotokatalitik MB giderimi (3 mg/lt MB, 100 gr/lt traverten, 10 mg/lt TiO₂, +, 0. Dakika, ●, 60. Dakika, Δ, 120. Dakika, □, 180. Dakika).

Travertenlerin sülfürik asit ile çözünmesi sırasında CO₃ uçurulmuş ama Ca⁺² ve Mg⁺² formunda sertlik iyonları çözeltide kalmıştır. Dolayısı ile 100 mg/lt TiO₂ içeren çözelti yaklaşık 1000 kat fazla miktarda sertlik iyonları içermektedir. Agresyon fazına geçen bu sertlik iyonlarının fotokatalitik verimi engellediği düşünülerek TiO₂ miktarının azaltılmasına yani çözeltideki sertlik iyonlarında azaltılmasına karar verilmiştir.

Bu nedenle 3 mg/lt MB konsantrasyonu 1 mg/lt'ye düşürülerek ve çözünmüş traverten solusyonundan 2 mg/lt TiO₂ içerecek şekilde fotokatalitik arıtma işlemi tekrarlanmıştır. Şekil 5.7'de görüleceği gibi 1 saat sonunda traverten eklenmiş suda %50 daha düşük absorbans değerleri ölçülmüştür.



Şekil 5.7: Şahit numune ve Traverten solusyonu ile karşılaştırmalı MB oksidasyonu grafiği (1 mg/lt MB, 25 gr/lt Traverten, pH=5, ■, Şahit numune 0. saat, ▲, Şahit numune 1. saat, ●, 25 gr/lt traverten 0. saat, ◆, 25 gr/lt traverten 1. saat).

Sonuç olarak 10 mg/lt TiO_2 kullanmak için 10 gr/lt gibi yüksek miktarda toz traverten kullanması gerekmiştir. Yüksek adsorbsiyondan dolayı toz traverten kullanılamamıştır. Traverten çözünerek kullanılması ile adsorbsiyon engellenmiş fakat aynı şekilde çözültide kalan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının etkisi ile 10 mg/lt TiO_2 konsantrasyonunda traverten kullanılan numunelerde fotokatalitik verim gözlenmemiştir. Çalışmada MB'nin UV ışığı ile bozunmadan önce giderilerek ölçülebilmesi için 100 mg/lt üzerinde bir TiO_2 konsantrasyonu kullanılması gerektiğinden çözülmüş traverten kullanılmasından vazgeçilmiştir.

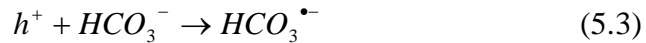
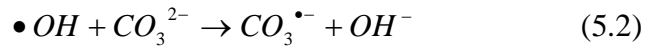
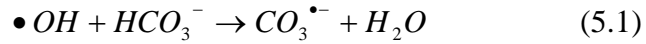
5.3.3 Degussa ile yapılan fotokatalitik arıtım denemeleri

Pamukkale travertenlerini oluşturan termal suda veya travertenlerde bulunan Ti'un formu, suda bulunan yüksek miktarda Ca^{+2} nedeniyle belirlenememiştir. Traverten katmanlarının H_2SO_4 ile eritilmesi sonucu oluşturulan solusyonlarda Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonunun girişim yapması nedeniyle başarı sağlanamadığı düşünülmektedir.

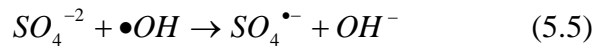
Bu nedenle termal suyuna dışarıdan TiO₂ ilavesi veya traverten yüzeylerinin TiO₂ ile kaplanması halinde, travertenlere kendi kendini temizleme özelliği kazandırılıp kazandırılmayacağı araştırılmıştır.

5.3.3.1 Termal suya Degussa ilavesi

Termal suyun ihtiva ettiği yüksek orandaki HCO₃'ın fotokatalitik parçalanma üzerinde yavaşlatıcı etkisi olduğu bilinmektedir. Rincon ve diğ., (2003) HCO₃'ın TiO₂ yüzeyinde pozitif yüklü holler ile reaksiyona girerek, fotokatalizörün yüzey yükünü değiştirdiği bununda kirlilik unsurlarının yüzeyde absorpsiyonunu azatlığını belirtmiştir (5.3). Bunun yanında tıpkı Cl⁻ iyonları gibi hidroksil radikalleri ve holler ile reaksiyon vererek etkinliği çok daha az olan karbonat ve bikarbonat radikalleri oluşturarak fotokatalitik parçalanma etkinliğini azaltmaktadır (5.1; 5.2 ve 5.3).



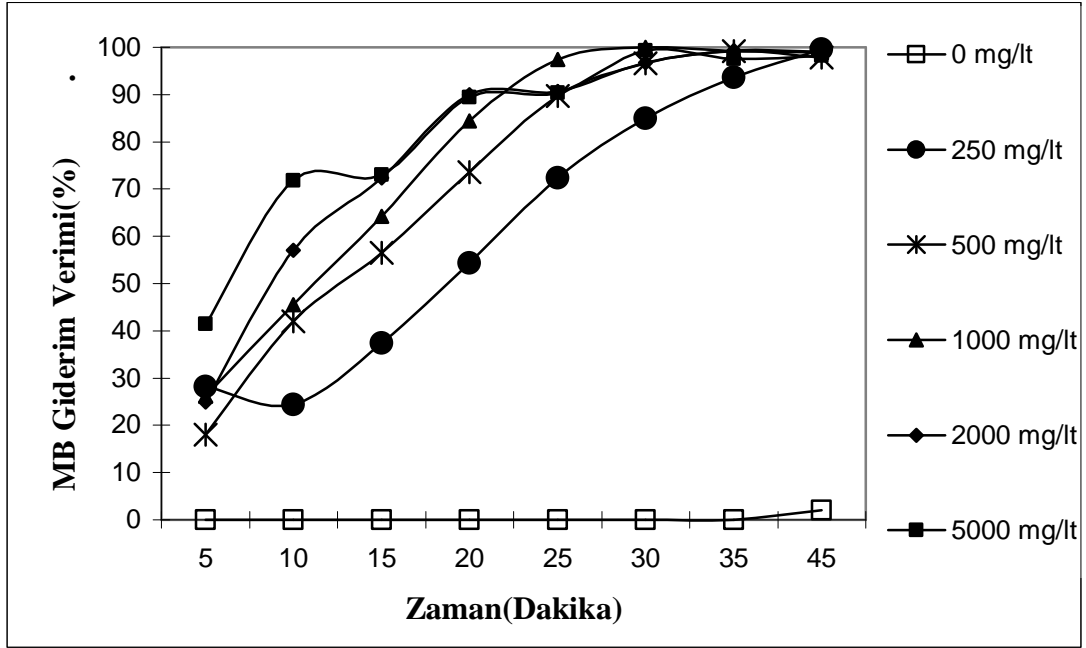
Termal suyun ihtiva ettiği SO₄²⁻'ün MB fotokatalitik parçalanmasında farklı iki rol oynadığı düşünülmektedir. Biri TiO₂ yüzey yükünü değiştirerek solusyon ile TiO₂ yüzeyi arasında MB molekülleri dağılımını etkilemesidir (Hu ve diğ., 2003). İkincisi ise SO₄²⁻ hol ve hidroksil radikalleri (OH[•]) ile reaksiyon vererek etkinliği daha az sülfat radikalleri (SO₄^{•-}) oluşturarak fotokatalitik parçalanmayı yavaşlattığı belirtilmektedir (5.4 ve 5.5) (Burns ve diğ., 2004).



Termal suyun ihtiva ettiği nitrat iyonları (NO₃⁻) için fotokatalitik parçalanmada ve absorpsiyonda daha zayıf etkilere neden olduğu belirtilmektedir (Bhatkhande ve diğ., 2004). Bu nedenlerden dolayı termal sularda TiO₂'nin etkisiz olma ihtimali vardır.

Bu kapsamda Pamukkale travertenlerini oluşturan termal su ile hazırlanan 2 mg/lit konsantrasyonlu 70 ml MB çözeltilerine 0, 250, 500, 1000, 2000 ve 5000 mg/lit konsantrasyonlarda olacak şekilde Degussa P25 eklenerek fotokatalitik arıtım

denemeleri yapılmıştır. Denemeler sonrası elde edilen verim grafiği şekil 5.8' de sunulmuştur.

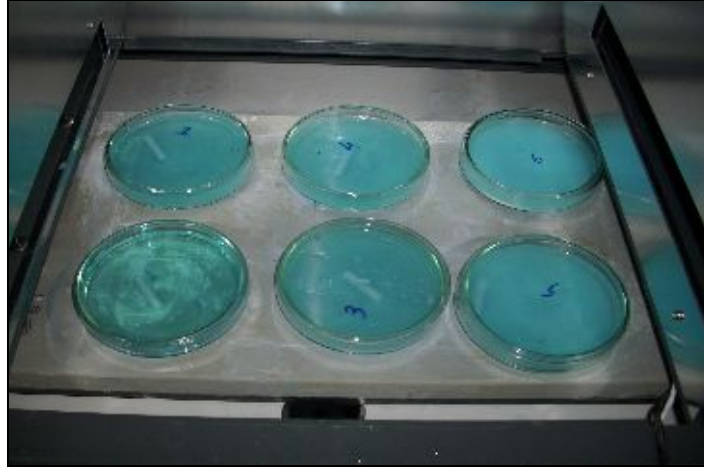


Şekil 5.8: Farklı konsantrasyonlarda Degussa içeren çözeltilerin giderim grafikleri.

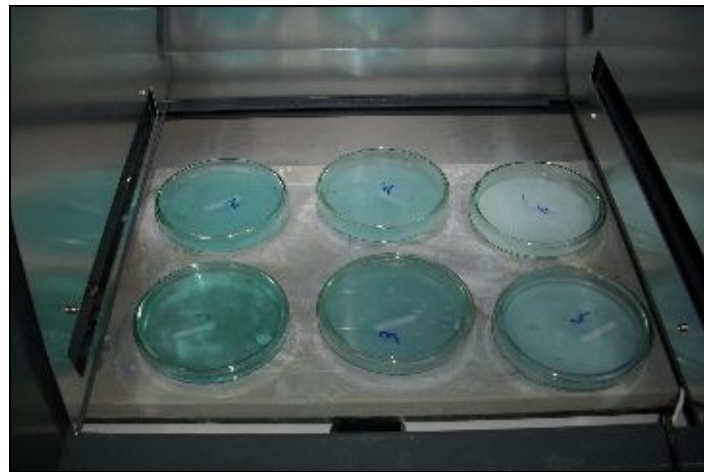
Degussa konsantrasyonlarının hepsinde MB giderimi gözlemlenmiş olup, konsantrasyona göre giderim süresi değişmektedir (Şekil 5.9 ve 5.11). Deneme esnasında en fazla Degussa ihtiva eden 5000 mg/l Degussa konsantrasyonlu karışımın 20. dakika sonunda mavi renginin beyaza döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 5.10). 2000 mg/l Degussa ihtiva eden karışımın 25. dakikada, 1000 mg/Lt Degussa içeren karışımın 30. dakikada, 500 mg/Lt Degussa ihtiva eden karışımın 35. dakikada ve 250 mg/Lt Degussa ihtiva eden karışımın 45. dakikada maviden beyaza döndüğü göz ile müşahade edilmiştir. Termal suya Degussa ilavesi halinde MB çözeltisinin fotokatalitik arıtımı başarı ile uygulanmıştır.

Bununla birlikte şekil 5.8'den de anlaşılacağı üzere fotokatalizör olarak seçilen Degussa P25 konsantrasyonundaki artışla doğru orantılı olarak giderim veriminin artmadığı, artan konsantrasyonla giderim veriminin yavaşladığı gözlemlenmektedir. Örneğin 5. dakikada Degussa konsantrasyonu 250 mg/Lt iken ilk absorbans okumasına göre giderim verimi %28 olmasına rağmen, 2 kat konsantrasyon artışı ile Degussa seviyesi 500 mg/Lt'ye çıkarılmasına rağmen giderim verimi %18'e düşmüştür. Yine 15. dakika verim eğrisi incelendiğinde 1000 mg/Lt konsantrasyonda giderim verimi %64 olarak tespit edilmiş, konsantrasyon iki kat artırılarak 2000 mg/Lt'ye çıkarılmasına rağmen verim aynı oranda artmamış, ancak %72 olarak tespit

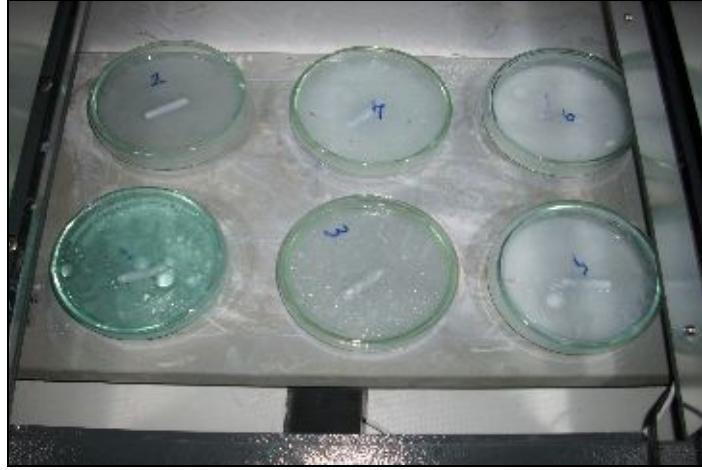
edilmiştir. Fotokatalitik arıtım üzerine yapılan daha önceki çalışmalar incelendiğinde bu tespiti doğrular bilgilere ulaşılmıştır. Artan fotokataliz konsantrasyonunda fotokatalitik parçalanmada azalma olduğu daha önce rapor edilmiştir (Qamar ve diğ., 2006, Chen ve diğ., 2007). Eşik değere kadar artan fotokataliz konsantrasyonlarında parçalanma oranı artmış, eşik değer üzerinde fotokataliz artışında ise fotokatalitik parçalanma oranında azalma rapor edilmiştir (Kashif ve Ouyang, 2008). Yüksek konsantrasyonlarda serbest TiO_2 partiküllerinin bir araya toplanması sonucu aktif yüzey alanı sayısında azalma olduğu için parçalanma oranı azalmaktadır (Chen ve diğ., 2007). Bununla birlikte artan TiO_2 partikülleri sonucu solusyon bulanıklığı artmakta, UV sızma oranı azalmaktadır. Bu nedenle fotokatalizör yüzey alanında ışık aktivitesi azalmakta ve katalitik aktivitenin azalması ile sonuçlanmaktadır (Lea ve Adesina, 1998).



Şekil 5.9: Farklı konsantrasyonlarda Degussa P25 ihtiva eden karışımların görünümü.



Şekil 5.10: Fotokatalik arıtım denemelerinin 20. dakikasındaki görünümü.(5 mg/lit Degussa konsantrasyonlu 6 no'lu karışım beyazladı.)



Şekil 5.11: Farklı konsantrasyonlarda Degussa P25 ihtiva eden karışımların fotokatalitik arıtım denemelerinin 45. dakikada görünümü.(0 mg/lt Degussa ihtiva eden karışım hariç hepsi beyazladı.)

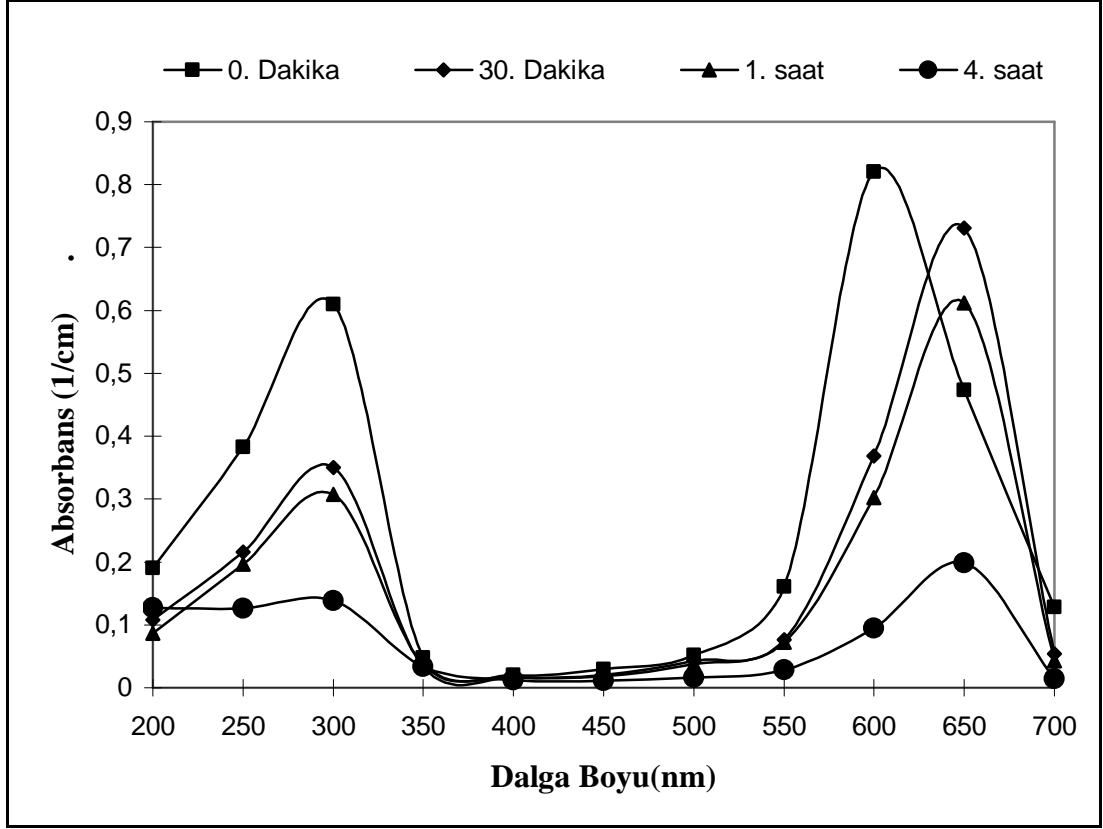
5.3.3.2 Traverten parçalarının Degussa ile kaplanması

Traverten katmanı üzerinde TiO_2 film tabakasının işlevliliğini görmek amacıyla traverten parçaları TiO_2 ile kaplanarak fotokatalitik arıtım denemeleri yapılmıştır.

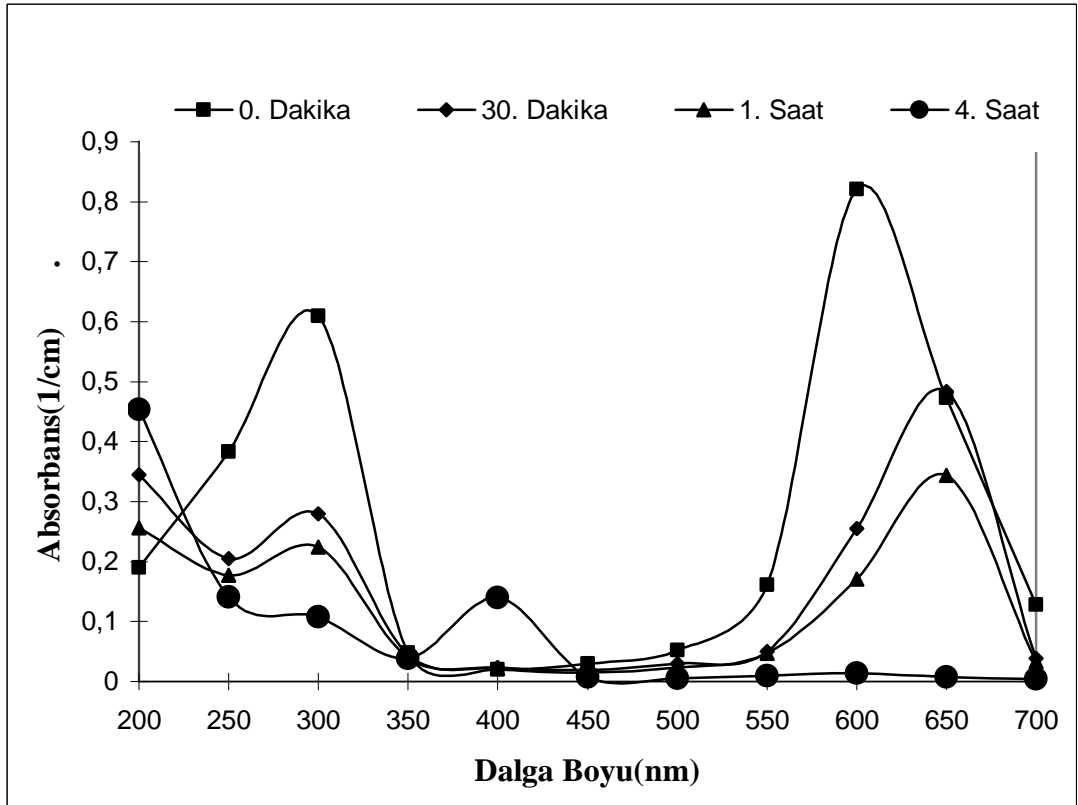
Bu kapsamda 5 mg/l MB çözeltisi ve traverten parçası ile fotokatalitik MB giderim denemeleri yapılmıştır (Şekil 5.12). 30 ml MB çözeltisi içerisine konulan traverten parçası 30 dk. ile 4 saat arasında suntest cihazında bekletilmiş ve belli periyotlarda absorbans okumaları gerçekleştirilmiştir. Absorbans grafikleri şekil 5.13, 5.14 ve 5.15’de sunulmuştur.



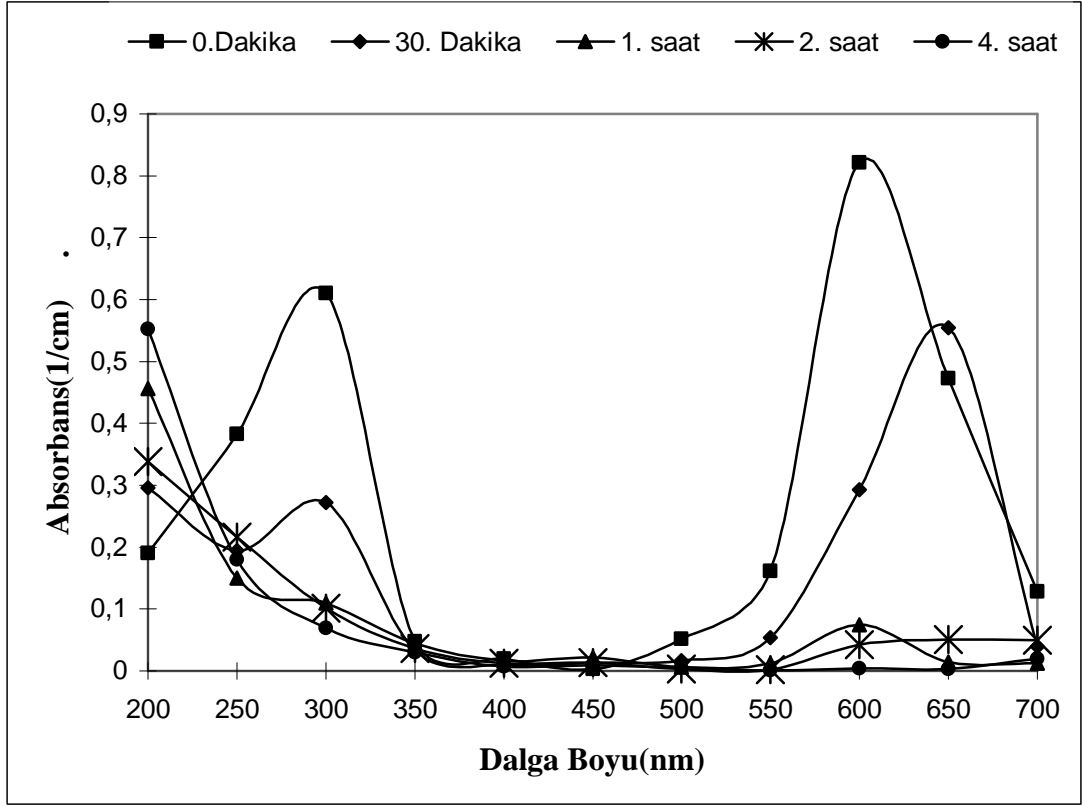
Şekil 5.12: 5mg/L metilen mavisi



Şekil 5.13: Traverten parçası içermeyen şahit numunedeki MB giderimi (5 mg/lt MB, pH=5).

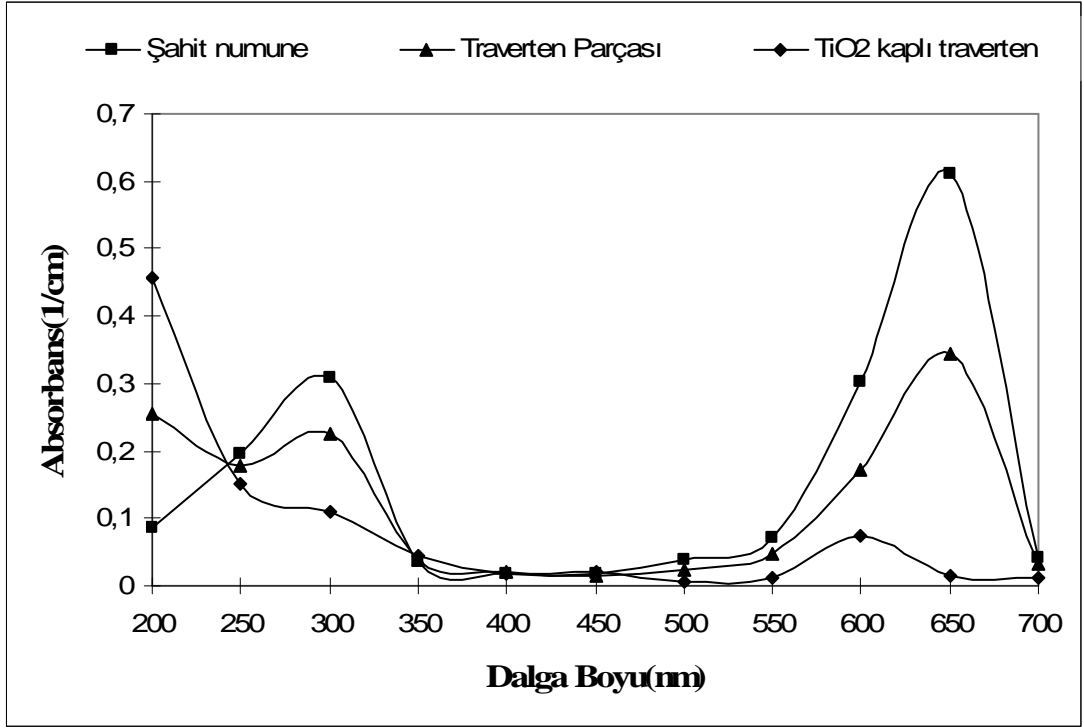


Şekil 5.14: Traverten parçası içeren numunedeki MB giderimi (5 mg/lt MB, pH=5).

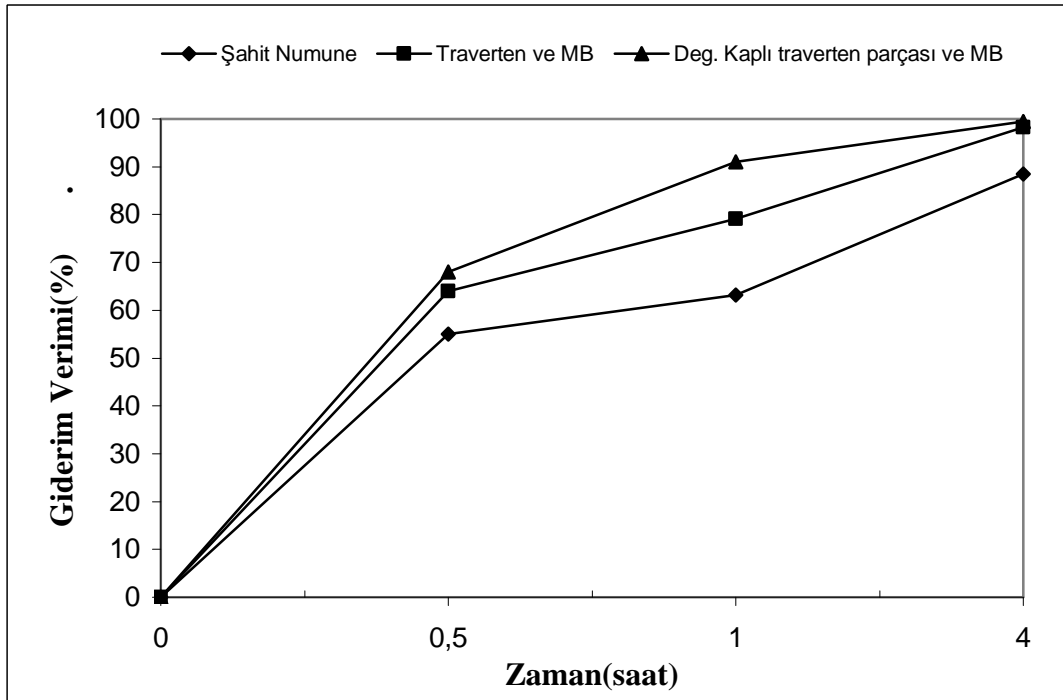


Şekil 5.15: TiO₂ traverten parçası içeren numunede MB giderimi (5 mg/l MB, pH=5).

Şekil 5.17’de ilk absorbans okumalarına göre oluşturulan MB giderim verim grafiğinde 30. dakika ile 1. ve 4. saat sonunda şahit numune giderim verimleri sırasıyla %55, %63 ve %88, traverten parçası üst suyunda MB giderim verimi %64, %79 ve %98 ve TiO₂ (Degussa) kaplı traverten üst suyunda MB giderim verimi %68, %90 ve %99 olarak tespit edilmiştir. Bu bilgiler ışığında 1. saat sonunda TiO₂ (Degussa) kaplı traverten parçasında MB gideriminde şahit numuneye göre %27, traverten parçasına göre ise %11’lik giderim verim artışı sağlanmıştır. Halbuki 4. saat bu değerler şahit numuneye göre %11 ve traverten parçasına göre ise %1 değerlerinde kalmıştır. Bu sonuçlara göre traverten katmanlarını TiO₂ ile kaplamak giderim verimini arttırdığı gibi, giderim süresini de kısaltacaktır (Şekil 5.16). Termal su ve değişik konsantrasyonlarda Degussa ile yapılan denememizin sonuçları bunu doğrulamaktadır. Artan konsantrasyon miktarında katalizör artışı ile aynı oranda olmasa da giderim veriminde artış gözlemlenmiştir. Degussa kaplanmış ve kaplanmamış traverten katılarının suntest cihazı çıkışında renk değişimleri şekil 5.20 ve 5.21’de sunulmuştur.

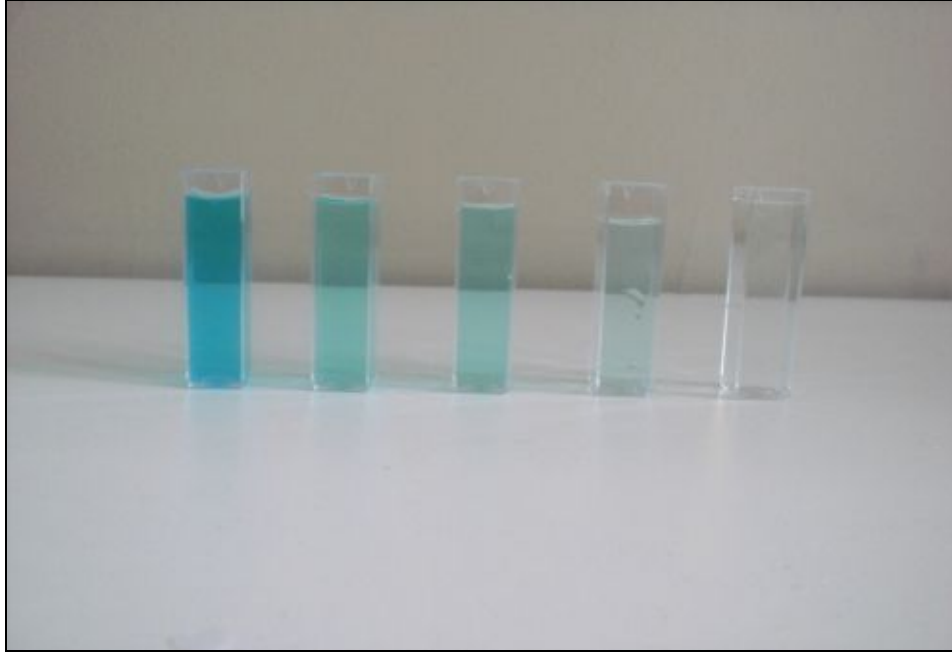


Şekil 5.16: Şahit numune, traverten ve TiO₂ kaplı traverten 1. saat absorbans ölçümleri (5 mg/lit MB, pH=5).

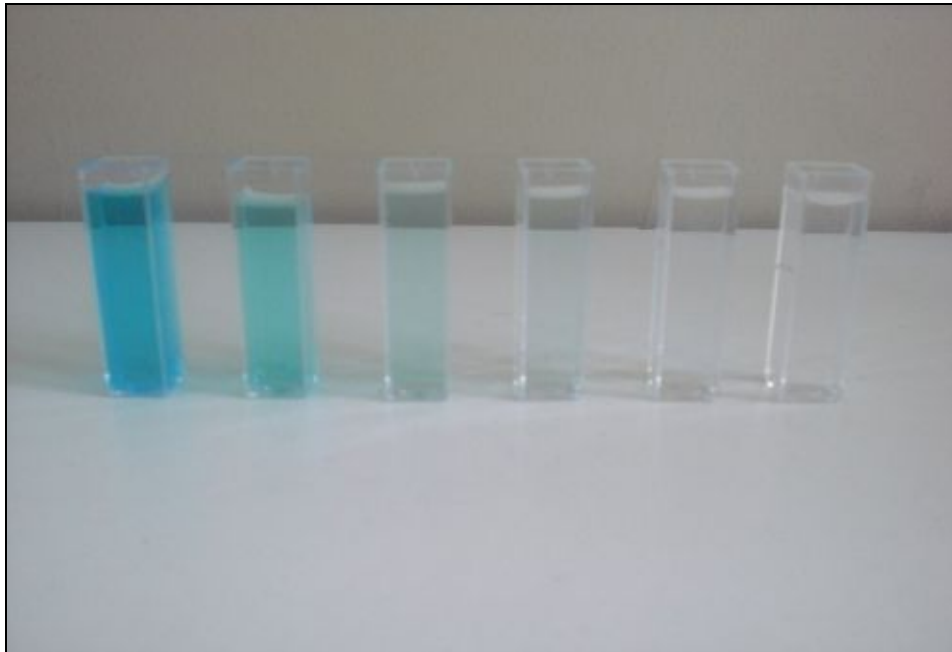


Şekil 5.17: Şahit numune, traverten parçası ve TiO₂ traverten parçası MB giderim verim grafiği.

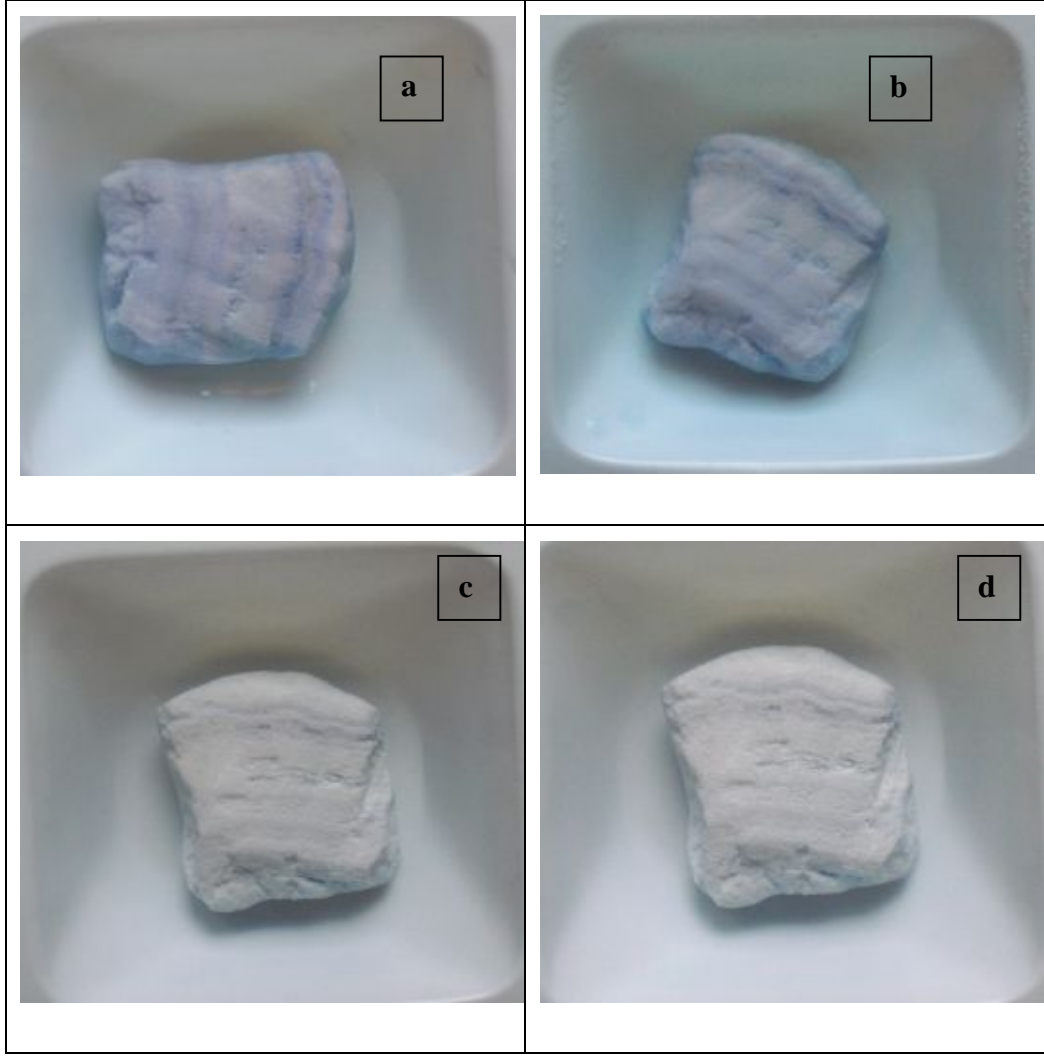
4 saat sonra traverten yüzeyinde tutulan suda 5 mg/l metilen mavisi boyası tamamen arıtılmıştır (Şekil 5.18). Çalışmada traverten yüzeyine travertenlerde bulunan TiO_2 maddesinin aktif formu nano film olarak kaplanmış ve travertenlerdeki kendini temizleme veriminin 2-3 kat daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 5.19).



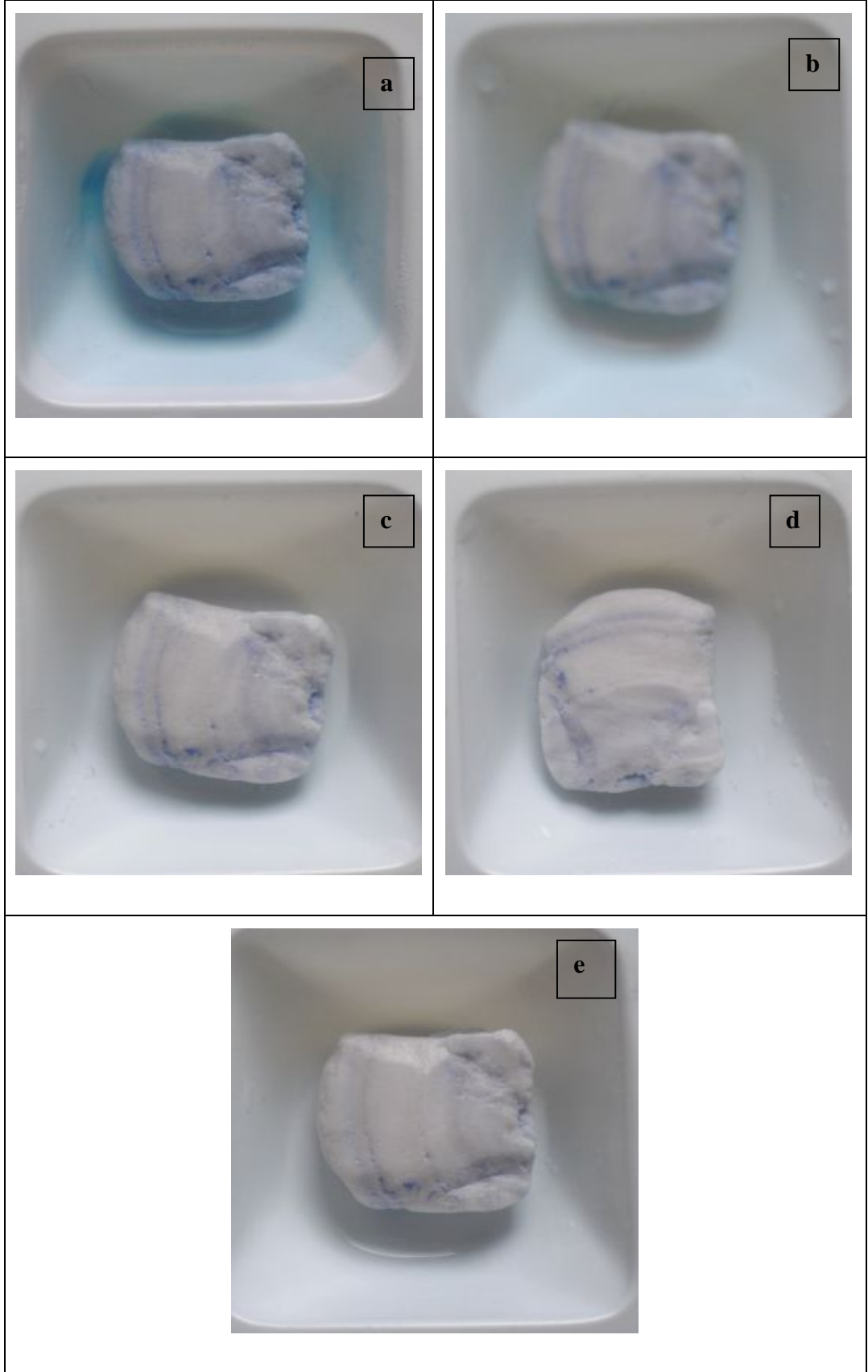
Şekil 5.18: Traverten yüzeyinde tutulan suda UV ışığı altında boya lekesinin zamana göre görünümü (0. dk., 30 dk., 60 dk, 180. dk ve 240. dk).



Şekil 5.19: TiO_2 kaplı traverten yüzeyinde tutulan suda UV ışığı altında boya lekesinin zamana göre görünümü (0. dk., 30. dk., 60. dk, 180. dk ve 240. dk)



Şekil 5.20: Travertenlerin suntest çıkışındaki durumları: a: 30dk. Suntest sonrası; b: 1 saat suntest sonrası; c: 3 saat suntest sonrası; d: 4 saat suntest sonrası



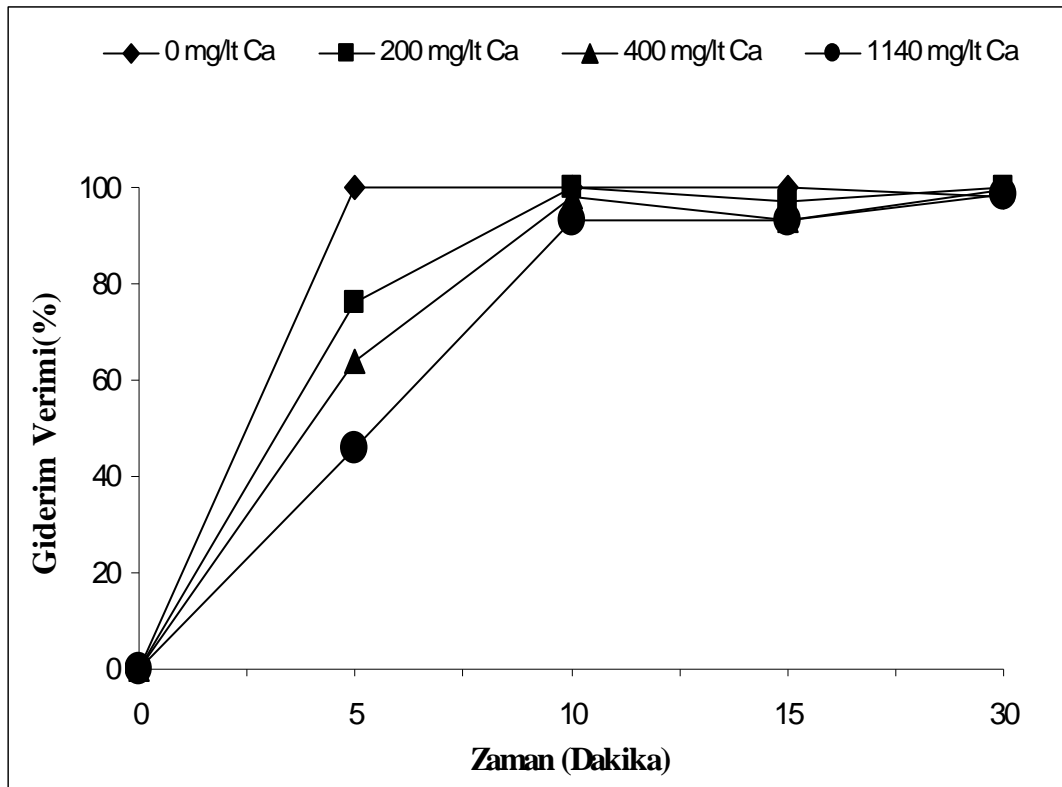
Şekil 5.21: TiO₂ kaplanmış travertenlerin suntest çıkışındaki durumları: a: 30dk. Suntest sonrası; b: 1 saat suntest sonrası; c: 2 saat suntest sonrası; d: 3 saat suntest sonrası; e: 4 saat suntest sonrası.

5.4 Fotokatalitik arıtım etkileyen etkenlere yönelik çalışmalar

5.4.1 Kalsiyum (Ca^{+2}) iyon girişimi

Traverten yzeyinde ve termal sularında kalsiyum (Ca^{+2}) miktarı fazladır. Ca^{+2} 'un fotokatalitik arıtma üzerindeki etkisini belirlemek üzere farklı Ca^{+2} konsantrasyonlarında fotokatalitik arıtma verimleri karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır.

Bu amaçla 2 mg/lt konsantrasyondaki Metilen Blue çözeltisine eklenen 1 gr Degussadan 4 adet 70'şer ml alınmıştır. Biri hariç 3 tanesine 200, 400 ve 1140 mg/lt Ca^{+2} konsantrasyonlarında olacak şekilde hazırlanan CaCl_2 çözeltisinden eklenmiştir.



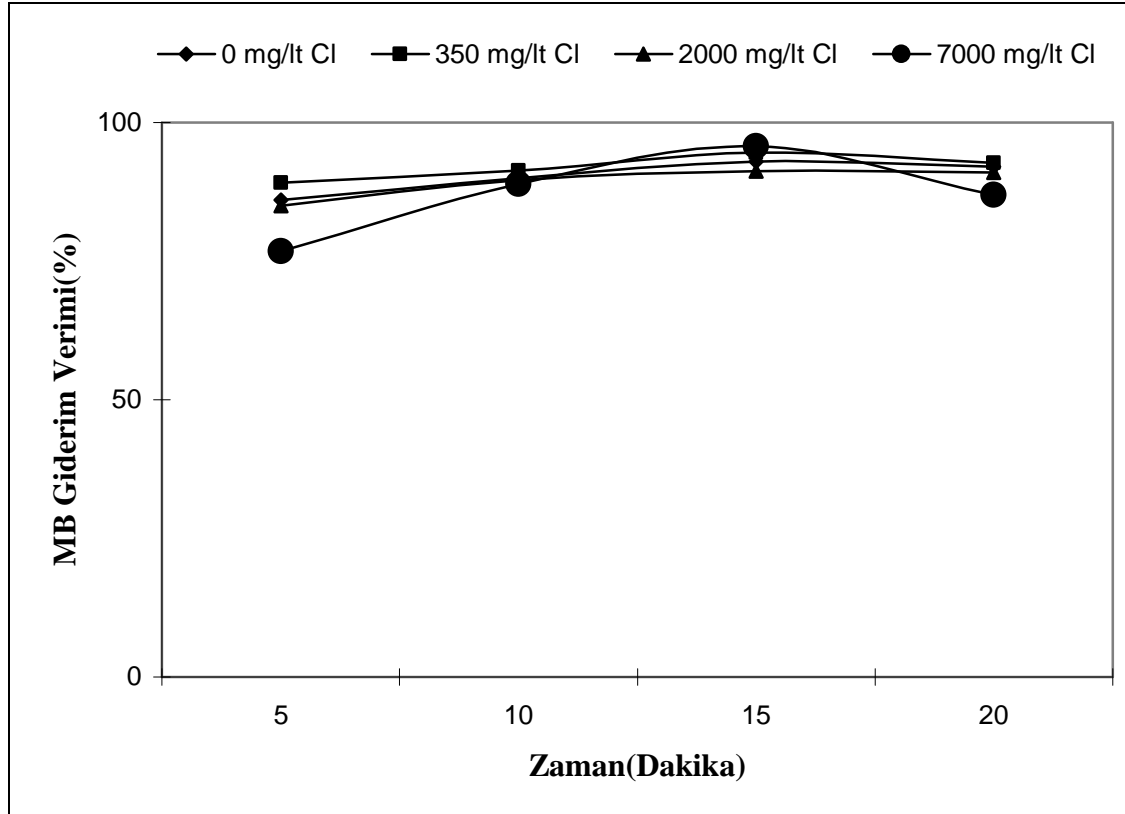
Şekil 5.22: Farklı konsantrasyonlarda Ca^{+2} 'un fotokatalitik parçalanma üzerine etkisi.

Grafiklerden anlaşılacağı üzere Ca^{+2} konsantrasyonu arttıkça giderim verimi olumsuz etkilenmektedir (Şekil 5.22). Daha önce yapılan çalışmada Ca^{+2} iyonunun fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları üzerinde %48'e varan azalmaya neden olduğu rapor edilmiştir (Kashif ve Quyang, 2008). Bunun nedenin Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının giderilmeye çalışan kirlilik unsurları ile reaksiyona girerek parçalaması daha zor kompleks ürünler oluşturması olduğu tahmin edilmiştir (Zainal ve diğ., 2005). Fakat bu çalışmada Ca^{+2} iyonunun, basit yapıdaki MB'nun oksidasyonunda $\text{OH}\cdot$ radikali

ile reaksiyona girmesi sonucu metal radikali oluřturması ve UV adsorbsiyonu sonucu TiO_2 'nin fotokatalitik verimini dūřürdüęü dūřünölmektedir.

5.4.2 Klorür (Cl⁻) iyon girişimi

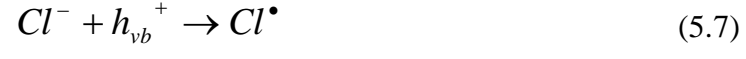
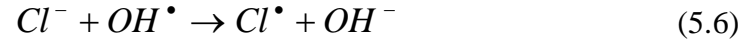
2 mg/lt konsantrasyondaki Metilen Blue çözeltilisine eklenen 1 gr Degussadan 4 adet 70'şer ml alınmıştır. Biri hariç 3 tanesine 350, 2000 ve 7000 mg/lt Cl⁻ konsantrasyonlarında olacak şekilde hazırlanan NaCl çözeltilisinden eklenmiştir.



şekil 5.23: Farklı konsantrasyonlarda Cl⁻'un fotokatalitik parçalanma üzerine etkisi

Beklendięi gibi konsantrasyondaki belli miktardaki artış fotokatalitik verimi arttırmakta, bu konsantrasyonun üzerine çıkıldığında ise fotokatalitik verimi dūřürmektedir (şekil 5.23). Elektrokimyasal proseslerde yük taşınımı ihtiyacı küçük konsantrasyonlarda Cl⁻ ile karşılanmasına karşın, yüksek konsantrasyonlarda negatif yüklü Cl⁻ iyonlarının pozitif yüklü TiO_2 yüzeylerinde absorblanabildiğini ve organik maddenin fotokataliz yüzeyine adsorbsiyonunu dūřürdüęünü göstermektedir (Abdullah ve dię., 1990, Bekbölet ve dię., 1998). Bununla beraber fazla Cl⁻ iyonlarının TiO_2 yüzeyinde yer alan hollerle birlikte radikallerle de reaksiyona girdiği, ortamdaki daha aktif olan HO_2 ve OH radikallerini azaltarak, etkinliği çok

daha az olan $Cl\cdot$ radikallerini oluşturduğu rapor edilmiştir (5.6 ve 5.7) (Kashif ve Quyang, 2008).



6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

ICP analizlerinde, traverten parçasında Ti miktarının belirlenmesinde, travertenin eritilmesi ve daha sonra süzülerek analize verilmesi gerektiği, bu esnada çöken kısmın incelenemediği ve bunun doğru sonuç vermeyeceği düşüncesi ile XRF analizi yaptırılmıştır. Sonuçta traverten katısında ‰ 1- 2,5 mg Ti tespit edilmiştir.

XRD analizinde Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi birçok katyon pik vermekte olup, bununla birlikte çok düşük miktarda bulunan TiO_2 pik eğrisi tespit edilememiştir. Bu nedenle TiO_2 kristal yapısı tespit edilememiştir.

İlk defa yapılan böylesi bir çalışma ile travertenlerinin beyazlığının $CaCO_3$ yanında yarı iletken materyallerin varlığından kaynaklanabileceği araştırılmıştır. Analiz sonucunda tahmin edildiği gibi ‰ 1- 2,5 mg Ti tespit edilmiştir.

Travertenleri oluşturan termal suların absorbans ölçümleri yapılmıştır. İki farklı noktadan alınan numuneler 250-260 nm arasında pik değer vermişlerdir. Ayrıca yapılan IC analizlerinde her iki numunenin içeriğinde anyon miktarları aşağı yukarı aynı çıkmıştır. Antik Havuz kaynağında 1013,56 mg/lt, Gelin Hamamı kaynağında 1018,21 mg/lt olmak üzere yüksek miktarda SO_4^{-2} bulunmuştur. Bu sonuçlara göre travertenleri oluşturan termal suların karakteristik özellikleri aynı olup F^- ve NO_3^- anyonları 2 mg/lt'nin altında bulunmuştur.

Analiz sonuçlarına göre TiO_2 içeren travertenlerde standart metod olmadığı için, kendi kendini temizleme performansının ölçümü için değişik yöntemler denenmiştir. İlk olarak travertenler toz halinde kullanılmış fakat 10 mg/lt TiO_2 için 10 gr toz traverten kullanılması gerekmiştir. Yüksek toz ile yüksek oranda adsorbsiyon olmuş ve fotokatalitik arıtma yapılamamıştır. 2. yöntemde travertenler asitte eritilerek kullanılmıştır. Traverten parçası eritilerek oluşturulan solusyon ile yapılan

fotokatalitik denemelerde ise Ca^{+2} girişimi ve SO_4^{-2} anyonların olumsuz etkisi nedeniyle başarısız olmuştur.

Eritilmiş traverten çözeltisinden 20 mg/lt TiO_2 içerecek şekilde MB çözeltisine eklenmiş ve TiO_2 numunesinde 1 saat sonra %50 daha az MB kaldığı belirlenmiş, dolayısı ile travertenlerin kendini temizlediği sonucuna varılmıştır.

XRF analizlerinde travertenlerde % 1- 2,5 mg Ti tespit edilmiştir. Bu kadar düşük miktarlarda TiO_2 içeren travertenlerden 100 mg/lt TiO_2 için 100 gr/lt traverten parçası öğütmek veya eritmek gerekmektedir. 100 gr/lt traverten öğütülse veya eritilse bile yüksek traverten miktarı veya yüksek Ca^{+2} ve anyon miktarı fotokatalitik arıtmayı engelleyecektir. Bu düşünce ile katı traverten parçaları üzerinde fotokatalitik arıtım denemeleri gerçekleştirilmiştir. TiO_2 kaplanmamış traverten parçası 5 mg/l MB çözeltisi içerisinde UV ışığına maruz bırakılmış, 4 saat sonra traverten yüzeyinde ve üst suyunda MB tamamen arıtılmıştır.

Aynı traverten parçasının yüzeyine travertenlerde bulunan TiO_2 maddesinin aktif formu nano film olarak kaplanmış ve elde edilen absorbans verilerinden, ilk absorbans okumalarına kıyasla giderim verim grafiği hazırlanmış, bu grafikte 1. saat sonunda Degussa kaplı traverten parçası üst suyunda MB gideriminde şahit numuneye göre %27, traverten parçasına göre ise %11'lik giderim verim artışı olduğu tespit edilmiştir. 1. saatte Degussa kaplı traverten parçasında %90'lık MB giderimi elde edilirken, traverten parçasının doğal halinde bu değer %79 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre traverten katmanlarını TiO_2 ile kaplamak giderim verimini arttırdığı gibi, giderim süresini de kısaltmaktadır.

Degussa P25 TiO_2 katılan traverten termal sularında fotokatalitik arıtmaya Ca^{+2} un etkisini görmek için 0, 200, 400 ve 1140 mg/lt konsantrasyonlarında Ca^{+2} içeren numuneler 500 watt/m² ışık şiddetinde fotokatalitik arıtmaya tabi tutulmuştur. Ca^{+2} konsantrasyonu arttıkça fotokatalik verimin olumsuz etkilendiği görülmüştür.

SO_4^{-2} içeriği fazla olmasına rağmen Cl^- miktarı fazla olduğu düşüncesi ile anyon olarak Cl^- seçilmiştir. Beklendiği gibi konsantrasyondaki belli miktardaki artış fotokatalitik verimi arttırmakta, bu konsantrasyonun üzerine çıkıldığında ise fotokatalitik verimi düşürmektedir.

Termal su ile oluşturulan 2 mg/lt MB numunesine 0, 250, 500, 1000, 2000 ve 5000 mg/lt konsantrasyonlarda olacak şekilde TiO_2 (Degussa P25) eklenerek fotokatalitik

arıtım denemeleri yapılmıştır. TiO₂ (Degussa P25) ilavesi ile kendi kendini temizleme özelliğinin geliştiği gözlemlenmiştir. TiO₂ içeren numunelerde, yüksek TiO₂ konsantrasyonlarında MB oksidasyonu daha hızlı olmuştur. Deneme esnasında 5 gr/lt TiO₂ içeren numunede 20. dakika sonunda %99 üzerinde renk giderimi gözlemlenmiştir. %99 renk giderimi 2 gr/lt TiO₂ ihtiva eden numunede 25. dakikada, 1 gr/lt TiO₂ içeren numunede 30. dakikada, 0,5 gr/lt TiO₂ ihtiva eden numunede 35. dakikada ve 0,25 gr/lt TiO₂ ihtiva eden numunede 45. dakikada elde edilmiştir.

Termal suya TiO₂ ilavesi veya traverten yüzeyine TiO₂ kaplanması halinde, TiO₂'nin daha önce belirtilen ve Çevre Mühendisliği uygulamalarında raporlanan organik madde giderimi, ağır metal giderimi, alg giderimine katkısı, mikroorganizma giderimi ve doğal organik madde giderimi gibi özellikleri kullanılarak kirlilik kontrolü yapılabilecek ve dolayısıyla travertenlerin sararması veya renk değiştirmesinin önüne geçilmiş olacaktır.

Hiç TiO₂ ilavesi yapılmaması halinde, gece uygulanan aydınlatmaların uygun dalga boyunda yapılması ile travertenlerde mevcut TiO₂'nin kendi kendini temizleme özelliği aktive edilebilecek ve gece traverten yüzeyinde arıtma gerçekleşecektir.

TiO₂'nin nemli ortamlarda daha iyi çalıştığı bilinmektedir. Uygun dalga boyunda aydınlatmanın yapılması esnasında veya gündüz saatlerinde traverten yüzeylerinin ıslak olması traverten yüzeylerinin daha beyaz kalmasını sağlayacağı aşikardır.

KAYNAKLAR:

- Abdullah, M., Low, G. K. and Matthews, R. W., 1990.** Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide, *Journal of Physical Chemistry*, 94. 6820-6825
- Al-Rasheed, R., Cardin, D. J., (2003).** Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1, Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air-flow. *Aldrich. Chemosphere* 51:925-933.
- Al-Rasheed, R., Cardin, D. J., (2003).** Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 2 Effect of various photocatalytic materials. *Applied Catalysis a-General* 246:39-48.
- Angioi, S., Polati, S., Roz, M., Rinaudo, C., Gianotti, V., and Gennaro, M. C., 2005.** Sorption studies of chloroanilines on kaolinite and montmorillonite, *Environmental Pollution*, 134, 35-43.
- Augustynski, J. (1993).** The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂, *Electrochimica Acta*, 38 43.
- Bartschat, B. M, Cabaniss, S. E., Morel, F. M. M., (1992).** Oligoelectrolyte Model for Cation Binding by Humic Substances. *Environmental Science and Technology* 26:284- 294.
- Bekbolet, M., Ozkosemen, G., (1996).** A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid. *Water Science and Technology* 33:189-194.
- Bekbölet, M. ve Balcioğlu, I. 1996.** Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion. *Water Sci.Technol.* 34(9) 73-80.
- Bekbolet, M., Boyacioglu, Z., Ozkaraova, B., (1998).** The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters. *Water Science and Technology* 38:155-162.
- Bickley, R. I, Gonzalez-Carreno, T., Lees, J. S., Palmisano, R. L., Tilley, J. D., (1991).** A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry* 92:178-190.
- Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M., (2001).** Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77:102-116.

- Bhatkhande, D. S., Kamble S. P., Sawant, S. B., Pangarkar, V. G., (2004).** Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial UV light. *Chemical Engineering Journal*, 102:283-290.
- Blake, D. M., Maness, P. C., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Huang, J., (1999).** "Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells." *J. Separation y Purification Methods*, 28(1), pp. 1-50,.
- Blake, D. M., (2001).** Bibliography of Work on The Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. *In:National Renewable Energy Laboratory*, p 1-158.
- Blanco-Gálvez J., Fernández-Ibáñez P., Malato-Rodríguez S., (2007).** "Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent overview". *J. Solar Energy Engineering, Transactions ASME*, 129, 1-12.
- Burns, R. A., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Selzer V. H., Sutter L. L., Salman, S. R., (1999).** Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE. *Journal of Environmental Engineering*, 125:77-85.
- Byrne J. A., Eggins, B.R., Brown, N. M. D., McKinney, B. and Rouse, M.** Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water. *J. Membrane Science* 249 (205), 1-8.
- Chen, D., Ray, A. K., (2001).** Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science* 56:1561-1570.
- Chen, S. F., Liu Y. Z., (2007).** Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5): 1010-1017.
- Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T. I., Kile, D. E., (1986).** Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic-Acids. *Environmental Science and Technology* 20:502-508.
- Çetin, B., 1991:** Pamukkale Ölüyor mu? *Çevre ve İnsan Der.* s. 13, sy. 38-40.
- Daneshvar N., Salari D., Niaei A. G. and Rasouli Fard M. H., (2004).** Immobilization of TiO₂ on glass beds and photocatalytic degradation of Rhodamin B, Malachite green and Red 23 by Supported TiO₂ Under UV irradiation, *Proc. 14th Iranian Chemistry & Chemical Engineering Congress*, Tehran, Iran.
- Davydov, L., Reddy, E. P., France, P., Smirniotis, P. G., (2001).** Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO₂ powders. *Applied Catalysis B-Environmental* 32:95-105.
- Davor L., (2005).** "Solar photocatalysis—a possible step in drinking water treatment" *Energy* 30 1699–1710

- Demetrios E. Kritikos, Nikolaos P. Xekoukoulotakis 41 (2007).** Elefteria Psillakis, Dionissios Mantzavinos” Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation”, *Water Research* 2236 – 2246
- Dilsiz, C., Marques, J. M., Carreira, P. M. M., 2004,** The impact of hydrological changes on travertine deposits related to thermal springs in the Pamukkale area (SW Turkey), *Environmental Geology*, 45, 808–817.
- Ding , Z., Hu, X., Yu, Po L., Lu, Gao Q., Greenfield, Paul F., 2001.** Synthesis of Anatase TiO₂ Supported on Porous Solids by Chemical Vapor Deposition. *Catalysis Today* 68, 173–182.
- Eggins, B. R., Palmer, F. L. and Byrne, J. A. 1997.** Photocatalytic treatment of Humic substances in drinking water. *Water Res.* 31 (5):1223-1226.
- Erinç, S,- 1971:** *Jeomorfoloji II*, İ.Ü.Yay. No:1628
- Fox, M. A. and Dulay, M. T (1993).** Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93 341-357.
- Fukushima, M., Tatsumi, K., Morimoto, K., (2000).** Influence of iron(III) and humic acid on the photodegradation of pentachlorophenol., 19:1711-1716.
- Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D., (2006).** Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 80:99-106.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A, Clark, S. B., (1996).** Humic and Fulvic acids and Organic Colloidal Material in the Environment. In: Humic and fulvic acids : isolation, structure, and environmental role. Amer. *Chemical Soc.*, Washington, p 2-16.
- Ghorai, S., and Pant, K. K, (2004).** Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed, *Chemical Engineering Journal*, 98, 165-173.
- Gilbert E, von Hodenberg S., (2001).** Influence of aliphatic dicarboxylic acids on the photocatalytic elimination of naphthalene-1,5-disulfonic acid with titanium dioxide (Einfluss aliphatischer Dicarbonsäuren auf die fotokatalytische Elimination von Naphthalin-1,5-disulfonsäure mit Titandioxid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vom Wasser (in German).
- Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J. M., (2001).** Photocatalytic degradation pathway of Methylene blue in water. *Appl. Catal. B: Environmental* 31: 145-157.
- Hongbin, W., Dimir, X., (1998),** Photo-oxidation of humic acid in aqueous solution catalysed by a TiO₂ film. *Scientiae Circumstantiae* 18:161-166.
- Hsien, Y. H., Chang, C. F., Chen, Y. H., Cheng, S., (2001),** Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves. *Applied Catalysis B Environmental* 31:241-249.

- Hu C., Yu J. C., Hao Z., Wong P. K., (2003).** Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied Catalysis B:Environmental*, 46:35-47.
- Joanna, G., Maciej, H., Antoni, W. M., (2000).** Photocatalytic decomposition of oil in water *Water Research* 34:1638-1644.
- Karunakaran, C. and Senthilvelan (2005).** Photocatalysis with ZrO₂: oxidation of aniline, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 233 1-8
- Kashif, N. Ve Ouyang, F. (2008).** Parameters effects on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂, *Journal of Environmental Sciences*, 21(2009)527-533.
- Kato, H. and Kudo, A. (2002)** VISible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Co-doped with Antimony and Chromium, *Journal of Physical Chemistry: B*, 106 5029-5034.
- Kerc, A., Bekbolet, M., Saatci, A. M., (2003).** Effect of partial oxidation by ozonation on the photocatalytic degradation of humic acids. *International Journal of Photoenergy* 5:75- 80.
- Kiriakidou F., Kondarides D. I., Verykios X. E., (1999).** The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catal.Today*, 54: 119-130.
- Kruithof, J. C., Vandergaag, M. A., Vanderkooy, D., (1989).** Effect of Ozonation and Chlorination on Humic Substances in Water. *Acs Symposium Series* 219:663-680
- Lea J., Adesina A. A., (1998).**The photo-oxidation of sodium dodecyl sulfate in aerated aqueous TiO₂ suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 118: 111-122.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., (1993).** Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93:671-698.
- Linsebigler, L., Lu, G., Yates, J. T., (1995).** Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews*, 95 735-758.
- Lubkin, G. B., (1996),** Power Applications of High Temperature Superconductors, *Physics Today*, 49 48.
- MacCarthy, P., (2001).** The principles of humic substances. *Soil Science* 166:738-751.
- MacIntyre, W. G., Stauffer, T., B., and Antworth, C. P., (1991).** A comparison of sorption coefficients determined by batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material, *Geomicrobiology Journal* 29, 908-913.
- Markiewicz-Patkowska, J., Hursthouse, A., and Przybyla-Kij, H., (2005).** The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit, *Environment International*, 31, 513-521.

- Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Wake, H., (1985).** "Photoelectrochemical sterilization of microbilla-cells by semiconductor powders." *FEMS Microbiol. Lett.*, 29(1-2), 211, 1985.
- Meier, .J. R., Ringhand, H. P., Coleman, W. E., Schenck, K. M., Munch, J. W., Streicher, R. P., Kaylor, W. H., Kopfler, F. C., (1986).** Mutagenic by-Products from Chlorination of Humic-Acid. *Environmental Health Perspectives* 69:101-107.
- Michael, R. H, Scot, T. M., Wonyong, C., Detlef, W. B., (1995).** Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* 95:69-96.
- Mills, A., Davies, R. H., Worsley, D., (1993).** Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews* 22:417-425.
- Mills, A., Belghazi, A., Rodman, D., (1996).** Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis. *Water Research* 30:1973-1978.
- Mills, A., LeHunte, S., (1997).** An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A* 108:1-35.
- Minero, C., Pelizzetti, E., Sega, M., Friberg, S. E., Sjoblom, J., (1999).** The role of humic substances in the photocatalytic degradation of water contaminants. *Journal of Dispersion Science and Technology* 20:643-661.
- Minero, C., Maurino, V., Pelizzetti, E., (1997).** Photocatalytic transformations of hydrocarbons at the sea water/air interface under solar radiation. *Marine Chemistry* 58:361-372.
- Murray, C. A., and Parsons, S. A., (2007).** *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6:311-317, 10.1139/s06-071
- Murray, C. A., and Parsons, S. A., (2004).** Comparison of AOPs for the removal of natural organic matter: performance and economic assessment. *Water Sci. Technol.* 49(4):267-272.
- Mylonas, E. Papaconstantinou, (1994).** Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 92 261-267.
- Motheo, A.J., Pinhedo, L., (2000).** Electrochemical degradation of humic acid. *Science of The Total Environment* 256:67-76.
- Nagavani, A. V., Sumathi, V., Chandrika, V. and Muneendra Babu, A., (2001).** Effect of nitrogen and sulphur on yield and oil content of sesame (*Sesamum indicum* L.). *Journal of Oilseeds Research*. 18 (1) : 73-74.
- Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M. S. and Madras, G., (2004).** "Solar Photocatalytic Degradation of Dyes: High Activity of Combustion Synthesized Nano TiO₂ ", *Appl. Catal. B Env.*, 48, 83-93, 2004.
- Neiland, J. B., (1982).** *Ann. Rev. Microbiol.* 36, 285,
- Nick, S., Angela, S., (1999).** Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol. *Pure and Applied Chemistry* 71:303-320.

- Nikolaou, A. D., Lekkas, T. D., (2001).** The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: A review. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 29:63-77.
- Pelizzetti, E., Ollis D. F., and Serpone, N. (1989).** Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, (Edited by Serpone N. and E. Pelizzetti) *Wiley Interscience*, New York, pp.603-637.
- Pentecost, A., Bayarı, S., and Yeşertener, C., (1997).** Phototrophic Microorganisms of the Pamukkale Travertine, Turkey: Their distribution and influence on travertine Deposition, *Geomicrobiology Journal*, 14, 269-283.
- Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M., (2002).** Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere* 48:1047-1060.
- Rao, M. V., Rajeshwar, K., Verneker, V. R. P., (1980).** Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 84 1987-1991 Dubow.
- Rajeshwar, K., Peter, L. M., Fujishima, A., Meissner, D. And Tomkiewicz, M., (1997).** Photoelectrochemistry, *the Electrochemical Society Publisher Press*, Pennington, NJ.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., Malcolm, R. L., (1990).** Chlorination of Humic Materials - by-Product Formation and Chemical Interpretations. *Environmental Science and Technology* 24:1655-1664.
- Reutergardh, L. B. and Iangphasuk, M. (1997).** Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis, *Chemospher*, 35(3) 585-596.
- Rincon A. G. & Pulgarin C. (2003).** Photocatalytical inactivation of E. coli: Effect of (continuous/intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B:Environmental* 44: 263-284.
- Rizzo, L., Koch, J., Belgiorno V., ve Anderson, M.A., (2005).** "Removal Of Methylene Blue in a Photocatalytic Reaktor Using Polymethylmethacrylate Supported TiO₂ Film"
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone, N., (1991).** Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology* 25:1522-1529.
- Özkul, M., Varol, B., ve Alçıçek, M. C., (2002).** Denizli Travertenlerinin petrografik özellikleri ve depolanma ortamları, *MTA Dergisi*, 125, 13-29.
- Sayıkan, F. (2007)** "Nano-Tio2 Fotokatalizör Sentezi Ve Fotokatalitikaktivitesinin Belirlenmesi" *Doktora Tezi*, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Schmitt-Kopplin, P., Hertkorn, N., Kettrup, A., (1998).** Structural changes in a dissolved soil humic acid during photochemical degradation processes under O₂ and N₂ atmosphere. *Environmental Science and Technology* 32:2531-2541.

- Shephard, G. S., Stockenstrom, S., de Villiers, D., Engelbrecht, W. J., Wessels, G. F. S., (2002).** Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. *Water Research* 36:140-146.
- Shin, H. S., Rhee, S. W., Lee, B. H., Moon, C. H., (1996).** Metal binding sites and partial structures of soil fulvic and humic acids compared: Aided by Eu(III) luminescence spectroscopy and DEPT/QUAT C-13 NMR pulse techniques. *Organic Geochemistry* 24:523-529.
- Sivakumar T, Shanthi K, (2001).** *Indian J Environ Prot*, 2 (2001) 101.
- Srinivasan C., & Somasundaram N. (2003).** Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO₂. *Current Science*, Volume 85 Number 10: 1431-1438
- Sun, B. and Smirniotis, P. G. (2003)** "Interaction of Anatase and Rutile TiO₂ Particles in Aqueous Photooxidation", *Catalysis Today*, Vol. 88, 49-59.
- Şimşek, Ş. Günay, G., Elhatip,H., and Ekmekçi, M., (2000).** Environmental protection of geothermal waters and travertines at Pamukkale, Turkey, *Geothermics*, 29, 557-572.
- Tanaka, S., Oba, K., Fukushima, M., Nakayasu, K., Hasebe, K., (1997).** Water solubility enhancement of pyrene in the presence of humic substances. *Analytica Chimica Acta* 337:351-357.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L., (1981).** Preparation isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology* 15:463-466.
- UKAM, (1994).** Pamukkale (Hierapolis) Koruma Amaçlı İmar Planında Öngörülen Travertenlerin Korunması ve Geliştirilmesi İle İlgili Bilimsel-Teknik Araştırmalar ve Müşavirlik Hizmetleri Projesi-I, Beytepe-Ankara, 124s.
- UKAM, (1995).** Pamukkale (Hierapolis) Koruma Amaçlı İmar Planında Öngörülen Travertenlerin Korunması ve Geliştirilmesi İle İlgili Bilimsel-Teknik Araştırmalar ve Müşavirlik Hizmetleri Projesi-II, Beytepe-Ankara,84s.
- UKAM, (1996).** Pamukkale (Hierapolis) Koruma Amaçlı İmar Planında Öngörülen Travertenlerin Korunması ve Geliştirilmesi İle İlgili Bilimsel-Teknik Araştırmalar ve Müşavirlik Hizmetleri Projesi-III, Beytepe-Ankara, 104s.
- Url-1** <http://www.pamukkale.org.tr/tr/default.asp?sayfa=saglik> alındığı tarih 28.03.2011
- Url-2** <http://gidamuhendisi.tripod.com/MADENSUYU.HTM> alındığı tarih 27.07.2011
- Url-3** <http://pau.edu.tr/jeoloji/sayfa3725.aspx> alındığı tarih 27.07.2011
- Vinodgopal, K., Kamat, P. V., . (1992).** *J. Phys. Chem*, 96, 5053.
- Yalçınlar, İ., (1976).** *Türkiye Jeolojisine Giriş*. İ.Ü. Ed. Fak. Yay. No: 2089.

- Ye, Q., Liu, P. Y., Tang, Z. F., Zhai, L., (2007)** Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 81 627-631.
- Zainal, Z., Lee, C. Y., Hussein M. Z., Kassim A. Yusof N. A., (2005)** Effect of supporting electrolytes in electrochemically-assisted photodegradation of an azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 172: 316-321.
- Zioli, R.L, Jardim, W.F., (2002)**, Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude oil. *Environmental Science and Technology*.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Yunus AYVACI
Doğum Yeri ve Tarihi: Konya-08.10.1982
Adres: Irlıganlı Toki Evleri K-5 Blok Daire:2 Denizli
Lisans Üniversitesi: Çukurova Üniversitesi
Yayın Listesi: -

