

REACTIVE RED 195 BOYARMADDESİNİN TIO₂/UV-C PROSESİ KULLANILARAK FOTOKATALİTİK RENK GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Veyis SELEN^{1*}, Arzu TANYILDIZI², Gülbeyi DURSUN²

¹ Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü, 23279-Elazığ, Turkey

² Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 23279-Elazığ, Turkey

Geliş tarihi: 01.02.2018 Kabul tarihi: 13.02.2018

ÖZET

Bu çalışmada, mono-azo bir boyarmadde olan C.I. Reactive Red 195 (RR195) boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden giderimi, kesikli olarak işletilen hava beslemeli fotokatalitik reaktörde titanyum (IV) oksit (TiO₂) fotokatalizörü ve UV-C (254 nm) lamba varlığında araştırılmıştır. RR195 boyarmaddesinin renk giderimi üzerine TiO₂ konsantrasyonu (0-4 g/L), UV-C lamba gücü (0-90 W), hava besleme hızı (0-6 L/dk), başlangıç RR195 boyarmadde konsantrasyonu (50-150 mg/L), başlangıç RR195 çözeltisi pH'ı (4-8) ve karıştırma hızı (500-1500 rpm) gibi önemli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Optimum şartlarda (100 mg/L RR195, 3 g/L TiO₂, 90 W UV-C lamba gücü, 4 L/dk hava besleme hızı, pH_b 5.2 ve 1000 rpm karıştırma hızı) 210. dakikada % 83.6'lık bir renk giderim verimine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlardan RR195 boyarmaddesi renk gideriminin reaksiyon süresinden, fotokatalizör konsantrasyonundan, UV-C lamba gücünden, hava besleme hızından, başlangıç boyarmadde konsantrasyonundan ve karıştırma hızından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır. Fotokatalizör konsantrasyonun ortamda daha fazla artışı ile UV-C ışık kaynağından gelen ışınların geçirgenliğinin azalmasına bağlı olarak daha iç bölgelerdeki fotokatalizörle buluşamaması sonucunda OH• radikallerinin azaldığı bu sebeple de renk giderim veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonundaki artış ile renk gideriminin düştüğü, UV-C lamba gücü, hava besleme hızı ve karıştırma hızının (1000 rpm'e kadar) artışıyla da renk gideriminin arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: C.I. Reactive Red 195, Fotokatalitik Reaktör, Heterojen Fotokatalitik Degradasyon, TiO₂, UV-C.

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC COLOR REMOVAL OF REACTIVE RED 195 USING TIO₂/UV-C PROCESS

ABSTRACT

In this study, photo degradation of mono-azo Reactive Red 195 was studied using TiO₂ catalyst with the UV-C (200-280 nm) irradiation in the air feed batch photocatalytic reactor. The effect of catalyst loading (0-4 g/L), UV-C lamp power (0-90 W), air feed rate (0-6 L/min), pH of solution, mixing rate and concentration of initial dye (50-150 mg/L) was studied and determined the values of optimum color removal yield. The optimum conditions for the degradation of the RR 195 dye in order to remove 83.4% color in the duration of 210 minutes was the concentration 100 mg/L dye, catalyst concentration 3 g/L, UV-C lamp power 90 W, air feed rate 6 L/min and the mixing rate 1000 rpm. The results show that the decolorization of dye was affected by the parameters of catalyst loading, initial dye concentration, UV-C light irradiation time, air feed rate, mixing rate and reaction time. The further increase of catalyst loading was presumably decrease light penetration, which decrease OH• radical generation decreasing color removal. It has been determined that the increase in initial dye concentration to

* e-posta: vselen@firat.edu.tr

decrease of color removal, UV-C lamp power, air feed rate and mixing speed have also been found increase by increasing color removal.

Keywords: C.I. Reactive Red 195, Heterogeneous Photocatalytic Degradation, Photocatalytic Reactor, TiO₂, UV-C.

1. Giriş

Son yıllarda, endüstrileşmenin bir sonucu olarak giderek artan çevre kirliliği, günümüzde artık sosyal bir sorun olmaktan çıkmış insan ve canlı sağlığını olumsuz yönde etkileyen ciddi bir sorun haline gelmiştir [1]. Özellikle sentetik orjinli organik boyarmaddeler, atık sulardaki en büyük kirlenici unsurlarından birini oluşturmaktadır ve atık sulardaki bu boyarmaddelerin çoğu, çeşitli boyama ve apre prosesleri için geniş bir yardımcı kimyasal madde grubu ile birlikte kullanılan tekstil endüstrilerinden kaynaklanmaktadır [2]. Boyama amaçlı kullanılan 10,000 farklı boyarmadde ve pigment arasında azo boyarmaddeleri, tekstil endüstrisinde kullanılan tüm boyarmaddelerin %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır. Azo boyarmaddeleri azot-azot çift bağları (-N=N-) içermekte ve bu özellik uygulanan kumaşa yüksek oranda fotolitik kararlılık kazandırmaktadır. Ancak, boyama verimi %60 ile %90 arasında değiştiği için, boyama işleminden sonra kullanılan boyarmaddelerin kalan miktarı boyama banyosu içerisinde kalmaktadır [3]. Tekstil endüstrisinin en büyük sorunlarından birisi olan boyama banyosu içerisinde kalan atık boyarmaddelerin yaklaşık %15'lik kısmının alıcı ortamlara verildiği bilinmektedir [4]. Doğal su kaynaklarının sabit olması, organik esaslı atıkların olumsuz etkileri ve doğadaki bozunum süreçlerinin çok uzun olması sebebiyle çeşitli faaliyetler neticesinde açığa çıkan atıkların bertarafı ve zararsız bileşenlere dönüştürülmesi önemlidir [5]. Boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında koagülasyon [6], adsorpsiyon [7] ve membran filtrasyonu [8] işlemleri gibi prosesler bulunmaktadır. Bu işlemler atık sulardaki kirliliğe neden olan organik esaslı bileşikler ortadan kaldırmak yerine atık sulardaki kirlenici unsurları bir fazdan başka bir faza aktarımını sağlayarak arıtma çamurunun içerisinde daha konsantre bir hale getirebilir [9]. Bu nedenle alternatif arıtım yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Son yıllarda, İleri Oksidasyon Prosesleri'nden bir tanesi olan Heterojen Fotokatalitik Degradasyon Yöntemi (HFDY) sulu ortamda organik kirlenicilerin bozundurulması için umut verici bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. HFDY'nde ultraviyole (UV) ışığına maruz bırakıldığında uyarılan ve hidroksil radikalleri (OH•) üreten yarı iletken fotokatalizörler (titanium dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO) gibi) kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajı, çok çeşitli toksik organik bileşiklerin kolaylıkla degradasyonuna uygun oluşundan kaynaklanmaktadır. OH• radikalleri, herhangi bir organik kirleniciye özgü olmaksızın suda çözünebilen organik kirlenicilerin oksidasyonunu gerçekleştirerek CO₂ ve H₂O gibi zararsız bileşenlere dönüşümünü sağlamaktadır [10].

TiO₂, yüksek fotokatalitik etkinlik, çözünmezlik, pH kararlılığı, yüksek fotokimyasal ve kimyasal kararlılık ve redoks etkinliği gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması yanında, biyolojik ve kimyasal açıdan inert, ekonomik, çevre dostu ve güneş veya yapay ışıkla kolayca etkinleştirilebilir oluşu nedeniyle de fotokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [11]. Ayrıca geniş band enerjisi (3.2 eV) sayesinde 385 nm'ye kadar dalga boylu UV ışını ile kolaylıkla etkinleştirilebilmektedir [12]. Yarı iletken metal oksit fotokatalizörler, elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini içeren iletkenlik bandından (CB) meydana gelmektedir. Bu bağlamda, TiO₂ parçacıkları uygun bir ışık kaynağı ile aydınlatıldığında bozunma reaksiyonlarını başlatabilecek olan elektron-boşluk çiftleri oluşmaktadır [13]. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletkenlik bandı elektronları ise indirgeyici olarak etki göstermektedir [14].

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi kaynaklı atık sulara yaygın olarak bulunan C.I. Reactive Red 195 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden fotokatalitik degradasyon ile giderimi TiO₂/UV-C prosesi kullanılarak incelenmiştir. Fotokatalitik degradasyon verimi üzerine, fotokatalizör konsantrasyonu, UV-C lamba gücü, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, hava besleme hızı, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Materyal

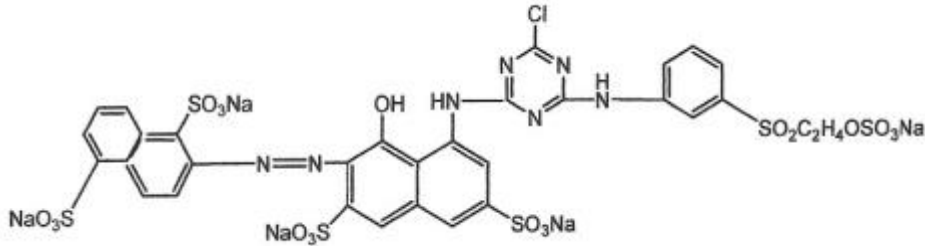
TiO₂ (tityum (IV) oksit; Cas. No: 13463-67-7) (Tablo 1) Merck (Almanya)'den ve C.I. Reactive Red 195 (RR195) (Tablo 2, Şekil 1) Pisa Tekstil A.Ş.'den temin edilmiştir ve saflaştırma yapılmaksızın gerçekleştirilen deneylerde kullanılmıştır. RR195 boyarmadde çözeltileri distile su ile hazırlanan stok çözeltiden (1000 mg/L) uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 1. TiO₂ fotokatalizörünün fiziksel özellikleri.

Saflık, %	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kütle Yoğunluğu (kg/m ³)	Yüzey Alanı (m ² /g)
> 99	79.9	850	10.7

Çizelge 2. C.I. Reactive Red 195 (RR195) boyarmaddesinin özellikleri.

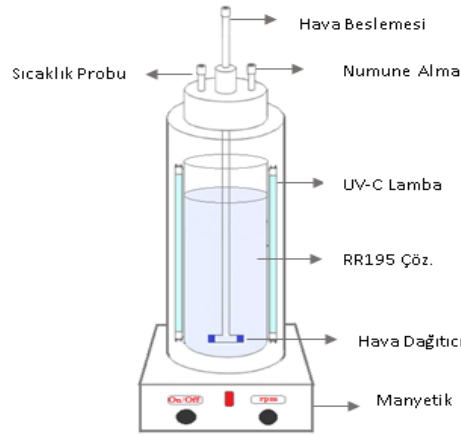
Boyarmadde	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max} .
C.I. Reactive Red 195	C ₃₁ H ₁₉ ClN ₇ Na ₅ O ₁₉ S ₆	1136.3	540



Şekil 1. RR195 boyarmaddesinin kimyasal yapısı [15].

2.2. Fotokatalitik Reaktör

Fotokatalitik degradasyon deneyleri için fotokatalitik reaktör sistemi olarak boyu 55 cm (çalışma hacmi yüksekliği 45 cm ve çalışma hacmi 1.5 L) ve iç çapı 4.6 cm olan kuvars cam malzemeden yapılan kolon kullanılmıştır. Kolon etrafına UV ışık kaynağı olarak 6 adet UV-C lamba (254 nm, Philips, 15 W) yerleştirilmiştir. Hava, sisteme akış ölçer aracılığıyla akış hızı ayarlanarak bir gaz dağıtıcısı yardımıyla verilmekte ve fotokatalitik reaktör içerisindeki sıcaklık değişimi fotokatalitik reaktörün üst kısmından çözelti içerisine daldırılan bir ısı çift yardımıyla gözlenmiştir. Ayrıca fotokatalitik reaktörün üst kısmında belirli aralıklarla numune almak için bir numune alma portu bulunmaktadır. Çalışmalar sırasında fotokatalitik reaktör sıcaklığını sabit tutmak için, fotokatalitik reaktör etrafına yerleştirilen fanlar ve dış ceket etrafına sarılan soğutma serpantini kullanılmıştır. Fotokatalitik reaktör sistemi manyetik karıştırıcı (Pyro-Magnestir) üzerine yerleştirilmiştir ve 30x6 mm ölçülerinde teflon kaplı manyetik balık ile karıştırılarak sürekli bir karıştırma sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan fotoreaktör sistemi Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Fotokatalitik reaktörün şematik gösterimi.

2.3. Deneysel Çalışma

RR195 boyarmaddesinin renk giderim verimine, TiO₂ konsantrasyonu (0-4 g/L), UV-C lamba gücü (0-90 W), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (50-150 mg/L), hava akış hızı (0-6 L/dk), çözelti başlangıç pH (4-8)'ı ve karıştırma hızı (500-1500 rpm)'nin etkileri araştırılmıştır. Fotokatalitik renk giderimi sırasında belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde, TiO₂ fotokatalizörü 14800 rpm'de 5 dk süre ile santrifüjleme (Thermo CL21) sonunda ayrıldıktan sonra sıvı kısımda kalan RR195 boyarmaddesinin konsantrasyonu spektrofotometrik (Shimadzu UV/vis 1800) olarak 540 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Optimum şartlar altında 210. dk'daki ve başlangıçtaki numunelerin toplam organik karbon içeriği Shimadzu TOC-L cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Herhangi bir andaki boyarmadde konsantrasyonu ve degradasyon verimi sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_t = \frac{\text{Absorbans}_{(OD540)}}{0.0129} \times \text{Seyreltme Oranı} \quad (1)$$

$$\text{Renk Giderim Verimi, \%} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Bu eşitliklerde; C₀, başlangıç RR195 konsantrasyonunu (mg/L); C_t, herhangi bir t anındaki RR195 konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

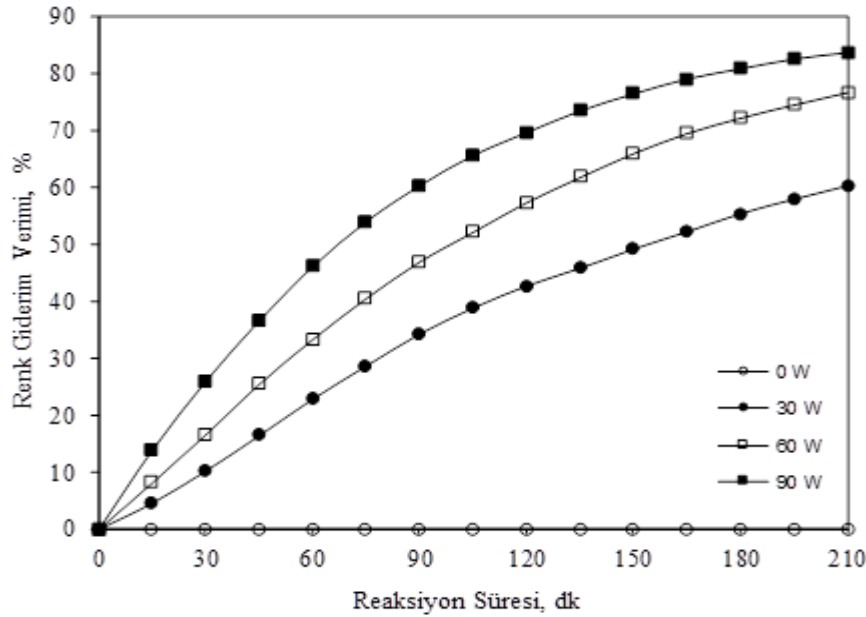
3.1. TiO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Heterojen fotokatalitik degradasyon ile RR195 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden renk giderim verimi üzerine TiO₂ konsantrasyonunun etkisi, farklı TiO₂ konsantrasyonlarında (0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ve 4.0 g/L), 100 mg/L konsantrasyonundaki ve doğal çözelti pH (pH_b=5.2)'ndeki RR195 çözeltilerinin 210 dakika süre ile 90 W gücünde UV-C lamba altında, 6 L/dk hava besleme hızında, 1000 rpm sabit karıştırma hızında ve 20 oC sabit sıcaklıkta işletilen fotokatalitik reaktörde incelenmiştir. Ortamdaki TiO₂ konsantrasyonunun artışına paralel olarak renk giderim verimi 3.0 g/L TiO₂ konsantrasyonuna kadar artmış ve daha yüksek TiO₂ konsantrasyonlarında ise kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Ortamda TiO₂ bulunmadığı durum için herhangi bir renk giderimi

gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Optimum fotokatalizör konsantrasyonuna kadar katalizör miktarındaki küçük bir artış bile boyarmaddenin degradasyon veriminde belirgin bir artışa sebep olmaktadır. Bu durum, süspansiyona nüfuz eden UV ışınının fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgelere absorplanan fotonlarının artışıyla birlikte üretilen OH• radikallerinin miktarındaki artış ile açıklanabilir. Dolayısıyla fotokatalizör konsantrasyonu arttıkça toplam aktif yüzey alanı ve degradasyon verimi de artacaktır. Ancak, optimum fotokatalizör konsantrasyonunun üstündeki değerlerde süspansiyonda daha yoğun olan fotokatalizör partiküllerinin sebep olduğu türbidite sonucu UV ışın geçirgenliği azalacak ve bunun sonucu olarak degradasyon veriminde bir düşüş gözlemlenecektir [16-18].

3.2. UV-C Lamba Gücünün Etkisi

RR195 boyarmaddesinin TiO₂/UV-C heterojen fotokatalitik degradasyon prosesi ile renk giderim verimi üzerine UV-C lamba gücünün etkisi, 100 mg/L konsantrasyonundaki ve doğal çözelti başlangıç pH (pH₀=5.2)'ndaki RR195 boyarmadde çözeltilerinin, 3 g/L TiO₂ konsantrasyonunda, 6 L/dk hava besleme hızında, 1000 rpm sabit karıştırma hızında ve 20 °C sabit sıcaklıktaki reaksiyon şartlarında 0.0, 30, 60 ve 90 W arasında değişen UV-C lamba gücü 210 dakika süre incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. UV-C lamba gücünün fotokatalitik renk giderim verimi üzerine oldukça etkin olduğu Şekil 4'ten görülmektedir. UV-C ışık yoğunluğu artışına paralel olarak renk giderim verimi artmaktadır. Bunun sebebi olarak literatürde yapılan çalışmalarda, ışık yoğunluğunun artmasıyla birlikte fotokatalizör tarafından absorbe edilen foton miktarının da artacağı ve bunun sonucu olarak elektron boşluk çiftlerinin üretimini kolaylaştırarak fotokatalitik reaktörde OH• radikallerinin artışına sebep olmasıyla daha etkin bir giderim verimine ulaşılabileceği belirtilmektedir [19-22].

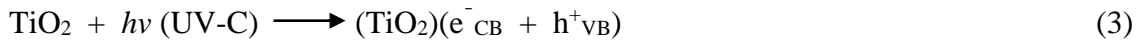


Şekil 4. UV-C lamba gücünün RR195 boyarmaddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 1500 ml 100 mg/L RR195; TiO₂ Konsantrasyonu: 3 g/L; Hava Besleme Hızı: 6 L/dk; Karıştırma Hızı: 1000 rpm; pH₀: 5.2; Sıcaklık: 20 °C).

3.3. Hava Besleme Hızının Etkisi

Hava besleme hızının renk giderim verimine etkisi, 0.0, 2.0, 4.0 ve 6.0 L/dk hava besleme hızlarında 100 mg/L konsantrasyonunda RR195 ve doğal çözelti başlangıç pH (pH₀=5.2)'nda RR195

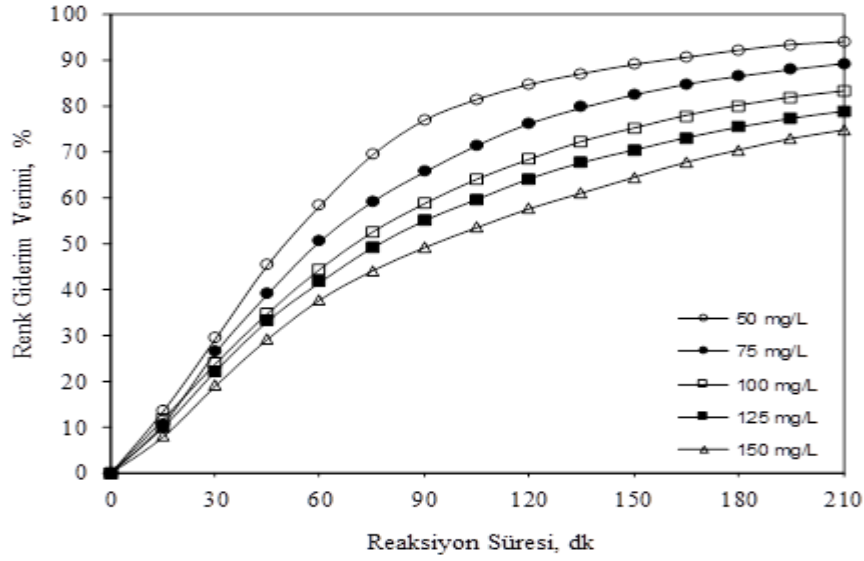
çözeltisi, 3 g/L konsantrasyonunda TiO₂, 90 W UV-C lamba gücünde, 1000 rpm karıştırma hızında ve 20 oC’de işletilen fotokatalitik reaktörde incelenmiştir. Fotokatalitik degradasyon ile renk gideriminde hava beslemesinin bulunmadığı durumda renk giderim veriminin hava besleme yapılan diğer durumlara nazaran daha düşük olduğu ve fotokatalitik reaktöre yapılan hava besleme hızındaki artışa paralel olarak renk giderim veriminin arttığı Şekil 5’ten görülmektedir. Bu aşamadan sonra gerçekleştirilen deneylerde hava besleme hızı 4 L/dk olarak alınmıştır. Fotokatalitik reaktöre yapılan hava beslemesinin renk giderim verimi üzerine etkisini üç şekilde açıklamak mümkündür. Birincisi, fotokatalitik reaktöre beslenen hava, UV-C fotonlarının boyarmadde çözeltisi içerisindeki geçirgenliğini ve TiO₂ ile olan etkileşimini arttırmaktadır. İkincisi, hava beslemesi heterojen bir formda olan fotokatalitik reaktör içerisindeki ortamın homojenliği arttırarak karıştırma verimliliğini yükseltmektedir. Üçüncüsü, beslenen hava miktarındaki artış fotokatalitik reaktör içerisindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu arttırmaktadır [3, 23]. Bu durum, fotokatalizör ile UV-C fotonlarının etkileşimi sonucu oluşan elektron boşluk çiftlerinin tekrar birleşmesinin önüne geçerek OH• radikallerinin dolayısıyla da renk gideriminin artışına neden olmaktadır. Fotokatalitik reaktörde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki eşitliklere göre olduğu varsayılmaktadır [24, 25].



Burada verilen reaksiyon mekanizmalarından, OH• radikallerinin üretimine oksijenin etkisi görülmektedir.

3.4. Başlangıç RR195 Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu fotokatalitik reaktörde renk giderim verimini etkileyen faktörlerden biridir. RR195 boyarmaddesinin konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L konsantrasyonlarında ve doğal çözelti başlangıç pH (pH_b=5.2)’nda boyarmadde çözeltileri kullanılarak, 3 g/L konsantrasyonunda TiO₂, 90 W UV-C lamba gücünde, 4 L/dk hava besleme hızında, 1000 rpm karıştırma hızında ve 20 °C’de işletilen fotokatalitik reaktörde incelenmiştir. Her boyarmadde konsantrasyonu için zamana bağlı renk giderim verimleri Şekil 6’da gösterilmektedir. Şekil 6’da görüldüğü gibi boyarmadde konsantrasyonu artışına ters orantılı olarak zamana bağlı renk giderim verimi azalmıştır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça UV-C ışık kaynağından çıkan fotonların TiO₂ yüzeyinden daha ziyade boyarmadde molekülleri tarafından absorplanması katalitik verimin düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 6. Başlangıç RR195 boyarmadde konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 1500 ml RR195; TiO₂ Konsantrasyonu: 3 g/L; UV-C Lamba Gücü: 90 W; Hava Besleme Hızı: 4 L/dk; Karıştırma Hızı: 1000 rpm; pH_b: 5.2; Sıcaklık: 20 °C).

Sonuç olarak, az sayıda fotonun TiO₂ yüzeyine ulaşarak absorplanmasıyla, fotokatalitik reaktörde hidroksil radikalleri üretimi azalmakta ve renk giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır [26, 27].

3.5. Başlangıç pH'nın Etkisi

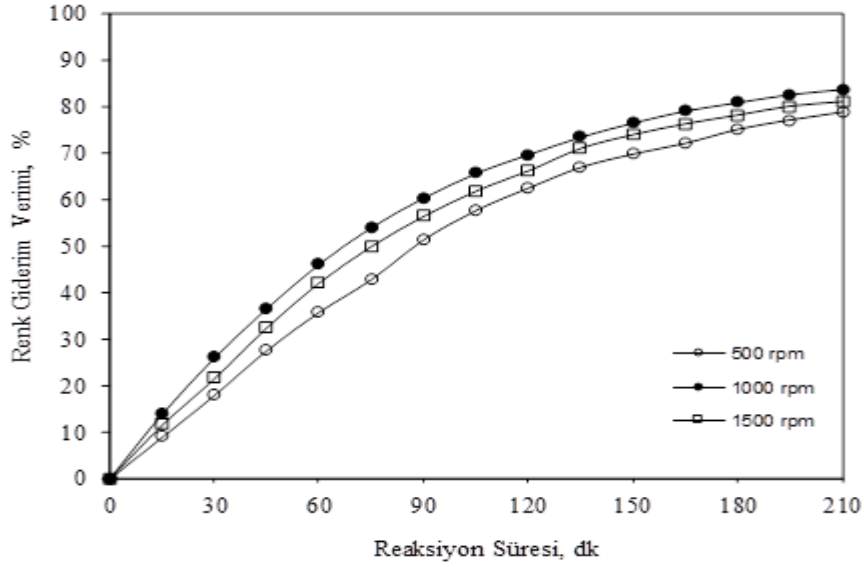
RR195 boyarmaddesinin TiO₂/UV-C prosesi kullanılarak renk giderim verimi üzerine başlangıç çözelti pH'sının etkisi, farklı başlangıç pH'larındaki (4.0, 5.2, 6.0 ve 8.0) 100 mg/L RR195 boyarmadde çözeltileri kullanılarak, 3 g/L konsantrasyonunda TiO₂, 90 W UV-C lamba gücünde, 4 L/dk hava besleme hızında, 1000 rpm karıştırma hızında ve 20 oC'de işletilen fotokatalitik reaktörde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den de görüldüğü gibi başlangıç pH değeri 4.0 olduğu durumda RR195 boyarmaddesinin katalizör yüzeyine azda olsa adsorplandığından bahsedilebilir. Bu durum renk giderim verimini arttıracakı düşünülse de TiO₂ yüzeyindeki aktif bölgelerin boyarmadde molekülleri ile kaplanması sonucu UV-C ışık kaynağından gelen fotonların fotokatalizör ile buluşmasını önlediğinden daha yüksek pH değerlerinde (5.2, 6.0 ve 8.0) fotokatalizör yüzeyine RR195 boyarmadde adsorpsiyonu olmamasına rağmen zamanla renk giderim verimlerinde bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde [28, 29].

3.6. Karıştırma Hızının Etkisi

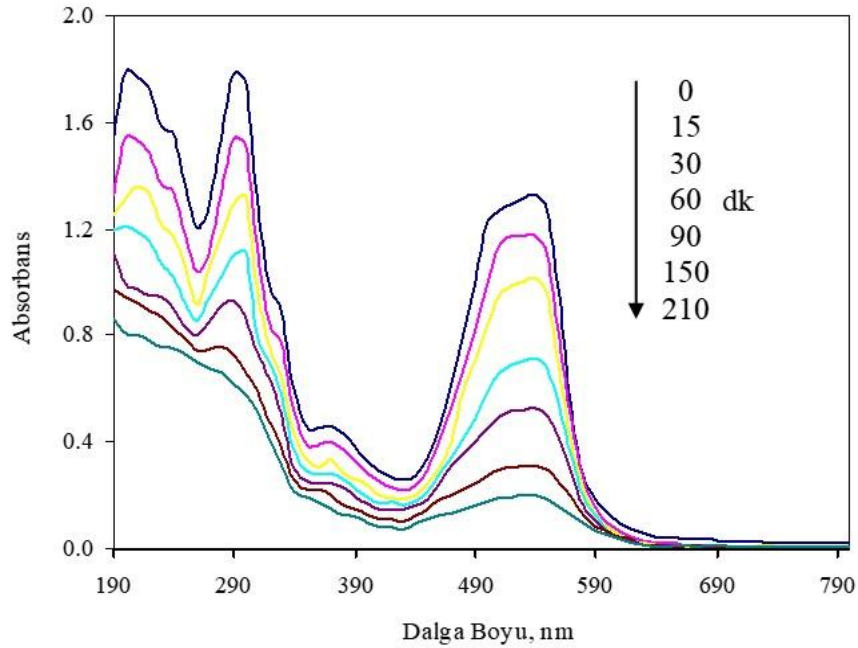
Fotokatalitik reaktör içerisindeki heterojen yapıdaki fotokatalizör ve boyarmadde çözeltisi süspansiyonunun karıştırma etkinliğinin renk giderim verimine etkisi, 3 farklı karıştırma hızında (500, 1000 ve 1500 rpm), 100 mg/L konsantrasyonunda (pH_b: 5.2) RR195 çözeltisi, 3 g/L konsantrasyonunda TiO₂, 90 W UV-C lamba gücünde, 4 L/dk hava besleme hızında ve 20 oC'de işletilen fotokatalitik reaktörde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. Düşük karıştırma hızı olan 500 rpm değerinde fotokatalizörün boyarmadde çözeltisi içerisinde yeteri kadar dağıtılamadığı, buna karşın daha yüksek karıştırma hızı olan 1500 rpm değerinde ise fotokatalitik reaktör içerisinde yüksek karıştırma hızı nedeniyle ölü bölgeler oluştuğu düşünüldüğünden, renk giderim veriminin 1000 rpm karıştırma hızındaki verimden daha düşük değerlerde olduğu gözlenmektedir.

RR195'in fotokatalitik reaktörde TiO₂ ve UV-C ışık kaynağı varlığında renk gideriminin incelendiği deneylerden elde edilen optimum reaksiyon koşullarında (100 mg/L RR195, 3 g/L TiO₂, 90

W UV-C lamba gücü, 4 L/dk hava besleme hızı ve 1000 rpm karıştırma hızı) deney başlangıcından 210. dakikaya kadar belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin 190-800 nm aralığındaki dalga boyu taraması ile yapılan spektrofotometrik değerlendirmesi absorbands arasındaki ilişki Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 8. Karıştırma hızının fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 1500 ml 100 mg/L RR195; TiO₂ Konsantrasyonu: 3 g/L; UV-C Lamba Gücü: 90 W; Hava Besleme Hızı: 4 L/dk; pH_b: 5.2; Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 9. RR195'in fotokatalitik renk giderim veriminin incelendiği deneylerde farklı zaman aralıklarında alınan numunelerin spektrofotometrik olarak değerlendirilmesi (Şartlar: 1500 ml 100 mg/L RR195; TiO₂ Konsantrasyonu: 3 g/L; UV-C Lamba Gücü: 90 W; Hava Besleme Hızı: 4 L/dk; Karıştırma Hızı: 1000 rpm; pH_b: 5.2; Sıcaklık: 20 °C).

4. Sonuç

Bu çalışma sonucunda tasarımı tarafımız tarafından gerçekleştirilen fotokatalitik reaktörde TiO₂/UV-C prosesi ile RR195 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden renk giderim verimi üzerine çeşitli parametrelerin etkileri belirlenmiştir. RR195 boyarmaddesinin renk giderimi üzerine, TiO₂ konsantrasyonunun, UV-C lamba gücünün, fotokatalitik reaktöre yapılan hava besleme hızının, başlangıç RR195 konsantrasyonunun ve karıştırma hızının etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. pH'ın ise incelenen aralıkta renk giderim verimi üzerine etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Optimum TiO₂ konsantrasyonu 100 mg/L RR195 içeren fotokatalitik reaktörde 3 g/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç boyarmadde miktarının artmasının renk giderim verimini düşürdüğü, UV-C lamba gücünün, hava besleme hızının ve karıştırma hızının artmasının renk giderim verimini arttığı ortaya konulmuştur. Optimum koşullarda 210. dakikada % 83.6'lık bir renk giderim verimine ve % 71.3'lük bir toplam organik karbon giderim verimine ulaşılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmanın, tekstil endüstrisinde büyük bir sorun olan renkli atık suların arıtılmasında uygulanacak olan heterojen fotokatalitik degradasyon yöntemleri için bir birikim oluşturacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF.15.36 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Larbi T, Amara MA, Ouni B, Amlouk M. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye under UV-sunlight irradiation by cesium doped chromium oxide thin films. *Materials Research Bulletin* 2017;95:152-162.
- [2] Liu YM, Hua L, Li SQ. Photocatalytic degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by TiO₂/UV process. *Desalination* 2010;258:48-53.
- [3] Tang C, Chen V. The photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research* 2004;38:2775-2781.
- [4] Garcia JC, Oliveira U, Silva AEC, Oliveira CC, Nozaki J, de Souza NE. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials* 2007;147:105-110.
- [5] Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry* 2005;40:997-1026.
- [6] Li HY, Liu SY, Zhao JH, Feng N. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2016;494:222-227.
- [7] Fabryanty R, Valencia C, Soetaredjo FE, Putro JN, Santoso SP, Kurniawan A, Ju YH, Ismadji S. Removal of Crystal Violet dye by adsorption using bentonite - alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017;5:5677-5687.
- [8] Harruddin N, Othman N, Sin ALE, Sulaiman RNR. Selective removal and recovery of Black B reactive dye from simulated textile wastewater using the supported liquid membrane process. *Environmental Technology* 2015;36:271-280.
- [9] Moradi M, Ghanbari F, Manshouri M, Angali KA. Photocatalytic degradation of azo dye using nano-ZrO₂/UV/Persulfate: Response surface modeling and optimization. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2016;33:539-546.
- [10] Osarumwense JO, Amenaghawon NA, Aisien FA. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenol in aqueous suspension of periwinkle shell ash catalyst in the presence of UV from sunlight. *Journal of Engineering Science and Technology* 2015;10:1525-1539.

- [11] Nikazar M, Gholivand K, Mahanpoor K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination* 2008;219:293-300.
- [12] Rashidi S, Nikazar M, Yazdi AV, Fazaeli R. Optimized photocatalytic degradation of Reactive Blue 2 by TiO₂/UV process. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 2014;49:452-462.
- [13] Khataee AR, Pons MN, Zahraa O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials* 2009;168:451-457.
- [14] Turchi CS, Ollis DF. Photocatalytic degradation of organic-water contaminants - mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis* 1990;122:178-192.
- [15] Dursun AY, Tepe O. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2011;194:303-311.
- [16] Karaoglu MH, Ugurlu M. Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. *Journal of Hazardous Materials* 2010;174:864-871.
- [17] Rauf MA, Meetani MA, Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination* 2011;276:13-27.
- [18] Kalantary RR, Shahamat YD, Farzadkia M, Esrafilı A, Asgharnia H. Photocatalytic degradation and mineralization of diazinon in aqueous solution using nano-TiO₂(Degussa, P25): kinetic and statistical analysis. *Desalination and Water Treatment* 2015;55:555-563.
- [19] Zhou SH, Ray AK. Kinetic studies for photocatalytic degradation of eosin B on a thin film of titanium dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003;42:6020-6033.
- [20] Garcia JC, Takashima K. Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 2003;155:215-222.
- [21] Jafarzadeh NK, Sharifnia S, Hosseini SN, Rahimpour F. Statistical optimization of process conditions for photocatalytic degradation of phenol with immobilization of nano TiO₂ on perlite granules. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2011;28:531-538.
- [22] Zhang WL, Li Y, Wang C, Wang PF. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO₂-coated activated carbon: Roles of TiO₂ content and light intensity. *Desalination* 2011;266:40-45.
- [23] Akosman C, Orhan R, Dursun G. Effects of liquid property on gas holdup and mass transfer in co-current downflow contacting column. *Chemical Engineering and Processing* 2004;43:503-509.
- [24] Habibi MH, Hassanzadeh A, Mahdavi S. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 2005;172:89-96.
- [25] Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials* 2006;133:226-232.
- [26] Magdalane CM, Kaviyarasu K, Vijaya JJ, Siddhardha B, Jeyaraj B, Kennedy J, Maaza M. Evaluation on the heterostructured CeO₂/Y₂O₃ binary metal oxide nanocomposites for UV/Vis light induced photocatalytic degradation of Rhodamine - B dye for textile engineering application. *Journal of Alloys and Compounds* 2017;727:1324-1337.
- [27] Siahpoosh ZH, Soleimani M. Photocatalytic degradation of azo anionic dye (RR120) in ZnO-Ghezeljeh nanoclay composite catalyst/UV-C system: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Process Safety and Environmental Protection* 2017;111:180-193.
- [28] Karimi L, Zohoori S, Yazdanshenas ME. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. *Journal of Saudi Chemical Society* 2014;18:581-588.
- [29] Rajamanickam D, Shanthi M. Photocatalytic degradation of an azo dye Sunset Yellow under UV-A light using TiO₂/CAC composite catalysts. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014;128:100-108.