


## Atıksudan Fotokatalitik Yöntemle Boya Giderimi Ve Mineralizasyonu

<sup>1</sup>Meltem Sarioğlu Cebeci, <sup>\*2</sup>Sefa Furkan Selçuk

<sup>1</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, sarioglumeltem@gmail.com, 

<sup>2</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, sefafurkan.selcuk@gmail.com, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 26.09.2019

Kabul Tarihi: 25.05.2020

### Öz

Gelecek yılların en önemli çevresel sorunlarından biri su kirliliği ve su kıtlığıdır. Bu nedenle boyahaneleriyle yüksek miktarda su tüketen tekstil endüstrisi gibi üretim tesislerinin atıksularının ileri düzeyde arıtımı oldukça önemlidir. Bu atık suların uygun şekilde arıtılmaması insan ve canlı çevre üzerinde toksik ve kanserojenik etki yapmaktadır. Boyarmaddelerim karmaşık kompleks yapıları kirlittikleri suyun arıtımını oldukça zorlaştırmaktadır. Bu nedenle klasik arıtım yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Son zamanlarda, bir ileri arıtım tekniği olan fotokatalitik yöntem boya giderimi konusunda ilgi çekmeye başlamıştır. Bu çalışmada katyonik boyanın (metilen mavisi) fotokatalitik yöntemle sulu çözeltiden giderimi ve mineralizasyonu çalışılmıştır. Deneyler için kullanılan reaktör laboratuvarında özel olarak tasarlanmıştır. Ultraviyole ışık kaynağı olarak UV-C lambalar kullanılmıştır. Katalizör olarak en yaygın kullanılan iki katalizör olan TiO<sub>2</sub> ve ZnO seçilmiştir. Mineralizasyon çalışmasının yanı sıra katalizörlerin optimum pH'ları, karışım halinde kullanıldığında alınan verim ve tekrar kullanıma uygunlukları değerlendirilmiş ve kıyaslanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** boya, fotokatalitik, mineralizasyon, TiO<sub>2</sub>, ZnO

## Photocatalytic Dye Removal And Mineralization From Wastewater

<sup>1</sup>Meltem Sarioğlu Cebeci, <sup>\*2</sup>Sefa Furkan Selçuk

<sup>1</sup>Environmental Engineering Department, Sivas Cumhuriyet University, sarioglumeltem@gmail.com

<sup>2</sup>Environmental Engineering Department, Sivas Cumhuriyet University, sefafurkan.selcuk@gmail.com

### Abstract

One of the most important environmental problems for the coming years is water pollution and water scarcity. For this reason, advanced treatment of wastewater from production facilities such as the textile industry, which consumes large amounts of water through dyeing plants, is very important. Improper treatment of these wastewaters has toxic and carcinogenic effects on human and living environment. Complex structures of dyestuffs make the treatment of the water contaminated by them quite difficult. Therefore, classical treatment methods are insufficient. Recently, photocatalytic method, an advanced treatment technique, has begun to attract interest on dye removal. In this study, removal and mineralization of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution by photocatalytic method was studied. The reactor used for the experiments was specially designed in the laboratory. UV-C lamps are used as ultraviolet light source. TiO<sub>2</sub> and ZnO as the catalyst most widely used two catalysts were selected. In addition to the mineralization study, the optimum pH of the catalysts, the efficiency obtained when used as a mixture and their suitability for reuse were evaluated and compared.

**Keywords:** dye, photocatalytic, mineralization, TiO<sub>2</sub>, ZnO

### 1. GİRİŞ

Sanayileşmenin bir sonucu olarak, çevre kirliliği her yıl artmakta ve dünyada onarılamaz bir hasara neden olmaktadır. İnsan ve canlı çevre için hayat kaynağı olan su

kaynaklarının kirlenmesi canlı sağlığını olumsuz yönde etkileyen en ciddi küresel sorunlardan biri haline gelmiştir. Her yıl büyük miktarda atık su, arıtılmadan veya yeterince arıtılmadan su kaynaklarına deşarj edilmektedir. Farklı su kirleticileri arasında boyarmaddeler başlıca kirleticilerden

<sup>\*2</sup>Sorumlu yazar: Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye, sefafurkan.selcuk@gmail.com, 05558336993

<sup>3</sup>“Tekstil boyasının sulu çözeltiden fotokatalitik reaktörle giderimi ve farklı katalizörlerin veriminin incelenmesi” başlıklı tezden üretilmiştir.

biridir. Asit, bazik, direkt, dispers, metalik, mordan, pigment, reaktif, solvent ve kükürt gibi çeşitli sınıflara ayrılabilen boyalar; kumaş, deri, kâğıt, gıda, kozmetik, tarımsal araştırma, ilaç ve elektro kaplama gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Yılda 10.000.000 tondan fazla ticari boya üretilir ve bunun %65'i tekstil endüstrisinde tüketilir [1, 2]. Tekstil atıklarındaki en büyük sorun, yüksek oranda kimyasal madde ve boya kullanılmasıdır [3]. Tekstil boyama işlemleri sırasında bunların %20'sinin endüstriyel atık olarak atıldığı varsayılmaktadır [4]. 1 kg tekstil üretilirken, yaklaşık 200 L su kirlenir [5].

Suda boya kirliliği, boyalar suyun saydamlığını ve estetik özelliklerini çok düşük konsantrasyonlarda bile etkilediği için gözle kolayca görülebilir. Tekstil atık suyunun yüksek inorganik ve organik çözünmüş madde içeriği, değişken pH ve biyolojik olarak zor çözünebilir bileşiklerin varlığı nedeniyle yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerine sahip olduğu kabul edilmektedir [2]. Boya, güneş ışığının düşük konsantrasyonlarda bile suya girmesini önler ve sudaki gaz çözünürlüğünü azaltır [6, 7]. Böylece sudaki organizmaların büyümesini engeller ve fotosentezi önler. Ayrıca, konsantrasyonlarına ve maruz kalma sürelerine bağlı olarak organizmalar üzerinde akut veya kronik etkileri olabilir. Örneğin, mutajenlik, kanserojenlik, insanlarda solunum problemleri, merkezi sinir sistemi bozuklukları, davranışsal problemler ve alerjik reaksiyonlara neden olabilir [8, 2]. Bu nedenle, boyarmaddelerin gideriminin yanı sıra toksisitelerinin de giderilmesi veya azaltılması önemlidir.

Boya içeren atık suların arıtılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır [9]. Biyolojik arıtma, atık su arıtımında yaygın ve ekolojik bir yöntemdir. Bununla birlikte, boyalar karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle genellikle biyolojik olarak parçalanamazlar ve bu nedenle boyaların giderilmesinde biyolojik yöntem genellikle tatmin edici değildir. Ayrıca, biyolojik arıtma işleminde çamurun bertaraf edilmesi ek maliyet ve işçilik gerektirir. Tekstil atık sularından renk giderimi için sedimantasyon, adsorpsiyon, klorlama, ozonlama, flokülasyon, ters osmoz ve ultrafiltrasyon gibi fiziksel ve kimyasal işlemler de kullanılabilir [4]. Fiziksel ve kimyasal yöntemler etkili olsa da, arıtma işlemi sırasında oluşan çamur ilave maliyet getirir [10, 11, 12]. Ek olarak, kullanılan kimyasallar ikincil kirlenmeye neden olabilir. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi membran sistemler de her ne kadar etkili olsalar da kısa ömürleri ve yüksek maliyetleri nedeniyle, boya gideriminde yaygın değildirler [7, 13]. Bu nedenle alternatif arıtım yöntemlerine ihtiyaç vardır. Tekstil boyası atık sularının toksikolojik etkileri, uygun yöntem kullanılmadıkça asla azalmayacaktır [14, 15].

Son yıllarda, boyaların atıksudan tamamen giderimi için yarı iletken parçacıklardaki fotolitik reaksiyonlara duyulan ilgi artmaktadır [16]. Fotokatalitik sistem, bir katalizör ve bir ultraviyole ışık kaynağından oluşur. Bu yöntem, hidroksil

radikallerinin üretimine dayanan hızlı, seçici olmayan ve etkili bir yöntemdir. Bu süreçte, organik maddeler  $H_2O$ ,  $CO_2$  ve diğer toksik olmayan inorganik bileşiklere dönüştürülür ve ikincil kirlilik yaratmaz [16]. Suda mevcut olan herhangi bir boyarmadde bileşiğinin fotokatalitik bozulmasında katalizör malzemenin bant enerji boşluğu büyük bir rol oynar. İşlemin etkili olması için foton enerjisinin katalizörün bant enerji boşluğu seviyesinden büyük veya ona eşit olması gerekir. Bu aktivite molekülün uyarılmasıyla sona ermektedir [17]. Uyarılmış yarıiletkende elektron ve elektron boşluğu çiftleri oluşur. Bu işlem tersine çevrilirse ve elektron ile ortaya çıkan elektron boşluğu geri birleştirilirse arıtma verimliliği düşer. Literatürde, bant boşluğu seviyesi 2.0 ila 3.3 eV aralığında olan yarıiletkenlerin atıksu arıtımında fotokatalizör olarak etkin kullanımlarının olduğu bildirilmiştir [2].

$TiO_2$ , yüksek fotokatalitik aktivitesi ve sulu çözültideki yüksek kararlılığı nedeniyle en yaygın kullanılan katalizördür, ancak yeterince ekonomik değildir.  $ZnO$ 'nun benzer bir foto parçalanma mekanizması ve düşük maliyeti ile  $TiO_2$ 'ye bir alternatif olduğu düşünülmektedir [4, 10]. Bu çalışmada Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesinin sudan tamamen giderilmesi araştırıldı. İşlem  $TiO_2$  ve  $ZnO$  katalizörleri ile gerçekleştirildi ve katalizörler karşılaştırıldı.

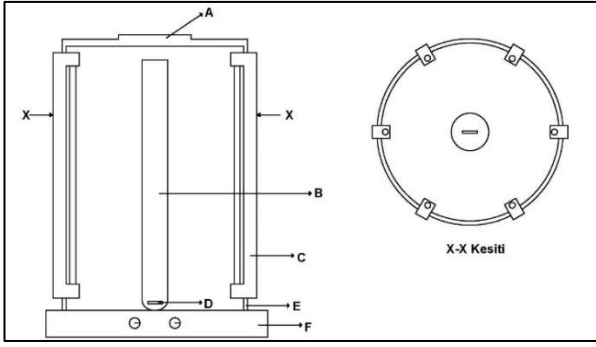
## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Deneysel Yöntem

Deneyler için 400 ml'lik MM sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilere toz katalizörler eklenmiş ve reaksiyon yapay UV-C ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Çözelti, reaksiyon sırasında sabit hızla manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Katalizörler çözeltiye eklendikten sonra, çözelti UV-C lambaları açılmadan 1 dakika boyunca karıştırılmış ve ilk numune alınmıştır. Bu numune grafiklerde "0 dk" olarak adlandırılmıştır. Daha sonra UV-C lambaları açılmış ve 180 dakika boyunca her 30 dakikada bir su numunesi alınmıştır. Numunelerdeki katalizörler 0.45 mikron filtre ile ayrılmıştır. Bu filtreler MM boyarmaddelerini tutamamaktadır. Numunelerin renk değerleri, spektrofotometrik yöntemle ölçülmüş ve reaksiyon verimi yüzdeleri hesaplanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri, 0.01N NaOH ve 0.01N  $H_2SO_4$  kullanılarak istenen değerlere ayarlanmıştır.

### 2.2. Fotokatalitik Reaktör

Şekil 1'de gösterilen kesikli tip silindirik reaktör araştırma için tasarlanmıştır. Işığı saçılmasının engellemek için reaktör siyah folyo ile kaplanmıştır. 6 adet UV-C lambası eşit aralıklarla reaktörün çevresine yerleştirilmiştir. Kullanılan lambalar 254 nm dalga boyunda ışık yayan 8w floresan lambalardır. Sulu çözelti, 500 ml hacimli bir kuvars tüp ile reaktörün ortasına yerleştirilmiş ve çözeltinin homojenliğini sağlamak için manyetik bir karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 1. Fotokatalitik reaktörün şematik gösterimi. A: Kapak, B: Quartz tüp, C: UV-C lamba ve duy, D: Manyetik balık, E: Silindirik reaktör, F: Manyetik karıştırıcı.

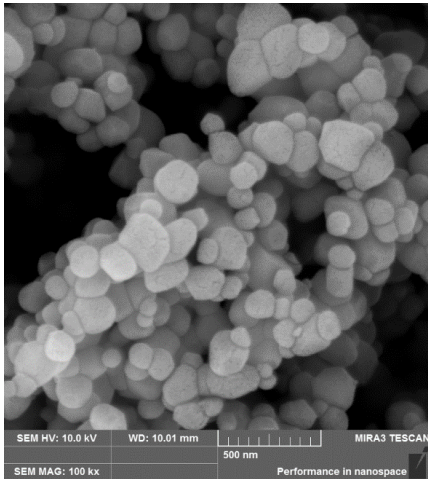
### 2.3. Boya ve Katalizörler

Deneyler için katyonik bir boya olan MM kullanılmıştır. Bu boya balık yetiştirme çiftlikleri, tıp ve tekstil endüstrisi gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Boyanın kimyasal formülü " $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ",  $\lambda_{max}$  değeri 663nm (Şekil 2) ve moleküler ağırlığı 373.9 g/mol'dür.



Şekil 2. Metilen Mavi boyasının dalga boyu taraması.

Anataz ve rutil katalizör olarak yaygın olarak kullanılan  $TiO_2$  formlarıdır. Çalışmada anataz yapısında  $TiO_2$  kullanılmış ve fotokatalizör alındığı şekilde kullanılmıştır. Tablo 1'de, kullanılan  $TiO_2$  hakkında veriler görülmektedir.  $TiO_2$ 'nin SEM görüntüsü, Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Kullanılan  $TiO_2$ 'nin SEM görüntüsü.

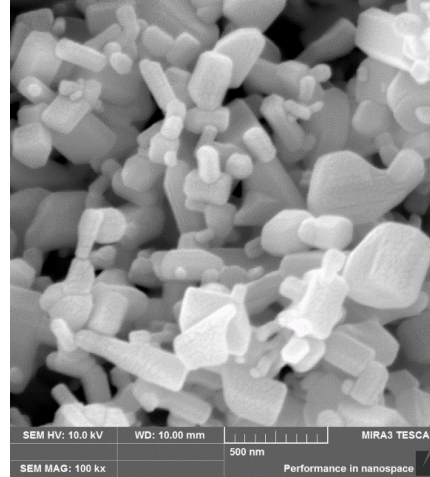
Tablo 1. Kullanılan  $TiO_2$ 'nin tanecik boyutları

En Büyük Tanecik Boyutu	286.64 nm
En Küçük Tanecik Boyutu	84.49 nm
Ortalama Tanecik Boyutu	163.723 nm
BET Yüzey Alanı Ölçümü	16.00 m <sup>2</sup> /g
Gözenek Hacmi	0.1847 cc/g
Molekül Ağırlığı	79.87 g/mol

ZnO geniş optiksel enerji bant boşluğu seviyesine sahip bir yarı iletkenidir ( $E_g = 3.33$  eV). Bu nedenle kullanımı yaygınlaşmıştır. Katalizör olarak Wurtzite yapısında ZnO kullanılmış ve fotokatalizör alındığı şekilde kullanılmıştır. Tablo 2'de, kullanılan ZnO hakkında veriler görülmektedir. ZnO'nun SEM görüntüsü, Şekil 4'te verilmiştir.

Tablo 2. Kullanılan ZnO'nun tanecik boyutları

En Büyük Tanecik Boyutu	395.52 nm
En Küçük Tanecik Boyutu	63.10 nm
Ortalama Tanecik Boyutu	197.90 nm
BET Yüzey Alanı Ölçümü	15.81 m <sup>2</sup> /g
Gözenek Hacmi	0.07616 cc/g
Molekül Ağırlığı	81.37 g/mol



Şekil 4. Kullanılan ZnO'nun SEM görüntüsü

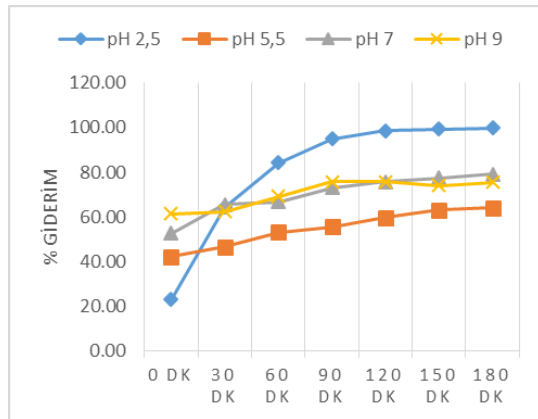
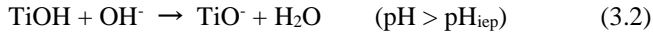
## 3. BULGULAR

### 3.1. Optimum pH Tayini

Suyun pH'ı, amfoterik özelliklerinden dolayı katalizör yüzeyi için önemli bir parametredir. Sistemde boyarmadde molekülleri yüzeye adsorbe olarak bozduğu ve  $OH^-$  radikalleri yüzeyde oluştuğu için katalizörün yüzey yükü çok önemlidir [18].

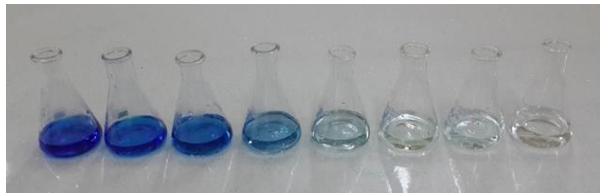
Optimum pH değerlerini bulmak için pH; 2.5, 5.5, 7.0 ve 9.0 değerlerinde 180 dk çalışılmıştır. Çalışmada 1 g/L katalizör, 3 adet UV-C lamba, 25 mg/L konsantrasyonunda MM sulu çözeltisi kullanılmıştır.  $TiO_2$  ile yapılan analizlerin renk giderim verimlerinin grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, maksimum giderim verimi pH 2.5'te ve

%99.88 olarak bulunmuştur.  $TiO_2$  ile pestisit giderilmesi konusunda yapılan bir çalışmada, optimum pH değeri pH 3-4 aralığında olduğu ifade edilmiştir [19]. Ortam pH'ı,  $TiO_2$ 'nin izoelektrik değeri olan pH 6.8'in altına indikçe  $TiO_2$  yüzeyi pozitif yüklenir (Denklem 3.1). Pozitif yüklenen yüzey  $OH^-$  iyonlarıyla kaplanmakta ve böylece ortamda hidroksil radikali üretimi artmaktadır. Denklem 3.2'de görüleceği üzere pH 6.8'den yüksek olduğu durumlarda  $OH^-$  radikali yoğunluğu düşmekte ve dolayısıyla arıtım verimi azalmaktadır [20].

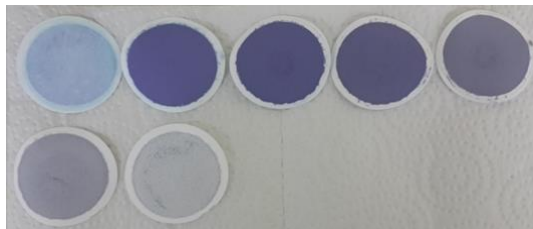


Şekil 5.  $TiO_2$ 'nin renk giderim verimine pH'nin etkisi.

pH 2.5'teki MM çözeltisine ait örnekler Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 7'de sudan ayrılmış katalizörler filtre kâğıdı üzerinde görülmektedir. Grafik incelendiğinde, işlem 120-180 dakika arasında durgun olarak görülmesine rağmen, Şekil 7'de görüldüğü gibi suda olmasa bile katalizör üzerine adsorplanmış boya ların giderimi devam etmektedir.



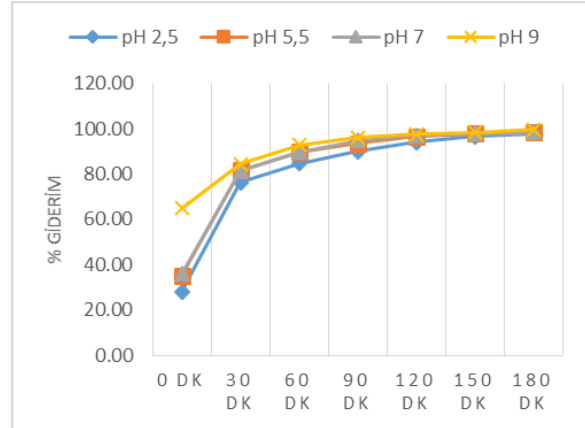
Şekil 6. pH 2.5'te 1 g/L  $TiO_2$  ile 25 mg/L MM çözeltisinin renk giderimi (Soldan sağa; başlangıç, 0. dakikada ve sonra 30 dakika arayla alınan numuneler).



Şekil 7. pH 2.5'te 1 g/L  $TiO_2$  ile 25 mg/L MM çözeltisinin renk gideriminde filtre edilmiş katalizörler (Soldan sağa; 0. dakikada ve sonra 30 dakika arayla alınan örnekler).

Optimum pH çalışmasında ZnO ile renk giderim verimi Şekil 8'de verilmiştir. Çalışılan tüm pH değerleri ZnO'nun

izoelektrik değerinin (pH 9.5) altındadır. Grafik incelendiğinde, nihai verim tüm pH'larda neredeyse aynıdır. Bununla birlikte, pH 9'daki başlangıç verimi önemli ölçüde daha yüksektir. Başka bir deyişle, boya pH 9'da ZnO'ya çok daha hızlı adsorbe edilir. ZnO ile yapılan bir çalışmada yüksek pH değerlerinde daha yüksek verim elde edilmiş ve pH 10'da maksimum verim elde etmiştir [21].

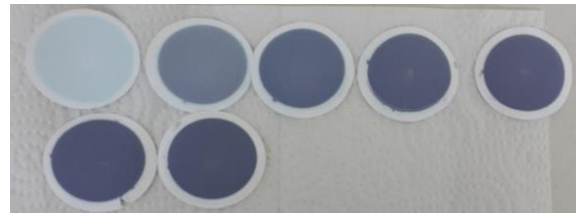


Şekil 8. ZnO'nun renk giderim verimine pH'nin etkisi.

Şekil 9'da, pH 9'da gerçekleştirilen çalışmada ZnO'dan alınan numuneler, Şekil 10'da filtre ile ayrılan katalizörler göstermektedir. Suda 180. dakikada su verimi %99.56 iken, Şekil 10'da görüldüğü gibi katalizör yüzeyine adsorbe olmuş önemli miktarda boya hala mevcut.



Şekil 9. pH 9'da 1 g/L ZnO ile 25 mg/L MM çözeltisinin renk giderimi (Soldan sağa; başlangıç, 0. dakikada ve sonra 30 dakika arayla alınan numuneler).

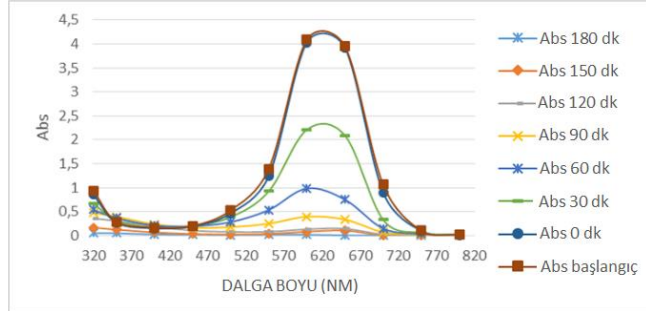


Şekil 10. pH 9'da 1 g/L ZnO ile 25 mg/L MM çözeltisinin renk gideriminde filtre edilmiş katalizörler (Soldan sağa; 0. dakikada ve sonra 30 dakika arayla alınan örnekler).

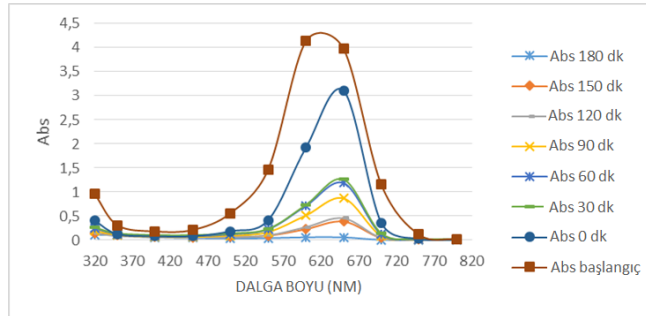
### 3.2. Mineralizasyonun İzlenmesi

Mineralizasyonun izlenmesi için, katalizör eklenmeden (başlangıç), katalizör eklendikten sonra lambalar açılmadan (0 dakika) ve lambalar açıldıktan sonra her 30dk'da bir alınan numunelerin spektrometrede dalga boyu taramaları yapılmış ve grafikleri birleştirilmiştir.  $TiO_2$  ile yapılan çalışmanın grafiği Şekil 11'de ve ZnO ile yapılan çalışmanın

grafığı Şekil 12'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde tüm abs değerlerinin azaldığı ve sıfırlandığı görülecektir. ZnO ile yapılan farklı çalışmalarda da absorban spektrumundaki tüm absorban değerlerinde bir azalma gözlenmiştir [21, 22; 23]. TiO<sub>2</sub> ile yapılan çalışmada, 360-420 nm arasındaki absorban değerlerinde küçük bir artış 90 dakikaya kadar gözlenmiştir. Daha sonra tüm dalga boylarının absorban değeri sıfırlanmıştır.



Şekil 11. TiO<sub>2</sub> çalışmasında mineralizasyon izlenmesi (25 mg/L MM, 1 g/L TiO<sub>2</sub>, pH 2.5).



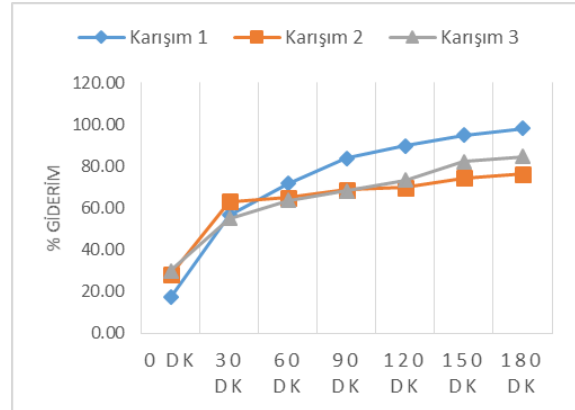
Şekil 12. ZnO çalışmasında mineralizasyon izlenmesi (25 mg/L MM, 1 g/L ZnO, pH 9).

### 3.3. Karışım Katalizörler

Katalizörlerle karışım olarak çalışıldığında verimlerini görmek için 3 farklı karışım hazırlanmıştır. Karışım 1; 0.1 g/L TiO<sub>2</sub> + 0.9 g/L ZnO, Karışım 2; 0.3 g/L TiO<sub>2</sub> + 0.7 g/L ZnO, Karışım 3; 0.5 g/L TiO<sub>2</sub> + 0.5 g/L ZnO konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Çalışmada ortam koşulları, pH 2.5, 3 adet UV-C lamba ve 25 mg/L MM olarak ayarlanmıştır. Verim grafikleri Şekil 13'te verilmiştir.

Karışım 1 ile yapılan çalışmada, nihai verim %98.16 ile karışım katalizörleri arasında en yüksek verim olmuştur. Aynı pH değerinde 1 g/L ZnO'da %97.84 verim elde edildi (Bkz. Şekil 8). Verimler birbirine çok yakın olduğu için etkisinin olmadığı söylenebilir. Bununla birlikte, karışımındaki TiO<sub>2</sub> oranının artırıldığı, karışım 2 ile yapılan çalışmada, oksidasyon oranı önemli ölçüde azaltılmış ve nihai verim %76.24 olmuştur. TiO<sub>2</sub> oranını daha da artırarak Eşit TiO<sub>2</sub> ve ZnO miktarlarının kullanıldığı Karışım 3 ile yapılan çalışmada verim %84.68'e yükselmiştir. Bununla birlikte, çalışmada aynı koşullar altında sadece 0.5 g/L TiO<sub>2</sub> ile %86.04 verim elde edilmiştir. Tüm veriler dikkate alındığında, tüm oranlardaki katalizörlerin birbirlerinin çalışmasını inhibe ettiği söylenebilir. Karışım katalizörlerle

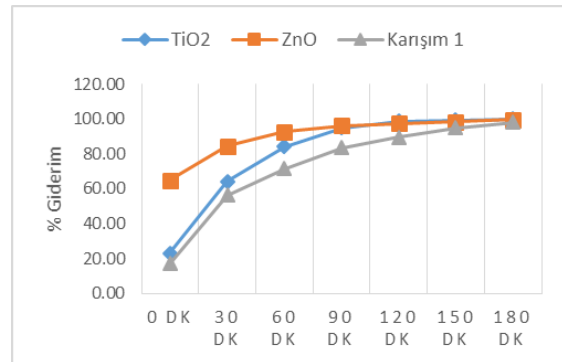
yapılan başka bir çalışmada, saf ZnO katalizörü ile TiO<sub>2</sub> ve ZnO'nun karışımından daha yüksek bir verim elde etmiştir [24].



Şekil 13. Karışım katalizörlerin verim grafiği (pH 2.5, 25 mg/L MM, 1 g/L katalizör).

### 3.4. Katalizörlerin Karşılaştırılması

Katalizörlerin kıyaslanması için 25 mg/L MM konsantrasyonunda, optimum pH değerlerinde en yüksek verim alınan TiO<sub>2</sub> ve ZnO değerleri ayrıca karışım katalizörlerinden en yüksek verim alınan Karışım 1 çalışmasının değerleri Şekil 14'te grafikleştirilmiştir. Şekil 15'te ise başlangıç konsantrasyonu, ZnO ile artırılan su ve TiO<sub>2</sub> ile artırılan su örnekleri yan yana fotoğraflanmıştır. Grafikten görüleceği üzere nihai verimler çok yakın olsa da karışım katalizörün oksidasyon hızı TiO<sub>2</sub>'ye göre oldukça düşüktür. ZnO ve TiO<sub>2</sub> karşılaştırılacak olursa, lambalar çalıştırılmadan 0.dk'da alınan numunelerde ZnO çok yüksek verim vermiştir ancak nihai verim %99.56 olmuştur. TiO<sub>2</sub> ile ise nihai verim %99.88'le azda olsa ZnO'dan fazla olmuştur. Bu durum ZnO ile elde edilen giderim hızının adsorpsiyondan kaynaklandığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 15 incelendiğinde TiO<sub>2</sub> ile renk giderimi sağlanan suyun gözle görünür renk kalmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 7 ve Şekil 10'da görülen filtre üzerindeki katalizörler kıyaslandığında katalizör üzerindeki rengin ZnO'da daha geç giderildiği görülmektedir.



Şekil 14. 25 mg/L MM konsantrasyonunda katalizör verimlerinin karşılaştırılması.



**Şekil 15.** 25 mg/L MM başlangıç kons. (soldaki), 1 g/L ZnO ile pH 9'da arıtılmış su (ortadaki) ve 1 g/L TiO<sub>2</sub> ile pH 2.5'te arıtılmış su (sağdaki).

#### 4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Optimum pH tayini çalışmasında; TiO<sub>2</sub> katalizörü için en yüksek verim pH 2.5'te %99.88 olmuştur. ZnO katalizörü için en yüksek verim pH 9'da %99.56 olarak bulunmuştur.

Mineralizasyon izlenmesinde; her iki katalizörle de farklı dalga boylarında sulu çözeltinin absorpsiyon değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. TiO<sub>2</sub> katalizörü ile reaksiyon sırasında az miktarda bir ara ürün oluşumu gözlemlenmiş, ancak bu ara ürünler de arıtım sonucunda giderilmiştir.

ZnO ve TiO<sub>2</sub> katalizörleri karışım halinde kullanıldığında birbirlerini inhibe ettiği tespit edilmiştir. Saf katalizörler ile karışım katalizörlerden daha yüksek verimler elde edilmiştir.

TiO<sub>2</sub> katalizörü ile ZnO katalizöründen çok daha hızlı oksidasyon sağlanmıştır. ZnO katalizörü ile TiO<sub>2</sub>'den çok daha hızlı adsorpsiyon sağlanmıştır. TiO<sub>2</sub> katalizörü ile arıtım verimliliği daha yüksektir. TiO<sub>2</sub>, katalizörün yeniden kullanımı için daha uygundur ve ZnO, değişken veya yüksek pH değerleri olan atık sularda kullanım için daha uygundur.

#### KAYNAKÇA

[1] S. R. Couto, "Dye removal by immobilised fungi", *Biotechnology Advances*, vol. 27, no. 3, pp. 227–235, 2009..

[2] S. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, "Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 65, pp. 201–222, 2018.

[3] A. B. D. Santos, F. J. Cervantes, and J. B. V. Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology", *Bioresource Technology*, vol. 98, no. 12, pp. 2369–2385, 2007.

[4] C. Ram, R. K. Pareek and V. Singh, "Photocatalytic degradation of textile dye by using titanium dioxide nanocatalyst", *International Journal of Theoretical and Applied Sciences*, vol. 4, no. 2, pp. 82–88, 2012.

[5] A. R. Petcu, C. A. Lazar, E. A. Rogoza, N. L. Olteanu, A. Meghea, and M. Mihaly, "Nonionic microemulsion systems applied for removal of ionic dyes mixtures from textile industry wastewaters", *Separation and Purification Technology*, vol. 158, pp. 155–159, 2016.

[6] G. Crini and P.-M. Badot, "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature", *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 4, pp. 399–447, 2008.

[7] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, and Y. Liu, "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review", *Environmental Pollution*, vol. 252, pp. 352–365, 2019.

[8] H. Pan, J. Feng, G.-X. He, C. E. Cerniglia, and H. Chen, "Evaluation of impact of exposure of Sudan azo dyes and their metabolites on human intestinal bacteria", *Anaerobe*, vol. 18, no. 4, pp. 445–453, 2012.

[9] V. Gupta and Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", *Journal of Environmental Management*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.

[10] N. Daneshvar, D. Salari, and A. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 157, no. 1, pp. 111–116, 2003.

[11] D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis, and K. Gimouhopoulos, "Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide", *Dyes and Pigments*, vol. 52, no. 2, pp. 69–78, 2002.

[12] M. Moradi, F. Ghanbari, M. Manshour, and K. A. Angali, "Photocatalytic degradation of azo dye using nano-ZrO<sub>2</sub>/UV/Persulfate: Response surface modeling and optimization", *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, no. 2, pp. 539–546, Dec. 2015.

[13] U. Shamraiz, R. A. Hussain, A. Badshah, B. Raza, and S. Saba, "Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from Water", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 159, pp. 33–41, 2016.

[14] N. Nandhini, S. Rajeshkumar, and S. Mythili, "The possible mechanism of eco-friendly synthesized nanoparticles on hazardous dyes degradation", *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 19, p. 101138, 2019.

[15] M. Ghaedi, S. Hajjati, Z. Mahmudi, I. Tyagi, S. Agarwal, A. Maity, and V. Gupta, "Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes – Methylene blue and Safranin-O using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, vol. 268, pp. 28–37, 2015.

[16] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 34, no. 9, pp. 1829–1838, 1999.

[17] M. Kaneko and I. Okura, *Photocatalysis: science and technology*. Tokyo: Kodansha, 2011.

[18] R. P. Souza, T. K. Freitas, F. S. Domingues, O. Pezoti, E. Ambrosio, A. M. Ferrari-Lima, and J. C. Garcia, "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> applied to degradation of textile wastewater", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 329, pp. 9–17, 2016.

[19] X. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang, and Y. Wu, "Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO<sub>2</sub>

particles”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 229, no. 1-2, pp. 95–105, 2005.

[20] N. Guettaï and H. A. Amar, “Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study,” *Desalination*, vol. 185, no. 1-3, pp. 427–437, 2005.

[21] A. Akyol, H. Yatmaz, and M. Bayramoglu, “Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 54, no. 1, pp. 19–24, 2004.

[22] M. Konyar, H. C. Yatmaz, and K. Öztürk, “Sintering temperature effect on photocatalytic efficiencies of ZnO/TiO<sub>2</sub> composite plates”, *Applied Surface Science*, vol.

258, no. 19, pp. 7440–7447, 2012.

[23] E. Yassitepe, H. Yatmaz, C. Öztürk, K. Öztürk, and C. Duran, “Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 198, no. 1, pp. 1–6, 2008.

[24] D. Štrbac, C. A. Aggelopoulos, G. Štrbac, M. Dimitropoulos, M. Novaković, T. Ivetić, and S. N. Yannopoulos, “Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO<sub>2</sub> and their mixture”, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 113, pp. 174–183, 2018.