

Basic Yellow 51 Boyarmaddesinin ZnO/UV-C Prosesi İle Fotokatalitik Degradasyonu

Veyis SELEN*, Tuğba DİPİ, Gülbeyi DURSUN

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ, 23119.

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

(Geliş/Received:11.01.2016; Kabul/Accepted:26.01.2016)

Özet

Bu çalışmada, bazik bir boyarmadde olan C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddesinin kesikli havalandırılmalı kolon reaktörde çinko oksit (ZnO) ile fotokatalitik degradasyonu UV-C lamba altında incelenmiştir. Sulu çözeltilerden renk giderim verimi üzerine katalizör miktarı (0-2.0 g/L), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (10-50 mg/L) ve hava besleme hızı (0-6 L/dk) gibi önemli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Fotokatalitik degradasyonu gerçekleştirmek amacıyla kısa dalga boylu UV lamba (UV-C; 200-280 nm), fotokatalizör olarak ise çinko oksit (ZnO) hava beslemesiyle birlikte kullanılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum koşullar altında (40 mg/L BY51, 1.5 g/L ZnO ve 6 L/dk hava besleme hızı) % 100'lük bir renk giderim verimine ulaşılrken Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) verimi ise % 86.4 değerine ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlardan BY51 boyarmaddesinin degradasyonunun, başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna, katalizör miktarına ve hava besleme hızına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Katalizör miktarındaki daha fazla artış ışık geçirgenliğini azaltarak OH• radikallerinin azalmasına dolayısıyla da renk giderim veriminin düşmesine neden olduğu deneysel olarak gözlemlenmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artışıyla renk giderim veriminin düştüğü ve hava besleme hızının artışıyla birlikte renk giderim veriminin arttığı ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: C.I. Basic Yellow 51, Fotokatalitik degradasyon, Fotokatalizör, Havalandırma hızı, UV-C, ZnO.

Photocatalytic Degradation of Basic Yellow 51 Dye By ZnO/UV-C Process

Abstract

In this study, the photocatalytic degradation of basic dye, C.I. Basic Yellow 51 (BY51), was investigated by using zinc oxide (ZnO) in aqueous solution under UV-C lamb in a batch aerated column. The effect of key operation parameters including photocatalyst loading (0-2.0 g/L), initial dye concentration (10-50 mg/L) and aeration rate (0-6 L/min) were determined on color removal in aqueous solution. The photocatalyst, ZnO and UV-C light (UV-C; 200-280 nm) were used with the aeration rate in order to accomplish the photodegradation of dye to obtain optimum parameters. The optimum parameters of color removal and Chemical Oxygen Demand (COD) were determined as 100 % and 86.45 %, respectively, under the condition of 40 mg/L BY51, 1.5 g/L ZnO ve 6 L/min aeration rate. The result showed that the degradation of BY51 depended on initial dye concentration, catalyst loading and aeration rate as well. The further increase of catalyst loading, observed from the experiment started decreasing the color removal yield because of the decreasing of light intensity and thereby decreasing OH• radicals. The increasing of initial dye concentration decreased the color removal yield whereas increasing of aeration rate increased the color removal yield.

Keywords: Aeration rate, C.I. Basic Yellow 51, Photocatalyst, Photocatalytic degradation, UV-C, ZnO.

1. Giriş

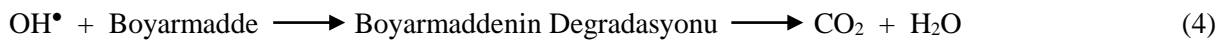
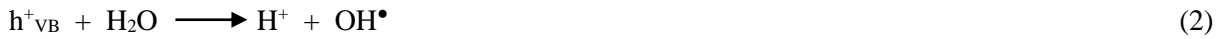
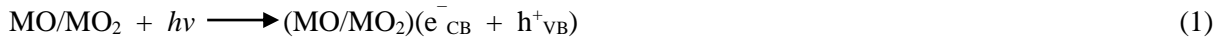
Boyarmaddeler, tekstil, deri, kozmetik, plastik, gıda, kağıt ve baskı teknolojileri gibi çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmakta ve yaklaşık olarak kullanılan boyarmaddelerin %10-15'inin alıcı ortamlara deşarj edildiği bilinmektedir [1, 2]. Meydana gelen bu kirlilik alıcı ortamlarda estetik

görüntüyü bozmakta, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü azaltmakta, dolayısıyla sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini etkilemektedir [3]. Doğal kaynakların sabit oluşu, kirliliğe yol açan atıkların toksik etkileri ve atıkların doğal bozunum süreçlerinin çok uzun olduğu düşünüldüğünde yaşamsal aktivitenin devamlılığı açısından endüstriyel faaliyetler

sonucu açığa çıkan atık maddelerin bozundurulması ve zararsız bileşenlere dönüştürülmesi hayati önem taşımaktadır [4].

Boyarmaddelerin atık suların gideriminde yaygın olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler arasında, kimyasal çöktürme [5], koagülasyon [6], flokülasyon [7], membran filtrasyonu [8], ters ozmos [9] ve adsorpsiyon [10] kullanımı öne çıkmaktadır. Bu yöntemler ile boyarmaddelerin alıcı ortamlardan giderilmesindeki dezavantajlardan en önemlisi, sulu çözeltilerdeki boyarmaddelerin son ürünlere dönüştürmesi yerine bir fazdan başka bir faza aktarımı gerçekleştirilmekte ve yapılan arıtım ile ikincil bir atık sorunu ortaya çıkmaktadır [11, 12]. Ayrıca fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerinin başarılı sonuç vermesi, endüstriyel atık suların karakteristiğinin değişmesi, arıtılması ve parçalanabilirliği zor kirleticilerin varlığı, çevre politikaları gereği oldukça sınırlı bir düzeye çekilen emisyon ve deşarj limitleri nedeniyle oldukça zorlaşmıştır. Bu sebeple alternatif arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi ve uygulanması zorunlu bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu bağlamda herhangi bir ikincil atık sorununun yaşanmadığı biyolojik arıtım proseslerinde ise, boyarmaddelerin biyokanserojen ve toksik yapılarından dolayı arıtım düzeyi oldukça düşük ve yetersiz kalmaktadır [13]. Son yıllarda boyarmaddeleri içeren atık sularının arıtımı

üzerine yapılan çalışmalar İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) üzerine yoğunlaşmıştır [14-18]. İOP içerisinde yer alan heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi, UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin (ZnO, TiO₂, CeO₂ vb.) varlığında kirleticilerin degradasyonu ile zararsız ve/veya daha az zararlı bileşenlere dönüşümlerine olanak sağlamaktadır [12, 19, 20]. İleri Oksidasyon Proseslerinin genel özelliği, ortamdaki OH• radikallerini artırarak kirleticilerin minerilizasyonunu sağlamak ve kirleticiyi ortamdaki tamamen gidererek oksidasyon yan ürünlerinin de tehlikesiz kendiliğinden bozunabilir formlarına dönüştürmektir. İOP'de farklı reaktif sistemler kullanılsa da büyük kısmında esas amaç OH• radikallerinin üretimidir [21, 22]. Bu süreçte boyarmadde giderimi, UV ışığı altında katalizör yüzeyinin uyarılması, elektron boşluk çiftlerinin oluşması ve oluşturulan boşluk çiftlerinin OH• radikallerini oluşturacak şekilde suyu oksitlemesi gibi aşağıda verilen basamakları kapsar. Oluşturulan OH• radikalleri, seçici olmaksızın kararlılıkları yüksek organik kirleticileri (boyarmaddeler, fenolik bileşikler vb.) oksitleyerek CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştüren güçlü yükseltgenler olup, özet olarak aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile ifade edilebilir [19].



Burada; MO/MO₂; fotokatalizör özelliği taşıyan yarı iletken metal oksitleri, $h\nu$; UV ışık tarafından sağlanan enerjiyi, e^-_{CB} ; iletkenlik bandı elektronunu, h^+_{VB} ; değerlik bandını, OH• ise hidroksil radikalini temsil etmektedir.

Bu çalışmada, ZnO/UV-C fotokatalitik oksidasyon prosesinde C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddesinin degradasyonu üzerine fotokatalizör (ZnO) konsantrasyonu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve hava besleme hızının etkileri incelenmiştir. Ayrıca BY51

boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonu sonrasında reaksiyon ortamındaki kimyasal içeriğin Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerleri belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Fotokatalizör olarak kullanılan ZnO Sigma-Aldrich (Almanya)'den ve boyarmadde olarak

kullanılan C.I. Basic Yellow 51 (BY51) (Tablo 1, Şekil 1) DyeStar'dan temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın deneylerde kullanılmıştır. Fotokatalizör olarak kullanılan ZnO'nun fiziksel özellikleri Tablo 2'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan BY51 çözeltileri 1 g/L konsantrasyonunda distile su ile hazırlanan stok çözeltiden uygun oranlarda seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

2.2. Fotoreaktör ve Işık Kaynağı

BY51 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyon deneyleri kesikli olarak işletilen hava beslemeli ceketli fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Reaktör sistemi için boyu 50 cm ve iç çapı 8 cm olan pyrex cam malzemeden yapılmış kolon kullanılmıştır. Kolon içerisine UV-C lambayı çözeltiden korumak için boyu 50 cm ve iç çapı 3 cm olan kuvars cam malzemeden yapılmış tüp yerleştirilmiştir. Koruyucu kuvars cam tüp içerisine 40 cm aydınlatma boyuna sahip silindirik 15 W gücünde UV-C lamba yerleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında

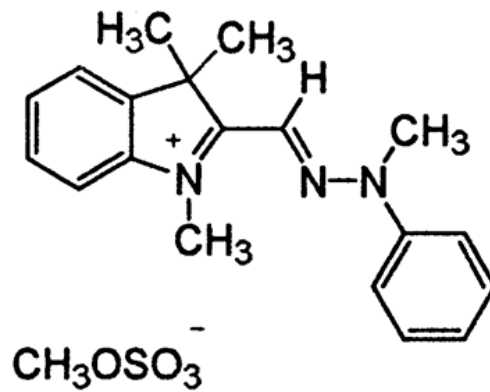
oluşabilecek sıcaklık kararsızlıklarının önüne geçmek için kolon reaktör sistemi 50 cm boyunda ve 10 cm çapında pyrex cam malzemeden yapılmış ceket içerisine yerleştirilmiştir. Kolon reaktör sistemi içerisindeki BY51 boyarmadde çözeltisi ve fotokatalizör süspansiyonunun karışımlarını sağlamak amacıyla manyetik bir karıştırıcının (Pyro-Magnestir) üzerine yerleştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

2.3. Deneysel Çalışma

Deneysel çalışmalar 1500 ml çalışma hacmine sahip fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. BY51 boyarmaddesinin degradasyon verimi üzerine fotokatalizör (ZnO) konsantrasyonu (0-2.0 g/L), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (10-50 mg/L) ve hava besleme hızının (0-6.0 L/dk) etkileri doğal ortam pH'ında (pH: 5.6) verilen aralıklarda incelenmiştir. Fotokatalitik degradasyon sonrasında reaksiyon ortamında kalan BY51 boyarmaddesinin son konsantrasyonları için Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerleri belirlenmiştir [24].

Tablo 1. C.I. Basic Yellow 51 (BY51) boyarmaddesi.

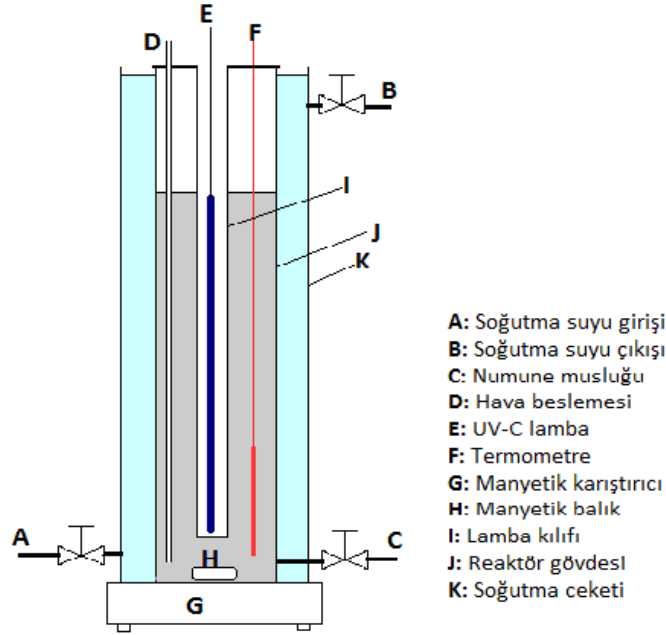
Boyarmadde	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max} . (nm)
C.I. Basic Yellow 51	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₄ S	403.5	425



Şekil 1. C.I. Basic Yellow 51 boyarmaddesinin molekül yapısı [23].

Tablo 2. ZnO fotokatalizörünün fiziksel özellikleri.

Safılık, %	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Partikül Büyüklüğü (nm)	Çözelti pH'ı	Yüzey Alanı (m ² /g)
> 99	81.4	<1000	6.9-7.4	2.85



Şekil 2. Çalışmada kullanılan fotoreaktör sisteminin şematik gösterimi.

3. Sonuçlar ve Tartışma

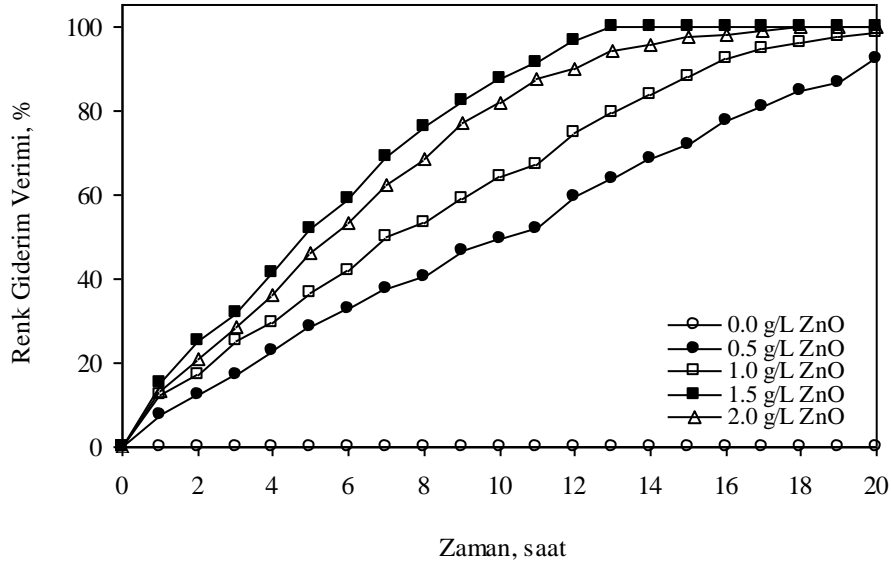
3.1. Fotokatalizör Miktarının Etkisi

Fotokatalitik degradasyon ile BY51 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden renk giderim verimine fotokatalizör miktarının etkisi, farklı ZnO miktarlarında (0.0, 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 g/L) ve doğal ortam pH'ında (pH: 5.6), 40 mg/L konsantrasyonundaki BY51 çözeltilerinin 20 saat süre ile fotoreaktörde UV-C lamba altında sabit karıştırma ve havalandırma hızında 25 °C'de incelenmiştir. Fotokatalitik degradasyon için optimum fotokatalizör miktarı 1.5 g/L olarak belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir. Fotokatalizörün (ZnO) bulunmadığı ortamda yapılan çalışmalarda herhangi bir renk gideriminin olmadığı gözlemlenmiştir. Renk giderim veriminin 1.5 g/L fotokatalizör miktarına kadar arttığı daha sonra ise azalmaya başladığı Şekil 3'den görülmektedir. Optimum fotokatalizör miktarında renk giderim veriminin 1.5 g/L ZnO miktarına kadar artışı, fotokatalizör yüzeyinde adsorplanan fotonların artması ve OH• radikallerinin üretimindeki artış ile ifade edilebilir. ZnO miktarının 2.0 g/L olduğunda renk giderim verimindeki azalma ise, ortamın

bulanıklığının (türbiditenin) artmasıyla ışık geçirgenliğinin azalmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Boyarmaddelerin fotokatalitik degradasyonunda, fotokatalizör yükünün etkisi ile ilgili yapılan benzer çalışmalar literatürde verilmekte olup, bu çalışmalarda ortamdaki fotokatalizör miktarının belirli bir konsantrasyonuna kadar artışına paralel olarak degradasyon veriminin arttığı daha yüksek konsantrasyonlarda ise azaldığı bildirilmiştir [24, 25]. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir. Optimum fotokatalizör miktarında 14. saatin sonunda % 100 renk giderim verimine ulaşılırken Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) verimi ise % 86.4 değerine ulaşmıştır.

3.2. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisinin incelendiği deneyler, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L konsantrasyonlarında ve doğal ortam pH'ında (pH: 5.6) BY51 çözeltileri ile 1.5 g/L miktarındaki ZnO varlığında 25 °C'de işletilen fotoreaktörde UV-C lamba altında sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.



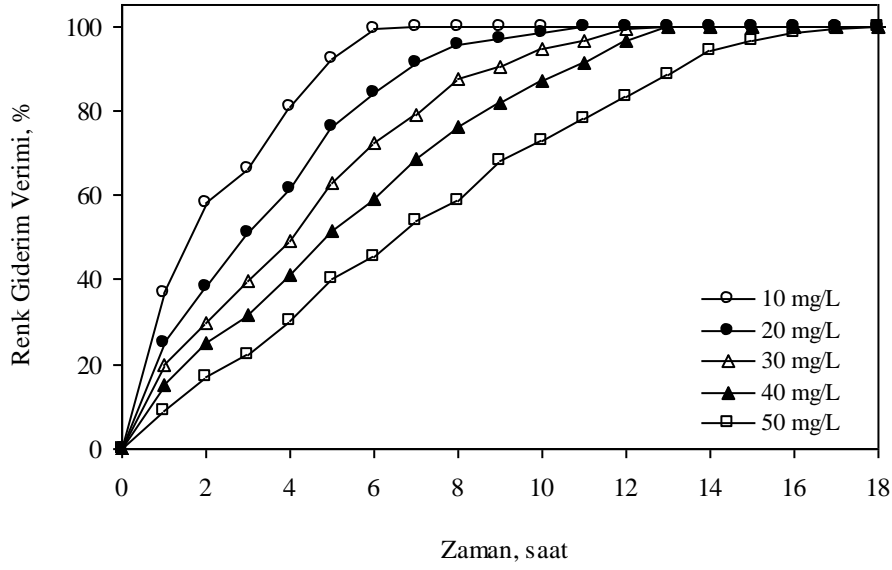
Şekil 3. BY51 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonunda ZnO miktarının etkisi (Şartlar: 1500 ml 40 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; pH:5.6; Havalandırma Hızı: 6 L/dk; Karıştırma Hızı: 400 rpm; Sıcaklık: 25 °C).

Elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 10 mg/L'den 50 mg/L'ye çıkarıldığında degradasyon veriminin azaldığı Şekil 4'den görülmektedir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 10 mg/L iken % 100 renk giderim verimine 6 saatte ulaşılırken, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 50 mg/L'ye çıkarılmasıyla aynı verime ancak 18 saatte ulaşabilmektedir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu artışı fotokatalitik degradasyon verimi üzerine inhibitör etkisi yaparak zamanla renk giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır [26, 27]. Bu durum, ZnO fotokatalizörü üzerine giden ışık fotonlarının azalmasına dolayısıyla da OH• radikallerinin üretiminin ve fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olmaktadır [12]. Ayrıca başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 10 mg/L'den 50 mg/L'ye arttırıldığında KOİ giderimi % 95.2'den % 82.7'ye düşmüştür. Boyarmadde'den kaynaklı renk unsurunun fotokatalitik degradasyon ile giderimi sonucunda fotoreaktördeki rengin tamamıyla giderilmesine karşın, ortamdaki boyarmaddenin son ürünlere (CO₂ ve H₂O) dönüşümünün tamamlanmadığı KOİ giderim veriminin % 100 olmamasından anlaşılmaktadır. KOİ giderim veriminin %100 olmamasındaki en büyük etken benzen ve naftalin gibi ara ürünlerin ortamda kaldığını göstermektedir. Fotokatalitik

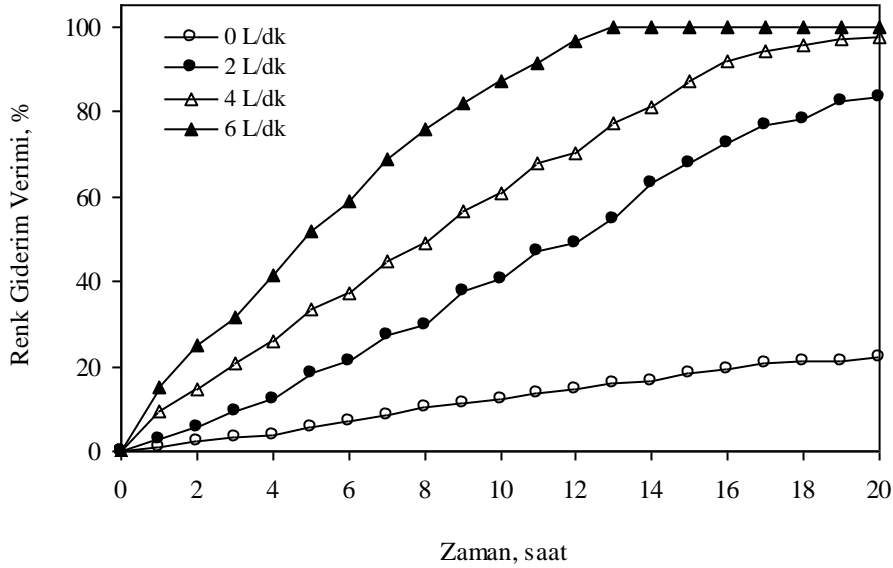
degradasyon süresi yeterince uzatılırsa bu tip organik moleküller de son ürünlere dönüşecektir [19].

3.3. Hava Besleme Hızının Etkisi

Hava besleme hızının renk giderim verimine etkisinin incelendiği deneyler, 0, 2, 4 ve 6 L/dk hava besleme hızlarında 40 mg/L boyarmadde ve 1.5 g/L miktarındaki ZnO varlığında doğal ortam pH'ında 25 °C'de işletilen fotoreaktörde UV-C lamba altında sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir. Fotokatalitik degradasyonda herhangi bir hava beslemesinin olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu, buna karşın hava besleme hızının artışıyla birlikte renk giderim veriminin arttığı Şekil 5'den görülmektedir. Hava besleme hızının renk giderim verimi üzerine etkisi birden fazla parametre ile açıklanabilir. İlk olarak, sisteme beslenen hava, UV-C ışınlarının boyarmadde çözeltisi içerisindeki geçirgenliğini ve fotokatalizör ile etkileşimini arttırmaktadır. İkinci olarak, hava beslemesi ile birlikte fotokatalizörün, sistemdeki dağılımındaki homojenliğini arttırmaktadır. Üçüncü olarak ise, sisteme beslenen hava miktarındaki artış boyarmadde çözeltisindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu arttırmaktadır [28, 29].

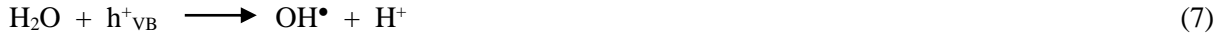
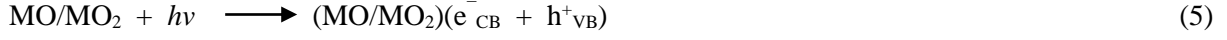


Şekil 4. BY51 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonunda başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: 1500 ml BY51 boyarmadde çözeltisi; 1.5 g/L ZnO; pH:5.6; Havalandırma Hızı: 6 L/dk; Karıştırma Hızı: 400 rpm; Sıcaklık: 25 °C).



Şekil 5. BY51 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonunda hava besleme hızının etkisi (Şartlar: 1500 ml 40 mg/L BY51 boyarmadde çözeltisi; 1.5 g/L ZnO; pH:5.6; Karıştırma Hızı: 400 rpm; Sıcaklık: 25 °C).

Bu durum, OH• radikallerinin üretiminin artmasına dolayısıyla da renk giderim veriminin artmasına neden olmaktadır ve öngörülen



Yukarıdaki reaksiyon mekanizmalarından, katalizör varlığı ve UV ışığı altında OH• radikallerinin üretimine oksijenin varlığının etkisi görülmektedir.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma sonucunda, sulu çözelti ortamında bulunan BY51 boyarmaddesinin yarı iletken ZnO fotokatalizörünün varlığında, UV-C ışığı altında fotodegradasyon ile etkin bir şekilde giderilebileceği ortaya konulmuştur. BY51 boyarmaddesinin renk giderim verimi üzerine, fotokatalizör (ZnO) miktarının, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun ve hava besleme hızının oldukça etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum fotokatalizör miktarı, 40 mg/L BY51 boyarmaddesinin bulunduğu ortamda 1.5 g/L ZnO olarak belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç boyarmadde miktarının artışıyla renk giderim veriminin düştüğü ve hava besleme hızının artışıyla birlikte renk giderim veriminin arttığı ortaya konulmuştur. Optimum koşullar altında (40 mg/L BY51, 1.5 g/L ZnO ve 6 L/dk hava besleme hızı) % 100'lük bir renk giderim verimine ulaşılırken Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) verimi ise bu şartlar altında % 86.4 değerine ulaşmıştır. Sonuç olarak bu çalışmanın, büyük hacimdeki tekstil atık sularının arıtılmasında uygulanacak fotodegradasyon yöntemlerine temel oluşturacağı düşünülmektedir.

reaksiyon mekanizması aşağıdaki eşitlikler ile verilmektedir [30].

5. Kaynaklar

1. Chakraborty, D. and Sen Gupta, S. (2014). Decolourisation of Metanil Yellow by visible-light photocatalysis with n-doped TiO₂ nanoparticles: Influence of system parameters and kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, **52**, 5528-5540.
2. Dizge, N., Aydinler, C., Demirbas, E., Kobya, M. and Kara, S. (2008). Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 737-746.
3. Dulman, V. and Cucu-Man, S.M. (2009). Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1457-1464.
4. Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, **40**, 997-1026.
5. Zhu, M.X., Lee, L., Wang, H.H. and Wang, Z. (2007). Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 735-741.
6. Kono, H. and Kusumoto, R. (2015). Removal of anionic dyes in aqueous solution by flocculation with cellulose ampholytes. *Journal of Water Process Engineering*, **7**, 83-93.
7. Moghaddam, S.S., Moghaddam, M.R.A. and Arami, M. (2010). Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 651-657.
8. Kim, T.H., Park, C. and Kim, S. (2005). Water

- recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. *Journal of Cleaner Production*, **13**, 779-786.
9. Nataraj, S.K., Hosamani, K.M. and Aminabhavi, T.M. (2009). Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. *Desalination*, **249**, 12-17.
 10. Toor, M. and Jin, B. (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, **187**, 79-88.
 11. Rasoulifard, M.H., Mohammadi, S.M.M.D., Heidari, A. and Shahverdizadeh, G.H. (2014). Photocatalytic degradation of Acid Red 14 from contaminated water using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass beads activated by UV/peroxydisulfate. *Desalination and Water Treatment*, **52**, 5479-5484.
 12. Natarajan, T.S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H.C. and Tayade, R.J. (2011). Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. *Chemical Engineering Journal*, **169**, 126-134.
 13. Kansal, S.K., Singh, M. and Sud, D. (2007). Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 581-590.
 14. Tripathy, N., Ahmad, R., Song, J.E., Ko, H.A., Hahn, Y.B. and Khang, G. (2014). Photocatalytic degradation of Methyl Orange dye by ZnO nanoneedle under UV irradiation. *Materials Letters*, **136**, 171-174.
 15. El-Mekkawi, D. and Galal, H.R. (2013). Removal of a synthetic dye "Direct Fast Blue B2RL" via adsorption and photocatalytic degradation using low cost rutile and Degussa P25 titanium dioxide. *Journal of Hydro-environment Research*, **7**, 219-226.
 16. Liu, Y.M., Hua, L. and Li, S.Q. (2010). Photocatalytic degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by TiO₂/UV process. *Desalination*, **258**, 48-53.
 17. Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I. and Tsiridis, V. (2006). Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 85-94.
 18. Gupta, V.K., Jain, R., Mittal, A., Saleh, T.A., Nayak, A., Agarwal, S. and Sikarwar, S. (2012). Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering: C*, **32**, 12-17.
 19. Laohaprapanon, S., Matahum, J., Tayo, L. and You, S.J. (2015). Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV slurry membrane reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **49**, 136-141.
 20. Balavi, H., Samadani-Isfahani, S., Mehrabani-Zeinabad, M. and Edrissi, M. (2013). Preparation and optimization of CeO₂ nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of Reactive Orange 16 dye. *Powder Technology*, **249**, 549-555.
 21. Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R. (1991). Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Solar Energy Materials*, **24**, 564-583.
 22. Gouvea, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Duran, N., Nagata, N. and Peralta-Zamora, P. (2000). Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*, **40**, 433-440.
 23. Eren, Z., Acar, F.N. and Ince, N.H. (2010). Fenton and fenton-like oxidation of CI Basic Yellow 51: A comparative study. *Coloration Technology*, **126**, 337-341.
 24. Gupta, V.K., Jain, R., Agarwal, S. and Shrivastava, M. (2011). Kinetics of photocatalytic degradation of hazardous dye Tropaeoline 000 using UV/TiO₂ in a UV reactor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **378**, 22-26.
 25. Chen, C.C., Lu, C.S., Chung, Y.C. and Jan, J.L. (2007). UV light induced photodegradation of Malachite Green on TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 520-528.
 26. Karaoglu, M.H. and Ugurlu, M. (2010). Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 864-871.
 27. Muruganandham, M., Sobana, N. and Swaminathan, M. (2006). Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1371-1376.
 28. Akosman, C., Orhan, R. and Dursun, G. (2004). Effects of liquid property on gas holdup and mass transfer in co-current downflow contacting column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **43**, 503-509.
 29. Tang, C. and Chen, V. (2004). The photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research*, **38**, 2775-2781.
 30. Habibi, M.H., Hassanzadeh, A. and Mahdavi, S. (2005). 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*, **172**, 89-96.