

UV Assisted Photodegradation of Acid Red 37 from Synthetic Solutions at the Presence of TiO₂ Nanoparticles

*^{1,2} Hayrunnisa NADAROGLU, ² Asghar LESANI, ^{2,3} Azize ALAYLI GUNGOR

^{*1} Ataturk University, Erzurum Vocational Training School, Department of Food Technology, Erzurum, TURKEY

²Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Nano-Science and Nano-Engineering, Erzurum, TURKEY

³ Ataturk University, Erzurum Vocational Training School, Department of Chemical Technology, Erzurum, TURKEY

Asit Kırmızı 37'nin TiO₂ Nanopartiküllerin Varlığında UV Destekli Fotodegradasyonu

Özet

Bu çalışmada, azo boyarmadde olan Asit kırmızısı 37 (AR37) boyarmaddesi ileri arıtım yöntemlerinde fotokatalitik olarak 1x20 W UV lambası ile TiO₂ nanopartikülleri varlığında renk giderimi yapılmıştır. Kontrole karşı yapılan çalışmalarda 5-10 dak gibi kısa sürede ve pH:4.0'da %99.9 oranında Asit kırmızısı 37 (AR37) azo boyarmaddesinin giderildiği görülmüştür. Sonuç olarak TiO₂ nanopartiküllerinin UV ortamında etkili bir şekilde Acid red 37 azo boyasını fotokatalitik olarak giderdiği belirlenmiş ve bu yöntemin atık sulardan azo boyalarının gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Asit kırmızısı 37, TiO₂ Nanopartiküller, fotodegradasyon

Abstract

In this study, advanced treatment method was performed for decolorization of the Acid Red 37 (AR37) azo dye using the photocatalytically method in the presence of TiO₂ nanoparticles and 1x20 W a UV lamp. Acid red 37 (AR37) was removed at 99.9% rate at pH:4.0 and 5-10 min according to control studies. As a result, it was determined that Acid red 37 azo dye could be eliminated the effectively using UV and TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic method. Also, this method could be utilized for removal of all azo dyes from waste water.

Keywords: Acid red 37, TiO₂ Nanoparticles, photodegradation

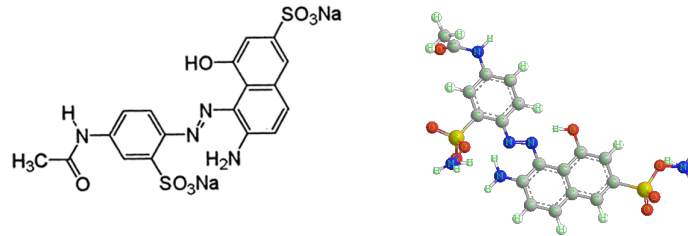
1. Giriş

Tekstil endüstrisinde her yıl 700 bin ile 1 milyon ton arasında boyar madde üretilmekte ve bu boyanın 100 bin'den fazlası tekstil endüstrisinde ticari boyalar olarak kullanılmaktadır. Kullanılan boyalarının yarısından fazlasını ise azo boyalar oluşturmaktadır [1]. Azo boyalar yapısında bir, iki veya nadiren de olsa daha fazla sayıda azo grubu (-N=N-) bulunduran boyalardır ve kullanılan boyaların büyük bir kısmını oluşturmaktadırlar. Azo boyarmaddeler biyolojik olarak degrade edilemediklerinden dolayı çevresel kirlilik açısından oldukça zararlıdırlar [2]. Özellikle azo boyarmaddeler, sularda koyu renkli bir tabaka oluşmasına sebep olarak güneş ışınlarının geçmesini engellemekte ve sucul yaşamın bozulmasına sebep olmaktadır. Maruz kaldıklarında ağız ve solunum yoluyla deri ve cilt problemlerine neden olmakla birlikte, kanserojenik etkiye sahip oldukları için sadece insan sağlığına zararlı olduğu gibi aynı zamanda ekolojik dengenin bozulduğu da anlaşılmaktadır. Geleneksel olarak tekstil atık sularından azo boyarmaddelerinin arıtımında aktif karbon başta olmak üzere farklı sabit materyallere adsorpsiyon, hava ile sıyırma, ters ozmos gibi fiziksel yöntemler, oksidasyon, kimyasal flokleştirme ile arıtım gibi kimyasal ve mikroorganizmalar ile muamele gibi biyolojik yöntemler uygulanmaktadır [3-10]. Ancak adsorpsiyon yöntemi oluşan çamur giderimi ve düşük verim dolayısıyla uygulama açısından kolay fakat pratiklik açısından

noksanlıklar içeren bir yöntemdir. Kimyasal işlemler yüksek enerji gerektiren prosesler içermektedir. Biyolojik yöntemlerde ise mikroorganizmaların azo boyarmadde ortamında etki etmeden ölmesi veya kontaminasyona sebep olması gibi riskler taşımaktadır. Bu sebepten dolayı son dönemde hızlı, etkili, daha az enerji ve yan ürün oluşturmadan azo boyamaddelerin uzaklaştırılması amacıyla fotokatalitik reaksiyonlar geliştirilmeye başlanmıştır. Bu çalışmada; TiO₂ nanopartiküller kullanılarak Asit kırmızısı 37 (AR37) azo boyarmaddesinin fotokatalitik olarak giderimi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Asit red 37 (C₁₈H₁₆N₄O₈S₂ 2H₃N) yün, ipek ve poliamid lifli kumaşların boyanmasında, yün ve ipek yüzeylere direk olarak baskı uygulanmasında ve deri yüzeylerin boyanmasında kullanılan bir azo boyarmadde. Asit kırmızısı 37 (AR37)'nin kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir [11]. AR37'nin kimyasal özellikleri ise Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Asit kırmızısı 37 boyarmaddesinin moleküler yapısı

UV katalitik reaksiyonlar için 1 x 20 W (UV lambası, P.R.C.) tipli mekanizma kullanılmıştır. Çalışmada AR37 azo boyası 50 mg/L konsantrasyon olacak şekilde hazırlanmıştır. İstenilen pH aralığına 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak hazırlanmıştır. 50 mg/L konsantrasyonda hazırlanan boyarmadde çözeltisi, uygun pH ayarı yapıldıktan sonra kesikli reaksiyon uygulanmış ve 50 mL hacminde beher içerisinde UV ile muamele edilmiştir. Deney süresi boyunca belli aralıklarla numune alınarak 0.45 mm membran filtreden geçirilerek spektrofotometrik (Epoch Nanodrop UV-VIS spektrometre) olarak renk analizleri yapılmıştır. Boya gideriminde optimum pH, optimum sıcaklık ve zaman parametreleri tespit edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

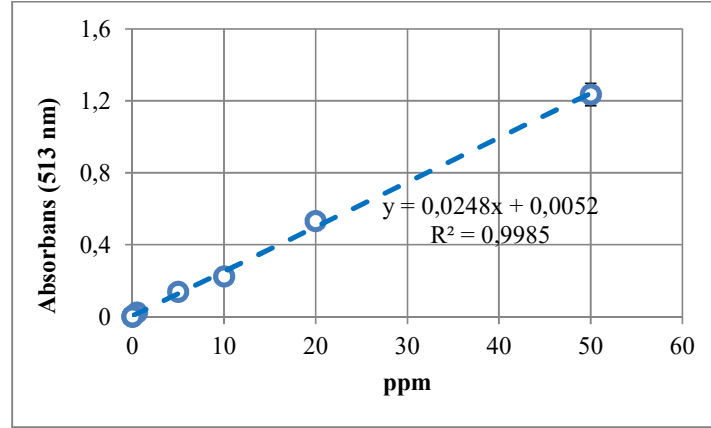
AR37'nin UV katalitik giderimi

AR37 azo boyası için öncelikle kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Bu amaçla maksimum aktivite verdiği belirlenen 513 nm'de ölçümler yapılmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Acid red 37'in genel özellikleri

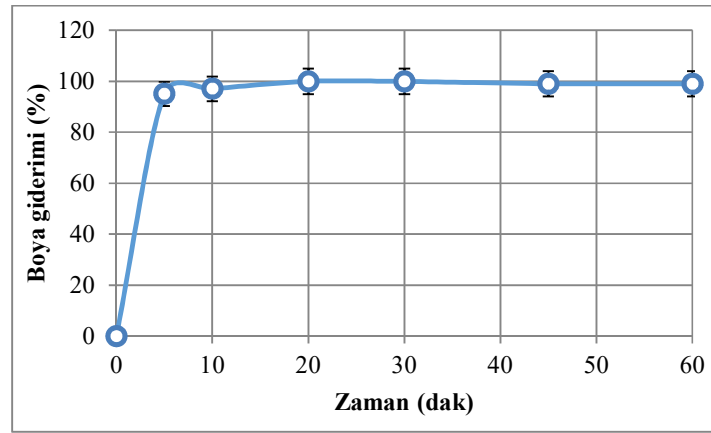
Parametreler	
Boya sınıfı	Mono azo boyarmadde
Color İndeks Adı	Asit kırmızısı 37
Moleküler formülü	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₈ S ₂ 2H ₃ N
Adsorpsiyon gösterdiği dalga boyu (λ _{max})	513 nm
Molekül ağırlığı (g/mol)	514.53

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması amacıyla farklı konsantrasyonlarda hazırlanan AR37 boyasının absorpsansı 513 nm’de ölçülmüş ve grafik oluşturulmuştur (Şekil 2).



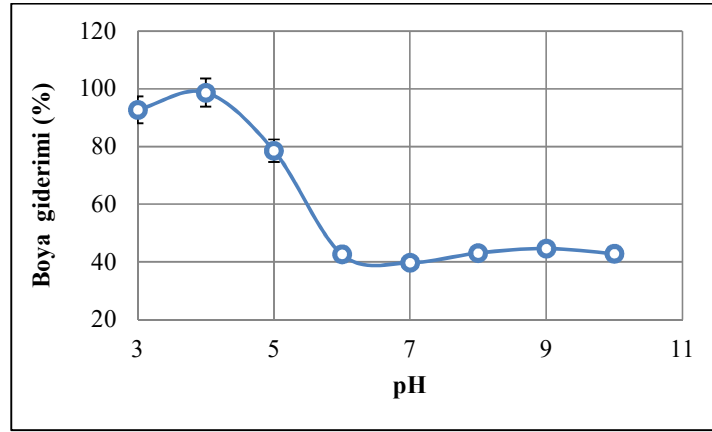
Şekil 2. Asit kırmızısı 37 (AR37) kalibrasyon grafiği

AR37 azo boyasının UV katalitik olarak giderilmesinde optimum zamanının belirlenmesi amacıyla kurulan reaksiyon ortamından belirli aralıklarla alınan numunelerin absorpsansı spektrofotometrik olarak ölçülmüş ve optimum 5 dakikada %95 oranında boya gideriminin olduğu 20 dakikada ise boyanın tamamen giderildiği ve dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir.



Şekil 3. Asit kırmızısı 37 (AR37) azo boyasının UV katalitik olarak gideriminin zamana bağlı değişimi

Asit kırmızısı 37 (AR37) azo boyasının gideriminde farklı pH’ların etkisini araştırmak amacıyla farklı pH ortamlarında hazırlanan boya çözeltisiyle TiO₂ nanopartiküller varlığında UV katalitik giderim yapılmış ve sonuçlar Şekil 4’de verilmiştir. TiO₂ nanopartikülleri Sigma’dan 50 nm boyutunda satın alınmış ve boya gideriminde kullanılmıştır. Şekil 4’den Asit kırmızısı 37 (AR37) azo boya maddesinin asidik pH’larda daha yüksek oranda giderildiği diğer pH’larda giderim azaldığı belirlenmiştir. Buda Ti⁴⁺ iyonlarının asidik formda katyonik formda olacağı sebebiyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. Acid kırmızısı 37 (AR37) azo boyasının TiO₂ nanopartikül varlığında UV katalitik olarak gideriminin pH'ya bağlı değişimi

Çalışmada farklı sıcaklıkların etkisi denenmiş ancak oda sıcaklığında yüksek verim elde edildiği için tüm boya giderimi çalışması oda sıcaklığında yapılmıştır.

Elde edilen bulgulardan, pH 4.0'da %99.9 oranında Acid kırmızısı 37 (AR37) azo boyasının TiO₂ nanopartiküllerinin varlığında UV katalitik olarak giderildiği belirlenmiştir. Çalışmada kısa sürede etkili bir sonucun elde edildiği ve tekrarlanabilir olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak; AR37 azo boyarmaddesinin TiO₂ nanopartikülleri varlığında %99.9 gibi yüksek oranda başarılı ve yan ürün oluşturmadan giderilebildiği belirlenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Gupta VK, Suhas Application of low-cost adsorbents for dye removal -A review. Journal of Environmental Management 2009; 90(8): 2313-2342.
- [2] Georgiou D, Melidis P, Aivasidis A, Gimouhopoulos K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, Dyes Pigm. 2002; 52: 69-78.
- [3] Taslimi P, Adiguzel A, Nadaroglu H, Bozoglu C, Gulluce M. Removal of some textile dyes from aqueous solution by using a catalase-peroxidase from *Aeribacillus pallidus* (P26). Journal of Pure and Applied Microbiology 2013; 7 (4): 2629-2640.
- [4] Nadaroglu H, Kalkan E, Celebi N. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of Reactive Black 5 dye by laccase modified-red mud from aqueous solutions Fresenius Environmental Bulletin 2014;23 (1) 70-83.
- [5] Gungor AA, Nadaroglu H, Celebi N. Fenton process for Basic red 9 degradation: immobilized apolaccase on a nanomagnetite system. Environmental and Experimental Biology 2014; 12: 121-129.
- [6] Kalkan E, Nadaroglu H, Celebi N, Tozsın G. Removal of textile dye Reactive Black 5 from aqueous solution by adsorption on laccase-modified silica fume. Desalination and Water Treatment 2014; 52 (31-33): 6122-6134.
- [7] Kalkan E, Nadaroglu H, Celebi N, Celik H, Tasgin E. Experimental study to remediate of acid fuchsin dye using laccase-modified zeolite from aqueous solutions. Polish Journal of Environmental Studies 2015; 24 (1): 115-124.
- [8] Nadaroglu H, Gungor AA, Celebi N. Removal of Basic Red 9 (BR9) in aqueous solution by using silica with nano-magnetite by enzymatic with fenton process. International Journal of Environmental Research 2015; 9(3):991-1000.

- [9] Nadaroglu H, Kalkan E, Celebi N, Tasgin E. Removal of Reactive Black 5 from wastewater using natural clinoptilolite modified with apolaccase. *Clay minerals* 2015; 50: 65-76.
- [10] Gungor, AA, Celebi N, Nadaroglu H. Removal of basic red 9 in wastewater using green fenton reaction, *Fresenius Environmental Bulletin* 24 (5b), 2015, 1947-1957.
- [11] Nadaroglu H, Kalkan E, Demir N. Removal of copper from aqueous solution using red mud, *Desalination* 2010; 251 (1-3): 90-95.