

Batch and Continuous Photodegradation of Reactive Black 5 at the presence of TiO₂ Nanoparticles in UVC assisted system

*¹Mustafa ERAT, ²Asghar LESANI, ^{1,2}Azize ALAYLI GUNGOR, ^{2,3}Hayrunnisa NADAROGLU
¹Ataturk University, Erzurum Vocational Training School, Department of Chemical Technology,
Erzurum, TURKEY
²Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Nano-Science and Nano-Engineering,
Erzurum, TURKEY
³Ataturk University, Erzurum Vocational Training School, Department of Food Technology,
Erzurum, TURKEY

Abstract

Photodegradation of Reactive Black 5 (RB5) was examined in aqueous solution with the titaniumdioxide nanoparticles and the UV medium. To determinate the effects of some parameters such as time and the pH on the photodegradation of Reactive Black 5(RB5) were performed some examinations. The reaction time and optimum pH were determined for the maximum dye degradation. Reaktif Black 5 (RB5) was showed removal of 99.6% at pH:4.0 and in 5-10 min according to control studies. As a result, Reactive Black 5 azo dye could be removed photocatalyticly using UV and TiO₂ nanoparticles. This method can be effectively utilized for the removal of all azo dyes from wastewater.

Keywords: Photocatalyst, Reactive Black 5, UV/TiO₂ system

Reaktif Black 5 Azo Boyasının TiO₂ Nanopartiküller Varlığında UV Destekli Sistemde Fotodegradasyonu

Özet

Titanyumdioksit nanopartikülleri içeren sulu çözelti içinde, UV ışınları ortamında Reaktif Black 5'in fotodegradasyonu incelenmiştir. Reaksiyon hızı üzerinde, zaman ve ortamın pH'sı gibi parametrelerin etkisini araştırmak üzere seri deneyler gerçekleştirilmiş ve maksimum boyar madde degradasyonu için reaksiyon süresi ve optimum pH belirlenmiştir. Kontrole karşı yapılan çalışmalarda 5-10 dak gibi kısa sürede ve pH:4.0'da %99.6 oranında Reaktif Black 5 (RB5) azo boyar maddesinin giderildiği görüldü. Sonuç olarak TiO₂ nanopartiküllerinin UV ortamında etkili bir şekilde Reaktif Black 5 azo boyasını fotokatalitik olarak giderdiği belirlendi ve bu yöntemin atık sulardan azo boyalarının gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizör, Reaktif Black 5, UV/TiO₂ sistemleri

1. Giriş

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalarının yarısından fazla kısmını 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 boyar maddeler biyolojik olarak degrede edilemediklerinden dolayı çevresel kirlilik açısından büyük risk içerirler [2]. Bu azo-boyar maddelerin uzaklaştırılması esnasında akarsulara (dere, akarsu vs.) karışmakta ve büyük bir çevresel probleme sebep

olmaktadır. Kanserojen oldukları bilinen bu bileşenler doğrudan veya koyu renk oluşturarak suların üst tabakasından güneş ışınlarının alta geçmesini önleyerek, ötrefikasyona sebep olmaktadır. Bu nedenden dolayı atık sulardan azo-boyar maddelerin uzaklaştırılması çevre açısından büyük önem arz etmektedir. Biyolojik yöntemlerin azo boyaların giderilmesinde yeterli olmadıkları yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur. Fiziksel yöntemlerin (adsorpsiyon, koagülasyon, iyon değişimi vs) gibi metotların da uygulanabilirliği sınırlıdır. Kimyasal yöntemlerin pek çoğu azo boyar maddelerin tamamen degradasyonu sağlanamamakta ve yan ürün oluşumuna sebep olmaktadır [3-7]. Bu sebepten dolayı, son dönemde azo boyar maddelerin uzaklaştırılması amacıyla hızlı, etkili, yan ürün oluşturmadan ve düşük maliteyetli fotokatalitik reaksiyonlar geliştirilmeye başlanmıştır.

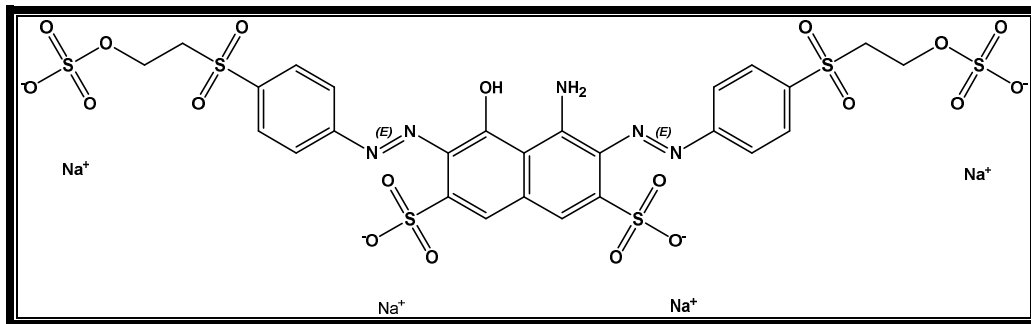
Nanopartiküller boyutlarından dolayı fonksiyonellik, biyolojik özellikleri, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ile dolayı bilim dünyasında önem taşımaktadır. Hele manyetik ve iletkenlik özelliği taşıyan nanopartiküller tüm reaksiyonlarda yeni bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Günümüzde yarıiletken nanopartiküllerin iyi bir fotokatalizör olarak çevre kirliliğine sebep olan boyaların degradasyonunda kullanımı dikkat çekici bir yöntemdir. Metal esaslı nanomateryaller üstün özelliklerinden dolayı tüm bilim dallarında yeni bir ilgi alanı oluşturmuştur. Bunlardan TiO₂ nanopartiküller, biyolojik ve kimyasal inertliği, foto ve kimyasal korozyona karşı stabil olması, yüksek oksidasyon gücü sayesinde en uygun fotokatalizör olarak öne çıkmıştır [9].

Tekstil endüstrisinin %40'ından fazla pamuk kullanılmaktadır. Pamuklu ürünlerin renklendirilmesinde ise Reaktif black 5 başta olmak üzere en çok reaktif boyalar kullanılmaktadır [10]. Gerek pamuk lifi üretiminin çokluğu gerekse pamuğu renklendirmede kullanılan reaktif boyarmaddelerin fikse oranlarının düşüklüğü sebebiyle çevre problemine sebep olan boyaların pamuklu mamullerin reaktif boyanmasından kaynaklandığı söylenebilir [11].

Bu çalışmada; yarı iletken bir metal olduğu bilinen TiO₂ nanopartiküller kullanılarak Reaktif Black 5 (RB5) azo boyar maddesinin fotokatalitik olarak giderimi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada kullanılan Reaktif black 5 (RB5) (C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆) azo boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir [12,13]. RB5'in kimyasal özellikleri ise Çizelge 1'de verilmiştir. TiO₂ nanopartikülleri (< 50 nm) Sigma'dan satın alınmış ve çalışmada kullanılmıştır.



Şekil 1. Reaktif black 5 azo boyar maddesinin moleküler yapısı

UV katalitik reaksiyonlar için 1 x 20 W (UV lambası, P.R.C.) tipli UV lambası kullanılmıştır. Çalışmada RB5 azo boyası 50 mg/L konsantrasyon olacak şekilde hazırlanmıştır. İstenilen pH aralığına 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. İstenilen konsantrasyonda hazırlanan boya madde çözeltisi, uygun pH ayarı yapıldıktan sonra kesikli reaksiyon uygulanmış ve batch ortamında UV ile muamele edilmiştir. Belirlenen deney süresi sırasında belli aralıklarla numune alınarak 0.45 mm membran filtreden geçirilerek spektrofotometre (Epoch Nanodrop UV-VIS spektrometre) olarak renk analizleri yapılmıştır. Boya gideriminde optimum pH, optimum sıcaklık ve zaman parametreleri tespit edilmiştir [14,15].

3. Sonuçlar

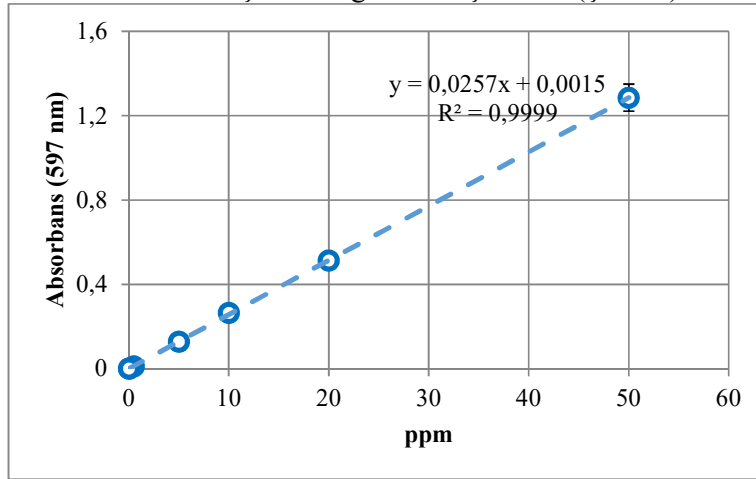
3.1. AR37'nin UV katalitik giderimi

Başlangıçta RB5 azo boyası için kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Bu amaçla maksimum absorbans verdiği belirlenen 597 nm'de ölçümler yapıldı (Çizelge 1).

Çizelge 1. Reaktif black 5 (RB5)'in genel özellikleri

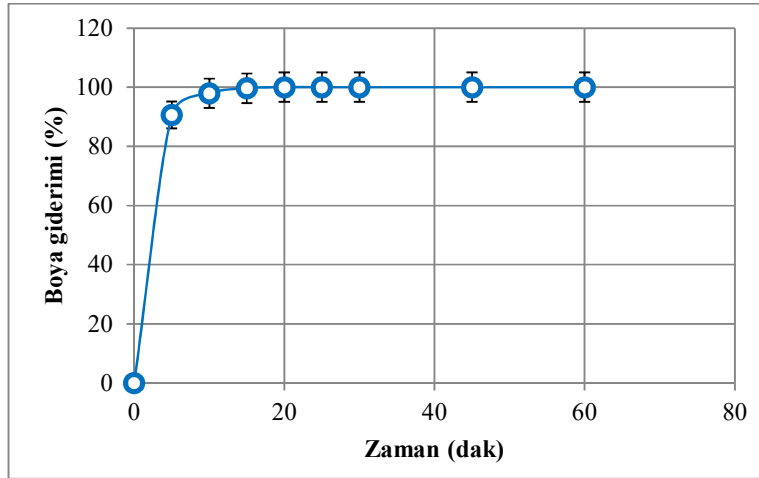
Parametreler	
Boya sınıfı	Di azo boya madde
Color İndeks Adı	Reactive black 5
Moleküler formülü	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Adsorpsiyon gösterdiği dalga boyu (λ_{max})	597 nm
Molekül ağırlığı (g/mol)	991.82

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması amacıyla farklı konsantrasyonlarda hazırlanan RB5 boyasının absorbansı 597 nm'de ölçüldü ve grafik oluşturuldu (Şekil 2).



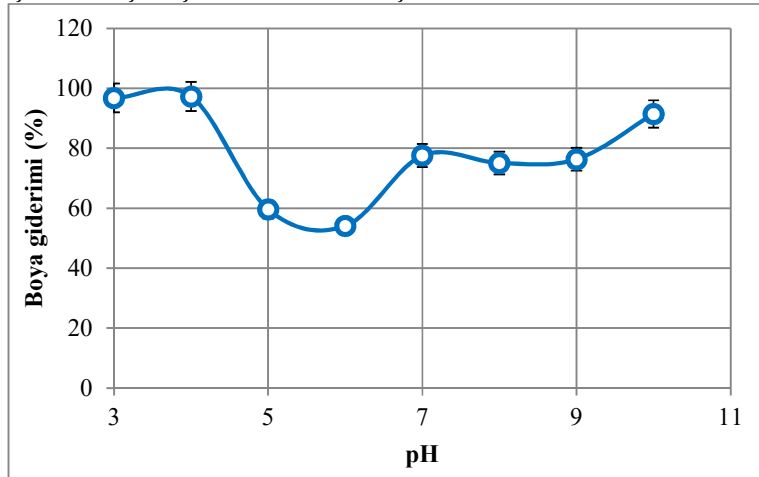
Şekil 2. Reaktif black 5 (RB5) kalibrasyon grafiği

RB5 azo boyasının UV katalitik olarak giderilmesinde optimum zamanının belirlenmesi amacıyla, kurulan reaksiyon ortamından belirli aralıklarla alınan numunelerin absorbansı spektrofotometrik olarak ölçülmüş ve optimum 5 dakikada %90.62 oranında boya gideriminin olduğu 20 dakikada ise boyanın tamamına yakınının giderildiği ve dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir.



Şekil 3. Reaktif black 5 (RB5) azo boyasının UV katalitik olarak gideriminin zamana bağlı değişimi

Reaktif black 5 (RB5) azo boyasının gideriminde pH'nın etkisini araştırmak amacıyla farklı pH ortamlarında hazırlanan boya çözeltisiyle TiO₂ nanopartiküller varlığında UV katalitik giderim yapılmış ve sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir.

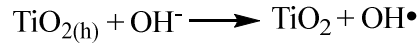
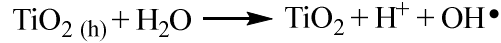
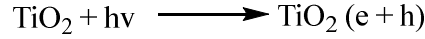


Şekil 4. Reaktif black 5 (RB5) azo boyasının TiO₂ nanopartikül varlığında UV katalitik olarak gideriminin pH'a bağlı değişimi

Elde edilen bulgulardan pH 4.0 ve 10.0'da sırasıyla %97.23 ve %91.4 oranlarında Reaktif black 5 (RB5) azo boyasının TiO₂ nanopartiküllerinin varlığında UV katalitik olarak giderildiği belirlendi. Bu metotla boyanın asidik ve bazik pH'larda giderilebileceği çevre açısından olumlu bir sonuç olarak görüldü.

3. Tartışma

TiO₂ nanopartikülleri UV ışığı yöntemiyle Reaktif black 5 (RB5) azo boyasının giderimi, UV ışığı varlığında ve yarı iletken TiO₂ nanopartiküllerin katalizörlüğünde sağlanmaktadır. TiO₂'in UV ışını ile uyarılması sonucu iletim band elektronları (e) ve değerlik band boşluklarının (h) oluşumu gerçekleşir. Bu elektron (e) – (h) boşluk çiftlerinden bazıları birleşirken bazıları TiO₂ katalizör yüzeyine hareket ederek burada daha önceden absorbanmış olan H₂O, OH⁻, O₂ ile redoks tepkimesine girerek OH[•] radikalinin oluşumuna sebep olur. Bu tepkimeler aşağıdaki tepkimelerle verilmiştir:



Sonuçlar

Sonuç olarak; RB5 azo boyar maddesinin TiO_2 nanopartikülleri varlığında %100 yakın yüksek oranda başarılı, tekrarlanabilir ve yan ürün oluşturmadan giderilebildiği belirlenmiştir. Yaptığımız çalışmalar sonucunda TiO_2 nanopartikülleri UV ortamında pH:4.0'da 50 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki Reaktif black 5 (RB5) azo boyasının %99.6 oranında giderim kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Arami M, Limaee NY, Mahmoodi NM, Tabrizi NS. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. J. Colloid Interf. Sci. 2005; 288:371-376.
- [2] Gupta VK, Suhas Application of low-cost adsorbents for dye removal -A review. Journal of Environmental Management 2009; 90(8): 2313-2342.
- [3] 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.
- [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] Karaoglu MH, Ugurlu M. Studies on UV/NaOCl/ TiO_2 /Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. Journal of Hazardous Materials 2009; 174: 864-871.
- [9] Tian J, Wang J, Dai J, Wang X, Yin Y. N-doped TiO_2/ZnO composite powder and its photocatalytic performance for degradation of methyl orange. Surface & Coatings Technology 2009.
- [10] Aspland JR. Dyeing Blends: Polyester/Cellulose. Textile Chemist and Colorist 1993; 25(8): 21-26. Başer İ, İnancı YB (1991) Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü Yayını, İstanbul.
- [11] Vandevivere PC, Bianchi R, Verstrete W (1998) Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet Processing Industry: Review of Emerging Technologies. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 72: 289-302.
- [12] 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.

- [13] Gungor, AA, Celebi N, Nadaroglu H. Removal of basic red 9 in wastewater using green fenton reaction, *Fresenius Environmental Bulletin* 2015; 24 (5b): 1947-1957.
- [14] 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.
- [15] Nadaroglu H, Kalkan E, Demir N. Removal of copper from aqueous solution using red mud, *Desalination* 2010; 251 (1-3): 90-95.