

Metilen mavisinin atık ZnO katalizörü ile fotokatalitik arıtımı Photocatalytic degradation of methylene blue by waste ZnO catalyst

Deniz İzlen ÇİFÇİ*

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye.
dicifci@nku.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 26.03.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 13.06.2016
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.46503
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmanın amacı, metilen mavisinin fotokatalitik oksidasyon prosesi ile gideriminde, katalizör olarak metal atıkları geri dönüşüm endüstrilerinden oluşan ZnO içerikli atıkların kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaç çerçevesinde, bakır ve çinko içeren atıkların geri dönüşümü sırasında, siklonlar ile tutulan çinko içerikli toz katalizör olarak kullanılmıştır. Atık ZnO numunesinin özellikleri SEM-EDX ve FTIR analizleri ile ortaya konulmuştur. Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında ZnO/UV ve ZnO/H₂O₂/UV prosesleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde, ZnO (2.5 g/L)/UV ve 10 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu için %95 metilen mavisi giderimi elde edilmiştir. Yüksek başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda (50 mg/L) ise 7.5 mM H₂O₂ ilavesi ile yaklaşık %99 metilen mavisi giderimi elde edilebilmektedir. Yapılan toksisite (*Daphnia Magna*) deneyi sonuçlarına göre, başlangıç metilen mavisinde %100 *Daphnia Magna* hareketsizliği gözlenirken, artırılmış numunede %5 değerine düşmüştür. Sonuç olarak, endüstrilerde oluşan çinko içerikli atıkların fotokatalitik oksidasyon prosesi ile renk gideriminde kullanılabileceği görülmüştür. Bu şekilde, fotokatalitik oksidasyon proseslerinde katalizör maliyeti ve buna bağlı olarak işletme maliyeti azaltılabilecek ve metal geri dönüşüm endüstrileri içinde atık geri kazanımı ve/veya minimizasyonu sağlanabilecektir.

Anahtar kelimeler: Metilen mavisi, Fotokatalitik oksidasyon, ZnO, Atık gerikazanımı, Katalizör

Abstract

The purpose of this study, the usability of the ZnO content of waste which produces from metal waste recycling industries as a catalyst was investigated for the removal of methylene blue by the photocatalytic oxidation process. For this purpose, a zinc content powder which is held with the cyclones during recycling of copper and zinc containing waste is used as a catalyst. Properties of waste ZnO were demonstrated by the SEM-EDX and FTIR analysis. ZnO/UV and ZnO/H₂O₂/UV processes have been investigated in the photocatalytic oxidation experiments. According to obtained results, 95% of methylene blue removal efficiency was obtained for ZnO (2.5 g/L)/UV and 10 mg/L initial methylene blue. At a high initial methylene blue concentration (50 mg/L), approximately 99% of methylene blue removal can be obtained with the addition of 7.5 mM H₂O₂. According to toxicity (*Daphnia Magna*) experiment results, immobilization of *Daphnia Magna* was observed at 100% at initial methylene blue concentration while it was dropped off 5% at treated samples. As a result, the zinc containing waste generated in the industries can be used for dye removal with photocatalytic oxidation process. In this way, the catalyst cost and, consequently operation cost can be reduced in the photocatalytic oxidation process, and waste recycling and/or minimization in the waste recycling industries will be provided.

Keywords: Methylene blue, Photocatalytic oxidation, ZnO, Waste recycling, Catalyst

1 Giriş

Türkiye ihracat pazarında önemli bir yere sahip olan Tekstil endüstrisinde, çok yüksek su tüketimi ve fazla kimyasal/boya kullanımından dolayı, oluşan tekstil endüstrisi atıksuları çevre açısından önemli bir problem teşkil etmektedir [1],[2]. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında genellikle kimyasal ve klasik biyolojik aktif çamur sistemleri kullanılmakta ve bu atıksuların organik madde giderimi sağlanmasına rağmen içerdikleri toksik bileşenler ve renk bu arıtma sistemleri ile giderilememektedir [3]. Renk içeren atıksuların alıcı ortama deşarj edilmesi ile alıcı ortamdaki ışık geçirgenliğinin azalmasından dolayı bu ortamlardaki bitki ve canlı yaşamı için problem olmaktadır [4],[5]. Ayrıca, bu atıksular içerdikleri boyalardan dolayı toksik ve kanserojen etkiye sahip olmalarından dolayı insan ve canlı yaşamı için büyük bir tehlike oluşturmaktadır [6].

Tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi için, kimyasal indirgeme-oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmakta ancak bu yöntemlerin zararlı yan ürün veya çamur oluşturmaması, her kirletici giderimi için etkili olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır [1],[7],[8]. Bu yüzden ileri oksidasyon prosesleri, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürdüğünden dolayı son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [7].

Fotokatalitik ileri oksidasyon prosesi boya moleküllerini, katalizör ve UV ışığı ile hidroksil radikali oluşturarak CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürür ayrıca H₂O₂ ilavesi ile de hidroksil oluşumunun artırılması mümkündür [3],[9].

Son yıllarda, fotokatalitik oksidasyon proseslerinde diğer inorganik nanopartiküller arasında, ZnO katalizörü önemli bir nanopartikül haline gelmiştir [10]. ZnO, geniş bant aralığına (3.37 eV) sahip, yüksek fotokatalitik aktivite gösteren ve toksik olmayan özelliğe sahip olmakla birlikte, organik kirleticilerin gideriminde ve mikrobiyal sterilizasyonda oldukça etkili bir nano partikül olduğu bilinmektedir [10],[11]. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların ZnO/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi ile giderimi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [12]-[16]. Ancak, arıtımda ZnO katalizörü kullanılması ileri oksidasyon proseslerinde ilave bir maliyet meydana getirmektedir. Çinko içeren atıklar kullanarak fotokatalitik oksidasyon ile renk giderimi çalışmaları henüz mevcut değildir. Çinko içeren atıkların katalizör olarak kullanılması ile fotokatalitik oksidasyon prosesinin işletme maliyetlerinin önemli ölçüde azalabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, hurda çinko, pirinç ve bakır içeren malzemelerin geri dönüşümü yapan bir endüstride oluşan emisyonların engellenmesi için kullanılan siklonlarda tutulan

çinko içeren tozun fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılmasının araştırılmasıdır. Bu amaç kapsamında atık ZnO'nun metilen mavisi (MB) gideriminde kullanılması, oksidasyon prosesindeki katalizör derişimi, pH ve giriş boya derişimi gibi parametrelerin MB giderimine etkisinin belirlenmesi ve H₂O₂ ilave edilerek MB gideriminin artırılması araştırılmıştır. Elde edilen optimum koşullarda toksisite deneyleri yapılarak arıtılmış olan suyun alıcı ortam için etkisi belirlenmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Kimyasallar

Metilen Mavisi (Merck, Cat No: 1.05045.0100), H₂O₂ 35% wt (Merck, Cat No: 1.08600.2500), HNO₃ (Merck, Cat No: 1.00456.2500) ve NaOH (Merck, Cat No: 1.06462.1000) Merck firmasından temin edilmiştir. Metilen mavisi (MB) 250 mg/L olacak şekilde stok çözelti hazırlanarak kullanılmıştır. Stok çözelti 10 dk. ultrasonikasyon sonrası 24 sa. karıştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda distile su kullanılmıştır.

2.2 Atık ZnO katalizörü

Çalışmada kullanılan atık ZnO katalizörü bir demir dışı metallerin geri dönüşümü yapılan firmadan alınmıştır. Geri dönüşüm firmasında bakır, çinko, pirinç gibi hurda, çapak, toz ve parçacık gibi materyalleri alınarak, pirinç çubuk veya içi boş çubuk üretimi yapılmaktadır. Bu hurda atıklar ergitme ocağında işlem görürken havada oluşan emisyonlar siklonlar vasıtası ile toz tutma sisteminde tutulmaktadır. Bu siklonlarda tutulan çinko içeren toz atık olarak bertaraf edilmekte ve/veya metal firmalarına çinko geri kazanımı için gönderilmektedir.

2.3 Fotokatalitik deneysel çalışmalar

Fotokatalitik çalışmalar 15 UV-A (Philips, 8W) lambasına sahip UV fotoreaktörde 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar 200 mL aktif hacimde gerçekleştirilmiş olup, sabit hızda manyetik karıştırma yapılmıştır. Deneysel çalışmadan önce 15 dk. lambalar kapalı tutularak adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda pH ayarlaması 1 M HNO₃ ve 1 M NaOH ile sağlanmıştır. Çalışmalarda fotokatalitik oksidasyon süresinin MB giderimine etkisini belirlemek amacıyla 0-180 dk. fotokatalitik oksidasyon yapılmıştır. Başlangıç MB derişiminin MB giderimine etkisinin belirlenmesi için 10-50 mg/L aralığında çalışılmıştır. Atık ZnO katalizör derişiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla 0.25-2.5 g/L katalizör miktarı aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH değerinin MB oksidasyonuna etkisinin belirlenmesi için pH 3-11 aralığında deneyler yürütülmüştür. Oksidasyon süresi, MB derişimi, katalizör derişimi ve pH gibi parametrelerin fotokatalitik oksidasyonunun belirlenmesi çalışmalarında ZnO/UV prosesi kullanılmıştır. Elde edilen optimum parametrelerde MB derişimi arttırılarak H₂O₂ ilavesinin prosese etkisi araştırılmıştır. 50 mg/L MB'de 0-15 mM H₂O₂ derişim aralığı çalışılarak H₂O₂ ilavesinin ZnO/UV prosesine etkisi belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda belirli zaman aralıklarında 8 mL numune alınarak 4000 rpm hızda 5 dk. santrifüj edilerek ZnO katalizörünün numuneden ayrılması sağlanmıştır. Santifuj numunesinin üst fazında UV spektrofotometre ile okutularak metilen mavisi derişimi belirlenmiştir.

2.4 Analizler

Numunelerin santrifüj ile elde edilen üst fazı UV-Vis spektrofotometre (Schimadzu UV-2401 PC instrument) cihazında okutularak, 664 nm dalga boyunda MB derişimi ve 254 nm dalga boyunda aromatik bileşenleri belirlenmiştir. UV spektrofotometrede okumalar quartz küvetler ile gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlarda mineralizasyon (TOK, Schimadzu) ve toksisite (Daphnia magna) deneyleri yapılmıştır. Çalışmalarda pH ayarlaması için WTW pH 315i marka pH metre kullanılmıştır.

Atık ZnO katalizörünü karakterize edebilmek amacıyla SEM-EDX (FEI-QUANTA FEG 250) ve FTIR (Bruker VERTEX 70 ATR) analizleri yapılmıştır. SEM-EDX cihazı 5 kV ve 10000X büyütme uygulanmış ve SEM ile numune görüntüsü elde edilirken EDX ile numune içeriği ve yüzdesel oranları belirlenmiştir. FTIR cihazında 400-4000 cm⁻¹ aralığında tarama yapılarak numunenin kimyasal yapısı analiz edilmiştir.

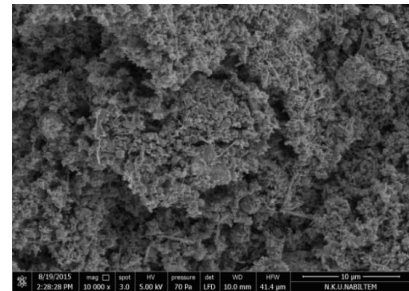
2.5 Toksikite

Akut toksisite deneyi optimum şartlarda farklı zaman aralıklarında fotokatalitik oksidasyon sonucu elde edilen numunelerde yapılmış olup, Daphnia magna (yeni doğmuş <24 sa) türü ile ISO 6341 Method (1996) belirtilen yöntemeye göre yapılmıştır [17]. Toksikite deneyin 4'lü paralel olarak yapılmış ve her birine 5 adet yeni doğmuş Daphnia Magna konulmuştur. 20 mL aktif hacimde kontrol testine karşılık olarak 24 ve 48 sa. lerde hareketsizliklerine bakılarak toksisite belirlenmiştir.

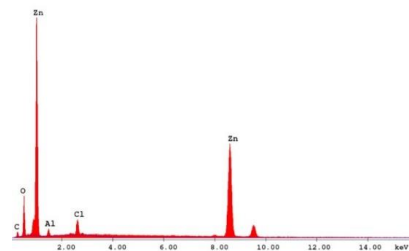
3 Sonuçlar ve tartışma

3.1 Atık ZnO katalizörünün özellikleri

Atık ZnO katalizörünün SEM-EDX görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. Atık ZnO'nun yapısı yuvarlak ve çubuk şekiller olmak üzere heterojen bir yapıya sahiptir. EDX sonuçlarına göre katalizör %67.7 Zn; %12.0 Cl, %11.9 O; %5.6 C ve %2.8 Al içermektedir (Şekil 2). 400-4000 cm⁻¹ aralığında taranan FTIR sonuçlarına göre, sadece 450-550 cm⁻¹ bant aralığında büyük bir pik gözlenmiş olup, bu pik Zn-O bağlarına işaret etmektedir [18].



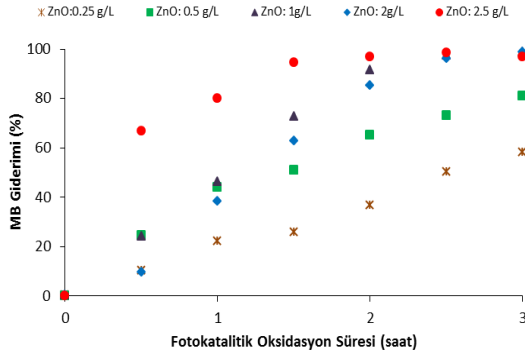
Şekil 1: Atık ZnO katalizörünün SEM görüntüsü.



Şekil 2: Atık ZnO katalizörünün EDX analizi.

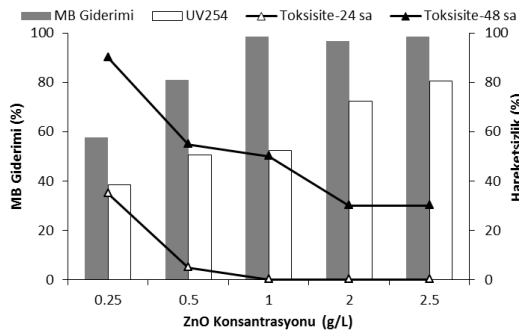
3.2 Atık ZnO derişiminin, oksidasyon süresinin, pH'ın ve MB miktarının ZnO/UV prosesine etkisi

0.25-2.5 g/L atık ZnO katalizör aralığında yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. 0.25 g/L katalizör derişiminde 3 sa. fotokatalitik oksidasyon süresinde %58.7 MB giderimi elde edilirken, katalizör miktarı arttıkça MB gideriminin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, katalizör arttıkça oksidasyon süreside azalmıştır. En yüksek derişim olan 2.5 g/L'de ise oksidasyon süresinin 1.5 sa. düştüğü gözlenmiş olup, 1.5 sa. sonunda %94.7 MB giderimi elde edilmiştir. 2 g/L katalizör konsantrasyonun da ise 2 sa. sonunda %91.2 metilen mavisi giderimi elde edilirken, 3 sa. sonunda bu değer %98.7'ye yükselmiştir. 3 sa. fotokatalitik oksidasyon sonunda, 1-2 g/L ZnO derişim aralığında metilen mavisi giderimi %95'ten fazladır. 1-2 g/L ZnO derişim aralığında 2.5 ve 3 sa. fotokatalitik oksidasyon süreleri arasında metilen mavisi gideriminde önemli bir değişim gözlenmediğinden, 2.5 sa. fotokatalitik oksidasyon süresinin metilen mavisi giderimi için yeterli olduğu görülmektedir. Ancak 0.5 ve 0.25 g/L ZnO derişimlerinde metilen mavisi giderimi sırasıyla %81.2 ve %57.8 değerine düşmüştür ve fotokatalitik oksidasyon süresi de artmıştır.



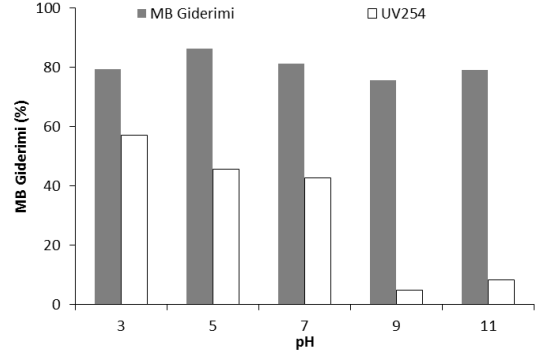
Şekil 3: Farklı atık ZnO derişimlerinde MB gideriminin zamana bağlı değişimi (MB: 10 mg/L, pH: 7).

Artan katalizör miktarlarında 3 sa. lik fotokatalitik oksidasyon süresi sonunda MB, UV₂₅₄ ve toksisite değişimi Şekil 4'te verilmiştir. 1 g/L atık ZnO derişimine kadar MB giderimi artmış ve 1 g/L atık ZnO'dan sonra MB gideriminde değişim gözlenmezken, 254 nm dalga boyunda görünen aromatik bileşenlerin gideriminin arttığı gözlenmiştir. UV₂₅₄ giderimi artışına paralel olarak 24 ve 48 sa. lik toksisite değerlerinin de azaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar neticesinde; renk giderimi için 1 g/L katalizör derişiminin yeterli iken, aromatik bileşiklerin giderimi ve toksisitenin azalması için daha fazla katalizör gerekli olduğu görülmektedir.



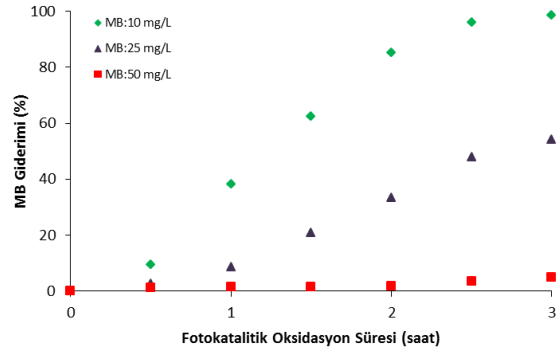
Şekil 4: Atık ZnO katalizör derişiminin MB, UV₂₅₄ ve toksisiteye etkisi (MB: 10 mg/L, pH: 7, oksidasyon süresi: 3 sa.).

Çözelti pH değerinin fotokatalitik oksidasyon prosesinde MB, UV₂₅₄ ve toksisite giderimine etkisi Şekil 5'te verilmiştir. pH değişimi renk giderimini önemli derecede etkilemezken, yine de pH değeri arttıkça MB gideriminin azaldığı gözlenmiştir. En yüksek MB giderimi pH 5 değerinde %86.2 olarak elde edilmiştir. Ancak aromatik bileşenlerin giderimine bakıldığında en yüksek UV₂₅₄ giderimi pH 3 değerinde %51.2 olarak elde edilirken, pH değeri arttıkça aromatik bileşenlerin giderimi azalmaktadır. Bu yüzden de bazik pH değerlerinde aromatik bileşenler giderimi çok düşüktür. pH 5 değerinde ise UV₂₅₄ giderimi %45.6 olarak gözlenmiştir.



Şekil 5: Çözelti pH değerinin MB ve UV₂₅₄ giderimine etkisi (MB: 10 mg/L, ZnO: 0,5 g/L, oksidasyon süresi: 3 sa.).

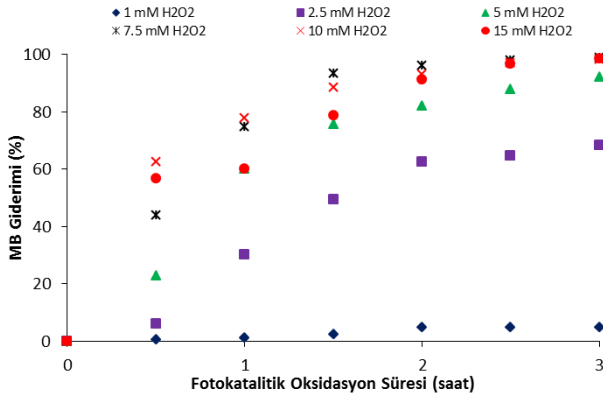
Başlangıç MB derişiminin MB giderimine etkisi Şekil 6'da verilmiştir. MB derişimi arttıkça MB giderimi azalmış olup, 10, 25 ve 50 mg/L MB derişimlerinde sırasıyla %98.7; %54.2 ve %4.9 MB giderimi elde edilmiştir. Başlangıç MB derişiminin artması daha yoğun renk içeren numune de UV ışık geçirgenliğini azalmasından dolayı MB giderimi azalabilmektedir [19].



Şekil 6: Başlangıç MB derişiminin MB giderimine etkisi (ZnO: 2 g/L, pH: 5).

3.3 H₂O₂ ilavesinin ZnO/UV prosesine etkisi

50 mg/L MB'de atık ZnO/UV prosesi ile MB giderimi gözlenmemesinden dolayı, sisteme H₂O₂ ilave edilerek atık ZnO/H₂O₂/UV prosesi uygulanmış ve H₂O₂ derişiminin MB giderimine etkisi Şekil 7'de verilmiştir. Bilindiği üzere H₂O₂ UV ışınları ile fotoliz reaksiyon ile OH radikalleri oluşturmaktadır ve bu OH radikalleri de fotokatalitik oksidasyonu arttırmaktadır [19]. 1 mM H₂O₂ ilavesi ile MB gideriminde değişim olmazken, H₂O₂ arttıkça MB giderimi artmaktadır. 7.5 mM H₂O₂ derişiminde %98.8 MB giderimi elde edilirken, daha fazla H₂O₂ kullanılmasının MB giderimine etkisi gözlenmemektedir. Bu durum aşırı H₂O₂ ilavesinin OH oluşumunu engellemesi ve süpürme etkisinden kaynaklanmaktadır [20].



Şekil 7: H₂O₂ ilavesi ile MB gideriminin zamana bağlı değişimi (MB: 50 mg/L, ZnO: 2 g/L, pH: 5).

MB gideriminin fotokatalitik oksidasyonunun kinetik değerlendirmesi Tablo 1'de verilmiştir. 1. dereceden kinetik sabitler aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

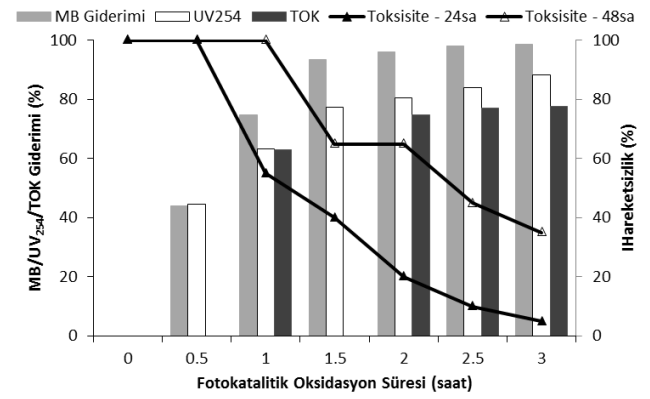
Burada, C_t t anındaki ve C_0 ise başlangıç anındaki MB derişimini (mg/L), t zamanı (sa.) ve k_1 ise 1. derece kinetik sabiti (sa^{-1}) ifade etmektedir. 2.5 mM H₂O₂ ilavesi ile k_1 0.43 sa^{-1} iken H₂O₂ ilavesinin 7.5 mM değerine kadar arttıkça k_1 değerinin arttığı ve en yüksek k_1 değerinin 7.5 mM H₂O₂ ilavesinde 1.57 sa^{-1} olarak elde edildiği görülmüştür. 7.5 mM'dan daha yüksek H₂O₂ uygulamalarda k_1 değeri düşmüştür. Bu değer daha önce yapılan çalışmalarda, 10 mg/L MB başlangıç derişiminde 0.3 g/L ZnO katalizörü ile fotokatalitik oksidasyon prosesi ile 0.3-0.73 sa^{-1} iken, 0.3 g/L Ag/ZnO ile 0.32-0.78 sa^{-1} değerine ulaşmıştır [14].

Tablo 1: Atık ZnO ve H₂O₂ ile fotokatalitik oksidasyonda elde edilen 1. dereceden kinetik değerleri (MB: 50 mg/L, ZnO: 2 g/L, pH: 5).

H ₂ O ₂ (mM)	k_1 (sa^{-1})	R ²
2.5 mM	0.43	0.9566
5.0 mM	0.87	0.9910
7.5 mM	1.57	0.9829

3.4 Optimum şartlarda kinetik ve toksisite değerlendirmesi

50 mg/L MB'de pH 5 değerinde 2 g/L atık ZnO ve 7.5 mM H₂O₂ derişimlerinde en iyi MB giderimi elde edildiğinden optimum şartların bu koşullar olduğu belirlenmiştir. Optimum şartlarda zamana bağlı MB, UV₂₅₄ ve TOK giderimi ile toksisite etkisi Şekil 8'de verilmiştir. MB giderimi 1.5 sa. fotokatalitik oksidasyon sonunda %93.4 iken 3 sa. sonunda %98.8 değerine ulaşmıştır. 1.5 sa. sonunda renk giderimi sağlanmasına rağmen aromatik bileşiklerin giderimi %77.3 olarak elde edilmiştir. UV₂₅₄ giderimi 3 sa. devam etmekte olup, 3 sa. sonunda %88.3 giderim elde edilmiştir. Benzer şekilde TOK giderimi de 3 sa. süresinde devam etmiş olup, %77.7 TOK giderimi elde edilmiştir. 1.5 sa. oksidasyon süresinde renk giderimi sağlanmasına rağmen 24 ve 48 sa. lik toksisite sonuçlarında hareketsizlik oranı %45 ve %60 olarak gözlenirken, 3 sa. lik oksidasyon sonrasında bu değerler sırasıyla %5 ve %35 değerlerine düşmüştür. 3 sa. lik fotokataliz sonunda artırılmış suyun toksisitesinin çok düşük olması, hem atık ZnO katalizörünün toksik bir etkisinin olmadığını, hem de MB boyasının toksik etkisinin atık ZnO/UV/H₂O₂ prosesi ile azaldığını göstermektedir.



Şekil 8: Optimum koşullarda MB, UV₂₅₄ ve TOK giderimi ile toksisite değerlendirmesi (MB: 50 mg/L, ZnO: 2 g/L, pH: 5; H₂O₂: 7.5 mM).

Yapılan çalışmalar neticesinde, atık ZnO ile MB fotokatalitik oksidasyonunda elde edilen sonuçların daha önceki çalışmalar ile karşılaştırması Tablo 2'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü üzere, atık ZnO katalizörünün kullanım miktarı ZnO katalizörüne göre daha yüksek olmasına rağmen, ZnO katalizörüne göre elde edilen MB giderimi oldukça yüksektir. 1 g/L ZnO ile 50 mg/L MB derişiminde 1 sa. oksidasyon sonunda %55 MB giderimi elde edilirken, 2 g/L atık ZnO ve 7.5 mM H₂O₂ ile 1 sa. sonunda %74.7 MB giderimi gözlenmiştir ve 3 sa. sonunda MB giderimi %98.8'e yükselmiştir. Atık ZnO katalizörünün maliyetinin ZnO katalizörüne göre oldukça düşük olacağı düşünülürse, atık ZnO ile MB boya gideriminin oldukça uygun bir yöntem olacağı düşünülmektedir.

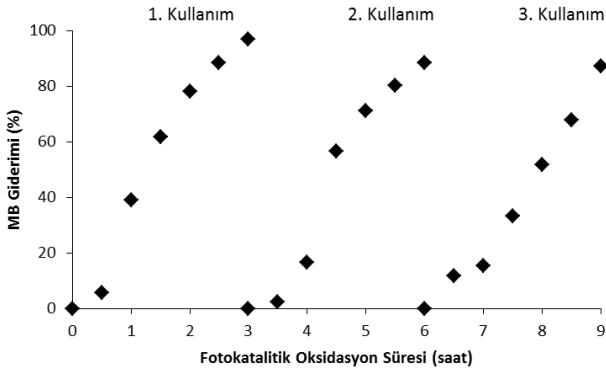
Tablo 2: Atık ZnO ve H₂O₂ ile fotokatalitik oksidasyonda elde edilen MB gideriminin daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması.

Katalizör	MB (mg/L)	Katalizör (g/L)	Oksidasyon süresi (sa.)	MB Giderimi (%)	Kaynak
ZnO	10	2	1	80	Bu çalışma
ZnO+7.5 mM H ₂ O ₂	50	2	1	74.7	
ZnO	50	1	1	55	[12]
ZnO	30	1	1	70	[13]
Ag/ZnO	30	1	1	100	[13]
ZnO	10	0.3	1	22-51	[14]
Ag/ZnO	10	0.3	1	18-52	[14]
ZnO-C	100	0.1	1	20	[15]
ZnO-Si	100	0.1	1	90	[15]
ZnO	10	0.15	8	48	[16]
Ag/ZnO	10	0.15	8	92	[16]

3.5 Atık ZnO katalizörünün stabilitesi ve tekrar kullanılabilirliği

Atık ZnO katalizörünün stabilitesinin araştırılması için aynı şartlar altında katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kullanılan ZnO distile suda birkaç defa yıkandıktan sonra 105 °C'de 24 sa. kurutulmuş ve fotokatalitik oksidasyon çalışması tekrar edilmiştir. 3 defa kullanılan ZnO katalizörü ile elde edilen MB giderimi değişimi Şekil 9'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere MB giderimi

katalizörün 3 defa kullanılmasına rağmen önemli bir değişime uğramamıştır. MB giderimi ZnO katalizörünün 1., 2. ve 3. kez kullanımında %96.8, %88.5 ve %87.1 olarak gözlenmektedir.



Şekil 9: Optimum koşullarda atık ZnO katalizörünün tekrar kullanımı ile elde edilen MB giderimi (MB: 50 mg/L, ZnO: 2 g/L, pH: 5; H₂O₂: 7.5 mM).

4 Sonuçlar

Yapılan çalışmalar neticesinde, atık ZnO ile metilen mavisinin fotokatalitik oksidasyonunda 10 mg/L MB derişiminde 2.5 g/L ZnO ile 1.5 sa.te %95 giderime ulaşılabilir. Yüksek MB derişiminde (50 mg/L) ise 2.5 g/L ZnO ve 5 mM H₂O₂ ile 2 sa. fotokatalitik oksidasyon ile %93 MB giderimine ulaşılabilir. Optimum şartlar için yapılan toksisite çalışmalarında da artırılmış atıksuyun toksik olmadığı ayrıca atık ZnO katalizörünün toksik bir etki yapmadığı gözlenmiştir. Bu yüzden atık ZnO'nun fotokatalitik ileri oksidasyon prosesinde kullanılması hem atık azaltımı açısından, hem de ileri oksidasyon prosesi maliyetinin azalması açısından etkili olacağı düşünülmektedir.

5 Kaynaklar

- [1] Özyonar F, Karagözoğlu B. "Elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil sanayi atıksuyunun arıtımı". *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(1), 29-37, 2012.
- [2] Sarayu K, Sandhya S. "Current technologies for biological treatment of textile wastewater-a review". *Applied Biochemical Biotechnology*, 167(3), 645-661, 2012.
- [3] Kocaer FO, Alkan U. "Boyaz madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri". *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55, 2002.
- [4] Vakili M, Rafatullah M, Salamatinia B, Abdullah AZ, Ibrahim MH, Tan KB, Gholami Z, Amouzgar P. "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review". *Carbohydrate Polymers*, 113, 115-130, 2014.
- [5] Eren Z, Acar FN. "Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi", *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 253-258, 2004.
- [6] Verma AK, Dash RR, Bhunia P. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters". *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168, 2012.

- [7] Ertugay N, Acar FN. "Sonokatalitik oksidasyon ile direct blue 71 azo boyasının renk giderimi". *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 55-60, 2013.
- [8] Gürtekin E, Şekerdağ N. "Color removal from textile wastewater with fenton process". *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 26(3), 216-226, 2008.
- [9] Birgül A, Akal Solmaz SK. "Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması". *Ekoloji*, 16(62), 72-80, 2007.
- [10] Dhanavel S, Nivethaa EAK, Narayanan V, Stephen A. "Photocatalytic activity of chitosan/ZnO nanocomposites for degrading methylene blue". *International Journal of Chemical Technology Research*, 6(3), 1880-1882, 2014.
- [11] Kong JZ, Li AD, Li XY, Zhai HF, Zhang WQ, Gong YP, Li H, Wu D. "Photo-Degradation of methylene blue using ta-doped ZnO nanoparticle". *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 1359-1364, 2010.
- [12] Chakrabarti S, Dutta BK. "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst". *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 269-278, 2004.
- [13] Wang R, Xin JH, Yang Y, Liu H, Xu L, Hu J. "The characteristics and photocatalytic activities of silver doped ZnO nanocrystallites". *Applied Surface Science*, 227(1-4), 312-317, 2004.
- [14] Height MJ, Pratsinis SE, Mekasuwandumrong O. "Ag-ZnO catalysts for UV-Photodegradation of methylene blue". *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(3-4), 305-312, 2006.
- [15] Shen W, Li Z, Wang H, Liu Y, Guoa Q, Zhang Y. "Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods". *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 172-175, 2008.
- [16] Wang TJ, Hsieh MT, Chen HH. "Visible-Light photocatalytic degradation of methylene blue with laser-induced Ag/ZnO Nanoparticles". *Applied Surface Science*, 258(7), 2796-2801, 2012.
- [17] International Organization for Standardization "ISO 6341:1996 Water quality - determination of the inhibition of the mobility of Daphnia Magna Straus (Cladocera, Crustacea)", Geneva, Switzerland, 1996.
- [18] Nagaraja R, Kottam N, Girija CR, Nagabhushana BM. "Photocatalytic degradation of rhodamine B dye under UV/Solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route". *Powder Technology*, 215-216, 91-97, 2012.
- [19] Konstantinou IK, Albanis TA. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review". *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14, 2004.
- [20] Daneshvar N, Rasoulifard MH, Khataee AR, Hosseinzadeh F. "Removal of C.I. acid orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder". *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 95-101, 2007.