

## REAKTİF KIRMIZI 195 AZO BOYAR MADDESİNİN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE PARÇALANMASI\*

*Degradation of Reactive Red 195 Azo Dye by Advanced Oxidation Processes*

Gülhan KÜNİ  
Kimya Anabilim Dalı

Şermin GÜL  
Kimya Anabilim Dalı

### ÖZET

Bu çalışmada, Reaktif Kırmızı 195 (RR195) monoazoik azo boyar maddesinin ozonlama ( $O_3$ ), homojen fotokatalitik ozonlama ( $O_3/UV$ ), heterojen fotokatalitik ozonlama ( $O_3/UV/TiO_2$ ) prosesleri kullanılarak parçalanması araştırıldı. Her bir oksidasyon işlemi için TOK ve renk giderimi saptandı. Yapılan deneylerde pH, RR195 derişimi ve  $TiO_2$  'in miktarı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Deneyler camdan yapılmış 300 mL'lik bir reaktörde gerçekleştirildi ve ışık kaynağı olarak 365 nm dalga boyunda UV lamba kullanıldı. Yapılan deneyler sonunda 100 mg/L boya konsantrasyonu, ozonlamada pH 11,  $O_3/UV/TiO_2$  sisteminde pH 7 ve 1 g/L  $TiO_2$  miktarı optimum şartlar olarak belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Ozon, reaktif kırmızı 195, katalitik ozonlama, titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), ileri oksidasyon prosesleri.

### ABSTRACT

In thesis, the degradation of monoazoic azo dye Reactive Red 195 was investigated using processes in three groups: processes based on the application of ozone (ozone catalysis,  $O_3$ ), oxidation systems based on UV light (homogeneous photocatalysis) and processes deriving from the heterogeneous photocatalysis (using  $TiO_2$ ). Colour and TOC removals were considered for each oxidation system. All treatment methodologies have been compared in terms of the dependence on several experimental parameters like pH, dye concentration and amount of catalyst on reaction efficiency. Experiments were realized in reactor of 300 mL capacity made of glass and as of light source UV lamp 365 nm wavelength was used. The results obtained showed that 100 mg/L dye concentration, pH 11 on ozonation, pH 7 on  $O_3/UV/TiO_2$  processes and 1.0 g/L  $TiO_2$  amount were determined as optimum conditions.

**Keywords:** Ozone, Reactive Red 195, catalytic ozonation, titanium dioxide ( $TiO_2$ ), advanced oxidation processes.

### Giriş

Tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyalar, proses işlemleri sonucunda meydana gelen yüksek miktarlarda organik kirlilik ve renklilik içeren atık sular oluşturmaktadır. Oluşan bu sular atık su arıtıma tesislerinde arıtma işlemine tabi tutulduktan sonra çevreye bırakılırlar. Fakat bilinmelidir ki reaktif boyarmaddeler

---

\* Yüksek lisans-MSc Thesis

normal bir arıtım işlemi ile giderilememekte ve atık su arıtma tesisinden çıkan sular arıtım işlemine tabi tutulmasına rağmen reaktif boyarmaddeleri ihtiva etmektedirler. Çevreye salınan bu sular içerisindeki reaktif boyarmaddeler bozunmadan uzun yıllar boyunca çevrede kalırlar. Dikkat çekilmesi gereken en önemli durum, bu reaktif boyar maddeler içeren suların tarımda kullanılmasıyla bu boyarmaddelerin tarım ürünlerine geçmesi ve dolaylı olarak da insanlara kadar gelmesidir. İnsan sağlığına çok toksik olan bu reaktif boyarmaddeler kanser hastalıklarının nedenleri başında gelebilmektedir. Diğer bir zararı ise su canlılarına olan etkileridir. Çevreye salınan sular göl, nehir, dere gibi sulara karışırlar. Reaktif boyarmaddeler de bu sulara geçerek su yüzeyini kaplarlar. Su yüzeyinin kaplanmasıyla suyun ışık geçirgenliği azalmakta ve suda yaşayan canlıların oksijen ihtiyaçlarını karşılayamamalarına sebep olmaktadır. Bu atık suların çevreye ve sağlığa etkilerini en aza indirebilmek amacıyla ileri oksidasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu proseslerde KOİ ve renk giderimi çok büyük önem kazanmaktadır. Atık sulardan KOİ giderimi için çoğu zaman biyolojik aktif çamur sistemleri kullanılmakta iken renk giderimi için genellikle adsorpsiyon, filtrasyon ve ileri oksidasyon prosesleri (Advanced Oxidation Processes) tercih edilmektedir. Bu oksidasyon yöntemlerinden en yaygın olanları ozon ile oksidasyon, foto/fotokatalitik oksidasyon (UV), hidrojen peroksit oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon ve ıslak oksidasyon (WO) yöntemleridir. Azo boyar maddeleri tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite teşkil etmeleri nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadırlar (Yoo ve ark., 2000). Çok küçük derişimlerde azo bayalarının renk vermesi ve suyun ışık geçirgenliğini azaltması gibi çevresel daha birçok problemlere sebep olmaktadır. Tekstil boyama ve bitim işlemleri sonrasında oluşan atık suların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri yirmi yıldan fazla süredir başarı ile uygulanmaktadır (Vandervivere ve ark. 1998, Azbar ve ark. 2004). En çok bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri ozonlama, ozon-UV ya da ozon-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinasyonu, Fenton, Foto-Fenton prosesi (Homojen AOP's) ve TiO<sub>2</sub>-fotokatalizi gibi heterojen ileri oksidasyon prosesleri olup her birinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları vardır (Legrini ve ark., 1993; Perez ve ark., 2002).

Boyar maddeler cisimlere renk verilmesi amacıyla kullanılan organik maddelerdir. Boyar maddeler, boyaya rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda en yaygın kullanılan boyarmaddeler reaktif boyar maddelerdir. Reaktif boyarmaddeler diğer boyarmaddelerden farklı olarak yapısında bir reaktif grup ihtiva ederler. Boyama işlemi için en uygun boyarmaddelerdir. Yapılarındaki reaktif grup ile boyama yapılacak elyafın hidroksil grupları ile kovalent bağlar oluşturduklarından dolayı reaksiyon kolay şekilde gerçekleşir. Bu nedenden dolayı en çok tercih edilen boyarmaddelerdir.

## **Materyal ve Metot**

### **Materyal**

Vinilsülfon reaktif grup ve monoklortriazin içeren suda çözünen bifonksiyonel azo boyar maddesi reaktif kırmızı 195 (RR195) ile çalışıldı. Boyarmaddenin deiyonize suyla 100 mg/L çözeltileri hazırlandı. Kullanılan diğer kimyasallar: Titanyum dioksit (Sigma); anatase % 99.7, partikül çapı: 25 nm, yüzey alanı 200-220 m<sup>2</sup>/g, Potasyum iyodür (Merck), Sodyum hidroksit (Merck), Sülfürik asit (Merck), Ftalik asit (Sigma), Nitrik asit (Merck), Tris (trihidroksi metil aminometan) (Sigma)

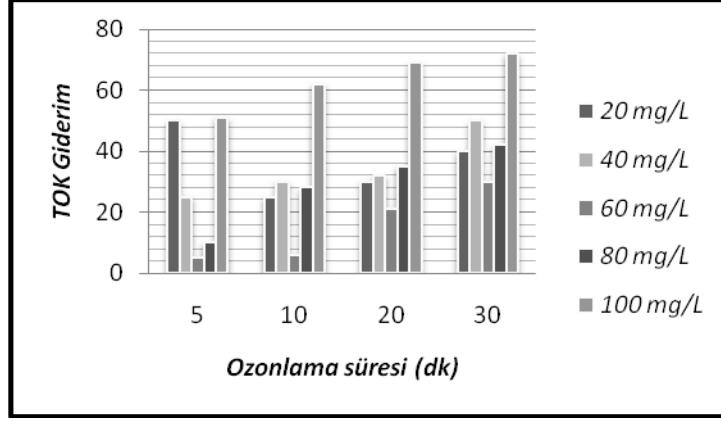
### **Metot**

Ozonlama reaksiyonları 300 mL'lik cam reaktörden 8 g/saat ozon gazı geçirilerek yapılmıştır. Ozon jeneratörü ve diğer deneysel düzenekler arasındaki bağlantılar teflon borular kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon reaktöründen kullanılmadan çıkan ozonun absorblanması için bu reaktörü takip eden, içinde % 5'lik KI (potasyum iyodür) çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı, 250 ml hacmindeki gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır. Ozonlama süresi (30 dk) boyunca belirli aralıklarla (5, 10, 20, 30 dk) örnekler alınmış ve analizleri (UV/Vis, TOK ve HPLC,IC,IR) yapılmıştır. Ozonlama, fotokatalitik ozonlama ve heterojen fotokatalitik ozonlama olmak üzere üç yöntemde bu şekilde analize tabii tutulmuştur.

### **Araştırma Bulguları, Tartışma ve Sonuç**

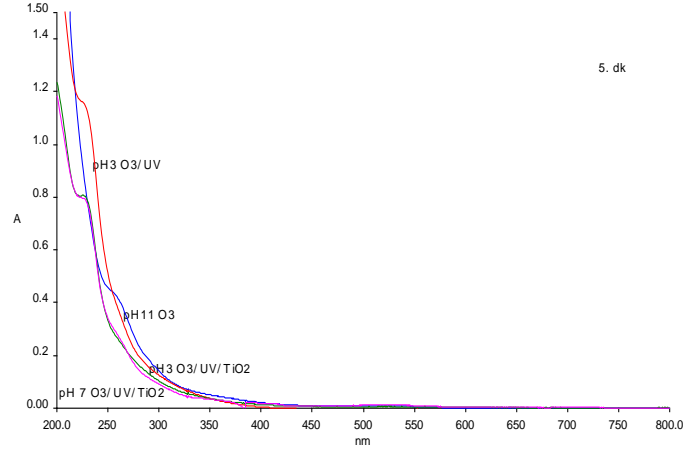
Optimum ozonlama koşullarını belirlemek için önce farklı üç başlangıç pH'ında (pH: 3, 7, 11) çalışılarak, parçalanma ve renk giderimi üzerine pH'ın etkisi araştırıldı. Boyar maddenin 220 nm'deki çift bağ, 292 nm'deki aromatiklik ve 532 nm'deki maksimum renk giderimi için absorbans ölçümleri yapıldı ve ozonlama için optimum pH 11 olarak saptandı.

RR195'in belirlenen optimum pH'da (pH 11), farklı konsantrasyonlarda (20, 40, 60, 80, 100 mg/L) boyarmadde çözeltileri hazırlandı. TOK sonuçlarına göre 100 mg/L optimum boyar madde derişimi olarak belirlendi.



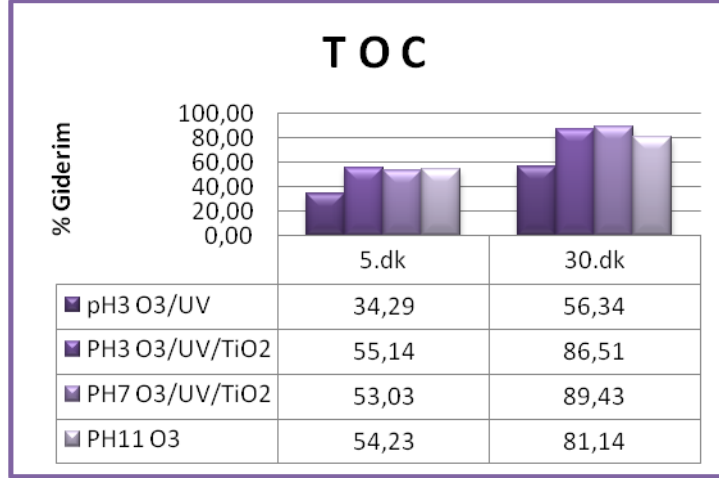
Şekil 1. RR195 boyarmaddesinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ozonlanmış örneklerin TOK sonuçları (pH 11,  $C_{0(O_3)}$ : 8 g  $O_3$ /saat,  $C_0$  (boyar madde): 100 mg/L)

RR195 azo boyarmaddesinin parçalanmasında en etkili AOP yöntemi belirlemek amacıyla  $O_3$ ,  $O_3/UV$  ve  $O_3/UV/TiO_2$  yöntemleri kullanıldı. Bu üç yöntem için pH karşılaştırılması yapıldı. Giderimin en iyi olduğu farklı başlangıç pH' lardaki dört yöntem karşılaştırıldı (Şekil 3). pH 11' de yapılan ozonlama yöntemi ( $O_3$ ), pH 7' de yapılan heterojen fotokatalitik ozonlama yöntemi ( $O_3/UV/TiO_2$ ), pH 3' de ise her iki yöntem ( $O_3/UV-O_3/UV/TiO_2$ ).



Şekil 2. Farklı yöntem ve farklı pH' lardaki dört yöntemin UV spektrumlarının karşılaştırılması.

Şekil 2'den görüldüğü gibi en RR195 boyarmaddesinin parçalanmasında UV-VIS absorbans ölçümlerine göre en etkili ve optimum koşulların sağlandığı yöntemin pH 7' deki O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub> yöntemi olduğu görülmektedir. Bu dört yöntemde mineralizasyon derecesi karşılaştırıldı ve en iyi % TOK gideriminin de pH 7' deki O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub> yönteminde gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 3. Farklı yöntem ve farklı pH' lardaki dört yöntemin TOK değerlerinin karşılaştırılması

Heterojen fotokatalitik ozonlama (O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub>) yönteminde optimum pH değerinde (pH 7), diğer değişken olarak TiO<sub>2</sub>' in optimum miktarını belirlemek için bu yöntemde değişimin daha iyi görülebilmesi için aralarındaki fark 10' ar kat olacak şekilde 0,0015g, 0,015g, 0,15g ve 1,5g TiO<sub>2</sub> kullanılarak deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre optimum TiO<sub>2</sub> miktarı belirlendi. Şekil 4.11' de 220 nm, 292 nm ve 532 nm dalga boylarında TiO<sub>2</sub> miktarının optimumu belirlemek amacıyla UV-VIS absorbans değerleri kullanıldı. TiO<sub>2</sub>' nin optimum dozajı 1 g/L olarak belirlendi.

RR195 boyarmaddesinin, optimum yöntem olarak seçilen pH 7' deki O<sub>3</sub>/UV/ TiO<sub>2</sub> yöntemi uygulanarak elde edilen örneklerdeki parçalanma ürünlerini saptamak için FT-IR spektrumları alındı. Optimum ozonlama yöntemi sonucu karboksilik asit, amin, aril tuzları, sekonder alkol, fenol ve aldehit gruplarının oluştuğu gözlenmiştir.

RR195 boyarmaddesinin O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub> yöntemlerle oksidasyonu sonucunda oluşabilecek organik asitleri saptamak amacıyla belirlenen örneklerin yüksek performanslı sıvı kromatografisinde analizleri yapıldı. 30 dakika ozonlama sonucu boyarmadde çözeltisinde herhangi bir organik asit kalıntısına rastlanmamıştır.

Bu sonuç analiz örneklerinin HPLC tayin sınırlarında belirlenemeyecek kadar düşük konsantrasyonlarda organik asit içeriği olduğunu veya boyar maddenin parçalanması sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin de parçalandığını yani boyar maddenin tamamen CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O' ya mineralize olduğunu düşündürmektedir.

RR195 boyarmaddesinin optimum koşullarda O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub> yöntemiyle parçalanması sonucu oluşan klorür, nitrat ve sülfat gibi mineralizasyon ürünlerinin belirlenmesi amacıyla iyon kromatografisi (IC) kullanıldı. Başlangıç ve fotokatalitik ozonlama sonucu elde edilen örneklerin klorür miktarlarında herhangi bir farklılık görülmemektedir. Ancak nitrat iyonlarının 5 ve 30 dakika fotokatalitik ozonlanması sonucunda sırasıyla 0' dan 1,55 ve 2,85' e, sülfat iyonlarının da 32,14' den 58,50 ve 60,98' e arttığı görülmektedir. Bu sonuçlardan boyanın yapısındaki klorun değişikliğe uğramadığını ancak azo ve sülfonik grupların parçalanması ve bunun sonucunda oksitlenmesi ile ortamdaki mineralizasyon derecesine bağlı olarak nitrat ve sülfat miktarların arttığı gözlenmektedir.

#### **Kaynaklar**

- AZBAR, N., YONAR, T. and KESTİOĞLU, K., 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*. 55, 35-43.
- LEGRINI, O., OLIVEROSE, E., BRAUN, A.M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*; 93,671-698.
- PEREZ, M., TORRADES, F., HORTAL, J.A., DOMENECH, X. and PERAL, J., 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and foto-fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. (1), 63-74.
- VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R., VESTREATE, 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.
- YOO, S., LIBRA, J., WIESMAN, U., 2000. Reduction of Azo Dyes by Desulfovibrio Desulfiricans. *Water Science and Technology* 14, 2, 15-22.