

Sıfır Değerlikli Demir Nanoparçacık (nZVI) ile Renk Giderimi

Color Removal with Zero Valent Iron Nanoparticles (nZVI)

Esra ERKEN¹ 

¹ Marmara Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Göztepe Kampüsü, İSTANBUL

Özet

Bu çalışmada, laboratuvar koşullarında sentezlenen sıfır değerlikli demir nanoparçacıkların metil oranj (MO) boya çözeltisi ve gerçek tekstil atıksuyu numunesi üzerindeki renk giderim verimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde optimum nZVI konsantrasyonu 100 ppm olarak belirlenmiş, bu konsantrasyondaki nZVI ile elde edilen renk giderim verimleri 100 ppm MO çözeltisi için %92, gerçek tekstil atıksuyu için ise %96 olarak tespit edilmiştir. Gerçek tekstil atık suyu ile yürütülen çalışmalarda herhangi bir pH ayarlamasına ihtiyaç duyulmadan bu kadar yüksek renk gideriminin sağlanabilmesi nZVI teknolojisinin düşük pH ihtiyacı gösteren Fenton/Foto-Fenton proseslerine kıyasla önemli bir avantaj sağladığını göstermektedir. Renk giderimi için konvansiyonel olarak uygulanan koagülasyon prosesleri ile kıyaslandığında da nZVI teknolojisi çamur oluşumu bakımından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: nZVI, Borohidür, Tekstil atık suyu, Renk giderimi

Abstract

In this study, color removal efficiency of laboratory synthesized iron nanoparticles on methyl orange (MO) solution and real textile wastewater have been investigated. Results have shown 100 ppm nZVI to be the optimum dosage. At this concentration, color removal efficiency for 100 ppm MO solution was determined to be 92%, whereas with the same nZVI concentration, 96% color removal was achieved for real textile wastewater. No pH adjustment was required for the studies conducted with real textile wastewater. This finding suggests that nZVI technology would be a promising alternative to Fenton/Photo-Fenton processes that require low pH values. Also, nZVI technology is likely to be superior to the conventional coagulation process as much less sludge is produced.

Keywords: nZVI, Borohydride, Textile wastewater, Color removal

I. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi gerek üretim kapasitesi gerek çevre kirliliği bakımından ülkemizdeki en önemli endüstriyel faaliyetlerden birisi olup kullanılan ham madde çeşitliliğine bağlı olarak atıksuları oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Yüksek su tüketimine sahip olan bu sektörden kaynaklanan atıksular miktar ve bileşim yönünden çok değişkendir. Özellikle boyama proseslerinden kaynaklanan atıksuların kompleks yapıları, bileşimindeki değişkenlik ve yüksek renk içeriği nedeni ile konvansiyonel sistemler ile yeterli seviyede arıtılması oldukça zordur. Dünya çapında üretilen boya miktarı kesin olarak bilinmemekle beraber 10.000 farklı boya türü için yıllık üretimin 700.000 tonun üzerinde olduğu tahmin edilmektedir [1-5]. Benzer şekilde çevreye deşarj edilen boya miktarı da kesin olarak bilinmemektedir. Yine de kaba bir yaklaşımla boyama prosesinden %10-25'lik bir kayıp olduğu, %2-20 lik bir oranın ise doğrudan alıcı ortama karıştığı tahmin edilmektedir [6].

Boyalı atıksular çok düşük konsantrasyonlarda bile alıcı ortamlarda ciddi estetik ve ekolojik problemlere yol açmaktadırlar. Renk, hem estetik açıdan hem de boyar maddelerin ve bu maddelerden çeşitli reaksiyonlar sonucu oluşabilecek yan ürünlerin (örn. benzidin, naftalin ve diğer aromatik bileşikler) canlı hayatı üzerindeki toksik etkilerinden dolayı dikkatle izlenmesi gereken bir parametredir [7,8]. Ticari olarak kullanılan sentetik boyalar yapısal farklılıklara sahip olmakla beraber global ölçekte üretilen boyar maddelerin önemli bir kısmı azo grubu boyalardır [9]. Azo türevi boyalar içerdikleri azo bağlarından dolayı parçalanmaya karşı dirençlidir ve buldukları ortamda birikme potansiyeline sahiptir. Boyar maddeler yeterli seviyede arıtılmadıkları takdirde uzun süreler çevrede bozunmadan kalabilir. Örneğin, Reaktif 19 kodlu boyanın pH 7'de 25°C'de yarılanma ömrünün 46 sene olduğu belirtilmektedir [10]. Diğer yandan renk, suyun tesis içinde yeniden kullanımı açısından da önemli bir parametredir. Avrupa Birliği (AB), ABD, İngiltere, Hindistan, Çin, Singapur gibi ülkelerde alıcı ortama deşarj edilen atıksular için kirletici parametreler arasında değerlendirilmekte ve kontrol edilmekte olan renk parametresi, ülkemizde de 24.04.2011 tarihinde Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde yapılan bir düzenleme ile deşarj standartları arasına eklenmiştir. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularından etkin bir şekilde renk giderimi çok önemlidir.

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan renkli atıksuların giderimi için farklı arıtma teknolojileri uygulanmaktadır. Bu prosesler esas olarak fiziko-kimyasal prosesler, biyolojik arıtma (aerobik ve anaerobik), membran prosesler, elektrokimyasal prosesler ve ileri oksidasyon prosesleri olarak sınıflandırılmaktadır. Koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon gibi yöntemlerde aslında kirleticinin sıvı fazdan kata faza geçmesi söz konusudur [11]. Biyolojik arıtma sistemleri fiziko-kimyasal yöntemlere göre daha az çamur oluşturması, daha düşük maliyetli olması gibi avantajlara sahiptir. Ancak, proses verimini artırmak amacıyla ürünlerin çeşitli kimyasal maddelere, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, kullanılan kimyasalların ve boyar maddelerin de biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla, tekstil endüstrisinde kullanılan boya ve kimyasalların önemli bir kısmı biyolojik açıdan zor ayrışabilir yapıda olduğundan biyolojik arıtmayla sürdürülebilir etkin bir giderim sağlanamamaktadır [12,13]. Ülkemizdeki ve dünyadaki genel eğilim fiziko-kimyasal arıtma yöntemlerinin biyolojik sistemler ile entegre edilmesi şeklindedir. Ancak, bilhassa biyolojik olarak zor ayrışabilir karakterdeki renkli atıksularda fiziko kimyasal ve biyolojik arıtım gibi klasik arıtma sistemleri ile yeterli renk giderimi sağlanamamaktadır [6]. Ayrıca, tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan bazı boya türlerinin anaerobik şartlar altında kanserojen yan ürünler oluşturduğu bilinmektedir. Bu sebeple özellikle bu tip boya maddeleri içeren atıksuların uygun arıtma yöntemleri ile toksik olmayan kararlı son ürünlere dönüştürülebilmesi gereklidir. İleri oksidasyon prosesleri serbest hidroksil radikalinin oluşumu ve kuvvetli bir oksidan olan bu radikalın boya maddeleri oksitleyerek zararsız hale getirmesi esasına dayanmaktadır. Konvansiyonel arıtma sistemlerine göre üstünlükleri bulunan ileri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajı hemen hemen tüm atıksu tipleri için etkili ve hızlı renk giderim verimi sağlayabilmesidir. Bununla beraber Fenton ve Foto-fenton gibi proseslerde düşük pH gereksinimi ve fazla çamur oluşumu gibi dezavantajları mevcuttur. Bu prosesin uygulama açısından önemli kısıtlarından biri hidroksil radikalinin stabil olmaması nedeniyle arıtma prosesinin gerçekleştiği yerde kimyasal/ fotokimyasal yöntemlerle üretilerek sürekliliğinin sağlanması gerekliliğidir [14]. Ayrıca, uygulama maliyetlerinin oldukça yüksek oluşu ileri oksidasyon proseslerinin endüstriyel ölçekli kullanımını sınırlamaktadır. Dolayısıyla tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi için etkili, ekonomik ve sürdürülebilir bir arıtma teknolojisine ihtiyaç vardır.

Nanoteknolojinin su ve atıksu arıtımında karşılaşılan sorunların çözümünde önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir. Maddelerin nano ölçekte iken çok farklı ve üstün özellikler göstermesi prensibine dayanan bu teknoloji sayesinde yeni arıtma alternatiflerinin ortaya konması veya mevcut arıtma proseslerinin çok daha verimli ve ekonomik hale

getirilmesi söz konusudur. Nanoteknolojinin çevre uygulamaları kapsamında çeşitli nanoparçacıklar kullanılmakla beraber sıfır değerlikli demir nanoparçacık (nZVI) bu alanda kullanılan ilk nesil malzemeler arasında yer almaktadır. Hakkında oldukça fazla bilgi birikimi bulunan nZVI, kolay sentezlenebilen ve toksik etkileri açısından değerlendirildiğinde oldukça güvenilir olarak nitelendirilen bir nanoparçacıktır.

Bu çalışmanın amacı model kirletici olarak seçilen metil oranj boyasının nZVI nanoparçacıkları ile giderim etkinliğini araştırmaktır. Bu kapsamda farklı işletim koşulları (nZVI konsantrasyonu, boya konsantrasyonu, sıcaklık, stabilizasyon süresi) incelenmiş ve en yüksek giderimin elde edildiği şartlar tespit edilmiştir. Belirlenen optimum şartlar kullanılarak gerçek bir tekstil atıksuyundan renk giderimi incelenmiştir.

II. MATERYAL ve YÖNTEM

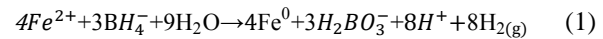
2.1. Materyal

Sodyum borohidür (NaBH_4 , %98), demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq\%98$), metil oranj (MO, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$, C.I.13025), etanol (%99.5), hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck firmasından, yüksek saflıkta azot gazı (N_2 , %99.9) Ankara Gaz firmasından temin edilmiştir. Tüm stok ve ara çözeltiler Millipore Milli-Q sisteminden (18 M Ω cm) elde edilen deiyonize su ile hazırlanmıştır.

2.2. Sıfır değerlikli demir nanoparçacıklarının (nZVI) sentezlenmesi

Demir nanoparçacıklar Wang ve Zang (1997) tarafından belirtilen kimyasal indirgeme yöntemine bazı modifikasyonlar uygulanarak hazırlanmıştır. Günlük olarak hazırlanmış $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin kuvvetli bir indirgeyici olan NaBH_4 ile belirlenen stokiometrik oranlarda [15] karıştırılması ile (2+) değerlikli demirin sıfır değerliğe indirgenmesi sağlanmıştır (Eşitlik 1).

Tüm çözeltiler kullanılmadan önce 30 dakika boyunca N_2 gazı ile yıkanmıştır.



Reaksiyon gerçekleştikten sonra çözelti 20 dakika süreyle azot altında karıştırılmış, oluşan hidrojen gazının tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Günlük olarak hazırlanan nZVI parçacıkları belirlenen konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

2.3. Sentezlenen nZVI parçacıklarının karakterizasyonu

Nanoparçacıkların boyut/boyut dağılımı ile zeta potansiyeli değerleri boyut analizörü ve zeta potansiyeli ölçüm cihazı (Malvern ZS90, İngiltere) ile tespit edilmiştir. Elde edilen malzemenin kristal yapısı X-ray difraktometre (XRD, Rigaku, Almanya) cihazı ile Cu K- α radyasyon kaynağı kullanılarak

incelenmiştir. Nanoparçacıkların morfolojik yapısı geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM, Hitachi HT7800) ile belirlenmiştir.

2.4. nZVI parçacıkların izoelektrik noktasının belirlenmesi

Sentezlenen nanoparçacıkların izoelektrik noktasının belirlenmesi için pH 4-11 aralığında zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Süspansiyon halinde hazırlanan nZVI örneklerinin pH değerleri 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Çoklu ışın saçınımını engellemek için ölçümler seyreltik numuneler ile yapılmıştır.

2.5. Boyar madde giderim çalışmaları

Stok MO çözeltisi uygun miktarda boyanın 1 L deiyonize su içinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. MO boyar maddesinin nZVI ile reaksiyonu farklı MO başlangıç konsantrasyonu, nZVI konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı gibi değişken koşullar altında incelenmiştir. Hedeflenen pH değerleri 0.1 N HCl veya 0.1 N NaOH ile ayarlanmış ve dijital pH metre (WTW, Almanya) ile ölçülmüştür. Deneyler, 500 mL hacimli erlen içerisinde kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Erlen içerisine önce deiyonize su konmuş, üzerine stok boya çözeltisinden belirlenen konsantrasyonlarda boyar madde ilave edilmiştir. nZVI parçacıkların eklenmesi ile beraber reaksiyon başladığından hedeflenen nZVI konsantrasyonunu sağlayacak şekilde stok nanoparçacık çözeltisinden belirlenen hacimler en son adımda eklenmiştir. Çözelti mekanik karıştırıcı ile 220 rpm'de oda sıcaklığında 60 dakika süre ile karıştırılmıştır. Her 15 dakikada bir reaktörden numune alınarak 0.45 µm filtre ile süzümüştür. Gerçek tekstil atık suyu ile yapılan çalışmalarda da benzer şekilde reaktörden alınan numuneler 0.45 µm filtre ile süzümüştür.

2.6. Analitik yöntemler

Metil oranjın UV/Visible bölgedeki spektrumu 200-750 nm aralığında UV/Vis spektrofotometre (Shimadzu 2450, Japonya) ile 1.0 cm ışık yollu quartz küvet kullanarak tespit edilmiştir. Metil oranj çözeltilerinin konsantrasyonları $\lambda = 463$ nm de ölçülen absorpsiyon değerlerinin standart çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon eğrisinde yerine konması ile belirlenmiştir. Gerek duyulması halinde numuneler seyreltilerek ölçümler yapılmıştır. MO giderim verimi başlangıç boya konsantrasyonu ile t anındaki konsantrasyon farkından yararlanarak hesaplanmıştır (Eşitlik 2):

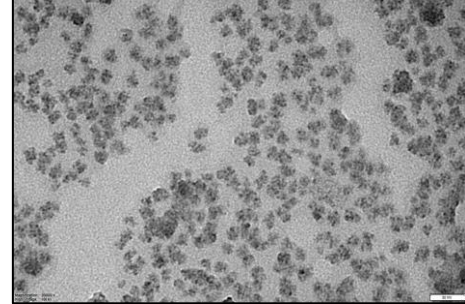
$$\% \text{Giderim} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

C_0 : Başlangıç anındaki MO konsantrasyonunu, C_t : t anındaki MO konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı koşullar altında kontrol numunesi (nZVI içermeyen MO çözeltisi) hazırlanmış ve ölçüm yapılmıştır. Reaksiyon boyunca ORP ve pH değerleri izlenerek giderim mekanizması ile ilişkilendirilmiştir.

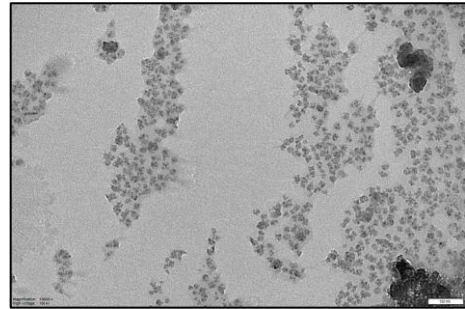
III. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Sentezlenen nZVI parçacıkların karakterizasyonu

Şekil 1'de sentezlenen nanoparçacıkların TEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen parçacıklar küresel şekilde olup, boyutlarının 20-50 nm aralığında olduğu gözlenmektedir. Şekil 1 (a) da nanoparçacıkların homojen bir biçimde dağıldığı gözlenirken, Şekil 1 (b) de demir nanoparçacıkların manyetik özellikleri dolayısıyla yer yer agregasyona uğramış bölgeler izlenmektedir.

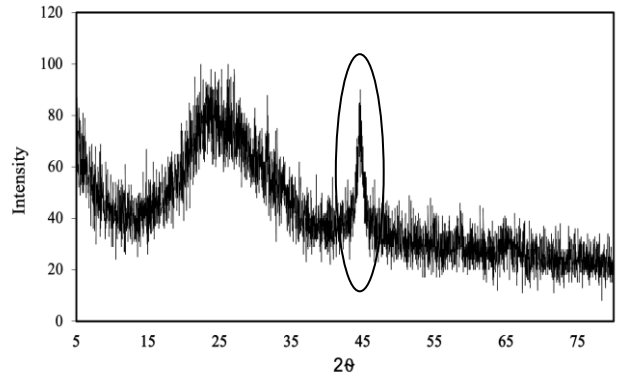


(a)



(b)

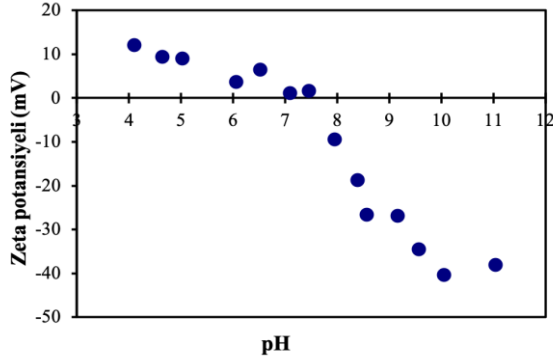
Şekil 1. nZVI parçacıkların TEM görüntüleri a) Homojen dağılmış nanoparçacıklar b) agregasyon gözlenen bölgeler



Şekil 2. nZVI parçacıklarının XRD paterni

nZVI parçacıkların XRD paterni Şekil 2'de gösterilmektedir. 44.9° de gözlenen pik sıfır değerlikli demirin varlığını kanıtlamaktadır. Pik şeklinin çok keskin olmayıp görece yaygın bir şekilde olması sentezlenen nanoparçacıkların düzensiz bir kristal yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir.

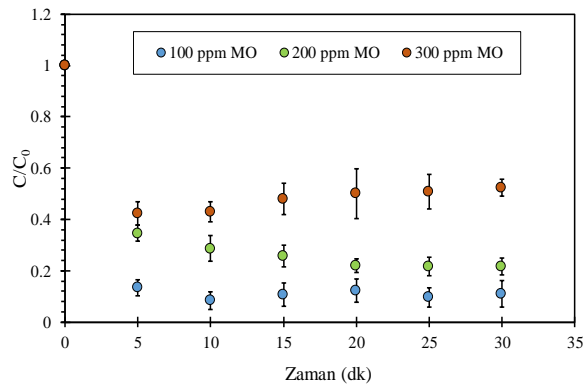
Şekil 3'de görüldüğü gibi pH 7-8 aralığı zeta potansiyelinin sıfıra yakın olduğu aralık olarak gözlenmiştir; dolayısıyla nZVI nanoparçacıkları için izoelektrik nokta yaklaşık olarak 7.5 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. nZVI parçacıklarının izoelektrik noktasının belirlenmesi

3.2. Başlangıç MO konsantrasyonunun etkisi

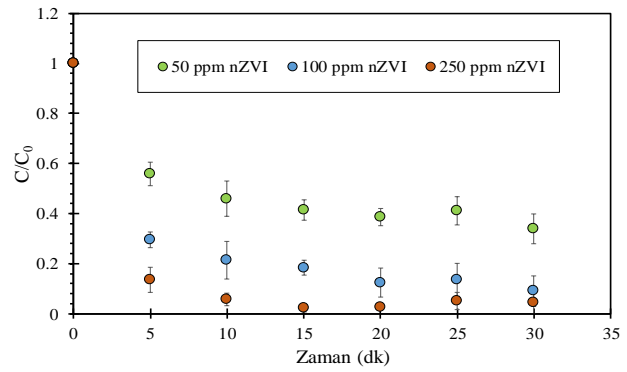
Sabit nZVI konsantrasyonunda (100 ppm) farklı metil oranj konsantrasyonlarının (100 ppm-200 ppm-300 ppm) renk giderimi üzerine etkisini incelemek amacı ile kesikli deneyler yürütülmüştür. Şekil 4'de görüldüğü üzere başlangıç Metil Oranj konsantrasyonu arttıkça renk giderim verimi azalmıştır. Reaksiyonun ilk 5 dakikada çok hızlı gerçekleştiği, ilerleyen dakikalarda ise önemli bir değişimin oluşmadığı gözlenmiştir. Reaksiyonun erken evrelerinde boya moleküllerinin adsorpsiyon etkisiyle kolaylıkla Fe⁰ yüzeyine taşındığı düşünülmektedir. Bununla beraber, demir nanoparçacık sentez reaksiyonu sonucunda oluşan H₂ kabarcıklarının su moleküllerinin ve nanoparçacıkların konveksiyonunu sağladığı, bu sayede parçacık yüzeyinde birikim oluşmadığı ve reaktivitenin uzun süre korunabildiği gözlenmiştir. İlerleyen devrelerde ise, çözelti pH sının yükseldiği, H₂ kabarcıkları oluşumunun sönümlendiği, konveksiyonun azaldığı ve Fe⁰ yüzeyindeki aktif bölgelerin korozyon ürünleri ile kaplandığı dolayısıyla reaksiyon hızında değişiklik olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4. Başlangıç MO konsantrasyonunun etkisi (100 ppm nZVI, pH:6)

3.3. Optimum nZVI konsantrasyonunun belirlenmesi

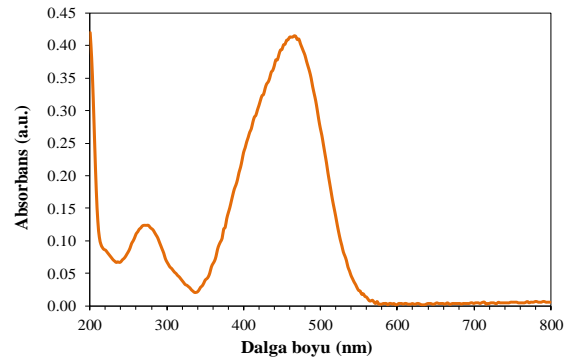
Sabit MO konsantrasyonunda (100 ppm) farklı nZVI konsantrasyonlarının (50 ppm-100 ppm-250 ppm) renk giderimi üzerine etkisini incelemek amacı ile kesikli deneyler yürütülmüştür (Şekil 5). Reaksiyon Fe-H₂O ara yüzeyinde ilerlediğinden nZVI konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif yüzey alanının ve buna bağlı olarak renk giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Şekil 5'den görüleceği üzere 10 dakikalık süre sonunda 50, 100, 250 mg/L nZVI ile sırasıyla %57, %71, %92 renk giderimi sağlanmıştır. 30 dakikalık reaksiyon sonunda 100 mg/L nZVI ile 250 mg/L nZVI konsantrasyonunun renk giderim verimleri hemen hemen aynı değere ulaşmıştır. Daha yüksek konsantrasyonda nZVI kullanmanın renk giderimi üzerinde belirgin bir iyileşme sağlamadığı görüldüğünden optimum demir konsantrasyonu 100 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. Optimum nZVI konsantrasyonunun belirlenmesi (MO: 100 ppm, pH:6)

3.4. Renk giderim mekanizmasının incelenmesi

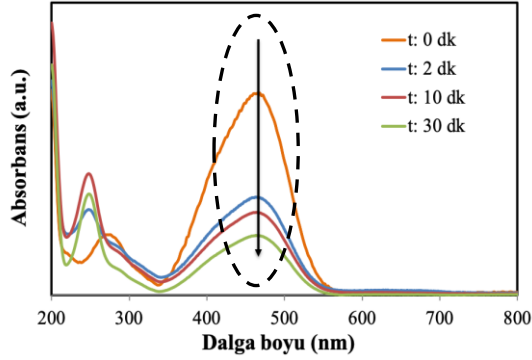
MO boyanın UV-Vis spektrumu Şekil 6'da incelendiğinde, aromatik halka yapısındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi nedeniyle 264 nm'de, elektron sağlayıcı dimetil amino grubunun etkisindeki konjuge yapılı azo bağları nedeniyle ise 464 nm de pik gözlenmektedir.



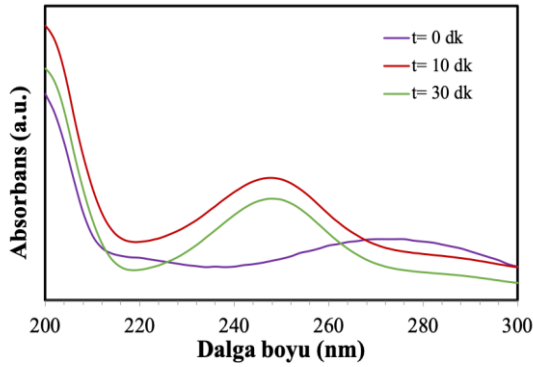
Şekil 6. Metil Oranj boyanın UV/Visible spektrumu

30 dakikalık reaksiyon süresi boyunca spektrumdaki değişim belirli zaman aralıklarında alınan numunelerle takip edilmiştir (Şekil 7). nZVI çözeltisinin eklenmesinden itibaren ilk 2 dakika sonunda 464 nm de

gözlenen pikin şiddetinin zayıfladığı, ve reaksiyon sonuna kadar azalmanın devam ettiği gözlenmiştir. Bu durum, boya molekülündeki azo bağlarının kırıldığına işaret etmektedir. Buna karşın, 248 nm de yeni bir pikin oluşumu dikkat çekmiştir (Şekil 8). Bu yeni pikin sülfanilik asit oluşumundan kaynaklandığı, dolayısıyla sülfanilik asidin bir ara ürün olarak ortaya çıktığı ön görülmektedir [16,17].



Şekil 7. Reaksiyon süresince absorbans değişimi



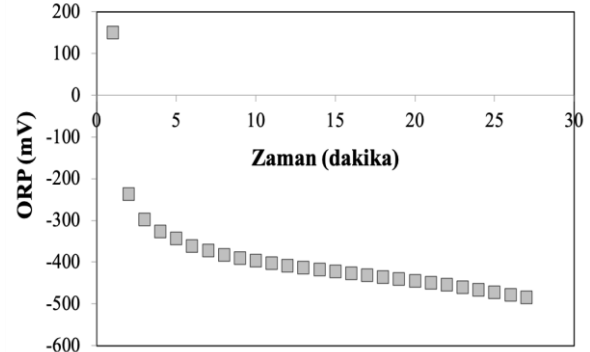
Şekil 8. Reaksiyon süresince sülfanilik asit oluşumu

nZVI nanoparçacıkların yüzey reaktiviteleri çok yüksek olduğundan çözeltideki boya molekülleri ile doğrudan reaksiyona girerek hızlı bir biçimde boyar madde giderimi sağlayabilirler. Sıfır değerlikli demir nanoparçacıkları ile su molekülü arasındaki reaksiyon sonucu oluşan H atomu azo bağının (-N=N-) kırılmasına, dolayısıyla kromofor grubunun parçalanmasına ve azo boyar maddenin konjuge sisteminin hasar görmesine neden olur. Bununla beraber, demirin korozyonu sonucu oluşan Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_y^{2-y}$ ve $Fe(OH)_x^{3-x}$ gibi bileşikler termodinamik olarak kararsız ve aktiftir [18]. Reaksiyon sırasında, demirin korozyonu ve H^+ 'nın tüketilmesi sonucunda pH'nın yükselerek 8-9 değerlerine ulaşması mümkündür. Oluşan pasif demir oksit tabakalarının metal oranj boya molekülünün sülfonik grubunu adsorplayarak renk giderimi sağladığı ön görülmektedir.

3.5. ORP profilinin değişimi

Metil oranj boya çözeltisi (100 mg/L) ile nZVI parçacıkların (100 mg/L) reaksiyonu süresince oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP) sürekli

olarak izlenmiştir (Şekil 9). ORP değerleri, pH 7 değerinde standart hidrojen elektrodu referans alınarak mV cinsinden belirtilmiştir.



Şekil 9. Reaksiyon süresince gözlenen ORP profili

Şekil 9 de belirtilen ORP profili reaksiyonun indirgen koşullar altında gerçekleştiğini göstermektedir. Reaksiyonun başlangıcında +150 mV olan ORP değeri hızlı bir şekilde -236 mV değerine düşmüş (ilk 2 dakika içinde) ve kalan süre boyunca daha yavaş bir eğilimle -484 mV değerine ulaşmıştır. nZVI reaksiyon sisteminde ORP değerlerindeki düşüşün indirgenecik madde ve ortamdaki oksijen konsantrasyonlarının azalmasının yanı sıra Fe^{2+}/Fe^{3+} türlerinin ve H_2 oluşumunun sebebiyle meydana geldiği ön görülmektedir [19].

3.6. Gerçek tekstil atıksuyu ile yapılan çalışmalar

Marmara Bölgesi Bursa ili sınırları içinde yer alan bir tekstil fabrikasından alınan gerçek atıksu ile renk giderimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Atıksu numuneleri 24 saatlik kompozit numuneler olarak toplanmıştır. Atıksu karakterizasyonu Tablo 1'de verilmektedir.

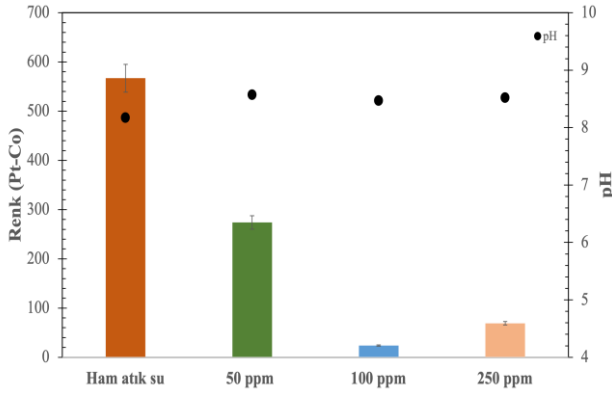
Tablo 1. Gerçek tekstil atıksuyu karakterizasyonu

Parametre	Değer	Birim
Renk	567	Pt-Co
İletkenlik	2.55	mS/cm
pH	8.17	
Askıda Katı Madde	200	mg/L

Tekstil atıksuyunun kompleks yapısı ve üretim proseslerindeki değişkenlikler göz önüne alınarak 3 farklı nZVI konsantrasyonu (50-100-250 ppm) ile gerçekleştirilen çalışmalarda 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %52, %96 ve %88 oranında renk giderimi elde edilmiştir (Şekil 10). Sentetik boya çalışmalarına benzer şekilde en yüksek renk giderimi 100 ppm nZVI ile elde edilmiştir, bu açıdan kullanılan sentetik MO boyasının bu endüstri özelinde gerçek atıksuyu simüle etme bakımında başarılı olduğu görülmektedir. 250 ppm nZVI konsantrasyonu ile gerçekleştirilen renk giderim çalışmalarında supernatant fazında daha yüksek renk gözlenmesi, yüksek demir konsantrasyonu nedeni ile çözeltide ilave bir renk yükünün oluşabileceğine işaret etmektedir.

Hem bu açıdan, hem fizibilite açısından değerlendirildiğinde 100 ppm nZVI optimum konsantrasyon olarak tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresince pH sürekli olarak izlenmiş, her üç nZVI konsantrasyonu için de pH değerinin ham atıksuyun pH'ı 8.56 değerinden önemli bir sapma göstermediği belirlenmiştir. Reaksiyonun verimli bir şekilde gerçekleşmesi için pH ayarlanmasına ihtiyaç duyulmaması demirin kullanıldığı Fenton/Foto-Fenton gibi proseslere kıyasla önemli bir üstünlük sağlamaktadır. Yine renk giderimi amacıyla demir tuzlarının kullanıldığı koagülasyon prosesine kıyasla nano boyutta bir malzemenin kullanılması çamur oluşumunu da önemli ölçüde azaltmaktadır.



Şekil 10. Gerçek tekstil atıksuyu ile gerçekleştirilen çalışmalarda renk giderimi ve pH değişimi

IV. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada, sıfır değerlikli demir nanoparçacıklar borohidür indirgeyici maddesi eşliğinde kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. 20-50 nm aralığında elde edilen parçacıklar geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiş ve morfolojik olarak küresel olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen nanoparçacıklar kullanılarak azo grubu boyar maddelerinden Metil Oranj ile hazırlanmış sentetik çözülden renk giderimi incelenmiştir. Farklı nZVI ve MO konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kesikli denemelerde optimum nZVI konsantrasyonu 100 ppm olarak belirlenmiştir. 100 ppm nZVI ile yürütülen deneylerde pH 6 değerinde MO için en yüksek giderim oranı %92 olarak tespit edilmiştir. Gerçek tekstil atıksuyu ile yapılan çalışmalarda herhangi bir pH ayarlaması yapılmaksızın 100 ppm nZVI ile %96 oranında renk giderimi sağlanmıştır. Sıfır değerlikli demir nanoparçacıkları ile su molekülü arasındaki reaksiyon sonucu oluşan H atomunun azo bağının (-N=N-) kırılmasına neden olduğu ve bu sayede renk gideriminin sağlandığı belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi FEN-C-YLP-110915-0440 projesinin finansal desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışmaların gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı Elif Tekev'e teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- [1] Baban, A., Yediler, A. and Ciliz, N.K. (2010). Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes. *Clean-Soil Air Water*, 38, 84-90.
- [2] Soloman, P.A., Basha, C.A., Velan, M., Ramamurthi, V., Koteeswaran, K. and Balasubramanian, N. (2009). Electrochemical Degradation of Remazol Black B Dye Effluent. *Clean-Soil Air Water*, 37, 889-900.
- [3] Sponza, D., Işık, M. and Atalay, H. (2000). İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Mühendislik Dergisi* 2.
- [4] Kaykioğlu, G. and Debik, E. (2006). Anaerobik arıtım prosesleri ile tekstil atıksularından renk giderimi. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4, 59-68.
- [5] Gomez, V., Larrechi, M.S. and Callao, M.P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69, 1151-1158.
- [6] Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 953-971.
- [7] Suteu, D., Zaharia, C., Bilba, D., Muresan, A., Muresan, R. and Popescu, A. (2009). Decolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods. *Industria Textila*, 60, 254-263.
- [8] Zaharia, C., Suteu, D., Muresan, A., Muresan, R. and Popescu, A. (2009). Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide. *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 1359-1369.
- [9] Seesuriyachan, P., Takenaka, S., Kuntiya, A., Klayraung, S., Murakmi, S. and Aoki, K. (2007). Metabolism of azo dyes by *Lactobacillus casei* TISTR 1500 and effects of various factors on decolorization. *Water Research*, 41, 985-992.
- [10] Hao, O.J., Kim, H. and Chang, P.C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 449-505.
- [11] Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S. and Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *J. Hazard. Mater.*, 84, 57-71.
- [12] Allègre, C., Moulin, P., Maisseu, M. and Charbit, F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269, 15-34.
- [13] Uzal, N. (2007). Recovery and reuse of indigo dyeing wastewater using membrane technology. *ODTÜ*, Ankara.

-
- [14] Hilal, N.M. (2011). Treatment of Reactive Dyeing Wastewater by Different Advanced Oxidation Processes. *Der Chemica Sinica*, 2, 262-273.
- [15] Erdim, E., Badireddy, A.R. and Wiesner, M.R. (2015). Characterizing reactive oxygen generation and bacterial inactivation by a zerovalent iron-fullerene nano-composite device at neutral pH under UV-A illumination. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 80-85.
- [16] Fan, J., Guo, Y., Wang, J. and Fan, M. (2009). Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 904-910.
- [17] Chen, J.W., Xiu, Z.M., Lowry, G.V. and Alvarez, P.J.J. (2011). Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zero-valent iron. *Water Research*, 45, 1995-2001.
- [18] Sohn, K., Kang, S.W., Ahn S., Woo, M. and Yang, S.K. (2006). Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5514–5519.
- [19] Shi, Z., Nurmi, J.T. and Tratnyek, P.G. (2011). Effects of Nano Zero-valent iron on Oxidation-Reduction Potential. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1586-1592.