



Polimerik Taşıyıcı Üzerine İmmobilize Nanoparçacığın Sulu Ortamda REAKTİF Tekstil Boyası Gideriminde Kullanımı

Bünyamin KARAGÖZOĞLU^{1*}, Mustafa Oğuzhan CAĞLAYAN², Fuat ÖZYONAR¹

¹Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, TÜRKİYE

²Cumhuriyet Üniversitesi Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Sivas, TÜRKİYE

Received: 18.04.2017; Accepted: 08.08.2017

<http://dx.doi.org/10.17776/csj.340468>

Özet: Atıksuların arıtılması sürecinde, özellikle tekstil boyaalarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında, hızlı oksitleme, çoklu halkalı son ürünlerin oluşmaması ve $\mu\text{g/L}$ düzeyinde kirleticilerin oksitlenebilmesi durumunda, fotokatalitik tekniklerin sıklıkla kullanılan diğer tekniklere göre daha avantajlı olduğu bilinmektedir. Titanyum dioksit (TiO_2) gibi yarı iletken oksitlerin kullanıldığı heterojen fotokatalizler sulu ortamlarda daha etkin olarak kullanılmaktadır. Ancak, toz katalizörler kullanıldığında, ayırma ve katalizörün geri kazanılması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Oksitlerin herhangi bir yöntemle sabitlenmesi ise katalitik verimi düşürmektedir. Bu çalışmada, fotokatalitik aktiviteyi en yüksek seviyeye çıkarmak için, nanotanecek (10-100 nm) esaslı heterojen katalizörlerin üretilmesi ve bu katalizörlerin sulu ortamda şişebilen çapraz-bağlı polimerik taşıyıcı üzerine immobilize edilmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fotokatalitik malzemenin performansı, sulu ortamdan reaktif tekstil boyasının (Asit Kırmızı 14) giderilmesi işleminde değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda polimerik taşıyıcılara immobilize edilmiş nanoparçacıklar ile reaktif tekstil boyaalarının gideriminin mümkün olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Heterojen fotokatalizörler, Polimer esaslı taşıyıcı, Nanotanecek, İmmobilizasyon, Atıksu arıtımı

Immobilized Nanoparticles on Polymeric Carriers for Removal of Reactive Textile Dyes in Aqueous Media

Abstract: In the waste water treatment, especially in the removal of textile dyes from aqueous media, it is known that photocatalytic oxidation technique has tremendous advantages compared to conventional techniques, such as quick oxidation, prevention of polycyclic end products, and oxidation of organic species even at $\mu\text{g/L}$ concentrations. Heterogeneous photocatalysis consisting semiconductor oxides such as TiO_2 has been effectively implemented in aqueous media. However, problems such as catalyst separation and catalyst recovery are encountered when powder catalysts are used. Meanwhile, the fixation of oxides by any method reduces the catalytic efficiency. In this study, nanoparticles (10-100 nm) as heterogeneous catalysts were synthesized and then immobilized onto cross-linked polymer carriers that are able to swell in aqueous media in order to increase photocatalytic activity to the highest level. It has been seen that the removal of textile dyes is possible by means of nanoparticles immobilized onto cross-linked polymer carriers.

The performance of photocatalyst was evaluated in the removal of reactive textile dye (Acid Red 14) from aqueous media.

Keywords: Heterogeneous photo-catalyst, Polymeric carriers, Nanoparticle, Immobilization, Waste water

* Corresponding author. Email address : karagozoglubunyamin@gmail.com
<http://dergipark.gov.tr/csj> ©2016 Faculty of Science, Cumhuriyet University

GİRİŞ

Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıklar, özellikle sıvı deşarjlar şeklinde olduklarında, alıcı ortamlarda ani ve ciddi zararlara neden olmaktadır [1]. Boya içeren deşarjlar özellikle mikroorganizmalar, sucul yaşam ve insan sağlığı açısından zararlıdır. Gelişmiş oksidasyon prosesleri (AOPs), organik kirleticiler içeren suların temizlenmesinde kullanılır. Bu yöntem, yapısal olarak aşırı kararlı moleküllerin bile biyobozunur türlere dönüştürülmesini sağlayan oldukça reaktif kimyasal türlerin oluşturulmasını esas alır. Bu reaksiyonlar neredeyse bütün organik moleküllerin hidroksil radikali (-OH) oluşturularak oksitlenmesi ve ürün olarak CO₂ ve inorganik iyonların oluşturulması temeline dayanır. Ayrıca, seçici olmamaları nedeniyle, atıksu arıtımı çözümleri için önemli bir alternatif olurlar.

Heterojen fotokatalizörler veya homojen Foto-Fenton gibi diğer yöntemler, geniş bant- boşluğuna sahip yarı iletkenler ile H₂O₂ varlığında UV-görünür bölge ışınımı ile uyarma esasında çalışır [2, 3]. Heterojen fotokatalitik proste, su ile temasta olan ve oksijen varlığındaki yarı iletken katalizörü ışıkla uyarmak için yakın-UV (400 nm'den daha düşük) dalga boyunda ışık kullanılır. Demir (III) oksit (Fe₂O₃), kadmiyum sülfid (CdS) gibi diğer yarı iletkenler 400 nm'nin üzerindeki ışığı da absorplayabilirler. Oksitleyici türler (ışık ile oluşan boşluklar (holes) sonucu elde edilen hidroksil radikalleri) oksitlenebilir kirleticiyi parçalayarak, CO₂, H₂O ve seyreltilmiş inorganik asitler oluşturur [4]. Aynı tür organik maddenin benzer koşullar altında parçalanması işleminde farklı yarı iletken maddeler kullanıldığında, en aktif yarı iletkenin TiO₂ olduğu görülmüştür [5]. TiO₂ kimyasal veya ışık ile bozunma ve korozyona dayanıklıdır, güvenlidir ve düşük maliyetlidir. Diğer yarı iletken partiküller (CdS veya ZnS gibi), daha geniş bir UV-bandı absorplama yeteneğine sahiptir ancak ne yazık ki bu bileşenler tekrarlamalı heterojen katalizör reaksiyonlarında bozunmakta ve zehirli ürünler oluşturmaktadırlar [5].

Sentetik boyalar veya pigmentler, tekstil, deri ve baskılama endüstrilerinin yan ürünleri olarak özellikle atıksulara karışır ve ciddi ekolojik problemlere neden olurlar. Tekstil endüstrisi atıksuları alıcı ortamda ekolojik sisteme zarar vermektedir. Doğası gereği, üretilen tekstil boyalarının büyük bir çoğunluğu, normal kullanım koşulları altında kararlıdır ve biyobozunur değildir. Renk indeksinde listelenmiş 10 bin adedin üzerinde farklı tekstil boyası bulunmaktadır [6]. Bu boyalar çok çeşitli türde ve moleküler yapıda olup, mikrobiyolojik olarak parçalanmaya karşı oldukça sağlam ve zehirlidirler. Çoğu boya türlerinin kendisi zehirli olmasa bile, özellikle azo-boyalarının kendisi veya çoğunlukla parçalanma ürünleri zehirli ve kanserojendir [7]. Farklı boyaların biyolojik olarak parçalanması, çeşitli gruplarca çalışılmıştır [8]. Ancak, izole enzimler veya karışık mikroorganizma kültürleri ile bu tür bileşiklerin bozunması oldukça yavaştır. Ayrıca, tekstil atıklarının koagülasyon, flokülasyon, adsorpsiyon, elektrokimyasal ve oksidatif bozunma ile temizlenmeleri de maliyet açısından sorunludur. Ayrıca, ayırma yöntemleri ile temizleme işlemleri, kirleticinin bir fazdan diğer faza geçmesini sağlamakta ve bu kez de aktarılan ortamın temizlenmesini gerektirmektedir [7].

Bu nedenlerle, geçiş metal-ligand kompleksleri ile hidrojen peroksit varlığında hidroksil radikallerinin oluşturulması gibi parçalama yöntemlerine daha çok ilgi duyulmaktadır. Bu yapılar, hızlı ve seçici olmayan bir şekilde birçok organik kirleticiyi oksitleyebilir [9]. Ancak, özellikle Fenton reaktifleri ile bu boyaların bir kısmının hiç parçalanmadığı veya kısmen parçalandığı veya bozunma hızının düşük olduğu ve hatta bozunma proseslerinin çoğunun pH'a bağlı olduğu bulunmuştur [10]. Bu amaçla nanotancik hale getirilmiş TiO₂ kristalleri aktif olarak oksitleme/indirgeme reaksiyonu sağlayacak yüzey özelliklerini içermesi, uygun taşıyıcı ile birlikte yüzey alanı oluşturması, düşük korozyon hızı, geri kazanım ve kolay proses edilebilme özellikleri ile birçok avantajı beraberinde getirmektedir [11].

Bilindiği gibi yüzey immobilizasyon tekniklerinde immobilizasyon koşulları ve immobilize edilen ürünün etkinliğini kaybetmeden en yüksek yüzey alanı sağlayacak şekilde bağlanabilme kapasitesi son yüzey performansını belirleyen etkenlerdir. Yukarıda belirtilen kriterleri sağlamak amacıyla TiO_2 esaslı foto- katalitik sistemlerde aşağıdaki koşulların sağlanması gereklidir:

- 1) TiO_2 taneciklerin uygun verimi sağlaması için eş-boyutlu ve nanotanecik şeklinde üretilmesi.
- 2) Gözeneklilik, sağlamlık, şişme miktarı ve yüzey özelliklerine sahip uygun taşıyıcının sentezi.
- 3) Elde edilen nanotaneciklerin aktivite kaybı oluşturulmaksızın taşıyıcıya immobilizasyonu.

Genellikle tekstil boyalarının katalitik bozunması çalışmaları makro boyutlu katalitik parçacıklar ile gerçekleştirilmiştir. Örneğin Joshi ve Shrivastava [12] biri anyonik diğeri de katyonik olan iki tekstil boyası üzerinde yaptıkları çalışmalarda, 200 dakika etkileşim süresinde, 50 ppm kirlilik yükünde yaklaşık %80 giderim verimi elde etmişlerdir. Fotokatalitik reaksiyonlarda yüzey alanı ve katalizör tarafından kirleticinin soğurulması amacıyla kullanılan aktif sitelerin sayısı kirleticinin bozunmasında önemli bir rol oynamaktadır. TiO_2 bu tür fotokatalizörler içerisinde yüksek stabilitesi, oldukça yüksek performansı ve ayrıca daha ekonomik olması nedeni ile de ön plandadır [13]. TiO_2 'nin çözelti içerisinde doğrudan nanoparçacık fotokatalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada, Marathe ve Shrivastava [14] örnek boya olarak metilen mavisinin giderilmesinde 30 nm'lik parçacıklar ile 120 dakika etkileşim süresinde yüksek renk giderim verimine ulaşmıştır.

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen amaçları karşılayacak TiO_2 nanotanecik içeren polimerik mikro-küre taşıyıcıya sahip fotokatalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen katalizörler sulu ortamdan reaktif tekstil boyasının (Asit Kırmızı 14) uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

TiO_2 nanoparçacıkların sentezlenmesi

TiO_2 nanoparçacıkların hazırlanması Baran ve diğ. [15] tarafından tanımlandığı şekilde Tetrametil Amonyum Hidroksit (TMAH) ve Titanyum Tetraizopropoksit (TTIP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TiO_2 nanoparçacıkları Ti ile H_2O arasındaki mol oranı 1:50 olacak şekilde 40,5 ml TTIP 112,5 ml su içerisine eklenerek hazırlanmış ve 15 °C sıcaklıkta 1 saat süresince karıştırılmıştır. Beyaz çökelek filtrelenmiş ve 50 ml damıtılmış su ile yıkanmıştır. Ardından TMAH çözeltisine transfer edilmiş ve 100 °C sıcaklıkta geri yoğunlaştırıcı altında 4 saat süresince işleme tabi tutulmuştur. Bu süreçte elde edilen süt beyazı kolloid santrifüjlenmiş, ardından mutlak etil alkol ile yıkanmış ve bu işlem sonrasında oluşan TiO_2 ürünü 200 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Sinterleme sıcaklığı 200 °C ila 650 °C arasında değiştirilmiştir.

Taşıyıcı polimer sisteminin sentezi

Çalışmanın bu bölümünde sentezlenen TiO_2 nanoparçacıklarının immobilize edileceği taşıyıcılar sentezlenmiştir. Bu amaçla küresel, gözenekli ve UV-ışınımına dayanıklı çapraz bağlı polimer matris olarak GMA/EGDMA (Glisidil Metakrilat/ Etilen Glisidil Metakrilat) mikroküreleri sentezlenmiş ve TiO_2 nanoparçacıklarını immobilize etmek üzere GMA/EGDMA çapraz bağlı polimeri aminleşme reaksiyonu ile amin (NH_2) aktif ucu taşıyacak şekilde modifiye edilmiştir. Bu aşamada GMA ile EGDMA'nın çapraz bağlayıcı olarak kullanılması ile ortalama çapı 100 µm civarında olan mikroküreler üretilmiştir. GMA üzerinde bulunan aktif epoksi grupları sayesinde GMA/EGDMA mikroküreleri heksandiamin (HDA) aminleştirme bileşiği kullanılarak modifiye edilmiş ve aktif amin gruplarının oluşması sağlanmıştır. Mikroküreler, AIBN'nin (α - α' - azoiso-bisbutironitril) başlatıcı olarak kullanıldığı durumda GMA ve EGDMA'nın süspansiyon polimerizasyonu yolu ile üretilmiştir. Ulaşılabilir yüzeydeki amin miktarı HCl-iletkenlik titrasyonu ile belirlenmiş ve amin miktarı mmol/g olarak rapor edilmiştir. Aminlenmiş

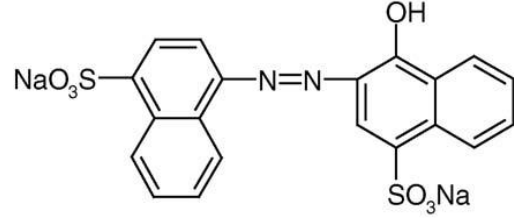
mikrokürelerde amin gruplarının miktarı $3,72 \pm 0,11$ mmol/g olarak belirlenmiş ve çalışma açısından 1 g partikül üzerinde nanoparçacığın bağlanabileceği 3 mmol potansiyel site olması yeterli bulunmuştur. Elde edilen GMA-EGDMA mikrokürelerin kimyasal olarak karakterizasyonu ise FTIR ile gerçekleştirilmiştir.

TiO₂ nanoparçacıkların, mikro tanecik polimerik taşıyıcıya immobilizasyonu

Çalışmanın bu basamağında üretilip yıkanan nanotanecekler bir sonraki aşamada sentezlenen amin grubu taşıyan polimer taşıyıcısına immobilize edilmiştir. TiO₂ nanotanecekleri karboksi fonksiyonel grup taşıyacak şekilde, susuz ortamda 4-[(Trimetilsilil)etinin]benzoik asit kullanılarak modifiye edilmiştir. TiO₂ nanoparçacıkları susuz ortamda oksijen plazma ile 30 dakika işleme tabi tutulduktan sonra, mutlak etil alkol içerisindeki 0,1 mM'lık 4-[(Trimetilsilil)etinin]benzoik asit çözeltisi içerisine bekletilmeden bırakılmıştır. Bu aşamada modifiye edilmiş TiO₂ nanoparçacıkları bir araya gelmiş ve faz içerisinde dağıtılması zor olmuştur. TiO₂ ile yüzey modifikasyonu için literatürde belirtilen diğer yöntemler denenmiş olsa da, sulu çözelti içerisinde modifiye edilmiş TiO₂'nin dispersiyonu yüzey modifikasyonunu gerçekleştirecek oranda sağlanamamıştır. Çökeltme nedeniyle alternatif diğer işlemler gerçekleştirilmiştir. Literatürde TiO₂ modifikasyonu için nanoparçacıkların immobilize edilecek ortam içerisinde sol-jel süreci ile üretilmesi de denenmiş ancak, TiO₂ nanoparçacıkların (uniform) oluştuğuna yönelik bir kanıt bulunamamıştır.

Foto-katalizörlerin sulu ortamdan reaktif-tekstil boyalarının giderilmesinde kullanımı

Çalışmanın son basamağında, üretilmiş olan TiO₂ nanoparçacıklar ve GMA/EGDMA hidrojeline tutuklanmış TiO₂ nanoparçacıklar farklı boyaların sulu ortamdan uzaklaştırılmasında performans değerlendirmesi açısından kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan boyalardan birisi olan Asit Kırmızısı 14'e (veya Basovit Kırmızı) ait moleküler yapı Şekil 1'de, bu boyaya ait özellikler ise Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Asit kırmızısına ait moleküler yapı.

Ayrıca BASF® tarafından üretilen ve sıklıkla tekstil endüstrisinde kullanılan Basovit Kırmızısı, asidik bir boyadır. C₂₀H₁₂O₇N₂S₂Na₂ molekül yapısına sahip bu boyanın mol kütlesi 502 g/mol ve maksimum soğurum piki 517 nm'dedir. Kullanılan bu tekstil boyasının sulu ortamdan giderilmesi işlemi immobilize edilmiş TiO₂ ile 20 ppm boya konsantrasyonunda, 60 dakikalık süreçte ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1- Çalışmada kullanılan asit kırmızısı boyasına ait bilgiler

Parametre	
Ticari adı	Basovit Red 440 E
C.I. numarası	14720
C.I. adı	Asit Kırmızısı 14
Sınıfı	Asidik boya
İyonizasyon	Asidik
Çözücü	Su
Renk	Mavimsi kırmızı
Ampirik formülü	C ₂₀ H ₁₂ O ₇ N ₂ S ₂ Na ₂
Moleküler kütlesi	502
Üreten firma	BASF
$\lambda_{\text{maksimum}}$	517 nm

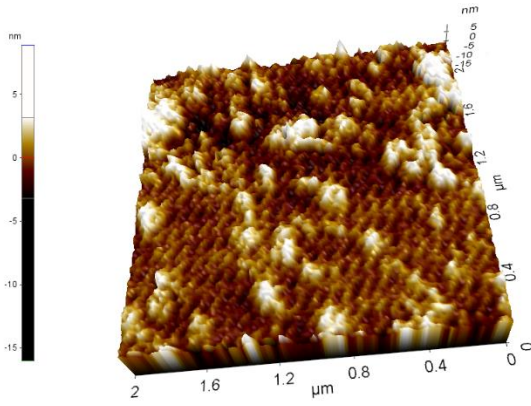
SONUÇLAR ve TARTIŞMA

TiO₂ nanoparçacıkların sentezlenmesi

XRD analizleri sonucu üretilen TiO₂ nanoparçacığın çoğunlukla anataz faz içerdiği görülmüştür. Ancak yüksek sinterleme sıcaklıklarında (>400 °C) rutil fazı baskın bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Fotokatalitik aktivite açısından en önemli sonuçlar anataz fazına sahip TiO₂ kullanılarak elde edildiği için 200 °C'de kurutulmuş olan örnekler kullanılmıştır. Ayrıca

TiO₂ nanoparçacıklara ait TEM (Geçirgenlik Elektron Mikroskopisi) analizlerinde yaklaşık 10 nm civarında boyuta sahip (Image J ile ölçülmüş) ve boyut olarak çok uniform olmayan ancak belirli bir bant aralığında boyut dağılımı gösteren TiO₂ nanoparçacıkların üretildiğini göstermektedir. Elde edilen TiO₂ nanoparçacıkların yapısal karakteristikleri literatürde rapor edilen TiO₂ nanoparçacıklara oldukça benzerdir. Matris içerisinde dağılmamış ve bir arada bulunan TiO₂ nanoparçacıklarının genel yapısı amorf formda olduklarını göstermektedir [16-18].

Ayrıca, üretilen nanoparçacıkların AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ile de karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. TiO₂ nanoparçacıklar öbelenerek belirli bölgelerde görüntülenmiştir. Ancak 6,28 nm ±0,874 nm olan RMS pürüzlülük analizleri ortalama olarak TiO₂ nanoparçacıkların 10 nm'den ufak olduğuna ilişkin bir kanıt olarak gösterilebilir [19]. Nanoparçacık RMS pürüzlülük değerlerinin standart sapmasının küçük olması nanoparçacık büyüklüğünün uniform olduğunu da göstermektedir (Şekil 2).

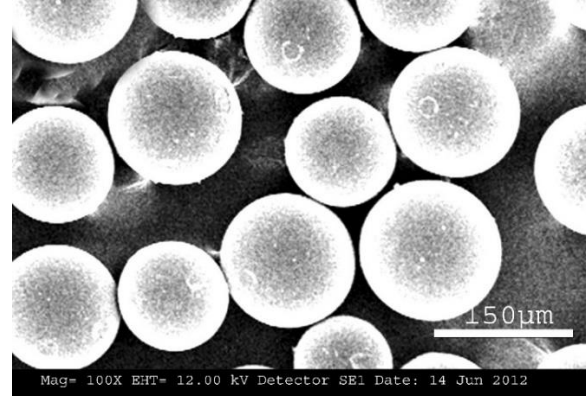


Şekil 2. Yüzeğe dökülmüş TiO₂ nanoparçacıklara ait temasız mod (non-contact) AFM görüntüsü.

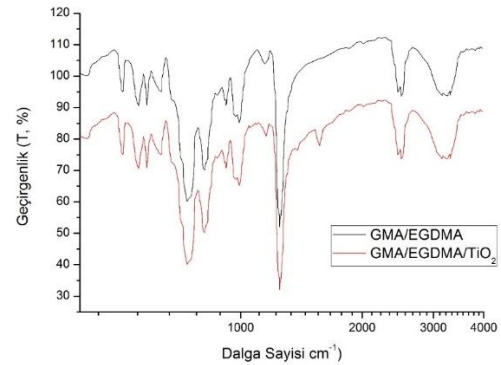
Üretilen mikrot taşıyıcı kürelere ait SEM görüntüsü Şekil 3'de verilmiştir. Oldukça uniform olan mikroküreler yaklaşık 100 µm çapa sahiptir ve üzerlerinde (erişilebilir) 3,72±0,11 mmol/g amin fonksiyonelleştirilmiş site bulunmaktadır.

FTIR spektrumları, GMA-EGDMA yapısına ait temel pikleri sergilemektedir. Ayrıca TiO₂

nanoparçacıkların yapıya eklenmesinin ardından da FTIR analizi gerçekleştirilerek, TiO₂'nin yapıya dâhil edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Bu yapılar için FTIR spektrumları ise Şekil 4'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilde Geçirgenlik Skalası oransal olarak değil, isteğe bağlı olarak alınmıştır. TiO₂ immobilize edilmiş polimerik yapıda elde edilen 1500 cm⁻¹ civarındaki soğurum bandı TiO₂ ile ilişkilendirilmiştir.

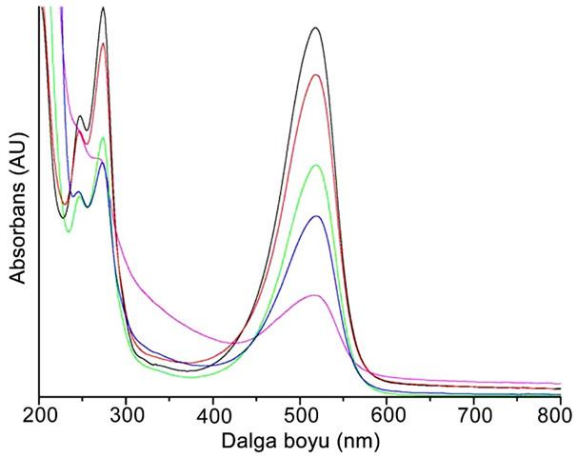


Şekil 3. GMA-EGDMA mikro taşıyıcı küreler, yaklaşık olarak 100 µm boyuta sahiptir.



Şekil 4. GMA/EGDMA mikroküresi ve TiO₂ immobilize edilmiş GMA/EGDMA mikrokürelerine ait FTIR spektrumu.

Çalışmada kullanılan bu boyaya ait UV-Vis spektrum Şekil 5'de verilmiştir. Fotokatalitik bozunma işlemi sırasında boyaya ait temel soğurum piki boyanın giderilmesi ile birlikte azalmaktadır. Boyanın giderim verimi boyaya ait temel soğurum pikinin başlangıçtaki soğurum piki şiddetine göre farksal oranı şeklinde ifade edilmiştir.



Şekil 5. Fotokatalitik bozunma sırasında elde edilen spektrum değişikliğini gösteren UV-Vis spektrum.

Çözelti pH'ı, fotokatalizörün yüzey yüküne etki etmesi nedeni ile yarı iletken parçacık yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarda önemli bir parametredir. TiO₂ parçacıklarında pH'ın 6,8'den küçük olduğu durumda TiO₂ pozitif yüklü duruma geçer ve bu durumda TiO₂ ile anyonik boyalar arasında bir elektrostatik çekim oluşur. Sistemin pH'ının yüksek olması durumunda negatif olarak yüklenmiş olan sitelerin sayısı artar ve bu nedenle elektrostatik çekme bu kez katyonik boyalar için daha etkin hale gelir. Ayrıca yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar dikkate alındığında pH'ın bir optimum değer vermesi kaçınılmazdır. Çalışmada optimum pH 8,0 olarak bulunmuştur.

Ayrıca peroksit kullanımı ile katalitik bozunmanın arttığı da tespit edilmiştir. Genel olarak herhangi bir boyada H₂O₂ derişiminin artması ile boyanın bozunma hızı da bir optimum H₂O₂ değerine kadar artmaktadır. Ancak daha yüksek derişimlerde H₂O₂ valans bağı boşluklarını ve hidroksil radikallerini kırmaya başlar [20, 21].

Kullanılan boya için elde edilen doğrudan kullanım ve immobilize edilmiş TiO₂ kullanım ile gerçekleştirilen giderme işlemi sonucu elde edilen verimler Çizelge 2'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2. Çalışmada kullanılan boya için (20 ppm boya, 60 dakika, 25 °C), aynı miktarda katalizör kullanılara elde edilen renk giderme verimleri.

Boya	10 ppm TiO ₂	10 ppm Poli/TiO ₂
Asit Kırmızısı 14	%89,8	%68,3

Katalitik bozunmanın gerçekleştirilmesi durumunda oda sıcaklığında %100 boya giderim verimine 120 dakika içerisinde (20 ppm boya için 10 ppm katalizör kullanıldığında) ulaşılmaktadır. Çalışmada önerilen katalizörün tutuklama nedeniyle giderim verimini düşürdüğü, ancak 6 ay gibi bir süre içerisinde sulu ortamda bozunmadığı ve katalitik aktivitesini sürdürdüğü gözlenmiştir.

Bu çalışmada hazırlanan TiO₂ taşıyan polimerik malzeme kullanılarak pH 8'de ve 5 mM/L H₂O₂ derişiminde en yüksek boya giderimi değerine ulaşılmıştır. Ancak, ışık altında ve 25°C sıcaklıkta fotokatalitik bozunma yavaş gerçekleşmiştir. Bu hız polimerik taşıyıcı kullanıldığı durumda daha da düşmektedir. Ayrıca TiO₂'nin nanoparçacık halinde doğrudan disperse edilerek kullanılması sonucu renk giderim hızı daha yüksek olmaktadır. Bu durum polimerik taşıyıcı tarafından getirilen ilave kütle aktarım direncinin bir sonucu olabilir. Tüm katalizörler için ışık geçiriminin sağlandığı tüm durumlarda renk giderim verimi %100' ulaşmaktadır. Aktif giderim mekanizmasında absorpsiyon ile birlikte fotokatalitik bozunmanın olması bu sonucu desteklemektedir. Ayrıca, kararlılık deneyleri sonucu 6 ay kadar sulu ortamda kalan GMA-EGDMA polimer küreciklerinin kararlılığını korumakta olduğu da görülmüştür.

Belirtilen sonuçlar doğrultusunda, polimerik taşıyıcılara immobilize edilmiş nanoparçacıklar ile reaktif tekstil boyalarının giderilmesi mümkün olabilmektedir. Bununla birlikte kütle aktarım sınırlamalarının giderilmesi ile serbest nanoparçacık kullanıldığı durumda elde edilen giderim hızına ulaşılabilecektir. Bu bağlamda, istenilen giderim hızına ulaşılabilmesi için farklı gözeneklilik ve şişebilirlik değerlerine sahip taşıyıcıların sentezlenmesi ve geliştirilmesi gereklidir.

Teşekkür: Sunulan çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Destekleme Birimi tarafından M410 numaralı proje olarak desteklenen proje çıktılarının bir kısmını kapsamaktadır. Proje ekibi katkılarından dolayı CÜBAP'a teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1]. P. Borker, A.V. Salker, *Materials Science & Engineering B*, 133, 1-3, 2006, 55-60
- [2]. T. Wintgens, F. Salehi, R. Hochstrat, T. Melin, *Water Sci. Technol.* 57, 2008, 99-107.
- [3]. P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Adv. Environ. Res.* 8, 2004, 553-597.
- [4]. S. Gelover, L.A. Gomez, K. Reyes, M. Teresa, *Water Res.* 40, 2006, 3274-3280.
- [5]. S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today*, 2009, 147, 159.
- [6]. D. Jalajaa, M. Manjuladevi, S.V. Saravanan, *Pollution Research.*, 28(2), 2009, 287-290.
- [7]. U. Bali, B. Karagözoğlu, *Dyes and Pigments*, 74, 1, 2007, 73-80.
- [8]. M. Lapertot, C. Pulgarin, P. Fernandez-Ibanez, M.I., Maldonado, *Water Res.* 40, 2006, 1086-1094.
- [9]. C. Gregorio, *Bioresource Technology*, 97, 2006, 1061 -1085.
- [10]. M.S.T. Concalves, AMF. Oliveira-Campos, M.M.S. Pinto, P.M.S. Plasencia, *Chemosphere*, 39, 1991, 781.
- [11]. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 2004, 1-14
- [12]. K.M. Joshi, V.S. Shrivastava, *International Journal of Chem Tech Research*, (2), 2010, 427-435.
- [13]. K. Awitor, S. Rafqah, G. Gérantona, Y. Sibaud, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, 2008, 250-254.
- [14]. Y. Li, S.J. Kim, *J Phys Chem B.* 30;109(25), 2005, 12309-15.
- [15]. W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, *Dyes Pigm.* 76, 2008, 226-230.
- [16]. J. So'jka-Ledakowicz, J. Lewartowska, M. Kudzin, M. Leonowicz, T. Jesionowski, K. Siwin'ska-Stefan'ska, A. Krysztafkiewicz, *J. Mater Sci.*, 44, 2009, 3852-3860.
- [17]. Temirel, S. Palamutçu, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5, 2, 2011, 35-50.
- [18]. M. Zhanga, J. Wanga, H. Fu, *Journal of Materials Processing Technology*, 199, 1-3, 2008, 274-278.
- [19]. KK. Gupta, M. Jassal, AK. Agrawal, *RJTA*, 11, 3, 2007, 1-10.
- [20]. K. Vinodgopal, I. Bedja, S. Hotechandani, P.V. Kamat, *Langmuir*, 10, 1994, 1767-1771.
- [21]. M. Özenbaş, Ö. Kaya, *Key Engineering Materials*, 264, 268, 2004, 505-508.