

UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. Nanopartikül Kullanılarak Zeytin Karasuyunda Fotokatalitik Bozunma ve Renk Giderimi

Mehmet UĞURLU*, Muhammet Hamdi KARAOĞLU, İbrahim KULA

Muğla Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 48000 Muğla-TÜRKİYE

*Corresponding author: mnazlican@hotmail.com

Özet

Bu çalışmada, Sepiyolit minerali ve TiO₂ bir arada kullanılarak, TiO₂/Sep. nanokompozit materyali elde edildi. Daha sonra, bu materyal kullanılarak UV ve H₂O₂'li ortamda zeytin karasuyu gibi organik yükü yüksek atık suyun fotokatalitik yöntemle arıtılabilirliği araştırıldı. Çözelti pH'sı, katalizör oranı, zaman ve sıcaklık gibi parametrelerin renk değişimi üzerine etkisi incelendi. Çalışma sonucunda, pH= 5,0, 298K, 0,5 g/L katalizör oranı ve 10 saat sonunda maksimum oranda renk giderimi gerçekleşti (%95-99). Ayrıca, hazırlanan TiO₂/Sep. materyallere ait XRD, SEM-EDX ve BET yüzey alanları gibi karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Endüstriyel atık suların arıtımında maliyetinde önemli bir yer tuttuğu dikkate alınarak, maliyet analizi yapıldı. Bu çalışma sonucunda, birçok arıtım işlemlerinden daha düşük maliyet oluşturabileceği ve bazı ön arıtmalar yapıldıktan sonra maliyetin çok daha düşük oranda gerçekleşebileceği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalik reaksiyonlar, renk giderimi, sepiyolit, TiO₂, zeytin karasuyu.

The Color Removal and Photocatalytic Degradation of Olive Mill Waste Water by Using UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. Nanoparticle

Abstract

In this study, TiO₂/Sep. nanocomposite material has been produced from sepiolite and TiO₂. Then, the photocatalytic degradation of olive mill waste water (OMW) has been investigated by using TiO₂/Sepiolite nanoparticle with UV and H₂O₂ medium. The effect of parameters such as TiO₂/Sep. dose, solution pH, temperature and reaction times on the color removal of the olive mill waste water was also investigated. At the end of the study, high color removal was observed for pH= 5.0, 298K, 0.5 g/L of TiO₂/Sep. dose and 10h (%95-99). In addition, these materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray microanalyses (EDX) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurements. Moreover, cost analysis has been done for this method and it has been seen that the proposed method is inexpensive if it's compared with other purification systems, with some pretreatments cost gets lower. As a result, the photocatalytic process by using UV/H₂O₂/TiO₂/Sep.nanoparticle can be considered as a suitable purification method for olive mill waste water and other wastewaters that include organic pollutants.

Keywords: Color removal, olive mill wastewater, photocatalytic reactions, sepiolite, TiO₂.

Uğurlu M, Karaoğlu MH, Kula İ (2010) UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. Nanopartikül Kullanılarak Zeytin Karasuyunda Fotokatalitik Bozunma ve Renk Giderimi. Ekoloji 19 (77): 97-106.

GİRİŞ

Zeytinyağı üretimi esnasında oluşan atık suyun oluşturduğu kirlilik problemlerine ülkemizde ve Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde sıklıkla karşılaşılmaktadır. Üretilen yağa paralel olarak yaklaşık yılda 10 milyon m³ atık su oluşmaktadır. Sıkma ve santrifüjleme prosesinde açığa çıkan atık su, "karasu" olarak adlandırılır ve kimyasal kirliliğin yanı sıra belirgin bir renk kirliliği de oluşturmaktadır. Bileşiminde, polifenoller, şekerler, yağ asitleri, polialkoller ve azotlu bileşikler bolca bulunmaktadır (Salmanov ve ark. 2008). Zeytin türü, olgunluğu ve prosesin

işleyişi, karasuyun karakteristiğini önemli oranda etkilemektedir. Ayrıca, renkliliğin asıl kaynağının tanin ve ligninden kaynaklandığı, fenolik bileşiklerin yapılarının lignine benzerlik gösterdiği belirtilmektedir (Kestioğlu ve ark. 2004, Uğurlu ve Kula 2007, Uğurlu ve Hazırbulan 2007).

Karasuyun arıtımı için pek çok fiziksel ve kimyasal yöntem geliştirilmiştir. Bunlar arasında, termal yöntemler (buharlaştırma ve yakma), lagünde buharlaştırma, sulama amaçlı kullanma, flotasyon /çökeltim, ultrafiltrasyon, membran filtrasyon, ters osmoz, anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma,

Geliş: 10.02.2010 / Kabul: 04.03.2010

adsorpsiyon, kimyasal ve elektrokimyasal arıtıma gibi çalışmalara rastlanılmaktadır (Israilides ve ark. 1997, Al-Mallah ve ark. 2000, Aktaş ve ark. 2001 ve Aissam ve ark. 2007, Efe ve ark. 2009, Kırıl Mert ve ark. 2008).

Kil minerallerinin adsorplama özellikleri yanı sıra, katalitik reaksiyonlarda katalizör taşıyıcısı olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Uğurlu 2009). Burada, kil minerali ve yarı iletkenler bir arada kullanılarak kimyasal ve fiziksel işlemler sonucu nanokompozit materyaller geliştirilebilmektedir.

Ülkemizde bol miktarda bulunan en önemli kil örneklerinden birisi de sepiyolit (Lüle taşı) mineralidir. Bu mineral, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatlar grubuna ait bir kil örneğidir. Kendisine has yapısı itibarıyla son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir. Yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duyarlı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. (Sabah ve Çelik 1998, Uğurlu 2009).

Killerin destek materyali olarak kullanıldığı bir kısım çalışmalarda, TiO_2 /bentonit nanokompozit materyaller ile tekstil atık sularında azoboyaların önemli oranda giderildiği ve H_2O_2 mevcudiyetinde çok daha fazla giderimin sağlandığı belirtilmektedir (Sun ve ark. 2002). Başka bir çalışmada, silika, zeolit ve AC örneklerine TiO_2 bağlanarak diklormetan gideriminde çok yüksek verimin gerçekleştiği (Torimoto ve ark. 1997), tekstil atık sularının giderimi ile ilgili çalışmada $UV/H_2O_2/TiO_2/Sep.$ ile KOİ ve renk değişimlerinde çok önemli giderimler rapor edilmektedir (Karaoğlu ve Uğurlu 2010).

Yukarıda kısaca ifade edildiği üzere endüstriyel atık suların arıtımında, H_2O_2 ve UV'nin bir arada kullanılmasına yönelik çalışmalara geniş oranda rastlanılmaktadır. Ancak, TiO_2 /Sepiyolit nanokompozit materyalleri, H_2O_2 ve UV bir arada kullanılarak karasu gibi organik yükü yüksek atık suların arıtılmasına yönelik çalışmalara rastlanılmamaktadır. Bu durum göz önüne alınarak, sunulan çalışmada, $UV/H_2O_2/TiO_2/Sep.$ ile zeytin karasuyunda meydana gelen renk değişimleri farklı parametrelerde incelenmesi amaçlanmıştır.

MALZEME VE YÖNTEM

Atık su örneklerinin çeşitli bölgelerden alınması ve depolanması:

Sunulan çalışmada kullanılan atık su örnekleri çeşitli bölgelerden belirli aralıklarda toplanarak biriktirildi. Daha sonra bu örnekler laboratuvarında düşük sıcaklıkta muhafaza edildi.

Sepiyolit ve titanyum dioksit ile TiO_2 /sep. nano-kompozit materyallerin hazırlanması:

Çalışmamızda, Eskişehir merkez ilçedeki işletme atölyelerinden sağlanan Türk taciri olarak da bilinen kahve renkli sepiyolit minerali kullanıldı. Öncelikle kaba ve ince toz safsızlıklar uzaklaştırılarak değirmende öğütüldü. Daha sonra kesikli sarsmalı elek ile farklı tane boyutlarına ayrıldı. $120^\circ C$ sıcaklıkta termal aktivasyona tabi tutuldu. Bu örnekler ile $TiO_2/Sep.$ partiküllerinin hazırlanmasına geçildi. Bu amaçla, %30'luk izopropil alkol ve 100 mL titanyum izopropoksit bulunduran çözeltiden 500 mL hazırlandı. Daha sonra, 100 mesh aralığına sahip sepiyolit örneğinden 30 g alınarak üzerine bu çözeltiden 50ml ilave edilerek sabit sıcaklıkta karıştırıldı. Bu karışım öncelikle oda sıcaklığında, sonrasında ise $96^\circ C$ sıcaklıkta vakum etüvünde kurutuldu. 50'şer ml çözelti kullanılarak impenyasyon işlemi aynı şartlarda 4 kez tekrarlandı. Daha sonra, $300^\circ C$ ve $400^\circ C$ ve $500^\circ C$ 'de birer saat süreyle aşamalı olarak kalsinasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu örnekler desikatörde soğutulmuş temiz bir kaba alındı ve daha sonra kullanılmak üzere ışık almayacak şekilde muhafaza edildi. Ayrıca bu malzemeye ait XRD, SEM-EDX, XRF, BET yüzey alanları ölçüldü. Termal olarak aktifleştirilen sepiyolit, fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan ve kullanılmayan örneklerle ait XRF analiz sonuçları Tablo 1'de verilmektedir.

Fotokatalitik Deneylerin Yürütülmesi

Fotokatalitik deneyler, literatür çalışmaları göz önüne alınarak tasarlanmış UV reaktöründe yürütüldü. Bu reaktör, 1 L hacimli, sabit hava girişi, soğutma özellikli, manyetik karıştırıcı ve UV lambası (17 Watt, 35,7 cm ve 254 nm) ile donatılmıştır (Şekil 1).

Deneysel çalışmada; sıcaklık, başlangıç pH'sı ve H_2O_2 konsantrasyonu ile katalizör miktarının renk değişimi etkisi zamanla incelendi. Deneylerde; karasu UV-Visible spektrofotometresine alınarak görünür bölgede, dalga boyu taraması yapılarak maksimum absorbans şiddeti ve dalga boyu sırasıyla 4,0 ve 400 nm olarak belirlendi. Bu dalga boyunda zamanla meydana gelen renk değişimleri hesaplandı. A_0 : karasuyun başlangıçtaki renk değişimi ve A_t : belirli sürelerde karasuda meydana gelen renk

Tablo 1. Sepiyolit (Türk taciri) kimyasal analizi.

Sembol	Element	Termal aktif. Sep. (%)	Kullanılmamış TiO ₂ /Sep. (%)	Kullanılmış TiO ₂ /Sep. (%)
Na ₂ O	Sodium	3.48	3.80	3.15
MgO	Magnesium	37.84	43.80	37.23
Al ₂ O ₃	Aluminum	1.519	2.039	1.716
SiO ₂	Silicon	53.78	67.09	57.85
K ₂ O	Potassium	0.1367	0.155	0.2653
CaO	Calcium	6.179	6.952	3.798
TiO ₂	Titanium	0.0523	3.623	3.334
V ₂ O ₅	Vanadium	0.0256	0.0334	0.0156
MnO	Manganese	0.0499	0.0071	0.0445
Fe ₂ O ₃	Iron	0.3518	0.4304	0.7378
Ta ₂ O ₅	Tantalum	0.1492	0.1812	0.1415
SrO	Strontium	0.08128	0.08285	0.05019

değişimi olmak üzere,

$$\% \text{ Renk Giderimi} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

olarak ifade edildi.

BULGULAR

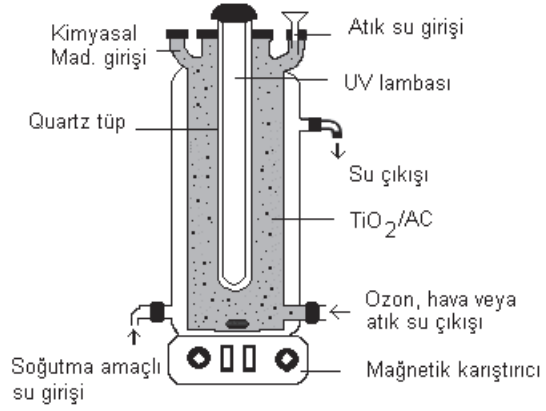
Sepiyolit ve TiO₂ nanokompozit materyallerin SEM görüntüleri

Çalışmamızda kullanılan sepiyolit, TiO₂/Sep. kompozit materyalin katalizör olarak önce ve sonraki kullanım aşamalarında yüzeyde meydana gelen değişimler SEM (Scanning Electron Microscopy) ile incelendi (Şekil 2).

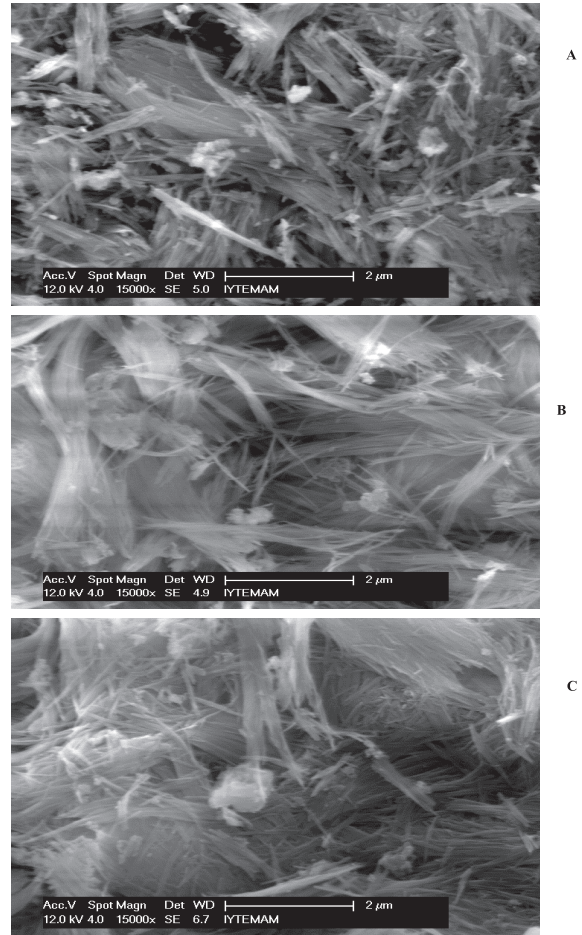
Her üç örneğe ait SEM fotoğrafları incelendiğinde, termal aktivasyona tabi tutulan sepiyolit örneklerinde lifsi yapının belirgin bir şekilde mevcut olduğu ve maksimum yüzey alanına sahip olduğu yapılan BET yüzey ölçümlerinden anlaşılmaktadır (242,98 m²/g). Buna karşın, TiO₂/Sep. nanokompozit materyaline ait SEM görüntüleri incelendiğinde termal olarak aktifleştirilen sepiyolite oranla belirgin bir renk açılmasının olduğu gözlenmektedir. Bu durum TiO₂'in sepiyolit yüzeyinde ve porlarda belirgin olarak adsorplandığını ve buna bağlı olarak renk değişiminin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, bu materyale ait BET yüzey alanları ölçüldüğünde, 61,2661 m²/g yüzey alanı elde edilmektedir. Yüzey alanında gözlenen azalma, sepiyolit mineralinin önemli oranda TiO₂ maddesini adsorplamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, fotokatalitik işlem sonucunda süzülerek ayrılan TiO₂/Sep. mineraline ait BET yüzey alanı ise 71,12 m²/g olarak gözlemlendi. Yüzey alanında gözlenen bu kısmi artış ise katalitik işlemler sonucu, TiO₂ ve diğer bazı bileşenlerin katalizör yüzeyinden bir miktar desorbe olmasından kaynaklanmış olabileceğini düşündürmektedir.

Sepiyolit Mineralinin XRD Analizi

Termal olarak aktifleştirilen sepiyolit, TiO₂/Sep.



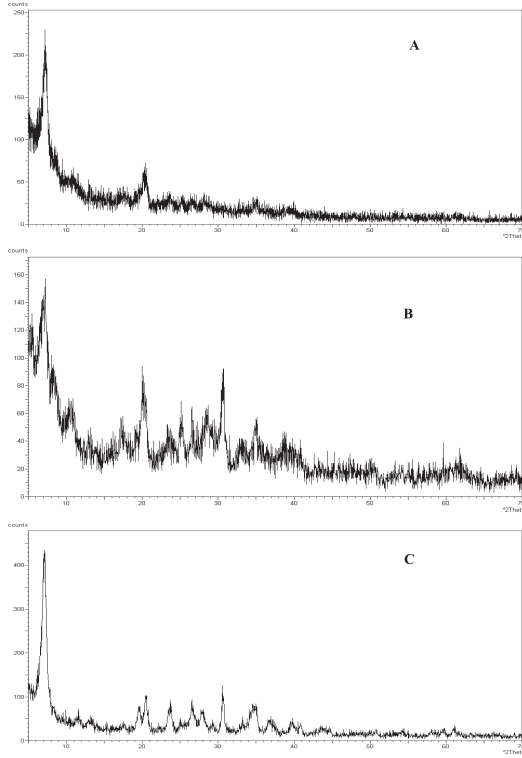
Şekil 1. Deneysel çalışmada kullanılan UV reaktörünün şematik görünümü.



Şekil 2. Termal Aktifleştirilmiş Sepiyolit (A), TiO₂/Sep nanaokompozit (B) ve kullanılmış TiO₂/Sep nanaokompozite ait (C) XRD sonuçları.

nanokompozit materyalli ve bu materyalin katalizör olarak kullanımı sonucunda meydana gelen değişimler, XRD analizleri yapılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 3'te verilmektedir.

Her üç örneğe ait XRD sonuçları incelendiğinde,



Şekil 3. Termal Aktifleşmiş Sepiyolit (A), TiO_2 /Sep nanaokompozit (B) ve kullanılmış TiO_2 /Sep nanaokompozite ait (C) XRD sonuçları.

üç maddenin temelde sepiolite minerali özelliğini taşımakla birlikte kristal yapılarında farklılıklar ortaya çıktığı görülmektedir. Termal olarak aktifleştirilen sepiyolite ait pikler belirgin olarak gözlenirken, TiO_2 /sepiyolit nanokompozit örneklerinde sırasıyla Homblende, ferrianite1M, sepiyolit ve Pectolite özellikleri belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Buna karşın katalizör olarak kullanıldıktan sonra yapılan XRD analizlerinde ise Wadsleyite, sepiolite, Ferripyrophyllite ve Kalsiyum Kloride Phosphite örneklerine ait pikler önemli olarak ortaya çıktığı gözlenmektedir.

TARTIŞMA

Sıcaklığın etkisi

Zeytinyağı üretiminde ekstrasyon amacıyla belirli sıcaklığa sahip su kullanılmakta ve buna bağlı olarak belirli sıcaklıkta karasu oluşmaktadır. Bu durum göz önüne alınarak fotokatalitik reaksiyonda sıcaklığın renk giderimine etkisi incelendi (Şekil 4).

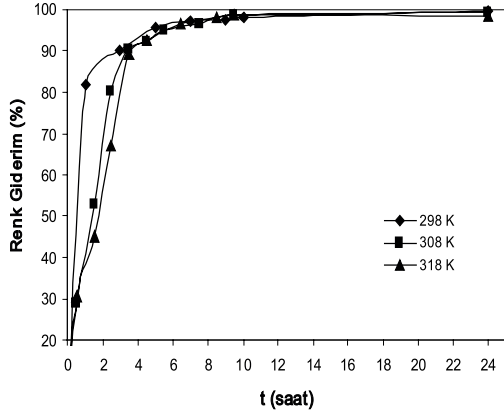
Şekil 4. incelendiğinde, sıcaklık arttıkça ilk 5 saate kadar giderim hızının fazla olduğu, sürenin artmasıyla azalmanın sabitleştiği ve yaklaşık 10 saat sonunda maksimum renk gideriminin gerçekleştiği

görülmektedir (%100). Literatür çalışmalarında, karasuyun yüksek konsantrasyonda organik madde içermesi, uzun zincirli yağ asitleri, fenolik bileşikler gibi biyolojik parçalanabilirliği zor organik bileşiklerin mevcut olduğu ve bu maddelerin arıtılabilirliği güçleştiği rapor edilmektedir (Uğurlu 2003). Şekil 4. incelendiğinde, adından da anlaşılacağı üzere karasu da renk giderimlerinin son derece yüksek olduğu ve endüstriyel uygulanabilirliğinin olabileceği sonucunu göstermektedir. Karasuda, renkliliğin öncelikle lignin, tanen ve türevlerinden geldiğine inanılmaktadır. Lignin; bitkilerin sap ve gövdelerinde mekanik güçlerini ve sertliklerini sağlamakla görevli selüloz ve hemiselüloz ile birlikte bitki hücre duvarlarında sentezlenen ve depolanan bir biyopolimerdir. Biyolojik bozundurma sistemlerine karşı fiziksel ve kimyasal bir bariyer görevi yapmaktadır. Renklilikte meydana gelen değişimin bu kadar yüksek olması yukarıda ifade edilen bileşenlerin çok önemli oranda bozduklarını ve daha farklı bileşenlere ayrıştıklarını düşündürmektedir.

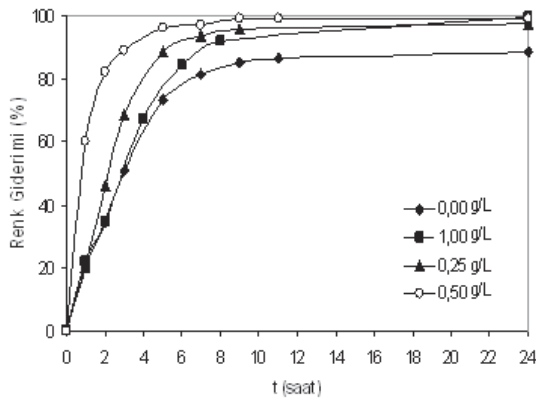
Katalizör etkisi

Karasuda renklilik ve kirlilik oluşturan bazı maddelerin fotokatalitik giderimlerinde, nanokompozit materyalin ne oranda etkinlik sağlayabileceği araştırıldı. Bu amaçla, farklı oranlarda 0,00 g, 0,25 g, 0,50 g, 1,00 g alınarak deneyler gerçekleştirildi. Deneysel çalışmada belirlenen katalizör miktarları 1 L karasu içerisine ilave edilerek, sabit H_2O_2 (30 ml) ve doğal pH'da (5,50) renk değişimleri zamanla incelendi (Şekil 5).

Bu grafikte, 0,25 ile 0,5 g/L katalizör oranlarının maksimum giderim için uygun olabileceği, buna karşın katalizör oranı arttıkça giderimin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum, katalizör miktarının artmasıyla belirli bir bulanıklığın oluşabileceği ve buna bağlı olarak ışık geçirgenliğinde azalma ve fotokatalitik reaksiyonların etkili bir şekilde gerçekleşemeyeceğini düşündürmektedir. Nitekim deneysel çalışmalar esnasında katalizör miktarı arttıkça, bulanıklığın (turbiditenin) arttığı gözlenmiştir. Bu konu ile ilgili olarak benzer çalışmalarda; çeşitli tarımsal ilaçların katalizör kullanılarak fotokatalitik giderimleri incelenmiş ve belirli oranlara kadar katalizör kullanıldığında giderim hızında artışın sağlanabileceği ifade edilerek, bu tür çalışmalarda, deney dizaynının, çalışma şartlarının ve kullanılan reaktörün geometrisinin de dikkate alınması gerektiği vurgulanmıştır. Yine bu çalışmada



Şekil 4. Sıcaklığa bağlı olarak zamanla renk gideriminde gözlenen değişim (pH:5.5, katalizör oranı:0.50/1L, H₂O₂ oranı: 30 mL/L).



Şekil 5. Katalizör miktarına bağlı olarak zamanla renk gideriminde gözlenen değişim (Sıcaklık: 298K, H₂O₂: 30 mL/L).

katalizör konsantrasyonu yüksek olduğu zaman ışığın optik olarak belirli bir mesafe kaydettikten sonra reaktöre geçişinin zorlaşabileceği (türbiditeden dolayı) ifade edilmektedir (Qamar ve Muneer 2005).

pH Etkisi

Partiküllerin yüzeylerinde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlar çözelti pH'sına önemli oranda bağlıdır. Ayrıca ortamda hidroksil ve hidrojen iyonlarının varlığı katalizör yüzeyini ve kimyasal oksidasyonu etkileyeceği göz önüne alınarak, farklı başlangıç pH'larda renk değişimleri incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.'de grafikleştirildi.

Şekil 6 incelendiğinde, genel olarak renk giderimlerinin çözelti pH'sına bağlı olduğu görülmektedir. Özellikle doğal pH'da (5.00) renk gideriminin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, karasuda bulunan organik ve inorganik maddelerin farklı pH'larda renkli bileşikler

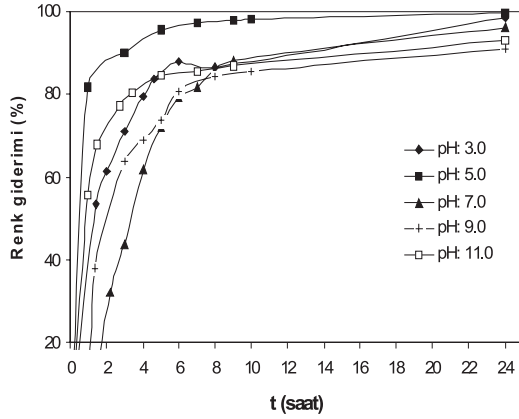
oluşturduğu ve buna bağlı olarak kirliliğin belli oranda giderilmesine karşın renkliliğin devam ettiğini göstermektedir. Nitekim fenol ve lignin giderim oranları analiz edildiğinde pH 11'de yüksek oranda giderim sağlandığı görüldü (Şekil 9-10). Bu durum yüksek pH'da ortamda bol miktarda bulunan OH⁻ iyonlarının mevcudiyetiyle açıklanabilir. Benzer çalışmalarda, tekstil atık sularının yarı iletkenler ile fotokatalitik gideriminde, OH⁻ iyonlarından OH[•] radikallerine dönüşümünün daha fazla gerçekleşebileceği ve bunun da radikal reaksiyonlarını artırabileceği rapor edilmektedir (Bauer ve ark. 2001). Ancak burada gözden uzak tutulmaması gereken hususlar da vardır. Zira, fotokatalitik reaksiyonlar esnasında radikallerin oluşması, substrat, solvent molekülleri ve yarı iletken yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimler gibi çok yönlü etkileşimlerin varlığı pH'nın etkisinin açıklanmasında önemli faktörler olabileceği ve bunun da oldukça zor olduğu düşünülmektedir.

UV, H₂O₂ ve TiO₂/Sep. Etkisi

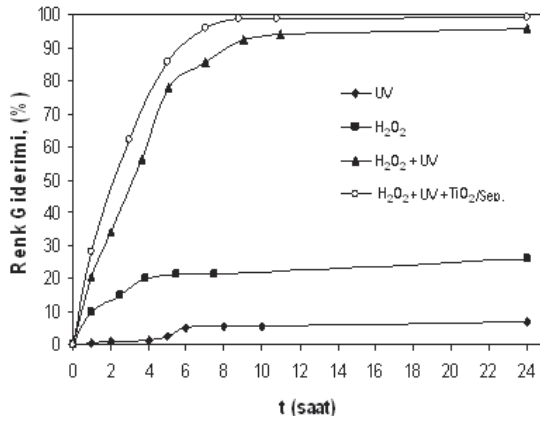
UV, H₂O₂ ve TiO₂/Sepiyolit nanokompozit materyali ayrı ayrı ve bir arada kullanıldığında reaksiyonun farklılaşabileceği ve bu durumda renk gideriminin etkileeneceği beklenen bir durumdur. Bu durumu daha da belirginleştirmek amacıyla sabit şartlarda öncelikle UV, H₂O₂, UV/H₂O₂ ve UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. nanokompozit materyalleri bir arada kullanılarak renk giderimleri incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7'de grafikleştirildi.

Ayrıca, UV /H₂O₂ /TiO₂ /Sep.nanokompozit materyalleri ile 24 saat süre sonucunda karasu renginde gözlenen renk değişimi Şekil 8'de görülmektedir.

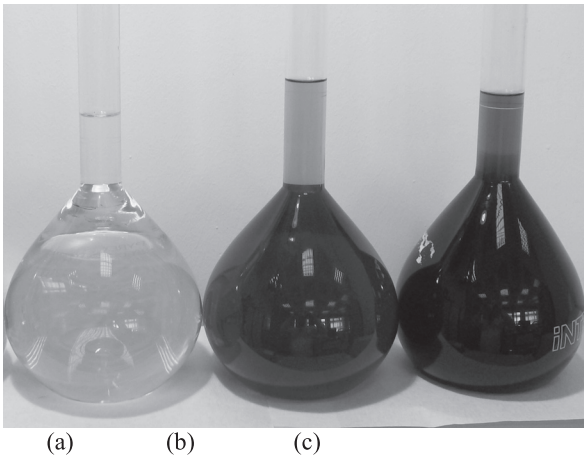
Yukarıda Şekil 7. incelendiğinde, sadece UV kullanıldığında karasu renginde yaklaşık olarak % 8-10 oranında bir giderimin gerçekleştiği görülmektedir. Bunun yanında kapalı bir ortamda sadece H₂O₂ kullanıldığında ise yaklaşık olarak % 30 oranında giderim gerçekleşmektedir. Ancak, gerek UV/H₂O₂ ve gerekse UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. materyalleri birarada kullanıldığında %95 ila %98 oranında renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuçlar fotokatalitik reaktörde 24 saat süreyle gerçekleşen verilerdir. Burada zaman ve enerji sarfiyatını dikkate alınarak, 24 saat sonunda reaktör kabından alınan karasu örnekleri laboratuvar ortamında güneş ışığı alacak şekilde cam beherde bir



Şekil 6. Farklı başlangıç pH'larında zamanla renk giderim oranı (Sıcaklık: 298K, katalizör oranı: 0,50/1L, H₂O₂: 30 mL/L).



Şekil 7. UV, H₂O₂ ve TiO₂/Sep. etkisi ile zamanla arasuda gerçekleşen renk giderim oranı (pH: 5,5, katalizör oranı: 0.50/1L, H₂O₂: 30 mL/L).



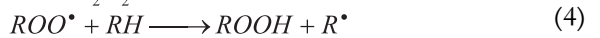
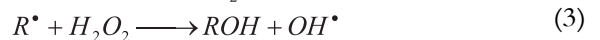
Şekil 8. UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. (a), UV/H₂O₂ (b) ve UV (c) ile zamanla renklilik değişimi.

hafta bekletildi. Bu süreç zarfında gerek UV/H₂O₂ ve gerekse UV/H₂O₂/Sep. örneklerinde meydana

gelen değişimler gözlemlendi. Bu gözlem sonucunda UV/H₂O₂ bulunan örnekte çok fazla değişim gözlenmezken, UV/H₂O₂/Sep. örneğinde günlerce fotokatalitik reaksiyonun devam ettiği ve sürekli olarak gaz hıcciklerinin katalizör yüzeyinden sıvının üst kısmına çıktığı gözlemlendi. Bu durum, fotokatalitik işlemlerde TiO₂/Sepiyolit nanokompozit materyalinin zamanla etkisinin daha da artabileceğini düşündürmektedir.

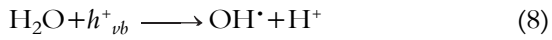
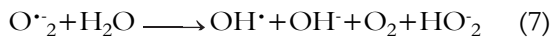
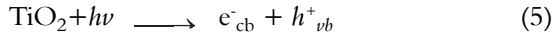
Renk giderimi ile ilgili deneylere ilaveten, UV, H₂O₂ ve TiO₂/Sep. etkisine bağlı olarak fenol, lignin ve KOİ analizleri de yapıldı. Ancak, H₂O₂'in KOİ analizine olumsuz etkisinden dolayı sağlıklı sonuçlar elde edilemedi ve dolayısıyla bu çalışmada dikkate alınmadı. Buna karşın, fenol ve en önemli renklilik oluşturan bileşenlerden lignin analizleri yapılarak, konsantrasyon gradyentinde meydana gelen değişimler incelendi (Şekil 9 ve Şekil 10). Şekil 9 incelendiğinde, UV ve sadece H₂O₂ ile çok fazla fenol giderimi gerçekleşmezken, gerek UV/H₂O₂ ve gerekse UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. ile yüksek oranda giderim sağlandığı görülmektedir. Fenol için gözlenen durum, lignin içinde benzerlik gösterdiği ve 24 saat sonunda yaklaşık %90 giderim sağlandığı görüldü (Şekil 10). Bu sonuçlar, fenol ve lignin giderimlerinin H₂O₂ mevcudiyetiyle yakından ilişkili olduğunu göstermektedir. Fenol giderimi ile ilgili benzer çalışmalarda, H₂O₂ ve kil kullanılarak yapılan karasu arıtımında polifenollerin H₂O₂ ile %95 oranında giderildiği rapor edilmiştir (Oukılı ve ark. 2001). Bir diğer çalışmada, H₂O₂ (30ml/L) ilave edilerek, güneşe bırakılan karasuda bir hafta sonunda %87 renk, % 99,5 fenol giderimi gerçekleştiği gözlenmiştir (Uğurlu ve Kula 2007).

UV, UV/H₂O₂ prosesleri ayrı ayrı veya bir arada kullanılarak çeşitli endüstriyel atık sularda fotolitik renk giderim ile ilgili çalışmalarda, H₂O₂ konsantrasyonunun çok önemli bir rol oynadığı ve bu bileşiğe bağlı olarak hidroksil radikallerinin oluştuğu bununda organik bileşiklerde bir seri radikalik reaksiyonları yürüttüğü rapor edilmiştir (Beltran ve ark. 1999, Uğurlu ve Kula 2007). Radikalik tepkimeler sonucu çözelti ortamında gerçekleşen muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki şekilde açıklamaktadır.

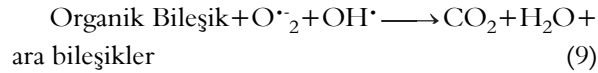


TiO₂ gibi yarı iletkenler belirli bir enerji aldıktan

sonra bir foton absorbe eder ve ardından elektron değerlik bandından iletken bandına transfer olur. Bu sırada bir elektron boşluğu oluşarak, elektron ve boşluk katalizör yüzeyine göç ederek, yüzeyde absorplanan maddeyle redoks reaksiyonlarına katılırlar (Yamashita et al. 2000, Karaoğlu ve Uğurlu 2010). TiO₂'in kullanılmasıyla gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlarda meydana gelen reaksiyonlar dizisi aşağıda kısaca özetlenmektedir (Zhu ve ark. 2000).

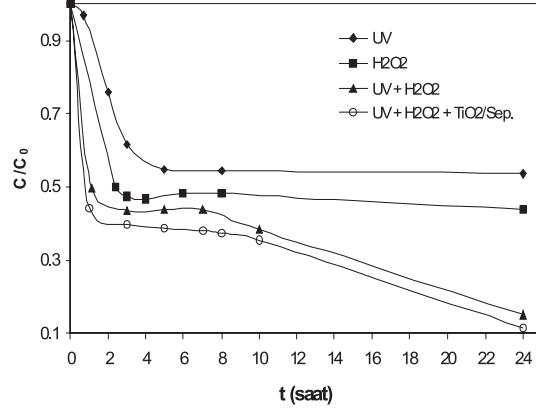


Tanecik yüzeyinde adsorbe olan OH[·] ve O^{·-}'in yüksek konsantrasyonundan dolayı oksidatif parçalanma ile renklilik ve kimyasal kirlilik oluşturan organik maddelerin denklem 9'da gösterildiği şekilde parçalanabilecekleri tahmin edilmektedir.

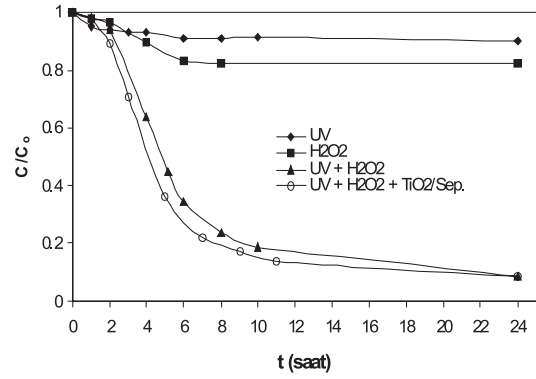


Maliyet ve uygulanabilirlik açısından diğer arıtım yöntemleriyle karşılaştırılması

Karasuyun arıtımında elektroliz, lagünlerde buharlaştırma, sulama amaçlı kullanılması, destilasyon, adsorpsiyon, biyolojik arıtım, ters ozmoz, membran prosesleri gibi yöntemlerin kullanılmasıyla ilgili çalışmalar sıralanabilir (Uğurlu ve ark. 2006). Bu yöntemlerin maliyet analizleri ile bu çalışmada kullandığımız fotokatalitik işlemlerdeki maliyet analizleri karşılaştırılarak sonuçlar Tablo 2.'de özetlendi. Burada, ilk yatırım masrafları (tesis inşası gibi) ve yan ürünlerin değerlendirilmesi gibi başlangıçta yapılacak yatırımlar dikkate alınmadı. Tablo 2. incelendiğinde, elektrokimyasal yöntemin maliyet açısından çok yüksek olduğu görülmektedir. Literatür çalışmalarında, elektroliz yönteminin, zeytinyağı endüstrisi atık suları için kullanımının hala laboratuvar ölçekli olduğu, 10 saat süre ile elektroliz yapıldığında 1m³ su için 1500 kWh elektrik tüketiminin olabileceği rapor edilmektedir (Azbar ve ark 2002). Karasuyun arıtımı için en çok tercih edilen yöntemlerin başında, uygun şartlarda buharlaştırma gelmektedir. Akdeniz ülkelerinin çoğu bu yöntemi tercih etmekte ve açığa çıkan



Şekil 9. UV, H₂O₂ ve TiO₂/Sep. ile zamanla fenol konsantrasyonunda meydana gelen değişim (pH:5,5, katalizör oranı: 0.5/1L, H₂O₂ oranı: 30 mL/L).



Şekil 10. UV, H₂O₂ ve TiO₂/Sep. ile zamanla lignin konsantrasyonunda meydana gelen değişim (pH: 5,5, katalizör oranı:0.5/1L, H₂O₂: 30mL/L).

Tablo 2. Karasu için farklı arıtım proseslerine göre ortaya çıkabilecek maliyet analizlerinin karşılaştırılması.

Metot/Proses	Elektrik enerjisi (kWh/m ³)	Kimyasal masrafı (TL/m ³)	Çalışan pers. ve bakım (TL)	Buhar arıtımı (TL)	Top. Masraf, m ³ (TL)	Euro
Zorlanmış mekanik evaporasyon/lagünleme	22.18	-	1.87	9.63	15.31	7.18
Fiziksel/kimyasal arıtım+biyolojik arıtım+ultrafiltrasyon	88.44	32.17	3.13	-	50.51	23.71
Biyolojik arıtım(Entegre).	20.00	37.48	5.38	-	85.46	36.99
Fiziksel/kimyasal arıtım+ters ozmoz	9.36	47.64	3.81	-	71.38	30.90
Vakum ile buharlaştırma	7.49	-	2.81	4.047	22.81	9.87
Zorlanmış ve doğal buharlaştırma	1,09	-	0.92	-	3.42	1.48
Elektrokimyasal işlemler	1500		Belirtilmemiş		258.00	111.68
Fotokatalitik arıtım	200.00	24.00	Belirlenmedi	-	58.43	27.43

*1kWh:17, 216 Kr ve 1 Euro: 2.13TL olarak alınmıştır.

karasu buharlaşma lagünlerine boşaltılmaktadır. Doğal buharlaştırma veya zorlanmış mekanik evaporasyon/lagünleme işlemleri ile yaklaşık

4-15 TL/m³ maliyet oluşmaktadır (Tablo 2). Ancak literatür çalışmalarında, maliyetin düşük olmasına karşın, KOİ giderim veriminin düşük, alan gereksiniminin ise yüksek olduğu belirtilmektedir. Burada buharlaşma hızını artırmak, alan gereksinimini azaltmak amacıyla zorlanmış buharlaştırma sistemlerinin kullanılabilmesi (forced evaporation) belirtilmektedir. Ancak, hava koşullarının yağışlı olması, oluşabilecek koku sorunu, karasuyun oldukça güçlü ve istenmeyen kokusu nedeniyle tesislerin yerleşim yerlerinden uzağa inşa edilmesi ve rüzgar ile kokunun taşınması gibi dezavantajlar bu yöntemin kullanılabilirliğini güçleştirdiği rapor edilmektedir (Rozzi ve Malpei 1996). Ayrıca, son yıllarda Lagünlerden havaya verilen buhardaki kirlilik nedeniyle bu yöntemin artık AB kriterlerine uygun olmadığı düşünülmektedir.

Karasuyun arıtımında kullanılması düşünülen yöntemlerden bir diğeri de destilasyon yöntemidir. Destilasyon ve buharlaştırma işlemlerinde karasuyun organik ve inorganik madde içeriği, su muhtevası buharlaştırmak suretiyle konsantre hale gelmektedir. Bu yöntemlerin önemli dezavantajları oluşacak emisyonların arıtımıyla ilgilidir. İlk problem konsantre hale getirilmiş olan katı kısmın bertaraf edilmesidir. Bu kısmın hayvan yemi olarak kullanılması, yüksek potasyum içeriği nedeniyle kısıtlanmıştır. Oluşan katı kısım, destilasyon düzeneğine enerji sağlamak amacıyla, yakıt olarak da kullanılabilir. Fakat proses sonrası açığa çıkacak olan gaz emisyonlarının hava kirliliği yaratma ihtimali göz önüne alınmalıdır. İkinci bir problemde sıvı kısım olan destilatla ilgilidir. Destilat tamamen saf bir sıvı değildir, uçucu yağ asitleri ve alkoller gibi uçucu bileşenleri içermektedir. Bu bileşenler destilatın 3g/L gibi yüksek KOİ içeriğine neden olmaktadır. Bu nedenle destilasyon prosesinden geçen atık suyun deşarjından veya yeniden kullanılmasından önce ilâve arıtım yapılması gerekmektedir (Rozzi ve Malpei 1996)

Karasuyun arıtımı için kullanılması düşünülen yöntemlerden biriside adsorpsiyon metodudur. Adsorpsiyon bilindiği üzere, atık sularda bulunan çözünmüş organik ve inorganik kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Zeytinyağı endüstrisi atık sularına renk veren bileşenler, biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler, bakteriler ve biyolojik arıtımı inhibe edici bileşikler olup aktif karbonla giderilebilir. Ancak aktif karbonun yeniden kullanımı mümkün değildir. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan aktif karbon yakılacağı için çok fazla katı atık oluşacaktır. Ayrıca bu atıkların yanması sonrasında oluşan yanma gazları çevreyi kirletecektir. Ayrıca yetişmiş personele ihtiyaç vardır. Tüm bunlar adsorpsiyon metodunun dezavantajları arasında yer almaktadır (Oktav ve Şengül 2003, Uğurlu ve ark 2009.)

Membran prosesler, ters ozmos ve biyolojik arıtım yöntemleri atık suların arıtımında çok fazla tercih edilmektedirler. Özellikle, membran prosesler ve ters ozmos düşük konsantrasyonlu maddelerin arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çoğu zaman bu yöntemlerin bir arada kullanılması tercih edilmektedir. Fiziksel/kimyasal arıtım + ters ozmoz işlemlerin bir arada kullanılması sonucunda 71,38 TL/m³, Biyolojik arıtım(Entegre) işleminde 85,46 TL/m³ ve Fiziksel/kimyasal arıtım + biyolojik arıtım/ultrafiltrasyon bir arada kullanıldığında ise 50,51 TL/m³ maliyet oluşabileceği Tablo 2'de görülmektedir. Yine bu tablodan, gerçekleştirilen çalışmamızda, fotokatalitik işlemlerle karasuyun arıtımı için 58,43 TL/m³ maliyet oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar yukarıda belirtilen maliyet değerlerinden daha yüksek olmadığı görülmektedir. Ayrıca, çalışmamızda kullanılan karasu, sadece kaba süzgeçten geçirilerek fotokatalitik reaksiyonlara tabi tutulmuştur. Belirli oranda ön arıtım (örneğin kireçle, şap veya metal tuzları ile çöktürme) ve daha sonra güneş ışığı alabilecek şeffaf ortama alındığında, elektrik sarfiyatının önemli oranda azalacağı tahmin edilmektedir. Burada elektrik kullanımı gece veya kapalı havalarda söz konusu olacaktır. Bu da arıtım maliyetini oldukça azaltacak ve tahmini maliyetin 30-40 TL/m³ arasında olabileceği düşünülmektedir. Bu maliyetin üretici kesimlerce yüksek olabileceği düşünülebilir. Çünkü çoğu üreticiler havuzlarda bu suyu buharlaşmaya bırakmakta veya cezaî yaptırımları ödeyerek sezonu geçiştirmektedirler. Bu kısımda ve daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, karasu arıtımı için tüm kesimlerce kabul görmüş ve uygulanabilecek bir yöntem bulunmamaktadır. Sunulan çalışmada ve karasu ile ilgili daha önce yaptığımız uluslararası yayın ve çalışmalardan elde edilen deneyim ve veriler dikkate alındığında, ön çöktürme ardından fotokatalitik yöntemlerin birleştirilmesiyle karasuyun arıtılabileceği, en azından belirli bölgelerde denemeye değer bir arıtım modeli olabileceğini düşünmekteyiz. Zira bu yöntemin en önemli avantajı hiçbir yan atık oluşmamakta, tüm

organik bileşikler parçalanmakta ve atık çamur ya da gaz gibi kirlilik oluşturan maddelerin çevreye verilmesi söz konusu olmayacaktır.

SONUÇ

Sunulan çalışmada, ülkemizde ve diğer Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde ciddi çevresel kirlilik oluşturan zeytin karasuyunun arıtılmasına çalışıldı. Bu amaçla öncelikle TiO₂ nanokompozit materyali hazırlandı. Daha sonra bu materyal kullanılarak belirli parametrelerde karasuda kirlilik oluşturan bileşenlerin giderilmesine yönelik fotokatalitik deneyler yürütüldü. Çalışma sonucunda, nanaokompozit materyali 0,5 g/L oranlarında alınarak, pH (yaklaşık olarak 5,00), 30 ml/L H₂O₂ ve 24 saat UV altında renk gideriminin %95-99 oranında sağlanabileceği görüldü. Ayrıca, UV reaktöründe bu giderim oranları gerçekleştikten sonra dışarıya ya da laboratuvarında cam kenarında belirli oranda güneş

ışığı alacak şekilde bekletilen örneklerde bu giderimlerin çok daha yüksek olabileceği ve karasuyun daha fazla arıtılabileceği tahmin edilmektedir. Bu çalışmadan elde edilen bir diğer sonuç ise, reaksiyon esnasında oluşan maddelerin yapı analizlerinin ve fotokatalitik süreçte reaksiyon mekanizmalarının HPLC, gaz kromatografisi, NMR ve diğer tekniklerle incelenmesinin gerekliliği ortaya çıkmıştır.

TEŞEKKÜR

Sunulan çalışma, TÜBİTAK tarafınca desteklenen 107T597 nolu proje kapsamında yürütülmüştür. XRD, BET ve SEM analizleri için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü ve Ortadoğu Teknik Üniversitesine ve bilimsel yayınlara teşvikinden dolayı Muğla Üniversitesi Sıtkı Koçman Vakfına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Aissam H, Michel J, Penninckx Benlemlih M (2007) Reduction of phenolics content and COD in olive oil mill wastewaters by indigenous yeasts and fungi. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 23, 1203-1208.
- Aktas ES, Imre S, Ersoy L (2001) Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research* 35, 2336-2340.
- Al-Mallah K, Azzam OJ, Abu Lail NI (2000) Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology* 20, 225-234.
- Azbar N, Cevilan I, Turan I (2002) OOMWW on Central Treatment Plant and Evaluation of the Pretreatment Requirements. Azbar N, Vardar N, Akin M, Cevilan I (eds), *Proceedings of the 1st International Workshop on Environmental Problems in Olive Production and Solutions*, 7-9 June 2002, Edremit-Balıkesir, 1-6.
- Bauer C, Jecque P, Kalt A (2001) Photo oxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 140, 87-92.
- Beltran FJ, Garcia-Araya JF, Frades J, Alvarez P, Gimeno O (1999) Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or uv radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering tablo olive industrial wastewaters. *Water Research* 33, 723-732.
- Efe R, Soykan A, Sönmez S, Cürebal İ (2009) Sıcaklık Şartlarının Türkiye'de Zeytinin (*Olea europaea* L. subsp. *europaea*) Yetişmesine, Fenolojik ve Pomolojik Özelliklerine Etkisi. *Ekoloji* 18 (70): 17-26.
- Israilised CJ, Vlyssides AG, Mourafeti VN, Karvouni G (1997) Olive oil waste water treatment with the use of an electrolysis system. *Biotechnology* 61, 163-170.
- Karaoğlu MH, Uğurlu M (2009) Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. *Journal of Hazardous Materials* 174, 864-871.
- Kestioğlu K, Yonar T, Azbar N (2004) Feasibility of physico chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pre-treatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry* 40, 2409-2416.
- Kırıl Mert B, Kestioğlu K, Yalılı Kılıç M (2008) Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtma Sonrası Eysel Atıksularla Birlikte Arıtılabilirliğinin Respirometrik Yöntemle Araştırılması. *Ekoloji* 66, 39-46.
- Oktav E, Şengül F (2003) Zeytinyağı üretimi atık sularının distilasyon yöntemiyle arıtımı. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi* 13, 3, 8-17.

- Qamar M, Muneer M (2005) Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials* 120, 219-227.
- Rozzi A, Malpei F (1996) Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration and Biodegradation* 38, 135-144.
- Sabah E, Çelik MS (1998) Sepiyolit Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları. Radar Matbaası, Konya.
- Salmadov M, Aliyeva S, Veliyev M, Bekrashi N (2008) The Study of Degradation Ability of Oil Products and Oil Hydrocarbons by Microscopic Fungi Isolated from Polluted Coastal Areas of Absheron Peninsula of Caspian Sea. *Ekoloji* 17 (68): 59-64.
- Sun ZS, Chen YX, Ke Q, Yang Y, Yuan J (2002) Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO_2 /bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry Photobiology A-Chemistry* 149, 169-174.
- Torimoto T, Okawa Y, Takeda N, Yoneyama H (1997) Effect of activated carbon content in TiO_2 -loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane. *Journal of Photochemistry Photobiology A-Chemistry* 103, 153-157.
- Uğurlu M (2003) Removal of Lignin and Phenol From Wastewaters of Paper Industry by Perlite Mineral. *Ekoloji* 47, 11-16.
- Uğurlu M (2009) Kinetic of the adsorption of reactive dyes by using sepiolite mineral. *Microporous and Mesoporous Materials* 119, 276-283.
- Uğurlu M, Kula I, Karaoğlu MH, Aslan Y (2009) Adsorption of Ni (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 28 (4): 547-557.
- Uğurlu M, Hazırbulan AS (2007) the removal of some organic compounds from Pre-treated olive mill wastewater by sepiolite. *Fresenius Environmental Bulletin* 16 (8): 887-895.
- Uğurlu M, Kula I (2007) Decolourization and Removal of Some Organic Compounds from Olive Mill Wastewater by Advanced Oxidation Processes and Lime Treatment. *Environmental Science and Pollution Research* 14 (5): 319-325.
- Uğurlu M, Kula I, Gurses A (2006) Removal of some organic compounds and color from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Fresenius Environmental Bulletin* 15 (10): 1256-1265.
- Uğurlu M (2009) Adsorption Studies and Removal of Nitrate from Bleached Kraft Mill Effluent by Fly Ash and Sepiolite. *Fresenius Environment Bulletin* 18 (12): 2328-2335.
- Yamashita H, Harada M, Tanii A, Hondaa M, Takeuchi M, Ichihashi Y, Anpoa M, Iwamoto N, Itoh N, Hirao T (2000) Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam (ICB) method and their photocatalytic reactivities for the purification of water. *Catalysis Today* 63, 63-69.
- Zhu C, Wang L, Kong L, Yang X, Wang L, Zheng S, Chen F, Maizhi F, Zong H (2000) Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO_2 +UV in aqueous solution. *Chemosphere* 41 (3): 303-309.