



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**REAKTİF MAVİ 181 BOYASININ İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİNDEN UV/H₂O₂ PROSESİ İLE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine BAŞTÜRK

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ

TEMMUZ, 2012

AKSARAY

Her hakkı saklıdır

T.C.

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ KABUL ve ONAY BELGESİ

Emine BAŞTÜRK'ün “Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Sentetik Antrakinin Boyalardan Reaktif Mavi 181 Boyasının İleri Oksidasyon Yöntemlerinden UV/H₂O₂ Prosesi İle Giderimi” başlıklı Yüksek Lisans tez çalışması, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.05.12 tarih ve 2012/18-04 sayılı kararı ile oluşturulan aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ (Aksaray Üniversitesi)



1. Jüri : Doç. Dr. Mehmet Emin ARGUN (Selçuk Üniversitesi)



2. Jüri : Yrd. Doç. Dr. Hasan KOÇYİĞİT (Aksaray Üniversitesi)



Tezin savunulduğu Tarih : 06.07.2012

ONAY

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.7.2012 tarih ve 2012/26-09 Sayılı kararı ile **Emine BAŞTÜRK'ün** Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans/Doktora derecesi alması onaylanmıştır.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Selçuk REİS

ÖNSÖZ

Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte endüstriyel faaliyetler artmaktadır. Ülkemizde tekstil endüstrisi diğer endüstrilerle beraber hızla faaliyetleri artan bir sektördür. Daha çeşitli ürünler sunabilmek için tekstil endüstrilerinde çok fazla boyar madde kullanılmaktadır. Kullanılan boyar maddeler atıksuda ciddi renk problemine yol açmaktadır. Klasik arıtım yöntemlerinden olan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle renk giderimi çok etkili değildir. Bu sebeple ileri oksidasyon sistemleri, renk gideriminde etkin bir alternatif metod olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmamızda ileri oksidasyon sistemlerinden UV/H₂O₂ (UV/Hidrojen peroksit) sistemi ile, klasik arıtma sistemlerine dirençli olan antrakinon boyalardan Reaktif Mavi 181 boyasının renk giderimi hedeflenmiştir.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tezin hazırlanmasında bana yardımcı olan, emeğini hiçbir zaman esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Manevi desteklerini hissettiğim başta Öğr. Gör. Dürdane YILMAZ (Aksaray Üniversitesi), Arş. Gör. Tuğba DAĞ (Aksaray Üniversitesi), Arş. Gör. Tülin SANDIKÇI (Aksaray Üniversitesi), Arş. Gör. Esra ÖNDE (Aksaray Üniversitesi), ve çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. İsmail ŞİMŞEK (Aksaray Üniversitesi), Uzman Samet ÖZCAN (Aksaray Üniversitesi), Uzman Tolga BAHADIR'a,

Ayrıca hayatımın her alanında düşüncelerinden destek aldığım kıymetli dostlarım Esra İSKİT, Hatice TAŞDEMİR, Saime ÖNER ve Kağan-Şule ERYÜRÜK'e,

Tüm yaşamım boyunca yanımda olan, maddi manevi hiçbir yardımını esirgemedi bana böylesine güzel bir yaşamı hediye eden ve varlıklarıyla bana güç veren aileme TEŞEKKÜR EDERİM.

Bu tezi Anneme ve Babama ithaf ediyorum.

Emine BAŞTÜRK

Temmuz, 2012

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

ÖNSÖZ	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. BOYAR MADDELERİN TARİHÇESİ	3
1.2. RENK TEORİLERİ VE RENGİN ÖNEMİ	4
1.3. BOYAR MADDELER	5
1.4. BOYALARIN SINIFLANDIRILMASI	8
1.4.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	8
1.4.1.1. Suda çözünen boyar maddeler	8
1.4.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler	9
1.4.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	10
1.4.2.1. Bazik (Katyonik) boyar maddeler	10
1.4.2.2. Asidik boyar maddeler	11
1.4.2.3. Direkt (Substantif) boyar maddeler	11
1.4.2.4. Mordan boyar maddeler	11
1.4.2.5. Reaktif boyar maddeler	12
1.4.2.6. Küpe (İndanthrene) boyar maddeleri	14
1.4.2.7. İnkişaf boyar maddeleri	14
1.4.2.8. Metal-Kompleks boyar maddeler	15
1.4.2.9. Dispersiyon boyar maddeler	15
1.4.2.10. Pigment boyar maddeleri	16
1.4.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma	16
1.4.3.1. Nitro boyalar	16
1.4.3.2. Azo boyar maddeler	16
1.4.3.3. Nitrozo boyar maddeler	17
1.4.3.4. Arilmetan boyar maddeler	17
1.4.3.5. Kinakridonlar	17

1.4.3.6 Kinonimin boyar maddeler	17
1.4.3.7. Antrakinon boyar maddeler	17
1.4.3.8. Polisiklik küpe boyar maddeler	18
1.4.3.9. İndigo boyar maddeler	18
1.4.3.10. Kükürtlü (Sülfürlü) boyar maddeler	18
1.4.3.11. Polimetin boyar maddeler	18
1.5. BOYAR MADDE FİZİKSEL ARITMA YÖNTEMLERİ	19
1.6. BOYAR MADDE KİMYASAL ARITMA YÖNTEMLERİ.....	19
1.7. BOYAR MADDE BİYOLOJİK ARITMA YÖNTEMLERİ	20
1.8. BOYAR MADDE GİDERİMİNDE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	21
1.8.1. Ozon ve hidrojen peroksit prosesi (O_3/H_2O_2)	21
1.8.2. Fenton reaksiyonu.....	21
1.8.3. Ozon/UV prosesi (O_3/UV).....	22
1.8.4. Ozon/Hidrojen peroksit/UV prosesi ($O_3/H_2O_2/UV$).....	22
1.8.5. UV/Hidrojen peroksit prosesi (UV/H_2O_2).....	22
1.8.5.1. UV/H ₂ O ₂ prosesine etki eden faktörler	24
2. KAYNAK ÖZETLERİ	27
2.1. UV/H ₂ O ₂ ÇALIŞMALARI.....	27
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	29
3.1. NUMUNELER VE KULLANILAN MALZEMELER.....	29
3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.2.1. Hidrojen peroksit (H_2O_2) dozunun boya giderimine etkisi.....	31
3.2.2. pH değerinin boya giderimine etkisi	31
3.2.3. Boyar madde dozunun boya giderimine etkisi.....	31
3.2.4. Kinetik ve termodinamik çalışmalar	31
3.2.5. Renk ölçümleri	32
3.2.6. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri	32
3.2.7. Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri.....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1. FARKLI HİDROJEN PEROKSİT (UV/H_2O_2) DOZLARININ GİDERİME ETKİSİ.....	34
4.2. FARKLI pH DOZLARININ RM181 BOYASINA GİDERİMİNİN ETKİSİ	36
4.3. FARKLI BOYA DERİŞİMLERİNİN RM181 BOYASINA GİDERİMİNİN ETKİSİ.....	38
4.4. RENKSİZLEŞTİRME KİNETİKLERİNİN BELİRLENMESİ.....	39

4.5. SICAKLIK ETKİSİ VE RENKSİZLEŞTİRME TERMODİNAMİKLERİNİN	
BELİRLENMESİ.....	41
5. SONUÇ.....	45
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

REAKTİF MAVİ 181 BOYASININ İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİNDEN UV/H₂O₂ PROSESİ İLE GİDERİMİ

Emine BAŞTÜRK

T.C.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyarmaddeler, proses işlemleri sonucunda meydana gelen yüksek miktarlarda organik kirlilik ve renklilik içeren atık sular oluşturmaktadır. En çok kullanılan ileri oksidasyon prosesleri fotokatalitik oksidasyon, hidrojen peroksitle birlikte ozon (O₃/H₂O₂), ultraviyole (UV), ultraviyole ile ozon (UV/O₃), ultraviyole ile hidrojen peroksit (UV/H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O) ve foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O/UV)'dur. İşletim parametrelerinin etkisi; hidrojen peroksit dozu, pH değeri ,boya derişimi, ve sıcaklık incelenmiştir. En yüksek giderim verimi (%99) 20 dakika süresince hidrojen peroksit 500 mg/L, boya derişimi 100 mg/L, pH 3'te elde edilmiştir. Kinetik açıdan 1. Dereceden ve yalancı 1. Dereceden kinetiğe uymaktadır. Ayrıca bu çalışmada UV/ H₂O₂ sistemiyle RM18'in renksizleştirilmesinde, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametrelerde incelenmiş ve bu oksidasyon sisteminin doğal şartlarda ekzotermik olduğu saptanmıştır.

2012, 50 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Reaktif Boyar Maddeler, UV/H₂O₂ Prosesi, İleri Oksidasyon Yöntemleri

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE REMOVAL OF REACTIVE BLUE 181 IN ADVANCED OXIDATION PROCESSES WITH UV/H₂O₂

Emine BAŞTÜRK

T.R.

Aksaray University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department Of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

Synthetic dyes are commonly used in textile, dye, press and paper industries. Reactive dyes which used in textile industry, generate high quantities of organic pollution and wastewaters which contain colourful dyes at the end of the process. The most used advanced oxidation process are photocatalytic oxidation, hydrogen peroxide with ozone (O₃/H₂O₂), ultraviolet (UV), ultraviolet with ozone (UV/O₃), ultraviolet with hydrogen peroxide (UV/H₂O₂), Fenton(Fe⁺²/ H₂O₂) and photo-fenton (Fe⁺²/ H₂O₂/UV). The effects of operating parameters, such as H₂O₂ dosage, pH value, dye concentration and temperature were examined. Maximum decolorization (99 %) efficiencies were achieved at the H₂O₂ dosage of 500 mg/l, dye concentration of 100 mg/l and pH 3 for 20 minutes reaction time. The decolorization kinetic of RB181 followed first and pseudo-first-order reaction kinetic. The paper also discussed thermodynamic parameters including enthalpy, entropy, for the decolorization of RB181 by UV/H₂O₂ and exposed that the oxidation process was exothermic under natural conditions.

2012, 50 Pages

Key words: Reactive Dyes, UV/H₂O₂ Process, Advanced Oxidation Process

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

ŞEKİL 1.1. REAKTİF BOYAR MADDELERİN KARAKTERİSTİK YAPISI	7
ŞEKİL 3.1. REAKTİF BLUE 181 BOYASININ ABSORBANS SPEKTRUMLARI	29
ŞEKİL 3.2. REAKTİF BLUE 181 BOYASININ KALİBRASYON GRAFİĞİ	30
ŞEKİL 4.1. FARKLI HİDROJEN PEROKSİT (H_2O_2) DOZLARININ GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ	35
ŞEKİL 4.2. FARKLI PH DEĞERLERİNİN GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ.....	37
ŞEKİL 4.3. FARKLI BOYA DERİŞİMLERİNİN GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ.....	39
ŞEKİL 4.4. 1. DERECE DEN DOĞRUSALLAŞTIRILMIŞ KİNETİK ÇİZİMLER.....	40
ŞEKİL 4.5. YALANCI 1. DERECE DEN DOĞRUSALLAŞTIRILMIŞ KİNETİK ÇİZİMLER	41
ŞEKİL 4.6. FARKLI SICAKLIKLARIN RM181 BOYARMADDESİNİN RENKSİZLEŞTİRİLMESİNDE OKSİDASYON SÜRESİNİN ETKİSİ.....	42
ŞEKİL 4.7. 1. DERECE DEN HIZ SABİTİNE KARŞILIK ($\ln[K_1]$) SICAKLIK ($1/T$) GRAFİĞİ.....	43
ŞEKİL 4.8. YALANCI 1. DERECE DEN HIZ SABİTİNE KARŞILIK ($\ln[K_1]$) SICAKLIK ($1/T$) GRAFİĞİ.	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

ÇİZELGE 1.1. BOYARMADDELERDEKİ ÇEŞİTLİ KROMOFOR VE OKSOKROM GRUPLARI	5
ÇİZELGE 1.2. UV/H ₂ O ₂ SİSTEMİ İÇİN ÖNGÖRÜLEN MEKANİZMANIN REAKSİYON ŞEMASI	24
ÇİZELGE 4.1. DEĞİŞİK METODLARLA BOYA GİDERİM YÜZDELERİ (%).....	37
ÇİZELGE 4.2. UV/H ₂ O ₂ OKSİDASYONUyla RM181 BOYASININ RENKSİZLEŞTİRİLMESİNDE DENEYSEL ŞARTLAR	38
ÇİZELGE 4.3. RM181 BOYASININ RENKSİZLEŞTİRİLMESİNDE UV/H ₂ O ₂ OKSİDASYONU İÇİN KİNETİK KATSAYILAR	41
ÇİZELGE 4.4. RM181 BOYASININ RENKSİZLEŞTİRİLMESİNDE UV/H ₂ O ₂ OKSİDASYONU İÇİN TERMODİNAMİK PARAMETRELER (A) 1. DERECE DEN (B) YALANCI 1. DERECE DEN	43

SİMGELER DİZİNİ

H₂O₂	Hidrojen peroksit
H₂SO₄	Sülfürik asit
K₂Cr₂O₇	Potasyum dikromat
NaOH	Sodyum hidroksit
pH	Çözeltinin pH değeri

KISALTMALAR DİZİNİ

KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
RM181	Reaktif mavi 181 boyası
TOK	Toplam organik karbon
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ

Endüstri tesisleri aynı alt kategorilerde olsalar bile hiçbir zaman birbirinin aynı olmadığı, bu nedenle standart bir arıtmanın tanımlanamayacağı, her endüstri için kendine özgü bir atıksu arıtımının yapılabileceği bilinmektedir(Eren, 2002).

Tekstil endüstrileri, çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır (Kuruloğlu, 2006).

Tekstil ve boyama endüstrilerinde sentetik boyaların kullanımı bu boyaların sentezinin kolay ve ucuz olması, oldukça dayanıklı olmaları ve doğal boyalarla karşılaştırıldığında renklerinin oldukça çeşitli olması nedeniyle giderek artmaktadır (Erkurt, 2006).

Ülkemizde de önemli bir yer tutan tekstil sanayinde boyar maddeler, ağartıcılar gibi pek çok kompleks yapıda madde kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil endüstrisi atıksuları da ağır bir kirlilik yüküne sahip olmaktadır. Bununla birlikte tekstil endüstrisi en çok su tüketen sanayilerden biridir. Bu nedenle deşarj sularının miktarı da yüksektir. Hem yoğun bir kirlilik yükü hem de atıksu miktarındaki fazlalık bu atıksuların arıtımının üzerinde önemle durulması gerektiğini göstermektedir (Eren, 2002).

Boyar maddeler organik ve inorganik kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılır. Organik boyar maddelerin esas kaynağı petrokimyasal maddelerdir. Petrol ve kömürden hidrokarbonlar, hidrokarbonlardan ise çeşitli ara maddelerle boyar maddeler üretilir. İnorganik boyar maddeler ise pigmentlerden elde edilir. Boyar maddeler tekstil endüstrisinden, plastik ve kâğıt endüstrisine kadar birçok alanda kullanılırlar (Eren, 2002).

Sentetik boyalar tekstil, boya, kâğıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde dünyada 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Tekstil atıksuları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atıksular olarak tanımlanmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesinin

kontROLSÜZ anaerobik şartlarda zehirli ve kanser yapıcı aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Demirci, 2007).

Tekstil ve boyar madde üretim endüstrilerinden çıkan ve boyar madde içeren atık sular, arıtılması en güç atık sulardan biri olduğu belirtilmekte; bunun sebebi boyar maddelerin genellikle sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olmaları ve bu yapıların boyar maddeleri daha kararlı ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli hale getirmesi olarak açıklanmaktadır (Erkurt, 2006).

Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir (Kuruloğlu, 2006). Atıksudaki renk, gözle görülebilir olduğundan sucul ortamlarda olumsuz bir görünüm oluşturduğu, suyun geçirgenliğini ve gaz çözünürlüğünü etkilediği belirtilmektedir. Alıcı ortamlarda boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak nehirlerdeki rengin giderek artması nedeniyle nehirlerin ışık geçirgenliği azalmaktadır. Çünkü boyar maddeler 400-700 nm arasında görünür ışığı absorbe ederek alıcı su ortamlarındaki primer üreticilerin fotosentezini engellemekte ve primer üreticilerin yok olmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda nehirlerdeki ekosistem ciddi şekilde etkilenmektedir. Literatürde karsinojenik ve toksik etkilerinden dolayı da canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu vurgulanmaktadır (Erkurt, 2006).

Ticari boyar maddelerin renkleri, içerdikleri kompleks kromofor gruplardan kaynaklanmaktadır. Bu boyar maddelerin, güneş ışığına ve yıkama proseslerine oldukça dayanıklı oldukları ve ayrıca mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterdikleri belirtilmektedir (Erkurt, 2006).

Nispeten ucuz sistemler olan konvansiyonel aktif çamur sistemleri yalnız başına etkili bir renk giderimi sağlayamadığı için genellikle kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle veya

anaerobik yöntemlerle birlikte kullanılır. Tekstil boyama endüstrisinde renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlar da kullanılabilir. Fakat hem koagülasyon hem de adsorpsiyon büyük miktarda çamur ve atık üretmektedir. Koagülasyonla renk gideriminde özellikle $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $CaCl_2$ kullanılmaktadır. Bazı özel aerobik türleri kullanılmasıyla etkin bir renk giderimi sağlanabilmektedir. Ancak, klasik aktif çamur sistemlerinde genel olarak renk giderimi biokütleyle adsorpsiyonla sağlanmaktadır. Fenton işlemi tek başına kullanıldıklarında dahi çok yüksek renk giderim potansiyeline sahiptir. Bu sistem, aynı zamanda yüksek oranda KOİ giderimi de sağlamaktadır (Demirci, 2007).

Antrakinin, azo ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel yöntemlerle ayrıştırılamamaktadır (Kuruloğlu, 2006). Biyolojik parçalanabilirlikleri düşük olduğundan boyar madde içeren atıksuların arıtımında geleneksel biyolojik arıtım prosesleri yetersiz kalmaktadır. Boyalı atıksular genellikle fiziksel ya da kimyasal arıtım prosesleri ile arıtılabilmektedir (Erkurt, 2006). Antrakinin boyar maddeleri birleşik aromatik yapılarından dolayı, parçalanmaya karşı daha dirençlidirler ve dolayısıyla atıksuda daha uzun süre renkli olarak kalabilmektedirler (Erkurt, 2006).

Her yıl dünyada 10.000 farklı boyar madde üretilmekte ve boyar madde ve matbaacılık endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10'unun endüstriyel atık sularla atıldığı belirtilmiştir (Erkurt, 2006).

1.1. Boyar Maddelerin Tarihçesi

- Azo grubu içeren ilk asit boyar madde 1876'da bulunan A.Oranj II'dir.
- İlk asit boyar maddesi ise 1862 yılında Nicholson tarafından anilin mavinin sülfolandırılmasıyla elde edilmiştir. Anilin mavi o zamanlar bazik bir boya idi.
- Fitalosiyanin boyar madde grubundan olan Coomassie Turgoise Blau 3G trisülfon türevidir. Isık haslıkları diğer asit gruba göre çok yüksektir.
- Doğal indigo sentetik indigonun bulunmasından 5000 yıl önce Hindistan'da yetisen bir bitkiden (Indigofera) elde edilmekteydi. Doğu Akdeniz sahillerinde bulunan bir salyangozdan elde edilen Trianpurple boyası da M.Ö. 1600'lerde Girit'te kraliyet mensuplarının tören elbiselerinin boyanmasında kullanılırdı.

- İndigo sentezi ilk olarak Adolf von BEYER tarafından bulunup, 1897'de piyasaya çıkarıldı.
- 1901 yılında Rene BOHN indigonun antraktion türevini elde etmeye uğrasırken tesadüfen İndanthron'u keşfetti.
- İlk direkt boya, 1884 yılında BÖTTİGER tarafından bulunan D.Kırmızı Kongo'dur.
- İlk reaktif boya, 1956 yılında bulunan Procion'lardır.
- İlk krom boya, 1869 yılında üretilen Alizarin Gelb 2G'dir. Alizarin rubia tinctorum L bitkisinden elde edilmistir.
- Azo grubundan asit boyaların 60 adet sarısı, 122 adet kırmızı çeşidi vardır. 1912 yılında BOHN, salisilik asit artığı içeren azo boyalarının da suda çözülebilen krom komplekslerinin mümkün olduğunu buldu. Bunu takiben 1915 İsviçre'de Ciba, Almanya'da Basf, Neolan ve Platinct adlı 1:1 Metal Kompleks boyar maddeleri ürettir.
- 1951 yılında Ciba-Geigy bir metal atomuna karşı iki boyar madde molekülü içeren bu nedenle 1:2 Metal Kompleksler denilen Cibalan ve Irgalan serilerini piyasaya çıkardı.
- 1959 yılında ICI tarafından üretilen Procinyl boyaları, dispers boyar madde moleküllerine klorotrianil grubu substive etmekle elde edilen Reaktif boyar maddelerdir. Poliamid elyafta yaş haslığı yüksektir.
- Ülkemizde ise ilk 1943'de bir haki boya üretim girişimi olmakla birlikte, ilk kez 1966 yılında Polonya ve Sümerbank ortaklığı ile Tarsus'ta bir boya fabrikası kurularak asit, direkt ve krom boyaları üretilmiştir (URL-1 <http://ersacolor.freesevers.com/tarih.htm>).

1.2. Renk Teorileri ve Rengin Önemi

Suyun kendisi genellikle renksizdir. Fakat bazı durumlarda yüzeysel sular hümik asit, hümatlar, tanen, çürümüş plankton ve akuatik bitkiler gibi doğal renklendirici maddelerle yada insan üretimine dayanan boyalar gibi çeşitli maddelerle renkli hale gelebilmektedir. Tekstil, kağıt, plastik, deri, gıda ve kozmetik sanayi gibi birçok sanayi dalında boyalar yada pigmentler ürünleri boyamada kullanılmaktadır (Demirci, 2007).

1968 yılında Grabe ve Lieberman organik bileşiklerin renkli olmasının doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu fark etmişlerdir. Yapılan denemelerde, renkli organik bileşiklere hidrojen katıldığında rengin kaybolduğu, aynı bileşiklerden hidrojen çıkarıldığında ise rengin tekrar ortaya çıktığı görülmüştür. Bu denemenin sonucu olarak

ileri sürülen, rengin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğinin temel şartları arasında sayılmaktadır. Bunu dışındaki çalışmalardan biri de 1876’ da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisidir. Witt’e göre bir bileşiğin renkliliği, molekülünde doymamış karakterde nitrozo ($-N=O$), nitro ($-NO_2$), karbonil ($>C=O$), azo ($-N=N-$) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil ($-OH$), amino ($-NH_2$) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir. Doymamış karakterdeki gruplara renk verici anlamına gelen “kromofor”, diğerine ise renk arttırıcı anlamına gelen “oksokrom”, bu grupları taşıyan bileşiklere de “kromojen” adını verdi. Bu gruplar Çizelge 2.1’.de verilmektedir (Kuruloğlu, 2006; Erkurt, 2006).

Çizelge 1.1. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom grupları (Kuruloğlu,2006; Erkurt, 2006)

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-N=N-$	Azo	$—NH_2$	Amino
$\diagup C=O$	Karbonil	$—NHR$	Süstitüe amino Hidroksil
$\diagup N=O$	Nitro	$—NR_2$	
		$—OH$	
$\diagup C=C \diagdown$	Etilen	$—SH$	Tiyoalkol
$\diagup C=NH$	Karbamino	$—OCH_3$	Metoksi
$\diagup C=S$	Tiyokarbonil	$—SO_3H$	Sülfonik Asid
$—N=O$	Nitrozo	$—O—C_6H_5$	Fenolik

Tekstil ve kâğıt endüstrilerinden çıkan atıksular kuvvetli renge sahiptir ve alıcı ortama deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalıdır. Zehirlilik gibi başka bir etkisi yoksa atık suyun renk değeri, gözle ayırt edilemeyecek seviyeye indirilmelidir (Demirci, 2007).

Eğer, su kaynağı estetik olarak kabul edilebilir değilse, her ne kadar hijyenik açıdan güvenli olsa da, tüketiciler böyle bir suyu kullanmayacaklardır. Suların estetik olarak kabul edilebilir olmadığı yerlerde, tüketiciler güvenli evsel kaynakları kullanmaktan kaçınacak ve patojenik organizmaların yayılmasına imkân veren özel ve kontrolsüz kaynaklardan gelen suları kullanacaklardır (Demirci, 2007).

1.3. Boyar Maddeler

Boyar maddeler 400-700 nm arasında görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleriyle karakterize edilirler ve ışığı absorbe ederek renkli görünürler. Çok değişik yapıda olan ve değişik amaçlarla kullanılan bu bileşiklerin çeşitli sınıflandırmaları mevcuttur (Erkurt, 2006).

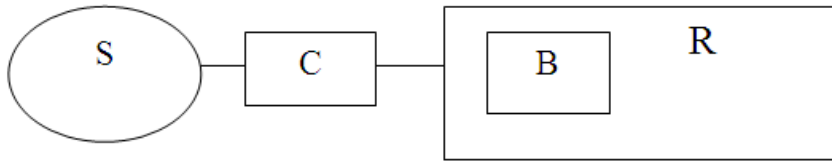
Boyar maddeler ya kimyasal yapılarına göre, ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, çözünürlüklerine göre; suda çözünen, suda çözünmeyen ve geçici çözünürlüğü olan boyalar, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyar maddeler olarak sınıflandırılabilir (Kuruloğlu, 2006).

Kromojenlerin tam olarak boyar madde özelliği kazanabilmesi için “oksokrom” adı verilen ikinci seri grup moleküllerin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk derinliğini arttırmaktadır. Bunlar genellikle amino ($-NH_2$), hidroksil ($-OH$) gibi tuz oluşturan gruplar veya bunların türevi çözünebilir radikaller karboksil ($-COOH$) veya sülfon ($-SO_3H$)’dır. Bu oksokromlar, kromoforlar, kromojenler boyaların sınıflandırılmasında rol oynarlar, fakat $-OH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-COOH$ gibi yardımcı gruplar boyaların kimyasal sınıflandırılmasından çok liflerin direk boyanmasından sorumludurlar (Erkurt, 2006).

Reaktif boyar maddeler, selüloz liflerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Boyalar ilk olarak selüloz üzerinde adsorbe olur ve daha sonra liflerle reaksiyona girerler. Reaksiyon, boya molekülü ile lif arasında dayanıklı bir kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşir. Reaktif boyaların en önemli özelliği yapılarında kovalent bağ oluşturabilen bir veya iki grup bulunmasıdır. Bu boyaların reaktif sistemleri selüloz substratı üzerindeki iyonize olmuş hidroksil grupları ile ilişkilidir. Bununla birlikte alkali boyama şartlarında boya banyosunda bulunan hidroksil iyonları selüloz substratı ile birlikte lifle kolayca reaksiyona giremeyen hidrolize olmuş boyalar oluşturabilir. Böylece, başlangıç boya yükünün % 10-15’lik kısmı boya banyolarından atık sulara verilerek oldukça renkli atık suların oluşumuna yol açabilirler. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır.

Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atık sularında problem oluşturan bileşikler olarak tanımlanırlar (Erkurt, 2006).

Bütün reaktif boyar maddelerin ortak özellikleri, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında, bir reaktif bir de moleküler çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Kromoforu taşıyan moleküller çoğunlukla azo, antrakınon ve fitalosiyanin türevleridir. Boyar maddenin reaksiyon yeteneğini ve reaksiyon hızını tayin etmesi nedeniyle boyama tekniğinden sorumlu olan grup reaktif gruptur. Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısı şematik olarak Şekil 1.1 deki gibi gösterilebilmektedir (Erkurt, 2006).



Şekil 1.1. Reaktif boyar maddelerin karakteristik yapısı

S: (Suda çözünebilen grup) Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyar maddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Bu özel gruplar moleküle çözünürlük sağlarlar. C: (Moleküle renk veren grup) Reaktif boyarmaddenin molekülünde renk verici grup olarak her türlü sınıfa (azo, antrakınon ve fitalosiyanin türevleri) rastlamak mümkün olmaktadır. B: (Köprü bağları) Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan; -NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplardır. R: (Reaktif grup) Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur (Erkurt, 2006).

Günümüzde endüstriyel olarak yaklaşık 10,000 farklı boya ve pigment üretilmektedir. Dünya çapında bu boyaların yıllık üretimi 7x10⁵ tonun üzerindedir. Bu boyaların % 10-15'i boyama prosesleri sonucunda atık su ile alıcı ortama deşarj edilmektedir. Bunun yanında, dünyada boyar maddeye duyulan ihtiyaç ve kullanımı ise her geçen gün artmaktadır (Erkurt, 2006).

Uygulamadan arta kalan fazla miktardaki boya atıksu içerisinde karışmakta ve oradan da su kaynaklarına ulaşmaktadır. Sucul çevre içerisinde bulunan boyaların başlıca üç kaynağı bulunmaktadır bunlar;

- 1) Boya üreticileri
- 2) Boya kullanıcıları (tekstil, kağıt endüstrisi v.b.)
- 3) Üretilen üründen sızan evsel kökenli deşarjlar.

Alıcı ortamdaki atıksular düşünülüğünde, evsel kaynaklardan gelen deşarjlar fazla önemli değildir. Fakat boya üreticileri ve boya kullanıcıları tarafından su ortamına bırakılan boyar maddeler alıcı ortam için oldukça tehlikeli olmaktadır (Demirci, 2007).

Tekstil atıksularından renk gideriminde reaktif boyalar ile ilgili son yıllarda birçok çalışma bulunmaktadır. Bunun 3 nedeni vardır. Birincisi, reaktif boyalar diğer boyalar arasındaki pazar payını arttırmakta ve yaklaşık %20-30'luk bir paya ulaşmaktadır. İkincisi geniş yaygınlığıdır. Üçüncü olarak, konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, sorpsiyon yada aerobik bozunmaya yönelik olduğundan reaktif yada diğer anyonik çözünür boyalardan kaynaklanan rengin giderilmesinde etkili olamamaktadır (Demirci, 2007).

1.4. Boyaların Sınıflandırılması

Bütün aromatik bileşikler, elektromagnetik enerjiyi absorplar, aynı zamanda görünür dalga boyunda (~350-700 nm) ışığı absorplar ve renklidirler. Boyalar, içeriğindeki kromoforlar (-C=C-, -C=N-, -C=O-, -N=N-, -NO₂ vs.) konjuge çift bağlar ve oksokrom (-NH₃, -COOH, -SO₃H, -OH vs.) yapılarından dolayı renklidirler. Kimyasal yapılarına ve kromofora dayanarak, boyaların 20-30 farklı grubu seçilebilir. En önemli grupları azo (monoazo, triazo, poliazo), antrakınon, triarilmetan ve patalokianin'dir (Karataş, 2008; Van der Zee, 2002).

1.4.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyar maddeler yapılarına bağlı olarak uygun çözücülerde çözünebilmektedir. En başta gelen çözücü sudur. Bu sınıflandırmada bulunan boyar maddeler alt başlıklar halinde açıklanmıştır (Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünen boyar madde molekülleri en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadırlar. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlüğü sağlanabilmektedir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teskil edebilen grubun özelliğine göre üçe ayrılır (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Suda çözünen anyonik boyar maddeler

Anyonik, suda çözünen boyar maddeler en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asit gruplarını içermektedirler. Bu gruba giren boyar maddeler sodyum tuzları ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) olarak kullanılırlar. Asit ve direkt boyar maddeler bu grupta yer almaktadırlar (Kuruloğlu, 2006 ; Kurbanova ve ark., 1998).

Suda çözünen katyonik boyar maddeler

Boyar madde molekülünde bazik grup ($-\text{NH}_2$) içeren maddelerdir. Bu gruba giren boyar maddelerin anorganik asitler (HCl) ya da organik asitler (COOH)₂ ile tepkimeleri sonucu tuzları oluşturulmakta ve tuzları olarak kullanılmaktadır (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunan boyar maddelerdir. Bu gruba giren boyar maddeler amfoter özellik gösteren yapı içerdiklerinden asidik ve bazik maddelerle tepkimeleri sonucu tuzlarını oluşturmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeler alt başlıklar halinde açıklanmıştır (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Substratta çözünen boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddeler toz halindedirler ve suda süspansiyonları olarak kullanılmaktadırlar. Sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddelerin bu sınıfa dahil olduğu belirtilmiştir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Bu sınıfta yer alan boyar maddeler uygun organik çözücüde çözünebilenlerdir. Bilgisayar yazıcılarında ve matbaa mürekkebi olarak kullanılabildiği gibi vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde de kullanılmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddeler çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu şekilde uygulanmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Polikondensasyon boyar maddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadırlar. Böylece uygulanan maddeye kimyasal olarak bağlanmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

İki ayrı elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfta yer alırlar. Bunlar, suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyeninler bu sınıfa girmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998)

Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı uygunluğu olmayan boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler, kuruyan yağlar ve reçineler içinde süspansiyonları halinde uygulanmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma

Boyar maddenin kimyasal yapısına göre değil, onun uygulanan yöntemlere bağlı olarak elyafı boyama yeteneğine göre sınıflandırılmaktadır. Sınıflandırmada bulunan boyar maddeler alt başlıklarda açıklanmıştır (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.2.1. Bazik (Katyonik) boyar maddeler

Organik bazların klorürleri olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak, N yada S elementi içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanmaktadırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde katyonu, elyafın anyonik grupları ile tuz oluşturmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006 ; Kurbanova ve ark. , 1998).

1.4.2.2. Asidik boyar maddeler

Genel formülleri Bm-SO₃-Na (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri molekülde bir veya birden fazla sülfonik asid grubu (-SO₃H) veya karboksilik asid grubu (-COOH) içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyar maddeleri kimyasal yapı açısından anyonik boyar maddeler grubuna girmektedir. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapılı boyar maddelerdir. Fakat farklı yöntemlerle boyama yapılmasından dolayı asit boyar maddeler sınıfına girmemektedir. Asit boyar maddelerle elyaf arasında iyonik bağ oluşmakta ve elyafa bağlanabilmektedirler (Kuruloğlu, 2006 ; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.2.3. Direkt (Substantif) boyar maddeler

Bunlar genellikle sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyar maddeler arasında kesin bir sınır bulunmamaktadır. Boyama yöntemi farklılık gerektirmektedir. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapmaksızın (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz ya da yüne doğrudan doğruya kimyasal olarak bağlanmaktadır. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilmektedirler. Renkli gruplarda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş özellikleri) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş özelliklerinin düzeltilebildiği belirtilmektedir (Kuruloğlu, 2006 ; Kurbanova ve ark. , 1998).

1.4.2.4. Mordan boyar maddeler

Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde ve bileşim anlamını taşımaktadır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıfta yer almaktadır. Bunlar, asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içermekte ve bitkisel ya da hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadır. Bu nedenle hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyaf ile işleme girmekte ve daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye girmektedir. Böylece boyar maddenin elyaf üzerinde tutunduğu belirtilmektedir. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitleri oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde

suda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır. Günümüzde yalnız krom tuzlarının yün boyamada kullanımı önem kazanmıştır (Kuruloğlu, 2006 ; Kurbanova ve ark. , 1998).

1.4.2.5. Reaktif boyar maddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyar maddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanıldığı belirtilmektedir. Gerçek kovalent bağ nedeni ile elyaf üzerine kuvvetle tutunmaktadırlar. Reaktif grup, molekülün renkli kısmına bağlanmaktadır. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de boyar madde molekülünün çözünürlüğünü sağlayan grup içermesidir (Kuruloğlu, 2006).

Reaktif boyar maddeler adlarından da anlaşılacağı gibi elyaflarda bulunan fonksiyonel gruplarla kimyasal bağ yaparak bağlanmaktadırlar. Selülozun hidroksil grubu, poliamid liflerinin amid grubu, yünün amino grupları reaktif boyar maddelere kovalent bağlarla bağlanmaktadırlar. Bu nedenle reaktif boyaların yapısında hidroksil ve amino gruplarla bağlanabilen gruplar olmalıdır (Kuruloğlu, 2006).

Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı

Reaktif boyar maddeler, yüksek ölçüde suda çözünebilen boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar.

Reaktif boyar maddelerinin sınıflandırılması

Yüksek reaktifliğe sahip soğukta boyayan boyar maddeler: Soğukta boyayan reaktif boyar maddeler için sıcaklık 20-40oC arasındadır. Reaktiflik yüksek olduğu için sıcaklığı yükseltmeden ve alkali ilavesini arttırmadan elyaf ile çok kolay reaksiyona girerler. Bunların avantajları :

- Daha hızlı boyama yapmak.
- Daha az kimyasal madde tüketimi.
- Daha az enerji tüketimi.
- Yüksek boyar madde verimi.
- Tekrarlanabilme olanağının daha iyi olması.

- Aynı zamanda düşük dayanıklılıkları yüzünden yıkanmalarının çok kolay olmasıdır.
- Yüksek sıcaklıkta durulama yeterlidir.

Orta derecede reaktifliğe sahip ılıkta boyayan boyar maddeler : Esas olarak, bu grup sınıflandırma pek yaygın değildir. Genel olarak soğuk grupta değerlendirilirler.

Az reaktifliğe sahip sıcakta boyayan boyar maddeler : Bu tip monoklortriazin (M.C.T) veya triklorprimidin (T.C.P) grubu içeren boyar maddelerdir. Boyama sıcaklıkları 60-80°C arasındadır. Reaksiyon kabiliyetleri zayıf olduğu için sıcaklığı yükseltmek ve alkali ilavesini arttırmakla aktivite sağlanır. Sıcak boyamada sıcaklığın yüksekliği nedeni ile çok düzgün boyamalar elde edilir ve boyar madde nüfuzu mükemmeldir. Bunların en büyük avantajları; hidroliz tehlikesinin az olması ve daha iyi nüfuz etmeleridir (Kuruloğlu, 2006).

Reaktif boyar maddelerin avantajları

1. Yıkama haslıkları iyi, ışığa haslıkları mükemmeldir. Yıkama haslıkları katyonik ard işlem maddeleri ile arttırılabilmektedir.
2. Parlak ve canlı renkleri vardır. Reaktif boyar maddelerle elde edilen renklerle, ancak asit boyar maddelerinin ipek üzerinde verdiği sonuç rekabet edebilir.
3. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik mümkündür.
4. Düzgün boyama elde etmek kolaydır.
5. Renk paleti mükemmeldir.
6. Kombinasyon boyamalar (trikromi) için uygundur.
7. Hemen hemen tüm yarı ve sürekli metodlara göre uygulanabilirler.
8. Hemen hemen tüm emdirme ve çektirme metodlarına uygundur.
9. Bu boyar maddeler basit ve hızlı aplikasyon teknikleri ekonomik açıdan önemlidir (Kuruloğlu, 2006).

Reaktif boyar maddelerin dezavantajları

1. Klor haslıkları ve bazik çözeltilere haslıkları iyi değildir. Merseze, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından, terbiye görecekt ipliği boyalı kumaş dokumada kullanılmazlar.
2. Perboratlı yıkama haslıkları bazı vinilsülfon tiplerinde çok iyi değildir. Zamanla renkte açılma meydana gelir.

3. Bazik işlemlerde, özellikle sıcaklıkta yüksek ise, liflere kovalent olarak bağlanan boyar maddenin bir kısmı kopar ve lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyar madde şekline dönüşür.

4. Reaktif boyar maddelerle boyama ya da baskı sonrası ard işlemler uzun ve zaman alıcıdır. Ard işlemler reaktif boyama ve baskılarda önemli bir maliyettir. Su ve atıksu problemi getirir (Kuruloğlu, 2006).

1.4.2.6. Küpe (İndanthrene) boyar maddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme yolu ile suda çözünür hale getirilmekte ve bu halde iken elyafa bağlanması sağlanmaktadır. Daha sonra elyafa bağlı haldeyken oksidasyonla yeniden suda çözünmez hale getirilmektedirler. İndirgen olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir. Meydana gelen sodyum leyko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyafa bağlanma aktifliği yüksektir. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskı boya yapımında kullanılmaktadırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşmektedir. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik gösterdiği rapor edilmiştir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi sonucunda az veya çok bir renk değişimi meydana gelmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.2.7. İnkişaf boyar maddeleri

Tekstil maddesi üzerinde, çözünmeyen azo boyar maddelerini oluşturmak için kullanılan boyar maddelerdir. Elyafa bağlandıktan sonra, elyaf üzerinde istenilen boyar madde özelliği kazandırılabilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girerler. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-AS boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıfta yer almaktadırlar. Bunlardan, elyaf bağlanma aktifliği yüksek olan bileşikler önce elyafa bağlanma işleminden geçirilmektedirler. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona girmesi sağlanarak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüşmektedirler (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Işık haslığı ve klora dayanıklılıkları nedeniyle parlak naftol kırmızısı meshurdur. Bu boyar maddeler, direkt boyar maddelere göre çok üstün yaş haslıklar verirler. Merserize ve ağartma işlemlerine de dayanıklıdırlar.

Düşük sürtme haslıkları ve reçete hazırlamada hesaplamaların karışıklığı bu boyar maddelerin dezavantajıdır. Günümüzde; bazı inkişaf boyar maddelerinin kullanımları, insan sağlığına zarar vermesi (allerjik ve hijyenik) ve ekolojik nedenlerle Ekotex standartlarına göre sakıncalı bulunmuştur (Kuruloğlu, 2006).

1.4.2.8. Metal-Kompleks boyar maddeler

Belirli gruplara sahip azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturması sonucu meydana gelen boyar maddelere metal-kompleks boyar maddeler adı verilmektedir. Kompleks oluşumunda azo grubunun rol oynadığı bilinmektedir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom komplekslerin daha çok yün, poliamid; bakır komplekslerin ise pamuk ve deri boyacılığında kullanıldığı belirtilmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.2.9. Dispersiyon boyar maddeler

1934 yılına kadar selüloz asetat boyar maddeleri olarak bilinen dispers boyar maddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyar madde olarak tanımlanmaktadır (Kuruloğlu, 2006). Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile taşınmaktadır. Boyama olayı, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Dispersiyon boyar maddeleri başlıca poliester elyafın ve ayrıca poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanıldığı belirtilmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Dispers boyalar hemen hemen tüm selüloz asetat ve tereftalatın boyanmasında etkilidir. Bu boyalar naylon üzerinde orta dereceli yıkama haslığına sahiptirler, buna rağmen düzgün boyama yapabilmelerinden ötürü tercih edilirler. Dispers boyalar plastik yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılırlar (Kuruloğlu, 2006).

Dispers boyalar kimyasal yapıları baz alınarak sınıflandırılır. En önemli dispers boyalar; monoazo, diazo, antrakinon, nitrodifenilamin, metin, kinofталon ve aftokinon boyalardır (Kuruloğlu, 2006).

1.4.2.10. Pigment boyar maddeleri

Tekstil elyafının boyanmasında, organik ve anorganik pigmentler de kullanılabilmektedir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaflara bağlanma aktifliği bulunmamaktadır. Pigment boyar maddelerinin kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmadıkları, bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeye bağlanmalarının sağlandığı belirtilmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

Boyar maddelerin yapısal olarak sınıflandırılmasında, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki grupları da esas kabul edilebilmektedir. Boyar maddenin sentez ve pratik uygulamalarına dayalı kimyasal sınıflandırma ve bu sınıflarda yer alan maddeler alt başlıklarda açıklanmıştır (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3.1. Nitro boyalar

Nitro boyalar, fenol, naftol veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bunlar en eski sentetik boyalar olarak bilinmektedir. Bu boyaların yapısında nitro ve bazı hallerde sulfo grup olduğundan dolayı asidik özellik göstermekte ve teknik sınıflandırmaya göre asidik boyar madde grubunda yer almaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3.2. Azo boyar maddeler

Azo boyar maddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyar maddeler sentezlenmiştir. Tekstil, lak-boya, poliogranifa, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik elyafların boyanmasında ve diğer sanayii alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

Azo boyar maddeler, yapısındaki azo grubun sayısına bağlı olarak isimlendirilmektedirler (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

-Mono-azo boyar maddeler : Bir azo grubu taşır.

-Di-azo boyar maddeler : İki azo grubu taşır.

-Tri-azo boyar maddeler : Üç azo grubu taşır.

-Poli-azo boyar maddeler : Üçten fazla azo grubu taşır.

Bu boyar madde grubu boyacılık ve basmacılıkta kullanılan birçok boyar maddeyi içermektedir. Anyonik yapıdaki asit boyar maddeleri bu grup içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Katyonik (bazik), reaktif, pigment, inkisaf ve lak boyar maddeler de bu grupta yer alabilmektedir. Dayanıklı boyar maddelerin çok azı bu grupta yer almaktadır. Oksitlenebilen aminoazo boyar maddeleri de bu grup içerisinde bulunabilmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3.3. Nitrozo boyar maddeler

Yapısında nitrozo grup olan bileşiklerdir. Bu boyar maddelerin o-nitrozofenol ve onitrozonaftollerin türevleri oldukları bilinmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3.4. Arilmetan boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddelerin, yapısında kinoid grubu olan diaril ve triarilmetanın türevleri oldukları belirtilmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3.5. Kinakridonlar

Yapısında akridon grubu olan bileşikler bu grupta bulunmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3.6 Kinonimin boyar maddeler

Oksazinler, tiazinler ve azinlerdir. Bunlar daha çok indikatör ve genellikle deri boyaması için kullanılmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3.7. Antrakinon boyar maddeler

Antrakinon boyar maddelerin, karbonil boyar maddelerin temel yapısına sahip antrakinon türevleri oldukları belirtilmiştir. Bu sınıf boyalar, oksi ve aminoantrakinon sınıflarına ayrılmaktadır. Antrakinon boyar maddeleri birleşik aromatik yapılarından dolayı, parçalanmaya karşı daha dirençlidirler (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.4.3.8. Polisiklik küpe boyar maddeler

Bu grupta bulunan boyar maddelerin yapılarında en az iki karbonil grubu olan, birbirleri ile doymamış bağlarla birleşen yapılar olduğu belirtilmektedir (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998)

1.4.3.9. İndigo boyar maddeler

İndigo boyalar Vat boya grubuna girmektedir. Vat boyalar; indigoid, indigo ve tioindigo boyalar ile antrakinin boyalar (Caledon Golden Yellow 3G) olarak iki grupta toplanabilir (Kuruloğlu, 2006). Tekstil endüstrisinde kullanılan indigo ve diğer boyar maddeler kimyasal koagülasyon ve flokülasyon proseslerinde tek basına kullanıldığı durumlarda düşük arıtma verimleri ile giderilmekte, konvansiyonel aerobik aktif çamur sistemleri ile de inert boyar maddeleri içeren atıksuda renk ve inert KOİ giderimi yeterince yapılamamaktadır (Kuruloğlu, 2006).

1.4.3.10. Kükürtlü (Sülfürlü) boyar maddeler

Suda çözünen kükürtlü boyar maddelerdir. İndirgenmiş formda sülfür boyalar çözülebilir ve elyafa karşı ilgiye sahip olur. Sülfürlü boyalar temel olarak pamuk ve suni ipek boyama için kullanılır. Diğer boyalarla karşılaştırıldığında maliyet açısından daha ucuzdur. Sülfürlü boyaların renk tonu aralığı tuğla kırmızıları, kahverengi, yanık portakal rengi ve siyahları içermektedirler. Sülfürlü boyalar diğer boyalarla karşılaştırıldığında donuk olma eğilimindedirler. Genellikle koyu indigo (çivit) blucin renkleri son sülfür grubu üzerine indigo boyaların uygulanması ile elde edilmektedir (Kuruloğlu, 2006).

1.4.3.11. Polimetin boyar maddeler

Yapısında polimetin ($-CH=$) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Polimetin boyar maddelerin optik özellikleri, yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişiklikler gösterir. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyar maddelerin kullanılması, çok zayıf ısıtıcı hasılları dolayısıyla sınırlıdır. Bu sınıf boyalar katyon boyalar olup poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılmaktadırlar (Kuruloğlu, 2006; Kurbanova ve ark., 1998).

1.5. Boyar Madde Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun asidik, bazik ve disperse boyalar için uygun olduğu fakat direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atıksu bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir müddet sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun yenilenmesi gerekir (Demirci, 2007). Ortam sıcaklığı, pH, adsorplayıcının özellikleri, adsorplanan madde, çözücü özellikleri ve polarite, adsorpsiyonu etkileyen faktörler olarak belirtilmektedir (Erkurt, 2006).

Boyar madde içeren atık suların arıtımında, boyar maddelerin çok farklı kimyasal yapıya sahip olmalarından dolayı bu teknik yaygın olarak kullanılamamaktadır. Hem katyonik hem de anyonik boyar maddeleri içeren atıksularda kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajı rejenerasyon ve geri kazanımda adsorban kaybının olmamasıdır. Temel dezavantajı ise maliyetidir. Rejenerasyonda kullanılan organik soventlerin pahalı oluşu ve dispers boyar maddelerin gideriminde etkisiz oluşu bu metodun kullanımını sınırlamaktadır (Erkurt, 2006 ; Kuruloğlu, 2006).

Membran sistemlerinin atıksudan boyayı uzaklaştırması, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok iyi avantajları vardır (Demirci, 2007; Erkurt, 2006). En büyük dezavantajı oldukça yüksek yatırım maliyetinin olmasıdır. Sistemde atık suyun membrandan dışarı çıkabilmesi için kimyasal potansiyel, basınç, elektrik gibi zorlayıcı kuvvetler uygulanmaktadır (Erkurt, 2006).

1.6. Boyar Madde Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Koagülasyon atık su arıtımında eskiden beri uygulanan yaygın bir metottur. Ayrıca, bu koagülant uygulaması bilimin diğer dallarında da uygulanmaktadır. Buda renk gideriminde çeşitli derecelerde başarı elde edilmesinin bir nedenidir.

Koagülasyon-flokülasyon arıtma metotları genellikle organik maddeleri elimine etmek için kullanılmaktadır. Koagülant maddeler genellikle çözünmeyen boyarmaddeler üzerinde etkili olmaktadır. Çözünen boyarmaddeler üzerinde fazla bir etki göstermemektedir. Sistemin maliyetinin fazla oluşu, oluşan çamurun fazlalığı ve bu çamurun bertaraf maliyetleri sistemin dezavantajlarıdır.

Koagülasyon ve flokülasyon prosesleri endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan çok yönlü prosesler olup askıda katı madde ve organik madde gideriminde kullanılmaktadır. Genellikle alum ve demir tuzları koagülant madde olarak kullanılmakta bunlarla birlikte flokülasyona yardımcı olması bakımından düşük dozlarda polimer ilave edilmektedir. FeSO_4 kireç ile birlikte kullanıldığında ($\text{pH} > 9,5$) %80'den fazla renk giderimi sağlamaktadır.

Koagülasyon organik koagülantlarla yada organik polimerlerle renk gideriminde başarılı sonuçlar elde etmiştir. Organik polimerler pahalı olmalarına rağmen daha çok tercih edilmektedir çünkü çamur oluşumu daha azdır (Birgül, 2006).

1.7. Boyar Madde Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Tekstil atıksularında boyaların karışık olarak bulunmasından ve ayrıca boyarmaddelerin özellikle çevre şartlarına karşı dayanıklı olması istendiğinden dolayı boyarmaddelerin biyolojik arıtımında renk her zaman sorun olmuştur. Genel olarak tekstil atıksularının arıtımında klasik aktif çamur prosesi kullanılmakta olup, yakın bir zamana kadar tatmin edici boyutta çalışan bir biyolojik arıtma tesisi kurulamamış ve genel olarak aktif çamur sistemi uygulandığı için de, arıtmadan çıkan sular her zaman renkli olmuştur. Hali hazırdaki sistemler pratik olmaktan çok uzak olup, uygulanmalarında sorunlarla karşılaşmaktadır. Eğer arazi şartları uygunsa aktif çamur sistemi, polimer kullanılarak flokülasyon-koagülasyon yöntemi ile kullanılabilir. Ancak bunun da doğal sonucu olarak ortaya çok fazla miktarda çamur çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu çamurların giderimi de maliyeti artırmaktadır.

Son zamanlarda, tekstil atıksularının anaerobik ve aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyarmaddelerinin sahip olduğu çift azo bağının parçalanmasında kullanılmakta ve ortaya çıkan parçalanma ürünleri olan aromatik aminler ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmektedir. Aerobik sistem olarak en uygun aerobik filtreler görülmektedir. Bunun nedeni, mikroorganizmaları filtre malzemesinde tutarak, ortamdaki atıksuya adapte olmuş organizmaların oluşmasına yardım etmesinden kaynaklanmaktadır.

Anaerobik arıtma yöntemi her ne kadar renk giderimi sağlamada olumlu sonuçlar vermesine rağmen hâlihazırda çözülmesi gereken birtakım sorunlar vardır. Örneğin,

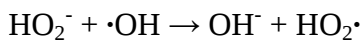
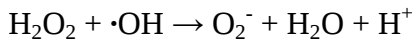
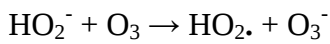
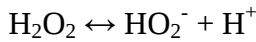
laboratuvar şartlarında iyi sonuçlar alınmasına rağmen gerçek bir tekstil atıksuyuna uygulanması birtakım sorunları ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca ortamda sülfat ya da nitrat tuzlarının bulunması sistemin verimini azaltmaktadır. Buna ek olarak ortamda hidrojen sülfür gazının oluşması bir başka problemidir. Anaerobik sistemin bir başka eksikliği ise mutlak surette aerobik bir sisteme ihtiyaç duyulmasıdır. Bunun nedeni ise ortamda azo-boyarmaddelerin parçalanmasından oluşan aromatik aminlerin anaerobik olarak parçalanmasının zorluğudur (Demirci, 2007).

1.8. Boyar Madde Gideriminde İleri Oksidasyon Prosesleri

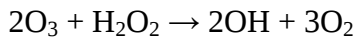
İleri Oksidasyon Teknolojileri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan “ileri” nitelendirmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran milyonlarca defa daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır (Birgül, 2006).

1.8.1. Ozon ve hidrojen peroksit prosesi (O₃/H₂O₂)

Hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve OH radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂ aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



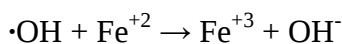
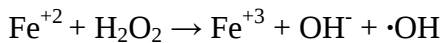
Bu reaksiyonun kısaltılmış tam reaksiyonu ise ;



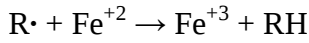
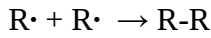
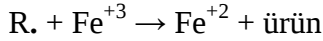
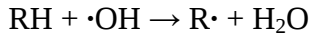
şeklinde verilebilir (Birgül, 2006).

1.8.2. Fenton reaksiyonu

pH değeri 2 ile 5 arasında iken demir iyonlarının ve organik kirleticilerin bulunduğu ortama hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.



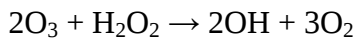
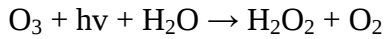
Oluşan OH radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır;



Fenton reaksiyonunun esas avantajı, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski ve popüler olması ve ultraviyole ışığının geçirgenliğine bağımlı olmaksızın reaktör konfigürasyonlarının yapılabilmesidir. Bunlara karşın prosesin düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajıdır (Birgül, 2006).

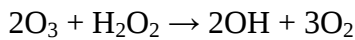
1.8.3. Ozon/UV prosesi (O₃/UV)

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur, ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek $\cdot OH$ radikali oluşumunu sağlar. Ozon/UV prosesi esnasında H₂O₂ oluştuğunu ve bu reaksiyonlardan sonra gerçekleşen reaksiyonların UV/H₂O₂ prosesine benzer şekilde geliştiğini belirtmektedirler. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Birgül, 2006).



1.8.4. Ozon/Hidrojen peroksit/UV prosesi (O₃/H₂O₂/UV)

Proses hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir prosestir. Yüksek kirliliğe sahip atıkların arıtımında kullanılan en etkin metotlardan birisi olarak da adlandırılması mümkündür. Aşağıdaki denkleme göre ozonun 2 molekülü bir peroksit molekülünce elemine edilmekte ve sonuçta hidroksil radikalleri UV ışık bandında meydana gelmektedir (Birgül, 2006).



1.8.5. UV/Hidrojen peroksit prosesi (UV/H₂O₂)

UV/H₂O₂ prosesi çeşitli su kirleticilerinin başarılı bir şekilde arıtımını sağlayan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Bu proses hidroksil radikalleri gibi güçlü yükseltgeyici türlerin oluşumunu ele almaktadır. Reaktif radikaller verimlilikte organik kirleticileri bozundurabilmektedir (Kuruloğlu, 2006; Fernandez vd., 2010).

Bu metotla boyar madde H₂O₂ varlığında UV ile birlikte karbondioksit ve suya parçalanmaktadır. Parçalanma sonucu yüksek konsantrasyonda hidroksil radikalleri üretilmektedir. UV, H₂O₂ gibi aktif molekülleri kullanır ve boyar madde giderim hızı UV ışınının yoğunluğuna, ortamın pH'ına ve boyar maddenin yapısına bağlıdır. Renk giderimi işleminin süresi ortamda bulunan metallere, inorganik asitlere, organik aldehitlere ve organik asitlere bağlıdır (Erkurt, 2006).

Hidrojen peroksitin UV ile ışınlaması foto-dekompozisyon ile önce çok kuvvetli bir oksidan olan OH radikali oluşturur. .OH radikali klordan 2,05, H₂O₂'den 1,58, ozondan 1,35 kat daha güçlüdür. Oksitleme etkisi pH'a bağlıdır. Ancak pH arttıkça OH da bozunacağından bir optimum pH vardır (Demirci, 2007).

Fotokimyasal proselerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir (Birgül, 2006).

Aşağıdaki çizelgede UV/H₂O₂ sistemi için öngörülen reaksiyon basamakları gösterilmektedir (Kasiri vd., 2010).

Çizelge 1.2. UV/H₂O₂ sistemi için öngörülen mekanizmanın reaksiyon şeması (Kasiri vd., 2010)

Reaksiyon basamakları (Reaction steps)
Başlangıç (Initiation)
1. $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^\bullet$
Hidroksil Radikal Yayılımı ve Sonlanması (Hydroxyl Radical Propagation and Termination)
2. $H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$
3. $2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$
4. $HO_2^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$
5. $HO^\bullet + \text{boya} \rightarrow \text{Ürün}$
6. $HO_2^\bullet + \text{boya} \rightarrow \text{Ürün}$
7. $HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$
Toplam Reaksiyon (Overall reaction)
$H_2O_2 + \text{boya} + h\nu \rightarrow \text{Ürün}$

1.8.5.1. UV/H₂O₂ prosesine etki eden faktörler

UV/H₂O₂ Prosesine etki eden faktörler, pH, H₂O₂ dozu, kirletici derişimi, reaksiyon süresi ve sıcaklıktır.

pH etkisi:

Bazı araştırmacılara göre, H₂O₂ in bozunma hızı pH değerlerine göre değişebilmektedir ve buda UV/H₂O₂ reaksiyonunun değişik kirleticileri bozundurmasını etkilemektedir. Buna ek olarak çözeltinin pH'ı yüksek olduğunda •OH radikallerinin aktif hale gelmemesinde önemlidir. Fakat alkali bir ortamda pH'a bağlı olarak, H₂O₂ kararsız hale gelmeye ve H₂O₂'nin kendiliğinden bozunması başlamaktadır (Daneshvar ve ark., 2008; Aleboyeh ve ark., 2003).

Üretilen radikallerin daha etkin kullanımı için atıksu pH'ının optimizasyonu sağlanmalı, çünkü karbonat ve bikarbonat gibi anyonlar •OH radikalini toplayacak ve karbonat

radikal anyonunu oluşturacaktır. Bu da organik maddenin oksidasyonun da daha az etkindir. Ancak bu kayıplar dūřuk dozajdadır. Eęer pH çok yūkseke, bu radikal oluşumu olmadan H₂O₂'nin bozulmasına sebep olur. Bazı araştırmacılar optimum pH'ı 3 bazıları 5 olarak gōsterirken bir kısım ise 2.5-11.5 arasında verimi etkilemediğini bulmuşlardır (Koban, 2006).

Oksidan (H₂O₂) dozunun etkisi:

Bir çok arařtırmacı, farklı boyar maddelerin UV/H₂O₂ prosesiyle renksizleřtirilmesinde, hidroksil radikallerinin oluřabilmesi açısından önemli rol oynadıęını belirtmiřlerdir (Shu ve Chang, 2005). Artan oksidan dozunun belli bir konsantrasyona kadar iyi bir giderim saęladıęı ancak belli bir konsantrasyondan sonra •OH radikali ile reaksiyona girerek verimi dūřūrdūęu gōzlemlenmiřtir (Koban, 2006).

Gerçeęe bakılacak olursa, H₂O₂'nin fotolizi sonucu üretilen serbest •OH radikalleri boya molekūlleri ile reaksiyon girmekte, fakat bundan başka aşırı H₂O₂ oluşumuda olmaktadır (Aleboyeh ve ark., 2005). Boya ōzeltisinin renksizleşmesi, UV ışığı ile ōzeltideki H₂O₂ tarafından üretilen hidroksil radikallerinin reaksiyonuna bağlıdır (Ghodbane ve Hamdaoui, 2005).

Hidrojen peroksitin başlangıç derişimi arttıķa, oluşan •OH radikalleride artmaktadır. Buna bağlı olarak renksizleştirme hızı ciddi bir şekilde artmaktadır (El-Dein ve ark., 2001).

Arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Koban, 2006).

Kirletici derişimi:

Farklı konsantrasyonlarda çalışıldığında kirletici konsantrasyonunun giderim verimi üzerine etkisi tahmin edilebilir. Kirleticinin konsantrasyonun artması, H₂O₂ konsantrasyonu aynı kaldığında, kirleticinin foto-oksidasyon verimliliği azalır(Ghodbane ve Hamdaoui, 2010; Daneshvar ve ark., 2008; Aleboyeh ve ark., 2005; Qiao ve ark., 2005).

Yüksek derişimlerde çözeltinin içine giren fotonların girinimi (penetrasyonu) azalmaktadır, bu yüzden iç filtre etkisi azalmaktadır. (Ghodbane ve Hamdaoui., 2010; Daneshvar ve ark., 2008).

Konuyla ilgili boyalar ile yapılan deneysel çalışmalarda, H₂O₂ konsantrasyonun aynı kalmasına rağmen artırılan ilk boyanın konsantrasyonu ile oksidasyon verimliliği azalmıştır. Bunlara ek olarak kirletici konsantrasyonu KOİ üzerinde negatif bir etkiye sahiptir. Oksidasyonuna ihtiyaç duyulan bileşiklerin konsantrasyonunu artırdığından gerekli kimyasal oksidan miktarını da arttıracığından olumsuz bir etkiye sahiptir (Koban, 2006).

Reaksiyon süresi:

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir.

Yapılan çalışmalarda reaksiyon süresi, absorbans, KOİ ve TOK değerlerini olumlu olarak etkiler. Ancak belli bir arıtım sonunda atıksuyun oksidasyonu tamamlanmış olduğundan yukarıda sözü edilen parametrelerin gideriminde bir artış gözlenmemiştir (Koban, 2006).

Sıcaklık;

Yüksek sıcaklıkta renk giderme düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksitin dönüşüm süresinde etkilidir (Koban, 2006).

Fakat bu sistemler kendiliğinden ısındığı için sıcaklık çalışmaları uygun ve kesin sonuçlar verememektedir. İncelenen makalelere bakıldığında, sıcaklık çalışmaları kinetik açıdan değerlendirme yapılacaksa çalışılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. UV/H₂O₂ Çalışmaları

Hamdaoui ve Ghodbane'nin,2010, yaptığı çalışmaya göre asit mavi antrakinon boyasının UV/H₂O₂ prosesi ile renksizleştirilmesi çalışılmıştır. Bu çalışmada H₂O₂ derişimi, boya derişimi, ve pH etkisi araştırılmıştır. Verilen H₂O₂ dozu belirli bir doza kadar artırıldığında etkili olmuştur. Boya derişimi yükseldiğinde, renk giderimi düşmüştür. En yüksek renk giderim verimi(%84); pH 1.4'te, H₂O₂ derişimi 1543 mg/l de görülmüştür. UV/H₂O₂ prosesinin asit antrakinon boyalarda etkili olduğu belirtilmektedir.

Aleboye ve diğerlerinin,2003, yaptığı çalışmada, indigo asit mavi boyar maddesinin ileri oksidasyon proseslerinden UV/H₂O₂ sistemi ile renk giderimim uygulanmıştır. H₂O₂ dozajı, başlangıç boya derişimi ve pH'ın renksizleştirme kinetikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Kinetik açıdan bakıldığında 1. Dereceden olduğu belirlenmiştir. En yüksek giderim pH 3.5 - 5.5 arasında gözlemlenmiştir. Bu proses için gerekli H₂O₂ seviyesi belirlenmiştir. Bu değer 0.05 mol l-1 dir. Renk giderim hızı, boya derişimi arttıkça azaldığı belirtilmektedir.

Schrank ve diğerlerinin,2007, yaptığı çalışmada, vat yeşil 01 boyasının UV/H₂O₂ prosesi ile pH, H₂O₂ derişimi ve boya derişimine bağlı olarak yalancı 1. dereceden kinetiğe uygun çıkmıştır. Renk giderim veriminde en iyi renk giderim verimi pH 3'te gözlenmiştir. Aynı zamanda H₂O₂ dozu 0.5 g/l'de en iyi renk giderimi elde edildiği belirtilmektedir.

Shu ve Chang'ın,2005, yaptığı çalışmada ileri oksidasyon proseslerinden UV/H₂O₂ sistemi ile direk mavi 199 boyasının renksizleştirilmesinin; H₂O₂ dozu, başlangıç boya derişimi ve pH gibi deneysel değişkenler değerlendirilerek gözlemlenmiştir. En iyi renk giderimi (% 90), başlangıç derişimi 20 mg/l, H₂O₂ derişimi 116.32 mM ve pH 8.9'da sağlanmıştır. Kinetik çalışmalara bakıldığında yalancı 1. Dereceden olduğu belirtilmektedir.

Daneshvar ve diğerlerinin,2008, yaptığı çalışmada Rhodamine B nin bozundurulması ve renksizleştirilmesi H₂O₂ varlığında UV ışıması araştırılmıştır. Giderim veriminin başlangıç boya derişimine, H₂O₂ derişimine ve pH gibi işletim parametrelerine duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada en yüksek giderim verimi (% 72), 450

mg/L H_2O_2 dozunda olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç boya derişimi arttığında giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Optimum boya dozu 10 mg/L bulunmuştur. pH çalışmalarına bakıldığında en yüksek giderim veriminin (% 90) pH 2’de gerçekleştiği belirtilmektedir. Kinetik çalışmalara bakıldığında ise yalancı 1. Dereceden olduğu belirtilmektedir.

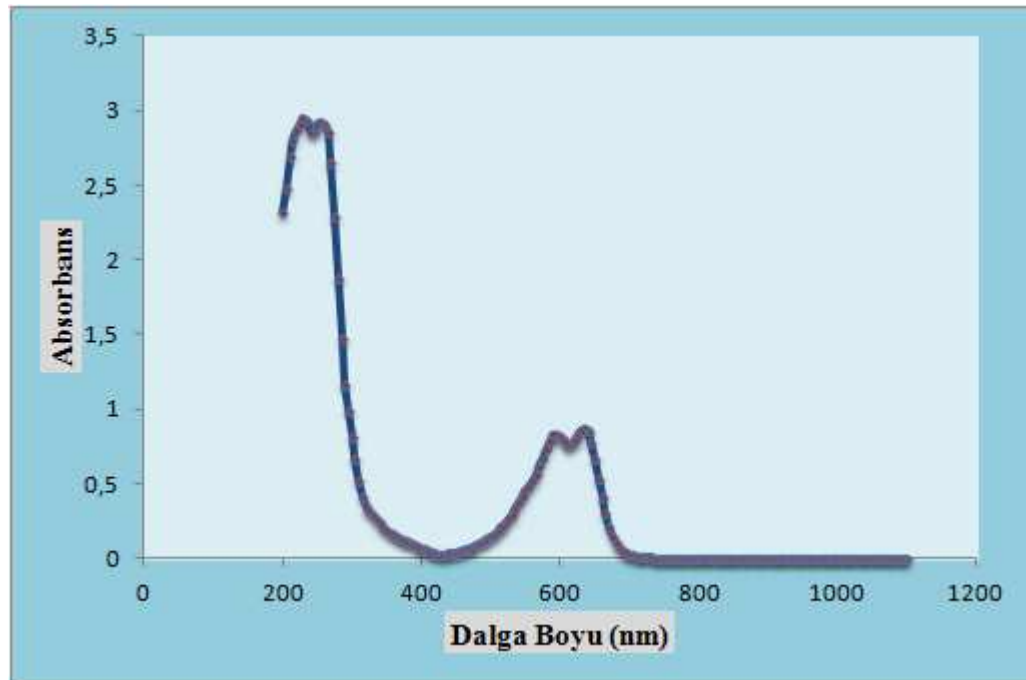
El-dein ve diğerlerinin,2001, yaptığı çalışmada reaktif siyah 5 boyasının renksizleştirme kinetikleri UV/ H_2O_2 sistemiyle araştırılmıştır. Yapılan çalışmada kinetik açıdan bakıldığında 1. Dereceden olduğu belirtilmektedir. Optimum değer yakalanana kadar H_2O_2 dozları artırılarak çalışma geliştirilmiştir. Gözlemlenen optimum H_2O_2 dozu 90 mM olduğu belirtilmektedir. Giderim çalışmalarına bakıldığında, % 90 boya gideriminde, % 20 minerilizasyon olduğu belirtilmektedir. Renk giderimi % 100 olduğunda, % 40-50 minerilizasyon sağlandığı belirtilmiştir. Yazarlara göre daha fazla ışıma süresi çalışılması durumunda minerilizasyonun % 70-85 arası olabileceği belirtilmektedir.

3. MALZEME ve YÖNTEM

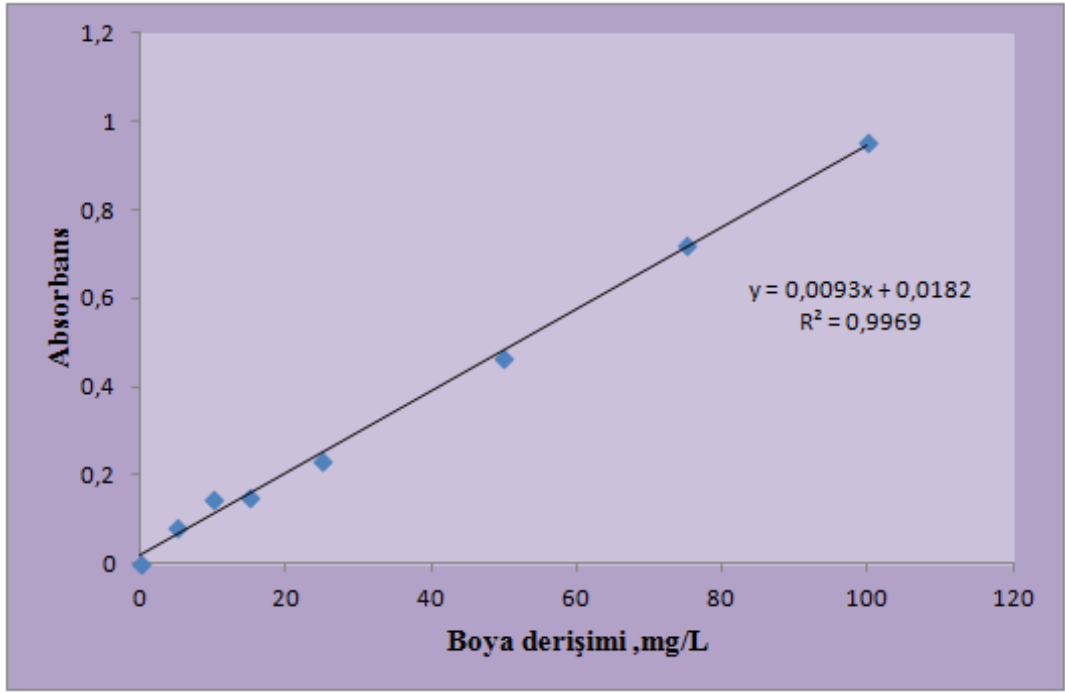
3.1. Numuneler ve Kullanılan Malzemeler

Çalışmada kullanılan Reaktif Mavi 181 boyar maddesi Denizli sınırları içerisinde bulunan Küçükler Tekstil A.Ş.'den temin edilmiştir. Reaktif Blue 181 boyar maddesinin sulu çözeltisi, gerekli miktarda saf suda çözülerek elde edilmiştir. Boyar madde derişimi 100 mg/l olarak ele alınmıştır. Çözeltinin pH'ı sodyum hidroksit (NaOH) veya sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılarak ayarlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan Hidrojen peroksit (% 30) ise Merck'den temin edilmiştir.

Reaktif Mavi 181 boyası antrakinin boya sınıfına giren bir boyadır. Boya çözeltisi 1g boyanın 1 litre saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Bu boya çözeltisi, stok boya çözeltisi olarak kullanılmış, çalışılan konsantrasyonlar bu çözeltiden belli oranlarda alınarak saf su ile seyreltilmiştir. Boyanın sentetik olarak hazırlanan numunesinde spektrofotometrik ölçümler ile maksimum dalga boyu belirlenmiştir. Reaktif Mavi 181 boyasının T80+Pg Ins. Ltd UV-Visible Spektrofotometre ile dalga boyu taraması yapılmış ve dalga boyu 635 nm olarak bulunmuştur (Şekil 3.1) . 1 g/l stok boya çözeltisinden 100 mg/l, 75 mg/l, 50 mg/l, 25 mg/l, 15 mg/l, 10 mg/l, 5 mg/l konsantrasyonlarda 100 ml boya çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbans değerlerinden kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve boya giderim deneylerinden elde edilen absorbans değerleri bu eğri kullanılarak konsantrasyon olarak ifade edilmiştir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.1. Reaktif Blue 181 Boyasının absorbans spektrumları



Şekil 3.2. Reaktif Blue 181 boyasının kalibrasyon grafiği

Deneysel çalışmalar süresince kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı: Wise Stir MSH-20A marka model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. 0~1500 devir/dakika aralığında karıştırma hızına sahiptir ve 0~380°C aralığında sıcaklıklara ayarlanabilmektedir.

Spektrofotometre: P general T80+ marka UV/VIS spektrofotometre kullanılmıştır. Çift ışık yolu olan bu spektrofotometrede 190~1100 nm dalga boyları arasında ölçüm yapılabilmektedir.

pH Metre: pH değerleri Orion marka masa üstü pH metre ile ölçülmüştür.

Hassas Terazi: Presica marka XB 220A model, ölçüm aralığı 0.01–220 g olan hassas terazi kullanılmıştır.

UV Reaktör: Deneysel çalışmalarda UV reaktör Purfect 01 model kullanılmıştır.

Peristaltik pompa: Velp Scientifica SP311 model peristaltik pompa kullanılmıştır. Pompa 1-10 rpm hız aralığında çalışmaktadır.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Hidrojen peroksit (H₂O₂) dozunun boya giderimine etkisi

Hidrojen peroksitin giderime etkisi araştırılırken, ilk olarak 1000 mg/L olan stok boya çözeltisinden 100 mg/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000 ve 4000 mg/L Hidrojen peroksit (H₂O₂) dozlarını sağlamak için boya çözeltisinin içine ne kadar H₂O₂ katılacağı hesaplanmıştır. Boya çözeltisinin içine Hidrojen peroksit (H₂O₂) eklemesi yapılarak, çözeltinin homojen olabilmesi için manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti UV reaktöre verilmiştir. Belirli süre aralıklarında örnekler alınmıştır. Alınan örneklerin anında sıcaklık ve pH değerleri ölçülmüştür. Daha sonra örneklerin 635 nm de UV spektrofotometrede okuması yapılmıştır. En yüksek giderim veriminin ve en kısa sürenin olduğu doz optimum Hidrojen peroksit (H₂O₂) dozu olarak belirlenmiştir.

3.2.2. pH değerinin boya giderimine etkisi

Boya çözeltisinin içine optimum Hidrojen peroksit (H₂O₂) eklemesi yapıldıktan sonra pH değerleri 2 ile 6 arasında olacak şekilde çözelti ayarlanır. Daha sonra çözeltinin homojen olması için manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti UV reaktöre verilmiştir. Belirli süre aralıklarında örnekler alınmıştır. Alınan örneklerin anında sıcaklık ve pH değerleri ölçülmüştür. Daha sonra örneklerin 635 nm de UV spektrofotometrede okuması yapılmıştır. En yüksek giderim veriminin ve en kısa sürenin olduğu doz optimum pH değeri olarak belirlenmiştir.

3.2.3. Boyar madde dozunun boya giderimine etkisi

Boya dozunun giderime etkisi araştırılırken, ilk olarak 1000 mg/L olan stok boya çözeltisinden 50, 100, 150, 200, 250 mg/L olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra, belirlenen optimum Hidrojen peroksit (H₂O₂) dozu ve önceki çalışmada belirlenen optimum pH değerini sağlayacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda karıştırılıp UV reaktöre verilmiştir. Belirli süre aralıklarında örnekler alınmıştır. Alınan örneklerin anında sıcaklık ve pH değerleri ölçülmüştür. Daha sonra örneklerin 635 nm de UV spektrofotometrede okuması yapılmıştır. En yüksek giderim veriminin ve en kısa sürenin olduğu doz optimum boya dozu olarak belirlenmiştir.

3.2.4. Kinetik ve termodinamik çalışmalar

Kinetik çalışmalarda daha önceden belirlenen optimum Hidrojen peroksit (H₂O₂), pH dozu ve boya derişim değerleri kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltinin kinetik çalışmalarda çalışacağımız 20°C, 30°C, 40°C, 50°C sıcaklığa gelebilmeleri ve

homojen olarak karışabilmeleri için inkübatöre (ZHWY-211 D Zhicheng) koyulmuştur. İstenilen sıcaklığa geldiğinde çözelti UV reaktöre verilmiştir. Belirli süre aralıklarında örnekler alınmıştır. Alınan örneklerin anında sıcaklık ve pH değerleri ölçülmüştür. Daha sonra örneklerin 635 nm de UV spektrofotometrede okuması yapılmıştır. Elde edilen verilere göre, çözeltinin kinetik açıdan 1. dereceden, yalancı 1. dereceden, 2. dereceden ve yalancı 2. dereceden kinetiğe uygun olup olmadığına bakılmıştır.

3.2.5. Renk ölçümleri

Renk giderimini tespit etmek için, kullandığımız RB181 boyasının spektrofotometrede (T80+ Pg Ins. Ltd) maksimum absorbansta dalga boyu dalga boyu tespit edilmiştir. Boyar madde gerekli derişimde hazırlandıktan sonra 20 dk. boyunca UV/H₂O₂ sisteminde belirli zaman aralıklarında numuneler alınıp maksimum dalga boyunda absorbanlarına bakılmıştır.

Renk giderimi ise;

$$\text{Renk giderimi (\%)} = [(Abso - Abs) / Abs] * 100$$

Abso, başlangıç boya konsantrasyonundaki absorban, Abs ise renk giderimin den sonraki boya konsantrasyonudur.

3.2.6. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri

Kimyasal oksijen ihtiyacı deneylerinde ise giriş suyu olarak 100 mg/L olacak şekilde hazırlanan boyanın ve UV reaktörden çıkışından alınan sularda kimyasal oksijen ihtiyacı hesaplanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı refluksmetrik yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde çözücü ve yükseltgeyici olarak H₂SO₄ ve K₂Cr₂O₇ kullanılmıştır. İlk olarak 10-900 mg/L KOİ olacak şekilde standartlar hazırlanmıştır. Bu standartlar 600 nm dalga boyunda okuması yapılmıştır. Bu standartlara görede kalibrasyon eğrisi çıkartılmıştır. Kalibrasyon eğrisine göre $y = 3099,6 x - 140,93$ denklemi elde edilmiştir. Deney yapılışında ise; deney tüplerine önce 3,5 ml H₂SO₄ (Sülfürik asit) koyulmuştur. Daha sonra 1,5 ml K₂Cr₂O₇ (Potasyum dikromat) eklenmiştir. Son olarakda 2,5 ml örneklerimizden koyularak 148°C de 2 saat termoreaktörde (WTW Thermorektor CR 2010) bekletilmiştir. 2 saat sonra alınan numuneler soğuduktan sonra spektrofotometrede 600 nm dalga boyunda okuması yapılmıştır.

3.2.7. Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri

Toplam organik karbon ölçümlerinde TOC-V ASI-V, Shimadzu cihazı kullanılmıştır. Örnekler TOK şişelerine koyulmuştur. Daha sonra cihazla alakalı bilgisayar programı kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerden Reaktif mavi 181 boyasının bulunduğu sentetik atıksudan ileri oksidasyon yöntemlerinden UV/H₂O₂ sistemi kullanılarak renk giderimi hedeflenmiştir. Bu bağlamda öncelikle oksidasyonu sağlayacak olan hidrojen peroksit (UV/H₂O₂) dozunun farklı derişimlerde kullanılarak etkisi araştırılmıştır. Daha sonra sistemin çalışabileceği ve giderimin en yüksek olacağı uygun pH değeri araştırılmıştır. Bununla birlikte boyar madde derişiminin etkisi incelenerek değerlendirilmiştir. En son olarak kinetik açıdan değerlendirebilmek adına farklı sıcaklık değerlerinin etkisi araştırılmıştır.

4.1. Farklı Hidrojen Peroksit (UV/H₂O₂) Dozlarının Giderime Etkisi

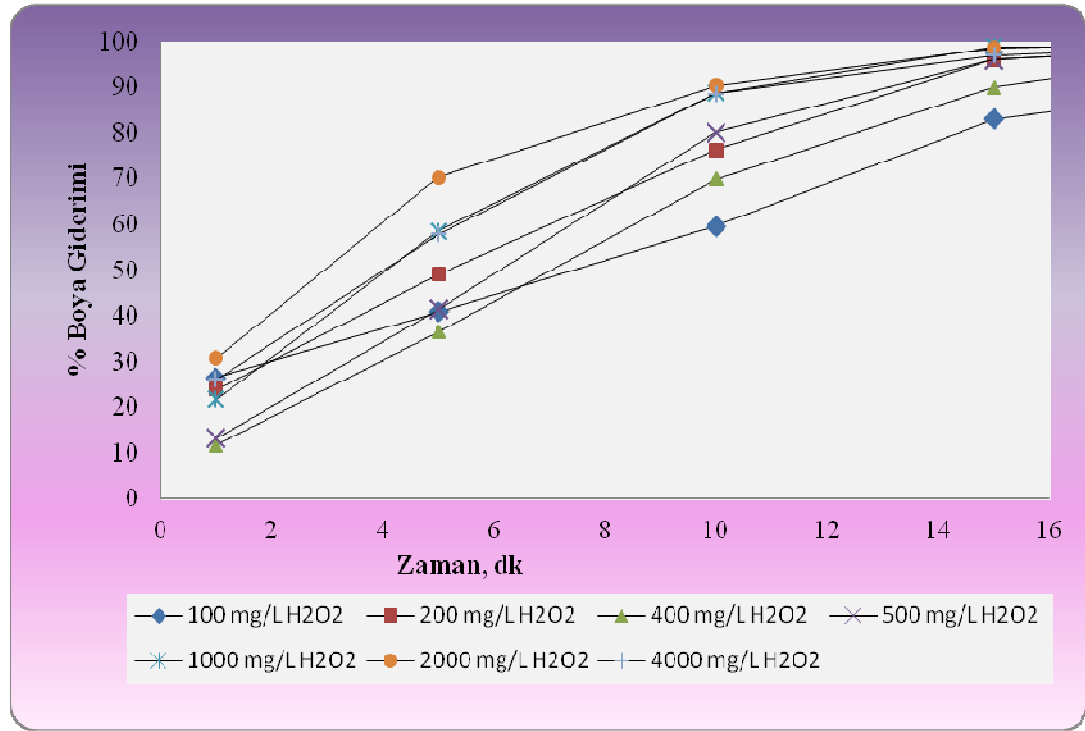
Bu çalışmada hazırladığımız boyar madde çözeltisine ekleyeceğimiz hidrojen peroksit (UV/H₂O₂) dozu belirlenmiştir. Bir çok araştırmacı, farklı boyar maddelerin UV/H₂O₂ prosesiyle renksizleştirilmesinde, hidroksil radikallerinin oluşabilmesi açısından H₂O₂ dozunun önemli rol oynadığını belirtmişlerdir (Shu ve Chang, 2005). Teorik olarak H₂O₂'nin fotolizi sonucu üretilen serbest •OH radikalleri boya molekülleri ile reaksiyon girmekte, fakat bundan başka aşırı H₂O₂ oluşumuda olmaktadır (Aleboyeh ve ark., 2005). Boya çözeltisinin renksizleşmesi, UV ışığı ile çözeltideki H₂O₂ tarafından üretilen hidroksil radikallerinin reaksiyonuna bağlıdır (Eşitlik 4.1) (Ghodbane ve Hamdaoui, 2005)



Hidroksil radikalleri çok güçlü reaktif olduğundan dolayı, hidroksil radikalleri boya molekülleri ile, çözeltinin renksizleşmesine sebep olan ortamın üretilmesi için reaksiyona girmektedir. Bu gerçekten dolayı yüksek derişimlerde kendiliğinden oluşan •OH radikalleri H₂O₂ ile reaksiyona girmektedir (4.2). Buna ek olarak yüksek derişimlerde •OH radikalleri H₂O₂ yi oluşturmaktadır (4.3). Eşitlik 4.2 nin sonucunda oluşan peroksi radikalleri eşitlik 4.4 - 4.6 arasındaki eşitliklerden birini izleyebilir.



Hidrojen peroksitin başlangıç derişimi arttıkça, oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleride artmaktadır. Buna bağılı olarak renksizleştirme hızı ciddi bir şekilde artmaktadır (El-Dein ve ark., 2001). 100 mg/L olan boya çözeltisinin içine, farklı derişimlerde 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000 ve 4000 mg/L Hidrojen peroksit (H_2O_2) olacak şekilde katılmıştır. En fazla renk gideriminin olduğu ve aynı zamanda ekonomik olması açısından mümkün olduğu kadar en az sarfiyatın olduğu Hidrojen peroksit (H_2O_2) dozu belirlenmiştir.



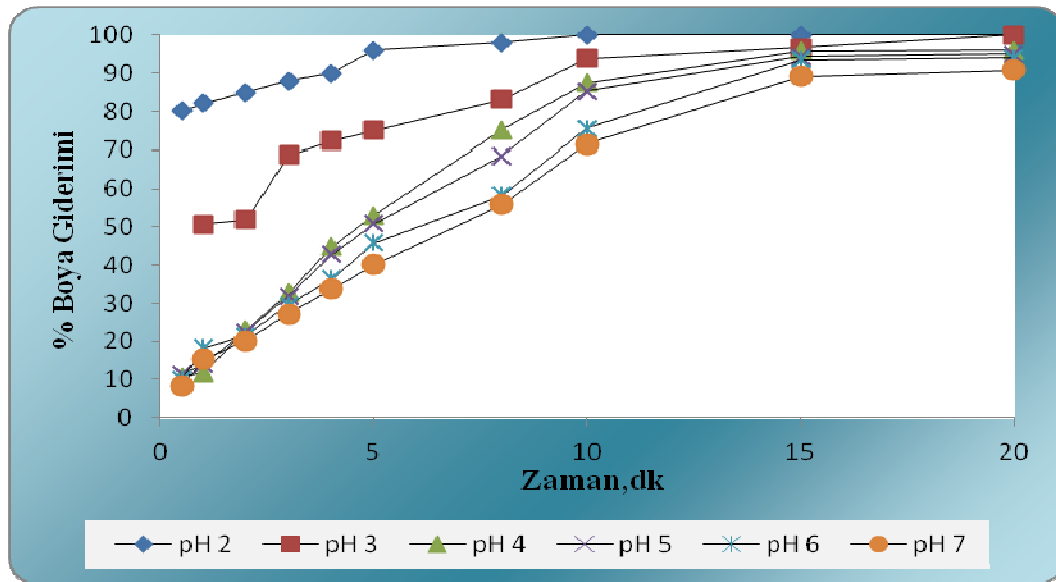
Şekil 4.1. Farklı Hidrojen peroksit (H_2O_2) dozlarının giderim verimine etkisi

Sonuç olarak UV/ H_2O_2 sistemlerinde kritik bir hidrojen peroksit dozu gözlemlenmiştir. Şekil 4.1. deki grafikte farklı hidrojen peroksit dozlarına karşılık giderim verimi gösterilmiştir. Şekil 4.1. deki grafikte görüldüğü gibi (500 mg/L) en fazla renk gideriminin olduğu oran 500 mg/L Hidrojen peroksit (H_2O_2) dozudur. H_2O_2 dozu 1000, 2000 ve 4000 mg/L seviyelerinde de giderim verimi oldukça yüksektir. Bununla birlikte yüksek dozlardaki verimin 500 mg/L deki verime çok yakın olduğu görülmektedir. Fakat proses maliyeti açısından değerlendirildiğinde fazla miktarda Hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanmadan yüksek gideriminin olduğu doz olan 500 mg/L Hidrojen peroksit (H_2O_2) dozu optimum doz olarak kabul edilmiştir.

4.2. pH'ın RM181 Boyasının Giderimine Etkisi

Farklı pH değerlerindeki çalışmaları gerçekleştirmek için çalışmamızda pH 2 ile 7 arasında değerler kullanılarak zamana karşı giderim verimi incelenmiştir. Boya çözeltilerini istenilen pH aralığına getirmek için H_2SO_4 veya NaOH kullanılmıştır. Boya çözeltisinde hacimsel değişikliklerden kaçınmak için minimum miktarda asit ve baz eklemek için değişik derişimlerde aist ve baz seçilmiştir (Daneshvar ve ark., 2008; Aleboyeh ve ark., 2005). Başlangıç boya derişimi 100 mg/l; başlangıç hidrojen peroksit derişimi 500 mg/l alınmıştır. Yapılan deneylerde düşük pH değerlerinde elde edilen verimlerin yüksek olanlardan daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Bu gözlemin en önemli sebebi hidroksil radikallerinin ve hidrojen peroksitin yüksek pH değerlerinde hızlı bozunmasıdır (Assadi ve Eslami, 2010). UV/ H_2O_2 sistemiyle, farklı pH değerlerinde boya renk giderim yüzdesi Şekil 4.2. de gösterilmektedir.

En iyi renk giderimi % 96 giderim yüzdesi ile pH 3'te elde edilmiştir. pH'a bağlı olarak en iyi giderim yüzdesi asidik şartlarda gözlemlenmiştir. Bazı araştırmacılara göre, H_2O_2 in bozunma hızı pH değerlerine göre değişebilmektedir ve buda UV/ H_2O_2 reaksiyonunun değişik kirleticileri bozundurmasını etkilemektedir. Buna ek olarak çözeltinin pH'ı yüksek olduğunda $\bullet OH$ radikallerinin aktif hale gelmemektedir. Alkali bir ortamda pH'a bağlı olarak, H_2O_2 kararsız hale gelmekte ve H_2O_2 'in kendiliğinden bozunması başlamaktadır (Daneshvar ve ark., 2008; Aleboyeh ve ark., 2003). Çizelge 4.2.'ye bakıldığında başlangıç pH değerleri 2, 3, 4, 5 ve 6 ya karşılık son pH değerleri 2.13, 2.91, 3.55, 3.75 ve 3.77 gösterilmiştir. Sonuç olarak, pH ve işletim süresi dikkate alınarak bakılan literatürdeki benzer çalışmalar (çizelge 4.1.) ile kıyasladığımızda RM181'in gideriminde UV/ H_2O_2 oksidasyonunun etkili bir metot olduğu çizelge 4.1.'den anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinin giderim verimine etkisi

Çizelge 4.1. Değişik metodlarla boya giderim yüzdeleri (%)

Boya tipi	Arıtma metodu	Giderim verimi (%)	Optimum pH	İşletim süresi (dak)	Kaynaklar
Reactive Black 5	Fenton & Photo-Fenton Oksidasyonu	97.5 & 98.1	3.0	15	[Lucas,Peres]
Amido Black 10B	Fenton Oksidasyonu	99.2	3.5	60	[Sun ve ark.]
Direct Yellow 12	UV/TiO ₂ fotokatalitik	94	4.5	150	[Toon ve ark]
Methyl Orange	Pt/TiO ₂ fotokatalitik	81.9	2.5	30	[Huang ve ark]
Orange-G	Adsorpsiyon	91	4	240	[Mall ve ark]
Reactive Blue 181	UV/H ₂ O ₂ Oksidasyon	99	3	20	Bu Çalışma

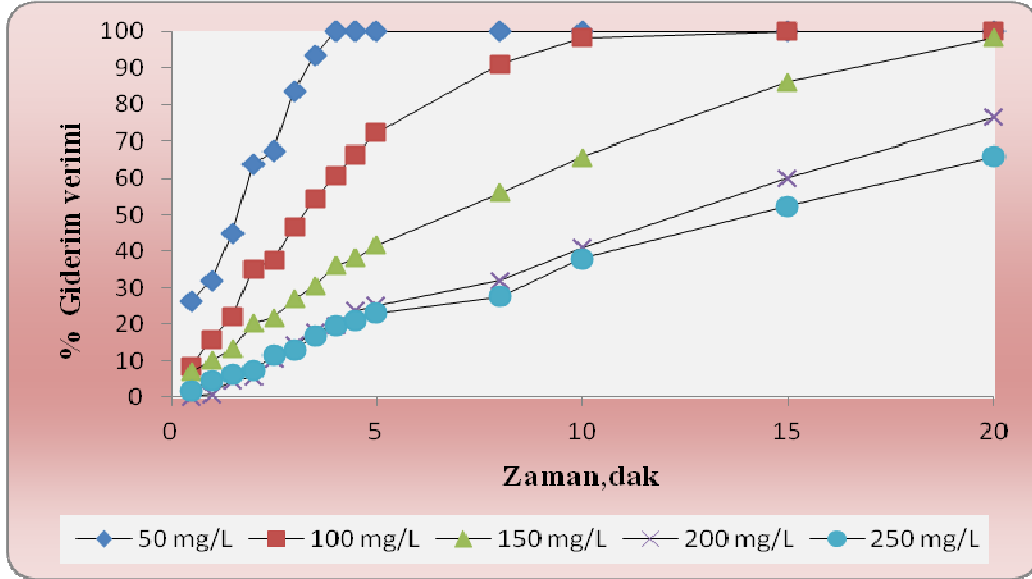
Çizelge 4.2. UV/H₂O₂ oksidasyonu ile RM181 boyasının renksizleştirilmesinde deneysel şartlar (g = giriş ve ç = çıkış şartları).

	RB181 (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	pHg	pHç	Tg(K)	Tç(K)	KOİg	KOİç	TOKg	TOKç
Boya derişiminin etkisi	50			2.95	296.7	302.7	510	132	42.27	38.94
	100			3	296.2	301.5	530	212	42.71	24.24
	150	500	3	2.89	295.8	302.8	408	299	44.5	25.8
	200			3.08	296.8	301.8	479	358	85.44	77.38
	250			3.08	295.7	303.9	451	423	88.67	69.38
H ₂ O ₂ dozunun etkisi		100	7.94	4.09	288.4	293.1	1046	259	56.16	28.19
		200	8.15	3.75	293.1	297	990	191	127.1	40.01
		400	7.93	3.65	293.1	300.4	1003	172	55.22	7.631
	100	500	7.85	4.03	295	298	866	188	44.5	25.8
		1000		4.01			448	278	45.8	38.89
		2000	7.75	3.75	296	299	1062	746	47.57	39.29
		4000	7.65	3.72	294	300	1099	1021	49.95	39.53
pH etkisi			2	2.13	293.9	298.2	1052	281	46.59	29.22
			3	2.91	291.2	293.4	696	262	51.74	45.34
	100	500	4	3.55	294	296.5	333	265	63.77	48.93
			5	3.75	294.5	296.4	262	197	50.55	43.47
			6	3.77			386	274	32.97	31.83
			7	6.7	292	299	375	286	61.38	38.49
Sıcaklık etkisi, T (K)				3.14	293	301.1	283.4	24	52.93	47.95
				3.14	303	305.9	358	209	48.82	43.31
	100	500	3	3.05	313	314	411	259	59.24	43.97
				2.94	323	324	498	200	42.27	38.94

4.3. Boya Derişiminin Giderim Verimine Etkisi

Başlangıç boya derişimi boya giderim çalışmalarında önemlidir (Daneshvar ve ark., 2008). Çalışmadaki boya derişimleri, tekstil atıksuyundaki tipik derişim aralıklarında seçilmiştir. RM181 boyasının derişimleri 50-250 mg/L arasında seçilmiştir. 50,100,150,200 ve 250 mg/L arasındaki RM181 boyasının sulu çözeltisinin 20 dakikadaki bozunması sonucu elde edilen giderim verimleri % 100, 100, 98, 76 ve 65'tir. Başlangıç boya derişiminin RM181 boyasının fotokimyasal arıtımı üzerine etkisi

Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Başlangıç boya derişimi arttığında, fotooksidasyon verimliliği azalmaktadır (Ghodbane ve Hamdaoui, 2010; Daneshvar ve ark., 2008; Aleboyeh ve ark., 2005; Qiao ve ark., 2005). Yüksek derişimlerde çözeltinin UV absorpsiyonu arttığı için içine giren fotonların girişimi (penetrasyonu) azalmaktadır, bu yüzden iç filtre etkisi artmaktadır. (Ghodbane ve Hamdaoui., 2010; Daneshvar ve ark., 2008). Ayrıca yüksek derişimlerde hidroksilleri daha fazla boya molekülü ile karşılaşacağından giderim verimi düşük derişimlere gre daha az olmaktadır.



Şekil 4.3. Farklı boya derişimlerinin giderim verimine etkisi

4.4. Renksizleştirme Kinetiklerinin Belirlenmesi

RM181 boyasının renksizleştirme kinetikleri UV/H₂O₂ prosesi ile 0.5 ile 30 dakika arasındaki tepkime sürelerinde çalışılmıştır.

Elde edilen veriler 1. dereceden kinetik (Eşitlik 4.7; Neyens ve Baeyens, 2003), yalancı 1. Dereceden kinetik (Eşitlik 4.8; Ho ve ark., 2000), 2. Dereceden kinetik (Eşitlik 4.9; Neyens ve Baeyens, 2003) ve yalancı 2. Dereceden kinetik (Eşitlik 4.10; Ho ve ark., 1995) modellerine uygulanarak regresyon değerleri elde edilmiştir. Hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.3.'te gösterilmiştir.

$$\ln A_t = \ln A_0 - k_1 t \quad (4.7)$$

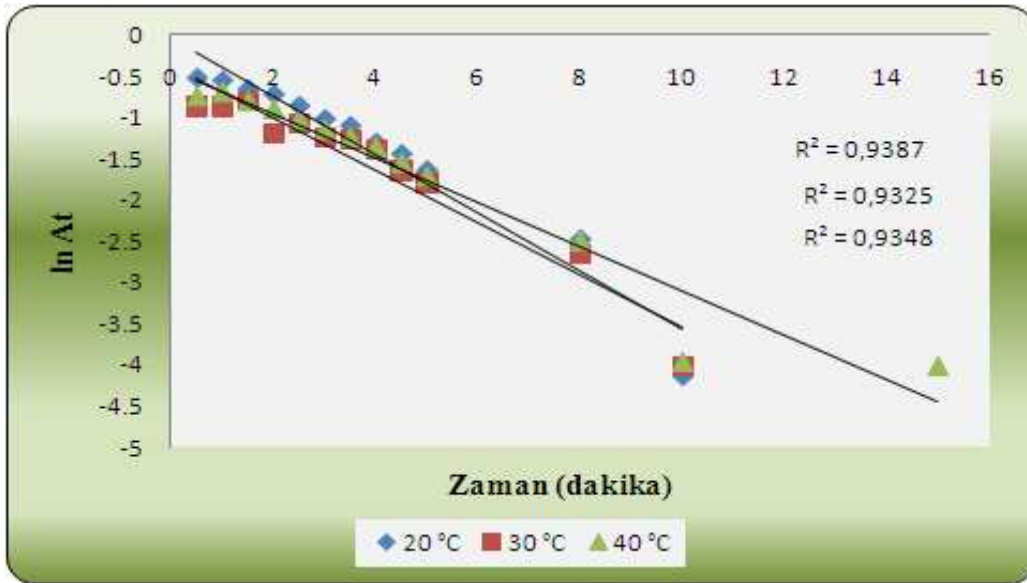
$$\log (A_t - A_e) = \log (A_0 - A_e) - (k_1 / 2.303) t \quad (4.8)$$

$$1/A_t = 1/A_0 + k_2 t \quad (4.9)$$

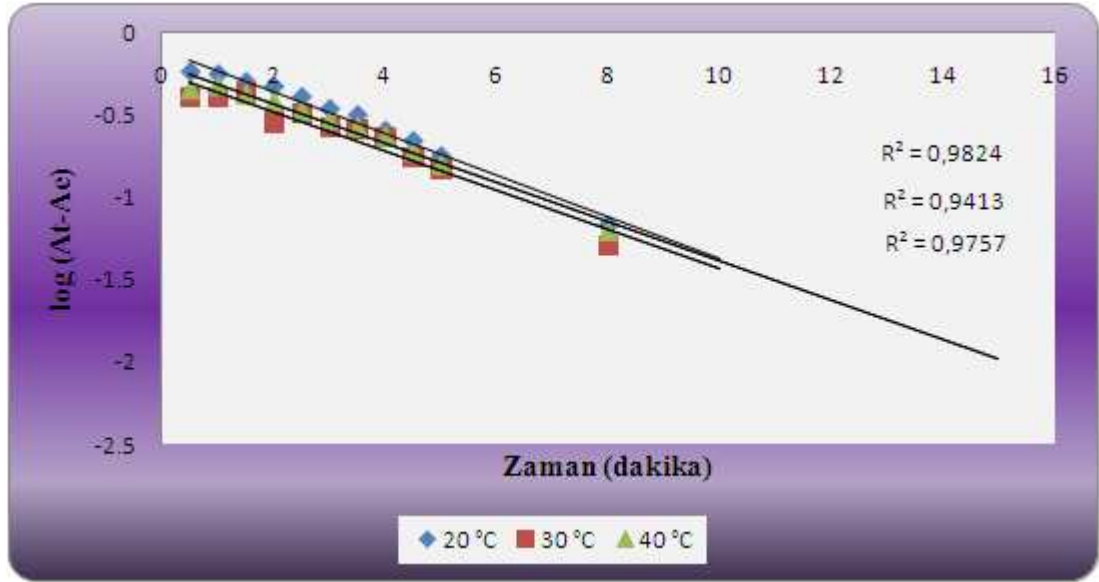
$$t/A_t = 1/(k_2 A_e^2) + (1/A_e) t \quad (4.10)$$

Ao boyanın başlangıç absorbans değeri, At t zamanındaki boya çıkış absorbans değeri, Ae boyanın dengedeki absorbansı, k1 ve k2 birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemlerindeki hız sabitleridir. Bu grafiklerdeki eğim ve y eksen kesim noktaları, değişik başlangıç sıcaklıklarındaki k1 ve k2 değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Birinci dereceden (Şekil 4.4 ve Çizelge 4.3) ve yalancı birinci dereceden (Şekil 4.5 ve Çizelge 4.3) kinetik modeller, 2. Dereceden ve yalancı 2. Dereceden modellere (Çizelge 4.3) göre daha iyi R² değerleri sağlamaktadır.

RM181 boyasının renksizleştirilmesinde birinci dereceden hız sabitleri (k1), 293,303 ve 313 K sıcaklık değerleri için 0,354 , 0,316 ve 0,266 A-1 dak-1 dir. RM181 boyasının renksizleştirilmesinde yalancı birinci dereceden hız sabitleri (k1), 293,303 ve 313 K sıcaklık değerleri için 0,292 , 0,275 ve 0,273 A-1 dak-1 dir. Aynı zamanda sıcaklık, hem hız sabitlerini hemde yarılanma sürelerini (Çizelge 4.3) etkilemektedir. Birinci dereceden ve yalancı birinci dereceden kinetikler için sıcaklığın artması ile birlikte hız sabitlerinde azalma ve buna ilaveten yarılanma sürelerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. 1. Dereceden doğrusallaştırılmış kinetik çizimler



Şekil 4.5. Yalancı 1. Dereceden doğrusallaştırılmış kinetik çizimler

Çizelge 4.3. RM181 boyasının renksizleştirilmesinde UV/H₂O₂ oksidasyonu için kinetik katsayılar

T(K)	1. Derece kinetik			Yalancı 1. Dereceden kinetik			2. Derece kinetik			Yalancı 2. Dereceden kinetik		
	k ₁ (dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	k ₁ (dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	k ₂ (A ⁻¹ dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	k ₂ (A ⁻¹ dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²
293	0,354	1,95	0,93	0,292	2,37	0,98	4,827	0,3	0,62	20,34	3,07	0,60
303	0,316	2,19	0,93	0,275	2,52	0,94	4,374	0,5	0,66	19,19	2,89	0,64
313	0,266	2,60	0,93	0,273	2,53	0,97	4,175	0,44	0,82	22,38	2,35	0,84

4.5. Sıcaklığın Etkisi ve Renksizleştirme Termodinamiklerinin Belirlenmesi

RM181 boyasının renksizleştirilmesinde reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek için 293, 303 ve 313 K sıcaklıklarda seri deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça giderim verimi 15 ve 20 dakikalarda değişim göstermezken 10. dakikada % 97'den % 96'ya düşmektedir (Şekil 4.6). Reaksiyon büyük ihtimal ile 10. dakikadan sonra durağan hale gelmektedir. Bunun nedenide hidrojen peroksitin yüksek sıcaklıkta bozunma hızının artması ile açıklanabilir (Panizza ve Cerisola, 2009). Bu yüzden sıcaklık olarak oda koşullarındaki sıcaklık (293 K) seçilmiştir.

UV/H₂O₂ arıtımında sıcaklığa bağlı kinetik parametreler eşitlik 4.11'e göre hesaplanmıştır. UV/H₂O₂ prosesi için Gibbs serbest enerji (ΔG) eşitlik 4.12 kullanılarak hesaplanmıştır. UV/H₂O₂ prosesi için entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) eşitlik 4.13 kullanılarak hesaplanmıştır.

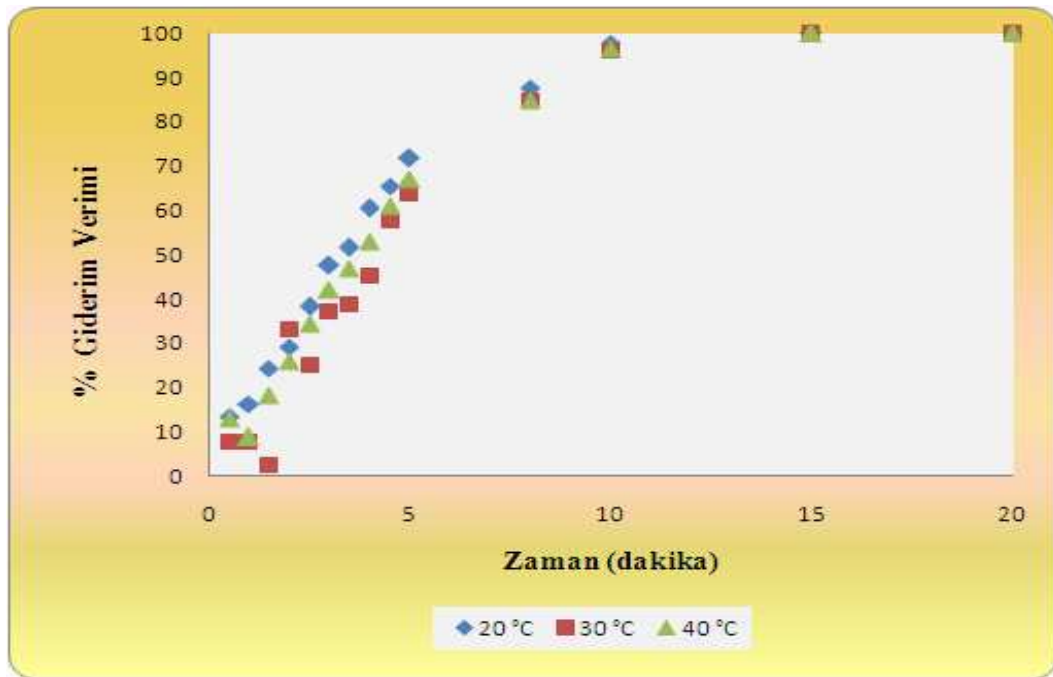
$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (4.11)$$

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (4.12)$$

$$\ln k = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (4.13)$$

denklemlerde k değeri süreci kontrol eden hız sabiti (1. derece ve yalancı 1. derece reaksiyon hız sabiti), A Arrhenius sabiti, T Kelvin cinsinden çözelti sıcaklığı, E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol) ve R ise ideal gaz sabitidir (0.0083 kJ/mol.K).

Termodinamik hesaplamaların sonuçları Çizelge 4.4.'te gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında ΔH (Çizelge 4.4.) değerleri, 1. dereceden ve yalancı 1. dereceden kinetiklerde negatif değerde olduğu görülmektedir. Bu yüzden UV/H₂O₂ oksidasyon sistemi ekzotermik (ısı veren) dir. Bu sonuçlar, aynı zamanda sıcaklık arttıkça hız sabitlerinin (1. derece ve yalancı 1. dereceden hız sabitleri) azalması ile desteklenmektedir (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.).

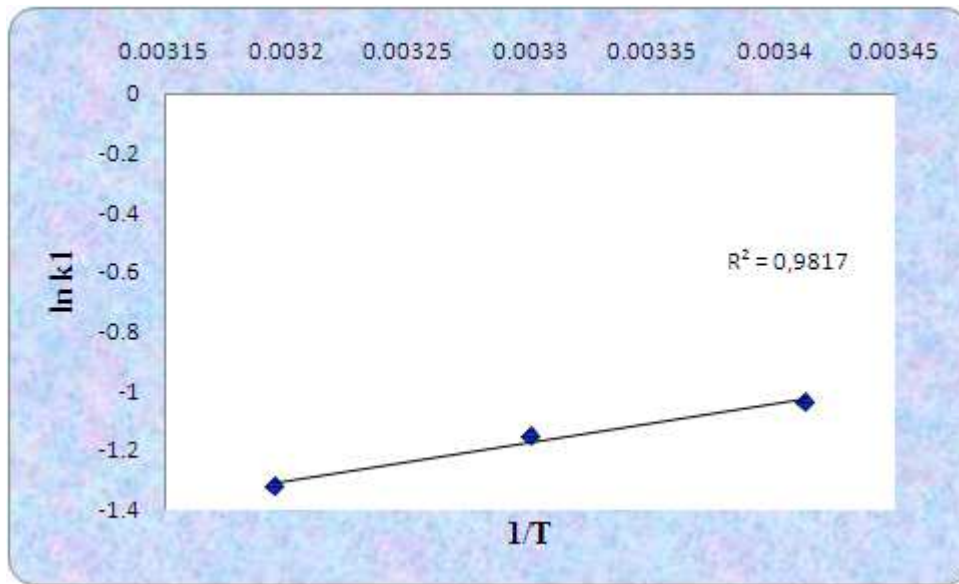


Şekil 4.6. Farklı sıcaklıkların RM181 boyarmaddesinin renksizleştirilmesinde oksidasyon süresinin etkisi

Çizelge 4.4. RM181 boyasının renksizleştirilmesinde UV/H₂O₂ oksidasyonu için termodinamik parametreler (a) 1. dereceden (b) yalancı 1. dereceden

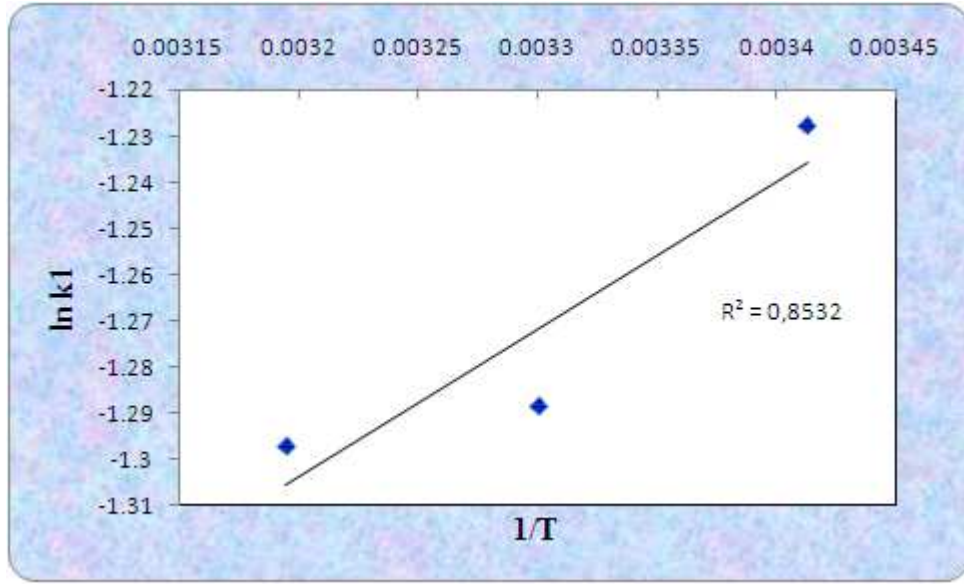
(a)	T (K)	ln(k ₁)	ΔG (kJ/mol)	E _a (kJ/mol)	ΔH	ΔS
1. dereceden	293	-1,03789	2,524			
	303	-1,15065	2,893	-10,740	-10,740	-0,045
	313	-1,32082	3,431			

(b)	T (K)	ln(k ₁)	ΔG (kJ/mol)	E _a (kJ/mol)	ΔH	ΔS
Yalancı 1. dereceden	293	-1,22778	2,985			
	303	-1,28855	3,240	-2,653	-2,653	-0,019
	313	-1,27336	3,369			



Şekil 4.7. 1. dereceden hız sabitine karşılık (ln[k₁]) sıcaklık (1/T) grafiği.

Çizelge 4.4.'deki termodinamik parametreler bu grafikten elde edilmiştir



Şekil 4.8. Yalancı 1. dereceden hız sabitine karşılık ($\ln[k_1]$) sıcaklık ($1/T$) grafiği.

Çizelge 4.4.'deki termodinamik parametreler bu grafikten elde edilmiştir

5. SONUÇ

İleri oksidasyon sistemleri son zamanlarda renk gideriminde kullanılan sistemlerden biridir. Bu çalışmamızda ileri oksidasyon sistemlerinden UV/H₂O₂ (UV/Hidrojen peroksit) sistemi ile, klasik arıtma sistemlerine dirençli olan antrakinon boyalardan Reaktif Mavi 181 boyasının renk giderimi hedeflenmiştir. İlk olarak en uygun H₂O₂ dozunun bulunması amaçlanmıştır. Bu kapsamda 100, 200,300, 400,500,1000, 2000 ve 4000 mg/L hidrojen peroksit dozları kullanılmıştır. 10. (%80),15. (%95) ve 20. (%99) dakikalardaki verimlere bakıldığında optimum Hidrojen peroksit dozu 500 mg/L olarak görülmektedir. Aynı verim (%99) yaklaşık olarak daha fazla derişimlerdeki 1000, 2000 ve 4000 mg/L hidrojen peroksit dozlarında da görülmektedir. Fakat maliyet açısından düşünüldüğünde aynı verimle daha az hidrojen peroksit dozu kullanılarak yapılabilecek olan doz seçilmiştir.

Daha sonra en uygun pH değerinin bulunması hedeflenmiştir. Bu bağlamda 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 pH değerleri çalışılmıştır. Boyanın kendi pH'ı 7,14'tür. Boyanın pH değerleri değiştirilerek, uygun hidrojen peroksit dozu olan 500 mg/L doz kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon zamanı boyunca pH 3'te en iyi giderimin olduğu görülmektedir. pH 3'te sağlanan giderim ise % 100'dür. pH çalışmasında bazik koşullar çalışılmamıştır. Çünkü yüksek pH'da hidrojen peroksit ve hidroksil radikalleri çok hızlı bir şekilde bozunmaktadır. Düşük pH'larda radikaller hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Yine hidrojen peroksit ve radikaller aktivasyonlarını kaybettikleri ve kararsız hale için yüksek pH değerlerinde çalışılmamıştır.

Diğer bir aşama ise farklı derişimlerdeki boyar maddenin gideriminin belirlenmesidir. RM181 boyasının derişimleri 50-250 mg/L arasında seçilmiştir. 50,100,150,200 ve 250 mg/L arasındaki RM181 boyasının sulu çözeltisinin 20 dakikadaki bozunması sonucu olan giderim verimleri % 100, 100, 98, 76 ve 65'tir. Bu sonuçlara bakıldığında yüksek boya derişimlerinde giderim etkinliği azalmaktadır. Başlangıç boya derişimi arttığında, fotooksidasyon verimliliği azalmaktadır. Yüksek derişimlerde çözeltinin içine giren fotonların girinimi (penetrasyonu) azalmaktadır, bu yüzden iç filtre etkisi azalmaktadır. Dolayısıyla çözelti UV ışınımına dahada fazla geçirmez olmaya başlamaktadır. Buda giderim verimini daha az verimli hale getirmektedir. 150, 200 ve 250 mg/L derişimlerdeki RM 181 boyasının fotooksidasyon süresi arttığında, 25 dakikalık sürede % 99, 92 ve 75 giderim verimi olmaktadır. Süre 30. dakikaya geldiğinde 200 ve 250

mg/L olan boya derişimi % 97 ve 86 ya çıkmaktadır. 35. dakikaya bakıldığında 250 mg/L olan boya derişimi % 95 e ve bu verim 40. dakikada % 98 olmaktadır.

Diğer yapılan çalışma ise renksizleştirme kinetiklerinin incelenmesidir. Elde edilen veriler 1. dereceden kinetik, yalancı 1. Dereceden kinetik 2. Dereceden kinetik ve yalancı 2. Dereceden kinetik için regresyon çizilmiştir. Birinci dereceden ve yalancı birinci dereceden kinetik modeller, 2. Dereceden ve yalancı 2. Dereceden modellere göre daha iyi R² değerleri sağlamaktadır. 1. dereceden kinetik ile yalancı 1. Dereceden kinetik arasında bir kıyaslama yapacak olursak yalancı 1. Dereceden kinetik verilerine bakıldığında daha iyi R² değeri sağladığı görülmektedir.

RM181 boyasının renksizleştirilmesinde birinci dereceden hız sabitleri (k₁), 293,303 ve 313 K sıcaklık değerleri için 0,354 , 0,316 ve 0,266 A-1 dak-1 dir. RM181 boyasının renksizleştirilmesinde yalancı birinci dereceden hız sabitleri (k₁), 293,303 ve 313 K sıcaklık değerleri için 0,292 , 0,275 ve 0,273 A-1 dak-1 dir. Aynı zamanda sıcaklık, yarılanma sürelerinde etkilemektedir. Birinci dereceden ve yalancı birinci dereceden kinetikler için sıcaklığın artması ile birlikte hız sabitlerinde azalma ve buna ilaveten yarılanma sürelerinde artmış olduğu gözlemlenmiştir.

Termodinamik hesaplamaların sonuçlarına bakıldığında ΔH değerleri, 1. dereceden ve yalancı 1. dereceden kinetiklerde negatif değerde olduğu görülmektedir. Bu yüzden UV/H₂O₂ oksidasyon sistemi ekzotermik (ısı veren) dir.

İleri oksidasyon sistemlerinden olan UV/H₂O₂ prosesi alternatif arıtım yöntemlerinden biri olabilmektedir. Ülkemizde genellikle aerobik ve anaerobik arıtım sistemleri ya ardışık ya da tekli olarak kullanılmaktadır. İki prosesinde yatırım maliyeti işleme alınması bakımı gibi zorluklar vardır. Fakat UV/H₂O₂ sistemini bir ön arıtım şeklinde kullanılması uygun görülebilir. Boyar maddeler ve boyar madde içeren atıksular renkli sular olmaktadır. Yapılarındaki renklerden dolayı mikroorganizmaların faaliyetlerini durdurmakta hatta toksik etki yapıp mikroorganizmaların işlevlerinin tamamen bitirebilmektedir. Dolayısıyla anaerobik sistemlerden önce UV/H₂O₂ sisteminin konulması durumunda renk giderimi yüksek verimlilikle sağlanacaktır. Bu yüzden bu sistemden sonra gelen anaerobik sistemdeki mikroorganizmaların inhibe etmez duruma getirmeyecek, uygun şekilde arıtım sağlanabilecektir. Diğer açıdan bakıldığında arıtım sistemlerinde boyar madde içeren atıksuların tam olarak minerilizasyonu sağlansa bile bu sistemlerin sonuna UV/H₂O₂ sistemi konularak dezenfeksiyon işlevidir

sağlanabilecektir. Son olarak ileri oksidasyon sistemlerinden olan UV/H₂O₂ prosesi boyar maddelerin ve boyar madde içeren atıksuların arıtılmasında ön arıtım ve ileri arıtım şeklinde kullanılabileceğinden dolayı etkin yöntemlerden biri olduğu söylenebilecektir.

KAYNAKLAR

- Aleboyeh A, Aleboyeh H, Moussa Y., 2003. Decolorisation of Acid Blue 74 by ultraviolet/ H₂O₂. Environmental Chemical Letters; 1:161-164.
- Aleboyeh A, Moussa Y, Aleboyeh H., 2005. The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. Dyes and Pigments; 66:129-131.
- Aleboyeh, A., Aleboyeh, H., Moussa, Y., 2003. "Critical" Effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Oxidative Decolorization of Dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, Dyes and Pigments 57 67-75.
- Assadi A, Eslami A., 2010. Comparison of phenol photodegradation by UV/H₂O₂ and photo-fenton processes. Environmental Engineering Management Journal; 9: 807-812.
- Azam A, Hamid A., 2006. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Orange 7 by UV/H₂O₂ process. Journal of Hazardous Materials; B133: 167-171.
- Birgöl, A., 2006. Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Daneshvar, N., Behnajady, M.A., Mohammadi, M.K.A., Dorraji, M.S.S., 2008. UV/H₂O₂ Treatment of Rhodamine B in Aqueous Solution: Influence of Operational Parameters and Kinetic Modeling, Desalination 230: 16-26.
- Demirci, C., 2007. Pamuklu tekstil endüstrisindeki atıksularındaki rengin foto-fenton prosesi ile giderimi, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- El-Dein A M, Libra J A, Wiesmann U., 2001. Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light. Water Science Technology; 44: 295-301.
- Eren, Z., 2002. Tekstil boyar maddesi içeren sulu ortamda renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Erkurt, H., 2006. Tekstil endüstrisi boyar maddelerinden levafix brilliant blue eb ve cibacron blue cr'nin aktif ve inaktif Aspergillus oryzae'ye adsorpsiyonunun araştırılması, Doktora tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin
- Fanchiang J, Tseng D., 2009. Degradation of anthraquinone dye C:I: Reactive Blue 19in aqueous solution by ozonation. Chemosphere; 77: 214-221.
- Fernandez, C., Larrechi M., S., Callao M., P., 2010. An Analytical Overview of Processes for Removing Organic Dyes From Wastewater Effluents, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 10

- Ghodbane, H., Hamdaoui, O., 2010. Decolorization of Antraquinonic Dye, C.I. Acid Blue 25, in Aqueous Solution by Direct UV Irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) Processes, Chemical Engineering Journal 160: 226-231
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y, Mckay G., 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review: Separation Purification Method; 29: 189-232.
- Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F., 1995. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. Water Research; 29: 1327-1332
- Huang M., Xu C., Wu Z., Huang Y., Lin J, Wu J., 2008. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. Dyes and Pigments; 77: 327-334.
- Karataş, M., 2008. Tekstil boyalı atıksuların biyolojik arıtımı, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Kasiri, M.B., Khataee A.R., 2011. Photooxidative Decolorization of Two Organic Dyes with Different Chemical Structures by UV/H₂O₂ Process: Experimental Design, Desalination; 270: 151-159.
- Koban, B., 2006. Tekstil endüstrisinde kullanılan yüzey aktif maddelerin H₂O₂/UV-C prosesi ile kimyasal ve biyolojik arıtılabilirliği, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Kurbanova, R. , Mirzaoglu, R. , Ahmedova, G. , Seker, R. , Özcan, E., 1998."Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi",Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, 263.
- Kuruloğlu, H. E., 2006. Aspergillus oryzae ile procion blau boyar maddesinin renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin
- Lucas, M. S., Peres, J. S., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments; 71: 236-244.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Dyes and Pigments; 69: 210-223.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials ; B98: 33-50.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. Water Research; 43: 339-344.
- Qiao, R. P., Li, N., Qi, X. H., Wang, Q. S., Zhuang, Y. Y., 2005. Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide. Toxicon; 45: 745-752.

- Schrank, S.G., Santos, J.N.R., Souza, D.S., Souza, E.E.S., 2007. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. *Journal Photochemical and Photobiology A*; 186: 125-129.
- Shu, H. Y., Chang, M. C., 2005. Decolorization and Mineralization of a Phthalocyanine Dye C.I. Direct Blue 199 Using UV/H₂O₂ Process, *Journal of Hazardous Materials B*125: 96-101
- Sun, J. H., Sun, S. P., Wang, G. L., Qiao, L. P., 2007. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*; 74: 647-652.
- Sun, S. P., Li, C. J., Sun, J. H., Shi, S. H., Fan, M. H., Zhou, Q. 2009. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*; 161: 1052–1057.
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., Singh V., 2006. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*; 68: 53-60.
- URL-1 <http://ersacolor.freesevers.com/tarih.htm> 03.05.2011
- Van der Zee, F.P., 2002. Anaerobic azo dye reduction. Doctoral Thesis, Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, 142 pages.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine BAŞTÜRK

Doğum Yılı : 1986

Eğitim Bilgileri

Lisans : Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü; 2009

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği ABD; 2012

Doktora :

İletişim Bilgileri

Adres : Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü, 68100
Merkez Kampüs /Aksaray

Telefon : 0 382 288 2314

E-posta : eminebasturk@hotmail.com