

**T.C.**

**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ**

**MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ**

**BOYAR MADDELERİN**

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE**

**GİDERİMİ**

**LİSANS BİTİRME TEZİ**

**YUNUS EMRE GÜLEÇ**

**ARALIK 2019**

**DÜZCE**

**ÖZET**

Boyar maddelerin insan ve çevre sağlığına olan zararları bilinmektedir. Boyar maddelerin su kirliliği üzerine etkileri incelenmiştir. Atık su arıtımında çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmada boyar maddelerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımları incelenmiştir. Bu yöntemlerden biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtım yapılabilen arıtım prosesleri incelenmiş ve arıtım yöntemlerinin hangilerinin daha stabil olduğu ve çevreye olan etkileri incelenmiştir.

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

ÖZET **I**

İÇİNDEKİLER **II**

ŞEKİLLER DİZİNİ **IV**

TABLOLAR DİZİNİ **V**

1.GİRİŞ1

2.KAYNAK TARAMASI 1

2.1 Boyar Madde1

2.1.1 Boyar Maddelerin Etkileri ve Ortaya Çıkardığı Sorunlar2

2.1.2 Su Kirliliği2

2.1.3 Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi3

2.1.4 Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri4

2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri5

2.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 5

2.2.2 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması6

2.2.3 Anorganik Pigmentler15

2.3 Genel Sınıflandırma15

2.3.1 Tabii Organik Boyalar15

2.3.2 Suni Organik Boyalar17

2.4 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma 18

3.BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER20

3.1 Biyolojik Arıtma İle Giderim20

3.1.1 Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtma Yöntemleri21

3.1.2 Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri22

3.2 Fiziksel Arıtma İle Giderim22

3.3 Kimyasal Arıtma İle Renk Giderimi 23

3.3.1 Oksidatif Prosesler 23

3.3.2 İyon Değişim Yöntemi 24

3.3.3 Fotokatalitik Metot 24

3.3.4 Membran Filtrasyonu 24

3.3.5 Flotasyon Yöntemi İle Renk Giderimi 25

3.3.6 Kimyasal Koogülasyon Yöntemiyle Giderim 25

3.3.7 Elektrokimyasal Metotlarla Renk Giderimi 26

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

**Şekil No:**

1: C.I. Asit Kırmızı 138. (suda çözünebilen aynı zamanda direkt boya sınıfında yer

alan bir boyar maddedir).

2: C.I. Mordant siyah 9 (Suda çözünebilen bir boya olup aynı zamanda hem direkt

boyalar hemde mordan boyalar sınıfında yer alan bir boyadır)

3: C.I. Dispers siyah 9. (aynı zamanda dispers boyalar sınıfında yer alan bir boyadır)

4: Antrakinon (Antrakenyon veya dioksoantrasen olarak da adlandırılan antrakinon,

formül C'ye sahip aromatik bir organik bileşiktir.)

5: C.I. Dispers viyole 1 (Aynı zamanda dispers boyalar sınıfında yer alır)

6: C.I. Asit mavi 25. (Aynı zamanda hem direkt boyalar hem asidik boyalar sınıfında

yer alır).

7: Morindo, Alizrin, Karminik ve Kermisik Formülü

8: İndigo çekirdek yapısı.

9: Tirian pembe

10: İndigo karmin (İndigo karmin ya da 5,5' indigosülfonik asit sodyum tuzu,

kimyevi formülü C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂ olan bir pH belirtecidir.)

11: C.I. Bazik yeşil 4

12: C.I. Bazik yeşil 9

13: β-Karoten

14: Likopen

15: 2,4-Dinitro- difenilamin, (Barut gibi patlayıcı maddeler içinde stabilizatör olarak

kullanılan bu madde aynı zamanda boyar madde sınıfından olup C.I. Dispers

Sarı 1 olarakta tanınmaktadır.)

16: Flatosiyanin Boya Formülü

17: C.I. Pigment mavi 15

18: Asit mavi 1586 C.I. 14880

19: C.I. Pigment sarı 1.

**TABLOLAR DİZİNİ**

**Tablo No:**

* 1. Su Kirliliği Yönetmeliği‟ne Göre Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj

Standartları (2 saatlik Kompozit)

5.1: Kağıt endüstrisi atıksularını arıtan ardışık biyolojik proseslerin karşılaştırılması.

**1.GİRİŞ**

Hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve plansız kentsel büyüme nedeniyle temel yaşam ihtiyacını karşılayan doğal kaynaklar yenilenemeyecek kadar azalmakta ve çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan birisi de su kirliliği olup, çevre sorunlarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Birçok endüstri dalı suya büyük ihtiyaç duymaktadır. Fabrikasyon, yıkama, buharlaştırma, kurutma ve enerji üretimi gibi alanlarda çok miktarlarda su kullanılmaktadır. Bu sular, kullanıldıkları endüstriye göre değişim göstermekle birlikte, çok çeşitli maddeler içerebilmektedir.

Endüstriyel atık suların akarsu, göller, deniz veya diğer alıcı ortamlara verilmeden önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları, ayrıca atık su yönetmeliklerine göre toksik maddeler ve inhibitörlerden belli oranlarda giderilmesi gerekmektedir. Aksi halde deşarj edildikleri ortamlarda suyun oksijenini tüketmekte ve içerdiği maddeler nedeniyle akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadırlar. Endüstriyel atık sularda bulunan yüksek oranlardaki organik maddelerden birisi de boyar maddelerdir.

**2.KAYNAK TARAMASI**

**2.1 Boyar Madde**

 Tekstil boyamada kullanılan renk verici maddeler. Eski çağlarda kumaş boyaması, hayvan ve bitkilerde bulunan boyalar kullanılarak gerçekleştirilirdi. En eski boya olan çivit mavisi Hindistan ve Java'da bulunan çivit fidanından (indigafera) ve Avrupa'da çivit otundan elde edilmekteydi. Kök boyası ise Anadolu'da bitki köklerinden, sumak ağacından, arı ve böceklerden elde edilmekteydi. Bu tür tabii boyalar kumaşlara anorganik maddeler yardımıyla uygulanırdı.

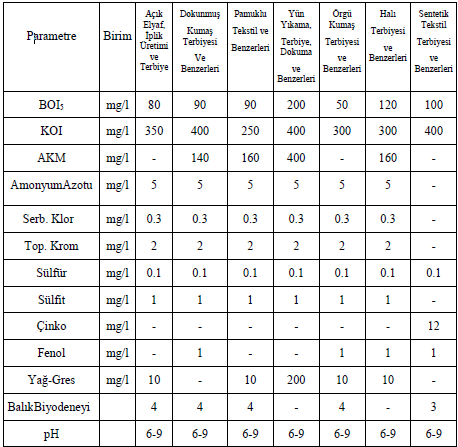
**Sentetik boyalar:** Sentetik boyaların gelişmesiyle tabii olanlar ikinci plana düşmüştür. Bu tür boyalar daha geniş bir renk çeşidi verirken kalitenin de artmasına sebep olmuşlardır. 1771'de Noulfe, Indigodan nitrik asidin yardımıyla pikrik asidi elde etmiş ve sonucunun ipek ve yünlü kumaş üzerine sarı mürekkep etkisi yaptığını belirlemiştir. Her ne kadar buna tam bir sentetik boya denilemezse de, bu yönde ilk adımı teşkil etmektedir. İlk sentetik boya, 19. yüzyılın sonlarına kadar ortaya çıkmamıştır. 1856'da leylak rengi, Sir William Henry Perkin tarafından keşfedilmiştir. Hemen takip eden senede, bu boyanın ticari imalatı başlamış ve boya sanayiinin temel taşını teşkil etmiştir. Bunu pek çok teknik keşifler takip etmiş ve suni boyaların gelişmesi hız kazanmıştır. Bunlar arasında 1859'da Verguin'in morumsu kırmızı boya, 1858'de Peter'in Griess Diazonium tuzları bulunmaktadır. Son olay 1864'te diazonun diğer bağlanma reaksiyonlarına yol açmıştır. İlk kahverengi sülfür boya 1873'te Croissant ve Bretonnierre; metilen mavisi 1876'da Heinrick Caro; sentetik çivit 1880'de Adolf Von Baeyer; ilk petrol boyaları 1880'de Read Hilliday and Sons Ltd. tarafından keşfedilmiştir. Rene Bohn 1901'de mavi çivite rakip bir sentetik indigo boya bulurken, A. G. Dandridge 1928'de koyu mavi ve yeşil metal sentetik boyaları geliştirmiştir.

**2.1.1 Boyar Maddelerin Etkileri ve Ortaya Çıkardığı Sorunlar**

Yüksek oranda organik madde içeren sektörlerden birisi de tekstil endüstrisidir. Bu sektörde 10.000 civarında farklı boya ve pigment kullanılmaktadır. Dünyada her yıl 7x105 tonun üzerinde boya üretilmektedir. Bunlar, yüksek oranda renk, organik madde ve sağlık açısında tehlikeli maddeler içerdiği için çevre açısından ciddi problemlere sebep olmaktadır. Bu kirliliklerden birisi de su kirliliğidir.[15]

**2.1.2 Su Kirliliği**

Su kirliliği; suların aktığı ortamlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak doğal niteliğini ve görünümünü bozması olarak tarif edilebilir. Meydana geliş şekline göre fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere başlıca üç sınıfa ayrılmaktadır. Fiziksel kökenli kirlilik; suyun rengi, bulanıklılığı ve sıcaklığı gibi özelliklerinin bozulmasından kaynaklanan kirliliktir. Kimyasal kirlilik; sularda organik ve inorganik maddelerin bulunmasından kaynaklanan kirliliktir. En çok karşılaşılan tipi ise deterjanlar, proteinler, yağlar, gıda maddeleri ve karbonhidratlar nedeniyle oluşan organik kirliliktir. Flor, klor, sülfat ve fosfat gibi iyonlar da inorganik kirliliğe neden olmaktadırlar. Biyolojik kirlilik ise sularda patojenik bakteri, mantar ve alglerden kaynaklanan kirlilik tipidir. Diğer bir ifadeyle, suların tifo, kolera ve dizanteri gibi hastalıklar yapan mikroorganizmalarla kirlenmesidir.



**Tablo 1.1** Su Kirliliği Yönetmeliği‟ne Göre Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (2 saatlik Kompozit)

Su kirliliğine sebep olan yabancı maddeler boyutlarına göre; askıda olanlar, kolloidal olanlar ve çözünenler olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir. Askıda olan maddelerin çapları 1μm’den daha büyüktür. Genellikle çeşitli filtreler kullanılarak giderilebilmektedir. Bunlar aynı zamanda güneş ışığı absorbe edebilmektedirler. Bu nedenle ışık alt su katmanlarına ulaşmamakta ve böylece suda yaşayan bitkiler fotosentez yapamamaktadır. Kolloidal ve çözünmüş özellikteki maddelerin çöktürülmesi ve filtrasyonu mümkün olmamaktadır. Bu durumda kimyasal işlemlerle bu maddelerin ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir.[15]

**2.1.3 Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi**

Yeryüzündeki kirlilik unsurları içinde insan sağlığını büyük boyutta tehdit eden ana unsurlar, su kirliliğine ilişkin olanlarıdır. Dünya Sağlık Örgütünün verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan tüm hastalıkların %80’i içme suyundan kaynaklanmaktadır.

İnsan sağlığının su kirliliğinden etkilenme sebepleri önem derecesine göre;

mikroorganizmalar, parazitler ve toksik maddelerdir. Bu nedenlerin ilk ikisi daha çokbulaşıcı veya mikrobik hastalık nedeni olan unsurlardır. Ancak toksik maddeler de canlılarda hastalık nedeni olabilir.

İçme sularındaki patojen olan unsurların dışında bazı iyonik maddelerin de insan sağlığı üzerinde önemli ölçüde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Sularda bulunan iyonların türlerine ve miktarlarına bağlı olarak insan sağlığı üzerindeki etkileri değişmektedir. Ağır metallerin ve eser elementlerin içme sularındaki miktarları önemli seviyelere ulaşabilmekte ve bazı hallerde insan yaşamını tehdit edebilmektedir. Ayrıca, sularda bulunan kimyasal maddeler, insanlarda fizyolojik, akut ya da kronik hastalıklara da neden olabilmektedir.[15]

**2.1.4 Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri**

Günümüzde boyaların zehirli özelliklere sahip olduğu, bazı boyaların çalışma ortamında önceden belirlenen miktarlarda tutulması gerekliliği, az miktarda fakat uzun süreli olarak bulunduklarında kronik etkilerinin göz önünde tutulması zorunluluğu boya ile çalışan işçiler üzerinde araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, boyaların metobolizmalar üzerinde kansorejenik etkileri olduğu tespit edilmiştir. Boyar maddelerin içerdiği kanserojen maddelerin ise nitro bileşikleri, polisiklik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşikler olduğu ispatlanmıştır. Boyalar özellikle mesane kanserine yol açmaktadırlar ve direkt olarak temas edilmesi halinde cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşturabilmektedirler. Solunmalarının ve gözle temaslarının tehlikeli olduğu özellikle alkali boyaların göz kayıplarına dahi neden olabileceği belirtilmiştir. Boyalar ayrıca yapılarındaki bileşenlere göre de tehlike oluşturmaktadırlar. Örneğin, kurşun içeren boyalarla uzun süreli temas halinde kalmak kurşun zehirlenmelerine neden olmaktadır.

Boyaların genellikle zehirlilik özelliği, deşarj edildiği alıcı su ortamlarındaki canlılar için de tehlike yaratmaktadır. Boyaların pek çoğu su canlıları üzerinde özellikle balıklar için öldürücü etkiye sahip değildir. Bununla birlikte alıcı su kaynağının yeterince yüksek seyrelme faktörüne sahip olmaması durumunda gerek zehirlilik özelliği gerek güneş ışınlarını absorplaması gerekse fotosentezin yavaşlamasına bağlı olarak çözünmüş oksijen miktarını azaltarak hem yaşamı tehdit etmekte hem de ekolojik dengeyi bozmaktadır. Ayrıca boyar maddeler estetik yönden de çevre kirliliğine neden olurlar. Özellikle insanların toplu olarak yaşadığı bölgelerde ve piknik yerlerinde bu tür kirlilik çevre insanı için büyük önem

taşımaktadır.

Boya atık sularından kaynaklanan başlıca problem, boyama prosesi esnasında arta kalan boyaların neden olduğu renktir. Bu renk, akarsuların rengini ve boyaların konsantrasyonunu dereceli olarak artırır ve ışık geçirgenliğini azaltır. Boyalar güneş ışınını absorblarlar ve fotosentetik aktiviteyi azaltırlar. Akarsuların deşarj edildiği yerdeki bitkilerin yok olmasına neden olurlar ve sonuçta akarsuların ekosistemini ciddi bir şekilde etkilerler. Atık sular halk sağlığını ve çevreyi büyük ölçüde etkilediği için arıtılması zorunlu hale gelmiştir. Boyama atık suyunun arıtılması için kimyasal koagülasyon metodu uygulandığında, yüksek konsantrasyonda kimyasal madde ilavesinden dolayı sekonder bir kirlilik meydana gelmektedir.[15]

**2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri**

**2.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması** [1]

Boyar madde denice ilk akla gelen ışık absorpsiyonu çok çok yüksek olan maddelerdir. Gerçektende boyar madde olarak tanımlanan maddelerin molar absorpsiyon katsayıları oldukça yüksektir. Görünür ışıklara karşı genelde 20000 dm3.mol-1.cm-1 değerinden yüksek bir ε değerine sahiptirler. Bu sebepten dolayı tekstilde kumaşları boyamak veya baskı boya yapabilmek için çok az miktarda boyar madde birim kumaş için yeterlidir.

KMnO4 ,potasyum permanganat koyu viyole renkli bir maddedir, ε değeri 2000 dm3.mol-1.cm-1 cıvarında olmasına rağmen boyar madde sınıfından değildir.

Boyar maddelerin insanlık tarihi boyunca kullanımları ilk konularda tartışılmıştır, yapay ilk boyar madde 1886 yılında sir William Perkin tarafından tesadüfen keşfedilmiş olan ve o yıllarda Mauwein adı verilen boyadır. Bu tarihten sonra onlarca boyar madde sentezlenmiş ve 1925 yılından beri colour Index’te yer almaktadırlar.

Boyar maddelerin sınıflandırılması iki farklı bakış açısıyla yapılabilir. Bu bakış açılarından birincisi boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması,

İkincisi ise boyar maddelerin tekstildeki uygulama şekillerine göre sınıflandırılmasıdır.

**2.2.2 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması** [1]

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler ,

1- Azo boyar maddeleri,

2- Antrakinon boyar maddeleri,

3- İndigo boyar maddeleri,

4-Azomethin boyar maddeleri,

5- Trifenil metan boyar maddeleri,

6- Poliolefin boyar maddeleri,

7- Nitro boyar maddeleri,

8- Ftalosiyanin boyar maddeler,

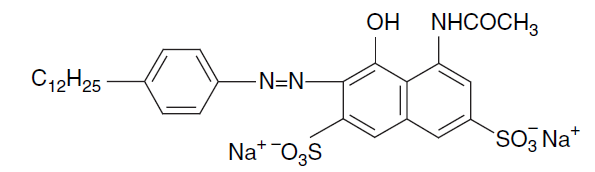
9- Mordan boyar maddeleri,

10- Pigmentler ,

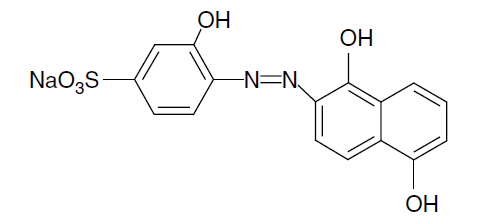
Olmak üzere 10 sınıfa ayrılabilir. Bu sınıflama bakış açısına göre biraz değişebilir, ancak bu sınıflamaya temel olan nokta boyar maddeye absorpsiyon özelliği kazandıran kromofor gruptur. Yukarıdaki sınıflama kromofor gruplara göre yapılmıştır.

**1- Azo Boyar Maddeleri:** Yapısında kromofor grup olarak azo grubu bulunduran boyar maddelerdir. Azo grubu -N=N- grubu olup en yüksek molar absorpsiyon değerlerine sahip olan kromofor gruptur. Diazolama tepkimesi ve onu takiben katılma tepkimesi adını verdiğimiz iki ardışık tepkime sonucu azo boyaları hazırlanır. Uygulama şekline göre boyaların sınıflandırılmasında azo boyaları pek çok sınıf içinde yer alır. Azo boyaları boya sınıfları içinde sayıca ençok boya çeşidine sahip olan sınıftır.

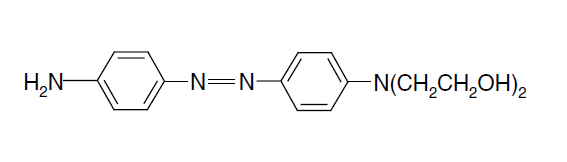
Azo boyalarına örnekler:



**Şekil 1.** C.I. Asit Kırmızı 138. (suda çözünebilen aynı zamanda direkt boya sınıfında yer alan bir boyar maddedir).



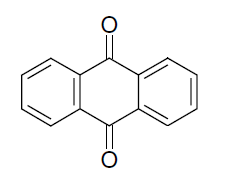
**Şekil 2.** C.I. Mordant siyah 9 (Suda çözünebilen bir boya olup aynı zamanda hem direkt boyalar hemde mordan boyalar sınıfında yer alan bir boyadır)



**Şekil 3.** C.I. Dispers siyah 9. (aynı zamanda dispers boyalar sınıfında yer alan bir boyadır)

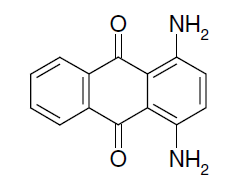
**2- Antrakinon boyar maddeleri:** Molekülün temel çekirdeği antrakinon yapısında olan boyar maddelerdir.

Antrakinon, antrasen halkasının yükseltgenmiş halidir, doğada antrakinon boyar maddelerine çok sayıda örnek vardır.

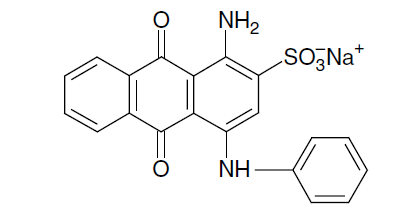


**Şekil 4.** Antrakinon

Antrakinon boyar maddelerine örnekler:



**Şekil 5.** C.I. Dispers viyole 1 (Aynı zamanda dispers boyalar sınıfında yer alır)



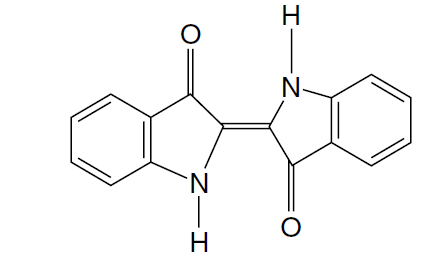
**Şekil 6.** C.I. Asit mavi 25. (Aynı zamanda hem direkt boyalar hem asidik boyalar sınıfında yer alır).

|  |  |
| --- | --- |
| Morindon | Alizrin |
| Karminik asit | Kermisik asit |

**Şekil 7.** Morindo, Alizrin, Karminik ve Kermisik Formülü

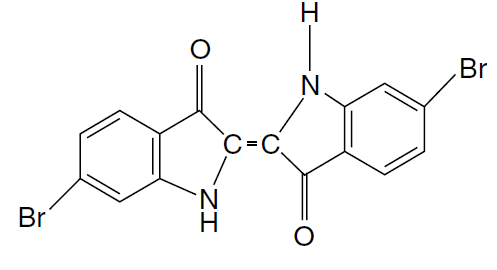
Doğadan elde edilen antrakinon sınıfı boyar maddeler, Morindon ve alizarin bitkilerden ve bitki köklerinden, Karminik asit ve kermisik asit böceklerden elde edilmektedir.

**3- İndigo Boyar Maddeleri:** Köken olarak bu maddelerde bitkisel kökenlidir. Hatta antrakinon boyaları içinden doğal olanlara halk arasında kök boyaları adı verilir, indigo türü boyalarda kök boyaları arasında sayılabilir ama kimyasal yapı olarak antrakinondan farklıdırlar. İndigo anavatanı Hindistan olan indigo tinctoria adlı bitkiden elde edilen bir boyadır.

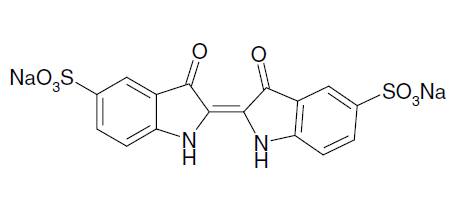


**Şekil 8.** İndigo çekirdek yapısı.

İndigoid boyalara örnekler



**Şekil 9.** Tirian pembe

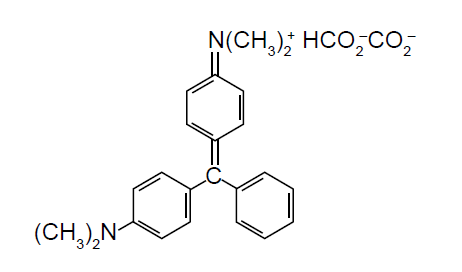


**Şekil 10.** İndigo karmin

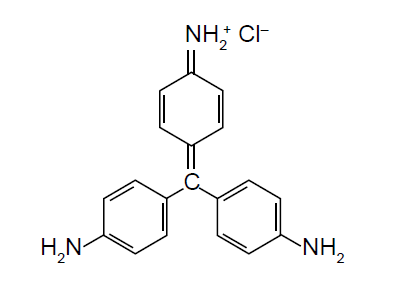
**4- Azometin Boyar maddeleri:** Bu boyar maddeler diğerlerine göre daha az kullanılırlar, yapılarında azometin C=N- kromofor grubu bulunduran boyar maddelerdir.

**5-Trifenilmetan Boyar Maddeleri:** Trifenil metan çok kolay yükseltgenebilen bir maddedir, yükseltgendiğinde yapısındaki fenil halkalarına bağlı gruplara göre farklı renkler alabilir. Bu gruptaki boyar maddelerin çoğu iyonik yapılı olduklarından suda çözünebilirler ve uygulama şekillerine göre direkt boyalar sınıfında yer alabilirler.

Trifenil metan boyalarına örnekler:



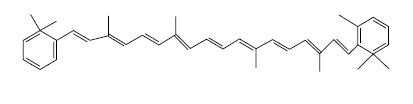
**Şekil 11.** C.I. Bazik yeşil 4

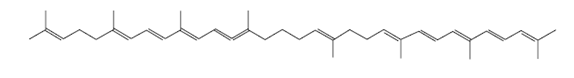


**Şekil 12.** C.I. Bazik yeşil 9

**6- Poliolefin Boyar Maddeleri:**

Yapısında konjuge dien sistem adını verdiğimiz bir sırada çok sayıda ikili bağ bulunduran moleküllerdir. Doğada çok fazladırlar, bir çok meyvaya rengini veren boyar maddelerdir. Konjuge dien yapı, ikili bağ ve tekli bağların birbirlerini ardışık sıra ile takip ettikleri yapıya denir. Havuca rengini veren karotenler, domatese rengini veren likopen bu sınıf boyar maddelerdir.

 **Şekil 13.** β-Karoten



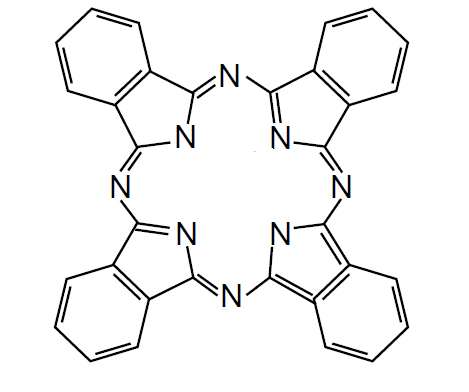
**Şekil 14.** Likopen

**7- Nitro boyar maddeleri:** Yapısında nitro grubu bulunduran genellikle aromatik yapılı organik moleküllerdir. Nitro grubu azo grubu gibi çok yüksek molar absorplama katsayısı özelliği kazandıran bir kromofor değildir ancak yinede kromofor gruplar arasında sayılır.



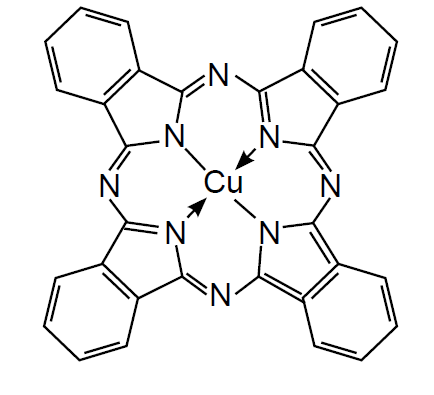
**Şekil 15.** 2,4-Dinitro- difenilamin, Barut gibi patlayıcı maddeler içinde stabilizatör olarak kullanılan bu madde aynı zamanda boyar madde sınıfından olup C.I. Dispers Sarı 1 olarakta tanınmaktadır.

**8-Ftalosiyanin boyalar:** Ftalosiyanin halkasına çeşitli gruplar eklenmesiyle ve ftalosiyanin halkasının farklı metal iyonlarıyla kompleksleştirilmesinden elde edilen boyar madde sınıfıdır.



**Şekil 16.** Flatosiyanin Boya Formülü

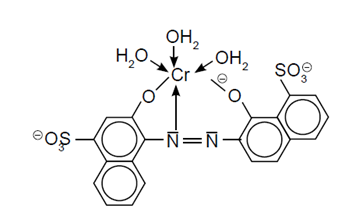
Ftalosiyanin halkası yukarıda belirtildiği gibidir. Bu halka izoindol halkalarından 4 tanesinin birleşmesinden meydana gelmiştir. Bu halkadaki karbonlara çeşitli oksokrom gruplar bağlansa veya ftalosiyanin halkası bir metal iyonu ile kompleks yapsa molar absorplama katsayısı çok yüksek kompleksler meydana gelir. Aşağıda Cu(II) iyonu ile kompleks yapmış bir ftalosiyanin halkası görülüyor, bu madde aynı zamanda pigemnt boyalar sınıfında da yer alabilmektedir.



**Şekil 17.** C.I. Pigment mavi 15

**9- Mordan Boyaları:** Koordinasyon bileşiklerinin oluşturduğu boyalardır. Azo boyaları dahil olmak üzere bir çok boyar madde üzerinde bulunan azot(N), oksijen (O) gibi atomlar üzerinde bulunan elektron yoğunluklarını çözelti ortamında metal iyonlarıyla paylaşabilir ve bu şekilde meydana gelen birlikteliğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Boyar maddelerin kompleksleride renklidir. Koordinasyon bileşiklerinde oksijen azot gibi atomlar taşıyan elektron sunucu moleküllere ligand, metal iyonlarınada Merkez iyonu adı verilir. Kısaca mordan boyaları Ligandların boyar madde olduğu koordinasyon bileşikleri olarak tanımlanabilir.

Mordan boyalarına örnek:



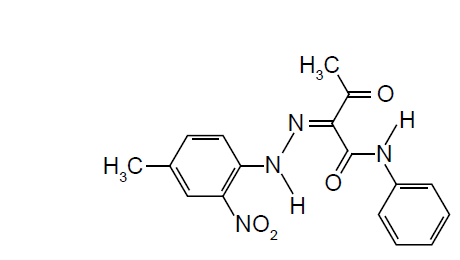
**Şekil 18.** Asit mavi 1586 C.I. 14880

Dikkat edilirse organik madde bir azo boyar maddesidir, SO3- grubu taşıdığı için suda çözünebilir dolayısıyla direkt boyalar sınıfındada yer alır ancak yukarıda olduğu gibi sulu çözeltide Cr(III) iyonlarıyla koordinasyon bileşiği yaptığında mevcut rengi değişir, molar absorplama katsayısıda değişir.

**10- Pigmentler :**

Pigemntler herhangi bir çözücü içinde çözünmeyen opak yani ışık geçirmeyen ancak kendileri renkli olan maddelerdir. Işık geçirmedikleri için tekstilde bu maddeler ile boyama yaparken oigmenti yani boyar maddeyi kumaşa yapıştırabilecek bir ara maddenin olması gerekir.

Pigmentlere çok sayıda örnek verilebilir. Pigmentler genelde hidrojen bağı yapabilecek ve bu yüzden kistal yapısı katı hal yapısı oldukça kararlı maddelerdir, kolay çözünmezler.



**Şekil 19.** C.I. Pigment sarı 1.

**2.2.3 Anorganik Pigmentler** [1]

Bir çok metal iyonunun oksitleri, hidroksitleri, sülfürleri, karbonatları, sülfatları renklidir. Bu maddeler boyar madde olarak kullanılabilirler. Genellikle oksit ve sülfat tuzları termal olarak çok dayanıklıdırlar bu yüzden dolayıda fayans ,çini , emaye malzemelerin yapımında renk maddesi olarak kullanılabilirler. Otomobil boyalarının bir çoğu anorganik pigmenttir. Zaten insanlık tarihi boyunca mağara resimlerinden 19. Yüzyıl sonlarına kadar badana, fresk, lahit boyaları, fayans , çini, ressam boyası yapımında kullanılan boyar maddeler anorganik pigmentlerdir.

Neolitik çağda sınırlı olan anorganik pigment sayısı günümüzde çok daha fazladır. Antik Mısırda minerallerden elde edilen bordo, mavi, sarı ve yeşil ağırlıklı pigmentlere günümüzde yenileri eklenmiştir.

Antik dönemlerde kullanılan malahit ve demir oksit, arsenik sülfür ağırlıklı pigmentlere bugün BaSO4, TiO2, CaSO4, Fe3O4, Pb3O4, BiVO4, CdS, NiO, CeS2 gibi yeni pigmentler kullanılmaya başlanmıştır. Otomobil boyalarında metallerin kendileri kullanıldığı gibi Ce2,5Pr0,8FeO6 , Ce2,5Pr0,8MoO6 gibi karışık oksitler kullanılmaktadır.

**2.3 GENEL SINIFLANDIRMA**

**2.3.1 Tabii Organik Boyalar**

Bitkiler ve hayvanlar aleminin organik boyaları yüz yıllardan beri kumaş boyacılığında kullanılmaktadır. Ancak 70 yıldan beri elde edilmeye başlanılan sentetik organik boyaların piyasaları tutması dolasıyla, tabii organik boyaların kullanılma nispetleri çok azalmıştır. Önemini hala biraz muhafaza eden, kampeş ağacı boyasıdır.

**Mavi boyalar**: İndigo, Çivit, Bitkisel Çivit: Tabii indigo, eski zamanlardan beri kullanılagelmiş olan bir kumaş boyasıdır. Eski Mısır mumyalarında indigo mavisi ile boyanmış sargılar bulunmuştur. Kaynağı doğu Hindistan’da Bengal ve Madras dolaylarındadır. Tropik bir bitki olan İdigofera tinctorianın, bilhassa yapraklarında %0,2-0,8 arasında olarak indikan halinde mevcuttur. İndikan, indoksil’in bir glükozid’idir.

**Kampeş ağacı**: Orta Amerika’da bulunur. Esmer kırmızı renktedir, sarımsak kokusundadır. Bu odunda, hematoksilin C16H14O6 vardır. Bu hidrokinon karakterinde renksiz bir maddedir. Kolaylıkla oksitlenerek, alkalilerde koyu  mavi kırmızı renkte eriyen hematein C6H12O6 cismini teşkil eder. Hematein alumin ile mavi menekşe, demir ve krom tuzları ile siyah çökelek verir. Boyacılıkta kampeş odununun ekstrede hematoksilin ile birlikte, az veya çok hemateyin bulunur. İpek, kürk boyamasında kullanılır.

**Kırmızı boyalar**: Kırmızı Ağaç, Brezilya odunu: Brezilya’da yetişen sezalpineye odunlarındandır. Bu odunlarda renksiz brezilin C16H14O5 maddesi vardır. Bu madde kimyaca hematoksiline çok benzer; alkalilerde kırmızı renkte erir, hava temasında brezileyin C6H12O5 halinde oksitlenir. Alumin ile mavimsi kırmızı, krom ile gri esmer bir lak teşkil eder.

**Yosun boyaları**: Akdeniz sahilleri ile kanarya adalarında yetişen Roccela tinctoria, Lecanora tartarea gibi yosunlarda boyar madde vardır. Bu yosunlarda bulunan eritrin asidi C20H22O10, bazlar ile muamelede ayrışarak eritrin asidi C20H22(OH)4, orsellinasit C6H2(CH3) (OH)2 COOH  ve orsin C6H3(CH3) (OH)2  cismini teşkil eder.

**Turnusol**: Aynı yosunlar, potasyum karbonat ve amonyak ile muamele edilerek havanın etkisine bırakıldıklarında turnusol boyasını meydana getirirler. Turnusol alkaliler ile mavi tuzlar teşkil eden kırmızı bir asittir. Kimyada indikatör olarak kullanılır.

**Persio**: İskoç yosunlarından elde edilen bir boyadır.

**Saflor**: Carthamus tinctoriusun kurutulmuş çiçek yapraklarıdır. Bileşiminde kartamin C21H22O11 bulunur; gül rengine boyar. Eskiden ipek boyamak için kullanılırdı. Işığa karşı hassastır.

**Alkanna**: Kırmızıya boyayan alkanini C17H18O5 ihtiva eder. Yağlarda erir, ışığa karşı sebatlıdır. Yağların,merhemlerin,mumların ve saçların boyanmasında çok kullanılır.

**Kırmızı Koşenil**: Eskiden pek değerli bir yün boyası olan koşenil hayvanlar aleminden elde edilen bir boyadır. Kırmızı bitkinin üzerinde yaşayan böceklerden çıkarılır. Boyama için toz haline getirilmiş böcekler kullanılır. Su ile kırmızı renkte bileşikler verir.

**Sarı boyalar**: Sarı Ağaç, Sarı Brezilya Odunu: Bileşiminde C15H10O7 maddesi bulunur. Alumin ile sarı renkli bir lak teşkil eder. Yünü sarıya boyamada kullanılır.

**Cebri(sarı nane):** Rhanus aleternus isimli bitkinin meyvesidir.

**Sarı meşe**: Kuzey Amerika’da bulunan Quercus Tinctoria meşesinin kabuklarıdır. Bileşiminde C21H22O12 vardır.

**Safran**: Krosin adı verilen boyayı ihtiva eder. Krosin Polyen sınıfından bir glükoziddir. Tereyağı, şeker, zerde gibi besin maddelerin boyanmasında kullanılır.

**Hind sarısı püre**: Doğu Hindistan’da bulunur. Işığa dayanıklı sarı ressam boyası olarak pek kıymetlidir.

**Klorofil, Yaprak Yeşili**: Klorofil a) C55H72O5N4Mg ile klorofil b) C55H70O6N4Mg dan teşekkül eder. Her ikisi de pirol türevlerindendir. Konservelerin, likörlerin ve yağların boyanmasında kullanılır.

**2.3.2 Suni Organik Boyalar**

Suni organik boyalara ‘katran boyaları’ adı da verilir. Suni organik boyaların tarihi Runge’nin 1834’de maden kömürü katranında fenol ve anilini keşfetmesi ile başlar. Suni boyalar bugün tamamen tabii boyaların yerine geçmişlerdir. Sentetik olarak elde edilen bu boyaların çoğunun ışığa karşı dayanıklılıkları ve yıkandıkları zaman renklerini atmamaları bakımından değerleri, tabii boyalarınkinden yüksektir. Böylece her yıl yeni yeni boyalar piyasaya çıkmakta ve mesela otuz yıl önce büyük önemi olan boyalar, bugün yerlerini daha iyi özellikte olanlara bırakmaktadır.

           Sentetik boyalar en fazla, elyaf boyamasında kullanılmaktadır. Türlü elyafa karşı özellikleri pek farklıdır.

Suni boyaları bu bakımdan başlıca altı sınıfa ayırmak mümkündür.

**1. Bazik boyalar**: Çoğu fuksin, metilen mavisi gibi boya bazlarının klorürleri, tuzlarıdır. Hayvani elyafı (yün,ipek) nötr veya hafif asetik asitli boyada doğrudan doğruya boyarlar, pamuğu boyamazlar. Bu boyalar ile pamuğun önce tanen (asit bileşik), katanol (kükürtlenmiş fenol) veya albumin ile muamele edilmesi lazımdır. Bunlar boyama sırasında, boya bazı ile suda erimeyen bir bileşik teşkil ederler.

**2. Asit boyalar**: Sülfo asitlerin, karbonasitlerin sodyumlu tuzlarıdır. Asitli boyalar asit banyoda hayvani elyafı boyarlar.

**3.Tuz boyalar**: Sülfon asitlerin sodyumlu tuzlarıdır. Nötür veya alkali tuzlar beraberinde pamuğu boyarlar.

**4.Küp boyalar**: Önce redüktörler ile (çinko tozu veya hidrosülfit) suda eriyen löyko bileşikleri haline getirildikten sonra boyayan maddelerdir. Böylece meydana gelen löyko bileşiği, havada oksitlenerek, elyaf üzerinde orijinal boya (indigo gibi)  yeniden teşekkül eder. Kükürtlü boyalar grubuda aynı esasa göre boyarlar. Burada redüktör olarak sodyum sülfür Na2S teşekkül eder.

**5.Lak boyalar**: Madeni laklar (koloid bazik tuz meydana getiren ve kolaylıkla hidroliz olan şaplar, demir,krom tuzları) yardımı ile elyaf üzerine tesbit edilenbilen boyalardır. Elyaf üzerinde boyaların koyu renkli metal bileşikleri teşekkül eder.(alizarin, antrakinon boyaları)

**6.Geliştirme boyaları**: Önce elyaf üzerinde teşekkül eden boyalardır. Boyaların maksada uygun bir sınıflandırılmasını kimyasal yapıları mümkün kılar.

**2.4 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma**

**Reaktif Boyar Maddeler**

Reaktif boyarmaddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Karakteristikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 gr/mol dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyar maddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar.

**Kükürt Boyar Maddeler**

Kükürt boyar maddeler, kükürt içeren kompleks yapılı organik bileşiklerdir.

Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

**Direkt Boyar Maddeler**

Direkt boyar maddeler, [selülozik](http://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2012/12/bitkisel-tekstil-lifleri.html) lifin boyanmasında herhangi bir ön işlem gerektirmeden doğrudan boyama yapılabilen boyar maddelerdir. Substantif boyar maddeler olarak da adlandırılırlar. Bazik ve asit boyar maddelerden selülozik elyafa karşı substantivitelerinin fazla olması ile ayrılır. Kongo kırmızısı ilk direkt boyar maddedir.

**İngrain Boyar Maddeler**

İngrain boyar maddeler, selülozik elyafın boyanmasında kullanılan ftalosiyanin boyar maddeleridir.

**Asit Boyar Maddeler**

Asidik ortamda boyama yapan boyar maddeler asit boyar maddeleri olarak isimlendirilir.

Asit boyar maddeler protein elyafın boyanmasında kullanılan önemli bir boyar madde sınıfıdır. Kimyasal yapı bakımından direkt boyar maddelere benzeyenlerin bir çoğu selülozu da gayet iyi boyar. Poliamid elyaf da kimyasal yapı bakımından proteinlere benzediğinden asit boyar maddelere karşı ilgisi fazladır.[5]

**Bazik Boyar Maddeler**

Çözelti içinde molekülünün renkli kısmı pozitif yüklü iyon haline geçtiği için bu maddelere katyonik boyar maddeler de denir.

Bazik boyar maddeler organik boyaların genellikle hidroklorürleri şeklinde bulunur. Baz halinde iken gıdaların, mumların, ayakkabı cilalarının renklendirilmesinde kullanılır.

Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Bugün reaktif boyar maddelerle pamuk üzerinde fevkalade parlak renkler elde edilebildiğinden, bazik boyar maddeler pamuk boyacılığında önemini kaybetmiştir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa mukavemetleri iyi olduğundan, orlon boyamasında geniş ölçüde kullanılır. [6]

**Küp Boyar Maddeler**

Küp boyar maddeler suda çözünmezler, fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfit gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Selülozun leuko bileşiklerine karşı ilgisi vardır. Leuko bileşiği elyaf tarafından absorplandıktan sonra yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüşür.

**Mordan Boyar Maddeler**

Bu grup, doğal ve sentetik birçok boyar maddeyi içerir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türler. Tekstilde materyale karşı direkt afiniteye sahip değildirler.

**Dispers Boyar Maddeler**

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil grupları ihtiva eden, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Boyama esnasında, elyaf ile boyar maddedeki amino ve hidroksil grupları arasında H bağları meydana gelmekte ve dolayısı ile Van der Waals kuvvetleri önemli rol oynamaktadır.

Polyester elyaf hidrofob özellik gösterdiğinden büyük moleküllü boyar maddeler elyaf içine kolay nüfuz edemezler. Bundan dolayı polyesterin boyanmasında en çok kullanılan boyar maddeler dispers boyar maddelerdir.[7]

**Metal-Kompleks Boyar Maddeler**

Metal kompleksleri şeklinde üretilen, yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyarmaddelerdir.

**Pigment Boyar Maddeler**

Pigment boyar maddeler suda çözünmeyen, elyaf ile muamele edildiğinde hiçbir kimyasal reaksiyon göstermeyen renkli parçacıklardır. Bunun sebebi yapısında sülfat gibi suda çözünmeyi sağlayan grupların bulunmamasıdır. Elyafa ancak mekanik olarak tutunmaları söz konusudur. Bu da yardımcı bir maddeyle olur. Pigment boyar maddelerin elyafa böyle tutunmalarını sağlayan yardımcı maddelere **binder (bağlayıcı)**denir.[8]

**Krom Boyar Maddeler**

Asit mordan boyar maddeleri olarak da adlandırılan bu grup, yün ve poliamid elyaf boyanmasında kullanılır.[9]

**Oksidasyon Boyar Maddeler**

Bu gruba anilinyum hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı girer. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılır.

**Naftol AS (Azoik) Boyar Maddeler**

Azoik boyar maddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Suda çözünen kenetleme (naftol) komponentinin fularlanmasından sonra, diazolandırılmış bir bazla muamele sonucu elyaf içinde oluşturulurlar. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

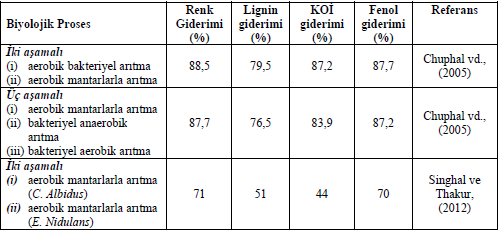
**3. Boyar Madde Giderimi İçin Kullanılan Yöntemler**

**3.1 Biyolojik Arıtma İle Giderim**

Endüstriyel anlamda renkli atıksu üreten endüstriler ele alındığında tekstil endüstrisi en büyük sektör olarak karşımıza çıkmaktadır. Gıda, kağıt, deri vb. diğer endüstriler ise tekstil endüstrisinden sonra renkli atıksu üreten en yaygın sektörleri oluşturmaktadır. Bu bölümde, biyolojik arıtma yöntemleriyle renk içeren atıksuların arıtılmasına yönelik yapılan bilimsel çalışmalara yer verilmiştir. Birçok araştırmacı, saf veya karışık kültür bakteriler, mantar ve algler kullanarak rengi kısmen veya tamamen atıksudan gidermeyi basarmışlardır.[10]

**3.1.1 Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtma Yöntemleri**

Bugüne kadar boyar maddelerinin biyolojik ayrışması ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalarda, en yaygın olarak kullanılanı saf mikroorganizma kültürleri beyaz çürükçül mantarlardır. Bu organizma grubu, kompleks polimerik yapıya sahip olan bitki materyali olan ligninin ayrışmasında önemli rol oynadığından dolayı küresel karbon döngüsünün merkezinde yer almaktadır. Beyaz çürükçül mantarlar, ligninin yanı sıra, zor biyolojik ayrışmaya uğrayan geniş bir spektruma sahip organik kirleticilerin biyolojik ayrışmasında da rol oynarlar. Bu mikroorganizmalar, spesifik olmayan lignin peroksidaz (LiP), manganez peroksidaz (MnP) ve lakkaz enzimleri yardımıyla bu geniş spektruma sahip organik kirleticileri biyolojik olarak ayrıştırırlar. LiP aromatik olmayan bileşikleri katalize etmesine rağmen MnP ve bakır içeren lakkaz (benzendiol:oksijen oksidoredüktaz) birçok aromatik bileşikleri katalize eder. Beyaz çürükçül mantarlar tarafından boyar madde içeren atıksularda gerçekleştirilen renk giderimi, ilk olarak Phanerochaete chrysosporium türünde, ligninolitik aktiviteyi ölçen metodu geliştiren Glenn ve Gold (1983) tarafından rapor edilmiştir. Phanerochaete chrysosporium üzerinde en çok çalışılan mantar türü olmasına rağmen, Trametes (Coriolus) versicolor, Bjerkandera adusta, Pleurotus ve Phlebia türleri üzerinde de çalışılmıştır. Boyar maddelerin ve bunların biyolojik ayrışmalarında kullanılan enzimlerin kompleks yapısı nedeniyle, Phanerochaete chrysosporium dışındaki beyaz çürükçül mantarların hangi biyolojik ayrışma yollarını kullandığı tam kesinlik kazanmamıştır. Ayrıca, beyaz çürükçül mantarların, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH = 4,5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Kağıt endüstrisi atıksularından rengin giderilmesinde özellikle beyaz çürükçül mantarlar ile yüksek verimlerde KOİ (> %75) ve renk (> %80) giderimleri elde edilmiştir. Chuphal vd. (2005) iki aşamalı ve üç aşamalı ardışık iki farklı biyolojik arıtma prosesi uygulamıştır. İki aşamalı proses veriminin üç aşamalı proses veriminden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Yapılan bazı çalışmalar Tablo 5.1‘de özetlenmiştir. ****

**Tablo 5.1** Kağıt endüstrisi atıksularını arıtan ardışık biyolojik proseslerin karşılaştırılması [10]

**3.1.2 Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri**

Birçok çalışmada alglerin azo boyaları indirgeyebildiği rapor edilmiştir. Alglerin sülfonatlı aromatik aminler de dahil olmak üzere birçok aromatik amini de parçalayabildiği kanıtlanmıştır. Yüzeyi açık atıksu arıtma tesislerinde, özellikle stabilizasyon havuzlarında, algler renk ve aromatik amin giderimine katkı sağlayabilirler. Bazı alglerin (Örn, Microcystis sp.) kağıt endütrisi atıksularından renk gideriminde başarılı olduğu rapor edilmiştir. Saf ve karışık alg kültürlerinin iki aylık inkübasyonlarında %70 oranında renk giderme verimleri elde edildiği gözlenmiştir. Fakat alglerle yapılan çalışmalarda atıksulardaki renk tamamen giderilememiştir ve tavsiye edilen bir arıtma uygulaması değildir.[12]

**3.2 Fiziksel Arıtma İle Giderim**

Tekstil atık sularında fiziksel arıtım metotları ise adsorpsiyon, membran filtrasyon e iyon değiştiricilerdir.

İyon değiştiriciler, katyon değiştirici ve anyon değiştirici olarak iki gruba ayrılır. Bir katyon değiştirici sudan katyonları alırken kendi bünyesinde olan hidrojen iyonlarını suya verir. Bunun tam tersi olarak bir anyon değiştirici de suda bulunan çözünmüş haldeki anyonları almak için kendi bünyesindeki hidroksil iyonlarını suya verir. Sonuçta, iyon değiştiriciler aktivitelerini kaybederler. Yeniden kullanılmaları için bir asit veya bir bazla rejenere edilmeleri gerekir. İyon değiştiricilerin boya içeren atık suların arıtımında uygulanması yaygın değildir. Bunun sebebi, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesi ve yöntemin maliyetidir.

Membran filtrasyonla arıtımın diğer yöntemlere göre en önemli avantajı sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal ve mikrobiyal aktiviteye karşı dayanıklı olmasıdır. Yapılan araştırmalarda membran filtrasyon ile tekstil endüstrisinde çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Membranın tıkanma olasılığı, maliyetinin yüksek olması ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir. Mekanik ayırma proseslerinde ve klasik filtrasyon ile sadece 1-10 µm çapındaki tanecikleri sıvıdan ayırır. Sıvıdaki tanecik çaplarının küçük olması halinde mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz olarak adlandırılan membran ayırma sistemleri kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon metodunda kullanılan aktif karbonla renk giderimi özellikle mordant, asit ve katyonik boyalar için etkiliyken; reaktif, pigment, direkt e dispers boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı atık suyun karakteristiğine ve kullanılan karbonun tipine bağlıdır. Tekrar kullanım ve rejenerasyon performansta azalmaya sebep olurken bu dezavantaj fazla miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilmektedir. Fakat aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorpsiyon prosesi, sıcaklık, pH, adsorbanın yüzey alanı, boya/sorbent etkileşimi, temas süresi ve tanecik büyüklüğü gibi birçok fiziko- kimyasal faktörün etkisi altındadır.[13]

**3.3 Kimyasal Arıtma İle Renk Giderimi**

**3.3.1 Oksidatif Prosesler**

Oksidasyon, uygulanması en kolay işlem olduğundan dolayı, en yaygın olarak kullanılan kimyasal renk giderim prosesidir. Pek çok durumda hidrojen peroksit saf halindeki kararlılığından dolayı oksitleyici reaktif olarak kullanılmakta ve renk giderim metotları hidrojen peroksitin aktifleştirilmesine göre değişmektedir.

H2O2-Fe(II) tuzları (fentom reaktifi): Fentom reaktifi [Fe(II) tuzu ile aktifleştirilmiş hidrojen peroksit] biyolojik işlemi inhibe eden veya zehirleyen atık suların oksidasyonu için çok uygundur. Kimyasal oksijen ihtiyacı, renk ve toksitliği azaltması gibi avantajlarının yanında bu prosesin dezavantajları da vardır. Bu mekanizma flokulasyon adımı da içerdiğinden dolayı problemin kaynağı olan safsızlıklar atık sudan çamura transfer edilir. Bu durum ekolojik açıdan problemi çözmez. Renk giderimi ile ilgili olmasının yanında bu metot farklı boya sınıfları içinde uygundur.

H2O2/O3 kombinasyonuyla renk giderimi direkt, metal-kompleks ve bazı boyalara uygulanabilmektedir. H2O2/UV prosesinde hidrojen peroksit, UV ışınlarıyla daha aktif hale gelmiş H2O2 oksidasyonu sonucunda oluşan çamur, ozan eşliğinde yapılan H2O2 oksidasyona göre daha az kirlik içerme avantajına sahiptir.

Bu kombinasyonda renk gideriminin tek başına H2O2 kullanımına göre özellikle nötral pH civarında çok daha etkili olduğu bulunmuştur.

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonunda kullanılan diğer bir oksitleyici madde asit ve direkt boyaların renklerinin gideriminde etkili olan NaOCl’dir. Metalkompleks boyaların oksidasyonunda nispeten etkisiz olan bu oksidantla, reaktif boyalar için daha uzun bir oksidasyon süresine ihtiyaç duyulurken, disperse boyalarda hemen hemen hiç etkili değildir. NaOCl ile renk giderimi, artan klor konsantrasyonuyla artar.[14]

**3.3.2 İyon Değişim Yöntemi**

Standart iyon değişim sistemi boya içeren atıkların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan etkin anyon değiştiricilerden birisi quaternize olmuş selülozdur.[14]

**3.3.3 Fotokatalitik Metot**

Fotokatalitik proses, titandioksit katalizörlüğünde hava eşliğinde atık suyun ultraviyole ışınlarıyla etkileştirilmesinden ibarettir. Bu metodun sudaki titandioksit çamurundaki organik türleri, fotokatalitik oksidasyon metoduyla karbondioksit ve suya veya mineral asitlere dönüştürdüğü bilinmektedir. Sonuçta tekstil boya atık sularına böyle bir prosesin uygulanmasıyla yalnızca renk giderimi değil hem de boyaların tamamen bozunması mümkün olmaktadır.[14]

**3.3.4 Membran Filtrasyonu**

Atık sulardan renk giderimi amacıyla membran teknolojileri de kullanılmaktadır. Membran teknolojisi üç alt kategoriye ayrılır: bunlar ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmozlar. Yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen, bu teknik büyük hacimlerdeki atık suları hızlı bir şekilde temizleyebilme avantajına sahiptir. Membran teknolojisi moleküler boyut ve membran gözenek çapı arasındaki ilişkiye son derece bağımlıdır. Gözenek çapı ve moleküler boyut arasındaki uyumsuzluk hem temizlenen atığın nispeten renkli olmasına hem de membranın diğer tarafında temizlenme gerektiren konsantre bir atığın oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca mebran filtrasyonu, temizlik gerekmesi ve ağır metalleri uzaklaştıramama gibi dezavantajlarada sahiptir.[14]

**3.3.5 Flotasyon Yöntemi İle Renk Giderimi**

Atık sulardan renk giderimi için uygulanan basit ve etkili yöntemlerden birisi de flotasyon yöntemidir. Bu proseste, köpük yapıcı madde ve hava eşliğinde devamlı karıştırılan bir ortamda meydana gelen köpük yardımıyla konsantre hale getirilen maddeler köpük önleyici maddeler kullanılarak flotasyon ortamından uzaklaştırılır. Elde edilen bu konsantreden boya ve yüzey aktif maddeyi geri kazanmak mümkündür.[14]

**3.3.6 Kimyasal Koogülasyon Yöntemiyle Giderim**

Bu metotlar, renkli atık suların arıtılmasında başlangıç veya son aşamalarda ya da sonlanmada ana proses olarak kullanılabilir. Uygulama sonucunda ortaya çıkan en büyük problem, oluşan yoğun miktardaki toksik çamurun yakılmasının gerekliliğidir. Flokulasyondan dolayı yetersiz renk giderimi meydana gelmektedir. Koagülasyon/flokulasyon, biyolojik sistemlerle kombineli olarak veya tek başına kullanılır. Koagülasyon prosesinde kompleksleştirme reaksiyonları önemli bir yere sahiptir. Alüminyum veya demir gibi metal iyonlarının kompleks oluşturma mekanizmasıyla boyar maddelerin renk gideriminde etkili oldukları bilinmektedir. Kimyasal koagülasyon amacıyla kullanılan demir (III) iyonları aşağıdaki reaksiyona göre hidroliz reaksiyonuna girmekte ve

xFe+3 + y H2O Fex (OH)y (3x-y) + yH+

bu reaksiyon sonucunda [Fe(OH)]+2, [Fe2(OH)2]+4 ve [Fe3(OH)4]+5 gibi kompleks iyonlar oluşmaktadır. Bu oluşan çok değerlikli katyonik metal kompleksler negatif yüklü kolloidal partiküller tarafından adsorplanabilirler. Ayrıca ortama negatif yüklü bir polimerik koagülant eklenmesiyle etkin bir renk giderimi sağlanabilmektedir. Uygulama esasında, kimyasal koagülasyonun tek başına veya diğer yöntemlerle kullanıldığında polielektrolit kullanımının etkinliği artırdığı, fakat son oluşan atıktabazı zararlı maddelerin ortaya çıktığı belirtilmektedir. Son derece etkili bir yöntem olan kimyasal koagülasyonun dezavantajı, kontrolsüz ve aşırı dozda kimyasal kullanımıdır. [14]

**3.3.7 Elektrokimyasal Metotlarla Renk Giderimi**

Elektrokimyasal metotlar, endüstriyel proseslerde oluşan kirliliklerin giderilmesinde yeni ufuklar açmaktadır. Bu yöntemin avantajları; ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin oluşması veya mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeye zarar vermemesidir. Bu işlem endüstriyel prosesin son aşamasında katı, sıvı ve gazlardan toksik bütün maddelerin uzaklaştırılmasını kapsamaktadır. Kirlilik oluşturan bileşenlerin azaltılması veya uzaklaştırılması elektrokimyasal hücrede materyalin elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenmesinin direkt veya indirekt olarak gerçekleştirilmesi ile mümkün olabilmektedir. Elektrokimyasal proseslerin, katı, sıvı ve gazlarda bulunan ve kirlilik oluşturan bileşenlere uygulanabilirliliği, seyreltik ya da derişiklik, direkt veya indirekt indirgenme ve yükseltgenme, mikro litreden tonlarca litredeki hacimlere sahip miktarlara uygulanabilme gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntem, diğer yöntemlerden daha düşük sıcaklık gerektirmesi, elektrotlar ve hücrelerdeki yan reaksiyonlarda, voltaj düşmesi veya akımın homojen dağılmaması gibi durumlarda meydana gelen güç kayıplarını en aza indirmenin mümkün olması gibi avantajlara da sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal proseslerin ortamdaki elektrolit ve elektrot ara yüzeyindeki heterojen reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmesinden dolayı, elektrodun yüzey büyüklüğü ve kütle transferinin sınırlı olması verimini etkilemektedir. Sonuç olarak, kirliliği bertaraf etmek ve atık suları arıtmak için dizayn edilen elektrokimyasal proseslerin ümit verici olduğu, süre, enerji ve buna benzer diğer parametrelerin uygun şekilde kontrol edilmesi ile çevreye uygulanabilirliği konusunda herhangi bir problemle karşılaşılmayacağı ileri sürülmektedir.

Atık sulara uygulanan elektrokimyasal yöntemler üç temel hedefi esas alır: birincisi, genellikle çözünmüş safsızlıkları içeren organik maddelerden oluşmuş toksik olmayan veya toksik özellikteki atık sulardan ve zaman zamanda anodik yükseltgenme ve katodik indirgenme sonucu oluşan az çözünen ürünlerin giderilmesidir. İkincisi, atık sulardan bazı inorganik maddeleri içeren çözünmüş safsızlıkların elektrodiyalizle geri kazanılması mümkün olan ürünlerin elde edilerek uzaklaştırılmasıdır. Sonuncusu ise elektrokoagülasyon metoduyla çözünebilir demir ve alüminyum anotları kullanarak atık suların elektrolizi ve böylece organik ve inorganik kolloidal taneciklerin çözünmeyen çökelekleri şeklinde giderilmesidir. Son

yıllarda elektrokimyasal yöntemler, atık sularda siyanitler, nitratlar, aminler, alkoller,

ketonlar, azo boyalar, sülfitler, antrakinon türevleri ve diğer çözünmüş maddelerin

uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Elektrokimyasal yolla atık su arıtımı iki şekilde yapılabilir. Bunlardan birincisi elektrooksidasyona dayanan ve çözünmeyen anodun kullanıldığı yöntemlerdir. İkincisi ise elektrokoagülasyon esaslı çözünen anot kullanılan prosesdir. Boyar maddeler her iki yolla atık sulardan başarıyla uzaklaştırılabilmektedir.

Elektrokimyasal bir pil iki elektrot, bir elektriksel olarak iletken olan çözelti ve bir akım kaynağından oluşur. Bir elektrolitik pildeki akım; dış devredeki tel boyunca gerçekleşen doğrudan elektron transferi, bulk fazdaki elektriksel iletkenlik ve elektrotlar ve çözelti arasındaki arayüzeydeki elektrolitik iletkenlik/elektrot iletkenliği olmak üzere üç prosesle ilgilidir. Arayüzler, elektriksel enerjinin kimyasal

enerjiye dönüştürüldüğü yerlerdir. Bir elektrokimyasal pilde meydana gelen kimyasal prosesler; katotta indirgenme ve anotta doğrudan veya dolaylı yükseltgenmedir. Sudaki bir organik maddenin elektrooksidasyonunda; ortamda elektrolit bulunması ve akımın geçmesi organik maddelerin oksidasyonu için şarttır. Normalde potasyumun, sodyumun, magnezyumun ve kalsiyumun klorürleri yaygın olarak kullanılan elektrolitlerdir. Klorürleri kullanmanın dezavantajları, ürün olarak klor gazının üretilmesi ve daha fazla klor iyonlarının ortamda bulunmasıdır.

Son yıllarda, organik moleküllerinin parçalanması ve renk giderimi için elektrooksidasyon metotu büyük ilgi uyandırmıştır. Elektrooksidasyon, yalnızca bir elektrolit eşliğinde gerçekleşebilen bir proses olup, oksidasyon süresi; bileşiklerin kararlılık ve konsantrasyonuna, kullanılan sodyum klorürün konsantrasyonuna, sıcaklığa, çözelti pH’sına, resirkülasyon zamanına, anodun büyüklüğüne ve uygulanan akım ve voltaja bağlıdır [38]. Bir tuzlu çözeltinin elektrolizi esnasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar son derece karmaşıktır. Ürünlerin bileşimi; Cl2, ClO2, O3, OH, O, ClOH, H2O2, O2, H2 ve CO2 gibi elektroliz ürünlerinin analizine dayanılarak tahmin edilir. OH, O ve ClOH radikalleri yüksek

oksidasyon potansiyeline sahip olduklarından dolayı çok kısa ömürlüdürler. Ya diğer oksidantlara (Cl2, ClO2, O3 ve H2O2) dönüşürler ya da doğrudan mevcut organik bileşiklerin yükseltgenmesini sağlarlar. Primer oksidantlar olan Cl2 ve O2 ile sekonder oksidantlar, ClO2, O3 ve H2O2 oldukça uzun ömürlü radikallerin parçalanmasından üretilirler ve sürekli oksidasyon prosesinin gerçekleştiği elektrotlardan ortama difüzlenirler. Organik kirleticilerin direkt oksidasyon hızı; anodun katalitik aktivitesine, anodun aktif kısımlarına organik bileşiklerin difüzyon hızına ve uygulanan akımın yoğunluğuna bağlıdır. İndirekt elektrooksidasyon hızı ise sekonder oksidantların çözeltiye difüzyon hızına, sıcaklık ve pH’ya bağlıdır. Bir kirleticinin etkin bir şekilde bozunması direkt elektrokimyasal proseslere dayanır. Çünkü ikincil oksidantlar bütün organik maddeleri tamamen karbondioksit ve suya

dönüştüremezler.

Elektrooksidasyon prosesinde, boyar maddelerin incelenmesinde, anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Araştırmalar, boyaların elektrokimyasal yolla yükseltgenmesinin, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğunu, azo boyalarda özellikle azo grubunun yükseltgendiğini ve azo grupların sayısının artmasıyla oksidasyon etkinliğinin arttığını göstermiştir. Yükseltgenme hızı özellikle kullanılan anot materyaline bağlı olup; en iyi sonuçlar metal anotlarla alınmıştır. Rutenyum oksit, kobalt oksit ve mangan oksitin titanyum desteği üzerinde oluşturulmuş anotların diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur.

Elektrooksidasyon prosesi ile renk giderimi; anodik oksidasyon NaCl gibi bir elektrolitin varlığında ortaya çıkan ve pH’ya bağlı olarak Cl2 (pH=1,5), HOCl (pH=4,7) ve OCl-(pH=10) gibi oksidant ürünlerin oluşumu ve anotta O2 üretimi gibi aşamalara bağlı olarak gerçekleşir. Sodyum klorürün kullanılmadığı ortamda yapılan renk giderme işlemlerinde, giderim veriminin düşük olması, prosesteki klor oluşumunun renk gidermedeki önemini açıklamaktadır. NaCl varlığında organik maddelerin anodik oksidasyonunda bu prosesin en büyük kusurunun bazı organik bileşiklerin klorlanması olduğu kabul edilmekte ve bu durumun toksidite ve atık sularla ilgili çevresel tehlikenin potansiyel olarak artmasına neden olabileceği belirtilmektedir.

Bu proses, diğer arıtım proseslerinden daha düşük sıcaklık, voltaj ve elektrodun uzun süre kullanılması gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal proseslerin ortamdaki elektrolit ve elektrot ara yüzeyindeki heterojen reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmesinden dolayı, elektrodun yüzey büyüklüğü ve kütle transferinin sınırlı olması verimini etkilemektedir.

Diğer elektrokimyasal metot elektrokoagülasyondur. Elektrokoagülasyon prosesi diğer metodun dezavantajlarının azaltılması için iyi bir alternatiftir. Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle arıtılacak atık su içerisinde metal hidroksit floklarının meydana gelmesinden kaynaklanan bir prosestir. Alışılmış koagülasyon/flokülasyon uygulamalarına kıyasla, elektrokoagülasyon, elektriksel alanın varlığından dolayı çok küçük kolloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilme avantajına sahiptir.

Suyun, elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal olarak saflaştırılması fikri ilk kez 1889’da İngiltere’de ortaya çıkmıştır. 1909 yılında ABD’de alüminyum ve demir gibi çözünebilen elektrotların, atık suların arıtılmasında kullanılabileceğine yönelik bir patent alınmıştır. Daha geniş bir ölçekle, elektrokoagülasyonla içme suyunun saflaştırılması çalışmaları 1946 yılında yine ilk kez ABD’de uygulanmıştır.

Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucu oluşan H2 ve O2 gazlarının Fe ve Al gibi aşınabilen anotların oksidasyonundan çok değerlikli katyonların oluşturulmasına dayalı olarak kombine bir avantaja sahiptir. Gaz kabarcıkları kirletici bileşenleri, daha kolay konsantre olabilecekleri, toplanabilecekleri ve daha kolay uzaklaştırılabilecekleri çözelti yüzeyine flotasyonla taşıyabilmektedir. Metal iyonları; H2 gazının üretimi esnasında katotta oluşan OH- iyonları ile reaksiyona girerek, çözünmeyen hidroksitler şeklinde bileşenleri çöktürebilir veya ortamda mevcut olabilen negatif yüklü kolloidal tanecikleri nötralize ederek koagülasyona katkıda bulunabilir. Elektrokoagülasyonla üretilen katı çamurun kimyasal koagülasyonla üretilen çamurdan daha yoğun olabileceği belirtilmektedir.

Elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon atık sulardaki organik maddelerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon prosesi genel olarak yükseltgenme, indirgenme, ayrışma ve toplanmadan ibaret iken, elektrokoagülasyon prosesi koagülasyon, adsorbsiyon, çökelme ve flotasyon mekanizmalarını da kapsar.

Elektrokoagülasyon; çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme, az miktarda kimyasal madde gerektirme, nispeten daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri giderebilme veya biyolojik arıtıma hazır hale getirme, koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme, iyi dizayn edilmiş sistemlerde %90 civarında yüksek verim elde edilebilme, yaklaşık 10 dakika gibi kısa temas süresi gerektirme ve nispeten düşük yatırım maliyeti gerektirme gibi avantajlara sahiptir. Ancak bu proses; katotta üretilen H2 gazının çökelmeyi engellemesi, arıtılan sudaki demir ve alüminyum iyonlarının konsantrasyonlarının nispeten yüksek olması, üretilmiş çözünmeyen hidroksitlerin elektrotlar arasında birikmesi gibi dezavantajlara da sahiptir.

Elektrokimyasal yöntemle atık su arıtımı son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Elektrokimyasal prosesler kullanılarak toksik bileşikleri içeren organik kirleticilerin ve metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasının çevrenin korunmasına çok büyük katkılar sağlayacağı belirtilmiştir.[15]

**KAYNAKLAR**

[1] https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=29947

[2] http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/boyar-maddeler.html

[3] http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/tekstilde-boya-ve-boyarmaddeler-1.html

[4] http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/reaktif-boya-maddeleri.html

[5] https://www.canmustafa.com/asit-boyar-maddeler/

[6] https://www.canmustafa.com/bazik-boyar-maddeler/

[7] https://www.canmustafa.com/dispers-boyar-maddeler/

[8] https://www.derstekstil.name.tr/component/k2/item/32-pigment-boyar-maddelerle-baski-yapma.html

[9] https://www.canmustafa.com/krom-boyar-maddeler/

[10] http://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/Boyar

[11] http://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/Boyar%20Madde [12] http://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/

[13] Cansu Karatepe Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Gebze/2015

[14] https://docplayer.biz.tr/12793330-Hali-boyama-atiksularinin-membran-prosesleri-ile-aritimi-e-posta-g-capar-imperial-ac-uk-uyetis-metu-edu-tr-lyilmaz-metu-edu-tr.html

[15] M.HamdiKaraoğulu Doktora Tezi Kimya Anabilim Dalı Balıkesir/2007