

**TEKSTİL TERBİYE ATIK SUYUNDA MANYETİK
POLİMERLERLE RENK GİDERİMİ**

Büşra Elif KAPLAN



T.C
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL TERBİYE ATIK SUYUNDA MANYETİK
POLİMERLERLE RENK GİDERİMİ**

Büşra Elif KAPLAN
0000-0002-1341-1242

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
0000-0003-3908-5139
(Danışman)

Prof. Dr. Ali KARA
0000-0003-2457-6314
(İkinci Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2019

TEZ ONAYI

Büşra Elif KAPLAN tarafından hazırlanan “Tekstil Terbiye Atık Suyunda Manyetik Polimerlerle Renk Giderimi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
İkinci Danışman : Prof. Dr. Ali KARA

Başkan : Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi,
Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Orcid no: 0000- 0003- 2612- 6712

Üye : Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Orcid no: 0000- 0003- 3908- 5139

Üye : Doç. Dr. Semiha EREN
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Orcid no: 0000- 0002- 2326- 686X

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

..../..../..../

U.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.**

17/03/2019

Büşra Elif KAPLAN

Büşra

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL TERBİYE ATIK SUYUNDA MANYETİK POLİMERLERLE RENK GİDERİMİ

Büşra Elif KAPLAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

İkinci Danışman : Prof. Dr. Ali KARA

Atık sudaki renk tekstil terbiye endüstrisinin ilgilendiği sorunlardan birisidir. Bu konuda yasal sınırlamalar mevcuttur. Manyetik polimerler ise güçlü adsorpsiyona sahip olması, dış manyetik alan yardımıyla kolaylıkla ayrılabilmesi özelliği sayesinde iyi adsorpsiyon gösterir. Manyetik polimerler güçlü adsorpsiyon/indirgeme aktivitesine sahiptir. İyi kütle aktarımı ve yüzey özellikleri seçici ayırma ve uzaklaştırma için idealdir. Kimyasal yapıları sayesinde atık sulardan kirlilik uzaklaştırmada yüksek verimlilik sağlar. Bu çalışmada, reaktif bir boya olan, Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Turuncu 16'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasının adsorpsiyon üzerine pH etkileri, poli (divinilbenzen-1-vinilimidazol) [poli (DVB-VIM)] ve manyetik poli (divinilbenzen-1-vinilimidazol) [m-poli (DVB-VIM)] ile incelenmiştir. Poli (DVB-VIM) ve manyetik poli (DVB-VIM) mikro küreler sentezlendi ve karakterize edildi; lineer regresyon analizinde pH etkilerinin adsorbana etkisi olarak kullanımı araştırıldı. Poli (DVB-VIM) mikro küreler, divinilbenzenin (DVB) 1-vinilimidazol (VIM) ile kopolimerleştirilmesiyle hazırlandı. Poli (DVB-VIM) ve manyetik poli (DVB-VIM) mikro küreler taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier-transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) çalışmaları ve şişme çalışmaları ile karakterize edildi. Bu çalışmada, adsorpsiyon üzerine pH etkilerinin lineer regresyon analizi [pH: 2 ile pH: 12 arasında] detaylı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon; reaktif siyah 5; reaktif turuncu 16; kinetik; izoterm; termodinamik, poli(DVB-VIM), manyetik poli (DVB-VIM)

2019, x+145 sayfa

ABSTRACT

Master Thesis

COLOR REMOVAL OF TEXTILE WASTE WATER WITH MAGNETIC POLYMERS

Büşra Elif KAPLAN

Bursa Uludag University

Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Second Supervisor: Prof. Dr. Ali KARA

The color in the waste is one of the problems that the textile finishing industry is interested in. There are legal limitations. Magnetic polymers have good adsorption and good adsorption due to their ability to be easily separated by external magnetic field. Magnetic polymers have strong adsorption. The good mass transfer and surface properties are ideal for selective separation and removal. Thanks to its chemical structures, it provides high efficiency in removing pollution from waste water. In this study, pH effects of removal a reactive dye, Reactive Black 5 and Reactive Orange 16, from aqueous solutions were studied by adsorption on poly(divinylbenzene-1-vinylimidazole) [poly(DVB-VIM)] and magnetic poly (divinilbenzen-1-vinilimidazol) [m-poly (DVB-VIM)]. The poly(DVB-VIM) microbeads were synthesized and characterized; their use as adsorbent of pH effects in linear regression analysis were investigated. The poly(DVB-VIM) microbeads were prepared by copolymerizing of divinylbenzene (DVB) with 1-vinylimidazole (VIM). The poly(DVB-VIM) and magnetic poly (DVB-VIM) microbeads were characterized by scanning electron microscope (SEM), fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) studies and swelling studies. In this study, linear regression analysis of pH effects on adsorption has been examined in details [between pH:2 and pH:12].

Key Words: Adsorption; reactive black 5; reactive orange 16; kinetic; isotherm; equilibrium; thermodynamics, poly(DVB-VIM), magnetic poly (DVB-VIM)

2019, x+145 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince eğitim aldığım değerli tüm hocalarıma verdikleri emek ve gösterdikleri ilgiden dolayı çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince danışmanlarım olarak beni yardım ve katkılarıyla yönlendiren, bana sonsuz destek veren hocalarım Sayın Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN'e ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden ikinci danışmanım olan hocam Sayın Prof. Dr. Ali KARA 'ya saygı ve sevgilerimi sunar teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında laboratuarda yaptığım çalışmalarda yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Kübra Nur Yıldız'a gösterdiği ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi olarak her zaman destek olan, yanımda olan aile fertlerime, özellikle beni bugünlere getiren çok değerli annem Birsen KAPLAN'a, babam Bayram KAPLAN'a, her zaman yanımda olan ablam Buket ŞAHİN'e ve kardeşim Burak Mustafa KAPLAN'a en içten dileklerle sabır ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Büşra Elif KAPLAN

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Tekstil Terbiye İşlemleri.....	3
2.1.1. Ön Terbiye.....	3
2.1.2. Renklendirme İşlemleri (Boyama-Baskı).....	6
2.1.3. Bitim İşlemleri.....	10
2.2. Tekstilde Boyama.....	11
2.3. Reaktif Boyarmaddeler ve Özellikleri.....	22
2.3.1. Reaktif Boyarmaddelerin Gelişimi.....	23
2.3.2. Reaktif Boyarmaddelerin Sahip Oldukları Avantaj- Dezavantajlar.....	24
2.3.3. Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı.....	25
2.3.4. Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	26
2.3.5. Reaktif Boyarmaddelerde Reaktivite ve Substantivite.....	31
2.3.6. Reaktif Boyarmaddelerde Boyama.....	33
2.4. Tekstil Terbiyesi Kaynaklı Çevre Kirliliği.....	34
2.4.1. Tekstilde Atık sular.....	35
2.4.2. Atık sulardan Renk Giderim Yöntemleri (Arıtım Yöntemleri).....	48
2.5. Atık su Arıtımında Fiziksel Yöntemlerden Adsorpsiyonun Yeri.....	57
2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	61
2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	64
2.6. Polimerik Adsorbanlar.....	66
2.7. Manyetik Polimerler.....	74
2.7.1. Polimerizasyon.....	75
2.7.2. Manyetik Polimer Hazırlama Yöntemleri.....	83
2.7.3. Manyetik Polimerlerin Kullanım Alanları.....	83
2.7.4. Manyetik ve Hidrojel Yapıların Adsorban Olarak Kullanımı.....	86
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	87
3.1. Materyal.....	87
3.1.1. Kullanılan Adsorban (Polimer).....	87
3.1.2. Kullanılan Boyarmaddeler ve Kimyasallar.....	87
3.1.3. Kullanılan Malzemeler, Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	91
3.2. Yöntem.....	95
3.2.1. Polimer mikro kürelerin Sentezi.....	95
3.2.2. Polimer mikro kürelerin karakterizasyonu.....	97
3.2.3. Polimer mikro kürelerin Boyarmadde Adsorpsiyonu.....	99
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	101
4.1. Polimer mikro küreler.....	101
4.2. Polimer mikro kürelerin karakterizasyonu.....	101
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri.....	101
4.2.2. FTIR.....	104

	Sayfa
4.2.3. Şişme testi.....	105
4.2.4. Manyetik özelliklerin analizi.....	106
4.3. Polimer mikro kürelerin Boyarmadde Adsorpsiyonu.....	106
4.3.1. Çözeltinin pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi.....	106
5. SONUÇ.....	133
KAYNAKLAR.....	135
ÖZGEÇMİŞ.....	147

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde değeri
μ	Mikro
μ L	mikrolitre
M	Molar, bir litre çözelti içerisindeki çözünmüş maddenin mol miktarı
Nm	Nanometre
dk	Dakika
gr	Gram
lt	Litre
g/mg	Gram/ Miligram
L/mg	Litre/ Miligram
ml	Mililitre
mL/mg	Mililitre/ Miligram
mg	Miligram
mg/g	Miligram/gram
°C	Santigrad Derece
C_e	Denge Derişimi(mg/L)
C_0	Başlangıç Derişimi(mg/L)
k_1	Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti(1/dk)
k_2	Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti((g/mg)/dk)
n	Hetojenlik faktörü
q_e	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi(mg/g)
q_t	Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi(mg/g)
R^2	Regresyon katsayısı
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
rpm	Devir / Dakika
ΔG°	Gibss Serbest Enerji değışimi(kj/mol)
ΔH°	Entalpi değışimi(kj/mol)
ΔS°	Entropi değışimi(kj/mol K)
λ	Dalgaboyu (nm)
λ_{max}	Maksimum Absorbansın Yapıldığı Dalga Boyu
t	Zaman(dk)

Kısaltmalar

Bm
C.I
pH
OH
KOİ
BOİ
RB5
RO16
poli(DVB-VIM)
m-poli (DVB-VIM Fe₃O₄)
DVB

FTIR
SEM
ADMI

AKM

ÇKM

PVA
UV-VİS

Açıklama

Boyarmadde
Color Index
Hidrojen Gücü(Power of Hydrogen)
Hidroksil
Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Reactive Black 5, Reaktif Siyah 5
Reactive Orange 16, Reaktif Turuncu 16
Polimer(Divinilbenzen vinil imidazol)
Manyetik polimer (Divinilbenzen vinil imidazol)
Divinil benzen

Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
Taramalı Elektron Mikroskobu
Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi

Askıda Katı Madde

Çözünmüş Katı Madde

Poli(vinil alkol)
UV-görünür Bölge Spektrofotometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Terbiye işlemleri.....	3
Şekil 2.2. Azo boyar maddelerin genel gösterimi.....	17
Şekil 2.3. Azo kromofor grubu.....	17
Şekil 2.4. Nitro ve nitrozo boyar maddelerin genel gösterimi.....	18
Şekil 2.5. Reaktif Boyarmaddenin Şematik Yapısı.....	25
Şekil 2.6. Azo grubuna sahip bir reaktif boyarmadde örneği.....	26
Şekil 2.7. Metal-kompleks azo grubuna sahip bir reaktif boyarmadde örneği.....	27
Şekil 2.8. Antrokinon grubuna sahip bir reaktif boyarmadde örneği.....	27
Şekil 2.9. Formazan grubuna sahip reaktif boyarmadde örneği.....	28
Şekil 2.10. Fitalosiyanin grubuna sahip reaktif boyarmadde örneği.....	28
Şekil 2.11. Az reaktif monofonksiyonel boyarmadde örneği.....	29
Şekil 2.12. Az reaktif bifonksiyonel boyarmadde örneği.....	30
Şekil 2.13. Monoklortriazin reaktif boyarmaddelerinin selülozik liflerle nükleofilik substitüsyon reaksiyon.....	30
Şekil 2.14. Farklı markadaki Reaktif Boyarmaddelerin Selüloza Karşı Reaktifliğinin gösterilmesi.....	32
Şekil 2.15. Atık sulardan boyarmadde uzaklaştırmak için kullanılan yöntemler diyagramı.....	50
Şekil 2.16. Adsorban Partikülünün bir çözelti içindeki görüntüsü.....	62
Şekil 2.17. Monomer ve polimer.....	66
Şekil 2.18. Farklı geometrilere ait polimerlerin mikroskopik görünüşleri (a)Mikroküre (b)Hallow fiber (c)Membran (d)Nano yapı (e)Monolit (f)Kriyojel.....	67
Şekil 2.19. Polimer oluşumunun gösterimi.....	68
Şekil 2.20. Polimer çeşitleri.....	75
Şekil 2.21. Alternatif kopolimerin gösterimi.....	76
Şekil 2.22. Blok kopolimerin gösterimi.....	76
Şekil 2.23. Rastgele kopolimerin gösterimi.....	76
Şekil 2.24. Graft kopolimerin gösterimi.....	77
Şekil 2.25. Çapraz bağlı kopolimerin gösterimi.....	77
Şekil 3.1. Reactive Black 5 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı.....	88
Şekil 3.2. Reactive Orange 16 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı.....	89
Şekil 3.3. pH metre.....	91
Şekil 3.4. Kullanılan filtre.....	91
Şekil 3.5. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-VIS).....	92
Şekil 3.6. Polimer karıştırıcı(mikser).....	92
Şekil 3.7. Fırın.....	93
Şekil 3.8. Etüv.....	93
Şekil 3.9. Süzme işleminin yapıldığı deney düzeneği.....	94
Şekil 3.10. Polimerlerin hazırlandığı deney düzeneği.....	94
Şekil 3.11. Polimer mikro kürelerinin fotoğrafı (a) poli (DVB-VIM) (b) m-poli(DVB-VIM).....	101
Şekil 3.12. (a) (b): Poli (DVB-VIM) mikro kürelerinin SEM görüntüleri.....	102

Şekil 3.13. (a) (b): m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerinin SEM görüntüleri.....	103
Şekil 3.14. Poli (DVB-VIM) mikro kürelerin FTIR sonuçları.....	104
Şekil 3.15. m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin FTIR sonuçları.....	105
Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi.....	113
Şekil 3.17. m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RO16 boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (başlangıçtaki çözelti konsantrasyonu : 30 mg/l; sıcaklık: 4 ° C).....	114
Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi.....	120
Şekil 3.19. poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (başlangıçtaki çözelti konsantrasyonu: 30 mg/l ; sıcaklık: 4 ° C).....	120
Şekil 3.20. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 2 çözeltileri.....	122
Şekil 3.21. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 2 çözeltileri.....	122
Şekil 3.22. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 3 çözeltileri.....	123
Şekil 3.23. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 3 çözeltileri.....	123
Şekil 3.24. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 4 çözeltileri.....	124
Şekil 3.25. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 4 çözeltileri.....	124
Şekil 3.26. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 5 çözeltileri.....	125
Şekil 3.27. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 5 çözeltileri.....	125
Şekil 3.28. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 6 çözeltileri.....	126
Şekil 3.29. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 6 çözeltileri.....	126
Şekil 3.30. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 7 çözeltileri.....	127
Şekil 3.31. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 7 çözeltileri.....	127
Şekil 3.32. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 8 çözeltileri.....	128
Şekil 3.33. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 8 çözeltileri.....	128
Şekil 3.34. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 9 çözeltileri.....	129
Şekil 3.35. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 9 çözeltileri.....	129
Şekil 3.36. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 10 çözeltileri.....	130
Şekil 3.37. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 10 çözeltileri.....	130
Şekil 3.38. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 11 çözeltileri.....	131
Şekil 3.39. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 11 çözeltileri.....	131
Şekil 3.40. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 12 çözeltileri.....	132
Şekil 3.41. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 12 çözeltileri.....	132

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Tekstildeki bazı işlemler ve yarattıkları kirlilikler.....	11
Çizelge 2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar.....	13
Çizelge 2.3. Sentetik Boyalar ve Kullanım Alanları.....	14
Çizelge 2.4. Önemli reaktif boyarmadde grupları.....	31
Çizelge 2.5. Su kirliliğinin kaynakları.....	35
Çizelge 2.6. Boyama atık sularının karakteristik özellikleri.....	37
Çizelge 2.7. Boya çeşitleri ve atık suda bulunan tipik kirleticileri.....	38
Çizelge 2.8. Tekstil endüstrisi atık sularının özellikleri.....	39
Çizelge 2.9. Boyama işleminde kullanılan bazı kimyasallar.....	40
Çizelge 2. 10. Farklı boya türlerinin için uygulamaları ve bağlanmayan boya yüzdesi (%).....	41
Çizelge 2.11. Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye).....	43
Çizelge 2.12. Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi vb).....	44
Çizelge 2.13. Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil vb).....	45
Çizelge 2.14. Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma vb).....	46
Çizelge 2.15. Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri).....	47
Çizelge 2.16. Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri).....	48
Çizelge 2.17. Kimyasal yöntemler ile arıtımı ve arıtım özellikleri.....	51
Çizelge 2.18. Fiziksel arıtım yöntemleri ve arıtım özellikleri.....	52
Çizelge 2.19. Tekstil atık suyundan renk gideriminde kullanılan bazı proseslerin avantajları ve dezavantajları.....	53
Çizelge 2.20. Biyolojik yöntemle artım ve arıtım özellikleri.....	55
Çizelge 2.21. Arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması.....	56
Çizelge 2.22. Adsorpsiyon Türlerinin Karşılaştırılması.....	63
Çizelge 2.23. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması.....	69
Çizelge 2.24. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre sınıflandırma.....	80
Çizelge 3.1. Reactive Black 5 boyasının özellikleri.....	88
Çizelge 3.2. Reactive Orange 16 boyasının özellikleri.....	89
Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin maximum absorbans değerleri.....	90
Çizelge 3.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	90
Çizelge 3.5. poli (DVB-VIM) mikro kürelerin hazırlanması için reçete ve polimerizasyon koşulları.....	96
Çizelge 3.6. m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin hazırlanması için reçete ve polimerizasyon koşulları.....	97
Çizelge 3.7. Reactive Black 5 boyarmaddesi için pH deneyleri.....	107
Çizelge 3.8. Reactive Orange 16 boyarmaddesi için pH deneyleri.....	107

1.GİRİŞ

Ülkemizde sanayileşme ile birlikte artan endüstriyel su kullanımı su kıtlığı ile birlikte çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Bu yüzden suların kirlenmesini engellemek için arıtım yapılması gerekir. O yüzden bu konu önem kazanmıştır. (Gürkan ve Çoruh 2012)

Tekstil atık suları içerisindeki boyar madde ve toksik bileşiklerden dolayı çevreye zarar verir ve kirletir. Tekstil sanayinde kullanılan boyar maddelerin bir kısmı atık suda kaybedildiği için su kirliliği yaparlar. Reaktif boyar maddeleri tekstilde kullanımda büyük yer alır. Ancak yapısından dolayı hem insan sağlığını tehdit eder hem de çevre kirliliğine sebep olur. (Mlungisi ve ark. 2014)

Tekstil atık sularının çevreye uyumlu hale getirilmesi için bazı arıtma işlemlerine gerek vardır. Ama geleneksel arıtma yöntemleriyle arıtma yapmak çok kolay değildir. Bu yüzden yeni maddelerle arıtım yöntemleri ele alınmaktadır. (Cing 2001)

Boya giderim yöntemleri ile su kıtlığını da önlenmek istediğimizden arıtılmış su geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilir. Bu şekilde suyun kullanıldığı tekstil sektöründe de ciddi tasarruflar elde edilebilir. Bu yüzden bazı arıtım yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler; organik veya inorganik yüzey üzerinde adsorpsiyon, fotokatalizle dekolorizasyon, oksidasyon prosesleri, mikrobiyal yöntemler olarak sıralanabilir. (Demir, Kanat ve Debik 2000)

Adsorpsiyon yöntemi en çok tercih edilen atık su arıtım yöntemlerinden biridir. Bu yöntemin en etkili ve uygun olduğu tespit edilmiştir. Bir yüzeye temas ettikleri zaman yüzeyin çekim kuvveti etkisiyle tutunma yapan molekül, iyon ve ya atomların yaptığı bu işleme adsorpsiyon adı verilir. Burada yüzeye tutunan(adsorplanan) maddeye adsorbat adı verilir. Bunun yanında yüzeyinde tutunma işlemi gerçekleşen maddeye ise adsorban adı verilir. (TÜBİTAK Kamag Projesi 2013)

Bu çalışmanın amacı tekstil endüstrisi boyama atık sularından renk giderimi için kullanılan mevcut yöntemlere alternatif olarak manyetik polimer kürenin adsorbent olarak kullanımının etkisinin araştırılmasıdır.

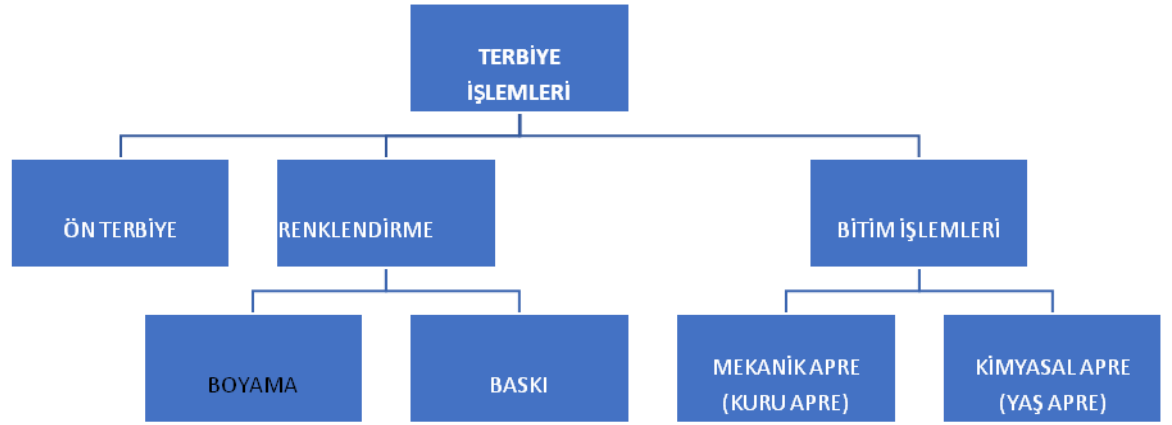
Deneyler manyetik polimerler ile adsorbanın etkinliğini ve reaktif tekstil atık su numunelerinden, Reactive Black 5 ve Reactive Orange 16 boyasının uzaklaştırılmasını bulmak için gerçekleştirildi.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Tekstil Terbiye İşlemleri

Tekstil malzemelerinin ham mamül hallerine her açıdan daha iyi bir duruma kavuşturmak için yapılan tüm işlemlere terbiye denir. Terbiye işlemleri müşteri taleplerine göre oluşturulan proseslerin bir araya gelmesidir. Terbiye işlemleri bir sıraya dayanmadan her biri başka amaç için yapılmaktadır. (IPPC 2002)

Tekstil terbiye işlemlerini Şekil 2.1’deki gibi ayırabiliriz;



Şekil 2.1. Terbiye işlemleri

2.1.1. Ön Terbiye

Dokuma ve örme sonucu elde edilen kumaşın boyanma veya baskı işlemine tabi tutulmadan önce geçirdiği işlemlere ön terbiye işlemleri denir. Tekstil malzemelerinin birçoğu ön terbiye işlemlerine tabi tutulur. Ön terbiyenin iyi yapılması boyama ve baskı sırasında karşılaşılabilecek hataları azaltmak için önemlidir. (Gül 2002)

Ön terbiye prosesi uygulanırken bazı konularda dikkatli olmak gerekir. Liflerin hidrofily özelliğini iyileştirerek yabancı maddelerden arındırılması sağlanır. Böylece boya çekimi ve kimyasalların uygulanışı kolaylaşır. Sentetik liflerde düzgün boyama sağlamak için

iç gerilmeler yok edilir. Ön terbiye işlemi boyama ve baskı prosesinden önce yapılan önemli bir basamaktır. (IPPC 2002):

Ön terbiye işlemlerinde dikkate alınan bazı noktalar vardır. Bunlar; işlem yapılacak lif cinsi, lifin yapısı, mamulün miktarıdır. Bu yapılan tüm işlemler mamulün her yerine aynı etkiyi sağlamalı ve mamule zarar vermemelidir. Kumaşlarda kırık ve boyut değişimi olmamalıdır. (Eren 1999)

Haşıl Sökme

Kumaş yüzeyindeki hav tücüklerini uzaklaştırarak kumaşı sonraki işlemlere hazır hale getirmek yani düzgün bir yapı kazandırılması işlemidir. (Aniş 1998)

Haşıl sökme kumaşın daha iyi boyanabilmesi ve ağartma uygulanabilmesi adına yapılan bir prosestir. Liflerin mekanik zorlanmalara karşı dayanıklılık sağlaması için kumaşta kaygan bir özellik oluşturarak daha iyi performanslar elde edilmesi adına tekstil terbiyesinde yapılan bir yaş prosestir. (Sözen 1991)

Hidrofilleştirme

Beyaz olarak kullanılmak istenen kumaşları apreya, renklendirilmiş şekilde kullanılacak kumaşları boyama veya baskı işlemine hazırlamak için yapılan bir işlemdir. Hidrofilleştirme işlemi, kumaşta doğal safsızlıkları, yağları gidermek için yapılan bir işlemdir. Burada deterjanlı sıcak alkali çözeltiler (NaOH veya Na₂CO₃) kullanılır. Bu işlemler sırasında kullanılan pentaklorofenoller, fungusidlerle, herbisitler, insektisitler de atık suda kirlilik ve toksik oluşturur. (Aniş 1998)

Ağartma İşlemi

Ağartma işlemi tekstil terbiyesinde önemli bir prosestir. Genellikle pamuklularda kullanılan bir işlemdir. Pamuktaki sarımsı rengini gidermek ve yabancı maddeleri uzaklaştırmak için yapılır. Ağartma işlemiyle beyaz kumaş üretilmesi sağlanır ve açık renk boyamasından önce yapılır. (Aniş 1998)

Hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit veya sodyum klorit bazı ağarma ajanlarıdır. Bu proses sırasında kullanılan maddelerde atık su kirliliğine sebep olur. (Işık ve Sponza 2001).

Kostikleme

Polyester liflere uygulanarak esneklik artırılır, ipeksi bir tutum ve görünüş kazandırılır. Kostikleme prosesi sayesinde lifin boyarmadde alımı daha iyi konuma gelir. Gerilim olmadan merserizasyon yapılması kostikleme işlemi olarak söylenebilir. Sodyum hidroksit kullanılırsa sıkı ve sağlam bir lif oluşur. Bu işlem boyama ve baskı proseslerinin daha kolay yapılmasını sağlar. (Yakartepe ve Yakartepe 1995)

Merserizasyon

Merserizasyon prosesi parlaklık arttırmak için yapılan ve daha çok pamuklularla çalışılan bir adımdır. Bu proses sayesinde boya alımı ve kumaş gerginliği iyileştirilir. Bu proses sırasında kullanılan kimyasallar atık suda kirliliğe sebebiyet verir. (Işık ve Sponza 2001).

Ancak atık sudaki kirlilik bazik etki gösterdiğinden geri kazanılıp tekrar sağlanabilir. (Sözen 1991)

2.1.2. Renklendirme İşlemleri (Boyama-Baskı)

Bir mamülün renklendirilmesi boyanarak veya baskı işlemi ile gerçekleştirilir. Bu işlemler ile kumaşta farklılık yaratarak müşteriye daha fazla sayıda ürün oluşturmak hedeflenmiştir. (Çoban 1999).

Boyama İşlemi

Boyama prosesi mamüle boyanın homojen bir şekilde uygulanarak renklendirilmesi işlemidir. (IPPC 2002)

Boyama yaparak elyaf, lif ve kumaşların renklerinde farklılık sağlanabilir. Boyama prosesleri kesikli, sürekli ve yarı kesikli boyama şeklinde olabilir. (Sözen 1991)

Söz edildiği gibi boyama, kesikli veya kesiksiz/yarı kesiksiz şekilde yapılabilmektedir. Boyama prosesinde mamül, boya, kullanılan makine ve maliyet önemlidir. (IPPC 2002)

Kullanılan mamul, boyarmadde, kimyasallar, ön terbiye işlemleri, boyama tekniğine göre atık sudaki kirlilik değişiklik gösterir. Fakat boyama işlemi sonrasında oluşan atık sular yüksek miktarda kirlilik oluştururlar. (Işık ve Sponza 2001).

Boyama işlemi tez konusuyla alakalı olduğu için ileriki konularda detaylı bir şekilde tekrar değinilecektir.

Baskı İşlemi

Baskı boyamadan farklı makine işlem adımları kullanılarak yapılan renklendirme prosesidir. Diğer işlem adımları aynıdır sadece boyadan farklı olarak tüm mamül değil sadece istenilen kısım(desen) renklendirilir. Baskı işleminde boyanın life nüfuz etmesi, life bağlanması ve fikse olması gerekir. Rotasyon baskı, rulo baskı, jet baskı, film druck baskı en yaygın baskı teknikleridir. (IPPC 2002)

Direkt Baskı

Direkt baskı işlemi beyazlatma işlemi uygulanmış mamül üzerinde desen oluşturulması işlemidir. (Gül 2002)

Aşındırma Baskı

Aşındırma baskı boyalı zeminler üzerinde beyaz veya renkli desenler oluşturarak yapılır. Aşındırma baskıda kumaş boyanır ve daha sonra istenilen desenin boyası aşındırılarak işlem uygulanır. Koyu zeminli mamuller ve küçük desenlerde tercih edilir. Selülozik mamullere, reaktif boyarmaddeyle boyanmış zeminlere küp(İndantren), pigment ve polyester mamullere aşındırma baskı en yaygın aşındırma baskılardır. (Kanık,2012)

Rezerve Baskı

Rezerve baskılar; mekanik ve kimyasal rezerve maddeleri yardımı ile zemin renginin fiksajını engellemeye dayanır. Rezerve maddeleri mekanik, kimyasal veya her iki yolla birden kullanılarak boyanın life fiksajını engellerler. (Kanık 2012)

Ön Rezerve ve Üst Rezerve şeklinde olmak üzere iki şekilde uygulanır. Rezerve baskıda fiksaj sırasında zemin rengi life fikse olur, baskılı bölgelerin boyanması ise rezerve maddeleri tarafından engellenir. Rezerve baskı yöntemi ile yapılan desenler genellikle aşındırma baskı ile yapılan desenlere benzer. (Kanık 2012)

Transfer Baskı

Kağıt üzerine dispers boyarmaddeler ile yapılan desenin 180-220 °C sıcaklıkta kumaşa baskı yapılarak aktarılması işlemidir. Bir çeşit kağıttaki desenin ortalama olarak otuz saniye içinde kumaşa transferi gerçekleştiği için transfer baskı adı verilmiştir. Bu işlemde sıcak presler ya da kalandırlar kullanılarak yapılır. (Gül 2002)

Kağıt üzerindeki desen baskı ve sıcaklık etkisiyle kumaşa tamamen aynı şekilde oluşturulur. Transfer baskı da şablon olmadığı için avantajlı bir yöntemdir. Ayrıca hazırlanan desenler bilgisayar yardımıyla ve değişik hayal gücüne dayalı olarak oluşturulur. (Clarke ve O'Mahony 2005).

Film (Şablon) Baskı

Film baskın tekniği geleneksel bir baskı yöntemi olarak karşımıza çıkar. (Cole, 2008)

Film baskıcılığı düz ve silindirik şablonlar kullanılarak yapılır. Şablonlar üzerinde baskı yapılmayacak bölgeler bir lak filmi ile kapatılır ve desen ince delikler(gözenekli) bir elek gibi açık bırakılır. Baskı işleminde baskı patı rakle tarafından şablon boyunca sıyrılarak kumaşa bastırılır. Film baskıcılığı önemli bir teknik durumundadır.

(Kanık 2012)

Film baskıcılığı iki şekilde yapılır;

- Düz Şablonlu Film Baskı
- Rotasyon Şablonlu Baskı. (Kanık 2012)

Mürekkep Baskı (INK-JET)

Ink jet baskının esası; çok küçük mürekkep damlacıklarının kontrollü bir şekilde materyal üzerine püskürtülmesine dayanır. Bu nedenle aralıklarla yapılan püskürtme baskı da denilir. Bu yöntemi diğer yöntemlerden ayıran baskı sırasında kumaş temas olmadan baskı yapılır. Bu şekilde yapılan bu baskı dijital baskı olarak adlandırılır. Desen bilgisi direk bilgisayar üzerinden aktarılır. (Kanık 2012)

Jet baskılarda mürekkep(ink) adı verilen çok düşük viskoziteli boyalar kullanılmakta ve bu nedenle sadece jet baskı terimi yerine ink jet baskı kullanılır. Renkler başlangıçta ink jet yazıcılarda olduğu gibi dört ana rengin materyal üzerine karıştırılmasıyla elde edilir. Günümüzde renk sayısı arttırılmıştır. (Kanık 2012)

Dijital baskı ekonomiklik açısından da avantajlıdır. Ayrıca üretimde serilik vardır. Bu yöntem aha hızlı işlem akışı sağlar ve bunun fabrikalarda karşımıza çıkan şekli ink-jet baskıdır. Bunun da birçok farklı şekli vardır. (Gül 2002)

Çevreye verdiği zarar bakımından bakıldığında atığa sebep olmadığı için çevre dostu bir yöntemdir. Genel olarak avantajlı olan bu yöntemin tek dezavantajı vardır o da kullanılan boyar maddeler her makine tipi için uygun değildir. (Colchester 2007)

Batik Baskı

Afrika baskısı olarak da adlandırılan batik baskı kumaştaki bir kısmın vaksle kaplanmasından sonra boyanma işlemi yapılarak gerçekleştirilen baskıdır. (Gül 2002)

Krep Stili Baskı

Bu baskı türünde kumaşın belirli kısımları şişirme etkisi sağlayan bir malzeme ile küçültülerek yapılır. Görünüş olarak sırayla düz ve kıvrılmış yol olarak değiştirilmesiyle elde edilir. (Gül 2002)

Devore Stili Baskı

Karışık liflerden üretilmiş bir kumaş üzerinde kumaşı oluşturan liflerden biri baskı patının içerisine kimyasal olarak lifi parçalayabilen bir madde eklenerek yapılır böylece desen oluşturulmuş olur. (Gül 2002)

Flok Baskı

Flok liflerin boyutlarının önceden kesilmesiyle oluşur. Renklendirilmiş veya renksiz olabilir. Bu baskı işleminde kumaşa yapıştırıcı sürülür ve baskı yapılacak desen aktarılır. (Gül 2002)

Varak Baskı

Baskıya farklı görünümde efektif bir yapı kazandırılmasıyla oluşur. Özel varak kağıtlarının aktarılan yapıştırıcı üzerine yapıştırılmasıyla elde edilir. (Gül 2002)

2.1.3.Bitim İşlemleri

Bitim işlemleri, kimyasal veya mekanik yollarla kumaşa değişik özellikler katmak için yapılan işlemlerdir. (IPPC 2002)

Kimyasal Apre İşlemleri

Kumaştaki özelliğin kimyasal olarak kazandırıldığı işlem apre işlemidir. Bu işlemler yumuşaklık kazandırmak, kumaşa sert tutum vermek, kayganlık sağlamak, dolgunluk vermek, parlaklık kazandırmak, kir iticilik özelliği kazandırmak, su iticilik, su geçirmezlik, güç tutuşurluk, buruşmazlık, saydamlaştırma, antiseptik özellik kazandırmak, keçeleşmezlik, güve yemezlik ve antistatik özellikler kazandırmak için yapılan apre çeşitleridir. (Gül 2002)

Mekanik Apre İşlemleri

Apre işleminin mekanik olarak yapıldığı apre çeşididir. Genellikle kuru işlemlerdir. Şardonlama, zımparalama, makaslama, sanfor, krablama, dinkleme, fikse işlemleri gibi işlemlerdir. (Sözen 1991)

Genel olarak bakıldığında tekstilde kullanılan proseslerin ve sebep oldukları atık su kirliliği Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Tekstildeki bazı işlemler ve yarattıkları kirlilikler (Bisschops ve Spanjers 2003, Anonim 2013, Birgül 2006)

İşlem adı	Oluşturduğu kirlilik
Haşılama	Haşılamada kullanılan malzemeler, pektin ve mumlar, karboksimetil selüloz, KOİ, BOİ
Haşıl giderme	BOİ
Yıkama	Yağ, AKM, BOİ ve alkalinite
Ağartma	NaOH, H ₂ O ₂ , değişik deterjanlar ve anyonik stabilizörler
Merserizasyon	Deterjanlar, NaOH ve reaksiyon ürünleri
Karbonizasyon	Sülfürik asit
Terbiye işlemleri	Çinko, nitrat, çinko klorür, magnezyum klorür, çinko fluoborat ve diğer organik tuzlar şeklinde katalizörleri

2.2. Tekstilde Boyama

Boyalar, kağıt, deri, kürk, saç, ilaç, kozmetik, mumlar, yağlar, plastikler ve tekstil materyalleri gibi çeşitli substratlara renk katmak için uygulanan renkli organik bileşiklerdir. (Amithet al. 2007, Agarwal ve Samanta 2009, Monash ve Pugazhenth 2009).

Renkler hayatımızda büyük bir yeri olan bir etmendir. İnsanlar başta giyinmek için lifleri üretmiş ve sonra ihtiyaca bağlı olarak renklendirme gereği hissetmiş ve bu lifleri boyamak için boyaları oluşturmuştur. Boyarmaddeler doğal ve sentetik olmak üzere iki şekilde elde edilir. Doğal renkler çevreden bitkilerden, yiyeceklerden vb elde edilebilen, sentetik renkler ise kimyasal işlemlerle elde edilen boyarmaddelerdir. (Tutak ve Benli 2008)

Materyalleri renklendirmek için kullandığımız renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentlerdir. Pigmentler, kristal olan maddelerdir. (Karaoğlu 2007).

Boyama işlemi ile tekstil materyaline renklendirme işlemi yapılır. Boyama işlemi yapılırken her yere boyarmaddenin eşit miktarda dağılması önemli bir husustur. Ayrıca iyi bir boyarmadde de olması gereken özelliklerden biri yüksek haslıklardır. Bir boyarmaddenin karşılaştığı etkiler karşısında orijinal rengini koruyabilmesine haslık denir. Haslıklarda en çok yıkama, sürtme, ışık ve ter haslıkları önemlidir. Color Index'te gösterilen verilere göre çok büyük miktarlarda kimyasal maddeler kullanılmaktadır boyam işlemi sırasında. Bu kimyasallar ve boyarmaddeler suda istenilmeyen zararlara neden olur. (Tutak, Boyarmadde kimyası ders notları)

Boyar maddelerin yapısından dolayı atık suda zararlı atıklara sebep verebildiği bilinmektedir. (Toksik, metal kompleksleri, Cr, Co atıkları). (Juang ve ark 1997)

2.2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler iki temel yapıdan oluşur. Bunlar renk veren kısım kromofor ve boyanın ipliğe nüfuz etmesini sağlayan fonksiyonel gruptur. (Kocaer, Alkan 2002).

Birçok boya çeşidi vardır ve bunlar bazen yapılarına göre bazen de boyadıkları mamullere göre sınıflandırılırlar. Burada önemli olan boyarmaddelerin kimyasal özellikleri, boyama özellikleri, nerelerde kullanılabilir olduklarına bakılır. Genel olarak boyaların kaynağına ve kullanım amacına göre ayırım yapılır. (Başer, İnanıcı 1990).

Boyar maddeler kumaşa nüfuz edebilmek için görünür ışığı absorbe etmek için bazı yapılara sahip olması gerekir. Bunlar kromojen gruplardır ve içinde kromofor grupları olan aromatik yapılardan oluşur. Renk veren anlamına gelen kromofor gruplar içeren boyarmaddeler 7 sınıfa ayrılır. Bunlar Çizelge 2.2'de gösterilmiştir; (Vandevivere ve ark. 1998).

Çizelge 2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar (Zollinger 1991).

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂
Azo Grubu	-N=N
Etilen Grubu	=C=C=
Karboksil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S

Boyama işlemleri bir takım bağların gerçekleşmesi ile mümkün olur.(van der waals, hidrojen, kovalent bağ). Boyarmaddenin kimyasal yapısı kumaşın boyanmasında nemli rol oynar. Kumaş boyama işleminde boyadaki iyonun kumaştaki zıt kutup ile elektrostatik olarak etkileşimi sırasında kovalent bağ oluşur. (Welham 2000).

Boyar Madde Kaynağına Göre Sınıflandırma

Doğal Kaynaklı Boyalar

Bazı boyalar doğal olarak elde edilebilir. Bu doğal organik boyalar; bitkilerden, boya böcekleri, peliga veya mureks(deniz kabuğu) kullanılarak elde edilir ve boyama işlemlerinde kullanılmıştır. (Rogers, Walton 2001)

Daha sonra zamanla sentetik boyalar keşfedilmiş ve bu boyaların kullanımı artmıştır bu şekilde doğal boyaların kullanımı oradan kalmıştır. (Dorothy, Miriam 2008)

Ülkemizdeki iklim çeşitliliğinden dolayı birçok bitki vardır. Bu yüzden ülkemiz boya çeşitliliği açısından en zengin yerler arasındadır. (Munro ve John 2003)

Sentetik Boyalar

Sentetik olarak elde edilen boyarmaddelerdir. Sentetik boyalar en fazla, elyaf boyamasında kullanılmaktadır. (Weinhei, Wiley, VCH ve Garfield 2000)

Işığa karşı dayanıklılıkları ve yıkamadaki renk dayanımı doğal boyalarla kıyaslandığında daha iyidir. Bu yüzden farklı renklerde ve yapılarda birçok boya çeşidi yapılmıştır. Sentetik boyaların oluşturulmasında ana maddesini kömür ve petrolün oluşturduğu aromatik yapıya sahip hidrokarbonlar(naftalin, ftalik asit anhidriti, ksilen, fenol, toluen, benzen) büyük rol alır. (Hunger 2003).

Bazı sentetik boyarmaddeler ve kullanım alanları Çizelge 2.3’de gösterilmiştir;

Çizelge 2.3. Sentetik Boyalar ve Kullanım Alanları (Perkin 1879)

Grup	Uygulama
Direkt Boyalar	Pamuk, Selülozik ve Karışımlar
Vat Boyalar	Pamuk, Selülozik ve Karışımlar
Sülfür Boyalar	Pamuk, Selülozik lifler
Organik Pigment Boyalar	Pamuk, Sellülozik, Lif karışımları, kağıt
Reaktif Boyalar	selülozik elyaflar ve kumaş
Dispers Boyalar	Sentetik Lifler
Asit Boyalar	Yün, İpek, Sentetik Lifler, Deri
Azoik Boyalar	Sentetik Elyaf, Deri ve pigmentler
Bazik Boyalar	İpek, Yün, Pamuk
Oksidasyon Boyalar	Saç Boyaması
Geliştirilen Boyalar	Selülozik Elyaf ve Kumaş
Mordan Boyalar	Selülozik Elyaf ve Kumaş, İpek, Yün
Floresan / Optik Beyazlatıcı Boyalar	Sentetik Elyaf, Deri, Pamuk
Solvent Boyalar	Ahşap Boyama, Solvent Mürekkep, Mumlar, Boyama Yağlar

Boyalar birçok sektörde kullanım alanı bulmuştur. Tekstil, kağıt ve plastik gibi bir yüzeye dispersiyon ya da çözelti halinde uygulanır ve renk verir. Boyarmaddelerin suda çözünme durumuna göre iki durumu bulur. Bunlar; Suda çözünen ve suda çözünmeyen. (Başer ve İnanıcı 1990)

Suda Çözünen Boyalar

Organik moleküller olarak bilinen boyalar, boyama işlemi sırasında genellikle ortamda çözünürler. Boyaların büyü çoğunluğu suda çözünen yapılara sahiptir. (reaktif, asit, direk, bazik, metal kompleks boyarmaddeler). (Husain 2006).

Boyada sülfonik asit grubu varsa suda çözünür yapıda olur. Suda çözünmeyen boyaların bazılarını suda çözünür hale getirmek için sülfonlanlama yapılabilir. Boyar maddelerin yapısında tuz oluşumunu sağlayan yapılar bulunur. Boyar maddenin oluşumu esnasında suda çözünür yapı bulunmasa bile daha sonradan ilave edilerek çözünürlük sağlanmış olur. Ama boyarmadde oluşurken en başta yapıda iyonik bir grup olması daha iyi olur. Suda çözünen boyar maddeler tuz oluşturan grubun varlığına göre sınıflandırılır; Anyonik, katyonik ve noniyonik boyar maddeler. (Başer ve İnanıcı 1990)

Anyonik boyar maddeler

Anyonik boyarmaddeler suda çözünürler ve yapılarında sülfonik asit ya da bazen karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını bulundurlar. Bu grup içerisinde, reaktif boyar maddeler, asit boyarmaddeleri, direkt boyar madde bulunmaktadır. Parlak renkli, suda çözünen reaktif ve asit boyalar konvansiyonel arıtma sistemlerini doğrudan etkilediklerinden dolayı en çok problem yaşanan boyalardır. (Robinson, McMullan, Marchant ve Nigam 2001).

Katyonik boyar maddeler

Katyonik boyarmaddelerde çözünlülük yapıda bulunan bazik bir grup (- NH₂) sayesinde sağlanır. Bazik gruplar, anorganik asitler veya organik asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur. Bazik boyalar bu grup içerisinde yer almaktadır. (Robinson, McMullan, Marchant ve Nigam 2001).

Noniyonik boyar maddeler

Noniyonik boyarmaddeler iç tuz oluştururlar ve yapılarında asit ve bazik grup bir arada bulunur. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler. (Başer ve İnanıcı 1990, Taner 2006).

Dispers boyalar bu gruba örnek olarak verilebilir. Bu boyalar sulu ortamda iyonize olmazlar (Robinson, McMullan, Marchant ve Nigam 2001).

Anyonik ve noniyonik boyalarda kromofor grup genellikle azo grubu veya antrakinon tiptedir. Antrakinon bazlı boyalar birleşmiş aromatik yapıları sebebi ile degradasyona daha dirençlidirler. (Srinivasan ve Viraraghavan 2010).

Suda Çözünmeyen Boyalar

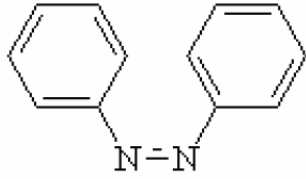
Bazı boyarmaddeler suda çözünmeyen özelliğe sahiptir ve bunlar başka ortamlarda çözünürler. Bazıları bir substrat içinde bazıları organik çözücülerde bazıları elyaf içinde çözünen boyarmaddelerdir. (Başer ve İnanıcı 1990).

Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma yaparken molekülün temel yapı özellikleri, sahip olduğu gruplar dikkate alınır. Azo boyarmaddeler, ftalosiyanın boyarmaddeleri, Di- ve Triarilmetan boyarmaddeleri, antrokinon boyarmaddeleri ve nitro boyarmaddeleri bu sınıflandırma içinde yer alır. (Başer ve İnanıcı 1990, Kurbanova ve ark. 1998)

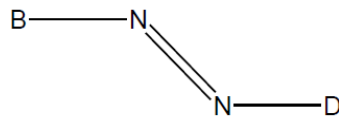
Azo boyar maddeler

Yapılarında (-N=N-) gibi kromofor grup bulunduran en sık kullanılan organik boyarmaddeler arasındadır. Şekil 2.2’de, azo boyar maddelerin genel gösterimi verilmiştir. (Sarıoğlu ve Dean, 1998, Başer, İnanıcı, 1990, Taner 2006).



Şekil 2.2. Azo boyar maddelerin genel gösterimi (Başer ve İnanıcı 1990, Taner 2006).

Azo boyarmaddeleri en fazla üretim ve kullanımı olan sentetik boyarmaddelerin başında yer alırlar. Boyar maddelerin birçoğu azo grubuna girer. Azo grupları en fazla renk veren, güçlü renk veren ve maliyetli olması bakımından avantajlıdır. Şekil 2.3’ de azo kromofor yapısı gösterilmiştir ve burada B(elektron kabul eden) ve D(elektron veren) aromatik halkaları temsil eder. (Santos, Cervantes ve Van Lier 2007)



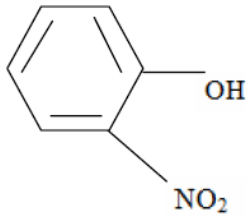
Şekil 2.3. Azo kromofor grup (Tutak, Boyarmadde kimyası ders notları)

Azo boyarmaddeleri yapısında bulunan azo grubuna göre isimlendirilir. Çoğunlukla monoazo boyarmaddeleri tercih edilir. Bir tane azo grup taşıyorsa monoazo, iki ise disazo, üç tane oluğunda ise triazo olarak adlandırılır.

Azo boyarmaddeleri sentetik boyarmaddelerde bulunur. Bu boyalar sentezlenirken başlangıç maddeleri değiştirilebildiği için ve sulu ortamlarda kolay üretildikleri için çok sayıda azo boyar maddeleri türetilmiştir. (Başer ve İnanıcı 1990, Taner 2006).

Nitro ve nitrozo boyar maddeler

Yapılarında nitro veya nitrozo grubu bulundurmalarının yanı sıra elektron veren(hidroksil, amin gibi) bir grupta bulunduran boyarmaddelerdir. Şekil 2.4'de, genel yapısı gösterilmiştir;



Şekil 2.4. Nitro ve nitrozo boyar maddelerin genel gösterimi

Karbonil boyar maddeler

Yapılarında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu bulunduran boyarmaddelerdir. İndigo ve antrakinon şeklinde iki tipi vardır. (Başer ve İnanıcı 1990).

İndigo boyarmaddeleri doğal maddelerden elde edilen mavi renk, antrakinon ise kendiliğinden hafif sarı renge sahip boyalardır. (Taner 2006).

Kükürt boyar maddeler

Suda çözünmeyen, oluşumunda aromatik amin, kükürt, fenol ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile etkileşimi esas olan boyarmaddelerdir. Bazı yönlerden küp boyarmaddelerle benzerlik gösterirler. Küp boyalardan ayrılan yönü indirgen maddelerin kullanılıyor olmasıdır. Yün ve ipek için uygun bir boyarmadde değildir. (bağlarda kimyasal hasara neden olduğu için)(Başer ve İnanıcı 1990, Taner 2006).

Mat renkli olmasına rağmen maliyetinin düşük olması ve haslıklarının iyi olması sebebiyle pamuk boyarken kullanılan bir boyarmaddedir. (Seventekin 1988).

Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyar maddeleri sınıflandırırken boyar maddenin kaynağı, kimyasal yapısı, sanayide kullanım yerleri ve nükleer yapısı gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Boyar maddeler nükleer yapılarına göre katyonik, anyonik ve iyonik olmayan şekilde gruplara ayrıldığı gibi çeşitli farklı özelliklerine göre başka sınıflandırmalar da yapılmaktadır. Bunlar; Katyonik (Bazik), Anyonik(Reaktif, Asit ve Direkt) ve İyonik olmayan (Dispers) boyar maddeler olarak sıralanabilir. (Mishra ve Tripathy 1993).

Bazik Boyar Maddeler

Yapılarında N veya S atomu bulunduran bazik (proton alan) etkiye sahip boyar maddelerdir. Yapısında anyonik grup barındıran liflerle etkileşime girerler. Boyarmaddede bulunan katyon elyafta bulunan anyonik grupla tuz oluşumuna sebep olur. (Başer ve İnanıcı 1990).

Bazik boyalar organik bazların klorür, asetat tuzları şeklindedirler. Yani renkli kısım katyonik grupları taşır. Yapılarından dolayı bazik olduklarından anyonik gruba sahip olan liflere bağlanırlar. Burada elyaf ve boyarmadde arasındaki ilişki iyoniktir. Ayrıca boyarmaddenin katyonu, elyaftaki anyonik grupla birleşerek tuz meydana getirir. Bazik

boyaları ön plana çıkaran parkla renk vermeleridir. Yıkama, ışık dayanıklılığına bakıldığı zaman yün, ipek ve pamukta düşük mukavemet gösterirler. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa mukavemetleri iyidir ve oron boyamada çok tercih edilir. (Bozdoğan 1984).

Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler anyonik boyarmaddelerdir ve suda çözünebilen azo grubu boyar maddeleridir. Yapılarında çözücü grup ($-SO_3Na$) bulunur. Karşımıza sülfonik ya da karboksilik asitlerin sodyum tuzları olarak çıkarlar. Suda çözüldüğü için avantajlı olan işlem gerektirmeksizin direkt boyalar mamül tarafından(yün veya selüloz olabilir) çekilir ve kimyasal bir bağ olmadan da bu işlem gerçekleşebilir. Dezavantaj yaratan durum ise yaş haslıklarının kötü olmasıdır. (Seventekin 1988, Başer ve İnanıcı 1990, Bogoeva-Gaceva, Buzarovska ve Dimzoski 2008).

Direkt boyar maddeler tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Ucuz, uygulaması kolay, boyama işlemi esnasında elyafa zarar vermeyen özellikleri bakımından önemli bir yere sahip boya sınıfları arasındadır. (Bogoeva-Gaceva, Buzarovska ve Dimzoski 2008)

Yün, ipek, naylon, deri ve bazı elyafların boyanmasında kullanılabilir. (Taner 2006, Bozdoğan 1984, Özcan 1984).

Asit Boyar Maddeler

Yapılarında bazı oksokrom grupları ($COOH$ OH^- , SO_3H) bulunduran asit boyarmaddeleri bazı gruplarla(Na^+ , K^+ , Ca^+ , NH_4^+) etkileşime girerek tuz oluştururlar ve çözeltiliye negatif yük kazandırır. (Rys ve Zollinger 1972, Temiz 1994).

Direkt boyarmaddelerle bazı benzer yönleri vardır. Bu boyarmaddeler ipek, yün, selüloz akrilik, nylon, nylon-pamuk karışımı, kağıt ve deride tercih edilir. (Taner 2006, Bozdoğan 1984).

Dispers Boyar Maddeler

Molekül ağırlığı düşük, suda yeterli miktarda çözünme gerçekleştirebilen, yapılarında amino ve hidroksil grupları bulunan boyarmaddelerdir. (Bozdoğan 1984)

Boyama işleminde elyaf ve boyadaki amino ve hidroksil grupları hidrojen bağ oluşturur. (Van der Waals kuvvetleri). Boyarmaddeler elyafla işlem gördüğü zaman boya dispersiyon ortamından elyafa difüzyon yolu geçer. (Başer ve İnanıcı 1990).

Bu boyarmaddeler poliester, nylon gibi kumaşlarda tercih edilir. (Taner 2006, Bozdoğan 1984).

Küp Boyar Maddeler

Bu boyarmaddeler, bazik ortamda indirme işlemi yapılarak suda çözünen hale getirildikten sonra kullanılabilir. Boyama işlemi sonunda kumaş üzerine tutunabilmesi için boyarmadde suda çözünmeyen haline geri döndürülür.(oksidasyonla işlem yapılarak). Işık ve yağ haslıkları iyidir. (Seventekin 1988).

İndirgeme işlemi yapılarak çözünebilir hale getirilen küp boyarmaddelerin renksiz, beyaz oldukları hallerine "löko" bileşikleri denilir. Daha çok pamuklarda kullanılan boyarmaddelerdir. (Taner 2006).

Reaktif Boyar Maddeler

Boyanacak elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif grupları içeren boyarmaddelerdir. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar ve neredeyse tüm boyama işlemlerine uygundur. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor grup taşıyan renkli grup yanında boyamadan sorumlu olan reaktif grup, birde moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Kromoforu taşıyan gruplar çoğunlukla azo, antrakinin ve ftalosiyanın türevleridir. (Clarke 1982).

Reaktif boyarmaddelere başka bir başlık altında daha detaylı olarak anlatılacaktır.

2.3. Reaktif Boyarmaddeler ve Özellikleri

Tekstil süreçlerinde kullanılan boyaların yaklaşık olarak yarısı suda çözünebilen reaktif boyalardır. Reaktif boyaların moleküler yapısı üç fonksiyonel grup ile karakterize edilmektedir. Bunlar boyarmaddeye renk kazandıran kromofor gruplar, hidrofilik gruplar ve tekstil fiberi ile reaksiyon veren gruplardır. (Wiesmann, Choi ve Dombrowski 2007)

Selülozik elyafın boyama ve baskısı için kullanılan renkli moleküller de denilebilmektedir. Önemli bir yere sahip olan reaktif boyarmaddeler çok fazla renk seçeneğine sahiptir. Ayrıca renkler oldukça parlaktır. Tekstilde en çok kullanılan pamuk boyamacılığıdır ve Reaktif boyalar tekstil boyaları içinde en fazla pamukların boyanmasında kullanılan boyarmaddelerdir. Pamuk kullanımının artmasıyla reaktif azo boyaların kullanımının da artış olmuştur. (Çoban 1999, Yurdakul ve Atav 2006)

Reaktif boyar maddeleri diğer boyalardan ayıran en önemli özellik mamül ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturan tek boyarmadde olmasıdır. Genellikle 69-221 g/mol molekül ağırlığında olurlar. Küçük ve basit yapılarından dolayı mamüle kolay nüfuz olurlar. Suda çözünen boyarmaddelerden olan reaktif boyarmaddeler selülozun -OH, poliamidin -NH₂, protein esaslı liflerin -NH₂, SH (merkaptan) grupları ile

kovalent bağ ile bağlanmasıyla olur. Reaktif grup renk veren kısma bağlanır. Yün, ipek, poliamid gibi kumaşları boyarlar. (Başer ve İnanıcı 1990).

Reaktif boyalarda azo, antrakinin ve triarilmetan gibi kromoforik(reng yapıcı) gruplar ve liflerle kovalent bağ oluşturma özelliğine sahip vinil sülfon, klorotriazin, trikloropirimidin ve diflorokloropirimidin gibi reaktif grupları bünyesinde bulundurur. Reaktif boyaların çok büyük bir kısmı azo kromojen bazlıdır. Azo boyaların hepsi ksenobiyotik bileşiklerdir. Bu yüzden bu yapılar arıtım yaparken biyolojik parçalanmaya karşı direnç gösterirler. Bu direnç ciddi bir soruna neden olur ve yer altı sularında bu boyalar kontamine olmasına sebep olurlar. Bu yüzden reaktif boyalar tekstil atıksularında problem yaratan bileşiklerdir. (Başer ve İnanıcı 1990).

Reaktif boyar maddelerin yıkama, sürtme ve ışık haslıkları iyidir. Bunun nedeni kovalent bağ oluşturmalarıdır. (Bozdoğan 1984, Wiesmann, Choi ve Dombrowski 2007)

Reaktif boyarmaddeler reaktiflik veren grubun kimyasal yapısı reaktiflik derecesine göre sınıflara ayrılır. Tekstil boyalarının önemli bir sınıfını oluşturmaktadır ve dünyada en fazla tüketilen boyaların başında gelmektedir. Suda çözünür yapıya sahip oldukları için boyanın tamamı kumaşa nüfuz etmez bir kısmı atık suya karışır. Azo reaktif boyalar arıtma işlemine karşı direnç gösterir. Yapılan çalışmalar boyaların özellikle reaktif boyaların %90'ının aerobik arıtım işlemlerinden değişmeden çıktığını; bir kısmının anaerobik arıtım proseslerinde parçalanabildiğini fakat parçalanma ürünlerinin toksik olduğunu göstermiştir. (Wiesmann, Choi ve Dombrowski 2007)

Reaktif boyarmaddeler elyaf, ipek, nylon, deri ve yün boyamada kullanılabilirler.. (Bozdoğan 1984).

2.3.1. Reaktif Boyarmaddelerin Gelişimi

Reaktif boyarmaddeler mamül ile kovalent bağ yapabilme özelliğiyle ön plana çıkmıştır. Boyarmaddenin içeriğinde liflerde bulunan OH, SH ve NH₂ gruplarıyla reaksiyona girebilecek bir yapı olması gerekir. (Hunger 2003)

Hunger'in (2003) birdirdiğine göre, selülozik lif ile kovalent bağ yapsın diye Cross ve Bevan (1895) bir boyarmadde tasarlamış ama zor ve karışık uygulamaya sahip olduğu için istenilen etkiyi sağlayamamıştır. Schröter'in (1906), çalıştığı boyarmadde sülfonil klorid içeriyordu ve başarılı olamadı. Daha sonra bir başka deneme olan isotoik anhidrid türeviyle yapılan çalışma başarı elde etti. (Hunger 2003)

İlk olarak yün için çıkarılan reaktif boyarmaddeler daha sonra hem yün hem de selülozik mamüller için kullanılabilir yapıya getirilmiştir. Daha sonra birçok firma kendilerine ait reaktif boyarmaddeleri piyasaya çıkarmaya başladı. Bu boyarmaddelerin gelişimi hala devam etmektedir. (Hunger 2003).

2.3.2. Reaktif Boyarmaddelerin Sahip Oldukları Avantaj- Dezavantajlar

Reaktif boyarmaddelerin sahip olduğu bazı avantajlar şöyledir;

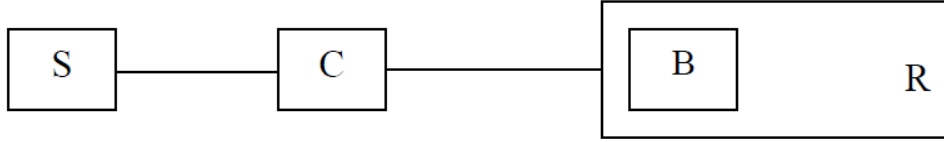
1. Işık haslıkları çok iyi, yaş haslıkları yüksektir. Ayrıca katyonik ard işlemler ile yıkamadaki haslık özellikleri de geliştirilebilir.
2. Verdikleri renk parlak ve canlıdır.
3. Renk gamı (renk serisi) tamdır.
4. Kombinasyon boyamalarda iyi uyum gösterirler.
5. Tüm boyama yöntemlerine uygundur. Hızlı, kolay uygulanabilir ve ucuzdur.
6. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik gösterirler.
7. Yüksek çözünürlüğe sahip boyarmaddelerdir.
8. Azo grubuna ait reaktif boyarmaddeler kolay aşındığı için zemin rengi olarak aşındırma baskıda tercih edilir.
9. Ucuzdur. (Çoban 1999, Yurdakul ve Atav 2006)

Reaktif boyarmaddelerin dezavantajları ise şöyle sıralanabilir;

- Ön terbiye işlemlerine dayanıklı değildir. Klor haslıkları kötüdür.
- Rengin zamanla solması durumu mevcuttur.
- Boyama sonrası ard işlemler zaman kaybına neden olacak kadar uzundur, pahalıdır ve atık suya sebebiyet verir.
- Merserize olmamış mamullere afiniteleri düşüktür. (Çoban 1999, Yurdakul ve Atav 2006)

2.3.3.Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Reaktif boyarmaddeler, tekstil elyafı ile bir kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyon verebildiğinden bu elyaf sınıfları için boyarmadde olarak kullanılabilir. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı aşağıda Şekil 2.5’de verilmiştir;



Şekil 2.5. Reaktif Boyarmaddenin Şematik Yapısı (Başer ve İnancıcı 1990)

S: (Suda çözünebilen grup)

C: (Moleküle renk veren grup)

B: (Köprü bağları)

R: (Reaktif grup)

Reaktif boyarmaddelerin yapısında 1-4 adet sulfonik asid bulunur. Bunlar suda çözünebilen grupları oluşturur. Renk verici etkisi olan gruplar ise boyanın yapısında her zaman yer alır. Ayrıca renk veren gruplar ile reaktif grubu bağlamak için -NH-, -CO- ve SO₂- gibi köprü bağlarına gerek vardır.

Elyaf ile boyarmaddenin birbirine iyi bir şekilde bağlanmasını sağlarlar. Aynı zamanda bunlar boyanın reaktifliği üzerinde de önemli bir rol oynarlar. Reaktif gruplar ise fonksiyonel gruplar ile asıl önemli işi yani kovalent bağı oluştururlar. Fonksiyonel gruplar selüloz için hidroksil, yün ve ipek için amino, karboksili hidroksil, karboksildir. Reaktif boyarmaddelerle boyama da kovalent bağ önemlidir. Yıkama, apre işlemleri yapılırken bağın hidrolize karşı dayanıklılığı önem arz eder. (Başer ve İnanıcı 1990)

2.3.4.Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması

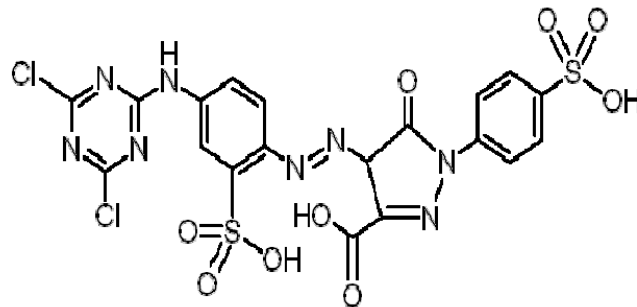
Reaktif boyarmaddeleri sınıflarken reaktif grubun sahip olduğu yapı, kromofor grubun yapısı elyaf ile reaksiyonu dikkate alınır.

Kromofor Gruplara Göre Sınıflandırma

Reaktif boyarmaddelerde kromofor gruplar kesin olarak bulunur. Ancak bunlar farklı tiplerde olabilmektedir. Bunlar; azo grubunu ihtiva eden boyarmaddeler, monoazo ve disazo boyarmaddeler, metal kompleks azo boyarmaddeler, formazan boyarmaddeler, antrakinonlar, trifenodioksiazinler ve fitalosiyeninlerdir. (Hunger 2003)

Azo Grubunu Sahip Reaktif Boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler yapısında azo (-N=N-) grubuna sahip reaktif boyarmaddelerdir. Aşağıda Şekil 2.6'da azo grubuna sahip bir reaktif boyarmadde örneği verilmiştir;



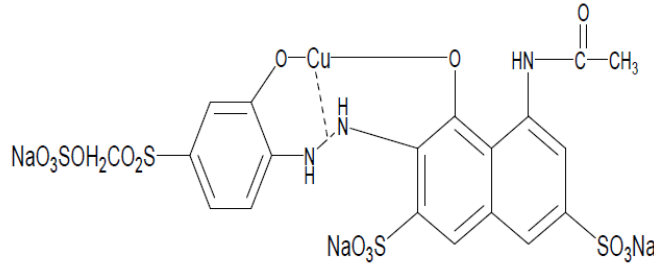
Şekil 2.6. Azo grubuna sahip bir reaktif boyarmadde örneği (Küni 2009)

Reaktif boyarmaddelerin genel olarak kullanılan hali azo grubuna sahip olanlardır. Bunlar aşındırma baskılarda ve pamuğun baskısında parlak renk elde etmek istediğimiz zaman kullanılır. (Hunger 2003)

Metal-Kompleks Azo Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

Bu boyarmaddelerin ışık haslıkları yüksektir ve geniş renk aralığında kullanılabilirler.(Hunger 2003).

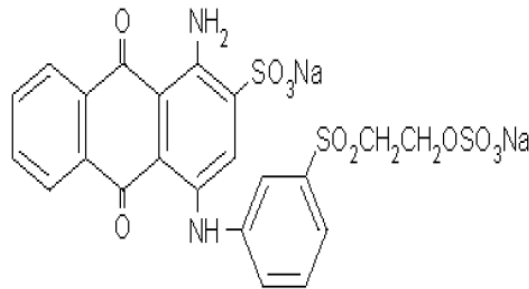
Şekil 2.7' de metal-kompleks azo grubuna ait boyarmaddelere örnek verilmiştir



Şekil 2.7. Metal-kompleks azo grubuna sahip bir reaktif boyarmadde örneği (Küni 2009)

Antrokinon Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

Yapılarında iki tane CO gruplu kinon halkası bulunan iyi ışık haslıklarına sahip ve parlak renk veren asidik-bazik ortamlara dayanıklılık sağlayan boyarmaddelerdir. Bunlara örnek Şekil 2.8'de gösterilmiştir. (Hunger 2003).



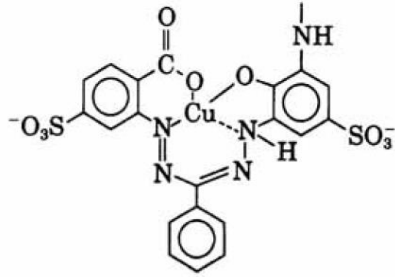
Şekil 2.8. Antrokinon grubuna sahip bir reaktif boyarmadde örneği(Küni 2009)

Trifenodioksiazin Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler, trifenodioksiazin halkalı yapılardan meydana gelir. Asit-baz duyarlılıkları vardır. (Hunger 2003)

Formazan Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

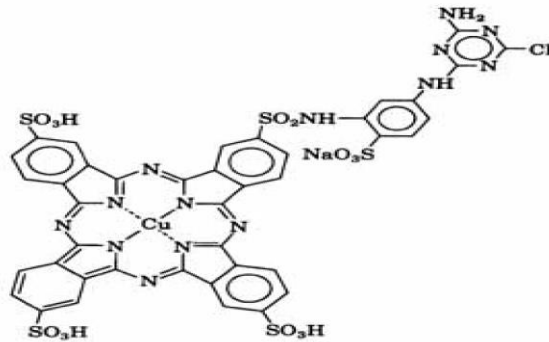
Bu boyarmaddeler, 1-(2-hidroksifenil)-3-fenil-5-(2-karboksifenil)formazan yapısından türetilmektedir. Yüksek molar emilime sahip olan bu boyarmaddelerde reaktivite ve çözünürlük yapıdaki üç halka sayesinde artış gösterir. (Hunger 2003)



Şekil 2.9. Formazan grubuna sahip reaktif boyarmadde örneği (Küni 2009)

Fitalosiyanın Grubuna Sahip Reaktif Boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler sülfonik asit gruplarıyla substitue olurlar ve ayrıca reaktif gruplar sülfonamid köprüleri üzerinden bağlanırlar. Şekil 2.10'da bu boyarmaddelere örnek verilmiştir. (Hunger 2003).



Şekil 2.10. Fitalosiyanın grubuna sahip reaktif boyarmadde örneği (Küni 2009)

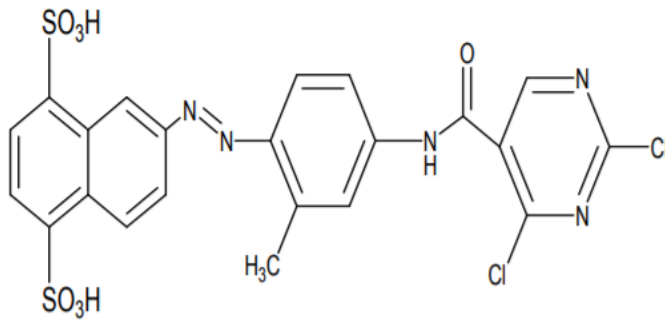
Reaktif Grubun Reaktifliğine Göre Sınıflandırma

Reaktif boyarmaddelerdeki reaktif gruba göre boyamada farklılıklar meydana gelir. Reaktif gruptaki halkalar, substituent grubun özelliğine göre reaktivlik değişir. (Küni 2009)

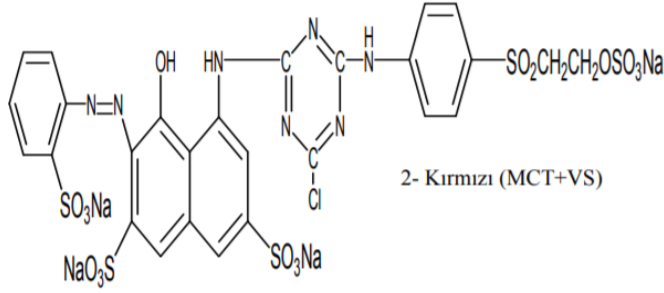
Reaktif boyarmaddeler moleküler yapılarına göre üç ana grupta incelenir:

- Soğukta (30 °C) boyayabilen boyarmaddelerdir. (Yüksek reaktivite)
- Ilık ortamda (60 °C) boyayabilen boyarmaddeler,
- Sıcakta (80-90°C) boyayabilen boyarmaddeler(Düşük reaktivite)

Yüksek reaktiviteli boyarmaddeler hızlı, verimli, az miktarda kimyasal kullanımı, tekrar kullanılabilirlik açısından avantajlıdır. Orta derece reaktifliğe sahip boyarmaddeler genelde soğuk grupta yer alıp farklı bir kategoride değerlendirilmez. Düşük reaktiviteye sahip olanlar ise lif ile sağlam bir bağ oluşturur ayrıca düşük hidroliz hızına sahiptir. Hidroliz olma ihtimali düşük olduğu için diğer boyamalara göre düşük reaktiviteye sahip boyarmaddelerde nüfuz etme daha iyidir. (Yakartepe ve ark. 1998, Gezen 2007).



Şekil 2.11. Az reaktif monofonksiyonel boyarmadde örneği



Şekil 2.12. Az reaktif bifonksiyonel boyarmadde örneği (Küni 2009)

Elyaf ile Gerçekleşen Reaksiyona Göre Sınıflandırma

Reaktif boyarmaddeler elyaf ile nükleofilik adisyon ve nükleofilik substitüsyon reaksiyonları verirler. Bunun dışında asidik ortamda reaksiyon, adisyon ve eliminasyon reaksiyonu ayrıca polifonksiyonel bağlama bileşikleri ile reaksiyon olayları da mevcuttur. (Hunger 2003).

Aşağıda mekanizması verilen monoklortriazin reaktif boyarmaddelerinin selülozik liflerle nükleofilik substitüsyon reaksiyonu gerçekleştirirler.



Şekil 2.13. Monoklortriazin reaktif boyarmaddelerinin selülozik liflerle nükleofilik substitüsyon reaksiyonu

Ayrıca aşağıda önemli bazı reaktif boyarmadde grupları verilmiştir;

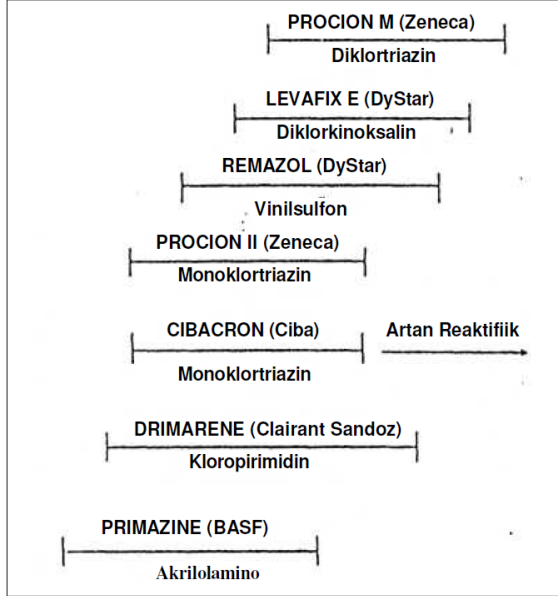
Çizelge 2.4. Önemli reaktif boyarmadde grupları (Anonim 1987)

Reaktif	Grup
Vinilsülfon (VS)	$D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$ ($D-SO_2CH=CH_2$)
Diklorotriazin (DCT)	
Monoklorotriazin (MCT)	
Monoflortriazin (MFT)	
Triklorprimidin (TCP)	
Difloromonoklorprimidin (DFMCP)	
Flormetilchlor-primidin (FMCP)	
Diklorokinoksalin (DCQ)	
Bifonksiyonel (MCT+MCT)	
Bifonksiyonel (VS+MCT)	

2.3.5.Reaktif Boyarmaddelerde Reaktivite ve Substantivite

Reaktif boyarmaddelerde yapıda bulunan gruplar birçok şeye etki etmektedir. Bunlar reaksiyon koşulları, reaktivite derecesi, boyama yönteminin belirlenmesi, reaksiyon süresidir. Bütün bunlar boyarmaddenin sahip olduğu grubun özelliklerine göre değişkenlik gösterir. (Yakartepe ve ark. 1998).

Aşağıdaki Şekil 2.14’de reaktif boyarmaddelerin markalara göre sıralaması gösterilmiştir;



Şekil 2.14. Farklı markadaki Reaktif Boyarmaddelerin Selüloza Karşı Reaktivliğinin gösterilmesi (Yakartepe ve ark, 1998)

Anyonik boyarmaddeler en fazla tercih edilen boya sınıfıdır. (Carliell ve ark 1995, Phillips 1996, Swamy1998)

Azo boyalar renk çeşitliliği açısından en çok tercih edilen sentetik boyalardır. Dünyada üretilen boyanın ağırlıkça %70’ini oluştururlar. (Aspland1993, Shore 1998)

Azo boyarmaddelerden azo-reaktif boyarmaddeleri en fazla kullanıma sahip boyalar olmuştur. Bu boyarmaddelerin yaklaşık olarak %15’i ard işlem sonrası suya karışır. (Carliell ve ark 1995, Phillips 1996)

2.3.6. Reaktif Boyarmaddelerde Boyama

Direkt boyarmaddelerle pamuk boyama işlemine benzer. Fakat aradaki fark kovalent bağın olmasıdır. Boyamadaki özelliklere etki eden bazı faktörler mevcuttur. Bunlar; boyarmadde-elyaf afinitesi, difüzyon kabiliyeti, elyafla aradaki bağın dayanma gücü, reaktivite derecesidir.

Hidroliz ve Reaktivite

Hidroliz ve alkooliz aynı doğrultuda bir nevi kıyasıya şekilde olur. Yüksek pH'ta selüloz-O-/OH- oranı azalır. Ayrıca, hidrolizin aktivasyon enerjisi, alkoolizden daha yüksektir. pH değeri ve sıcaklık değeri arttıkça yapıda bulunan alkooliz oranı azalır. (Yakartepe ve ark 1998).

Hidroliz olayı bazı kötü etkilere sebebiyet verir. Hidroliz olan boya boyamaya dair özelliklerini kaybedip düşük verimde boyama işlemi gerçekleştirir. Aynı zamanda lif yüzeyine mekanik tutunma yapıp kötü yaş haslıklarına sebebiyet verir. Bu yüzden hidroliz olayını daha aza indirmek adına emdirme metodu kullanımı (az su kullanımı olduğu için), selüloza olan afiniteyi artırma çalışmaları ama bu hidrolizi de artırır. En iyi yöntem baz kullanımı olacaktır. Baz olmadan yavaş reaksiyon hızı ve düşük hidroliz seviyesi mevcuttur. Baz ilave edilince hidroliz de artar. Baz eklendikten sonra reaksiyon hızında artış olmasına rağmen boyarmaddenin yaklaşık %15-20'i kayba uğrar. (Yakartepe ve ark 1998).

Reaktif boyamada hidroliz ve reaktivite haricinde substantivite, difüzyon oranı, çekim ve fiksaj dereceleri, elyaf-boyarmadde arasındaki bağın dayanıklılığı, bazik ortam gerekliliği, boyanacak mamulün özellikleri de çok önemlidir. (Hunger 2003).

Reaktif Boyarmaddelerle Pamuğa Uygulanan Boyama Yöntemleri

Reaktif boyarmaddelerin boyanmasında diskontinü (çektirme), yarı kontinü ve kontinü emdirme yöntemleri bulunmaktadır. Bunların içinde en yaygın olanı emdirme yöntemidir. Fakat boyarmaddenin yapısı hangi yöntemin kullanılacağını belirleyen faktördür. Bu şekilde bazı boyalar sıcak bazı boyalar soğuk bazıları da her ikisine de uyum gösterir. (Yakartepe ve Yakartepe 1998).

2.4. Tekstil Terbiyesi Kaynaklı Çevre Kirliliği

Çevre kirliliği, bütün canlıların yaşamını olumsuz etkiler. Kimyasal atıklara karşı insanların, hayvanların ve bitkilerin etkilenme oranı değişiklik gösterir. Ekosistemlerdeki dengeyi bozarak çevreye zarar verirler. Bu kirlilik hem doğal yollardan olabileceği gibi daha çok insanlardan kaynaklanan kirlilikler olmaktadır. Dünyadaki üretim-tüketim döngüsüyle birlikte atık madde sorunu ortaya çıkmıştır. Özellikle sanayileşmeden sonra ortaya çıkan atıklar çevre kirliliğinde büyük bir yer edinir. (Pehlivan 1995)

Çevre kirliliği hem organik hem de inorganik kökenli kirleticilerle gerçekleşebilir. Organik kökenli kirleticiler sudaki çözünmüş oksijeni tüketirler ve kirlilik yaratırlar. Bunlar evsel, hayvansal, gıda ve kağıt fabrikası atıkları vb. yerlerden suya atılırlar. Atıklarda bulunan demir, mangan, fosfor, azot gibi maddeler ise inorganik kökenli kirleticilere sebep olur. (Pehlivan 1995, Kocaer ve Alkan 2002)

Birçok endüstriyel sektörden sonra organik veya inorganik kökenli kirleticiler oluşur. Başta tekstil olmak üzere demir-çelik fabrikaları, kağıt üretim tesisleri, petrol tesisleri, tarım ilaçları (pestisit) yapan sanayi fabrikalarıdır. Bu kirleticiler çevreye zarar verir ve sudaki ağır metal iyonlarına sebep verdiği için canlıların da hayatını riske atar. (Bayramoğlu 2008).

Su, insanların hayvanların ve bitkilerin yaşam kaynağıdır. Ancak kullanımımıza açık olan tatlı su kaynaklarını kanalizasyon, zararlı kimyasallar, boya atıkları, zehirli endüstriyel atıklar gibi, çeşitli şekillerde kirleterek kaynaklarımızı tüketiyoruz. Çizelge 2.5'de çeşitli su kirliliği sebepleri verilmiştir. (Sivashankar, Sathya, Vasantharaj, Sivasubramanian 2014)

Çizelge 2.5: Su kirliliğinin kaynakları (Sivashankar, Sathya, Vasantharaj, Sivasubramanian; 2014)

Su Kirliliği	
Kanalizasyon suyu	Küresel ısınma
Endüstriyel atık	Radyoaktif atık
Petrol kirliliği	Deniz çöplüğü
Atmosferik Kirlilik	Yeraltı depolama sızıntısı

2.4.1. Tekstilde Atıksular

Ülkemizde tekstil endüstrisi önemli bir yere sahiptir. Tekstilde hammaddelerin ilk aşamadan son aşamaya kadar görmüş olduğu, işlemlerin tümünde fazlaca su kullanımı vardır. (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Tekstil sektöründeki işlemlerin her biri farklı şekilde gerçekleşir ve dolayısıyla sebebiyet verdikleri atık sular farklı olur. Bu yüzden arıtma teknolojisi en uygun olan seçilir. (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Tekstil sektörü kullanılan boyarmaddeler, kimyasallardan dolayı birçok kirletici etkene sahiptir. Bu yüzden diğer sektörlerle göre daha fazla atık suya sebep olmaktadır. Oluşan atık suların en belirgin kaynağı, yıkama, ağartma ve boyama işlemleridir. Bu işlemlerde kullanılan boyarmaddelerin yapısından kaynaklanan kobalt, çinko, krom, nikel içeren metaller, boyama işleminden kaynaklı kullanılan alkali, tuz, BOİ, ağartma işleminde kullanılan solvent, yüksek pH ve renk kirlilikleri meydana gelir. (Çalışkan ve ark 2002).

Tekstilde atık sular kirleticilerin oranları tercih edilen boya çeşidine, boyanın kumaşta tutunmasını arttırmak amacıyla kullanılan yardımcı kimyasalların çeşidine bağlı olarak değişiklik gösterir. (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Tekstil sektöründe pamuk, yün ve sentetik mamüller ile yapılan işlemler çok miktarda kirlilik oluşturur. (Birgöl 2006, Kaleli 2006, Gürcüm 2005).

Tekstil sanayinde sadece boyar maddeler değildir kirliliğe sebep olan şeyler. Bu kirliliklere boyalar, organik maddeler, deterjanlar, poliakrilatlar, fosfonatlar, tuzlar, yumuşatıcılar, inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler, kloritler sebebiyet verebilirler. Bütün bu maddeler arıtma işlemlerini daha da güçleştirmektedir. (Demir, Kanat ve Debik 2000).

Son zamanlarda artan çevre bilinci ile çevreye verilen kirlilik bazı yasal kısıtlamalara tabi tutulmuştur. Tekstilde uygulanan boyama işlemleri sonrası atık suların çevreye verdiği zararı en aza indirmek için arıtma işlemi yapılması gerekir. Çünkü boyama işlemi sonrası atık suda meydana gelen ağır metal iyonları zararı etkilere sebep olmaktadır. Atık sularda toksik etki yaratırlar ve çevreye, hayvanlara zarar verir. (Barclay, Buckley 2000)

Boyama sonrası oluşan atık sular boyama işleminin nasıl yapıldığına (sürekli-kesikli) bağlı olarak da farklılık gösterir. (Şahin 2006)

Atık sularda bulunan renk ışığın suya nüfuz etmesine engel olur ve ışık geçirgenliğini azaltır, fotosentetik aktiviteyi engeller ve bazı yerlerde boyarmadde birikmesi yaptığından toksik ve kanserojen riski oluşturur. Bu yüzden renk giderimi sağlamak için yapılan arıtım yöntemleri ekolojik olarak önem arz eder. (Mıdık 2011, Kocaer ve Alkan 2002).

Tekstil endüstrisi atık sularında mevcut bulunan kirletici parametrelerinin geniş bir aralıkta yer alması, birçok farklı arıtma yöntemi gerektirdiğini gösterir. Bu yüzden tekstil atık suları alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce kirletici parametrelerin

kaynakları belirlendikten sonra atık suyun karakteristiğine uygun olarak gerekli arıtma işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Kullanılan boya ve özelliklerine bağlı olarak sudaki atıkların yapısı da değişir. Örneğin; kompleks kimyasal yapı ve sentetik kökene sahip boyalar kullanıldığında renk giderim işlemi oldukça zor bir işlem olur. Aynı zamanda boyanın kimyasal yapısındaki değişikliklerin yanında hangi boyama prosesinin kullanıldığı da önem arz eder. (Dörtkol 2014)

Çizelge 2.6'da farklı boya ve farklı elyafların boyandığı boyahane atık sularının karakterizasyon örnekleri bulunmaktadır. (Correia ve diğ., 1994).

Çizelge 2.6. Boyama atık sularının karakteristik özellikleri

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	BOİ mg/l	pH
Asit	Poliamid	4000	240	5.10
1:2Metal Kompleks	Poliamid	370	570	6.80
Bazik	Akrilik	5600	210	4.50
Direkt	Viskoz	12500	15	6.60
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	11.20
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	9.10
Vat	Pamuklu	1910	294	11.80
Dispers, yüksek sıc.'ta	Polyester	1245	198	10.20

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi.

BOİ: Biyolojik oksijen ihtiyacı

Çizelge 2.7. Boya çeşitleri ve atık suda bulunan tipik kirleticileri(<http://www.epa.gov/compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks/textilsn.pdf>)

Boya Sınıfı	Tanım	Uygulanan kumaşlar	Atık suda bulunan tipik kirleticiler
Asit	Suda çözünür anyonik bileşenler	Yün, nylon	Renk, organik asitler, boya kalıntıları
Bazik	Suda çözünür, zayıf asit boya banyosunda uygulanır, çok parlak boyalardır.	Akrilik ve bazı polyesterler	Yok
Direkt	Suda çözünür selülozik yapıda kumaşlara mordantlar (krom, bakır) olmadan direkt uygulanabilir.	Pamuk, ipekli kumaşlar ve selüloz yapıdaki kumaşlar	Renk, tuz, boya kalıntıları, katyonik ajanlar, sürfaktanlar, köpük kesiciler, geciktirici ajanlar, seyrelticiler bakır
Dispers	Suda çözünmez	Polyester, asetat, diğer sentetik kumaşlar	Renk, organik asitler, fosfat, köpük kesici, seyrelticiler, yağ
Reaktif	Suda çözünür, anyonik bileşenlerdir, en geniş renk çeşitliliği bulunur	Selüloz yapıdaki kumaşlar, pamuk, yün	Renk, tuz, pH, Boya kalıntıları, sürfaktanlar, köpük kesiciler
Sülfür	Sülfür veya sodyum sülfid içeren organik bileşendir	Pamuk, selüloz yapıdaki kumaşlar	Renk, pH, okside edici ajanlar

Çizelge 2.7’de tekstil proseslerinin çeşitli atık su türlerinin oluşumuna neden olduğu gösterilmektedir. Tekstil atık suları boyahane yapılan boyama türüne, kullanılan boyaların kalitesine, sınıfına ve boyamada kullanılan makineye göre farklılıklar göstermektedir. Tekstil atık suyunun özelliğine göre arıtma yöntemleri değişebilmektedir (Bisschops ve Spanjers 2003)

Çizelge 2.8. Tekstil endüstrisi atık sularının özellikleri (Bisschops ve Spanjers 2003)
Merserizasyon

Proses	Atık Su Bileşimi	Özelliği
Haşılama	Haşılama Nişasta, vakslar, karboksimetil selüloz (CMC), polivinil alkol (PVA)	Yüksek KOİ, BOİ
Haşıl Sökme	Haşıl Sökme Nişasta, glukoz, CMC, PVA, yağlar,	Yüksek KOİ, BOİ, askıda kalan katı madde (AKM), çözülmüş katı madde (ÇKM)
Ağartma	Ağartma hipoklorit, Klor, kostik soda, hidrojen peroksit (H ₂ O ₂), NaOH, , asitler, yüzey aktif maddeler, NaSiO ₃ , sodyum fosfat, kısa kumaş fiberi	AKM, alkali
Merserizasyon	Merserizasyon Kostik soda	Yüksek pH, düşük KOİ, yüksek ÇKM
Boyama	Boyama Çeşitli Boyalar, mordanlar, indirgeyici ajanlar, asetik asit, sabunlar	Renk, yüksek KOİ, yüksek ÇKM, düşük AKM, ağır metaller
Baskı	Baskı Yapıştırıcı, nişasta, reçine, yağlar, renk sabitleştiriciler, asitler, sabunlar	Renk, yüksek KOİ, yağlı görünüş, AKM
Apren (Bitim)	İnorganik tuzlar, toksik	Zayıf alkali, düşük BOİ

Boyama işleminde genellikle tercih edilen yardımcı kimyasallar Çizelge 2.9’da verilmiştir;

Çizelge 2.9. Boyama işleminde kullanılan bazı kimyasallar (Correia ve ark. 1994).

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorbsiyonun artırılması

Tekstilde kullanılan boyalar harici diğer yardımcı kimyasalların da kirlilik potansiyeli vardır. Amerika’da yapılan bir çalışmada boya atıklarının biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİ) toplam tekstil boya atık yükü BOİ’ye oranının sadece %10-30 arasında olduğu bulunmuştur. Başka çalışmaya bakarsak, boyaların atık sudaki kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) katkısı sadece %2–5 arasında olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın

KOI'ye kimyasalların (köpük kesici, ıslatma ajanı gibi.) katkısı %25 ile % 35 arasında olmuştur. Atık oluşturan maddelerin başında yüzey aktifler ve elektrolitler gelir. Bunlar dışında kirlilik oluşturanlar toksik organik maddeler, biyosidler ve toksik anyonlardır. (Barclay ve Buckley 2000)

Genel olarak tüm boyalara bakıldığı zaman boya türlerinin bağlanma yüzdeleri boyama işlemi sırasında farklı olur. Boyanın tamamı kumaşa tutunmamaktadır. Çizelge 2.10'da çeşitli tekstiller için bağlanmayan boya yüzdelerini göstermektedir. Pamuğun boyanmasında kullanılan reaktif boyaların bağlanma hızı en zayıftır. Tekstil fiber pazarının %52'si reaktif boyalardan oluşmaktadır. Renkli atık sulardaki problemler en çok pamuğun reaktif boyalar ile boyanmasından kaynaklanmaktadır. Atık sulardaki ağır metallerin çoğu yünün boyanmasından kaynaklanmaktadır. (EPA 1997).

Çizelge 2. 10: Farklı boya türlerinin için uygulamaları ve bağlanmayan boya yüzdesi (%) (EPA,1997).

Fiber	Boya Tipi	Bağlanmamış Boya (%)
Yün ve naylon	Yün için asit/reaktif boyalar	7- 20
	Metallendirilmiş boyalar	2-7
	Krom İçerenler	1-2
Pamuk ve viskoz	Azo boyarmaddeler	5-10
	Reaktif boyarmaddeler	20-50
	Direkt boyarmaddeler	5- 20
	Pigment boyarmaddeler	1
	İndigo boyarmaddeler	5-20
	Sülfür boyarmaddeler	30-40
Poliester	Dispers	8-20
Akrilik	Bazik	2-3
Polipropilen	Masterbatch	N/A

Atık sulardaki rengi önlemek için yasa yapıcılar bazı kısıtlamalar getirmiştir. Renk parametresi 300 birimden (Pt-Co) fazla çıkarsa işletmede değişiklikler yapılması ve yeni düzenlemelere uyması gerekmektedir ve bu kısıtlamaları içeren kurallar Resmi Gazete’de yayınlamıştır. (www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

Tekstilde atık sularda su kirliliği hakkında şu anki mevcut duruma bakıldığı zaman yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği vardır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin amacı ülkedeki su kaynaklarını korumak ve çevre kirliliğinin önüne geçilmesini sağlamaktır. Sudaki kalite kaybını engellemek adına belirlenmiş bazı sınır değerleri mevcuttur. Alıcı ortama atık su deşarj standartları anlık, iki saatlik ve 24 saatlik olacak şekilde kompozit çıkış suyundan alınan konsantrasyon değerleridir. Anlık alınan değerler iki saatlik alınan değerlerden %20 daha fazla çıkarsa cezai işlem uygulanır. (www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

Denetleme yapıldığı zaman işletme şartlarında iki saat bulunan kompozit numuneler ile bunların sınır değerleri tespit edilir. İki saatten daha az zamanda alıcı ortama atık su deşarj edilmesi söz konusu ise atık su deşarjının sağlandığı zaman aralığında alınacak kompozit numune iki saatlik numune ile kıyaslanarak denetim sağlanır. Denetlemeler olurken gerek olursa eğer Balık biyo deneyi(ZSF) yapılır.

Balık biyo deneyini kısaca açıklamak gerekirse atık suda bulunan toksik etki seyreltme suyu ile seyreltme işlemi yapılışı hacimle orantılı olarak tespit edilebilir. Sudaki bütün balıkların yaşadığı seyreltme değerinin en düşük olduğu değer zehirlilik seyreltme faktörü(ZSF) dikkate alınarak suda bulunması gereken toksiklik belirlenir. ZSF kullanılan birim atık su hacmi ile bağıl seyreltme suyu hacimleri toplamı sonucu elde edilir. (www.yesilaski.com/balik-biyodeneyi.html)

Atık su arıtım tesisi kurulurken özellikle KOİ değerleri dikkate alınır. Ayrıca iki ve yirmi dört saatlik kompozit numune değerleri de önemlidir.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde değinilen bir diğerkonu da arıtım yönteminin seçilmesidir. Atık su arıtım yöntemlerinden biri seçilirken alıcı ortam dışında hava ve toprak kirliliği, katı atık yapılarak çevreye zarar vermeyen yöntemler seçilmelidir.

Aşağıda verilen tablolar tekstil endüstrisindeki işlemler sırasında atık suların alıcı ortama deşarj edilmelerinin belirtilen standartları gösterilmiştir. (www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

Çizelge 2.11, 2.12, 2.13, 2.14, 2.15 ve 2.16’da Tekstil sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları verilmiştir;

Çizelge 2.11. Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye) (www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011- 27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.12. Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)
(www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011- 27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.13. Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)
(www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır:RG-24/4/2011- 27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.14. Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)(www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)		4	3
pH		6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011- 27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.15. Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)
(www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011-27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.16. Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)
(www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
pH		6-9	6-9
(Ek satır: RG-24/4/2011-27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

Kimyasalların riskleri değerlendirilirken başlıca önem arz eden faktörler maruz kalınması ve tehlikedir. Maruz kalınması bir kimyasal maddenin süre ve mesafeye göre tahmin edilen çevresel konsantrasyonun tespitidir. Tehlike faktörü ise kansere veya zehirlenmeye neden olan biyolojik etkileri kapsamaktadır. (Barclay ve Buckley 2000)

2.4.2. Atıksulardan Renk Giderim Yöntemleri (Aritım Yöntemleri)

Tekstil atık suları bağlanmayan boya kalıntıları içerdiklerinden dolayı renkli olmaktadır ve görüntü kirliliği oluşturmaktadırlar. Ayrıca, renk çözünmüş, askıda ve koloidal maddelerden genelde gri bir renk meydana gelmektedir. Renkli atığın alıcı ortama boşaltılması estetik açıdan rahatsız edici olmasının yanında, sudaki ışık geçirgenliğini de etkilemektedir. Işık geçirgenliğinin azalması ise suda biyolojik hareketliliğin azalmasına veya tamamen durmasına sebep olmaktadır. Atık sudaki renk sudaki canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir (Demir, Kanat ve Debik 2000)

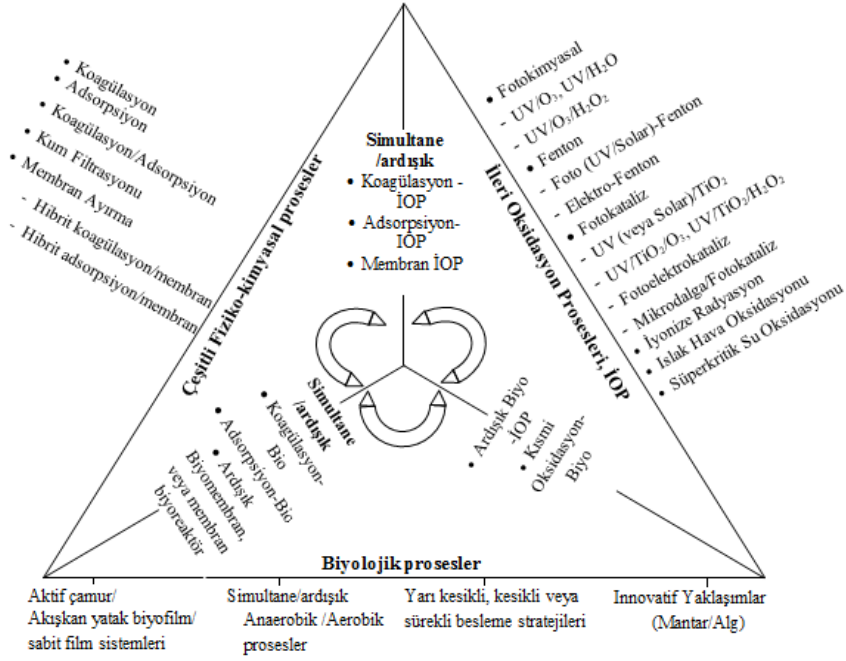
Günümüzde su kirliliği önemli bir konu olmuştur. Çevrede az miktarlarda bile olsa boyar maddelerin bulunması tercih edilmeyen bir olaydır. Bu nedenle ekolojik bakımdan arıtılma işlemi önemlidir. (Willmott ve ark. 1998)

Su sıkıntısı çekildiği için endüstrilerde kullanılan suyun arıtılarak kullanımı söz konusu olmuştur. Böylece suyu yeniden kullanarak ekonomik anlamda katkı sağlanmış olacaktır. Bu yüzden çeşitli arıtma yöntemleri geliştirilmiştir. (Olçay ve Ufuk 2002)

Tekstilde atık sularından renk uzaklaştırmak için birçok yöntem kullanılır. Bu yöntemler; fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler ve biyolojik yöntemlerdir. Fiziksel ve kimyasal yöntemler küçük hacimli atık sularda tercih edilir. Çoğunlukla fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmasına karşın bu yöntemlerin maliyeti çok fazladır ve ortaya fazla miktarda konsantre çamur çıktığı için bunun uzaklaştırılması sorun oluşturur. Bu yöntemlerde diğerlerine göre ekonomik ve çevre dostu olan yöntem biyolojik yöntemlerdir. Ama yapılan araştırmalara göre tek bir yöntem yerine birkaç yöntemin birlikte kullanılması daha etkili olmaktadır. (Yeşilada 1995).

Biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddeler toksik bileşikler içeren yapılardır. Ve alıcı sularda risk oluştururlar. Ayrıca bu yöntemler her boya için kullanılabilir olmamalarından dolayı, boyar maddelerin gideriminde zamanla problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle boyar maddelerin etkili, ekonomik ve en uygun yöntemle arıtılması gerekir. Bu nedenle yeni yöntemlerin kullanılması gerekliliği doğmuştur. (Olçay ve Ufuk 2002)

Atık sularda oluşan boyarmaddeyi uzaklaştırmak için kullanılan arıtma yöntemleri Şekil 2.15'de verilmiştir;



Şekil 2.15. Atık sulardan boyarmadde uzaklaştırmak için kullanılan yöntemler diyagramı (Hai vd., 2007)

Kimyasal Yöntemler

Yıllardır arıtmada kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden olan kimyasal yöntemler atık su kalitesindeki değişiklikler, kullanılan kimyasal ve dozdaki değişikliklere karşı kolayca tolere edilebilir olmasından dolayı önemli bir yere sahip olmuştur. (Slokar ve ark.1998)

Kimyasal yöntemlerden en sık kullanılanlar şu şekildedir; Fenton ayıracağı(oksidasyon yöntemleri), elektrokimyasal yöntem, ozon; fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit (NaOCl), kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi, Cucurbituril ile arıtmadır. (Strickland ve ark. 1995, Kocaer ve Alkan 2002, Mahaveer ve ark. 2010)

Çizelge 2.17’de kimyasal yöntemlerin atık su arıtımında kullanımdan dolayı meydana gelebilecek olan olumsuzluklardan bahsedilmektedir. Bu olumsuzluklara rağmen kimyasal yöntemler yatırım maliyetlerinin düşük olması, yöntemin uygulama kolaylığı ve kontrol edilebilirliğinin basit oluşundan dolayı en çok kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. (Kocaer ve Alkan 2002)

Boyar maddelerin giderimi için en çok tercih edilen kimyasal yöntem oksidasyon yöntemidir. (Pandey 2007)

Çizelge 2.17. Kimyasal yöntemler ile arıtımı ve arıtım özellikleri (Kocaer ve Alkan 2002, Mercimek 2007, Gürtekin ve Şekerdağ 2008)

Kimyasal Yöntemler	Özellikleri.
Oksidasyon	En fazla tercih edilen yöntemdir.
H ₂ O ₂ -Fe(II) tuzları (Fenton ayıracağı)	Zararlı atık suların oksidasyonu sağlanır.
Ozon	Boyalı suların arıtım işleminden sonra yeniden kullanılması sağlanır.
Fotokimyasal yöntem	Boya molekülleri, UV ışınlarında karbondioksit (CO ₂) ve su (H ₂ O) haline alır.
Sodyum hipoklorit (NaOCl) yöntemi	Cl ⁺ iyonu boyarmaddenin amino grubunu etkiler ve azo bağını kırar.
Elektrokimyasal yöntem	Atık sudaki askıda olan katı maddelerin, rengin, organik maddelerin ve ağır metalleri giderir.
Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi	Flokleştirme maddeleri ve çamurun giderilmesi sağlanır.
Cucurbituril.	Boyarmaddelerin arıtılmasından sonra suyun tekrar kullanımı sağlanır.

Fiziksel Yöntemler

Fiziksel olaylardan yararlanarak veya fiziksel yöntemleri kullanarak atık suların içindeki yabancı unsurların giderilmesi fiziksel yöntemlerdendir. (Vlyssides ve ark,2000, Slokar ve ark. 1998)

Fiziksel arıtım yöntemlerinden en çok kullanılanlar;

- Adsorpsiyon;
- Membran Filtrasyonu;
- İyon Değişimi

Boyar maddelerin giderimi için en çok tercih edilen fiziksel yöntem adsorpsiyon yöntemidir. (Slokar 1998)

Çizelgede 2.18’de fiziksel arıtım yöntemleri ve arıtım özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.18. Fiziksel arıtım yöntemleri ve arıtım özellikleri (Kocaer ve Alkan 2002;Mercimek 2007, Uzunoç 2013)

Fiziksel Yöntemler	Özellikler
Adsorpsiyon yöntemi	En çok kullanılan yöntemlerden biridir.
Membran filtrasyonu yöntemi	Sudaki boyarmaddelerin ve diğer malzemelerin atık sudan uzaklaştırılması ve geri kazandırılması sağlanır.
İyon değişimi yöntemi	Boyar maddelerin atık sudan uzaklaştırılması sağlanır.

Aşağıdaki Çizelge 2.19’da kimyasal ve fiziksel yöntemlerin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır;

Çizelge 2.19. Tekstil atık suyundan renk gideriminde kullanılan bazı proseslerin avantajları ve dezavantajları

Fiziksel/Kimyasal Yöntem	Yöntem Tanımı	Avantajları	Dezavantajları
Fenton Reaktifleri	H ₂ O ₂ -Fe(II) ile oksidasyon reaksiyonu	Çözülebilir/çözülme yen boyaların verimli giderimi	Çamur oluşumu
Ozonlama	Ozon gazı kullanılarak oksidasyon reaksiyonu	Gaz halinde uygulama hacimce değişme olmaz.	Kısa yarı ömür (20 dakika)
Fotokimyasal Oksidasyon	H ₂ O ₂ -UV kullanılarak reaksiyon	Çamur üretimi olmaz	Yan ürün oluşumu
Elektrokimyasal Yıkım	Elektrikle oksidasyon reaksiyonu	Bozunma bileşenleri tehlikesizdir	Yüksek miktarda elektrik ihtiyacı
Aktif Karbon	Adsorpsiyonla boya giderimi	Geniş çeşitlilikte boyaların gideriminde başarılı	Çok pahalı
Membran Filtasyonu	Fiziksel ayırma	Her boya çeşidinin gideriminde başarılı	Konsantre çamur oluşumu
İyon değişimi	Reçine ile iyon değişimi	Rejenasyon adsorbent kaybı olmaz	Her boya çeşidi için verimli değildir
Elektrokinetik yumaklaşma	Ferrosülfat ve ferroklorid eklemesi	Ekonomik açıdan fizibil	Yüksek miktarda çamur oluşumu
NaOCl Oksidasyonu	Cl ⁺ ile amino gruplarla reaksiyon	Azo bağları bozunur ve hızlanır.	Aromatik aminler çözünür

Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yöntem kirli suların doğal olarak kendi kendine arıtılması eşdeğer bir işlemdir. Biyolojik işlemde, mikroflora ve mikrofauna, bakteri, mantar ve protozoa gibi mikroorganizmalar tarafından sistemde bulunan çözülmüş oksijen ve organik madde kullanılarak biyolojik yumaklaşma ve mineralizasyon olayı meydana getirilir. Bakteriler besi maddesi olarak organik madde kullanırlar. Örneğin, Zoogloca ramigera türü bakteri etrafını jelatinimsi kalın bir tabaka ile çevreler. Bu jelatinimsi tabaka çözülmüş organik maddeyi, kolloid katı maddeleri ve süspansiyon haldeki ince katı, maddeleri kuvvetli bir şekilde adsorbe ederek biyolojik yumak haline getirir. (Demir, Kanat ve Debik 2000)

Arıtımda kullanılan kimyasal ve fiziksel yöntemler hem pahalı hem de her boyaya uygun olmadığı için uygulamada sınırlılıklar olmuştur. Bu yüzden alternatif bir yöntem olarak biyolojik arıtma yöntemi ortaya çıkmıştır. Biyolojik arıtma sistemleri çevre dostu olması ve ekonomik olmasıyla diğer arıtma yöntemlerine göre avantajlıdır. Bu yöntemde az miktarda çamur oluşur ve zararlı yan ürünler oluşmaz. Bu yüzden sık tercih edilen bir yöntem olmuştur. (Alkan ve Kocaer 2002, Gurusamy 2002)

Mikroorganizmaların elde edilmelerinde ve bu mikroorganizmalardan enzimlerin saflaştırılmasında biyoteknolojik yöntemlerin kullanılması ön plana çıkarmıştır. (Kocaer ve Alkan 2002)

Biyolojik yöntemler arıtım konusunda diğer yöntemlere kıyasla ön plana çıkmaktadır. Biyolojik renk giderme yönteminin temelinde boyarmadde, melas, lignin veya malanoidin içeren maddelerin biyolojik yöntemlerle mikrobiyal aktiviteler yapılarak farklı ürüne dönüştürülmesi (biotransformasyon) vardır. Biyolojik arıtma yönteminde en önemli olan mikroorganizmalardır. Daha fazla kullanılan mikroorganizmalar; bakteriler, mantarlar ve alglerdir. (Knapp, Vantoch-Wood ve Zhang 2001, Siddique, Farooq ve Shaheen 2011)

Birçok araştırmacı biyolojik yöntemleri kullanmıştır ve atık sudaki rengi kısmen veya tamamen uzaklaştırmada başarılı olmuştur. Bunun için genellikle saf veya karışık kültür bakteriler, mantarlar veya algleri kullanmışlardır.

En çok kullanılan biyolojik yöntemler arasında yer alan;

- Aerobik Yöntem (Boya giderimi sırasında enerji kaynağı olarak O₂ kullanılır.)
- Anaerobik Yöntem (O₂ kullanmıyorlarsa) (Weixiao 2004, Gill 2002)

Çizelge 2.20’de biyolojik yöntemle artım ve arıtım özellikleri gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 2.21’de arıtma yöntemleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.20. Biyolojik yöntemle artım ve arıtım özellikleri (Çalışkan ve ark. 2002; Gürtekin ve Şekerdağ 2008, Kocaer ve Alkan 2002)

Biyolojik Özellikler	Özellikler
Aerobik yöntem ile arıtım	Mikroorganizmalar kullanılarak atık sudaki organik maddeleri gidermeyi sağlar.
Anaerobik yöntem ile arıtım	Asidojenik bakteriler kullanılarak karbonhidratların, yağların, proteinlerin vb organiklerin düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürülmesi sağlanır. Ayrıca metanojenik bakterilerin asetat ve karbondioksiti metana indirgemeleri sağlanır.
Biyosorpsiyon ile arıtım	Ölü bakteri, maya ve mantar kullanarak renk giderimi sağlanır.

Çizelge 2.21. Arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması (Hai ve ark. 2007)

Proses	Avantaj	Dezavantaj
Biyolojik yöntemler	Ucuz ve iyi adsorplanma özelliği	Boyarmaddelerin direnç göstermesi ve çamura adsorpsiyonunun düşük olması.
Koagülasyon	Ucuz. Sülfür, dispers ve vat boyalar için yüksek giderim verimi	Giderim veriminin pH'a bağlı olması, fazla miktarda çamur oluşturması, suda çözünen boyalarda düşük giderim
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	Azo, reaktif, asit ve özellikle bazik boyarmaddeler için yüksek giderim verimi	Giderim veriminin pH'a bağlı olması, Dispers, sülfür ve vat boyarmaddeler için düşük giderim verimi, rejenerasyon maliyetinin fazla olması, Adsorbant kaybı. Bertaraf maliyeti.
İyon Değiştirme	Kayıpsız adsorbant rejenerasyonu. Boyarmadde geri kazanım ihtimali.	Boya-spesifik iyon değiştirme reçineleri. rejenerasyon maliyetinin fazla olması, fazla maliyetli geri kazanım.
Membran filtrasyonu	Membran seçimiyle tüm boyalarda uzaklaştırma sağlanır. Tuzların giderimiyle suyun tekrar kullanımı	Konsantre çamur üretimi. Membran maliyetinin fazla olması
Kimyasal Oksidasyon.	Boyarmaddede azo bağlarının etkili kırılması	Dispers boyar maddelerde uzaklaştırma sağlanamaz, düşük mineralizasyon olur. Yeni kirletici meydana gelmesi
İleri Oksidasyon yöntemi	Çamur oluşmaz, konvansiyone oksitleyicilere kıyasla daha iyi giderim sağlanır	Toksik ara ürün meydana gelmesi Giderim veriminin pH'a bağlı olması, pahalı olması
Elektro kimyasal	Tuzdan etkilenmez. Her boya türünde kullanılabilir. (suda çözünebilir ve çözünemeyen)	Fazla elektrik harcamasından dolayı pahalı olması verimin bm türüne bağlı olması ve çamur oluşumu.
Islak Hava Oksidasyonu	Yakma işlemi için seyreltik, biyolojik arıtma için toksik, konsantre çözümlere uygunluk.	Tam mineralizasyona ulaşamaz. Düşük molekül ağırlıklı bileşikler için uygunsuzdur. Pahalı.

2.5. Atıksu Arıtımında Fiziksel Yöntemlerden Adsorpsiyonun Yeri

Su kaynaklarımızın kısıtlı olmasından dolayı çok önemli bir konudur. Bu yüzden kullanılan suların arıtılarak tekrar kullanımı söz konusu olmuştur. Su arıtımı suyun kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz olmasını amaçlamaktadır.

Adsorpsiyon; sudaki bütün kirliliklerden arındırma yaparak daha sağlıklı çevre oluşturmak için önemlidir. Ayrıca adsorpsiyon içme suyu arıtımı dışında ilaç, gıda, vb. gibi birçok alanda uygulanabilir.

Atom, iyon veya moleküllerin temas halinde oldukları yüzeydeki çekim kuvvetinin etkisiyle yüzeyde tutunması işlemine adsorpsiyon denir. (TÜBİTAK Kamag Projesi 2013)

Tekstil atık sularının renginin gideriminde düşük maliyetli olmasını sağlamak için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanlardan kitin, uçucu kül, kil, şeker kamışı posası vb. kullanılabilir. Ancak yapılan işlemlerde kullanılan adsorban miktarı fazla olduğu için sudan uzaklaştırmak zor ve pahalı olur.

Atık suların arıtılmasında adsorpsiyon, flokülasyon, oksidasyon ve elektroliz gibi çeşitli teknikler arasından adsorpsiyon, atık su arıtımı için basit, etkin ve ekonomik bir tekniktir. Ayrıca yüksek kalitede ürün oluşmasını sağlar. Bu yüzden de adsorpsiyon teknolojisi atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında son zamanlarda tercih edilen bir yöntemdir. (Demir, Kanat ve Debik 2000).

Adsorpsiyon işlemi ile atık sudaki boyarmaddenin uzaklaştırılması için değişik adsorbentler(organik-inorganik) kullanılır ve bunların adsorpsiyon kapasitesi farklılık gösterir.

Organik Materyaller

Organik materyaller yenilenebilir özelliktedir ve fazla miktarda atık madde veya yan ürün oluşturmaz. Bu yüzden avantajlı konumdadır. Boyarmadde içeren atık sulardan boya giderimi için, kitosan lifleri, kurutulmuş biyogaz atık çamuru, portakal kabuğu, küspe gibi maddeler kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. (Forgacs, Cserha'ti, Oros 2004).

Doğal materyallerin kullanımı ile adsorpsiyon kapasitesi arttırmak kolay değildir. Bu konuda biyolojik adsorbantlardan, absorbent olarak inorganik sentetik kil kullanarak yeterli miktarda adsorpsiyon sağlanabilir. Burada da kullanılan absorbentin uzaklaştırılması sorunu orta çıktığından daha çok farklı olarak yapılan kimyasal modifikasyonlar ile adsorpsiyon kapasitesi arttırılır. (Özer 2004).

İnorganik Materyaller

İnorganik materyallerin ise özel yüzey alanları vardır ve mekanik, kimyasal açıdan dirençlidir. (Forgacs ve ark. 2004).

Boyarmadde içeren atık sulardan boya giderimi için, toz aktif karbon, kömür, granül aktif karbon, uçucu kül, asitle aktive edilmiş kil, silika, alümina, magnezyum mikası gibi maddeler kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. (Forgacs, Cserha'ti, Oros 2004).

Boyarmaddeler yapısından dolayı biyolojik olarak zor parçalanır. Adsorpsiyon ile seçilen absorban üzerine tutunarak bu boyalar ve parçalanması mümkün olmayan organik maddeler atık sudan uzaklaştırılır. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri de boyarmaddenin yapısıdır. Suda çözünebilen hidrofilik boyarmaddelerde boya polar karbon apolar olduğu için kötü adsorpsiyon olur. (Joshi ve Purwar 2004).

Boya ve sorbent arasındaki ilişki, sorbentin sahip olduğu yüzey alanı, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi etkenler de adsorpsiyonu belirleyen faktörlerdir. (Kumar ve ark. 1998).

Bakıldığı zaman molekül ağırlığı düşük olan boyalar(asit, reaktif) düşük adsorpsiyona, molekül ağırlığı yüksek olan boyalar(bazik, direk) yüksek adsorpsiyona, hidrofobik boyarmaddeler orta-yüksek adsorpsiyona sahip olduğu tespit edilmiştir. (Reife ve Freeman 1996).

Adsorpsiyon işleminde, iki sıvı faz, sıvı faz+katı faz , gaz faz+sıvı faz, gaz faz+katı faz olacak biçimde iki fazın yüzeyine tutunma işlemi olur. Burada adsorpsiyon işleminde tutunan madde(adsorplanan madde) adsorbant, yüzeyinde tutunma olan madde (adsorpsiyon gerçekleşen) adsorbant olarak adlandırılır. (Noll ve ark. 1992).

Adsorban seçerken ilk önce dikkat edilmesi gereken yüksek afinite, hedef bileşiğin kapasitesi ve adsorban jenerasyonudur. Ayrıca çoğunlukla, kullanılan adsorbent boyutu daha küçüktür. Bunun nedeni küçük boyutlu adsorbentlerin, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine yol açan artan yüzey alanının olmasıdır. Ama doymuş adsorpsiyona ulaştıktan sonra onları sudan ayırmak kolay değildir o yüzden adsorbentlerin manyetik ayrılması atıksu arıtımında önemli bir yer almıştır.

Bir adsorbentın temel özelliği, adsorban üzerinde biriken adsorbatın, adsorpsiyon izotermelerinden genel olarak tahmin edildiği kadar olmasıdır. Adsorban, yapısında gözenekli (yüksek yüzey alanı oluşturan), boyutta daha küçük ve adsorpsiyon dengesine girme süresi, mümkün olduğunca kısa sürede boya atıklarını gidermek için kullanılacak amaçlarla olabildiğince az bastığı gibi birkaç temel nitelikte olmamalıdır

Adsorpsiyonla boyarmaddenin uzaklaştırılması işlemi yapılırken aktif karbon yöntemi daha fazla tercih edilir. Her boyarmaddeye uyum sağlamasa bile asit, katyonik ve mordan boyarmaddelerinde kullanılır. Rejenerasyon ve yeniden kullanılma olayı boya giderim etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır. Yeniden kullanılabilen adsorbanların kullanımını ile rejenerasyon problemi çözülebilmektedir (Kocaer, Alkan 2002).

Aktif karbon kullanırken performans atık sudaki özelliklere ve karbona bağlı olarak tepsi edilir. Aşırı miktarda aktif karbon kullanarak yenileme ve tekrar kullanım sırasındaki azalan performansını giderebiliriz. Ancak bunun başka dezavantajı da karbon sorbentinin hazırlanmasının güç ve pahalı olmasıdır. (Özcan ve ark. 2004)

Aktif karbondan başka; ucuz olması, yenilenebilir özellikte olması, kolay temin ve uygulamaya sahip olması bakımından zeolit, ponzanın, ceviz kabuğu, uçucu külün meyve atıkları, pirinç kabukları, bentonit gibi çeşitli maddeler kullanılarak renk giderimi denenmiş e belirli oranda etkili olmuştur.(Baskaralingam ve ark. 2006, Benkli ve ark. 2005, Kilinc Alpat, ve ark. 2008, Özcan ve ark. 2004, Aksu ve Isoglu 2006, Mahramanlıoğlu ve Arkan 2002, Akbal 2005, Dincer ve ark. 2007, Rauf ve ark. 2008, Aksu ve Tezer 2005, Al-Degs ve ark. 2000, Can ve Yıldız 2005, Chen ve ark. 2005, Yener ve ark. 2006, Yoo ve ark. 2000)

Etki karbon malzemeye ve atık su karakteristiğine göre olur. Bu teknolojinin kötü yanları; bakım maliyetinin yüksek olması ve adsorpsiyon kolonuna ön işlem gerektirmesidir. (Gürkan ve Çoruh 2012)

Reaktif, direk, metal kompleks, bazik ve asit boyarmaddeler suda iyi çözünme gerçekleştirdikleri için adsorpsiyon işlemi ile atık sudan uzaklaştırılması zor olur. Bu yüzden iki aşamalı olacak şekilde yapılır. İlk adımda adsorbant seçerken yüzey alanı geniş olan noniyonik yapıdaki polimerler seçilir. Sonraki adımda atık su zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilir. Suda çözünürlüğü olmayan boyarmaddelerde bu kullanılmaz. (Dispers boyalar, vb.)

Reaktif, direk, sülfür ve asit boyarmaddeleri olan atık sulardan renk gidermede modifiye edilmiş selüloz da kullanılabilir. Aynı zamanda maliyetin daha düşük olması adına aktif karbon yerine odun kömürü, kok veya turba kullanılabilir. Ancak bütün boyalar için en iyi değerleri aktif karbon verir.

Adsorpsiyon, kirleticilerin gideriminde kullanılan metotlar arasında oldukça stabil olması nedeniyle son yıllarda çok çalışılan, çok etkili ve ekonomik olan bir tekniktir (Zille ve ark. 2005).

Boyanın adsorpsiyonu boyanın moleküler yapısına, türüne, boya molekülündeki substitüenlerin sayı ve pozisyonuna bağlıdır. Adsorpsiyonda giderimi yapılacak malzemenin yüzeyde tutulması için organik veya inorganik materyaller kullanılır. Bunlar aşağıda verilmiştir. (Srinivasan ve Viraraghavan 2010).

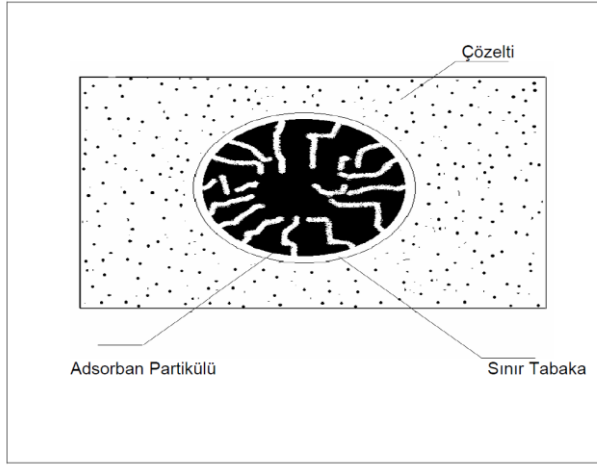
Bu yöntem ile atık sudan boya gideriminin en önemli dezavantajı işlem sırasında suda bulunan diğer maddeleri de absorbe ediyor olmasıdır. Bu yüzden diğer bileşiklerinde absorbe edilişi boyanın tutulma yeteneği üzerinde olumsuz etki yapar.

Adsorpsiyon, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki kirlilikleri uzaklaştırabilir. Ayrıca adsorpsiyon yüksek miktarda saflaştırma sağladığı için arıtımın en son basamağında sıkça tercih edilir.

Adsorpsiyon ve absorpsiyon birbirinden farklı olaylardır ve karıştırılmaması gerekir. Absorpsiyonda; absorplanan madde absorbentin içinde yayılma işlemi gösterirken; adsorpsiyonda yüzeyinde birikme gözlenir. (Özer 2004).

2.5.1.Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon işleminde tutulacak maddenin katıya olan ilgisi önemlidir. Çözünürlük faktörü de adsorpsiyona etki eden bir etkidir. Sıvı+katı çözeltiden katı fazın yüzeyine adsorpsiyon işlemi esnasında katı faz ve sıvı faz içindeki maddelerin derişim özellikleri adsorpsiyon değerini etkiler. Aşağıda adsorban partikülünün bir çözelti içindeki görüntüsü Şekil 2.16'da verilmiştir. (Mckay 1996).



Şekil 2.16. Adsorban Partikülünün bir çözelti içindeki görüntüsü (Mckay 1996).

Adsorpsiyon işlemleri kimyasal, fiziksel ve iyonik olarak gerçekleştirilebilir.

Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gelişen adsorplanacak madde ile katı madde arasındaki çekim kuvveti ile düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Adsorpsiyonun sahip olduğu aktivasyon enerjisi azdır. Burada oluşan Van der Waals kuvveti adsorban madde ve adsorbant arasında zayıf ve tersinir olan bağların oluşmasını sağlar. (Özer 2004).

Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban madde ve adsorbant arasında kimyasal bağlanma olayı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonun tutunma özelliği fiziksel adsorpsiyondaki tutunmaya göre fazladır. Adsorpsiyonun sahip olduğu aktivasyon enerjisi fazladır. Yüksek sıcaklık ve hızlı olması avantajlarına sahiptir. Aşağıda fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri ve aralarındaki değişik yönler Çizelge 2.22’de gösterilmiştir. (Özer 2004).

Çizelge 2.22. Adsorpsiyon Türlerinin Karşılaştırılması (Özer 2004).

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Katı olan tüm maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Sıcaklık olarak kritiğin altında kalan tüm gazlar	Kimyasal Olarak Reaktif Bazı Gazlar
Sıcaklık Aralığı	Düşük sıcaklıklarda	Yüksek sıcaklıklarda
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-aktif- Düşük Aktifleşmiş-Yüksek
Yüzey Örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Tersinirlik	Yüksek Oranda Tersinir	Sıcaklıkla Tersinmez
Önemi	Gözenek Boyutu ve Yüzey Alanı Tayini	Aktif Merkez Alan Tayini Yüzey Reaksiyon Kinetiklerinin Tanımlanması

İyonik Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işleminden daha üst bir teknik gerektirmesine rağmen çok benzerlik gösterirler. İyon değişimi olayı elektrolit bir çözelti içindeki katı maddenin iyonlarının tersinir bir şekilde değişiminin gerçekleşmesidir. İyonun katı bir yüzeye tutunması elektrostatik çekim kuvveti ile gerçekleşir. (Noll ve ark. 1992, Weber 1972).

2.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işlemini etkileyen temel etkenler şöyledir; (Özer 1994).

pH

pH değerinin farklı olması adsorpsiyon miktarının da farklı olmasına neden olur. Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplanırlar ve diğer iyonlar çözeltideki pH değerinden etkilenir. pH azaldıkça adsorpsiyon değeri artar. (Özer 1994).

Sıcaklık

Sıcaklık ile adsorpsiyon değeri farklılık gösterebilir. Sıcaklık azaldığı zaman adsorpsiyon değeri de azalır. (Özer 1994).

Adsorban Özellikleri

Adsorpsiyonun değeri adsorbanın özelliğine göre değişiklik gösterir. Gözenekli ve parçacıklı yapılara sahip olan bu adsorbanların yüzey alanlarının geniş olması tercih sebebidir. (Özer 1994).

Adsorbat ve Çözücü Özellikleri

Çözünürlük artarsa adsorpsiyon azalır. Yani çözünürlük ve adsorpsiyon ilişkisinde ters orantılı bir durum söz konusudur. Suda çözünen yapıların adsorpsiyon değeri hidrofobik yapıların adsorpsiyonundan daha düşük değere sahip olur. Bu yüzden daha çok hidrofobik (suda az çözünebilir) yapılar tercih sebebi olmuştur. (Özer 1994).

Polarite

Polaritede önemli olan nokta polar bir çözünen kullandığımız zaman ondan daha polar bir yapıya sahip olan bir adsorban seçilmesi gerekliliğidir. (Özer 1994).

Adsorban Maddeler

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorban maddelerin daha çok tercih edilenleri şu şekildedir; polimerler, reçineler, silikalar, aktif karbonlar, petrol ürünleri, aktif killer, bentonitler, silikajel granür veya toza halinde bulunan bazı maddelerdir. (Özer 2004).

Sentetik olarak elde edilen polimerik adsorbanlar gözenekli küresel yapıya sahip olan çapı 0,5 mm olan tanecikli maddelerdir. Bu tanecikli yapılar 10^{-4} mm çapındaki mikro kürelerden oluşur. (Özer 2004).

2.5.3. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Arıtım işlemlerinde adsorpsiyon sık sık karşımıza çıkan bir yöntemdir. Çünkü saflaştırma oranı baya yüksektir. (Noll ve ark. 1992).

Adsorpsiyon işleminin kullanıldığı durumlar şöyledir;

- Gaz fazın gaz fazdan ayrılmasını sağlamak ,
- Sıvılardaki renklerin uzaklaştırılması işlemi
- Buharların gazlardan ayrılması işlemi,
- Su sertliğinin kontrol edilmesi,
- Sıvı içerisinde çözülmüş halde olan gazların ve kolloidal taneciklerin ayrılmasını sağlamak,
- Tıp sektöründe kandaki zararlı maddelerin uzaklaştırılmasının sağlanması,
- Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılır. (Özer 2004).

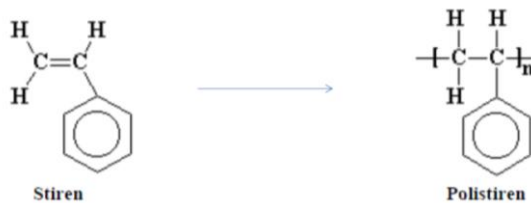
2.6. Polimerik Adsorbanlar

Monomer adı verilen küçük moleküllerin bir araya gelerek oluşturduğu polimerlerin Herrman Staudinger tarafından ilk ortaya çıkması 1920 yıllarında olmuştur. Polimerler daha sonra zamanla günlük yaşantımızda her an kullanılabilir hale gelmiştir. Manyetik polimerler ise daha çok 1970'lerin ortalarından sonra biyoteknoloji ve tıp alanlarında (in-vitro hücre ayırması, in-vivo ilaç salımı, immunokit, enzim immobilizasyonu, protein adsorpsiyonu, biyoayırma, nükleik asit ekstraksiyonu, manyetik rezonans kontrast ajanı ve hipertermi) artan bir şekilde kullanılmaktadır. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

Ayrıca sentetik polimerik adsorbanların; ucuz ve oldukça iyi adsorpsiyon performansına sahip doğal biyopolimerlere göre tercih edilme sebebi ise; fiziksel ve kimyasal olarak daha kararlı olmalarıdır. (Liu ve ark. 2006).

Polimerler

Polimerler yüksek molekül kütleli bileşik oluşturmak adına çok sayıda molekülün düzenli bir biçimde ve kimyasal bağ oluşturarak bir araya gelmesiyle elde edilen yapıdır. Latince bir kelime olan "poli" çok sayıda anlamına gelir. Polimerler, çok sayıda monomerden oluşur. Monomerlerin bir araya gelerek oluşturduğu yeni yapıya polimer denir. Zincir üzerindeki monomerler polimerin özelliklerini belirleyen bir faktördür. Şekil 2.17'de monomer ve polimer yapılarına örnek verilmiştir. (Sorenson 2001, Saçak 2005).

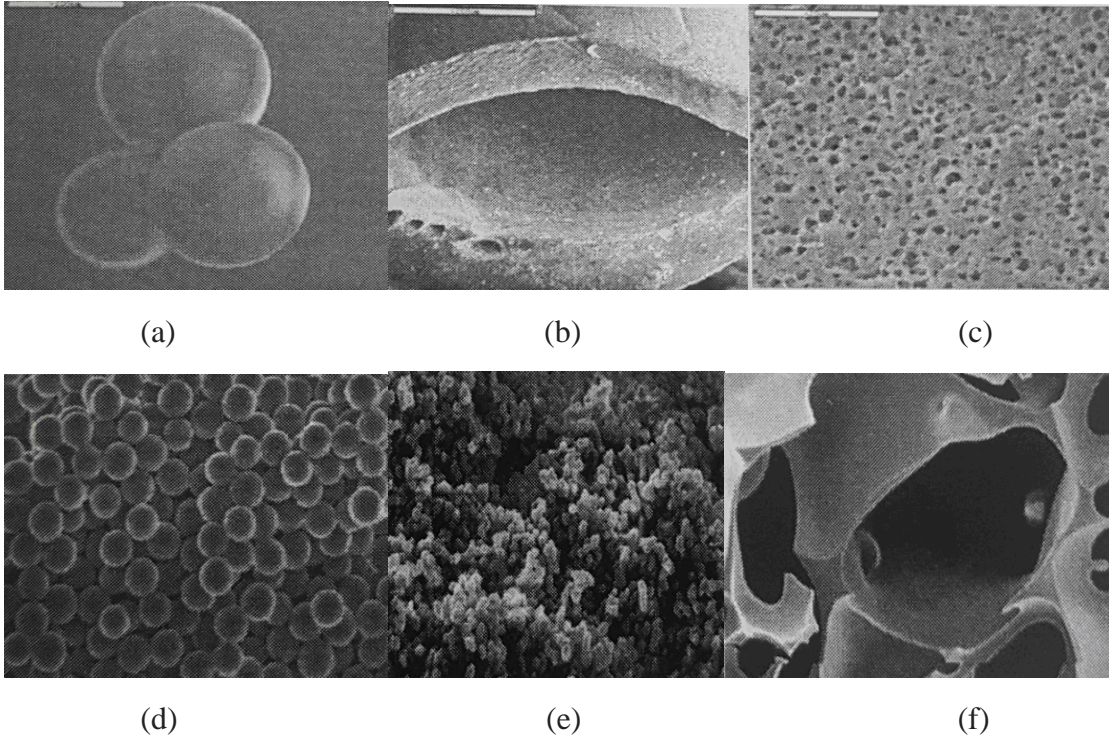


Şekil 2.17: Monomer ve polimer. (Yalçınkaya 2015)

Polimer zincirleri lineer(doğrusal), dallanmış yapıda ve çapraz bağlı yapıda olabilir. (Flory 1953, Peppas ve Mikos 1986, Osada ve Khokhlov 2001, Karadağ ve ark. 2005, Orakdöğen ve Okay 2006, Kundakcı ve ark. 2008, Üzüm ve ark. 2008)

Polimerik yapılar uygulama amaçlarına göre oldukça farklı alanlarda kullanılmaktadırlar. Tekstil, tıp, çevre, tarım, veterinerlik, gıda, biyoteknoloji, biyomühendislik, biyotıp, eczacılık gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Günümüz pazarında polimerler oldukça önemli bir yer tutmaktadır. 45 milyon ton sentetik polimer Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilmektedir. Polimer endüstrisi diğer endüstrilerden çok daha hızlı gelişmektedir. Tüketicilerin elastomer, fiber, plastik ve koruyucuların konfor, koruma ve sağlığa zararsız olması gibi nedenlerden dolayı polimer kullanımını tercih etmeleri polimer çağını başlatmış ve bu çağı devam ettirmektedir. Polimerler ihtiyaç ortamına göre farklı şekil, geometri, boyut ve dağılımında üretilebilir. Bunlar arasında mikroküreler, membranlar, nanoyapılar, hallow fiberler, monolitler ve kriyojeller sayılabilir. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

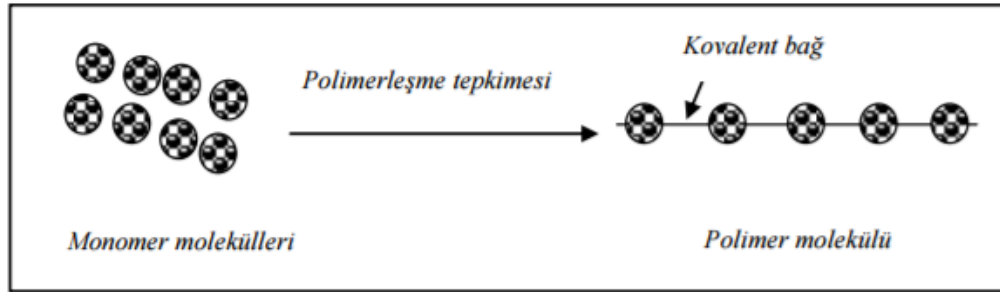


Şekil 2.18: Farklı geometrilere ait polimerlerin mikroskopik görünüşleri (a)Mikroküre (b)Hallow fiber (c)Membran (d)Nano yapı (e)Monolit (f)Kriyojel.(Denizli ve Kührevioğlu 2009)

Aşağıdaki Şekil 2.18’de farklı geometriye ait polimerlerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları verilmiştir. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

Polimerler esnek yapı, düşük yoğunluk, işlem kolaylığı, sahip oldukları mekanik davranışlardan dolayı önemli bir madde olmuştur. (Sorenson ve ark. 2001; Saçak 2008; Gnanou ve Fontanille 2008; Şen ve ark. 2010, Kabiri ve ark. 2011).

Polimerlerin monomerlerin birbirlerine bağlanarak polimerleşme işlemi ile meydana gelmesi Şekil 2.19’da verilmiştir.



Şekil 2.19. Polimer oluşumunun gösterimi

2.6.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Polimerler; kaynaklarına, kimyasal bileşimlerine, sıcaklık ve çözücüye karşı tepkisine, fiziksel durumlarına ve sentez yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler. (Pişkin 1987)

Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

Polimerler, doğal, sentetik veya yarı sentetik yapıları olarak üç gruba ayrılır. Doğal polimerlerden türetilen polimerler yarı sentetik polimerler olarak adlandırılır. (Pişkin 1987)

Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması Çizelge 2.23’de verilmiştir.

Çizelge 2.23. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması (Pişkin 1987)

Doğal Yapılı polimerler	Sentetik Yapılı Polimerler	Yarı sentetik Yapılı Polimerler
DNA, RNA, Proteinler	Polietilen	Rejenere Selüloz ve türevleri
Selüloz ve türevleri	Polipropilen	Modifiye Nişasta
Nişasta	Poli(etilen tereftalat)	
Agaroz	Polistiren	
Doğal kauçuk	Poli(vinil klorür	

Polimerlerin sıcaklık ve çözücü maddeye göre sınıflandırılması

Polimerler, sıcaklığa ve çözünürlüğe göre farklı tepkiler verebilir. Bunlar iki gruba ayrılır;

- **Termoplastik yapıdaki polimerler**

Termoplastikler doğrusal yapıda polimerlerdir. Sıcaklık ve basınç uygulandığı zaman yeniden şekillenmeye açıktırlar. Yumuşama ve akma özelliğine sahip olduğu için eritilip yeniden şekil verilebilir. (Pişkin 1987)

- **Termoset yapıdaki polimerler**

Termosetler çapraz bağa sahip olmasından dolayı erimeyen ve çözünmeyen yapıya sahiptir. Şekillendirildikten sonra yeniden şekil vermek mümkün değildir. (Pişkin 1987)

Polimerlerin termal davranışları ve termal özelliklerinin belirlenmesi

Polimerler üretim ve kullanım aşamalarında ısıyla etkileştiklerinde gösterecekleri termal özelliklerin önceden bilinmesi, polimerlerin üretim maliyetini azaltıcı ve kullanım ömrünü artırıcı önlemlerin alınmasını sağlar. Bu nedenle, polimer kimyası ve teknolojisinde termal analiz tekniklerinin uygulama alanları çoğalmıştır. Isıtılan polimer; camsı geçiş, erime gibi fiziksel, termal bozunma gibi kimyasal kaynaklı özellikler gösterir. Bunlar kütle kaybı veya enerji alışverişi eşliğinde olan değişimlerdir ve termal analiz teknikleriyle kolayca bulunabilir. Genel olarak termal analiz terimi, ısıtılan bir maddenin fiziksel veya kimyasal özelliğindeki bir değişimi kapsar. Isı etkisiyle maddede meydana gelen değişikliklerin ölçüm şekillerine göre çeşitli termal analiz teknikleri geliştirilmiştir. Isı sonucu ne kadar kütle kaybına neden olduğunu tespit etmek amacıyla yapılan termal analiz tekniğine Termogravimetri adı verilir. Programlı bir şekilde ısıtılan maddenin kütle kaybını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden termogravimetri Dinamik Termogravimetri (TG) olarak anılır. TG eğrilerinin birinci türevi yani kütle kayıp hızının sıcaklıkla değişimini kaydeden termogravimetriye ise Türevsel Termogravimetri (DTG) denir. Ayrıca sabit sıcaklıkta ısıtılan maddenin kütle kaybını zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeden termogravimetriye de izotermal Termogravimetri (ITG) denir. (Boztuğ 1995)

Programlı bir şekilde ısıtılan bir maddenin sıcaklığı ile o sıcaklıklarda herhangi bir ısısal değişime uğramayan inert bir referans maddesinin sıcaklığı arasındaki farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden ısısal analiz tekniğine Diferansiyal Termal Analiz (DTA); aynı koşullarda ısı değişim hızını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden termal analiz tekniğine de Diferansiyal Taramalı Kalorimetri adı verilir. (Boztuğ 1995)

Programlı bir şekilde ısıtılan maddenin mekanik özelliklerindeki değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden tekniğine de Termomekanik Analiz (TMA) denir. TMA tekniğinde de izotermal ve dinamik ısıtma koşullarında çalışmak mümkündür.

Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı (Tg)

Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) polimerik malzemenin sert özellikten yumuşak özelliğe geçişindeki sıcaklık değeridir. Tanım olarak Tg polimer moleküllerinin hareket edebileceği serbest hacmin başlangıçtaki hacmin, %2,5 değerini aldığı sıcaklıktır. (Boztuğ 1995)

Yani Tg'de, polimer örneğinin toplam hacminin 1/40'ı moleküllerce serbest hareketler için kullanılabilir. Yüzde serbest hacmin toplam hacmin %2,5'ine ulaşması ile zincirlerdeki grupların daha kolay hareket etmeleri ve sistemin yumuşamaya başlaması mümkün olur. Bilindiği gibi Tg, polimerik bir malzemenin kullanım yeri ve koşulları ile o koşullardaki davranışlarının belirlenmesinden dolayı polimerler için çok önemli bir parametredir. Entalpi, (H), elastik modülü, (E), ve özgül hacim gibi herhangi bir termodinamik parametrenin sıcaklıkla değişiminden kolaylıkla polimerlerin Tg değerleri bulunabilir. Camsı geçiş sıcaklığı sert fazdan yumuşak faza geçişi karakterize eden ikinci dereceden bir geçiş olduğundan, polimerlerin Tg değerinde yalnızca bir bükülme vardır ve ısı alış verisini yansıtan ani bir geçiş söz konusu değildir. Bir polimerin Tg değerinin bilinmesi o polimerin kullanım alanının belirlenmesi açısından oldukça önemli bir yer tutar. Günlük yasadanda oda sıcaklığının üstündeki Tg değerine sahip olan polimerler sert malzeme olarak kullanılırken, oda sıcaklığının altındaki Tg değerine sahip polimerler plastik malzeme yani esnek malzeme olarak kullanılır. Polimerlerin Tg değerlerini değiştirerek onların kullanım alanlarını genişletmek mümkündür. Polimerlerin Tg değerleri birçok faktrdan etkilenir. (Boztuğ 1995)

Polimerlerin Tg değerleri,

- a) Zincir türüne, zincirdeki yan gruplara ve sübstitüe olmuş gruplar varsa,
- b) Zincir uzunluğuna,
- c) Dolgu maddesi, safsızlık, seyreltici, plastikleştirici, vb. katkı maddelerinin varlığına,
- d) apraz bağ, kristal yapı ve kopolimer bulunup bulunmadığına,
- e) Deney hızına ve örneğin hazırlanması ile ilgili izlenen ısısızal yollara bağlıdır.

Polimer zincirinin yapacağı hareketleri etkileyen yan grupların ufak molekül yapısında olması hareket için gerekli serbest hacmin büyümesine yol açar. Bu durumda polimer zincirindeki birimlerin hareketi için gerekli serbest hacmin değene (%2,5) daha kolaylıkla ulaşılabileceği için polimerin camsı geçiş sıcaklığı değeri küçük olur. Zincirdeki yan grupların büyük molekül yapıları olması durumunda zincirlerin hareketi için gerekli yüzde serbest hacim küçüleceğinden bu değeri Tg değerine karşılık gelen %2,5 değerine ulaşması için polimer örneğinin daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekir. Bu nedenle bu tür zincir yapısına sahip polimerlerin Tg değerleri yüksek olur. Polimerler doğrusal yapıya sahip oldukları zaman yüksek sıcaklık etkisi altında amorf yapı ve eriyik bir halde bulunurlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise sert bir katıdır. Polimerler için camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve kristal erime sıcaklığı (Te) olmak üzere iki sıcaklık söz konusudur. Polikristalin oluşması sıcak yapıda olan polimerin soğutulması esnasında Te sıcaklığının bir miktar azalmasıyla kristallenme olur ve yapı oluşmuş olur. Buradaki soğutma işlemi önemlidir. Soğutma işlemi yavaş yapılırsa kristallenme olmaz sadece yapı amorf olur. Sıcaklık Tg sıcaklığından altta olursa kırılabilir, camsı ve sert bir polimer yapısı ortaya çıkar. Polimerler Tg ve Te geçişlerinden ya birine ya da ikisine de sahip olurlar ama genellikle tam amorf yapılarda Tg, tam kristalin yapılarda Te geçişi görülür. Te sıcaklığında ise polimerlerin çoğu kristallenme yaptığı için her iki geçiş sıcaklığı da olur. (Baysal 1981)

2.6.1.3. Polimerlerin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması

Polimerik bir maddenin özellikleri sadece kimyasal yapısına değil aynı zamanda onun fiziksel yapısına da bağlıdır. Bir polimerin fiziksel yapısı, makroskopik içeriği meydana getiren ve uzaysal olarak birbirinden ayrılabilen elemanlardan meydana gelir. Fiziksel yapı bu elemanlarda bulunan makromoleküller zincirin paketlenme şeklini, bu elemanların şekli ve boyutları ile birçok elemanın birbirlerine göre aldığı uzaysal düzeni anlatır. Polimerlerin fiziksel yapıları küçük mol kütleli maddelerden farklıdır. Polimerler farklı yapılara sahip oldukları için (zincir uzunluğu, farklı büyüklükte mol kütleli molekülleri olması) üç farklı yapıda olabilirler. Bunlar; katı, eriyik ve elastomer yapıdır. Örneğin, kristal veya amorf olan madde katı ve küçük mol kütleli bir madde olabilir. Polimerlerde hem kristal hem amorf yapı olur ama farklı oranlarda yer alır.

Kristalliği fazla olan polimerler kristalin, amorfluğu fazla olanlar ise amorf polimerler olarak isimlendirilir. (Baysal 1981)

Polimerlerde X-ışınları yöntemi ile kristal yapının incelenmesi Kristal miktarı polimer örneğinin davranışını büyük ölçüde etkiler. Özellikle, yarı kristalin polimerleri incelemenin en etkin yolu x-ışınları kırınımıdır. Toz veya yönlendirilmiş polimer örneğinde bulunan kristalite Bragg Eşitliği (2.1) ile belirlenen belli bir geliş açısı için paralel yüzeylerden x-ışınları demeti kırınımına uğrar. (Baysal 1981)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Burada, x-ışınının dalga boyu; d, kristal düzlemler arasındaki uzaklık; n, bir tam sayıdır.

Polimerlerin kristallenme derecesinin belirlenmesi

Polimerlerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliği kristallenme derecesine, diğer bir ifadeyle kristal yüzdesine bağlıdır. Bu nedenle polimerlerin derecelerinin belirlenmesi onların kullanım yerlerinin seçiminde büyük yararlar sağlar.

Polimerlerin kristallenme derecesinin belirlemede birçok fiziksel yöntem kullanılır. Bu yöntemler arasında en duyarlı sonuçlar x-ışını saçılması yöntemi ile alınır.

X-ışını saçılması yöntemi yöntem, polimerlerin x-ışını saçılmasında kristal piklerinin yanında bir de geniş bir taban yayılmasının görülmesine dayanır. X-ışını saçılması yönteminin dışındaki yöntemlerde elde edilen sonuçlar her zaman birbirlerinin aynı olmayabilirler. (Baysal 1981)

X-ışını saçılması yöntemi ile polimerlerin kristallenme derecesinin belirlenmesi

X-ışını saçılması ile polimerlerin kristallenme derecelerinin belirlenmesi, polimer örneğinde bulunan kristal ve amorf bölgelerin farklı şiddette x-ışını saçılması vermesine dayanır. Bu farklı saçılma şiddetleri ayırt edilerek birbirine oranlanır. Bir polimerin kristallenme derecesi (X_c), kristalin bölge saçılmasının kristal ve amorf bölge saçılmasının toplamına oranlanır. Kristal pik alanının matematiksel olarak bulunması için belirli integral alınması gerekir. Bu nedenle aşağıda verilen Es. 2.2 ve 2.3 e göre kristallenme derecesi hesaplanır. (Baysal 1981)

$$X_c = \frac{\int_0^{\infty} S^2 I_c(s) dS}{\int_0^{\infty} S^2 I(s) dS} \quad (2.2)$$

Burada s

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilen karşılıklı latis vektörüdür. θ , gelen x-ışınından saçılan ışınların sapma açısı; λ , x-ışınının dalga boyu; $I(s)$, amorf ve kristalin bölgeleri içeren örnekte saçılan x-ışını şiddeti ve $I_c(s)$ sadece kristalin bölgeden saçılan x-ışını şiddetidir.

Genelde, Es. 2.2'den hesaplanan kristallenme derecesi gerçek değerinden küçük olur. Bunun nedeni, polimerlerde bulunan düzensizlikler ve atomların ısısal titreşimlerinden dolayı kristal bölgeden saçılan x-ışını şiddetinin bir kısmının amorf bölgeyi temsil eden yaygın saçılmaya eklenmiş olmasıdır. (Baysal 1981)

2.7. Manyetik Polimerler

Manyetik polimerler nanometre boyutlarından başlayarak milimetre boyutlarına kadar varabilen gözenekli veya gözeneksiz yapılara sahip değişik çap, boy ve yüzey yapılarında oluşturulabilen malzemelerdir. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

2.7.1. Polimerizasyon

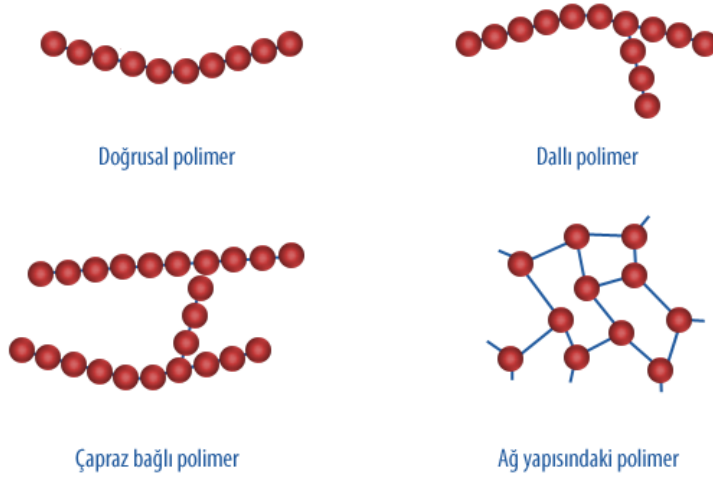
Kimyasal bir işlem yardımıyla uzun zincir meydana getirmek için birden fazla ve farklı yapılarda monomerin birleşimiyle oluşan yapıya polimerizasyon denir

2.7.1.1. Polimerizasyon reaksiyonlarının sınıflandırılması

Polimerizasyon reaksiyonları; mekanizmalarına, reaksiyon ortamlarına ve giren maddelerin yapılarına göre sınıflandırılabilir.

Maddenin yapısına göre sınıflandırma

Maddelerin yapısına göre polimerizasyon reaksiyonu homopolimer ve kopolimer olarak ayrılır: (Sorenson ve ark. 2001, Rubinstein ve Colby 2004, Davis 2004, Sperling 2006, Saçak 2008)



Şekil 2.20: Polimer çeşitleri. (Kb polymer)

Homopolimer

Basit yapıdaki polimerlerdir. Bunlar tek monomerden meydana gelir. Doğrusal, dallanmış veya üç boyutlu(ağ) yapılarda bulunabilir. Ağ yapılı polimer olması için monomer ikiden çok fonksiyonel gruba sahip olmalıdır. (Kesim 2002)

Kopolimerler

Kopolimerler birden fazla monomerin bir araya gelmesiyle olur. Farklı yapıları mevcuttur;

Ardı ardına (alternatif) kopolimer

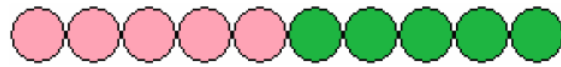
Stiren ve maleik anhidrit (MA) kopolimeri bu tiptir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Alternatif kopolimerin gösterimi (Kesim 2002)

Blok kopolimer

Stiren ve izopren kopolimeri bu tiptir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Blok kopolimerin gösterimi (Kesim 2002)

Rastgele kopolimer

Stiren ve metil metakrilat kopolimeri bu tiptir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Rastgele kopolimerin gösterimi (Kesim 2002)

Graft kopolimer

Graft kopolimerlerde ana zincir ve dallanmış zincirler değişik monomerlerden meydana gelir.(Şekil 2.24)

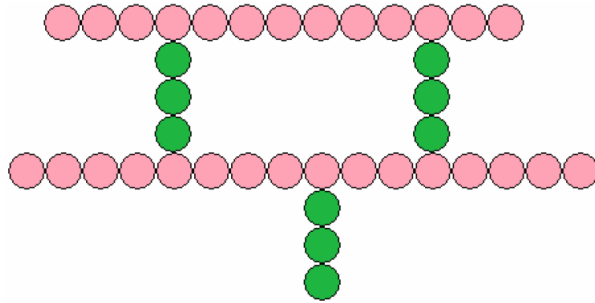


Şekil 2.24. Graft kopolimerin gösterimi (Kesim 2002)

Çapraz bağlı kopolimerler

Çapraz bağlı kopolimerlerin bir diğer adı da Termoset plastiklerdir. Bunlar ısı karşısında akışkan olmazlar. (Kesim 2002)

Çapraz bağlı kopolimerler kuvvetli kovalent bağlarla bağlandıkları ve üç boyutlu ağı yapıya sahip oldukları için herhangi bir çözücü içinde çözünme olayı gerçekleştirmezler. (Flory 1953, Peppas ve Mikos 1986, Osada ve Khokhlov 2001, Karadağ ve ark. 2005, Orakdöğen ve Okay 2006, Kundakcı ve ark. 2008, Üzümlü ve ark. 2008)



Şekil 2.25. Çapraz bağlı kopolimerin gösterimi (Kesim, 2002)

Suda-Çözünebilir Polimerler

Suda-çözünebilir polimerler, çevresel açıdan önemli bir noktada yer alırlar. Endüstride önemli kullanımın miktarına sahiptirler. Suda çözünen bu yapılara örnek olarak; nükleik asitler, poli(vinil alkol), poli(akrilik asit), proteinler, polisakkaritler, nişastalar, poli(etilen oksit) verilebilir. (Bütün, Billingham ve Armes 1946)

Bu polimerler su kirliliğinin önemli bir sorun olmasından dolayı tercih sebebi olmuştur. Böylece su kirliliğini aza indirmek hedeflenmiş olur. Biyolojik Oksijen ihtiyacı (BOİ) miktarı bu polimerlerin kullanımı ile düşmüştür. (Meltzer 1981).

Suda-çözünebilir polimerler antibiyotik özelliği de sağladığı için hastalık ve mikroorganizmaların yok edilmesini sağlarlar. (Solovskij ve Panarin 1999, Abd El-Rehim, El-Hag ve ark. 2004).

Suda-çözünebilir polimerlerin sınıflandırılması

Suda-çözünebilir polimerler hidrofil grup, polimerlerin kaynağı, çözünürlük özellikleri dikkate alınarak sınıflandırılır. Polimerin suda çözünme derecesi ve absorplama özelliği önemlidir. Bunlar kısaca ; (Bütün, Billingham ve Armes 1946)

- Çok çözünen suda çözünebilir polimerler
- Oldukça çözünen suda çözünebilir polimerler
- Az çözünen suda çözünebilir polimerler

Suda çözünen polimerlerin hidrofilik özelliklerine bakıldığı zaman da bunlar şöyle ayrılır; non-iyonik, anyonik ve katyonik suda çözünen polimerler. (Bütün, Billingham ve Armes 1946)

Polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizmasına göre sınıflandırılması

Bu sınıflandırma da reaksiyon hızı ve molekül ağırlığı tespit edilebildiği için iyidir. (Beşergil 2003)

Polimerizasyon yöntemleri bağ oluşumuna göre ikiye ayrılır;

*Zincir reaksiyonu polimerizasyonu

*Basamaklı reaksiyon polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesi

Çok sayıda molekülün(π bağı içeren) kimyasal bağ yaparak oluşturduğu polimerlerdir. Bunların element bileşimi monomerler ile aynı olur. Monomerler içindeki π bağı eşit olarak parçalara ayrılır ve zincir polimerleşmesi olayı gerçekleşmiş olur. Polimerleşme sırasında yalnızca polimer meydana gelir. Zincir polimerleşmesinin serbest radikal, iyonik zincir polimerleşmesi türleri mevcuttur. (Pişkin 1987, Boztuğ 1995, Beşergil 2003)

Reaksiyon ortamına göre sınıflandırma

Polimerizasyon reaksiyonları yapıldığı ortama göre değişiklik gösterebilir. Bununla ilgili bilgiler Çizelge 2.24'de verilmiştir;

Çizelge 2.24. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre sınıflandırma

Yöntem	Özellik
Blok(Kütle) polimerizasyonu	Monomer yapılar direk polimerleşir.
Çözelti polimerizasyonu	Monomer yapılar inert çözücü içinde polimerleşir .
Süspansiyon polimerizasyonu	Polar olmayan monomer yapılar sulu dispersiyon çözeltisinde polimerleşir.
Çökelti polimerizasyonu	Meydana gelen polimer çökme yapar.
Gaz fazı polimerizasyonu	Monomer yapı buharda polimerleşir.
Katı- hal polimerizasyonu	camsı/ kristal monomer yapı polimerleşir.
Emülsiyon polimerizasyonu	Suda çözünmeyen monomer yapı emülsiyon biçiminde dağılır.

Monomer yapılara çizelge 2.19'da verilen birçok yöntemle polimerleşme gerçekleştirilebilir. (Kesim 2002)

Bunlardan en çok kullanılan polimerizasyon yöntemleri;

Kütle Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon yönteminde sadece monomer veya monomer fazında çözülmüş haldeki başlatıcı, varsa katkı maddeleri, belirli sıcaklık ve basınçta polimerleştirilir. Kondenzasyon polimerizasyonları için uygun bir yöntemdir. Çünkü kütle polimerizasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleşen kondenzasyon polimerizasyonlarında reaksiyon ortamında ani viskozite yükselmeleri gözlenmez, viskozitenin düşük olması nedeniyle reaktanların karışması kolay olur. Bu karıştırma işlemi ekzotermik ısınma ısısının ortamdaki uzaklaştırılmasını sağlar. (Kara 2004, Carraher 2007)

Katılma polimerizasyonlarında kütle polimerizasyonu yöntemi kullanıldığında dikkatli olunması gerekmektedir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerler bir anda oluşur. Bu nedenle de viskozite hızlıca artar, polimerizasyonlar ekzotermik olduğundan da sıcaklık kontrolü çok zordur. Böyle bir durumda polimerler degrade olabilir, yüksek sıcaklıklardan ötürü monomerler buharlaşabilir, hatta patlamalar gerçekleşebilir. Kütle polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre avantajları şunlardır:

- Saf polimerlerin elde edilmesine olanak sağlar.
- Sadece monomer ve monomerde çözünen başlatıcının gerekli olduğu (katılma reaksiyonlarında molekül ağırlığı kontrolü amacıyla monomerde çözünen başlatıcı dışında farklı maddeler de eklenebilir) uygulaması en kolay tekniktir.
- Polimerlerin geri kazanımı kolaydır.
- Kütle polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre dezavantajları ise aşağıdaki gibi sıralandırılabilir:
- Ortaya çıkan ısının kolaylıkla uzaklaştırılamaması nedeniyle sıcaklık kontrolü zordur.
- Reaksiyona girmeyen monomerleri ortamdan uzaklaştırmak zordur. (Kara 2004, Carraher 2007)

Çözelti Polimerizasyonu

Monomer, zincir transferi olmayan uygun bir çözücüde veya seyreltici bir faz içinde polimerleştirilir. Reaksiyon ortamında monomer, başlatıcı ve çözücü bulunur. Bu çözelti ortamı homojen veya heterojen olabilir. Polimerizasyon sürecinde monomerin reaksiyonlara katılmayan bir çözücü veya seyreltici içinde polimerleştirilmesiyle kütle polimerizasyonunda karşılaşılan dezavantajlar engellenmiş olur. Çözelti polimerizasyonunun temel özelliği sıcaklık kontrolünün zorluğunu ortadan kaldırmasıdır. Çözücü veya seyreltici etkisiyle ortamın viskozitesi düşük kalır, böylelikle sıcaklık kontrolü kolaylıkla yapılabilir haldedir. Fakat çözücü veya seyreltici varlığı polimerizasyon hızını olası zincir transfer reaksiyonları nedeniyle

azaltır ve çözücüyle gerçekleşebilecek bu zincir transfer reaksiyonları sonucunda molekül ağırlığında düşüş meydana gelir. Ayrıca oluşan polimerin çözücünden ayrılması işlemleri söz konusudur. (Kara 2004, Baysal 1994)

Emisyon polimerizasyonu

Bu yöntemde polimerizasyon, emülsifiye edici maddelerin oluşturduğu miseller içinde yürür. Dağıtma fazındaki monomer ortamından misel içine difüze olan monomer molekülleri, dağıtma fazında çözülmüş ve sıcaklığın artırılması ile aktif durumu geçerek misel içine girmiş başlatıcı moleküllerin etkisiyle polimerleşir. Monomerler tamamen polimerleşene kadar polimerizasyon devam eder. Elde edilen ürün, yüzey aktif maddeler olan emülsifiyerler tarafından yüzdürülen bir polimer lateksidir. Emülsifiyer türü derişimi ve ortama verilmiş biçimi uygulanan sıcaklık, monomer/su oranı, katkı maddelerinin türü ve miktarı, başlatıcı türü ve derişimi, oluşan polimerin molekül kütlesi ve dağılımı ile partikülün boy ve boy dağılımını etkilemekte, dolayısıyla üretim sırasında bu parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu yöntemle 1 mm'den daha küçük polimer küreleri içeren lateksler elde edilebilir. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer olan yapının dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilmesi esastır. Burada dağıtma ortamı sudur. Sıcaklık kontrol altında tutularak monomer damlacıkları küresel polimer partikülleri haline dönüşür. 10 µm den 10 mm' ye kadar değişik boyutlarda polimerler elde edilir. Avantajlı olduğu durum istenilen her boyutta mikrokapsüller elde edilmesi ve dezavantajı da ürün kirliliğine sebep olmasıdır. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

Tezdeki deneysel uygulamalarda kullanılan yöntem de süspansiyon polimerizasyonu yöntemi olmuştur.

2.7.2. Manyetik Polimer Hazırlama Yöntemleri

Manyetik hazırlama yöntemleri genel olarak emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, dağıtma fazında jelleşme ve çapraz bağlama olarak verilebilir. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

Dispers fazda jelleşme ve çapraz bağlama ile polimerin hazırlanması

Bu yöntem genelde doğal polimerlerden mikroküre partiküllerinin hazırlanmasında kullanılır. Yöntemde doğal polimer sulu fazla çözülür ve kaplanacak malzeme bu faz içinde çözülerek dağıtılır. Kapanacak malzeme ve polimeri taşıyan sulu faz, uygun emülsifiye edici maddeler içeren yağ fazında dağıtılır. Sistem önce soğutulup sonra ısıtılır ve çapraz bağlayıcılar ilave edilerek polimerleşmesi ve çapraz bağlanması sağlanır. Yağ uzaklaştırılarak ürün çözücü ile yıkanır ve havada kurutulur. Bu yöntemle 0.1-300 mikrometre aralığında değişik boyutlarda biyolojik olarak parçalanabilen mikroküreler de hazırlanabilmektedir. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

2.7.3. Manyetik Polimerlerin Kullanım Alanları

Manyetik polimerlerin kullanım amaçları seçici ayırma ve iyi kütle aktarımıdır. Dunill ve arkadaşları enzimler için manyetik destekleri kullanarak sıvı maddeler içindeki askıda olan katı maddeleri seçerek uzaklaştırması için manyetik olarak ayırma tekniğini kolay bir biçimde uygulamışlardır.

Manyetik polimerler diğer polimerlere göre maliyet ve verim açısından bakılarak ayrıca daha kolay ve hızlı geri kazanım sağlandığı için daha çok tercih edilme sebebidir. (Denizli ve Kührevioğlu 2009)

Manyetik polimer parçacıkların istenildiği şekilde hareket ettirilebilmeleri uygulanan manyetik alana cevap vererek olur ve bu avantaj sağlar. Avantajlar;

- Atık su arıtımı
- Protein saflaştırma
- İmmünoteshis
- Manyetik rezonans görüntüleme (MRI)
- Hücre etiketleme
- İlaç hedeflemesi

Ve daha pek çok biyoteknoloji, biyokimya, kolloid ve tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu polimerler çevre sorunlarının giderilmesi için oldukça etkili ve ekonomik bir alternatif olarak göze çarpmaktadır. Nano boyutlu manyetit (Fe_3O_4) partikülleri çevresel uygulamalarda her geçen gün daha fazla kullanılmaktadır.

Manyetik polimerler de dışarıdan gelen manyetik etkiye karşı şişme, büzüşme ve eğilme tarzı tepkiler vererek manyetik alana göre hareket ettirilir. Hidrojel formunda olan polimerler de sabit bir manyetik alanda ısınma hareketi sergiler. (Ménager ve ark. 2004, Sahiner 2006, Hernández ve Mijangos 2009, Stabik ve ark. 2010, Fan ve ark. 2011, Chen ve ark. 2009, Wang ve ark. 2013).

Manyetik yapıdaki polimerleri oluşturmak için bileşme demir oksit nanopartikülleri “ Fe_3O_4 ” (magnetit) veya “ Fe_2O_3 ”(hematit) ilave edilerek elde edebiliriz. Başka Kobalt (Co), Nikel (Ni) ve demir kompleks bileşikleri sentez anında eklenerek oluşturulabilir. (Salih ve ark. 2000, Lai ve ark. 2008, Safarik ve Safarikova, Hernandez, Zhang, Chen ve ark. 2009, Qiao, Qu, Liu, Zhu, Şahiner El-Sherbiny ve Smyth ve ark. 2010, Şahiner ve Ozay 2011).

Manyetik polimerler birçok alanda geniş uygulama alanına sahiptir. Bunlar biyoteknoloji, biyokimya, kolloid ve tıbbi bilimler gibi alanlardır. (Kouassi ve ark. 2005, Safarik ve Safarikova 1999, Safarik ve Safarikova 2004, Yavuz ve ark. 2004, Saiyed ve ark. 2003).

Manyetik karakter polimere göre bir manyetik alana karşı tepki özelliği kazandırmış ve numune örnekleme, toplama basamaklarını daha hızlı ve kolay bir şekilde yapılmasını sağlamaktadır. Manyetik alan ortadan kalktığında manyetizasyon da ortadan kalkar.(Xue ve Sun 2001).

Manyetik polimerler, dolgulu ve akışkan yatak kolonların kullanıldığı kromatografik ayırma sistemlerindeki birçok problemi çözmektedir. (Bohm ve Pittermann 2000).

Manyetik ayırma, geleneksel sistemlere göre daha hızlı ve kolaydır. Son dönemde manyetik taşıyıcılara biyoteknolojide artan bir ilgi görmektedir. (Bilkova ve ark. 2002).

Manyetik taşıyıcılar inorganik malzemeler, sentetik veya doğal polimerler kullanılarak hazırlanabilmektedir. Yüksek mekanik direnç, çözünmeme ve mükemmel kabuk ömrü, inorganik malzemeleri ideal taşıyıcı yapmaktadır. İnorganik desteklerin en büyük dezavantajı, ligand imbilazyonu için sınırlı sayıda fonksiyonel gruba sahip olmalarıdır.(O'Brien ve ark., 1966).

Manyetik taşıyıcılar gözenekli ve gözeneksiz hazırlanabilirler. Manyetik taşıyıcıların spesifik uygulamalar için değişik fonksiyonel gruba ait olan polimerlerden sentezleniyor olması daha sık karşılaşılan bir durumdur. Bu amaçla poli(hidroksietil metakrilat), poli(vinil alkol), poliakrilamid, poli(vinil bütiral), poli(metil metakrilat), süperparamanyetik poli(vinil asetat-divinil benzen), agaroz, poli(stiren-divinilbenzen) ve alginat taşıyıcılar farklı boyut dağılımında (50-300 µm) hazırlanmış ve farklı uygulamalarda kullanılmıştır. (Odabaşı ve Denizli 2001., Oster ve ark. 2001, Cocker ve ark. 1977, Denizli ve ark. 1988, Denizli ve ark. 2000, Guo ve Sun 2004, Tong ve ark. 2001, Chetty ve ark. 1991, Arica ve ark. 2000; Denizli ve Say 2001).

2.7.4. Manyetik ve Hidrojel Yapıların Adsorban Olarak Kullanımı

Doğal ve yapay polimerler uygun şartlarda monomerlerle kopolimerleşme reaksiyonu verip çapraz bağlı ürünler oluşturulur ve bunlar ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Örneğin çapraz bağa sahip olan poli (N-vinilpirrolidon) gibi polimerlerde boyarmaddelerin uzaklaştırılması için vardır. (Karadağ ve ark. 1997, Şahiner 2006, Rahman ve ark. 2010).

Belirlenen bir çözücü içerisinde konulan ve belli bir süre bekletilen çapraz bağlı polimer şişer. Bu şişmiş yapıya “kserojel” denilir. Çözücü madde su ise polimerik yapı hidrojel diye isimlendirilir. Kendi kütlelerinin tamamından daha yüksek miktarlarda su soğurmayı başaran yapı “süperabsorbant hidrojel” olarak anılır. (Rabek 1980, Huglin ve Zakaria 1986, Güven ve ark. 1999, Karadağ ve ark. 2005, Sperling, 2006, Kabiri ve ark. 2011)

Manyetik yapılar ve hidrojel yapılar(hidrojel yapılar ağ yapılı ve çapraz bağlı polimerik yapılar) su tutma özellikleri güzel olduğu için iyi adsorpsiyon sağlarlar. Böylece adsorplayıcı olarak kullanımları yaygın olmuştur. Bu yüzden suyun saf hale getirilmesi, boyarmaddelerin giderilmesi ve ağır metallerin giderimi, iyon değişimi gibi durumlarda kullanımı tercih edilir. (Karadağ ve ark. 2007; Üzüm ve ark. 2007, Kundakcı ve ark. 2008, Li ve ark. 2010, Şahiner ve ark. 2011).

Bunlar dışında manyetik özelliğe sahip olan m-poli(DVB-VIM) de tekstildeki atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için araştırılan ve kullanılan bir manyetik polimerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Absorban (Polimer)

Bu tez çalışmasında adsorbent olarak Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarına ait polimerler kullanılmıştır. Bunlar;

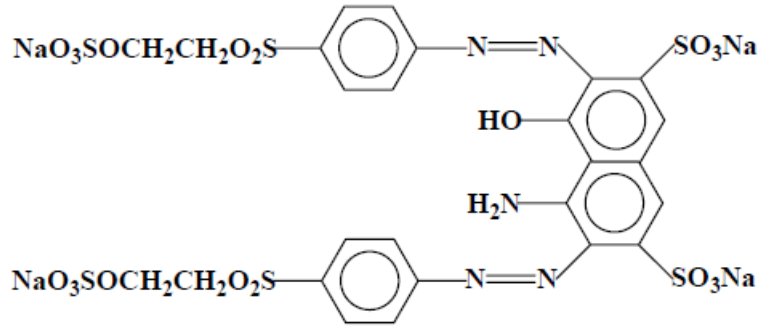
- poli(DVB-VIM)
- m-poli(DVB-VIM)

3.1.2. Kullanılan boyarmaddeler ve kimyasallar

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere reaktif boyarmaddelerden olan Reactive Black 5 ve Reactive Orange 16 boyası seçilmiştir.

Deneysel çalışmalar polimerlerin reaktif boyarmadde numunelerindeki adsorpsiyonu üzerindeki etkisini tespit etmek için yapılmıştır.

Reactive Black 5, eski zamanlardan beri en çok kullanılan reaktif boyar maddelerden biri olmuştur. Reactive Black 5 boyarmaddesi reaktif grubunun vinil sülfon ($-\text{SO}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)$) grubunda yer alır ve bir di-azo bileşiktir. Reactive Black 5'in kimyasal yapısı aşağıda Şekil 3.1'de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.1'de Reactive Black 5 boyasının özellikleri gösterilmiştir;



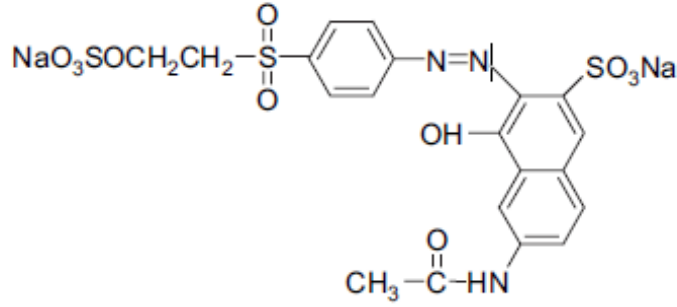
Şekil 3.1. Reactive Black 5 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı (Kimura, Fávère, Martins, Spinelli ve Josué 2001)

Reactive Black 5 boyarmadde için aşağıdaki bilgiler bulunabilmektedir;

Çizelge 3.1. Reactive Black 5 boyasının özellikleri

Boyarmadde	Reactive Black 5
Molekül Formülü	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Kimyasal adı	2,7-naftalindisülfonik asit-4-amino-5-hidroksi-3,6-bis((4-((2-(sülfoksi)etil)sülfonil)fenil)azo)-tetrasodyum tuzu
Ticari ismi	Reaktif Siyah 5
Molekül Ağırlığı(g/mol)	991,82
Uygulama Sınıfı	Reaktif
Kimyasal Sınıfı	Diazo
CAS No	17095-24-8

Reactive Orange 16 ise kullanılan bir diğer boyadır. Reactive Orange 16 anyonik bir boyadır. Azo sınıfına aittir. Şekil 3.2’de Reactive Orange 16 boyar maddesinin kimyasal yapısı ve Çizelge 3.2’de boyanın özellikleri verilmiştir;



Şekil 3.2. Reactive Orange 16 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı(Lee, Choi ve ark. 2006)

Reactive Orange 16 boyarmadde için aşağıdaki bilgiler bulunabilmektedir;

Çizelge 3.2. Reactive Orange 16 boyasının özellikleri

Boyarmadde	Reactive Orange 16
Molekül Formülü	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$
Kimyasal adı	2-((4- (7-Asetamido-1-Hidroksi-3-Sülfo-2-naftilazo)Fenil) Sülfol) Etil Sülfat
Ticari ismi	Reactive Orange 16
Molekül Ağırlığı(g/mol)	617,54
Uygulama Sınıfı	Reaktif
Kimyasal Sınıfı	Azo
CAS No	12225-83-1

Çalışmada kullanılan boyar maddelerin maximum absorbans değerleri Çizelge 3.3’de ve çalışmada kullanılan kimyasallar Çizelge 3.4’de verilmiştir;

Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin maximum absorbans değerleri

Boyarmadde	Maksimum Absorbans Değeri(nm)
Reactive Black 5	598
Reactive Orange 16	494

Çizelge 3.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Kimyasallar	
Divinil Benzen(DVB)	Aldrich
N-Vinil İmidazol(VIM)	Aldrich
Sodyum Hidroksit(NaOH)	Sigma-Aldrich
Manyetit(Fe_3O_4 20–50 nm çapında)	Aldrich
Poli(vinil alkol)(PVAL) (PVAL; MA: 89,000-98,000 %99 hidrolize edilmiş)	Sigma-Aldrich
Toluene(C_7H_9)	Aldrich
BPO	Merck

3.1.3.Kullanılan Malzemeler, Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Tez kapsamında kullanılan cihaz ve malzemeler aşağıdaki şekillerde verilmiştir;

Şekil 3.3'te pH ayarlamak için kullanılan pH metre gösterilmiştir.



Şekil 3.3. pH metre

Şekil 3.4'de polimerleri süzmek için kullanılan filtre gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Kullanılan filtre

Şekil 3.5’de Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-VIS) gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-VIS)

Şekil 3.6’da Polimerin sentezi sırasında kullanılan karıştırıcı(mikser) gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Polimer karıştırıcı(mikser)

Şekil 3.7’de polimer sentezi için kullanılan fırın gösterilmiştir.



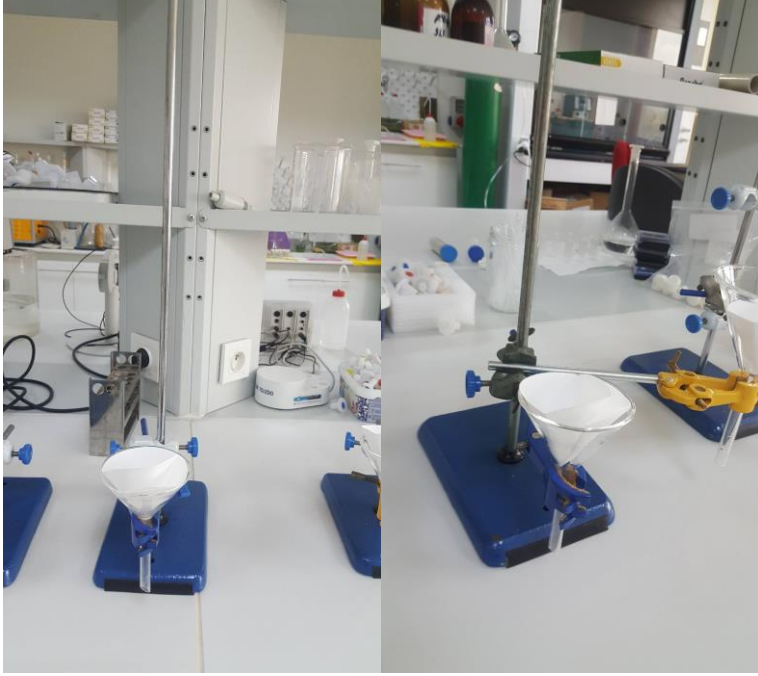
Şekil 3.7. Fırın

Şekil 3.8’de deneyler süresince kullanılan etüv gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Etüv

Şekil 3.9’da polimerli boyarmadde çözeltilerinin süzme işleminin yapıldığı deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Süzme işleminin yapıldığı deney düzeneği

Şekil 3.10’da polimerlerin sentezlendiği deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Polimerlerin hazırlandığı deney düzeneği

3.2.Yöntem

3.2.1.Polimer mikro kürelerin Sentezi

Poli(divinil benzen-n-vinil imidazol)[poli(DVB-VIM)] mikro kürelerinin sentezi

poli(DVB-VIM) mikro küreleri; DVB ve VIM, başlatıcı ve dengeleyici olarak sırasıyla BPO ve poli (vinil alkol) kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi sonucu elde edildi. poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin tipik olarak hazırlanması şu şekildedir; Sürekli ortam, polivinil alkol(PVAL)(200 mg) artılmış su (50 ml) içinde çözülerek hazırlandı. Toluen, seyreltici olarak (gözenek oluşturucu olarak) polimerizasyon tarifine dahil edildi. Organik fazın hazırlanması için, DVB (3.0 mL), VIM (4 mL), BPO (200 mg) ve toluen (10 mL), 10 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Organik faz, karışımın manyetik olarak (375 rpm) kapalı bir silindirik Pyrex polimerizasyon reaktöründe karıştırılmasıyla sulu ortamda dağıtıldı.

Reaktör içeriği, 4 saat içerisinde polimerizasyon sıcaklığına (yani 70 ° C) ısıtıldı ve polimerizasyon, 1 saat boyunca 80 ° C'de 375 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Nihai mikro partiküller, reaksiyona girmemiş monomer veya seyrelticilerin çıkarılması için etanol ve suyla yoğun bir şekilde yıkandı ve daha sonra 70 ° C'de bir vakumlu fırında kurutuldu. Çizelge 3.5, m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin hazırlanması için açıklama ve polimerizasyon koşullarını gösterir.

Çizelge 3.5. poli (DVB-VIM) mikro kürelerin hazırlanması için reçete ve polimerizasyon koşulları.

Sulu Dispersiyon Fazı

Saf Su: 50 mL

PVAL : 200 mg

Toluen: 10 mL

BPO : 200 mg

Organik Faz

DVB: 3.0 mL

VIM : 4.0 mL

Polimerizasyon Koşulları

Reaktör Hacmi: 100 ml

Karıştırma Hızı : 375 rpm

Sıcaklık ve Zaman: 70°C de 4 saat, 80°C de 1 saat

Manyetik poli(divinil benzen-n-vinil imidazol)[m-poli(DVB-VIM)] mikrokürelerinin sentezi

m-poli(DVB-VIM) mikro küreleri; N-vinil imidazol (VIM) ve divinil benzen (DVB) monomerlerinin süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi sonucu elde edildi. m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin sentezi şöyledir: Dispersiyon fazı; 50 mL saf su içinde PVAL (stabilizör; 200 mg) karıştırıcı ısıtıcıda çözündürülür. Organik faz için ise; DVB (çapraz bağlayıcı; 2,9 mL;20 mmol), manyetit (Fe₃O₄, 0,5 g) ve toluen (gözenek yapıcı, 10 mL) oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye VIM (monomer; 7,3 mL;80 mmol) ve BPO (100 mg) ilave edilerek homojenize organik faz (monomer faz) elde edildi. 65°C sabit sıcaklıkta organik faz ve dispersiyon fazı; kapalı silindirik pyrex camdan yapılmış polimerizasyon reaktöründe manyetik karıştırıcı aracılığıyla karıştırıldı. Oksijenin polimerizasyon üzerindeki durdurucu etkisini bertaraf etmek için reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon 65°C'de 4 saat 500 rpm ve 80°C'de 2 saat 600 rpm karıştırma hızında sürdürüldü. Belirtilen süre sonunda dispersiyon ortamı dekante edildi.

Elde edilen mikroküreler, reaksiyona girmeyen monomer ya da çözücüyü uzaklaştırmak için su ve etanol ile yıkandı, 50 ° C'de vakumlu bir fırında kurutuldu. Çizelge 3.6, m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin hazırlanması için açıklama ve polimerizasyon koşullarını gösterir.

Çizelge 3.6. m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin hazırlanması için reçete ve polimerizasyon koşulları.

Sulu Dispersiyon Fazı

Saf Su: 50 mL

PVAL : 200 mg

Toluen: 10 mL

BPO : 100 mg

Manyetit(Fe_3O_4): 0.5 g

Organik Faz

DVB: 2.9 ml; 20 mmol

VIM : 7.3 ml; 80 mmol

Polimerizasyon Koşulları

Reaktör Hacmi: 100 ml

Karıştırma Hızı : 600 rpm

Sıcaklık ve Zaman: 65°C de 4 saat, 80°C de 2 saat

3.2.2. Polimer mikrokürelerin karakterizasyonu

Poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin sentezlenmesini karakterize etmek için, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ve şişme testi yapıldı.

FTIR

Poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin, bir Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometresi-FTIR (Shimadzu IR Prestige21) kullanılarak analiz edildi. Numuneler oda sıcaklığında, 4000 ila 400 cm^{-1} spektral bölgesi ile kaydedildi.

Yüzey morfolojisi analizi (SEM)

Poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (SEM, CARL ZEISS EVO 40, UK) kullanılarak analiz edildi. Ardından numunelerin yüzeyi, mikro kürelerin morfolojisini incelemek için istenen büyütmede tarandı. Hazırlanan örneklerin SEM’ de fotoğrafları çekildi.

Şişme Testi

Poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin su alım oranı distile edilmiş su(deiyonize su) kullanılarak tespit edilmiştir. Başlangıçta kuru olan polimer örneği dikkatlice tartılıp 50 ml'lik bir şişe içerisine konuldu. Üzerine distile edilmiş su eklenerek 2 saat boyunca sabit bir sıcaklıkta (25 ± 0.5 ° C) izotermal bir su banyosunda bekletildi. Örnek sudan çıkarılıp filtre kağıdı kullanılarak süzüldü ve tartıldı. Kuru ve ıslak mikro kürelerin ağırlıkları kaydedilerek sudaki şişme kapasiteleri hesaplandı. Mikro kürelerin denge şişme oranı Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Denge şişme oranı} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100 \quad 3.1$$

m_1 ve m_2 sırasıyla mikro kürelerin şişmeden önceki ve sonraki ağırlık değerleridir.

Manyetizma analizi

m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin manyetizma ölçümleri elektron spin rezonans (ESR) spektrometresi (EL 9, Varian, ABD) ile yapıldı. Böylece polimer yapısındaki manyetit nanopartiküllerin varlığı ESR ölçümleriyle araştırıldı.

Manyetik malzemelerin manyetik özellikleri genel olarak tipleriyle, manyetik malzemelerin özellikleri ise genellikle içindeki manyetik bileşenlerin içeriğiyle ilgilidir. Bu nedenle Fe_3O_4 içeriği, manyetik malzemelerin manyetik özelliği için çok önemlidir. Genel olarak yüksek Fe_3O_4 içeriği güçlü manyetik özellik kazandırır. (Şenel ve ark.

2008). Bu nedenle, m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin ortalama Fe₃O₄ içeriği yoğunluk analizi ile belirlenmiştir.

Gözenekli m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerdeki manyetik parçacıkların hacim fraksiyonu kütle dengesinden türetilen aşağıdaki denklemden hesaplanabilir:

$$\phi = \frac{\rho_C - \rho_M}{\rho_C - \rho_A} \quad (1)$$

ρ_A , ρ_C ve ρ_M , sırasıyla manyetik olmayan poli (DVB-VIM) mikro kürelerin, Fe₃O₄ manyetit bileşeninin ve m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin yoğunluklarıdır.

3.2.3. Polimer mikrokürelerin Boyarmadde Adsorpsiyonu

Sentezlenen poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin reaktif boyarmadde uzaklaştırma özellikleri sulu çözeltide çalışıldı. Kullanılan polimerler ile Reactive Black 5 ve Reactive Orange 16 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu incelendi. Bu çalışmada pH'ın adsorpsiyona etkisi üzerinde duruldu.

Kullanılan Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan Reactive Black 5 ve Reactive Orange 16 boyarmaddelerinden 1000 mg/L stok çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler 30 ppm olacak şekilde ayarlandı. Çözeltiler hazırlanırken distile edilmiş(deiyonize su) kullanıldı.

Çözeltinin pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

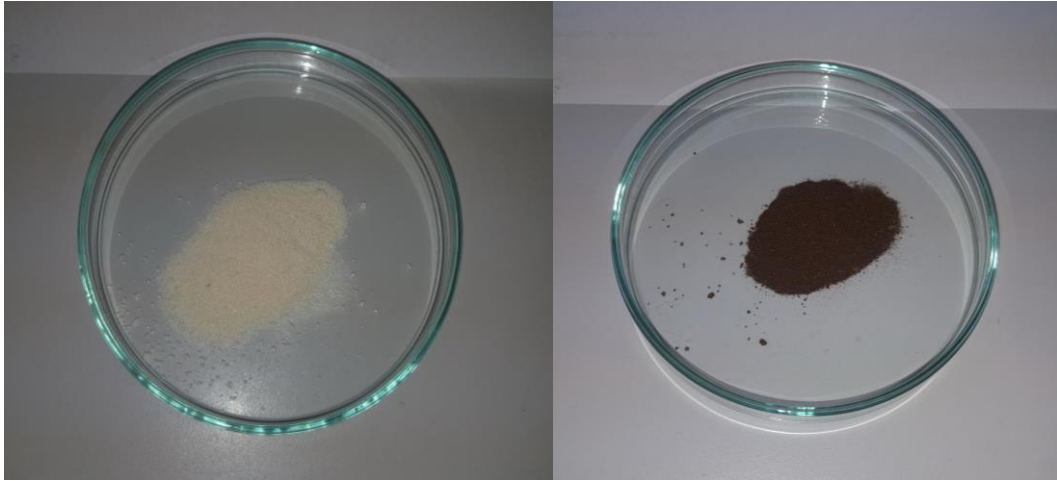
Sabit adsorban miktarı, sıcaklık, zaman ve konsantrasyon ile değişkenlik gösteren başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırıldı. Stok boyarmadde çözeltilerinden seyreltme yoluyla farklı konsantrasyonlarda olmak üzere (5, 10, 15, 20, 25, 30 ppm) pH 2'den pH 12 ye kadar 20 mL hacimde numuneler hazırlandı. 0,1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak pH değerleri $\pm 0,1$ birim duyarlılıkla (METTLER TOLEDO AG Seven Excellence,8630; Schwrtzenbach, Switzerland pH metre) ayarlandı.

pH'ı ayarlanan 50 mL'lik çözeltilere 0,02 g poli(DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro küreleri ilave edildi. Erlenlerin üstü parafilm ile kapatıldı. 25°C'de bekletildi. Daha sonra filtre kâğıdı ile süzöldü. Adsorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki boyarmadde konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresiyle (DR 5000 UV-VIS spektrofotometre, Hach Lange, DR 5000; Germany, Duesseldorf) belirlendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Polimer mikro küreler

Sentezlenen poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin fotoğrafı Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Polimer mikro kürelerinin fotoğrafı (a) poli (DVB-VIM) (b) m-poli(DVB-VIM)

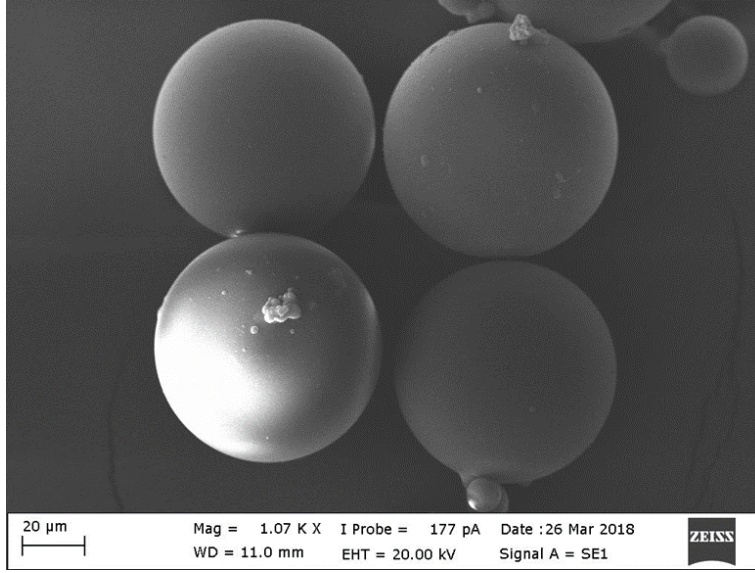
m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin fiziksel görünümüne bakıldığında, manyetit partikülleri içerdiğinden dolayı gri renge sahip olduğu görülmektedir.

4.1.1. Polimer mikro kürelerin karakterizasyonu

4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

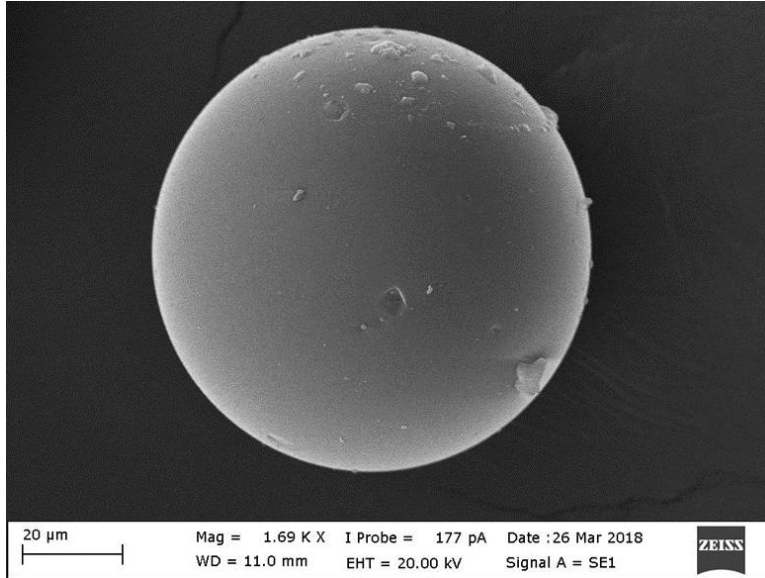
Poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojilerine bakıldı. Bu mikro küreler için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntüleri sentezlenen polimer mikro kürelerinin tümünün küresel bir biçime ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir.

Poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin SEM mikrografları, sırasıyla Şekil 3.12 (a)(b) 'de Şekil 3.13 (a)(b) 'de gösterilmektedir.



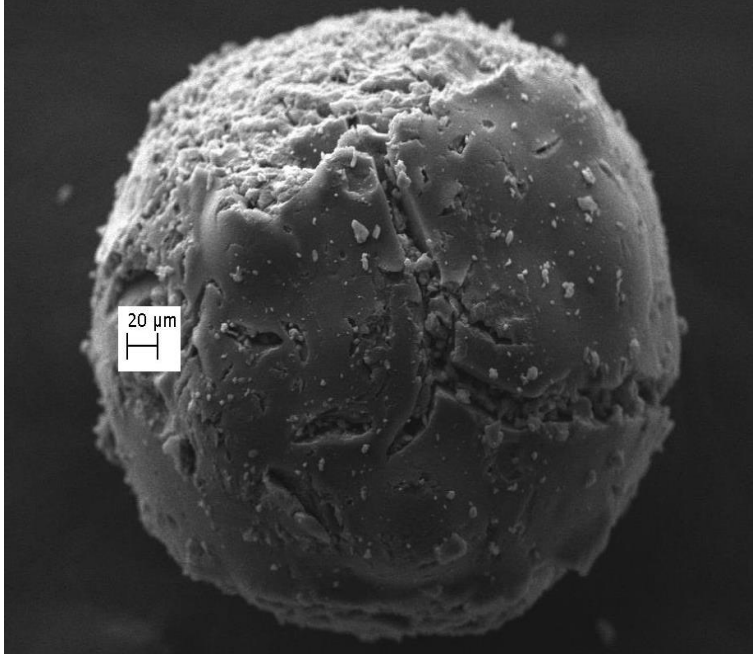
(a)

Şekil 3.12.(a) (b). Poli (DVB-VIM) mikro kürelerinin SEM görüntüleri



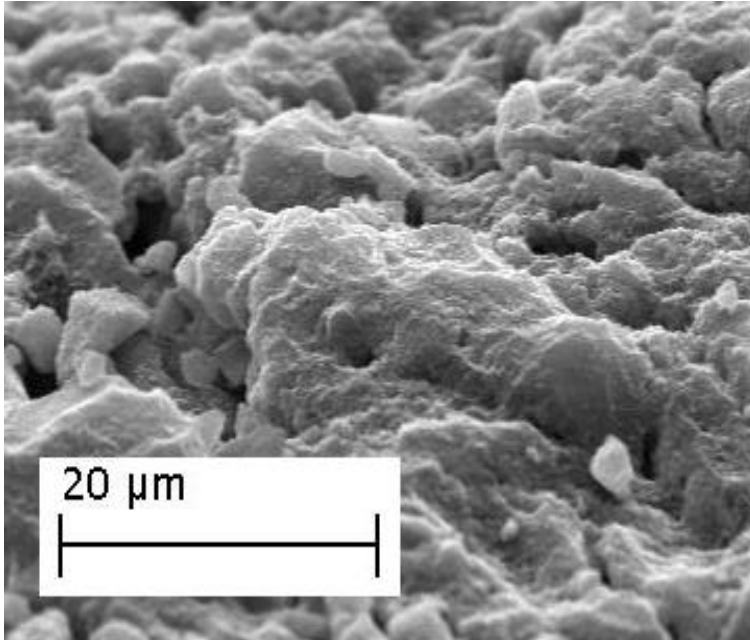
(b)

Şekil 3.12.(a) (b). Poli (DVB-VIM) mikro kürelerinin SEM görüntüleri



(a)

Şekil 3.13.(a) (b). m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerinin SEM görüntüleri

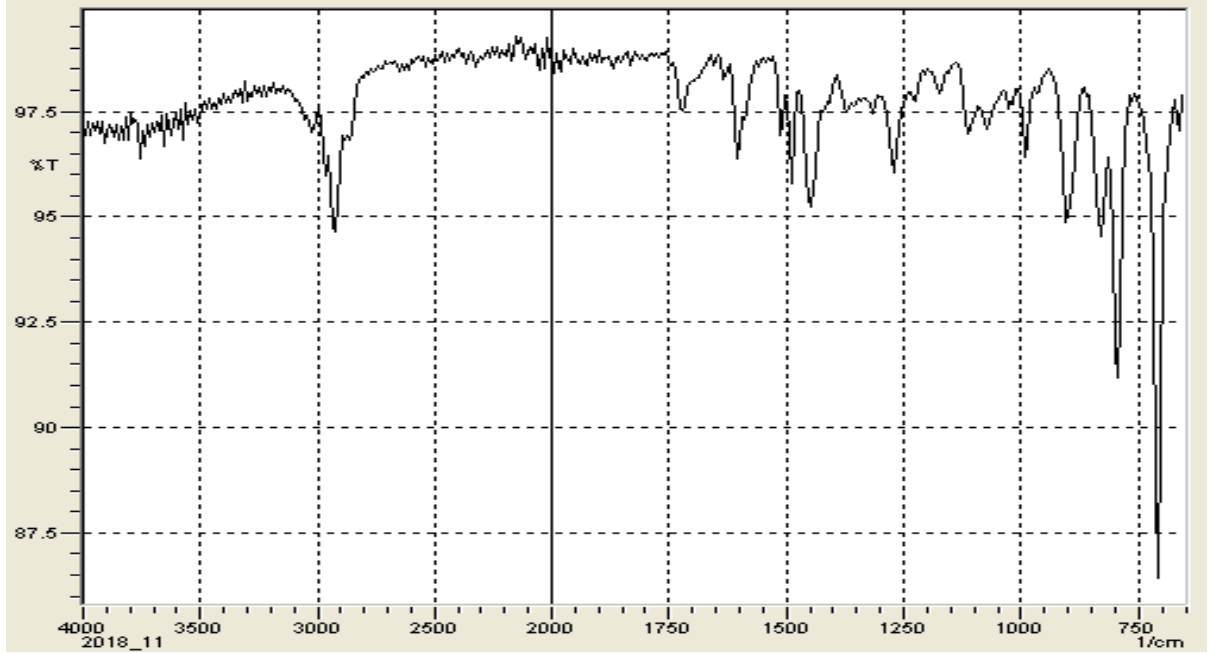


(b)

Şekil 3.13.(a) (b). m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerinin SEM görüntüleri

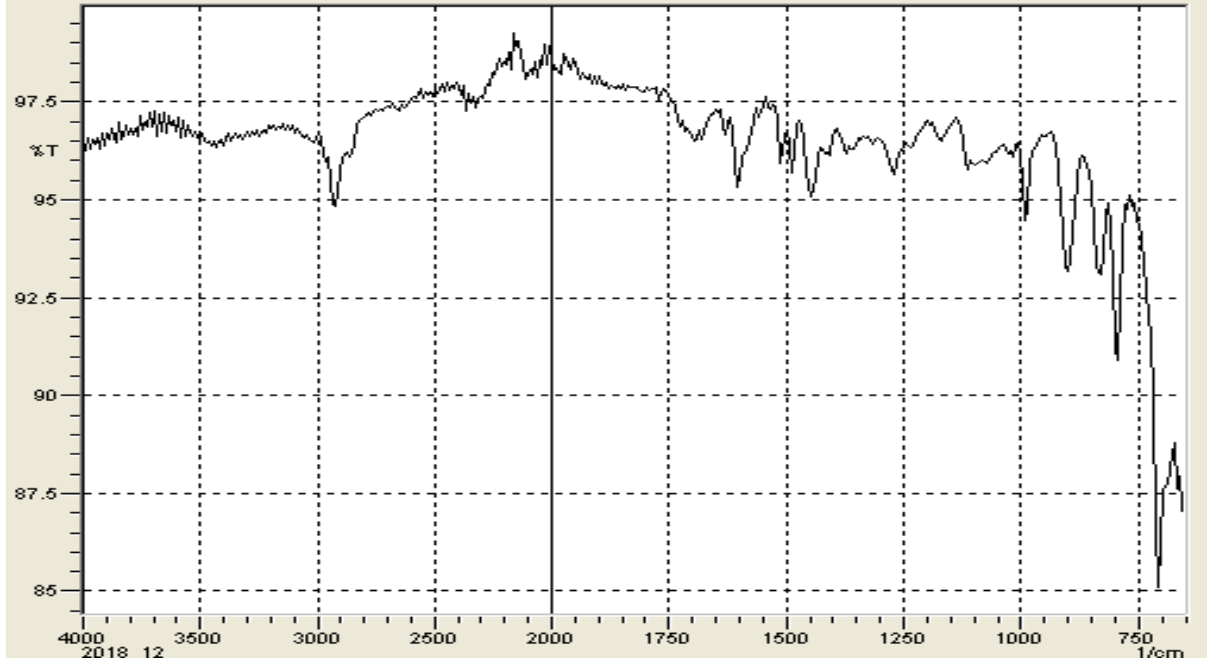
4.2.2.FTIR

FTIR sonuçları, Şekil 3.14'de ve Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Poli (DVB-VIM) mikro kürelerin FTIR sonuçları.

Poli (DVB-VIM) mikro kürelerin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1675-1450 cm^{-1} arasındaki C = N bağının C = N bağının tepe titreşiminin, 1675-1500 cm^{-1} arasındaki Divinilbenzen N-vinil imidazol ile çapraz bağlandığı bulundu. (1636, 1475 ve 1096 cm^{-1} C = N titreşim bağlantısı). Ayrıca 1000-1200 cm^{-1} aralığındaki pik N-vinil imidazol monomerlerinin polimerize olduğunu da gösterir. 2850-2950 cm^{-1} 'deki emme zirveleri, CH_3 ve CH_2 gruplarının germe titreşimlerine atfedilir. İmidazol gruplarının C = N germe titreşimi 1610 cm^{-1} 'de bulunabilir. Bu veriler poli (DVB-VIM) mikro kürelerin VIM fonksiyonel gruplarıyla oluşturulduğunu doğruladı.



Şekil 3.15. m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin FTIR sonuçları.

m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin n FT-IR spektrumu incelendiğinde elde edilen sonuçlara göre Reactive Orange 16 boyarmaddesinin FT-IR spektrumunda karakteristik titreşim frekansları OH gerilmesine ait 2995 cm^{-1} , N=N gerilmesi 1570 cm^{-1} de germe titreşimini gösterir. S-O ve S-O-C gerilme titreşimleri 998 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 848 cm^{-1} , 800 cm^{-1} de gözlenebilir.

4.2.3. Şişme testi

Bu çalışma kapsamında hazırlanan m-poli(DVB-VIM) mikro küreleri çapraz bağlı hidrofilik bir yapıya sahiptir. Sulu ortamda çözünmezler fakat çapraz bağlayıcı miktarına ve ortamın hidrofilitesine bağlı olarak yapılarına belirli oranda su alarak şişerler. Eşitlik 3.1 yardımıyla poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro küreleri için denge şişme oranı %41 olarak belirlendi.

4.2.4. Manyetik özelliklerin analizi

Manyetik malzemelerin manyetik karakteristikleri, yapısına eklenen manyetik bileşenin özelliklerine bağlıdır. Bundan dolayı Fe_3O_4 içeriği, manyetik malzeme hazırlanmasında oldukça önemli bir bileşendir. Genellikle yüksek Fe_3O_4 içeriği, güçlü manyetik özellik kazandırmaktadır. Bu amaçla m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin ortalama Fe_3O_4 içeriği yoğunluk ölçümleri ile belirlendi. m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin sulu yoğunluğu $25^{\circ}C$ 'de 1,43 g/mL olarak ölçüldü. Aynı yöntem yardımıyla Fe_3O_4 partiküllerinin yoğunluğu $25^{\circ}C$ 'de 4,89 g/mL olarak belirlendi. Manyetik olmayan poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin yoğunluğu ise; $25^{\circ}C$ 'de 1,02 g/mL bulundu. m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerindeki manyetik partiküllerin hacim oranı hesaplandı.

Dolayısıyla, yukarıda bahsedilen yoğunluk verileriyle, manyetik tanelerdeki m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin jel hacminin % 89.4 olduğu tahmin edilmiştir. Bu nedenle, sonuçta ortaya çıkan m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin ortalama Fe_3O_4 içeriği % 10.6'dır.

4.3. Polimer mikro kürelerin Boyarmadde Adsorpsiyonu

4.3.1.Çözeltinin pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Reactive Black 5 ve Reactive Orange 16 boya için sırasıyla aşağıdaki tablo Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Reactive Black 5 boyarmaddesi için pH deneyleri

RB5 $\lambda_{\text{max}}:598$ nm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm
pH 2	0.137	0.275	0.400	0.569	0.587	0.826
pH 3	0.120	0.275	0.397	0.545	0.618	0.789
pH 4	0.146	0.291	0.406	0.565	0.654	0.819
pH 5	0.120	0.289	0.393	0.564	0.719	0.837
pH 6	0.145	0.279	0.390	0.524	0.652	0.699
pH 7	0.124	0.275	0.445	0.592	0.727	0.800
pH 8	0.086	0.161	0.386	0.527	0.693	0.851
pH 9	0.146	0.215	0.409	0.440	0.705	0.793
pH 10	0.150	0.283	0.423	0.432	0.630	0.791
pH 11	0.137	0.274	0.389	0.550	0.670	0.821
pH 12	0.108	0.303	0.416	0.545	0.769	0.803

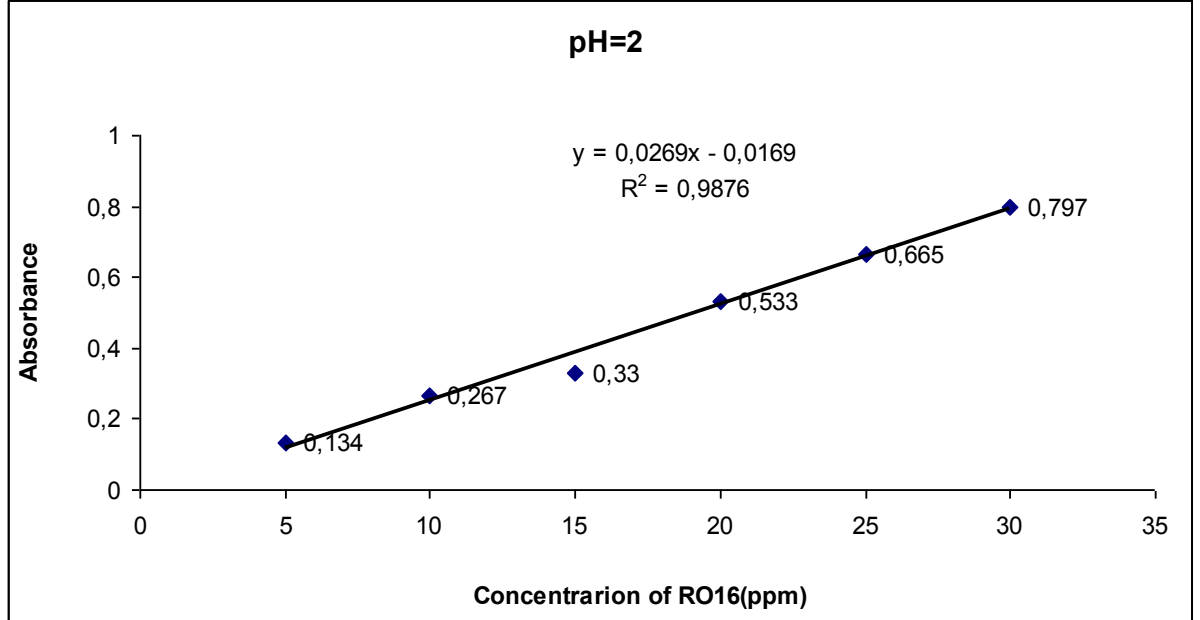
Çizelge 3.8. Reactive Orange 16 boyarmaddesi için pH deneyleri

RO16 $\lambda_{\text{max}}:494$ nm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm
pH 2	0.134	0.267	0.330	0.533	0.665	0.797
pH 3	0.076	0.221	0.355	0.507	0.667	0.764
pH 4	0.117	0.281	0.436	0.553	0.664	0.728
pH 5	0.107	0.248	0.396	0.425	0.622	0.733
pH 6	0.123	0.258	0.383	0.507	0.623	0.768
pH 7	0.140	0.266	0.407	0.539	0.647	0.776
pH 8	0.145	0.288	0.421	0.685	0.591	0.723
pH 9	0.135	0.269	0.407	0.542	0.666	0.791
pH 10	0.136	0.279	0.399	0.531	0.667	0.803
pH 11	0.127	0.248	0.362	0.482	0.607	0.724
pH 12	0.111	0.222	0.318	0.448	0.572	0.679

Farklı konsantrasyonlarda, farklı pH aralıklarında çalışılarak Reactive Black 5 ve Reactive Orange 16 boyarmaddelerinin absorbans ölçümleri sonucunda her iki boyanın pH 2'de en iyi sonucu verdiği tespit edildi. Polimer mikrokürelerin maksimum boyarmadde adsorpsiyonu pH 2,0 'de gözlemlendi. Bundan sonraki çalışmalar RB5 ve RO16 için pH 2 'de yapıldı.

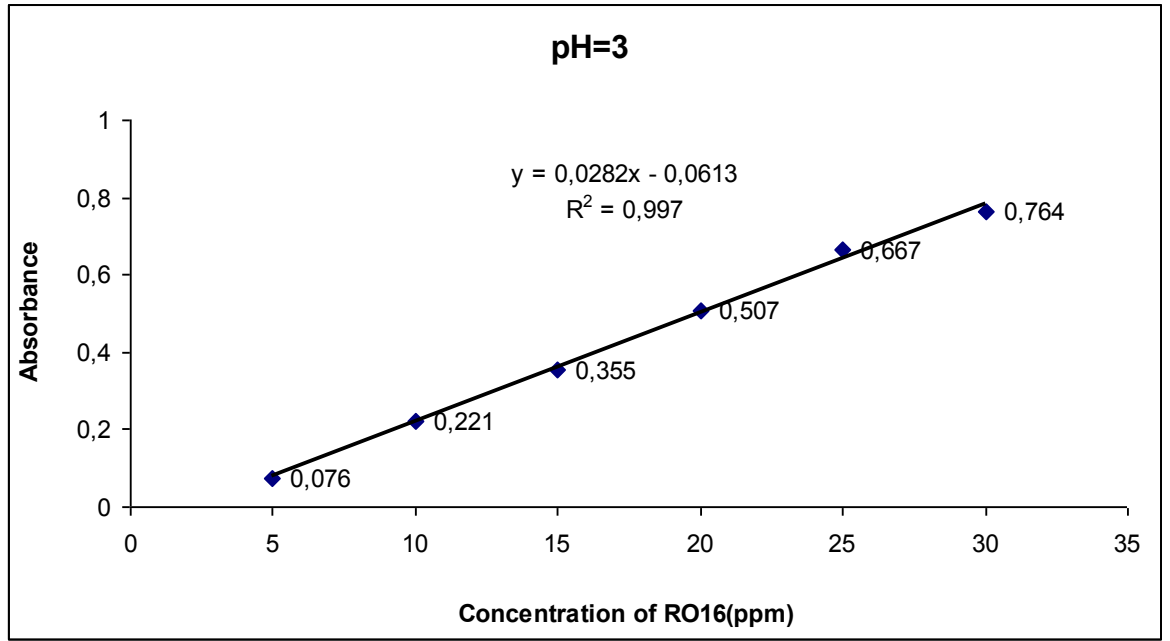
pH etkilerinin doğrusal regresyon analizi adsorpsiyon sürecini etkileyen çok önemli bir faktördür. m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RO16 adsorpsiyonu üzerindeki pH etkilerinin doğrusal regresyon analizi gösterilmektedir. Bu çalışmada, adsorpsiyon üzerine pH etkilerinin lineer regresyon analizi pH (2-12) 'de detaylı olarak incelenmiştir.

Optimum pH'yi belirlemek için, pH (2-12) aralığında çalışıldı. Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k)'da RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi çizgileri gösterildi;



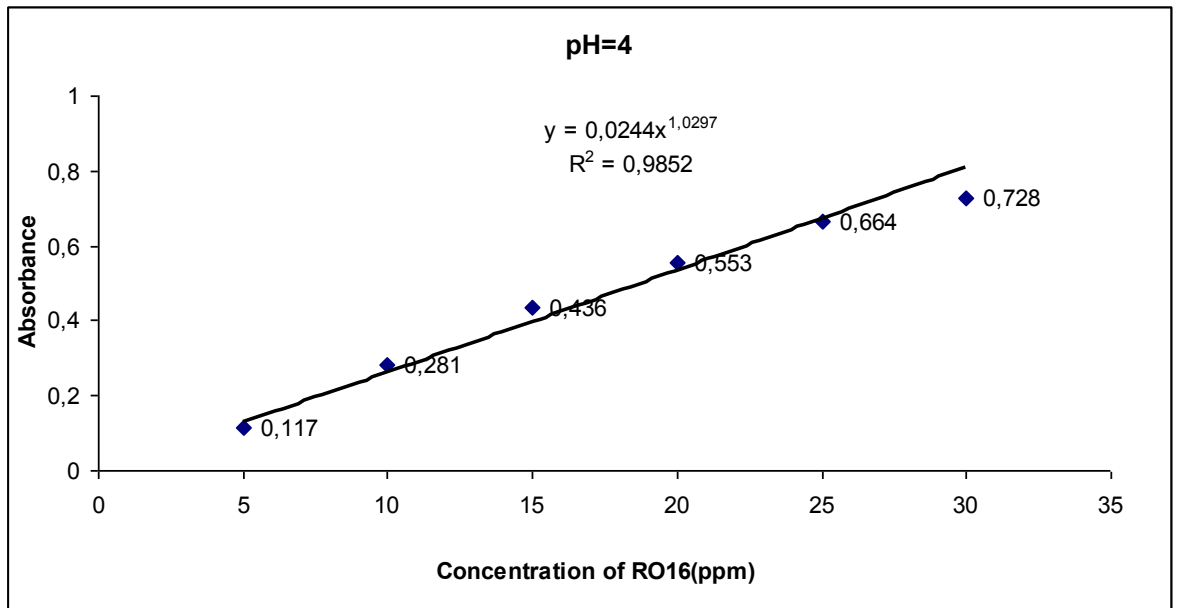
(a)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



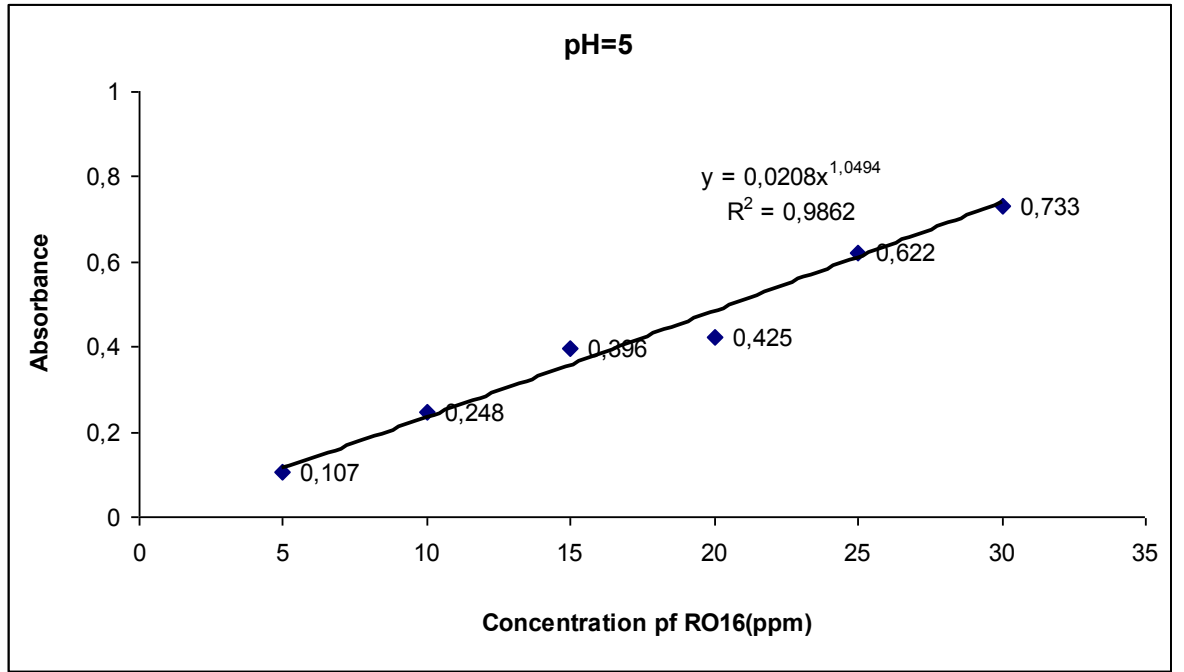
(b)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



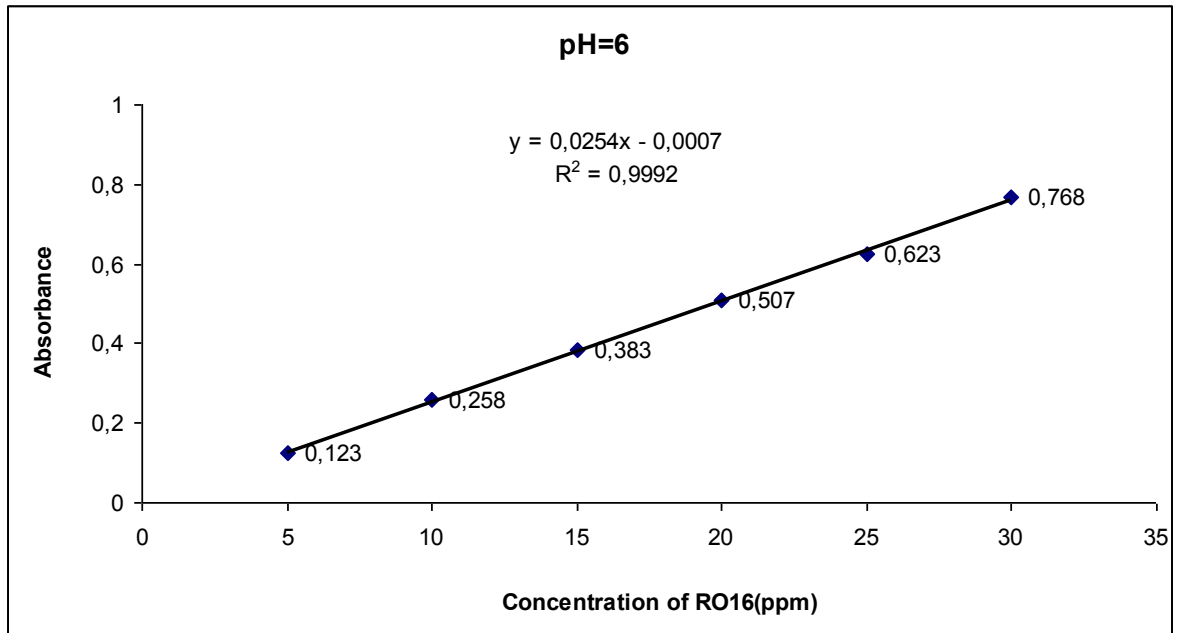
(c)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



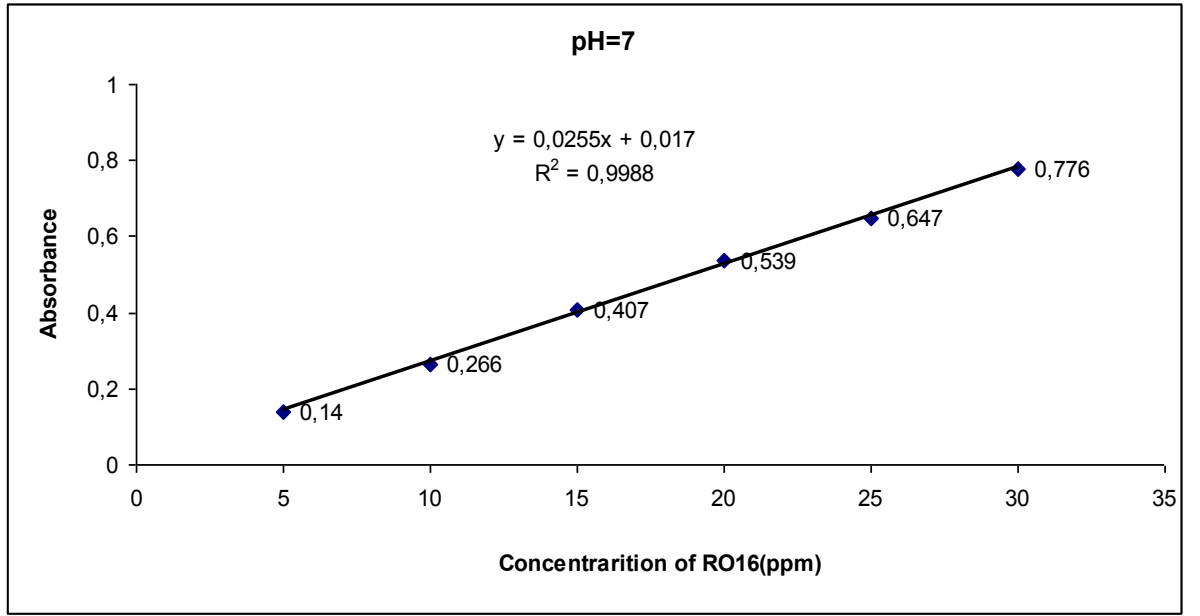
(d)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



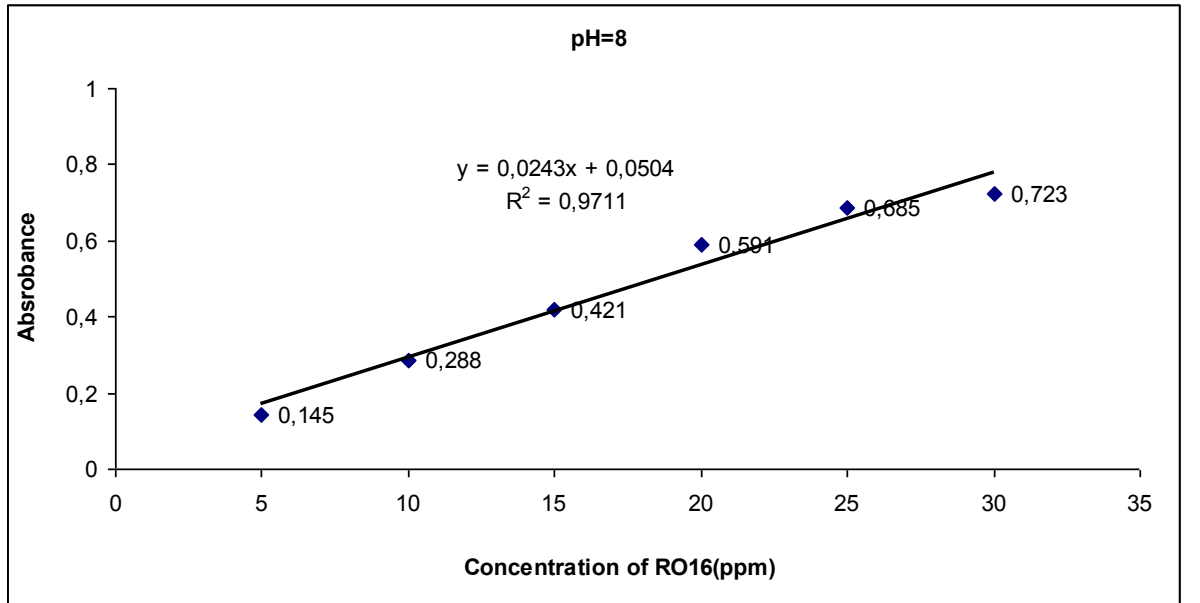
(e)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



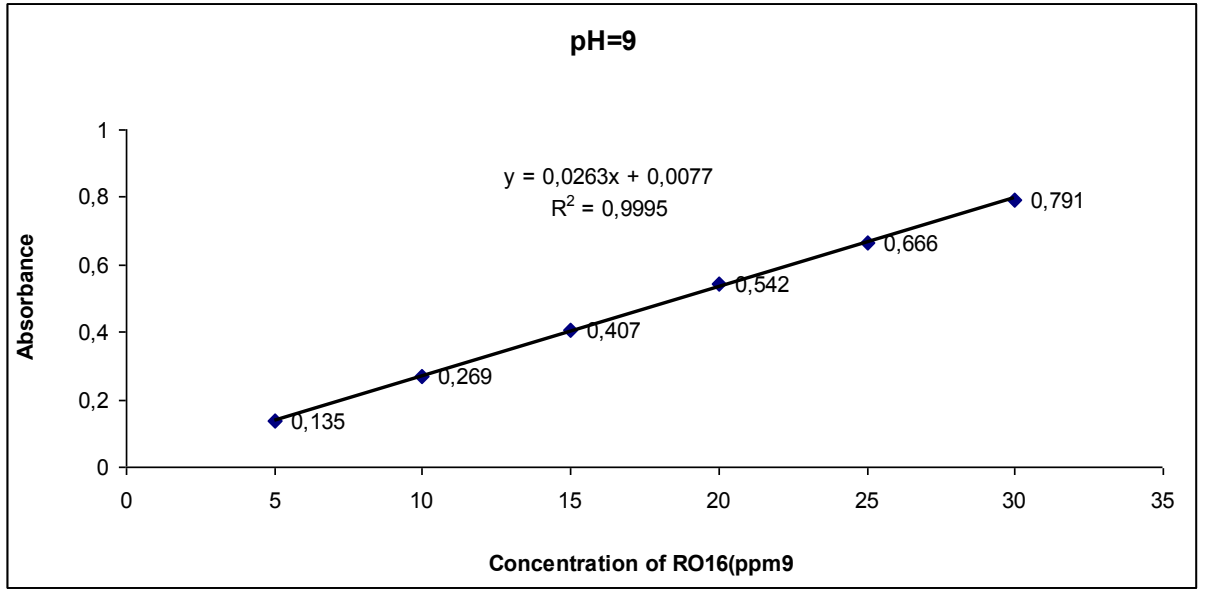
(f)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



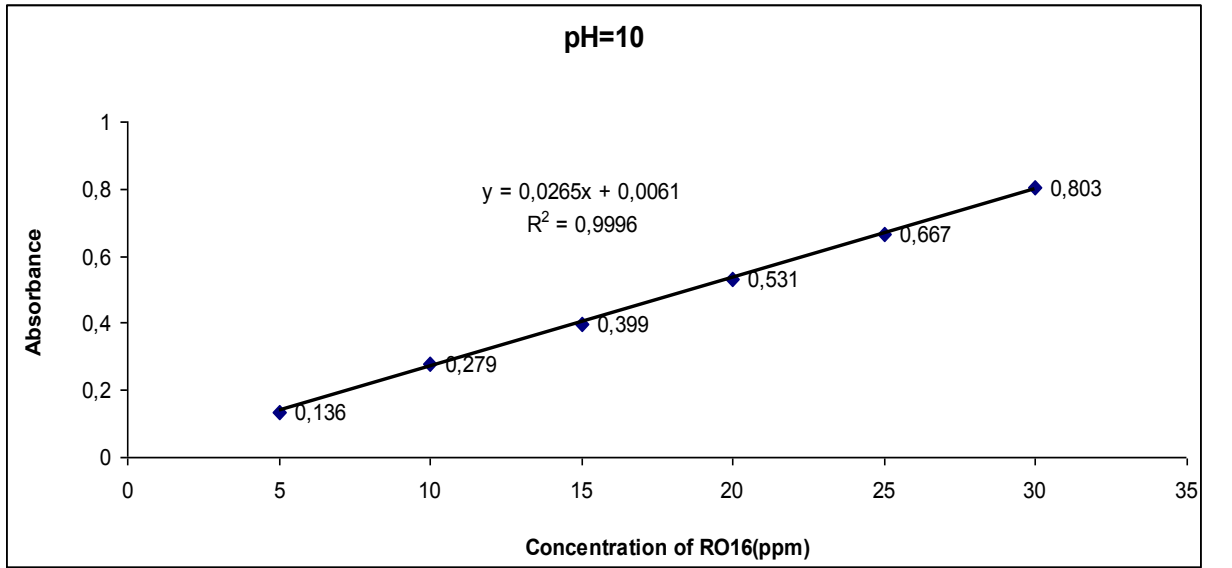
(g)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



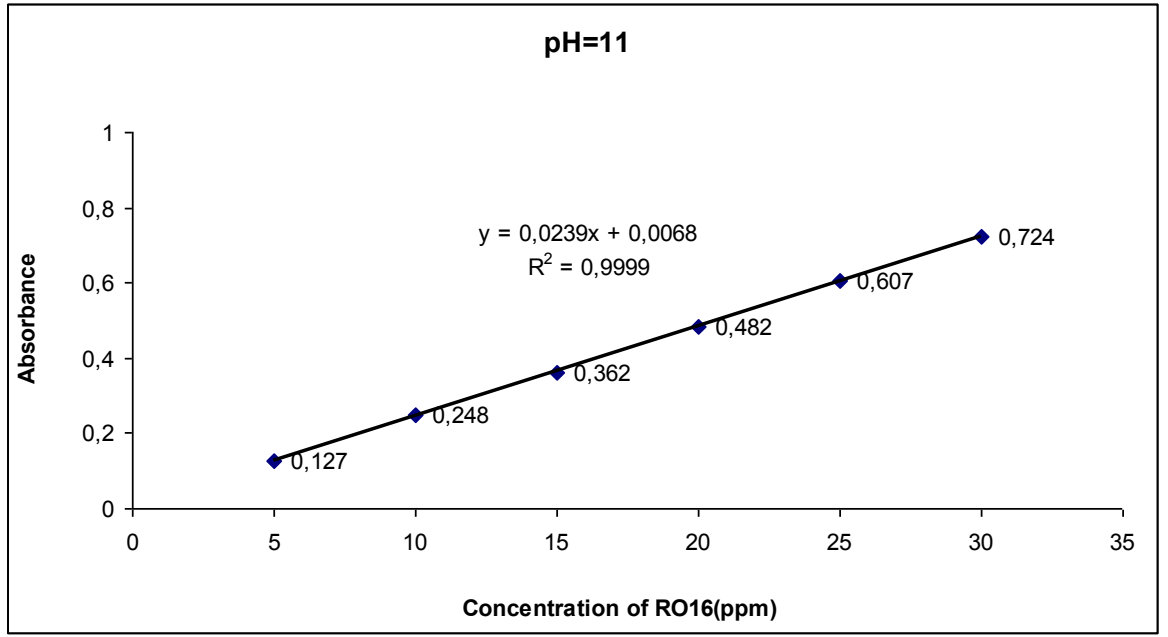
(h)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



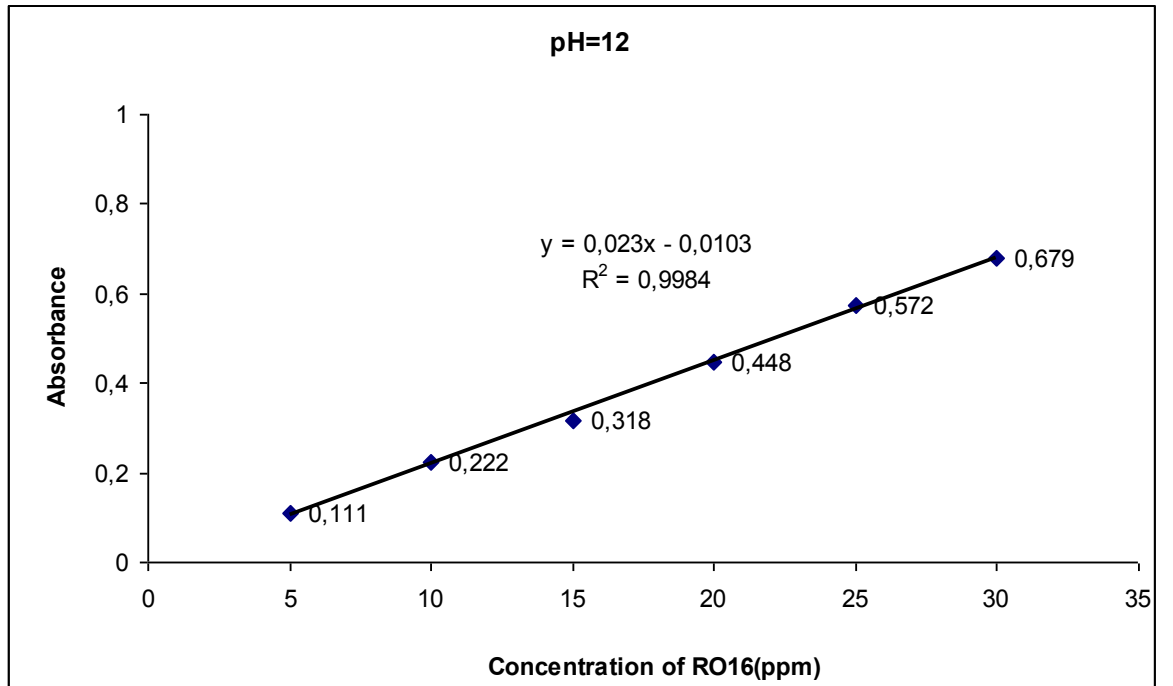
(i)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



(j)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)

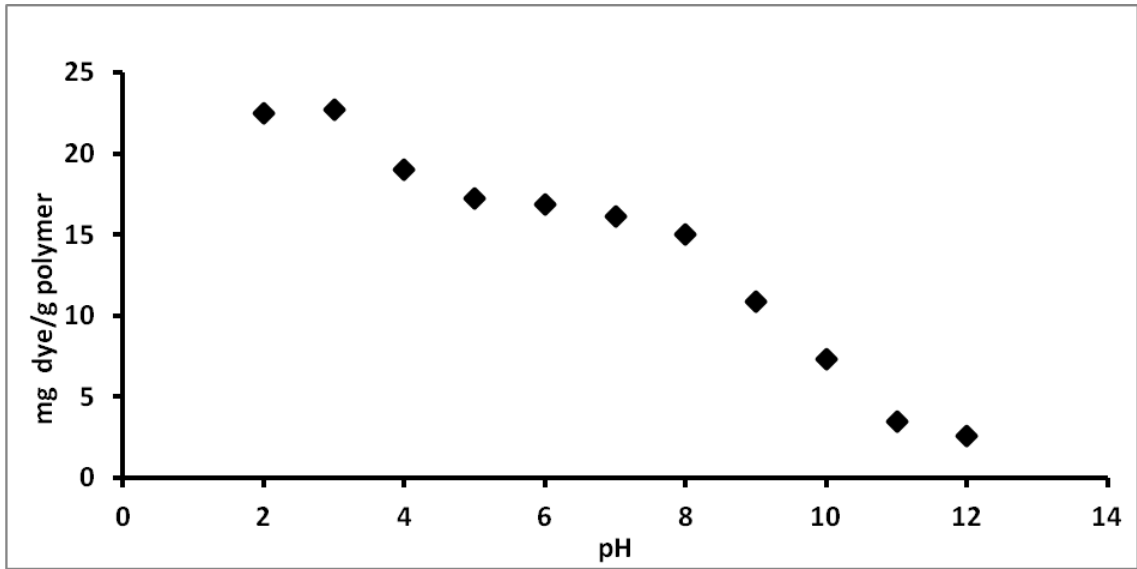


(k)

Şekil 3.16. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)

Bu lineer regresyon analizi değerlerinden, maksimum adsorpsiyon hesaplandı. Sonuçlar, Şekil 3.17'de gösterilmekte olup, m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerdeki maksimum adsorpsiyonun, sırasıyla pH 2 'de 23.37 mg/g olduğunu, pH 12 'de 3.89 mg/g 'a düŐtüęünü göstermektedir.

M-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonu; azalan pH ile artar.

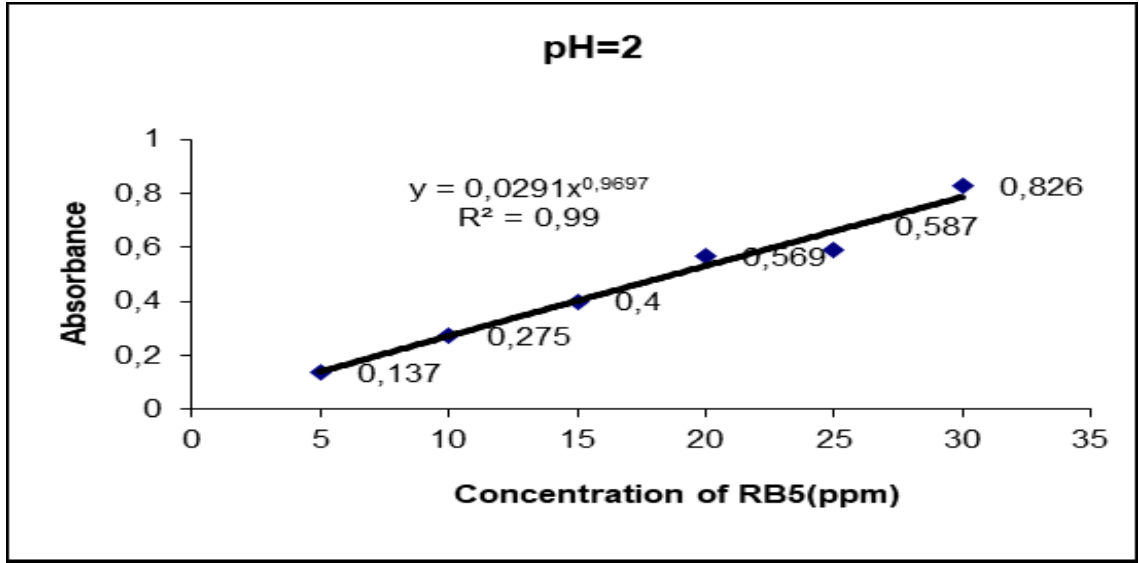


Şekil 3.17. m-poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RO16 boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (başlangıçtaki zelti konsantrasyonu: 30 mg/L; sıcaklık: 25  C).

RB5-poli(DVB-VIM)

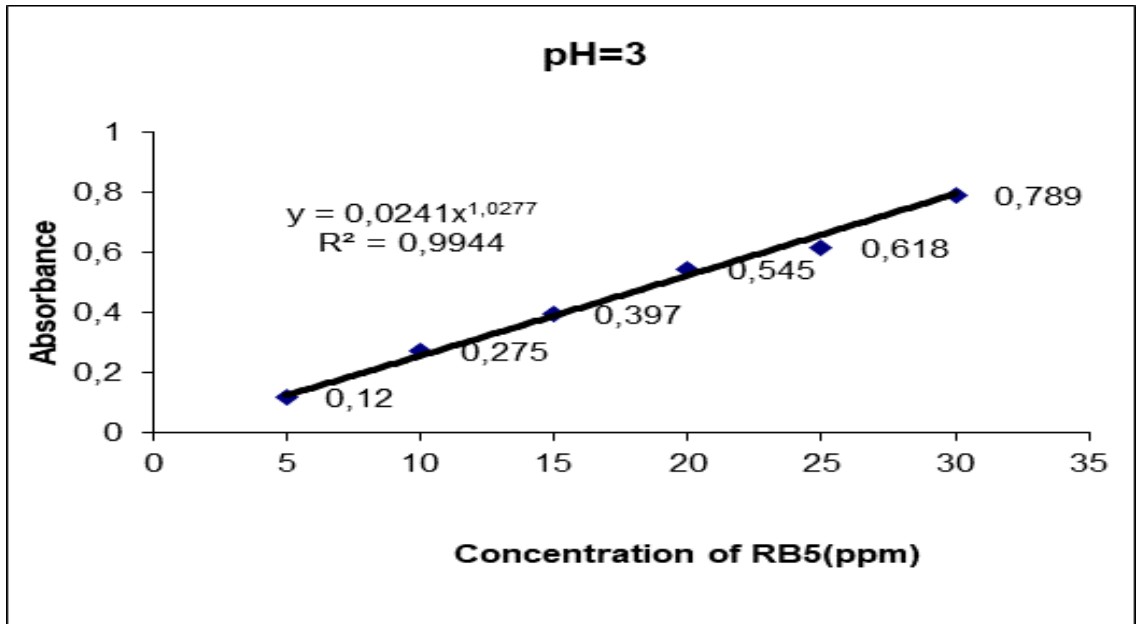
pH etkilerinin doğrusal regresyon analizi adsorpsiyon sürecini etkileyen çok önemli bir faktördür. poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RB5 adsorpsiyonu üzerindeki pH etkilerinin doğrusal regresyon analizi gösterilmektedir. Bu çalışmada, adsorpsiyon üzerine pH etkilerinin lineer regresyon analizi pH (2-12) 'de detaylı olarak incelenmiştir.

Optimum pH'yi belirlemek için, pH (2-12) aralığında çalışıldı. Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k)'da RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi çizgileri gösterildi;



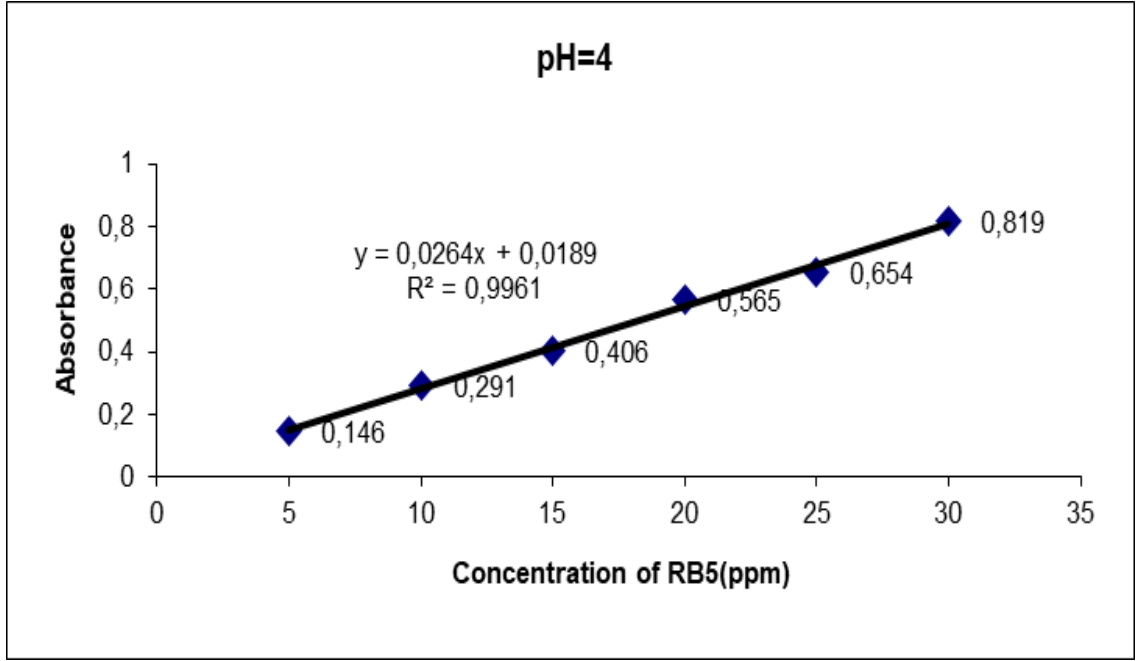
(a)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



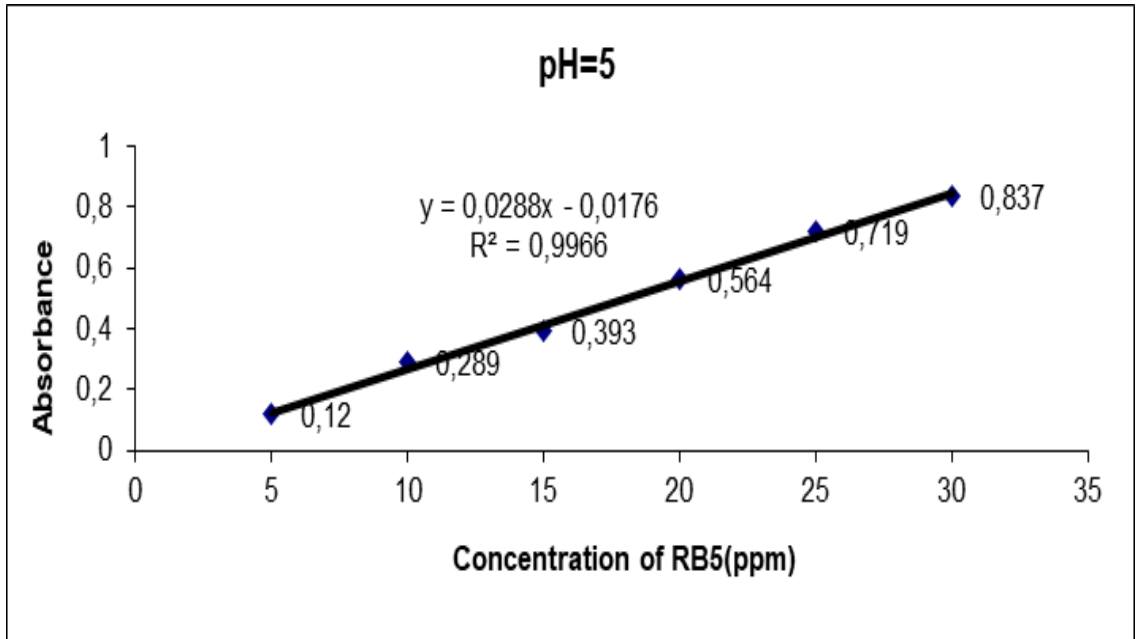
(b)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



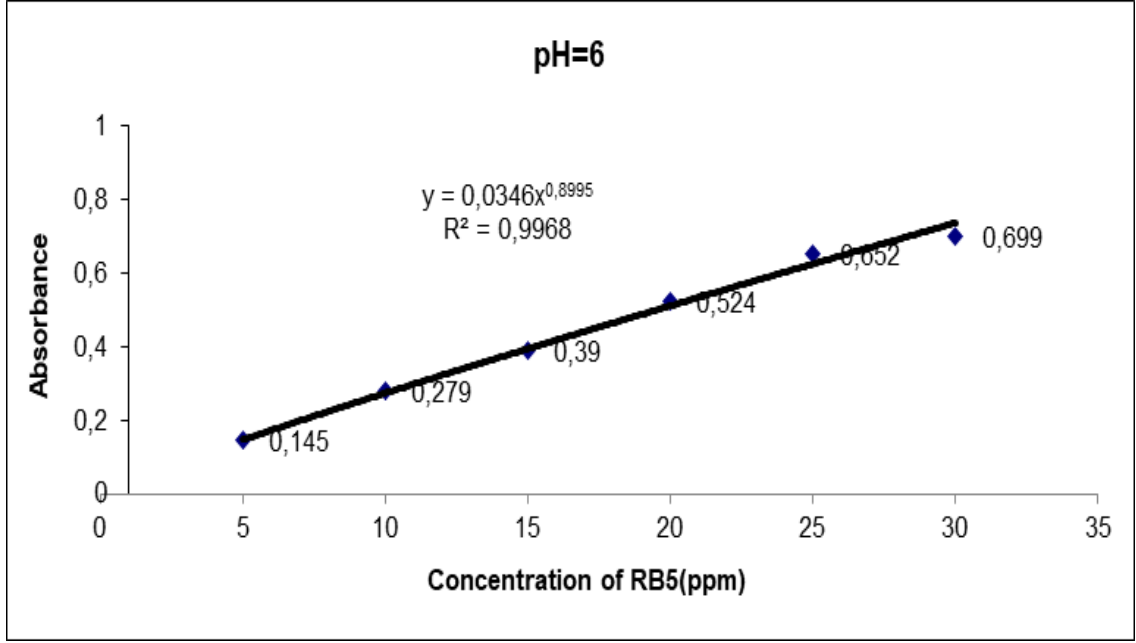
(c)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



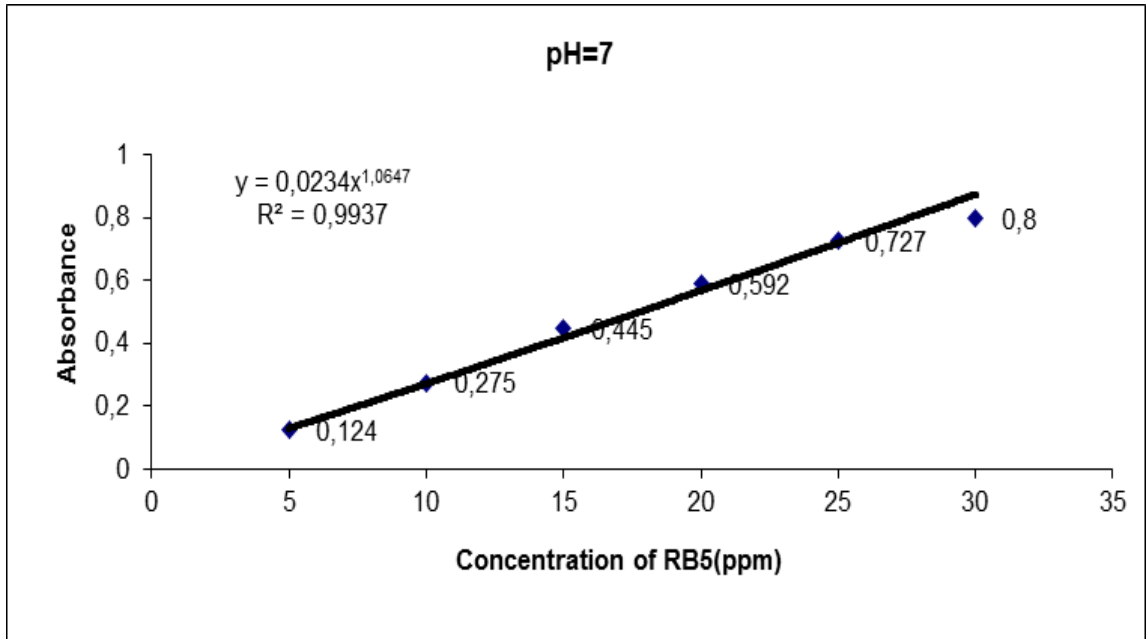
(d)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



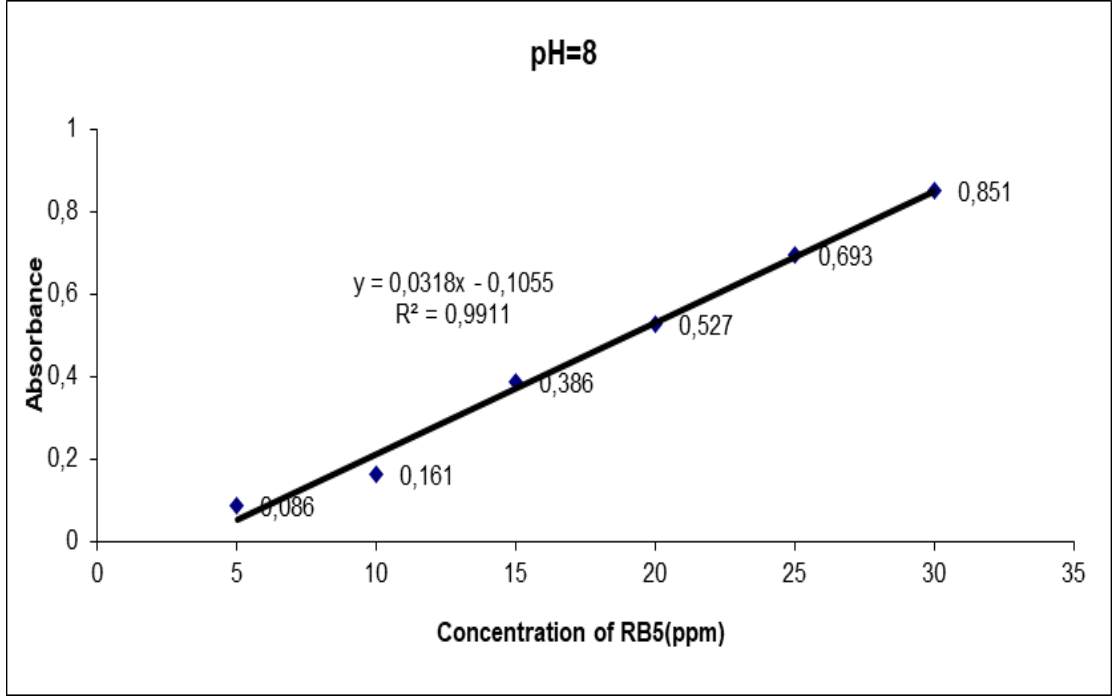
(e)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



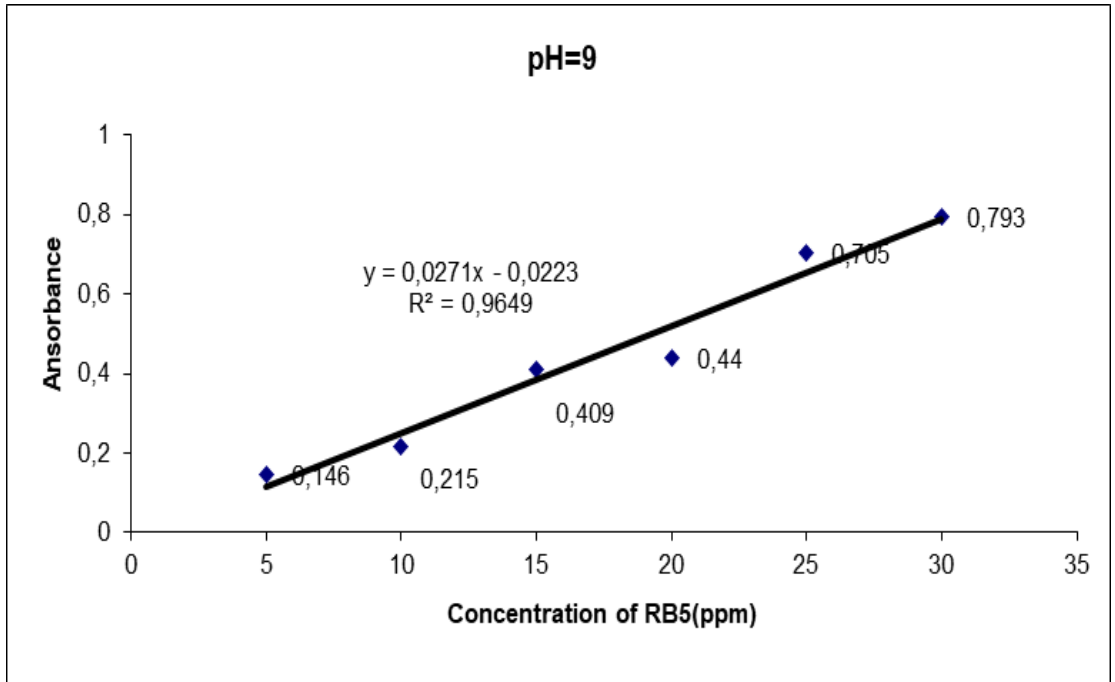
(f)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



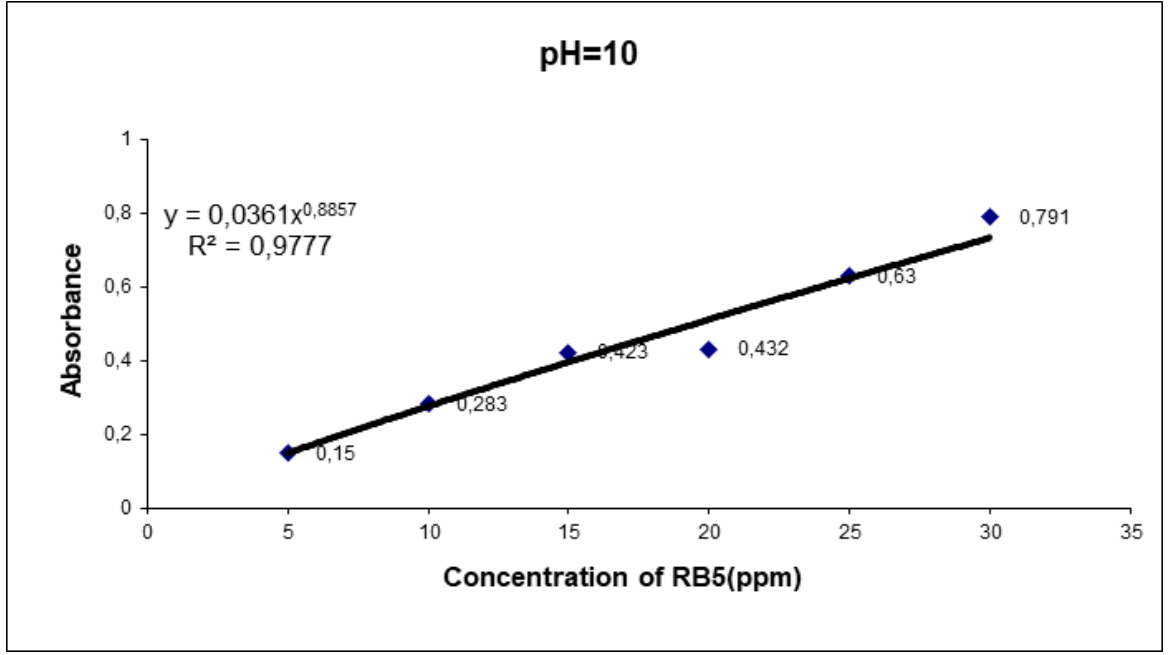
(g)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



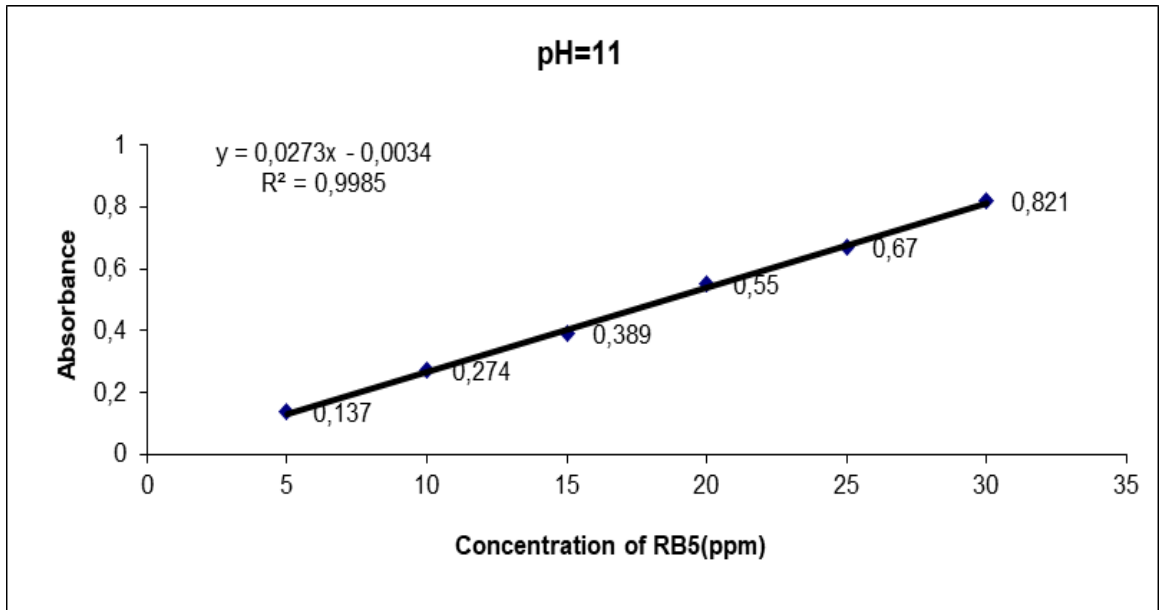
(h)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



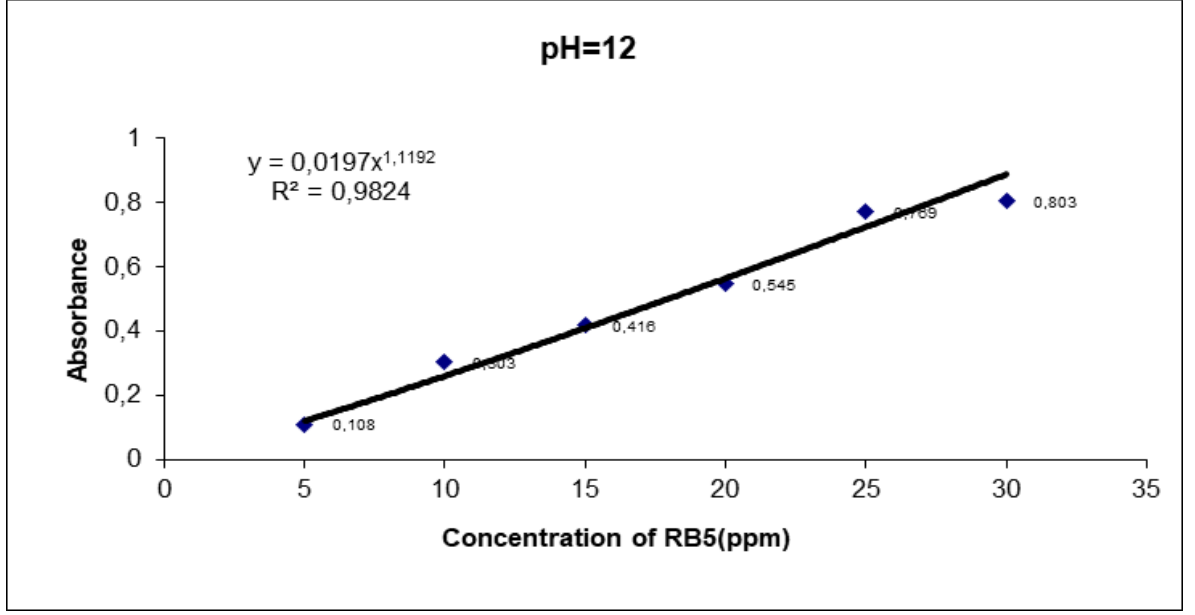
(i)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



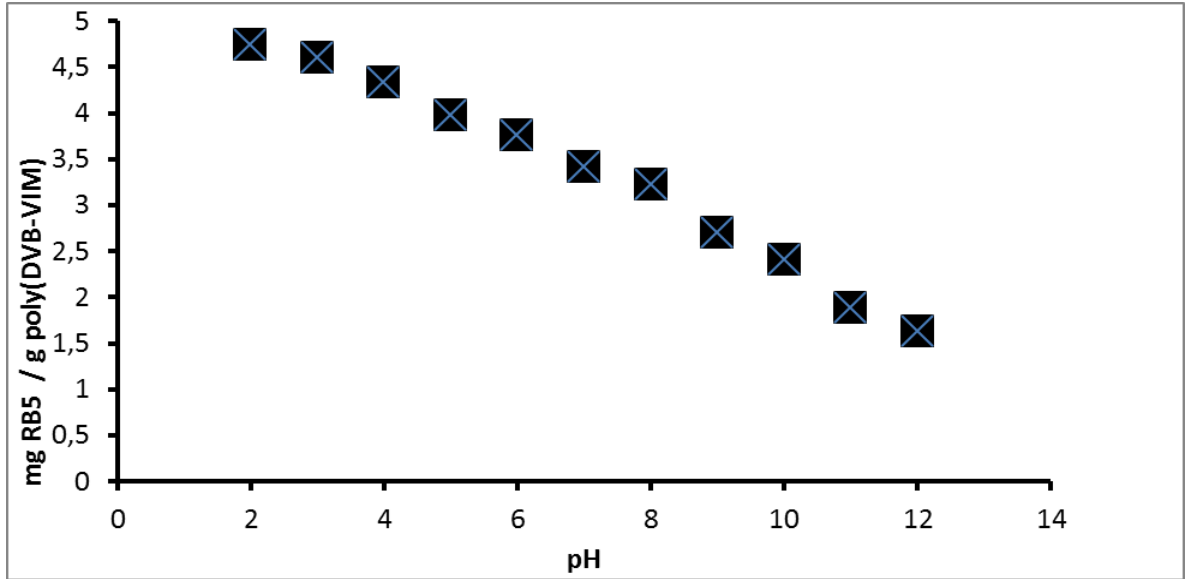
(j)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)



(k)

Şekil 3.18. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) ve (k) RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkilerinin regresyon analizi(Devam)

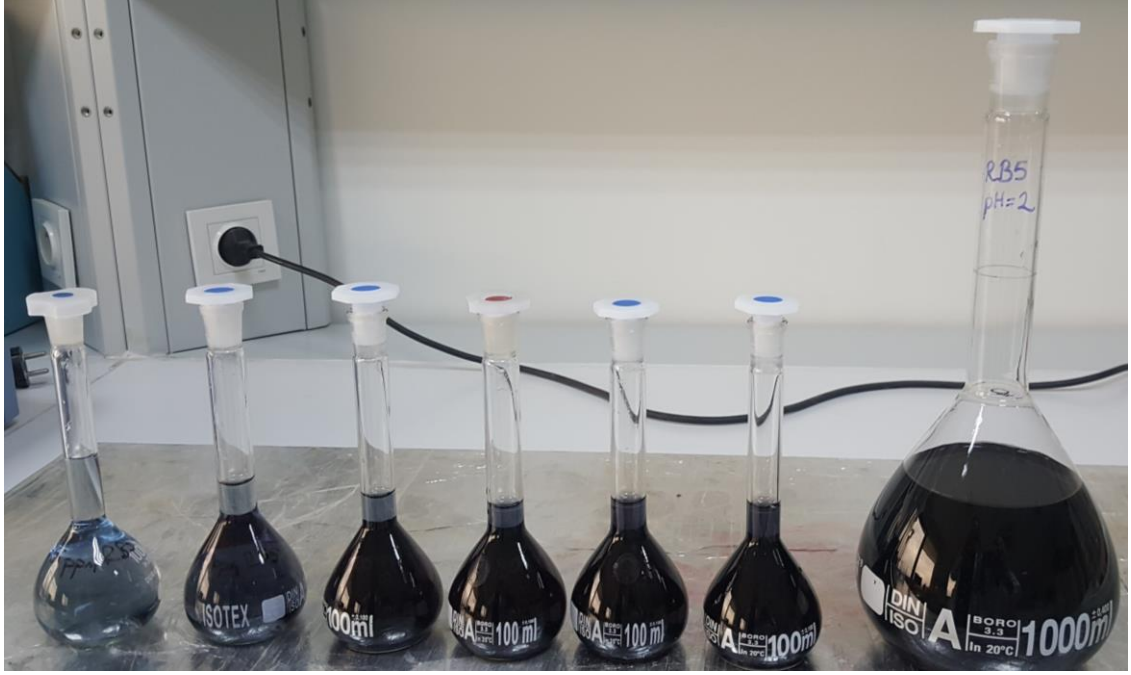


Şekil 3.19. poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (başlangıçtaki çözelti konsantrasyonu: 30 mg/L; sıcaklık: 25 ° C).

Bu lineer regresyon analizi değerlerinden, maksimum adsorpsiyon hesaplandı. Sonuçlar, Şekil 3.19'da gösterilmekte olup, poli(DVB-VIM) mikro kürelerdeki maksimum adsorpsiyonun, sırasıyla pH 2'de 4.74 mg/g olduğunu, pH 12'de 1.63 mg/g 'a düŐtüęünü göstermektedir.

Poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RB5 boyarmaddesinin adsorpsiyonu; azalan pH ile artar.

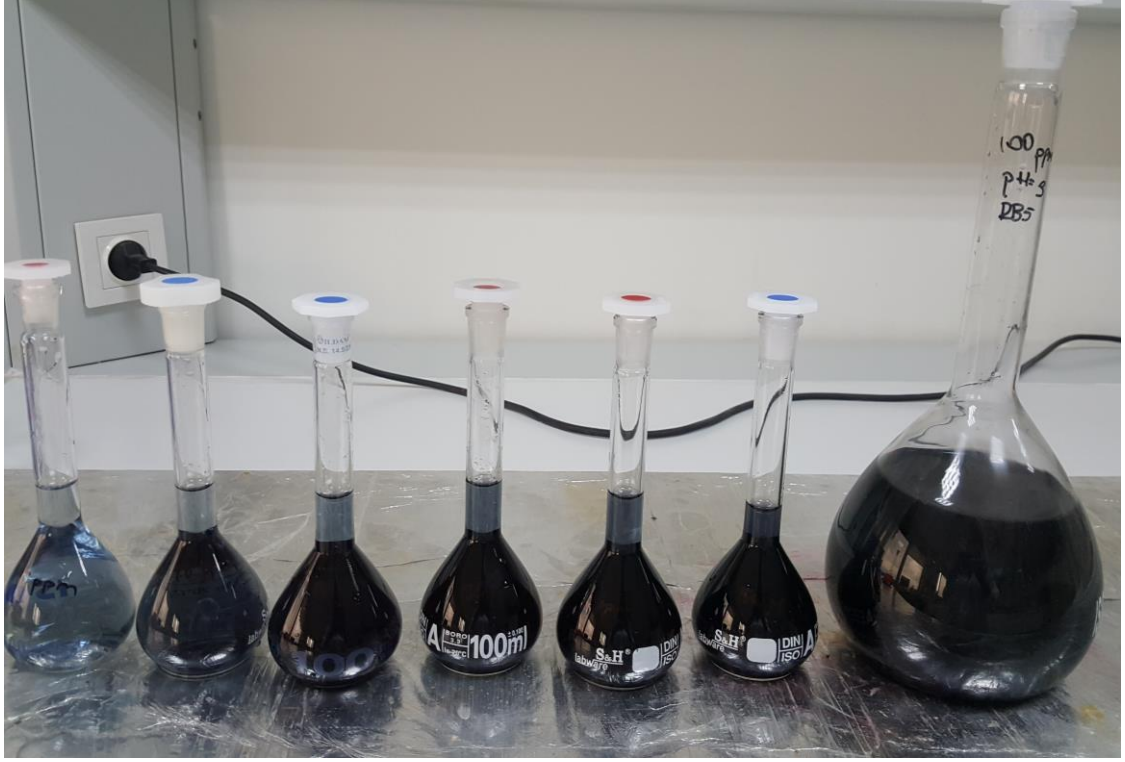
Yapılan pH çalışmalarına ait şekiller verilmiştir;



Şekil 3.20. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 2 çözeltileri



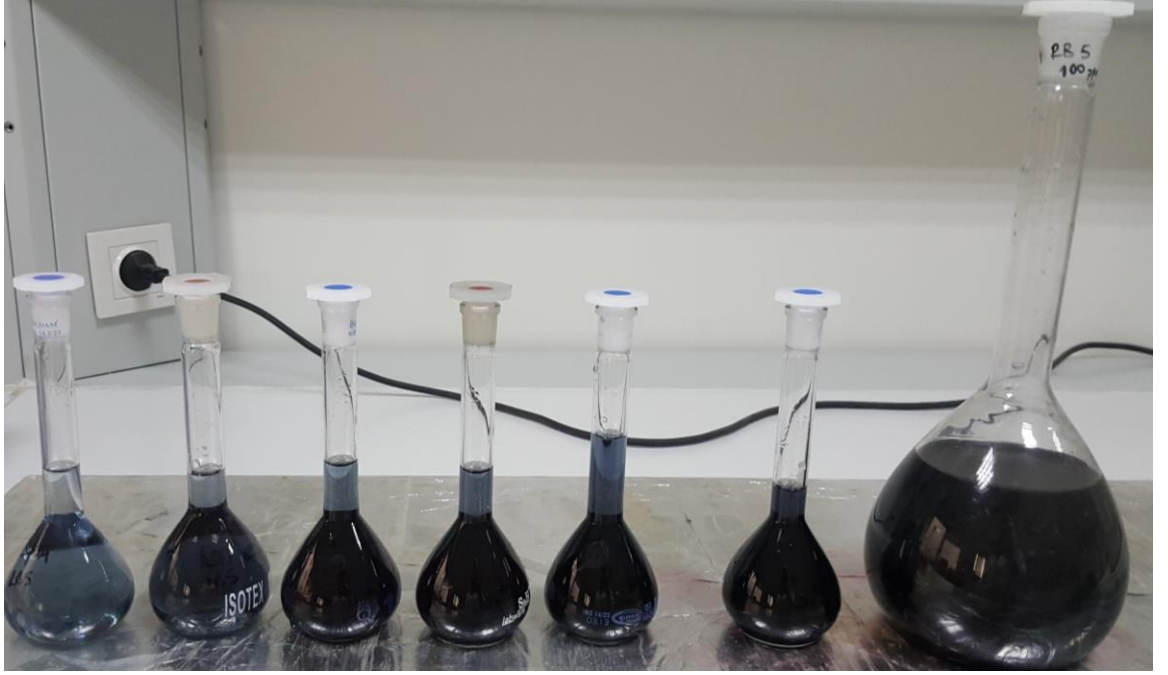
Şekil 3.21. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 2 çözeltileri



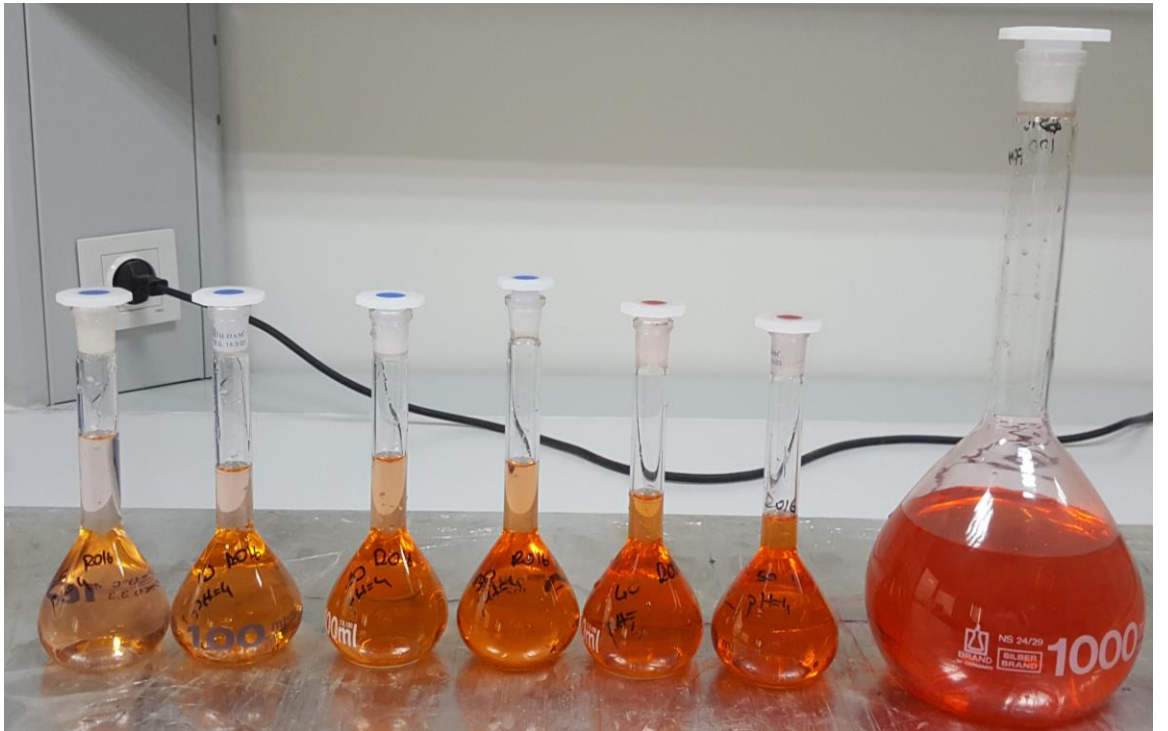
Şekil 3.22. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 3 çözeltileri



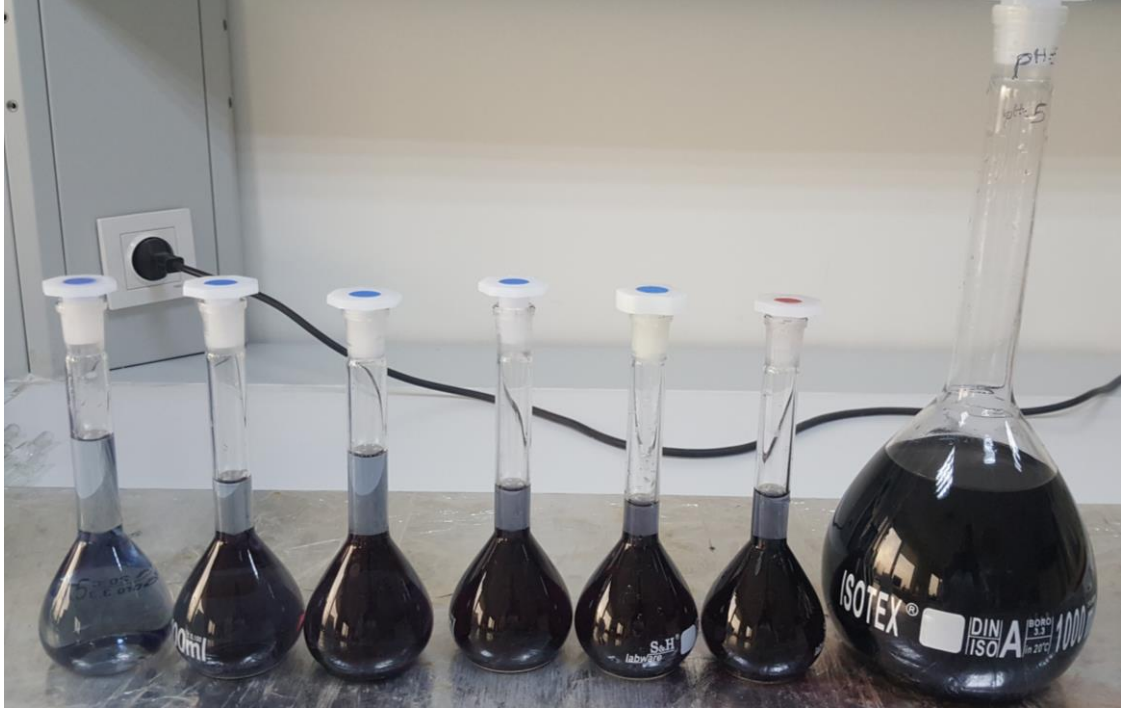
Şekil 3.23. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 3 çözeltileri



Şekil 3.24. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 4 çözeltileri



Şekil 3.25.RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 4 çözeltileri



Şekil 3.26. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 5 çözeltileri



Şekil 3.27.RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 5 çözeltileri



Şekil 3.28. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 6 çözeltileri



Şekil 3.29.RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 6 çözeltileri



Şekil 3.30. RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 7 çözeltileri



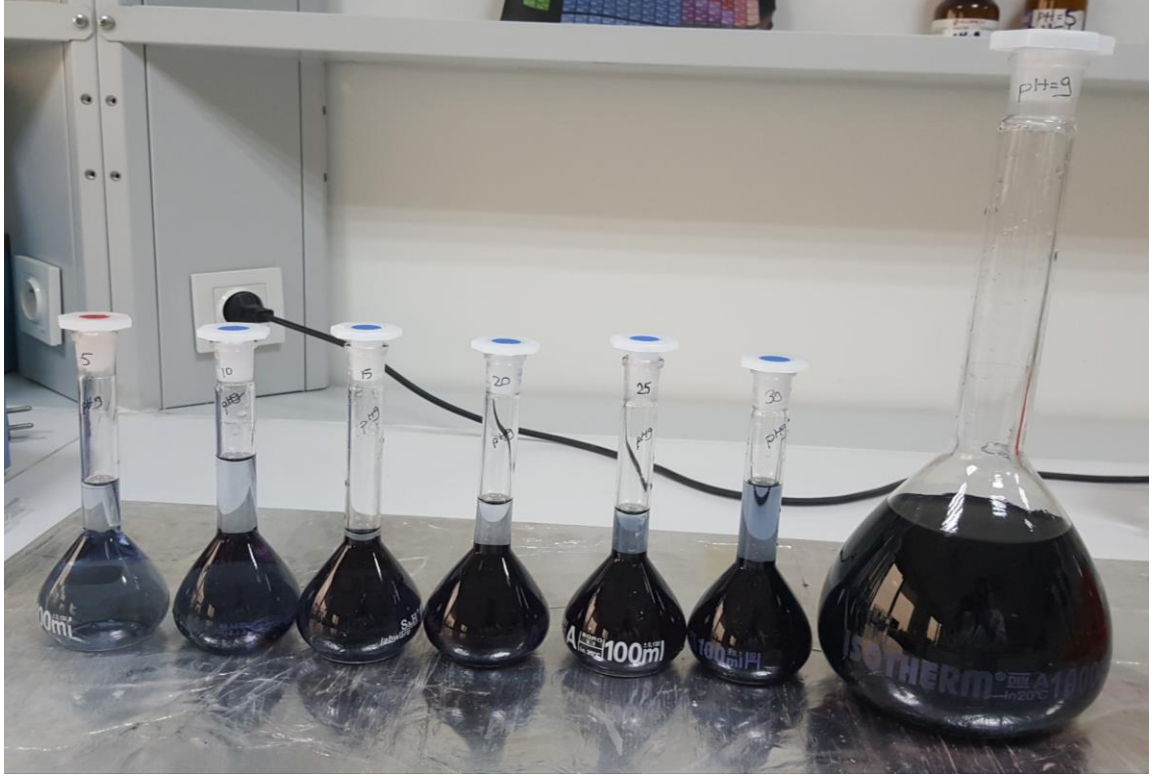
Şekil 3.31. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 7 çözeltileri



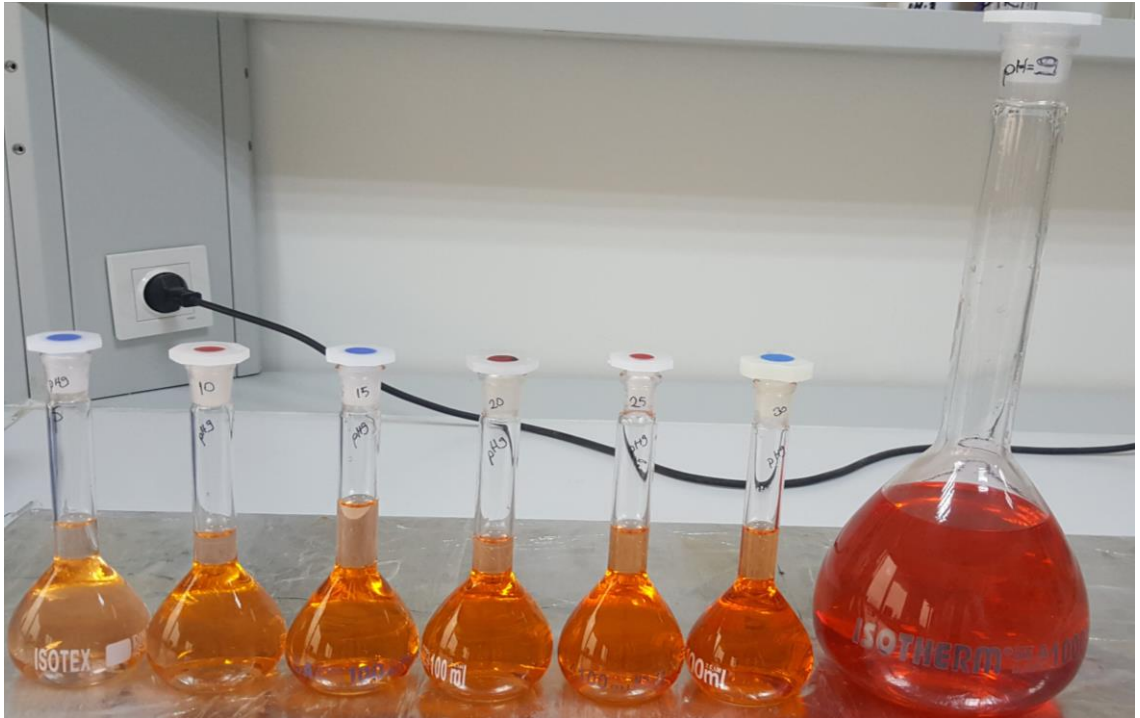
Şekil 3.32.RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 8 çözeltileri



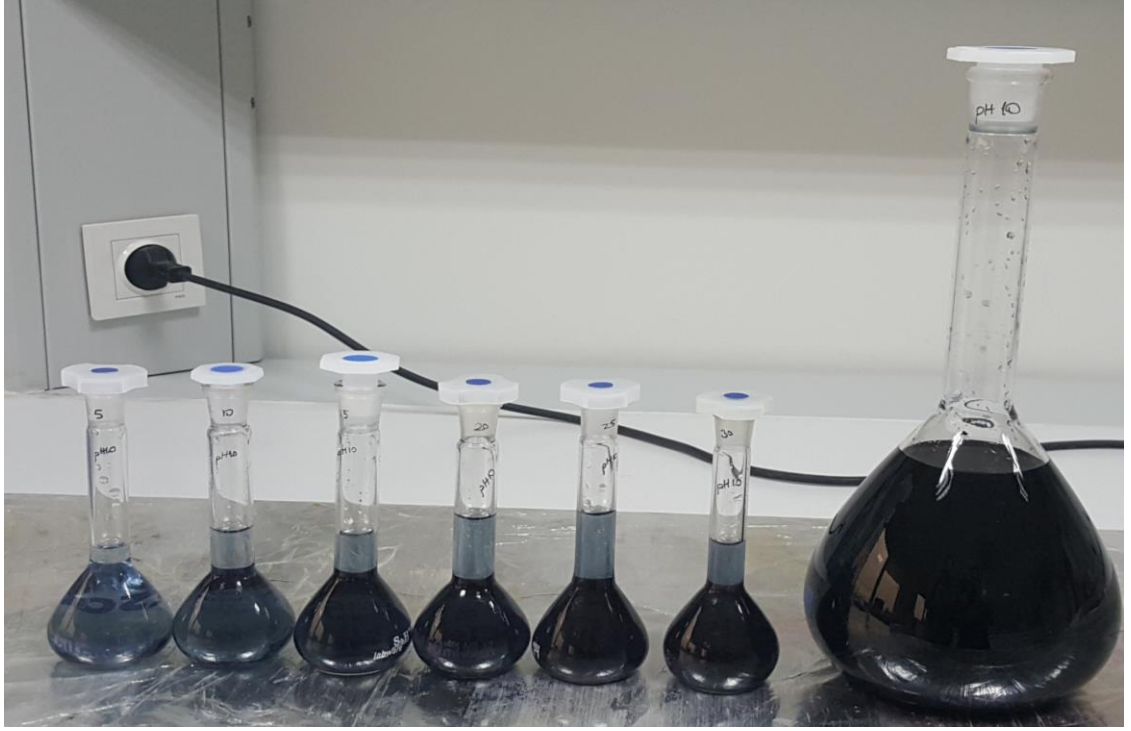
Şekil 3.33. RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 8 çözeltileri



Şekil 3.34.RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 9 çözeltileri



Şekil 3.35.RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 9 çözeltileri



Şekil 3.36.RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 10 çözeltileri



Şekil 3.37.RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 10 çözeltileri



Şekil 3.38.RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 11 çözeltileri



Şekil 3.39.RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 11 çözeltileri



Şekil 3.40.RB5'in farklı konsantrasyonlardaki pH 12 çözeltileri



Şekil 3.41.RO16'nın farklı konsantrasyonlardaki pH 12 çözeltileri

5. SONUÇ

Bu çalışmada, reaktif bir boya olan, Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Turuncu 16'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasının adsorpsiyon üzerine pH etkileri, poli (divinilbenzen-1-vinilimidazol) [poli (DVB-VIM)] ve manyetik poli (divinilbenzen-1-vinilimidazol) [m-poli (DVB-VIM)] ile incelenmiştir. Poli (DVB-VIM) ve manyetik poli (DVB-VIM) mikro küreler sentezlendi ve karakterize edildi; lineer regresyon analizinde pH etkilerinin adsorbana etkisi olarak kullanımı araştırıldı. Poli (DVB-VIM) mikro küreler, divinilbenzenin (DVB) 1-vinilimidazol (VIM) ile kopolimerleştirilmesiyle hazırlandı.

Poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro kürelerinin sentezlenmesini karakterize etmek için, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ve şişme testi yapıldı. SEM görüntüleri incelenerek polimerlerin yüzey morfolojileri ile ilgili tespitler yapıldı. Sentezlenen polimer mikro kürelerinin tümünün küresel bir biçime ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan m-poli(DVB-VIM) mikro küreleri çapraz bağlı hidrofilik bir yapıya sahiptir. Sulu ortamda çözünmezler fakat çapraz bağlayıcı miktarına ve ortamın hidrofilitesine bağlı olarak yapılarına belirli oranda su alarak şişerler. Poli (DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro küreleri için denge şişme oranı %41 olarak belirlendi.

Poli(DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikro küreleriyle yapılan bu çalışmada pH değerleri 2,0-12,0 arasında değiştirilmiştir. Bu çalışmada, adsorpsiyon üzerine pH etkilerinin lineer regresyon analizi [pH: 2 ile pH: 12 arasında] detaylı olarak incelenmiştir.

Optimum pH değeri pH 2 olarak belirlenmiştir. Daha sonra yapılan tüm çalışmalar pH 2 de yapılmıştır. Poli(DVB-VIM) ve m- poli (DVB-VIM) mikro kürelerdeki maksimum adsorpsiyonun, sırasıyla Poli (DVB-VIM) pH 2'de 4.74 mg/g olduğunu, pH 12'de 1.63 mg/g 'a m-poli (DVB-VIM) pH 2'de 23.37 mg/g olduğunu, pH 12'de 3.89 mg/g 'a düştüğü tespit edilmiştir.

Poli (DVB-VIM) ve m- poli (DVB-VIM) mikro kürelerin RB5 ve RO16 boyarmaddesinin adsorpsiyonu; azalan pH ile artar. Buradan çıkarılan sonuca göre; düşük pH larda çalışmak adsorpsiyon için daha iyi sonuçlar elde etmemizi sağladığı tespit edilmiştir.

Sentezlenen poli(DVB-VIM) ve m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin özellikleri incelendiğinde boyarmadde atıklarının atık sulardan kolaylıkla uzaklaştırabilecek yapıya sahip olduğu ve bu nedenle atık suların arıtımı için hızlı, spesifik ve etkili bir adsorban olduğu görülmektedir. Bunun yanında boyarmadde atıklarının atık sulardan kolaylıkla uzaklaştırabilmesinde m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin manyetik özelliği de etkili olmuştur. Ayrıca m- poli(DVB-VIM)'in adsorplama özelliğinin poli(DVB-VIM) göre daha iyi olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Aspland, J.R., 1993.** Textile Chemist and Colorist. *Tekstil ve Konfeksiyon*
- Abd El-Rehim, H.A., El-Hag Ali, A., Mostafa, T.B., Farrag, H.A., 2004.** *European Polymer Journal*, Antimicrobial activity of anhydride copolymers and their derivatives prepared by ionizing radiation, 40: 2203-2212
- Aksu ve Tezer, 2005.** Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga Chlorella
- A. L. Ahmad, M. M. Loh, and J. A. Aziz, 2007.** Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption, *Dyes and Pigments*, vol. 75, no. 2, pp. 263-272
- A Behnamfard and M.M Salarirad, J Hazard Mater, 2009.** 170, 127-133
- A.W.M. Ip, J.P. Barford, G. McKay,** Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong
- Anonim,** www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en®ion=TR&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold5-2 (Erişim tarihi: 07.05.2016)
- Anonim, 2013.** 109g083 Nolu Tübitak Kamag Projesi El Kitabı
- Anonim, 2010.** T.C. Resmi Gazete, Çevre ve Orman Bakanlığından Resmi Gazete Alıcı ortama atıksu deşarjı konusunda çevre iznine tabi işletmeler için genel hükümler. (27537), www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.doc (Erişim tarihi: 14.09.2016)
- Anonim,** Biyobalık deneyi, www.yesilaski.com/balik-biyodeneyi.html (Erişim tarihi: 14.09.2016)
- Anonim,** Polimerlerin yapısı, www.kbyapikimyasallari.com (Erişim tarihi: 08.11.2016)
- Bütün, V., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1946.** Synthesis of shell cross-linked micelles with tunable hydrophilic/hydrophobic cores, *Journal of American Chemical Society*, 120 (46): 12135-12136
- Baysal, B., 1981.** Polimer Kimyası Polimerizasyon Reaksiyonları, ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Yayınevi, Ankara, 1-366
- Bozdoğan, A., 1984.** Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 15-20
- Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990.** Boyar Madde Kimyası, Yayın No:2, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, 47-52, 35-37, 90-187
- Baysal, B. 1994.** Polimer Kimyası. ODTÜ Basım İşliği, Ankara, s 2-4, 332.
- Boztug, A., 1995.** Bazı maleik anhidrit terpolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 1-70
- Basıbuyuk, M. and Forster, C. F, 1997.** An Examination Of The Treatability Of A Simulated Textile Wastewater Containing Maxilon Red BL-N. *Process Biochemistry*, 32(6):523-527
- Barclay, S. ve Buckley, C., 2000.** Waste Minimisation Guide for the Textile Industry: A Step Towards Cleaner Production (Volume 1).
- Basıbuyuk, M. and Forster, C. F, 2003.** An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) On To Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38:1311-1316
- Bisschops, I., Spanjers, H. 2003.** Literature Review On Textile Wastewater Characterisation. *Environmental Technology*, 24, 1399-1411
- Besergil, B., 2003.** Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 1-468

- Bhattacharyya, K., 2003.** Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes Pigment.*, 57, 211–222.
- Birgöl, A. 2006.** Tekstil Endüstrisi Atık Su Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, 124s, Bursa
- Başbuğ, M. 2008.** Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atık Suyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, 87s, Isparta
- Bayramoglu, G., Arica, M.Y., 2008.** Removal of heavy Mercury(II), Cadmium(II) and Zinc(II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets, *Chem. Eng. J.*, 143(1-3): 133-140
- Bogoeva-Gaceva, G., Buzarovska, A. ve Dimzoski, B., 2008.** Discoloration of Synthetic Dyeing Wastewater Using Polyaluminium Chloride, *G.U. Journal of Science*, 21(4): 123-128
- Correia, V.M., Stephenson, T. and Judd, S.J. ,1994.** Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, *Environmental Technology*, 15, 917-929
- Choi, Y-s, Cho, J-h, 1996.** Color Removal From Dye Wastewater Using Vermiculite. *Environmental Technology*, 17: 1169-1180.
- Chiou, M.S., Ya-li, H., 2002.** Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads. *Journal of Hazardous Materials*, B93:233-248
- Chu, H. C. and Chen, K. M., 2002.** a. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes From Wastewater by Biomass. *Process Bio.*, 37:595-600., 2002b. Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass. *Process Bio.*, 37 : 1129-1134
- Crini, G. 2006.** Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085.
- Colchester, C., 2007.** *Textiles Today*, Thames & Hudson, China
- Carraher, C. E. 2007.** *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1, 186 pp.
- C. Yuwei, W. Jianlong, 2011.** Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal, *Chem. Eng. J.* 168 ,286–292.
- C. Cao, L. Xiao, C. Chen, X. Shi, Q. Cao and L. Gao, 2014.** In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye, *Powder Technol.*, 260, 90–97.
- Çoban, S., 1999.** Genel Tekstil Terbiyesi ve Bitim İşlemleri, E.Ü. Yayınları, İzmir
- Çalışkan, M., Değirmenci, M. ve Çiner, F. 2002.** Kot Boyama Tekstil Atık Suyunda Kalıcı KOİ'nin Belirlenmesi. *DEU Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4 (1), 1-9.
- Demir, A., Kanat, G., Debik, E., 2000.** Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar, Y.T.Ü. İN.DK.-2000.0586, İstanbul.
- Dakıky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002.** Selective Adsorption Of Chromium(VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances in Environ. Res.*, 6:533-540.
- D.Mohan, C.U. Pittman, 2006.** Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* 137,762–811.

- D. Cole, 2008.** Textiles Now, Laurence King Publishing Ltd., London
- Dorothy, M., Miriam, C., 2008.** Rice and Mushrooms for Color, *Red Journal*, pp. 201-14, Turkey
- Denizli, Kührevioğlu; 2009.** Protein Kromatografisi ve Yeni Nesil Polimerik Sistemler;Ankara
- Dörtkol M., 2014.** Doğal ve Modifiye Kil ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek lisans tezi*, 86s, Nevşehir
- EPA (Environmental Technology Best Practice Programme), 1997.** Water and Chemical Use in the Textile Dyeing and Finishing Industry, Washington
- Eren Z, Acar F.N., 2006.** Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution:equilibrium and kinetic studies, Department of Environmental Engineering, Engineering Faculty, Ataturk University, Erzurum 25240, Desalination 194 ,1–10, Turkey
- Estur, G., Becerra, C.A.V., 1996 and 2000.** Developments In World Fibre Consumption Pattern: An Overview of FAO/ICAC World Fibre Consumption Survey. <http://www.icac.org>. (Erişim tarihi:10.10.2016)
- Environmental Protection Agency, 1997.** Profile of the Textile Industry: SectoralNotebook,<http://www.epa.gov/compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks/textilsn.pdf>
- Forgacs, E., Cserha'ti, T., Oros, G., 2004.** Removal Of Synthetic Dyes From Wastewaters: A Review, *Environment International*, 30: 953–971
- Gill, PK., 2002.** Biodecolourization of Azo & Triphenylmethane Dyes by *Dichomitus squalens* and *Phlebia* spp, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Volume 28, Issue 4, pp 201-203, April
- Gurusamy, A., 2002.** Use of Cellulose-Based Wastes For Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 92, Issue 3 , Pages 263–274, 10 June
- Gürçüm, B, 2005.** Grafiker Yayınları Tekstil Malzeme Bilgisi. 404s, Ankara.
- Gezen M.C. , 2007.** *Kimya Mühendisleri Odası Kimya Mühendisliği Dergisi*. Tekstil boyarmaddelerinin incelenmesi. 169; 32-33
- G. Akkaya, I. Uzun and F. Güzel, 2007.** Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin, *Dyes Pigment*, 73, 168–177.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N. ,2008.** Color Removal from Textile Wastewater with Fenton Process, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 26 (3), 216-226
- Gürkan E.;Çoruh S.;**Tekstil Atıksularının Arıtılmasında Atık Döküm Kumlarının Kullanımı
- HO, Y.S., MCKAY, G., 1998.** Sorption of Dye From Aqueous Solution By Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70:115-124.
- HO, Y. S., MCKAY, G., 1999.** Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. *Process Biochem.*, 34:451-465
- HO, Y. S., 2003.** Removal Of Copper Ions From Aqueous Solution By Tree Fern. *Water Research*, 37:2323-2330
- Hunger, K., 2003.** Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications *Journal of Chemistry Properties*
- Husain, Q., 2006.** Potential Applications of the Oxidoreductive Enzymes in the Decolorization and Detoxification of Textile and Other Synthetic Dyes from Polluted Water: A Review, *Critical Reviews in Biotechnology*, 26: 201– 221

- Hai, F. I., Yamamoto, K., Fukushi, K., 2007.** Hybrid treatment systems for dye wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37:315–377
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W. and Zhang, L. Lv, Q. 2011.** Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials* 211-212, 317- 331.
- Jain A.K, Gupta V.K, Bhatnagar A and Suhas, 2003.** Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *J. Hazard. Mater.* 31–42.
- Kemshead, J. T.; Ugelstad, J., 1985.** *Mol Cell Biochem* 67, 11.
- Knapp, J. S., Vantoch-Wood, E. J. ve Zhang, F. ,2001;** Use of Wood rotting fungi 143ort he decolorization of dyes and industrial effluents, *Fungi in Bioremediation*, G. M. Gadd(Ed.), 253-261, Cambridge University Press
- Kocaer, F., O., Alkan, U. 2002.** Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 47-55
- Kesim, H., 2002.** Poli(N-izopropil akrilamid/maleik anhidrit)/polietilen glikol/polietilenimin esaslı suda çözünür polimerik taşıyıcıların sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-6
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuçeer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C. F., 2003.** Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochem.*, 39(2):179-183
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuçeer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C. F., 2004..** Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant(*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology*, 92(2):197-200
- Kara, A. 2004.** Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve İyon Seçimliliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa
- Kaleli, B. 2006.** Atık Suların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, 83s, İstanbul
- Kinoshita, T.; Seino, S.; Mizukoshi, Y.; Nakagawa, T.; Yamamoto, T. A.J., 2007.** *Magn Mater* 311, 255.
- Karaoğlu, M.H., 2007.** Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2-3
- Khalid Z. Elwakeel, 2009.** Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins, *Journal of Hazardous Materials* 167,383–392
- Kara A and Demirbel E, Kinetic, 2012.** Isotherm and Thermodynamic Analysis on Adsorption of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions by Synthesis and Characterization of Magnetic-Poly (divinylbenzene-vinylimidazole) Microbeads, *Water Air Soil Pollut* (223:2387–2403 DOI 10.1007/s11270-011-1032-1.
- K. Z. ELwakeel and A. A. Atia,2014.** Uptake of U(VI) from aqueous media by magnetic Schiff's base chitosan composite, *J.Cleaner Prod.*, , 70, 292–302.
- K. Z. ELwakeel, A. A. Atia and E. Guibal, 2014.** Removal of uranium from aqueous medium using tetraethylenepentamine modified magnetic chitosan resin, *Bioresour. Technol.* 160, 107–114.
- LIN, C.C., LIU, H.S., 2000.** Adsorption in a Centrifugal Field: Basic Dye Adsorption by Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(1):161-167

L Xubiao, Z Youcai, H Yining, Y Lixia, T Xinman, L Shenglian, J Hazard Mater, 2011. 187 (9), 274–282.

Lee J.W., Choi S.P., Thiruvengkatachari R., Shim W.G., Moon H.; 2004. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes; *Department of Environmental and Chemical Engineering*

Lee, Choi ve ark.; 2006. Characterization of Reactive Orange 16

Meltzer, Y.L., 1981. Water-Soluble Polymers: Developments Since 1978, 1th ed., Nayas Data Park Bridge, New Jersey, 1-608

M.A. Brown and S.C. de vito, 1993. Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 23) 2492012, 203–204, 118–127

Mckay, G., 1996. Use of Adsorbents For The Removal of Pollutions From Wastewater. CRC Press, New York, 186s

Muslu, Y., 1996. Atıksuların Arıtılması, İTÜ Yayını, 2: 25-26

Munro, John, H., 2003. Medieval Woollens: Textiles, Technology, and Organisation, In Jenkins, pp. 214–15

Mercimek, H.A. 2007. Trametes Versicolor’ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, 64, Adana.

M.S. Lucas and J.A. Peres, 2007. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxilate/H₂O₂/solar light process, *Dye and Pigments*, 74, 622.

M.H. Entezari, Z.S. Al-Hoseini and N. Ashraf, 2008. Fast and efficient removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by a combined method of ultrasound and sorption process, *Ultr. Sonochem*, 15, 433.

Mahdavian, A.R. and Mirrahim, M.A.S. , 2010. Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification. *Chemical Engineering Journal* 159(1-3), 264-271.

Monier, M., Ayad, D.M., Wei, Y. and Sarhan, A.A. , 2010. Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chi-tosan chelating resin. *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3), 962-970.

Mahaveer, D., Rekha H., Usha N., 2010. Electrochemica Oxidation Of Textile Dye Wasterwater Using Different Electrodes, Dept of Civil Engg., UVCE, Bangalore University, Bangalore-560056, Karnataka, India

Mıdık, F., 2011. Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin Ve 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton Ve Foto-Fenton Prosesleri İle Karşılaştırmalı Giderilmesi Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek lisans tezi*, 89s, Adana,

Mughal, M.J.; Saeed, R.; Naeem, M.; Ahmed, M.A.; Yasmien, A.; Siddiqui, Q.; Iqbal, M. 2013. Dye fixation and decolourization of vinyl sulphone reactive dyes by using dicyanidiamide fixer in the presence of ferric chloride. *J. Saudi Chem. Soc.* 17, 23–28.

Mlungisi A. Mavuso, Maurice S. Onyango, and Aoyi Ochieng; 2014. Photodegradation of reactive black 5 dye in wastewater using annular photoreactor/ Intl' Conf. on Chemical, Integrated Waste Management & Environmental Engineering (ICCIWEE'2014) April 15-16, Johannesburg

M. M. El-Zawahry, F. Abdelghaffar, R. A. Abdelghaffar and A. G. Hassabo, 2016. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous

solution using Eichhornia crassipes/chitosan composite, Carbohydr. Polym., 136, 507–515.

NOLL, K.E., GOUNARIS, V., HOU, W., 1992. Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.

N.H. Ince and G. Tezcanlı, 2001. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes Pigments*, 49, 145–153.

N.M. Mahmoodi and M. Arami, 2006. Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (VI) oxide nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 182, 60.

Olçay K., Ufuk A., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1

O. Gulnaz, A. Kaya and S. Dincer, 2006. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, *J. Hazard. Mater.*, 134 (1–3) 190–196.

Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N. and Sahiner, N. 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Research* 43(17), 4403-4411.

Özer, A., 2004. Mersin Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.

Özcan A, Öncü E.M, and Özcan A.S, 2006. Kinetics isotherm and thermodynamic studies of adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloid Surf. A*, 277,90–97.

Piskin, E., 1987. Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, Ankara, 1-199

Pehlivan, M., 1995. Çevre eğitimi ve kimyasal çevre kirliliği-2, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 14: 32-37

Perkin, W.H., 1879. On Mauveine & Allied Colouring Matters, *Journal of Chemistry Soc. Trans.*, 717–732. DOI: 10.1039/CT8793500717,

Pandey, A., 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *Journal of International Biodeterioration & Biodegradation* 01/2007; DOI:10.1016/j.ibiod.2006.08.006

Pimpha, N.; Chaleawlerthumpon, S.; Chruewkamlow, N.; Kasinrerak, W. Talanta 2011. 84, 89.

Paul, S., A., Chavan, S., K., Khambe, S., D., 2012. Studies on Characterization of Textile Industrial Waste Water in Solapur City. *Journal of Chemical Science*, 10(2), 635-642

Reife A, Freeman H.S, 1994. Environmental chemistry of dyes and pigments. New York. 265.

Rogers, Walton, P., 2001. Dyes and Dyeing, In Jenkins, pp. 25–29.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remedation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77: 247-255

Rai, H.S.; Bhattacharyya, M.S.; Singh, J.; Bansal, T.K.; Vats, P.; Banerjee, U.C., 2005. Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques With Reference to Biological Treatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 35, 219–238.

R. Gong, M. Li, C. Yang, Y. Sun and J. Chen, 2005. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *J. Haz. Mat.*, B121, 247–250.

R.Sivashankar, A.B. Sathya, K. Vasantharaj, V.Sivasubramanian; 2014. Magnetic

composite an environmental super adsorbent for dye sequestration ;Environmental Nanotechnology, *Monitoring & Management*

Reddy, M.C.S.; Sivaramakrishna, L.; Reddy, A.V. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *J. Hazard. Mater.* Smith, J.M., 1970. Chemical Engineering Kinetics, 2 nd ed., Kogakusha, Japonya, 541s.

Sawyer, C. N., Mccarty P. L., 1978. Chemistry For Environmental Engineering. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s

Sözen, S. ,1991. Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü, *Su Kalitesi Kontrolü Dergisi*, İTÜ, İstanbul

Strickland, A.F. and Perkins, W.S. 1995. Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, *Journal of Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15

Slokar, Y.M., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Journal of Dyes and Pigments*, Volume 37, Issue 4, Pages 335–356, 15 May

Shore, J., 1998. Blends Dyeing, Society Of Dyers And Colourists Publication, Manchester-UK

Solovskij, M., Panarin, E., 1999. Polymer water-soluble derivatives of polypeptide antibiotic, gramicidin-s based on reactive copolymers of N(2-hydroxypropyl) methacrylamide, *Journal of Controlled Release*, 58: 1-8

S.E.B. Clarke, M. O'Mahony, 2005. Techno Textiles Revolutionary Fabrics for Fashion and Design, T&H, London

S. Wang, Y. Boyjoo and A. Choueib, 2005. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. *Chemosphere*, 60 1401–1407

Santos, A.B., Cervantes, F.J., van Lier J.B.,2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology*, 98: 2369-2385

S. Chatterjee, S.-R. Lim, and S. H. Woo, 2010. Removal of reactive black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants, *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, no. 1, pp. 27–32,

Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review , *Journal of Environmental Management*, 91: 1915-1929

Siddique, M., Farooq. R. ve Shaheen, A., 2011.. Removal of Reactive Blue 19 from Wastewaters by Physicochemical and Biological Processes-A Review, *Journal of Chemical Society Pakistan*, 33 (2): 284-293.

Suteu, D.; Biliuta, G.; Rusu, L.; Coseri, S.; Nacu, G.,2015. Cellulose Cellets as new type of Adsorbent for the removal of Dyes from aqueous media. *Environ. Eng. Manag. J.* 14, 525–532.

Şahin, Y., 2006. Asit Boya Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler İle Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek lisans tezi*, 137s, İstanbul

Şenel, S., Uzun, L., Kara, A., & Denizli, A. ,2008. Heavy metal removal from synthetic solutions with magnetic beads under magnetic field. *Journal of Macromolecular Science Pure & Applied Chemistry*, A45, 635–642.

Şen ve Demirer, 2003. Anaerobic Treatment of Synthetic Textile Wastewater Containing a Reactive Azo Dye

Tünay, O. ve Kabdaşlı, 1996. I. Fiziksel Kimya, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul,168s.

Taner, T.,2006. Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktantlar İle C.I.Reactive Orange 16 Etkileşimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 4-11

Tutak M.;Benli H.,Çıkrıkçioğlu M.; 2008. Bazı bitkilerden elde edilen doğal boyar maddelerin yünü boyama özelliğinin incelenmesi, Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fak., Tekstil Mühendisliği Bölümü., *BAÜ FBE Dergisi* Cilt:10, Sayı:2, 53-59,Kayseri *Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi*,2012. (ISSN: 2147-0626);Journal of History Culture and Art Research Vol. 1, No. 4, Revue des Recherches en Histoire Culture et Art Copyright; Karabuk University; Kasım

Tural B, Tarhan T, Tural S, 2017. Removal Of Reactive Black 5 (Rb5) From Aqueous Solutionby Cross-Linked Magnetic Biosorbent, *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*, ISSN: 2321-9009, Vol-5, Iss-3, Spl. Issue

Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P.K., and Zorpas, A.A., 2000. Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater, *Journal of Waste Management*, 20, 569-574

I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh and R. Marchant, 1996. Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review. *Bioresource Technol.*, 58 (217–227)

İsiyel, H., 1997. Bazı Reaktif Boyarmaddelerin Farklı Kosullardaki Boyama Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi *Yüksek Lisans Tezi*,İstanbul

I. Arslan, I.A. Balçioğlu and D.W.,2000. Bahnemann,Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes Pigments*, 47, 207–218

Irene Yukiko Kimura, Valfredo Tadeu Fávere, Amarildo Otávio Martins, 2001.Viviane Aparecida Spinelli and Atche Josué; Adequacy of isotherm adsorption of black 5 reactive dye for crosslinked chitosan microspheres;Maringá, v. 23, n. 6, p. 1313-1317

IPPC. 2002. Tekstil Sanayii için En Uygun Teknikler Referans Dökümanı ve İlgili Yönetmelikler

Vandevivere PC, Bianchi R, Verstrete W., 1998. Treatment and reuse of wastewater from wet-processing industry: review of emerging technologies. *J Chem Technol Biotechnol*; 72:289e302.

Yeşilada, Ö., 1995; Decolorization of Crystal Violet by Fungi *World J. Microb. Biotechnol.*, 11: 601-602

Yang, K.; Xu, N.-S.; Su, W. W. J Biotechnol 2010. 148, 119

Yalçınkaya E.; 2015. Polimer Teknolojisi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Z.L. Liu, Z.H. Ding, K.L. Yao, J. Tao, G.H. Du, Q.H. Lu, X. Wang, F.L. Gong, X. Chen, 2003. Preparation and characterization of polymer-coated core-shell structured magnetic microbeads, *J. Magn. Magn. Mater.* 265 98–105.

Z. Eren and F.N. Acar, 2006.Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution equilibrium and kinetic studies, *Desalination*, 194, 1–10.

Z.G. Yang, L. Tang, X. Lei, G. Zeng, Y. Cai, X. Wei, Y. Zhou, S. Li, Y. Fang, Y. Zhang, 2014. Cd(II) removal from aqueous solution by adsorption on α -ketoglutaric acid-modified magnetic chitosan, *Appl. Surf. Sci.* 292 ,710–716.

- Z. Aksu and S. Tezer, 2000.** Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochem.*, 36/5, 431–439.
- Weber, J.R. 1972.** *Physicochemical Processes For Water Quality Control.* Wiley-Interscience, USA
- Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G., 1998.** The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.
- Weinhei., Wiley, VCH., Garfield, S., 2000.** *Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd ed. ISBN 0-393-02005-3. 2000.
- Welham, A., The theory of dyeing (and the secret of life), *J. Soc. Dyers Colour*, 116: 140–143
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M.,upatham, E. S., 2003.** Kinetics Of Basic Dye (Methylene Blue)Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 125:385-392.
- Weixiao, L., 2004.** Biodecolorization of Azo, Anthraquinonic & Triphenylmethane Dyes by White-Rot Fungi & a Laccase-Secreting Engineered Strain, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* , Volume 31, Issue 3, pp 127-132, March
- Wiesmann, U., Choi, I. S. ve Dombrowski. E.M., 2007.** *Fundamentals of Biological Wastewater Treatment*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- Wang, X.S., Ren, J.J., Lu, H.J., Zhu, L., Liu, F., Zhang, Q. and Xie, J. ,2010.** Removal of Ni(II) from aqueous solutions by nanoscale magnetite. *Clean–Soil Air Water* 38(12), 1131-1136.
- X. Liu, H. Liu, J. Xing, Y. Guan, Z. Ma, G. Shan, C. Yang, 2003.** Preparation and characterization of superparamagnetic functional polymeric microparticles, *China Particuol.* 1 (76–79)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Büşra Elif KAPLAN
Doğum Yeri ve Tarihi	: Çanakkale-14.10.1992
Yabancı Dili	: İngilizce
Eğitim Durumu(Kurum ve Yıl) Lise	: Fatih Lisesi
Lisans	:Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği
Yüksek Lisans	:Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği
İletişim(e-posta)	:busra_e_kaplan@hotmail.com

Yayımları

KAPLAN B.E, EREN H.A, KARA A, 2019. Linear Regression Analysis of pH Effects on Reactive Black 5 Adsorption of Poly(Divinyl benzene –N-vinyl imidazol) microbeads. *International Conference on Applied Analysis and Mathematical Modeling kongresi* sözlü sunum ve proseding book.

KAPLAN B.E, EREN H.A, KARA A, 2019. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials dergisinde* Temperature Effects on The Adsorption With Microbeads In Reactive Black 5 m-Poly (EGDMA-VIM). DergiPark’da yayın.

KAPLAN B.E, EREN H.A, KARA A, 2019. Temperature Effects on the Adsorption with Microbeads in Reactive Orange 16 Poly (EGDMA-VIM). *EurasianBioChem 2019 konferansı* sözlü sunum ve tam metin yayın.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Büşra Elif KAPLAN
Tez Adı	Tekstil Terbiye Atık Suyunda Manyetik Polimerlerle Renk Giderimi
Enstitü	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Tekstil Mühendisliği
Tez Türü	Yüksek Lisans Tezi
Tez Danışman(lar)ı	Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN Prof. Dr. Ali KARA
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 17.09.2019

İmza : 