

**SULU ÇÖZELTİLERDEN  
ULTRASONİK SİSTEM İLE RENK GİDERİMİ**

Esra KAÇAR

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2013

## JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Esra KAÇAR'ın "Sulu Çözeltilerden Ultrasonik Sistem İle Renk Giderimi" başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 23.07.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. SAVAŞ KOPARAL	.....
Üye	: Doç. Dr. MUSTAFA ERDEM ÜREYEN	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. FİLİZ B. KAREL	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**SULU ÇÖZELTİLERDEN ULTRASONİK SİSTEM İLE RENK GİDERİMİ**

**Esra KAÇAR**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL**

**2013, 60 sayfa**

Teknolojik gelişmeler, değişik sanayilerde kullanılan çok sayıda ve değişik yapılarda kimyasal maddelerin üretimine ve bu maddelerin de yaygın kullanımına yol açmıştır. Üretilen ve kullanılan maddeler arasında en önemli paylardan birini boyar maddeler oluşturmaktadır. Bu maddeler tekstil ve boyar madde üretim fabrikalarının atık sularında bulunmakta ve çevreye de verilmektedir. Bu maddelerin çevredeki zararsız etkilerinin ve sebep olduğu renk probleminin giderilmesi için alternatif teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Atıksulardan renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metodlarla; biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim verimi atıksudaki boyar madde türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Renk giderimi için bazı alternatif yöntemler geliştirilmiş olup, ultrasonik sistem ile renk giderimi de bu yöntemlerden birisidir.

Çalışma sırasında Basic Red 29 boyar madde kullanılarak ultrasonik reaktörde çalışılmıştır. 28, 45 ve 100 kHz olarak 3 farklı frekansta deneyler yapılmış ve suda bulunabilecek bazı iyonların ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$  ve  $\text{NO}_3^{-2}$ ), azot gazının ve fenton ( $\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}_2$ ) prosesinin renk giderimine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada fenton prosesi kullanılarak % 90'ın üzerinde renk giderimi elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Boyar madde, renk giderimi, ultrasonik reaktör

## **ABSTRACT**

**Master of License Thesis**

### **COLOR REMOVAL WITH ULTRASONIC SYSTEM FROM WATER SOLUTIONS**

**Esra KAÇAR**

**Anadolu University**

**Graduate School of Sciences**

**Environmental Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL**

**2013, 60 pages**

Technological developments; lead to the production of many chemicals with various structures, that are used in many industries and widespread use of these substances. Among the produced and consumed substances are dyes. These substances are contained in the wastewater of textile and dye production plants and are also discharged to the environment. Novel technologies must be developed for rendering these substances harmless and their color removal.

Biological treatment systems can be used for color removal from wastewaters in addition to various physical/chemical methods such as flocculation/coagulation, adsorption and chemical oxidation. Color removal efficiency obtained by these methods vary depending on the type of dye in wastewater. Some alternatives to color removal methods were developed among which is color removal in ultrasonic system.

This study was conducted with Basic Red 29 Dye in the ultrasonic reactor. The experimentation was performed at three different frequencies as, 28, 45 and 100 kHz, the effects of some ions ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{NO}_3^{-2}$ ) that may be present in water, Nitrogen gas and Fenton process ( $\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}_2$ ) on color removal were investigated. In this study, more than 90% color removal was obtained using the Fenton process.

**Key Words :** Dyes, color removal, ultrasonic reactor

## TEŞEKKÜR

"Sulu Çözeltilerden Ultrasonik Sistem İle Renk Giderimi" konulu tez çalışmam Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmamın tüm aşamalarında bilgi birikimi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sn. Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL'a

Çalışmam süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Sn. Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN'e

Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, tecrübelerinden yararlanırken hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen Sn. Yard. Doç. Dr. Filiz BAYRAKÇI KAREL'e

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Biyolog Ümit Yılmaz YILDIZ, Kimyager Fatma ULUTURK ve Yüksek Çevre Mühendisi Merve UYLAŞ'a,

Her zaman yanımda olan; sevgi, güven ve desteklerini daima yanımda hissettiğim sevgili aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Esra KAÇAR

Ağustos, 2013

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>v</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. BOYAR MADDE VE RENK TANIMI</b>	<b>3</b>
2.1. Boyar Madde.....	3
2.2. Renk.....	3
2.2.1. Boyanın renk vermesi.....	4
2.2.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	5
2.2.3. Boyar maddeler ve boyalar arasındaki farklar.....	7
2.2.4. Boyar maddelerin çevresel ve toksik etkisi.....	16
<b>3. SULARDAN RENK GİDERİM PROSESLERİ</b>	<b>18</b>
3.1. Kimyasal Yöntemler.....	19
3.1.1. Oksidasyon.....	19
3.1.2. Kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma.....	19
3.1.3. Elektrokimyasal yöntem.....	19
3.1.4. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı).....	20
3.1.5. Ozonlama.....	21
3.2. Fiziksel Yöntemler.....	22
3.2.1. Adsorbsiyon.....	22
3.2.2. İyon değişimi.....	23
3.2.3. Membran filtrasyonu.....	23
3.3. Biyolojik Yöntemler.....	24
3.3.1. Aerobik yöntem.....	24
3.3.2. Anaerobik Yöntem.....	25
3.3.3. Biyosorpsiyon.....	25

3.4. Ultrasonik Yöntem.....	26
3.4.1.Ultrasonik dalga çeşitleri.....	29
3.4.2.Ultrases dalgalarının elde edilmesi.....	30
3.4.3.Ultrases prosesi mekanizması.....	34
3.4.4.Ultrasoundun kullanım alanları.....	35
<b>4. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR</b>	<b>37</b>
<b>5. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>40</b>
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI</b>	<b>42</b>
6.1. Ultrasonik Frekansın Etkisinin İncelenmesi	42
6.2. Suda Eşlik Eden İyonlarının Ultrasonik Sisteme Etkisinin İncelenmesi	43
6.3. Azot Gazının Ultrasonik Sisteme Etkisinin İncelenmesi.....	46
6.4. Fenton Prosesinin Ultrasonik Sisteme Etkisinin İncelenmesi.....	47
6.5.Suda Eşlik Eden İyonların ve Fenton Prosesinin Ultrasonik Sisteme Etkisinin İncelenmesi.....	53
<b>7. BULGULAR</b>	<b>56</b>
7.1. Ultrasonik Frekansın Etkisi.....	56
7.2. Suda Eşlik Eden İyonlarının Ultrasonik Sisteme Etkisi.....	56
7.3. Azot Gazının Ultrasonik Sisteme Etkisi.....	56
7.4. Fenton Prosesinin Ultrasonik Sisteme Etkisi.....	57
7.5. Suda Eşlik Eden İyonların ve Fenton Prosesinin Ultrasonik Sisteme Etkisinin İncelenmesi.....	57
<b>8. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>58</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>59</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

4.1. Ultrasonik kaviteasyon balonlarının oluşumu.....	32
5.1. Ultrasonik reaktör.....	41
6.1. 28-45-100 kHz frekanslarının renk giderimine etkisi.....	42
6.2. 250 mg/L $SO_4^{-2}$ 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi.....	43
6.3. 1000 mg/L $SO_4^{-2}$ 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi .....	43
6.4. 100 mg/L $HCO_3^-$ 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi .....	44
6.5. 500 mg/L $HCO_3^-$ 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi .....	44
6.6. 50 mg/L $NO_3^{-2}$ 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi .....	45
6.7. 500 mg/L $NO_3^{-2}$ 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi .....	45
6.8. 4L/h Azot gazı 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi .....	46
6.9. 6L/h Azot gazı 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi .....	46
6.10. 0,5 mg/L Fe + 0,5 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	47
6.11. 1 mg/L Fe + 1 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	47
6.12. 3 mg/L Fe + 3 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	48
6.13. 4 mg/L Fe + 3 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	48
6.14. 5 mg/L Fe + 5 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	49
6.15. 6 mg/L Fe + 6 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	49
6.16. 7 mg/L Fe + 7 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	50
6.17. 10 mg/L Fe + 10 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	50
6.18. 10 mg/L Fe + 15 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	51
6.19. 20 mg/L Fe + 20 mg/L $H_2O_2$ renk giderimine etkisi .....	51
6.20. Farklı derişimlerde Fe + $H_2O_2$ nin renk giderimine etkisi.....	52
6.21. 500 mg/L $HCO_3^-$ + 50 mg/L $NO_3^{-2}$ + 1000 mg/L $SO_4^{-2}$ renk giderimine etkisi .....	53
Şekil 6.22. 500 mg/L $HCO_3^-$ + 50 mg/L $NO_3^{-2}$ + 1000 mg/L $SO_4^{-2}$ + 20 mg/L (Fe+ $H_2O_2$ ) renk giderimine etkisi .....	54
6.23. 500 mg/L $HCO_3^-$ + 50 mg/L $NO_3^{-2}$ renk giderimine etkisi .....	54
6.24. 500 mg/L $HCO_3^-$ + 50 mg/L $NO_3^{-2}$ + 20 mg/L Fe + 20 mg/L (Fe+ $H_2O_2$ ) 28 kHz frekansı ile azalım grafiği .....	55



## 1. GİRİŞ

Nüfus artışı ve teknolojik gelişmelerden dolayı çevre kirliliği gün geçtikçe artmaktadır. Su kirliliği ise meydana gelen çevre kirliliği arasında çok önemli bir yere sahiptir.

Endüstriyel kaynaklı boyar madde içeren atıksuların arıtımı zordur ve ileri arıtma tekniği gerektirir. Sentetik boyalar, tekstil sanayinde oldukça çok kullanılmakta ve tekstil atıksuları, renk, yüksek KOİ, pH, sıcaklık ve toksik katı madde içeren endüstriyel kirli atıksuların başında gelmekte ve toksik özelliklerinden dolayı önemli bir çevresel problem oluşturmaktadır (Sangyong ve ark. 2003). Bu tip atıksuların arıtımı, boyar maddelerin yüksek konsantrasyonlarda organik boyar maddeler, surfaktantlar, kompleks yapıda organik bileşikler içeren zor ayrışabilen karmaşık kimyasal yapılara sahip olmalarından dolayı zor ve problemlidir (Perkowski ve ark.1996).

Sentetik boyalar, tekstil sanayinde oldukça çok kullanılmakta ve tekstil atıksuları, renk, yüksek KOİ, pH, sıcaklık ve toksik katı madde içeren endüstriyel kirli atıksuların başında gelmektedir. Toksik özelliklerinden dolayı önemli bir çevresel problem oluşturmaktadır (Sangyong ve ark. 2003). Bu tip atıksuların arıtımı, boyar maddelerin yüksek konsantrasyonlarda organik boyar maddeler, surfaktantlar, kompleks yapıda organik bileşikler içeren zor ayrışabilen karmaşık kimyasal yapılara sahip olmalarından dolayı zor ve problemlidir (Perkowski ve ark. 1996). Bu yüzden boyar madde ihtiva eden atık suların arıtımı adsorpsiyon, kimyasal ve fotooksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon arıtma performansı en yüksek olan ve en çok kullanılan bir yöntemdir (Rozada ve ark. 2003; Bernardo ve ark. 1997; Mohan ve ark. 1997; Pereira ve ark. 2003).

Literatürde birçok araştırmacı reaktif boyar maddelerin sonokimyasal arıtımı için değişik kombine prosesler tasarlamışlardır (Hui ve ark. 2005; Jiantuan and Jiuhui 2004; Darinka ve ark. 2003; Okitsu ve ark. 2005).

Tekstil endüstrileri, yas dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli

atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir (Correia ve ark.1994).

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur . Atıksulardan renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metodlarla; biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderim için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır (Karapınar ve Kargı, 2000)

Ozon, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), Fenton Reagent, UV/  $H_2O_2$ , klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine rağmen, bunlar oldukça pahalı yöntemlerdir.

Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu amaçla tekstil endüstrisi atık suları çevreye direk olarak verilmemelidir.

Tez çalışmasında farklı frekanslarda çalışan ultrasonik reaktör ile çalışılarak 40 mg/L derişiminde Basic Red 29 (BR 29) boyar maddesi kullanılmıştır. Öncelikle ultrasonik frekansın etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci adımında suda bulunabilecek bazı iyonların etkileri incelenmiş ve azot gazının ultrasonik yöntemle etkisinin incelendiği deneyler yapılmıştır. Fenton prosesinin etkisi araştırılmış ve  $HCO_3^-$  ve  $NO_3^-$  iyonları ile 20 mg/L Fe + 20 mg/L  $H_2O_2$ 'nin birlikte kullanıldığı deneylerde proseslerin kombine etkisi incelenmiş ve en iyi renk giderimi elde edilmiştir.

## 2.BOYAR MADDE VE RENK TANIMI

### 2.1. Boyar Madde

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Renklendiriciler boyar maddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılır. Boyar maddeler, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüldüğü bir sıvı içinde uygulanır. Boyar maddelerin kullandıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir.

Boyar maddeler ya kimyasal yapılarına göre, ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyar maddeler olarak sınıflandırılabilir.

Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılabilmesi için dört özelliğe sahip olması gerekir:

- Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli.
- Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı.
- Elyaf ile boyarmadde arasında affinite olmalıdır. Boyama işlemi sonunda elyaf ile boyarmadde molekülleri birbirlerine bağlanmalıdır.
- Boyanmış materyal üzerindeki boyarmadde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır.

### 2.2 Renk

Renk, ışıktan meydana gelmektedir. Işığın kuvveti ne kadar fazla ise, rengin kuvveti de o kadar parlak ve sağlamdır. Işık olmayan yerde renk de mevcut değildir. Güneşten gelen ışınlar, ayrı hızlarla titreşerek, değişik dalgalar meydana gelir. Rengin zihinde uyandırdığı hisler, ışığın değişik dalga boylarının tesirinden başka bir şey değildir (Bigalı Ş., 1984)

Eğer bir cisim, üzerine düşen ışığın tamamını yansıtıyorsa göze beyaz olarak görünür. Buna karşılık cisim, gelen ışığın tamamını absorblayıp hiç yansıma yapmıyorsa siyah renklidir. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışıkları absorbluyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür. Spektrumda belli dalga boyuna sahip öyle renkler vardır ki bu dalga boyundaki ışıkları birbiri ile karıştırdığımızda beyaz ışık elde edilir. Bu renklere "komplementer (tamamlayıcı)" renk adı verilir (Başer A., 1990)

Cisimlerin güneş ışığından absorpladıkları ışığın dalga boyuna göre, ne renkte görüleceği Çizelge 2.1 'de verilmiştir (Özcan Y., 1978)

**Çizelge 2.1** Işık absorpsiyonu ve cisimlerin görünen rengi

<b>Absorplanan Işık Dalga boyu (nm)</b>	<b>Renk</b>	<b>Cismin Görünen Rengi</b>
400-500	Menekşe	Sarımsı yeşil
440-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşilimsi mavi	Turuncu
490-500	Mavimsi yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarımsı yeşil	Menekşe
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Yeşilimsi mavi
605-750	Kırmızı	Mavimsi yeşil

### 2.2.1 Boyanın renk vermesi

Boya maddelerinin sürdüğü eşyayı renklendirilmesi moleküllerinin içindeki atomlarının tertip tarzından ileri gelir. Boyalarda asıl rengi taşıyan kısma "chromophor" (renk taşıyan) denir. Chromophorlar bir çok atomlardan yapılmıştır. Boya kimyagerleri 15 kadar chromophor olduğunu tespit etmişlerdir. Boyalarda her rengin kendine göre bir dalga uzunluğu vardır. Bir chromophorun

atomları çeşitli renklerin dalga uzunluğu ile titreşir, bu sayede renkli ışınları emer veya yansıtırlar.

### 2.2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

#### a) Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

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

##### • Suda çözünen boyar maddeler

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

##### • Suda çözünen anyonik boyar maddeler

Anyonik, suda çözünen boyar maddeler en çok sülfonik ( $-SO_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-COO^-$ ) asit gruplarını içermektedirler. Bu gruba giren boyar maddeler sodyum tuzları ( $-SO_3Na$  ve  $-COONa$ ) olarak kullanılırlar. Asit ve direkt boyar maddeler bu grupta yer almaktadırlar (Kurbanova ve ark.1998).

- **Suda çözünen katyonik boyar maddeler**

Boyar madde molekülünde bazik grup (-NH<sub>2</sub>) içeren maddelerdir. Bu gruba giren boyar maddelerin anorganik asitler (HCl) ya da organik asitler (COOH)<sub>2</sub> ile tepkimeleri sonucu tuzları oluşturulmakta ve tuzları olarak kullanılmaktadır (Kurbanova ve ark.1998).

- **Zwitter iyon karakterli boyar maddeler**

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

- **Suda çözünmeyen boyar maddeler**

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

- **Substratta çözünen boyar maddeler**

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

- **Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler**

Bu sınıfta yer alan boyar maddeler uygun organik çözücüde çözünebilenlerdir. Çözücü boyar maddeleri de denilen bu organik boyar maddeler lak halinde de uygulanabilmektedir. Bilgisayar yazıcılarında ve matbaa mürekkebi olarak kullanılabilirdiği gibi vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde de kullanılmaktadırlar (Kurbanova ve ark.1998).

- **Geçici çözünlüğü olan boyar maddeler**

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

- **Polikondensasyon boyar maddeleri**

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

- **Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler**

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

- **Pigmentler**

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. (Kurbanova ve ark.1998).

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler bazik boyar maddeler, direkt boyar maddeler, mordan boyar maddeler, reaktif boyar maddeler, küpe boyar maddeler, inkişaf boyar maddeler, metal-kompleks boyar maddeler, dispers boyar maddeler, pigment boyar maddeler ve asidik boyar maddeleri olarak sınıflandırılır.

## **b) Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması**

Boyar maddenin kimyasal yapısına göre değil, onun uygulanan yöntemlere bağlı olarak elyafı boyama yeteneğine göre sınıflandırılmaktadır. Sınıflandırmada bulunan boyar maddeler alt başlıklarda açıklanmıştır (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

### **• Bazik (Katyonik) boyar maddeler**

Organik bazların klorürleri olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak, N yada S elementi içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanmaktadır. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde katyonu, elyafın anyonik grupları ile tuz oluşturmaktadırlar (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

### **• Asidik boyar maddeler**

Genel formülleri  $Bm-SO_3-Na$  (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ( $-SO_3H$ ) veya karboksilik asit grubu ( $-COOH$ ) içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olmasıdır. Asit boyar maddeleri kimyasal yapı açısından anyonik boyar maddeler grubuna girmektedir. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıya boyar maddelerdir. Fakat farklı yöntemlerle boyama yapılmasından dolayı asit boyar maddeler sınıfına girmemektedir. Asit boyar maddelerle elyaf arasında iyonik bağ oluşmakta ve elyafa bağlanabilmektedirler (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).



- **Direkt (Supstantif) boyar maddeler**

Bunlar genellikle sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyar maddeler arasında kesin bir sınır bulunmamaktadır. Boyama yöntemi farklılık gerektirmektedir. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapmaksızın (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz ya da yüne doğrudan doğruya kimyasal olarak bağlanmaktadır. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilmektedirler. Renkli gruplarda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yas özellikleri) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yas özelliklerinin düzeltilebildiği belirtilmektedir (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988)

Direkt boyar maddelerin avantajları;

- 1) Suda çözünürler. Suda çözünmelerini yapılarındaki sülfü grupları, nadiren de karboksil grupları sağlar.
- 2) Herhangi bir özel işlem yapılmadan lif tarafından alınabilirler.
- 3) Elyafa karşı substantiveleri yüksektir.
- 4) Boyanma işlemleri çok basittir.
- 5) Boyama esnasında kuvvetli pH değerleri ya da sert koşullar gerekmediğinden elyaf zarar görmez.
- 6) Direkt boyar maddeler ucuzdur. Esas olarak direkt boyar maddelerin maliyet avantajları daha konsantre olmaları ve daha koyu boyamalar vermeleridir (Başer ve İnancı, 1990)

- **Mordan boyar maddeler**

Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde ve bileşim anlamını taşımaktadır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıfta yer almaktadır. Bunlar, asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içermekte ve bitkisel ya da hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu nedenle hem elyaf

hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyaf ile işleme girmekte ve daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye girmektedir. Böylece boyar maddenin elyaf üzerinde tutunduğu belirtilmektedir. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitleri oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır. Günümüzde yalnız krom tuzlarının yün boyamada kullanımı önem kazanmıştır (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

- **Reaktif boyar maddeler**

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyar maddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanıldığı belirtilmektedir. Gerçek kovalent bağ nedeni ile elyaf üzerine kuvvetle tutunmaktadırlar. Reaktif grup, molekülün renkli kısmına bağlanmaktadır. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de boyar madde molekülünün çözünürlüğünü sağlayan grup içermesidir (Dölen, 1992).

Reaktif boyar maddeler adlarından da anlaşılacağı gibi elyaflarda bulunan fonksiyonel gruplarla kimyasal bağ yaparak bağlanmaktadırlar. Selülozun hidroksil grubu, poliamid liflerinin amid grubu, yünün amino grupları reaktif boyar maddelere kovalent bağlarla bağlanmaktadırlar. Bu nedenle reaktif boyaların yapısında hidroksil ve amino gruplarla bağlanabilen gruplar olmalıdır. Reaktif boyar maddelerin ışık, yas ve ter haslıkları yüksektir (Başer, 1992).

- **Küpe ( İndanthrene) boyar maddeleri**

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme yolu ile suda çözünür hale getirilmekte ve bu halde iken elyafa

bağlanması sağlanmaktadır. Daha sonra elyafa bağlı haldeyken oksidasyonla yeniden suda çözünmez hale getirilmektedirler. İndirgen olarak sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir. Meydana gelen sodyum leyko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyafa bağlanma aktifliği yüksektir. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskı boya yapımında kullanılmaktadırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşmektedir. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik gösterdiği rapor edilmiştir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi sonucunda az veya çok bir renk değişimi meydana gelmektedir (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

- **İnkişaf boyar maddeleri**

Tekstil maddesi üzerinde, çözünmeyen azo boyar maddelerini oluşturmak için kullanılan boyar maddelerdir. Elyafa bağlandıktan sonra, elyaf üzerinde istenilen boyar madde özelliği kazandırılabilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girerler. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-AS boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıfta yer almaktadırlar. Bunlardan, elyaf bağlanma aktifliği yüksek olan bileşikler önce elyafa bağlanma işleminden geçirilmektedirler. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona girmesi sağlanarak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüşmektedirler (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

- **Metal-kompleks boyar maddeler**

Belirli gruplara sahip azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturması sonucu meydana gelen boyar maddelere metal-kompleks boyar maddeler adı verilmektedir. Kompleks oluşumunda azo grubunun rol oynadığı bilinmektedir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom komplekslerin daha çok yün, poliamid; bakır

komplekslerin ise pamuk ve deri boyacılığında kullanıldığı belirtilmektedir (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

- **Dispersiyon boyar maddeler**

1934 yılına kadar selüloz asetat boyar maddeleri olarak bilinen dispers boyar maddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyar madde olarak tanımlanmaktadır (Zollinger, 1991). Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile taşınmaktadır. Boyama olayı, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Dispersiyon boyar maddeleri başlıca poliester elyafın ve ayrıca poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanıldığı belirtilmektedir (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

Dispers boyalar hemen hemen tüm selüloz asetat ve tereftalatın boyanmasında etkilidir. Bu boyalar naylon üzerinde orta dereceli yıkama haslığına sahiptirler, buna rağmen düzgün boyama yapabilmelerinden ötürü tercih edilirler. Dispers boyalar plastik yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılırlar (Venkarataman, 1952).

Dispers boyalar kimyasal yapıları baz alınarak sınıflandırılır. En önemli dispers boyalar; monoazo, diazo, antrakinin, nitrodifenilamin, metin, kinofalon ve aftokinon boyalardır (Özcan, 1978).

- **Pigment boyar maddeleri**

Tekstil elyafının boyanmasında, organik ve anorganik pigmentler de kullanılabilir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaflara bağlanma aktifliği bulunmamaktadır. Pigment boyar maddelerinin kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmadıkları, bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeye bağlanmalarının sağlandığı belirtilmektedir (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

### c) Boyar maddelerin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması

Boyar maddelerin yapısal olarak sınıflandırılmasında, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki grupları da esas kabul edilebilmektedir.

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler şöyledir: azo boyar maddeleri, nitro venitrozo boyar maddeleri, polimetin boyar maddeleri, arilmetin boyar maddeleri, azo boyar maddeleri, karbonil boyar maddeleri ve kükürt boyar maddeleri (Erkurt, 2008).

- **Nitro boyalar**

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

- **Azo boyar maddeler**

Azo boyar maddeleri,  $sp^2$  melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyar maddeler sentezlenmiştir (Ertan, 1995). Tekstil, lak-boya, poliogranifa, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik elyafların boyanmasında ve diğer sanayii alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kurbanoa ve ark. 1998).

- **Nitrozo boyar maddeler**

Yapısında nitrozo grup olan bileşiklerdir. Bu boyar maddelerin o-nitrozofenol ve onitrozonaftollerin türevleri oldukları bilinmektedir (Kurbanoa ve ark. 1998).

- **Arilmetan boyar maddeler**

Bu gruba giren boyar maddelerin, yapısında kinoid grubu olan diaril ve triarilmetanın türevleri oldukları belirtilmektedir. Bu grupta diaminodifenilmetan, di- ve triaminotriarilmetan, di- ve trioksitriarilmetan, ksanten, ksanten türevleri de bulunmaktadır (Kurbanoa ve ark. 1998).

- **Kinakridonlar**

Yapısında akridon grubu olan bileşikler bu grupta bulunmaktadırlar (Kurbanoa ve ark. 1998).

- **Kinonimin boyar maddeler**

Oksazinler, tiazinler ve azinlerdir. Bunlar daha çok indikatör ve genellikle deri boyaması için kullanılmaktadırlar (Kurbanoa ve ark. 1998).

- **Antrakinin boyar maddeler**

Antrakinin boyar maddelerin, karbonil boyar maddelerin temel yapısına sahip antrakinin türevleri oldukları belirtilmiştir. Bu sınıf boyalar, oksijen ve aminoantrakinin sınıflarına ayrılmaktadır. Antrakinin boyar maddeleri birleşik aromatik yapılarından dolayı, parçalanmaya karşı daha dirençlidirler (Kurbanoa ve ark. 1998).

- **Polisiklik küpe boyar maddeler**

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

- **İndigo boyar maddeler**

İndigo boyalar Vat boya grubuna girmektedir. Vat boyalar; indigoid, indigo ve tioindigo boyalar ile antraquinoid boyalar (Caledon Golden Yellow 3G) olarak iki grupta toplanabilir (Kulla, 1981). Tekstil endüstrisinde kullanılan indigo ve diğer boyar maddeler kimyasal koagülasyon ve flokülasyon proseslerinde tek basına kullanıldığı durumlarda düşük arıtma verimleri ile giderilmekte, konvansiyonel aerobik aktif çamur sistemleri ile de inert boyar maddeleri içeren atıksuda renk ve inert KOİ giderimi yeterince yapılamamaktadır (Vigo, 1997).

- **Kükürtlü (Sülfürlü) boyar maddeler**

Suda çözünen kükürtlü boyar maddelerdir. Kükürtlü boyar maddelerin molekül yapılarında, sülfhidrür (-SH), sülfid (-S), disülfid (-S-S), polisülfid (-Sn-), sülfoksid (-SO-) ve diğer gruplar bulunmaktadır (Kurbanova ve ark.1998 ve Seventekin, 1988).

İndirgenmiş formda sülfür boyalar çözülebilir ve elyafa karşı ilgiye sahip olur. Sülfürlü boyalar temel olarak pamuk ve suni ipek boyama için kullanılır. Diğer boyalarla karşılaştırıldığında maliyet açısından daha ucuzdur. Sülfürlü boyaların renk tonu aralığı tuğla kırmızıları, kahverengi, yanık portakal rengi ve siyahları içermektedirler. Sülfürlü boyalar diğer boyalarla karşılaştırıldığında donuk olma eğilimindedirler.

- **Polimetin boyar maddeleri**

Yapısında polimetin (-CH=) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Polimetin boyar maddelerin optik özellikleri, yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişiklikler gösterir. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyar maddelerin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır. Bu sınıf boyalar katyon boyalar olup poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılmaktadırlar.

- **Azometin boyar maddeleri**

Yapısında  $>C=N-$  grubu olan bileşiklerdir.

- **Oksidasyon boyar maddeleri**

En eski sentetik boyalardan biridir. Oksidasyon sırasında tabii halinde tekstil ürününü gayet iyi boyayabilen ara ürünlerdir. Anilin siyahı en şiddetli, en has siyahlardan biri olarak bu gruba bir örnektir. Difenil siyahı da bu gruba dahildir. Okside edilebilen ara ürünlerin büyük bir kısmı kürklerin boyanmasında kullanılır. Oksidasyon boyar maddeleri ile boyamanın esası; boyanacak malzemeyi uygun aromatik bir aminle muamele etmek ve sonra malzemenin üzerinde bu amini oksitleyerek boyar maddeyi oluşturmaktır (Venkarataman, 1952).

### **2.2.3. Boyar maddeler ve boyalar arasındaki farklar**

Boyalarda bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partiküler yapılarını korurlar. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazınarak yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. Ancak boyarmaddeler kristal yapılarını geçici olarak bozarlar ve sulu çözelti halinde uygulanırlar. Uygulandıkları yüzeyde değişime neden olurlar ve uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılmazlar (Özdemir, 2008).

### **2.2.4. Boyar maddelerin çevresel ve toksik etkisi**

Boyaların çoğu, 1 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda bile su içinde görünür. Tekstil proses atıksularında boya miktarı 10-200 mg/L arasında değişiklik göstermektedir (O'Neill ve ark., 1999). Bu yüzden genellikle yüksek derecede renkli ve açık olarak tahliye edilen sularda estetik problemlere neden olmaktadır. Kimyasal ve fotolitik kararlılıkta tasarlanan boyalar, doğal çevrelerde uzun süre dayanıklılık göstermektedir.



Boya maddelerinin akut toksikliği genellikle düşüktür. Benzidin boyaların ve trifenilmetan tip katyonik boyaların harici ticari boyaları genellikle tehlikesiz kimyasallardır. Trifenilmetan boyaların, tatlı su balığına zehirli olduğu bulunmuştur (Meyer, 1981). Katyonik temel boyalar su yosunları için çok kuvvetli toksik boyalardır (Little ve Chillingworth, 1974, Greene ve Baughman, 1996). Benzidin ve bazı türevlerinin memeli hayvanlara kansirojen olduğu bulunmuştur (Cerniglia ve ark., 1982). Azo boyaların büyük çoğunluğunun giderimi sonucunda, benzidin ve benzidin türevleri oluşmaktadır (Chung ve Stevens, 1993).

Amerika Boya Üreticileri Enstitüsü (ADMI) tarafından desteklenen, balık ve memeliler üzerinde yapılan çalışmalarda farklı ticari boyalar düşük toksiklik göstermiştir (Anliker 1977; Little & Chillingworth, 1974). Balık ölüm testlerinde (ZDF), 3000 ticari boya maddesi LC50 testinde 1 mg/L altındaki değerlerde %2 çıktığı görülmüştür. Balıklar için çok kuvvetli toksik boyalar, temel boyalardır (özellikle trifenilmetan yapıları olanlar). Ölüm testi farelerde, 4461 ticari boya maddelerinin testinde LD50 değeri 250 mg/L altında yalnızca %1 çıkmıştır (Clarke ve Anliker, 1980). Bu yüzden, akut boya madde toksitelerinin insan ölüm oranı, muhtemelen yoktur. Yinede, boya maddelerine karşı, insanlarda duyarlı reaksiyonlar meydana gelmiştir. Özellikle bazı yaygın boya maddelerinin alerjik reaksiyonlara (egzama veya temas ile bazı deri rahatsızlığı gibi) neden olduğu görülmüştür (Specht ve Platzek, 1995).

Bazı serbest amino grupları ile bazı azo boyalar hariç artırılmış formdaki azo boyalar, direkt olarak çok az kanserojendir. Ancak, azo boyaların gideriminde azo boyanın zincirlerinin kopması ile aromatik aminlerin oluşmasına sebep olmakta ve çeşitli aromatik aminlerde kansirojen olarak bilinmektedir. Özellikle mesane kanserine yol açmaktadır (Brown ve DeVito, 1993).

Sucul ortamdaki boyaların, mikrobiyal popülasyon ve onların aktivitelerini etkilediği rapor edilmiştir. Azo boyalar hem aktif çamur hem de nehir içindeki mikrobiyal oksidasyon proseslerini engellemektedir. Yüksek azo boya konsantrasyonları mikroorganizmaların büyümesi ve aktivitesi üzerine engelleyici etki yaptığı rapor edilmektedir (Chung ve Stevens, 1993).

### 3. SULARDAN RENK GİDERİM PROSESLERİ

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Günümüzde boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantrasyonlu çamurun bertarafı problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle büyük hacimli atıksulardaki boyar maddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için biyolojik sistemler gibi alternatif yöntemlere gereksinim vardır (Şakar ve ark. 2003).

Atıksulardan boyaların giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik gibi farklı teknikler uygulanabilmektedir (Cooper, 1993, Southern 1995, Vandevivere ve ark., 1998, Hao ve ark., 2000, Robinson ve ark., 2001). Fiziko-Kimyasal teknikler; membran filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, ultrasonik parçalanma, elektroliz, ileri oksidasyon (klorlama, ozonlama, fenton oksidasyonu ve fotokatalitik oksidasyon) ve kimyasal giderimi içermektedir. Biyolojik teknikler; aerobik, anaerobik, kombine anaerobik/aerobik arıtım prosesleri, bakteriyel ve fungal biyosorpsiyonu içermektedir. Çoğu fiziko-kimyasal boya giderim metotlarının pahalı olmaları, kullanım alanlarının sınırlı olması, başka atıksu bileşenleri ile girişim yapmaları veya tekrar arıtılması gereken atıklar oluşturması sebebi ile dezavantajlıdır. Bunlara alternatif olarak, atıksulardan boya giderimi için nispeten ucuz bir yöntem olan biyolojik arıtma yöntemi tercih edilebilir (Van der Zee ve Villaverde, 2005).

Boya giderim tekniklerinden herhangi birinin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğine karar vermek aşağıdaki nedenlere bağlıdır;

- Boya tipi
- Atıksu kompozisyonu
- Gerekli kimyasalın doz ve fiyatı
- Operasyon fiyatı (enerji ve malzeme)
- Olusan atık ürünün kontrol masrafı ve çevresel sonu

Genelde her bir tekniğin limitleri vardır. Tek bir prosesin kullanımı, tamamen renksizleştirmede yeterli olmayabilir. Bu yüzden boya giderim stratejilerinde çoğunlukla farklı tekniklerin birleşimi oluşturulur.

### **3.1. Kimyasal Yöntemler**

Sulu çözeltilerden boyar maddelerin kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok kullanılan bir yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri; kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ile arıtımdır.

#### **3.1.1. Oksidasyon**

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni ise uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir.

#### **3.1.2. Kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma**

Bu yöntemde kimyasal maddeler yardımı ile floklaşma ve çökeltme sağlanır. Kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir. Floklaşma için kullanılan kimyasallardan  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç en çok kullanılanlarıdır (Kocaer ve diğ., 2002). Kimyasal çöktürmede koagülantların kullanılması çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşmasına neden olur ve bu da bir dezavantajdır.

#### **3.1.3. Elektrokimyasal yöntem**

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif

türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotda yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar. Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu çok düşüktür. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar. renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit olarak sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksitasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum..) kaplanmış titanyum elektrotların kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyarmaddesi içeren atıksuların arıtılmasında titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir arıtım sonucu KOİ, BOİ ve renkte azalmanın % 80'i aştığı belirlenmiştir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı; tehlikeli olan bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olması yüksek akım hızlarının renk giderimine doğrudan azalmaya neden olması da diğer bir dezavantajdır.

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur (Kocaer ve ark. 2002). Elektrokimyasal yöntem ile kimyasal madde kullanımı ve çamur oluşumu söz konusu değildir fakat tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı vardır. Bu yöntemin bir diğer avantajı ise oldukça etkili ve ekonomik olmasıdır.

#### **3.1.4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) tuzları (Fenton prosesi)**

Fenton prosesi (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici yada toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton sistemi ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton prosesiyle yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek

olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir. Atıksuların fenton prosesi ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton prosesi ile arıtma bu açıdan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problem olmuştur.

### 3.1.5. Ozonlama

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi % 50 ile sınırlı kalmıştır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılması tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir.

Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle artırıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını % 27 ila % 87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjüğe çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyetidir.

### **3.2. Fiziksel Yöntemler**

Fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran sistemlerinden oluşur.

#### **3.2.1. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, çözüldüden istenilen maddeleri uzaklaştırmak amacıyla uzaklaştırma bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren maddelerin kullanılması işlemidir (Eren, 2002).

Adsorpsiyon teknikleri; konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi boya/sorbent etkileşimi, adsorbantın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Bu yöntem; renk giderim özellikle katyonik, mordan ve asit boyalar

için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken, dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir.

Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz, elde edilebilir oluşu boyar madde giderimi için kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır.

### **3.2.2. İyon Değişimi**

İyon değişimi ile anyon ve kation boyalar giderilebilir. Bu yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünür boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson ve diğ., 2001).

### **3.2.3. Membran Filtrasyonu**

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters ozmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel, yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde

içeren tekstil çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantrite atığın bertaraf problemlerine neden olması ilk yatırım maliyetinin yüksek olması membranın tıkanma olasılığı, yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir.

### **3.3. Biyolojik Yöntemler**

Biyolojik arıtma sistemleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında ideal çözüm olarak kabul edilmektedir çünkü bu yöntemlerde kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerine göre daha az çamur üretilir, maliyeti daha düşüktür ve alıcı ortamlar için zararlı yan ürünler oluşturmazlar (Kocaer ve diğ., 2002). Biyolojik arıtım yöntemleri aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon olarak sınıflandırılabilir.

#### **3.3.1. Aerobik yöntem**

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki bir çok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar, bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve giderimi sağlayabilmektedir. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin biyodegradasyonu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Azo, diazo ve reaktif boya madde içeren bir tekstil atıksuyun renginin mikrobiyal



proseslerde giderilmesinin araştırıldığı bir çalışma aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk gideriminin olmadığı belirlenmiştir. (Kocaer ve diğ., 2002).

### **3.3.2. Anaerobik yöntem**

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu gibi fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır. asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojik bakteriler asetatı ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanabilmektedir. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal olarak Parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer faktör ise molekül ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olması. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal olan proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir. Bu nedenle aerobik procesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Robinson ve ark. 2001).

### **3.3.3. Biyosorpsiyon**

Biyosorpsiyon yöntemi genellikle ağır metallerin gideriminde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmalar boyarmadde giderimi için adsorbant olarak kullanılmaktadırlar. Biyosorpsiyon yöntemi ekonomik ve güvenilir bir yöntemdir. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson ve ark. 2001).

### 3.4. Ultrasonik Yöntem

Son yıllarda genel bir çalışma konusu olan ultrases; bir ortamda moleküllerin hareketleri arasında meydana getirdikleri titreşimli hareketler sonucu yayılır. Bu hareket durgun suya taş atıldığında oluşan dalgacıklara benzetilebilir. Sesin perdesi veya notası dalga serilerinin frekanslarına bağlı olarak üretilir. Fizikte ses dalgaları ayırımı şiddetini gösteren düşey çizgi serileri halinde veya şiddeti, genişlikle gösteren sinüs dalgaları ile gösterilirler. Ses titreşimlerinin fiziksel etkileri, yüksek sesle müzik çalan bir hoparlörün önünde ayakta dururken kolayca hissedilebilir. Bas notalar vücutta yüksek notalardan daha kolay hissedilebilirler. Buda sese sebep olan basınç pulsunun frekansına bağlıdır. 16 Hz civarındaki düşük frekanslı ses duyulabilir. Yüksek frekanslarda kulağa cevap vermek gittikçe daha zor hale gelir ve sonunda insanın duyma eşiğine ulaşılır. Normal olarak bu değer 16-18 kHz civarındadır. Bu sınırın dışındaki ses işitmez ve *ultrases* diye adlandırılır.

Çok sayıdaki kimyasal ve endüstriyel proseslerde, ultrases enerjisi büyük bir uygulama alanına sahip olduğu uzun yıllardır bilinmektedir. Bu uygulama alanları; temizleme, sterilizasyon, flotasyon, kurutma, gazlaştırma, köpüksüzleştirme, lehimleme, plastik kaynakçılık, matkapla delme, filtrasyon, homojenlendirme, çözündürme, biyolojik hücre bölünmesi, ekstraksiyon, kristalizasyon ve kimyasal reaksiyon uyarıcılarını kapsar.

Ultrasesin genel sınıflandırılması, 18 kHz ve 100 mHz arasında iki ayrı alana bölünerek yapılmıştır. Bu sınıflandırma, 20 ile 100 kHz arasında güç olarak, 1 ile 10 MHz arasında ise yüksek frekans olarak isimlendirilmiş ve tıbbi teşhislerde kullanılması şeklinde belirlenmiştir. Aslında bu bölme düşük frekanslı sistemlerde iletilen yüksek ses enerjisinden dolayı meydana gelir. Bu kavitasyona sebep olur ve sonokimyasal etkilerin orjiniidir. Bir ısıklıkta 20 kHz frekans meydana geldiğinde insanlar bunu duymaz ve kendilerine fiziksel bir zarar meydana gelmez. Buna rağmen, bu doğru frekans alanında kimyasal aktiviteyi etkiler (Şayan 2002).

Ultrases enerjisinin kimyada kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

- a) Hızdaki değişim ve sesin azalması şöyle kullanılır.
  - Bir reaksiyonun ilerlemesini gözlemek için,
  - Sabit bileşimin tayininde kalite kontrol için,
  - Uygun enerji değişimlerinde fikir edinmek için,
- b) Puls , eko tekniği;
  - Kaplardaki maddenin hacmini ölçmek için,
  - Homojen olmayan ayıraç arayüzeyinin uzaklığını tayin etmek için,
- c) Biyomoleküller durumların sınıflandırılmasında değişik frekanslardaki seslerin absorpsiyon değişimleri kullanılır.

Ultrasonik prosesin anlamı; sıvıların, özellikle de suyun, yüksek frekansta çok iyi bir karıştırma yapmak ve kuvvetli kimyasal reaksiyonlar üretmek ve fiziksel işlemleri gerçekleştirmek için çok şiddetli bir sesle tahrip edilmesidir. Kativasyon diye adlandırılan proses soğuk kaynamanın kısaltılmışıdır ve sıvı içindeki milyarlarca mikroskobik kabarcığın çökmesinin bir sonucu olarak oluşur. Kativasyon veya soğuk kaynama olayı katı, sıvı ve gaz terimlerinin anlamlarının tam anlamıyla bilinmesiyle kolaylıkla anlaşılabilir.

Mesela; bir havuza küçük bir taş atıldığında oluşan küçük dalgalar gibi çöken kabarcıklardan dışarıya doğru meydana gelen ani dalgalanmalar şeklinde bu olay molekülleri geri sıçratır. Tıpkı dıştan motorlu olan motor pervanelerinin kenarlarının aşınması gibi ani dalgalanma da metali aşındırabilir. Kavıtasyon olayı; pervanelerin aşınma sebeplerinin araştırılması ile keşfedilen bir olaydır. Ani dalgalanmalar birbirleriyle karşılaştıklarında, daha fazla buhar kabarcıklarının meydana gelmesi ve daha fazla kavıtasyonun oluşmasına sebep olabilir. Yani kavıtasyon olayı negatif basınç uygulandığında mikrokabarcıklarının ürünüdür. Mason (1991) tarafından bildirildiğine göre, bu olay ilk olarak Sir John Thornycroft ve Sidney Barby tarafından yüzyılın sonunda belirlendi. Bazı ses dalgalarına benzer olarak ultrasesde dalgalar yolu ile iletilirler. Sırası ile önce baskı ve ortamdaki molekül yapılarının geçtiği yöne doğru gerilmesiyle olur. Böylece sıvıdaki moleküller arasındaki ortalama uzaklık, moleküllerin normal

durumlarından salınmasıyla çeşitlilik gösterecektir. Sıvıya yeterli büyüklükte negatif basınç uygulandığında moleküller arasındaki uzaklık sıvıyı kaldırmak için gerekli kritik moleküller uzaklığı aşar, sıvı bozulur ve boşluklar oluşur. Teorik hesaplamalar aşırı yüksek enerjisinin suda kavitasyon oluşumu gerektirdiğini göstermektedir. Saf su için kritik uzaklık 10-8 cm varsayıldığında 10000 atm civarında negatif basınç gerektiği halde, hesaplama biraz değiştirilip kabarcıklar buharla doldurulduğunda kavitasyon için 1000 atm civarında negatif bir basınç gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Pratikte kavitasyon sıvıda gerilme gücünü düşüren zayıf noktaların varlığı nedeniyle uygulanan oldukça düşük akustik basınçlarda meydana gelir. Basınç başarılı bir şekilde uygulandığında dönmeyle birlikte mikrokabarcıkların etrafında büyük miktarda enerji salınımı ile kaviteler şiddetlice çökebilirler. Sonokimya alanında birçok yayınlanmış literatür olmasına rağmen kimyasal reaksiyon verimi üzerine olan etkisi diğerlerine göre daha az ele alınmıştır. Dış parametrelerin kavitasyon üzerindeki büyük etkisi ve sonokimyasal reaksiyonların olması için kavitasyonun gerekli olması, kavitasyonu etkileyen faktörlerin anlaşılması için önemlidir.

Kavitasyona etki eden parametreler şunlardır:

- a) Frekans: Yayınımın frekansı arttığında gerilme fazı kısalması ile; - Sistemdeki kavitasyon miktarının eşitliğini sürdürmesi için yayınımın gücünün artması gerekir. Yine aynı etkinin devam etmesi için yüksek güç ve frekans gerekir. Ultrasonik frekans MHz alanına yükseltilirse sıvıdaki kavitasyon ürünü azalır.
- b) Çözücü Viskozitesi: Sıvıdaki boşlukların biçimleri ve buhar dolu mikro kabarcıklar sıvıya etki eden gerçek korozif kuvvetleri yine gerilme alanında negatif basınç gerektirirler. Kuvvetler büyük olunca viskoz sıvılarda kavitasyon oluşumu çok zordur.
- c) Çözücü Yüzey Gerilimi: Kullanılan düşük yüzey gerilimli çözücüler kavitasyon eşiğinde azalmaya sebep olurlar.
- d) Çözücü buhar basıncı: Düşük buhar basınçlı bir çözücüde kavitasyona sebep olmak çok zordur. Bunun için daha uçucu çözücülerdeki kavitasyonu kolaylaştırmak gerekir.

e) Sıcaklık: Atmosfer sıcaklığının artırılmasıyla buhar basıncı artar ve bundan dolayı kolay kavitasyon, fakat daha düşük şiddetli çökme sağlanır. Diğer bir faktör ise yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşırken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bunlar ses iletimine bir engel gibi davranır ve sıvı ortamına giren ultrasonik enerjinin etkisini söndürür.

f) Dış Basınç: Dış basıncı artırmak, kavitasyon oluşumu için daha fazla ultrasonik enerjiye ihtiyaç vardır. Yani dış basıncı artırmak kavitasyonel yığının yoğunluğunu artırır ve sonuç olarak sonokimyasal etki artar.

g) Yoğunluk: Sonikasyonun yoğunluğu direk olarak ultrasonik kaynağın titreşiminin genişliğine bağlıdır. Genelde, yoğunluktaki artış sonokimyasal etkilerdeki artışı sağlar, fakat sistemdeki ultrasonik enerji girdisi belirsiz olarak üç sebepten dolayı artmaz. Bunlar;

- Sonikatörde kullanılan transducer, sonunda buradaki boyutsal değişmelerin artışıyla bozulacak ve maddeyi kıracaktır.

- Yüksek titreşimsel genişlikte ultrases kaynağının tam devir boyunca sıvı ile teması sürdürülmez ve bu durum kaynaktan ortama güç transferinin veriminde büyük bir düşüşe sebep verir.

- Büyük miktarda ultrasonik güç sistemine girdiğinde çözeltide çok sayıda kavitasyon kabarcıkları meydana gelir. Bunların çoğu birleşerek büyürler ve daha kararlı kabarcıklar oluştururlar. Buda sıvı içerisindeki ses enerjisinin yolunu nemlendirerek sonokimyasal etkiler vermek üzere çöken bir çok küçük kabarcıklar çıkar.

h) Sesin Azalması: Ortam içerisinde çeşitli sebeplerden dolayı sesin yoğunluğu azaltılır. Azalmanın boyutu frekansla ters orantılıdır. Bu saf su içerisinde ses azalması örneğiyle gösterilebilir. 118 kHz deki ses suyu 1 km geçtikten sonra yoğunluğu yarısına azalır. 20kHz ses için aynı yoğunluk azalmasını sağlamak için daha fazla uzaklığa ihtiyaç vardır.

### 3.4.1. Ultrasonik dalga çeşitleri

Ultrasonik dalgalar, güç jeneratörleri yardımıyla üretilen yüksek frekansın transduserler yardımıyla mekanik basınç dalgalarına dönüştürülmesi ile elde

edilirler. Ultrasonik dalgaların ortamda yayılması sıkışıp seyrelmeler şeklinde gerçekleşir.

Ultrason dalgaları, yayınım doğrultularına ve titreşimlerine göre enine dalga, yüzey dalgası ve boyuna dalga olarak üç başlık altında toplanır.

### **i. Boyuna Dalgalar**

Boyuna dalgalara basınç dalgası da denir. Yayınım ve titreşim doğrultuları aynı olan dalgalardır. Katı, sıvı ve gaz ortamında yayınabilir. Günlük hayattan bildiğimiz ses dalgası boyuna dalgadır. Yayınma hızı diğer ultrasonik dalgalara kıyasla daha yüksektir.

### **ii. Enine Dalgalar**

Bu dalgalara Kayma dalgası da denir. Yayınım ve titreşim doğrultuları birbirine dik olan dalgalardır ve sadece katı ortamlarda yayınabilirler. Boyuna dalganın yayınım hızı enine dalgaların yaklaşık iki katı kadardır.

### **iii. Yüzey Dalgaları**

Yüzey dalgalarında titreşim hareketi yayınım doğrultusuna dik bir elipstir şeklinde oluşur. Genliğin değişimi ile elips de şekil değiştirerek küçülür, büyür veya sıfır olur. Hızı enine dalgalara göre biraz daha küçüktür.

### **3.4.2. Ultrases dalgalarının elde edilmesi**

Elektrik enerjisinin ultrases enerjisine dönüştüğü veya bunun tersinin yapıldığı yere ultrases probu denir. Prob, ultrases enerjisinin vericisi ve alıcısı görevini görür. Ultrasonik sistemdeki enerji dönüşümü sistemini özetlemek istersek; ilk olarak elektrik enerjisi voltaj ve akım halinde dönüştürücüye uygulanır ve dönüştürücü bu enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürülür, daha sonra dönüştürücü tarafından yayılan ses dalgaları bir akustik enerji oluşturur ve son

olarak kavitasyon baloncukları tarafından oluşturulan kavitasyon enerjisi ortama yayılır (Duran ve diğ., 2006).

- **Ultrasen Probu**

Ultrasen probu, elektrik enerjisinin ultrasen enerjiye dönüştüğü veya ultrasen enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümünün yapıldığı yerdir. Ultrasonik sistemdeki enerji dönüşümü işlemlerini özetleyecek olursak; ilk olarak elektrik enerjisi voltaj ve akım halinde transducer'e uygulanır, uygulanan bu enerji transducer'de mekanik enerjiye dönüştürülür, daha sonra transducer tarafından yayılan ses dalgaları bir akustik enerji oluşmasına sebep olurlar ve son olarak da sıcaklık ve basınç ile oluşan kavitasyon baloncukları tarafından oluşturulan kavitasyon enerjisi ortama yayılır.

- **Piezoelektrik Olay**

Piezoelektrik olay, piezoelektrik özelliğe sahip malzemeler tarafından, elektrik enerjisinin mekanik enerjiye, mekanik enerjinin de elektrik enerjisine dönüştürmesi işlemidir.

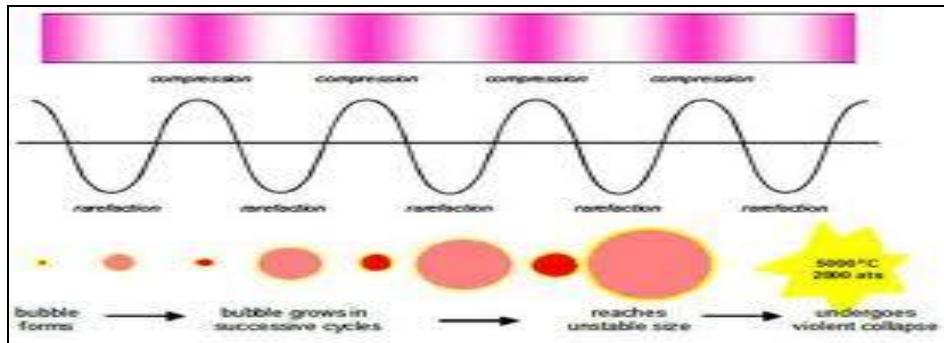
- **Piezoelektrik Dönüştürücü**

Probu duyarlı elemanı piezoelektrik dönüştürücüdür. Piezoelektrik dönüştürücü, elektrik enerjisini ultrasonik enerjiye veya ultrasonik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elemana verilen isimdir. Prob içerisinde bir veya iki adet dönüştürücü bulunmaktadır. Prob içerisinde bir adet dönüştürücü varsa bu hem alıcı hem de verici olarak kullanılır. Eğer iki adet dönüştürücü varsa, dönüştürücülerden biri verici, diğeri alıcı olarak kullanılır ve ultrasonik cihazın çıkışına takılmış olan verici, girişine takılmış olan alıcı rolü yapar. Uçlar değiştirilirse rollerde değişir.

- **Ultrases Kavıtasyonu**

Kavıtasyon bir sıvının, suyun içinde boşlukların oluşması ve bunu takiben patlamaların gözlemlenmesidir. Düşük basınçlı dalga oluşumu sırasında, ultrasonik dalgalar küçük vakum baloncuklar meydana getirirler, oluşan bu baloncuklar daha fazla enerji absorblayamayacak hacme ulaştıklarında, yüksek basınçlı dalga oluşumu söz konusu olur ve oluşan baloncuklar yüksek frekansta içe doğru patlarlar. Bu olaya kavıtasyon adı verilir (Duran ve ark. 2006). Kavıtasyonun, kaynama olayı ile karıştırılmaması gerekir çünkü kaynama olayında buharlaşma sabit basınçta sıcaklık artışı ile meydana gelirken, kavıtasyon olayındaki buharlaşma sabit sıcaklıkta basınç düşüşü ile meydana gelir. Buharlaşmanın meydana gelebilmesi için bir miktar ısı gerekir, ancak kavıtasyonlu akışta gerekli ısı miktarı buharlaşmaya kıyasla oldukça küçüktür.

Kavıtasyon işlemi sonrasında çok yüksek basınç ve enerji açığa çıkar. Kavıtasyon olayının oluşum basamakları şu şekilde özetlenebilir; ultrases dalgalarının seyrelme fazında bir boşluk oluşur ve oluşan bu boşluk doymuş su buharı ile doldurulur. Sıkıştırma fazında buhar yoğunlaşır ve çeperlerin üst yüzey geriliminin ve artan basıncın etkisi ile boşluk bozunur. Sıkışma son bulduğunda etrafı çevrili olan ve ortamda hızla buharlaşan sıvı içinde, saniyelik şok dalgaları meydana gelir. Kavıtasyon sonucu ortaya çıkan yüksek enerji kabarcıkların bulunduğu bölgenin ısınmasına ve kimyasal reaksiyonların oluşumuna neden olur. Ultrasonikte temel olay da oluşan bu enerjinin ve ısının kullanımı üzerinedir. Ultrason endüstride en çok temizlik işlemlerinde kullanılır ve bunun için ultrasonik kavıtasyondan yararlanır.



Şekil 4.1. Ultrasonik kavıtasyon balonlarının oluşumu



## - Kavitasyon Çekirdekleri

Her sıvı içinde çözünmüş çeşitli materyaller vardır ve bunlara sıvılar içinde çözünmüş gazlarda dahildir. Sıvı içerisinde bozunan çözünmüş gazlar yerel sağlamlığı azaltan kavitasyon çekirdekleridir. Kavitasyon üzerinde sıvı içindeki çözünmüş gaz içeriğinin yanı sıra, sıvı yüzey geriliminin de etkisi vardır. Sıvı içinde bulunan bir katı cismin sıvı ile temas ettiği yerler kararsız yerlerdir. Frekansı kHz mertebesinde (20 kHz -25 kHz ) olan ultrases dalgaları böyle bir ortama gönderildiğinde, sınır yüzeylerde ultrases dalgalarının seyrelme fazında hava kabarcıkları oluşur ve bu kabarcıklar takip eden sıkışma fazında patlar. Sıvı katı ara yüzeyinde oluşan küçük yabancı tanecikler (yağ, toz, kir) yalnız mekanik kuvvetlerle temizlenir. Bu nedenle bu olaya mikro fırçalama denilir.

Kavitasyon olayı, aynı şekilde etkili bir temizlemenin yapılabildiği ince yırtık, çok küçük gözenek, kapiler ve benzer yerlerde meydana gelmektedir. (Duran ve ark. 2006). Kavitasyona etki eden parametreler şunlardır:

- a)Frekans
- b)Çözücü Viskozitesi
- c)Çözücü Yüzey Gerilimi
- ç)Çözücü buhar basıncı
- d)Sıcaklık
- e)Dış Basınç
- f)Yoğunluk
- g)Sesin Azalması
- h)Ortam İyonları

### 3.4.3.Ultrases prosesi mekanizması

Ultrases proseslerinde uygun basınç ve sıcaklıkta su ortamına verilen ses dalgaları, suyun fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler meydana getirir. Sıvı içerisinde meydana gelen bu değişiklikler H, OH, OH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi radikallerin oluşmasına neden olur ve bu radikaller de zararlı bileşiklerin kararlı son ürünlere dönüşmesini sağlarlar.

Ultrases dalgaları atıksuya verilmesiyle ortamda genleşme ve sıkışma dalgaları gözlemlenir. Homojen bir sıvı içerisinde sıvının buhar basıncının, sıvı moleküllerinin basıncından fazla olması nedeniyle sucul kavitasyon oluşmaktadır. Mekanik titreşimin etkisi ile sucul ortama verilen ses dalgaları, çözeltide basınçlı ve basınçsız çevrimin oluşmasını sağlamaktadır. Basınçsız çevrim sırasında, çözeltideki küçük kabarcıklar zayıf noktalar sayesinde hava ile dolarlar ve yüzeyde hava kabarcıkları oluşumu şeklinde ortaya çıkarlar. Bu kabarcıklar basınçlı ve basınçsız çevrim sırasında önce iyice küçülür, daha sonra da büyürler. Bir süre sonra kabarcıklar, ultrases dalga boylarının sıklığına bağlı olarak, kabarcıkların yüzeyinde oluşan çözeltideki basınca dayanamazlar, bu da kabarcık boyutlarının kritik genişliğe ulaşmasına neden olur ve bunun sonucunda bir ışık patlaması oluşur. Bu patlama prosesi akustik kavitasyon olarak adlandırılmaktadır. Kavitasyon sırasında, hızlı karıştırma ile, organik maddenin bulunduğu sucul ortamda ısı enerjisi ve transferi gerçekleşmektedir. Akustik kavitasyon; dayanıklı kavitasyon ve geçici kavitasyon olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

Geçici kavitasyon da içi boş olan alçak basınca sahip, kısa ömürlü kabarcıklar oluşur. Oluşan bu kabarcıklar boyutlarının akustik çevrimin etkisi ile büyümesi sonucu şiddetli bir çarpma ile içe doğru çökerek kaybolurlar. Dayanıklı kavitasyonda ise birçok kez sanlım yapan kabarcıkların oluşumu gözlemlenir.

### 3.4.4. Ultrasoundun kullanım alanları

Ultrasound cihazlarının kullanımı kolay, pratiktir ve ultrason dalgalarının kanserojen etkisi yoktur. Kullanım alanları şöyledir:

1. Maden Bilimi ve Makine Teknolojisi
  - Erimiş metalleri saf hale getirme
  - Ultrasonik şekillendirme, yüzey temizleme
  - Ultrasonik kaynak
  - Kesme
  - Gözenekli materyallerin sıvılarla emdirilmesi
2. Kimyasal ve Biyo-Kimyasal Teknolojilerde
  - Ekstraksiyon, sorpsiyon, filtrasyon ve kurutma
  - Emülsiyon-süspansiyon hale getirme, karıştırma, dispersiyon yapma, homojenizasyon
  - Parçalama, çözme, flotasyon ve koagülasyon
  - Gaz giderme, buharlaştırma
  - Yüzey temizleme
  - Polimerizasyon ve depolimerizasyon
  - İlaçların hazırlanması
  - Biyo-materyallerin sentezi
3. Çevre Teknolojisinde
  - Su işletmeleri
  - Kontamine katı materyallerin saflaştırılması
  - Sigaradaki dumanın koagülasyonu
4. Yağ ve Gaz Endüstrisinde
  - Petrol ve gazın üretiminde, işlenmesinde, taşınmasında ultrason kullanımı
5. Gıda Endüstrisinde
  - Meyve sularının ekstraksiyonu
  - Süt tozlarının hazırlanması

6. Enerji Sanayinde

- Akustik brülör
- Isı değiştiricilerin duvarlarındaki tortuların uzaklaştırılması

7. Tıp Sektöründe

#### 4. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Literatür taraması yapılarak konuyla ilgili önceden yapılmış çalışmalar incelenmiştir.

İlk olarak ses ötesi dalgaların kimyasal ve biyolojik etkiler Loomis tarafından 1927 yılında belirlenmiştir (Vajnhandl *et al.* 2005, Thompson *et al.* 1999), ve ses ötesi dalgalar biyolojik, kimyasal ve elektrokimyasal sistemlerde tepkimeyi başlatmakta, yüzey alanını genişletmesi nedeniyle kütle aktarımını ve katalizör aktivitesini artırmak üzere yoğun şekilde kullanılmaktadır. (Adewuyi 2001, Thompson ve ark. 1999).

Son zamanlarda yapılan araştırmaların çoğu, tekstil boyalarından kaynaklanan çevresel problemler ve bunların çözüm yolları üzerinde yoğunlaşmaktadır. Böylece, ses ötesi dalgaların bozundurma tepkimelerinde kullanımı giderek artmaktadır. Bu konuda, İnce ve arkadaşları azo boyar maddelerden olan Asit Orange 7 ve Reactive Orange 16'ya 300 kHz frekansta levha tipi piezoelektrik dönüştürücü yardımıyla sisteme sürekli ses ötesi dalga verilerek bozundurulması incelemiştir. Ses ötesi dalgalar yardımıyla Asit Orange 7 ve Reactive Orange 16'nın sırasıyla % 94'ü ve % 65'ini bozundurulabilirliğini göstermiştir (İnce ve ark. 2004).

Başka bir çalışmada ise, Reactive Black 5'in ozon yardımıyla bozundurulmasına ses ötesi dalgaların etkisi araştırılmıştır. 520 kHz 'de sisteme 3 saat boyunca ses ötesi dalga verildiğinde 20 µM başlangıç derişimindeki Reactive Black 5'in % 96'sının rengi giderilmiştir. Ayrıca yapıda bulunan halkaların ise % 68'nin bozunduğu saptanmıştır (İnce ve ark. 2001).

Vončina ve arkadaşları vinilsülfon boyalarının ses ötesi dalga yardımıyla renk giderilmesi üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada boya olarak Reactive Yellow 15, Reactive Red 22, Reactive Blue 28, Remazol Dark Black N %150, Reactive Blue 220, Reactive Black 5 kullanılmıştır. Ses ötesi dalga kaynağı olarak 20 kHz frekansta ve 80 W/cm<sup>2</sup> şiddetindeki 1 cm<sup>2</sup> kesit alanına sahip titanyum çubuk (prob) kullanılmıştır. 10 mg/L başlangıç derişimindeki boyalara 7 saat boyunca sürekli olarak ses ötesi dalga uygulanmıştır (Vončina ve ark. 2003).

2006 yılında Atatürk üniversitesinde yapılan bir çalışmada ise Reactive Blue 19 kullanılarak ultrasound, aktif karbon ve ultrasound-aktif karbon kombine etkisi incelenmiştir. Ultrasound gücü, sıcaklık, zaman, aktif karbon konsantrasyonu, boya konsantrasyonu ve başlangıç pH sı gibi bağımsız değişkenlerin kombine etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda ultrasound ile %36, aktif karbon ile %91, ultrasound-aktif karbonun birlikte kullanılması ile %99,9 giderim gerçekleştirilmiştir. (Şayan, 2006).

Zhang ise Acid green 20 (AG 20) kullanarak hidrojen peroksit ile ultrasonik yöntem uygulamıştır. Çalışmasında ultrasonik güç yoğunluğu, boya derişimi ve giderim verimini araştırmış ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ile başlangıç pH değerinin giderim üzerindeki etkisini inceleyerek Varyans Analizi (ANOVA) yapmıştır. Çalışmasında optimum koşulların ultrasonik enerji yoğunluğu 1,08 W / ml, başlangıç pH'ı 4.85 ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 1.94 mM olduğunu tespit etmiş optimum koşullarda %96,3 giderim verimi elde etmiştir. (Zhang, 2009)

Ankara üniversitesinde, tekstil atıksularından azo boyar maddelerin gideriminde ultrasonik - mikrobiyal yöntemin araştırıldığı bir çalışmada ise 20 kHz' de Reactive Kırmızı 2, Reactive Blue 4 ve Basic Yellow ile çalışılmıştır. Araştırma sonucunda en yüksek verim (%93) 50 mg/L başlangıç derişimindeki Reactive Kırmızı boya ve 6 g/L hücre konsantrasyonunda bulunmuştur (Onal ve ark. 2010).

Reactive Yellow 84, Reactive Red 120-239, Reactive Blue 160, Reactive Yellow 15 boyalar ile titanyum problu ultrasonik sistem ve ozon gazı kullanılarak yapılan çalışmada 10 dk sürenin renk açmada yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. ( Sancar ve Balcı, 2012)

Enes Şayan ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise sulu çözeltilerde Reaktif Mavi 19 (RB 19) boyasının renk giderimi ultrason, aktif karbon ve ultrason/aktif karbon kombini kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kombin ultrason gücü, sıcaklık, zaman, aktif karbon konsantrasyonu, boya konsantrasyonu ve pH gibi bağımsız değişkenleri etkilemektedir. RB 19 boyasının renk giderimi MATLAB bilgisayar yazılımı ile modellenmiştir. Ultrason, aktif karbon ve

ultrason/aktif karbon kombini ile renk giderimi için optimum durum belirlenmiştir. Verimler sırasıyla %36, %91 ve %99,9 şeklindedir. Ultrasonik ışınlama uygulaması, sulu çözeltilerden adsorpsiyonla RB 19 giderimi için en uygun yöntem olarak seçilmiştir. Deneysel sonuçlar, ultrason/aktif karbon kombinasyonu ile gerçekleştirilen renk gideriminde ultrason gücünün yararlı etkileri olduğunu ve renk gideriminde bu yöntemin diğer yöntemlere göre (yalnızca ultrason veya yalnızca aktif karbon) daha etkili olduğunu göstermiştir.

Yusuf Yavuz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise Bazik Kırmızı 29 (BR29) tekstil boyasının,  $\text{Co}^{2+}$  - $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığında ultrasonik degradasyonu araştırılmıştır. Ultrasonik güç varlığının, kobalt (II) asetat ( $\text{Co(II)Act}$ ) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarının, sıcaklık ve pH'ın BR 29 degradasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu olarak 20 mg/L RB 29 seçilmiştir. Sonikasyon deneylerinde 40 kHz frekansında çalışan bir ultrasonik banyo kullanılmıştır. En iyi deney koşullarında şu şekilde sağlanmıştır: 1000mg/L kobalt (II) asetat, 1000 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 40<sup>0</sup>C ve 6.70 pH. Sonuçlar  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin yalnız başına çok da etkili olmadığını göstermiştir. Ek olarak sadece ultrason ve kombine ultrason- $\text{H}_2\text{O}_2$  deneylerinin ise aynı eğilimler gösterdiği, sonolisis ve  $\text{Co}^{2+}$  - $\text{H}_2\text{O}_2$  kombinasyonlu sistemlerin ise daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttırıldığında BR29 gideriminde de artış olmuştur. Sonuçlara göre; hız sabitinin (k) 0.1211 dakika olduğu  $\text{Co}^{2+}$  - $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığındaki sonikasyonda, 30 dakika sonunda giderim veriminde %100'e ulaşılmıştır.

## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmalarda 28 kHz, 45 kHz, 100 kHz frekanslarında ve bu üç frekansın ardışık uygulandığı sistemde (multimod) çalışan bir ultrasonik reaktör kullanılmıştır. Çalışılan ultrasonik reaktörde iki adet dönüştürücü (transducer) bulunmaktadır. Çalışmada 40mg/L derişiminde Basic Red 29 (BR 29) boyar maddesi kullanılmıştır. Öncelikle ultrasonik frekansın etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan derişimde ki BR29 boyar maddesi kullanılarak 28 kHz, 45kHz, 100 kHz frekanslarında ve üç frekansın ardışık uygulandığı sistemde 30 dakika boyunca 10'ar dakikada bir örnekler alınarak çalışılmıştır. Alınan örneklerin UV spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak ne kadar renk giderimi yapıldığı araştırılmıştır. Ultrasonik reaktörde çalışmalar 100 ml çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci adımında suda bulunabilecek bazı iyonların etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda boyar madde, 250 ve 1000 mg/L  $SO_4^{-2}$ , 100 ve 500 mg/L  $HCO_3^-$  ile 50 ve 500 mg/L  $NO_3^{-2}$  içerecek şekilde hazırlanmış ve ultrasonik reaktörde 30 dakika boyunca çalışılmıştır.

Ultrasonik sisteme azot gazının etkisinin incelenmesi çalışmalarında farklı akış hızlarında azot gazı kullanılmıştır.

Fentonun etkisinin araştırıldığı deneylerde ise 0,5, 1, 3, 4, 5, 6, 10, 20 mg/L Fe ve aynı oranlarda  $H_2O_2$  hazırlanarak ultrasonik reaktörde çalışılmıştır.

Suda bulunması muhtemel iyonlardan sülfat ( $SO_4^{-2}$ ), bikarbonat ( $HCO_3^-$ ) ve nitrat ( $NO_3^{-2}$ ) iyonlarının ortak etkisi ve optimum giderimin gözlemlendiği fenton prosesi ile birlikte çalışıldığı analizler yapılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan ultrasonik reaktör Şekil 5.1.'de görülmektedir.





Şekil 5.1. Ultrasonik reaktör

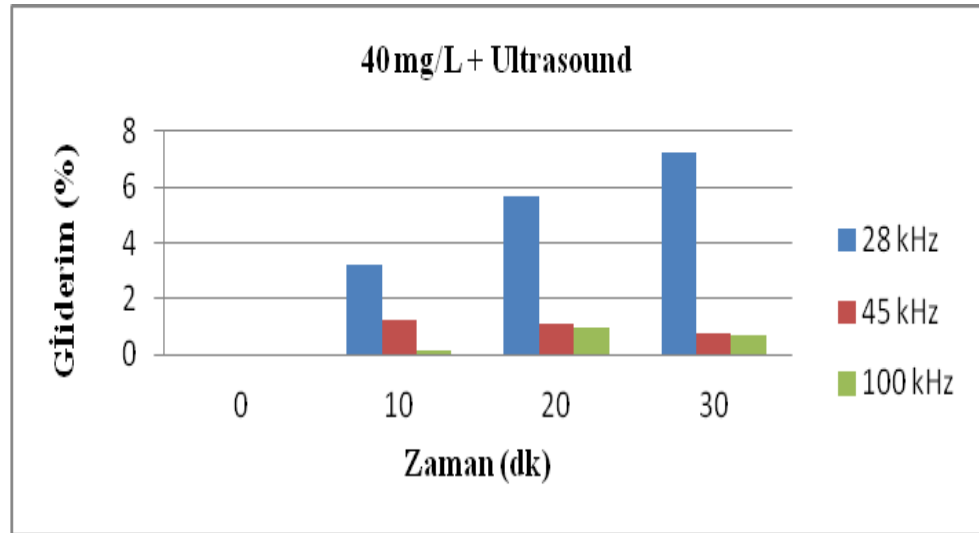
## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

### 6.1. Ultrasonik Frekansın Etkisinin İncelenmesi

40 mg/L derişimli Basic Red 29 boyar madde ile 28, 45 ve 100 kHz'de ultrasonik reaktörde gerçekleştirilen çalışmalar Şekil 6.1'de verilmiştir.

Zaman	Renk Giderimi (%)		
	28 kHz	45 kHz	100 kHz
10.dakika	3,36	1,23	0,15
20. dakika	5,70	1,09	1,08
30. dakika	7,25	0,78	1,08

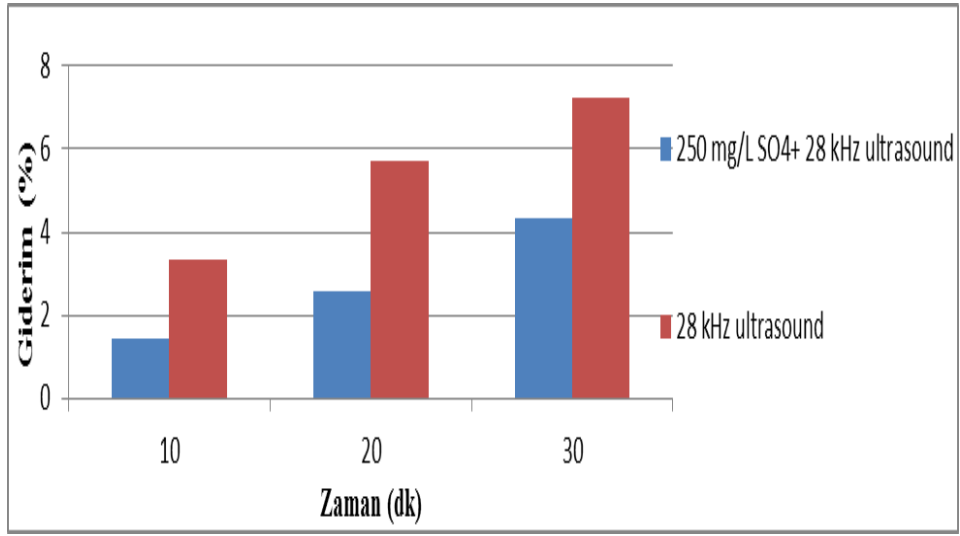
Çizelge 6.1.Ultrasonik frekansın renk giderimine etkisi



Şekil 6.1. 28-45-100 kHz frekanslarının renk giderimine etkisi

## 6.2. Suda Eşlik Eden İyonların Ultrasonik Sisteme Etkisinin İncelenmesi

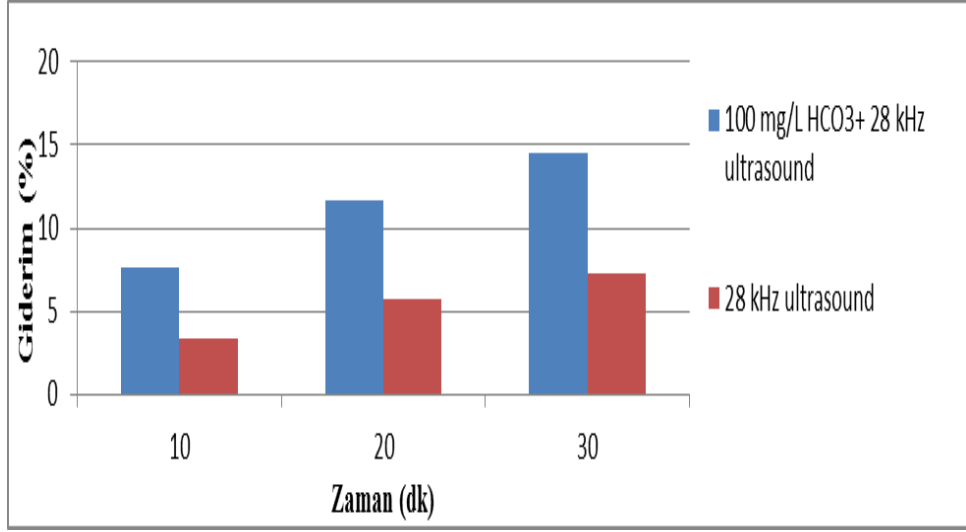
Suda bulunması muhtemel iyonlardan sülfat ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) ve nitrat ( $\text{NO}_3^{-2}$ ) iyonlarının farklı derişimlerinin 40 mg/L Basic Red 29 boyar madde kullanarak 100 mL çalışma çözeltisi ile 28 kHz ultrasonik frekansta gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 6.2 - 6.7'de verilmiştir.



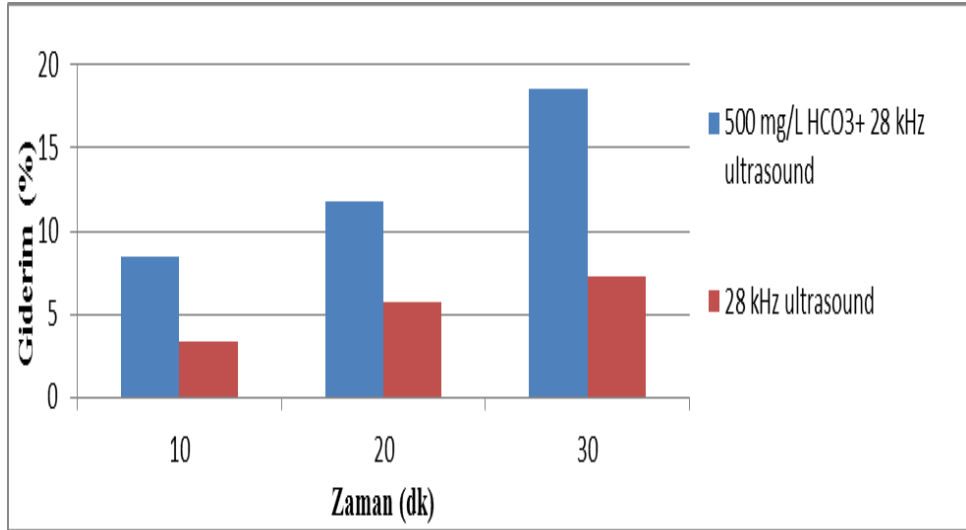
Şekil 6.2. 250 mg/L  $\text{SO}_4^{-2}$  28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



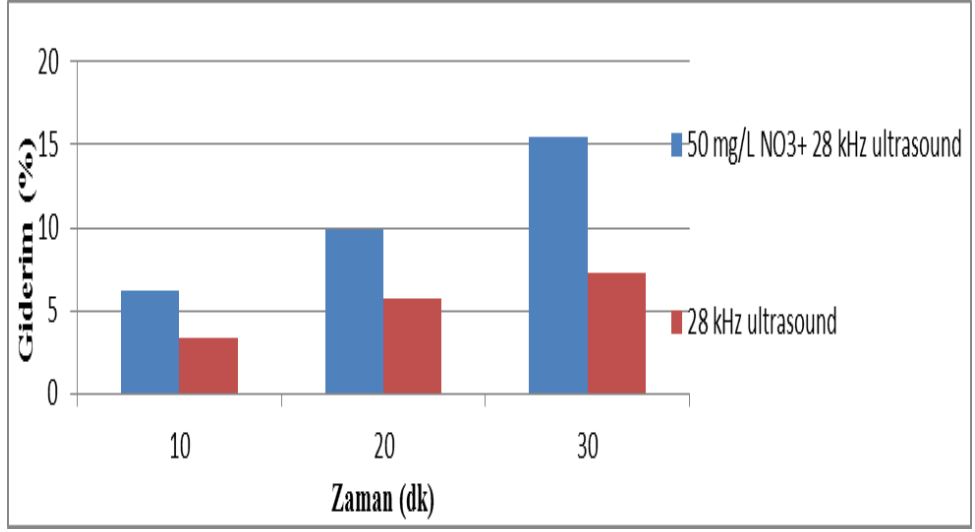
Şekil 6.3. 1000 mg/L  $\text{SO}_4^{-2}$  28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



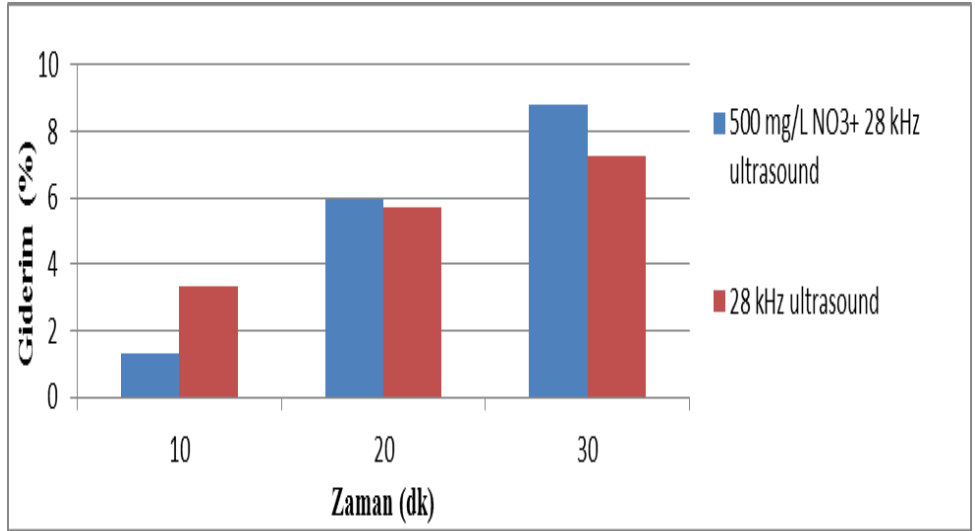
Şekil 6.4. 100 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



Şekil 6.5. 500 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



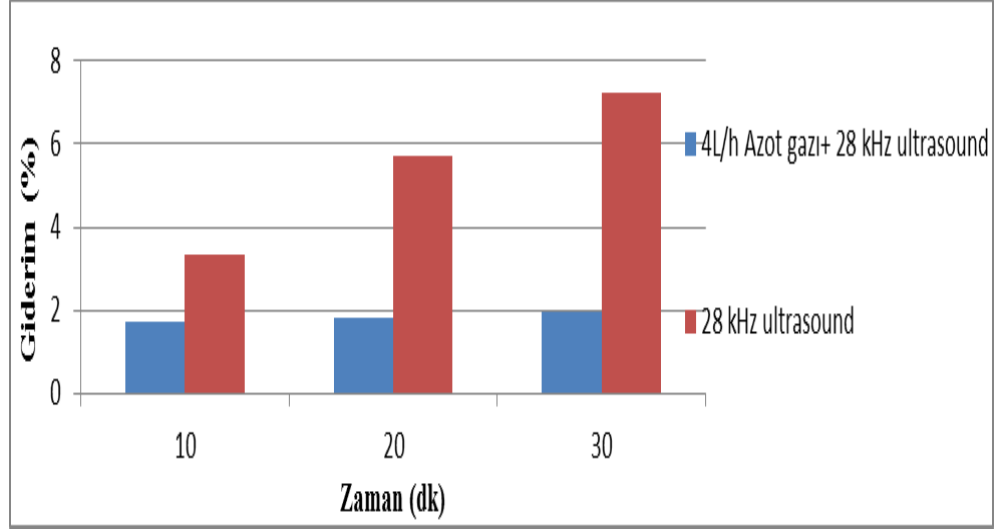
Şekil 6.6. 50 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



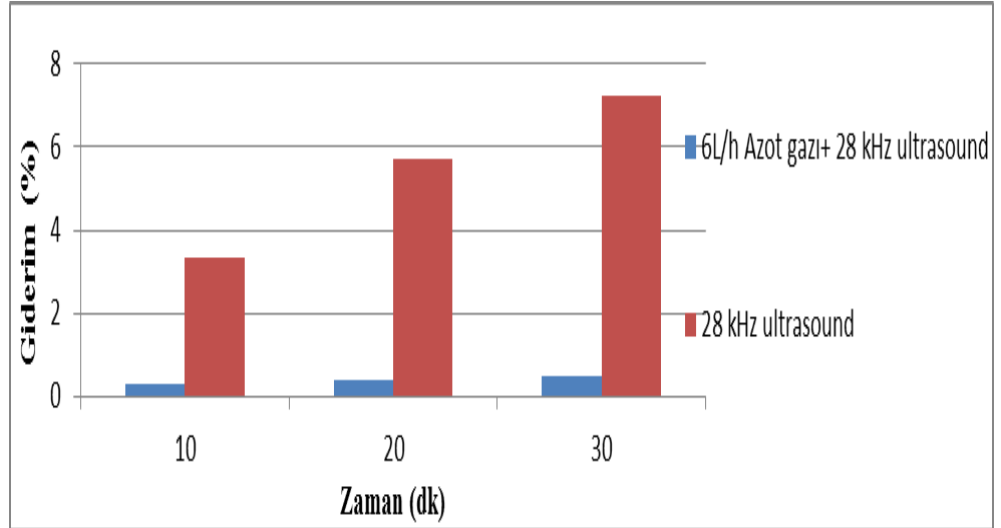
Şekil 6.7. 500 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi

### 6.3. Azot Gazının Ultrasonik Sisteme Etkisinin İncelenmesi

40 mg/L Basic Red 29 boyar madde içeren çalışma çözeltisine 4L/h ve 6 L/h akış hızlarında azot gazı verilerek ultrasonik reaktörde gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da verilmiştir.



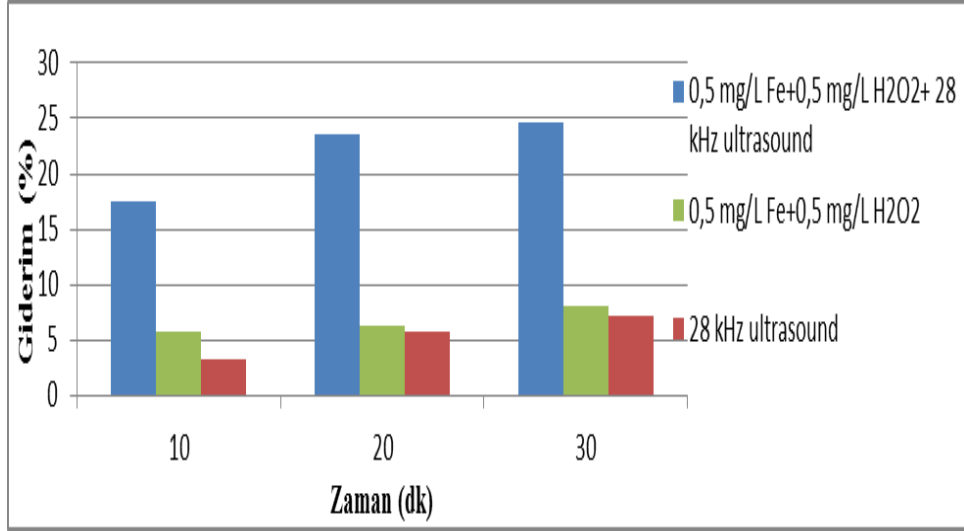
Şekil 6.8. 4L/h Azot gazı 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



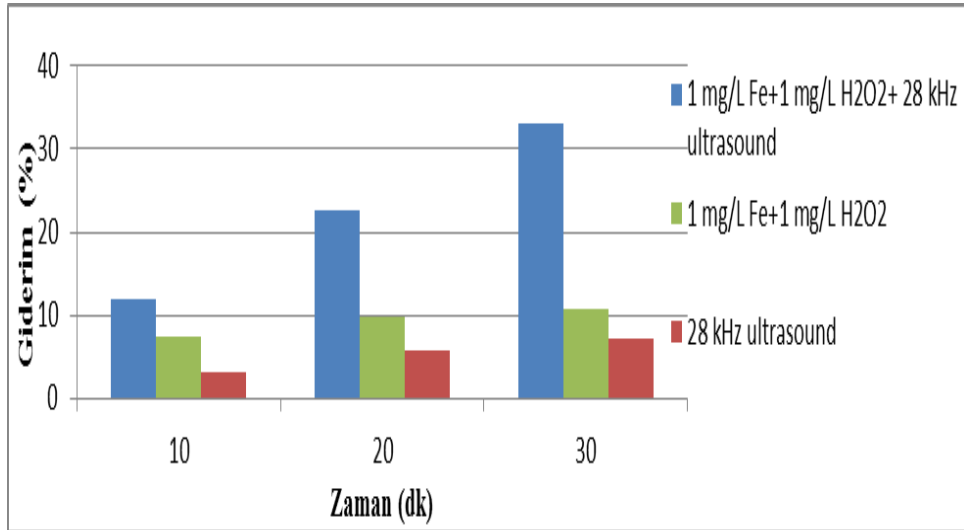
Şekil 6.9. 6L/h Azot gazı 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi

#### 6.4. Fenton ( $\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}_2$ ) Prosesinin Ultrasonik Sisteme Etkisinin İncelenmesi

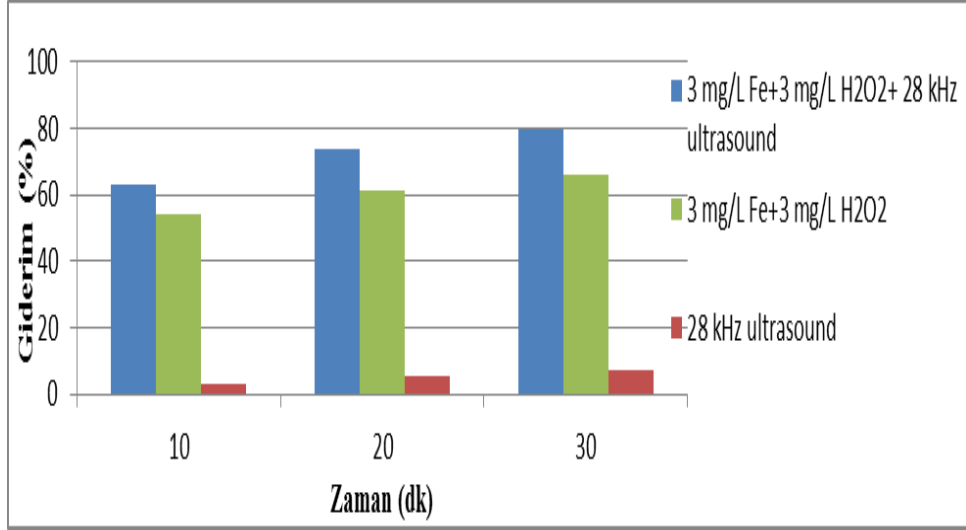
Farklı derişimlerde çalışılan fenton prosesinin 40 mg/L Basic Red 29 boyar madde ile ultrasonik reaktörde gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 6.10-Şekil 6.20’de verilmiştir.



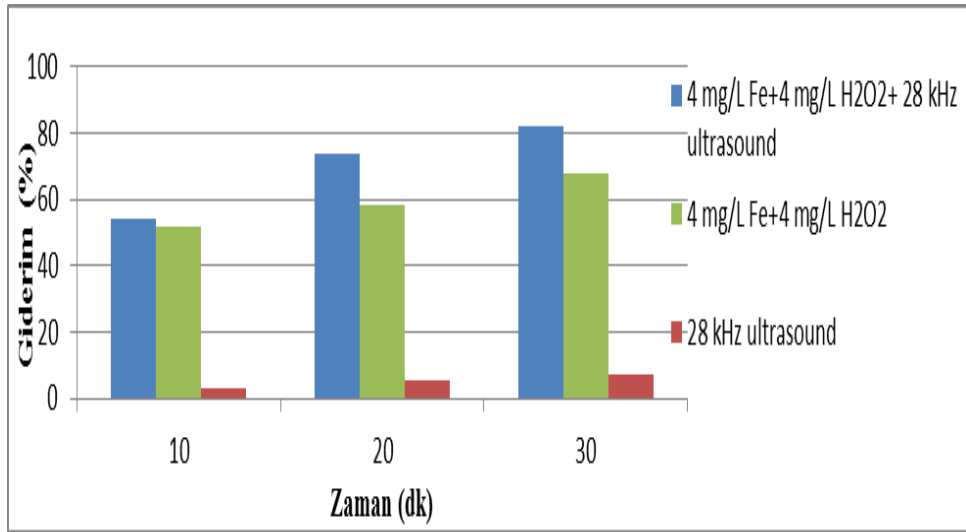
Şekil 6.10. 0,5 mg/L Fe + 0,5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



Şekil 6.11. 1 mg/L Fe + 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi

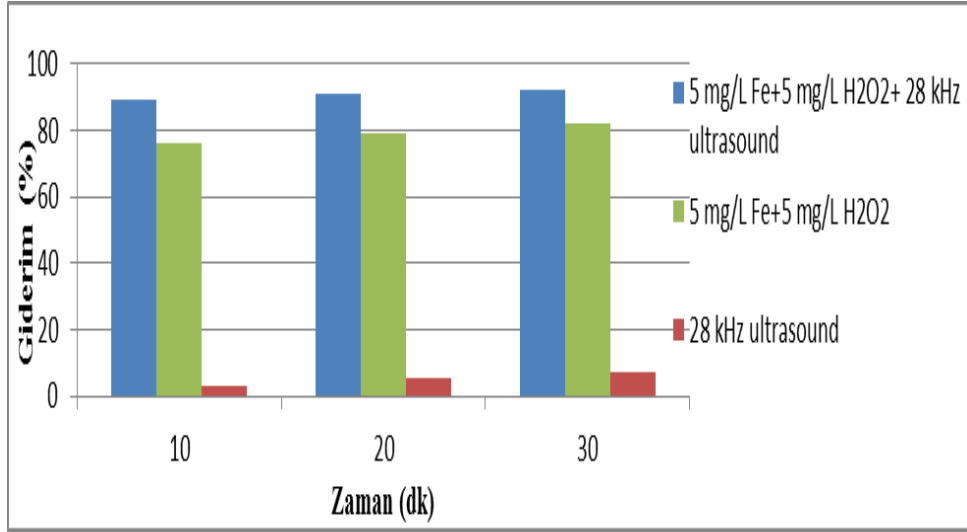


Şekil 6.12. 3 mg/L Fe + 3 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi

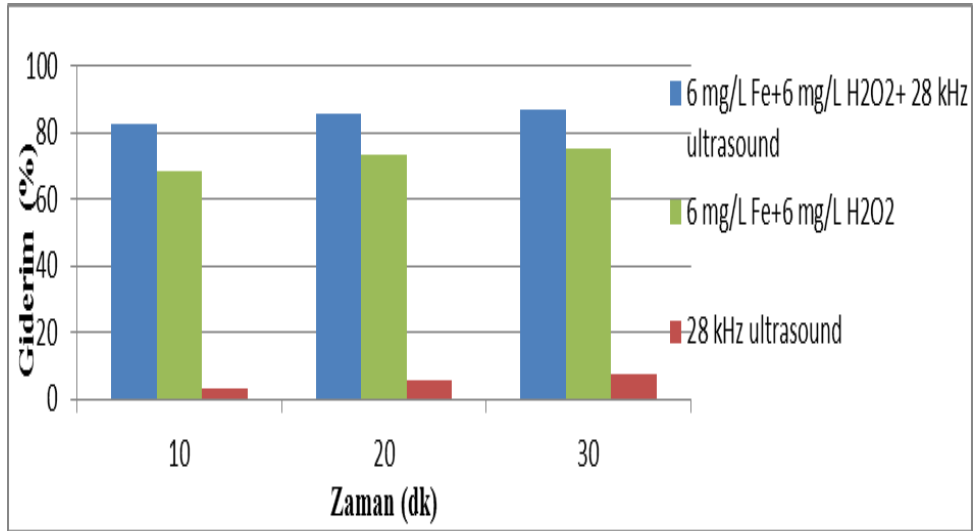


Şekil 6.13. 4 mg/L Fe + 4 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi

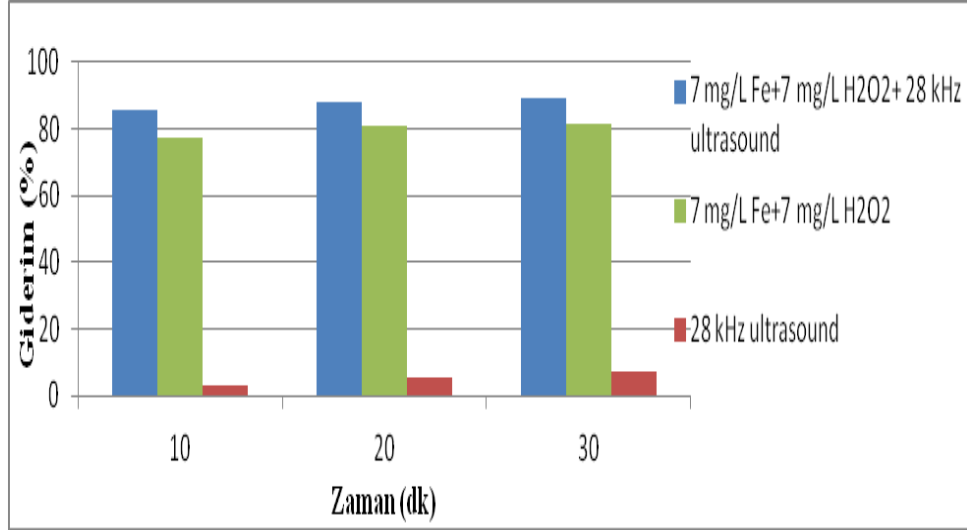




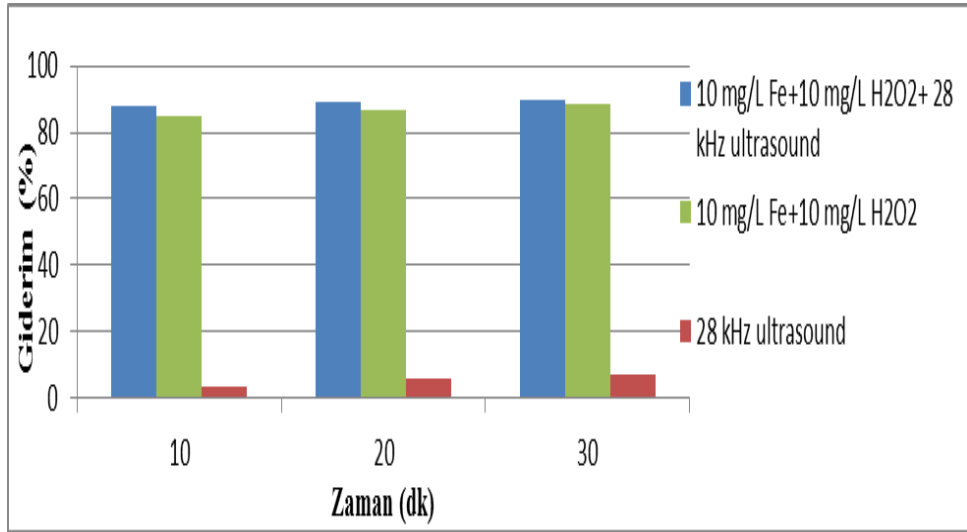
Şekil 6.14. 5 mg/L Fe + 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



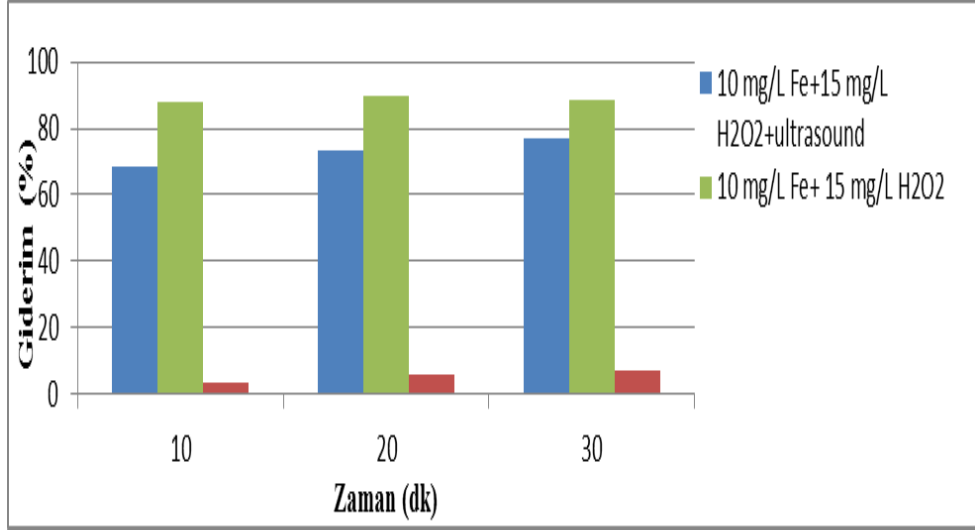
Şekil 6.15. 6 mg/L Fe + 6 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



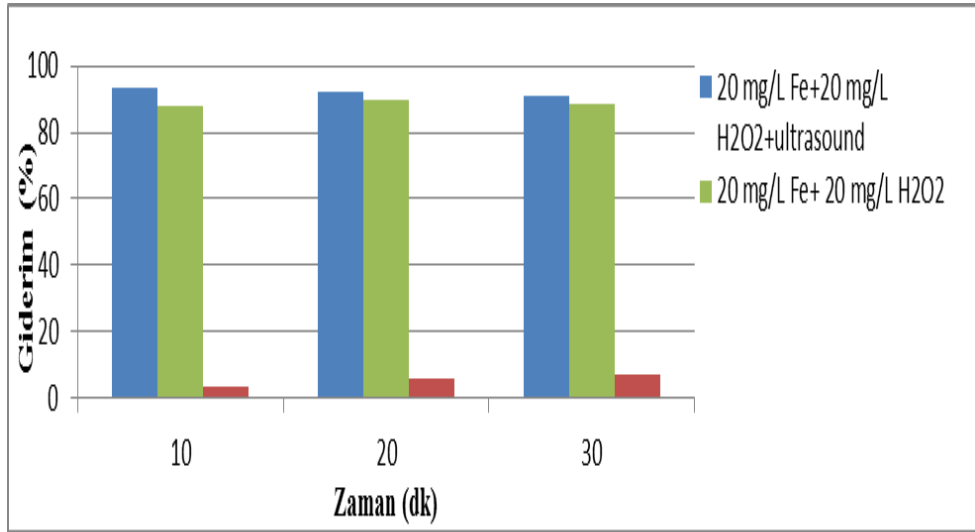
Şekil 6.16. 7 mg/L Fe + 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



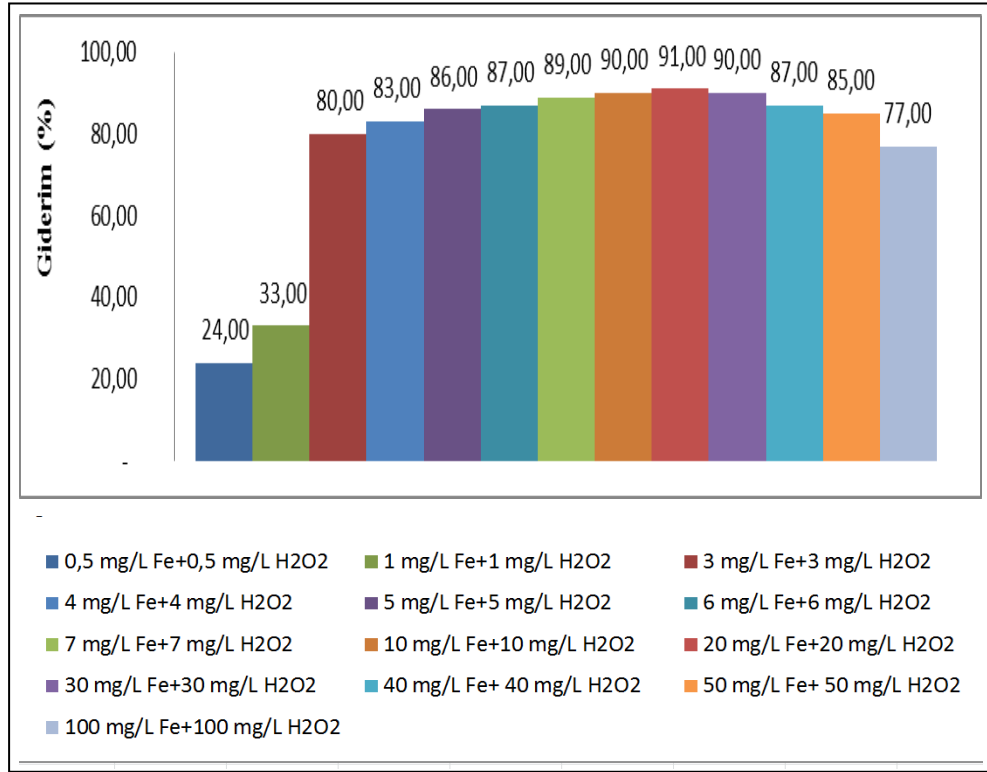
Şekil 6.17. 10 mg/L Fe + 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



Şekil 6.18. 10 mg/L Fe + 15 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



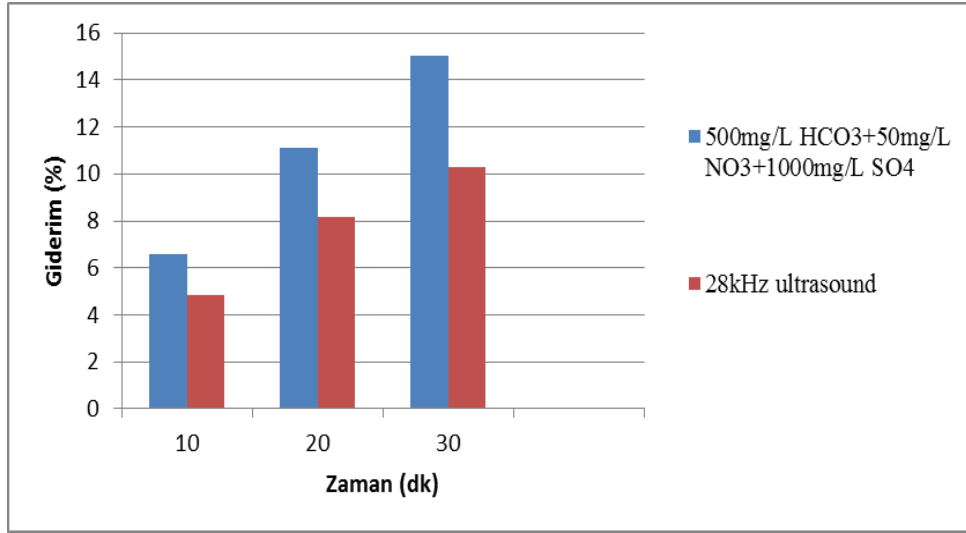
Şekil 6.19. 20 mg/L Fe + 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



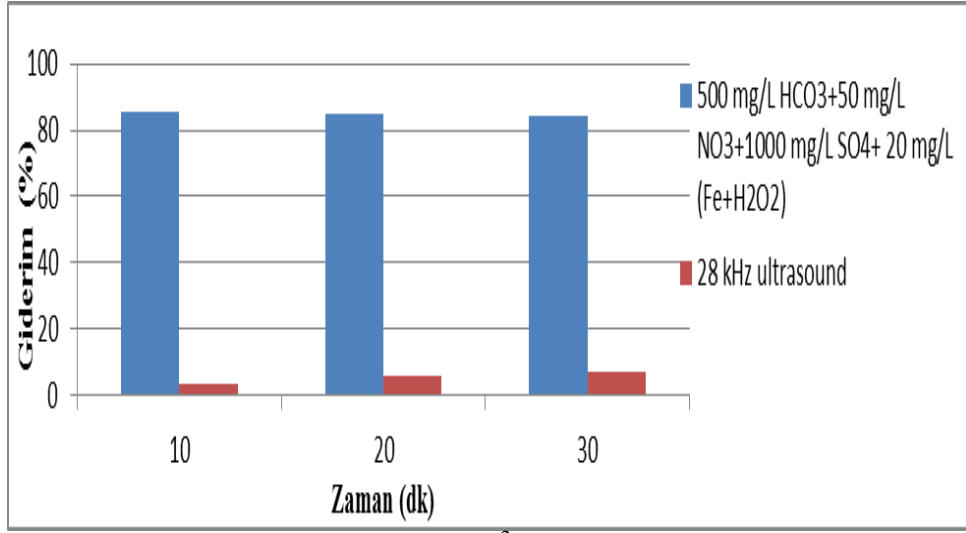
Şekil 6.20. Farklı derişimlerde Fe + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nin 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi

### 6.5. Suda Eşlik Eden İyonların ve Fenton (Fe+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Prosesinin Ultrasonik Sisteme Ortak Etkisinin İncelenmesi

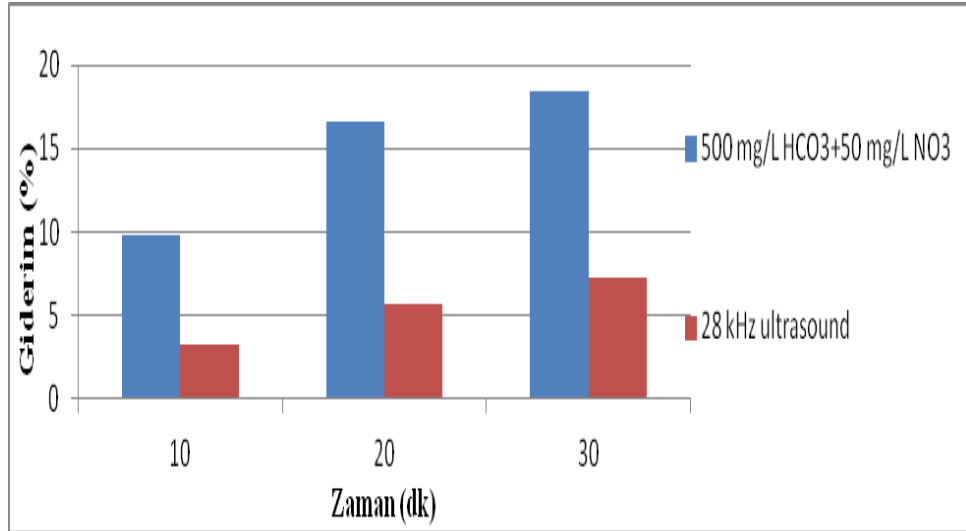
Suda bulunması muhtemel iyonlardan sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) iyonlarının ortak etkisine ve bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) iyonlarının ortak etkisinin ve bunların optimum giderimin gözlemlendiği fenton prosesi ile birlikte çalışıldığı analizlerde 40 mg/L Basic Red 29 boyar madde ve 100 mL çalışma çözeltisi kullanılarak 28 kHz ultrasonik frekansta çalışılmıştır. Deneysel sonuçları Şekil 6.22 - 6.25'te verilmiştir.



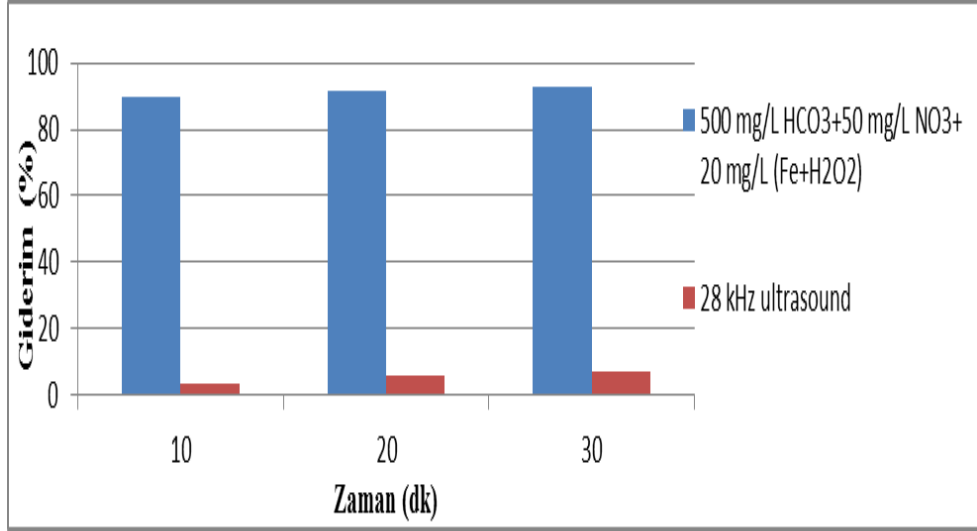
Şekil 6.21. 500 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 50 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> + 1000 mg/L SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



Şekil 6.22. 500 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 50 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> + 1000 mg/L SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> + 20 mg/L (Fe+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



Şekil 6.23. 500 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 50 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi



Şekil 6.24. 500 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 50 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> + 20 mg/L Fe + 20 mg/L (Fe+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 28 kHz frekansı ile renk giderimine etkisi

## 7. BULGULAR

### 7.1. Ultrasonik Frekansın Etkisi

28, 45 ve 100 kHz olarak 3 farklı frekanslarda yapılan deney çalışmalarında en iyi sonuç % 7,25 renk giderimi ile 28 kHz frekansta elde edilmiştir (Şekil 6.1).

### 7.2. Suda Eşlik Eden İyonların Ultrasonik Sisteme Etkisi

250 mg/L derişiminde hazırlanan  $SO_4^{-2}$  iyonu ile ultrasonik sistemde %4,36 renk giderimi elde edilirken 1000 mg/L derişiminde hazırlanan  $SO_4^{-2}$  iyonunun etkisi ise %8,1 olarak bulunmuştur.

Ultrasound kullanmadan karıştırıcı kullanılarak yapılan deneylerde ise renk giderim verimi 250 ve 1000 mg/L  $SO_4^{-2}$  için sırasıyla %2,25 ve %2,42 olarak bulunmuştur (Şekil 6.2-3).

100 mg/L ve 500 mg/L'lik derişiminde hazırlanan  $HCO_3^{-}$ , ultrasonik sistemde sırasıyla % 14,50 ve % 18,6 renk giderimi elde edilmiştir.

Ultrasound kullanmadan karıştırıcı kullanılarak yapılan deneylerde ise renk giderim verimi 100 mg/L  $HCO_3^{-}$  için %0,80 ve 500 mg/L  $HCO_3^{-}$  için ise %2,77 olarak bulunmuştur (Şekil 6.4-5).

$NO_3^{-2}$  iyonunun etkisi incelenirken 50 mg/L derişimde hazırlanan  $NO_3$  çözeltilisinin ultrasonik sisteme etkisi %15,52 iken 500 mg/L derişimde hazırlanan  $NO_3$  çözeltilisinin ultrasonik sisteme etkisi %8,80 olarak kaydedilmiştir.

Ultrasound kullanmadan karıştırıcı kullanılarak yapılan deneylerde ise renk giderim verimi 50 ve 500 mg/L  $NO_3$  için sırasıyla %2,91 ve %2,35 olarak bulunmuştur (Şekil 6.6-7).

### 7.3. Azot Gazının Ultrasonik Sisteme Etkisi

4L/h ve 6L/h olarak sisteme verilen azot gazının renk giderimine önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir (Şekil 6.8-9).



#### 7.4. Fenton (Fe+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Prosesinin Ultrasonik Sisteme Etkisi

0,5 mg/L Fe ve 0,5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak ultrasonik reaktörde yapılan deneylerde % 24 renk giderimi sağlanmıştır. 1mg/L Fe ve 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kullanıldığı deneylerde ultrasonik sisteme etkisi %33 renk giderimi olarak bulunmuştur. Sırasıyla 3, 4, 5, 6, 7 ve 10 mg/L Fe ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin etkisinin incelendiği deney sonuçlarında ise % olarak renk giderimi sırasıyla %80, %83, %86, %87, %89, %91 olarak bulunmuştur (Şekil 6.10-21). 10 mg/L Fe ile 15 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak yapılan deney sonuçlarında %77 renk giderimi bulunurken 20 mg/L Fe ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yapılan deneylerde %91 renk giderimi sağlanmıştır.

#### 7.5. Suda Eşlik Eden İyonların ve Fenton (Fe+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Prosesinin Ultrasonik Sisteme Ortak Etkisinin İncelenmesi

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının tek başlarına elde edilen optimum giderimin sağlandığı derişimler (500 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 50 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, 1000 mg/L SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) kullanılarak üç iyonun ortak etkisi incelendiğinde % 15 renk giderimi bulunmuştur.

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları ile 20 mg/L Fe + 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kullanıldığı analizlerde %84 renk giderimi sağlanmıştır.

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> iyonlarının optimum giderim sağlandığı derişimler (500 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 50 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) kullanılarak iki iyonun ortak etkisi incelendiğinde % 18,5 renk giderimi bulunmuştur.

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> iyonları ile 20 mg/L Fe + 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kullanıldığı deneylerde ise %93 renk giderimi gözlenmiştir.

## 8. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı frekanslarda yapılan deney çalışmalarında en iyi sonucun 28 kHz frekansta elde edildiği görülmüş ve devamındaki deneylerin tamamı ultrasonik reaktörün optimum frekansı olarak belirlenen 28 kHz'de yapılmıştır.

Ultrasonik reaktörün suda eşlik eden iyonlardan  $SO_4^{-2}$ ,  $HCO_3^{-}$  ve  $NO_3^{-}$ 'ün farklı derişimlerinde renk giderimine olumlu bir etkisi olduğu gözlenmiştir. En iyi renk giderimi ise 500 mg/L'lik derişiminde hazırlanan  $HCO_3^{-}$  ile bulunmuştur.

Azot gazının çalışılan miktarları (4L/h ve 6L/h) ile ultrasonik sistemde renk gideriminde bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

Fenton ( $Fe+H_2O_2$ ) prosesinin incelendiği deneylerde renk giderimine olumlu etkisi olduğu gözlenmiştir. En iyi renk giderimi ise 20 mg/L Fe ve 20 mg/L  $H_2O_2$ 'nin kullanılarak yapılan deney sonuçlarında gözlenmiş olup, %91 verim elde edilmiştir.

Suda eşlik eden iyonların ortak etkisinin incelendiği deneylerde ise 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. Tek başına en düşük etkisi olduğu gözlenen  $SO_4^{-2}$  iyonu göz önünde bulundurularak,  $HCO_3^{-}$  ve  $NO_3^{-2}$  iyonlarının optimum giderim sağlandığı derişimler (500 mg/L  $HCO_3^{-}$ , 50 mg/L  $NO_3^{-2}$ ) kullanılarak iki iyonun ortak etkisi incelendiğinde en iyi renk giderimi % 18,5 olarak bulunulmuştur.

En yüksek renk giderimi  $HCO_3^{-}$  ve  $NO_3^{-2}$  iyonları ile 20 mg/L Fe + 20 mg/L  $H_2O_2$ 'nin birlikte kullanıldığı deneylerde gözlenmiş ve %93 renk giderimi elde edilmiştir.

Ultrasonik sistemde farklı boyar maddeler kullanılarak boyar madde çeşidinin renk giderimine etkisi incelenebilir.

Yapılan çalışmalar küçük ölçekli (laboratuvar ortamında) gerçekleştirilmiş olup bu çalışmaların pilot ölçekli ve daha büyük sistemlerde denemesi bu çalışma sonucunda öneri olarak verilebilir.

## KAYNAKLAR

- Ateş K., Albayrak Y. (2003), *Tekstil boyalarının kimyasal yapıları*, Bitirme Tezi, Mühendislik Fakültesi, Erzurum.
- Baser, İ., İnancı, Y. (1990), *Boyar Madde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, 2115s.
- Baser, İ. (1992), *Elyaf Bilgisi*, İstanbul.
- Bigalı, S. (1984), *Resim Sanatı*, 2.Baskı, Şafak Matbaası, Ankara.
- Correia, V.M., Stephonson, T., Judd, S.J. (1994), *Characterisation of Textile Wastewater-A Review*, Environmental Technology, 15 : 917-929.
- Dölen, E. (1992), *Tekstil Tarihi; Boyamacılık ve Geçmişi*, Marmara Üniversitesi Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Ertan, N. (1995), *Synthesis of Some Hetarylazopyrazolone Dyes and Solvent Effects on Their Absorption Spectra*, Dyes and Pigments, 44 : 41-48.
- Karapınar, I., Kargı, F. (2000), *Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon ile Giderimi*, Çevre Bilimleri Dergisi, Sayı : 4, Ankara.
- Kulla, H.G. (1981), *Aerobic Bacterial Degradation of Azo Dyes*, FEMS symp., 12 : 387-399.
- Kurbanova, R. ; Mirzaoğlu, R. ; Ahmedova, G. ; Seker, R. ; Özcan, E. (1998), *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, 263.
- Özcan, Y. (1978), *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Perkowski, J., Kos, L., Ledakowicz, S., (1996), *Application of ozone in textile wastewater treatment*, Ozone Sci.& Eng., **18**,73-85.
- Sangyong, K., Chulhwan P., Tak-hyun K., Jinwon L., Seung-Wook K., (2003), *Cod reduction and decolorization of textile effluent using a combined process*, Journal of Bioscience and Bioengineering, **1**, 102-105.
- Seventekin, N. (1988), *Boyar Madde Kimyasına Giriş*, 1.Baskı, Bornova
- Özcan, Y. (1978), *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

- Şakar, A., Çakmak, F., İpek, A. (2003), *Tekstil atıksularının arıtımı*, Bitirme tezi, Mühendislik Fakültesi, Erzurum.
- Şayan, E. (2002), *Kırmızı Çamurdan TiO<sub>2</sub>'in Sülfürik Asit İle Liçingi Üzerine Ultrases Gücünün Etkisinin İncelenmesi*, İstatistiksel Modellenmesi ve Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- Van der Zee, F.P. Lettinga, G., Field, J.A. (2001), *Azo dye decolorization by anaerobic granular sludge*, Chemosphere 44, 1169-1176.
- Van der Zee, F.P. (2002), *Anaerobic azo dye reduction*, Doctoral Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 142 pages.
- Van der Zee, F.P., Villaverde, S. (2005), *Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies*, Water Research, **39**, 1425-1440.
- Venkataraman, K. (1952), *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, **1** : 240-247.
- Vigo, T.L. (1997), *Textile Processing and Properties; Preparation, Dyeing, Finishing and Performance*, Elsevier, The Netherlands.
- Zollinger H. (1991), *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 5th ed. New York : VCH Publishers, 187-246.