

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL ATIKLARDA BOYA MADDELERİNİN  
ELEKTROKOAGÜLASYONLA UZAKLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYAGER ERKAN KIRBAÇ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**

**Tez Danışmanı : DOÇ DR. ABDİL ÖZDEMİR**

**Ocak 2010**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ATIKLARDA BOYA MADDELERİNİN  
ELEKTROKOAGÜLASYONLA UZAKLAŞTIRILMASI


YÜKSEK LİSANS TEZİ

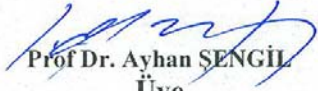
KİMYAGER ERKAN KIRBAÇ


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 13 / 01 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Doç Dr. Abdül ÖZDEMİR  
Jüri Başkanı

  
Prof Dr. Ayhan SENGİL  
Üye

  
Doç Dr. Mahmut ÖZACAR  
Üye

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen, değerli bilgileri ile yol gsteren hocam Doç. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e teőekkürlerimi sunarım.

Özellikle yoğun çalışma temposunda vaktini ayırarak tecrübeleri ile bu teze katkı sağlayan Araştırma Görevlisi Can Serkan KESKİN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli kardeşim Ahmet Turgut BİLGİÇLİ'ye teşekkür ederim.

Yoğun iş tempomuzda engin hoşgörü ve anlayışını gördüğüm Bayrampaşa Bilim Merkezi Müdürü Sayın Hasip GÖNÜLKIRMAZ'a teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET .....	xi
SUMMARY .....	xii

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

## BÖLÜM 2.

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE BOYAR MADDELER.....	4
2.1. Atık Su Kavramı .....	4
2.2. Ülkemizde Su Sorunları .....	5
2.3. Tekstil Endüstrisi .....	6
2.4. Tekstil Atıksuları .....	7
2.5. Tekstil Atık Su Kaynakları ve Karakteri .....	8
2.5.1. Fiziksel parametreler .....	9
2.5.2. Kimyasal parametreler .....	9
2.5.3. Biyolojik parametreler .....	10
2.6. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler .....	11
2.6.1. Renk .....	11
2.6.2. Boyar maddenin özellikleri.....	12
2.6.3. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması....	13
2.6.4. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması...	16

2.6.4.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler .....	16
2.6.4.2. Asit boyarmaddeler .....	16
2.6.4.3. Direkt boyarmaddeler .....	16
2.6.4.4. Mordan boyarmaddeler .....	17
2.6.4.5. Reaktif boyarmaddeler .....	17
2.6.4.6. Küpe boyarmaddeler .....	18
2.6.4.7. Dispers boyarmaddeler .....	18
2.6.4.8. Sülfür boyalar .....	19
2.6.5. Çözünürlüklerine göre sınıflandırma .....	19
2.6.5.1. Suda çözünen boyarmaddeler .....	19
2.6.5.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....	19

### BÖLÜM 3.

#### ARITIM TEKNOLOJİLERİ VE ELEKTROKİMYASAL ARITIM

TEKNİKLERİ .....	20
3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler.....	20
3.1.1. Fizikokimyasal metotlar .....	22
3.1.1.1. Adsorpsiyon .....	22
3.1.1.2. Elektroflotasyon .....	22
3.1.1.3. Koagülasyon .....	23
3.1.1.4. Tekstil atıksularının membran proseslerle arıtımı .....	24
3.1.1.5. İyon değiştirme .....	24
3.1.2. Kimyasal metotlar .....	25
3.1.2.1. Ozonlama .....	25
3.1.2.2. Biyosorpsiyon .....	26
3.1.2.3. Hipoklorit ile yükseltgeme .....	26
3.1.3. Gelişmiş oksidasyon yöntemleri .....	27
3.1.3.1. Fenton reaktifi ile oksidasyon .....	27
3.1.4. Anaerobik yöntem .....	27
3.1.5. Elektrokimyasal metotlar .....	28
3.2. Elektrokoagülasyon Prosesi ile Boya Giderme Çalışmaları.....	29
3.2.1. Elektrokoagülasyonun temel esasları .....	29
3.2.2. EC reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar .....	30

3.2.3. EC reaktöründe demir elektrodu ile gerçekleşen tepkime.....	31
3.2.4 EC prosesinin avantajları .....	33
3.2.5. EC prosesinin dezavantajları.....	34
3.2.6 Faraday kanunu ve akım verimi.....	34
3.2.7. EC prosesi uygulamalar.....	36
3.3. UV Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi.....	38
3.3.1. Absorpsiyon ve renklilik.....	38
3.3.2. UV görünür bölge molekül absorpsiyon spektroskopik uygulamaları.....	39
3.3.2.1. Nitel analiz .....	39
3.3.2.2. Nicel analiz .....	39
3.3.2.3 Nicel analiz için gerekli lambert-beer yasası .....	40
3.4. Nicel Analiz Yönteminin Oluşum Aşamaları .....	41
3.4.1. Çift ışın yollu spektrometreler .....	42
3.5. Türev Spektrofotometrisi .....	43
3.5.1. Türev tekniğinin gelişimi .....	44
3.5.2. Türev tekniğinin teorik önemi .....	46
3.5.3. İyi çözünen spektralar .....	47
3.5.3.1. Optik metotlar.....	47
3.5.3.2. Hesaplama metotlar.....	48
3.5.3.3. Eğriye uydurma metodu .....	48
3.5.3.4. Sayısal çoklu bileşen analizi .....	48
3.5.4. Türev alma ve türev spektrumu .....	50
3.5.5. Analitik bantların türevleri .....	55

## BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOD.....	59
4.1. Kullanılan Boyalar ve Seçim İşlemleri .....	59
4.2. Deney Düzenegi .....	61
4.3. Boya Çözeltisinin Hazırlanışı ve Deneysel İşlem .....	62
4.4. Boya Derişimlerinin Belirlenmesi .....	63
4.5. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler .....	66

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR.....	67
5.1. pH ın Elektrokoagülasyon Üzerine Etkisi .....	67
5.2. Elektrokoagülasyon Üzerine Zamanın Etkisi .....	70
5.3. Akım Yoğunluğu ve Zamanın Etkisi .....	72.
5.4. Boya Giderme Verimi Üzerine Tuz Miktarının Etkisi .....	75
5.5. Başlangıç Derişimlerinin Boya Giderme Verimi Üzerine Etkisi.....	78

## BÖLÜM

6.

SONUÇLAR.....	81...
6.1. Sonuçlar ve Görüşler .....	81
6.2. Öneriler .....	83

KAYNAKLAR.....	84
----------------	----

EKLER.....	92
------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	103
---------------	-----

şl

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Numune kesit alanı
$a_v$	: Sıkışma katsayısı
AKO,OCR	: Aşırı konsolide oranı
ASTM	: Amerikan standart
$C_c$	: Sıkışma indisi
A	: Aktif anot yüzey alanı
AKM	: Askıda katı madde
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
$C_0$	: Boyanın başlangıç derişim
C	: Boyanın deneyden sonraki derişimi
CI	: Colour index
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
DC	: Doğru akım
E	: Boya giderme Verimi
J	: Akım yoğunluğu
R	: Giderme verimi
t	: Zaman
V	: Volt
dk	: Dakika
s	: Saniye
sa	: Saat
DİE	: Devlet İstatistik Enstitüsü
ppm	: mg/L



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Renkler ve dalga boyları .....	11
Şekil 2.2. Nitro boyaların moleküler yapısı .....	13
Şekil 2.3. Trifenilmetan boyaların molekül yapısı .....	14
Şekil 2.4. Fitaleyn ve ksanten boyaların molekül yapısı .....	14
Şekil 2.5. Azo boyarmeddelerin molekül yapısı .....	15
Şekil 2.6. Antrokinon boyaların molekül yapısı .....	15
Şekil 2.7. İndigo boyaların molekül yapısı .....	15
Şekil 2.8. Ftalosiyanın boyaların molekül yapısı .....	15
Şekil 2.9. Reaktif boyarmadde yapısı .....	18
Sekil 3.1. Atıksulardan boya giderimi için kullanılan ana yöntemler .....	21
Şekil 3.2. EC reaktörünün şematik görünüşü .....	30
Şekil 3.3. Elektrokoagülasyon reaktöründe demir(Fe) elektrodu kullanılması durumunda gerçekleşen reaksiyonlar .....	31
Şekil 3.4. Absorbans derişim ve % geçirgenlik-derişim grafikleri .....	41
Şekil 3.5. a) Işını referans ve örneğe farklı zamanlarda gönderen tipteki ışın bölücü (çöpür) b) bu tip ışın bölücülü spektrometre.....	42
Şekil 3.6. Sudaki fenolün absorpsiyon spektrumu (—), birinci (----) ve ikinci (.....) türev spektrumu .....	47
Şekil 3.7. Üst üste geçmiş üç analitik pik .....	49
Şekil 3.8. Belirlenen noktalardaki eğrinin tanjantları .....	50
Şekil 3.9. Örnekten geçen ışığın şiddetindeki azalma (LTH: tabaka kalınlığı, I: şiddet, I <sub>0</sub> : orijinal ışığın şiddeti) .....	51
Şekil 3.10. FWHM ve $\sigma$ nun şematik çizimi .....	56
Şekil 3.11. Analitik bantların türevi .....	58
Şekil 4.1. Kullanılan boyaların uv spektrumları .....	59
Şekil 4.2. Direct Blue 86 boyanın molekül yapısı .....	60

Şekil 4.3. Reactive Yellow 145 molekül yapısı .....	61
Şekil 4.4. Deneysel çalışma düzeneğinin şematik gösterimi .....	61
Şekil 4.5. Kalibrasyon çözeltilerinin uv spektrumları .....	63
Şekil 4.6. Kalibrasyon grafiğinin 1. türevi .....	64
Şekil 4.7. Direct Blue 86 boyası için kalibrasyon eğrisi .....	65
Şekil 4.8. Reactive Yellow 145 için kalibrasyon eğrisi .....	65
Şekil 5.1. Başlangıç pH'ının boya giderme üzerine etkisi .....	68
Şekil 5.2. pH değişimlerinin enerji giderimine etkisi .....	69
Şekil 5.3. Harcanan enerji ve giderme verimi ilişkisi .....	69
Şekil 5.4. Elektrokoagülasyon süresinin verime etkisi .....	71
Şekil 5.5. Elektroliz süresinin enerji tüketimine etkisi .....	72
Şekil 5.6. 5,27 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda enerji-%verim değişimleri .....	73
Şekil 5.7. 10,53 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda enerji-%verim değişimleri .....	74
Şekil 5.8. 15,82 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda enerji-%verim değişimleri .....	74
Şekil 5.9. 21,07 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda enerji-%verim değişimleri .....	75
Şekil 5.10. NaCl derişiminin giderme verimine etkisi .....	76
Şekil 5.11. Tuz miktarının enerji tüketimi ve giderme verimine etkisi .....	77
Şekil 5.12. Farklı boya derişimlerinin giderme verimine etkisi .....	79
Şekil 5.13. Farklı boya derişimlerinin giderme verimi ve enerji tüketimine etkisi .....	80
Şekil A.1. Direct Blue 86 boyar maddesinin zamana bağlı renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumları .....	93
Şekil A.2. Reactvie Yellow 145 boyar maddesinin zamana bağlı renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumlarının 1.türevi .....	94
Şekil A.3. Direct blue 86 boyar maddesinin farklı pH' lardaki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumları .....	95
Şekil A.4. Reactive Yellow 145 boyar maddesinin farklı pH' lardaki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumlarının 1.türevi .....	96
Şekil A.5. Direct blue 86 boyar maddesinin farklı NaCl derişimlerindeki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumları .....	97
Şekil A.6. Reactive Yellow 145 boyar maddesinin farklı NaCl derişimlerindeki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumlarının 1.türevi.....	98

Şekil A.7. Reactive yellow 145 boyar maddesinin farklı boya derişimlerindeki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumlarının türevleri.....	99
Şekil A.8. Direct blue 86 boyar maddesinin farklı boya derişimlerindeki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumları .....	100
Şekil A.10. Reactive Yellow 145 , Direct Blue 86 ve karışımlarının IR spektrumları (Çözücü: metanol).....	101
Şekil A.10. Reactive Yellow 145 , Direct Blue 86 ve karışımlarının IR spektrumları (Çözücü: metanol) .....	102

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Boyama atıksularının karakteristikleri .....	10
Tablo 3.1. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları .....	31
Tablo 3.2. Renkler ve Karşılık Gelen Dalga Boyları .....	38
Tablo 4.1. Direct Blue 86 Özellikleri .....	60
Tablo 5.1. pH etkisinin araştırıldığı deneylerin şartları ve sonuçları .....	67
Tablo 5.2. Zaman etkisinin incelendiği analizlerin şartları ve sonuçları .....	70
Tablo 5.3 Farklı akım yoğunluklarının renk giderimine ve enerji tüketimine etkisi .....	73
Tablo 5.4. Tuz Derişimi denemelerinin şart ve sonuçları .....	76
Tablo 5.5. Başlangıç Boya Derişimi Denemelerinin Şart ve Sonuçları .....	78

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Elektrokoagülasyon, Demir elektrot, Direct boya , Reactive boya, Endüstriyel Atık, Boyar madde

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan Direct blue 86 ve Reactive Yellow 145 tekstil boya karışımlarının elektrokoagülasyon metoduyla renk giderimleri incelenmiştir. Boya karışımlarının renk giderme verimi üzerine pH, elektroliz zamanı, iletkenlik, akım yoğunluğu, giriş konsantrasyonu gibi değişik parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

# **REMOVAL OF DYES FROM INDUSTRIAL WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION**

## **SUMMARY**

Key Words: D.C. Electrocoagulation, Iron electrode, Basic dye, Disperse Dye

In this study the aimed to examined the decolorization of dye mixtures direct blue 86 and reactive yellow 145, used in textile industry, with electrocoagulation method. Textile dye mixtures of effects on decolorization of initial pH, electrolysis time, initial concentration of dye conductivity, current density were tested.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Su, tarih boyunca medeniyetin bir göstergesi olmuş; gün gittikçe daha da önem kazanan, ülkelerin dışişleri politikalarının oluşmasında rol alan unsurlarından biri haline gelmiş, en temel hayat kaynağıdır. Yeni dünya düzeninde ülkeler, suyun önemini geçmişe oranla çok daha fazla hissetmiş ve bu yenilenemeyen, sınırlı kaynakları, belirli kalite basamaklarında tanımlayarak izleme ve koruma gereğini duymuşlardır. Yakın gelecekte su ülkeler siyasetini belirleyen en önemli unsurlardan biri olacaktır. Bu tehlikenin işaretleri şimdiden görülmektedir. Muhtemel su savaşları kavramı bazı siyaset ve çevre bilimcileri tarafından ortaya atılmaktadır. Bununla birlikte yerkürenin dörtte üçünü oluşturan su, okyanuslar ve denizlerin hareketiyle tüm dünyayı etkilemektedir. Okyanustaki akıntılar dünya sıcaklık, yağış dengesini ve rüzgarları düzenlerken; akarsular bölgesel tarım faaliyetlerinin en önemli unsurudur. Tüm bu faaliyetleriyle su yerkürede hayat sürdüren tüm canlılar için vazgeçilmez bir kaynaktır. Sadece yer küremizde değil Dünyamızın uydusu Ay'da bile en çok aranan ve olması istenen madde su'dur. NASA Ay'da su bulmak adına 10 Ekim 2009 da Ay yüzeyine roket göndererek patlatmış ve su bulma ümidiyle diğer projelerini de hızla sürdürmektedir.

Tüm bunların yanında vazgeçilmez kaynağımız olan su; kendisine zarar veren insanoğluna, sonucu hiçte iç açıcı olmayan kötü sürprizler hazırlamaktadır. Tüketimin kontrolsüz arttığı dünyamızda kirlenmeden ilk etkilenen madde sudur. Bu etkilenme ve kirlenme sonucu ilk etki içme suyu kaynaklarında görülmektedir. Tarım faaliyetlerinde kullanılan su ise kirlilik neticesinde çok büyük verim kayıplarına neden olmaktadır.

İçinde bulunduğumuz yüzyılın en önemli sorunlarından biri, temiz su kaynaklarının hızla azalması, suya erişimin zorlaşması ve su yoksulluğunun giderek artmasıdır. Birleşmiş Milletler Çevre Programının (UNEP) 2002 yılında yayınladığı 3. Küresel

Çevre Raporuna göre, başta Afrika ve Asya kıtalarında yaşayanlar olmak üzere, dünyada 1,1 milyar insan güvenli içme suyu, 2,4 milyar insan ise güvenli arıtma hizmetlerinden yoksundur. 2002 yılında düzenlenen Dünya Sürdürülebilir Kalkınma Zirvesinde ise, son 10 yılda temiz suya erişim ve atık suların arıtımında karşılaşılan yetersizliklerin sebep olduğu çocuk ölümlerinin, 2. Dünya Savaşından sonra yaşanan silahlı çatışmalarda kaybedilen insan sayısından fazla olduğu gerçeğini gözler önüne sermektedir. Bu koşullar altında, 2000 yılında Birleşmiş Milletler tarafından ilan edilen Binyıl Kalkınma Hedefleri arasında yer alan "2015 yılı itibarı ile, güvenli içme suyuna erişim imkanı bulunmayan insan sayısını yarıya indirmek" hedefi sadece bir niyet değil, tüm insanlık adına kaçınılmaz bir zorunluluk olarak algılanmalıdır. Bununla beraber, UNEP 2002 raporu, piyasa koşullarının küresel ölçekteki siyasi, ekonomik ve sosyal koşullara bu şekilde yön vermesinin devam etmesi halinde 2032 yılı itibarı ile dünya nüfusunun yarıdan fazlasının ciddi su sıkıntısıyla karşılaşabileceğine dikkat çekilmektedir. Su kıtlığı ve yetersizliği her ne kadar yaşamın en öncelikli sorunları olarak ele alınsa da, su kaynaklarının doğal dengesinin kentsel, endüstriyel ve tarımsal etkinlikler sonucu bozulması, suyu aynı zamanda bir ölüm kaynağı haline de getirmektedir. [1]

Her gün, çoğu 5 yaşından küçük çocuklar olmak üzere günde 6 bin kişi kirli su içmekten ileri gelen ishalden ölüyor. Her yıl 15 milyon kişi kirli suya bağlı hastalıktan ölüyor Kalkınmakta olan ülkelerde nüfusun yüzde 50'si kirlenmiş tatlı su kullanıyor. Dünya nüfusunun 9,3 milyara ulaşacağını tahmin edildiği 2050 yılında, kötümser senaryoya göre 60 ülkede 7 milyar insan, iyimser senaryoya göre ise 48 ülkede 2 milyar insan su darlığı çekecek. Dünya nüfusunun yüzde 40'ı kullanma suyuna sahip değil. Bunun yarısı Çin ve Hindistan'da yaşıyor. Kirlilik ve benzeri su sorunlarının gelecek 30-40 yıl içerisinde öldürücü etkisinin 10 katına çıkacağı tahmin ediliyor. 2006 yılı rakamları ile dünyada 1,1-1,4 milyar arasında insan içilebilir sudan yoksun. Bugün için yeryüzünde su darlığı çeken nüfus 700 milyon. 2035 yılında bu rakam 3 milyara ulaşacak ve dünya nüfusunun 3'te 1'inden fazla olacak. Kalkınmakta olan ülkelerde atık suyun yüzde 90'ı, sanayi atıklarının yüzde 70'i hiçbir işlemle geçirilmeden akarsulara boşaltılıyor. 2000'li yıllar boyunca 30 yıl içerisinde tarım sektöründe kullanılan su miktarı yüzde 14 artacak. Bir insanın



günlük gıda ihtiyacını karşılayacak tarım ürünleri üretimi için 3 bin litre su gerekiyor [2].

Bu çalışmada tekstil atıksularının renk giderimi üzerine araştırma yapılmıştır. Tekstil endüstrisinde birçok farklı renkte birçok farklı organik yapıda boya kullanıldığından bu atıkların ortama karışık bir şekilde deşarjı söz konusudur. Bundan dolayı bu tez de iki farklı boyanın karışım halinde ki renk giderimi üzerine çalışılmıştır

## **BÖLÜM 2 TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE BOYAR MADDELER**

### **2.1. Atık Su Kavramı**

Atıksu kullanım sonunda çeşitli kirleticilerle uygun parametreleri (pH, renk, koku vb) değişmiş su olarak tanımlanabilir. Atıksu özellikle endüstriyel faaliyetler ve evsel kullanım sonucunda oluşmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin çeşitlerini göz önüne aldığımızda atıksu kirleticilerinin muhtevasının ne kadar farklı çeşitte maddeler içerdiğini öngörebiliriz. Burada en önemli konu oluşan atık suyun doğaya arıtılarak verilmesi ya da tekrar kullanım imkanlarının bulunmasıdır. Su kaynaklarının israf edilmemesi konusunda çalışmaların neredeyse tümü arıtma teknolojileri üzerine yoğunlaşmaktadır. Su kirliliklerinin çok çeşitli olmasından dolayı arıtma yöntemleri de farklılıklar içermektedir.

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından verilen, su kaynaklarında kirlilik yaratan parametreler, ana başlıklarıyla şöyledir :

- Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı mikrobiyolojik canlılar,
- Organik maddeler,
- Endüstri atıkları (fenol, arsenik, siyanür, krom, vb. toksit maddeler, kimyasal bileşikler),
- Yağlar ve benzeri maddeler (Petrol ve petrol ürünleri),
- Sentetik deterjanlar (fosfat kirlenmesi, ötrofikasyon),
- Radyoaktivite (Nükleer atıklar, silah deneyleri),
- Pestisitler (Yapay organik maddeler, tarım ilaçları)
- Yapay organik kimyasal maddeler (kozmetik, petrokimya zirai kimya endüstri ürünleri)
- Anorganik maddeler ve tuzlar (yüksek dozlarda ) (metaller, ağır metaller),
- Tarımsal gübreler (azot ve fosfor kirlenmesi)

- Atık ısı (sıcaklığın artması ile oksijen tüketilmesi atar) [3].

## 2.2.Ülkemizde Su Sorunları

Dünyadaki Su Yoksulluk İndeksine bakıldığında Türkiye'nin "orta sınıf" grubuna girdiği görülmektedir. Bütün bu olumsuzluklara rağmen, "önce kalkınma" anlayışıyla, tatlı su kaynaklarımız korunamamakta, nehirlerimiz, göllerimiz ve yeraltı suyu kaynaklarımız hızla kirletilmektedir. 2001 yılı Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine göre, ülkemiz nüfusunun ancak %72'sine su şebekesi, %75'ine ise kanalizasyon şebekesi ile hizmet verilebilmektedir. Yaklaşık olarak her 4 insanımızdan 1'i yeterli su ve atıksu hizmetlerinden yoksundur.

Yine 2001 yılı DİE verilerine göre, ülkemiz insanının ancak %30'una arıtılmış su hizmeti sunulabilirken, ancak %17'sinin atıksuları uygun şekilde arıtılabilmektedir. Diğer bir deyişle, her 10 insanımızdan 7'si sağlıklı içme suyundan yoksun bulunmakta, 8'inin ise atıksuları arıtılamamaktadır.

Ülkemizde özellikle sanayinin yoğun olduğu bölgelerde akarsularda meydana gelen kirlilik ve etkileri çok rahat bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Örneğin sanayinin yoğun olduğu Çerkezköy'de 200'den fazla fabrikanın yüzde 65'ini oluşturan tekstil fabrikalarının boya atıkları Kayak Dere'ye karışmaktadır. Kayak Dere, Çorlu Deresi ile birleşerek Ergene Nehri'ne ve oradan da Edirne'ye kadar uzanıyor. Yeraltı sularına karışması da işin bir başka yanıdır.

Dereelerde gündüz akış yoğunluğunun az olduğu gözlenirken, gece akışı yoğun şekilde sürüyor. Bunun nedeni ise geceleri ve hafta sonları fabrikaların filtre kullanmamaları ve var olan filtrelerini maliyeti yüzünden çalıştırmamalarıdır. Arıtmasız olarak bırakılan atık sular, derenin rengini tamamen değiştirmektedir. Sular, fabrikanın kullandıkları boyanın rengine bürünmekte; renk, çoğu zaman kırmızı olurken kimi zaman da mavi ve pembe renkte olmaktadır.

Çorlu Deresi alarm veriyor. Deri Organize Sanayi bölgesinden geçen Çorlu Deresi fabrikaların bıraktığı atıklarla adeta ölü bir dere halini aldı. Artık siyah akmaya

başlayan ve kokudan yanından dahi geçilemeyen derenin suyu tarımda da kullanıldığı için ilçe halkı kanser oranının her geçen gün arttığını iddia ediyor [4]. Bu ve buna benzer kirlilik görüntüleri arıtma tesislerinin yeterli olmadığı tüm bölgelerimizde görülmektedir.

### **2.3. Tekstil Endüstrisi**

Tekstil endüstrisi birçok gelişmekte olan ülkede olduğu gibi Türkiye’de de ekonominin lokomotifi konumundadır. Geçmiş Osmanlı İmparatorluğu’na kadar uzanan Türkiye tekstil endüstrisinin 2003 yılı verileri dikkate alındığında 21,5 milyar dolarlık üretim değeri ile GSMH’nın % 10,7’sini, sanayi üretiminin % 17,7’sini, imalat sanayii üretiminin % 19,1’ini, imalat sanayii katma değerinin % 15’ini, imalat sanayii istihdamının % 35’ini ve toplam istihdamın % 10,9’unu ve toplam ihracatın % 33,2’sini gerçekleştirdiği görülmektedir. Yaklaşık 40 bin firmanın faaliyette bulunduğu endüstride, firmaların 1/4’ü aktif ihracatçı konumundadır. Bu bağlamda 500 büyük sanayi kuruluşunun 1/4’ü, tekstil endüstrisinde faaliyet gösteren firmalardan oluşturmaktadır. Ayrıca, hali hazırda 21 adet Sektörel Dış Ticaret Şirketi’nin 9’u tekstil endüstrisine yönelik olarak faaliyetlerini sürdürmektedir [5].

Üretiminin yaklaşık yarısını ihraç eden Türkiye tekstil endüstrisinin genel ihracattaki payı % 33,2, genel ithalattaki payı ise % 7,4’tür. Dünya tekstil ihracatında % 2,3’lük pay ile 14. ve dünya hazır giyim ihracatında % 3,3’lük pay ile 6. sırada bulunan Türkiye tekstil endüstrisi, dünyanın 7. en büyük ihracatçı ülkesi konumundadır [6]. İhracat açısından Türkiye tekstil endüstrisinin en önemli pazarları, AB ülkeleri ve ABD’dir. Türkiye, AB ülkelerinin tedarikçiler listesinde tekstil ürünlerinde ilk sırada hazır giyim ürünlerinde ise Çin’den sonra ikinci sırada yer almaktadır [7].

Bu verilerden de görüldüğü gibi ülkemiz tekstil endüstrisinde oldukça gelişmiştir. Buna paralel olarak bu endüstriden kaynaklanan kirliliklerde toplam kirlilik oranına bakıldığında önemli bir yere sahiptir.

## 2.4. Tekstil Atıksuları

Tekstil endüstrisi, kullanılan ham ve kimyasal maddelerin; yürütülen işlemlerin; her işlem için uygulanan teknolojilerin çeşitliliği ile farklı su kullanımlarına bağlı olarak değişken yapıya sahip bir endüstri dalıdır [8]. Bu dinamik yapı, atıksu karakterizasyonu ile uygulanan arıtma teknolojilerine de yansımaktadır; dolayısıyla tekstil endüstrisi için tipik bir atıksu ve standart arıtma teknolojilerinden söz etmek anlamsız hale gelmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suyun özelliği, arıtılabilirliği, çalışma düzenindeki olası değişimler ve bu değişimlerin atıksu ve arıtılabilirlik üzerine etkileri dikkate alınarak hem ekonomik açıdan uygun, hem de çevre korunması bakımından yeterli düzeyde arıtımı gerçekleştirecek güvenli ve esnek bir arıtma sisteminin tercih edilmesi gereklidir [9].

Sentetik boyalar, tekstil sanayinde oldukça çok kullanılmakta ve tekstil atıksuları yüksek KOİ, pH, sıcaklık ve toksik katı madde içeren endüstriyel kirli atıksuların başında gelmekte ve toksik özelliklerinden dolayı önemli bir çevresel problem oluşturmaktadır. 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 [10].

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000' in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atıksuların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortalama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır [11].

Tekstil sanayisi, denizlere yapılan atık sularının içerdığı yüksek orandaki sentetik boya maddeleriyle bu kimyasal kirlenmeyi artırmaktadır. Türkiye, 2002 yılı itibariyle tekstil sanayinde kullanılmak İthal edilen yaklaşık 46 bin ton boyadan 4 025,5 tonu asit, 2 680 tonu bazik, 1 122,5 tonu direkt ve 19 256,8 tonu ise reaktif boyadır [12].

Atıkların bertaraf edilmesi firmalara ek mali yükler getirmektedir. Çevre bilincinin oluşmadığı bazı firma sahipleri de daha çok kar amacıyla bu atıksuları arıtma işlemine tabi tutmadan doğaya salmaktadırlar. Devletlerde bu kirliliği önlemek adına bazı yasal düzenlemeler yapmaktadırlar. Ülkemizde de yasal düzenlemelere gidilmektedir. Ayrıca Sağlık Bakanlığı ve Çevre ve Orman Bakanlığı yayınladığı genelgeler ile bazı tekstil boyalarının kullanılmasına yasaklar getirebilmektedir.

## **2.5. Tekstil Atık Su Kaynakları ve Karakteri**

Tekstil üretiminde boyama ve bitim proseslerinde iki önemli adım vardır. Bu adımlar suni ya da doğal liflerin sürekli renklerle boyanması ( tüm lifler üzerinde homojen dağılması ) ve bu liflerin nihai ürüne çevrilmesidir. Boyama ve bitim prosesleri birleşerek tekstil üretim sürecini tamamlar. Ancak, boyama ve bitim prosesleri sonucunda tekstil atık suları meydana gelir. Tekstil atık sularında yüksek oranda boya, karışık katı maddeler, asit ve yüksek sıcaklık mevcuttur. Bu özellikleri nedeniyle, tekstil atık sularını arıtmak oldukça zordur.

Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, KOI, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe, ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptirler. Boyama atık sularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor, ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir., çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama proseslerinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksuyunun KOI içeriğinin sık sık inip çıkmasına neden olur [13].

Boyama işlemi göz önüne alındığı zaman oluşan atıksu karakteri proses kimyasına, işlemin sürekli veya kesikli olusuna göre değişmektedir. Su/boyarmadde oranı ile boyarmaddenin elyafı tutulma miktarı, atıksuyun yapısını değiştirmektedir. Ayrıca kullanılan elyafın cinsi ve kullanılan boyama metodu da atıksu karakteri üzerine etki etmektedir. Elyafa fikse olmayan boyalar, inorganik ve organik yardımcı kimyasallar, boyama prosesinden kaynaklanan atıksuda renk, yüksek çözünmüş katı madde, orta mertebede KOİ'ye neden olmaktadır. Ayrıca kullanılan boyarmaddenin yapısına ve boyama prosesine bağlı olarak krom, bakır ve civa gibi ağır metaller suya toksik özellik kazandırmaktadır [14].

Tekstil atıksuları yüksek KOİ ve BOİ'ye sahip, askıda katı maddelerin fazla olduğu yoğun renkli atıksulardır. Tekstil atıksularında temel kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir [15].

### **2.5.1. Fiziksel parametreler**

- Çözünmemiş bileşikler
- Sıcaklık
- Koku
- Renk
- Radyoaktivite
- Köpük
- Korozyon
- Çözünmüş oksijen

### **2.5.2. Kimyasal parametreler**

- Organik ve inorganik bileşikler
- Asidite ve alkalilik
- pH
- Toplam organik karbon
- Kimyasal oksijen ihtiyacı
- Klor iyonu

- Klor ihtiyacı
- Sertlik (Kalsiyum ve Magnezyum)
- Toplam çözünmüş tuzlar
- Fenol
- Yağ ve hidrokarbonlar
- Spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)

### 2.5.3 Biyolojik parametreler

- Biyolojik oksijen ihtiyacı
- Patojenik bakteriler
- Kimyasal zehirlilik

Tablo 2.1. Boyama atıksularının karakteristikleri

BOYA TÜRÜ	ELYAF ÇEŞİDİ	RENK ADMI	BOİ, mg/L	TOK, mg/L	AKM, mg/L	ÇKM, mg/L	pH
Asit	poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
Bazık	akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	viskoz	12500	140	140	26	2669	6,6
Reaktif, kesikli	pamuklu	3890	150	150	32	12500	11,2
Reaktif, sürekli	pamuklu	1390	230	230	9	691	9,1
Vat	pamuklu	1910	265	265	41	3945	11,8
Dispers	polyester	1245	360	360	76	1700	10,2

ADIM: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü Renk Birimi

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TOK : Toplam Organik Karbon

AKM: Askıda Katı Madde

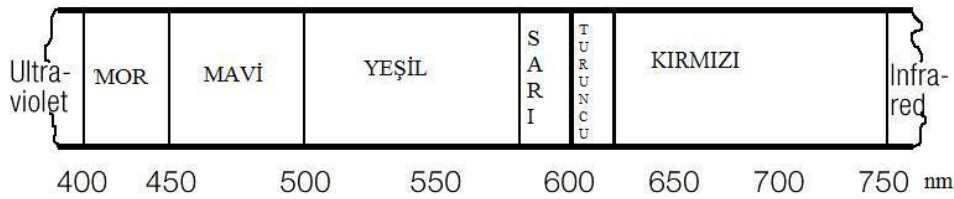
ÇKM: Çözünmüş Katı Madde



## 2.6. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

### 2.6.1. Renk

Renk kelimesi birkaç anlamda kullanılmaktadır. Psikolojik renk; gözleri ve beyni normal olan herkesin aynı tür ışık tarafından uyarıldığında aynı tür duyguları hissetmesini tanımlamak için kullanılır. Fizyolojik renk; değişik ışık türleri tarafından göz retinasında ve görme sinirlerinde oluşturulan fizyolojik olaydır. Beyinde psikolojik renk duygusunu doğurur. Fiziksel renk; fiziksel bir olay olup belirli bir ışığın hangi dalga uzunluklarını hangi oranda içerdiğinin kesin ve rakamsal olarak belirlenmesidir. Fiziksel renk, spektroskopik yöntemle söz konusu olan ışığın her dalga uzunluğuna düşen enerji payını ölçmek suretiyle incelenebilir. Psikolojik renk, fiziksel renk hakkında kesin bir fikir veremez.



Şekil 2.1. Renkler ve dalga boyları

1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre doğal sular ve endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Bir su numunesinin renginin şiddeti en yüksek absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve bunun bir spektrofotometre yardımı ile ölçülmesiyle de belirlenir [16].

Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre renklilik sayısı (RES) parametresinin birimi olarak verilmektedir. Standartlarda RES değerinin toplamda  $15 \text{ m}^{-1}$  değerini aşmaması gerektiği belirtilmektedir. Bu standartlarla karşılaştırma yapabilmek amacıyla ölçülen absorbans değerleri  $\text{m}^{-1}$  birimine çevrilmelidir. Bu işlem için aşağıdaki formül kullanılmaktadır [17].

$$\alpha : (A/d)*f \quad (2.1)$$

$\alpha$  : m<sup>-1</sup> cinsinden renk

A: Spektrofotometrede ölçülen değer

d : Küvet genişliği (mm)

f : Faktör(1000) [16]

### 2.6.2. Boyar maddenin özellikleri

Boyarmaddeler organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir reaksiyona girerek birleşirler ve cismin yüzey yapısını değiştirerek renk oluştururlar. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, zararlı atık olarak kabul edilmektedirler. Boyalar kompleks organik bileşikler olup, biyolojik olarak indirgenmeye uygun değildirler. Boyarmaddeler genellikle suda çözünabilir yapıda oldukları halde, bazıları proses sırasında çözünürlük kazanır ve sonra çözünemez duruma gelirler [18].

Tüm renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubunu içerirler. Bu grupları taşıyan bileşiklere kromojen denir. Bir kromojenin boyarmadde olması için molekülde kromofordan başka oksokrom denilen amino [ - NH<sub>2</sub> ], yer değiştiren amino [NHR, -NR<sub>2</sub>], hidroksil [-OH], metoksil [-OCH<sub>3</sub>], sülfonik [SO<sub>3</sub>H] ve karboksil [COOH] gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün suda çözünmesi ve elyafa karşı afiniteye sahip olmasını da sağlar. Kromofor grupları; nitro [R-NO<sub>2</sub>], nitrozo [-N<sub>2</sub>O], azo [-N=N-], karbonil [C=O], etilenik çifte bağ [-C=C-], tiyokarbonil [-C=S] gibi çifte bağlı gruplardan oluşur [18].

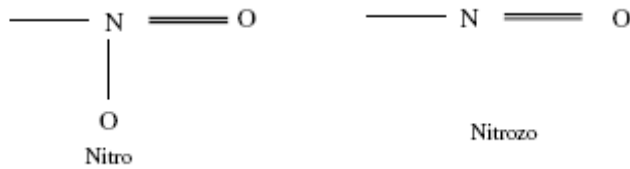
Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre yada boyama özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Bu iki sınıflandırma şekli arasında çok az ilişki vardır. Örneğin kimyasal yapı bakımından büyük bir grubu meydana getiren azo boyarmaddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan bir sınıflandırmada her grupta yer alırlar. Boyamada boyar maddelerin kimyasal yapısından boyama özellikleri bakımından hangi gruba girdiği daha yaygın olarak kullanılmaktadır [18].

Boyar maddelerin bir başka özelliği de boyanacak yüzeyde tutunma yani yüzeyi boyama özelliğine sahip olmalarıdır. Organik boyar maddeler genellikle molekülündeki asidik veya bazik gruplar içerirler. Kök boya gibi doğal olanlar karboksil grupları taşırlar. Boyama mekanizması veya tutunma nedeni biri tuz oluşturma diğeri mordanlama yoluyla olmak üzere iki farklı türdedir. Boyanacak yüzeye ait moleküllerde de asidik ve bazik gruplar varsa boyar madde tuz oluşturma yoluyla bu yüzeye tutunur. Yünler ilk türde boyanırlar; yünler protein yapılı olduklarından protein moleküllerinin uçlarında asidik karboksil ve bazik amin grupları bulunur. Boyar madde ile proteinden birinin asit ucu diğerin bazik ucuyla yüzeyde tuz oluşturma yoluyla yüzeye tutunurlar. Nötral olan boyanacak maddeler mordanlama yoluyla boyanırlar. Nötral boyanacak maddelere örnek pamuklu elyaflardır; bunlar polisakkarit veya polialkoller olup çokça OH grubu içerirler. Arada yer alan mordan molekülleri yüzey ve boyar maddeden biriyle hidrojen bağı diğeriyle kompleks yaparak boyar maddenin dolaylı olarak yüzeye tutunmasını sağlar.

### 2.6.3. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

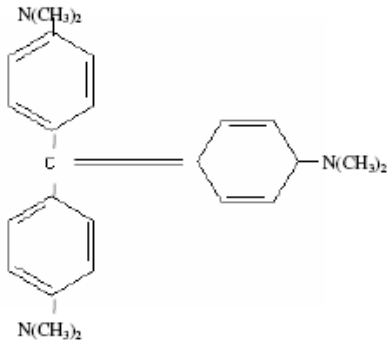
Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması;

#### a) Nitro ve Nitrozo boyar maddeler



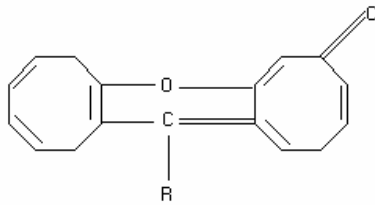
Şekil 2.2. Nitro boyaların moleküler yapısı

## b) Trifenilmetan boyarmaddeler



Şekil 2.3. Trifenilmeran Boyaların Molekül Yapısı

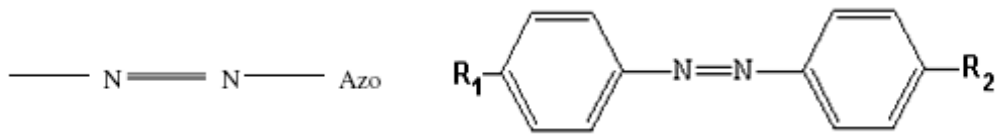
## c) Fitaleyn ve Ksanten boyarmaddeler



Şekil 2.4. Fitaleyn ve Ksanten Boyaların Molekül Yapısı

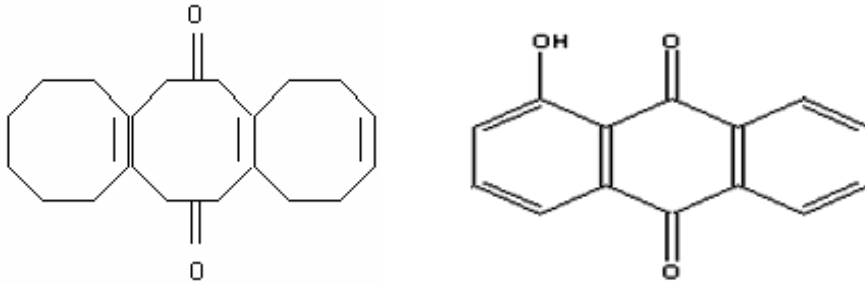
## d) Azo boyarmaddeler

Azo boya maddeleri tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite teşkil etmeleri nedeni ile atıksu arıtımında problem yaratmaktadırlar [19]. 10-50 mg/L gibi çok düşük derişimler de bile azo boyalarının renk vermesi, estetik görünümü bozması ve suyun ışık geçirgenliğini azaltması gibi alıcı ortamlarda problemlere neden olmaktadır. Azo grubundaki boya maddelerin bir kısmı anaerobik ortamda kendini oluşturan benzidin gibi insanlar üzerindeki toksik etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir [20].



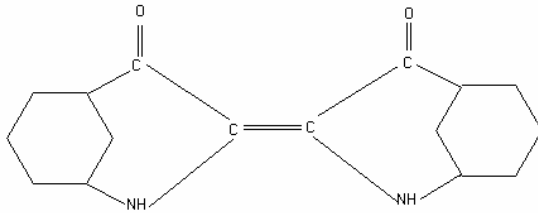
Şekil 2.5. Azo boyarmaddelerin molekül yapısı

## e) Antrokinon boyarmaddeler



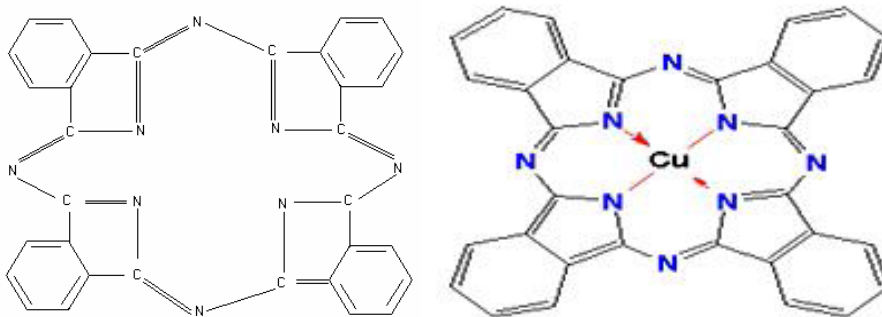
Şekil 2.6. Antrokinon boyaların molekül yapısı

## f) İndigo boyarmaddeler



Şekil 2.7. İndigo boyaların molekül yapısı

## g) Ftalosiyanin boyarmaddeler



Şekil 2.8. Ftalosiyanin boyaların molekül yapısı

#### **2.6.4. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması**

Bu sınıflandırmada, boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddenin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır [21].

##### **2.6.4.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler**

Bunlar organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları şeklindedir. Yani renkli kısım katyondur. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki ettiklerinden sulu çözeltide boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla, elyaf-boyarmadde tuzunu meydana getirir [21, 22].

Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyama yapılır. 80-90°C de polyakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyarlar ve kumaştan ayrılmazlar [21, 22].

##### **2.6.4.2. Asit boyarmaddeler**

Molekülde bir yada birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar [21, 22].

##### **2.6.4.3. Direkt boyarmaddeler**

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu yapı bakımından azo-boyarmaddeleri grubuna girer.

Direkt boyarmaddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit olması ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar [21, 22].

#### 2.6.4.4. Mordan boyarmaddeler

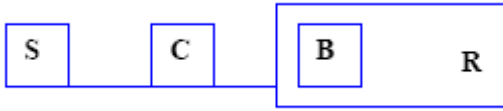
Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama yapılır ve mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Daha sonra krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir [21].

#### 2.6.4.5. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddelerin başlangıç tarihi 1950 yılları olmasına karşın, geniş şekilde tüketimi 1970'lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyarmaddeler, difüzyon sistemine göre çalışan direkt boyaların aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Pamuklu, viskon, rejenere selüloz, lyocell ve tencel'den üretilmiş mamüllerin boyanmasında, günümüzde yeterli haslık sağlayan ve en yaygın kullanılan boyarmadde sınıfıdır. Haslıkları, çok yönlü kullanım alanları, parlak canlı renkleri ile pamuklu sektöründe vazgeçilmez bir öneme sahiptir. Tüketicinin son zamanlarda ivme kazanmasının nedenleri arasında, selüloz elyafın büyüyen tüketimi, reaktif boyaların etkin olduğu pamukların ve selülozik diğer elyafların kullanımının artması sayılabilir [23].

Işık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyarmaddelerden daha düşük, direkt boyarmaddelerden daha üstündür. Küp boyarmaddelerin renk gamı dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyarmaddelerin tüketimi devamlı artmaktadır. Boyarmaddelerin kromofor gövdesini, selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir. Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyarmaddeler reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar [23].

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir (Şekil 2.9) [24].



S: suda çözülebilen çözünürlük sağlayıcı grup (genellikle  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ )  
 C: moleküle renk veren grup  
 B: köprü bağları.  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$  gibi gruplardır  
 R: reaktif grup

Şekil 2.9. Reaktif boyarmadde yapısı [24]

Elyaf üzerine kimyasal kovalent bağ ile bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar. Boyama sürekli, yarı sürekli yapılabilir [21].

#### 2.6.4.6. Küpe boyarmaddeler

Küpe boyarmaddeler moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Bunlar suda çözünmezler; fakat sodyum hidrosit ve sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı mukavemetleri oldukça yüksektir [21, 22].

#### 2.6.4.7. Dispers boyarmaddeler

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polyester elyaf, yüksek kristalinite ve belirgin hidrofob özellik gösterdiğinden büyük molekülü boyarmaddeler elyaf içerisine kolay nüfuz edemezler. Elyaf kimyaca aktif grup içermediği için boyarmadde anyon ve katyonlarını da bağlayamaz, polyesterin kullanılmasında en çok kullanılan boyarmaddeler dispers boyarmaddelerdir [22].

Dispers boyarmaddelerin dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat elyaf içine difüzyon oldukça yavaştır. Öyle ki dengeye varmak için gerekli olan zaman çok fazla olduğundan bu koşullar altında boyama pratik değildir. Normal basınç altında çalışan ve maksimum  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar ısınan cihazlarda poliesterin



ancak difüzyon hızı yüksek olan küçük molekülü dispers boyarmaddelerle açık ve orta şiddetteki renklere boyanması mümkündür. Orta renk şiddetinde boyama istenildiğinde, genellikle %2-5 arasında dispers boyarmaddeler kullanılır. Dispers boyarmaddelerin bazıları termofiks koşullarda (özellikle buhar kuru değilse) dayanıklı değildir. Süblimlemeye yatkınlıkları fazladır. Bu durum naylona bitişik malzemenin boyanmasına neden olmaktadır [22].

#### **2.6.4.8. Sülfür boyalar**

Sülfür boyalar nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır [21].

#### **2.6.5. Çözünürlüklerine göre sınıflandırma**

##### **2.6.5.1. Suda çözünen boyarmaddeler**

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir.

##### **2.6.5.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler**

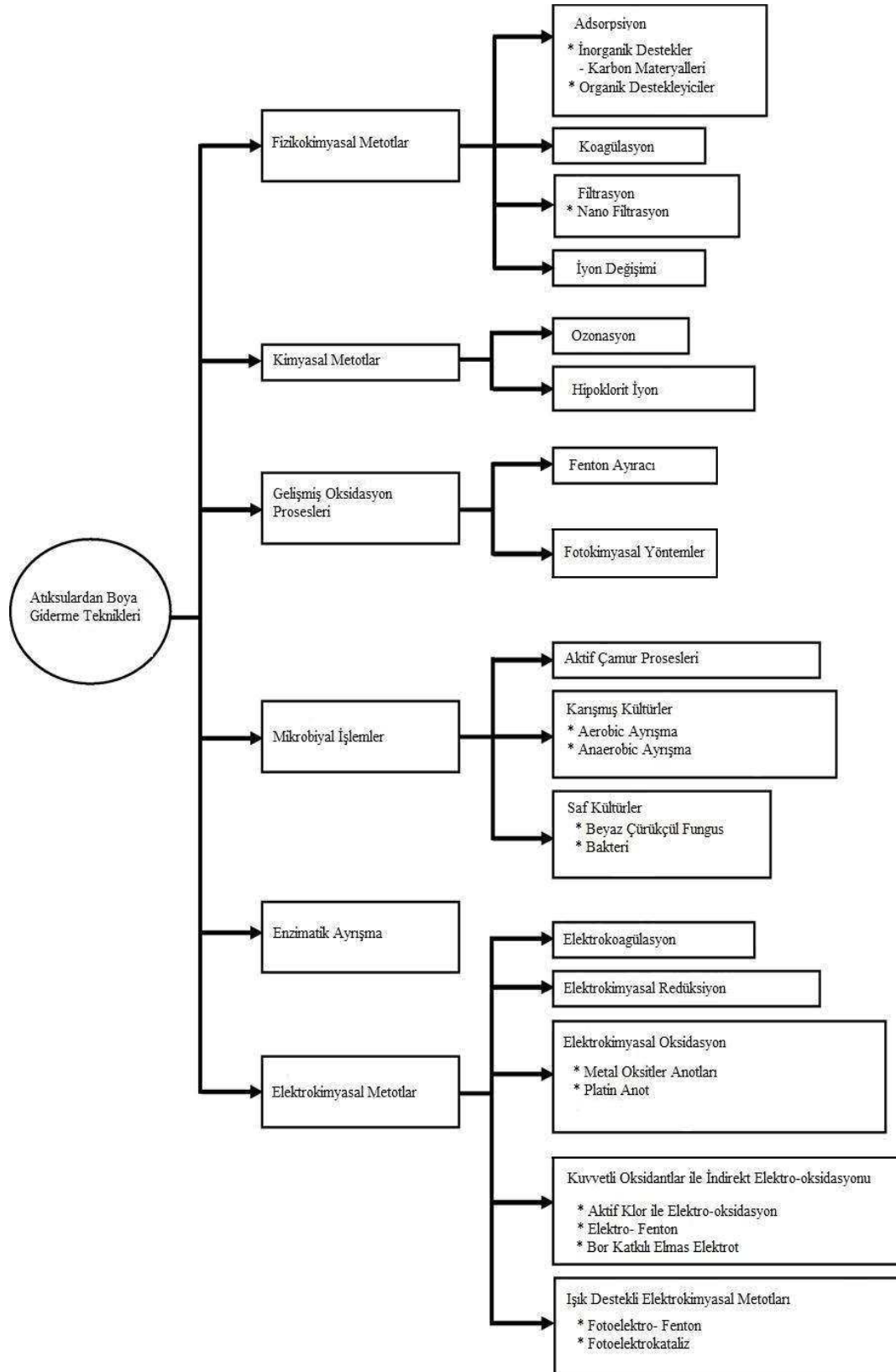
Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür [25].

- a- Substratla çözünen boyarmaddeler
- b- Organik çözücülerle çözünen boyarmaddeler
- c- Geçici çözücülüğü olan boyarmaddeler
- d- Polikondensasyon boyarmaddeleri
- e- Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

## **BÖLÜM 3. ARITIM TEKNOLOJİLERİ VE ELEKTROKİMYASAL ARITIM TEKNİKLERİ**

### **3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler**

Boyarmaddeler genellikle atıldıkları su kaynaklarında güneş ışığı altında mikrobiyal bozunmalara ve sıcaklığa, yüksek kararlılık ve direnç gösterirler. Bu boyarmaddelerin içeriklerinde bulunan en büyük bileşenler, atıksu tabakasında bozunmaya uğramazlar. Bu nedenle atıksular alıcı su ortamlarına verilmeden önce boyarmaddeler giderilmelidir. Boyarmaddeleri içeren atıksuların arıtılması için yaygın olarak kullanılan metotlar; kimyasal, fizikokimyasal ve elektrokimyasal prosesler, biyolojik prosesler, oksidasyon prosesleri olup, bunlar Şekil 3.1. de özetlenmiştir [26].



Sekil 3.1. Atıksulardan boya Giderimi için kullanılan ana yöntemler [26]

### 3.1.1. Fizikokimyasal metotlar

#### 3.1.1.1. Adsorpsiyon

Boyarmadde gibi biyolojik olarak parçalanması zor veya imkansız organik maddelerin atıksudan giderilmesi uygun adsorbantlar üzerine adsorplanması ile olur. Bazen de yüksek çözünürlüğe sahip olan boyarmaddelerin adsorpsiyon mekanizması ile renklerin giderimi daha zor olmaktadır [27].

Aktif karbon, organiklerin adsorbsiyonu için yüksek kapasiteye sahip olduğundan kullanılan en yaygın adsorbenttir. Fakat yüksek dozlarda kullanılması ve bunun da maliyeti arttırması nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Bu da daha ucuz ve daha etkili maddeler için araştırmalar yapılmasına neden olmuştur. Son yıllarda polimerler üzerindeki çalışmalar büyük bir hızla gelişmektedir. Özellikle poliakrilamid su arıtımında, biyolojik araştırmalarda, tekstil endüstrisinde ve yağların geri kazanılması gibi değişik alanlarda farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda poliakrilamidin adsorbent madde olarak kullanılmasıyla da aktif karbona göre daha düşük maliyetle daha yüksek verimler elde edilmiştir [28].

#### 3.1.1.2. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon yöntemi endüstriyel atıksuların arıtımı yanında evsel atıksuların arıtımında da kullanılmaya başlanmıştır. Atıksu arıtımında ön arıtma veya ikinci kademe, evsel atık suyun arıtımında ise üçüncü kademe arıtma ünitesi olarak kullanılabilir. Bu süreçte sıvı ortamdan elektriksel akım geçirilmekte ve elektrolitlerde oluşan hidrojen ve oksijen gazları kolloidlere yapışarak bunları sıvı yüzeyine doğru çıkarmaktadır. Yüzeydeki köpük, köpük sıyrıcılar vasıtasıyla alınabilmektedir [29].

Bu süreçte elektrotlar tepkimelerin gerçekleşmesinde kullanılan esas malzemedir. Bu nedenle uygun elektrot seçimi önemlidir. Elektrokimyasal çöktürmede yaygın olarak kullanılan demir ve alüminyum elektrotlar elektroflotasyonda da yaygın olarak

kullanılmaktadır. Bu elektrotlar ucuz, temini kolay ve etkisi kanıtlanmış elektrotlardır.

### 3.1.1.3. Koagülasyon

Kimyasal koagülasyon ile ön, esas ve ileri arıtma kademelerinde tekstil atıksularında renk giderimi uygulamaları yapılmaktadır. Bu yöntemde, çöktürücü ve yumaklaştırıcı olarak alüminyum tuzları ve ferrik yumaklaştırıcılar kullanılmaktadır. Ayrıca renk gideriminde kaba öğütülmüş kil, aktif silika ve kireç ile beraber demir(II) ve demir(III) tuzları kullanılmaktadır. Boyarmaddeler çöktürme esnasında flokların içine tutunarak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler. Metal hidroksitler, hem çöktürücü hem de koagülant olarak etki ederler. Oluşan çökelek ise flotasyon, çökelme, filtrasyon veya çamur oluşturan herhangi bir teknikle nihai bertarafı yapılmak üzere ortamdan uzaklaştırılmaktadır.

Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, boyarmadde cinsi ve konsantrasyonu renk giderimini etkileyen parametrelerdir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında % 80-90 verim elde edilebilir.

Söz konusu yöntemin bazı dezavantajları vardır :

- Kimyasal kullanımına bağlı olarak büyük miktarlarda çamur oluşumu ve bu çamurun toksik maddeler içermesi söz konusudur. Oluşan bu çamurun bertarafı problem yaratabilmektedir.
- Devamlı olarak kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini artırmaktadır.

Dispers, vat ve kükürt boyarmaddelerinin giderilebilmesine karşılık çözünür haldeki boyarmaddelerin rengi giderilememektedir. Kükürt boyar maddelerden kaynaklanan rengin gideriminin de etkili olmaktadır. Atıksulardan rengin giderilmesi amacıyla çeşitli inorganik kimyasal maddelerin kombinasyonunun kullanılması ile önemli gelişmeler elde edilebilmekte ancak çamur miktarı artmaktadır [30].

#### 3.1.1.4. Tekstil atıksularının membran proseslerle arıtımı

Membran sistemleri de tekstil atıksularından boyanın uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajlar sağlamaktadır. Baslıca membran sistemleri; ters ozmoz, ultrafiltrasyon ve elektrodializdir. Bu teknolojiler 1980'lerde vat, indigo boyarmaddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletinde kullanılmaya başlanmıştır. Geri kazanma için iyi bir ayırma prosesi olan membran proseslerini gelişimi ve kullanımı ilerleyen zamanlarda artacaktır. Membran sistemlerin en önemli problemi ise membranlarda yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır.

Tekstil atıksularının ultrafiltrasyon prosesi ile; yüksek molekül ağırlığına sahip maddeleri, mikroorganizmaları ve askıda maddelerin atıksudan ayrılması sağlanmaktadır. Ayrılan bu maddelerin, gözenek çapı 0,001-0,10 µm arasındadır. Membranlar düşük enerji ve basınçta, 1-13 pH aralığında kullanılabilir. Bu proseslerde %95'e varan verimler elde edilebilmektedir. Nanofiltrasyon membranları kullanılarak tekstil boya atıksularından, renk, COD, ve iletkenlik giderme çalışmalarında verim her üç parametre içinde %96'nın üzerinde gerçekleşmektedir. Beslenme suyu COD değeri 400-720 mg/L arasında ve süzüntü COD si ise 86 mg/L'nin altındadır. %80 geri kazanım sağlandığında renk 500 Pt-Co birim değerinden 20 Pt-Co birim değerine düşmüştür. Renk, COD ve iletkenlikteki bu kayda değer düşüş, süzüntü suyunun boya banyoları ve diğer proseslerde yeniden kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir [31].

#### 3.1.1.5. İyon değiştirme

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban

kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir 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 [32].

### 3.1.2. Kimyasal metotlar

#### 3.1.2.1. Ozonlama

Ozon ( $O_3$ ), oksijen allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, ozonun sıcaklığına, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girer ve ozon meydana gelir.

Dispers tekstil boyaları dışındaki tüm boyaların ozonlama ile giderimin de yüksek arıtım verimleri elde edilmektedir. Tekstil endüstrisinde çok fazla atıksu oluşmakta olup, ozon ile yapılan arıtımın maliyetinin yüksek olması bu işlemin en önemli dezavantajıdır. Bir diğer dezavantaj ise, boyar maddelerin ozonlaması ile oluşan parçalanma ürünlerinin su ekosistemindeki flora ve fauna üzerine toksik etkisinin gözlenmesidir. Bazı boyarmaddeler ozonla hemen reaksiyona girmektedir. Metal içeren ve antrakinin boyar maddeler ise ozonla parçalanmaya direnç göstermektedir. Birçok boyar madde kükürt, klorürü ve klor içermekte olup toksik parçalanma ürünleri açığa çıkabilmektedir [33].

Ozonlama ile dispers boyalar üzerinde yapılan çalışmada 0.5 g/L ozon dozunda % 90 renk giderimi ve % 10 KOİ giderimi görülmektedir. Özellikle ozonlama prosesinin 1 dakika da 50 mg/L ozon dozunda iyi bir renk giderim verimi elde edilmiş, bunun yanında atıksudan kolloid ve askıda maddeler de giderilmiştir. Bu ozon dozunda KOİ giderimin de desarj standartları sağlanamamıştır. Bu yüzden bu yöntemden önce koagülasyon gibi bir ön arıtım uygulanması daha uygundur [34].

Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir [32].

### **3.1.2.2. Biyosorpsiyon**

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya küttele birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [35].

### **3.1.2.3. Hipoklorit ile yükseltgeme**

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metodta,  $Cl^-$  ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde  $NaOCl$  ile renk giderimi gerçekleşmez [36].

Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır



### 3.1.3. Gelişmiş oksidasyon yöntemleri

#### 3.1.3.1. Fenton reaktifi ile oksidasyon

Fenton reaktanı, demir(II) iyonu tarafından katalizlenen  $H_2O_2$  oksidasyonu olarak tanımlanmaktadır. Fenton oksidasyonu, demir(II) tuzları (genellikle  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ve  $H_2O_2$  birlikte bulunduğu, asidik ( $pH = 2-5$ ) ortamlarda meydana gelmektedir.  $H_2O_2$  ve demir(II) iyonları kuvvetli asit ortamda oldukça kararlıdır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu oksitleme gücü yüksek hidroksil radikalleri meydana gelmektedir. Oksidasyonla yüksek molekül ağırlıklı maddeler daha düşük ağırlıklı moleküllere dönüşürken  $Fe^{2+}$  de  $Fe^{3+}$ 'e yükseltgenmektedir. Organik madde ve demir(II) iyonları bulunan kuvvetli asit bir ortama  $H_2O_2$  ilave edildiğinde kompleks bir redoks reaksiyonu meydana gelmektedir [37].

Olusan hidroksil radikali organik madde (RH) ile reaksiyona girerek boya moleküllerinin kromofor ve kromojenini parçalamakta ve böylece renk giderimini sağlamaktadır [38].

#### 3.1.4. Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir.

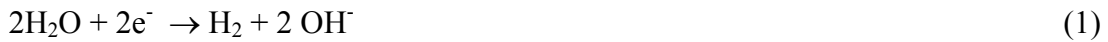
Yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleşebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün

olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır [32].

### 3.1.5. Elektrokimyasal metotlar

Elektrokimyasal çöktürme; çözünebilen ve pıhtılaştırıcı özelliğe sahip metal bir elektrotun (alüminyum ve demir gibi) kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım sürecidir. Elektrokimyasal çöktürmede pıhtılaşma ve çökelme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesiyle değil, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal çöktürmede anot olarak kullanılan metal, iyon şeklinde çözünür. Örneğin anodun demir olması durumunda,  $Fe^{+2}$  iyonları oluşacaktır. Suyun elektrolizi ile katotta hidrojen gazı yanında  $OH^-$  iyonları da oluşacaktır [39].

Katotta:



Anotta:



Anotta üretilen demir iyonları ile katotta üretilen hidroksil iyonlarının tepkimesi sonucu  $Fe(OH)_2$  oluşur.



Sudaki  $OH^-$  iyonları ile;



Bu aşamada sudaki kirleticiler, oluşan  $Fe(OH)_3$  yumağına tutunarak çöklerler. Elektrokimyasal çöktürme, su ve atıksu arıtımında etkili ve basit bir methodur. Bu metod tekstil atıksuları, içme suları, lokanta atıksuları, metal endüstrisi, galvanize sanayi, gıda endüstrisi, otomobil endüstrisi, yem endüstrisi petrol rafinerileri ve petrokimya endüstrileri atıksularının arıtılmasında başarı ile uygulanan bir

yöntemdir. Bu süreç, kirliliklerin gideriminin de hızlı ve kompakt boyutlarda, işletilmesi kolay, düşük yatırım ve işletme maliyeti olan bir süreçtir.

### 3.2. Elektrokoagülasyon Prosesi İle Boya Giderme Çalışmaları

#### 3.2.1. Elektrokoagülasyonun temel esasları

Kimyasal koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Bu amaçla uygun kimyasal maddeler (alum, demir sülfat vb.) ilave edilmektedir. Koagülasyon, kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması nedeniyle bir araya gelip yeterli Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi sonucu gerçekleşmektedir. Elektrolitte ki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaltılması ile sağlanmaktadır. Kimyasal koagülasyondan farklı olarak, elektrokoagülasyon prosesinde koagülant uygun anot materyalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Bu proseste yüklü iyon türleri ile anottan çözülmüş olan metal iyonları, metal hidroksit floklarını oluşturmaktadır. Ancak elektrokoagülasyonda oluşan flokların özellikleri kimyasal koagülasyon ile oluşan floklardan daha farklıdır. Elektrokoagülasyonda oluşan floklar daha az su bağlama eğilimindedir yani daha az su içeriğine sahiptirler. Floklar daha düşük dirence sahip olduklarından daha kolay filtre edilebilmektedirler [40].

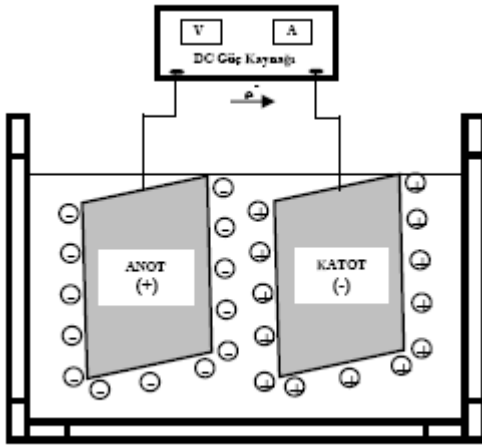
Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle ardı ardına üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir [41]:

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerinin oluşumu
- Kirliticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanmasıdır.

Kirliticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır [41];

- Çözelti içinden geçen akım nedeniyle çözünen elektrotun çözünmesi ile meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanmaktadır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanmaktadır.

EC reaktörü, basit olarak anot ve katot elektrodun bulunduğu elektrolitik hücre ile anot ve katot elektrotların bağlandığı DC Güç Kaynağından oluşmaktadır [41]. Basit EC reaktörü Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2. EC reaktörünün şematik görünüşü

### 3.2.2. EC reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar

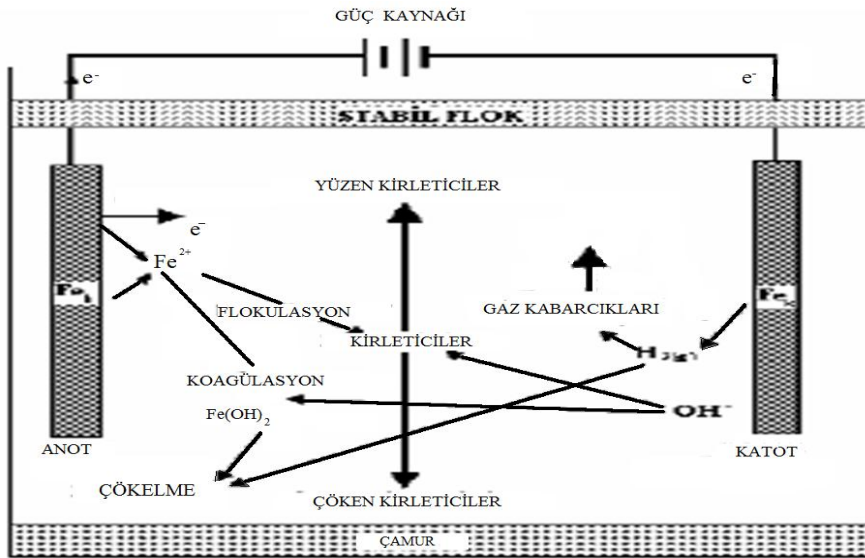
EC reaktöründe elektrotlara DC güç kaynağı ile akım verildiğinde anot elektrot elektron vererek yükseltgenir, katot elektrot ise elektron alarak indirgenir. EC reaktöründe anot ve katotta gerçekleşen elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları Tablo 3.1.de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları [42]

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anotta yükseltgenme (elektron verir)	•Katotta indirgenme (elektron alır)
•Anodik çözünme $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$	•Katodik birikme $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$
•Anyonlar anotta toplanır	•Katyonlar katotta toplanır
•Anolit bölge oluşur	•Katolit bölge oluşur
•Anotta oksijen: $2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^{+} + 4e^{-}$	•Katotta hidrojen: $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^{-}$
•Klor var ise anotta klor: $2Cl^{-} - 2e^{-} \rightarrow Cl_2 \uparrow$	•Gazın indirgenmesi: $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$

### 3.2.3. EC reaktöründe demir elektrodu kullanımı ile gerçekleşen reaksiyonlar

Demir elektrodu kullanılması durumunda EC hücresinde meydana gelen prosesler Şekil 3.3'te görülmektedir

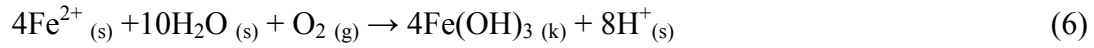


Şekil 3.3. Elektrokoagülasyon Reaktöründe Demir (Fe) Elektrodu Kullanılması Durumunda Gerçekleşen Reaksiyonlar [43]

Elektrolitik sistemde demirin oksidasyonu sonucu, demir hidroksit,  $Fe(OH)_n$  ( $n=2$  veya 3 olabilir) üretilir [44].

## 1. Mekanizma

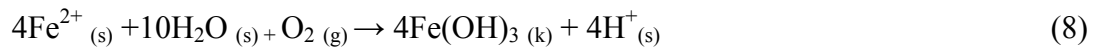
Anot



Katot



Sonuçta



## 2. Mekanizma

Anot



Katot



Sonuçta



Yine demir elektrodun elektrokimyasal oksidasyonu ile üretilen demir iyonları, su ortamının pH değerine bağlı olarak  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{+}$  gibi monomerik iyonları ve polimerik hidroksi kompleksleri oluşabilir [41].

Redoks reaksiyonun sonucu üretilen  $\text{H}_2$  çözülmüş organikleri veya herhangi askıda maddeleri flotasyon ile giderir. Bu yüzden  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları hidratlamaya uğrayabilir ve

solüsyon pH'sına bağlı olarak, asidik koşullar altında  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)^+$  ve  $Fe(OH)_3$  bileşikleri oluşabilir [44].

Flokülasyon maddesi olarak kullanılacak  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  'e göre  $Al^{3+}$  'ün bazı toksik etkilerinden dolayı daha çok tercih edilen elektrotur [45].

### 3.2.4. EC prosesinin avantajları

- EC prosesi ekipmanlarının temini ve yapısı gayet basittir.
- İşletiminin kolay olmasının yanında, sistemin çalışması sırasında karşılaşılan birçok probleme elle müdahale kolaylığı sunar.
- EC prosesi ile atıksu arıtımı sonucu istenilen nitelikte, temiz, renksiz, kokusuz su elde edilir.
- EC prosesi uygulanması sonucu oluşan çamur kolayca çökebilme ve kolay susuzlaştırılabilme özelliği sunar, çünkü, temelde oksit/hidroksitlerden oluşmuştur.
- EC prosesi, yoğun çamur üretme prosesidir.
- EC prosesi ile oluşan floklar büyük, asidik ortama dayanıklı, oldukça stabil ve filtrasyonla kolaylıkla ayrılabilir.
- EC prosesi, kimyasal koagülasyon-flokülasyon prosesleri ile karşılaştırılırsa, az miktarda toplam çözünmüş katıları içeren çıkış suyu üretir.
- EC prosesi, en küçük kolloid partiküllerin giderimi avantajına sahiptir çünkü, güç kaynağı ile verilen elektrik sonucu oluşan elektriksel alan en küçük partiküllerin hızlı hareket etmesini sağlayarak koagülasyona yardımcı olmakta ve çöktürmektedir.
- EC prosesinde, kimyasal madde gereksinimi ve kimyasal arıtmada problem oluşturan fazla kimyasalları nötralize etme problemi yoktur, atıksu arıtımında kimyasal koagülasyon kullanılmış olması durumundaki gibi yüksek konsantrasyonlarda kimyasal madde ilavesi ile ikincil kirlenmeye olanak tanımaz.
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları, kirleticileri çözeltinin üst kısmına taşıyabilir, söz konusu bu kirleticilerde kolaylıkla konsantre olabilir ve daha kolay ayrılmalarını sağlar.
- EC tekniği kırsal kesimlerde uygun bir şekilde elektriğin mevcut olmaması durumunda üniteye güneş paneli ilave edilmesi ile proste yine başarı sağlanabilir [41].

- İlk yatırım ve işletme maliyeti alternatif teknolojilerden belirgin bir şekilde düşüktür.
- Optimum şartlar sağlanması durumunda enerji ihtiyacı çok yüksek değildir.
- Diğer birçok proseste sadece tek bir kirletici giderilirken bu prosesle birçok kirletici aynı anda giderilebilir.

### 3.2.5. EC Prosesinin dezavantajları

- Oksidasyon sonucu atıksu içerisinde çözünen elektrotların düzenli bir şekilde yenilenmesi gerekir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir.
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Jelatinli hidroksit bazı durumlarda çözünmeye meyilli olabilir [41].
- EC reaktör dizaynı/işletimi ve elektrot güvenilirliği konusunda sistematik katılımın eksikliği mevcuttur (özellikle kullanma ömrü dolan elektrotların pasivasyonu (metal kimyasal olan aktif yüzeyinin aktivasyona zıt olarak çok daha az reaktif duruma dönüşmesi) [46].

### 3.2.6. Faraday kanunu ve akım verimi

Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleri elektrokimyasal proseslerde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı  $q$  ve akım şiddeti  $I$  ile  $t$  zamanı arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q = \int (I dt) \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1) de çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile:

$$m = q / nF = I.t / nF \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

$n$ : çözünen metalin tesir değeri,



F: Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir.

Bu proseslerde her bir elektrotta eşzamanlı olarak gerçekleşen bir veya birden fazla reaksiyon akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir.

Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı prosesi şekilde tanımlanır:

$$CE = q_p / q_T \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

$q_p$ : oluşan ürünün harcadığı yük

$q_T$ : toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktantın miktarı esas alınarak ölçülen ( $m_{act}$ ) ve teorik ( $m$ ) akım verimi arasındaki ilişki;

$$CE = m_{act} / m \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. (3.2) eşitliği (3.4) eşitliğinde yerine yazılırsa

$$CE = m_{act} \cdot n \cdot F / q \quad (3.5)$$

elde edilir.

Bir elektrottaki toplam akım, her reaksiyonun akımlarının toplamına eşit olacaktır.

Bu durumda bir elektrottaki toplam akım  $I_j$ ,

$$I = \sum I_j \quad (3.6)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak:

$$CE = I_j / I \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir. [64]

### 3.2.7. EC prosesi uygulamaları

EC prosesi ile restoran atıksularından kirletici giderimi üzerine çalışma yapılmıştır. Çalışmada restoran atıksularının karakteristikleri incelenmiş ve bu atıksuların yüksek yağ-gres içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ), yağ-gres AKM miktarının değişimleri gözlenmiştir. Ayrıca bu atıksuyun arıtılması için EC prosesinin veriminde rol oynayan elektrot türleri de araştırılmış ve optimum işletme koşulları üzerinde durulmuştur. Optimum şartları belirlemek için Al ve Fe elektrotları kullanılmış, iki elektrodunda yağ-gres giderim veriminin %90'ın üzerinde olduğu belirlenmiş ancak suya renk vermesi ve sürekli olarak çalışmayan restoranlarda havadaki oksijen ile reaksiyona giren Fe elektrodunun oksidasyona uğraması gibi dezavantajlardan dolayı Al elektrodu kullanımı tercih edilmiştir. Arıtma verimini önemli derecede etkileyen tek değişkenin yük yükleme olduğu görülmüştür. Test edilen atıksuya bağlı olarak değişen optimum yük yükleme ve akım yoğunluğu sırasıyla  $1.67-9.95 \text{ F/m}^3$  ve  $30-80 \text{ A/m}^2$  arasında değişim göstermiştir. Atıksu için yapılan tüm testlerde yağ gres giderim verimi %94'ün üzerinde tespit edilmiştir. Araştırma sonuçları EC'nin atık suyun pH değerini nötralize edebildiğini ve birtakım mekanizmaların pH'a bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir [47].

Bakır, kurşun ve kadmiyum giderilmesinde EC prosesinin etkinliğini tespit etmek için kimyasal, elektrokimyasal ve akış şartları optimize edilmiştir. Ticari plaka demir elektrotlarının kullanıldığı elektrokimyasal proses, 12 mg/lt bakır, 4 mg/lt kurşun, 4 mg/lt kadmiyum içeren sentetik atıksu çözeltisine uygulanmıştır. Proses için optimum şartlar pH 7.0, akış hızı,  $6.3 \text{ cm}^3/\text{dk}$ , ve  $31 \text{ A/m}^2-54 \text{ A/m}^2$  arasındaki akım yoğunluklarında belirlenmiştir. Elektrot geometrik alan ve elektroliz süresi kritik değerlere ulaştığında bakır giderimi maksimum seviye olan %80'e ulaşmıştır. Akım yoğunluğu ve oluşan çamurun kütlesi arasında lineer ilişki olduğu saptanmıştır. Ayrıca, spesifik enerji ihtiyacı ve akım yoğunluğu arasında yine lineer ilişki olduğu belirlenmiştir. Araştırma sonuçları, endüstriyel ölçekli elektrolitik reaktörün gelişimi için önemli sonuçlar içermektedir [48].

Patates cipsi fabrikası atıksularının EC prosesi ile arıtılması araştırılmıştır. Deneyle optimum işletme şartlarının tespiti için elektrot türü, pH, akım yoğunluğu ve temas süresi gibi parametreler üzerinde durulmuştur. Çalışmada Al ve Fe elektrotlar kullanılmış, Al, Fe elektroduna göre, daha hızlı KOİ, bulanıklık ve AKM giderimi sağlamıştır. KOİ giderim verimi 40 dk'dan az temas süresinde %60, bulanıklık giderim verimi 40 dk'dan az temas süresinde %98 olarak tespit edilmiştir. EC prosesinde KOİ giderim verimi kinetikleri makro-kinetik modeli ile tanımlanmıştır. Kinetik çalışmaları sistemin 2. derece kinetik modeline uyum sağladığını göstermiştir. Ayrıca, çalışmada EC' nin enerji maliyeti ve Al elektrodu ihtiyacına göre materyal maliyeti gibi işletme maliyetleri araştırılmıştır. İşletme maliyetleri 20-300 A/m<sup>2</sup> ve 5-40 dk için sırasıyla 0.48-5.42 \$/m<sup>3</sup> ve 0.62-6.32 \$/m<sup>3</sup> bulunmuştur. Sistem enerji ihtiyacı 8 dk'nın altında tipik işletme koşulları altında 4 kWsa/m<sup>3</sup>'tür [49].

Tartrazin (sentetik sarı azo boya) içeren çözeltilerden EC prosesi ile renk giderimi üzerine bir takım çalışmalar yapılmıştır. Farklı elektrot bağlantıları ve materyallerinin (Al, Fe) renk giderim verimi üzerine etkileri karşılaştırılmıştır. Akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrotlar arası mesafe, elektrot konsantrasyonu ve çözelti pH'sı renk giderim verimini etkileyen parametrelerdir. Başlangıçta, basit bir elektrokimyasal hücre anot ve katot kullanılarak hazırlanmıştır, daha sonra her bir değişken için sulu tartrazin kullanılarak kesikli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık olarak 30 mg/l KOİ ile 400 mg/l'lik NaCl + 40 mg/l'lik tartrazin çözeltisi için, pH 5.78, elektroliz süresinin 6 dk, akım yoğunluğunun 120 A/m<sup>2</sup> ve elektrotlar arası mesafenin yaklaşık olarak 1.5 cm olduğu değerlerde yaklaşık olarak %100 renk ve %90 KOİ giderilmiştir. Gerçekleştirilen ikinci deney serisinde, seri-paralel monopolar ve bipolar elektrot bağlantılarının basit EC hücresine etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları monopolar elektrotların seri bağlanması durumunda Al ve Fe elektrotlarının anot ve katot olarak kullanılması durumunda daha etkili olduğunu göstermiştir. EC prosesinde Fe/Al (anot/katot) elektrot bağlantısı Fe/Fe (anot/katot) elektrot bağlantısından daha etkilidir [50].

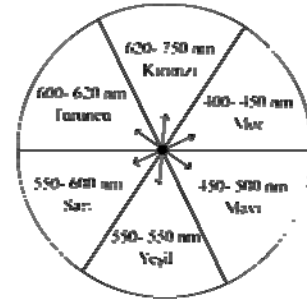
### 3.3. UV Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi

#### 3.3.1. Absorpsiyon ve renklilik

Bir madde görünür bölgeye ait hiçbir dalga boyunu soğuramıyor ve bu ışınları geri yansıtıyorsa beyaz renkli görünür. Yine görünür bölgeden ışın soğurmuyor ve ışınları geçiriyorsa bu maddeler saydamdır (şeffaftır). Görünür bölgeye ait tüm dalga boylarını soğuruyorsa o madde siyah görünür. Madde görünür bölgeye ait bazı dalga boylarında ışın soğuruyorsa o madde renkli görünür. Ancak her renkliliğin nedeni soğurum olmayıp renklilik maddenin görünür bölgede lüminesans özellik göstermesinden de ileri gelebilir. Lüminesans öncesi absorpsiyon olsa da bu UV bölgesinde olabilir. Lüminesans ileri gelen renklilik konumuzun dışındadır. Soğurum ışını yutma olayı olduğuna göre görünür bölgede absorpsiyon yapan maddeler neden renkli görülür? Renkli madde soğurduğu ışının değil bu ışının komplementlerinin renginde görülür. Komplementer renkler (eşleyici veya tamamlayıcı renkler) karıştırıldıkları zaman beyaz renk oluşturan renk çiftlerine denir. Örneğin kırmızı ve yeşil birbirinin komplementeridir. Madde yeşile ait dalga boyunu absorplamışsa kırmızı renkte görünür. Kırmızı bölgeye düşen ışın absorplanmışsa yeşil görünür.

Tablo 3.2. Renkler ve karşılık gelen dalga boyları

Dalga Boyu Aralığı (nm)	Renk	Tamamlayıcı Renk
400-435	Mor	Sarı-yeşil
	Mavi	Sarı
480-500	Mavi-yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Pembe
560-580	Sarı-yeşil	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-650	Turuncu	Yeşil-mavi
650-750	Kırmızı	Mavi-yeşil



### 3.3.2. UV Görünür bölge molekül absorpsiyon spektroskopisi uygulamaları

#### 3.3.2.1. Nitel analiz

UV-Gör molekül absorpsiyon spektroskopisi ile nitel analiz için uygun bir yöntem değildir. Spektrum bantları geniştir. Bir kromoforun başka bir kromoforun absorpsiyon dalga boyunu etkileyebileceği daha önceden de değinildiği gibi mümkündür. Ayrıca çeşitli kromoforların absorpsiyon bantlarının birbiri ile örtüşmesi absorpsiyon bantlarını genişleten ayrı bir etkidir. Bunların sonucu bir grubun absorpsiyon dalga boyu diğer bir grubunki ile çakışabilecek kadar genişler. Bu nedenlerle spektrumda pik veren değerlerin net olarak belirlenemeyeceği için UV-Gör molekül absorpsiyon spektroskopisi ile nitel analiz pek yapılmaz. Yine de nitel analiz yapılacağı zaman daha ayrıntılı spektrum veren dar slit aralığında spektrum alınmalıdır. 4. Bölümde de değinildiği gibi slit aralığı daraldıkça pikler keskinleşir ve pik veren dalga boyları daha net veya ayrıntılı görülür. Yapı aydınlatma açısından bu spektroskopinin önemi IR, NMR ve MS kadar değildir. Yapı aydınlatmada diğer önemli yöntemlere ait bulguların yanı sıra UV-Gör spektrumlarından faydalanıldığı olur.

#### 3.3.2.2. Nicel analiz

UV-Gör molekül absorpsiyon spektroskopisi, nicel analizlerde en fazla faydalanılan tekniklerden biridir. Bu tekniğin başlıca özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

- 1) *Yüksek uygulanabilirlik:* İnorganik, organik ve biyokimyasal maddelerin hepsi UV-Gör ışını absorplar. Yapmayanlar absorplayıcı türevlerine dönüştürülerek de tayin edilebilir. Klinik laboratuvarlarda yapılan analizlerin %90'ının UV-Gör spektroskopisine dayandığı hesaplanmaktadır.
- 2) *Yüksek duyarlılık:* Tipik tayin sınırları  $10^{-4}$  M -  $10^{-6}$  M arasındadır. İşlemlerle bazı iyileştirmelerde bu sınır  $10^{-6}$  M, hatta  $10^{-7}$  M'a indirilmesi de mümkündür.  $\epsilon = 10^4$  olanların ki  $10^{-7}$  M'a inebilir.

- 3) *Orta- Yüksek Seçicilik:* Analit birden fazla absorpsiyon dalga boyuna sahiptir. Bu durum örtüşmenin olmadığı dalga boyu seçeneklerini çıkarır. Örtüşmenin olmadığı bir dalga boyu bulunabilirse ön ayırmalara gerek kalmaz.
- 4) *Yüksek Doğruluk:* Bu teknikle derişimin bağıl hatası genellikle % 1 - 5 arasındadır. Özel önlemler alınarak bu hatalar binde birkaç mertebesine indirilebilir.
- 5) *Kolaylık ve Rahatlık:* Bu teknikte ölçümler kolaylıkla ve hızlı bir biçimde yapılır. Ayrıca bu teknikler otomasyona da uygundur.

### 3.3.2.3. Nicel analiz için gerekli Lambert-Beer yasası

Maddenin ışığı soğurma (absorplama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, soğurma ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalgaboylu ışımaya) ve  $I_0$  şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı  $b$  cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü  $I$  şiddetinde terkeder. Moleküllerin seçilen dalgaboyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$\log I_0/I = \epsilon bc = A \quad (3.8)$$

$I_0$ : Örnek kabına giren ışık şiddeti,

$I$ : Örnek kabını terkeden ışık şiddeti

$\epsilon$ : Molar absorpsiyon katsayısı (L / mol.cm)

$b$ : Örnek kabının kalınlığı (cm)

$c$ : Derişim (mol / L ),  $A$ : Absorbans

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik ( $T$ ) denir.

$$I / I_0 = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (3.9)$$

Absorbans ile geçirgenlik arasında ,

$$A = - \log T = 2 - \log \% T \quad (3.10)$$

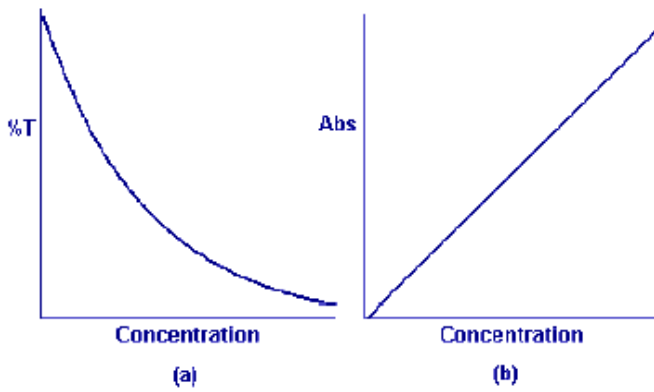
İlişkisi vardır ve  $\%T$  , yüzde geçirgenlik adını alır.

Bir çözeltinin verilen dalga boyundaki toplam absorpsiyonu, çözeltide var olan bileşenlerin bireysel absorpsiyonlarının toplamına eşittir.

$$A_{\text{toplam}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad (3.11)$$

$$= \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots \quad (3.12)$$

1,2 indisleri absorpsiyon yapan bileşenleri göstermektedir



Şekil 3.4 Absorbans değişim ve % geçirgenlik-değişim grafikleri

### 3.4. Nicel Analiz Yönteminin Oluşum Aşamaları

UV-Gör molekül absorpsiyon spektroskopisinde bir nicel analiz yöntemi şu adımlar sonucu oluşmuştur:

I) Dalga boyu seçimi: Hazırlanmış örneğin spektrumu alınır. Absorbans ölçümü yapılacak türe ait spektruma bakılarak örnekteki diğer türlerin absorpsiyon yapmadığı bir dalga boyu seçilir. Birkaç seçenek olması durumunda en yüksek şiddette absorpsiyon yapan dalga boyu seçilir.

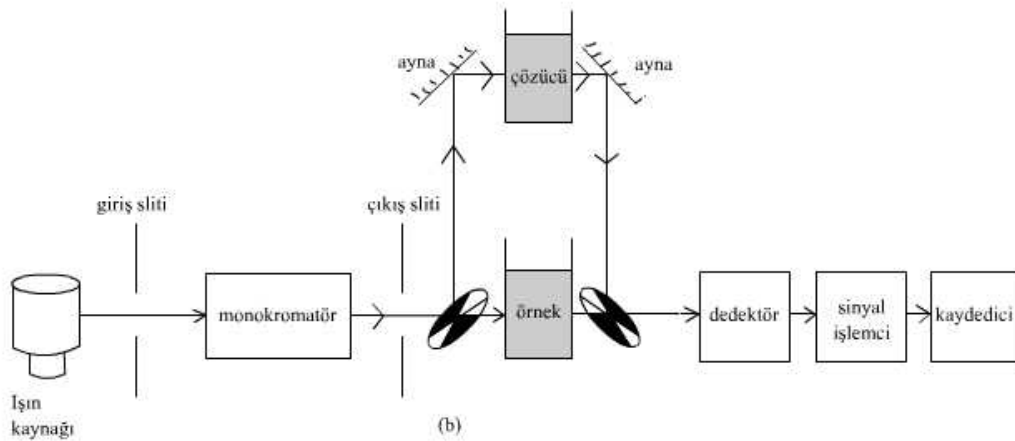
II) Ayar Eğrisini Oluşturma: Başta dalga boyu olmak üzere optimal değerler belirlendikten sonra analite ait standartların belirlenmiş ortam koşullarını sağlayan çeşitli derişimler de çözeltileri hazırlanır. Bunların ve örnek çözeltinin absorpsiyonu okunup

standart derişimlerine karşı değerleri grafiğe geçirilir. Grafikte bir doğrusal aralık elde ediliyorsa bir nicel analiz yontemi oluşturulmuştur.

### 3.4.1. Çift işın yollu spektrometreler

Çift işın yollu olanlarda referans ve örnek yerleri farklıdır. Işın her birine eşit Őiddetlerde girer. Işın yolu önceden ikiye ayrılır. Bu ikiye ayırma işını *işın bölücü* denilen parça yapar. Işın bölücü iki tip olup her biri, işını referans ve örneğe farklı Şekilde gönderir. Bu gönderme Őekillerine veya bölücü tipine göre çift işın yollu spektrometreler ikiye ayrılır:

1- Işınların zc ve örneğe sırayla ve devirli olarak girdiği aygıtlar: Işını bu Şekilde gönderen işın bölücü *döner disk Őeklinindedir*. Buna *opır* da denilir. Aşağıdaki Şekilde görülen bu tiptekiler ayna ve geçirgen olan bölmeler bulunur. Işın demeti aynaya rastlarsa yansiyarak referansa, geçirgen kısma rastlarsa doğrudan örneğe girer. Diskin dönmesi nedeniyle işın çözücü ve örneğe sırayla girer. Bunlardan çıkan işın dedektöre de sırayla girer ve Şiddetleri de sırayla lclr.



Şekil 3.5 a) Işını referans ve örneğe farklı zamanlarda gönderen tipteki işın bölücü (opır) b) bu tip işın bölücülü spektrometre

2- Gelen işınların referans ve örneğe aynı anda girdiği aygıtlar: Işını bu Şekilde gönderen işın bölücü < Şeklinde kesişen iki aynadan ibarettir. Mercekten geçerek daha geniş kesitte ilerleyen ve paralel hale gelen işın demetini eşit Şiddette ikiye böler. Referans ve örneğe aynı anda giren işınların bunlardan çıkması da aynı anda



olur. Aynı anda çıkan ışınlar aynı dedektöre girerse şiddetleri ayrı ayrı ölçülemeyeceğinden bu tipte olan aygıtlarda eşlenik iki dedektör bulunur; biri referanstan çıkan ışın şiddetini, diğeri örnekten çıkan ışın şiddetini ölçer.

### 3.5. Türev Spektrofotometrisi

Klasik analitik problemlerin biri, aynı örnekteki iki ya da daha fazla bileşenin ön kimyasal ayrıştırma olmadan, eş zamanlı olarak hesaplanmasıdır. Bu yöntemde, bilgisayar kontrollü alet altında, türev teknikleri ve ikili veya çoklu kalibrasyon metodu UV-VIS moleküler absorpsiyon spektrofotometrisiyle karışımların analizinde önemli rol oynar. Her iki yaklaşım, kantitatif analizde çakışık bantların çözümlenmesinde faydalıdır. Türev teknikleri, ikili ve üçlü karışımların çözümlenmesinde oldukça yarar sağlar [51].

Türev tekniği, çeşitli karışımları içeren ilaçların kalitatif ve kantitatif analizinde duyarlılığı ve belirginliği arttırmak için kullanılan bir tekniktir. Bu metot, atomik absorpsiyon ve alev yayan spektrofotometri, florimetri, infrared ve ultraviyole-görünür bölge spektrofotometriden herhangi biri ile uygunluk ve uyumluluk gösterir. İyi yapılanmış özellikteki bir türev tekniği ile çakışık bantların düzenlenmesi ile keskin ve şiddetli bantlar ve daha büyük duyarlılık verir. Türev spektrofotometrinin kromatografi ve spektrofotometri üzerinde avantajları mevcuttur. İlaç preparatlarındaki maddenin hesaplanmasında, bu formülasyonlar genellikle karışık çözeltiler için verildiğinden katılanları elimine etmek için yorucu ve zaman alıcı olduğundan ekstraksiyon işlemine gerek yoktur. Türev spektrofotometrinin kullanımı özel durumlar için sınırlı değildir ama normal spektranın kantitatif çalışmasının zorluğu her zaman bir avantaj olmayabilir. Bunun dezavantajı gürültü-sinyal oranı için farkın azaltılmasıdır [52].

Birçok çalışma, türev spektrofotometrinin, normal (sıfır derece) spektrofotometriden daha yüksek seçicilik avantajı olduğunu bildirmiştir. Kemometrik metotların kullanımı, çoklu element analizi için spektrofotometrik metotların uygulanabilirliğini yaygınlaştırmıştır [53].

Türev tekniği, spektrofotometrik metotlarla birleşmede özellikle seçiciliğin geliştirilmesi gereken durumlarda oldukça yaygın kullanılır. Veri dönüşüm işlemlerinde dönüşüm sırasında bazı düşük sinyaller meydana gelmesi gibi dezavantajları vardır. Birleştirilmiş türev tekniği ve kemometrik tekniklerin, bazı durumlarda seçilecek en uygun teknik olduğu kanıtlanmıştır [54].

Türev spektrofotometri, basit ikili karışımların ya da karışık örneklerin iki üst üste geçmiş spektralarının çözülmesi için faydalıdır, sıfır kesim noktası metodu kullanılarak iki bileşenin analizinde matriks girişimleri elimine edilir [55,56]. Absorpsiyon incelemelerinde, türev şemaları orijinal absorpsiyon eğrilerinden daha fazla bilgi verir. Birinci türev şeması orijinal eğriye benzemez, ama maksimum absorpsiyonun dalga boyunun,  $\lambda_{max}$ , doğru şekilde uygunluğu için kullanılabilir. İkinci türev, orijinal banttın daha keskin ama aynı yükseklikte merkez pike sahiptir. İkinci türev spektrofotometri kullanılarak, üst üste geçmiş spektral bantlara sahip iki maddeden oluşan karışımlar herhangi bir kimyasal ayırıştırma olmadan analiz edilebilir [57].

Türev spektrofotometri, iyi tanımlanmış analitik problemlerin hesaplanması için uygun çözümleri tercih eder, örneğin çoklu bileşen sisteminin çözülmesi, matriks ve bulanık örneklerin arka planından girişimin elimine edilmesi, spektral detayın artırılması gibi. Salinas, bileşenlerin spektraları çakıştığında, ikili karışımların çözülmesi için oran spektralarının birinci türevinin kullanımına dayanan spektrofotometrik metodu geliştirdi. Bu metot, sıfır kesim noktası metodu ile karışımdaki üçlü karışımların çözülmesi için genişletilmiştir [58].

### 3.5.1. Türev tekniğinin gelişimi

Türev alma ile iyi yapıları elektrik sinyallerinin ayrılması metodu yaklaşık 70 yıldır vardır. 1920 lerin başında Lord Rutherford, gaz uyarma potansiyellerinin kütle spektrometrik çalışmalarındaki düzensizlikleri ortaya çıkarmak için birinci türev tekniğini ileri sürdü.

Singleton ve Collier, elektronik biliminin gelişiminden yararlanıp en eski türev tekniğini yaptığında bu metot 1953 e kadar unutulma içindeydi. İkinci türev spektrumunu oluşturmak için kıyaslama aleti ile IR spektrofotometrelerde değiştirtirdiler ve konuda patent aldılar. Aynı zamanda, Hammond ve Price dalgaboyu modülasyon prensiplerini sundular, Giese ve French fotosentetik sistemlerin görünür spektralarının birinci türevi çalışması için uyguladı.

1953 te Morrison diferansiyel eğrilerle  $\Delta i(V)/\Delta V$  , birinci ve ikinci türevi ( $d^1$  ve  $d^2$ ) hesapladı. Bunlar küçük aralıklardan çıkarma ile elde edildi ve gerçek türevlerin en iyi yaklaşımlarıydı. Enstrumentasyonun karışıklığı ve elektronik aygıtların yetersiz sinyal-gürültü (SNR) oranı bunlara neden olur ama birkaç bilim adamı bu metodu reddetti. 1966 yılında Meister ikinci türev için ( $d^2$ ) pratik direnç-sığa (RC devresi) devresini geliştirdi ki bitki kimyasındaki problemleri araştırmada diğer fotokimyacılar kadar başarılıydı.

1953 te Singleton ve Collier, ikinci türevden daha yüksek türevlerin daha dar bant genişliği vermesi gerektiğini çoktan önermişlerdi, bunu deneysel kanıtla sunmada yetersiz kaldılar çünkü o zaman için onların kullandıkları alet bu iş için yeterince gelişmiş değildi. Martin, hesaplanan Lorentzian bantları için teorik temelleri doğruladı ve 1968 de Morrey, dijital bilgisayar ile student  $T_3$  ve Lorentzian dağılım fonksiyonlarının birden dörde Gaussian türevlerini oluşturdu. Morrey aynı zamanda, sentetik karışımların üst üste geçmiş bantları için dördüncü türevin ikinci türevden daha mükemmel çözünme verdiğini gösterdi. Savitzky ve Golay, düzensiz verilerin türevi ve düzenlenmesi için en küçük kareler metodunu kullandılar. Butler ve Hopkins, fotosentetik maddelerle çalışmak amacıyla, ikinci türev spektrasından dördüncü türev spektrasını rutin şekilde oluşturmak için bilgisayar destekli yaklaşımı genişlettiler.

Daha yüksek seviyedeki türev spektrası ( $n \geq 2$ ), sistematik ve kuvvetli şekilde laboratuarda incelendi. Yüksek kalitede UV-VIS türev spektrası üretmek için online ölçüm yapıldı ve düzleme modülü, düşük geçirgenli filtreler ve RC devreli düşük gürültülü türev birimi olan cihaz yardımıyla yeniden geliştirildi. Butler, altıncı ve sekizinci dereceli spektraları dijital metotlarla hesapladı. Sasaki, onüçüncü dereceye

kadar boyların, birbiri üzerine geçmiş türev spektralleri çalışması için dijital metotları kullandı.

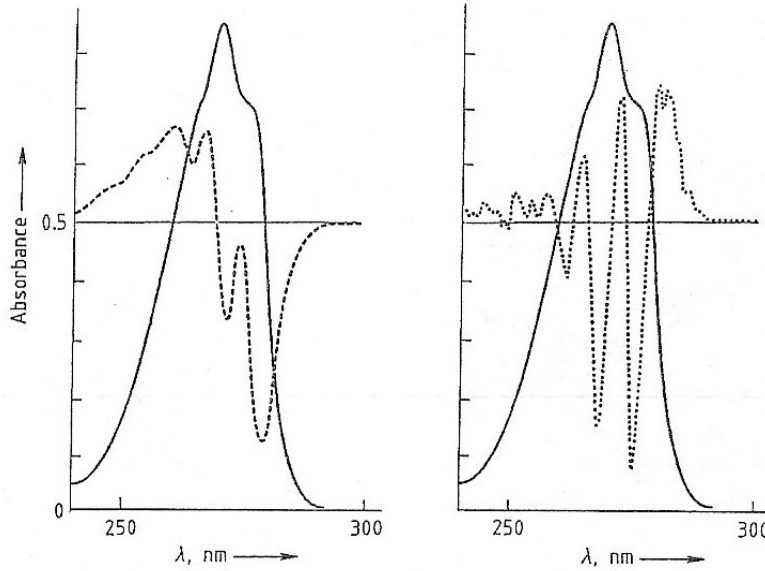
Mevcut ticari türev aletlerinin kalitesi yıllar geçtikçe gelişti. Şu anda, yeni spektrofotometrilerinin hepsi pratik olarak en az ikinci derecede türev sistemlerine uyumludur, ama birçoğu dördüncü dereseye kadar çıkarılabilir, hatta bazıları altıncı ya da dokuzuncu dereceye kadar çıkabilir. Bu, sadece laboratuvar araştırmaları için değil aynı zamanda rutin işlemler için de yüksek dereceli türev spektrası tekniğinin uygulanmasını mümkün kılar [59].

### 3.5.2. Türev tekniğinin teorik önemi

Eğer iki bileşiğin absorpsiyon bantları üst üste gelirse (biri geniş diğeri dar) çözümü için türev spektroskopisi kullanılır. Bununla birlikte, eser miktarda kantitatif analiz yapılabilir. Türev spektroskopisi, aynı zamanda endüstriyel atık sular ya da biyolojik örnekler gibi bulanık çözeltilerin incelenmesi için kullanılır. Bu metot omuz şeklinde spektrallerin ve üst üste geçmiş absorpsiyon bantlarının analizi için uygundur. Genellikle, birinci ve ikinci türevler kullanılır. Yüksek türevlerde gürültü problemi oluşur, gürültü her türevle bir miktar artar. Yüksek türevlerin, özel uygulamalar için uygun olduğu ifade edilir [60].

Türev spektrumu, çift dalga boylu spektrofotometrelerden elde edilir. (Ewing)Türev spektrofotometride, absorbans ya da geçirgenliğin dalga boyuna göre birinci veya daha yüksek dereceden türevi, dalga boyuna karşı kaydedilerek spektrum çizilir. Çoğu kez bu eğriler, normal bir spektrumda görülmeyen spektral ayrıntıları ortaya çıkarırlar. Bazen bozucu maddeler varlığında bir analitin derişiminin ölçümü daha kolay ya da daha doğru olarak yapılabilir. Türev spektrumunun üstünlükleri, türev eldesine eşlik eden sinyal/gürültü oranının düşürülmesi ile kısmen ortadan kalkar. Ancak ultraviyole ve görünür bölgenin çoğunda kısmında sinyal/gürültü oranı ciddi bir sınırlandırıcı faktör değildir; türev spektrumlarından burada en fazla yararlanır [61].

Türev spektroskopisi, floresans ve floresans uyarma spektrasına uygulanabilir. Aynı zamanda pik maksimumunu araştırmada, kromatografide ve interferans spektrasında min ve max hesaplamak için interferomatik ölçümlerde kullanılır. Şekil 3.6 da sudaki fenolün absorpsiyon spektrumu ve türev spektrumu görölmektedir [60].



Şekil 3.6. Sudaki fenolün absorpsiyon spektrumu, birinci (----) ve ikinci (.....) türev spektrumu

### 3.5.3. İyi çözünen spektralar

Sarmal spektraların iyi çözünmeleri için birçok metot vardır. En önemli teknikler kısaca bu bölümde işlenmiştir:

#### 3.5.3.1. Optik metotlar

Monokromatör sliti ışık kaynağının bant genişliğini sınırlar. Bu yüzden slit aralığının daraltılması lineer spektral çözünürlüğü artırır, ama ışık enerjisi üstel ikinci derece ile azalır. Optik kenarın uzaması aynı zamanda lineer çözünürlüğü artırır. Tersine enerji, çoğaltıcı ve ışık kaynağı arasındaki uzaklığın karesiyle azalır. mm başına ne kadar çok çizgi varsa çözünürlük o kadar daha yüksek olacaktır, pratik olarak mm başına yaklaşık 2000-2400 çizgi sınırına ulaşılacaktır.

Birkaç yıl önce, çok dar bant genişliğine sahip lazerler geliştirildi. Sıkça, ışık kaynağı merkezli bağıl yüksek enerji, aydınlatılan maddelerin bozulmasına sebep olur ve bundan öte lazerden yayılan ışığın dalga boyu, elektromanyetik spektrumun sadece küçük bir bölgesinde değiştirilebilir. (yaklaşık 50-100 nm)

### **3.5.3.2. Hesaplama metotları**

Türev spektroskopisinde farklı iki hesaplama metodu bulunmaktadır.

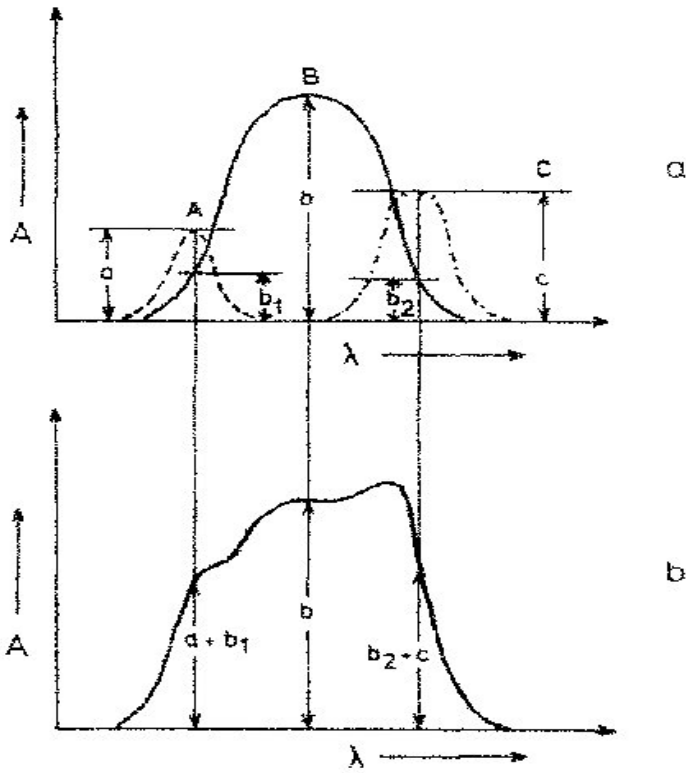
### **3.5.3.3. Eğriye uydurma metodu**

Görsel pik kabulünün en yakın yaklaşımını veren bu metoda eğriye uydurma metodu denir. Ama bu bilinen profil fonksiyonunu gerektirir.

İlk olarak en yüksek pik aranır. Daha sonra ana bileşenin teorik olarak önemi profil fonksiyonu yardımı ile hesaplanır. Sonra, belirli limitleri karşılamak için kullanılan en küçük kareler metodunun başarısız olduğu noktaları eklenen pikler ortaya çıkarır. en küçük kareler toplamı yeterince küçükse hesaplamaya devam edilir. Büyük belirsizlikleri ortadan kaldırmak için profil ve pik sayısı kesin olmalıdır. Birbiri ile örtüşen sinyaller hesaplanan piklerin sayısını, şeklini, yüksekliğini ve her bir pikin genişliğini değiştirebilir.

### **3.5.3.4. Sayısal çoklu bileşen analizi**

Her biri birbiri üzerine geçmiş üç analitik pik düşünüldüğünde; saf maddelerin her birinin standart absorpsiyon spektrumu biliniyorsa, herhangi bir dalga boyundaki A absorbansı Lambert-Beer yasasına göre, bu dalga boyundaki bileşenlerin bireysel absorbanslarının toplamı olacaktır. (Şekil 3.13) Matematiksel ifade ile;



Şekil 3.7. Üst üste geçmiş üç analitik pik

- a-) Tekli pikler A (-----), B( ), C(-----)  
 b-) Üst üste geçmiş pikler toplamı

$$A_{\lambda_1} = C_A \varepsilon_{1,A} + C_B \varepsilon_{1,B} + C_C \varepsilon_{1,C} \quad (3.13)$$

$C_A$ ,  $C_B$  ve  $C_C$  parametreleri istenilen değerlerdir. Bu yüzden problemi çözmek için en az üç denklem gereklidir;

$$A_{\lambda_2} = C_A \varepsilon_{2,A} + C_B \varepsilon_{2,B} + C_C \varepsilon_{2,C} \quad (3.14)$$

$$A_{\lambda_3} = C_A \varepsilon_{3,A} + C_B \varepsilon_{3,B} + C_C \varepsilon_{3,C} \quad (3.15)$$

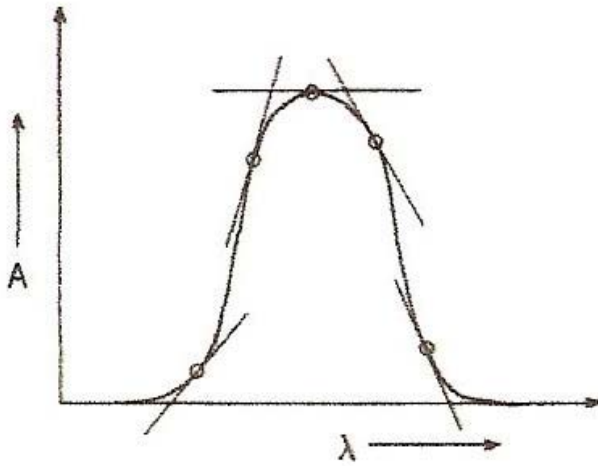
Çoklu bileşen analizi için pratikte iki yol yaygın olarak kullanılır.

- a-) Ölçülen dalga boyu sayısı ve kullanılan denklem sayısı madde sayısına eşittir.  
 b-) Ölçülen dalga boyu sayısı ve kullanılan denklem sayısı maddelerin sayısını geçer.

Her iki durumda eğer en uygun ölçüm noktaları seçilirse, bilinmeyen maddeler yoksa veya tanımlanamayan arka plan girişimi mevcut değilse çok kesin sonuçlar elde edilebilir. Karışık spektrumları daha kesin şekilde çözmenin bir yolu türev hesaplamalarını kullanmaktır. Her bir standart spektrum, birinci, ikinci ve daha yüksek derecedeki türeve dönüştürülür. Böylece, lineer kombinasyonlar hesaplanabilir.

### 3.5.4. Türev alma ve türev spektrumu

Eğrinin ya da onun matematiksel fonksiyonlarının türevi bütün bölge üzerinde eğimin hesaplamasının basit bir şeklidir. Aynı yolla, spektrumunun türevinin alınması mümkündür. (Şekil 3.8)



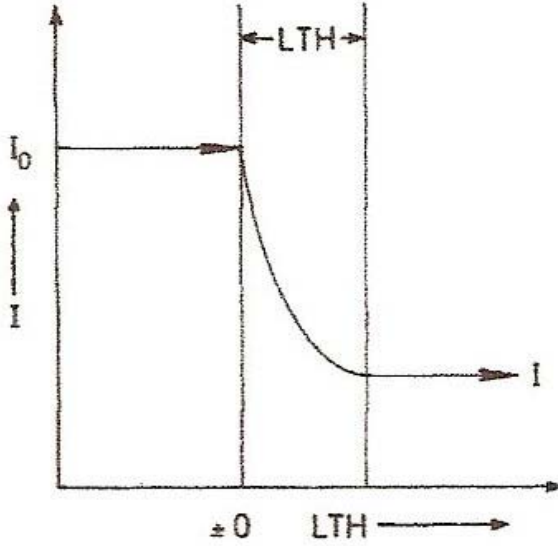
Şekil 3.8. Belirlenen noktalardaki eğrinin tanjantları

Spektroskopide ölçülen değer, örneği terk eden ışık şiddetinin ( $I$ ) örneğe giren ışık şiddetine ( $I_0$ ) oranıdır. Bu oran geçirgenlik  $T$ ' dir.

$$\frac{I}{I_0} = T \quad (3.16)$$



Homojen saydam bir örnekten geçen ışığın şiddetindeki azalma lineer değildir. (Şekil 3.9)



Şekil 3.9. Örnekten geçen ışığın şiddetindeki azalma (LTH: tabaka kalınlığı, I: şiddet,  $I_0$ : orijinal ışığın şiddeti)

I ile çözünmüş saydam sıvı örneğin ya da katının konsantrasyonu arasındaki ilişki Bougueur-Lambert-Beer kanunu ile verilmiştir:

$$\frac{I_{\lambda}}{I_{0,\lambda}} = e^{-c/\varepsilon\lambda} = T_{\lambda} \quad (3.17)$$

C: absorpsiyon yapan türün konsantrasyonu (mol/L)

I: yol uzunluğu (cm)

$\varepsilon_{\lambda}$ : molar absorpsiyon ( $\lambda$  dalga boyunda absorpsiyon yapan türün katsayısı)

$T_{\lambda}$ :  $\lambda$  dalga boyundaki geçirgenlik

Genellikle  $I_0$  şiddeti, ışık kaynağının şiddetinin otomatik kontrolü ya da otomatik elektronik genişletme ayarı ve otomatik olarak kontrol edilen aralıklarla girilen dalga boyu aralığı üzerinde sabit tutulur.

Eşitlik 3.17 in doğal logaritması alınarak;

$$\ln I_{\lambda} - I_{0,\lambda} = -cl\varepsilon_{\lambda} \quad (3.18)$$

bu ifadenin türevi alınırsa ;

$$\frac{d(\ln I)}{d\lambda} = -cl \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \quad (3.19)$$

eğer  $I_0$  sabitse;

$$\frac{d(\ln I)}{d\lambda} = 0 \quad (3.20)$$

ve

$$\frac{d(\ln I)}{d\lambda} = \frac{1}{I} \quad (3.21)$$

eşitlik 3.17 in birinci türevi aşağıdaki gibi elde edilir;

$$\frac{dI}{d\lambda} \frac{1}{I} = -cl \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \quad (3.22)$$

Birinci türev, her bir dalga boyundaki konsantrasyonla direkt orantılıdır. Ölçümün hassasiyeti, bükülme noktası yakınında yüksektir ki, burada  $d\varepsilon / d\lambda$  değeri en uçtur.

$$\frac{d^2 I}{d\lambda^2} \frac{1}{I} = -c^2 I^2 \left[ \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \right]^2 - cl \frac{d^2 \varepsilon}{d\lambda^2} \quad (3.23)$$

Eğer  $\varepsilon$  ( $d\varepsilon/d\lambda$ ) nin birinci türevi sıfıra eşitse ikinci türev konsantrasyonla direkt orantılı olacaktır. Aksi takdirde hiçbir lineer ilişki bulunmaz ve özel kalibrasyon gerekli olacaktır. Ek olarak, ( $d^2\varepsilon/d\lambda^2$ ) nin uç değerleri için ölçümün hassasiyeti yüksektir.

Benzer şekilde üçüncü türev de elde edilir.

$$\frac{d^3I}{d\lambda^3} \frac{1}{T} = -cd \frac{d^3\varepsilon}{d\lambda^3} + 3c^3 d^2 \frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2} - c^3 d^3 \left( \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \right)^3 \quad (3.26)$$

Bu durumda, üçüncü türev konsantrasyonla doğru orantılı olduğu için  $d\varepsilon/d\lambda$  sıfır olmalıdır. Belirli yüksek ölçümlerin hassasiyeti, omuzdaki omuzdaki bükülme noktasındaki yatay tanjantlar ve kavislenmenin küçük yarıçapı ile elde edilir. Eğer,  $d\varepsilon/d\lambda$  sıfır değilse lineer olmayan kalibrasyon eğrisi hazırlanmalıdır.

Dördüncü türev aşağıdaki gibidir;

$$\frac{d^4I}{d\lambda^4} \frac{1}{T} = -cd \frac{d^4\varepsilon}{d\lambda^4} + 4c^3 d^2 \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \frac{d^3\varepsilon}{d\lambda^3} + 3c^2 d^2 \left( \frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2} \right)^2 - 6c^3 d^3 \frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2} \left( \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \right)^2 + c^4 d^4 \left( \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \right)^4 \quad (3.27)$$

Lineer oran sadece  $d\varepsilon/d\lambda$  ve  $d^2\varepsilon/d\lambda^2$  değerleri sıfır farz edildiğinde verilir. Bu nedenle, geçirgenlik spektrofotometride direkt ölçülebilen fiziksel bir nicelik olduğu halde geçirgenliğin türevi nadiren kullanılır. Bütün diğer nicelikler, örneğin absorbansı A, log A ya da konsantrasyon c, türevli niceliklerdir. Bunlar, temel nicelik T'den hesaplanır.

Daha yüksek türevler için denklemler benzer yolla bulunabilir. Yukarıda geçen absorbans A, aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$A = \log_{10} \frac{I}{I_0} = \log_{10} \frac{1}{T} = cl\varepsilon' \quad (3.28)$$

$\varepsilon'$ , absorpsiyın yapan çözeltinin molar sönme katsayısı olarak adlandırılır. Aşağıdaki gibidir;

$$\varepsilon' = \varepsilon / 2,303 \quad (3.29)$$

Eğer  $I_0$  sabit tutulursa birinci türev için,

$$\frac{dA}{d\lambda} = cl \frac{d\varepsilon'}{d\lambda} \quad (3.30)$$

ikinci türev için;

$$\frac{d^2 A}{d\lambda^2} = cl \frac{d^2 \varepsilon'}{d\lambda^2} \quad (3.31)$$

n. dereceden türev için;

$$\frac{d^n A}{d\lambda^n} = cl \frac{d^n \varepsilon'}{d\lambda^n} \quad (3.32)$$

Her durumda A'nın bütün türevleri, konsantrasyon c ile doğru orantılıdır. Bu, türev spektralarının yorumu ve hesaplanması için, büyük avantajdır, böylece pratikte T'nin türevleri nadir iken A'nın türevleri yaygın olarak üretilir.

Bazen A'nın türevinin alınması, konsantrasyonda türevlerin lineer olmayan bağımlılığı ile sonuçlanabilir. Bu durum her zaman Beer kanununa uymayabilir, örneğin, maddenin molekülleri arasında ya da madde ve çözücü arasında etkileşim meydana geldiyse veya daha yüksek derecede türev alma hesaplamalarıdır.

### 3.5.5. Analitik bantların türevleri

Analitik bant olarak adlandırılan absorpsiyon bantları yaklaşım formülleri ile daha doğru tanımlanır. Gaussian fonksiyonları, UV-VIS bantların tanımlanması için daha uygundur.  $\lambda$  dalgaboyundaki bantın absorbansı A aşağıdaki gibidir;

$$A_{\lambda} = A_{\max} e^{-cx^2} \quad (3.33)$$

$A_{\max} = \lambda_{\max}$  'daki absorbans

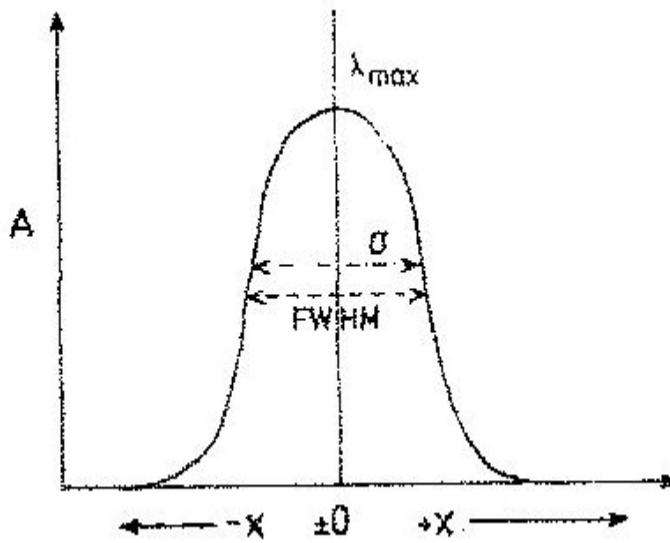
c = sabit

x =  $(\lambda - \lambda_{\max})$

Bu ifadenin x'e göre türevi alındığında

$$\frac{dA_{\lambda}}{d\lambda} = d^1 = (-2)C_x \cdot A_{\lambda} \quad (3.34)$$

$$\frac{d^2 A_{\lambda}}{d\lambda^2} = d^2 = 2C(2Cx^2 - 1) \cdot A_{\lambda} \quad \frac{d^2 A_{\lambda}}{d\lambda^2} = d^2 = 2C(2C_{x^2-1}) \cdot A_{\lambda} \quad (3.35)$$



Şekil 3.10. FWHM ve  $\sigma$  nun şematik çizimi

- a-) Maksimum yüksekliğin yarisında bant genişliği, FWHM genliği  
b-)  $\sigma$ , büküm noktaları arasındaki bant genişliği

Orjin kanatlarının solunda ve sağında simetrik olarak mevkilenmiş analitik bantlar için büküm noktasındaki durumun sonuçları

$$d^1 = d^2 = 0 \quad (3.36)$$

olduğunda

$$x_\sigma = \sqrt{\frac{1}{2C}} \quad (3.37)$$

eğer  $A_\lambda = 0,5 \cdot A_{\lambda_{\max}}$  ise FWHM noktası için

$$x_{FWHM} = \sqrt{\frac{\ln 2}{C}} \quad (3.38)$$

C sabiti için  $x_{FWHM} = 0,5 \cdot FWHM$  ve  $x_\sigma = 0,5\sigma$  olmak üzere

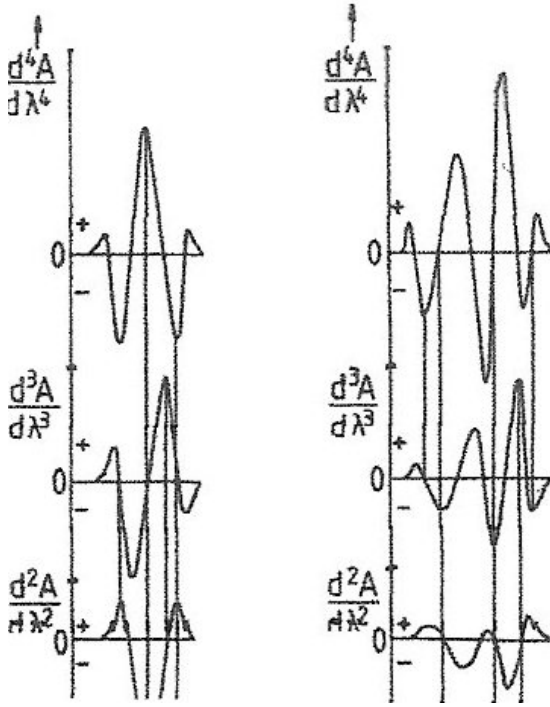
$$C_{FWHM} = \frac{4 \ln 2}{(FWHM)} \quad (3.39)$$

$$C_{\sigma} = \frac{2}{\sigma^2} \quad (3.40)$$

FWHM daima  $\sigma$ 'dan büyüktür.

$$\frac{FWHM}{\sigma} = \sqrt{2 \ln 2} = 1,177 \quad (3.41)$$

Analitik bantların absorbansını hesaplamak için en iyi yol eğrinin altındaki alanın kullanılmasıdır ve mekanik katılımla sayısal olarak hesaplanır. ( Şekil 3.11) Diğer bir hesaplama kağıt üzerindeki pikin kesip çıkarıldıktan sonra tartılması veya kağıdın üzerindeki pikin kare şeklinde çerçeveslendirilmesidir.  $\lambda_{\max}$ 'da A pik yüksekliğinin ve  $\sigma$  yarı genişliğinin üretilmesi, eğer bantlar simetrik ise alanın iyi bir yaklaşımıdır. Bununla birlikte, pratik spektrofotometride,  $A_{\max}$ 'ın maddenin konsantrasyonu ile orantılı olması yeterlidir.



Şekil 3.11. Analitik bantların türevi

Analitik bantlarının türevinin sonuçları Şekil 3.11’de grafiksel olarak verilmiştir.

Bu sonuçlardan görülüyor ki;

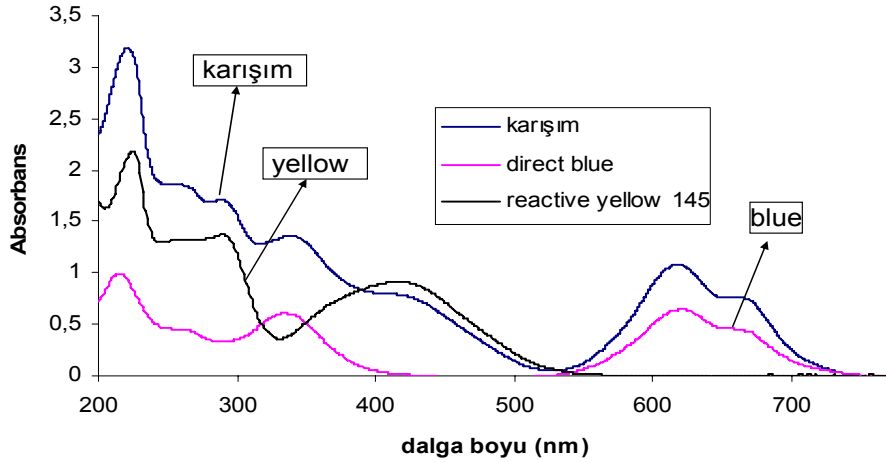
1. Tek dereceli türevlerde temel eğrinin maksimumu sıfırdan geçmeye uygundur, daha yüksek dereceli türevlerde, diğer min ve max’un extremum değerlerine uyar. Diğer bir ifade ile temel max daima 4., 8. ve  $4n$ . türevlerde pozitif extremum, 2., 6. ve  $(4n-2)$ . türevlerde negatif extremum meydana gelir.
2. Temel eğri üzerindeki bükümler tek dereceli uca ve yüksek dereceli türevlerde sıfırdan geçişe yol gösterir.
3. Türev derecesinin artması ile her büküm türev alma ile eklenen extremum vereceği için temel eğride extremum sayısı aşırıya kaçır.
4. Türev derecesinin artışı ile bant keskinliğinin artışı FWHM kadar  $\sigma$ ’da küçülme meydana getirir [59].



## BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Kullanılan Boyalar ve Seçim İşlemleri

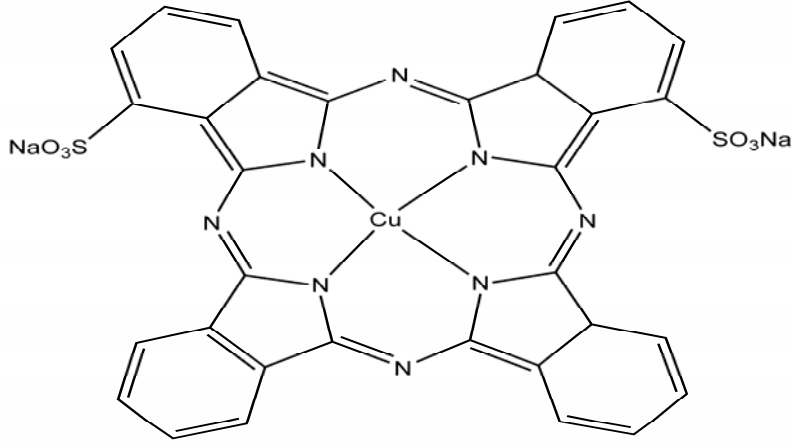
Çalışmamızda iki farklı boya kullanılmıştır. Boya karışımlarının derişimlerini tespit ederken UV spektroskopisi kullanılmıştır. Bu yöntemde her boyanın karakteristik pikleri belirlenmiştir. Öncelikli kontrol edilmesi gereken durum boyaların birbiriyle etkileşip yeni kompleksler oluşturup oluşturmadığıdır. Bunun kontrolü için her iki boyadan çözeltiler hazırlanıp ayrı ayrı UV spektrumları alınmış ve karakteristik pikleri gözlemlenmiş ve daha sonra aynı derişimler de karışımı hazırlanmış ve aynı piklerin varlığı kontrol edilmiştir. Aşağıda, bahsedilen bu üç spektrumun aynı grafikte verilmiş şekli mevcuttur.



Şekil 4.1. Kullanılan boyaların uv spektrumları

Kullanılan boyalar ticari olarak elde edilen Reactice Yellow 145 ve Direct Blue 86'dır. Boyalar UMUT KİMYA Boya ve Dış Ticaret Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir.

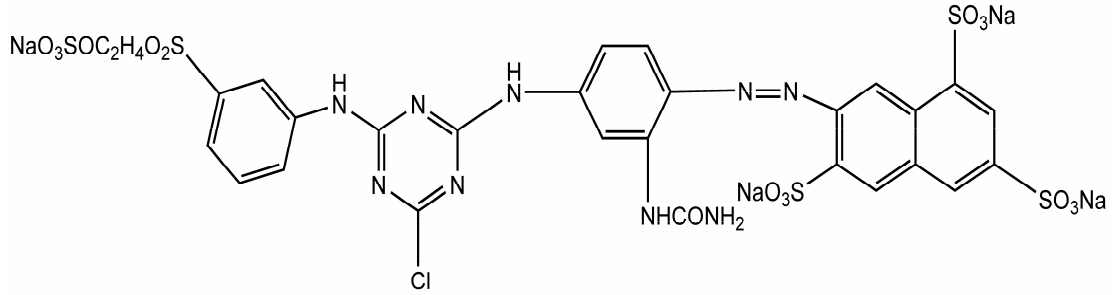
Chemical Formula:  $C_{32}H_{16}CuN_8Na_2O_6S_2$



Şekil 4.2. Direct Blue 86 boyanın molekül yapısı

Tablo 4.1. Direct Blue 86 özellikleri

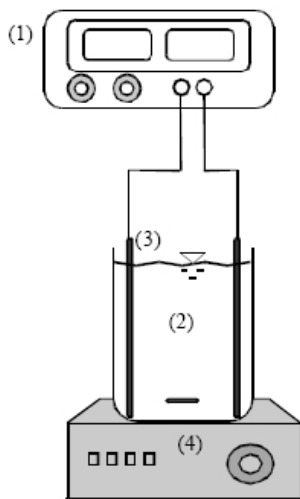
Molecular Formula	$C_{32}H_{14}CuN_8Na_2O_6S_2$
Molecular Weight	780.16
CAS Registry Number	1330-38-7
EINECS	215-537-8



Şekil 4.3. Reactive yellow 145 molekül yapısı

## 4.2. Deney Düzenegi

Tüm denemeler kesikli sistem ile yapılmıştır. Denemelerde 1000 ml boya çözeltisi kullanılmıştır. Fe elektrotlarla yapılan bu çalışmada her deneme de elektrotlar arasındaki mesafe 2,2 cm dir. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır ve çözelti sıcaklığı oda sıcaklığıdır. Her deneme sonunda elektrotlar seyreltik asitli suda bir müddet bekletilmiş ve daha sonra yüzeyde ki tüm kalıntılar temizlenmiştir. Her denemede, bir önceki dememede anot ve katot olarak kullanılan elektrotlar yer değiştirmiştir. Elektrotlar yüzeye battığında her birinin 9,28 cm<sup>2</sup> si çözelti içine daldırılmış şekilde bulunmaktadır. Akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Deney düzenegi şekilde gösterildiği gibidir.



Şekil 4.4. Deneysel çalışma düzeneginin şematik gösterimi (1- DC Güç Kaynağı, 2- Elektrokimyasal hücre, 3- Elektrotlar, 4- Manyetik Karıştırıcı. )

### 4.3. Boya Çözeltisinin Hazırlanışı ve Deneysel İşlem

Boya karışımları çözeltileri hazırlanırken saf su kullanılmıştır. Her deneme de toplam 1000 ml hacminde çözelti kullanılmıştır. Çözeltilerde iletkenliği sağlamak için NaCl kullanılmıştır. NaCl miktarının proses üzerinde etkileri de farklı denemelerle ayrıca araştırılmıştır.

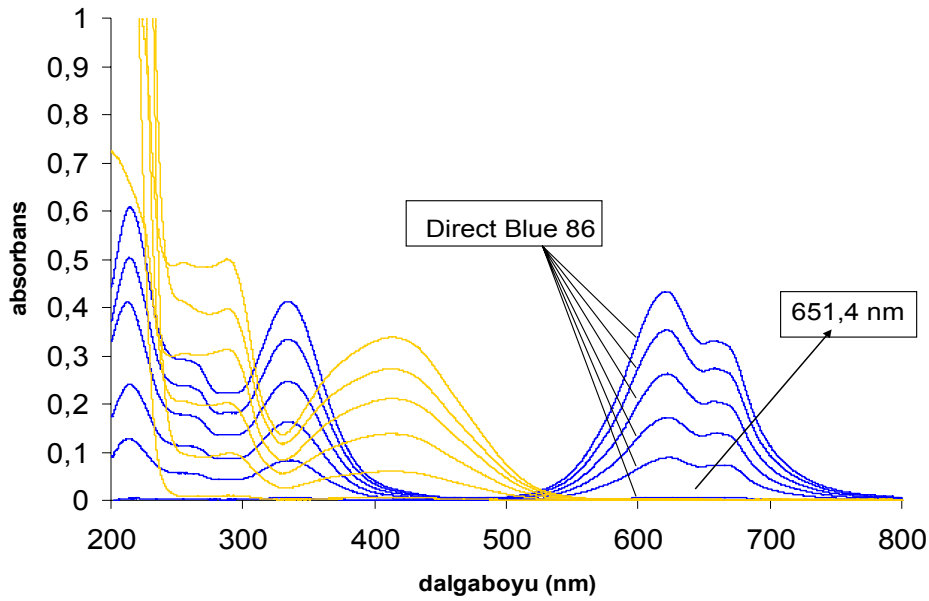
pH ayarlamaları ise hazırlanan HCl ve NaOH ile yapılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken bir konu hazırlanan bu HCl ve NaOH çözeltilerinin derişimidir. Eğer bu çözeltiler çok seyreltik olur ise uygun pH ayarlaması için eklenen çözelti miktarları fazla olacak ve boya çözeltisi derişimini etkileyecektir. Bu etkinin en az olması için HCl ve NaOH çözeltileri hazırlanırken yapılacak küçük denemelerle, basit damlalıklarla bir damla eklemeye pH ta 1 birimlik değişme olması sağlanmıştır.

Çalışmada farklı koşulların proses üzerinde etkisi araştırılmıştır. Farklı pH denemeleri, arıtma süresinin etkisi, tuz miktarının etkisi, boyaların başlangıç derişimlerinin etkisi, akım yoğunluğu etkisi ve tüm bu değişik değerlerde enerji tüketimi etkisi ile birlikte elektrotlardan çözeltilere verilen demir (Fe) miktarı araştırılmıştır.

Tüm bu ön işlemler yapıldıktan sonra elektrotlar güç kaynağına bağlanmıştır. Voltaj ve akım ayarlamalarından sonra doğru akım verilmiş ve istenilen sürede işlem tamamlanmıştır. İşlem sonunda oluşan flokların ilk aşamada belirgin bir şekilde çözelti yüzeyine çıktığı görülmüştür. Oluşan bu floklar ile çözeltinin ayrılması için santrifüj işlemi uygulanmıştır. Pipetle homojen bir şekilde çözeltinin alt orta ve üst (flokların alt kısmı) kısımlarından çözelti alınmış ve 5000 rpm de 10 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonunda belirgin bir şekilde alınan arıtılmış numune UV spektrofotometresinde absorbans ölçümleri yapılmıştır.

#### 4.4. Boya Derişimlerinin Belirlenmesi

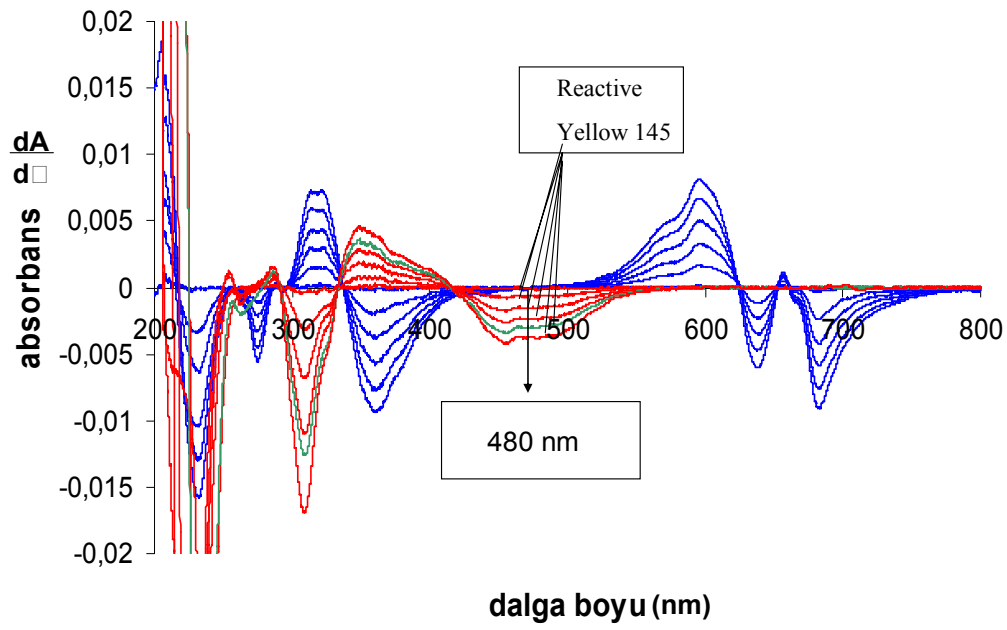
Farklı derişimlerde boya çözeltileri hazırlanmış ve bunların UV spektrumları alınmıştır. UV spektrometresinde 200-800 nm arasında 0,1 nm aralıklarla ölçüm alınmıştır. Kalibrasyon çözeltileri için alınan spektrumlar Şekil 4.5 te verilmiştir.



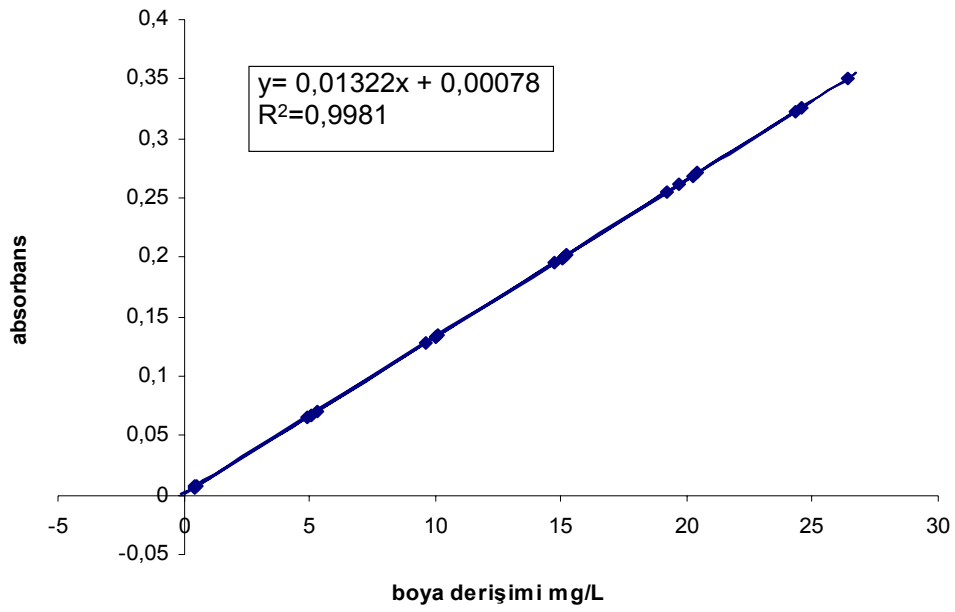
Şekil 4.5. Kalibrasyon Çözeltilerinin UV spektrumları

Alınan UV spektrumlarından her iki boya için karakteristik dalga boyları bulunması gerekmektedir. Buna göre bir boyanın karakteristik dalga boyu belirlenirken diğer boyanın absorbansının 0 (sıfır) olduğu nokta esas alınmalıdır. Buna göre direct blue 86 boyası için Reactive Yellow 145 boyasının absorbansının 0 (sıfır) a en yakın olan nokta olan 651,4 nm dalga boyu seçilmiştir. Ancak bu spektrumdan reactive Yellow 45 için uygun bir dalga boyu seçilememektedir. Diğer boya için karakteristik dalga boyu grafiğin 1. türevi alınarak tespit edilmiştir. Şekil 4.6 da 1. türev grafiği yer almaktadır. Buna göre Reactive Yellow 145 boyası için 1. türev grafiğinde 480 dalga boyu seçilmiştir. Tüm hesaplamalarda Direct Blue 86 için kalibrasyon grafiğinden 651,4 nm dalga boyu, Reactive Yellow 145 boyası için ise kalibrasyon 1.türev

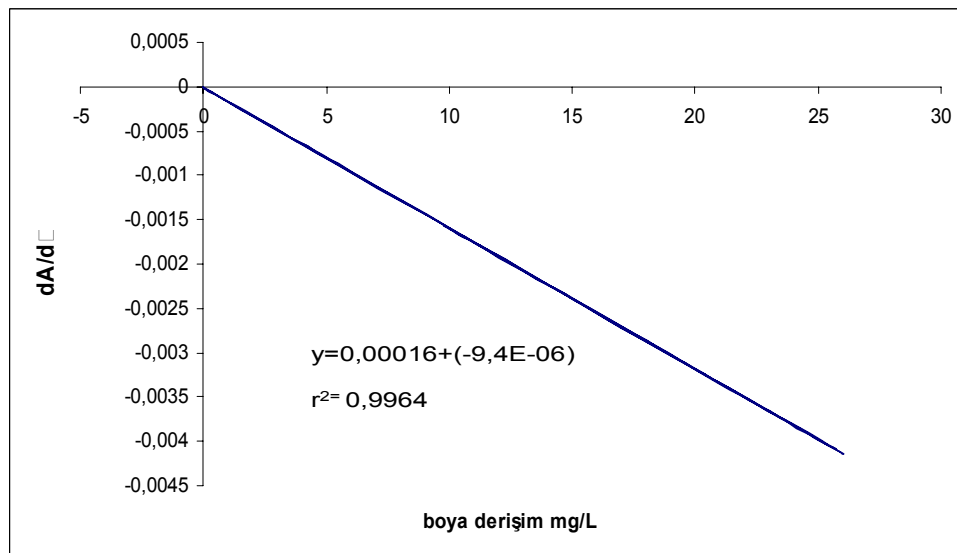
grafîğinden 480 nm dalga boyu kullanılacaktır. Her iki boya için Absorbans-Derişim grafîğı Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 te verilmiştir.



Şekil 4.6. Kalibrasyon grafîğinin 1. türevi



Şekil 4.7. Direct blue 86 boyası için kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.8 Reactive yellow 145 için kalibrasyon eğrisi

#### 4.5. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J= I/A \quad (4.1)$$

Burada; J : akım yoğunluğu mA/cm<sup>2</sup> , I : Akım şiddeti mAmper, A: Aktif anot yüzey alanı, cm<sup>2</sup> dir.

Enerji Tüketimi: Enerji tüketimi proses sonuna kadar harcanan elektriğin güç birimi watt cinsinden hesaplamasıdır.

$$E= V.I.t \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte V: potansiyel fark (volt)

I : devreden geçen akım (amper)

t : proses süresi (saat) olarak verilmektedir.

Arıtma yüzde verimi: proses başında çözültideki boya derişim ile arıtma sonunda ki derişim arasında ki ilişkidir. Buna göre;

$$\%R = ( C_o - C / C_o ) . 100 \quad (4.3)$$

C<sub>o</sub> : Giriş derişimi, mg/L

C : Çıkış derişimi, mg/L



## BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

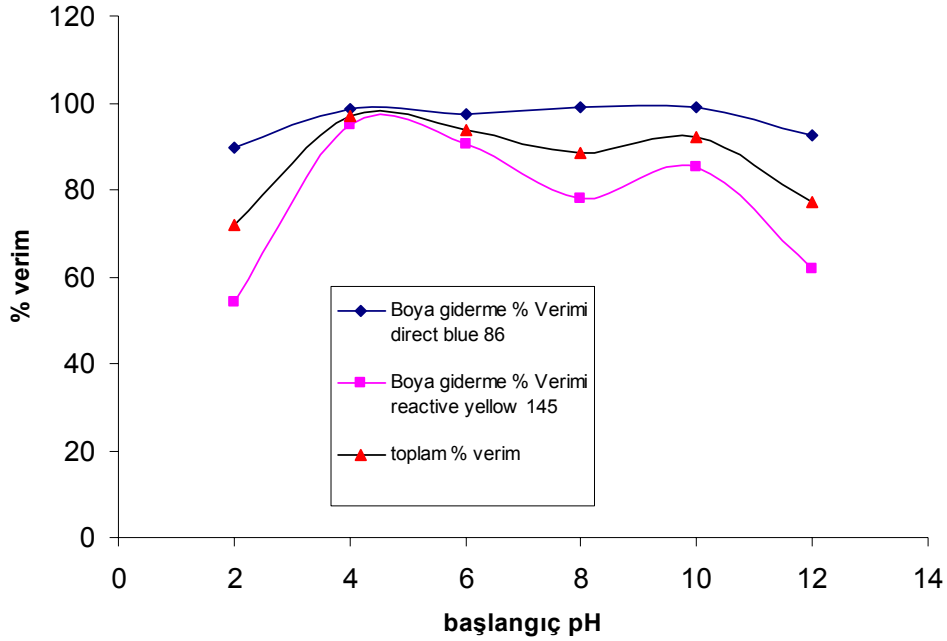
### 5.1. pH' ın Elektrokoagülasyon Üzerine Etkisi

Karışım halinde bulunan Direct Blue 86 ve Reactive Yellow 145 boyaalarının arıtımında en önemli etkenlerden biri pH tır. Bu nedenle en yüksek arıtım veriminin hangi pH ta olduğu tespit edilmiştir. pH ölçümleri 2-12 arasında 2 birim aralıklarla yapılmıştır. Deneme şartları Tablo 5.1 te verilmiştir. pH denemelerine ait UV spektrumları Ek Şekil A.3. te verilmiştir.

Tablo 5.1. pH etkisinin araştırıldığı deneylerin şartları ve sonuçları

Başlangıç pH	2	4	6	8	10	12
Son pH	4,4	5,25	7,8	9,4	10,2	12,1
Süre (dk)	10	10	10	10	10	10
Tuz Derişimi (g/L)	3	3	3	3	3	3
Akım (A)	1	1	1	1	1	1
Akım Yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53
Voltaj (V)	6	6	6	6	6	6
Son Voltaj	7	7	7	7	7	7
Toplam Boya Derişimi mg/L	200	200	200	200	200	200
Kalan Toplam Boya Derişimi mg/L	56,11	6,2	12,24	23,22	16,04	45,6
Boya giderme % Verimi Dispers Blue 86	89,79	98,75	97,43	98,98	98,86	92,4
Boya giderme % Verimi Reactive Yellow 145	54,1	95,05	90,33	77,8	85,1	62
Toplam Giderim %	71,94	96,9	93,88	88,39	91,98	77,2
kWh/Kg boya	3,47	2,57	2,66	2,82	2,71	3,23

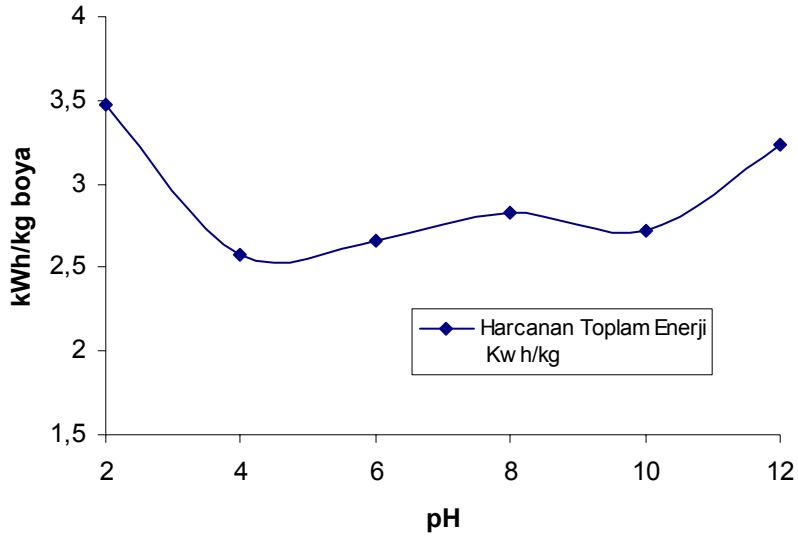
pH denemelerinde pH ayarlamaları HCl ve NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Denemelerin tümünde süre 10 dk dır. Elektrokoagülasyon işlemlerinde çözeltilinin pH'ı hem kompleks açısından hem de elektrottan gelen metalin hidroksil oluşturması açısından önemlidir. Şekil 5.1. de pH değişiminin arıtma verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 5.1. Başlangıç pH'ının boya giderme üzerine etkisi

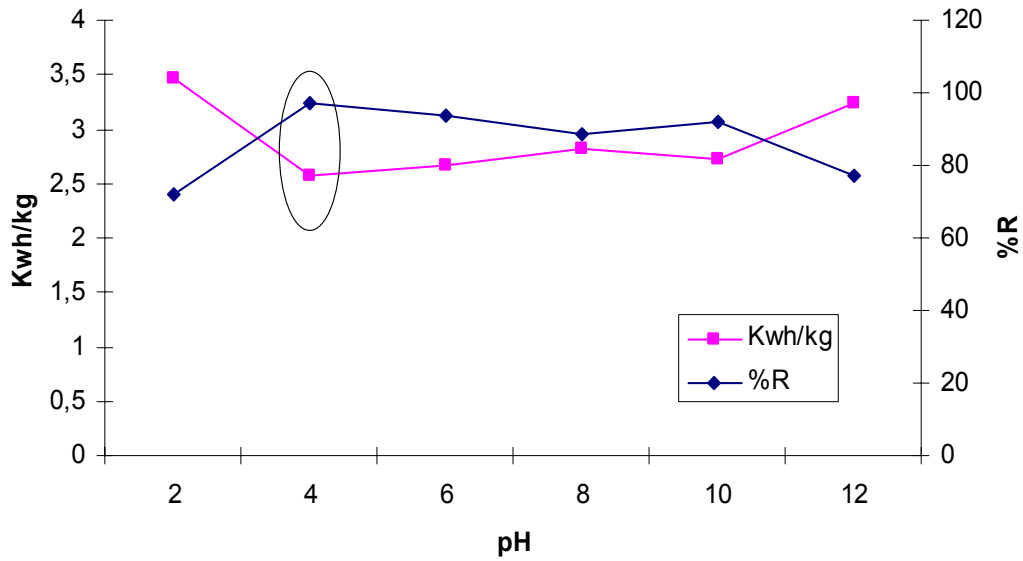
Yapılan pH denemelerinde en iyi pH 4 olarak bulunmuştur. Bundan sonraki tüm denemelerde pH 4 te yapılmıştır. Yüksek asidik ve bazik bölgelerde arıtma veriminin düşük olduğu görülmüştür..

Düşük pH ların yüksek verimde olduğu arıtma işlemlerinde dikkat edilmesi gereken bir hususta işlem süresinde pH tiki artmıştır. Bu gibi sistemlerde işlem süresi arttıkça pH arttığından buna paralel olarak çözeltiye HCl eklenmesi uygun olacaktır. Bu yapılmaz ise zamana bağlı verimde azalma olacaktır. pH değişimlerinde kg boya giderimi başına enerji değişimleri de incelenmiştir. Şekil 5.2. de verilmiştir.



Şekil 5.2. pH değişimlerinin enerji harcamasına etkisi

Şekil 5.2 de de görüldüğü gibi kg boya için en düşük enerji harcaması pH 4 te görülmüştür. Son olarak Şekil 5.3. te harcanan enerji ve giderim verimi arasında ki ilişki görülmektedir.



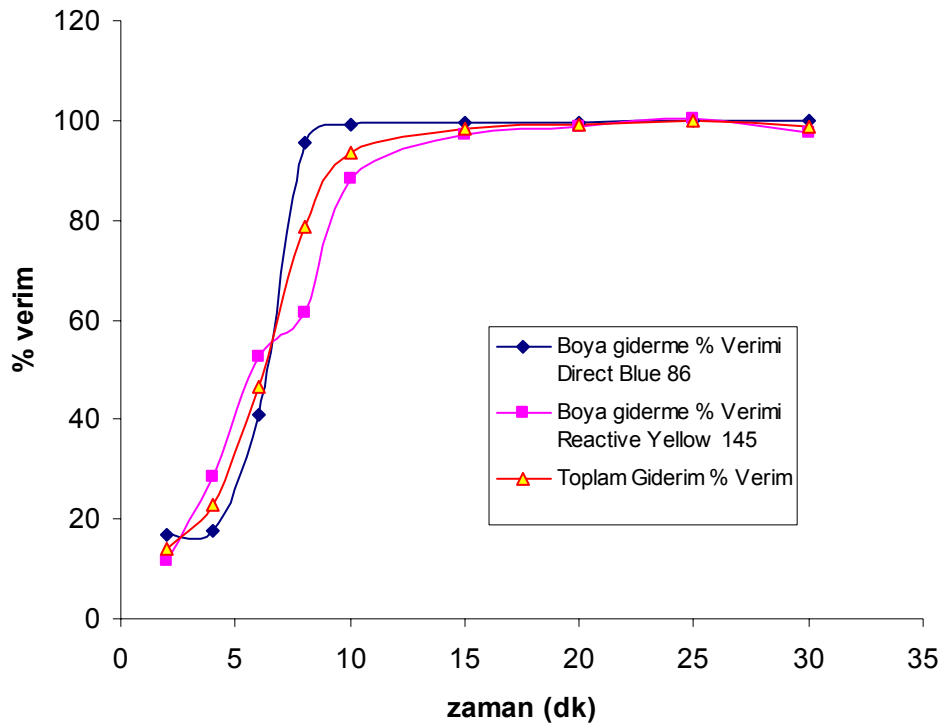
Şekil 5.3 Harcanan enerji ve giderme verimi ilişkisi

## 5.2. Elektrokoagülasyon Üzerine Zamanın Etkisi

Elektrokoagülasyon işlemlerinde maliyet açısından en büyük gider enerji giderimidir. Özellikle enerji kullanımının pahalı olduğu ülkelerde arıtım teknolojilerinde elektrokoagülasyon seçimi tesis işletmeleri açısından sıkıntılara yol açmaktadır. Bunun için en yüksek giderim verimine ulaşılan süre iyi tespit edilmelidir. Bu ayrıca Fe elektrot harcanması içinde önemlidir. Yüksek verime ulaşıldıktan sonra işlemin devam ettirilmesi gereksiz elektrik enerjisi ve Fe elektrot harcanmasına neden olacaktır. Elektrokoagülasyon denemelerinde deney şartları ve sonuçları Tablo 5.2. de görülmektedir.

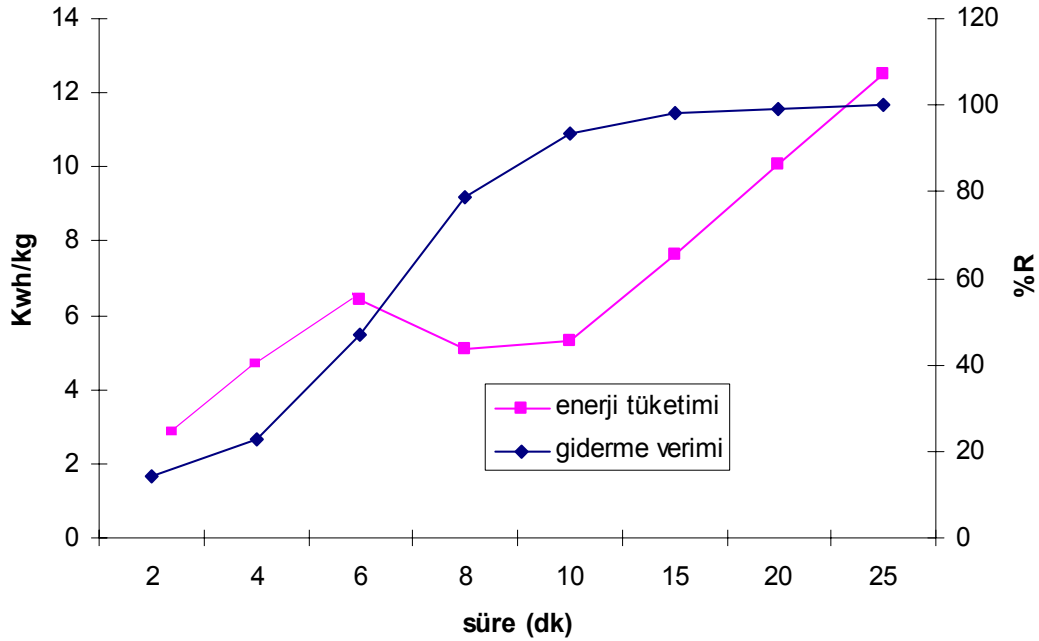
Tablo 5.2. Zaman etkisinin incelendiği analizlerin şartları ve sonuçları

Süre (dk)	2	4	6	8	10	15	20	25	30
Başlangıç PH	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Akım (A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Akım Yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53
Voltaj (V)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Son Voltaj	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Boya Derişimi (Her Boya İçin) mg/L	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kalan Boya Derişimi Direct Blue 86 mg/L	83,2	82,41	59,04	4,31	0,91	0,61	0,38	0,25	0,11
Kalan Boya Derişimi Reactive Yellow 145 mg/L	88,4	71,63	47,48	38,55	11,8	2,85	1,27	0,29	2,32
Kalan Toplam Boya Derişimi	172	154	106,5	42,87	12,7	3,46	1,66	0,04	2,44
Boya giderme % Verimi Direct Blue 86	16,8	17,58	40,95	95,68	99,1	99,38	99,61	99,74	99,88
Boya giderme % Verimi Reactie Yellow 145	11,6	28,36	52,51	61,44	88,2	97,14	98,72	97,67	100
Toplam giderim %	14,2	22,97	46,73	78,56	93,7	98,26	99,16	98,77	100
Enerji Tüketimi KWh/Kg	7,04	8,7	6,41	5,09	5,33	7,63	10,08	12,49	15,18



Şekil 5.4. Elektrokoagülasyon süresinin verime etkisi

Boya karışımlarının arıtılmasına zaman etkisinin incelenmesinde 12 dk dan sonra boya giderme veriminin üst sınırlara ulaştığı ve bu süreden sonra büyük bir değişim olmadığı görülmüştür. Böyle bir düzenekte 12 dk dan sonra işlemin devam ettirilmesi gereksiz enerji sarfiyatına neden olacaktır. Bu karışımlar için 10 dk da Direct Blue 86 boyası için verim % 99,1 e ulaşmışken 10 dk da Reactive Yellow 145 boyasının artıma verimi % 88,2 dir. Bu yüzden Reactive Yellow'un arıtılması için süre uzatılmıştır. Süre ile enerji arasında ki ilişki de incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.5. te grafik şeklinde verilmiştir.



Şekil 5.5. Elektroliz süresinin enerji tüketimine etkisi

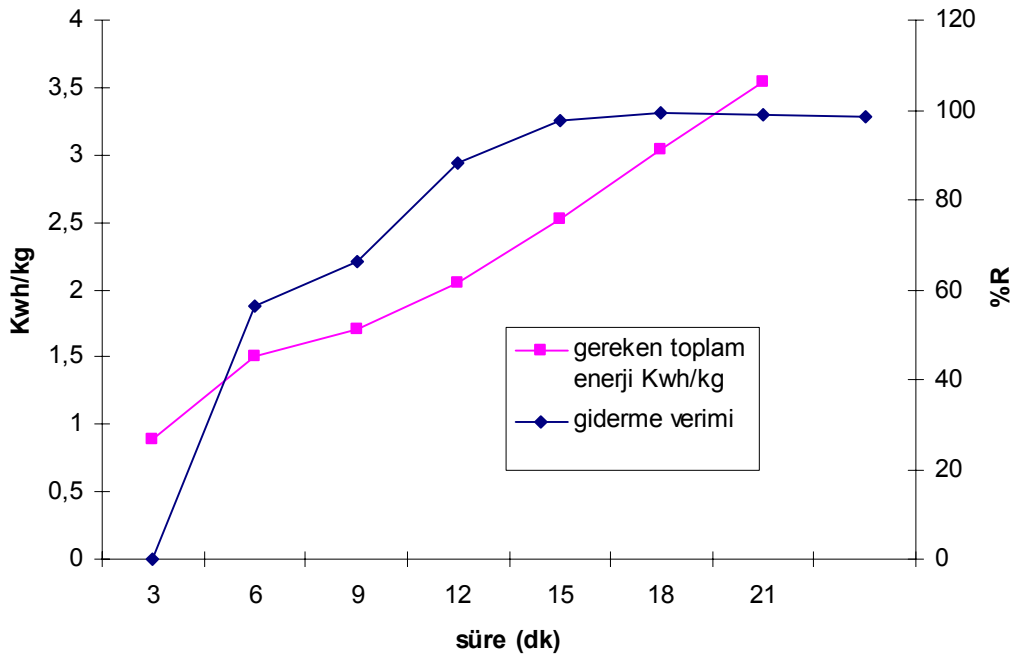
Enerji Tüketimi ve verim etkilerine bakıldığında verimin yüksek miktarda artmamasına rağmen elektroliz süresi arttırılırsa enerji tüketiminin artacağı açıkça görülmektedir. Bu farklı boyalar ve farklı derişimler için farklılıklar gösterse de zaman etkisi belirlendiğinde genelde sabittir. Tüm proste özellikle maliyet açısından önemli bir etkidir.

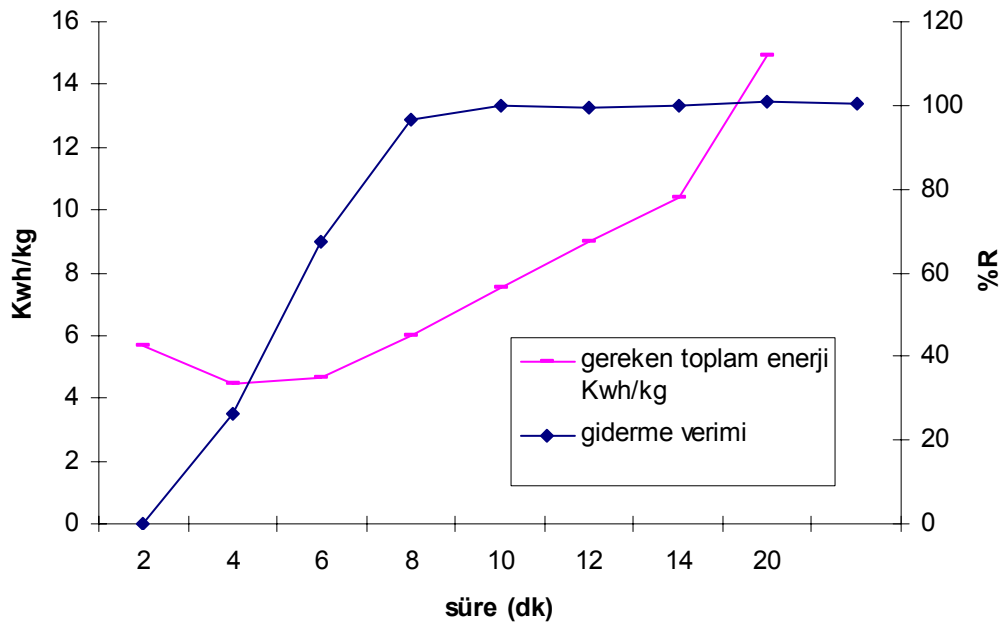
### 5.3. Akım Yoğunluğu ve Zamanın Etkisi

Akım yoğunluğu devreden geçen akım ile çözelti içerisinde daldırılan elektrotun yüzey alanının oranıdır. Akım yoğunluğunu arttırmak için sabit alana sahip bir elektrotla yapılan işlemde akım artırımı yapmak gerekir. Bu da enerji açısından maliyet artışına neden olur. Çalıştığımız iki boya ile ilgili en uygun akım yoğunluğunu tespit edebilmek için çalışmalar yapılmıştır. Çalışma şartları ve sonuçları Tablo 5.3 te verilmiştir. Elektrot yüzey alanı sabit kalmak üzere 4 farklı akımda çalışmalar yapılmıştır.

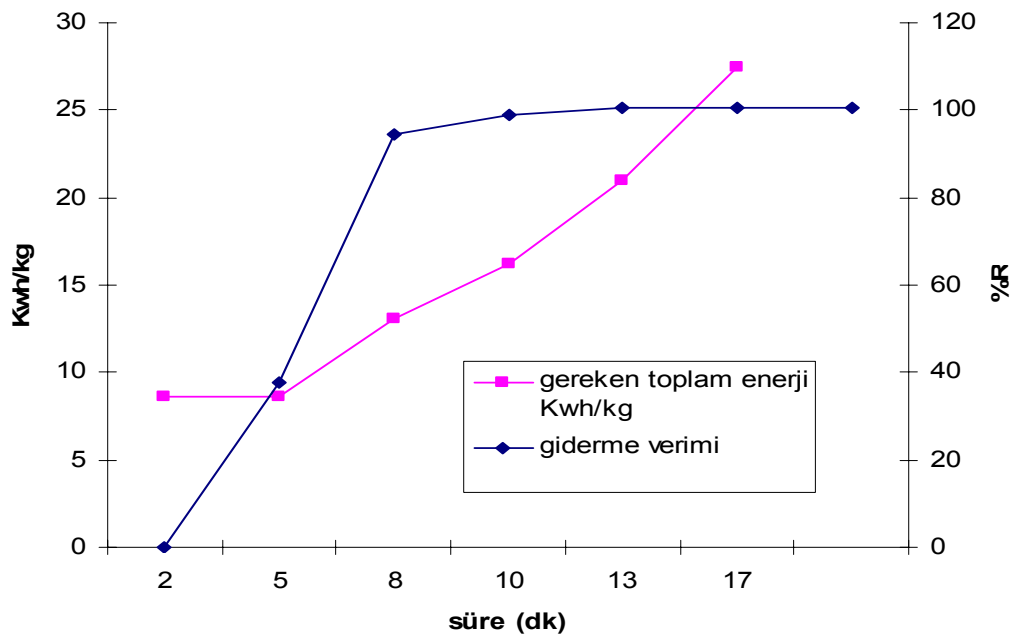
Tablo 5.3 Farklı akım yoğunluklarının renk giderimine ve enerji tüketimine etkisi

<b>Akım Yoğunluğu 5,27 (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	Süre (dk)	3	6	9	12	15	18	21	-----
	%Verim	56,17	66,43	88,22	97,46	99,26	98,89	98,67	-----
	Enerji Sarfiyatı (KWh/kg)	0,89	1,5	1,7	2,05	2,51	3,03	3,54	-----
<b>Akım Yoğunluğu 10,53 (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	Süre (dk)	2	4	6	8	10	12	14	20
	%Verim	26,49	67,32	96,63	99,77	99,52	100	100	100
	Enerji Sarfiyatı (KWh/kg)	5,66	4,45	4,65	6,01	7,53	8,98	10,41	14,9
<b>Akım Yoğunluğu 15,82 (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	Süre (dk)	2	5	8	10	13	17	-----	-----
	%Verim	37,86	94,34	99,08	100	100	100	-----	-----
	Enerji Sarfiyatı (KWh/kg)	8,58	8,61	13,12	16,16	21,02	27,53	-----	-----
<b>Akım Yoğunluğu 21,07 (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	Süre (dk)	3	6	9	12	15	-----	-----	-----
	%Verim	84,96	99,73	100	100	100	-----	-----	-----
	Enerji Sarfiyatı (KWh/kg)	8,82	15,04	22,47	29,8	37,43	-----	-----	-----

Şekil 5.6. 5,27 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda Enerji-%Verim değişimleri

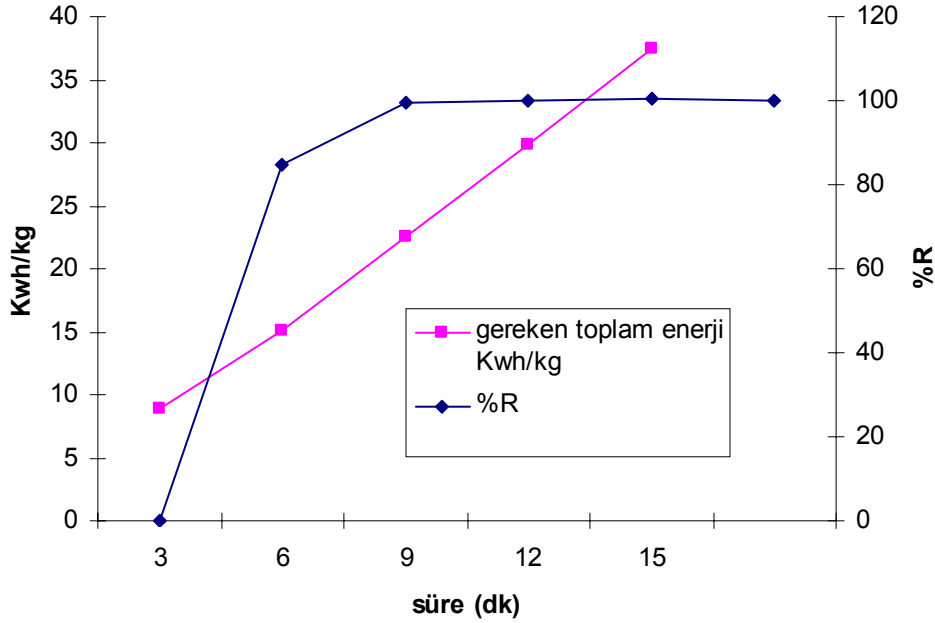


Şekil 5.7. 10,53 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda enerji-%verim değişimleri



Şekil 5.8. 15,82 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda enerji-%verim değişimleri





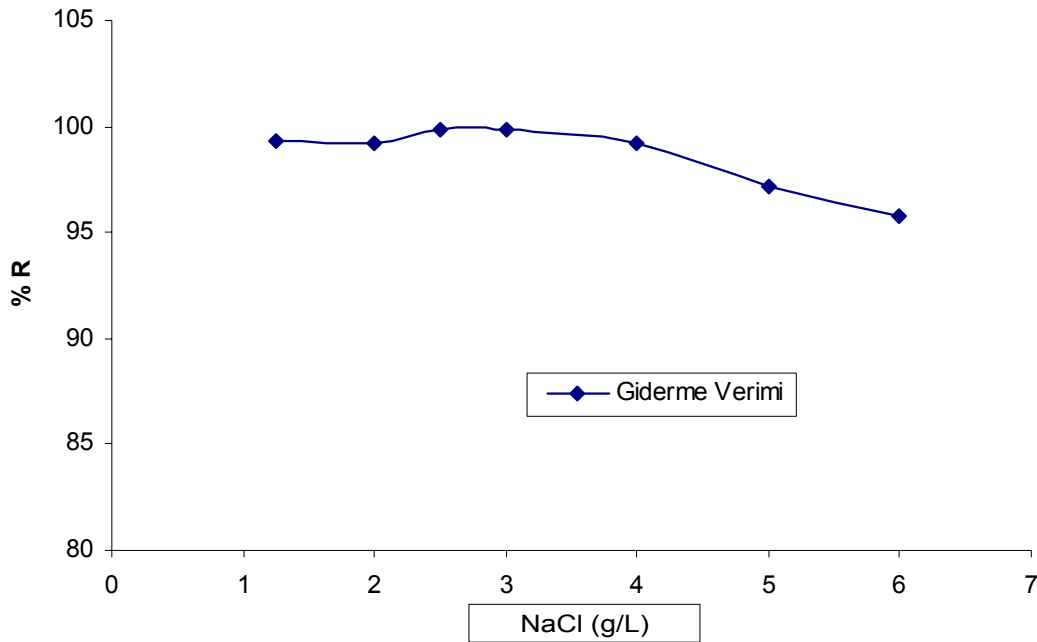
Şekil 5.9. 21,07 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda enerji-%verim değişimleri

#### 5.4. Boya Giderme Verimi Üzerine Tuz Miktarının Etkisi

Elektrokoagülasyon işlemlerinde iletkenliği sağlamak için genelde NaCl tuzu kullanılır. Bu çalışmada da iletkenlik için NaCl kullanılmıştır ve NaCl derişiminin işleme etkisi araştırılmıştır. Elektrik akımının iletilmesindeki katkının yanı sıra HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gibi iyonların yaptığı ters etkiyi önemli ölçüde azalttığı belirtilmektedir. Karbonat ve sülfat iyonlarının varlığı elektrot yüzeyinde izole bir katman oluşturan Mg<sup>+2</sup> ve Ca<sup>+2</sup> iyonlarının çökmesine yol açar. Bu izole katman elektrotlar arası potansiyel farkını artırır ve akım verimliliğinde kayda değer bir azalmaya yol açar. Bu sebeple su arıtımında sağlıklı bir elektrokoagülasyon uygulaması için anyonların arasında %20 oranında Cl<sup>-</sup> iyonu bulunması tavsiye edilir [63]. Öncelikle NaCl miktarının Boya Giderme Verimine etkisi araştırılmıştır. Deney şartları ve sonuçları Tablo 5.4. da verilmiştir.

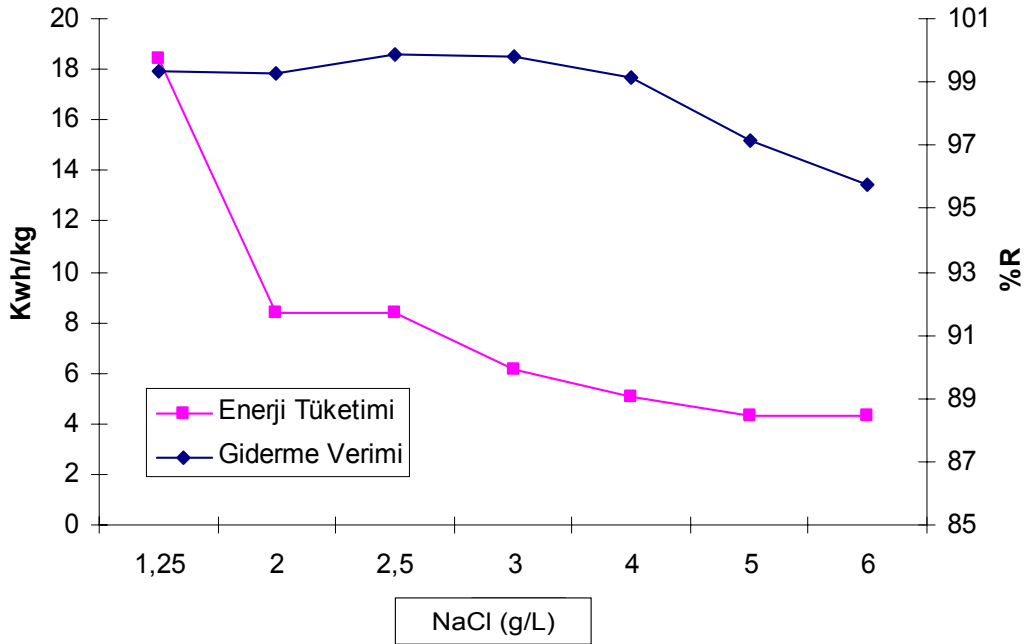
Tablo 5.4. Tuz Derişimi denemelerinin şart ve sonuçları

NaCl Miktarı (g)	1,25	2	2,5	3	4	5	6
Süre (dk)	10	10	10	10	10	10	10
Başlangıç pH	4	4	4	4	4	4	4
Akım (A)	1	1	1	1	1	1	1
Akım Yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53
Voltaj (V)	22	10	10	7	6	5	5
Boya Derişimi	200	200	200	200	200	200	200
Kalan Boya Derişimi Direct Blue 86 (mg/L)	0,57	0,76	0,03	1,74	0,91	1,25	0,95
Kalan Boya Derişimi Reactive Yellow 145 (mg/L)	0,75	0,75	0,22	8,62	0,75	4,42	7,57
Kalan Toplam Boya Derişimi	1,32	1,51	0,19	10,36	1,66	5,67	8,52
Boya Giderme % Verimi (Direct Blue 86)	99,43	99,24	100	98,26	99,09	98,75	99,05
Boya giderme % Verimi (Reactie Yellow 145)	99,25	99,25	99,78	91,38	99,25	95,58	92,43
Toplam % Verim	99,34	99,25	99,91	94,82	99,17	97,17	95,74
kWh/Kg boya	18,45	8,39	8,34	6,15	5,04	4,28	4,35



Şekil 5.10. NaCl derişiminin giderme verimine etkisi

NaCl Derişiminin arttırma verimine etkisi incelendiğinde tuz miktarı artışının giderme veriminde çok büyük değişimlere yol açmadığı görülmüştür. (Şekil 5.10.) 3 g dan sonraki tuz miktarı artışlarında çok az miktarda verim kaybı ortaya çıkmıştır. Önemli bir etkisi olmamasına rağmen bu verim azalışının çözeltideki NaCl derişimi arttıkça çözeltinin yoğunluğunun artmasına bağlı olarak birim zamanda Fe(OH)<sub>3</sub> oluşumuna engel olduğu düşünölmüştür. Tuz miktarındaki değişiklik daha önemli olarak enerji miktarında ki değişikliğe yol açmaktadır. Şekil 5.11. da tuz miktarı değişimiyle harcanan enerji arasında ki etki görölmektedir.



Şekil 5.11. Tuz miktarının enerji tüketimi ve giderme verimine etkisi

Şekil 5.11. da görüldüğü gibi tuz derişiminin 1kg boya arıtmak için gerekli enerji miktarında önemli değişiklikler yaptığı görölmektedir. Bu konu iki açıdan incelenir. Birinci açı enerji miktarında ki değişim; ikinci açı ise kullanılacak tuz miktarıdır. Her iki konu tesis açısından daha fazla maliyet gerekmektedir. İşte bu çalışma en düşük tuz harcamasında, en yüksek verim ve en düşük enerji gideriminin bulunması için yapılmıştır. Şekil 5.11. de de görüldüğü gibi 3 g tuz miktarından sonra verim bir miktar azalmaktadır. Bununla birlikte tuz derişiminin artışıyla enerji miktarı

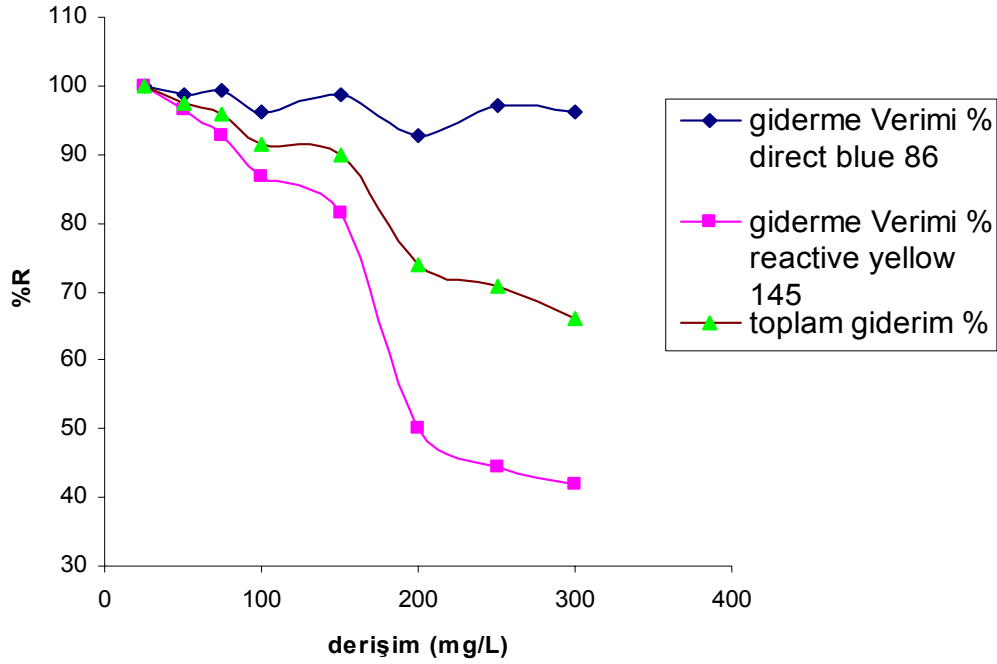
azalmaktadır. Çünkü tuz miktarının artırılması aynı akım için uygulanması gereken potansiyel farkı azaltmaktadır. Bu iki parametreye bakılarak bu çalışma için en uygun tuz miktarının 3 g olduğu belirlenmiştir.

### 5.5. Başlangıç Derişimlerinin Boya Giderme Verimi Üzerine Etkisi

Endüstriyel atıklar sistemden çıkarken farklı derişimlerde boya içeriğiyle çıkarlar. Bu derişim farklılıklarının arıtma sistemine hem arıtma verimi hem de harcanan enerji bakımından yaptığı değişiklikleri incelemek için bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada sırasıyla her boya için 25-50-75-100-150-200-250-300 mg/L derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve elektrokoagülasyon uygulanmıştır. Deney şartları ve sonuçları Tablo 5.5. te verilmiştir.

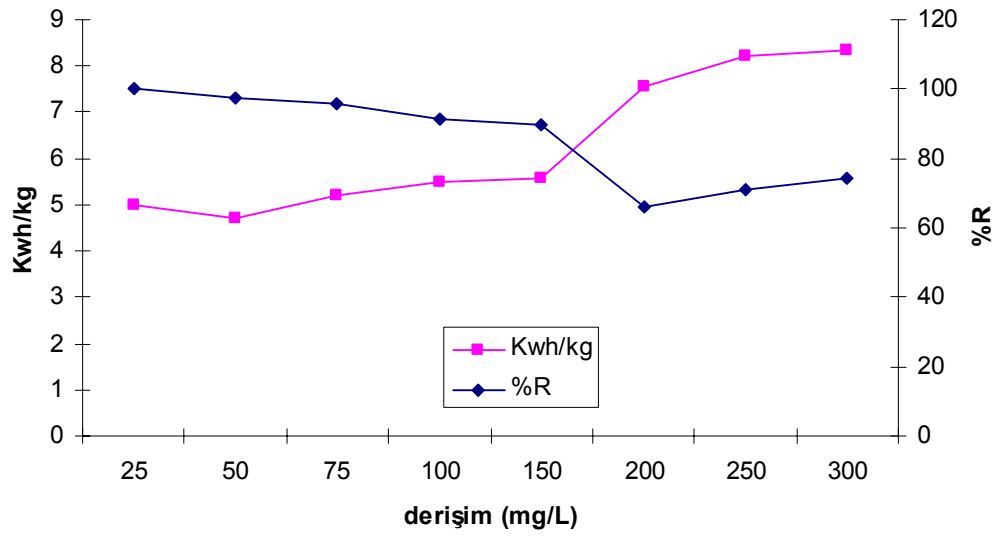
Tablo 5.5. Başlangıç boya derişimi denemelerinin şart ve sonuçları

Boya Derişimi (Her Boya İçin) mg/L	25	50	75	100	150	200	250	300
NaCl Miktarı (g)	3	3	3	3	3	3	3	3
Süre (dk)	10	10	10	10	10	10	10	10
Başlangıç PH	4	4	4	4	4	4	4	4
Akım (A)	1	1	1	1	1	1	1	1
Akım Yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53
Voltaj (V)	6	5,5	6	6	6	6	7	7
Kalan Boya Derişimi Direct Blue 86 (mg/L)	0	0,64	0,57	3,86	2,12	14,75	7	11,16
Kalan Boya Derişimi Reactive Yellow 145 (mg/L)	0	1,8	5,47	13,35	28,1	121	138,8	142,51
Kalan Toplam Boya Derişimi	0	2,45	6,05	17,21	30,2	135,7	145,8	153,67
Deney Sonu pH	7,3	7,5	8,1	8,2	8,2	9,5	10,2	10,2
Boya giderme % Verimi Direct Blue 86	100	98,7	99,23	96,13	98,6	92,62	97,19	96,27
Boya giderme % Verimi Reactie Yellow 145	100	96,39	92,69	86,64	81,3	39,5	44,46	52,49
Toplam Boya Giderme % Verimi	100	97,54	95,96	91,39	89,9	66,06	70,83	74,38
Harcanan Enerji kwh/kg	5	4,69	5,21	5,47	5,55	7,56	8,23	7,84



Şekil 5.12. Farklı boya derişimlerinin giderme verimine etkisi

Şekil 5.12 de görülmektedir ki akım yoğunluğu, zaman, tuz miktarı değerleri sabit tutulduğunda boya derişimi arttıkça verim azalmaktadır. Dolayısıyla daha iyi arıtım için daha fazla sürede işlem uygulanması gerekir. Buda daha fazla enerji harcanmasını gerekli kılar.. Bu çalışma da atık suda ki boya miktarının verime ve enerji tüketimine etkisi incelenmiştir ve en uygun derişim değerleri belirlenmiştir. Şekil 5.12. da toplam boya giderimini ve harcanan enerji sarfiyatının uygun olduğu değerler 25-100 ppm olarak görülmüştür. Çok özel bir derişim değerinin saptanması çok anlamlı değildir çünkü tesislerde ki atıksu derişimi sürekli değişmektedir. Çalışma bize derişim ne kadar az olursa o kadar yüksek verimin olacağı ve daha az enerji sarfiyatı olacağını göstermektedir. Bu bilgiler ışığında diğer denemelerde boya derişimi (her boya için) 100 ppm olarak kullanılmıştır.



Şekil 5.13. Farklı boya derişimlerinin giderme verimi ve enerji tüketimine etkisi

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

### 6.1. Sonuçlar ve Görüşler

Elektrokoagülasyon işlemleri için en iyi pH 4 olarak belirlenmiştir.  $Fe^{+3}$  ile kimyasal arıtmada kabul edilen optimum pH 4–6.8 arasındadır. Çok yüksek ve çok düşük pH değerlerinde verimin oldukça düştüğü görülmüştür. pH değerlerinin demir elektrotun işlem sırasında  $OH^-$  iyonu ile yaptığı bileşiklerin formlarının farklı olmasına sebep olmaktadır. pH 4 ten küçük iken  $Fe(OH)_{3(s)}$  şeklinde oluşan yapılar pH 4-7 arasında  $Fe(H_2O)_4(OH)_{2(s)}$ ,  $Fe_2O_3(H_2O)_{6(s)}$  şeklinde yapılar oluşurken pH 6-9 arasında  $Fe(H_2O)_4(OH)_{2(s)}$  yapıların oluştuğu önerilmiştir.  $Fe^{2+}$  oksijenli ortamda  $Fe^{3+}$  ya yükseltgenir. pH değerine bağlı olarak  $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$ ,  $Fe(H_2O)_4(OH)^{2+}$ ,  $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$ ,  $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$  ve  $Fe(OH)^{4-}$  şeklinde kompleksler oluşur [64]. Dikkat edilmesi gereken bir konu işlem sırasında pH yükselmesidir. pH 4 te verim fazla olduğundan kurulacak bir sistem ile işlem süresince pH ı düşürmek için ortama asit çözeltisi eklenebilir.

Elektrokoagülasyon işleminde süre önemli yer tutmaktadır. Çünkü harcanan elektrik miktarı artan süre ile doğru orantılıdır. Bu nedenle yüksek arıtma verimine ulaşıldığında sistemin kapatılması gerekir. Bu tespit etmek için denemeler yapılmıştır. Bu denemelerin sonunda her iki boya için farklı optimum zamanlar bulunmasına rağmen, arıtımı az olan boya için süre uzatılıp karışım için optimum zaman tespit edilmiştir. Çalışmada kullandığımız reactive ve direct boyalar için en iyi arıtma süresi 12 dk olarak belirlenmiştir.

Etki eden ve incelediğimiz bir diğer parametrede akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunu etkileyen iki etmen vardır. Bunlar akım büyüklüğü ve çözelti içerisine daldırılmış elektrotun yüzey alanıdır. Aynı yüzey alanına karşı farklı akımlarla yapılan denemelerde görülmüştür ki akım yoğunluğu arttıkça % verim artmakta ama

aynı zamanda harcanan enerji miktarı da artmaktadır. Sonuçlara bakıldığında 52,7 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 99,26 verime 15 dakikada ulaşılrken enerji harcaması 2,51 KWh/kg boya; 10,53 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 12 dakikada 99,77 verime ulaşılrken harcanan enerji 6,01 KWh/kg boya; 15,82 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 8 dakikada 99,08 verime ulaşılrken enerji harcaması 13,12 KWh/kg boya ve 21,07 akım yoğunluğunda 99,73 verime 6 dakikada ulaşılrken enerji harcaması 15,04 olarak bulunmuştur.

İncelenen bir diğ er parametrede NaCl miktarının etkisidir. 1000 ml çözeltiliye 1,25-2-2,5-3-4-5-6 g olarak eklenen tuz giderme verimine önemli bir etkisinin olmadığı görölmüştür. Bununla beraber eklenen tuz iletkenliğı arttıracığından gerekli akım için uygulanacak potansiyel farkını azaltmaktadır. Enerji değışimlerine bakıldığında tuz miktarı arttıkça belirgin bir azalma gözlenmiştir. Örneğ in 1,25 g tuz miktarında 18,45 KWh/kg boya olan enerji miktarı 2 g tuz miktarında 8,39 KWh/kg boya değışimine düşerek %100 den fazla kar sağ lamıştır. Bununla birlikte 2,5 g tuz miktarı ve 3 g tuz miktarı arasında ki enerji azalması yüzdesi %26; 3 g tuz miktarı ile 4 g tuz miktarı arasındaki enerji azalma yüzdesi %18 ; 4 g tuz miktarı ile 5 g tuz miktarı arasındaki enerji azalma yüzdesi %14 olarak kalmıştır. Görüldüğü gibi 3 g tuz miktarından sonraki azalmalar büyük miktarda değışim değildir. Bununla birlikte yüksek tuz miktarlarında çok ta az olsa çözeltili yoğunluğunun fazlalaşmasından dolayı verim düşüklüğü görölmektedir. Fazla tuz miktarı da ek maliyet getirileceğı de göz önüne alınırsa en uygun tuz miktarı 3 g olarak belirlenmiştir.

İşlem yapılan çözeltilerdeki boyaların başlangıç değışimlerinin arıtma verimine ve enerji sarfiyatına nasıl bir etki gösterdiğine yönelik çalışmalar yapılmış ve her boyanın değışimi 25-50-75-100-150-200-250-300 mg/L olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. 10 dk lık işlemler sonucunda başlangıç değışimi arttıkça aynı zaman içerisinde arıtma veriminin azaldığı görölmüştür. Ancak her iki boya ayrı ayrı incelendiğinde direct blue 86 boyasının giderme veriminin 300mg/L başlangıç değışiminde %96,27, bunun yanında reactive yellow 145 boyasının 300mg/L başlangıç değışiminde arıtma veriminin %52,49 gibi çok düşük bir değışimde olduğu görölmüştür. Her iki boya toplam giderim olarak bakıldığında ise 100 mg/L den sonraki değışimlerde arıtma veriminin azalmasıyla birlikte harcanan enerji de artma



görülmektedir. Her iki boya için optimum arıtım verimi 100 ppm olarak tespit edilmiştir. Arıtma tesislerinde, arıtma prosesine gelen atık suyun derişiminin azaltılması, bir bakıma boyanın işlemler sırasında boyanmak isteyen maddeye daha çok tutunmasının yollarının bulunması gerekmektedir. Ayrıca boyama prosesine verilen boya miktarının çıkış suyunda ki boya miktarıyla ilişkisi araştırılmalı gereksiz boya kullanımının önüne geçilmelidir

## 6.2. Öneriler

Elektrokoagülasyon metodu diğer endüstriler için kullanılabilir olup olmadığı araştırılabilir. Giderim verimini etkileyen parametreler için kapsamlı bir çalışma yapılmalıdır.

Voltaj değişikliği ve arıtma çamuru ilişkileri incelenmeli ayrıca oluşan çamurun uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapılmalıdır.

Farklı elektrot materyallerinin kullanıldığı elektrokoagülasyon sistemlerinde giderme verimleri incelenebilir.

Elektrokoagülasyon reaktöründe farklı elektrot bağlantı türleri; seri bağlı monopolar, paralel bağlı bipolar, paralel bağlı monopolar yapılarak atıksuların arıtma verimi araştırılabilir. Farklı atıklar üzerinde yapılan çalışmalar sürerken diğer yandan da bu sistemlerin arıtma tesislerine uygulanabilmesi için mühendislik çalışmalarına hız verilmelidir.

## KAYNAKLAR

- [1] İŞGENÇ, M.F, KINAY E. H., Su Ve Felaketler, Ulusal Su Günleri 2004 Sempozyumu, Türk Sucul Yaşam Dergisi'nin 2. Cilt 2. Sayı (2004)
- [2] ATILGAN, A., Su Raporu Ankara Ocak 2009
- [3] ARIK, P., Pamuklu Tekstil Endüstrisinde Uygun Atıksu Arıtma Teknolojisi Seçimi 2007
- [4] <http://www.tumgazeteler.com/?a=3836216>
- [5] DTM (Dış Ticaret Müsteşarlığı), Tekstil ve Konfeksiyon Sektörü, <http://www.foreigntrade.gov.tr/IHR/sector/tekstil.html> (2004),
- [6] TÜSIAD (Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği) (2002), Sektörel Durum Analizi Sorunlar ve Çözüm Önerileri-2001-II, Tüsiad Yayını, Tüsiad-T/05/320, İstanbul, 2002
- [7] ERUYGUR, O., ÖZÇELİK, E., TAYMAZ, E. “Tekstil ve Hazır Giyim Sanayilerinde Uluslararası Rekabet”, İktisat-İşletme ve Finans Dergisi, 19(217), 5-23. (2004),
- [8] GERMİRLİ, F., TÜNAY, O., Dan overview of the textile industry in Turkey- Pollution profiles and treatability characteristics, International Symposium on waster management problems in AGRO, 22(9), 265-274, Industries, Istanbul-Turkey 25-27 September 1989

- [9] EREMEKTAR, G., GERMİRLİ, T., BABUNA, F., ÇEKİ, S., TÜNAY, O., Tekstil Endüstrisi Atıksularında İnert KOİ-Örnek Uygulama; Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi,7(2), 35 31. (1997)
- [10] SANGYONG, K., CHULHWAN P., TAK-HYUN, K., JINWON, L., SEUNG-WOOK, K., Cod reduction and decolorization of textile effluent using a combined process, Journal of Bioscience and Bioengineering, 1, 102-105, 2003.
- [11] KARAPINAR, K., KARGI, F., Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- [12] Devlet İstatistik Enstitüsü 2002 Yılı İthal Edilen Sentetik Boyarmadde Miktarları. Beşiktaş Şubesi, İstanbul, 2002
- [13] LİN, S., PENG, C., Treatment Of Textile Wastewater By Electrochemical Method. Water Res; 28:277-82. (1994)
- [14] EPA, 1996. Manuel best management practices for pollution prevention in textile industry, us environment protection agency, epa-625/r-96/004, washington.
- [15] ARICI, Y., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [16] AKGÜN, T., "Adsorbsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerinin Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 1999.
- [17] PALA, A., TOKAT, E., "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksuları İçin Toz Aktif Karbon İlaveli Aktif Çamur Sisteminde Renk Giderimi", İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 20-22 Eylül, İstanbul, 2000.

- [18] ÖLMEZ, T., 1999, Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 103s.
- [19] YOO, S., LIBRA, J., WIESMAN, U., Reduction of Azo Dyes by Desulfovibrio Desulfiricans. *Water Science and Technology* 14, 2, 15-22. 2000
- [20] WONG, YX., YU, J., Laccase-Catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes. *Water Research* 33, 16, 3512-3520, 1999
- [21] DİKMEN, F., Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 75s. 1998
- [22] ÖZCAN, Y., ULUSOY, E., Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi, İstanbul, 598 s., 1984.
- [23] EKSOY KİMYA A.Ş., Rev: 09, 2002
- [24] BAŞER, İ., İNANICI, M., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, I.Baskı, İstanbul, 217s. 1990
- [25] DEĞMER, J., “Boya Maddelerinin Modern Teorilere Göre İncelenmesi”, Kader Basımevi, S:22, 1946.
- [26] MARTÍNEZ-HUÉDTLE, C. A., BRÉLLAS, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A General review, *Applied Catalysis B: Environmental*, APCATB-10481, 2008.
- [27] KOYUGÖLGE, T., “Yünlü Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Biyolojik Arıtımı ve Renk Giderimi”, İ.T.Ü. Yüksek Lisans Tezi, 1994.

- [28] AYAR, N., “Poliakrilamidin Çeşitli Adsorbanlar Üzerinde Adsorbsiyon Kinetiğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 1994
- [29] İNAN, H., ŞİMŞEK, H., KARPUZCU, M. ve DOMIGLA, A., Elektrokimyasal Yöntemler İle Zeytin Yağı Endüstrisi Kara suyunun Arıtılabilirliği, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları Ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 165-178, Balıkesir, (2002).
- [30] SCOTT, K., Electrochemical Processes of Clean Technology, Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, pp. 12 – 62, 1995
- [31] KURAL, E., Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları ile Geri Kazanımı Ve Renk Giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Ens. İstanbul, (2000)
- [32] SPONZA, D., IŞIK, M., ATALAY, H. Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği, I.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 19-34. 2000
- [33] VURAL, Ö.T., Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Tekstil Boyalarının Arıtılması Yüksek Lisans Tezi sf :33-34
- [34] SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLİNO, C., ve KAUL, S. N., A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent PII: S0043-1354(00)00487-5. 2000.
- [35] ROBINSON, T. MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, Bioresource Technology, 77, 247-255, 2001
- [36] SLOKAR, Y. M., MARECHAL, A.M.L., Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4), 335-356., 1998

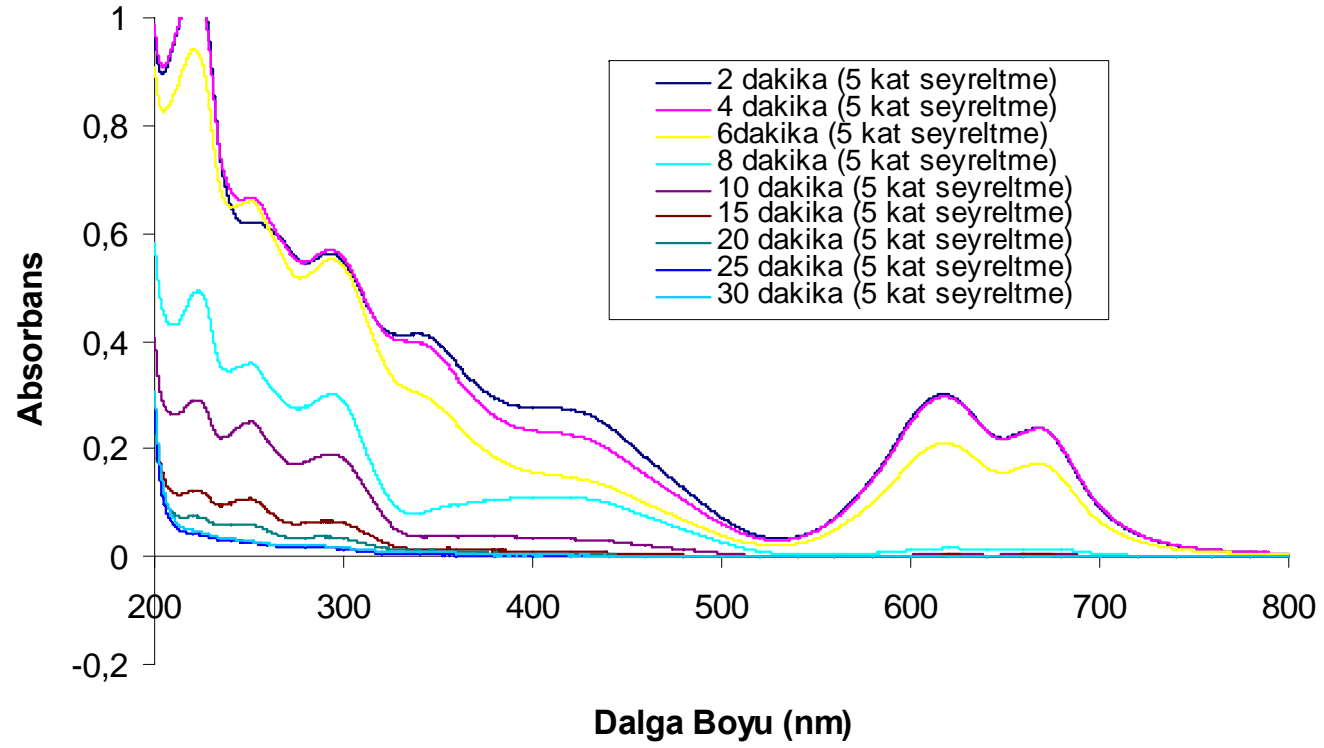
- [37] GREGOR, K.H., Oxidative decolorization of textile wastewater with advanced oxidation processes. Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation, Vol. 2, 161 – 186., 1992
- [38] KUO, W.G., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. Water Research, 26, 881 –886 1992
- [39] FİLİBELİ, A. ve BÜYÜKKAMACI, M., Karasuyun Anaerobik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi, 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslar arası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 67-77, Balıkesir, 2002.
- [40] WOYTOWİCH, D.L., DALYMPLE, C.W. and BRİTTON, M.G., Electrocoagulation (CURE) treatment of ship bilgewater for the US coast Guard in Alaska. J. Marine Technology Society, 27, 62 – 75., 1993.
- [41] MOLLAH, M.Y., SCHENNACH, R., PARGA, J.R. and COCKE, D.L., Electrocoagulation (EC) - science and applications. Journal of Hazardous Materials, B84, 29 – 41, 2001.
- [42] EYVAZ, M., Farklı Demir ve Alüminyum Elektrot Bağlantıları ile Tekstil Atıksularının Elektrokoagülasyonu. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 172 s, Gebze, 2005
- [43] LARUE, O., VOROBİEV, E., Floc Size Estimation in Iron Induced Electrocoagulation and Coagulation Using Sedimentation Data Int. J. Miner. Process, 71, 1–15., 2003
- [44] ENDYUSKIN, P.N., SELEZENKİN, S.V., DYUMAEV, K.M., Journal of Applied Chemistry, 56, 1100, 1983
- [45] PİERCE, J.J., WEİNER, R.F., VESİLİND, P.A., Environmental Pollution and Control. Butterworth-Heinemann, 4th edition, 92s, 392, 1997

- [46] HOLT, P.K., BARTON, G.W., MITCHELL, C.A., The Future for Electrocoagulation as a Localised Water Treatment Technology. *Chemosphere* 59, 55–367, 2005
- [47] CHEN, X., CHEN, G., YUE, P.L., Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 19, 65–76, 2000.
- [48] ESCOBARA, C., CESAR, S.S., TORAL, M.I., Optimization of the Electrocoagulation Process for the Removal of Copper, Lead and Cadmium in Natural Waters and Simulated Wastewater. *Journal of Environmental Management*, 81, 384– 391, 2006
- [49] KOBYA, M., HİZ, H., ŞENTÜRK, E., AYDINER, C., DEMİRBAŞ, E., Treatment of Potato Chips Manufacturing Wastewater by Electrocoagulation. *Desalination*, 190, 201–211, 2006.
- [50] MODİRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M.A., KOOSHAIÏAN, S., Investigation of the Effect of Different Electrode Connections on the Removal Efficiency of Tartrazine from Aqueous Solutions by Electrocoagulation. *Dyes and Pigments*. Article in Pres, 2006
- [51] MARKOULOPOULOU, C. K., MALLIOU, E. T., and DOURELLIS, J. E. Chemometric and derivative methods as flexible spectrophotometric approaches for dissolution and assaying tests in multicomponent tablets. *Il Farmaco*. 29(2004) 627-636, 16 April 2004;
- [52] ALTINÖZ, A., ve DURSUN, Ö. Ö., Determination of nimesulide in pharmaceutical dosage forms by second order derivative UV spectrophotometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*.; 22 (2000) 175-182, 1999

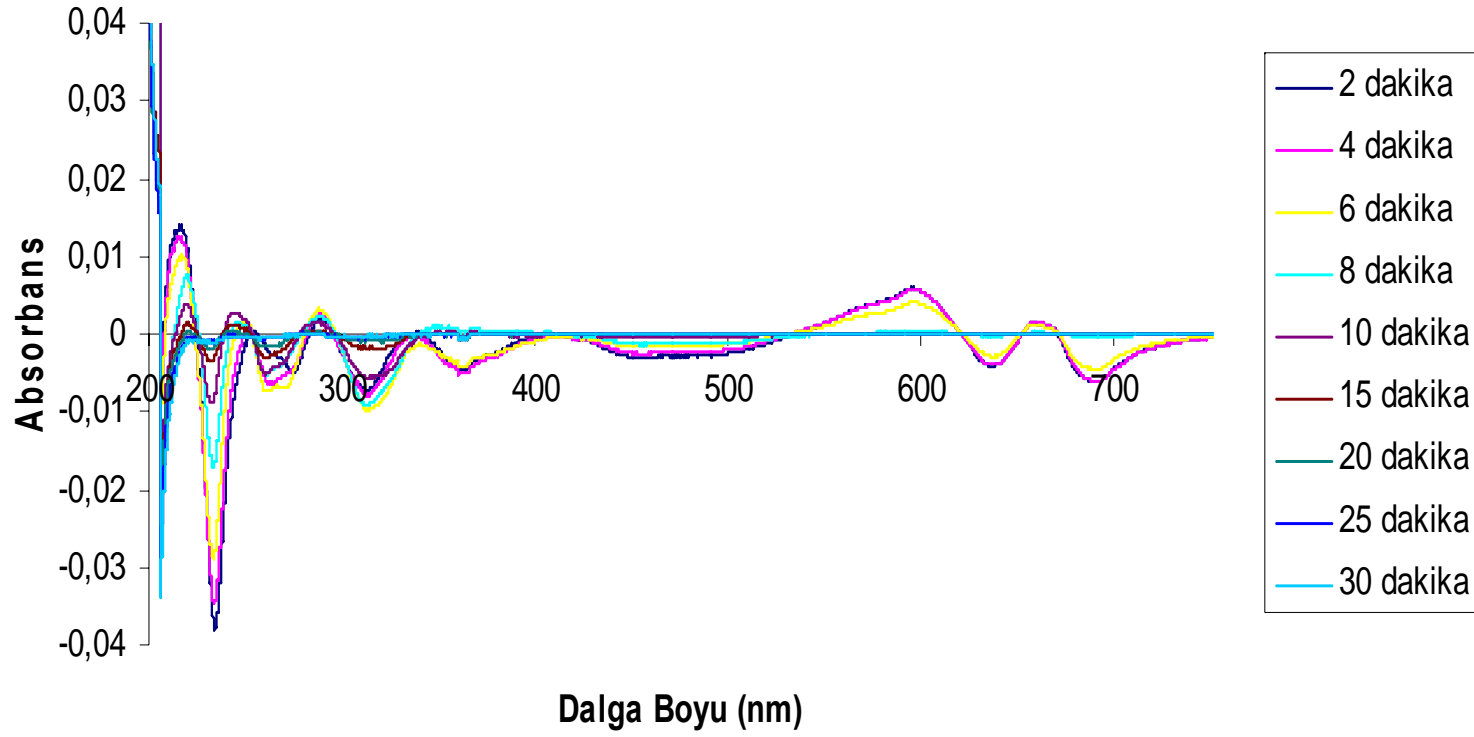
- [53] SÖZGEN, K., ve TÜTEM, E., Second derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of cobalt, nickel and iron using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. *Talanta*.; 62 (2004) 971-976, 2003
- [54] FERRARO, M. C. F., CASTELLANO, P. M. and KAUFMAN, T. S. Chemometric determination of amiloride hydrochloride, atenolol, hydrochlorothiazide and timolol maleate in synthetic mixture and pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*.; 34 ,305-314, 2003
- [55] EL-RAGEHY, N. A., ABBAS, S. S. and EL-KHATEEB, S. Z. Stability indicating spectrophotometric methods for determination of glafenine using first derivative of ratio spectra and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta*.; 461 (2002) 155-168, 2002
- [56] ERK, N. Quantitative analysis of chlorpheniramine maleate and phenylephrine hydrochloride in nasal drops by differential-derivative spectrophotometric, zero-crossing first derivative UV spectrophotometric and absorbance ratio methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*.; 23 1023-1031, 2000
- [57] KARA, D. ve ALKAN, M. Determination of acidity constants of acid-base indicators by second derivative spectrophotometry. *Spectrochimica Acta Part A*. 56 2753-2761, 2000
- [58] EL-GİNDY, A., ASHOUR, A., ABDEL-FATTAH, L. and SHABANA M. M. Spectrophotometric determination of benazepril hydrochloride and hydrochlorothiazide in binary mixture using second derivative, second derivative of the ratio spectra and chemometric methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*.; 25 -299-307, 2000
- [59] TALSKY, G. *Derivative Spectrophotometry*, Germany, 1994.



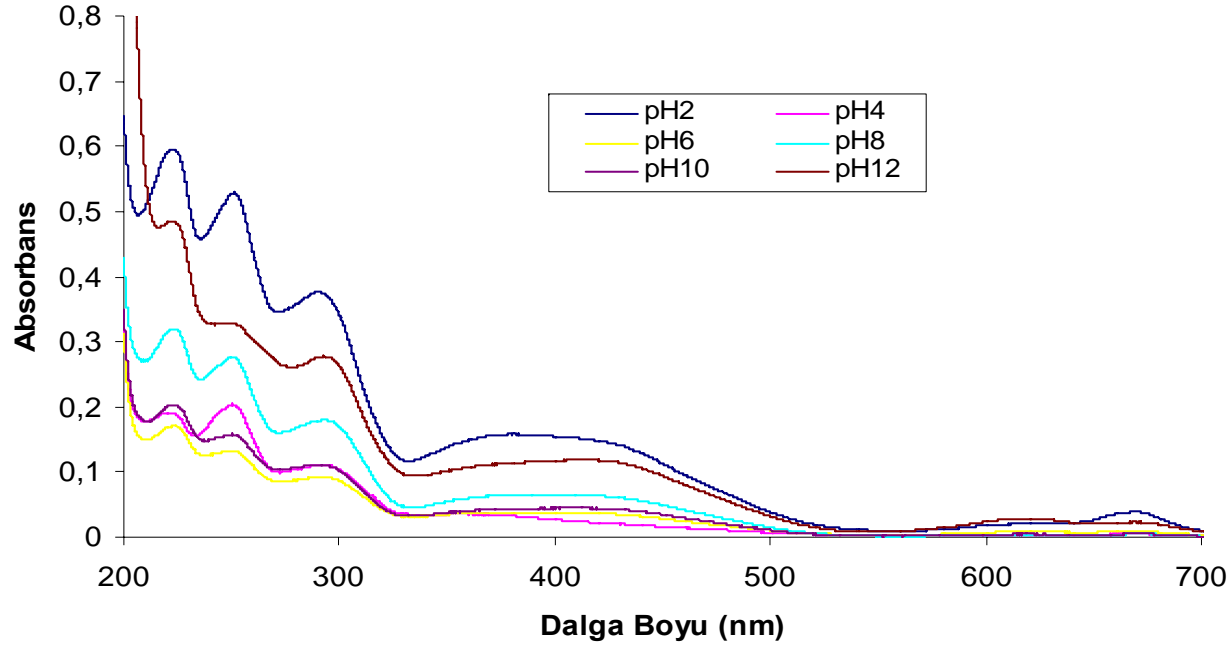
- [60] GÜNZLER, H. and WILLIAMS, A. Handbook of Analytical Techniques
- [61] SKOOG, A.D., HOLLER, F.J., ve NIEMAN, T.A. Analitik Kimya Temelleri, 7. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999
- [62] Merck Laboratuar El Kitabı Sf 39
- [63] XU, X., ZHU, X., Treatment Of Refectory Oily Wastewater By Electrocoagulation Process, Chemosphere 56,889-894, (2004)
- [64] Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, Bioresource Technoloy, 77, 247-255, 2001
- [65] KULAÇ, S., ÖZACAR, M., ŞENGİL. I., A., Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, sf 1369–1376 2009



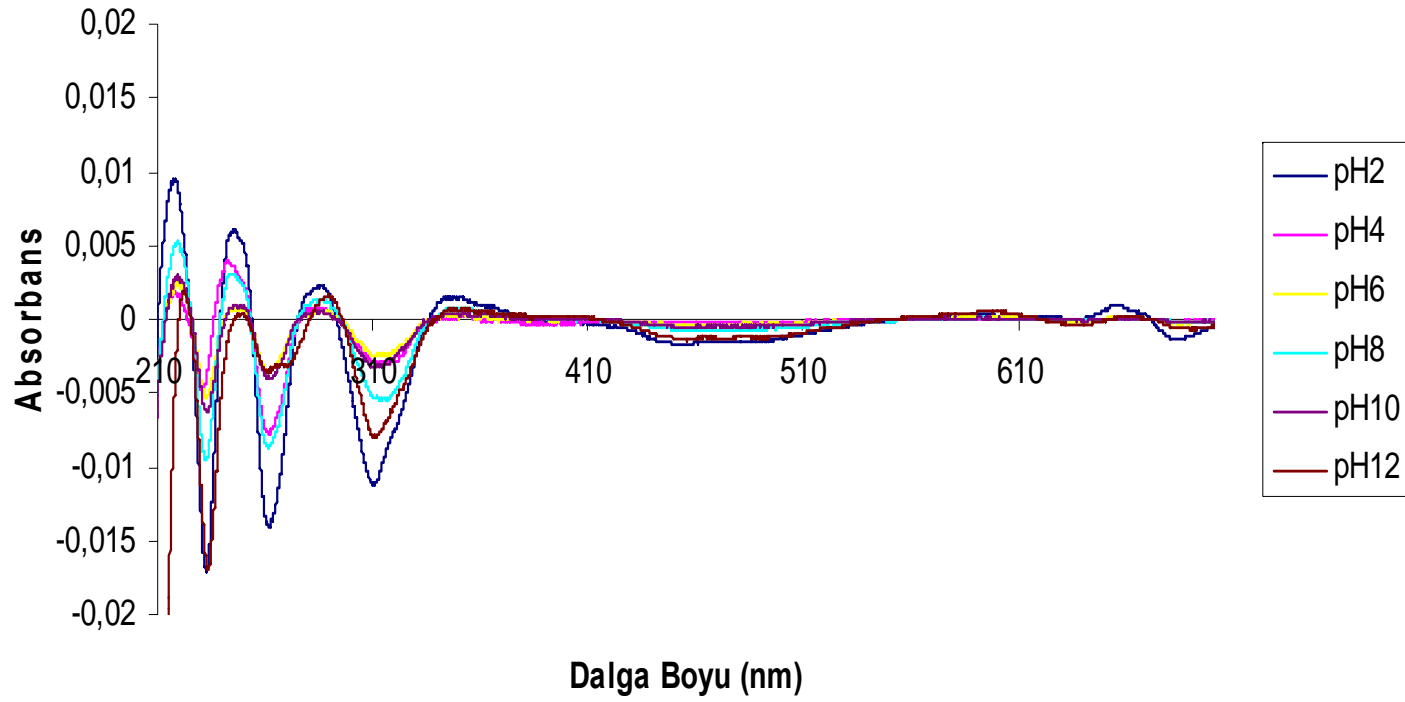
Şekil A.1. Direct Blue 86 boyar maddesinin zamana bağlı renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumları (I= 1 amper, Co = 100mg/L , t = 10 dk, NaCl = 3 g/L, pH 4, işlemlerde seçilen dalga boyu 651,4 nm)



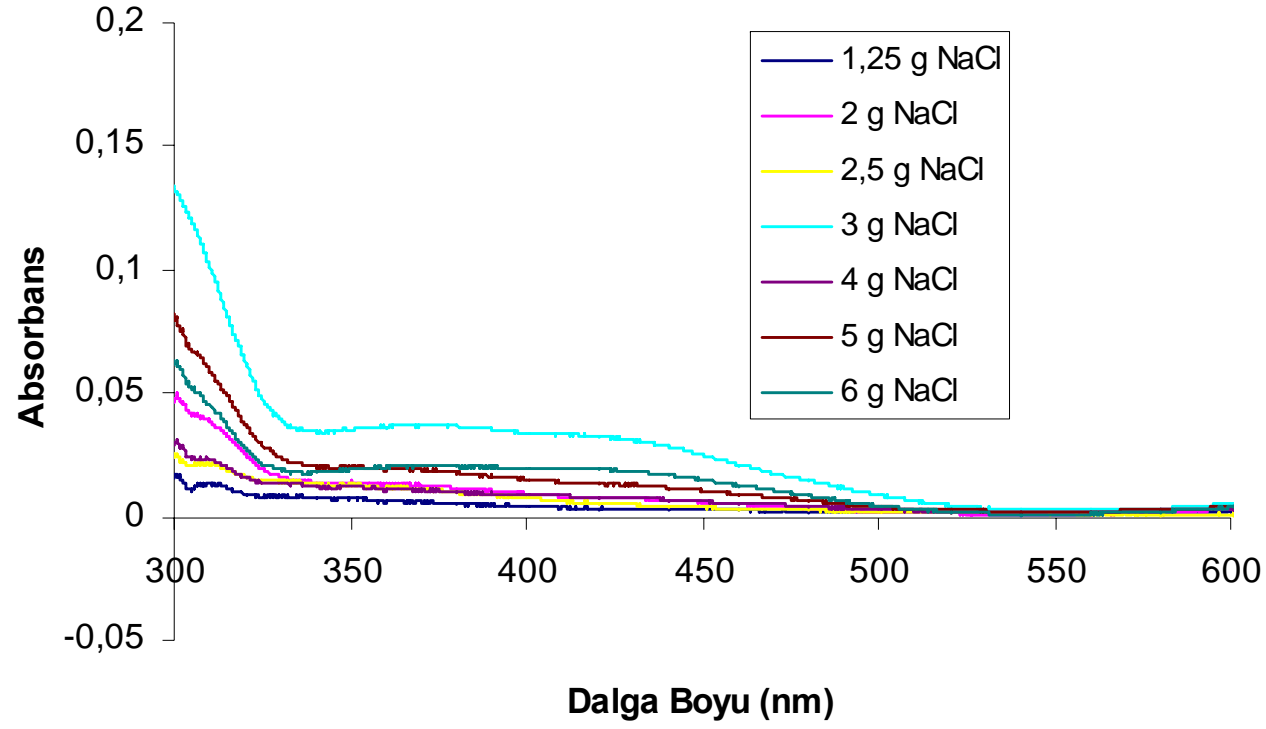
Şekil A.2. Reactie Yellow 145 boyar maddesinin zamana bağlı renk giderimi tayinine ait UV-Vis spectrumlarının 1.türevi (  $I = 1$  amper,  $C_0 = 100\text{mg/L}$  ,  $t = 10$  dk,  $\text{NaCl} = 3$  g/L, pH 4, işlemlerde seçilen dalga boyu 480 nm)



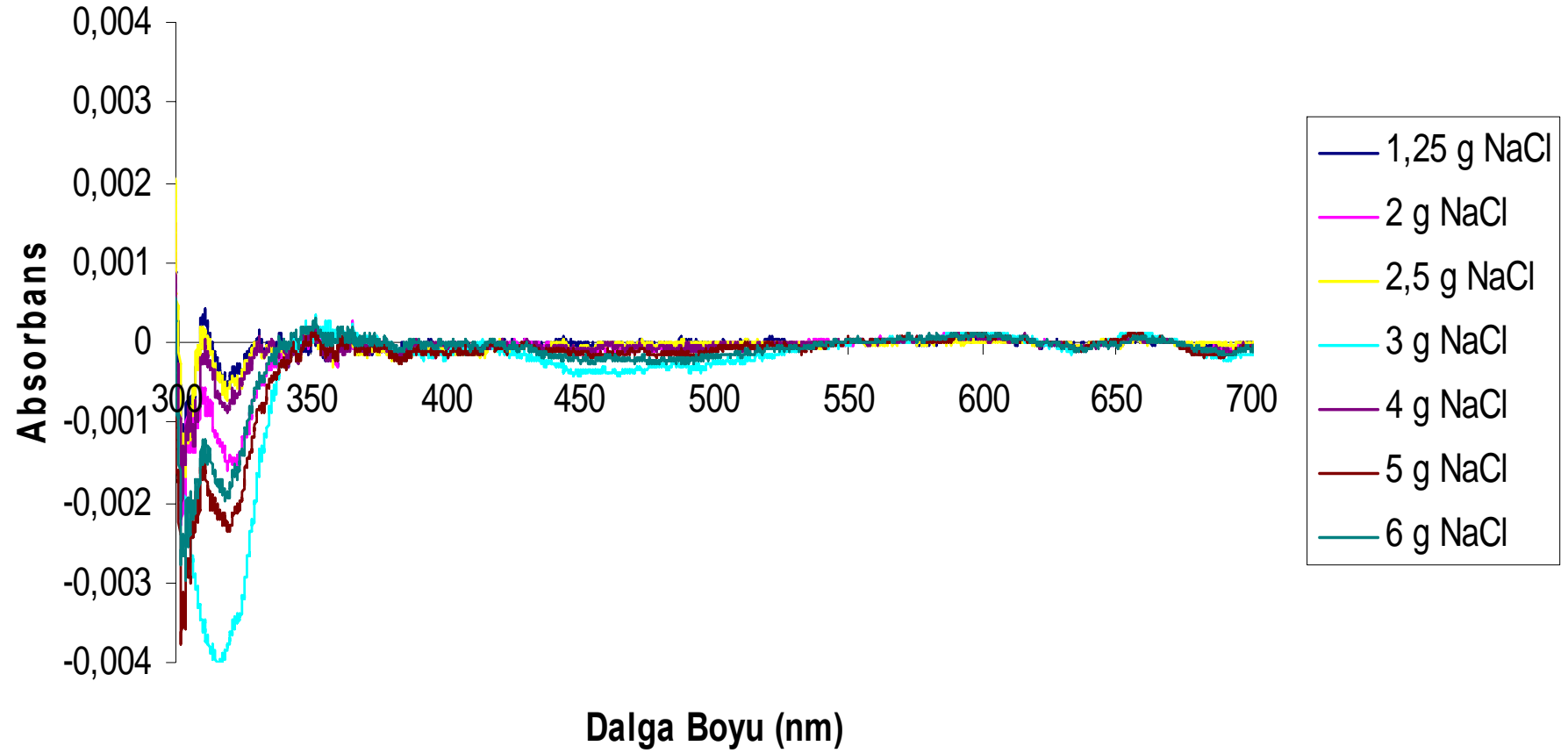
Şekil A.3. Direct blue 86 boyar maddesinin farklı pH' lardaki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spectrumları ( I= 1 amper, Co = 100mg/L, t = 10 dk, NaCl = 3 g/L, işlemlerde seçilen dalga boyu 651,4 nm )



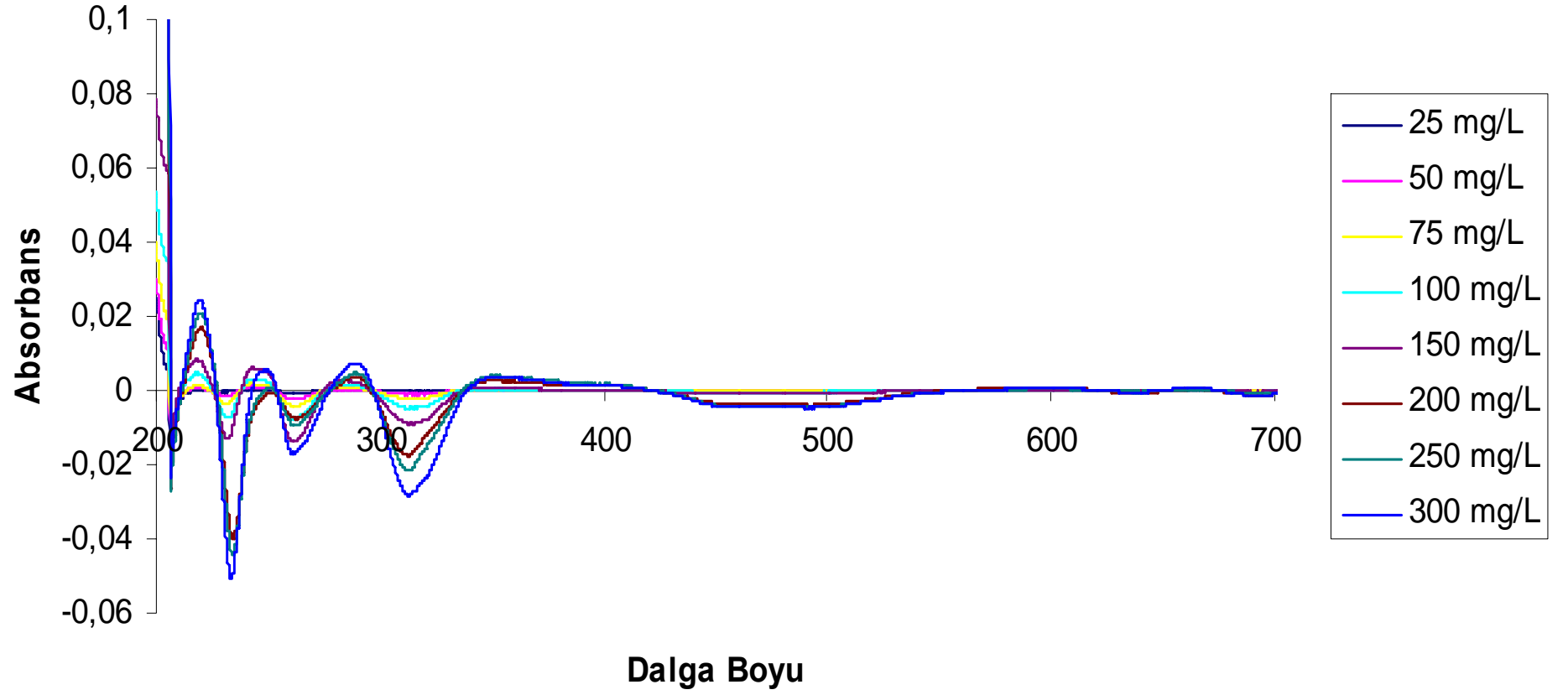
Şekil A.4. Reactive Yellow 145 boyar maddesinin farklı pH' lardaki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumlarının 1.türevi ( pH =4, I= 1 amper, Co = 100mg/L, t = 10 dk, NaCl = 3 g/L, işlemlerde seçilen dalga boyu 480 nm )



Şekil A.5. Direct blue 86 boyar maddesinin farklı NaCl konsantrasyonlarındaki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumları (  $I = 1$  amper,  $C_0 = 100\text{mg/L}$   $t = 10$  dk, pH 4, işlemlerde seçilen dalga boyu 651,4 nm)

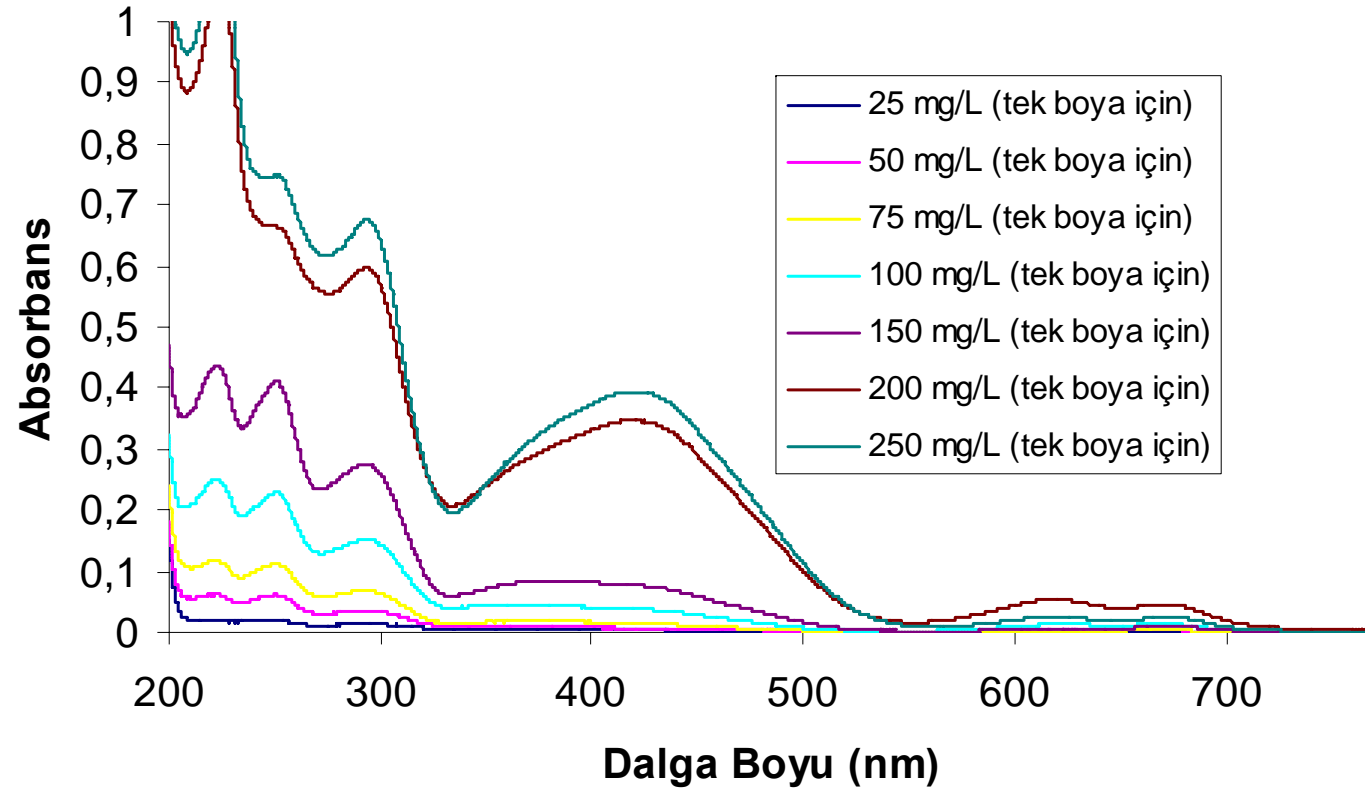


Şekil A.6. Reactive Yellow 145 boyar maddesinin farklı NaCl konsantrasyonlarındaki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumlarının 1.türevi (  $I = 1$  amper,  $C_0 = 100\text{mg/L}$ ,  $t = 10$  dk, pH 4, işlemlerde seçilen dalga boyu 480 nm)

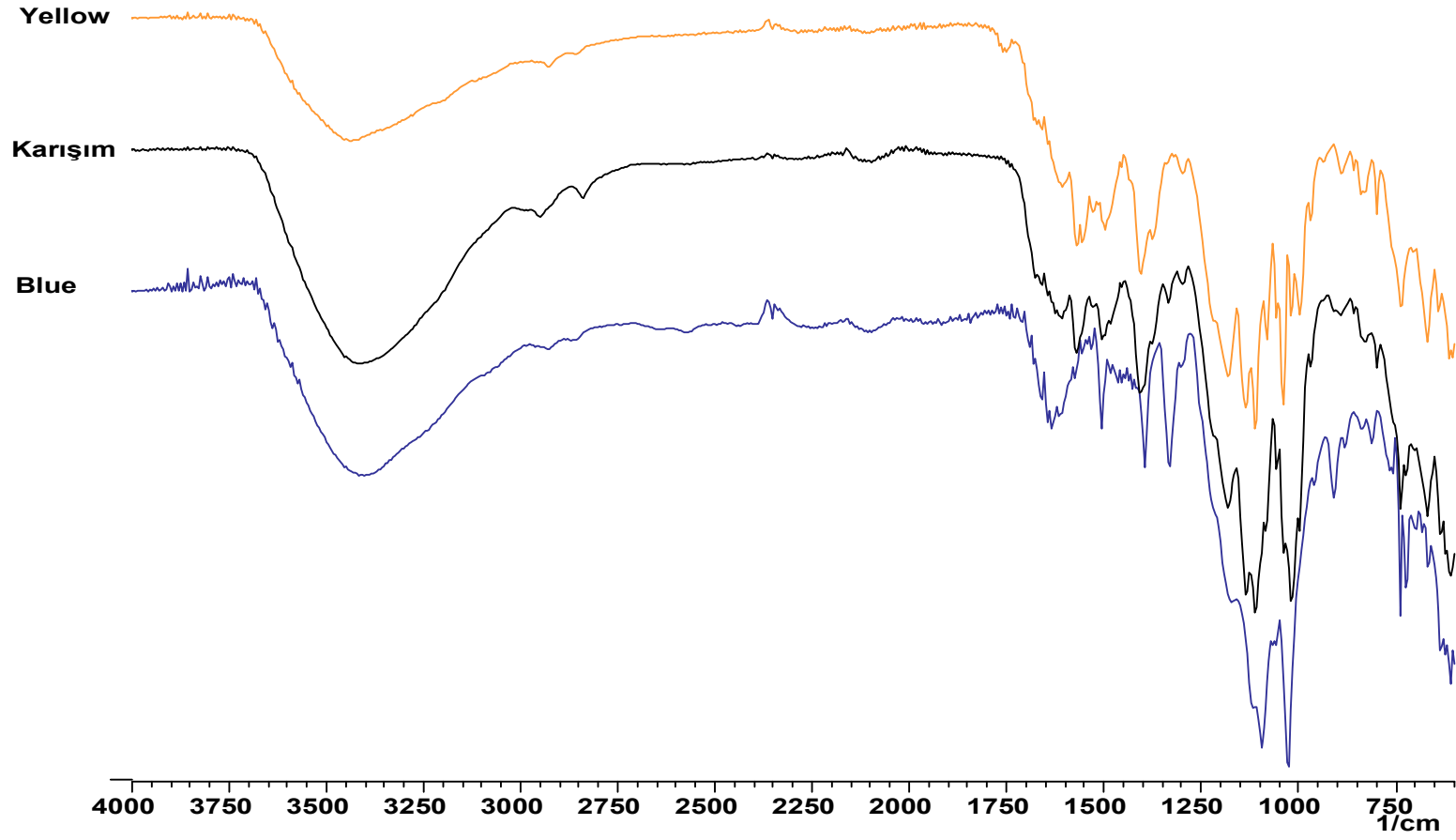


Şekil A.7. Reactie yellow 145 boyar maddesinin farklı boya derişimlerdeki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumlarının türevleri ( I= 1 amper, t = 10 dk, NaCl = 3 g/L, pH 4)

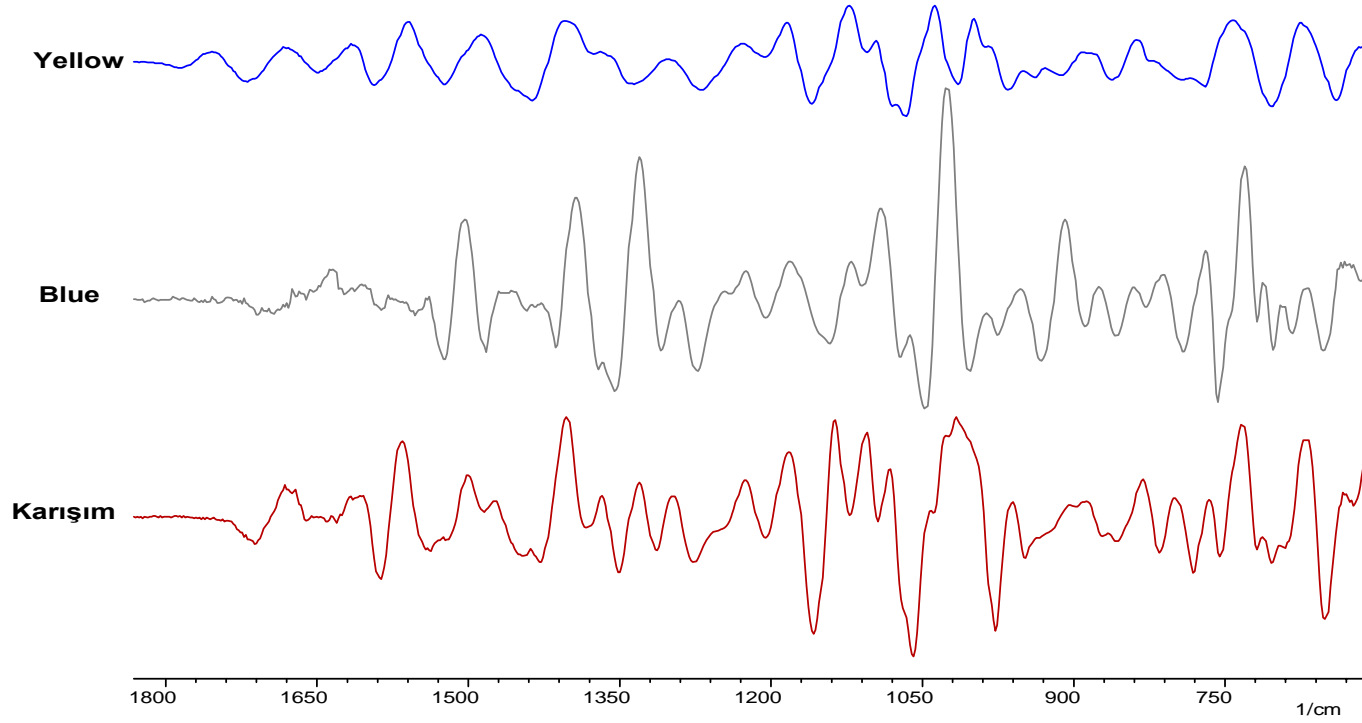




Şekil A.8. Direct blue 86 boyar maddesinin farklı boya derişimlerdeki renk giderimi tayinine ait UV-Vis spektrumları ( I= 1 amper, t =10 dk, NaCl = 3 g/L, pH 4 )



Şekil A.10. Reactive Yellow 145 , Direct Blue 86 ve karışımlarının IR spektrumları (Çözücü: metanol)



Şekil A.11. Reactive Yellow 145 , Direct Blue 86 ve karışımlarının IR spektrumları (Çözücü: metanol)

## ÖZGEÇMİŞ

15.03.1983 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve ortaöğrenimini bu şehirde tamamladı. Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimini 2006 yılında tamamladı. Sakarya Üniversitesi Analitik Kimya Bilim dalında 2007 yılında Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2010 yılında tamamladı.