

O.B. DEMİRCİ, 2018

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ORTAMDA BULUNAN BASİC BLUE 41 TEKSTİL BOYASININ
ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

ONUR BURAK DEMİRCİ

Mart 2018

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ORTAMDA BULUNAN BASİC BLUE 41 TEKSTİL BOYASININ
ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

Onur Burak DEMİRCİ

Yüksek Lisans Tezi

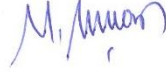
Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Yavuz SÜRME

Mart 2018

Onur Burak DEMİRCİ tarafından Dr. Öğretim Üyesi Yavuz SÜRME danışmanlığında hazırlanan "Sulu Ortamda Bulunan Basic Blue 41 Tekstil Boyasının Elektroliz Yöntemi ile Giderilmesi" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Mustafa UÇAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü



Üye : Dr. Öğretim Üyesi Muhsin KARAARSLAN, Aksaray Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü



Üye : Dr. Öğretim Üyesi Yavuz SÜRME, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../20... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun .../.../20... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

Onur Burak DEMİRÇİ



ÖZET

SULU ORTAMDA BULUNAN BASİC BLUE 41 TEKSTİL BOYASININ ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

DEMİRCİ, Onur Burak

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğretim Üyesi Yavuz SÜRME

Mart 2018, 30 Sayfa

Bu çalışmada, Basic Blue 41 boyar maddesinin sulu ortamdan grafit elektrotlar kullanarak elektroliz yöntemiyle giderilmesi için en uygun şartlar belirlenmiştir. Analit olarak Basic Blue 41 ve destek elektrolit olarak sodyum sülfat içeren çözeltiliye, grafit elektrotlar daldırılarak sisteme doğru akım kaynağı ile akım uygulanmıştır. Sulu çözeltilide bulunan Basic Blue 41 boyar maddesinin, uygulanan akımla bozunması çözeltilinin derişimindeki değişiklikleri ultraviyole/görünür bölge spektrofotometresi ile ölçme yoluyla belirlenmiştir. Yöntem, çözeltili pH'sı, destek elektrolit derişimi, yabancı iyonların etkisi ve anot katot etkisi parametreleri optimize edilmiştir. Optimize edilen metot, fabrika atık suları ve doğal sular gibi gerçek örneklere analit ilave edilerek başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, 20 ppm derişimde, 1,00 g sodyum sülfat destek elektrolit içeren Basic Blue 41 çözeltilisinin 100 mA akımda, pH 6'da 50 dakika elektroliz edildiğinde çözeltili derişiminin % 92 civarında azaldığını ortaya koymaktadır.

Anahtar Sözcükler: Basic Blue 41, Elektroliz, Boya Giderimi, UV/Görünür Bölge Spektrofotometresi

SUMMARY

REMOVAL OF BASIC BLUE 41 TEXTILE DYE BY ELECTROLYSIS TECHNIQUE IN AQUEOUS MEDIUM

DEMİRCİ, Onur Burak
Niğde Ömer Halisdemir University
Graduate School of Natural And Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Dr. Yavuz SÜRME
March 2018, 30 Pages

In this study, the optimum conditions were determined for the removal of Basic Blue 41 dye in aqueous solution by electrolysis using graphite electrodes. The graphite electrodes were immersed to the solution which contains Basic Blue 41 as analyte and sodium sulphate as support electrolyte and direct current was applied to the system. The method was optimized for the effects of solution pH, concentration of support electrolyte, interfering ions and effect of anode and cathode. Decomposition of Basic Blue 41 dye in aqueous solution with the applied current was identified with determining the changes in the concentration of solution by ultraviolet visible spectrophotometer. Optimized method was successfully applied to real samples such as factory waste water and natural water. Obtained results revealed that the concentration of 20 ppm Basic Blue 41 solution including 1,00 g sodium sulphate was decreased about 92 % at pH 6 by 50 minutes of electrolysis.

Keywords: Basic Blue 41, Electrolysis, Dye Removal, UV/Visible Spectrophotometry

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında tekstil sanayisinde kullanılan bir boyar maddesinin sulu ortamdan grafit elektrotlar kullanarak elektroliz yöntemiyle giderilmesi için en uygun şartlar belirlenmesi ve belirlenen şartlarda gerçek su örneklerinde boyar maddenin giderilmesi amaçlanmıştır. Analizlerin gerçekleştirilmesi sırasında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarlarında bulunun UV/Görünür bölge spektrofotometresi, iletkenlik ölçüm cihazı ve diğer yardımcı cihazlar kullanılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Dr. Öğretim Üyesi Yavuz SÜRME'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bütün Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR	xi
BÖLÜM I GİRİŞ	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	3
2.1 Azo Boyarmaddeler	3
2.2 Azo Boyarmaddelerin Yapısı	3
2.3 Direkt Boyaları	3
2.4 Toksikite	4
2.5 Tekstil Atık Suyu	4
2.6 Azo Boyarmaddelerinin Çevresel Sorunları	5
2.7 Azo Boyarmaddelerinin Uzaklaştırma Teknikleri	5
BÖLÜM III ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	14
BÖLÜM IV MATERYAL VE METOT	14
4.1 Materyal	14
4.1.1 Kullanılan cihazlar	14
4.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler	14
4.2 Metot	15
4.2.1 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi	15
4.2.2 Kullanılan reaktif ve çözeltilerin hazırlanması	15
4.2.3 Elektroliz ile Basic Blue 41 boyar maddesinin sulu ortamdan giderilmesi	17
4.3 Elektrokimyasal Yöntemin Optimizasyonu	18
4.3.1 pH'nın elektroliz üzerindeki etkisi	18
4.3.2 Na ₂ SO ₄ miktarının elektroliz üzerindeki etkisi	18
4.3.3 Yabancı iyonların elektroliz üzerindeki etkisi	18
4.3.4 Anot-Katod etkisi	18

4.3.5 Optimize edilen metodun gerçek örnekler üzerine uygulanması.....	19
BÖLÜM V BULGULAR VE TARTIŞMA.....	20
5.1 Basic Blue 41 Azo Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı, Ultraviyole Spektrumu Ve Değerlendirilmesi	20
5.2 pH'nın Elektroliz Üzerindeki Etkisi	21
5.3 Elektroliz Süresinin Boya Giderimi Üzerindeki Etkisi.....	22
5.4 Na ₂ SO ₄ Miktarının Elektroliz Üzerindeki Etkisi	23
5.5 Yabancı İyonların Elektroliz Üzerindeki Etkisi.....	23
5.6 Anot ve Katot Etkisi	24
5.7 Optimize Edilen Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	25
BÖLÜM VI SONUÇ ve ÖNERİLER.....	26
KAYNAKLAR	27
ÖZ GEÇMİŞ	29

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Farklı iletkenlik değerlerine sahip Basic Blue 41 çözeltilerinin elektroliz sonrasındaki % giderim değerleri.....	23
Çizelge 5.2. Farklı yabancı iyonlar içeren boyar madde çözeltilerinin elektroliz sonrasındaki % Renksizleşme değerleri.....	24
Çizelge 5.3. Gerçek örnekler içerisine eklenen Basic Blue 41 boyasının giderilmesi ...	25



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Azo boyarmaddelerinin temel kimyasal yapısı	3
Şekil 2.2. Boyar maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için kullanılan bazı yöntemler	6
Şekil 4.1. Basic Blue 41 boyar maddesinin sulu ortamdan giderilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi	17
Şekil 5.1. Basic Blue 41 boyar maddesinin kimyasal yapısı	20
Şekil 5.2. Basic Blue 41 boyar maddesinin ultraviyole/görünür bölge spektrumu	21
Şekil 5.3. Basic Blue 41 boyar maddesinin pH 4 – pH 10 aralığında, 100 mA akımda, 50 dakika elektroliz sonucunda % giderim değerleri (20 ppm boya, 1 g Na ₂ SO ₄).....	21
Şekil 5.4. Basic Blue 41 boyar maddesinin 0,5,10,20,30,40 ve 50 dakika boyunca gerçekleştirilen elektrolizi sonrasında elde edilen UV-Vis. spektrumları (20 ppm boya, pH 6, 100 mA akım, 1,0 g Na ₂ SO ₄).....	22

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

%

Yüzde

μ

Mikro

μl

Mikrolitre

mL

Mililitre

g

Gram

kg

Kilogram

Nm

Nanometre

S

Siemens

Kısaltmalar

Açıklama

UV/VİS

Ultraviyole/Görünür Bölge

BÖLÜM I

GİRİŞ

Boya, tekstil, kâğıt, ipek, kozmetik, ilaç ve plastik gibi birçok endüstride, ürünleri renklendirmek için boya ve çok fazla miktarda su kullanılmaktadır. Bunun sonucu olarak çok önemli miktarlarda renklenmiş atık su oluşmaktadır. Tüketicinin su kalitesi algısının büyük oranda renkten etkilendiği kabul edilmektedir. Suda çok az miktarda (bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) boyanın varlığı çok belirgin olmakta ve bu durum hiç istenmemektedir.

Yapay boyalar suda çok iyi çözündükleri için suyu kirletmekte ve endüstriyel atık sularda eser miktarlarda sıkça bulunmaktadır. Yapay boyalar; genellikle, dayanıklı ve biyolojik olarak bozunmaları zor olan, karmaşık aromatik yapıdadırlar.

Sentetik organik boyar maddeler, tekstil endüstrisi deri endüstrisi, kâğıt üretimi, gıda teknolojileri, tarımsal araştırmalar ve saç boyaları gibi birçok güncel alanda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Boyar maddeler yapılarında bulunan kromofor gruplara göre sınıflandırılırlar. Endüstriyel tüketim boyutu hesaba katıldığında azo ($-N=N-$) boyar maddeler, antrakinin, indigo, trimetil fenil, ksanten ve ftalosiyanın türevi maddeler en sık kullanılan boyar maddelerdir.

Tekstil boyalarının atık suların içinde yer alması, uzun yıllar boyunca endişe yaratmıştır. Yapılan resmi ölçümler, boyama işleminde kullanılan boyanın %15'i kadarının atık sulara bırakıldığını belirtmektedir (Lachheb ve Puzenat, 2002). Boyanın, çevreyi kirletme konusunda çarpıcı etkisi vardır (Baptista, 2007). Atık suda yer alan tekstil boyalarının, çevreyi kirletmesi sağlık konusunda da tehlike arz ettiği için endişe yaratmaktadır (Sweeny ve Chipman, 1994). Bu nedenle, atık suların içinde yer alan tekstil boyalarından arındırılması için gerekli teknikler araştırmak önemlidir.

Boyar maddelerin çoğunlukla ışığa ve ısıya karşı dirençli olmaları nedeniyle, bu maddelerin büyük bir bölümü günümüzde kullanılan geleneksel atık su arıtma tesislerinde renksizleştirilmeleri ya da giderilmeleri mümkün olmamaktadır. Bu

nedenle, atık sularda bulunan boyar maddelerin çevreye olan olumsuz etkilerini azaltmak için renksizleştirilmeleri veya giderilmeleri üzerine yapılan araştırmalar son yıllarda dikkat çekmektedir.

Boyar maddelerin sulu ortamdan giderilmesi için genel olarak, adsorpsiyon, koagölasyon, filtrasyon, mikrobiyolojik ve enzimatik uygulamalar ve elektrokoagölasyon, elektro-redüksiyon gibi elektroanalitik yöntemler kullanılmaktadır.

Bu araştırmada, Basic Blue 41 tekstil boyasının sulu ortamdan elektrokimyasal yöntemle giderilmesi, Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis) ile çözelti derişimleri belirlenerek gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu metot için, ortamın pH'sı, destek elektrolit derişimi gibi parametrelerin optimize edilmesi ve geliştirilen metodun, fabrika atık suları gibi gerçek örneklere analit ilave edilerek uygulanması amaçlanmıştır.

BÖLÜM II

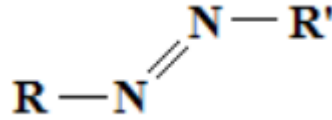
GENEL BİLGİLER

2.1 Azo Boyarmaddeler

Boyar maddelerin genel bir sınıflandırması olan azo boyaları, tüm boyar maddelerin %60 - %70'ini oluşturmaktadır. Bu sınıfta yer alan boyalar, göze çarpan tonlarda renkler verir. Piyasada mevcut olan azo boyarmaddelerin birçoğu, kırmızı, turuncu ve sarı renkte olmasına rağmen teorik olarak bütün spektrumlarda üretilmesi mümkündür.

2.2 Azo Boyarmaddelerin Yapısı

Boyarlar kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır. Her bir renk grubundaki ortak özellik, genel yapısal gruplardır. Azo boyarmaddelerini karakterize eden yapısal benzerlik – N=N- grubunun varlığıdır (Kurbiel 1978; Price 2002). Şekil 1'de azo boyarmaddelerinin genel kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Azo boyarmaddelerinin temel kimyasal yapısı

Azo foksiyonel gruplarında yer alan R ve R¹ grupları aril veya alkil grupları olabilir.

2.3 Direkt Boyaları

Renkli indeks sistemindeki “Direct Boya” sınıflandırması, “Aynı zamanda bir veya daha fazla anyonik sülfonat grubu içeren çeşitli düzlemsel, yüksek derecede konjuge moleküler yapıları” ifade eder. Azo boyarmaddelerinin çoğu direkt boyalardır. Suda çözünür, anyonik bileşiklerdir. Van der Waals, dipol ve hidrojen bağları içeren kimyasal yapıları düz zincirli ve yan yana selüloz elyafı gibi uzamaktadır.

Bu boyalar sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar, mevcut formda işlenebilir ve ölçülebilir halde bulunduğu için oldukça avantajlıdır. Buna ek olarak, ayrı bir bağlanma uygulamasına gerek olmadan tüm tekstil ürünlerine uygulanabilmektedir.

2.4 Toksikite

Azo boyarmaddelerinin kullanımındaki en önemli endişe toksisitedir. Azo boyarmaddelerinin toksik olabileceği, üç yöntem ile tahmin edilmiştir (Brown ve Vito, 1993). Birinci yöntem, azo boyarmaddelerinin kanserojen etkilerinin olabilmesi ihtimali, bu yapının karakteristik özelliğidir. Örneğin; azo boyarmaddelerinin hidrofobik amino gruplarının farklı izomerleri kanserojen, orto-izomerleri kanserojen değildir (Cancer, 2010). İkinci olarak, indirgenmiş azo boyarmaddeleri ve azot bağının bölünmesiyle ortaya çıkan toksik aromatik aminler sebebiyle, molekül yapısında bir veya daha fazla aromatik halka meydana gelir. Bu bileşikler çevreye veya sağlık açısından bazı olumsuz etkilere sebep olur. Çevrede bulunan aromatik aminlerin önemli kaynaklarından birisi boyalardır (Pinheiro ve Touraud, 2004). Üçüncü olarak, azo boyarmaddelerinin sahip olduğu azot bağlarının yüksek verimde doğrudan oksidasyonu, elektrofilik diazonyum tuzu açığa çıkarmasıdır.

2.5 Tekstil Atık Suyu

Doğal boyalar yüzyıllar boyu tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmıştır. Ancak bu boyaların nadir ve pahalı olmasından dolayı, tekstil boyaları sınırlıydı. Zamanla, daha ucuz ve kolay erişilebilir olduğundan tekstil boyaları olarak sentetik boyalar kullanılmaya başlandı. Bu değişim, sentetik boyaların araştırılmasına ve günümüzde bile büyük bir pazar yaratılmasına olanak sağladı (Dorner, 2002).

Ancak, tekstil endüstrisinde boyama işlemi sonrasında oluşan atık su, çoğunlukla azo boyarmaddeler olmak üzere çözülmüş boya içerir. Üretimde boyama işleminde kullanılan boya miktarının %15'inin su kaynaklarına bırakıldığı düşünülmektedir (Lachheb ve Puzenat, 2002).

Yapılan araştırmalar, sulu ortamda boyaların varlığını göstermiştir. Azo yapısını içeren boyalar hidrofobik özelliktedir ve bu yüzden su içerisinde bulunması beklenmemekle

birlikte sediment yardımıyla adsorbe edilebilir. Ancak, boyaların dispersiyon ajanları ile karıştırılması, ürünlere boyalardan çok daha fazla hidrofilik özellik verir, bu yüzden tekstil fabrikalarından çıkan atık sularda boyaların bulunmasına yol açar (Umbuzeiro ve Freeman, 2005).

Tekstil atık sularında yer alan boyaların renklerinin sorunlara neden olmasının çeşitli nedenleri vardır. Boyar maddelerin az miktarda yüzey sularına salınması bile estetik olarak değişikliklere neden olur. Suyu giren güneş ışığının emilimi ve yansımaları ile boyaların yapısı değişir. Suda gerçekleşen bu değişiklik bakterilerin büyümesini engeller ve biyolojik safsızlıkları önemli ölçüde değiştirir (Slokar ve Majcen, 1998). Ek olarak, uluslararası çevre standartları artmakta, azo boyarmadde kirliliğini gidermek için daha fazla teknolojiye ihtiyaç duyulmaktadır.

2.6 Azo Boyarmaddelerinin Çevresel Sorunları

Boyama işleminde kullanılan boyar maddenin %10'dan fazlasının kumaşlara bağlanmadığının, bunun çevreye bırakıldığı tahmin edilmektedir. Bu günlerde sanayide kullanılmış sentetik boyaların büyük bir kısmı azo türevlerinden oluşmakta ve bu maddeler tüm boya maddelerinin %60 – 70'ini oluşturmaktadır (Agency, 2011).

Doğal boyalara göre üretimi kolay, renk ve dayanım çeşitliliği bulunan azo boyarmaddeleri tekstil, baskı ve boyama şirketleri tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Sudaki yüksek çözünürlükleri ve doğal koşullarda bozunmaları, kimyasal yapılarından dolayı karakteristiktir. Bu özelliklerinden dolayı azo boyarmaddelerinin oldukça fazla ve yaygın olarak kullanımı önemli derecede çevre kirliliğine neden olurken; akut etkileri sebebiyle yalnızca bitki örtüsü ve hayvanlar için değil insan sağlığı içinde zararlı bileşikler haline getirir (Falck ve Lindberg, 2009).

Bitkiler ve organizmalar tarafından kullanılan suda boyaların varlığı tehlikeli bir biyobirikmeye neden olurken bu sonuç besin zinciri yoluyla taşınarak insanları etkiler. Bu etkiler hipertansiyon, böbrek hasarı, kramplar gibi çeşitli fizyolojik bozukluklardır. Özellikle son yıllarda azo boyarmaddelerin kansere olan etkileri incelenmiştir. Esas kanserojene sebep olan aromatik amin ve azo bileşiklerinin metabolik değişimlerle elektrofilik türlerde elektron zengini bölgelerde DNA'ya yaklaşarak, DNA

mutasyonlarına ve hücre üzerindeki olumsuz etkilere sebep olur. Aynı zamanda kanserojen etkiyi arttıran hidrofobik özelliğinden dolayı halkalı bileşiklerin olduğu açıktır (Daneshvar ve Salari, 2003).

2.7 Azo Boyarmaddelerinin Uzaklaştırma Teknikleri

Endüstriyel atık sularda bulunan toksik maddeler ile ilgili mevzuatlar giderek daha sıkı hale gelmektedir. Sonuç olarak ekonomik ve düşük çevresel etkili metotlarla tekstil atık sularının giderilmesi yeni araştırmalarda dikkat çekici gelişmelerdendir. Bu problemleri çözebilmek için uygulanan metotlar Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Boyar maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için kullanılan bazı yöntemler

BÖLÜM III

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ceron-Rivera ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları çalışmada, Basic Yellow 28 ve Reactive Black 5 metin ve sülfazo kökenli tekstil boyalarını, elmas, alüminyum, bakır ve demir-çinko elektrotlar üzerinde elektrokimyasal bozunma davranışlarını incelemişlerdir. Boya çözeltilerine zamana bağlı olarak akım uygulanarak, çözeltilerin renk değişimleri ve bozunma ürünleri HPLC kullanılarak incelenmiştir. Dört farklı elektrot materyalinin boya çözeltilerine etkisi -1,0 V, -2,5 V potansiyel aralığında araştırılmış ve % 95 civarında renksizleştirme gözlemlenmiştir. Sistemin etkinliği çözelti karıştırıldığında durgun hale göre daha da artmıştır. Çözeltiyi karıştırmanın, pH'nın, uygulanan potansiyelin ve elektrot türünün etkinlik üzerindeki etkileri incelenmiştir (Ceron-Rivera vd., 2004).

Malpass ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada, tekstil atıklarının sabit akım elektrolizi ile renksizleştirilmesini incelemişlerdir. Renksizleştirme üzerinde klorür iyonları derişiminin etkisi tartışılmıştır. İletkenlik arttıkça (0,033 M Na₂SO₄) renk giderilmesinin bir miktar arttığı rapor edilmiştir. Fakat Na₂SO₄ ile NaCl yer değiştirildiğinde renk giderebilme özelliğinin tatmin edici biçimde arttığı gözlemlenmiştir. Bu yöntemle elde edilen değerler literatürde bulunan değerlerle karşılaştırılmıştır (Malpass vd., 2007).

Bensalah ve diğerleri 2009 yılında yaptıkları çalışmada, Alfazurin A boyar maddesini içeren atık suların bor ile birleştirilmiş (dope) elmas elektrotlar üzerindeki bozunma davranışını incelemişlerdir. Alfazurin A boyar maddesini içeren atık suların galvanostatik elektrolizi sonucunda, değişik uygulama koşullarında ve deney şartlarında renksizleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi parametrelerin renksizleştirme üzerindeki etkileri incelendikten sonra en uygun koşullar belirlenmiştir. Çalışmanın deneysel sonuçlarına göre Alfazurin A boyar maddesini içeren atık suların renksizleştirme için uygun olduğu belirlenmiştir (Bensalah vd., 2009).

El Desoki ve arkadaşları, 2010 yılında yaptıkları araştırmada, sulu çözeltilerde bulunan azo boyar maddesi Ponceau S'nin elektrokimyasal olarak oluşturulan ve Fenton tepkimesi yardımıyla ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) renksizleştirilmesi için en uygun koşulları belirlemişlerdir. Bunun için, pH'sı 2,5 olan 0,1 mM FeSO_4 ve 0,05 M Na_2SO_4 içeren hücre kullanılmış ve 1,0 V (SHE) potansiyel uygulanmıştır. Farklı derişimlerdeki Ponceau S boyar maddesi üzerine elektro-Fenton sürecinin etkisini UV-VİS spektrofotometresi ile incelemişlerdir. 0,05 mM, 0,1 mM ve 0,3 mM boyar maddenin tamamen renksizleşmesi için sırasıyla 30, 60 ve 90 dakika süresince reaksiyona gerek duyulduğu ispatlanmıştır (El-Desoky vd., 2010).

Siddique ve diğerleri 2011 yılında yaptıkları bir araştırmada, geleneksel bir reaktif boyar madde olan Reactive Blue 19'un çeşitli elektrokimyasal ve ultrason süreçleri sonundaki bozunmasını incelemişlerdir. Reactive Blue 19 boyar maddesinin elektrokimyasal işlem sonucunda bozunması, boya derişimi, pH, ultrason frekansı ve zaman parametreleri ile optimize edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda pH 8'de 80 kHz ultrason frekansında 120 dakika sonunda % 90 oranında renksizleştirme olduğu belirlenmiştir (Siddique vd., 2011).

Migliorini ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir araştırmada, titanyum substrat üzerinde biriktirilmiş bor içeren elmas elektrotlar kullanarak Reactive Orange 16 boyar maddesinin elektrokimyasal bozunmasını incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar UV/VİS ve HPLC spektroskopi teknikleri ile incelenmiştir. UV/VİS spektroskopisi sonuçlarına göre, en yüksek bor içeren elektrot, hem azo gruplarının bozulması hem de aromatikliğin ortadan kaldırılması konusunda en hızlı elektrot olmuştur. Sonuçlar, elektrotların morfolojisi ile boyar maddenin degradesyonu arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermiştir (Migliorini vd., 2011).

Merzouk ve diğerleri 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada, atık tekstil sularında bulunan dispers kırmızı azo boyasının renksizleştirilmesi için alüminyum elektrotlar kullanarak elektrokimyasal koagülasyon ve kimyasal koagülasyonun etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Elektrokimyasal koagülasyon sonucunda boyar maddenin pH 6 ile pH 8 aralığında % 95 oranında sulu ortamdan giderildiğini ve elektrokimyasal yöntemin kimyasal yöntemle göre daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir (Merzouk vd., 2011).

Li Xu ve diğeri 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, termal bozunma ile hazırlanmış Y uyarıcılı Ti/SnO₂-Sb elektrotlar ve elektrokaplama ile hazırlanmış Ti/SnO₂-Sb elektrotlar kullanılarak azo boya Acid Red 73'ün anodik oksidasyon işlemiyle giderimini incelemişlerdir. Y uyarıcılı elektrotların elektrokimyasal aktiviteyi arttırdığı, ancak hızlandırılmış faaliyet ömrünün hafifçe azaldığı gösterilmiştir. Yeni bir Sn-Sb elektrokaplama banyosunda, elektrokaplama yöntemiyle hazırlanan Ti/SnO₂-Sb elektrotlar ve termal bozunma ile hazırlanmış Ti/SnO₂-Sb elektrotlar için elektrokimyasal aktiviteleri ile etkinlik süreleri her ikisi için daha iyi sonuç verir. Dahası, değişen atıksu proses değerlerinin etkisi (başlangıç pH'sı (4 - 10)), NaCl ilavesi (0 - 9 mM) ve başlangıç boya derişimi (0,5 - 2,0 g/L), kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), renk, akım verimliliği ve spesifik enerji tüketimi elektrokaplama ile hazırlanan Ti/SnO₂-Sb elektrotları kullanılarak anodik oksidasyon performansı araştırılmıştır. Son olarak, AR73 atıksuyunun kabul edilen işlemi anodik oksidasyonun düşük akım verimliliğini aşmak için anodik oksidasyon bağlama teknolojisi benimsenmiştir (Xu Li vd., 2013).

Tamer ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada, boyayla kirlenmiş sulu ortamların iyileştirilmesi için çevre dostu bir proses geliştirilmesini amaçlamıştır. Pisum savitum'dan hazırlanan doğal bir biyosorbent karakterize edildi ve literatürde ilk defa bir reaktif boya çıkartıldı. Deneysel tasarım, modelleme ve optimizasyon teknikleri biyobağlanma işlemine uygulandı. Box-Behnken tasarım matrisi kullanılarak yüzey yöntem bilimi eşleştirmesiyle proses değişkenleri tarandı. Çözelti pH, biyobağlayıcı dozu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı ana faktörler olarak düşünülmüştür. Başlangıç derişimi 100 mg/L iken biyomateryalin renk giderme verimi % 83.2'dir. En iyi çalışma koşulları aşağıdaki gibidir: pH: 2.0, biyobağlayıcı miktarı: 0.6 g (25 mL boya solüsyonu içerisinde), reaksiyon zamanı: 56.9 dakika ve sıcaklık 27.3 °C'dir. Langmuir izoterm modeli denge biyosorpsiyon verisini tatmin edici bir şekilde tarif etmiştir. Arıtılan ve boya yüklü sorbentin IR spektrumu, Reaktif Violet 1 boya molekülleri ile etkileşime giren bir karbonil gibi biosorbent üzerindeki fonksiyonel grupları belirtti. SEM mikrografları mikro çökelpmenin renk giderme sürecinde de rol oynayabileceğini gösterdi. Bu çalışma, gelişmiş biyobağlanma maddesinin atık sulardan reaktif boyaları uzaklaştırmak için etkin ve çevre dostu bir temizleyici olarak başarılı bir şekilde kullanılabilirliğini göstermektedir (Akar vd., 2016).

Bhavna D. Soni ve Jayesh P. Ruparelia 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, RB-5'in elektrokimyasal oksidasyonunu termal olarak hazırlanmış Ti/CuO_x, Ti/NiO, Ti/CoO_x, Ti/AgO_x elektrotlarında incelemişlerdir. Elektrokimyasal işlem için sentetik atık sularda RB-5 100 mg/L olarak hazırlandı. Tek bölmeli elektrokimyasal hücre olan elektrooksidasyon, galvonostatik koşullar altında gerçekleştirildi. 50 mA/cm² sabit akımda asidik pH'da ve klor bileşikleri varlığında RB-5'in laboratuvarında üretilen DSA elektrotları ile renksizleştirilmesi ve mineralleştirilmesi sağlandı. Zamana göre renk, COD ve TOC azalması ölçülerek çeşitli elektrotların performansı belirlenmiştir. Tüm elektrotların renk ve COD azalması için etkili olduğu ancak TOC azalması yeterli görülmemiştir (Soni Bhavna ve Ruparelia Jayesh, 2013).

Bogdanowicz ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada, bor katkılı elmas silikon elektrotların (Si / BDD) reaktif boyalar gibi aromatik kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonuna etkisi araştırmışlardır. BDD elektrotunda bağıl sp³ / sp² katsayısı ve katman iletkenliği, kristal yapının (B) / (C) oranının etkisi ve aromatik kirleticilerin bozunması ve mineralizasyonu için (B) / (C) oranının etkisi çalışılmıştır. İnce film mikrokristal elektrotlarına MW PE CVD ile yüksek derecede katkılı silikon substratları bağlanmıştır. Si / BDD elektrotları farklı (B) / (C) oranları ile gaz fazında sentezlenmiştir. Elektrotların mekanik ve kimyasal kararlılığı mikrokristalin yüksek sp³ / sp² bant oranına bağlıdır. Katman morfolojisi ve kristalin boyut dağılımı SEM ile analiz edildi. BDD elektrotlarının direnci dört nokta prob ölçümleri kullanılarak incelendi. Bağıl sp³ / sp² oranları Raman ve X-ışını fotoelektron spektrumları ile belirlendi. Reaktif azo boyası F-2B'nin bozunumu ve mineralizasyonu 545 nm'de absorpsiyon ölçümleri ile belirlendi. Yaygın olarak kullanılan elektrolitlerden NaCl ve Na₂SO₄'ın boya giderme verimliliği üzerine etkisi araştırıldı. Sonuçlar öngörüyor ki, boyanın hızlı ve seçici olmayan bir şekilde oksidasyon sırasında OH· radikallerinin tepkime sonucu anotta meydana geldiği düşünülmektedir. NaCl elektrolitinde boya daha seçici aktif klor türleri (Cl₂, HOCl) ile ayrıştı. Bununla birlikte BDD'nin proses verimliliği elektrotun katkı seviyesine de bağlıdır. BDD'nin yüzeyindeki daha yüksek seviyedeki katkı her iki elektrolitte de boya gideriminin artmasıyla sonuçlanmıştır (Bogdanowicz vd., 2013).

Uma Sangari ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada, metil oranjın fotokatalitik renk giderme yönteminde kullanılan ZnO elektrotunun sentezi,

karakterizasyonu ve uygulamasını incelemişlerdir. Çinko oksit nano parçacıkları ultrason yardımlı kimyasal çöktürme yöntemiyle kullanılmadan sentezlenmiştir. ZnO çubuklarının gelişmesi üzerindeki pH'nın etkisi reaksiyon karışımının pH değerini 7, 9 ve 13 değerlerinde incelendi. Sentezlenen çubuklar XRD, FT - IR, UV - DRS, SEM ve Oda Sıcaklığı Fotoluminesans Spektroskopisi ile incelendi. Sentezlenen ZnO çubuklarının fotokatalitik etkinliği, Metil Oranj (MO) boyasının fotokatalitik renk gidermesi yöntemiyle sulu solüsyonda UV (365 nm) varlığında incelendi. MO boyasının başlangıç derişimi, fotokatalizör miktarı ve boya çözeltisinin başlangıç pH'sı gibi parametreler incelendi. MO boya maddesinin fotokatalitik olarak renk giderimi MO boya derişiminin düşürülmesinden dolayı 464 nm'de UV-VIS absorpsiyon azalmasından doğrulandı. MO boya maddesinin fotokatalitik renk giderme işlemi Pseudo-First Order kinetiği izlendi (Sangari vd., 2016).

Senthilkumar ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada, sentetik boya banyosu atığının renk giderme özelliğine sahip beyaz çürük mantar *Phanerochaete Chrysosporium*'un renk giderme potansiyelini araştırmışlardır. Normal koşullar altında üçüncü günde maksimum renk giderme oranı % 98'e ulaştı. Farklı derişimlerde gerçekleştirilen renk giderme yüzde renk giderme oranındaki artışın boya atığı derişiminin artmasını önlediğini ortaya koymuştur. Optimize edilen besin maddeleri sırasıyla % 0.5, % 0.1 ve % 0.5 glikoz, magnezyum sülfat ve amonyum tuzları olarak bulundu. Nişasta ve lignin gibi uyarıcıların ilavesi ile renk giderme oranı artmıştır (Senthilkumar vd., 2014).

Jiahong Lin ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, metil kırmızısının lakkaz-metakrilol fonksiyonlu manyetik parçacıklar ile renksizleştirilmesini araştırmışlardır. Aktif amino ve metakrilol parçaların siloksan tabakasında manyetik nanoparçacıkları ile oluşturulan, enzimin yüzey kısımlarına sabit, biyomedikal ve çevresel potansiyelde umut verici olan manyetik olarak geri alınabilen lakkaz üretilmiştir. Hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonu olarak tetraetoksisilan ile 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPS) fonksiyonel manyetik parçacıklar hazırlandı. Sonuçlar, optimum koşullar altında metakrilol fonksiyonel manyetik parçacıklar üzerindeki lakkaz yüklemesinin miktarının yaklaşık 150 mg/g altında olduğunu gösterdi. Sabit lakkazın kararlılığı termal tedavilere karşı oldukça geliştirilmiş ve daha iyi uzun süreli depolama sağlamaktadır. Serbest lakkazla karşılaştırıldığında

hareketsizleştirilmiş lakkaz, manyetik parçacıkların adsorpsiyonu ve enzimatik katalizden kaynaklanan, temsili bir boyanın metil kırmızısının renksizleştirilmesinde önemli ölçüde daha yüksek renk giderme verimi sağladı. Bu sonuçlar endüstriyel uygulamalar için büyük bir potansiyel olduğunu göstermektedir (Lin Jiahong vd., 2017).

Adina Rogozea ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, ışığın adsorpsiyon-fotodegradasyon aktivitesini araştırmışlardır. İyi dağılmış mono ve birleştirilmiş NiO, 10 nm'den daha dar boyut dağılımına sahip olan ZnO oksit modifiye edilmiş silis, "bir kap" mikroemülsiyon yardımcı sol-jel prosedürü ile sentezlenmiştir. Bileşikler, Metilen Blue boyasının % 90'ın üzerinde (UV ışığı altında) ve % 97'sinin (güneş ışığının altında) parçalanması için önemli derecede geliştirilmiş tandem adsorpsiyon-fotodegradasyon aktivitesi sergiledi. Silika içinde dağılan oksit içeren çok yüksek homojen oksitler çok düşük miktarda NiO (% 0.01 ÷ % 1.14) ve ZnO (% 0.09) modifiye edilmiş silika, daha yüksek spesifik yüzey alanı (308 m²/g), daha küçük bant boşlukları enerjisi (2.5 eV) ve dolayısıyla UV'den doğal ışığa kadar geniş ışık emme aralığı gibi üstün özelliklere sahip nanomalzemelere neden olan bir boyut etkisi yaratmaktadır. Karıştırılmış n-tipi ZnO ve silika içine katılan p-tipi NiO oksitlerin sinerjik bir etkisi, tandem adsorpsiyon ve fotodegradasyon işlemi üzerinde fark edilmiştir. Metilen Mavi katyonik boya ile ilişkili NiO - ZnO modifiye silisin fotodegradasyon performansı üzerindeki malzeme ve boya yükü, karıştırma hızı, NiO / ZnO oranı ve ışık kaynağı gibi çeşitli etkileme süreci parametreleri de araştırılmıştır (Rogozea vd., 2017).

Dr. R. Vaithyanathan 2016 yılında yaptığı çalışmada, dört farklı ticari tekstil azo boyasının fotokatalitik renk giderme işlemini, sol jel yöntemiyle sentezlenen, titanyum katalizörleri kullanılarak UV radyasyonu (365 nm) altında araştırmıştır. Katkısız TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek için, değişen miktarlarda gümüş metali % 0.5 - 2.0 içeren titanyum katalizörleri sentezlendi ve seçilen boyaların renk giderme yönündeki fotokatalitik etkinlikleri incelendi. Sonuçta gümüş metali katkılı katalizörlerin katkısız TiO₂'den daha iyi bir fotokatalitik etkinliğe sahip olduğu ve ayrıca yüksek gümüş metal yüklemesinde (% 1'in üzerinde) titanyum fotokatalitik etkinliğini bastırıldığı tespit edildi. Katalizörler arasında, % 1 Ag katkılı titanyum, daha düşük bant aralığı değeri (3.07 eV) ve tüm boya çözeltilerinin renk giderme işleminde en iyisi gümüş metali ile elektron-boşluk rekombinasyonunun etkin bir şekilde

ayrılmasından kaynaklabılır. Sentezlenen tüm fotokatalizörler XRD ve DRS teknikleri ile karakterize edildi (Dr. Vaithyanathan R., 2016).



BÖLÜM IV

MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan cihazlar

Tez çalışması sırasında kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

Ultraviyole spektrofotometresi: Deneysel çalışmalarda kullanılan tekstil boyasının tayini Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Shimadzu marka A 160 model UV-VİS spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Potansiyostat: Çalışmalarda Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya bölümü analitik kimya araştırma laboratuvarında bulunan EG&G marka potansiyostat kullanılmıştır.

pH metre: Deneyleerde kullanılan çözeltilerin pH ölçümlerinde Hanna marka 8521 model cam elektrotlu pH metre kullanılmıştır.

Distile su cihazı: Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Şimşek Termal Laboratuvar Aletleri marka cihaz suyun damıtılmasında kullanılmıştır.

Santrifüj cihazı: Santrifüj işlemleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Nüve marka NF 815 model (0 - 5000 rpm, dijital) santrifüj cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrikli tablalı ısıtıcı: Isıtma ve buharlaştırma işlemleri Şimşek Laborteknik marka tablalı ısıtıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Analitik terazi: Tartımlar 0,1 mg duyarlılıktaki Shimadzu marka analitik terazi ile yapılmıştır.

Otomatik pipetler: Duyarlı bir şekilde seyreltik çözeltilerin hazırlanmasında Labart marka 50 µL – 500 µL, 100 µL – 1000 µL ve 1000 µL – 5000 µL arasında ayarlanabilir otomatik pipetler kullanıldı.

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Heraeus marka D - 6540 model etüv kullanılmıştır.

4.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Bütün kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Azo Boyar Madde: Basic Blue 41 boyası, sulu ortamdan giderilme deneylerinde hedef analit olarak kullanılmış ve yapısal formülü Bölüm 5’te verilmiştir. $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ (Molekül Kütlesi: 482,57 g/mol)

Diğer Kimyasallar: Azo Boyar maddenin giderilmesinde, tampon çözeltinin etkilerini belirlemek amacıyla, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl , CH_3COOH ve NH_3 kullanılmıştır. Bu bileşikler; Merck, Sigma-Aldrich ve Carlo-Erba firmalarından temin edilmiştir.

Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

Payreks cam beher: Çözeltilerin saklanması ve aktarılması amacıyla 80 - 150 mL’lik beherler kullanıldı.

Payreks cam balon joje: Çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi için 2, 5, 50, 100 ve 250 mL’lik payreks cam balon jöjeler kullanıldı.

Plastik santrifüj tüpleri: Boyanın giderilmesi sırasında çözelti karışımlarının santrifüjlenmesi sırasında 10 mL’lik plastik santrifüj tüpleri kullanıldı.

4.2 Metot

4.2.1 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi

Deneylerde kullanılan cam ve plastik malzemeler; önce deterjanlı sıcak su ile iyice yıkandı, süzgeç kâğıdı üzerinde kurutuldu, distile sudan geçirilerek etüvde kurutuldu. Daha sonra yaklaşık 6 M'lık nitrik asitte (V / V= 1 / 1) bir gece bekletilip sırayla distile su bulunan üç ayrı kaptan geçirilerek cam malzemeler 90 °C'de ve plastik malzemeler 40 °C'de etüvde kurutularak kullanılabilecek kadar ağız kapalı kutularda muhafaza edildi.

4.2.2 Kullanılan reaktif ve çözeltilerin hazırlanması

100 ppm'lik stok boyar madde çözeltisinin hazırlanması: Basic Blue 41 boyar maddesinden 100,0 mg özel tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı. Bir huni yardımıyla nicel (kantitatif) olarak 1000 mL'lik balon jöjeye aktarıldı. Birkaç mL distile su ile tartım kâğıdı yıkandı. Balon jöje dikkatlice çalkalanarak boyanın suda çözünmesi sağlandı. Hacim çizgisine kadar distile su ile tamamlandı. Kullanılmaya kadar buzdolabında saklandı.

20 ppm'lik stok boya çözeltisinin hazırlanması:

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ denkleminde $100 \text{ ppm} \times V_1 = 20 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$

$V_1 = (20 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}) / 100 \text{ ppm} = 20 \text{ mL}$.

100 mL'lik balon jöjeye bir miktar distile su ekledikten sonra 100 ppm'lik stok Basic Blue 41 çözeltisinden 20 mL eklendi, dikkatlice çalkalandı ve hacim distile su ile tamamlandı.

pH'sı 4 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 77,00 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (% 98, $M_a=77,08$ g/mol) az miktarda suda çözülerek üzerine 413 mL derişik CH_3COOH (% 100, $M_a=60,05$ g/mol, $d=1,05$ g/mL) eklendi ve distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 5 olan tampon çözeltinin hazırlanması: 70,00 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (% 98, $M_a=77,08$ g/mol) az miktarda suda çözülerek üzerine 65 mL derişik CH_3COOH (% 100, $M_a=60,05$ g/mol, $d=1,05$ g/mL) eklendi ve distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 6 olan tampon çözeltinin hazırlaması: 117,00 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (% 98, $M_a=77,08$ g/mol) az miktarda suda çözülerek üzerine 5 mL derişik CH_3COOH (% 100, $M_a=60,05$ g/mol, $d=1,05$ g/mL) eklendi ve distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 7 olan tampon çözeltinin hazırlaması: 12,44 g NaH_2PO_4 (% 99,99, $M_a=136,09$ g/mol) ve 10,67 g Na_2HPO_4 (% 99, $M_a=177,96$ g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 8 olan tampon çözeltinin hazırlaması: 8 mL NH_3 (% 25, $d=0,91$ g/mL, $M_a=17,007$ g/mol) ve 107,00 g NH_4Cl (% 99, $M_a=53,49$ g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 9 olan tampon çözeltinin hazırlaması: 18,25 g Na_2HPO_4 (% 99,99, $M_a=177,96$ g/mol) az miktarda suda çözülerek distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

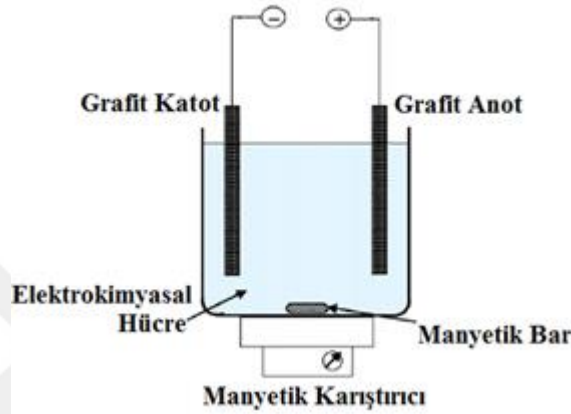
pH'sı 10 olan tampon çözeltinin hazırlaması: 570 mL NH_3 (% 25, $d=0,91$ g/mL, $M_a=17,007$ g/mol) ve 70,00 g NH_4Cl (% 99, $M_a=53,49$ g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

4.2.3 Elektroliz ile Basic Blue 41 boyar maddesinin sulu ortamdan giderilmesi

Basic Blue 41 boyar maddesinin elektrokimyasal yöntemle bozunmasını gerçekleştirebilmek için, 50 ppm'lik stok çözeltiden 50 mL alınarak 100 mL'lik payreks beher içerisine koyuldu. Çözelti içerisine 1,0 g Na_2SO_4 ilave edilerek çözüldü. Daha sonra grafit elektrotlar çözeltiliye 2 cm daldırılarak potansiyostatın anot ve katot uçlarına bağlandı. Beher içerisine manyetik karıştırıcı (balık) koyularak beher ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine koyuldu. Potansiyostat kullanılarak sisteme oda sıcaklığında 100 mA akım uygulandı. Boyanın maksimum absorbansındaki değişimi belirlemek için belirli aralıklarla sistem kapatılarak çözeltiden 5 mL örnek alındı ve ultraviyole/görünür bölge spektrofotometresi ile 600 nm dalga boyundaki absorbansı ölçüldü. Ölçülen örnek tekrar tepkime kabına eklendi ve sistem tekrar çalıştırıldı. Boyar maddenin elektrolizden önce ve elektroliz sonrasındaki derişimleri, spektrofotometrik olarak aşağıdaki formül kullanılarak belirlendi.

$$\%Giderim = \frac{ABS_0 - ABS_t}{ABS_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada, ABS_0 ve ABS_t sırasıyla elektroliz öncesi ve bir t zamanındaki elektroliz sonrasındaki maksimum dalga boyundaki anlık absorbans değerleridir. % Giderim ise boyanın % giderilme değeridir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Basic Blue 41 boyar maddesinin sulu ortamdan giderilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi

4.3 Elektrokimyasal Yöntemin Optimizasyonu

Basic Blue 41 azo boyar maddesinin elektrokimyasal olarak sulu ortamdan grafit elektrotlar kullanılarak giderilmesi yönteminin optimizasyonuna; model çözeltinin pH’sı, iletken madde miktarı ve yabancı iyon etkisi gibi çeşitli değişkenlerin etkisi incelendi.

4.3.1 pH’nın elektroliz üzerindeki etkisi

Boyar maddenin elektrokimyasal olarak sulu ortamdan grafit elektrotlar kullanılarak giderilmesi yöntemi üzerinde çözelti pH’sının etkisini incelemek için 5 mL tampon çözelti, 45 mL, 20 ppm boya ve 1,0 g Na_2SO_4 alınarak çözelti balon joje içerisinde distile su ile 50 mL’ye tamamlandı. Çözelti 100 mL’lik payreks behere aktarılarak ayrıntıları yukarıda anlatılan yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 5’te verildi.

4.3.2 Na₂SO₄ miktarının elektroliz üzerindeki etkisi

Boyar maddenin elektrokimyasal olarak sulu ortamdan grafit elektrotlar kullanılarak giderilmesi yöntemi üzerinde iletken maddenin etkisini incelemek için 5 mL tampon çözelti, 45 mL, 20 ppm boyar madde ve 0 - 1,25 g aralığında Na₂SO₄ alınarak hazırlanan çözeltiler balon joje içerisinde distile su ile 50 mL'ye tamamlandı. Çözelti 100 mL'lik payreks behere aktarılarak ayrıntıları yukarıda anlatılan yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 5'te verildi.

4.3.3 Yabancı iyonların elektroliz üzerindeki etkisi

Boyar maddenin elektrokimyasal olarak sulu ortamdan grafit elektrotlar kullanılarak giderilmesi yöntemi üzerinde elektroliz potansiyelinin etkisini incelemek için 5 mL tampon çözelti, 45 mL, 20 ppm boyar madde ve 1 g Na₂SO₄ alınarak hazırlanan çözeltiler balon joje içerisinde distile su ile 50 mL'ye tamamlandı. Çözelti 100 mL'lik payreks behere aktarılarak değişik yabancı iyonlar varlığında 100 mA akım uygulandı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 5'te verildi.

4.3.4 Anot-Katot etkisi

Optimize edilen elektroliz yöntemi, yukarıda anlatıldığı gibi uygulanarak anot ve katot olarak kullanılan grafit elektrotların renksizleştirmeye etkisi ayrı ayrı kaplarda 5 mL tampon çözelti, 45 mL, 20 ppm boyar madde ve 1 g Na₂SO₄ alınarak hazırlanan çözeltiler içerisinde incelendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 5'te verildi.

4.3.5 Optimize edilen metodun gerçek örnekler üzerine uygulanması

Basic Blue 41 azo boyar maddesinin elektrokimyasal olarak sulu ortamdan grafit elektrotlar kullanılarak giderilmesi yöntemi Optimize edildikten sonra Niğde'de bulunan bir fabrikadan alınan atık su numunesi ve bir doğal su numunesine uygulanmıştır. Bu amaçla 25'er mL atık su numunesi ve doğal su numunesi üzerine 5 mL tampon çözelti ve 100 ppm'lik stok Basic Blue 41 boya çözeltisinden 20 mL ilave edilerek optimize edilen yöntem uygulanmış ve sonuçlar Bölüm 5'te verilmiştir.

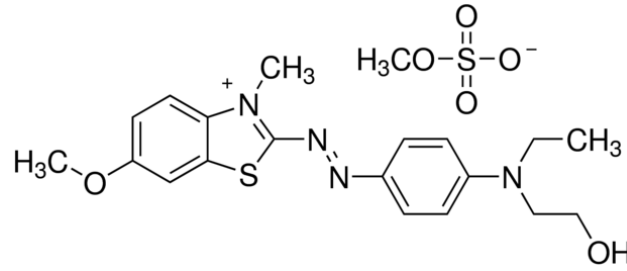
BÖLÜM V

BULGULAR VE TARTIŞMA

Azo boyalarının çevreye bulaşması; renklenme, toksisite, ve kanserojen etkileri nedeniyle büyük bir önem arz etmektedir. Araştırdığımız Basic Blue 41 maddesi bir azo boyasıdır ve sanayide tekstil boyası olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Atık sularda bulunan bu boyar maddenin giderilmesi için bir elektroliz yönteminin geliştirilmesi amaçlanan bu çalışmada elektroliz için en uygun koşullar belirlenmiş ve elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

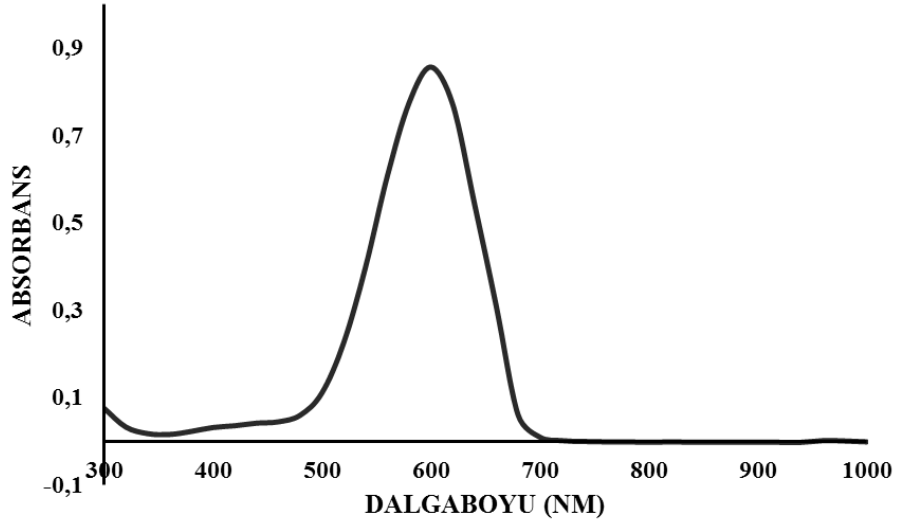
5.1 Basic Blue 41 Azo Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı, Ultraviyole Spektrumu Ve Değerlendirilmesi

Basic Blue 41 azo boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Basic Blue 41 azo boyar maddesinin ve ultraviyole/görünür bölge spektrumu sonucunda en yüksek absorbans verdiği dalga boyu (λ_{maks}) belirlenmiş ve elde edilen spektrum Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Basic Blue 41 boyar maddesinin kimyasal yapısı

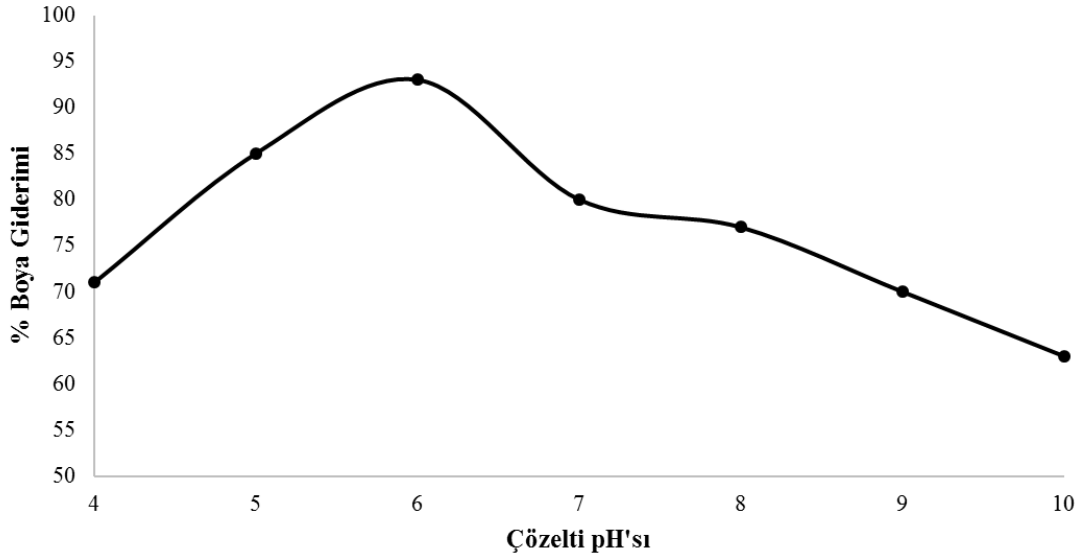
Bu spektrum incelendiğinde boyanın en yüksek absorbans verdiği dalga boyunun ($\lambda_{maksimum}$) 600 nm olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde bütün UV/Vis. absorbans ölçümleri 600 nm’de gerçekleştirilmiştir. Azo boyasının yapısının λ_{maks} ’a etkisi büyüktür.



Şekil 5.2. Basic Blue 41 boyar maddesinin ultraviyole/görünür bölge spektrumu

5.2 Ph'nın Elektroliz Üzerindeki Etkisi

Boyar maddenin elektrokimyasal olarak sulu ortamdan grafit elektrotlar kullanılarak giderilmesi yöntemi üzerinde çözelti pH'sının etkisini incelemek için yapılan denemelerde Ph 4 ile pH 10 arasındaki çözelti pH'larında 50 dakika elektroliz işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.3'te verildi.

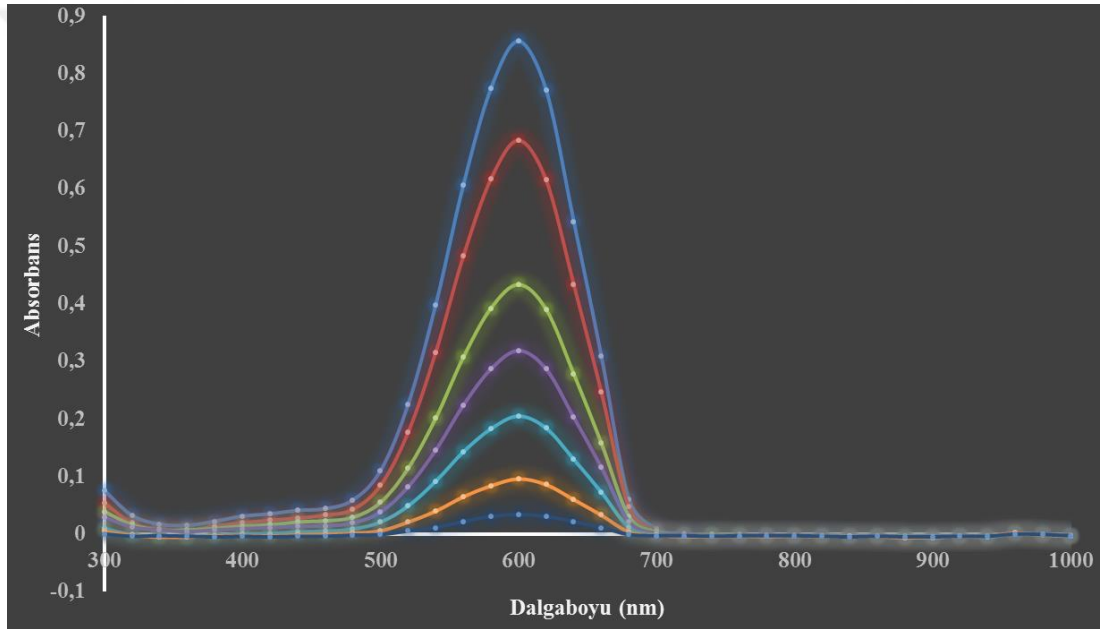


Şekil 5.3. Basic Blue 41 boyar maddesinin pH 4 – pH 10 aralığında, 100 mA akımda, 50 dakika elektroliz sonucunda % giderim değerleri (20 ppm boya, 1 g Na₂SO₄)

Şekil 5.3'te görüldüğü gibi, bütün çözeltiler pH'larında 50 dakika elektroliz sonucunda % 65 ile % 94 aralığında boya giderimi değerleri elde edilmiştir. En yüksek % giderim değeri ise % 94 ile pH 6' da elde edilmiştir. Diğer bütün deneyler pH 6'da gerçekleştirilmiştir.

5.3 Elektroliz Süresinin Boya Giderimi Üzerindeki Etkisi

Elektroliz süresinin boyar maddenin giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 0 – 50 dakika aralığında 100 mA akımda pH 6'da elektroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen UV/Vis. spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. Basic Blue 41 boyar maddesinin 0,5,10,20,30,40 ve 50 dakika boyunca gerçekleştirilen elektrolizi sonrasında elde edilen UV-Vis. spektrumları (20 ppm boya, pH 6, 100 mA akım, 1,0 g Na₂SO₄)

Şekil 5.4'te görüldüğü gibi elektroliz süresindeki artışa bağlı olarak suda çözülmüş olan boyar maddenin derişimi de azalmıştır.

5.4 Na₂SO₄ Miktarının Elektroliz Üzerindeki Etkisi

Optimizasyon sürecinde bir başka önemli parametre ise boyar madde çözeltisinin iletkenliğidir. Bu nedenle model çözelti içerisinde farklı miktarlarda Na₂SO₄ (0,05 – 1,25 g) ilave edilerek pH 6’da ve 100 mV akımda 50 dakika elektroliz sonrasında 20 ppm’lik boyar madde çözeltisinin davranışları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı iletkenlik değerlerine sahip Basic Blue 41 çözeltilerinin elektroliz sonrasındaki % giderim değerleri

Na ₂ SO ₄ (g)	Çözeltinin iletkenliği (S.cm ⁻¹) x10 ⁻³	%Boya Giderim değerleri
0,05	1,6	53,6
0,10	2,45	54,1
0,25	6,0	57,8
0,50	11,1	68,9
1,00	19,2	94,1
1,25	22,1	93,9

Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi çözelti iletkenliğini sağlamak amacıyla ortama eklenen Na₂SO₄ tuzunun derişimi arttıkça iletkenlik değerleri de artmıştır. Artan iletkenlik değerleri ile orantılı olarak 1,00 g Na₂SO₄ değerinde çözeltinin iletkenliği 19,2 mS.cm⁻¹ değerine gelmiş ve bu iletkenlik değerinde % 94,1 oranında boya giderim değeri elde edilmiştir. Bu değerin üzerine çıkıldığında ise giderim değerlerinde belirgin bir değişim olmamıştır. Bu nedenle 1,00 g Na₂SO₄ miktarı optimum değer olarak belirlenmiştir.

5.5 Yabancı İyonların Elektroliz Üzerindeki Etkisi

Boya moleküllerinin elektroliz ile bozunması sırasında yabancı iyonların etkisini incelemek amacıyla pH 6’da, 20 ppm’lik boyar madde çözeltilerine farklı derişimlerde yabancı iyonlar eklenmiş ve 50 dakika elektroliz sonrasında elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı yabancı iyonlar içeren boyar madde çözeltilerinin elektroliz sonrasındaki % Renksizleşme değerleri

Yabancı iyon	Eklenme Şekli	Derişim (ppm)	% Boya Giderim
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3$	100	86,8
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	100	92,9
K^+	KNO_3	200	93,7
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2$	200	94,1
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2$	200	97,4
Na^+	$NaCl$	100	97,9

Çizelge 5.2’de açık bir şekilde görüldüğü gibi, sularda bulunabilecek bazı iyonların elektroliz ortamına bilinen derişimlerde eklenmesi sonucunda boyar maddenin sulu ortamdan giderilmesi üzerinde oldukça sınırlı etkileri olmuştur. Örneğin alüminyum iyonları varlığında boyar maddenin giderilme yüzdesinde küçük bir düşüş gözlemlenirken; magnezyum ve klorür iyonları varlığında boyar maddenin giderilme değerlerinde bir artış görülmektedir. Bu değişiklikler hem, eklenen iyonların boyar madde ile tepkimeye girebilmesi, hem de elektrot yüzeyini etkileyebilmeleri ile açıklanabilir.

5.6 Anot ve Katot Etkisi

Basic Blue 41 azo boyar maddesinin elektroliz ile sulu ortamdan giderilmesi için optimize edilen yöntem üzerinde anot ve katotun etkisi iki farklı boyar madde çözeltilerinde incelenmiştir. Bu iki çözelti bir tuz köprüsü yardımıyla birbirine bağlanmış ve birisine anot, diğerine de katot elektrotlar bağlanmıştır. 20 ppm boyar madde, 1,00 g Na_2SO_4 varlığında pH 6’da 50 dakika boyunca elektroliz edilmiş ve her bir hücredeki % Boyar madde giderimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar anot elektrotta % 84,2 ve katot elektrotta % 9,3 oranında boya giderimi olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar renksizleştirmenin büyük çoğunlukla anotta olduğunu fakat katot elektrotun da renksizleştirmeye katkıda bulunduğunu göstermiştir.

5.7 Optimize Edilen Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Basic Blue 41 azo boyasının elektrokimyasal elektroliz ile sulu ortamdan giderilmesi için optimize edilen yöntem analit ilavesi yöntemiyle iki farklı su örneğine uygulanmıştır. Bu örneklerden ilki bir tekstil fabrikasının atık suyu, diğeri ise marketten alınan doğal kaynak suyudur. Optimize edilen yöntemin gerçek su numunelerindeki performansını test edebilmek için yapılan bu deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3'te verildi.

Çizelge 5.3. Gerçek örnekler içerisine eklenen Basic Blue 41 boyasının giderilmesi.

Örnek	% Boya Giderme
Tekstil atık suyu	90,7
Doğal kaynak suyu	94,8

Sonuçlar, 50 dakika elektroliz sonrasında örneklerle eklenen Basic Blue 41 azo boyasının % 90 üzerinde bozunduğunu göstermiştir. Gerçek örneklerdeki bozunma süreleri model çözeltilerden daha fazla olmuştur. Bunun nedeninin gerçek örneklerde bulunması muhtemel bazı bozucu iyonlar olduğu düşünülmektedir.

BÖLÜM VI

SONUÇ ve ÖNERİLER

Gerçekleştirilen optimizasyon deneyleri sonucunda Basic Blue 41 azo boyar maddesinin sulu ortamdan grafit elektrotlar üzerinde elektrokimyasal bozunma yoluyla giderilmesi için en uygun şartlar belirlenmiştir. Azo boyalarının çevreye salınımı; renklenme, toksisite ve kanserojen etkileri nedeniyle, bu maddelerin sulu ortamlardan giderilmesi büyük bir önem arz etmektedir.

Geliştirilen yöntem, sulu ortamda bulunan boyar maddenin renksizleştirilmesinde kullanılmış ve % 90'ın üzerinde renksizleştirme elde edilmiştir. Optimize edilen elektroliz yöntemi; basit, duyarlı ve maliyeti pahalı cihazlara göre nispeten daha düşük olduğundan; atık sularda bulunması olası farklı boyar maddelerin ve çeşitli organik maddelerin giderilmesinde kullanılabilirliği önerilebilir.

KAYNAKLAR

Akar Tamer, Turkyilmaz Serpil, Celik Sema ve Tunali Akar Sibel, "Treatment design and characteristics of a biosorptive decolourization process by a green type sorbent", *Journal of Cleaner Production* 112, 4844-4853, 2016.

Bensalah N., Quiroz Alfaro M.A. ve Martínez-Huitile C.A., "Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye", *Chemical Engineering Journal* 149, 348–352, 2009.

Bogdanowicz R., Fabiańska A., Golunski L., Sobaszek M., Gnyba M., Ryl J., Darowicki K., Ossowski T., Janssens S.D., Haenen K. ve Siedlecka E.M., "Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thinfilm electrodes", *Diamond & Related Materials* 39, 82–88, 2013.

Cerón-Rivera M., Dávila-Jiménez M.M. ve Elizalde-González M.P., "Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes", *Chemosphere* 55, 1–10, 2004.

Dr. Vaithiyanathan R., "Photocatalytic Decolourization of Reactive Dyes Using Silver Incorporated Titania Catalyst; Materials Today", *Proceedings* 3, 4226–423, 2016.

El-Desoky H. S., Ghoneim M. M. ve Zidan N.M., "Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation", *Desalination* 264, 143-150, 2010.

Lin Jiahong, Lai Qiujie, Liu Yingju, Chen Shi, Le Xueyi ve Zhou Xiaohua, "Laccase – methacrylyol functionalized magnetic particles: Highly immobilized, reusable, and efficacious for methyl red decolourization", *International Journal of Biological Macromolecules* 102, 144–152, 2017.

Malpass G.R.P., Miwa D.W., Mortari D.A., Machado S.A.S. ve Motheo A.J., “Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of the chloride concentration”, *Water Research* 41, 2969 – 2977, 2007.

Merzouk B., Gourich B., Madani K., Vial C. ve Sekki A., “Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study”, *Desalination* 272, 246–253, 2011.

Migliorini F.L., Braga N.A., Alves S.A., Lanza M.R.V., Baldan M.R. ve Ferreira N.G., “Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes”, *Journal of Hazardous Materials* 192, 1683–1689, 2011.

Sangari N. Uma, Jothi B., Devi S. Chitra ve Rajamani S., “Template free synthesis, characterization and application of nano ZnO rods for the photocatalytic decolourization of methyl orange”, *Journal of Water Process Engineering* 12, 1–7, 2016.

Senthilkumar S., Perumalsamy M. ve Janardhana Prabhu H., “Decolourization potential of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* on synthetic dye bath effluent containing Amido black 10B”, *Journal of Saudi Chemical Society* 18, 845–853, 2014.

Siddique M., Farooq R., Khan Z. M., Khan Z. ve Shaukat S.F., “Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor”, *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 190–196, 2011.

Soni Bhavna D. ve Ruparelia Jayesh P., “Decolourization and mineralization of Reactive black-5 with transition metal oxide coated electrodes by electrochemical oxidation”, *Procedia Engineering* 51, 335 – 341, 2013.

Rogozea Elena Adina, Petcu Adina Roxana, Olteanu Nicoleta Liliana, Lazar Cosmina Andreea, Cadar Daniela ve Mihaly Maria, “Tandem adsorption-photodegradation activity induced by light on NiO-ZnO p–n couple modified silica nanomaterials”, *Materials Science in Semiconductor Processing* 57, 1–11, 2017.

Xu Li, Guo Zhi, Du Lishun ve He Jing, “Decolourization and degradation of C.I. Acid Red 73 by anodic oxidation and the synergy technology of anodic oxidation coupling nanofiltration”, *Electrochimica Acta* 97, 150– 159, 2013.



ÖZ GEÇMİŞ

Onur Burak DEMİRCİ 29.12.1989 yılında Altındağ'da doğdu. Orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 2007 yılında girdiği Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Haziran 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

