

***Aspergillus oryzae* İLE PROCİON BLAU BOYAR MADDESİNİN RENK  
GİDERİMİ**

**HÜSEYİN EMRE KURULOĞLU**

**Mersin Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Prof.Dr. Mustafa ÖZYURT**

**MERSİN  
EYLÜL-2006**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Mustafa Özyurt

Jüri Üyesi  
Prof. Dr. Halil KUMBUR

Jüri Üyesi  
Doç. Dr. Münir TUNCER

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... Tarih ve ...../..... Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN  
Enstitü Müdürü

**Not :** Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu Hükümlerine tabidir.

## ÖZ

Teknolojik gelişmeler, değişik sanayilerde kullanılan çok sayıda ve değişik yapılarda kimyasal maddelerin üretimine ve bu maddelerin de yaygın kullanımına yol açmıştır. Üretilen ve kullanılan maddeler arasında en önemli paylardan birini boyar maddeler almaktadır. Bu maddeler tekstil ve boyar madde üretim fabrikalarının atık sularında bulunmakta ve çevreye de verilmektedir. Bu maddelerin çevrede zararsız olabilmeleri ve çıkış noktalarında giderilmeleri için yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Çalışmada, Procion Blau boyar maddesinin *Aspergillus oryzae* ile aerobik koşullarda renk giderimi araştırılmıştır. Ayrıca pH, sukroz konsantrasyonu ve çalkalama hızının boya konsantrasyonlarına etkileri araştırılmıştır. Optimum koşullar belirlendikten sonra ( 150 rpm, pH=5,5, 10 g/L sukroz) 50-200 mg/L derişimleri arasında değişen boyar maddeler içeren 100 mL'lik karışım, 250 mL'lik erlenlerde, 4 gün boyunca 30 °C'de çalkalanarak inkübe edilmiştir. Her gün erlenlerden numune alınarak renk giderim verimi hesaplanmıştır.

Çalışma sonunda 150 rpm'in; 5,5 pH'nın ve 10 g/L sukroz derişiminin *Aspergillus oryzae* ile renk giderimi için optimum koşulları oluşturduğu bulunmuştur. Karbon kaynağı olarak kullanılan sukroz mikroorganizmayı çok fazla etkilememiştir. En düşük sukroz konsantrasyonunda (1 g/L) dahi düşük boya derişiminde (50 mg/L) % 60'a varan renk giderimi elde edilmiştir. Aerobik ve optimum koşullarda *Aspergillus oryzae*'nin % 68-86 arasında renk giderdiği saptanmıştır. Sonuç olarak, renk giderimi biyolojik parçalanma ile değil, mantar misellerine boyanın adsorpsiyonu şeklinde gerçekleşmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** *Aspergillus oryzae*, Procion Blau, Renk Giderimi, Tekstil Boyaları, Adsorpsiyon

## ABSTRACT

Technological developments lead the production of a lot of and various chemicals with different structures that are used, widespread, in different industries. Dyes are the most important chemicals that are produced and used in great deal in the dyestuff and textile industries. The chemicals and dyes are also generally found in the receiving water enriched by the industrial wastewater. These chemicals cause to rise the environmental problems. In order to prevent the environment from pollution, these chemicals at source have to be removed by the effective processes.

In this study, Procion Blau reactive dye is removed from the effluent by *Aspergillus oryzae* in aerobic conditions. Additionally, the effect of pH, sucrose concentration and the shaking rate is measured for colour removal. After the optimum conditions are determined (150 rpm, pH = 5.5, 10 g/L sucrose); culture media which were contained 50-200 mg/L dye were incubated in a shaker for 4 days at 30°C. The samples were taken daily from erlen flasks and the efficiency of colour removal was determined.

After this study; 150 rpm, pH=5,5 and 19 g/L sucrose concentration was determined as the optimum conditions for colour removal by *Aspergillus oryzae*. The sucrose used for carbon resource was not much effective on the growth of *Aspergillus oryzae*. At the lowest concentration of the sucrose (1 g/L), the colour removal from the dye (50 mg/L) was almost 60 %. In aerobic and optimum conditions the colour removal was between 68-86 % with *Aspergillus oryzae*. In the conclusion, the colour removal was not by biodegradation but as adsorption of dyestuff on fungus mycelium.

**Key Words:** *Aspergillus oryzae*, Procion Blau, Colour Removal, Textile Dyes, Adsorption

## TEŞEKKÜR

Her zaman ve her konuda maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen AİLEME ....

Tezimi yöneten ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Halil KUMBUR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın hemen her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Dr. Hatice ATAÇAĞ'a, Arş.Gör. Ece DEVECİ'ye; yüksek lisans öğrencileri Aydeniz DEMİR ve Ersoy SEVGİ'ye teşekkür ederim.

Soda Sanayii A.Ş. Genel Müdürü Sayın Ayhan YILMAZ'a, Kromsan Fabrikası Teknik Müdürü Sayın Turgut ELER'e, İnsan Kaynakları Müdürü Sayın Ergün SEVEN'e, Geliştirme Grup Müdürü Sayın Asuman HAKSAL'a, Kromsan Mühendislik Hizmetleri Şefi Sayın Emin OKDEMİR'e, Kromsan Kalite Kontrol Laboratuvarı Şefi Sayın Ebru KILINÇ ve laboratuvar çalışanlarına ve revir laborantı Mustafa BOLAT'a gösterdikleri alaka ve kolaylık için teşekkür ederim.

Sıkıntılı anlarımda hep yanımda olan ve bu sıkıntılara katlanan eşim Suzan KURULOĞLU'na ayrıca teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	SAYFA
<b>ÖZ.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>x</b>
<b>EKLER DİZİNİ.....</b>	<b>xi</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>xii</b>
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. BOYANIN TARİHİ.....	2
1.2. RENK ve RENK TEORİLERİ.....	3
1.2.1. Renk.....	3
1.2.2. Renk teorileri.....	4
1.3. BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI.....	5
1.3.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	6
1.3.1.1. Suda çözünen boyar maddeler.....	6
1.3.1.1.1. Suda çözünen anyonik boyar maddeler.....	7
1.3.1.1.2. Suda çözünen katyonik boyar maddeler.....	7
1.3.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler.....	7
1.3.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler.....	7
1.3.1.2.1. Substratta çözünen boyar maddeler.....	7
1.3.1.2.2. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler.....	7
1.3.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler.....	8
1.3.1.2.4. Polikondensasyon boyar maddeler.....	8
1.3.1.2.5. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler.....	8
1.3.1.2.6. Pigmentler.....	8
1.3.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	8
1.3.2.1. Bazik (Katyonik) boyar maddeler .....	9
1.3.2.2. Asidik boyar maddeler.....	9

1.3.2.3. Direkt (Supstantif) boyar maddeler.....	9
1.3.2.3.1. Direkt boyar maddelerin sınıflandırılması.....	10
1.3.2.3.2. Direkt boyar maddelerin avantajları.....	10
1.3.2.4. Mordan boyar maddeler.....	10
1.3.2.5. Reaktif boyar maddeler.....	11
1.3.2.5.1. Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı.....	11
1.3.2.5.2. Reaktif boyar maddelerin sınıflandırılması.....	12
1.3.2.5.3. Reaktif boyar maddelerin avantajları.....	13
1.3.2.5.4. Reaktif boyar maddelerin dezavantajları.....	13
1.3.2.5.5. Procion Blau boyar maddesinin kimyasal yapısı.....	14
1.3.2.6. Küpe (İndanthrene) boyar maddeleri.....	14
1.3.2.6.1. Küpe boyar maddelerin avantajları.....	15
1.3.2.6.2. Küpe boyar maddelerin dezavantajları.....	15
1.3.2.6.3. Küpe boyar maddelerin sınıflandırılması.....	15
1.3.2.7. İnkişaf boyar maddeleri.....	16
1.3.2.8. Metal-Kompleks boyar maddeler.....	16
1.3.2.9. Dispersiyon boyar maddeler.....	16
1.3.2.10. Pigment boyar maddeleri.....	17
1.3.2.10.1. Pigment çeşitleri.....	17
1.3.2.10.2. Pigment boyar maddelerin avantajları.....	18
1.3.2.10.3. Pigment boyar maddelerin dezavantajları.....	18
1.3.3 Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma.....	18
1.3.3.1. Nitro Boyalar.....	19
1.3.3.2. Azo boyar maddeler.....	19
1.3.3.2.1. Azo boyar maddelerin özellikleri.....	19
1.3.3.2.2. Azo boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması .....	20
1.3.3.2.2.1. Bazik azo boyar maddeler (Aminoazo boyar maddeler.....	21
1.3.3.2.2.2. Asidik azo boyar maddeler.....	21
1.3.3.2.2.3. Diazolama boyar maddeleri.....	21

1.3.3.3. Nitrozo boyar maddeler.....	21
1.3.3.4. Arilmetan boyar maddeler.....	21
1.3.3.5. Kinakridonlar.....	22
1.3.3.6. Kinonimin boyar maddeler.....	22
1.3.3.7. Antrakinin boyar maddeler.....	22
1.3.3.8. Polisiklik küpe boyar maddeler.....	22
1.3.3.9. İndigo boyar maddeler.....	22
1.3.3.10. Kükürtlü (Sülfürlü) boyar maddeler.....	23
1.3.3.10.1. Kükürtlü boyar maddelerin avantajları... ..	25
1.3.3.10.2. Kükürtlü boyar maddelerin dezavantajları.....	25
1.3.3.11. Polimetin boyar maddeleri.....	25
1.3.3.12. Azometin boyar maddeleri.....	25
1.3.3.13. Oksidasyon boyar maddeleri.....	26
1.4. TEKSTİL ve KONFEKSİYON SEKTÖRÜNDE EKOLOJİ.....	26
1.4.1. Üretim Ekolojisi.....	26
1.4.2. Atık Ekolojisi.....	26
1.4.3. İnsan Ekolojisi.....	27
1.4.3.1. Tekstil boyar maddelerinin ortaya çıkardığı problemler... ..	27
1.4.3.2. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkisi.....	30
1.4.3.2.1. Krom etkisi.....	30
1.4.3.2.2. Civa etkisi.....	31
1.4.3.2.3. Kobalt etkisi.....	31
1.4.3.2.4. Nikel etkisi.....	31
1.4.3.2.5. Bakır etkisi.....	31
1.4.4. AB'nin ve Türkiye'nin Ekolojik Tekstil Konusunda Mevzuatı.....	31
1.4.4.1. AB mevzuatı.....	31
1.4.4.2. Türkiye'deki mevzuat.....	32
1.5. ÇALIŞMANIN AMACI.....	33
1.6. ÇALIŞMANIN KAPSAMI.....	34
<b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>37</b>
2.1. AZO BOYALARIN BİYOLOJİK PARÇALANMASI.. ..	37



2.2. <i>ASPERGİLLUS</i> CİNSİ MANTARLAR.....	38
2.2.1. Tür Tanımı.....	38
2.2.2. Morfoloji.....	39
2.3. AZO BOYAR MADDELERİN AEROBİK ORTAMDA BİYOLOJİK PARÇALANMA MEKANİZMASI.....	40
2.4. AZO BOYAR MADDELERİNİN GİDERİLMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	42
2.5. ATIKSUDAN BOYAR MADDE GİDERME YÖNTEMLERİ.....	44
2.5.1. Renk Gideriminde Fiziksel Yöntemler... ..	46
2.5.1.1. Adsorpsiyonla renk giderimi... ..	46
2.5.1.2. Dinamik membran ile renk giderimi... ..	47
2.5.1.3. İyon değişimi ile renk giderimi... ..	49
2.5.2. Renk Gideriminde Kimyasal Yöntemler... ..	50
2.5.2.1. Oksidasyon... ..	50
2.5.2.1.1. Ozon ile renk giderimi... ..	50
2.5.2.1.2. Hidrojen peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) ile renk giderimi... ..	51
2.5.2.1.3. Sodyum hipoklorit (NaHClO) ile renk giderimi... ..	52
2.5.2.1.4. Elektrokimyasal yöntem ile renk giderimi... ..	52
2.5.2.1.5. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe tuzları (Fenton ayıracı) ile renk giderimi... ..	54
2.5.2.1.6. Fotokimyasal yöntem ile renk giderimi... ..	54
2.5.2.2. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi ile renk giderimi.....	55
2.5.2.3. Klorlama ile renk giderimi.....	55
2.5.2.4. Cucurbituril ile arıtım.....	56
2.5.3. Renk Gideriminde Biyolojik Yöntemler... ..	56
2.5.3.1. Aerobik biyolojik sistem ile renk giderimi... ..	56
2.5.3.2. Anaerobik biyolojik sistem ile renk giderimi... ..	58
2.5.3.3. PAC sistemi ile renk giderimi... ..	58
2.5.3.4. Beyaz çürükçül küf mantarı ile renk giderimi... ..	59
2.5.3.5. Biyosorpsiyon... ..	60
<b>3. MATERYAL ve METOD.....</b>	<b>61</b>

3.1. MATERYAL.....	61
3.2. METOD.....	61
3.2.1. Boyar Maddelerin Hazırlanması.....	61
3.2.2. Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması.....	61
3.2.3. Spor Süspansiyonunun Hazırlanması.....	61
3.2.4. Renk Giderim Çalışmaları.....	62
3.2.5. Renk Giderimi.....	62
3.2.6. Boyar Madde Analizleri.....	63
3.2.7. Boyar Madde Derişimlerinin Hazırlanması .....	63
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>64</b>
4.1. pH'nın ETKİSİ.....	64
4.2. ÇALKALAMA HIZININ ETKİSİ.....	67
4.3. SÜKROZ'un RENK GİDERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ.....	70
4.4. BOYAR MADDENİN RENK GİDERİMİ.....	78
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....</b>	<b>80</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>81</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>92</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>93</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 1.1. Işık absorpsiyonu ve cisimlerin görünen rengi .....	3
Çizelge 1.2. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom grupları .....	5
Çizelge 1.3. Boyar Madde Sınıfları ve Boyayabildikleri Lif Grupları .....	6
Çizelge 1.4. Başlıca Reaktif Gruplar, Ticari İsimleri ve Boya Üreticileri .....	12
Çizelge 2.1. Boyama Atıksularının Karakteristikleri .....	45
Çizelge 2.2. Boyama Prosesinde En Sık Kullanılan Yardımcı Kimyasallar .....	46
Çizelge 4.1. 170 rpm’de pH’nın Etkisi .....	64
Çizelge 4.2. 150 rpm’de pH’nın Etkisi .....	66
Çizelge 4.3. 170 rpm’de Renk Giderim Verimi .....	68
Çizelge 4.4. 150 rpm’de Renk Giderim Verimi .....	69
Çizelge 4.5. 1 g/L Sukroz’un Renk Giderimi Üzerine Etkisi .....	70
Çizelge 4.6. 5 g/L Sukroz’un Renk Giderimi Üzerine Etkisi .....	71
Çizelge 4.7. 10 g/L Sukroz’un Renk Giderimi Üzerine Etkisi .....	72
Çizelge 4.8. 15 g/L Sukroz’un Renk Giderimi Üzerine Etkisi .....	73
Çizelge 4.9. 20 g/L Sukroz’un Renk Giderimi Üzerine Etkisi .....	74
Çizelge 4.10. 30 g/L Sukroz’un Renk Giderimi Üzerine Etkisi .....	75
Çizelge 4.11. Renk Giderim Verimi .....	78

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.1. Reaktif boyar maddenin kimyasal yapısı .....	12
Şekil 1.2. Procion Blau Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı .....	14
Şekil 2.1. <i>Aspergillus oryzae</i> 'nin morfolojik yapısı .....	40
Şekil 4.1. 170 rpm'de pH'nın Etkisi .....	65
Şekil 4.2. 150 rpm'de pH'nın Etkisi .....	66
Şekil 4.3. 170 rpm'de Renk Giderimi .....	68
Şekil 4.4. 150 rpm'de Renk Giderimi .....	69
Şekil 4.5. 1 g/L Sukroz'un Renk Giderimi .....	71
Şekil 4.6. 5 g/L Sukroz'un Renk Giderimi .....	72
Şekil 4.7. 10 g/L Sukroz'un Renk Giderimi .....	73
Şekil 4.8. 15 g/L Sukroz'un Renk Giderimi .....	74
Şekil 4.9. 20 g/L Sukroz'un Renk Giderimi .....	75
Şekil 4.10. 30 g/L Sukroz'un Renk Giderimi .....	76
Şekil 4.11. <i>Aspergillus oryzae</i> 'nin Renk Giderimi .....	79

## **EKLER LİSTESİ**

## **SAYFA**

EK A. : AB Tarafından Kullanımı Yasaklanmış Arilaminler .....	93
EK B. : Kanserojen Arilaminler .....	94
EK C. : Yasaklı Boyar Maddeler .....	95
EK D. : ÖKO-TEX 100 Kriterleri .....	96

## KISALTMALAR DİZİNİ

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Hidrojen Peroksit

BOİ : Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı

AKM : Askıda Katı Madde

FAD : Flavin Adenin Dinükleotid

NAD : Nikotinamid Adenin Dinükleotid

FMN : Flavin Mononükleotid

DCAB : Dikarboksiazobenzen

HPLC : High Pressure Liquid Chromotography

MY3 : Mordan Yellow 3

6A2NS : 6-aminonaftalen-2sülfonat

5ASA : 5-aminosalisilat

TOC : Toplam Organik Karbon

DCAB : Dikarboksiazobenzen

NaHClO : Sodyum Hipoklorit

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Sodyum Ditiyonit

## 1. GİRİŞ

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir [1].

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [1]. Atıksulardan renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metodlarla; biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderim için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır [2].

Ozon, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), Fenton Reagent, UV/  $H_2O_2$ , klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine rağmen, bunlar oldukça pahalı yöntemlerdir [2].

Azo, antraquinon ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel aerobik yöntemlerle ayrıştırılamamaktadır. Aerobik arıtma sistemlerinde % 40-50 arasında değişen renk giderimi boyanın biyolojik kullanımı ve çamur floklarına adsorpsiyonu ile sağlanır [3].

Özel bazı mantar türlerinin hiflerine adsorpsiyon ve mantar hifi yüzeyinde salgılanan bazı hücre içi ve dışı özel enzimlerle boya giderimi belli bir boya konsantrasyonuna kadar (80 mg/L) verimli olmaktadır [4].

Reaktif boyalar gibi suda çözünebilen boyaların geleneksel biyolojik arıtım prosesleriyle etkin renk giderimi mümkün değildir. Reaktif boyalar, elyaf ve boya molekülü arasında kovalent bağ oluşturabilen renkli moleküllerdir. Sanayide kullanılan boyanın % 50'sinden fazlasının ise yapısı değişmeden kalmakta veya kısmen modifiye olmaktadır [5].

Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeni ile biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz olarak bilinmektedir. Ancak boyar maddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteri ve beyaz çürükçül fungus türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle renk giderimi tekrar önem kazanmıştır [6, 7].

### 1.1. BOYANIN TARİHİ

- Azo grubu içeren ilk asit boyar madde 1876'da bulunan A.Oranj II'dir.
- İlk asit boyar maddesi ise 1862 yılında Nichelson tarafından anilin mavinin sülfolandırılmasıyla elde edilmiştir. Anilin mavi o zamanlar bazik bir boya idi.
- Fitalosiyanın boyar madde grubundan olan Coomassie Turgoise Blau 3G trisülfon türevidir. Işık haslıkları diğer asit gruba göre çok yüksektir.
- Doğal indigo sentetik indigonun bulunmasından 5000 yıl önce Hindistan'da yetişen bir bitkiden (Indigofera) elde edilmekteydi. Doğu Akdeniz sahillerinde bulunan bir salyangozdan elde edilen Trianpurple boyası da M.Ö. 1600'lerde Girit'te kraliyet mensuplarının tören elbiselerinin boyanmasında kullanılırdı.
- Indigo sentezi ilk olarak Adolf von BEYER tarafından bulunup, 1897'de piyasaya çıkarıldı.
- 1901 yılında Rene BOHN indigonun antraktion türevini elde etmeye uğraşırken tesadüfen İndanthron'u keşfetti.
- İlk direkt boya, 1884 yılında BÖTTİGER tarafından bulunan D.Kırmızı Kongo'dur.
- İlk reaktif boya, 1956 yılında bulunan Procion'lardır.
- İlk krom boya, 1869 yılında üretilen Alizarin Gelb 2G'dir. Alizarin rubia tinctorum L bitkisinden elde edilmiştir.
- Azo grubundan asit boyaların 60 adet sarısı, 122 adet kırmızı çeşidi vardır. 1912 yılında BOHN, salisilik asit artığı içeren azo boyalarında suda çözülebilen krom komplekslerinin



mümkün olduğunu buldu. Bunu takiben 1915 İsviçre'de Ciba, Almanya'da Basf, Neolan ve Platinct adlı 1:1 Metal Kompleks boyar maddeleri ürettiler.

- 1951 yılında Ciba-Geigy bir metal atomuna karşı iki boyar madde molekülü içeren bu nedenle 1:2 Metal Kompleksler denilen Cibalan ve Irgalan serilerini piyasaya çıkardı.
- 1959 yılında ICI tarafından üretilen Procinyl boya, dispers boyar madde moleküllerine klorotrianiil grubu substive etmekle elde edilen Reaktif boyar maddelerdir. Poliamid elyafta yaş haslığı yüksektir.
- Ülkemizde ise ilk 1943'de bir haki boya üretim girişimi olmakla birlikte, ilk kez 1966 yılında Polonya ve Sümerbank ortaklığı ile Tarsus'ta bir boya fabrikası kurularak asit, direkt ve krom boya üretilmiştir [8].

## 1.2 . RENK ve RENK TEORİLERİ

### 1.2.1. Renk

Renk, ışıktan meydana gelmektedir. Işığın kuvveti ne kadar fazla ise, rengin kuvveti de o kadar parlak ve sağlamdır. Işık olmayan yerde renk de mevcut değildir. Güneşten gelen ışınlar, ayrı hızlarla titreşerek, değişik dalgalar meydana gelir. Rengin zihinde uyandırdığı hisler, ışığın değişik dalga boylarının tesirinden başka bir şey değildir [9].

Eğer bir cisim, üzerine düşen ışığın tamamını yansıtıyorsa göze beyaz olarak görünür. Buna karşılık cisim, gelen ışığın tamamını absorblayıp hiç yansıma yapmıyorsa siyah renklidir. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışıkları absorbluyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür. Spektrumda belli dalga boyuna sahip öyle renkler vardır ki bu dalga boyundaki ışıkları birbiri ile karıştırdığımızda beyaz ışık elde edilir. Bu renklere "komplementer (tamamlayıcı)" renk adı verilir [10]. Cisimlerin güneş ışığından absorpladıkları ışığın dalga boyuna göre, ne renkte görüleceği Çizelge 1.1 'de verilmiştir [11].

Çizelge 1.1. Işık absorpsiyonu ve cisimlerin görünen rengi [11].

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

### 1.2.2. Renk teorileri

1968 yılında Grabe ve Lieberman organik bileşiklerin renkli olmasının doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu fark etmişlerdir. Yapılan denemelerde, renkli organik bileşiklere hidrojen katıldığında rengin kaybolduğu, aynı bileşiklerden hidrojen çıkarıldığında ise rengin tekrar ortaya çıktığı görülmüştür. Bu denemenin sonucu olarak ileri sürülen, rengin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğinin temel şartları arasında sayılmaktadır.

Bunu izleyen çalışmalardan biri de 1876’ da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisidir. Witt’e göre bir bileşiğin renkliliği, molekülünde doymamış karakterde nitrozo ( $-N=O$ ), nitro ( $-NO_2$ ), karbonil ( $>C=O$ ), azo ( $-N=N-$ ) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil ( $-OH$ ), amino ( $-NH_2$ ) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir [12]. Doymamış karakterdeki gruplara renk verici anlamına gelen “kromofor”, diğerine ise renk arttırıcı anlamına gelen “oksokrom”, bu grupları taşıyan bileşiklere de “kromojen” adını verdi. Bu gruplar Çizelge 1.2’de verilmektedir [10].

Çizelge 1.2. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom grupları [10].

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-N=N-$	Azo	$—NH_2$	Amino
$\diagup C=O$ $\diagdown$	Karbonil	$—NHR$	Sübstitüe amino Hidroksil
$\diagup C=O$ $\diagdown$ $-N=O$ $\diagup$ $\diagdown$	Nitro	$—NR_2$	
		$—OH$	
$\diagup C=C$ $\diagdown$	Etilen	$—SH$	Tiyoalkol
$\diagup C=NH$ $\diagdown$	Karbamino	$—OCH_3$	Metoksi
$\diagup C=S$ $\diagdown$	Tiyokarbonil	$—SO_3H$	Sülfonik Asid
$—N=O$	Nitrozo	$—O—C_6H_5$	Fenolik

### 1.3. BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRMASI

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

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

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

- Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli.
- Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı.
- Elyaf ile boyarmadde arasında affinite (=substantivite) olmalıdır. Boyama işlemi sonunda elyaf ile boyarmadde molekülleri birbirlerine bağlanmalıdır.

- Boyanmış materyal üzerindeki boyarmadde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır.

Boyar maddelerin sınıflarına göre boyayabileceği elyaf sınıfları Çizelge 1.3 'de verilmiştir [13].

Çizelge 1.3. Boyar Madde Sınıfları ve Boyayabildikleri Lif Grupları [13].

<b>BOYAR MADDE SINIFI</b>	<b>BOYAYABİLDİĞİ ELYAF SINIFI</b>
Asit Boyar Maddeler	Protein ve poliamid
Direkt Boyar Maddeler	Selülozik
Krom Boyar Maddeler	Protein
Metal-kompleks Boyar Maddeler	Protein ve poliamid
Azoik Boyar Maddeler	Selülozik
Reaktif Boyar Maddeler	Selülozik ve protein
Dispers Boyar Maddeler	Polyester, poliamid ve akrilik
Küpe Boyar Maddeler	Selülozik
Bazik Boyar Maddeler	Akrilik
Kükürt Boyar Maddeler	Selülozik

### 1.3.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler yapılarına bağlı olarak uygun çözücülerde çözünebilmektedir. En başta gelen çözücü sudur. Bu sınıflandırmada bulunan boyar maddeler alt başlıklar halinde açıklanmıştır [12].

#### 1.3.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünen boyar madde molekülleri en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadırlar. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlüğü sağlanabilmektedir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun özelliğine göre üçe ayrılır [12].

#### 1.3.1.1.1. Suda çözünen anyonik boyar maddeler

Anyonik, suda çözünen boyar maddeler en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asit gruplarını içermektedirler. Bu gruba giren boyar maddeler sodyum tuzları ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $-\text{COONa}$ ) olarak kullanılırlar. Asit ve direkt boyar maddeler bu grupta yer almaktadırlar [12].

#### 1.3.1.1.2. Suda çözünen katyonik boyar maddeler

Boyar madde molekülünde bazik grup ( $-\text{NH}_2$ ) içeren maddelerdir. Bu gruba giren boyar maddelerin anorganik asitler ( $\text{HCl}$ ) ya da organik asitler ( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub> ile tepkimeleri sonucu tuzları oluşturulmakta ve tuzları olarak kullanılmaktadır [12].

#### 1.3.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunan boyar maddelerdir. Bu gruba giren boyar maddeler amfoter özellik gösteren yapı içerdiklerinden asidik ve bazik maddelerle tepkimeleri sonucu tuzlarını oluşturmaktadırlar [12].

#### 1.3.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeler alt başlıklar halinde açıklanmıştır [12].

##### 1.3.1.2.1. Substratta çözünen boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddeler toz halindedirler ve suda süspansiyonları olarak kullanılmaktadırlar. Sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddelerin bu sınıfa dahil olduğu belirtilmiştir [12].

##### 1.3.1.2.2. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Bu sınıfta yer alan boyar maddeler uygun organik çözücüde çözünebilenlerdir. Çözücü boyar maddeleri de denilen bu organik boyar maddeler lak halinde de uygulanabilmektedir. Bilgisayar yazıcılarında ve matbaa mürekkebi olarak kullanılabildiği gibi vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde de kullanılmaktadırlar [12].

#### 1.3.1.2.3. Geçici çözünlüğü olan boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddeler çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu şekilde uygulanmaktadırlar [12].

#### 1.3.1.2.4. Polikondensasyon boyar maddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadırlar. Böylece uygulanan maddeye kimyasal olarak bağlanmaktadırlar [12].

#### 1.3.1.2.5 Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

İki ayrı elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfta yer alırlar. Bunlar, suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girmektedir [12].

#### 1.3.1.2.6 Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler, kuruyan yağlar ve reçineler içinde süspansiyonları halinde uygulanmaktadırlar [12].

#### 1.3.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Boyar maddenin kimyasal yapısına göre değil, onun uygulanan yöntemlere bağlı olarak elyafı boyama yeteneğine göre sınıflandırılmaktadır. Sınıflandırmada bulunan boyar maddeler alt başlıklarda açıklanmıştır [12, 14].

### 1.3.2.1. Bazik (Katyonik) boyar maddeler

Organik bazların klorürleri olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak, N yada S elementi içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanmaktadır. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde katyonu, elyafın anyonik grupları ile tuz oluşturmaktadırlar [12, 14].

### 1.3.2.2. Asidik boyar maddeler

Genel formülleri  $Bm-SO_3-Na$  (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri molekülde bir veya birden fazla sülfonik asid grubu ( $-SO_3H$ ) veya karboksilik asid grubu ( $-COOH$ ) içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyar maddeleri kimyasal yapı açısından anyonik boyar maddeler grubuna girmektedir. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıya boyar maddelerdir. Fakat farklı yöntemlerle boyama yapılmasından dolayı asit boyar maddeler sınıfına girmemektedir. Asit boyar maddelerle elyaf arasında iyonik bağ oluşmakta ve elyafa bağlanabilmektedirler [12, 14].

### 1.3.2.3. Direkt (Supstantif) boyar maddeler

Bunlar genellikle sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyar maddeler arasında kesin bir sınır bulunmamaktadır. Boyama yöntemi farklılık gerektirmektedir. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapmaksızın (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz ya da yüne doğrudan doğruya kimyasal olarak bağlanmaktadır. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilmektedirler. Renkli gruplarda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş özellikleri) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş özelliklerinin düzeltilebildiği belirtilmektedir [12, 14].

#### 1.3.2.3.1. Direkt boyar maddelerin sınıflandırılması

Molekül yapıları bakımından büyük bir kısmı diazo ve poliazo boyar maddeleri olan direkt boyar maddelerle pamuk ve rejenere selüloz liflerinin boyanması ucuz ve basit bir şekilde yapılabilir. Düzgün boyamaların eldesi için, direkt boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması aşağıda görüldüğü gibidir.

A Sınıfı Boyar Maddeler : Kendi kendine düzgünleşen yani, migrasyon ve düzgünleşme özelliği iyi olan boyar maddelerdir. Yaş haslıklar düşüktür.

B Sınıfı Boyar Maddeler : Kendiliğinden düzgünleşmeyen, fakat eklenen tuzun miktarının ayarlanması ile düzgünleşmesi kontrol edilebilen boyar maddelerdir. Herhangi bir kırıksıklık çok zor giderilir.

C Sınıfı Boyar Maddeler : Bu tip boyar maddeler kendi kendine düzgünleşmediği gibi, tuza karşı çok hassas oldukları için tuzun miktarı ile oynayarak da tam bir sonuç elde edilemez. Ancak hem tuz, hem de sıcaklığın kontrol edilmesiyle düzgünlük sağlanabilir [10].

#### 1.3.2.3.2. Direkt boyar maddelerin avantajları

- 1) Suda çözünürler. Suda çözünmelerini yapılarındaki sülfü grupları, nadiren de karboksil grupları sağlar.
- 2) Herhangi bir özel işlem yapılmadan lif tarafından alınabilirler.
- 3) Elyafa karşı substantiviteyi yüksektir.
- 4) Boyanma işlemleri çok basittir.
- 5) Boyama esnasında kuvvetli pH değerleri ya da sert koşullar gerekmediğinden elyaf zarar görmez.
- 6) Direkt boyar maddeler ucuzdur. Esas olarak direkt boyar maddelerin maliyet avantajları daha konsantre olmaları ve daha koyu boyamalar vermeleridir [10].

#### 1.3.2.4. Mordan boyar maddeler

Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde ve bileşim anlamını taşımaktadır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıfta yer almaktadır. Bunlar, asidik veya



bazik fonksiyonel gruplar içermekte ve bitkisel ya da hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafla işleme girmekte ve daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye girmektedir. Böylece boyar maddenin elyaf üzerinde tutunduğu belirtilmektedir. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitleri oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır. Günümüzde yalnız krom tuzlarının yün boyamada kullanımı önem kazanmıştır [12, 14].

#### 1.3.2.5. Reaktif boyar maddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyar maddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanıldığı belirtilmektedir. Gerçek kovalent bağ nedeni ile elyaf üzerine kuvvetle tutunmaktadırlar. Reaktif grup, molekülün renkli kısmına bağlanmaktadır. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de boyar madde molekülünün çözünürlüğünü sağlayan grup içermesidir [15].

Reaktif boyar maddeler adlarından da anlaşılacağı gibi elyaflarda bulunan fonksiyonel gruplarla kimyasal bağ yaparak bağlanmaktadırlar. Selülozun hidroksil grubu, poliamid liflerinin amid grubu, yünün amino grupları reaktif boyar maddelere kovalent bağlarla bağlanmaktadırlar. Bu nedenle reaktif boyaların yapısında hidroksil ve amino gruplarla bağlanabilen gruplar olmalıdır. Reaktif boyar maddelerin ışık, yaş ve ter haslıkları yüksektir [16].

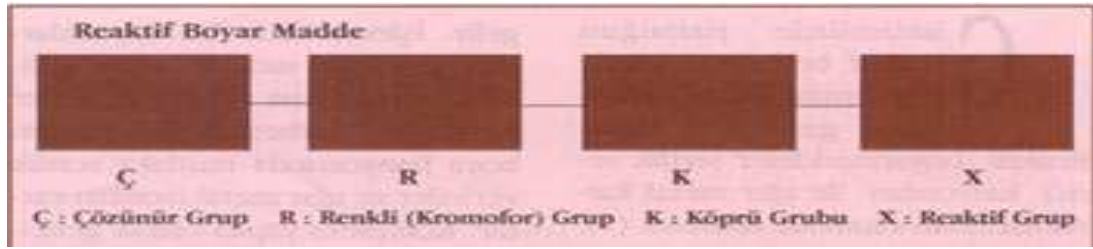
##### 1.3.2.5.1. Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı

Reaktif boyar maddeler, yüksek ölçüde suda çözünebilir boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar. Belli başlı reaktif gruplar üreticilerine göre Çizelge 1.4'te verilmiştir [17].

Çizelge 1.4. Başlıca Reaktif Gruplar, Ticari İsimleri ve Boya Üreticileri [17].

Boya Reaktif Grupları	Ticari İsmi	Boya Üreticileri
DİKLORTRİAZİN	PROCION MX BASILEN M	BASF BASF
MONOKLORTRİAZİN	CIBACRON CIBACRON E PROCION H,HE,SP BASILEN E,P DRIEN P SUMUFIX H	CIBA-GEIGY CIBA-GIEGY BASF BASF CLARIANT SUMITOMO
VİNİLSÜLFON	REMAZOL SUMUFIX RIFAZOL KIMSOLINE	DYSTAR SUMITOMO ITOCHU KISCEKISCO
TRİKLORPRİMİDİN	CIBACRON T-E DRIMEN X	CIBA-GEIGY CLARIANT
DİFLORKLORPRİMİDİN	LEVAFIX E-A DRIMAREN K	DYSTAR CLARIANT
MONOFLORTRİAZİN	CIBACRON F LEVAFIX E-N	CIBA-GEIGY DYSTAR

Reaktif boyar maddenin kimyasal yapısını şematik olarak gösterilebiliriz:



Şekil 1.1. Reaktif boyar maddenin kimyasal yapısı [17].

#### 1.3.2.5.2. Reaktif boyar maddelerinin sınıflandırılması

Yüksek reaktifliğe sahip soğukta boyayan boyar maddeler : Soğukta boyayan reaktif boyar maddeler için sıcaklık 20-40°C arasındadır. Reaktiflik yüksek olduğu için sıcaklığı yükseltmeden ve alkali ilavesini arttırmadan elyaf ile çok kolay reaksiyona girerler. Bunların avantajları :

- Daha hızlı boyama yapmak.
- Daha az kimyasal madde tüketimi.
- Daha az enerji tüketimi.
- Yüksek boyar madde verimi.
- Tekrarlanabilme olanağının daha iyi olması.

- Aynı zamanda düşük dayanıklılıkları yüzünden yıkanmalarının çok kolay olmasıdır. Yüksek sıcaklıkta durulama yeterlidir.

Orta derecede reaktifliğe sahip ılıkta boyayan boyar maddeler : Esas olarak, bu grup sınıflandırma pek yaygın değildir. Genel olarak soğuk grupta değerlendirilirler.

Az reaktifliğe sahip sıcakta boyayan boyar maddeler : Bu tip monoklortriazin (M.C.T) veya triklorprimidin (T.C.P) grubu içeren boyar maddelerdir. Boyama sıcaklıkları 60-80°C arasındadır. Reaksiyon kabiliyetleri zayıf olduğu için sıcaklığı yükseltmek ve alkali ilavesini arttırmakla aktivite sağlanır. Sıcak boyamada sıcaklığın yüksekliği nedeni ile çok düzgün boyamalar elde edilir ve boyar madde nüfuzu mükemmeldir. Bunların en büyük avantajları; hidroliz tehlikesinin az olması ve daha iyi nüfuz etmeleridir [18].

#### 1.3.2.5.3. Reaktif boyar maddelerin avantajları

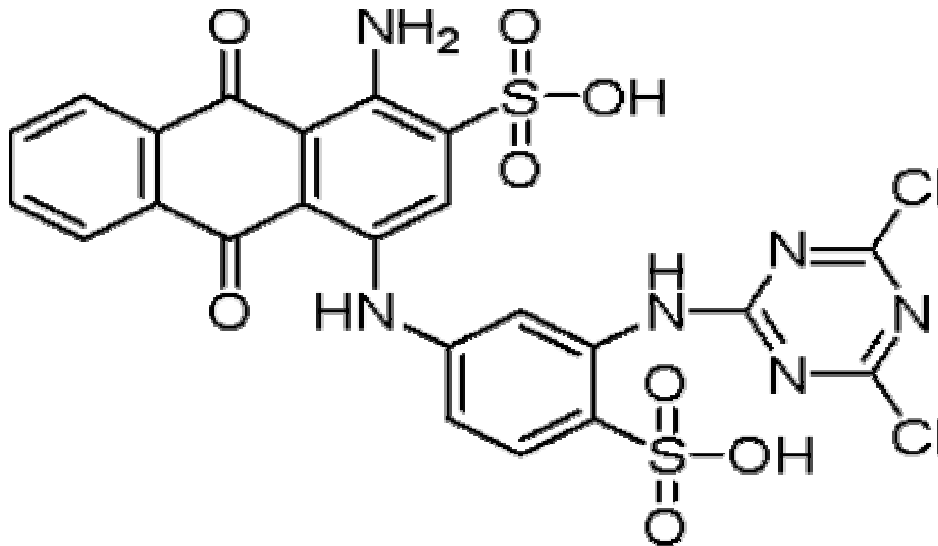
1. Yıkama haslıkları iyi, ışığa haslıkları mükemmeldir. Yıkama haslıkları katyonik ard işlem maddeleri ile arttırılabilmektedir.
2. Parlak ve canlı renkleri vardır. Reaktif boyar maddelerle elde edilen renklerle, ancak asit boyar maddelerinin ipek üzerinde verdiği sonuç rekabet edebilir.
3. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik mümkündür.
4. Düzgün boyama elde etmek kolaydır.
5. Renk paleti mükemmeldir.
6. Kombinasyon boyamalar (trikromi) için uygundur.
7. Hemen hemen tüm yarı ve kontinü metodlara göre uygulanabilirler.
8. Hemen hemen tüm emdirme ve çektirme metodlarına uygundur.
9. Bu boyar maddeler basit ve hızlı aplikasyon teknikleri ekonomik açıdan önemlidir [18].

#### 1.3.2.5.4. Reaktif boyar maddelerin dezavantajları

1. Klor haslıkları ve bazik çözeltilere haslıkları iyi değildir. Merseze, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından, terbiye göreceği ipliği boyalı kumaş dokumada kullanılmazlar.

2. Perboratlı yıkama haslıkları bazı vinilsülfon tiplerinde çok iyi değildir. Zamanla renkte açılma meydana gelir.
3. Bazik işlemlerde, özellikle sıcaklıkta yüksek ise, liflere kovalent olarak bağlanan boyar maddenin bir kısmı kopar ve lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyar madde şekline dönüşür.
4. Reaktif boyar maddelerle boyama ya da baskı sonrası ard işlemler uzun ve zaman alıcıdır. Ard işlemler reaktif boyama ve baskılarda önemli bir maliyettir. Su ve atıksu problemi getirir [18].

#### 1.3.2.5.5. Procion Blau boyar maddesinin kimyasal yapısı



Şekil 1.2. Procion Blau Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı [19].

Moleküler Formülü :  $C_{23}H_{14}Cl_2N_6O_8S_2$  [19].

#### 1.3.2.6. Küpe ( İndanthrene) boyar maddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme yolu ile suda çözünür hale getirilmekte ve bu halde iken elyafa bağlanması sağlanmaktadır. Daha sonra elyafa bağlı haldeyken oksidasyonla yeniden suda çözünmez hale getirilmektedirler. İndirgen olarak sodyum ditiyonit ( $Na_2S_2O_4$ ), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir. Meydana gelen sodyum

leyko bileşiminin direkt boyar maddeler gibi elyafa bağlanma aktifliği yüksektir. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskı boya yapımında kullanılmaktadırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşmektedir. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik gösterdiği rapor edilmiştir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi sonucunda az veya çok bir renk değişimi meydana gelmektedir [12, 14].

#### 1.3.2.6.1. Küpe boyar maddelerin avantajları

- a) Küpe boyar maddeler sınıf olarak, özellikle antrakinon tipleri ışığa ve tüm yaş işlemlere karşı yüksek haslıklar gösterirler. Yaş haslıklarının iyi olması, suda çözünmez bileşiklerin oluşturulmasındandır.
- b) Boyama ve baskıda has renkler olarak bilinen boyaların temelini oluştururlar.
- c) Küpe boyar maddeler kuvvetli yükseltgen ağartıcılara karşı dirençlidirler.
- d) Yüksek fabrikasyon haslıkları nedeniyle, ipliği boyalı olarak kullanılacak mamullerde temel boyar madde sınıfıdır.
- e) Nüans tekrar edilebilirliği iyidir [18].

#### 1.3.2.6.2. Küpe boyar maddelerin dezavantajları

- a) Küpe boyar maddelerinin renkleri, reaktif ve direkt boyar maddelere nazaran oldukça donuktur.
- b) Esas dezavantajları, çok adımlı proses ve çok sayıda kimyasal gerektirmeleridir.
- c) Kendi maliyetleri kadar, uygulama metodlarının da maliyet yüksekliği sebebi ile pahalıdırlar.
- d) Küpe boyar maddelerinin bazıları, özellikle ışık etkisi altında kullanılan mamullerde oksidasyon katalizatörü etkisi göstererek liflerin zarar görmesine neden olur [18].

#### 1.3.2.6.3. Küpe boyar maddelerin sınıflandırılması

Küpe boyar maddeleri aralarında soğukta boyayanlar (IK,20-25°C); normal sıcaklıkta boyayanlar (IW,45-50°C) ve yüksek sıcaklıkta boyayanlar (IN, 55-60°C) olmak üzere üç gruba ayrılırlar [20].

### 1.3.2.7. İnkişaf boyar maddeleri

Tekstil maddesi üzerinde, çözünmeyen azo boyar maddelerini oluşturmak için kullanılan boyar maddelerdir. Elyafa bağlandıktan sonra, elyaf üzerinde istenilen boyar madde özelliği kazandırılabilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girerler. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-AS boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıfta yer almaktadırlar. Bunlardan, elyaf bağlanma aktifliği yüksek olan bileşikler önce elyafa bağlanma işleminden geçirilmektedirler. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona girmesi sağlanarak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüşmektedirler [12, 14].

Işık haslığı ve klora dayanıklılıkları nedeniyle parlak naftol kırmızısı meşhurdur. Bu boyar maddeler, direkt boyar maddelere göre çok üstün yaş haslıklar verirler. Merserize ve ağartma işlemlerine de dayanıklıdırlar.

Düşük sürtme haslıkları ve reçete hazırlamada hesaplamaların karışıklığı bu boyar maddelerin dezavantajıdır. Günümüzde; bazı inkişaf boyar maddelerinin kullanımları, insan sağlığına zarar vermesi (allerjik ve hijyenik) ve ekolojik nedenlerle Ekotex standartlarına göre sakıncalı bulunmuştur [21].

### 1.3.2.8. Metal-Kompleks boyar maddeler

Belirli gruplara sahip azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturması sonucu meydana gelen boyar maddelere metal-kompleks boyar maddeler adı verilmektedir. Kompleks oluşumunda azo grubunun rol oynadığı bilinmektedir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom komplekslerin daha çok yün, poliamid; bakır komplekslerin ise pamuk ve deri boyacılığında kullanıldığı belirtilmektedir [12, 14].

### 1.3.2.9. Dispersiyon boyar maddeler

1934 yılına kadar selüloz asetat boyar maddeleri olarak bilinen dispers boyar maddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyar madde olarak tanımlanmaktadır [13]. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile taşınmaktadır. Boyama olayı, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Dispersiyon boyar

maddeleri başlıca poliestere elyafın ve ayrıca poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanıldığı belirtilmektedir [12, 14].

Dispers boyalar hemen hemen tüm selüloz asetat ve tereftalatın boyanmasında etkilidir. Bu boyalar naylon üzerinde orta dereceli yıkama haslığına sahiptirler, buna rağmen düzgün boyama yapabilmelerinden ötürü tercih edilirler. Dispers boyalar plastik yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılırlar [22].

Dispers boyalar kimyasal yapıları baz alınarak sınıflandırılır. En önemli dispers boyalar; monoazo, diazo, antrakinin, nitrodifenilamin, metin, kinofalon ve aftokinon boyalardır [11, 22, 23].

#### 1.3.2.10. Pigment boyar maddeleri

Tekstil elyafının boyanmasında, organik ve anorganik pigmentler de kullanılabilir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaflara bağlanma aktifliği bulunmamaktadır. Pigment boyar maddelerinin kimyasal bağ ve absorpsiyon yapımadıkları, bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeye bağlanmalarının sağlandığı belirtilmektedir [12, 14].

##### 1.3.2.10.1. Pigment çeşitleri

Organik Pigmentler : Anorganik pigment renklerine nazaran daha saf ve daha parlaktır. Organik azo pigmentleri, genel olarak, anorganik pigmentlerden daha iyi sürtme haslığına sahiptir. Çok iyi parlaklık verir. Ancak bazı organo metalik pigmentlerin düşük alkali dayanıklılığı baskı için uygunsuzluk oluşturur.

Anorganik Pigmentler : Birçok ağır metal elementlerinin, oksitleri, sülfatları, karbonatları, silikatları ve kromatlarını kapsar. Anorganik pigmentler genellikle daha ucuzdur, havaya daha dayanıklıdır ve organik pigment renklerine göre kimyasal dayanımı daha fazladır.

Metalik Pigmentler : Tekstil materyali üzerine pigment baskıcılıkta olduğu gibi bir bağlayıcı ile basılabilen, ince, disperse olabilen indirgenmiş metallerdir.

Fluoresan Boyar Maddeler : Fluoresan etkisi yapan pigmentlerdir. Bu tip boyar maddelerin ışık haslıkları iyi değildir. Konsantrasyonları düşük olduğu için yüksek miktarda kullanım gerektirirler [24].

#### 1.3.2.10.2. Pigment boyar maddelerin avantajları

- A. Ekonomik ve hızlı olarak aktarılırlar. Boyama metodu basittir.
- B. Pigmentler, boyar maddeler gibi tekstil lifine bağlanmadıkları için her tür lif için kullanılabilirler. Lif karışımları için bu çok avantajlıdır.
- C. Birçok pigment rengin ışık haslıkları çok yüksektir.
- D. Life afiniteleri olmadığından emdirme metodunun uygulanması kolaydır, baş son farkı ortaya çıkmaz.
- E. Buruşmazlık yüksek terbiyesi ile aynı adımda uygulanabilirler.
- F. Maliyetleri düşüktür.
- G. Lif çekim işlemleri sırasında, lif çekme eriyiğine veya çözeltisine ilave edilebilirler [24].

#### 1.3.2.10.3. Pigment boyar maddelerin dezavantajları

- I. Boyamaların sürtme ve mekanik yıkama haslıkları düşüktür.
- II. Pigment boyar maddelerle birlikte kullanılan bağlayıcılar kumaşta sertlik meydana getirirler.
- III. Pigment boyar maddelerle renklendirilmiş kumaşlarda sürtme haslığı çok iyi değildir.
- IV. Migrasyon nedeniyle boyama esnasında kırışıklık oluşma tehlikesi vardır.
- V. Boyamalarda elde edilebilecek koyuluk artışı, belli bir konsantrasyondan sonra (10 g/L üzerinde), normal boyar maddelere oranla çok fazla boyar madde kullanımı ile sağlanır [24].

#### 1.3.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Boyar maddelerin yapısal olarak sınıflandırılmasında, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki grupları da esas kabul edilebilmektedir. Boyar maddenin sentez ve pratik uygulamalarına dayalı kimyasal sınıflandırma ve bu sınıflarda yer alan maddeler alt başlıklarda açıklanmıştır [12].



### 1.3.3.1. Nitro boyalar

Nitro boyalar, fenol, naftol veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bunlar en eski sentetik boyalar olarak bilinmektedir. Bu boyaların yapısında nitro ve bazı hallerde sulfo grup olduğundan dolayı asidik özellik göstermekte ve teknik sınıflandırmaya göre asidik boyar madde grubunda yer almaktadırlar [12].

### 1.3.3.2. Azo boyar maddeler

Azo boyar maddeleri,  $sp^2$  melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyar maddeler sentezlenmiştir [25]. Tekstil, lak-boya, poliogranifa, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik elyafların boyanmasında ve diğer sanayii alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [12].

Azo boyar maddeler, yapısındaki azo grubun sayısına bağlı olarak isimlendirilmektedirler [12].

- Mono-azo boyar maddeler : Bir azo grubu taşır.
- Di-azo boyar maddeler : İki azo grubu taşır.
- Tri-azo boyar maddeler : Üç azo grubu taşır.
- Poli-azo boyar maddeler : Üçten fazla azo grubu taşır.

Bu boyar madde grubu boyacılık ve basmacılıkta kullanılan birçok boyar maddeyi içermektedir. Anyonik yapıdaki asit boyar maddeleri bu grup içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Katyonik (bazik), reaktif, pigment, inkişaf ve lak boyar maddeler de bu grupta yer alabilmektedir. Dayanıklı boyar maddelerin çok azı bu grupta yer almaktadır. Oksitlenebilen aminoazo boyar maddeleri de bu grup içerisinde bulunabilmektedir [12, 14].

#### 1.3.3.2.1. Azo boyar maddelerin özellikleri

Azo boyar maddeler, yapısında amino- yada oksi- grup olduğundan dolayı bazik veya asidik özellik göstermektedirler. Azo boyar maddelerin asidik özellikleri, molekül yapısında

sülfo- grupları bulunduğunda yükselmektedir. Yapısında sülfo- grup olan azo boyar maddeleri Na-tuzları (çözünen azo boyalar), Ba- ve Ca-tuzları olarak (çözünmeyen azo boyalar, laklar) kullanılmaktadırlar [14].

Yapısında sülfo- ve karboksil- grup olmayan azo boyar maddeler suda çözünmezler. Bu tip boyar maddeler, pigment boyar maddeler grubunda yer almaktadır. Ayrıca yağlarda çözünen azo boyar maddeler de bulunmaktadır. Bunlar yağlarda, alkollerde, benzende ve diğer organik çözücülerde ve suda çözünmektedirler. Bu boyaların yapısında sülfo-, nitro- grupları ve halojenler bulunmamaktadır [12].

Azo boyar maddeler grubunda bütün renkli boyar maddeler (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) yer almaktadır. Azo boyar maddelerin kimyasal yapısı ile renk arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Öyle ki, boya molekülündeki azo-grupların sayısı arttığında renk şiddeti artmaktadır. Ayrıca, boya molekülünde benzen türevleri yerine naftalin türevleri kullanıldığında, aynı zamanda boya molekülünde -OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> halojenler gibi grupların sayısı arttığında rengin şiddeti artmaktadır. Azo boyar madde molekülünün yapısında sülfo- veya karboksil- grupların olmasının renge hiçbir etki göstermediği belirtilmektedir [12, 14].

Azo boyaların yapısında azo grupları, bağımsız aromatik halkalara bağlanmış durumdadır. Aromatik bileşiklerin yapısında bulunan azo gruplarının absorpsiyon spektrumlarında absorpsiyon bantlarının düşük dalga boylarında olduğu (örneğin azometan bandı, 222-342 nm), azo grubunun güçlü bir kromofor olup aromatik sistemlere bağlandıkları zaman absorpsiyon bantlarının görülebilir dalga boylarına (400-700nm) kaydığı belirtilmiştir [26].

#### 1.3.3.2.2. Azo boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Bazik yapıları azo boyar maddelerin genellikle pamuk boyanması için, asidik azo boyar maddelerin (çözünen Na-tuzları şeklinde) ise hayvansal liflerin boyanması için kullanıldığı belirtilmektedir. Bazı di- ve poli-azo boyar maddeler pamuk, viskoz liflerinin boyanmasında kullanılmaktadır [12, 14].

#### 1.3.3.2.2.1. Bazik azo boyar maddeler (Aminoazo boyar maddeler)

Bazik azo boyar maddelerin molekülünde bir yada birkaç amino-grup bulunmakta ve hiç bir sülf- karboksil- grubu bulunmamaktadır. Bu boyar maddeler pratik olarak suda çözünmediğinden HCl ile oluşturduğu tuzları şeklinde kullanılmaktadırlar. Bazik azo boyaların kullanım alanı deri ve kağıt sanayiidir. Tekstil sanayiinde bu boyar maddelerin kullanılmadığı belirtilmektedir [12, 14].

#### 1.3.3.2.2.2. Asidik azo boyar maddeler

Asidik azo boyar maddelerin molekülünde bir veya birkaç sülf- grup bulunmaktadır. Ayrıca karboksil grup içeren asidik boyar maddeler de bulunmaktadır. Bu boyar maddeler suda çözünebilen Na-tuzları şeklinde kullanılmaktadırlar. Asidik azo boyar maddeler genellikle yün ve elyafların boyanmasında kullanılmaktadırlar [12, 14].

#### 1.3.3.2.2.3. Diazolama boyar maddeleri

Azo boyar maddeleri sınıfına dahil olup, kromofor (renklendirici) grup olarak iki tane azo grubu içerirler. Günümüzde önemi kalmamış bir boyar madde sınıfıdır. Diazolama boyar maddeleri boyamadan sonra haslıkların geliştirilmesi amacıyla bir veya daha fazla diazolanabilecek gruplar içeren azo tipi dayanıklı boyar maddelerdir [10].

#### 1.3.3.3 Nitrozo boyar maddeler

Yapısında nitrozo grup olan bileşiklerdir. Bu boyar maddelerin o-nitrozofenol ve o-nitrozonaftollerin türevleri oldukları bilinmektedir [12].

#### 1.3.3.4. Arilmetan boyar maddeler

Bu gruba giren boyar maddelerin, yapısında kinoid grubu olan diaril ve triarilmetanın türevleri oldukları belirtilmektedir. Bu grupta diaminodifenilmetan, di- ve triaminotriarilmetan, di- ve trioksitriarilmetan, ksanten, ksanten türevleri de bulunmaktadır [12].

#### 1.3.3.5. Kinakridonlar

Yapısında akridon grubu olan bileşikler bu grupta bulunmaktadır [12].

#### 1.3.3.6. Kinonimin boyar maddeler

Oksazinler, tiazinler ve azinlerdir. Bunlar daha çok indikatör ve genellikle deri boyaması için kullanılmaktadırlar [12].

#### 1.3.3.7. Antrakinon boyar maddeler

Antrakinon boyar maddelerin, karbonil boyar maddelerin temel yapısına sahip antrakinon türevleri oldukları belirtilmiştir. Bu sınıf boyalar, oksidasyon ve aminoantrakinon sınıflarına ayrılmaktadır. Antrakinon boyar maddeleri birleşik aromatik yapılardan dolayı, parçalanmaya karşı daha dirençlidirler [12].

#### 1.3.3.8. Polisiklik küpe boyar maddeler

Bu grupta bulunan boyar maddelerin yapılarında en az iki karbonil grubu olan, birbirleri ile doymamış bağlarla birleşen yapılar olduğu belirtilmektedir [12].

#### 1.3.3.9. İndigo boyar maddeler

İndigo boyalar Vat boya grubuna girmektedir. Vat boyalar; indigoid, indigo ve tioindigo boyalar ile antraquinoid boyalar (Caledon Golden Yellow 3G) olarak iki grupta toplanabilir [3]. Tekstil endüstrisinde kullanılan indigo ve diğer boyar maddeler kimyasal koagülasyon ve flokülasyon proseslerinde tek başına kullanıldığı durumlarda düşük arıtma verimleri ile giderilmekte, konvansiyonel aerobik aktif çamur sistemleri ile de inert boyar maddeleri içeren atıksuda renk ve inert KOİ giderimi yeterince yapılamamaktadır [27].

Doğal indigo, sentetik indigo'nun kullanılması ile 500 yıl önce Hindistan'da yetişen bir bitki olan *İndigo fera*'dan elde edilmiş ve boyacılıkta kullanılmıştır. 1900'lü yıllarda ise indigonun antraquinon ve indantron türevleri elde edilmiştir. İndigo bileşikleri pamuklu üzerine baskı yapmada ve zayıf alkali ortamda indirgenmeleri nedeni ile yün boyamada kullanılır [11].

İndigo boyar maddeleri, halkaya bağlı ve halka elektronları ile konjuge olmuş en az iki oksijen atomu içeren, suda çözünmeyen renkli bileşiklerdir. Alkali ortamda bir indirgen madde ile muamele edildiklerinde bu oksijenler kolaylıkla fenolat şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu olaya eski adı ile küpeleme; oluşan ürüne de sodyum leuko bileşiği denir [27].

İndigo boyar maddeler suda çözünmezler. Ancak NaOH ve Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi indirgen maddelerle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüştürülür.

Leuko bileşiği, selüloz kumaş yüzeyinde tutulduktan sonra hava ve bazı oksitleme maddeleri ile derhal yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmentlere dönüşür. Ancak vat boyaların çözünebilen leuko esterleri indirgenmeden, doğrudan kumaş boyamada kullanılabilir. Vat boyalar genellikle selülozik ve poliamid türü kumaş türlerine uygulanır [27].

#### 1.3.3.10. Kükürtlü (Sülfürlü) boyar maddeler

Suda çözünen kükürtlü boyar maddelerdir. Kükürtlü boyar maddelerin molekül yapılarında, sülfhidrür (-SH), sülfid (-S), disülfid (-S-S), polisülfid (-S<sub>n</sub>-), sülfoksit (-SO-) ve diğer gruplar bulunmaktadır [12, 14].

İndirgenmiş formda sülfür boyalar çözülebilir ve elyafa karşı ilgiye sahip olur. Sülfürlü boyalar temel olarak pamuk ve suni ipek boyama için kullanılır. Diğer boyalarla karşılaştırıldığında maliyet açısından daha ucuzdur. Sülfürlü boyaların renk tonu aralığı tuğla kırmızılarını, kahverengi, yanık portakal rengi ve siyahları içermektedirler. Sülfürlü boyalar diğer boyalarla karşılaştırıldığında donuk olma eğilimindedirler. Genellikle koyu indigo (çivit) blucin renkleri son sülfür grubu üzerine indigo boyaların uygulanması ile elde edilmektedir [28]. Tekstil endüstrisinde kullanılan sıvı formdaki sülfürlü boyar maddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır [29].

1. Leuko Sülfür Boyar Maddeleri : Alkali ve polisülfür çözeltileri ile indirgenir. Kükürt içeriği %5-18 arasındadır.
2. RDT Sülfür Boyar Maddeleri : Alkali ve glikoz çözeltisi ile indirgenir. Kükürt içeriği %0,7-4 arasındadır.

3. Bunte Tuzu Sülfürlü Boyar Maddeler : Okside boyar maddeler sülfür ile muamele edilerek S-SO<sub>3</sub> grupları oluşturulur. Bu boyar maddelerin liflere ilgileri yoktur. Pratik olarak %0 sülfür içerirler.
4. Sülfür-vat (Küpe) Boyar Maddeleri : Okside boyar maddelerin öğütülmesi ile elde edilen 1-3µm tane büyüklüğünde disperse boyalardır.
5. Diresul EV Boyar Maddeler : Okside boyar maddeler öğütme işlemi olmaksızın stabilize edilirler. Alkali, indirgen ve toksik karsinojenik madde içermezler. 50 ppm kadar kükürt içerirler [29].

Sülfür boyalarının kullanıldığı tekstil endüstrilerinde ağartma aktivatörleri (hızlandırıcıları) olarak kullanılan amonyum nitril ve Siyano-amidler pamuklu tekstil liflerine zarar verdiği gibi, alıcı ortamda istenmeyen olumsuz etkilere neden olmaktadır [30, 31, 32]. Pamuklu tekstil ürünlerinin indigo ve sülfürlü boyalarla boyanmasında ve boyaların yıkanmasında sodyum hipoklorit, ağartıcı tozlar ve potasyum permanganat gibi oksitleyici kimyasal maddeler konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde toksisiteye neden olabilmektedir [33].

Pamuklu tekstil ürünlerinin sülfür boyaları ile boyanmasında yeni çevre dostu olan ekolojik bir boyama prosesi (ekoproses) geliştirilmiştir [34]. Daha önceleri kullanılan sülfürlü boyar maddelerin içerdikleri kükürt ve indirgen maddeler H<sub>2</sub>S oluşturarak kötü kokuların ortaya çıkmasına neden olmakta idi. Ayrıca oksidasyon maddesi olarak kullanılan potasyum bikromat alıcı ortamlara yüksek derecede krom verilmesine neden olmakta idi. 1980'li yılların sonuna doğru ekolojik kükürtlü boyar maddelerin geliştirilmesi ile kükürtlü boyar maddelerin Leuko formuna dönüştürülmesinde polisülfür veya sülfürlü hidratlar yerine glikoz kullanımına gidilmiş, böylece boyanın sülfür içeriği azaltılmıştır. Ayrıca kükürtlü boyama işlemlerinde kullanılan karsinojenik/toksik ağır metal içeren oksidasyon maddeleri yerine hidrojen peroksit, bromat ve persülfat gibi maddelerin kullanımı ile kükürtlü boyar maddelerin çevresel dezavantajları önemli oranda azaltılmıştır. 1996 yılında üretilen Diresul EV boyar maddeleri ön indirgenme gerektirmeyen, kararlı süspansiyon halinde bulunan kükürtlü boyar maddelerdir [29].

#### 1.3.3.10.1. Kükürtlü boyar maddelerin avantajları

1. Yaş haslıkları ve ter haslıkları iyidir. Genellikle direkt boyar maddelerden daha iyi yaş haslıklara sahiptir, ancak küpe boyar maddelerden kötüdür.
2. Işık haslıkları genelde iyidir.
3. Isı ve kimyasal dayanım (asit ve baz dahil) genellikle iyidir [29].

#### 1.3.3.10.2. Kükürtlü boyar maddelerin dezavantajları

1. Bazı istisnalar dışında klorlama özellikleri kötü (fazla klor ağartması rengi söker), peroksit haslıkları da iyi değildir.
2. Parlak renkleri yoktur.
3. Eğer uzun zaman depolanırsa, kumaşlarda zayıflama görülür. Özellikle siyah boyamalarda uzun süreli depolamada havadaki oksijen etkisiyle sülfirik asit oluşması tehlikesi vardır.
4. Bazı kükürt boyar maddeleri ile boyanmış mallar depolama sırasında nüans değiştirirler.
5. Kükürt boyar maddelerinin tekstil mamülüne kaba bir tutum vermesini önlemek için belirli liflere kükürt boyar maddeleri uygulandığında şelat oluşturma maddeleri eklemek gereklidir. Boyama cihazlarında bakır, alüminyum ve bunların alaşımları sülfitten etkilenerek zarar görecektir [29].

#### 1.3.3.11. Polimetin boyar maddeleri

Yapısında polimetin (-CH=) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Polimetin boyar maddelerin optik özellikleri, yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişikler gösterir. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyar maddelerin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır. Bu sınıf boyalar katyon boyalar olup poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılmaktadırlar [12].

#### 1.3.3.12. Azometin boyar maddeleri

Yapısında >C=N- grubu olan bileşiklerdir [12].

### 1.3.3.13. Oksidasyon boyar maddeleri

Bunlar, en eski sentetik boyalardan biridir. Oksidasyon sırasında tabii halinde tekstil ürününü gayet iyi boyayabilen ara ürünlerdir. Anilin siyahı en şiddetli, en has siyahlardan biri olarak bu gruba bir örnektir. Difenil siyahı da bu gruba dahildir. Okside edilebilen ara ürünlerin büyük bir kısmı kürklerin boyanmasında kullanılır. Oksidasyon boyar maddeleri ile boyamanın esası; boyanacak malzemeyi uygun aromatik bir aminle muamele etmek ve sonra malzemenin üzerinde bu amini oksitleyerek boyar maddeyi oluşturmaktır [22].

## 1.4. TEKSTİL ve KONFEKSİYON SEKTÖRÜNDE EKOLOJİ

Ekolojik tekstil veya ekotekstil demek elyaf halinden bitmiş halde ürün oluncaya kadarki tüm işlem basamaklarında çevre gözetilerek üretilmiş, kullanım aşamasında kullanıcıya zarar vermeyen ve kullanıldıktan sonra atılacak olan ürünün tekrar geriye kazanılır olması (recycling) veya çevreye zararsız ürünlere dönüşebilen ürün demektir [34].

### 1.4.1. Üretim Ekolojisi

Tekstil sektörü en fazla su, hava ve kimyasal madde tüketen ve enerji tüketen endüstri dallarından birisidir. Hammaddeden başlayarak bitmiş ürün haline gelinceye kadar tekstil mamüllerine çeşitli işlemler uygulanmaktadır. Özellikle terbiye işletmelerinde müşteriler tarafından istenilen özelliklerin (renk, tutum,..v.b.) kazandırılması amacıyla tekstil malzemeleri üzerine çeşitli şartlarda muhtelif kimyasal maddeler ve boyar maddeler uygulanmaktadır. Eko tekstiller kavramı içinde kalan üretim ekolojisi; bu işlem aşamalarında ortaya çıkan, insana ve çevreye zararlı atıklarla ilgilenmektedir. Üretim ekolojisinde lif cinsinin önemi büyüktür. Doğal lifler özellikle de pamuk ekolojik tekstil üretiminde tercih edilmektedir [35].

### 1.4.2. Atık Ekolojisi

İşlevini yerine getiren her malzeme atık olur. Atık ekolojisi kavramı ise kullanımı sona eren tekstil ürünlerinin zararlı maddeler yaymaksızın geri dönüşüm, ayrıştırma yoluyla veya havanın saflığına zarar vermeksizin ısıyla yok edilmesi (termal eliminasyon) esaslarına dayandırılmıştır.



Eskiyip çöpe atılan tekstil ürünlerinin, yakılarak, çürümeye bırakılarak, depolanarak veya başka bir şekilde yok edilirken çevreye ve insanlara zarar vermemesi gerekir. Bu alanda en önemli çözüm recycling'dir. Yani eskiyen tekstil ürünlerinin liflerinin tekrar kullanılmasıdır [36].

#### 1.4.3. İnsan Ekolojisi

İnsan ekolojisi hazır giyimin, kullanıcılara ve yakın çevresine olan etkilerini kapsar. Normal kullanım koşullarında insanlara zararlı etkileri olduğunu bildiğimiz maddelerin tekstillerde yoğunlaşması önlenmelidir. Bu maddelerin insana verdiği zararlar deri ile temas, solunum ve sindirim yoluyla olabilir [37].

##### 1.4.3.1. Tekstil boyar maddelerinin ortaya çıkardığı problemler

Doğal boyar madde uygulamalarının ve araştırmalarının başlangıcı Çin ve Orta Asya'ya dayanmaktadır. Doğal boyar maddeler, doğada mevcut bitkilerin kök-gövde, yaprak, meyve ve meyve kabuklarının yapısında veya hayvanların genelde kabuklu deniz böcekleri, salyangoz ve koşnil yapısında mevcut boyar maddeler olarak tanımlanabilir. Doğal boyar maddeler hayvansal ve bitkisel kökenli olmak üzere kendi içerisinde iki ana grupta incelenir. Bitkisel kökenli doğal boyar maddeler doğada sayıları pek çok olan bitkilerin meyve, kök, yaprak kabuk, çekirdek gibi kısımlarından elde edilir. Hayvansal kökenli boyar maddeler ise doğada bulunan koşnil, kermes, murex gibi böceklerden elde edilmektedir.

Son yıllarda artan çevre bilinciyle doğal boyar maddelere doğru bir yönelim vardır. Kimyasal maddelere karşı güvensizlik sonucu doğal boyar maddelerle boyanmış, kısmen daha düşük renk haslıklarına sahip ve yüksek fiyatlı giysileri kabul eden alıcı kesimi mevcuttur. Doğal olarak boyanmış tekstil mamüllerine artan bir talep bulunmaktadır.

Sentetik boyar maddeler, 19.yüzyıl ortalarında doğal boyar maddelerin kimyasal esaslarının araştırılması sonucunda geliştirilmişlerdir. Sentetik boyar maddelerin ard arda geliştirilmesi sonucunda doğal boyar maddeler anlamlarını yitirmişlerdir. Sentetik boyar maddeler doğal boyar maddeye karşın hazır petro kimyasal hammaddelere dayanarak uygun

maliyetlerde boyar madde üretimi sağlamıştır. Yüksek haslıklarda boyamalar, doğal boyar maddelerle yapılan pahalı ve ayrıntılı boyama yöntemlerinin sadeleştirilmesini sağlamıştır.

Şu an kullanımda olan boyar maddelerin %70'i azo boyar maddeler sınıfına aittir. Azo boyar maddeler nispeten kolay ve bütün boyar madde nüanslarında ve farklı kullanım amaçları için farklı haslıklarda üretilebilmektedir. Enzimlerin etkisiyle organizmada aromatik aminlere indirgenebilmektedir. Bunlardan bazıları kanserojen özelliğe sahiptir. Yaklaşık olarak piyasada bulunan 3200 adet azo boyar maddesinden 130 tanesinin belirli koşullar altında redüktif parçalanması sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerinin oluşturduğu saptanmıştır.

Çok parlak ve yaş haslığı yüksek boyamalar veren krom boyar maddeleri de sağlık açısından zararlıdır; kanserojendir. Tekstil endüstrisinde sık sık kullanılan reaktif boyar maddeler de tehlikelidir. Yüksek haslıklara ve parlak renklere sahip olan reaktif boyar maddeler proteinlerle de reaksiyona girebilmekte ve alerjiye neden olmaktadır.

Sentetik boyar maddelerin insan sağlığına ve çevreye olumsuz yönde etkisi doğal boyar maddelere ilginin artmasına sebep olmuştur. Ancak bitkisel boyar maddeler, şartlı olarak sentetik boyar maddelere alternatif sayılabilmektedir. Öyle ki boyama bitkisinin üretimi için son derece büyük ekim alanlarına ihtiyaç duyulmaktadır ki, bu durum ekolojiye uygun değildir.

Yalnızca bitkilerden değil aynı zamanda bazı böceklerden de doğal boyar madde elde edilebilir; ancak yine burada gerekli boyar madde için çok fazla böceğe ihtiyaç vardır. Bu durum da çevre dostu bir işlem değildir.

Bitki boyar maddeleri ile boyamada, fiksaj için ağır metal içeren tuzlara gereksinim duyulmaktadır. Ancak, çevre ve insan için ağır metallerin kullanılmaması gerekmektedir. Bunların yerine çevreye daha az yük veren demir sülfat ve şap kullanmak gerekmektedir. Hemen hemen bütün doğal boyar maddelerle boyamada boyar maddenin life fikse olabilmesi için mordan kullanılması zorunludur. Mordan maddeleri, lif ile boyar madde arasında bağlayıcı köprü görevi üstlenir. Böylece suda çözünürlüğü olan boyar madde, boya molekülleri ile mordan ve lif arasında kurulan bağlar sayesinde suda çözülmez bir halde, liflerin üzerine sabitlenmiş olur.

Sentetik boyar maddeler de doğal boyar maddelere göre toksikolojik olarak incelenmektedir. Kimyasal maddelerin kalıtsal olarak değişen özelliklerini “Ames Testi” vermektedir. Bakteri soyunda gen değişikliğine dayanan bu test bu gün yeni bir boyar maddenin geliştirilmesinde hazırlık döneminde rutin olarak yapılmaktadır.

Sentetik azo boyar maddeleri redüktif koşullar altında aromatik aminlere ayrışmaktadır. Bunlardan bazıları kuvvetli toksik özellik göstermektedir.

Sentetik boyar madde üretim koşullarına bağlı olarak toksik ağır metallerin yanında kalıntılar içermektedir. Düşük metal içeriği, metalin ek bir yöntemle uzaklaştırılması zorunlu olduğu için kalite belirtisidir. Haslıklardan dolayı birkaç kullanım için metal kompleks boyar madde kullanma zorunluluğu vardır. Metal, kimyasal olarak boyar madde molekülüne bağlıdır ve boyar madde parçalanmadan ayrılamamaktır.

Doğal boyar maddeler, genellikle metal içermemektedir; ancak genellikle mordan boyar maddeleri olarak kullanılmaktadırlar. Bu boyamada, ağır metal tuzlarının büyük miktarda kullanılmakta, boyama sonrası metal iyonlarının uzaklaştırılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Yani fazladan bir çevre yükü getirmektedir.

Boyalı tekstil malzemelerinde iyi veya çok iyi yaş haslıklar istenmektedir. Haslıklar; su, ter, tükürük, sürtme haslıkları gibi tekstil mamülünün belli şartlar altında ne kadar boyar madde vereceğini görmek için yapılan testlerdir. Yaş haslıklar ne kadar yüksekse bu boyar madde molekülünün, tekstil mamülünün lifine o kadar iyi bağlandığını gösterir. Tekstil malzemesine sıkı bağlarla bağlanmış bir madde, insana deri yolu ile geçmemektedir. Bu nedenle de boyalı tekstil malzemelerinde iyi veya çok iyi yaş haslıklar istenmektedir. Bunun da yanı sıra yüksek haslık aynı zamanda mamülün renk bakımından uzun süre rengini muhafaza edeceğini ve kullanım süresinin uzun olacağını ifade eder.

Çevre açısından kullanılan boyar maddenin rengi de önemlidir. Bir mamülü koyu renklere boyamak demek daha fazla boyar madde kullanmak, daha fazla kimyasal madde ve su kullanmak demektir [37].

Doğal boyar maddeler ile sentetik boyar maddeleri karşılaştırsak:

Doğal boyar maddeleri elde etmek için çok fazla miktarda bitki ve hayvan yetiştirilmesine ve endüstriyel olarak ürün toplama ve ekstraksiyon teknolojisine gereksinim vardır. Yüksek boyar madde verimini yakalayabilmek için boyama bitkisinin yetiştirilmesinin iyileştirilmesi düşünülmelidir.

Endüstriyel arıtma yapılmıyorsa, sentetik boyar maddelerle karşılaştırıldığında atık su yükünü çok fazla arttıran döküntü yığınları ortaya çıkmaktadır. Buna ilave olarak doğal boyar maddelerin fiksajında ekolojik düşünen terbiyeciyi ürküten mordan kullanılmaktadır.

Doğal boyar maddeler zor standardize edilmektedir. Az sayıda renk tonları kullanılabilir. Sentetik lifler için bu zamana kadar hiçbir doğal boyar madde bilinmediğinden yalnızca yün ve pamuk için kullanılabilir.

Doğal boyar maddeler sentetik boyar maddelerden 5-10 kat daha pahalıdır.

Şu anda kullanılan doğal boyar maddelerin tekstil maddelerini boyama talebini karşılamasının mümkün olmadığı da gözönüne alınarak, çevreye ve insan sağlığına zararlı olmayan boyar maddelerin üretiminin ve kullanımının her geçen gün artması beklenmektedir [37].

#### 1.4.3.2. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkisi

Ağır metal iyonlarının bazıları çeşitli boyar maddeler yoluyla tekstil mamülüne geçebilir. Nikel, kobalt, bakır ve krom iyonları ter yoluyla deriden insan vücuduna geçebilmektedir [38].

##### 1.4.3.2.1 Krom etkisi

Krom, yünlü mamüllerin boyanmasında mordan olarak kullanılan bir ağır metaldir. Kromun vücuda etkisinde en çok deri belirtileri önemlidir. Krom ülseri, krom iyonlarının direkt etkisi ile oluşmaktadır ve deride deliklerin oluşmasına neden olur.

#### 1.4.3.2.2. Civa etkisi

Kürklerin kırmızı renge boyanmasında civa tuzları kullanılmaktadır. Civanın tipik kontakt dermatik oluşturuıcı özelliği, deri proteinleri ile reaksiyona girmesinden ileri gelmektedir. Akut ve kronik zehirlenmeler sonucu bulantı, ruhi bozukluklar, titreme ve konuşma bozuklukları görülebilmektedir.

#### 1.4.3.2.3. Kobalt etkisi

Kobalt B12 vitamini merkez atomu olarak yaşamsal öneme sahiptir ve nikel ve öncelikle demir gibi kan dolaşımına katılmaktadır. Eksikliği durumunda lethargie, ağırlık kaybı ve anemi görülmektedir.

#### 1.4.3.2.4. Nikel etkisi

Nikel yüksek derecede alerjik maddedir. Terleme sonucu derinin her cm<sup>2</sup>'sinde bulunabilecek 10-40 ppm nikel, alerjik reaksiyonlara neden olabilmektedir.

#### 1.4.3.2.5. Bakır etkisi

Bakır, enzim ve proteinlerin ana kısmıdır, hemoglobin ve pigmentlerde, karbonhidrat değişiminde ve kollagen, elastin ve keratinin çapraz bağlanması için gereklidir. İçme suyundaki yüksek bakır miktarı nedeniyle süt bebeklerinde akciğer hastalıkları görülmektedir [38].

### 1.4.4. AB'nin ve Türkiye'nin Ekolojik Tekstil Konusunda Mevzuatı

#### 1.4.4.1. AB mevzuatı

AB, tekstil ürünlerinde ekoloji konusunu ilk kez 1976 yılında yayınlanan 76/69/EEC Konsey Direktifi'nde ele almıştır. Söz konusu direktif ile tekstil ürünlerinde kullanılan bazı ürünlerin zararlı olabileceği belirtilmiştir [39].

19 Temmuz 2002 tarihli, söz konusu direktifin 19.kez değiştirilmiş şekli olan 2002/61/EC Direktifi ile kanserojen olduğu belirlenmiş 22 adet aromatik arilamine parçalanmış azo boyar maddelerin tekstil ve deri ürünlerinde kullanımı ve söz konusu boyar maddelerle boyanmış tekstil

ve deri ürünlerinin pazarda yer alması yasaklanmıştır. Söz konusu yasaklanmış arilaminlerin konsantrasyonda bulunabileceği maksimum miktar 30 ppm'dir.

6 Ocak 2003 tarihli 2003/3/EC Direktifi ile 611-070-00-2 indeks nolu blue colourant-mavi boyar maddenin tekstil ve deri ürünlerini boyamada kullanılması ve pazarda yer alması yasaklanmıştır. 30 Haziran 2004 tarihinden itibaren söz konusu yasaklamanın uygulamaya konacağı belirtilmiştir.

Avrupa Komisyonu 2003/03/EC Direktifi ile 30 Haziran 2004 tarihinden itibaren tekstil ürünlerini boyamada kullanılan krom bazlı azo boyar maddelerin kullanımını ve pazarlamasını yasaklamıştır.

29 Nisan 2004 tarihli Komisyon Tavsiyesi'nde ise asetonitril, akrilamid, akrilonitril, akrilik asit, bütadien, hidrojen florür, hidrojen peroksit, metakrilik asit, metil metakrilat, toluen, triklorobenzen maddelerinin çeşitli üye ülkelerde incelendiği bildirilmiştir.

Metakrilik asitin çevresel olarak, su ekosistemi için gene belirli bir limit değere ihtiyaç olduğu belirtilmektedir. Toluene maddesi için su ve kara ekosistemi açısından limit değerlerin olması gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca 2000/60/EC (Su Çevre Direktifi) Direktifi'nin X.Ek'inde yer alan öncelikler listesinin tolueni içine alacak şekilde genişletilmesinin göz önüne alınması gerektiği bildirilmektedir. 1,2,4-Triklorobenzen için su ve kara ekosistemler için limit değerler olması gerektiği belirtilmiştir [39].

#### 1.4.4.2. Türkiye'deki mevzuat

İnsan sağlığına zararlı etkilerinin olması sebebiyle, Sağlık Bakanlığı'nın 29.12.1994 tarihli ve 15488 sayılı genelgesi ile bazı arilaminlerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılması ve bazı boyar maddelerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılması 1.3.1995 tarihinden itibaren yasaklanmıştır. Söz konusu olan boyar maddelerin ithali de 1996/16 sayılı ve 31.12.1995 tarihli İthalat Tebliği ile yasaklanmıştır [39].

## 1.5. ÇALIŞMANIN AMACI

Boyar maddelerin yaygın olarak tekstil sanayisinde kullanıldığı bilinmektedir. Tekstil ürünlerinin boyama ünitelerinden sonra, boyama banyolarından çıkan sular, tekstil fabrikası çıkış sularına verilmektedir. Renkli çıkış suyunun, boyama, baskı ve yıkama işlemlerinden kaynaklandığı, renk derecesinin ise, boyar madde derişimine ve kullanılan boyar maddenin yapısına bağlı olduğu belirtilmiştir [40]. Suda çözünmeyen boyar maddelerin (dispers ve vat boyar maddeler) çoğu elyafa tutunduğundan çıkış suyunda bu söz konusu boyar maddelerin derişimleri düşüktür ve flokulasyon gibi fiziksel işlemlerle atık sudan giderilebilmektedir. Suda çözünmeyen boyar maddeler içeren çıkış suyunun arıtımında biyokimyasal arıtım sistemleri kullanıldığı zaman, boyar maddenin çoğu biyokütleyle adsorplanmak suretiyle giderilebildiği ancak reaktif boyar maddeler gibi suda çözünebilen boyar maddelerin renklerinin, yaygın olarak kullanılan aerobik biyolojik arıtım prosesleri ile etkin olarak giderilmediği rapor edilmiştir [41]. Anaerobik arıtım, geleneksel olarak sadece kanalizasyon arıtımında atığın katı fraksiyonunun arıtılmasında kullanılmasına rağmen son zamanlarda yapılan çalışmalar bu prosesin sıvı endüstriyel atık su arıtımında kullanılması yönünde yoğunlaşmıştır [6, 7]. Üretilen tekstil boyalarının %50'sinden fazlası azo boyar maddelerdir. Azo boyar maddelerinden potansiyel olarak reaktif boyar maddeler üretilmekte ve kullanılmaktadır. Dolayısıyla, tekstil fabrikası çıkış sularındaki reaktif boyar maddelerin giderilmesi için anaerobik arıtım sisteminin etkin olduğu ve kullanılabilceği belirtilmektedir [42].

Azo boyar maddeleri yapısal çeşitlilik gösteren sentetik organik renklendiriciler olarak tanımlanmaktadır. Değişik amaçlar için tekstilde, kağıt yapımında ve gıda endüstrisinde kullanılan en az 3000 çeşit azo boyası bulunmakta ve daha az miktarı ise araştırma laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Tekstil fabrikası çıkış sularının rengi atık su içindeki suda çözünebilir azo boyalarının varlığına bağlanabilmektedir. Kullanılan bu boyar maddelerin büyük bir kısmı sudaki çözeltileri ya da tanecikler halinde alıcı ortamlara verilmekte ve çevreye yayılmaktadır. Çevreye yayılan boyar madde ve pigmentlerin, biyolojik olarak CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşümün ihmal edilebilir düzeyde olduğu birçok çalışmada rapor edilmiştir. Azo boyar maddeleri aerobik koşullar altında parçalanamadıklarından çevre kirleticisi olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik koşullar altında ise azo boyar maddeleri, renksiz aromatik amin

formuna indirgenmektedirler. Bu indirgenme ürünleri insanlar ve hayvanlar üzerinde toksik, mutajenik ya da karsinojenik etki gösterebilmektedir [43].

Yaygın olarak kullanılan atık su arıtım sistemlerindeki aerobik biyolojik proseslerin çıkış sularındaki renk şiddetini yeterli düzeyde azaltmadığı ve bunun da alıcı su ortamlarında renk kirliliği ile sonuçlandığı kabul edilmektedir. Rengin atık sularda öncelikle fark edilen kirletici olduğu ve alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce giderilmesi gerektiği rapor edilmiştir. Boyar maddelerin, sudaki çok düşük derişimlerinde bile gözle görülebilir olduğu, alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozdukları, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüklerini etkiledikleri rapor edilmiştir [40].

Çevreye verilen ve çevre kirleticileri olan boyar maddelerin doğadan etkin bir şekilde giderimlerinin sağlanabilmesi için boyar madde moleküllerinin yapılarına bağlı olarak uygun mikroorganizma ve uygun ortam koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Uygun maliyet açısından, laboratuvar koşullarında, temel bilim düzeyinde araştırmaların yapılması ve uygun koşulların uygulamaya geçirilmesi gerekmektedir [44].

Çalışmada tekstil sanayiinde kullanılan Procion Blau boyar maddesinin *Aspergillus oryzae* kültürü ile aerobik koşullar altındaki renk giderimi araştırılmıştır.

## 1.6. ÇALIŞMANIN KAPSAMI

Tekstil endüstrisinde tekstil ürünlerinin üretilmesi sırasında fazla miktarda su ve kimyasal madde kullanılmaktadır. Kullanılan bu kimyasalların başında çevresel açıdan problem oluşturan boyar maddeler gelmektedir. Tekstil ve boya endüstrisi başta olmak üzere gıda, deri, kağıt gibi endüstrilerin atık suları biyolojik olarak parçalanması zor ya da imkansız olan boyar maddeler içermektedir. Alıcı ortama verilen renkli atık sular, ortamın renklenmesine, suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına, sucul ekosistemde fotosentez hızının azalmasına neden olmaktadır. Bu endüstri atık suları çevresel açıdan oldukça önemli sorunlara yol açarlar [24, 40]. Bu tür atık suların alıcı ortama doğrudan deşarjı anaerobik koşullarda toksik-karsinojenik aromatiklerin oluşmasına neden olabilir. Bundan dolayı çevreyi bu kirleticilerden koruyabilmek amacıyla yeni arıtma sistemleri geliştirilmelidir [43].



Boyar maddelerin, tekstil endüstrisinde kullanıldığı kumaşın istenen kalitesini sağlaması açısından suya, sabuna, tere, ışığa ve bakterilere karşı dayanıklı olması istenir. Bu yüzden boyalar genellikle azo (-N=N-), nitro (-NO<sub>2</sub>), sülfö (-SO<sub>3</sub>H) gibi mikrobiyal parçalanmaya dirençli özellik gösteren grupları içeren organik moleküller şeklinde üretilirler. Ticari olarak yıllık üretimi yaklaşık 7\*10<sup>5</sup> ton olan 10000'den fazla boyar madde mevcuttur [24].

Azo boyaları fenole veya bir amine bağlanmış çift azotlu hale gelmiş bir aminden oluşur ve bir veya daha fazla azo bağı (N=N) içerir. Azo boyaları kullanılan boyar maddeler içerisinde çok değişik renkler veren geniş bir boya sınıfıdır. En az 3000 değişik azo boyası başta tekstil olmak üzere kağıt, gıda, kozmetik, ilaç, deri sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır [45]. Azo boyalarının dünyadaki pazar payı % 60-70 civarındadır [46].

Ülkemizde “ Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ”nde deşarj standartlarında renk ile ilgili parametre olmadığından dolayı bu atıkların arıtımında daha çok KOİ, BOİ ve AKM giderimi amaçlanmaktadır. Buna karşın ABD ve Avrupa Birliği ülkelerinde renkle ilgili bazı deşarj sınırlamaları mevcuttur [47]. Tekstil atık sularının arıtımı için klasik metotlar renk giderimi ve organik maddenin azaltılması prensibini içermektedir [45].

Karmaşık organik yapıya sahip olan boyar maddelerin, biyolojik parçalanmaya dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz olarak bilinmekteydi. Ancak son yıllarda boyar maddeleri parçalayan anaerobik bakteri türleri ile beyaz çürükçül küf mantarlarının izole edilmesi ile biyolojik yöntemlerin renk gideriminde tekrar önem kazanması sağlanmıştır [6, 7]. Mikroorganizmaların yıllardır organik madde ve toksik kimyasalları gidermede kullanıldığı bilinmektedir. Biyolojik yöntemler endüstriyel ve evsel atıksuların arıtımı için çoğunlukla uygulanan metotlardır. Diğer bir deyişle mikroorganizmalar atıksu arıtımında önemli bir rol üstlenir [42]. Biyolojik yöntemler içerisinde mantarların bir grubu olan beyaz çürükçül küf mantarlarına olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Beyaz çürükçül küf mantarları çok renkli bileşik ve bileşik karışımlarında renk giderimini sağlamaktadır. Çevrede uzun yıllar kalıcı olan organo-kirleticiler bu küf mantarları tarafından giderilebilmektedir [4].

Aerobik sistemlerde renk giderimi mekanizması, oksidasyonun yerine boyar maddenin bakteri üzerine adsorpsiyonuna dayandığından dolayı etkili bir yöntem değildir [48]. Beyaz çürükçül küf mantarlarıyla yüksek renk giderim verimleri elde edilmesine rağmen özel nütrient

gereksinimleri (Veratril alkol, Tween 80, Thiamin gibi kimyasal maddeler); çevre şartlarına karşı hassas olmaları ve düşük pH değerlerinde (pH=4.5) renk giderimi yapmalarından dolayı gerçek arıtma tesislerinde uygulanabilirliği zordur. Bazı anaerobik mikroorganizmalar da boyar maddeleri parçalayabilirler [2, 7]. Boyar maddelerin anaerobik bakterilerle parçalanması sonucu çıkış suyunda toksik bileşiklerin oluşması söz konusu olmasına rağmen anaerobik arıtmayı takip eden bir aerobik ünite ile toksik bileşiklerin giderimi mümkündür [48].

Aerobik sistemlerle karşılaştırıldığında anaerobik sistemler oksijene gereksinim duymamaları, metan gazı açığa çıkarmaları ve düşük miktarlarda çamur oluşturmaları gibi avantajlara sahiptirler. Bunun yanında boyar maddelerin bakteriyel olarak biyolojik parçalanması beyaz çürükçül küf mantarına nazaran çok daha hızlıdır [49].

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. AZO BOYALARIN BİYOLOJİK PARÇALANMASI

Sentetik boyalar kromoforik grubun kimyasal yapısına göre; azo boyaları, antrakinon boyalar ve triarilmetan boyalar gibi gruplara ayrılırlar. Azo boyalar organik renklendiriciler olup yapıları büyük çeşitlilik gösterir. Bunlar, üretilen bütün tekstil boya maddelerinin %60-70'ini oluşturur. Azo boyalar, yapılarındaki azot-azot çift bağıyla karakterizedirler [50].

Azo boyaların parçalanması iki aşamada gerçekleşir. İlkinde azo bağının açılması, ikincisinde ise ara ürünlerin mineralizasyonu olur. Azo boyaların biyolojik parçalanması genellikle anaerobik bakterilerle gerçekleştirilir. Azo boyalar anaerobik koşullarda, gerçekleşen mikrobiyal solunumda son elektron alıcısı olarak görev yapıp indirgenmekte ve renksizleştirilmektedir. Azo bağının elektron alıp indirgenme reaksiyonu azoredüktazlar olarak adlandırılan enzim sınıfı tarafından katalizlenmektedir. Mikrobiyal solunum sırasında bir elektron akışı oluşur. Mikroorganizma kosubstrat olarak kullanılan maddeyi karbon ve enerji kaynağı olarak kullanır. Kosubstratın oksitlenmesiyle açığa çıkan elektronlar elektronegativitesi yüksek olan koenzimler tarafından yakalanır ve sonuçta indirgeyici eşdeğerler olarak tanımlanan  $FADH_2$  ve  $NADH$  gibi indirgenmiş koenzimler oluşur. Bunu takiben bu koenzimler tarafından yakalanan elektronlar sistemdeki son elektron alıcısı olan boya tarafından yakalanır ve koenzimler oksitlenirken boya molekülü indirgenip renksizleşir. Azo boyalar, mikrobiyal elektron taşınım zincirindeki indirgenmiş flavin nükleotidleri ( $FMN^+$  ve  $FAD^+$ ) ve nikotinamid nükleotidleri ( $NAD^+$  ve  $NADP^+$ ) okside edici ajan olarak görev yapmakta ve indirgenmiş flavin ve adenin nükleotidlerinin yeniden oksitlenmesiyle indirgenmekte ve renksizleşmektedir [43].

Anaerobik koşullarda azo boyalar, azo bağının dört elektron ile indirgenip kopmasıyla parçalanır ve sonuçta aromatik aminler meydana gelir. Azo boyaların anaerobik parçalanma ürünü olan aromatik aminlerin anaerobik koşullarda daha fazla parçalanmadığı düşünülmektedir. Bu gözlem, birçok aromatik aminin aerobik koşullarda tamamen parçalanabileceği gerçeği ile birleştirildiğinde, anaerobik-aerobik sistemlerin kurulmasıyla azo boyaların biyolojik olarak tamamen parçalandığı ve son ürünlerin metan ve amonyak olduğu saptanmıştır. Bir süre sonra ortama kosubstrat ilavesi durdurulup boya ilavesine devam edildiğinde bu koşullarda boyanın parçalandığı görülmüştür [51].

Günümüzde tekstil boya sanayisinde, fotoğrafçılıkta ve çeşitli laboratuvarlarda kullanılan boyar maddeler atıksu arıtım sistemlerinde bazı problemlere neden olmaktadır. Aromatik yapılarından dolayı yıkımları güç olduğu gibi bu nedenle de çoğu zaman toksiktirler. Bu boyaların anaerobik parçalanması sonucunda toksik ve karsinojenik özellikte olan aromatik aminler oluşur [50].

Reaktif boyalar gibi suda çözünebilen boyaların geleneksel biyolojik arıtım prosesleriyle etkin renk giderimi mümkün değildir. Reaktif boyalar, elyaf ve boya molekülü arasında kovalent bağ oluşturabilen renkli moleküllerdir. Üretilen tekstil boyalarının % 50'sinden fazlası azo boyalardır. Azo boyalardan da en fazla reaktif olanlar üretilmektedir. Sanayide kullanılan boyanın %50'sinden fazlası yapısı değişmeden kalmakta veya kısmen modifiye olmaktadır [50]. Azo boyalar kirletici olarak tanımlanmaktadır, çünkü aerobik koşullar altında parçalanamamaktadırlar [55, 56]. Anaerobik koşullarda ise azo boyalar renksiz aromatik amin formuna indirgenmektedirler. Bu indirgenme ürünleri insanlar ve hayvanlar üzerinde toksik, mutajenik veya karsinojenik etki gösterebilmektedir [50, 52, 53].

Azo boyalarının biyolojik yıkımı hem aerobik hem de anaerobik sistemlerde meydana gelebilmektedir. Anaerobik renk giderimi çok daha basit şekilde olmaktadır. Anaerobik yıkım birçok mikroorganizmanın spesifik olmayan enzimleri ile gerçekleşebilmektedir. Anaerobik koşullarda gerçekleşen parçalanmanın ilk aşamasında azo grubu indirgenerek yapıdan ayrılmaktadır. Aerobik koşullarda ise hidroksilasyon ve halka açılması ile basit aromatik bileşiklerin parçalanabildiği saptanmıştır. Bu nedenle boya atığı arıtımında ilk aşamanın anaerobik koşullarda gerçekleşmesi bir avantaj sağlamakta, fakat son aşama olarak düşünülmemektedir. Olası toksik ve karsinojenik aromatik aminlerin ileri parçalanması için ikinci aşama aerobik koşullar altında gerçekleştirilmelidir [54, 55].

## 2.2. ASPERGİLLUS CİNSİ MANTARLAR

### 2.2.1. Tür Tanımı

*Aspergillus* türlerinin sınıflandırılması kültür ve morfoloji özelliklerindeki farklılıklara dayanır; kimya ve biyokimya yöntemlerinin tanım değeri düşüktür. *Aspergillus* hücre duvarlarında N-asetilglukozamin, glukoz, mannoz ve galaktoz bulunduğu belirlenmiştir.

Moleküler biyoloji ve genetik yaklaşımlar daha güvenilir bulunmaktaysa da henüz bilgi birikimi yeterli değildir [56, 57].

Tür tanımı için üreme yapıları, cleistothecia (eşeyli sporların üretildiği tam kapalı askokarplar) bulunup bulunmadığı, askosporların ve konidilerin biçimi, boyut ve renkleri gibi özellikler kullanılır. *Aspergillus glaucus* ve *Aspergillus restrictus* grupları gibi ozmofilik türler tanıma uygun gelişme ve konidyumlanma için yüksek glukoz veya sukroz yoğunluğuna gerek duyarlar. Çeşitli sistematikçiler ve araştırmacıların küf çalışmalarında bazı görüş ayrılıkları vardır. Samson bir kısım küfler için besiyerlerine pepton eklenmesini, bu maddenin koloni formlarında doğal özelliklerinden sapmalara sebep olduğunu öne sürmüştür [58]. Diğer yandan küflerde çıplak gözle ve/veya mikroskoptaki görünümleri birbirine yakın benzerlikler gösteren durumlarla oldukça sık karşılaşılır. Mantarlarda tanım ve tiplendirmenin deneyim ve birikim gerektirdiği kabul edilmektedir [59].

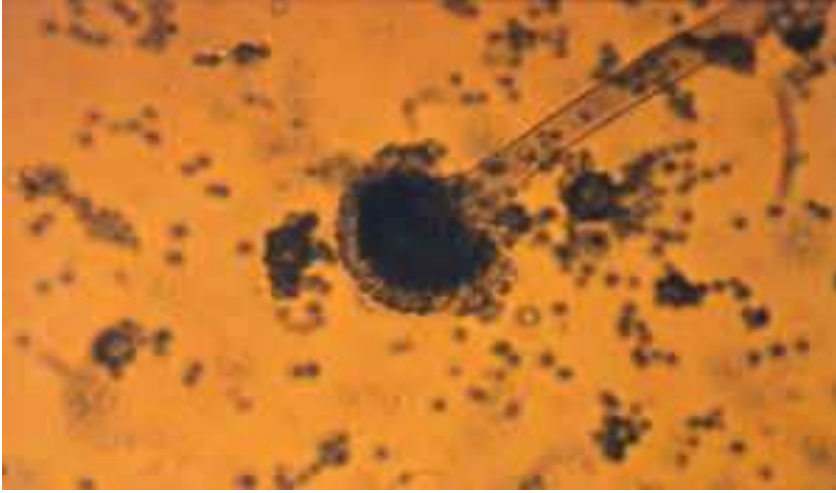
Genelde bu cinsin üyeleri hızlı gelişirlerse de gelişme hızları değişiktir ve türlerin ayırt edilmesinde önem taşır. Tanım için tarif edilmiş besiyerlerinde, sıcaklık ve ışık bakımından standart koşullar altında belirli bir gündeki koloni çapı ve kadifemsi, pamuksu, yünsü, tanecikli, kubbemsi, yassı gibi koloninin makroskobik görünümü tanım için kullanılır. Koloni rengi tanım için kabul edilmiş standart renk skalası ile karşılaştırılarak belirlenir [57, 58].

### 2.2.2. Morfoloji

Koloniler ekseri hızlı gelişirler; renkleri türlere ve gelişme koşullarına bağlı olarak beyaz, sarı, sarımsı kahverengi, siyaha yakın kahverengi, kırmızı veya yeşil tonlarında harelidir; sık konidyoforların oluşturduğu bir keçe görünümündedir. Koloni rengi daima, vejetatif hiflerin, konidyumlu başların ve varsa eşeyli yapıların rengine bağlıdır. Besiyerine dağılan pigment üretebilirler ve bu pigmentin rengi koloninin hava miselli kısmının renginden farklı olabilir [57, 58].

Hifler bölmelidir, ince veya kalın olabilir; hif hücreleri ekseri çok çekirdeklidir. Miselyum birçok enzimler ve bazı mikotoksinler üretme yeteneğine sahiptir. Vejetatif hifin “ayak hücresi” denen özelleşmiş bir hücresinden dik olarak çıkan konidyofor denen konidyum taşıyıcı hiflerin ucu şişkinleşmiştir, yukarı doğru oluşturdukları yuvarlak veya oval biçimindeki

baş kısmına “vezikül” adı verilir. Vezikül üzerindeki üreme alanı türlere göre farklıdır ve bu özellik tür tanımında kullanılır. Konidyum yapıcı hücreler olan “fiyalidler” ya doğrudan vezikülün üzerinde (uniseriate) veya metulaların üzerinde (biseriate) doğarlar ve altındaki sap (stibe) denilen hücre ile birlikte konidyumlu baş denen tipik görünümü oluştururlar [60]. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1. *Aspergillus oryzae*'nin morfolojik yapısı [60].

### 2.3. AZO BOYAR MADDELERİNİN AEROBİK ORTAMDA BİYOLOJİK PARÇALANMA MEKANİZMASI

Kulla (1981), aerobik ve toprakta yaşayan *Flavobacterium* türünün 4,4-dikarboksiazobenzen (DCAB)'in aerobik şartlarda aminobenzoik asid'e indirgediğini saptamıştır [3]. Bakterinin aynı zamanda DCAB'yi karbon, azot ve enerji kaynağı olarak kullandığı rapor edilmiştir [61].

Cripps ve ark. (1990), beyaz bir çürükçül fungus olan *Phanerochaete chrysosporium*'un Orange 2, Tropaeolin O ve Congo Red azo boyar maddelerini aerobik ortamda parçaladığını saptamışlardır. Boyar maddenin çoğunun, fungus miseli tarafından adsorplandığı ve az miktarının da parçalanmaya uğradığı rapor edilmiştir. Fungusun bulunduğu ortamda lignin ve azo boyar maddesi kullanılarak azo boyar maddesini biyolojik parçalanmasında lignin peroksidaz enziminin rol oynayıp oynamadığı araştırılmıştır. Lignin peroksidaz enzimi saflaştırılıp, boyar

maddenin bulunduğu ortama katıldığında Orange 2 ve Tropaeolin O'nun parçalandığı, Congo Red'in parçalanmadığı gözlenmiştir. Lignin peroksidaz enziminin Congo Red'in parçalanmasının başlangıç basamağında rol oynamadığı sonucuna varılmıştır. Araştırmacılar, azo boyar maddesinin enzimatik parçalanmasında veya parçalanmanın başlangıç basamağında lignin peroksidaz enziminden başka enzim veya enzim sistemlerinin rol oynayabileceği sonucuna varmışlardır [55].

Spadaro ve ark. (1992) tarafından, azotun sınırlı olduğu ikincil metabolizma koşullarında *Phanerochaete chrysosporium* beyaz çürükçül fungusunun çeşitli boyar maddeleri mineralize ettiği rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada laboratuvar koşullarında sentezlenen <sup>14</sup>C atomu ile işaretlenmiş azo boyar maddelerinin kullanıldığı ve biyolojik parçalanma sonucunda meydana gelen ürünlerin HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) cihazı kullanılarak analiz edildiği belirtilmiştir. Boyar maddelerin çoğunun azotun sınırlı olduğu lignolitik koşullar altında parçalanabildiği, bazı boyar maddelerin ise azotun yeterli olduğu koşullarda parçalanabildiği ancak parçalanma hızının oldukça düşük olduğu saptanmıştır [62].

Fungusların yanı sıra nematod ve sestodların da azo boyar maddelerinin indirgenmesini sağladığı rapor edilmiştir. Azobenzen, dimetilaminoazobenzen ve 1,2-dimetil-4-(4-karboksifenilazo)-5- hidroksibenzen'in *Ascaris lumbricoides suum* adlı nematodun bulunduğu ortamda indirgendikleri saptanmıştır. Dişi nematodların boyar maddelerin indirgenmesinde erkeklere göre daha aktif olduğu; genç ve küçük nematodların, olgunlara göre birim doku başına düşen azo boyar maddesinin indirgeme aktivitesinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir [63].

*Monieziya eixpansa* adlı sestodun da azobenzeni dimetilaminoazobenzen ve 1,2-dimetil-4-(4-karboksifenilazo)-5- hidroksibenzen'in, *Ascaris lumbricoides*'in bulunduğu ortamda parçalanma hızından daha düşük bir hızla parçalanmasına yol açtığı boyar maddenin indirgenme aktivitesinin genç sestodların bulunduğu ortamda daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu iki canlının azo redüktazlarının memeli ve bakteri sistemlerinin azoredüktazlarından oldukça farklı olduğu rapor edilmiştir [63].

*Streptomyces* türleri ile *Phanerochaete chrysosporium* fungusunun boyar maddelerin parçalanmaları üzerindeki etkilerini karşılaştırmak amacı ile yapılan bir çalışmada fungusun büyüme hızının bakterinin büyüme hızına göre yavaş olduğundan, renk gideriminden önce, 80-90

saatlik bir lag safhası geçirdiği ve miselin sonuçta renksizleştiği, boyar madde adsorpsiyonunun olmadığı sonucuna varılmıştır [64].

Kudlich ve ark. (1997), naftalensülfonatin oksitlenmesini sağlayan *Sphigomonas* sp. BN6 soyunu kalsiyum aljinat içinde tutuklamışlar ve bu hücreleri sülfonatlı bir azo boyası olan Mordan Yellow 3 (MY3) ve glukoz içeren ortamda aerobik koşullarda inkübe etmişlerdir [65]. Daha önce yapılan çalışmalarda bu bakteri soyunun serbest hücrelerinin anaerobik koşullarda MY3 azo boyar maddesinin yapısındaki azo bağının indirgenerek kopmasına ve 6-aminonaftalen-2-sülfonat (6A2NS) ve 5-aminosalisilat (5ASA) oluşumuna yol açtığı saptanmıştı. MY3'ün tutuklanmış hücrelerle aerobik koşullarda parçalanması sonucunda, daha fazla 5ASA oluşumu gözlenirken, 6A2NS'ye hiç rastlanmamıştır. Bunun sebebinin bu bakteri soyunun 6A2NS'yi aerobik olarak 5ASA'ya oksitlemesi olduğu şeklinde yorumlanmıştır [66].

#### 2.4. AZO BOYAR MADDELERİNİN GİDERİLMESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Pagga ve Brown (1986), 87 boyayı kısa süreli aerobik biyolojik parçalanma testlerinde denemişler ve adsorpsiyonla boyaların eliminasyonuna bağlanabilecek esaslı bir renk giderimi gözlemişlerdir [67].

Razo-Flores ve ark. (1997), azo boya maddelerin bazı aromatik amin yapı taşlarının metanojenik bakterilerle en son ürünlere (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) kadar parçalanabilirliğini araştırmışlar ve sonunda parçalanabildiğini saptamışlardır. Yaptıkları araştırmada iki farklı boyar madde kullanmışlardır. Mordant Orange 1 boyar maddesi kullanıldığında azo bağının kopması sonucu 5-aminosalisilikasit (5-ASA) ve 1-4 fenilendiaminin olduğu saptanmıştır. Uzun adaptasyon periodlarından sonra, 5-ASA'nın çok düşük iz derişimlere düşmesi boyar maddenin daha ileri parçalanmaya uğrayarak en son ürünlere dönüştüğünü göstermektedir [68].

Gaxesh ve ark. (1994), dip çamurunun aerobik ve anaerobik koşullar altında parçalanması üzerinde çalışmışlardır. Anaerobik koşullardaki boyar maddenin renginin ve organik maddenin gideriminin incelemesi yapılmıştır. Anaerobik koşullar altında rengin giderildiği ancak TOC ve KOİ derişimlerinde azalma olmadığı görülmüştür [55].



Oxspring ve ark. (1996), çalışmalarında çoğunluğunu *Alcaligenes faecalis* ve *Commamonas acidovarans*'ın oluşturduğu mikrobiyal karışımı (PDW) kullanarak, yukarı akışlı (UASB) anaerobik bir biyofiltre geliştirmişlerdir. Mikrobiyal karışımı kum tabakasına tutuklanmış ve ticari önemi olan Remazol Black B boyar maddesinin anaerobik ortamda biyolojik parçalanmasını araştırmışlardır. Araştırma pH 7'de 12-20°C arasında değişen oda sıcaklığında sürdürülmüştür. Başlangıç derişimi 0,5 g/L olan boyanın 48 saat sonra % 95'nin giderildiği saptanmıştır [49].

Nigam ve ark. (1996), *Alcaligenes faecalis* ve *Commamonas acidovarans*'ın oluşturduğu mikrobiyal karışımın (PDW) kullanımını ve anaerobik koşullarda tekstil boyar maddelerinin renklerinin giderim hızlarını araştırmışlar ve renk gideriminin çok hızlı olduğunu saptamışlardır. Ayrıca renk giderim hızının ortama ilave edilen karbon ve enerji kaynağına bağlı olduğunu, laktoz ve nişasta gibi ucuz ve kolay elde edilebilen karbon kaynakları kullanıldığı zaman bir tekstil fabrikasından alınan çıkış suyunun renginin üç gün sonra % 76'sının giderildiği belirtilmiştir [7].

Carliell ve ark. (1996), renkli çıkış suyunun boyama, baskı ve yıkama işlemlerinden kaynaklandığı, renk derecesinin ise boyar madde derişimine ve kullanılan boyar maddenin yapısına bağlı olduğu belirtilmiştir. Bu araştırmacılar reaktif azo boyalarının renk giderimi için anaerobik sistemi üzerinde çalışmışlar, laboratuvar ölçeğindeki başarılı çalışmalarını daha ayrıntılı denemelere taşımışlardır. Ayrıca bu araştırmacılar tekstil fabrikası çıkış sularındaki reaktif boyar maddelerin giderilebilmesi için anaerobik arıtım sisteminin etkin olduğunu ve kullanılabileceğini belirtmektedirler [69].

Günümüzde farklı gruplarda bulunan birçok mikroorganizmanın farklı mekanizmalarla boyar madde giderimine yol açtığı bilinmektedir. Boyar maddelerinin renklerinin gideriminde rol alan bazı bakteriler ve boyar maddelerin renklerinin gideriminde yürüyen olayların açıklanmasına çalışılmaktadır. Banat ve ark. boyaların farklı yapısal karakter taşıdıklarını, asidik, reaktif, bazik, disperse, azo, diazo, antrakinon orjinli ve metal-kompleks boyalar gibi gruplara ayrıldıklarını belirtirler. Ortak olan yönleri görülebilir bölgede ışığı absorbe etme yetenekleridir. Ayrıca rengin atıksuda ilk kirletici olarak kabul edilmesi gerektiğini, su yollarına veya toprağa verilmeden rengin giderilmesinin esas olduğunu ileri sürmüşlerdir [6].

Chung ve ark. (1993), *Bacillus cereus* hücrelerinin bulunduğu ortamda toluen kullanıldığında boyar maddenin hücre zarından geçişini engelleyen etkinin ortadan kalktığını ve bunun sonucunda sülfonat ve karboksilat grupları içeren azo boyar maddelerin dış ortamdan hücre içine geçişinin arttığını ve dolayısıyla boyar maddelerin indirgenme hızının arttığını saptamışlardır. Bu sonuçlar, boyar maddelerin hücre zarlarından geçiş hızının azo boyar maddelerinin mikrobiyal indirgenmesinde hız sınırlayıcı olduğunu göstermektedir [43].

Tan ve ark. (1999), model olarak Mordant Orange 1 kullanarak metanojenik granüler çamur yoluyla azo boyası indirgenmesi üzerine oksijenin etkisini araştırmışlardır. Sonuçta kosubstrat olarak etanol veya asetat ilavesiyle oksijen varlığında azo boyasının indirgenmediğini bulmuşlardır [51].

O'Neill ve ark. (2000), Procion Red H-E7B azo reaktif boyar maddesini içeren tekstil atık suyunun anaerobik arıtımı sonucunda belirgin bir renk gideriminin sağlandığı ve toksisite testlerinde artan toksisitenin azo boyar maddenin yıkımını gösterdiğini belirtmişlerdir. HPLC analizleri ile daha polar, UV-absorplayan bileşiklerin meydana geldiği saptanmıştır. Anaerobik arıtımın ardından uygulanan aerobik arıtımla bu bileşiklerin giderildiği veya polaritesi yüksek moleküllere dönüştüğü; toplam organik azot içeriğinin azalmasının ise aromatik amin parçalanmasını gösterdiği rapor edilmiştir [70].

## 2.5. ATIKSUDAN BOYAR MADDE GİDERME YÖNTEMLERİ

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir [2].

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Çizelge 2.1’de farklı boyaların kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı boyahane atıksularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir [1].

Çizelge 2.1. Boyama Atıksularının Karakteristikleri [1].

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMI	BOİ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers yüksek sic.’ta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir : rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin etkisi altındadır. Boyama prosesinde sıkça kullanılan yardımcı kimyasallar Çizelge 2.2’de listelenmiştir. Çizelge 2.2, boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunabileceğini göstermektedir. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyar maddelerin birlikte kullanılıyor olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir [1].

Çizelge 2.2. Boyama Prosesinde En Sık Kullanılan Yardımcı Kimyasallar [1].

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

Parlak renkli olan ve suda çözünebilir reaktif ve asit boya maddeler konvansiyonel arıtma sistemlerinden etkilenmeden çıktıkları için çevresel açıdan en sorunlu boyalar olarak kabul edilirler [1].

### 2.5.1. Renk Gideriminde Fiziksel Yöntemler

#### 2.5.1.1. Adsorpsiyonla renk giderimi

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır [71].

Adsorpsiyonla organik madde ve renk gideriminde genellikle granüler ya da aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir [72]. Aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonun zor bir malzeme olması sistemin ekonomik olmasını engellemektedir. Bu nedenle aktif karbon elde edilebilecek değişik ucuz kaynaklar aranmaktadır. Bu amaçla selüloz içeriğinden dolayı karbon miktarı fazla olan ağaç kabukları, şeker kamışı gibi zirai atıklardan ve hidrokarbon yapısından dolayı da otomobil lastiklerinden aktif karbon üretimi yapıp atıksu arıtımında kullanılması hedeflenmiştir. Özellikle lastik atıklardan elde edilen aktif karbon kömür ve diğer zirai atıklardan elde edilen aktif karbonla kıyaslanabilir kapasite göstermiştir [73].

Aktif karbona alternatif olarak kemik tozu, aktif alimüna ve aktif boksit gibi maddeler de içme sularından renk verici organik madde giderimi amacıyla kullanılmış ve özellikle kemik tozunun, aktif karbon kadar etkili olduğu gözlenmiştir [74]. Renk giderimi amacıyla bentonit, pirinç tanesi, pamuk atıkları, odun talaşı kullanılmış ve boyar madde türüne bağlı olarak olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu adsorbanlar içerisinde bentonitin renk gideriminde en etkin adsorban olduğu gözlenmiştir [75]. Tekstil atıksularından adsorpsiyonla renk giderimi amacıyla mısır koçanından elde edilen adsorban kullanılmış ve " $q_{max}$ " = 160 mg/g gibi yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon değeri toz aktif karbonda 80-100 mg/g civarındadır [76].

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme de bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metalleri adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur [72].

#### 2.5.1.2. Dinamik membran ile renk giderimi

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin

sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır [77]. Bu yöntemin üç farklı uygulama şekli vardır :

- Ultrafiltrasyon
- Monofiltrasyon
- Ters Ozmoz

Ultrafiltrasyon sistemi, çözülmüş ve koloidal maddelerin bertarafı için gözenekli membranların kullanıldığı, sıkıştırılmış membran işlemidir. Bu sistemler nispeten alçak işletme basınçları tarafından uygulanan ters ozmoz sistemlerinden farklıdır.

Ultrafiltrasyon normalde koloidal madde ve moleküler ağırlığı 5000'in altındaki küçük moleküllerin bertarafı için kullanılır. Ultrafiltrasyon, renk kolloidlerinin oluşturduğu bulanıklığı ve akıntıdan gelen yağları arıtmakta kullanılan bir yöntemdir [77].

Ters ozmoz ise su arıtımında pratikte yararı ispatlanmış membranla ayırma tekniklerinden biridir. Doğal ozmozun tersine çevrilmesiyle ortaya çıkan bir işlemdir. Piyasada ters ozmozda kullanılan iki tip membran mevcuttur [78]. Bunlar;

Selüloz Asetat (mono, di ve tri aseta karışımı) Membranlar : Birim yüzey alanı başına yüksek akış oranına sahiptir. Tüp şeklinde kullanılan spiral şeklinde sarılmış düz yapraklar gibi ve son zamanlarda içi oyuk elyaflar olarak kullanılırlar.

Aromatik Poliamid Membranları : Daha düşük spesifik akış oranına sahiptir. Birim başına maksimum yüzey alanını sağlamak için boş elyaflar şeklinde üretilirler. Bu membranlar spiral şeklinde sarılmış membranların yaklaşık 15 katıdır. Poliamid membranlar asetat membranlardan daha uzun ömürlüdür. Çünkü asetat membranlar hidrolizden etkilenirler.

Uygulanan bu arıtma işlemleri sonucunda elde edilen suyun yeniden kullanılabilir nitelikte olduğu görülmüştür. Dinamik membranların avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür :

- a. Destek tüpü uzun süre hizmet görebilir.
- b. Yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışmaya uygundur.

- c. Aşırı kirlenme durumunda membranların kimyasal yolla ve yeniden oluşturulması mümkündür.
- d. Katı maddelerin uzaklaştırılması için yapılan ön işlemler her zaman istenen işlemlerdir ve membrana teknik açıdan zarar vermezler.
- e. Filtrasyonun derecesi kullanılan zarın boyutlarına göre değişir ve maliyeti oldukça yüksektir. Eğer molekül boyutu ve zar gözenekleri arasında uygun ilişki kurulmazsa zarın temizlenmesi problemlere yol açabilir [78].

### 2.5.1.3. İyon değişimi ile renk giderimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerde arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçinelerden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir [72].

İyon değiştirici maddenin özellikleri: Kimyasal yapısı genellikle makromoleküllerdir. Molekülleri bir ya da daha fazla asit ya da baz temel maddelerini içerir. Bu radikallerin varlığı; bir katyon değiştirici H-R formunda bir asite; anyon değiştirici R-OH formunda baza benzetmeyi mümkün kılar. Asit veya bazların kuvveti, molekül çekirdeklerinin yapısına ve ona bağlanan radikallere ilişkindir.

İyon değiştiricilerinin kullanımı: Ham su tipine göre ön arıtma yapılmadan iyon değiştiriciler kullanılamaz. Askıda katı madde, organik madde, kalıntı klor, kloraaminler giderilmelidir [72].

İyon değiştirme ünitesinin genel özellikleri: Değişim türü ne olursa olsun her sistem reçineyi tutan, düşey, kapalı bir kaptan meydana gelmektedir. Reçine, arıtılan suyu toplayıcı sistemle doğrudan temas halinde yerleştirilebilir. Sistem ya bir tabla üzerinde eşit olarak dağıtılan nozullardan ya da uygun sayı ve ölçüde delinmiş tüplerden meydana gelmektedir. Reçine yatağının üzerinde geri yıkama sırasında normal genişlemesine izin verilecek normal alan bırakılır [79].

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 [72].

## 2.5.2. Renk Gideriminde Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır [80].

### 2.5.2.1. Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon bileşiğin oksidasyon halinin arttığı bir prosestir. Oksitleyici olarak ozon, oksijen, hava, hidrojen peroksit, permanganat, klor ve hipoklorit, kloroksit gibi güçlü oksidasyon maddeleri kullanılmaktadır [81].

#### 2.5.2.1.1. Ozon ile renk giderimi

Oksijenin triatomik formu olan ozon kuvvetli bir oksitleyicidir. Basit moleküllerle olan reaksiyonu kompleks ve kısmen parçalanmış ürünler oluşturan bir reaksiyondur. Ozon, boyar maddelerin kimyasal yapısında bulunan ve renk oluşumuna sebep olan azo, sülfino, metal kompleks gibi kimyasal yapıların oksidasyonu ile renk giderir. Karbon-karbon çift bağlarının ve yüksek elektron yoğunluğuna sahip diğer organik fonksiyonel grupların ozonla moleküllerinin ayrılması, molekülün absorpsiyon tayflarını değiştirir. Ozonun renk giderme performansı yüksek olmakla beraber bu teknik geniş hacimlerde etkilidir ve reaksiyon hızlı sayılabilir [81].

Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır [82]. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaşı proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya



içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlamasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle artırıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını % 27 ila % 87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır [83]. Diğer bir önemli avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir [47].

Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajlarından biridir. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin bir dezavantajı da kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir [72]. Ancak ozonun ekonomik olarak uygulanması için işlem yapılacak yerde üretilmesi ve kısa süre içerisinde kullanılması gerekmektedir. Bu özelliği bir ozon jeneratör tesis etmek için yüksek harcama gerektirmesinden dolayı dezavantajdır. Bununla beraber ozonun kullanılacağı yerde üretilmesi ve hemen kullanılması özelliği zehirli kimyasalların yüklenmesi, depolanması ve kullanımı gerektirmediğinden dolayı olumlu bir özelliktir [81].

#### 2.5.2.1.2. Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile renk giderimi

Kuvvetli oksidasyon maddelerinden biri olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yapılan çalışmalar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin renk giderimini sağlamakla birlikte uzun süreler gerektirmesi, pahalı oluşu ve yüksek konsantrasyonların kullanımı halinde KOİ miktarını aşırı derecede arttırmasından dolayı arıtma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmadığını göstermektedir.

Son 5-10 yıl içerisinde artış gösteren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in kullanım alanları fenol aromatiklerin ve formaldehitlerin giderimi, detoksifikasyon (siyanür, nitrit, hipoklorit) işlemleri, tiosülfat ve sülfidlerin giderimidir [47].

#### 2.5.2.1.3. Sodyum hipoklorit (NaHClO) ile renk giderimi

Bu yöntem endüstriyel atıksulardaki siyanürün ve içme sularındaki demir ve manganın oksidasyonu için de kullanılır. Özellikle tekstil endüstrisi proseslerinde boyama atıklarının klorlama ile renksizleştirilmesi yöntemi günümüzde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir.

NaHClO kullanılarak daha önce yapılan kimyasal oksidasyon ile renk giderme çalışmalarında yüksek verim elde edilmiş fakat karsinojenik etkisi olan klorlu bileşiklerin oluşması bu yöntemin en önemli dezavantajı olmuştur. Sistemin verimi için dozaj, klor ihtiyacı ve klor kalıntısı iyi ayarlanmalıdır. Dozaj, suyun talebini karşılayabilmeli ve aynı zamanda belirli bir klor kalıntısını sağlayabilecek düzeyde olmalıdır. NaHClO ile yapılan çalışmalarda renk giderimi yüksek oranlarda ve çok kısa sürelerde sağlanmakta ancak pH değeri artmaktadır. Yöntemin ucuz olması bir avantajdır. Fakat renk giderilmi için klorlama yapılması kanserojen madde oluşumunu arttıracığından daha olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir [84].

#### 2.5.2.1.4. Elektrokimyasal yöntem ile renk giderimi

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal arıtma kullanılarak yapılan ilk patentli çalışma Demin ve Ulrich'in tekstil atıksularını arıtmak için kullandıkları Andco Elektrokimyasal sistemidir. Bu sistemde çeşitli boyar maddeler üzerinde yaptıkları arıtma çalışmalarında biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), ağır metal ve renk gideriminde % 90'ın üzerinde verim sağlanmıştır [85].

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar [47, 86].

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır [86]. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta idi, ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, Rutenyum) kaplanmış titanyum elektrodların kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyar maddesi içeren atıksularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım sürecinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir [85].

Pelegri ve ark. (1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve % 50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır [87].

Fiziksel anlamda tekstil atıksuyunda sıvı bölümünde bulunan boya, ağır metal atıkları ve organik atıkların adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yöntemiyle arıtımı örnek verilebilir [81].

Fiziksel boya atıkları ve metal karışımı boya atıksuları için en iyi yöntem elektrokimyasal iyon üretimidir. Bu teknoloji, boyanın yanı sıra BOİ, KOİ, TOC ve krom, bakır, molibden ve çinko arıtımında iyi verim sağlar [47].

Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Naumczyk ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir [88]. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir [47].

#### 2.5.2.1.5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe tuzları (Fenton ayıracı) ile renk giderimi

Fenton ayıracı ( Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit ) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayıracı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada Fenton ayıracıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir [89].

Atıksuların Fenton ayıracı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayıracı ile arıtma bu açıdan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır [90].

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [72].

#### 2.5.2.1.6. Fotokimyasal yöntem ile renk giderimi

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır [80]. Unkroth ve ark. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır [92].

Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır [73]. Genellikle, pH 7 olduğunda, UV

radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur [91]. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır [72].

#### 2.5.2.2. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi ile renk giderimi

Bu yöntemde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$  ve kireç sayılabilir [40].

Tünay ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alümin nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir [93].

#### 2.5.2.3. Klorlama ile renk giderimi

Klorlama ile renk giderme yöntemi günümüzde daha çok tekstil endüstrisinde boyama atıksularında kullanılan oldukça yaygın bir yöntemdir. Klorlamanın etkili olabilmesi için dikkat edilmesi gereken üç önemli kriter vardır; dozaj, klor ihtiyacı ve klor kalıntısı. Klor ihtiyacı, organik ve inorganik maddelerle reaksiyona girecek ve sudaki bakterileri etkisiz hale getirebilecek klor miktarıdır. Klor dozajı, suyun talebini karşılayabilecek ve de belirli bir klor kalıntısını sağlayabilecek düzeyde olmalıdır. Klor kalıntısı, belirli bir temas süresi sonunda kalan klor miktarıdır. Klorlama oldukça ekonomik bir yöntemdir. Ancak klorlama sonrası kanserojen madde oluşumuna bağlı olarak olumsuzluklar yaşanabilir [78].

#### 2.5.2.4. Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boya için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril–boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH'ın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir [72].

#### 2.5.3. Renk Gideriminde Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir [95].

##### 2.5.3.1. Aerobik biyolojik sistem ile renk giderimi

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların

arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir [2].

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [96].

Aerobik renk giderimi amacıyla en yaygın olarak kullanılan sistem aktif çamur ünitesidir. Boyar maddeler kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Biyolojik parçalanma gerçekleşmekle birlikte yavaştır. Boyar maddelerin biyolojik parçalanabilme çalışmalarından elde edilen sonuçlar; BOI<sub>30</sub> değerinde ancak % 38'lik bir renk giderimi sağlanmıştır. Bu da boyar maddelerin aerobik şartlarda parçalanmasının çok yavaş olduğunu, uzun hidrolik alıkonma sürelerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir [97].

Aktif çamur ünitesi kullanılarak yapılan aerobik renk giderimi çalışmalarında renk gideriminin büyük bir kısmının boyar maddenin biyolojik olarak parçalanmasından ziyade bakteri üzerine adsorpsiyonu ile gerçekleştiği gözlenmiştir. Bakteri üzerine adsorplanmış bu boyar maddeler aktif çamurun kontrolsüz şartlarda deponi alanlarına deşarj edilmesi ile anaerobik şartlarda toksik aromatik bileşiklerin oluşmasına neden olmaktadır [6].

Tekstil atıksularının aerobik arıtımında karşılaşılan diğer bir problem de bakterilerin atıksu içerisindeki substrata uyumudur. Tekstil endüstrisinde çok çeşitli kimyasallar ve boya türleri kullanılmaktadır. Mikroorganizmaların bu kimyasallara adaptasyonu uzun sürmekte sonuç olarak sistem performansı düşük olmaktadır [47].

### 2.5.3.2. Anaerobik biyolojik sistem ile renk giderimi

Anaerobik arıtma sistemleri özellikle yüksek kirliliğe sahip atıksular için yaygın olarak kullanılmaktadır. 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. Renk giderimi amacıyla kullanımı ise son yıllarda boyar maddeleri parçalayabilen bakteri türlerinin izole edilmesi ile önem kazanmıştır [98]. Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik şartlarda renk giderimi boyar maddenin kimyasal yapısında bulunan renk verici grubun indirgenmesi ile gerçekleşir. Bu indirgenme işlemi anaerobik bakteriler tarafından üretilen “azoreduktaz enzimi” ile gerçekleşir. Anaerobik renk gideriminin kısa sürede gerçekleşmesi, boyar maddenin adsorpsiyon yerine biyolojik olarak parçalanması açısından aerobik sistemlere göre daha avantajlıdır. Ancak yapılan çalışmalar biyolojik parçalanmadan sonra toksik karsinojen bileşiklerin oluştuğunu göstermiştir [43, 48]. Ayrıca çıkış suyunun oksijenle teması sonucunda rengin geri geldiği de gözlenmiştir [6]. Bu nedenle anaerobik sistemlerin renk gideriminde tek başına kullanımı avantajlı değildir. Yapılan çalışmalar anaerobik sistemin ardından aerobik bir ünitenin kullanılması ile gerek toksik bileşiklerin giderilmesi gerekse renk, KOİ, TOC ve BOİ'nin düşürülmesi açısından verimli sonuçlar alınmıştır [47].

### 2.5.3.3. PAC sistemi ile renk giderimi

Aktif çamur ünitesine toz aktif karbon (PAC) ilave edilen bu sistem özellikle renk, fenol ve krezol gibi klasik aktif çamur sistemlerinde giderimi zor olan maddelerin atıksudan uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır [3, 60, 63, 74, 97, 99]. PAC-aktif çamur olarak adlandırılan bu sistemde toz aktif karbon ilavesiyle toksik, biyolojik parçalanabilirliği az olan organik maddeler aktif karbon üzerine adsorplanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilmekte ve sistem performansında artış meydana gelmektedir. Ayrıca adsorplanan maddenin sistem



içerisindeki kalış süresi artarak bakteri tarafından biyolojik parçalanması da sağlanmaktadır [100]. Ancak toz aktif karbonun maliyetinin yüksek olmasından dolayı PAC-aktif çamur sisteminin uygulanabilirliği tartışma konusudur. Toz aktif karbon yerine daha ucuz adsorbanların bulunması bu sistemin gelişmesini sağlayacaktır. Adsorpsiyon kapasitesi toz aktif karbonla kıyaslanabilir nitelikte olan ucuz ve eldesi kolay adsorban madde olarak bentonit, zeolit, odun külü ve mısır tozu gibi adsorbanlar üzerine yapılan çalışmalarda bu adsorban türlerinin aktif karbona alternatif olarak kullanılabilmesi görülmüştür [75, 101, 102]. PAC sisteminin avantajları aşağıda sıralanmıştır :

- i. Toksik organik bileşiklerin tespit edilebilir sınırlarının altına kadar giderilmesi
- ii. Birçok organik bileşiğin %99.9 oranında arıtımını sağlaması
- iii. Giriş atıksuyunda bulunan %1'in altındaki organikleri dahi gidermesi
- iv. Girişteki demirin %97 oranında azalmasını sağlaması
- v. Tehlikeli olmayan atıksu verimini artırması
- vi. Kontrol metallerinde PAC sisteminin kullanılmasından önce ve sonra demir çökmesi gerekli değildir [2].

#### 2.5.3.4. Beyaz çürükçül küf mantarı ile renk giderimi

Beyaz çürükçül küf mantarının, ligninin çok halkalı aromatik hidrokarbonları ve klorlu fenollerini parçaladığı bilinmektedir. Mantarların bu özelliğinden yola çıkarak boyar madde giderim çalışmaları üzerine yapılan çalışmalarda da renk giderimi yapabildiği gözlenmiştir. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf mantarı türleri *Phanerochaete chrysosporium*, *Coriolus versicolor* ve *Phanerochaete cannibunus*'tur [2, 6, 51]. Biyolojik parçalanması sırasında üç hücre dışı enzim; lignin peroksidaz (LiP), mangan bağımlı peroksidaz (MnP) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üreten peroksidaz ile ikincil metabolit olan veratril alkol yer alır. Lignin ve renk gideriminde özellikle LiP, veratril alkol ve *T.versicolor* gibi fungus türlerinde bulunan lakkaz enzimi yer alır [51].

Enzimlerin salgılanmasını ve aktivitesini etkileyen en önemli faktörler; büyüme ortamının bileşimi (Mn, Azot ve Karbon kaynağı) ve derişimlerdir. Lignolitik enzimler genellikle yeterli karbon ve azot sınırlı ortamda salgılanmaktadır [91].

Beyaz çürükçül küf mantarlarının renk gideriminde kullanılması; boyar maddenin parçalanmasından sonra toksik bileşiklerin oluşmaması, parçalanmanın hücre dışı enzimlerle olmasından dolayı boyar madde dışında atıksuda bulunan diğer toksik bileşiklerin de parçalanmasını sağlaması, yüksek boyar madde derişimlerine dayanıklı olması ve organik maddenin CO<sub>2</sub>'e kadar oksitlenmesini sağlaması açısından avantajlıdır. Ancak mantarların yavaş büyümesi, enzim aktivitesi için atıksuda bulunması muhtemel olmayan veratril alkol ve tiamin gibi kimyasallara ihtiyaç duyması, renk gideriminin düşük pH değerinde (pH 4,5) gerçekleşmesi beyaz çürükçül küf mantarının dezavantajlarıdır [62].

#### 2.5.3.5. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede 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 [94].

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. MATERYAL

Çalışmada ME.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Mikrobiyolojisi Laboratuvarından sağlanmış olan *Aspergillus oryzae* kullanılmıştır. Kullanılan Procion Blau boyar maddesi ise Mersin İli sınırları içerisinde bulunan Berdan Tekstil A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar ise analitik saflıktadır .

#### 3.2. METOD

##### 3.2.1. Boyar Maddelerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan boyar madde distile suda çözülerek 6 g/L'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti otoklavda 120°C ve 1,2 atm. basınçta steril edilmiştir. Çalışmada kullanılan 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, 150 mg/L, 175 mg/L ve 200 mg/L'lik boyar madde derişimleri de hazırlanan stok boyar madde çözeltilerinden seyreltme yapılarak sağlanmıştır.

##### 3.2.2. Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması

Otoklavda 120°C ve 1.2 atm. basınç altında 15 dakika steril edilen Sabouraud Dextrose agar besi yerinde *Aspergillus oryzae* kültürleri yatık agar olarak hazırlanmıştır. Bu kültürler 30°C'de 5 gün boyunca inkübe edilerek hazırlanmıştır. Daha sonra 4°C'de tutularak büyüme hızları sınırlanmıştır. Deneyleerde kullanıldığı zaman yatık agarlar çıkarılmış ve inkübatörde oda sıcaklığına getirildikten sonra kullanılmıştır.

##### 3.2.3. Spor Süspansiyonunun Hazırlanması

Ringer Solüsyonunun Hazırlanması :

2,25 g/L Sodyum klorür,

0,105 g/L Potasyum klorür,

0,12 g/L Kalsiyum klorür,

0,05 g/L Sodyum bikarbonat.

Ringer solüsyonu hazırlanarak otoklavda 121°C ve 1.2 atm. basınç altında 15 dakika sterilize edilmiştir. Steril Ringer solüsyonundan steril koşullarda yatık agar kültürlerine 6'şar mL ilave edilerek sporların sıvı faza geçmesi sağlanmıştır. Daha fazla sporun sıvı faza geçebilmesi için tüpler Vortex'te 5 dakika boyunca titreşime maruz bırakılmıştır. Sıvı faza geçen sporlar daha sonra boyar madde derişimlerine ilave edilmiştir.

#### 3.2.4. Renk Giderim Çalışmaları

Besi Yerinin Hazırlanması :

10 g/L Sukroz,

1 g/L Amonyum dihidrojen ortofosfat,

0,5 g/L Magnezyum sülfat,

0,5 g/L Potasyum dihidrojen fosfat,

0,1 g/L Kalsiyum klorür.

Hazırlanan renk giderim ortamı 250 mL'lik erlenlere boyar madde derişimine bağılı olarak değışik miktarlarda bölünerek otoklavlanmış ve steril edilmiştir. 250 mL'lik erlenler içerisinde 100 mL kültür besiyeri vardır.

#### 3.2.5. Renk Giderimi

Hazırlanan erlenler çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmiştir. Sporların çimlenmesi ve renk gideriminin sağlanabilmesi için çalkalamalı inkübatörün sıcaklığı 30°C'ta sabit tutulmuştur. Belirli aralıklarla örnek alınarak renk giderimi takip edilmiştir. Numune alma zamanları 24, 48, 72 ve 96 saat olarak belirlenmiştir. Alınan numuneler 10000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiş ve berrak sıvıda renk ölçümleri yapılmıştır.

### 3.2.6. Boyar Madde Analizleri

Boyar madde analizleri, boyar maddelerin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunda, hazırlanan standart eğrilerine göre spektrofotometrik (Lambda EZ210 Spektrofotometre) olarak gerçekleştirilmiştir.

Absorbans eğrisinin oluşturulması için 50 mg/L 'lik boyar madde çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti daha sonra spektrofotometrede taranmış ve boyar maddenin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu bulunmuştur. Daha sonra 25 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L ve 125 mg/L'lik boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Tüm bu çözeltilerin 585 nm'de absorbans değeri bulunmuştur ve bulunan absorbans değerlerinden spektrofotometre otomatikman bir absorbans eğrisi oluşturmuştur.

Belirli aralıklarla alınan numuneler, 585 nm dalga boyunda spektrofotometrede okutularak konsantrasyonları bulunmuş ve renk giderim veriminin yüzde kaç olduğu hesaplanmıştır.

### 3.2.7 Boyar Madde Derişimlerinin Hazırlanması

Boyar madde derişimleri  $M_1V_1 + M_2V_2 = M_sV_s$  formülüne göre hazırlanmıştır. Bulunan değerlere göre miktarlar stok boya çözeltisinden alınmış ve erlenlere eklenmiştir. Burda;

$M_1$  : Stok Boya Çözeltisinin Konsantrasyonu (mg/L)

$V_1$  : Stok Boyadan Alınacak Hacmi (mL)

$M_2$  : Erlendeki Boya Çözeltisinin Konsantrasyonu (mg/L)

$V_2$  : Erlendeki Hacmi (mL)

$M_s$  : Son Konsantrasyon (mg/L)

$V_s$  : Son Hacim (mL)

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

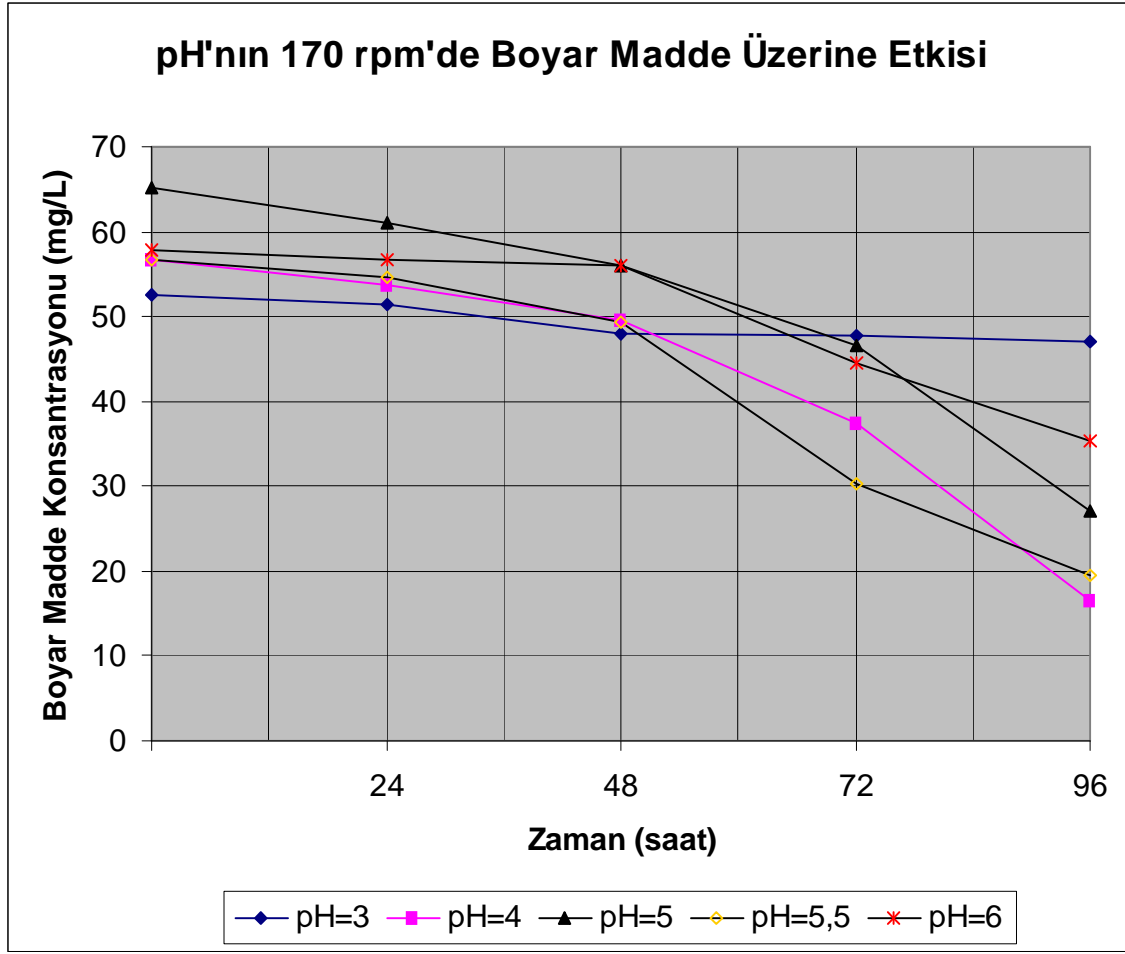
##### 4.1. pH'nın ETKİSİ

Renk giderim deneylerine başlamadan evvel uygun pH'nın bulunması için değişik pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. Çalışılan pH değerleri; 3,00, 4,00, 5,00, 5,50 ve 6,00'dır. Tüm bu pH'lar 170 rpm ve 150 rpm'de çalışılmıştır. Bu deney sonuçlarına göre en uygun pH seçilmiş ve renk giderim çalışmaları bu pH ortamında yapılmıştır. Çizelge 4.1.'de 170 rpm'de bulunan değerler gösterilmiştir. Çizelge 4.2.'de 150 rpm'de bulunan değerler gösterilmiştir. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de ise bu değerler grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1.'den görüldüğü gibi başlangıç boyar madde derişimleri, 3,00; 4,00; 5,00; 5,50; 6,00 başlangıç pH değerlerinde, 96 saatlik inkübasyon süresince ortamda kalan boya derişiminin azaldığı gözlenmiştir. Başlangıç pH'sı 4,00'e ayarlanmış renk giderim ortamında 96 saat sonunda ortamdaki boyar maddenin %71,01'i giderilmesine rağmen, başlangıç pH'ları 3,00, 5,00, 5,50 ve 6,00'ya ayarlanmış renk giderim ortamlarında 96 saatlik inkübasyon periyodu sonunda sırası ile % 10,58, %58,33, % 65,41 ve % 38,74 renk giderimi sağlanmıştır. Sonuç olarak 170 rpm çalkalama hızı için en iyi giderim yüzdesi pH 4,00 değerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. 170 rpm'de pH'nın Etkisi ( 10 mg/L sukroz)

pH	Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
3	52,53	51,374	47,863	47,799	46,971	10,58
4	56,733	53,613	49,591	37,482	16,447	71,01
5	65,249	60,991	56,042	46,553	27,192	58,33
5,5*	56,651	54,704	49,455	30,376	19,595	65,41
6	57,798	56,733	56,087	44,442	35,408	38,74

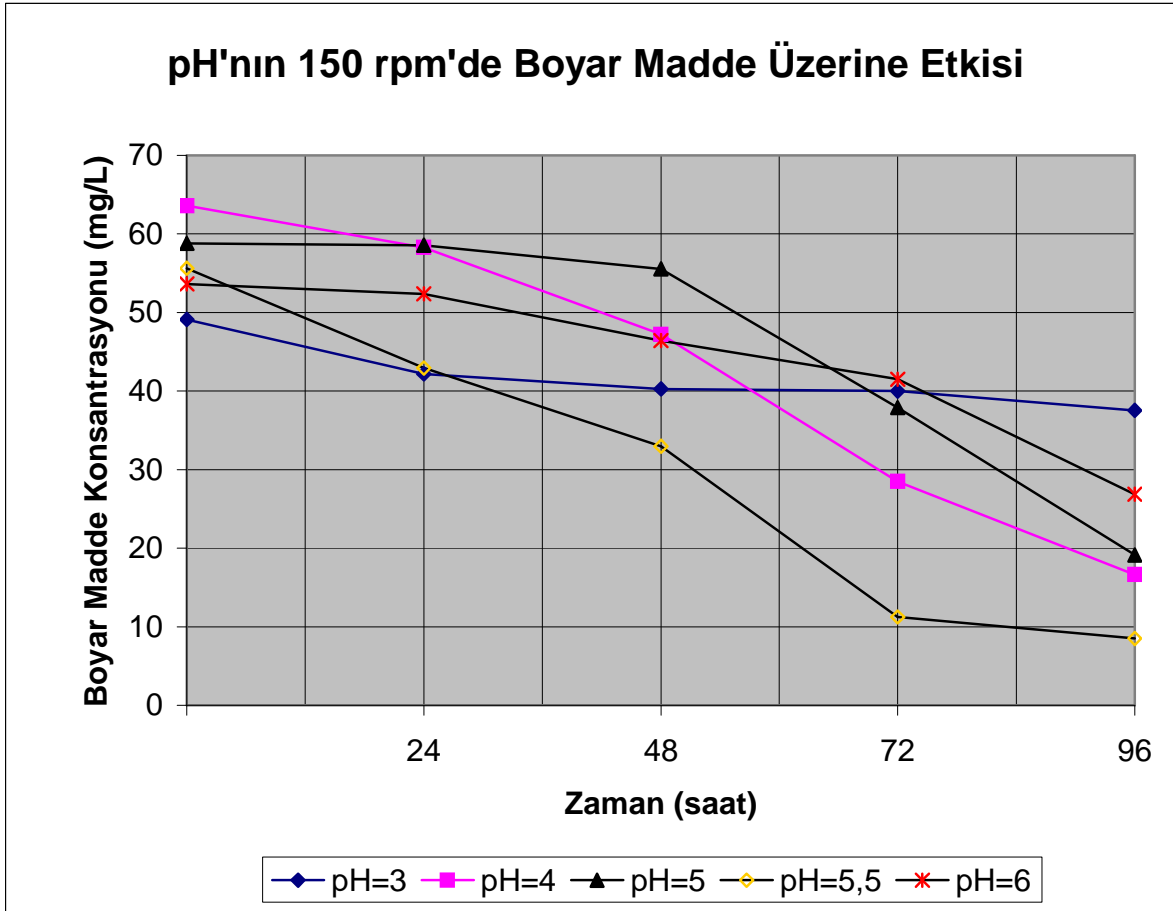


Şekil 4.1. 170 rpm'de pH'nın Etkisi ( 10 mg/L sukroz)

Çizelge 4.2.'den görüldüğü gibi başlangıç boyar madde derişimleri, 3,00; 4,00; 5,00; 5,50; 6,00 başlangıç pH değerlerinde, 96 saatlik inkübasyon süresince ortamda kalan boya derişiminin azaldığı gözlenmiştir. Başlangıç pH'sı 5,50'e ayarlanmış renk giderim ortamında 96 saat sonunda ortamdaki boyar maddenin %84,65'i giderilmesine rağmen, başlangıç pH'ları 3,00, 4,00, 5,00 ve 6,00'ya ayarlanmış renk giderim ortamlarında 96 saatlik inkübasyon periyodu sonunda sırası ile % 23,61, %73,83, % 67,42 ve % 49,87 renk giderimi sağlanmıştır. Sonuç olarak 150 rpm çalkalama hızı için en iyi giderim yüzdesi pH 5,50 değerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. 150 rpm'de pH'nın Etkisi ( 10 mg/L sukroz)

Ph	Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
3	49,127	42,176	40,284	40,011	37,527	23,61
4	63,566	58,262	47,189	28,493	16,638	73,83
5	58,771	58,562	55,532	37,91	19,15	67,42
5,5*	55,596	42,941	32,988	11,262	8,532	84,65
6	53,613	52,375	46,425	41,512	26,874	49,87



Şekil 4.2. 150 rpm'de pH'nın Etkisi ( 10 mg/L sukroz)



\* Ringer solusyonu, boyar madde ve besi yeri eklendikten sonra erlen içerisinde oluşan ortamın pH'sıdır.

Yapılan deneyler sonucunda en etkili pH aralığının 4-5.5 olduğu bulunmuştur. pH 3 ve 6'da misel oluşmasına rağmen çok etkili bir renk giderimi görülmemiştir. Çalışmada, renk giderim ortamının başlangıç pH'sı fungusun pellet oluşturması için önemli bir parametre olduğu gözlenmiştir. Bulunan bulgular ışığında 150 rpm'de pH=5.5'in optimum pH olduğuna karar verilmiştir.

Assadia ve Jahangiri (2001), *Aspergillus niger* peletleri ile en iyi renk gideriminin fungal büyüme için uygun olan pH=4-6 arasında gerçekleştiğini belirtmişlerdir [103]. *Aspergillus oryzae* ile yapılan diğer bir çalışmada maksimum boyar madde giderimin pH=5'de gerçekleştiği bulunmuştur [104].

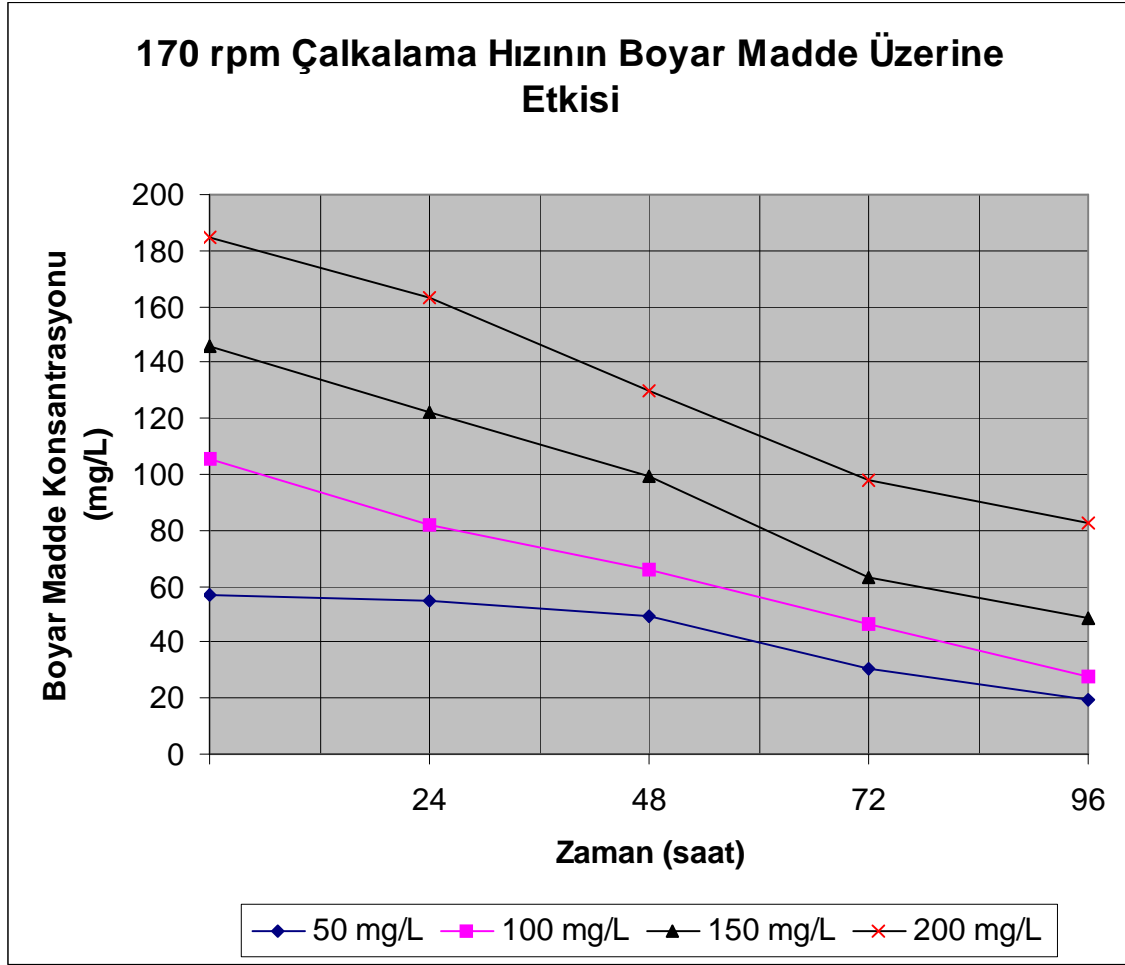
*Aspergillus oryzae* IFO 30113 suşunun büyüme ve morfolojisinin ortamın başlangıç pH'sına karşı oldukça hassas olduğu; pH=3'de pelet ve serbest dağılmış hif elementleri gözlenirken, pH=4-5 aralığında tek büyüme şeklinin pelet olduğu, pH=6'da ise pelet oluşumu gözlenmediği, fungusun kümeler halinde büyüdüğü rapor edilmiştir [105].

#### 4.2. ÇALKALAMA HIZININ ETKİSİ

Çalkalama hızının boyar madde renk giderimi üzerine etkisini bulabilmek amacı ile 170 ve 150 rpm'de çalışılmıştır. Her iki çalkalama devrinde de 50-200 mg/L arasında değişen boyar madde derişimleri hazırlanmış (10 mg/L sukroz, pH=5,5) ve renk giderim verimlerine bakılarak çalışılacak çalkalama devrine karar verilmiştir. Çizelge 4.3.'de 170 rpm'de bulunan değerler gösterilmiştir. Çizelge 4.4.'de 150 rpm'de bulunan değerler gösterilmiştir. Şekil 4.3. ve Şekil 4.4. 'de ise bu değerler grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 4.3. 170 rpm’de Renk Giderim Verimi ( 10 mg/L sukroz, pH=5.5)

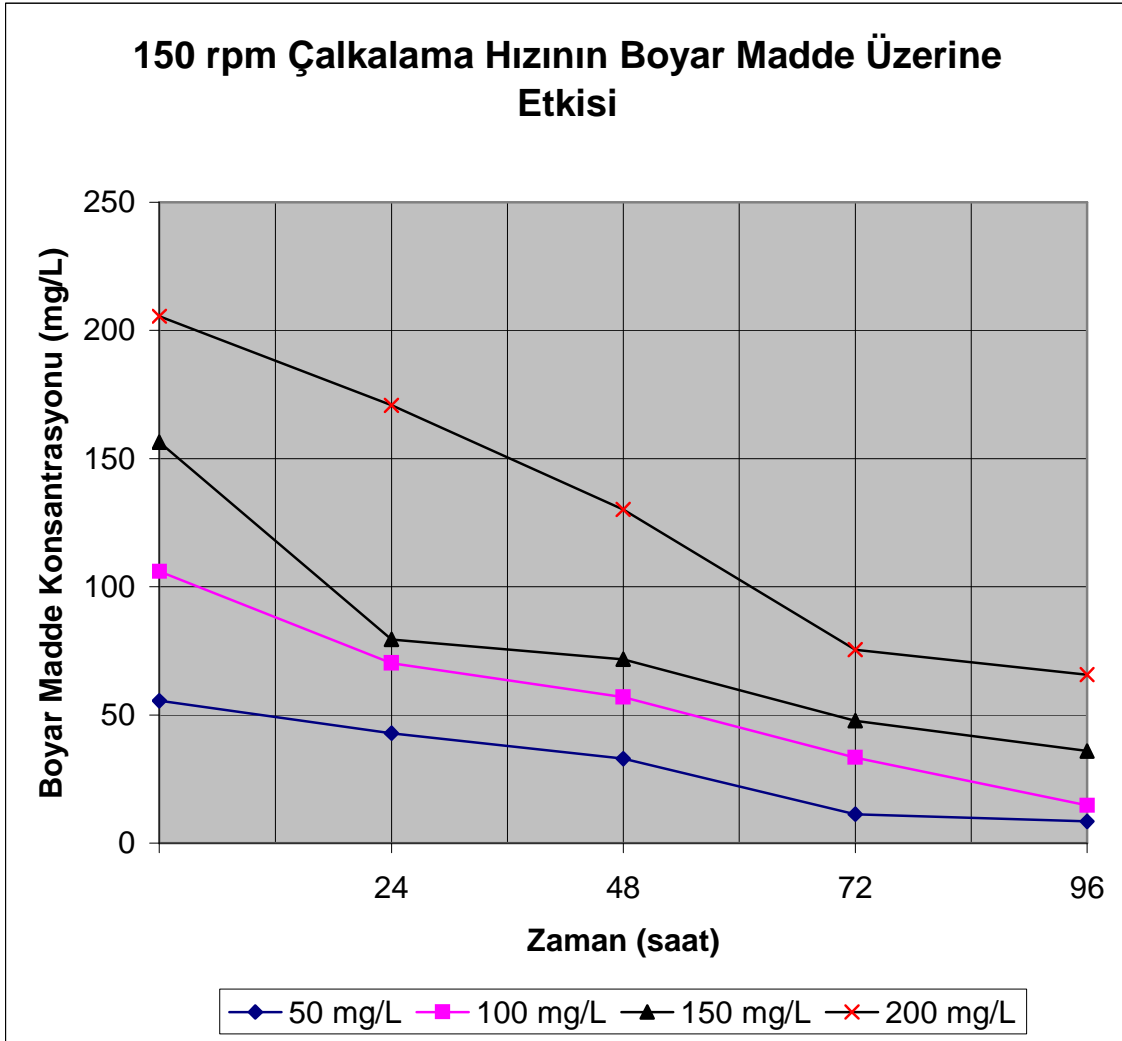
Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
56,651	54,704	49,455	30,376	19,595	65,41
105,398	82,198	66,277	46,271	27,556	73,85
145,567	122,175	98,975	62,902	48,782	66,48
184,641	162,961	130,19	98,02	82,908	55,09



Şekil 4.3. 170 rpm’de Renk Giderimi( 10 mg/L sukroz, pH=5.5)

Çizelge 4.4. 150 rpm’de Renk Giderim Verimi( 10 mg/L sukroz, pH=5.5)

Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
55,596	42,941	32,988	11,262	8,532	84,65
105,96	70,253	57,052	33,397	14,71	86,12
156,41	79,496	71,708	47,708	36,008	76,98
205,55	170,803	130,19	75,52	65,704	68,03



Şekil 4.4. 150 rpm’de Renk Giderimi( 10 mg/L sukroz, pH=5.5)

Her iki çalkalama hızında da 100 mg/L boya derişiminden sonra boyar madde giderim veriminde bir azalma saptanmıştır. 150 rpm’deki renk giderim verimi 170 rpm’dekine oranla

daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlardan sonra 150 rpm optimum çalkalama hızı olarak seçilmiştir.

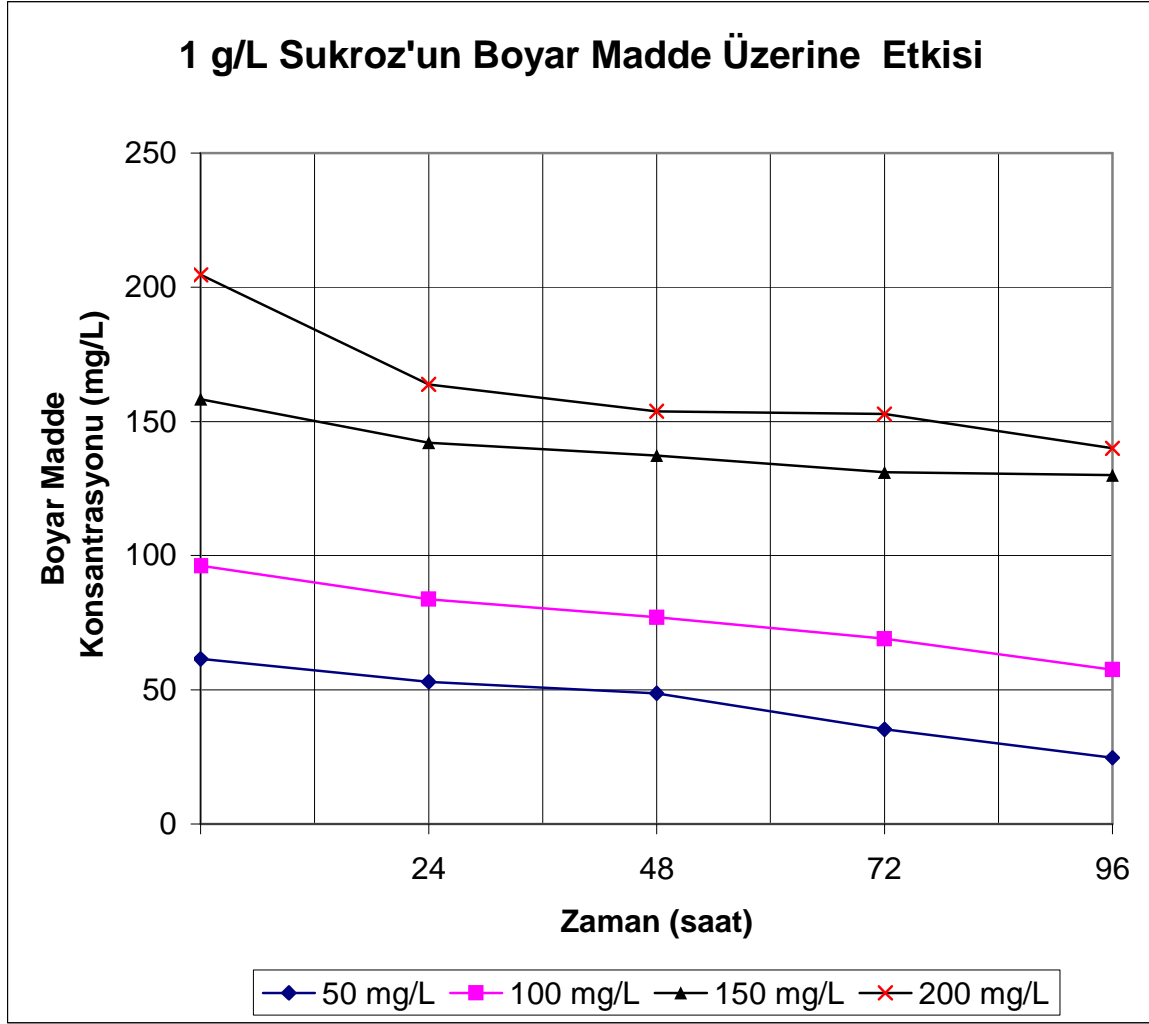
Azo redüktaz enzim aktivitesi ile Reactive Red 22 boyar maddesinin renk gideriminde, serbest hücrelerin çalkalama hızına duyarlı oldukları ve 50 rpm çalkalama hızında, statik koşullardaki renk giderim veriminden % 80 daha düşük renk giderim verimi saptandığı rapor edilmiştir [106]. *Aspergillus oryzae* ile maksimum büyümenin ve maksimum krom gideriminin 150 rpm'de saptandığı, çalkalama hızı artışı ile fungusun nütrient kullanımının ve oksijen transferinin baskılandığı belirtilmiştir [107]. Knapp ve ark. (1997), statik koşullarda beyaz çürükçül fungus ile Orange II boyar maddesinin % 45'nin, çalkalamalı koşullarda ise % 97,5'nin giderildiğini rapor etmişlerdir [99].

#### 4.3. SÜKROZ'un RENK GİDERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ

Funguslarla yapılan renk giderim çalışmalarında glikoz derişimi genellikle 15-20 g/L'dir [99]. Bu çalışmada glikoz yerine sukroz kullanılmış ve değişik sukroz konsantrasyonlarının renk giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Sukroz konsantrasyonu 1-30 g/L arasında değişmektedir. Çizelge 4.5. 1 g/L; Çizelge 4.6. 5 g/L; Çizelge 4.7. 10 g/L; Çizelge 4.8. 15 g/L; Çizelge 4.9. 20 g/L ve Çizelge 4.10. 30 g/L sukrozun boyar madde derişimi üzerine etkisini göstermektedir. Şekil 4.5. ; Şekil 4.6.; Şekil 4.7.; Şekil 4.8.; Şekil 4.9. ve Şekil 4.10. bu değerlerin grafiksel gösterimidir.

Çizelge 4.5. 1 g/L Sukroz'un Renk Giderimi Üzerine Etkisi ( 150 rpm, pH=5,50)

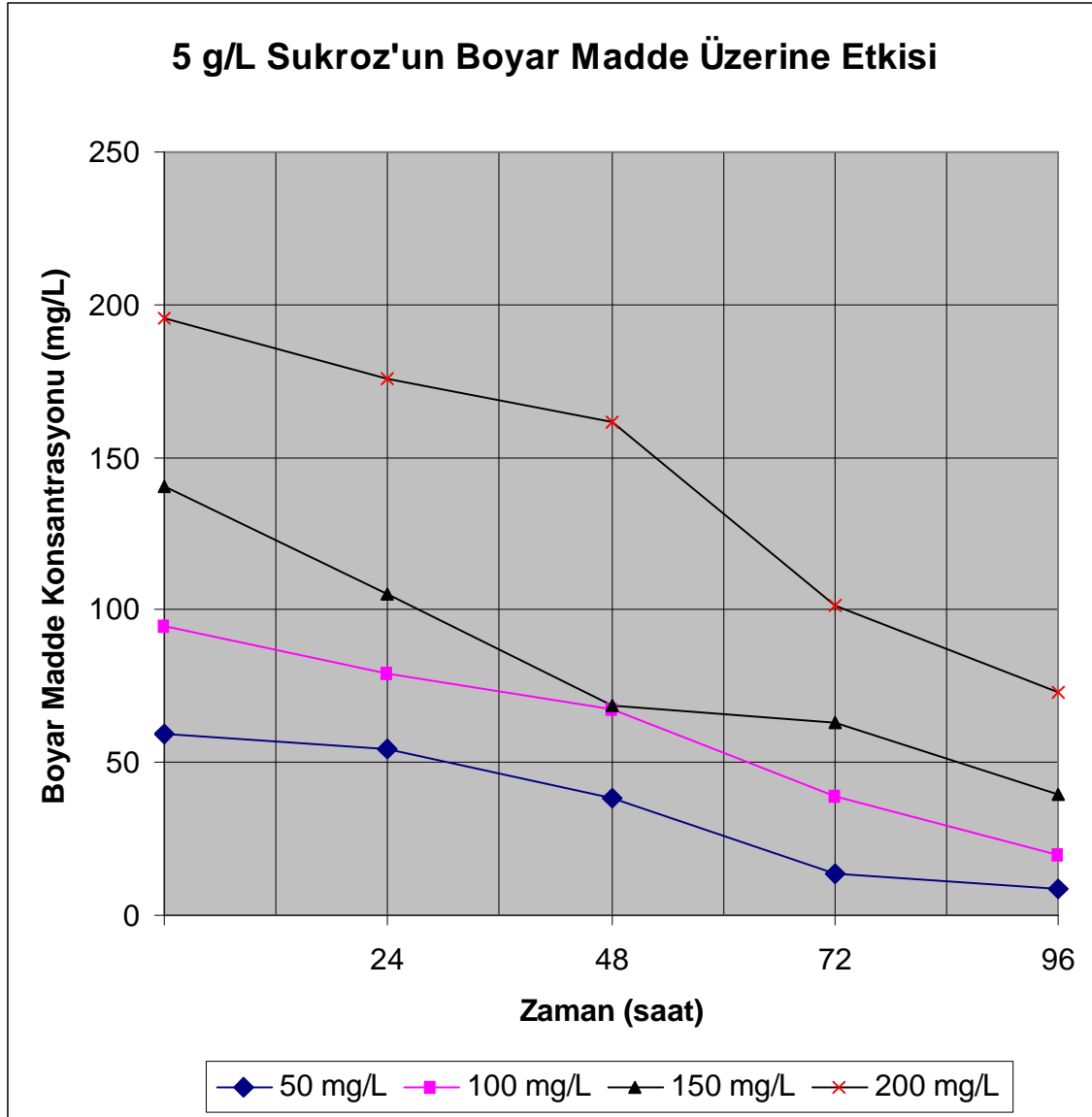
Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
61,537	53,076	48,782	35,271	24,681	59,89
96,209	83,791	77,118	69,006	57,561	40,17
158,33	142,09	137,323	131,054	129,972	17,91
204,648	163,735	153,799	152,755	139,99	31,59



Şekil 4.5. 1 g/L Sukroz'un Renk Giderimi( 150 rpm, pH=5,50)

Çizelge 4.6. 5 g/L Sukroz'un Renk Giderimi Üzerine Etkisi( 150 rpm, pH=5,50)

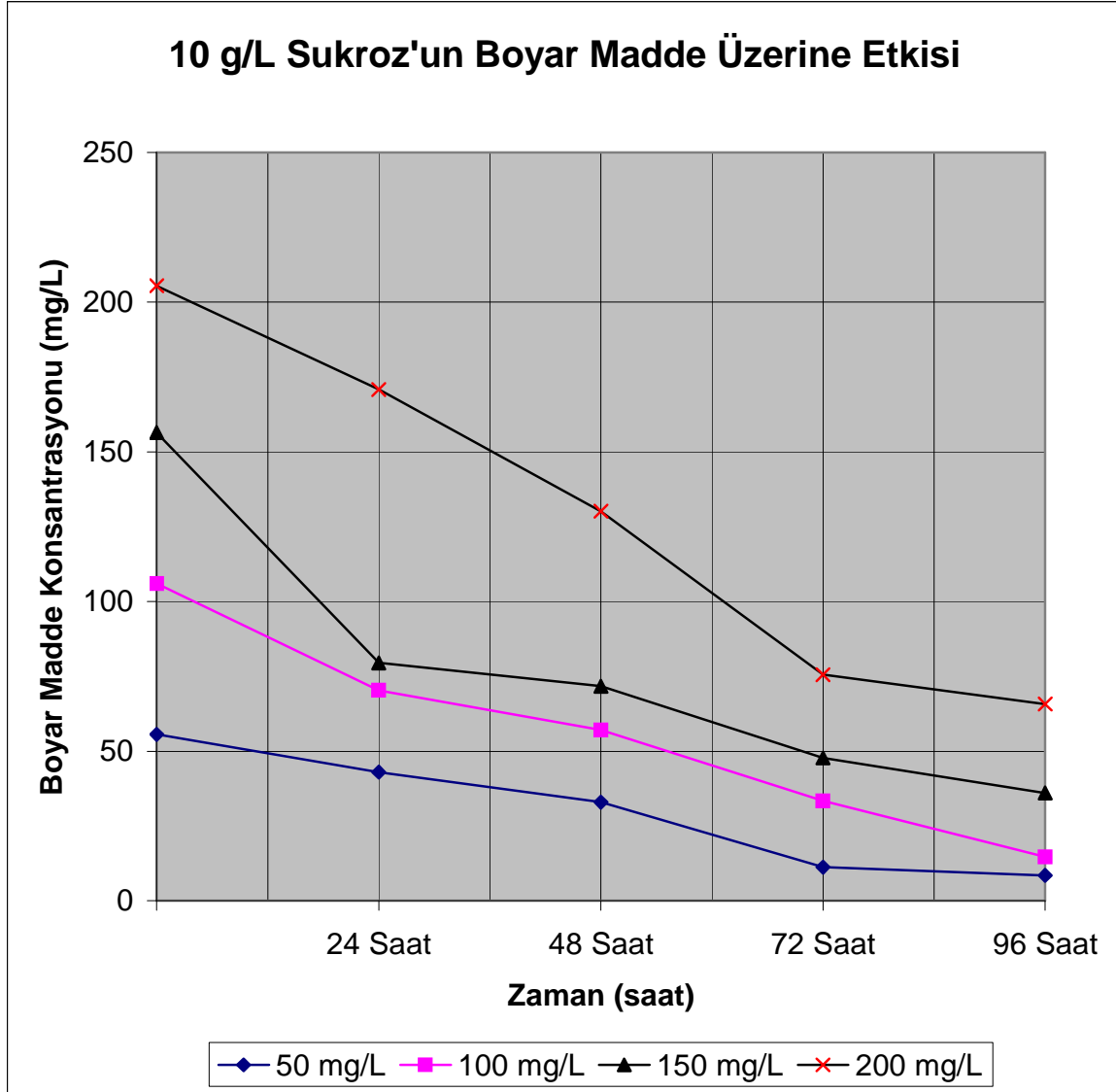
Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
59,608	54,322	38,446	13,9	8,423	85,87
94,917	79,217	67,269	39,11	19,513	79,44
140,671	105,116	68,843	63,074	39,347	72,03
195,304	175,571	161,751	101,695	72,846	62,70



Şekil 4.6. 5 g/L Sukroz'un Renk Giderimi( 150 rpm, pH=5,50)

Çizelge 4.7. 10 g/L Sukroz'un Renk Giderimi Üzerine Etkisi( 150 rpm, pH=5,50)

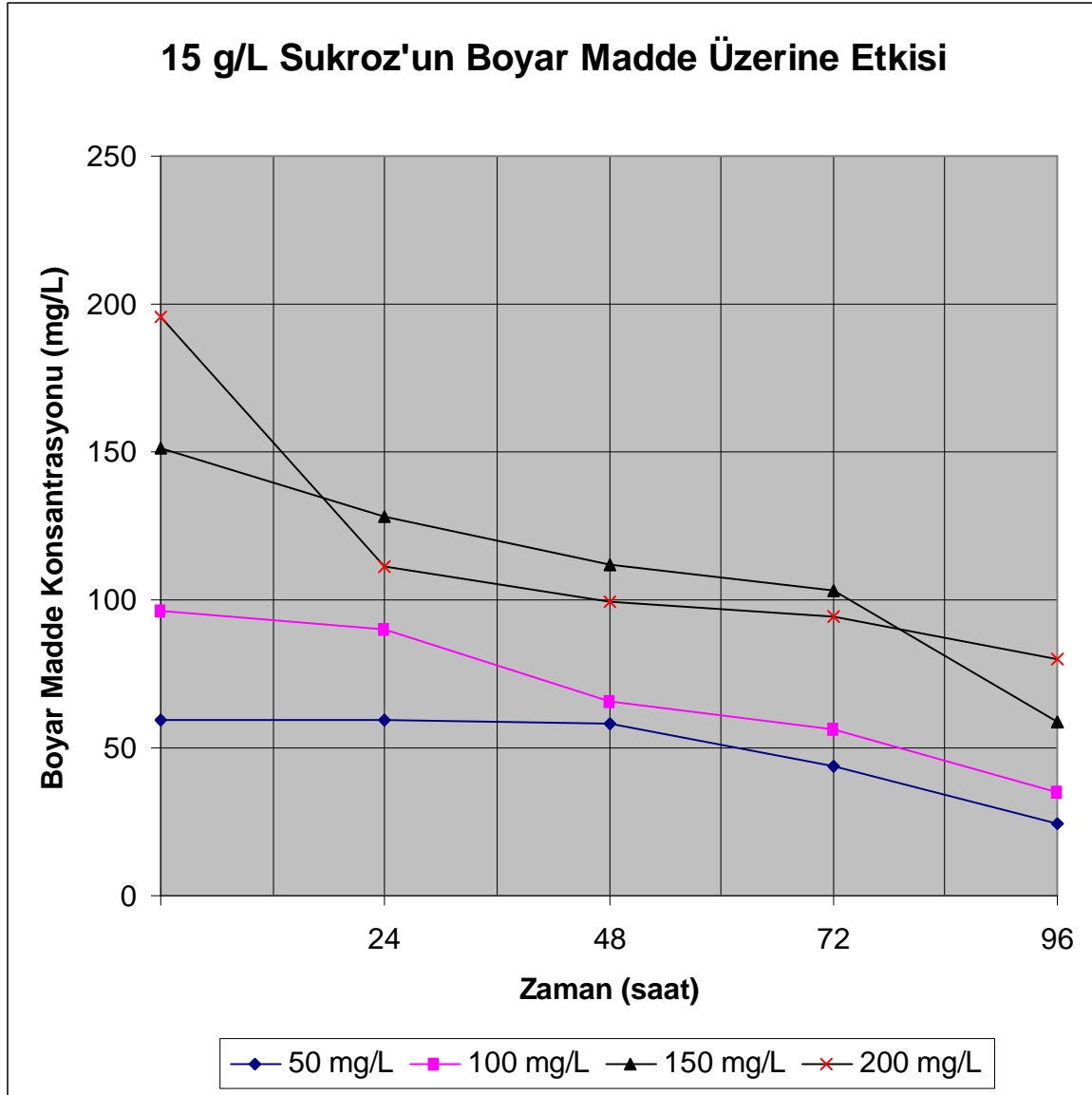
Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
55,596	42,941	32,988	11,262	8,532	84,65
105,96	70,253	57,052	33,397	14,71	86,12
156,41	79,496	71,708	47,708	36,008	76,98
205,55	170,803	130,19	75,52	65,704	68,03



Şekil 4.7. 10 g/L Sukroz'un Renk Giderimi( 150 rpm, pH=5,50)

Çizelge 4.8. 15 g/L Sukroz'un Renk Giderimi Üzerine Etkisi( 150 rpm, pH=5,50)

Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
59,554	59,253	58,143	43,787	24,39	59,04
96,027	89,922	65,813	56,287	34,843	63,72
151,534	128,207	112,112	103,342	58,444	61,43
195,571	111,248	99,075	94,481	79,733	59,23

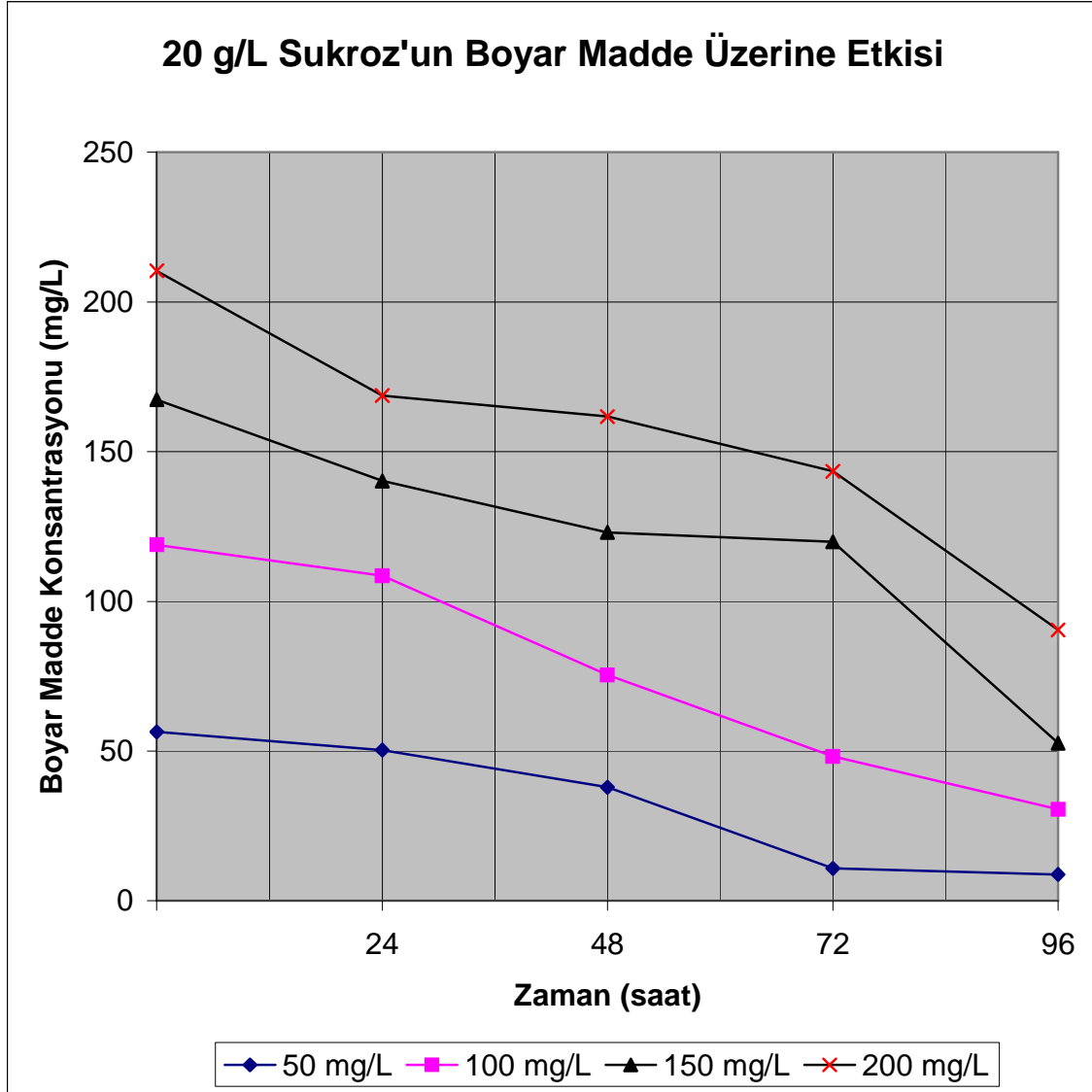


Şekil 4.8. 15 g/L Sukroz'un Renk Giderimi( 150 rpm, pH=5,50)

Çizelge 4.9. 20 g/L Sukroz'un Renk Giderimi Üzerine Etkisi( 150 rpm, pH=5,50)

Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim (%)
56,369	50,31	37,864	10,77	8,805	84,38
118,9	108,619	75,384	48,227	30,486	74,36
167,364	140,252	123,057	119,882	52,666	68,53
210,329	168,765	161,751	143,419	90,478	56,98

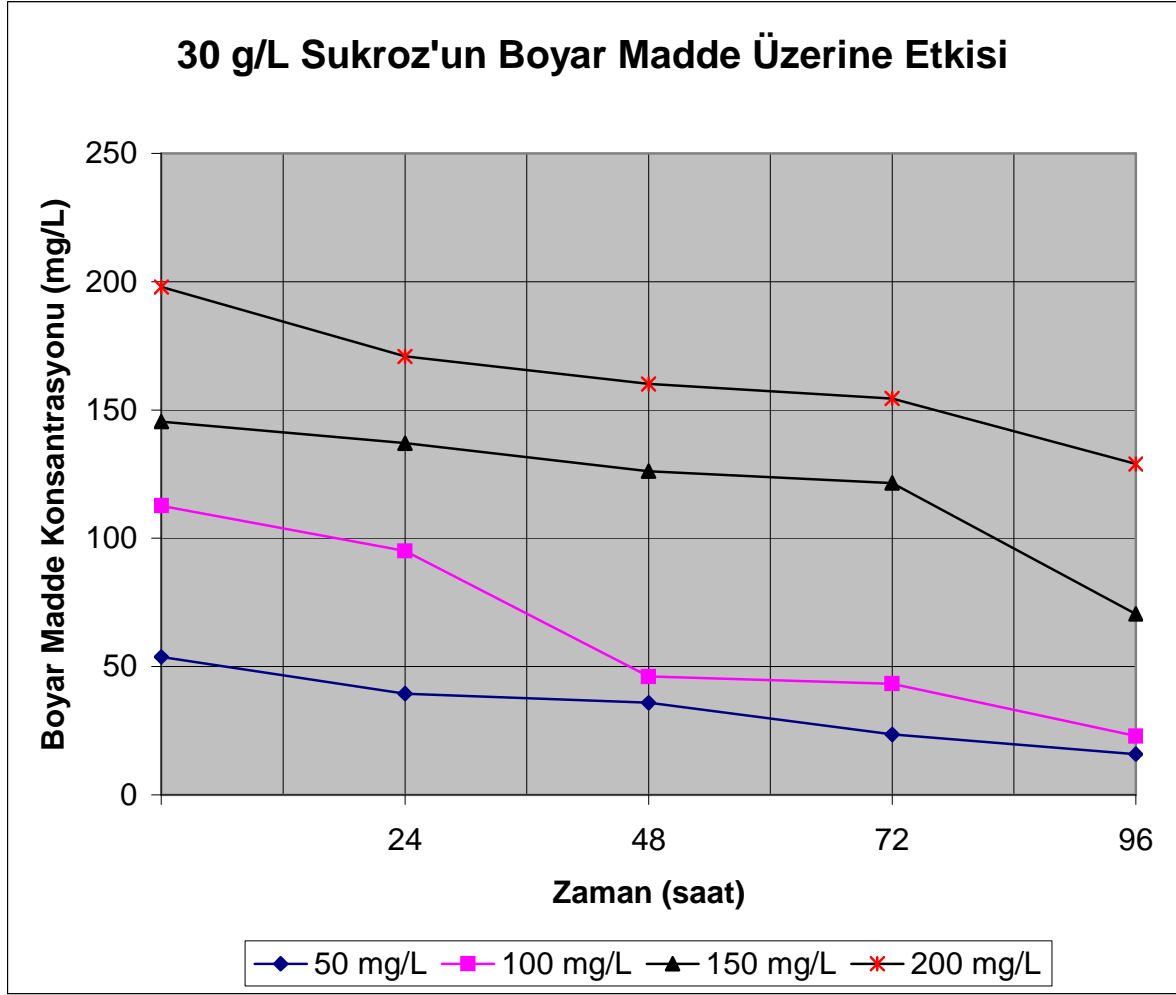




Şekil 4.9. 20 g/L Sukroz'un Renk Giderimi( 150 rpm, pH=5,50)

Çizelge 4.10. 30 g/L Sukroz'un Renk Giderimi Üzerine Etkisi(150 rpm, pH=5,50)

Başlangıç Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim
53,749	39,456	35,963	23,562	15,938	% 70,35
112,731	95,045	46,143	43,286	22,943	% 79,64
145,411	137,068	126,214	121,565	70,489	% 51,52
197,919	170,803	160,122	154,391	128,925	% 34,86



Şekil 4.10. 30 g/L Sukroz'un Renk Giderimi( 150 rpm, pH=5,50)

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi düşük boyar madde konsantrasyonunda % 60'a varan bir renk giderim verimi elde edilmiştir. Fakat daha yüksek konsantrasyonlar için 1 g/L sukrozun etkin renk giderimi sağlayacak miktarda biyokütle oluşumu için yeterli olmadığı saptanmıştır.

Şekil 4.6'te görüldüğü üzere 5 g/L sukroz içeren ortamda % 85'e varan bir renk giderim verimi elde edilmiştir. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça renk giderim verimi düşmektedir. En yüksek boya derişiminde renk giderim verimi yaklaşık %63'tür. Maliyeti düşürmek amacı ya da düşük boyar madde derişimli atık sularda 5 g/L sukroz kullanılabilir.

Şekil 4.7’te görüldüğü üzere 10 g/L sukroz içeren ortamda % 86’e varan bir renk giderim verimi elde edilmiştir. Renk gideriminin artması, sukrozun fungus tarafından kolaylıkla kullanılarak hücre yoğunluğunun artmasına bağlanmıştır. 10 g/L sukrozun 5 g/L’ye göre optimum olmasına karar verilmesinin nedeni az da olsa daha yüksek verimler elde edilmesidir.

Şekil 4.8’da ise 15 g/L sukrozun ortalama tüm boyar madde konsantrasyonları için yaklaşık % 60’lık bir renk giderim verimi gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.9’da ise sukroz derişiminin optimum koşulun iki katına çıkması ile 15 g/L’ye göre renk giderim verimlerinin arttığı ve 50 mg/L boyar madde konsantrasyonunda optimum koşulla aynı verim elde ettiği gözlenmiştir. Maliyeti arttıracığından 20 g/L sukroz uygulaması pek uygun olmayacaktır. Şekil 4.10’da görüldüğü üzere 100 mg/L boya derişiminden sonra renk giderim veriminde ani bir düşüş görülmektedir. Bu azalma, ortamda kalan boyar madde miktarının çok fazla olmasına bağlı olarak biyokütlenin doymuş hale gelmesi ile açıklanmıştır.

Literatürde sukroz derişiminin 10 g/L’ye kadar artırılması ile *Candida tropicalis* boya akümülyasyon kapasitesinin arttığı; sukroz derişimi 10 g/L’nin üzerinde kullanıldığı zaman akümüle olan boya derişiminin arttığı, spesifik büyüme hızının artışına bağlı olarak mikroorganizma boya akümülyasyon kapasitesinin azaldığı rapor edilmiştir [107].

*Aspergillus oryzae*’nin renk gideriminde biyokütle gelişimi için kolay kullanılabilir bir karbon enerji kaynağına ihtiyaç duyması, Sumathi ve Manju (2000) tarafından da belirtildiği gibi, boyar maddenin hücre duvarına ya da hücre membran bileşenlerine bağlanarak ve/veya hücre içerisine girerek akümülyasyonla giderildiğini gösterebilmektedir [108].

Büyüyen *Aspergillus niger* hücreleri ile adsorpsiyona bağlı renk gideriminde, glikoz eksikliğinde renk giderimi sağlanamadığı 3 g/L glikoz kullanılmasının yeterli olduğu; 3 g/L’nin üzerindeki glikoz derişimlerinde renk giderim veriminde değişiklik gözlenemediği ancak 3 g/L’nin altında kullanılmasının renk giderimini önemli ölçüde inhibe ettiği rapor edilmiştir [103].

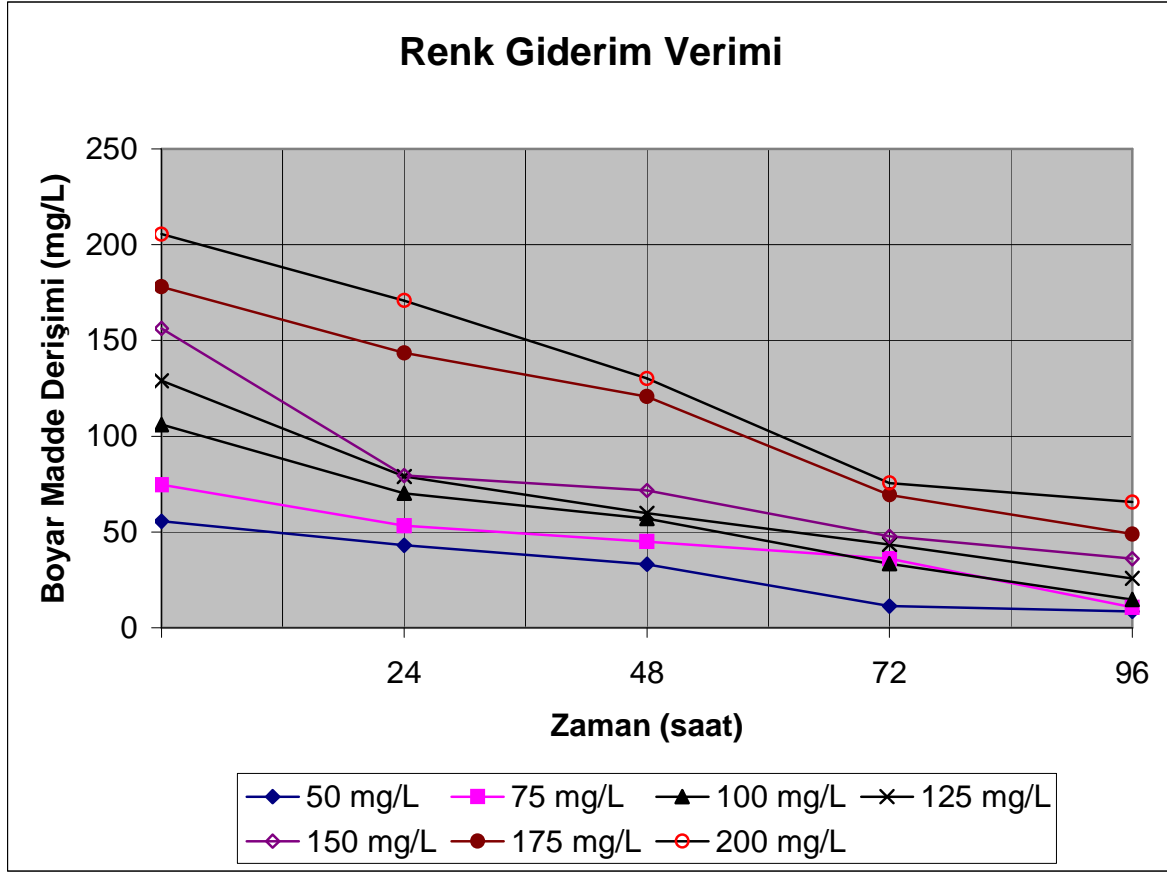
#### 4.4. BOYAR MADDENİN RENK GİDERİMİ

Başlangıç boyar madde derişimleri belli olan erlenler çalkalamalı inkübatörde 4 gün boyunca aerobik parçalanmaya bırakılmıştır. 4 gün süresince renk giderimini gözleyebilmek için hergün numune alınmıştır.

4 gün boyunca alınan numuneler spektrofotometrede, santrifüjlendikten sonra okutulmuştur. Bulunan konsantrasyon farklarından verim hesaplanmıştır. Çizelge 4.11.'de bulunan verimler gösterilmiştir. Şekil 4.11.'de ise zamanla değişen boyar madde derişimleri grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 4.11. Renk Giderim Verimi ( 150 rpm, pH=5,50, 10 mg/L sukroz)

Procion blau Derişimi (mg/L)	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	Verim
55,596	42,941	32,988	11,262	8,532	%84,65
74,53	53,303	45,015	35,981	10,643	% 85,72
105,96	70,253	57,052	33,397	14,71	%86,12
128,925	78,941	59,699	43,405	25,716	% 80,05
156,41	79,496	71,708	47,708	36,008	% 76,98
178,009	143,419	120,710	69,339	48,918	% 72,52
205,55	170,803	130,19	75,52	65,704	%68,03



Şekil 4.11. *Aspergillus oryzae*'nin Renk Giderimi (150 rpm, pH=5,50, 10 mg/Lsukroz)

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi 100 mg/L'e kadar artan bir renk giderim verimi görülürken 100 mg/L'den sonra bir azalma görülmektedir. Renk giderim verimi % 68-86 arasında değişmektedir. Renk giderimi fungus pelletlerine adsorpsiyon şeklinde gerçekleşmektedir.

*Aspergillus foetidus*'un Drimarene boyar maddelerini % 95-98 verimle giderdikleri rapor edilmiştir [108]. *Aspergillus ficuum* ile Direct Black 22 boyar maddesinin çalkalamalı kültürasyon ile % 96 renk giderimi sağlandığı bunun da renk gideriminin aerobik oluşuna bağlı olduğu rapor edilmiştir [109]. Knapp ve ark. (1997), statik koşullarda beyaz çürükçül fungus ile Orange II boyar maddesinin % 45'nin, çalkalamalı koşullarda ise % 97,5'nin giderildiğini rapor etmişlerdir [99].

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünyada yapılan son çalışmalar endüstriyel atık suların alıcı ortamdaki olumsuz etkilerinin giderilmesinde klasik yöntemlerin bir takım dezavantajlarının giderilmesi yönünde olup çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Boyar maddelerin moleküler özellikleri ve çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeni ile arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması büyük önem taşımaktadır.

Bu deneysel çalışmada PROCION BLAU azo boyar maddesinin *Aspergillus oryzae* mikroorganizması kullanılarak aerobik şartlarda renk giderimi incelenmiştir. Renk giderim çalışmalarında 96 saat baz alınmıştır. 96 saatten sonra renk giderim verimlerinde çok büyük bir farklılık oluşmamıştır. Çalkalamalı inkübatöre 250 mL sabit hacimde erlenler yerleştirilmiş ve 3-6 arasında değişen pH aralığında optimum pH araştırılmıştır. Daha sonra çalkalama hızının etkisinin araştırılması için 150 ve 170 rpm'de çalışılmıştır. Çalkalamalı inkübatöre 250 mL sabit hacimde erlenler yerleştirilmiş ve bu erlenler 50-200 mg/L arasında boyar madde derişimlerinde işletilerek renk giderim performansı incelenmiştir. Daha sonra sukroz konsantrasyonu 1-5-15-20-30 g/L olarak değiştirilmiş ve 50-200 mg/L boyar madde derişimleri üzerinde etkisi izlenmiştir.

Mikroorganizmaların büyümesi için en uygun pH 5,5 ve en verimli sukroz konsantrasyonu 10 g/L olarak bulunmuştur. Mikroorganizmanın misel oluşturmaya diğer bir etken ise çalkalama hızıdır. 170 rpm'de yeteri kadar misel oluşmamıştır. Bunun sebebi sporların besi yerinden çok erlenlerin çeperine tutunmasıdır. Böylece besi yerinden daha çok çeperlerde misel oluşmaya başlamış fakat zamanla kontaminasyona uğramıştır. Karbon kaynağı olarak kullanılan sukroz mikroorganizmayı çok fazla etkilememiştir. En düşük sukroz konsantrasyonunda (1 g/L) dahi düşük boya derişiminde (50 mg/L) % 60'a varan renk giderimi elde edilmiştir. Bu aerobik renk giderimi çalışmasında, optimum koşullarda (10 g/L sukroz ve pH=5,5) % 68 –86 arasında renk giderimi elde edilmiştir. Daha önceki çalışmalarda aerobik olarak yüksek renk giderimi elde edilemezken [96], bu çalışma sonucunda mantarlarla aerobik arıtımın mümkün olduğu görülmektedir. Renk giderimi biyolojik parçalanma ile değil boyar maddenin misellere adsorpsiyonu ile gerçekleşmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Correia, V.M. ; Stephonson, T. ; Judd, S.J., “Characterrisation of Textile Wastewater-A Rewiev”, Environmental Technology, **15** : 917-929, (1994)
- [2] Karapınar, I.; Kargı, F., “Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon ile Giderimi”, Çevre Bilimleri Dergisi, Sayı : **4**, Ankara, (2000)
- [3] Kulla, H.G.,”Aerobic Bacterial Degradation of Azo Dyes”, FEMS symp., **12** : 387-399, (1981)
- [4] Wang, Y.; Yu, J., “Adsorption and Degradation of Synthetic Dyes on the Mycelium of *Trametes versicolor*”, Wat. Sci. Tech., **38** (4-5) : 233-238, (1998).
- [5] Meyer, U., “Biodegradation of Synthetic Organic Colourants “, Academic Press London. (1981)
- [6] Banat, M.I.; Nigam, P.; Singh, D.; Marchant, R., “Microbial Decolorization of Textile Dye Containing Effluents: A Review”, Bioresource Technology, Vol : **58** : 217 – 227, (1997)
- [7] Nigam, P.; Mc Mullan, G.; Banat, I.; Marchant, R., “Decolourisation of Effluent from the Textile Industry by A. Microbial Consortium”, Biotechnology Letters, **18** : 117 – 120, (1996)
- [8] <http://ersacolor.freeservers.com/tarih.htm> (2006)
- [9] Bigalı, Ş.,”Resim Sanatı”, 2.Baskı, Şafak Matbaası, Ankara, (1984)
- [10] Başer, İ. ; İnancı, Y.,”Boyar Madde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, 2115s, (1990)
- [11] Özcan, Y.,”Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği”, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, (1978)

- [12] Kurbanova, R. ; Mirzaoğlu, R. ; Ahmedova, G. ; Şeker, R. ; Özcan, E., ”Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi”, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, 263, (1998)
- [13] Zollinger H.,”Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments”, 5<sup>th</sup> ed. New York : VCH Publishers, 187-246, (1991)
- [14] Seventekin, N.,”Boyar Madde Kimyasına Giriş”, 1.Baskı, Bornova (1988)
- [15] Dölen, E.,” Tekstil Tarihi; Boyamacılık ve Geçmişi”, Marmara Üniversitesi Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, (1992)
- [16] Başer, İ.,” Elyaf Bilgisi” ,İstanbul, (1992)
- [17] Başer, İ.,”Tekstil Teknolojisi”, Marmara Üniversitesi Basımevi, Yayın No : **634**, 13-14, (1992)
- [18] Yakartepe, M. ; Yakartepe, Z.,”Tekstil Terbiye Teknolojisi”, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları, Cilt : **10**, Yayın No : **67**, 1. Baskı, İstanbul, (1995)
- [19] [www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/81683](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/81683) (2006)
- [20] Bebekli, M.,”Genel Boyama Teknolojisi 1 Ders Notları”, Çukurova Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Adana, (2000)
- [21] Tarakçıoğlu, I.,”Kimyasal Tekstil Muayeneleri”, Ege Üniversitesi Yayınları, Yayın No : **3**, İzmir, (1983)
- [22] Venkataraman, K.,”The Chemistry of Synthetic Dyes”, Academic Press, New York, **1** : 240-247, (1952)
- [23] Tekstil Boyaları, <http://www.boyex.com/4610.asp#GG>, (2003)
- [24] Zollinger, H., “Color Chemistry - Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments”, VCH. Newyork : 92-102, (2003).



- [25] Ertan, N. "Synthesis of Some Hetarylazopyrazolone Dyes and Solvent Effects on Their Absorption Spectra", *Dyes and Pigments*, Cilt : **44** : 41-48., (1995)
- [26] Labudzinsku, A. ; Golka, S. ; Gorczynska, K., "Studies of the Carbazole Azo Dyes by Means of UV/VIS Spectroscopy", *Journal of Molecular Structure*, **294** : 247-250, (1993)
- [27] Vigo, T.L., "Textile Processing and Properties; Preparation, Dyeing, Finishing and Performance", Elsevier, The Netherlands, (1997)
- [28] EPA, "Best Management Practices for Pollution in the Textile Industry", Office of Research and Development Washington, DC 20460, **EPA/625/R-96/004** : 131, (1996)
- [29] Annen, Q. ; Clariant, A.G., "Kükürt Boyar Maddeleri ile Ekolojik Boyama", *Melliand Türkiye Sayısı, Tekstil Terbiyesi*, **1** : 54-57, (1999)
- [30] Reinhardt, G. ; Loffler, M., "New Reactive Bleach Activators-a Ridge Walk Between Bleach Efficacy and Fabric and Dye Damage", *Tenside Surfactants Detergents*, **34 (6)** : 404-409, (1997)
- [31] Luo, J.T. ; Cao, J.H., "Low-temperature Dyeing of Silk Fabrics with Liquid Sulphur Dyes", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **113 (2)** : 67-69, (1997)
- [32] Burkinshaw, S.M. ; Collins, G.W., "After Treatments to Improve the Wash Fastness of Sulphur Dyeings on Cotton", *Dyes and Pigments*, **29 (4)** : 323-344, (1995)
- [33] Deo, H.T. ; Wasif, A.I., "Green Techonology in Textile Processing: Part 3-Eco-Friendly Dyeing of Cotton Goods", *Indian Journal of Fibre&Textile Research*, **24 (1)** : 58-63, (1999)
- [34] Çoban, S. , "Neden Eko Tekstil", *Eko Tekstiller Eki*, Yıl 5, Sayı : **1**, (1995)
- [35] Demircanlı, Ü., "Ekolojik Üretim ve Çevre İlişkileri", *Tekstil ve Konfeksiyon*, No: **2**, (1998)

- [36] Çakıroğlu, F.,”İhracatçı Gözüyle Ekolojik Tekstilde Alınması Gereken Tedbirler”, Tekstil Terbiye ve Teknik, Tanıtım Sayısı (2003)
- [37] Seventekin, N.”İnsan Ekolojisi”, Eko Tekstiller Eki, Yıl : 5, Sayı : 1, (1995)
- [38] Seventekin, N.; Özdoğan E.,”Ekotekstiller Açısından Toksik Ağır metaller”, Tekstil ve Konfeksiyon, No: 1, (1998)
- [39] Bayraktar, T., İTKİB, Genel Sekreterliği, İTKİB AR&GE ve Mevzuat Şubesi, (2005)
- [40] Adak, A.; Bandyopadhyay, M.; Psal, A., “Removal of Crystal Violet Dye from Wastewater by Surfactant-Modified Alumina”, Separation and Purification Technology, **44** : 139-144, (2005).
- [41] Yoo, S. ; Libra, J. ; Wiesman, U.,”Reduction of Azo Dyes by *Desulfovibrio Desulfiricans*”, Water Science and Technology, **14** (2) : 15-22, (2000)
- [42] Crawford, R.L.; Crawford, D.L., “Bioremediation: Principles and Applications”, Cambridge University Pres. UK. (1996).
- [43] Chung, K.T.; Stevens, S.E., “Decolorization of Azo Dyes by Enviromental Microorganism and Helmits”, Environ. Toxic. Chem., **12** : 2121-2132, (1993)
- [44] Atacag, H., “Bir Azo Boyar Maddesi Olan Reaktif Black 5’in Anaerobik-Aerobik ve Aerobik-Anaerobik Biyolojik Parçalanma Koşullarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, ME.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Mersin (2000)
- [45] Chen, K.C.; Huang, W.T.; Wu, J.Y.; Houn, J.Y., “Microbial Decolorization of Azo Dyes by *Proteus mirabilis*”, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, **23** (1) : 686-690, (1999).
- [46] Geisberger A., “Azo Dyes and the Law-an Open Debate”, Journal of Society of Dyers and Colourists, **113** : 197-200, (1997).

- [47] Başbüyük, M.; Yüceer, A.; Yılmaz, T., “Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler”, 1.Atıksu Sempozyumu. Kayseri., 82-86, (1998).
- [48] Brown, M.A.; De Vito, Sc., “Predicting Azo Dye Toxicity”, Crit. Rev. Environmental Science Techonology, **23** : 249-324, (1993)
- [49] Razo-Flores, E.; Luijten, M.; Donlon, B.A.; Lettinga, G.; Fieft, J.A., “Complete Biodegradation of the Azo Dye Azosalicylate under Anaerobic Conditions”, Environ. Sci. Technol., **31** (7) : 2098-2103, (1997)
- [50] Anliker, R., “Ecotoxicology of Dyestuffs – a Joint Effort by Industry”, Ecotoxicol Enviroment, **3** : 59-74, (1979)
- [51] Tan, N.C.G.; Gatze, L.; Field, J.A., “Reduction of the Azo Dye Mordant Orange 1 by Methanogenic Granular Sludge Exposed to Oxygen”, Bioresource Technol., **67** : 35-42, (1999)
- [52] Michaels, G.B.; Lewis, D.L., “Sorption and Toxicity of Azo and Triphenylmethane Dyes”, Environ. Toxicol. Chem., **5** : 45-50, (1985)
- [53] Zimmerman, T.; Kulla, G.; Leisinger, J., “Properties of Purified Orange 2 Azoreductase, the Enzyme İnhibiting Azo Dye Degradation by *Pseudomonas*”, Env. J.Biochem., **129** : 197-203, (1982)
- [54] Chung, K.T.; Cerniglia, C.E., “Mutagenicity of Azo Dyes: Structure Activity Relationships”, Mutat. Res., **227** : 201-220, (1992)
- [55] Cripps, C.; Bumpus, J.A.; Aust, S.D., “Biodegradation of Azo and Heterocyclic Dyes by *Phanerochaete chrysosporium*”, Appl. Environ. Microbiol., **56** : 11, (1990)
- [56] Latge, J.P.,”*Aspergillus Gumigatus* and aspergillosis”, Clin Microbiol Rev., **2** : 310-350, (1999)

- [57] Samson, R.A. ; Pitt, J.I., "Modern Concepts in *Penicillium* and *Aspergillus* classification", New York : Plenum Press, (1990)
- [58] Samson, R.A. ; Hoekstra, E.S. ; Frisvad, J.C. ; Filtenborg, O., "Introduction to Food-borne Fungi", 4<sup>th</sup> ed. Baarn: Centraalbureau voor Schimmelcultures, (1995)
- [59] CBS Course of Mycology. Centraalbureau voor Schimmelcultures, Drukkerij, "ERLA", Amsterdam-Zuid, The Netherlands, (1980)
- [60] Klich, M.A. ; Pitt, J.I., "A Laboratory Guide to Common *Aspergillus* Species and Their Teleomorphs", Austria: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Food Processing, (1998)
- [61] Özyurt, M.; Ataçğ, H., "Biodegradation of Azo Dyes: A Review", *Fresenius Environmental Bulletin*, **25 (11)** : 1297-1300, (2003)
- [62] Spadaro, J.T. ; Gold, M.H. ; Renganathan, V., "Degradation of Azo Dyes by the Lignin-Degrading Fungus *Phanerochaete chrysosporium*", *Appl. and Environ. Microbiology*, **58 (8)** : 2397-2401, (1992)
- [63] Douch, P.G.C. ; Blair, S.S.B., "The Metabolism of Foreign Compounds in the Cestode *Manrezia Exponsa* and Nematode", *Ascaris/umbricoides* var. *Suum Xenobiotica*, **5** : 279-292, (1975)
- [64] Paszczynski, A. ; Pasti, M.B. ; Goszcynski, D.L. ; Crawford, D.L. ; Crawford, R.L., "New Approach to Improve Degradation of Recalcitrant Azo Dyes by *Streptomyces spp.* And *Phanerochaete chrysosporium*", *Enzyme Microbial. Technol.*, **13** : 378-384, (1991)
- [65] Kudlich, M. ; Keck, A. ; Klein, J. ; Stolz, A., "Localization of the Enzyme System Involved in Aerobic Degradation of Azo Dyes by *Sphingomonas sp.* Strain BN6 and Effect of Artificial Redox Mediators on the Rate of Azo Dye Reduction", *Applied and Environmental Microbiology*, **63 (9)** : 3691-3694, (1997)

- [66] Kudlich, M. ; Bishop, P.L. ; Knackmuss, H.J. ; Stolz, A., "Simultaneous Anaerobic and Aerobic Degradation of the Sulfonated Azo Dye Mordant Yellow 3 by Immobilized Cells from a Naphtalenesulfonate-degrading Mixed Culture", *Appl. Microbiol. Biotechnology.*, **46** : 597-603, (1996)
- [67] Gaxesh, R.; Boardman, G.C.; Michelsen, D., "Fate of Azo Dyes in Sludges", *Wat. Res.*, **28** : 1367-1376, (1994)
- [68] Pagga, U.; Brown, D., "The Degradation of Dyestuffs Part 2: Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Tests", *Chemosphere*, **15** : 479-491, (1986)
- [69] Oxspring, D.A.; McMullan, G.; Smyth, W.F.; Marchant, P., "Decolourisation and Metabolism of the Reactive Textile Dye Remozal Black B by an Immobilized Microbial Consortium", *Biotechnol. Letters* : **18** (5): 527-530, (1996)
- [70] O'Neill, C. ; Lopez, A. ; Esteves, S.R.R. ; Hawkes, F.R. ; Hawkes, D.L. ; Wilcox, S.J., "Azo-Dye Degradation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluents", *Applied Microbiology and Biotechnology*, **53** : 249-254, (2000a)
- [71] Marquez, M.C.; Costa, C., "Biomass Concentration in PACT Process", *Waters*, Vol: **30**, No: **9** : 2079-2085, (1996)
- [72] 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)
- [73] Carliell, C.M.; Barclay, S.J.; Buckley, C.A., "Treatment of Exhausted Reactive Dyebath Effluent Using Anaerobic Digestion Laboratory and Full Scale Trials", *Water S.A.*, **22** : 225-233, (1996)
- [74] Kirby, N.; Mc Mullan, G.; Banat, I.; Marchant, R., "Decolorization of Textile Effluents by *Phanerochate chrysosporium*", *Biotechnology Letters*, **17** : 761 – 764, (1995)

- [75] Nayar, S.C.; Sylvester, N.D., "Control of Organics Removal by PACT Simultaneous Adsorption and Biodegradation", *Wat.Res.*, Vol : **13** : 201-205, (1979)
- [76] Mckay, G.; Ramprasad, G.; Mowli, P., "Desorption and Regeneration of Dye Colors from Low-Cost Materials", *Wat. Res.*, Vol : **21**, No : **3** : 375-377, (1987)
- [77] Machenbach, I., "Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment", *Membrane Technology*, **96** : 7-11, (1998)
- [78] Geundy, M.S., "Color Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques", *Wat. Res.*, Vol : **25**, No : **3** : 271-273, (1991)
- [79] Şengül, F.; Küçükgül, E.Y., "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", D.E.Ü., Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, (1997)
- [80] Socha, K., "Treatment of Textile Effluents", *Textile Month*, **12** : 52-56, (1991)
- [81] Engin, Z.; Metin, M., "Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk Giderimi", Lisans Tezi, D.E.Ü., Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, (1996)
- [82] Perkins, W.S. ; Walsh, W.K. ; Reed, I.E. ; Namboodri, C.G., "A Demonstration of Reuse of Spent Dye bath Water Following Color Removal with Ozone", *Textile Chemist and Colorist*, **28** (1) : 31-37, (1995)
- [83] Wu, J. ; Wang, T., "Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor", *Water Research*, **35** (4) : 1093-1099, (2001)
- [84] Lin, S.H.; Liu, W.Y., "Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation", *J. of Environ Engin ASCE*, Vol : **120** : 437-446, (1994)
- [85] Vlyssides, A.G. ; Papaioannou, D. ; Loizidou, M. ; Karlis, P.K. ; Zorpas, A.A., "Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater", *Waste Management*, **20** : 569-574, (2000)

- [86] Lin, S.; Peng, C.F., "Treatment of Textile Wastewaters by Elektrochemical Method", *Wat.Res.*, Vol : **28**, No : **2** : 227-282, (1994)
- [87] Pelegrini, R. ; Zamora, P.P. ; Andrade, A.R. ; Reyes, J. ; Duran, N., "Elektrochemically Assisted Photocatalytic Degredation of Reactive Dyes", *Applied Catalysis B: Environmental*, **22** : 83-90, (1999)
- [88] Naumczyk, J. ; Szyprkowicz, L. ; Zilio-Grandi, F., "Elektrochemical Treatment of Textile Wastewaters", *Water Science and Technology*, **34 (11)** : 17-24, (1996)
- [89] Kang, S.F. ; Chang, H.M., "Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent", *Water Science and Technology*, **36 (12)** : 215-222, (1997)
- [90] Sewekow, U., "Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate", *Melliand Textilberichte*, **74** : 153-156, (1993)
- [91] Slokar, Y.M. ; Marechal, A.M.L., "Methods of Decolorization of Textile Wastewaters", *Dyes and Pigments*, **37 (4)** : 335-356, (1998)
- [92] Unkroth, A. ; Wagner, V. ; Sauerbrey, R., "Laser-Assisted Photochemical Wastewater Treatment", *Water Science and Technology*, **35 (4)** : 181-188, (1997)
- [93] Tünay, O. ; Kabdaslı, I. ; Eremektar, G. ; Orhon, D., "Color Removal From Textile Wastewaters", *Water Science and Technology*, **34 (11)** : 9-16, (1996)
- [94] Şengül, F.; Müezzinoğlu, A., "Çevre Kimyası", D.E.Ü., Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, (1995)
- [95] Olcay, K. ; Ufuk, A., "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt : **7**, Sayı : **1**, 47-55, (2002)
- [96] Willmott, N. ; Guthrie, J. ; Nelson, G., "The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent", *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, **114** : 38-41, (1998)

- [97] Karcher, S.; Kornmüller, A.; Jekel, M., “Removal of Reactive Dyes by Sorption / Complexation with Cucurbituril”, *Water Science and Technology*, **40 (4-5)**: 425-433, (1999)
- [98] Huang, C.R.; Lin, Y.K.; Shu, H.Y., “Wastewater Decolorization and TOC Reduction by Sequential Treatment”, *American Dyestuff Reporter*, **11** : 15-18, (1994)
- [99] Knapp, S.J.; Zhang, F.; Tapley, N.K., “Decolorization of Orange 2 by a Wood-Rotting Fungus”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69** : 289 – 296, (1997)
- [100] Orhansky, F.; Narkis, N., “Characteristic of Organics Removal by PACT Simultaneous Adsorption and Biodegradation”, *Wat. Res.*, Vol : **31**, No : **3** : 391 – 398, (1997)
- [101] Çeçen, F., “Activated Carbon Addition to Activated Sludge in the Treatment of Kraft Pulp Bleaching Wastes”, *Wat. Sci. And Tech.*, Vol : **30**, No : **3** : 183 – 192, (1994)
- [102] Ramakrishna, K.; Viraraghavan, T., “Dye Removal Using Low Cost Adsorbents”, *Water Science Technology*, **36 (2-3)** : 189-196, (1997)
- [103] Assadi, M.M. ; Johangiri, M.R.,”Textile Wastewater Treatment by *Aspergillus niger*”, *Desalination*, **141** : 1-6, (2001)
- [104] Ataçağ, E.H.,”Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinden Levafix Brillant Blue EB ve Cibacron Blue CR’nin Aktif ve İnaktif *Aspergillus oryzae*’ye Adsorpsiyonunun Araştırılması”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Ana Bilim Dalı Doktora Tezi, (2006)
- [105] Tung, T.Q. ; Miyata, N. ; Iwahari, K.,”Growth of *Aspergillus oryzae* During Treatment of Cassava Starch Processing Wastewater with High Content of Suspended Solids”, *J.Biosci.Bioeng.*, **97 (5)** : 329-335, (2004)
- [106] Chang, J. ;Chou, C. ; Chen, S.,”Decolorization of Azo Dyes with Immobilized *Pseudomonas luteola*”, *Process Biochem.*, **36** : 757-763, (2001)



- [107] Nasser, S. ; Assadi, M.M. ; Sepehr, M.N. ; Rostami, K. ; Shariat, M. ; Nadafi, K., "Chromium Removal from Tanning Effluent Using Biomass of *Aspergillus oryzae*", Pakistan J. Biological Sci., **5** : 1056-1059, (2002)
- [108] Sumathi, S. ; Manju, B.S., "Uptake of Reactive Textile Dyes by *Aspergillus foetidus*", Enzyme Microb. Tech., **27** : 347-355, (2000)
- [109] Dong, X.J. ; Du, Z.I. ; Zhu, C., "Decolorization of Direct Black 22 by *Aspergillus ficuum*", J. Environ. Sci., **13** : 472-475, (2001)

## **ÖZGEÇMİŞ**

25.01.1975 tarihinde Mersin’de doğdum. İlkokulu Çankaya İlkokulu’nda (1986); ortaokul ve liseyi Tarsus Amerikan Lisesi’nde bitirdim (1993). Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldum (2002). Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans tez çalışmasına başladım (2004). 2003 senesinden beri Soda Sanayii A.Ş. Kromsan Krom Bileşikleri Fabrikasında çevre mühendisi olarak çalışmaktayım.

**EK-A AB tarafından kullanımı yasaklanmış arilaminler**

	CAS Number	Index Number	EC Number	Substances
1	92-67-1	612-072-00-6	202-177-1	Biphenyl-4-ylamine 4-aminobiphenyl xenylamine
2	92-87-5	612-042-00-2	202-199-1	Benzidine
3	95-69-2		202-441-6	4-chloro-o-toluidine
4	91-59-8	612-022-00-3	202-080-4	2-naphthylamine
5	97-56-3	611-006-00-3	202-591-2	o-aminoazotoluene 4-amino-2,3-dimethylazobenzene 4-o-tolylazo-o-toluidine
6	99-55-8		202-765-8	5-nitro-o-toluidine
7	106-47-8	612-137-00-9	203-401-0	4-chloroaniline
8	615-05-4		210-406-1	4-methoxy-m-phenylenediamine
9	101-77-9	612-051-00-1	202-974-4	4,4-methylenedianiline 4,4-diaminodiphenylmethane
10	91-94-1	612-068-00-4	202-109-0	3,3-dichlorobenzidine 3,3-dichlorobiphenyl-4,4- ylenediamine
11	119-90-4	612-036-00- X	204-355-4	3,3-dimethoxybenzidine-o- dianisidine
12	119-93-7	612-041-00-7	204-358-0	3,3-dimethylbenzidine 4,4-bi-o- toluidine
13	838-88-0	612-085-00-7	212-658-8	4,4-methylenedi-o- toluidine
14	120-71-8		204-419-1	6-methoxy-m- toluidine p-cresidine
15	101-14-4	612-078-00-9	202-918-9	4,4-methylene-bis-(2-chloro- aniline) 2,2-dichloro-4,4- methylene- dianiline
16	101-80-4		202-977-0	4,4-oxydianiline
17	139-65-1		205-370-9	4,4-thiodianiline
18	95-53-4	612-091-00- X	202-429-0	o- toluidine 2-aminotoluene
19	95-80-7	612-099-00-3	202-453-1	4-methyl-m-phenylenediamine
20	137-17-7		205-282-0	2,4,5-trimethylaniline
21	90-04-0	612-035-00-4	201-963-1	o-adisidine 2-methoxyaniline
22	60-09-3	611-008-00-4	200-453-6	4-amino azobenzene

## **EK-B Kanserojen Arilaminler**

4- Aminodipheyl Benzidin

4-Chlor-a-toluidin

2-Naphtylamin-a-aminoezotoluol

2-Amino-4-nitrotolpul p-Chloranilin

2,4-Diaminoanisol

4,4-Diaminodiphenyimetan

3,3-Dichlorbenzidin

3,3-Dimethoxybenzidin

3,3-Dimethylbenzidin

3,3-Dimethyl-4,4-diaminodiphenymethan p-Kresidin

4,4-methylene-bis-(2-chloro-aniline)

4,4-Oxydianilin

4,4-Thiodlanilin a-Toluidin

2,4-Toluylendiamin

2,5,5-Trimethylanilin

### EK-C Yasaklı Boyar Madde Listesi

C.I.Generic Name	C.L. No.	Diazokomponente
Acid Orange 45	22195	B
Acid Red 4	14710	o-An
Acid Red 5	14905	o-An
Acid Red 24	16140	o-T
Acid Red 26	16150	p-Aab
Acid Red 73	27290	B
Acid Red 85	22245	T
Acid Red 114	23635	o-A
Acid Red 115	27200	p-Aab
Acid Red 116	26660	D
Acid Red 128	24125	o-A
Acid Red 128	2665	p-Aab
Acid Red 148	27190	o-T
Acid Red 150	20560	T
Acid Red 158	18133	o-An
Acid Red 167	18129	o-T
Acid Red 264	18075	p-Aab
Acid Red 264	42640	o-An
Acid Red 420	30336	o-An
Acid Violet 12	37085	B
Acid Violet 49	37105	B
Acid Brown 415	37235	o-An
Acid Black 29	37225	o-An
Acid Black 94	37230	T
Acid Black 131	21010	C
Acid Black 132	76035	2-A-4N
Acid Black 209	22250	D
Azoic Diazo Component 11	22010 23660	B T
Azoic Diazo Component 12	22370 23375	p-Aab o-An
Azoic Diazo Component 48	23380 23820	2,4-T 2,4-T
Azoic Diazo Component 112	22130 23370	B B
Azoic Diazo Component 113	29173 22310	T B
Basic Red 111	23500	T
Basic Red 42	24100	T
Basic Brown 4	22145	T
Developer 14	22155	B
=Oxidation Base 20	22150	T
Direct Yellow 1	23560	o-T
Direct Yellow 24	23565	B
Direct Yellow 48	29185	T
Direct Orange 1	29190	D
Direct Orange 6	22120	B
Direct Orange 7	22240	B
Direct Orange 8	22500	T
Direct Orange 10	23050	T
Direct Orange 108	29175	o-An

Direct Red 1	23505	o-An
Direct Red 2	29200	B
Direct Red 7	22570	B
Direct Red 10	22550	T
Direct Red 13	23520	B
Direct Red 17	22480	Dcb
Direct Red 21	24410	o-T
Direct Red 22	22590	T
Direct Red 24	23705	o-An
Direct Red 26	22610	B
Direct Red 28	24140	B
Direct Red 37	24155	T
Direct Red 39	24340	B
Direct Red 44	23850	D
Direct Red 46	24400	B
Direct Red 62	24280	T
Direct Red 67	23790	B
Direct Red 72	24145	D
Direct Violet 1	23860	D
Direct Violet 12	24411	D
Direct Violet 21	24175	T
Direct Violet 22	24115	D
Direct Blue 1	30280	D
Direct Blue 2	30295	T
Direct Blue 3	30387	D
Direct Blue 6	30387	D
Direct Blue 8	30045	D
Direct Blue 9	30110	D
Direct Blue 10	22311	D
Direct Blue 14	30140	D
Direct Blue 15	36030	D
Direct Blue 22	31725	T
Direct Blue 25	35660	B
Direct Blue 35	35520	B
Direct Blue 53	31710	B
Direct Blue 76	22345	B
Direct Blue 151	30056	T
Direct Blue 160	30145	B
Direct Blue 173	31740	B
Direct Blue 192	30120	B
Direct Blue 201	30368	B
Direct Blue 215	30245	B
Direct Blue 295	23630	B
Direct Green 1	22580	B
Direct Green 6	30235	B
Direct Green 8	30400	B
Direct Green 81	26090	B
Direct Green 85	26070	B
Direct Brown 1	26130	B
Direct Brown 1::2	64500	B
Direct Brown 2		B
Direct Brown 6		B
Direct Brown 25		T
Direct Brown 27		B

Direct Brown 31		B
Direct Brown 33		B
Direct Brown 51		D
Direct Brown 59		T
Direct Brown 79		p-Aab
Direct Brown 95	30145	p-Aab
Direct Brown 101		p-Aab
Direct Brown 154		p-Aab
Direct Brown 222		p-Aab
Direct Black 4		T
Direct Black 29		p-Aab
Direct Black 38	30235	p-Aab
Direct Black 91		p-Aab
Direct Black 154		p-Aab
Disperse Yellow 7		p-Aab
Disperse Yellow 23		
Disperse Yellow 56		
Disperse Yellow 149		
Disperse Red 151		
Disperse Blue 1	54500	

o-A : o-Aminoazotoluol

p- Aab : p- Aminoazobenzol

o-An : o - Anisidin

2-A4-N : 2- Amino - 4 nitrotoluol

B : Benzidin

C : 4 Chlor-o-toluidin

D : 3,3" - Dimethoxybenzidin (o-Dianisidin)

o-T : o-Toluidin

T : 3,3 "Dimethy benzidin (o-Tolidin )

## EK D – ÖKO-TEX 100 KRİTERLERİ

	Ürün Grupları			
	Bebek ve Küçük Çocuk Giysiler	Cilde Temas Eden Giysiler	Cilde Temas Etmeyen Giysiler	Dekorasyon Ürünleri
pH Değeri	4-7,5	4-7,5	4-9	4-9
Formaldehit	20 ppm	75 ppm	300 ppm	300 ppm
<b>Ekstrakte Edilebilir Ağır Metaller</b>				
Antimon	30	30	30	
Arsenik	0.2	1	1	1
Kurşun	0.2	1	1	1
Kadmiyum	0.1	0.1	0.1	0.1
Krom	1	2	2	2
Krom VI	0.5 ppm			
Kobalt	1	4	4	4
Bakır	25	50	50	50
Nikel	1	4	4	4
Civa	0.02	0.02	0.02	0.02
<b>Pestisidler(doğal lifler için)</b>				
Toplam(PCP/TeCP dahil)	0.5	1	1	1
<b>Fenol klorürler</b>				
Pentaklorfenol(PCP)	0.05	0.5	0.5	0.5
2,3,5,6 Tetraklorfenol(TeCP)	0.05	0.5	0.5	0.5
<b>PVC Plastizerler(Ftalatlar)</b>				
DINP,DNOP,DEHP,DIDP,BBP,DBP Toplam	0.1			
<b>Organik Kalay Bileşikleri</b>				
TBT	0.5	1	1	1
DBT	1			
<b>Diğer Kimyasal Atıklar</b>				
OPP	50	100	100	100
<b>Boyar Maddeler</b>				
Parçalanabilir Arilaminler	20 ppm	20 ppm	20 ppm	20 ppm
Kanserojen Boyar Maddeler	<b>Kullanılmamalı</b>			
Alerjik Boyar Maddeler	50 ppm	50 ppm	50 ppm	50 ppm
<b>Benzen klorür ve Toluene klorür</b>				
	1	1		
<b>Biyolojik Aktif Ürünler(Biyosit apresi)</b>				
	<b>Yoktur</b>			
<b>Güç Tutuşurluk Bitim İşlemi</b>				
Genel olarak	<b>Yoktur</b>			
PBB,TRIS,TEPA,pentaBDE,octaBDE	<b>Kullanılmamalı</b>			
<b>Renk Haslıkları</b>				
Su Haslığı	3	3	3	3
Asidik Ter Haslığı	3-4	3-4	3-4	3-4
Bazik Ter Haslığı	3-4	3-4	3-4	3-4
Kuru Sürtünme Haslığı	4	4	4	4
Tükrük ve Ter Haslığı	Dayanıklı			
<b>Uçucu Madde Emisyonu(mg/m<sup>3</sup>)</b>				
Formaldehit	0.1	0.1	0.1	0.1
Toluol	0.1	0.1	0.1	0.1
Styrol	0.005	0.005	0.005	0.005
Vinilsikloheksen	0.002	0.002	0.002	0.002
4-Fenilsikloheksen	0.03	0.03	0.03	0.03
Butadien	0.002	0.002	0.002	0.002
Vinilklorür	0.002	0.002	0.002	0.002
<b>Aromatik hidrokarbonlar</b>				
	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Uçucu Organik Maddeler</b>				
	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>Koku</b>	<b>Anormal koku olmamalı</b>			