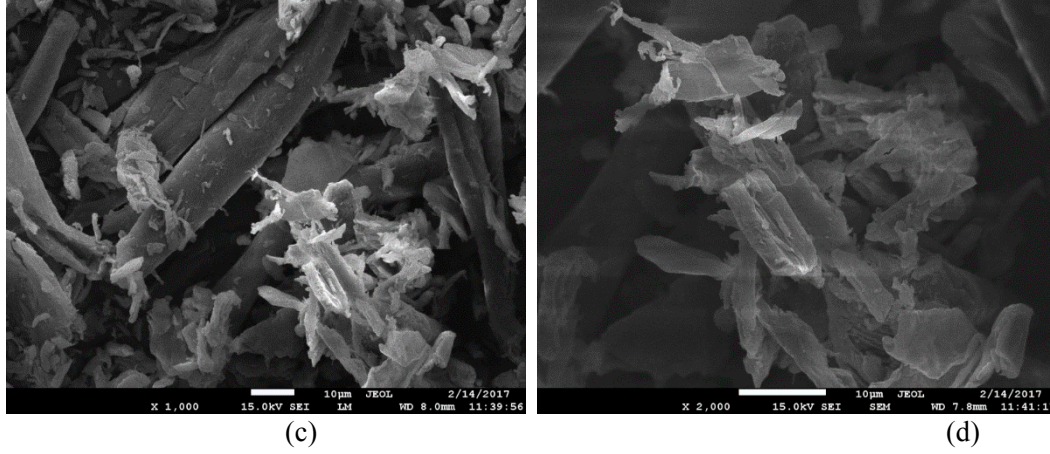




Şekil 3. Elde edilen selüloz mikrokristallerin a) 100, b)500, c)1000 ve d)2000 büyütmeli SEM mikrografları

SONUÇ

Çalışmada, telef pamuk liflerinden asit hidrolizi ile SMK'ler sentezlenmiştir. Pamuk telefinin önce ve hidroliz sonrası için alınan FTIR spektrumları, SMK'lerin oluştuğunu doğrulamaktadır. Optik mikroskop görüntüleri ve SEM mikrograflarında mikrokristal yapılar görüntülenmiştir. Bu sentez yöntemi ile pamuk telefleri başka uygulama alanlarında kullanılmak üzere değerlendirilmiştir. Sentezlenen SMK'lerinin tekstil ve polimer uygulamalarında kullanılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Ertrakulpaiboon S., Tonanon N. , *International Conference of Science and Technology* 2015, Preparation of microcrystalline cellulose fro dissolving cellulose by cryo-crushing and acid hydrolysis
- [2] Lu H, Yu G, Zheng L, Liu X, *Food Research International* 2013, 50, 121–128.
- [3] Guan YT , Li Y, *Chinese Science Bulletin* 2008, **53**(23), 3735-3740.
- [4] Magdi E M , Affaf E O, Marwa I, *Engineering Journal* 2015, **54**(2), 127–140.
- [5] Xiong R, Zhang X, Tian D, Zhou Z, Lu C, *Cellulose* 2012, **19**, 1189–1198.
- [6] Aşkıner G, Palamutçu S., İkiz Y., *Tekstil ve Konfeksiyon* 2009, **3**, 197-205.
- [7] Altun Ş, 2011, Tekstil Geri Kazanım Sektörü Raporu, Uşak TSO.
- [8] Kozak M, *Electronic Journal of Construction Technologies* 2010, **6**(1), 62-70.
- [9] Chattopadhyay DP, Patel BH (2016) Synthesis, Characterization and Application of Nano Cellulose for Enhanced Performance of Textiles. *J Textile Sci Eng* 6: 248. doi:10.4172/2165-8064.1000248
- [10] Ciolacu C, Florin Ciolacu F, Valentin I, *Cellulose Chem. Technol.* 2011, **45** (1-2), 13-21.
- [11] Haafiz MKM, Eichhorn SJ, Hassan A, Jawaaid M, *Carbohydr. Polym.* 2013, **93**, 628-634.
- [12] Pachua L, Malsawmtluangi C, Nath N K, Ramdinsangi H., Vanlalfakawma D C, Tripathi S K, *Int.J.PharmTech Res* 2013, **5** (4)

Corresponding author:

Fatma AYHAN

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Biyokimya ve Biyomalzemeler Araştırma Laboratuvarı, Kötekli/Muğla, Türkiye

E-mail: fayhan@mu.edu.tr

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-VINYLCAPROLACTAM BASED POLYMER WITH THERMORESPONSIVE MOISTURE ABSORPTION PROPERTIES

Sena DEMİRBAĞ¹, Sennur ALAY AKSOY¹ and Cemil ALKAN²

¹Suleyman Demirel University, Engineering Faculty, Textile Engineering Department, 32260 Isparta, Turkey

²Gaziosmanpaşa University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 60250 Tokat, Turkey

sena.demirbag@gmail.com

ABSTRACT

In this study, the synthesis and characterization of thermoresponsive polymer was carried out. This polymer was intended for use in the production of smart textile materials which could respond to environmental conditions. For this aim, N- vinylcaprolactam as a thermoresponsive monomer was used for the polymer synthesis. In the study, unlike literature, monomer was hydrolyzed in the mixing ethylene glycol and monomer (1/1 mol) in toluene prior to polymerization. In the hydrolysis reaction of the monomer, its ring structure was opened and new monomer with different functional group and molecular weight was obtained. The hydrolyzed new monomer (VCL-EG) was polymerized in the oil bath at 80 °C for 8 hours by the free radical polymerization method. In the polymerization, 2,2'-Azobis (2-methylpropionitrile) (AIBN) and toluene was used as initiator and solvent, respectively. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analysis was performed to investigate the chemical structure of the synthesized polymer. According to the results of FTIR analysis, the characteristic peaks belong to carbon carbon double bond (C=C) in the spectrum of monomer were completely disappeared in the IR spectra of the synthesized polymer. This finding proved that polymer synthesis was successfully carried out by carbon-carbon double bond opening. The thermoresponsive properties of the synthesized polymer were investigated by turbidity test in a temperature range of 20-40 °C by increasing the temperature 1 °C. The results of turbidity test showed that the lowest critical solution temperature of the synthesized polymer was almost 34-35 °C. From this temperature, turbidity was started in aqueous polymer solution as a result of the presence of dominant hydrophobic groups in polymer structure. Namely, thermoresponsive property of the polymer was observed. Below the LCST value polymer solution became transparent because of the dominant hydrophilic group of the polymer structure in the water. According to the preliminary results of this study, thermoresponsible polymer has been successfully produced.

Key words: Smart Polymer, Thermoresponsive Polymer, N-Vinylcaprolactam, Free radical polymerization

INTRODUCTION

In recent years, smart polymers take place among the attracted polymers by the researchers. Smart polymers response to environmental stimulations such as heat, pH, light wave, ionic concentration, etc,. They switch from one state to another state by responding to the stimulus [1]. A sample of smart polymers is thermoresponsive polymer and it has an important place. These polymers exhibit reversible transition at a particular temperature that is called the lowest critical solution temperature (LCST). They have both hydrophobic and hydrophilic groups on their structure. Below the lowest critical solution temperature, the hydrophilic interactions in the polymer become dominant and polymer become water soluble. On the other hand, above the lowest critical solution temperature, hydrophobic interactions predominate and polymer becomes insoluble in the water [2]. Thermoresponsive polymers have been generally synthesized by free radical polymerization [3-5], bulk polymerization [6] and atom transfer radical polymerization (ATRP) [7]. In this study, PVCL-EG (Poly(N-Vinylcaprolactam-Ethylene glycol)) polymer was produced by using free radical addition

polymerization. The thermoresponsive behaviour and chemical structure of synthesized polymer was investigated.

EXPERIMENTAL

Material

N-Vinylcaprolactam (Sigma-Aldrich) was used as monomer while ethylene glycol was used to hydrolyse the monomer. 2,2'-Azobis (2-methylpropionitrile) (AIBN) (Sigma-Aldrich) was used as initiator. Toluene was used as solvent in the synthesis of PVCL-EG polymer.

Synthesis of PVCL-EG Polymer

Poly (Vinylcaprolactam-Ethylene glycol) (PVCL-EG) polymer was synthesized by using free radical addition polymerization method. The polymerization was carried out in oil bath at 80 °C for 8 hours. The polymer reaction can be summarized as follows: First, the monomer was hydrolyzed in the mixture of ethylene glycol and monomer (1/1 mol) in 30 ml of toluene. In this step, the monomer (1 g) was dissolved in toluene and then ethylene glycol was added to this solution. The prepared mixture of ethylene glycol and monomer in toluene was stirred at room temperature for 5 hours and then stirring continued at 50 °C for 15 minutes. The hydrolyzed monomer (VCL-EG) was obtained at the end of this process. Second, 0.08 g of AIBN solution in toluene (5 ml) was added slowly to the hydrolyzed monomer solution. Prepared solution was poured to test tubes and was degassed with nitrogen for 2 minutes. The test tubes were placed in the oil bath and polymer reaction was started. After 8 hours, the polymer reaction was terminated and toluene was removed to obtain powder polymer.

Characterization of PVCL-EG Polymer

The chemical structures of PVCL-EG polymer was analyzed by FTIR spectroscopy. FTIR spectral measurements of polymer were performed on a KBr disk using Perkin Elmer Spectrum BX instrument and FT-IR spectra were picked up between 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} in the absorbance.

Turbidity test was carried to determine the thermoresponsive properties of PVCL-EG polymer. A 1% PVCL-EG polymer solution in distilled water was prepared for this test. Turbidity behavior of PVCL-EG polymer solution was observed at the temperature range of 20-40 °C by increasing the temperature from 20 °C to 40 °C. An image showing a color change every 5 °C was recorded.

In the other method used to investigate thermoresponsible property of the polymer, LCST value of the synthesized polymer was identified. In the process, the solution was heated from 30 °C to 40 °C by rising the temperature 1 °C. LCST value of the polymer was determined based on the color change of the solution against to temperature change. The temperature at which polymer solution began to become cloudy was determined as the LCST value.

RESULTS and DISCUSSION

In this part, the findings obtained from PVCL-EG polymer characterization were given. Chemical characterization of the PVCL-EG polymer was carried out using FT-IR spectroscopy. The FTIR spectra of VCL-EG monomer and PVCL-EG polymer were given in Figure 1. In the IR spectrum of VCL-EG monomer, the characteristic carbonyl peak ($\text{C}=\text{O}$) was at 1670 cm^{-1} and the peak of carbon-carbon double band was observed at 1624 cm^{-1} . According to the IR spectrum of the PVCL-EG polymer, the carbon-carbon double bond peak disappeared and the near $\text{C}=\text{O}$ stretching peak at 1628 cm^{-1} broaden. The peaks at the 2931 cm^{-1} and 2858 cm^{-1} corresponded to the aliphatic C-H stretching in the IR spectrum of VCL-EG monomer appeared at 2939 cm^{-1} and 2855 cm^{-1} in IR spectrum of PVCL-EG polymer. Additionally, new broad peak at 3447 cm^{-1} was placed in the spectrum of the polymer. This peak was due to O-H and N-H stretching. The CH_2 peaks arisen at 1480, 1441 and 1422 cm^{-1} in the spectra of polymer was due to increasing in group of CH_2 in polymer structure. Carbon carbon double peak ($\text{C}=\text{C}$) observed at 987 cm^{-1} in the spectrum of monomer was invisible in the spectra of polymer. The disappearance of $\text{C}=\text{C}$ peak at 1624 and 987 cm^{-1} were proofs of the synthesis of the PVCL-EG polymer successfully.

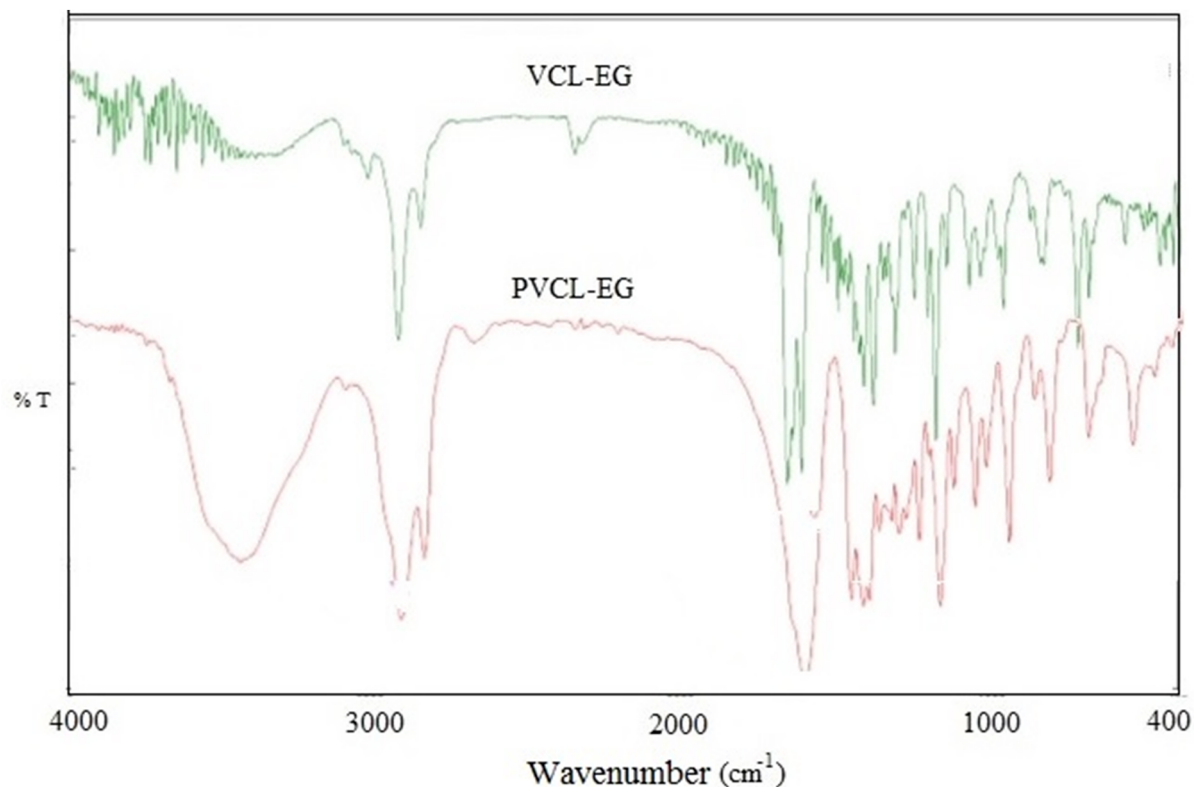


Figure 1. FT-IR spectra of VCL-EG monomer and PVCL-EG polymer

The thermoresponsive behaviour of PVCL-EG polymer at different temperatures was showed in Figure 2. The transparent polymer solution gradually became white while the temperature increased. Finally, the polymer solution became completely opaque at 40 °C. Because the PVCL-EG polymer was insoluble in water at approximate 35°C due to its dominant hydrophobic interactions, polymer solution started to be cloudy at almost this temperature. According to the turbidity test, it was possible to state that PVCL-EG was exhibited thermoresponsive behavior.

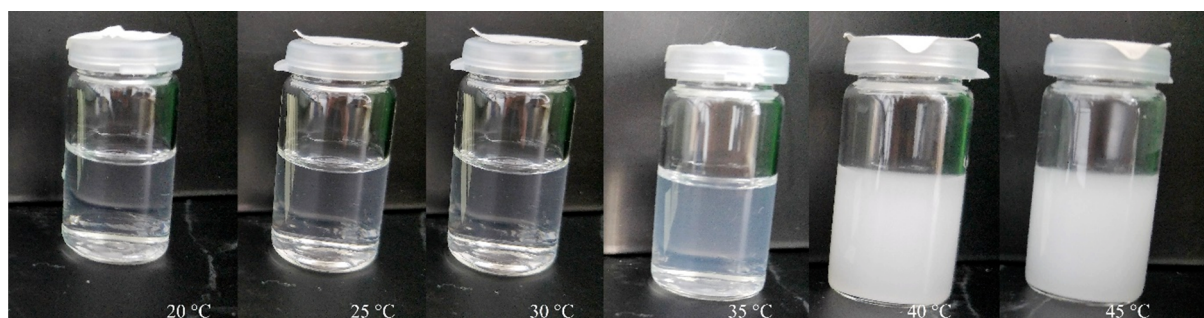


Figure 2. Thermoresponsive behaviour of PVCL-EG polymer solution at different temperature

The polymer solution was heated from 30 °C to 40 °C with 1°C increment to determine LCST value. During the test, the photo of PVCL-EG polymer solution at each temperature was taken (Figure 3). As seen from photographs, the polymer solution was begun to be cloudy at almost 34-35 °C. These results

indicated that LCST value of PVCL-EG polymer was almost 34-35 °C that was close to human body temperature.

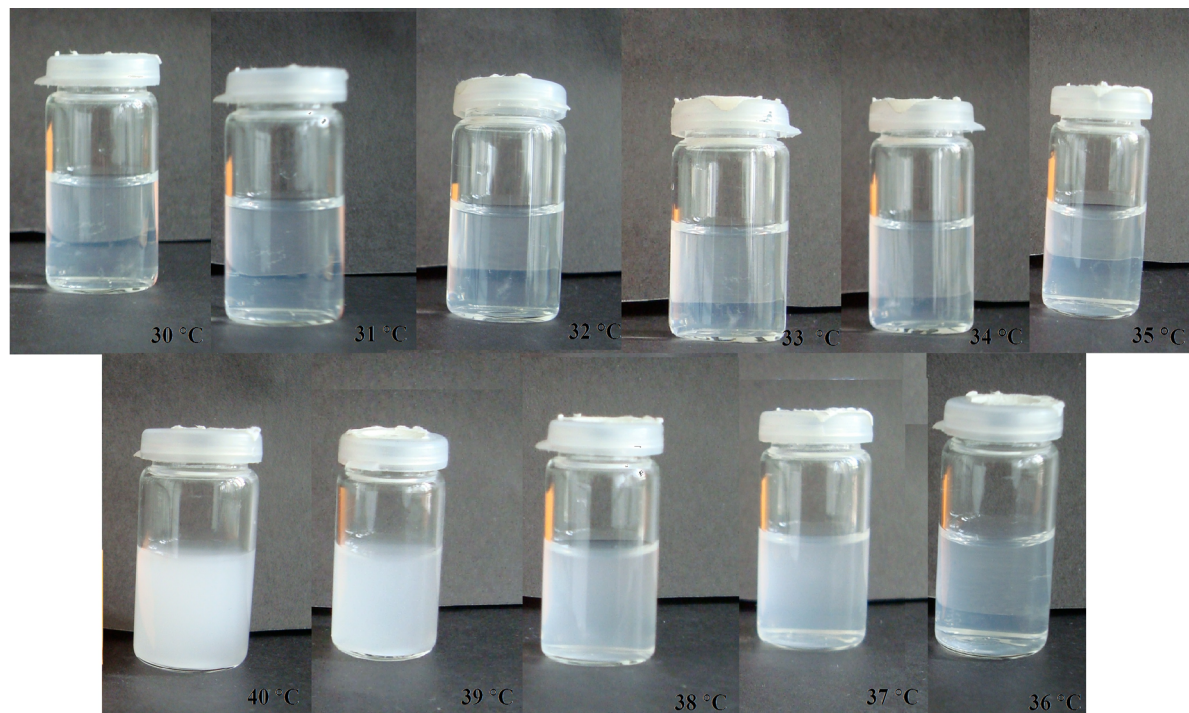


Figure 3. Determination of LCST value from turbidity test of PVCL-EG polymer solution

CONCLUSIONS

In this study, synthesis of PVCL-EG that was a thermoresponsive polymer was carried out. According to the analysis results, it was concluded that PVCL-EG polymer was successfully produced by free radical additional polymerization method. The LCST value of the polymer was determined as almost 34-35°C using the turbidity test. According to the determined LCST value, it was possible to use this polymer in textile industry to produce the fabric that was capable to manage the moisture depending on the temperature change.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge the financial support by Suleyman Demirel University Scientific Research Projects Coordination Unit (SDU-BAP) (Project no.:4486-D2-16).

REFERENCE

- [1] Jassal M, Agraval, A K, Save N, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2006, **31**, 52-65.
- [2] Agraval AK, Jassal M, Vishnoi A, Save N, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **95**, 681-688.
- [3] Crespy D , Golosova A, Makhaeva E, Khokhlov A R, Fortunato G, Rossi R, *Polym. Int.*, 2009, **58**, 1326-1334.
- [4] Laukkanen A., Valtola L, Winnick F M, Tenhu H, *Macromolecules* 2004, **37**, 2268-2274

- [5] Kozanoğlu S, Ozdemir T, Usanmaz A, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2011, **48**, 467–477
- [6] Solomon O F, Corciovei, M, Boghina C, *Journal of Applied Polymer Science*, 1968, **12**, 1843-1851.
- [7] ChenT, Fang Q, Zhong Q, Chen Y, Wang J, *Polymers*, 2015, **7**, 909-920.

Corresponding author:

Sena DEMİRBAĞ

1Suleyman Demirel University, Engineering Faculty, Textile Engineering Department

E-mail: sena.demirbag@gmail.com

Presentation options to indicate

1. Indicate your preference for the presentation: **Oral**
2. Indicate the preference for the **conference topic** (see »Conference Topics« on the Conference website: <http://www.tekstilsempozyumu.org/>).

Paper submission

Papers will be submitted in word document format via email to bursa@kmo.org.tr after saving the paper under name of the corresponding author

The deadline for the abstract submissions is **25 February 2017** and for the full text submissions is **15 April 2017**.

Fotokromik boyaların tekstil sanayinde kullanımı

EP Akçakoca Kumbasar ve S Morsunbul

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir, Türkiye.

E-mail adresi: perrin.akcakoca@ege.edu.tr

ÖZET

Akıllı tekstiller, çevresel koşullardaki değişimleri algılayıp buna tepki verebilen malzemelerdir. Akıllı tekstil ürünlerinden birisi olan fotokromik tekstiller ise ortamdaki UV ışık şiddetindeki artışı algılayarak renk değiştirebilmekte ve UV ışık kaynağı uzaklaştırıldığında ilk haline geri dönebilmektedir. Fonksiyonel tekstil ürünlerine olan ilginin artması ile birlikte fotokromik tekstil malzemeleri de son yıllarda daha dikkat çekici olmaya başlamıştır. Bu çalışma kapsamında fotokromik boyaların tekstil sektöründe kullanım olanakları, uygulamalarda yaşanan problemler ve çözüm önerileri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

ABSTRACT

Smart textiles are the materials that can perceive and respond to changes in environmental conditions. Photochromic textiles, which are one of the smart textile products, can change color by sensing the increase in UV light intensity in the environment and return to their original state when the UV light source is removed. Photochromic textile materials have become more attractive in recent years with the increasing interest in functional textile products. In this study, general information about the usage possibilities of photochromic dyes in the textile sector, the problems and the solution proposal in the applications are given.

GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle birlikte yaşam standartları yükselmekte ve buna paralel olarak insanların tekstil malzemelerinden beklentileri değişmektedir. Artan rekabet koşulları içerisinde fonksiyonel özellik kazandırılmış tekstil ürünleri sektördeki firmalara rekabet gücü kazandırmaktadır. Bu kapsamda günümüzde tekstil malzemelerinin sağlamlık, estetik, tasarım ve modaya uygunluk gibi özelliklerinin yanı sıra fonksiyonel özellikleri de önemli olmaya başlamıştır. Fonksiyonel tekstillerden biri olan ve dış etkenlerle (UV ışığı, sıcaklık, elektriksel etki, pH vb.) renk değiştirebilen kromik malzemeler gerek moda efekti almak amacıyla gerekse akıllı tekstillerin elde edilmesinde kullanılabilmektedir.

AKILLI TEKSTİLLER VE KROMİZM

Tekstil ürünlerinden beklenen özelliklerin değişmesi ve teknolojinin gelişmesine bağlı olarak fonksiyonel tekstil ürünlerine olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu kapsamda, çevredeki herhangi bir etkiyi veya değişimi algılayan ve buna tepki verebilen akıllı tekstiller gün geçtikçe daha çok dikkat çekmektedir. Akıllı tekstil ürünlerine faz değiştiren maddeler, şekil hafızalı malzemeler, kromik malzemeler ve iletken maddeler örnek olarak verilebilmektedir. Akıllı tekstil malzemelerinden birisi olan kromik malzemeler ortam koşullarındaki çeşitli faktörlerin değişikliğine bağlı olarak tersinir bir şekilde renk değiştirme özelliğine sahiptir.

Kromizm, renk değiştirebilen malzemeler ile ilgili olarak kullanılan genel bir terimdir ve son ek olarak kullanılmaktadır. Renk değiştirme özelliklerinden dolayı kromik malzemeler “*bukalemun malzemeler*” olarak da isimlendirilmektedirler. Renk değiştirme olayı, dışarıdan bir uyarıcının etkisi ile meydana gelmektedir. Bu etkiyi sağlayan dış etkilere göre çeşitli kromizm türleri bulunmaktadır (Tablo 1) [1].

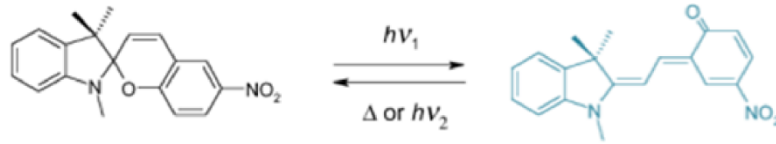
Kromizm 1900lü yıllardan beri araştırılmakta ve başlıca uygulamaları, boya, güneş gözlüğü, cam ve birçok optik uygulamalar gibi fotokromizm, termokromizm ve elektrokromizm alanındadır. Tekstil alanında bu türler arasından daha çok fotokromizm ve termokromizm uygulamaları kullanım alanı bulmuştur

Tablo 1. Kromizm türleri [1]

Kromizm türü	Renk değişimini sağlayan dış etki
Fotokromizm	Işık etkisi ile
Termokromizm	Isı etkisi ile
Elektrokromizm	Elektrik akımı etkisi ile
Piezokromizm	Mekanik basınç etkisi ile
Solvatokromizm	Sıvı teması etkisi ile
İyonokromizm	İyon etkisi ile
Halokromizm	pH değişikliği etkisi ile
Tribokromizm	Mekanik sürtünme etkisi ile
Asidokromizm	Asit etkisi ile
Kemokromizm	Özel kimyasal maddelerin etkisi ile

FOTOKROMİK BOYALAR VE KULLANIM ALANLARI

Fotokromik malzemeler, karanlık bir ortamda renksiz durumdadırlar ve güneş ışığı ya da ultraviyole (UV) ışını uygulandığında malzemenin moleküler yapısı değişerek renklenmektedir. İlgili ışık kaynağı uzaklaştırıldığında ise renk kaybolmaktadır (Şekil 1) [2].



Şekil 1. Fotokromik boyanın UV ışık etkisi ($h\nu_1$) ile yapısının değişimi [3].

Fotokromik boyaların birçok farklı sınıfı olmakla birlikte en yaygın kullanıma sahip olan sınıfı, perisiklik reaksiyonlara dayalı fotokromizm gösteren bileşiklerdir. Halka açılması/kapanması reaksiyonu sonucu fotokromizm etkisi gösteren bu bileşikler spiropiranlar, spirooksazinler, naftopiranlar, diariletenler ve fulgidler olmak üzere 5 gruba ayrılmaktadırlar [4].

Fotokromik boyalar kullanılarak elde edilen ürünler içerisinde en bilineni fotokromik gözlüklerdir. Bu tür gözlükler UV ışık şiddetindeki artışla birlikte kararmakta ve böylece göze gelen ışığı azaltmaktadır (Şekil 2). Fotokromik boyalar ayrıca pencere camlarında da kullanılabilmekte ve fotokromik gözlüklere benzer şekilde UV ışık şiddetindeki artışla birlikte cam kararıp bina içerisine giren güneş ışığını azaltmaktadır [5].

Fotokromik boyaların genel olarak optik alanında kullanımı yaygın olmakla birlikte plastik ve kozmetik sanayinde de kullanımı mevcuttur [6, 7]. Ayrıca bu boyaların ticari kullanımlarından bir diğeri de serigrafi, fleksografi, kuru ofset gibi farklı proseslerle kumaş veya kağıt gibi malzemeler üzerine aktararak farklı efektler elde edilebilen baskı mürekkepleridir [5].



Şekil 2. Fotokromik gözlüğün UV ışık şiddetindeki artış ile renk değişimi [8]

Tekstil alanında fotokromik boyaların kullanımı 1990'lı yıllara dayanmakla birlikte günümüzde de ticari anlamda kullanımına ait örnekler bulunmaktadır [9, 10]. Son yıllarda moda endüstrisi tarafından farklı efektler elde etmek amacıyla kullanılabilen bu boyalar sentetik liflerin üretimleri sırasında polimer matriks içerisine yerleştirilerek fotokromik iplik şeklinde de üretilebilmektedir (Şekil 3) [10, 11]. Ayrıca parça baskı tekniğiyle kumaş yüzeyine aktarılarak fotokromik tişört gibi ürünler de elde edilmektedir (Şekil 4) [9, 10].



Şekil 3. Fotokromik iplik ile örülmüş el yapımı sandaletin UV ışık ile işlem öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüleri [10].



Şekil 4. Fotokromik boya ile baskı yapılan tişörtün UV ışık ile işlem öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüleri [10]

FOTOKROMİK BOYALARIN TEKSTİL ALANINDA KULLANIMINDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜM OLANAKLARI

Tekstil sanayi için üretilmeyen fotokromik boyalar daha çok optik sanayi tarafından kullanılmaktadır. Son zamanlarda tekstil sanayi için de ilgi çekici olan fotokromik boyalar moda amaçlı ya da fonksiyonellik amacı ile kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Ancak bu boyaların her ne kadar tekstil alanında uygulamaları olsa da hassas yapılarından dolayı tekstil malzemelerine aplikasyonlarda bazı problemlerle karşılaşmaktadır.

Genel olarak fotokromik boyaların yapısal bakımdan nötr karakterli olmaları, suda çözünürlüklerinin düşük olması, tekstil malzemelerine afinitesinin zayıf olması, kaynama sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda uzun süre işlem sonucunda bozulması gibi özelliklerinden dolayı tekstil malzemelerine aplikasyonlarında sorunlar yaşanabilmektedir [12-14].

Fotokromik boyaların tekstil alanında kullanımında yaşanan problemlerin çözümü için kapsülleme, sol-jel, elektrolif çekimi gibi teknolojilerden faydalanılmaktadır [15-17]. Bu teknolojilerdeki genel amaçlar fotokromik boyaların suda homojen dağılımını sağlamak ve matris içerisine hapsederek çevre koşullarından zarar görmesini engellemektir. Böylece fotokromik boyaların tekstil malzemelerinde kullanımı geliştirilebilmektedir.

Fotokromik boyaların uygulamalarında yaşanan bir diğer problem ise genel olarak bu boyaların yorulma dirençlerinin (*fatigue resistance*) düşük olmasıdır. Fotokromik boyalar UV ışığına maruz kaldıkça halka açılması/kapanması reaksiyonu vermekte ve zaman içerisinde tekrarlayan reaksiyonlar sonucu fotokromik boyanın yorulma direncine bağlı olarak renk değiştirme reaksiyonu gerçekleşmeyebilmektedir. Bu kapsamda, farklı stabilizatörlerin kullanımı ile bu boyaların yorulma dirençleri geliştirilebilmektedir[18].

SONUÇ

Tekstil sanayinde rekabet gün geçtikçe artmakta ve katma değeri yüksek ürün üretimi bu kapsamda daha da önem kazanmaktadır. Akıllı tekstiller katma değeri ve dolayısıyla rekabet gücü yüksek malzemelerdir. Fotokromik malzemeler de bu alanda dikkat çekici ürünlerden biri haline gelmiştir ancak uygulamalarda yaşanan problemler bu boyaların tekstil sektöründe kullanımını kısıtlamaktadır. Bu kapsamda yapılacak çalışmalar doğrultusunda yaşanan problemlerin çözülmesi ile fotokromik boyaların tekstil sektöründe kullanımının ilgi çekiciliğinin devam edeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kelly FM, Cochrane C, *Handbook of Smart Textiles* 2015, Color-Changing Textiles and Electrochromism, Springer, Singapore.
- [2] Akçakoca Kumbasar EP, Çay A, Morsunbul S, Voncina B, *AATCC Journal of Research* 2016, Color build-up and uv-protection performance of encapsulated photochromic dye-treated cotton fabrics, , **3(2)**, 1 – 7.
- [3] Bouas-Laurent H, Dürr H, *Pure Appl. Chem* 2001, Organic Photochromism, **73(4)**, 639-665.
- [4] Bamfield P, *The Royal Society Of Chemistry* 2001, Chromic Phenomena The Technological Applications Of Colour Chemistry, Cambridge, UK.
- [5] Ferrara M, Bengisu M, *Materials that Change Color: Smart Materials, Intelligent Design* 2014, Springer Briefs in Applied Sciences and Technology.
- [6] Smarol Technology 2016, <http://www.smarol.com/Photochromic-Ink.html> (Erişim tarihi: Şubat 2016).
- [7] Solar Active 2016, <http://www.solaractiveintl.com/category/recent-projects/> (Erişim tarihi: Şubat 2016).

- [8] Chem2u 2017, <http://chem2u.blogspot.com.tr/2010/06/photochromic-glass.html>, (Erişim tarihi: 10 şubat 2017).
- [9] Defacto 2017, http://www.defacto.com.tr/renk-degistiren-baskili-erkek-cocuk-kazak-604773?gclid=Cj0KEQIA5vXEBRChycOl36LPn5EBEiQAJV2-bGGIqvVmGBYEI5W2W_bXkkqmvITRYmxdPn5Tn_eWVLIaAl4_8P8HAQ, (Erişim tarihi: 10 şubat 2017).
- [10] Solar Active 2016, <http://www.solaractiveintl.com/recent-projects-solar-active-uv-color-change-products-ezp-4.html>, (Erişim tarihi: 25 şubat 2016).
- [11] Blog 2016, http://blog.daum.net/_blog/BlogTypeView.do?blogid=0EHQU&articleno=12375713 (Erişim tarihi: Mart 2016).
- [12] Little AF, Christie RM, *Coloration Technology* 2010, Textile applications of photochromic dyes. part 2: factors affecting the photocoloration of textiles screen-printed with commercial photochromic dyes, **126**, 164–170.
- [13] Billah SMR, Christie RM, Shamey R, *Coloration Technology* 2008, Direct coloration of textiles with photochromic dyes. part 1: application of spiroindolinonaphthoxazines as disperse dyes to polyester, nylon and acrylic fabrics, **124**, 223–228.
- [14] Aldib M, Christie RM, *Coloration Technology* 2011, Textile applications of photochromic dyes. part 4: application of commercial photochromic dyes as disperse dyes to polyester by exhaust dyeing, **127**, 282–287.
- [15] Feczkoa T, Samu K, Wenzel K, Neral B, Voncina B, *Coloration Technology* 2012, Textiles screen-printed with photochromic ethyl cellulose–spirooxazine composite nanoparticles, **129**, 18–23.
- [16] Mahltig B, Textor T, Akcakoca Kumbasar EP, *CBU Journal of Science* 2015, Photobactericidal and photochromic textile materials realized by embedding of advantageous dye using sol-gel technology, **11(3)**, 306-315.
- [17] Ali S, Ahmed F, Khatri Z, Kim SH, *Textile Science and Engineering* 2015, Fabrication of rewritable pattern images with ultraviolet-responsive polycaprolactone electrospun fibers, **52(2)**, 126-131.
- [18] Feczkoa T, Kovács M, Voncina B, *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry* 2012, Improvement of fatigue resistance of spirooxazine in ethyl cellulose and poly(methyl methacrylate) nanoparticles using a hindered amine light stabilizer, **247**, 1–7.

Sorumlu yazar:

Prof. Dr. Emriye Perrin AKÇAKOCA KUMBASAR

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

E-mail: perrin.akcakoca@ege.edu.tr

Sunumla ilgili belirtilmesi gerekenler

1. Sunumun niteliği: **Sözlü sunum**

2. Konferans konuları içerisinde “Teknik/Akıllı Tekstiller” konu başlığı altında değerlendirilebilir.

Removal of Crystal Violet Dye From Aqueous Solutions Using Natural Materials: Equilibrium Isotherms, Kinetic and Thermodynamic Studies

Gülçin DOĞAN, and Prof. Dr. Semra ÇORUH

Department of Environmental Engineering, Ondokuz Mayıs University, 55200 Samsun, Türkiye

Tel: +903623121919; Fax: +903624576035

e-mail: g.dogan052gmail.com

ABSTRACT

Organic dyes are widely used in industries such as textiles, paper, printing, pharmaceutical, paints, leather, rubber, plastics, cosmetics, food, and drug etc, to color their products. Dyes may also be classified on the basis of their solubility: soluble dyes which include acid, mordant, metal complex, direct, basic and reactive dyes; and insoluble dyes including azoic, sulfur, vat and disperse dyes. Besides this, either a major azo linkage or an anthraquinone unit also characterizes dyes chemically. Due to their chemical structures, dyes are resistant to fading on exposure to light, water and many chemicals and, therefore, are difficult to be decolorized once released into the aquatic environment. Many of the organic dyes are hazardous and may affect aquatic life and even the food chain.

The aim of this study is to investigate the effects of the influential parameters such as particle size, contact time, adsorbent dosage and initial dye ions concentration on removal of crystal violet dye ions from aqueous solutions using clinoptilolite material. The equilibrium adsorption data were analyzed by Freundlich and Temkin adsorption isotherm models. The results indicate that clinoptilolite is good adsorbents for crystal violet dye ions in aqueous solutions. Also, initial dye concentration is the most significant factor that affects the removal of crystal violet.

Key Words: Crystal violet, adsorption, clinoptilolite, isotherm, kinetic

INTRODUCTION

Chemical industries such as textile, plastic, paper, printing, leather and food industries use different dyestuffs and pigments for colouring its products. Hence, their presence in wastewater is unwarranted, and it is desirable to remove coloring material from effluents, before their discharge in the environment, not only for aesthetic reasons [5]. Most of the dyes are stable against photo degradation, bio-degradation, and oxidizing agents. Several methods have been used for removing dyes from wastewater include adsorption, chemical oxidation, coagulation, biological and membrane processes [9]. These methods are expensive. Among these methods, adsorption is widely used for their removal from wastewater. In recent years, it is recognized that adsorption using low-cost adsorbents has been proved to be an effective and economic method to treat wastewaters [7]. These adsorbents are perlite, biomaterial, recycled alum sludge, bentonite, zeolites, diatomite, clay, bottom and fly ash, fungi, red mud, peat and bean wastes, rice husk and bagasse pith, might be more appropriate.

Crystal violet which has been shown to have harmful effects on living organisms for short periods of exposure. The aim of the present investigations was to evaluate the removal efficiency of crystal violet from aqueous solutions using clinoptilolite [8] The effects of particle size, contact time, adsorbent dosage and initial dye concentration on the adsorption percentage have been investigated to optimize the conditions leading to maximum removal efficiency [10]. The different kinetics and adsorption isotherm models were applied to fit the experimental data.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Clinoptilolite samples were collected from the Rota Mining Company open pit mine in Manisa-Görces in Western Anatolia. The crystalline phase composition of the natural clinoptilolite used in this work was characterized by X-ray diffractometry (XRD). As it can be seen from Fig. 1, X-ray diffraction analysis showed that this material was almost 95% clinoptilolite ($\text{CaSi}_7\text{Al}_2\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and the remainder consisted heulandite ($\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Si}_29\text{Al}_7\text{O}_{72} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). SEM analysis shows that the former volcanic shards have been pseudo morfed by the crystals of clinoptilolite minerals. As seen from the Fig. 1, the inner shards exhibit drusy textures. The size of the clinoptilolite crystalys are generally 1-100 μm [6]. The specific surface area of natural clinoptilolite was 95 m^2/g . The chemical composition and main characteristics of the sample are presented in Table 1. As seen in the Table 1, natural clinoptilolite contained significant levels of SiO_2 (71.0 %) and Al_2O_3 (11.8 %), while the contents of other metal oxides were less than 10 %.

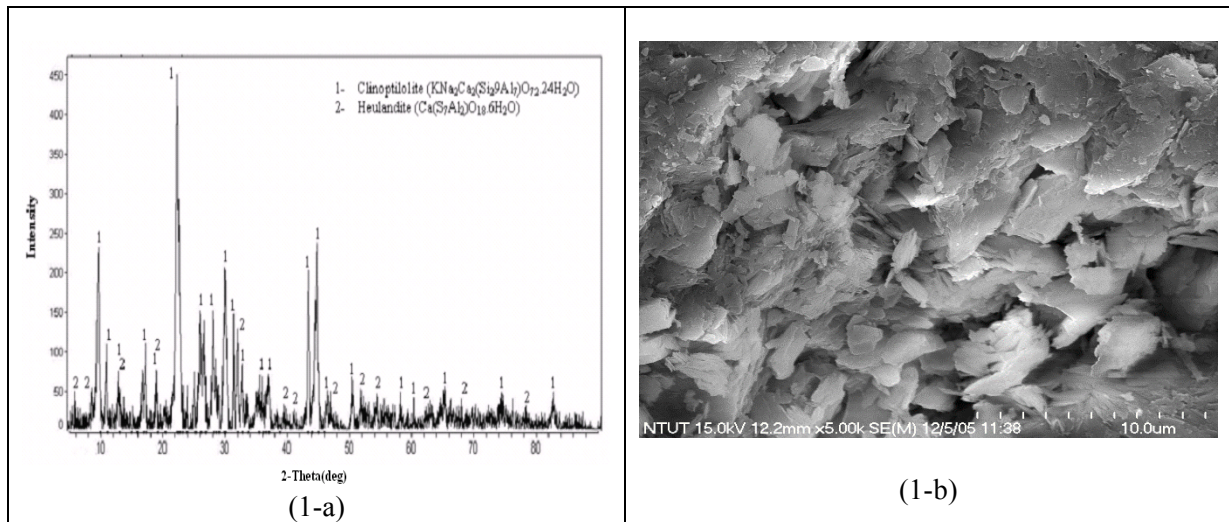


Fig 1. XRD spectra and scanning electron microscopic (SEM) micrograph of natural clinoptilolite.

Table 1. Chemical composition and physical properties of natural clinoptilolite sample (wt%).

Major components	(%)	Minor components	ppm
SiO_2	71.00	As	< 50
TiO_2	0.10	Cd	< 5
Al_2O_3	11.80	Zn	52
Fe_2O_3^*	1.70	Pb	< 50
CaO	3.40	Se	< 50
MgO	1.40	Mn	164
K_2O	2.40	Mo	< 5
Na_2O	0.40	Ni	< 10
SO_3	0.12	Cr	12
LOI	6.87	Cu	< 10
Si/Al	4.69	Co	< 10

*Iron oxides are presented as Fe_2O_3

Experimental Study

The stock solution of 1000 mg/L was prepared by dissolving accurately weighed amounts of crystal violet dye in separate 1000 mL deionized water. The experimental solution was prepared by diluting the stock solution with distilled water when necessary. Adsorption experiments were performed by shaking different amounts of clinoptilolite samples in a 50 mL of aqueous solutions of crystal violet dye. The adsorption experiments were performed for initial crystal violet concentrations of 10, 30, 70, 100, 200 and 300 mg/L. The contact time ranges between 5-240 min. The solutions were stirred at 150 rpm for 120 min. at 23°C. The concentration of crystal violet in each aqueous solution was measured on UV/Vis Spectrophotometer by measuring absorbance at λ_{max} of 590 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of particle size on crystal violet dye removal

The samples were broken and sieved into the following particle sizes (mesh): -8+10, -10+16, -16+20, -20+35, -35+45, -45+65. The adsorption characteristics of clinoptilolite with respect to particle sizes are given Fig 2. Fig shows that decreasing in particle size of clinoptilolite causes an increase adsorption loading and adsorption efficiency. Generally, the finer particle yields a higher adsorption capacity than the coarse one due to the higher specific surface area of the former [2,4,1].

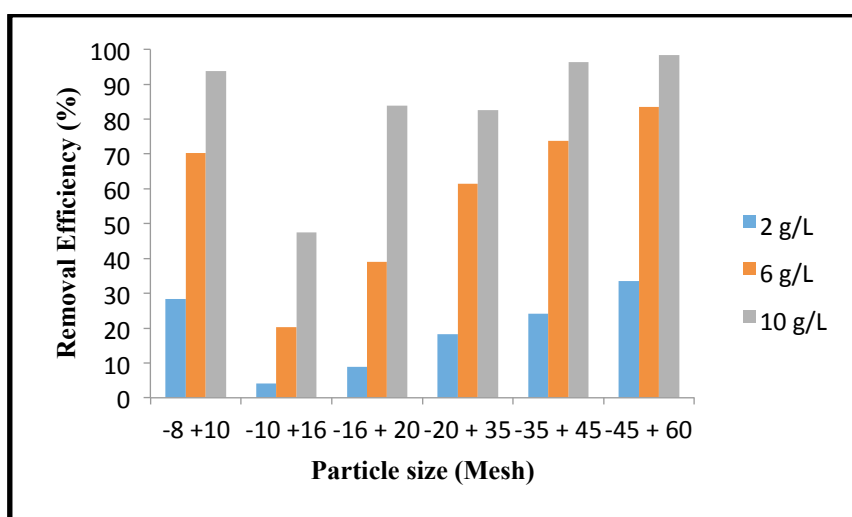


Fig 2. Effects of particle size on crystal violet removal (C_0 : 50 mg/L).

Effect of contact time on crystal violet dye removal

Figure 3 shows the effect of contact time on the removal of crystal violet dye using clinoptilolite. The contact time ranges between 1-240 min. The results showed that the adsorption of crystal violet dye increases with time rapidly and saturation in about 120 min. The % adsorption for 2 g/L, 6 g/L, 10 g/L increases from 4.8% to 39.1%, from 22.5% to 95.5%, from 20.7% to 99.8% for 1 and 240 min, respectively.

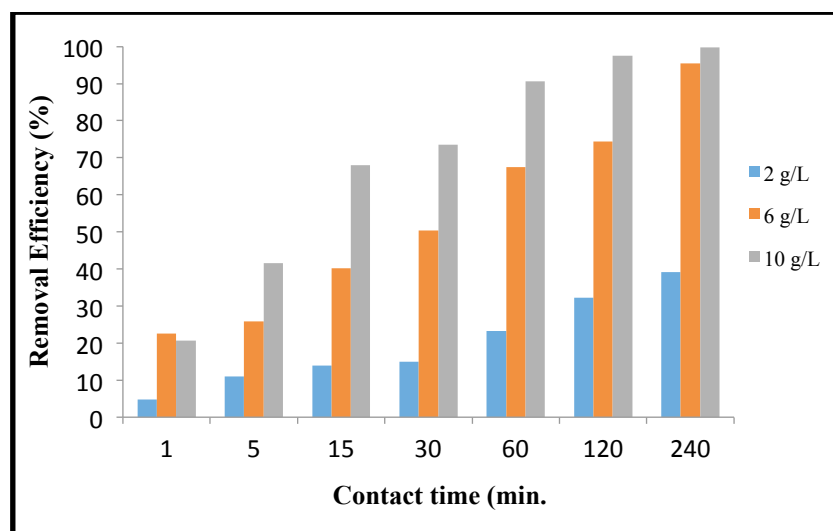


Fig 3. Effect of contact time on crystal violet dye adsorption (C_0 : 50 mg/L, particle size: -35+45 mesh).

Effect of adsorbent dosage on crystal violet dye removal

The effect of variation of adsorbent dosage on the removal of dye ions by clinoptilolite is shown Fig.4. As it can be seen from Fig. 4 that while the removal efficiency of dye ions increased with the increase adsorbent dosage, but the amount of dye ions adsorbed by unit weight of the adsorbed decrease (Fig.4).

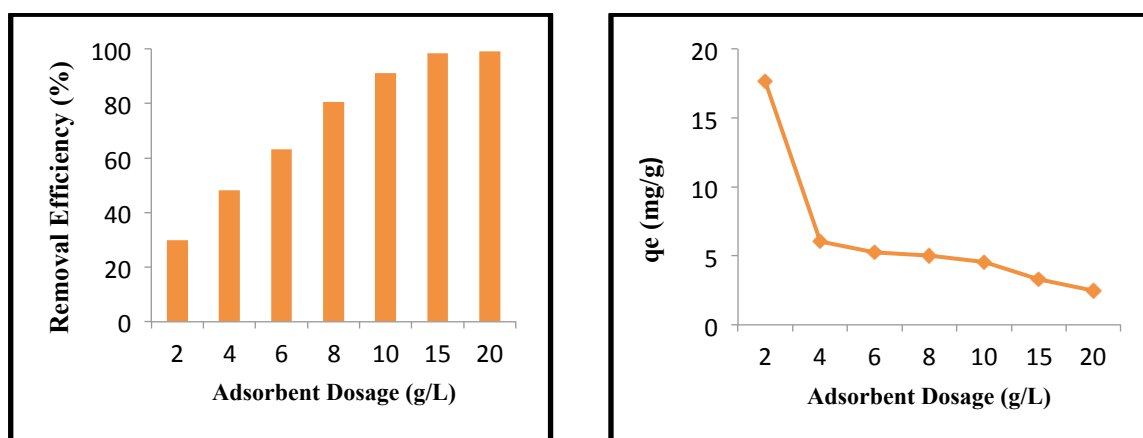


Fig 4. Effect of adsorbent dosage on crystal violet dye adsorption.

The removal efficiency for 2 g/L of clinoptilolite sample was found to be 29.8% but as the clinoptilolite dosage was increased to 10 g/L removal efficiency was obtained to be 99.1%. This result was anticipated because of for a fixed initial solute concentration, increasing amount of adsorbent provides greater surface area. From Fig. 4, the decrease the adsorbed amount with the increase in adsorbent dosage may result from the electrostatic interactions, interference between binding sites, and reduced mixing at higher adsorbent densities. Also, the reason for decrease in the sorption capacity was due to the increasing interface area when the suspension was diluted [1,3].

Effect of initial dye concentration on Crystal violet removal

The dye concentration was varied from 10 to 300 mg/L. The results are presented in Fig. 5, which shows that the equilibrium concentration of dye increased with increasing adsorbate concentration. When the initial dye concentration was increased from 10 to 300 mg/L, the removal for 2, 6 and 10 g/L decreased from 93.3 to 9.4%, from 99.9 to 25.0%, from 94.8 to 41.4%, respectively. It can be explained by the saturation of the sorption sites on the adsorbent as the concentration of the dye increased. The maximum adsorption capacities of 2, 6 and 10 g/L were found to be 14.1, 12.4 and 12.68 mg/g, respectively.

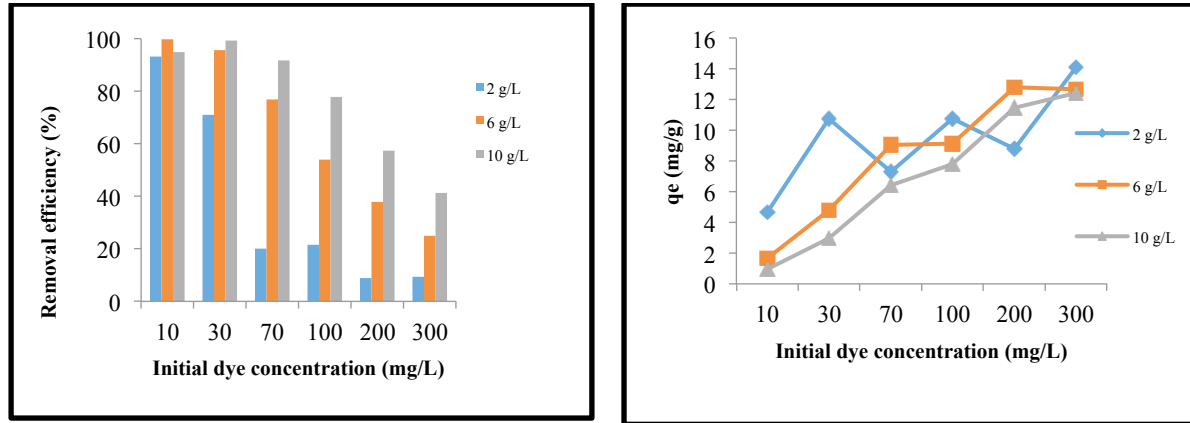


Fig 5. Effect of initial dye concentration on crystal violet dye adsorption.

Adsorption isotherms

The sorption data have been subjected to different sorption isotherms. The amount of clinoptilolite adsorbed is determined as a function of the concentration at a constant temperature, and the resulting function is called an *adsorption isotherm*. In this research, in order to determine the mechanism of crystal violet adsorption on clinoptilolite the experimental data were applied to the Freundlich and Temkin isotherm equations.

Freundlich isotherm

The Freundlich isotherm is an empirical model that is based on adsorption on heterogeneous surface is given by (1),

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1)$$

where q_e the amount of dye adsorbed per gram of adsorbent at equilibrium (mg/g), C_e is the equilibrium concentration in mg/L, K is roughly an indicator of the adsorption capacity (mg/g), $1/n$ is a characteristic constant for the adsorption system (g/L).

Temkin isotherm

The derivation of the Temkin isotherm assumes that the fall in the heat of sorption is linear rather than logarithmic, as implied in the Freundlich equation. Temkin isotherm model is given in Eq. (2):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (2)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (3)$$

Where $B=\ln(RT)/b$, q_e (mg/g) and C_e (mg/L) are the amounts of adsorbed dye per unit weight of adsorbent and unadsorbed dye concentration in solution at equilibrium, respectively. Also, T the absolute temperature in K and R is the universal gas constant, 8.314 J/mol K. The constant B is related to the heat of adsorption.

The corresponding Freundlich and Temkin parameters along with correlation coefficients are given Table 2. It was found that the experimental data are better fitted with the Freundlich equation. The Freundlich model predicts mathematically an infinite surface coverage of the adsorbent by the adsorbate, indicating the formation of multilayers on the surface.

Table 2. Adsorption isotherm parameters.

		Clinoptilolite		
		2 g/L	6 g/L	10 g/L
Freundlich isotherm				
50 mg/L	n	7.751	6.211	3.200
	K_f	5.400	5.333	2.750
	R²	0.571	0.984	0.755
Temkin isotherm				
50 mg/L	B	5.882	7.004	3.726
	A	1.186	1.128	1.538
	R²	0.488	0.871	0.928

Adsorption kinetics

To describe the changes in the sorption studied dye with time, several kinetics models were tested. The rate constant of each dye removal from polluted water by use natural material was determined using pseudo-second-order and interparticle diffusion models. The kinetic parameters for the adsorption process were studied. The contact time was changed between 1 and 240 min.

Pseudo-second order model

Pseudo-second-order model is given as:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Where q_e is amount of the solute sorbed at equilibrium (mg/g), k_2 (g/mg min) is the rate constant of the second-order kinetic equations for ion-exchange.

Interparticle diffusion model

The rate parameter for interparticle diffusion equation is given using the following equation:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (5)$$

Where C is the intercept and k_{id} is the interparticle diffusion rate constant ($\text{mg/g min}^{1/2}$). Consistent with Eq. (5), the values of q_t correlated linearly with values of $t^{1/2}$ and the rate constant k_{dt} directly evaluated from slope of the regression line.

The values of kinetic constants for dye adsorption on clinoptilolite are presented in Table 3. These results clearly showed that the pseudo-second-order kinetics model provided the data better than interparticle diffusion models.

Table 3. Adsorption kinetic parameters.

Crystal violet			
Pseudo-second order model			
2 g/L	qe	22.727	10.638
	K^2	0.001	0.003
	R^2	0.920	0.959
6 g/L	qe	8.196	8.264
	K^2	0.029	0.005
	R^2	0.990	0.979
10 g/L	qe	4.950	5.154
	K^2	0.117	0.025
	R^2	0.990	0.990
Interparticle diffusion model			
2 g/L	k_i	1.140	0.587
	C	2.955	1.051
	R^2	0.980	0.980
6 g/L	k_i	0.352	0.428
	C	3.816	1.617
	R^2	0.689	0.971
10 g/L	k_i	0.115	0.255
	C	3.536	1.804
	R^2	0.483	0.770

CONCLUSION

Clinoptilolite is found to be a promising adsorbent for the removal of crystal violet dye ions from industrial wastewater. Adsorption of the crystal violet is dependent on the particle size, adsorbent dosage, contact time and initial dye concentration.

As the clinoptilolite amounts increased, the removal efficiencies increased, but on the other hand the adsorbed amount on the clinoptilolite decreased with the increasing clinoptilolite amounts. The removal efficiency for 2 g/L of clinoptilolite sample was found to be 29.8% but as the clinoptilolite

dosage was increased to 10 g/L removal efficiency was obtained to be 99.1%. These results show that removal efficiency was increased with increasing amounts of the clinoptilolite. When the initial dye concentration was increased from 10 to 300 mg/L, the removal for 2, 6 and 10 g/L decreased from 93.3 to 9.4%, from 99.9 to 25.0%, from 94.8 to 41.4%, respectively. The experimental data were well fitted to the Freundlich equation, with good correlation coefficients. The adsorption kinetics of crystal violet dye on clinoptilolite well describe by pseudo-second-order model. The present study concludes that clinoptilolite can be effectively used as an adsorbent for the removal of dye ions from aqueous solution.

REFERENCES

- [1] Witek-Krowiak, A., Szafran, R.G., Modelski, S., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination* 265, 126–134.
- [2] APHA; AWWA; WPCF, Standart Methods for the Examination of Water and wastewater, 16th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, (1985) Washington, DC.
- [3] Bosco, S.M.D., Jimenez, R.S. & Carvalho, W.A. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 424-431.
- [4] Keane, M.A. The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138 (1998) 11-20.
- [5] Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A.P., Kowalczyk, P., Namieśnik, J., Buszewski, B., 2005. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions, *J. Colloid. Interface Sci.* 284(2), 408–415.
- [6] Rodriguez-Iznaga, I., Gomez, A., Rodriguez-Fuentes, G., Benitez-Aguilar, A. & Serrano-Ballon, J. Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration, *Microporous and Mesoporous Materials* 53 (2002) 71-80.
- [7] Petrus, R. & Warchol, J. Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$, *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 137-146.
- [8] Sersela, R. Natural zeolites: processing, present and possible application, *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application*, Ed. Drazaj, Hovevar & Pejovnik, Yugoslavia, (1985) 503-513.
- [9] Coruh, S. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites, *Desalination* 225 (2008) 41-57.
- [10] Leppert, D. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives fro treating contaminated soil and water, *Minning Engineering*, 42 (1990) 463-468.

Responsible writer :

Semra ÇORUH
Ondokuz Mayıs University
Department of Environmental Engineering
e-mail: semcoruh@omu.edu.tr

OZON GAZIYLA RENKSİZLEŞTİRİLMİŞ BOYAMA SUYUNUN REAKTİF BOYAMA PROSESİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Tek. Müh. Elif Aylin AKÇUL¹, Öğr. Gör. Dr. Burcu SANCAR BEŞEN², Doç.Dr. Onur BALCI¹, Kimya Müh. Fulden YÜKSEL¹, Tek. Müh. Günel YILDIZ¹

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Bölümü, Avşar Kampusu, Kahramanmaraş

²Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, Balıkesir
Sorumlu yazar: elifaylin.eaa@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada, reaktif boyarmaddeler ile yapılan boyamalar sonrası ortaya çıkan, life bağlanmamış boyarmadde (genelde hidrolizat) ve yardımcı kimyasal içeren suyun atığa gönderilmesi yerine, ozon gazı ile renksizleştirilerek, reaktif boyama ve ard yıkama işlemlerinde yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, trikromik reaktif boyama çözeltisi hazırlanmış ve boyama sonrası kalan atık suyu simüle etmek amacıyla (lif tarafından çekilen boyarmadde miktarını) seyreltilmiştir. Bu renkli atık su, ozon gazı ile renksizleştirilerek, belirlenen üç farklı reaktif boyama reçetesinde (açık-orta-koyu) boyama suyu olarak tekrar kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla aynı boyamalar yumuşak su ile de tekrarlanmıştır. Boyanan kumaş numunelerinin CIELab değerleri, renk farkları ve yıkamaya, suya ve tere karşı renk haslık performansları tüm numuneler için ölçülmüş ve klasik boyamalar ile atık sulu boyamalar arasında kıyaslama yapılmıştır. Yumuşak su ve renksizleştirilmiş atık su kullanılarak yapılan boyamalar arasındaki renk farkı değerlerinin, reçete ve içeriklerine bağlı olarak farklılık gösterdiği görülmektedir. Atık su ile yapılan boyamaların, yumuşak su kullanılanlara göre daha açık olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda reaktif boyama atık suyunun ozonlama ile renksizleştirilerek boyamada yeniden kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

1. GİRİŞ

Tekstil terbiye sektörü, hammadde fark etmeksizin yoğun su ve kimyasal tüketiminin gerçekleştiği, yoğun renklendirme işlemleri sebebiyle yüksek miktarlarda ve çeşitlilikte boyarmaddenin kullanıldığı çevre kirletici bir sektördür. Yasal sınırlamalar ve ağırlaşan rekabet koşulları; üreticileri, daha ucuz, farklı ve daha temiz ürünler üretmeye itmiştir. Bu koşullara uyum sağlayabilmek için üreticilerin üretimlerini, daha az kimyasal, su ve enerji kullanarak gerçekleştirmeleri gerekmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, reaktif boyama suyu ozon gazıyla renksizleştirilerek boyama ve yıkama işlemlerinde yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Flordan sonra, dünyanın en güçlü oksitleyicisi olarak bilinen ozon (O₃) gazı, uzun yıllardan beri renk açma, ağartma maddesi olarak bilinmektedir ve atık suların renksizleştirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [Güneş, 2012; Sancar ve Balcı, 2013]. Doğal bir materyal olması, kararsız yapısından dolayı, işlem sonrasında hızla oksijene parçalanması, hiçbir zararlı ara ürün ve reaksiyona yol açmaması, zamandan, sudan ve enerjiden tasarruf sağlaması, ozonun önemini ve cazibesini arttırmaktadır [Perinçek ve Dereli, 2006; Gülümser ve diğerleri, 2009].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Çalışmada renksizleştirilecek boyama suyunu hazırlamak amacıyla Sunfix Yellow SPD, Sunfix Red SPD ve Sunfix Navy Blue SPD reaktif boyarmaddeleri; renksizleştirilen suyun tekrar

kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla Sunfix Yellow S4GL, Sunzol Turkuaz Blue G, Setazol Blue PLF, Sunfix Yellow SPD Conc. ve Sunfix Red Conc. Reaktif boyarmaddeleri kullanılmıştır. Ayrıca boyama flottelerini hazırlamak için sodyum klorür (elektrolit) ve soda kullanılmıştır. Hazırlanan reaktif boyama suyunu (Tablo 1) renksizleştirmek için saatte 50 gram ozon üreten bir ozon jeneratörü kullanılmıştır. Ozonlama çalışmaları 2 litre hacme sahip, alt tarafında taş difüzör bulunan reaksiyon tankında gerçekleştirilmiştir. Boyama çalışmalarında ise %100 pamuklu örme kumaş (süprem) kullanılmıştır.

2.2. Metot

Tablo 1’de görölen reçete ile hazırlanan reaktif boyama çözeltilisi, yumuşak su ile %90 oranında seyreltilip, pH değeri 7 olarak ayarlanıp, ozon jeneratörü (50 gram/saat) tarafından üretilen ozon gazı/hava karışımı vasıtasıyla 30 dakika süre ile renksizleştirilmiştir.

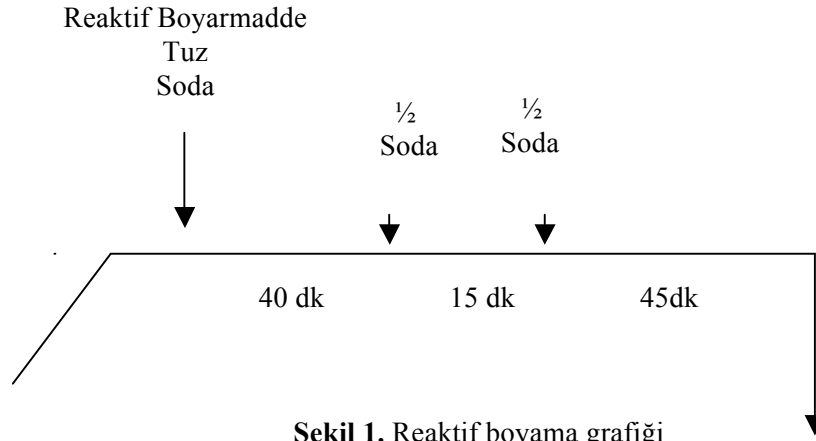
Tablo1. Atık boyama çözeltilisinin hazırlanmasında kullanılan reçete

Reçete	Konsantrasyon
Sunfix Yellow SPD	% 0,95
Sunfix Red SPD	%0,78
Sunfix Navy Blue	%1,61
Soda	1 g/l
Tuz	60 g/l

Renksizleştirilen atık boyama çözeltilisiyle, 3 farklı reçete kullanılarak (Tablo 2) boyama flotteleri hazırlanmış ve boyama işlemi şekil 1’de verilen grafik kullanılarak gerçekleştirilmiştir (yeniden boyama uygulamasında tuz ilavesi yapılmamıştır). Karşılaştırma yapmak amacıyla boyamalar yumuşak su ile hazırlanan flotteler kullanılarak tekrarlanmıştır. Renksizleştirilen atık su tuz ihtiva ettiği ve iletkenliğe sahip olduğu için, tekrar boyamalarda reçeteden tuz çıkarılmıştır. Boyama sonrası kumaşlar standart yıkama işlemlerine tabii tutulmuştur.

Tablo 2. Boyama çözeltili reçeteleri

R1 (Açık)		Deney No		R3 (Orta)	
Reçete	Konsantrasyon	Reçete	Konsantrasyon	Reçete	Konsantrasyon
Sunfix Yellow S4gl	% 0,01758	Sunfix Yellow Spd Conc.	% 0,15000	Sunfix Yellow Spd Conc.	% 0,95000
Sunsol Turkuaz Blue G	% 0,43800	Sunfix Yellow S4gl %200	% 0,14000	Sunfix Red Spd Conc.	% 0,78000
Setazol Blue Plf	% 0,17270	Setazol Blue Plf	% 0,00145	Sunfix Navy Blue Spd	% 1,61000
Tuz (Not. Atık su boyamalarda kullanılmamıştır)	30 g/l	Tuz (Not. Atık su boyamalarda kullanılmamıştır)	20 g/l	Tuz (Not. Atık su boyamalarda kullanılmamıştır)	60 g/l
Soda	16,0000 g /l	Soda	1,00000 g/l	Soda	1,00000 g/l



Şekil 1. Reaktif boyama grafiği

Çalışma sonunda boyanan kumaşların CIELab değerleri ve yıkamaya, suya ve tere (asit ve baz) karşı renk haslıkları uluslararası standartlar kullanılarak ölçülmüştür.

3. BULGULAR

Ozonlama ile renksizleştirilen atık boyama çözeltisi ve yumuşak su kullanılarak boyanan kumaş numunelerinin CIELab değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Kumaş numunelerinin CIELab değerleri

Deney No		L*	a*	b*	C*
R1	Yumuşak Su	50,98	-19,00	-35,22	25,90
	Renk. Atık Su	52,31	-18,13	-16,6	24,59
R2	Yumuşak Su	70,57	3,97	50,16	50,32
	Renk. Atık Su	77,82	-4,46	36,96	37,23
R3	Yumuşak Su	28,23	0,26	-5,76	5,77
	Renk. Atık Su	32,93	-4,02	-5,27	6,56

Tablo 3 incelendiğinde, yumuşak su ve renksizleştirilmiş atık su kullanılarak yapılan boyamalar arasındaki renk farkı değerlerinin reçete ve içeriklerine bağlı olarak farklılık gösterdiği görülmektedir. Atık su ile yapılan boyamaların, yumuşak su kullanılanlara göre daha açık olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, reçete ve içeriklerinde yapılabilecek değişikliklerle renk farklılıklarının ortadan kaldırılabileceğini söylemek mümkündür. Özellikle iletkenlik ve tuz kullanımı incelenmesi gereken konudur. Boyamalar sonrası yapılan renk ve haslık ölçümleri reaktif boyama atık suyunun ozonlama ile renksizleştirilerek boyamada yeniden kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir.

Ozonlama ile renksizleştirilen atık boyama çözeltisi ve yumuşak su kullanılarak boyanan kumaş numunelerinin yıkamaya karşı renk haslığı değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Performansı

Deney No		Yün	Akrilik	Polyester	Naylon	Pamuk	Asetat
R1	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
	Atık Su	5	4	4	4	4	4/5
R2	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5
R3	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4	3/4	4/5

Tablo 4 incelendiğinde, R1, R2 ve R3 reçeteleri ile boyaması yapılan kumaşın yıkamaya karşı renk haslığı sonuçlarında önemli değişiklikler görülmemiştir. Bazı lifler için ½ mertebelerinde düşüşler tespit edilmiştir.

Ozonlama ile renksizleştirilen atık boyama çözeltisi ve yumuşak su kullanılarak boyanan kumaş numunelerinin suya karşı renk haslığı değerleri Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 5. Suya Karşı Renk Haslığı Performansı

Deney No		Yün	Akrilik	Polyester	Naylon	Pamuk	Asetat
R1	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
R2	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
R3	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	3	2/3	4/5

Tablo 5 incelendiğinde, yumuşak su ve renksizleştirilmiş atık su kullanılarak yapılan boyamalarda R1 ve R2 reçetesi ile boyaması yapılan kumaşın suya karşı renk haslığı sonuçları ele alındığında farklılık gözlenmezken, R3 reçetesi ile boyaması yapılan kumaşın suya karşı renk haslığı sonuçlarında naylon ve pamukta farklı miktarlarda haslık derecesinde düşüş gözlenmesine karşı kabul değerleri arasındadır.

Ozonlama ile renksizleştirilen atık boyama çözeltisi ve yumuşak su kullanılarak boyanan kumaş numunelerinin tere karşı renk haslığı (bazik) değerleri Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6. Tere Karşı Renk Haslığı Performansı (Bazik)

Deney No		Yün	Akrilik	Polyester	Naylon	Pamuk	Asetat
R1	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
R2	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
R3	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

Tablo 6 incelendiğinde, yumuşak su ve renksizleştirilmiş atık su kullanılarak yapılan boyamalarda R1, R2 ve R3 reçeteleri ile yapılan boyaması yapılan kumaşların tere karşı renk haslığı (bazik) sonuçlarında değişim gözlenmemiştir.

Ozonlama ile renksizleştirilen atık boyama çözeltisi ve yumuşak su kullanılarak boyanan kumaş numunelerinin tere karşı renk haslığı (asidik) değerleri Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Tere Karşı Renk Haslığı Performansı (Asidik)

	Deney No	Yün	Akrilik	Polyester	Naylon	Pamuk	Asetat
R1	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
R2	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
R3	Yumuşak Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	Atık Su	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

Tablo 6 incelendiğinde, yumuşak su ve renksizleştirilmiş atık su kullanılarak yapılan boyamalarda R1, R2 ve R3 reçeteleri ile yapılan boyaması yapılan kumaşların tere karşı renk haslığı (asidik) sonuçlarında değişim gözlenmemiştir.

4.SONUÇ

Çalışma kapsamında pamuklu kumaşların boyanmasında yaygın olarak (%65-70) oranlarında kullanılan reaktif boyama atık suları için bir çalışma yürütülmüştür. Çalışma kapsamında ozon gazı ile renksizleştirilmiş reaktif boyarmadde atığı, tekrar reaktif boyama denemelerin kullanılmaya çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, renksizleştirilen suyun boyamada tekrar kullanılabileceği, ancak gerek içerdiği hidrolizat gerekse de düşük elektrolit içeriğinin rengin açık çıkmasına neden olduğunu belirlenmiştir. Boyamaların haslık performans çıktılarında önemli değişimler tespit edilmemiştir. Sonuç olarak, reçete içeriğinin modifikasyonu, iletkenlik değerinin düzeltilmesiyle boyamada homojen sonuçlar alınabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Güneş, Y., Atav, R. and Namirti, O., Effectiveness of Ozone in Decolorization of Reactive Dye Effluents Depending on the Dye Chromophore. *Textile Research Journal*; 82(10): 994- 1000 (2012).
- Sancar, B., and Balcı, O., Decolorization of Different Reactive Dye Wastewaters by O3 and O3/Ultrasound Alternatives Depending on Different Working Parameters. *Textile Research Journal*; 83(6): 574–590 (2013).
- Perincek Dereli, S., Ozon, UV, Ultrason Teknolojileri ve Kombinasyonlarının Ön Terbiye İşlemlerine Uygulanabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir. s.3-38 (2006).
- Gülümser, T., Akça, C., Bahtiyari, M.İ., Yün Terbiyesinde Ozonla İşlemin Beyazlık Derecesine Etkisinin Araştırılması. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1: 52-55 (2009).

ÖZGEÇMİŞ

Elif Aylin AKÇUL

09.04.1989 tarihinde Kahramanmaraş'ta dünyaya gelen Elif Aylin AKÇUL, ilköğretim ve lise eğitimini Kahramanmaraş'ta tamamladıktan sonra 2011 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başlamış ve 2016 yılında mezun olmuştur. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde 2016 yılında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen yüksek lisans öğrencisi olarak eğitimine devam etmektedir.

Denim Yıkama Atık Sularının Tekrar Kullanılmak Üzere Zeolitle Adsorpsiyon Yöntemine Göre Arıtılması

Teks. Yük. Müh. Cem Bağiran¹, Prof. Dr. Ayşegül Körlü² ve Prof. Dr. Saadet Yapar³

¹ VF Ege Giyim San. Ve Tic. Ltd. Şti, Söke/Milas Karayolu 3.km Söke/Aydın, Türkiye

² Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Müh. Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

³ Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir
cem_bagiran@vfc.com

ÖZET

Denim ürün yıkama işletmelerinde, atık su arıtma tesisinin çıkış kısmına kurulacak bir adsorpsiyon kolonu ve adsorbent olarak zeolitin kullanılması ile uygulanacak adsorpsiyonla beraber atık suyun geri kazanımının sağlanması, su tüketimi açısından olumlu sonuçları doğurabilir. Bu amaçla yapılan çalışmada, denim yıkama atık suyunun, zeolitle adsorpsiyon yöntemine göre arıtılması işlemi uygulanmış, elde edilen etkin arıtılmış atık suyun, temiz su ile 1:1 oranında karıştırılarak denim yıkama işlemlerinde tekrar kullanımı araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, zeolitin denim yıkama atık suyu üzerindeki adsorplama kapasitesinin yanı sıra yapısal özellikleri de incelenmiştir. Zeolitle yapılan tüm çalışmalar ve buradan elde edilen arıtılmış suyun, denim yıkamada geri kullanılmasıyla beraber belirlenen çıktılar değerlendirildiğinde, zeolitin, denim yıkama atık suyunu, kolonla adsorpsiyon yöntemine göre arıtmada adsorbent olarak kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Denim yıkama, zeolit, adsorpsiyon, atık su

ABSTRACT

At denim product washing plants, setting up an adsorption column on the final draining zone of the waste water treatment plant including zeolite as the adsorbent will provide better quality treated waste water which will help re-use it in denim washing as input water. For this aim, zeolite was placed into an adsorption column and the waste water was allowed to pass through the column in different flow rates. The treated water was mixed with fresh water in certain ratios in order to be re-used in laundry. Specimens obtained from column adsorption were analyzed, data was discussed and adsorption efficiency and re-use ability were determined. The result of the studies revealed that the treated water has the potential to be used as denim washing input water. Additionally, denim garments washed with the treated waste water can meet the physical requirements of denim garments. In this aspect, it can be stated that method developed in this study contributes to solid waste management and natural source management.

Anahtar Kelimeler: Denim washing, zeolite, adsorption, waste water

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinin önemli bir kolu olan denim yıkama işlemleri için kullanılacak suyun kalitesinin, diğer tekstil işletmelerine kıyasla düşük olması kabul edilebilir bir durumdur. Bu nedenle, denim yıkama işletmelerinin atık suyunun arıtılıp yıkama işlemlerinde tekrar kullanımı, normal arıtma sistemlerine, çok karmaşık olmayan arıtma yöntemlerinin eklenmesi sayesinde mümkün olabilir. Bir denim ürün yıkama işletmesinde, atık su arıtma tesisinin son kısmına kurulacak bir adsorpsiyon kolonu ve adsorbent olarak zeolitin kullanılması ve böylece atık suyun geri kazanımının sağlanmasının, su tüketimi açısından olumlu sonuçlar doğuracağı ön görülebilir.

Adsorpsiyon, klasik arıtma yöntemleriyle arıtılması güç olan zehirlilik, koku ve renk kirliliği yaratan kimyasal maddelerin, bu maddeleri tutabilecek yapıda olan katı maddelerin yüzeyinde kimyasal ve/veya fiziksel bağlarla tutulması işlemidir. Tutma özelliği gösteren katı maddelere “adsorbent” adı verilir. Adsorbent tarafından tutulabilen maddeler ise “adsorbat” olarak adlandırılır [1].

Adsorpsiyon, fizikokimyasal atık su arıtımında çok yaygın olarak kullanılan bir metottur. Uygulama tipi genelde iki çeşittir. İlkinde, gözenekli materyal ile atık suyun karıştırılması ve çalkalanması, ikincisinde ise gözenekli materyalin bir yatağa konup üzerinden atık suyun geçirilmesi şeklindedir. Bu metot kullanılarak atık suda yer alan kirlleticiler adsorplanır ve gözenekli adsorbentin yüzeyine taşınır [3].

Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan, kristal yapıda, sulu alüminyum silikatlardır. Bütün zeolitlerin bileşimi kabaca feldspata benzer ve yapıları feldspatlar gibi Silisyum oksit ve Alüminyum oksitten oluşan düzgün dört yüzlü tabaka zincirlerinden meydana gelmektedirler. Zeolitleri farklı kılan özellik, yapılarındaki kanala benzer boşluklardır. Boşluk büyüklükleri 2 – 4.3 Å° arasında olup, kanalların büyüklük ve şekilleri zeolitin kimyasal yapısı ve kompozisyonuna bağlıdır [3].

Bu araştırmada, denim ürün yıkama işletmesinin atık su arıtma tesisinin son kısmına kurulacak bir adsorpsiyon kolonunda, adsorbent olarak zeolitin kullanılması, atık suyun daha etkin arıtılması ve atık suyun geri kazanımı amaçlanmıştır. Böylece, hem çok su kullanılan hem de atık su yükü fazla olan denim ürün yıkama işletmelerinde atık su yükü kısmen azaltılabilecektir.

2. MATERYAL VE METOT

Denemelerde, adsorbent olarak zeolit taşı kullanılmıştır. Yapılan literatür taraması göz önüne alınarak zeolitin çapı 400-700 µm olarak belirlenmiştir [3]. Adsorpsiyonun uygulanacağı adsorpsiyon kolonu için pleksiglas malzemeden, 9 cm çapında ve boru şeklinde bir kolon imal edilmiştir. Atık su olarak, denim yıkama işletmesinin biyolojik arıtma çıkış suyu (çevreye deşarj edilen su) kullanılmıştır. Sistem de, işletmenin biyolojik arıtma çıkışına kurulmuştur.

Sistem kurulumu için 200 gr ağırlığında, 400-700 µm çapında zeolit, pleksiglas adsorpsiyon kolonuna konulmuştur. Yatak yüksekliği 5 cm olmuştur. Atık su, endüstriyel pompa ile, basınç 0,8-1 bar arasında ve ortalama akış hızı da 46,4 ml/dk olacak şekilde pompalanmıştır. Deneyin ilk günlerinde her 3 saatte bir, devam eden günlerde her 6 saatte bir numune alınmıştır. Deney sonucunda toplamda 35 numune alınmış ve deney toplam 11 gün aralıksız sürmüştür. Deneyin ikinci, dokuzuncu ve onbirinci günlerinde sistemde tıkanma başlamış ve tıkanmayı önlemek için ters yıkama yapılmıştır.

Deney sonunda toplamda 600 lt adsorpsiyon uygulanmış su elde edilmiştir. Bu suyun, denim yıkama işlemlerinde daha kolay kullanılabilmesi için temiz suyla seyreltilmesi planlanmış ve bu doğrultuda 1:1 oranda temiz su ile karıştırılmıştır. Deney sonrası su analizi için, temiz suyla karışım girmeden önce ve girdikten sonra numuneler alınmıştır. Bunun yanında, karşılaştırma amaçlı olarak, adsorpsiyona girmeden çevreye deşarj edilen atık su ve denim yıkamada kullanılan giriş suyundan da numuneler alınmıştır.

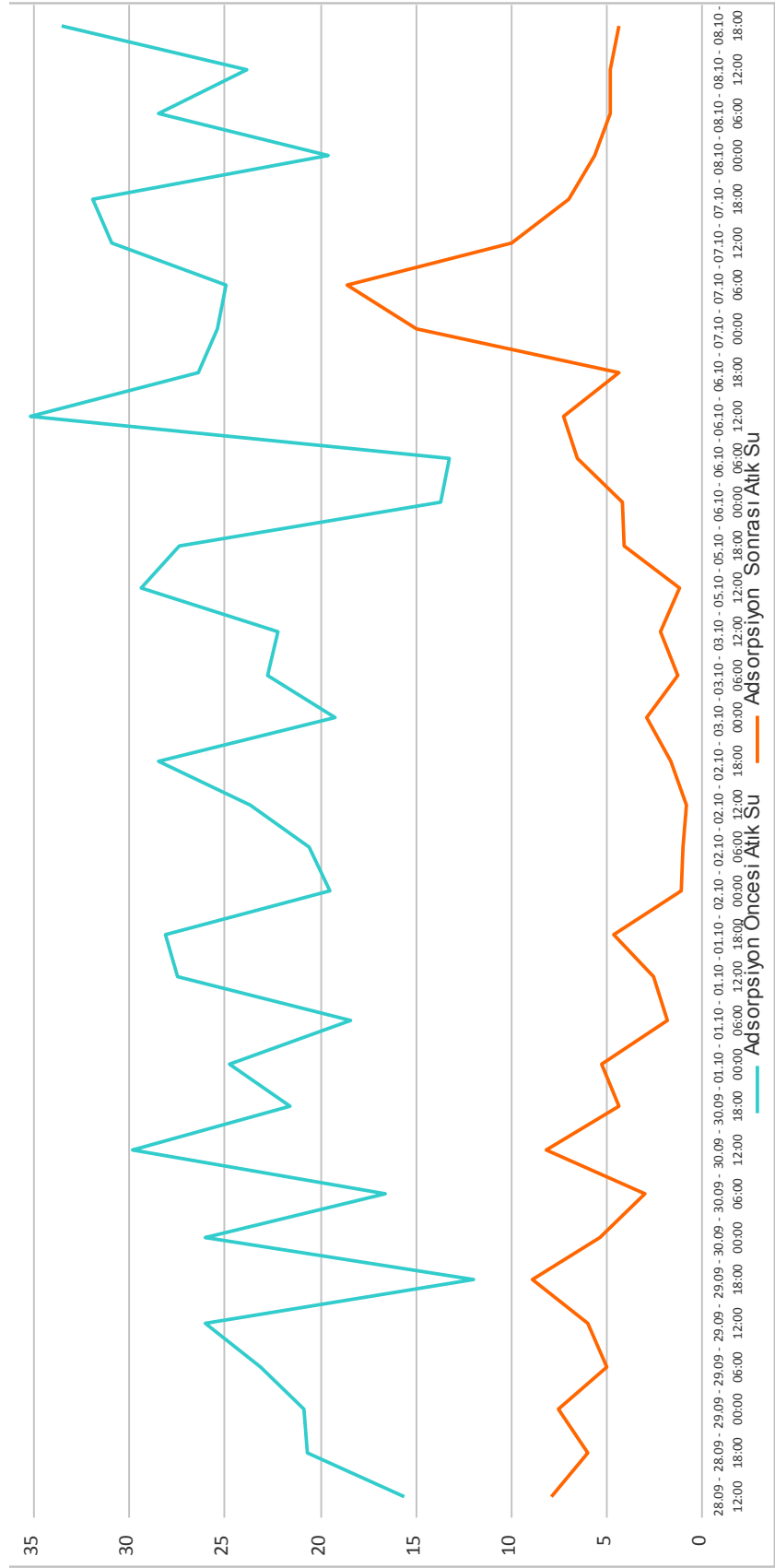
Alınan su numunelerinin renk değerlerini belirlemek için spektrofotometre kullanılarak, çözeltiden renk ölçümü (Pt-Co cinsinden) yapılmıştır. Aynı su numunelerinin diğer özelliklerinin (KOİ, BOİ, Sülfat, Klor vb.) belirlenmesi amacıyla su analizleri yapılmıştır.

Ham ve adsorpsiyonda kullanılmış zeolit, BET ve SEM analizlerine tabi tutulmuştur. Bu sayede adsorbentin yapısal özellikleri hakkında veriler elde edilmiştir.

Adsorpsiyon uygulanan suyun denim yıkamada tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, adsorpsiyon uygulanmış su ile denim pantolonların yıkanması sağlanmıştır. Yıkama işlemi olarak dört farklı yıkama tipi belirlenmiştir: atık su ile rins, taşlama, tint (direk boyarmadde ile boyama) ve sodyum hipokloritle ağartma. Çıkan sonuçların değerlendirilebilmesi için pantolonların pH, sürtme haslığı, gerilme dayanımı, kopma dayanımı, sararma, CIELab renk değerleri ve elastikiyet/geri toplama özellikleri analiz edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

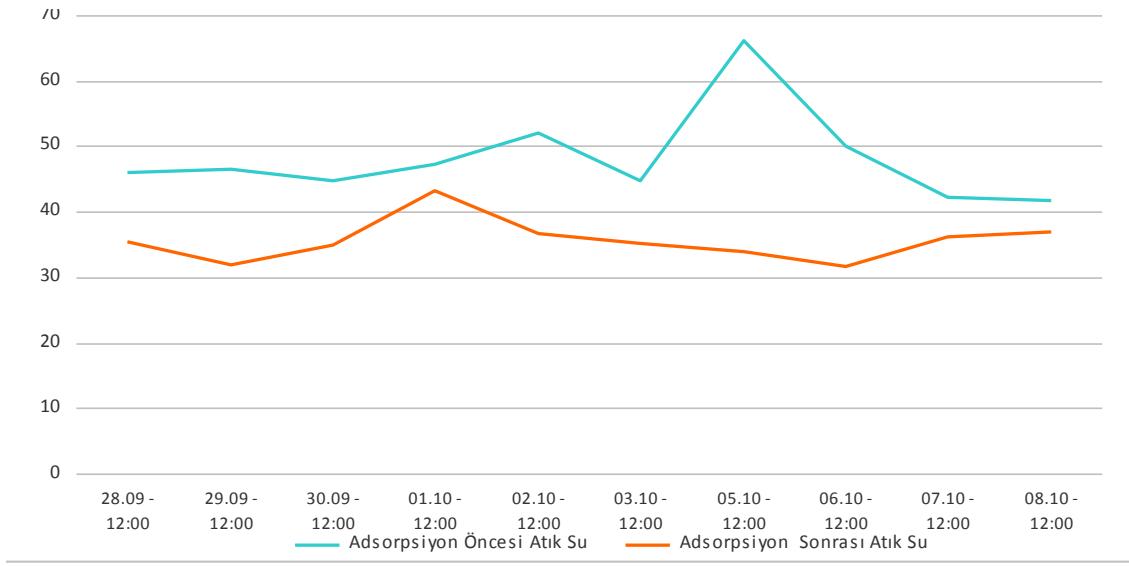
Uygulanan adsorpsiyon öncesi ve sonrası alınan su numunelerine ait renk değerlerini gösteren grafik Şekil 3-1'dedir.



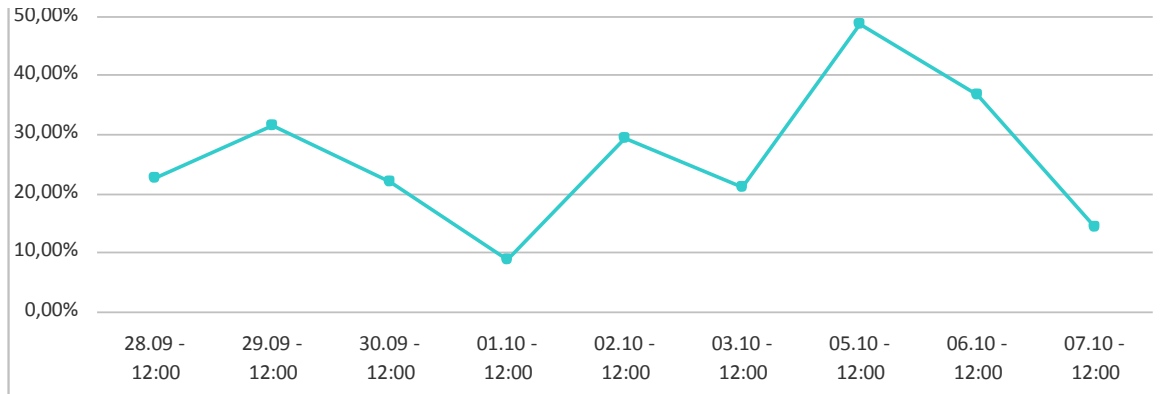
Şekil 3-1 Biyolojik arıtma çıkışından ve adsorpsiyon kolonundan çıkan arıtılmış suyun renk değerleri (Pt-C)

Deney süresince su numunelerinden alınan renk ölçümü sonrası yapılan analizlerde, adsorpsiyon öncesi giriş atık suyunun renginin ortalama %77,68'inin adsorpsiyon sonrası giderildiği görülmüştür. 29.09-12:00 numunesi hariç, sistemin ilk 8 gün içinde, artan bir etkinlikte renk gidermeyi sürdürdüğünü, 8. günün sonunda ise etkinliğin gittikçe azaldığı görülmektedir. 9. ve 10. günlerde uygulanan ters yıkama sayesinde sistem tekrar dengeye gelmiştir ve renk giderme etkinliğinin, son numunenin alındığı gün dahi devam ettiği görülmektedir. 29.09-12:00 numunesinin alındığı gün, işletmenin biyolojik arıtma havuzunda meydana gelen bir arızadan kaynaklı olarak giriş suyunun çok fazla bakteri içermesi ve etkin renk giderme olamaması nedeniyle, renk giderme etkinliği düşük çıkmıştır. Tüm grafik incelendiğinde, zeolitin etkin şekilde renk giderdiği ve 11. gün sonunda bile adsorpsiyon kapasitesinin mevcut olduğunu görülmektedir.

Atık suya ait kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerleri ve değerlerin yüzde değişimleri Şekil 3-2 ve 3-3'te yer almaktadır.



Şekil 3-1 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası KOİ değerleri



Şekil 3-2 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası KOİ değerleri arası yüzde fark

Su numunelerinden alınan KOİ ölçümü sonrası giriş ve çıkış suyu arasındaki KOİ değişiminin ortalama 24,66% olduğu görülmüştür. Elde edilen bu değer, KOİ gidermeden etkin olarak nitelendirilebilir. Grafikler incelendiğinde, adsorpsiyona giren atık suyun rejiminin sıkça değişiklik gösterdiği görülmektedir. Belirli bir dönem, atık sudaki boyarmadde moleküllerinden daha büyük moleküllü atık kimyasalların yer aldığı atık sularda, renk giderimi daha fazla olmaktadır. Bu nedenle, renk giderimi/KOİ arasındaki giderilme derecesi, tamamen atık suyun içerdiği atık kimyasal çeşidine, yüzdesine ve o kimyasalın sahip olduğu moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. KOİ'nin yüzde değişim grafiği incelendiğinde ise, KOİ gideriminin dalgalı şekilde sürdüğü ve sistemin adsorpsiyon kapasitesini henüz doldurmadığı görülmektedir. Deney sonrası alınan su numunelerine uygulanmış detaylı su analizi sonuçları Tablo 3-1'de yer almaktadır.

Tablo 3-1 Su analizi sonuçları

PARAMETRE	Numune No/ Ölçülen Konsantrasyon			
	1 No:	2 No:	3 No:	4 No:
Klorür (Cl ⁻)	69 mg/L	206 mg/L	154 mg/L	208 mg/L
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	< 6,07 mg/L	< 6,07 mg/L	12 mg/L	20 mg/L
Toplam Çözülmüş Katı Madde (TDS)	782 mg/L	1533 mg/L	1240 mg/L	1632 mg/L
Askıda Katı Madde (AKM)	5 mg/L	7 mg/L	8 mg/L	22 mg/L
Yağ ve Gres	< 4 mg/L	< 4 mg/L	< 4 mg/L	< 4 mg/L
Sülfat (SO ₄ ²⁻)	< 1,45 mg/L	< 1,45 mg/L	< 1,45 mg/L	< 1,45 mg/L
Sülfür (S ²⁻)	< 0,79 mg/L	< 0,79 mg/L	< 0,79 mg/L	< 0,79 mg/L
Amonyum (NH ₄ ⁺)	< 0,24 mg/L	< 0,24 mg/L	< 0,24 mg/L	< 0,24 mg/L
Bulanıklık	0,06 NTU	1,22 NTU	1,32 NTU	7,01 NTU
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅)	< 4 mg/L	<4 mg/L	7 mg/L	12 mg/L
Sodyum (Na)	62 mg/L	153 mg/L	117 mg/L	158 mg/L
Adsorblanabilen Organik Halojenler (AOX)	25,2 µg/L	67,8 µg/L	43,7 µg/L	66,7 µg/L

(Numune Numaraları: 1 No: İşletme Giriş Suyu (Temiz Su), 2 No: Arıtılan Atık su , 3 No: Arıtılan Atık su + %50 Sulandırılmış Atık su, 4 No: Dereye Verilen Su (Çıkış Suyu)).

Belirlenen su numunelerinin detaylı su analizleri iki ayrı basamakta incelenebilir. Birinci basamak, zeolitin yeterince adsorpsiyon yapıp yapmadığını değerlendirmemizi sağlayacaktır. 2 ve 4 numaralı numunelere bakıldığında, zeolitle arıtılan atık sudaki KOİ, askıda katı madde (AKM), bulanıklık ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değerlerinin, 4 numaralı dereye verilen atık suyun değerlerinden en az %50 daha düşük olduğu ve etkin şekilde giderildiği görülmektedir. Diğer parametrelerin ise birbirine yakın olduğu gözlemlenmektedir.

Parametrelerin değerlerinden yola çıkılarak, zeolitin adsorpsiyonu sayesinde atık suyun değerlerinde iyileşme yaşandığı gözlemlenmektedir.

İkinci basamakta ise arıtılan atık suyun denim yıkama işlemlerinde tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmemizi sağlayacaktır. %50 sulandırılan atık su (3 numara) ve dereye verilen işletme atık suyunun (4 numara) değerleri karşılaştırıldığında, tüm sonuçlarda, zeolitle arıtılan atık suyun değerlerinin, dereye verilen atık suyun değerlerinden daha düşük olduğu, dolayısıyla zeolitin etkin şekilde adsorpsiyon yapıp suyu temizlediği belirtilebilir. İşletme giriş suyu ve %50 sulandırılmış arıtılmış atık su değerleri karşılaştırıldığında, işletme giriş suyu değerlerinin tüm parametrelerde atık sudan daha iyi olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyona uğrayan atık suyun %50 oranında temiz suyla karıştırılmasıyla beraber elde edilen son su, denim yıkamada geri kazanılacak şekilde tekrar yıkamada kullanılmıştır. Geri kazanılan ve normal suyla yıkanan denim pantolonlara ait renk absorbands ölçümü sonuçları Tablo 3-2'dedir.

Tablo 3-2 Geri kazanılmış suyla yıkanan pantolonlara ait renk değerleri

Numune	L*	a*	b*
Standart	25,52	1,21	-8,35
Atık Su - Rinse	22,45	0,61	-12,57
Normal - Rinse	20,19	1,07	-10,73
Atık Su - Taşlama	25,19	-0,46	-13,79
Normal - Taşlama	24,04	-0,19	-12,77
Atık Su - Tint	21,32	0,46	-10,82
Normal - Tint	19,42	0,96	-9,87
Atık Su - Hipo	37,09	-2,48	-19,19
Normal - Hipo	33,8	-1,57	-19,91

Değerler incelendiğinde, hem atık su hem de temiz su ile yıkanan denim pantolonlara ait ölçülen parametrelerin çoğunda birbirine yakın değerler elde edildiği, sadece taşlamada ve hipokloritle ağartmada bazı değerlerin birbirinden uzak çıktığı görülmektedir. Atık su ile yapılan taşlama işlemi

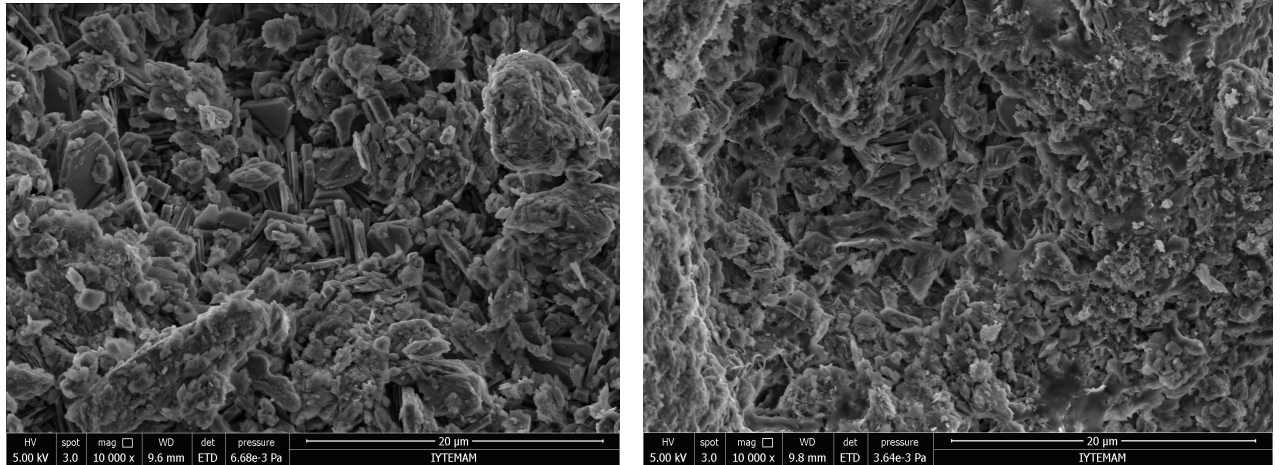
sonrası renk değerleri ölçülen pantolondaki *a değeri, normal suyla yıkanan pantolondaki *a değerinden daha düşük çıkmıştır. Bu da, atık suyla yıkanan pantolonun daha yeşil/daha az kıızıl tonda renge sahip olmasına neden olmuştur. Benzer şekilde, atık su ile yapılan hipoklorit ağartması sonucu elde edilen renk, normal suyla yapılan hipoklorit ağartmasına göre daha yeşil/daha az kıızıl tonda çıkmıştır. Bunların yanında, atık su ile yapılan hipoklorit ağartması sonucu elde edilen parlaklık değeri, normal suyla yıkananla elde edilene göre daha yüksektir. Bu nedenle, atık suyla ağartma işlemine giren pantolonun rengi daha açıktır. Bu durum, atık suda yer alan ve tamamen adsorbe edilemeyen bazı yüzey aktif ve oksidatif maddelerin, pantolonlardaki indigoya zarar vererek parçalanmasına ve sonuçta rengin daha çok açılmasına neden olmasıyla açıklanmaktadır. Geri kazanılan ve normal suyla yıkanan denim pantolonlara uygulanan temel fiziksel testlerin sonuçları Tablo 3-3'tedir.

Tablo 3-3 Geri Kazanılmış suyla ve temiz suyla yıkanan pantolonlara ait fiziksel testlerin sonuçları

	Yırtılma Dayanımı (grf)		Gerilme Dayanımı (kg)		Sürtme Hashğı		Elastikiyet (%)	Sararma	pH
	Çözüğü	Atkı	Çözüğü	Atkı	Kuru	Yaş			
Atık Su Rinse	6523	4729	89,6	39,26	4	1/2	29,33	3/4	8.2
Normal Su Rinse	6523	4849	89,42	39	4/5	1/2	28,67	3/4	8.5
Atık Su Taşlama	5773	3262	86,75	35,96	4	2	28,67	3/4	8.9
Normal Su Taşlama	6371	4426	85,8	40,32	4/5	2	30,00	4	9.0
Atık Su Tint	6523	5001	87,45	38,12	4	2	30,67	4	9.4
Normal Su Tint	6523	4664	82,01	37,99	4/5	2	30,67	3/4	9.2
Atık Su Ağartma	6523	4392	83,26	39,57	4/5	3/4	29,33	3/4	7.5
Normal Su Ağartma	6523	4479	91,54	37,04	4/5	2/3	30,00	3/4	7.2

Tabloda yer alan sonuçlar değerlendirildiğinde, atık suyla yıkanan tüm pantolonların atkı yırtılma dayanımlarının, tint işlemi hariç, temiz suyla yıkananlara göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi, atık suda tamamen giderilememiş bazı oksidatif maddelerin yer alması ve bu maddelerin liflerin yapısına zarar vererek dayanımlarını azaltmasıdır. Bu nedenin benzer sonucu, atık suyla taşlama işlemine giren pantolonların atkı gerilme dayanımında da görülmektedir. Denim yıkamalarda daha çok dikkate alınan kuru sürtme haslıkları değerlendirildiğinde ise, atık su kullanılan rinse, taşlama ve tint işlemlerinde yer alan pantolonların kuru sürtme haslıklarının, normal suyla yıkanan pantolonlara göre yarım puan daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, atık suda yer alan ve tamamen giderilememiş bazı yüzey aktif maddelerin, lif içinde yer alan indigo boyarmaddelerini lifin yüzeyine doğru çekmeleri ve yüzeyde daha çok görünmeye başlayan indigonun daha düşük kuru sürtme haslığına sebep olmasıyla açıklanmaktadır. Elastikiyet ve sararma test sonuçları, her iki tip suyla yıkanan pantolonlar için benzer sonuçlar göstermiştir.

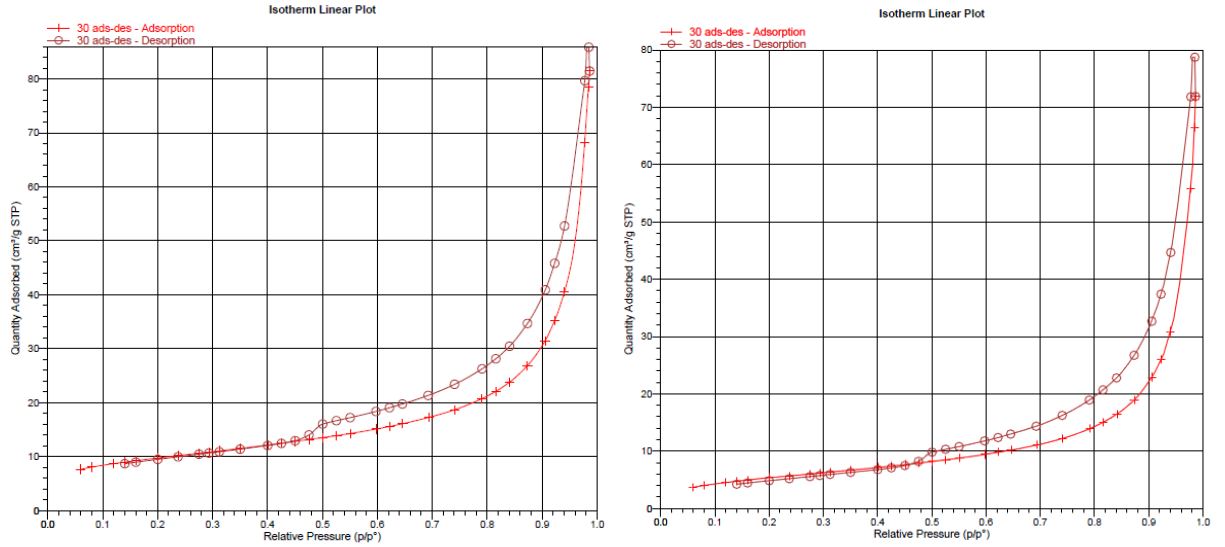
Deney sonrası elde edilen suların ve yıkanan pantolonların analizlerinin yanında, ham zeolit ve adsorpsiyonda kullanılmış zeolite ait SEM ve BET analizleri yapılmıştır. Zeolitleri SEM görüntüleri Şekil 3-4'te yer almaktadır.



Şekil 3-3 Ham zeolit (soldaki) ve adsorbent olarak kullanılmış zeolit (sağdaki) SEM görüntüleri

Fotoğraflar incelendiğinde, ham zeolitın uzayan kanal şeklindeki yapıdan ziyade, yapı taşları arasında yer alan boşluk şeklinde oluşum görülmektedir. Yapıda mikro ve mezo büyüklükte gözenekler gözlemlenmektedir. Adsorpsiyonda kullanılan zeolitın yapısında, gözeneklerin atık katı maddelerde dolmaya başladığı net bir şekilde görülmektedir. Gözeneklerde adsorpsiyon, katmanlar halinde tutunmaktadır. Gözeneklerin belirli bir kısmının henüz dolmadığı ve adsorpsiyon için hala boş kapasitesinin olduğu gözlemlenmektedir.

Ham zeolit ve adsorpsiyonda yer almış zeolitlere ait BET analizleri yapılmıştır. Ham zeolite ve adsorpsiyonda kullanılmış zeolite ait BET grafikleri şekil 3-5'te görülmektedir.



Şekil 3-4 Ham zeolite (soldaki) ve adsorpsiyonda kullanılmış zeolite (sağdaki) ait adsorpsiyon grafiği

Ham zeolite ait grafik incelendiğinde, BET analizi sırasındaki azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonuna ait değerler, “histerisiz” oluşumunu göstermektedir. Histerisiz oluşumun yaşandığı durumlar, adsorbent mikropor ve mezopor yapı içerdiğini, monolayer adsorpsiyon yaptığını ve kapılar kondenzasyon oluştuğunu göstermektedir [4,5]. Histerisiz grafikleri incelendiğinde, grafiğin tip 3’e benzediği görülmektedir. Tip 3 eğrisi sergileyen adsorbentlerin, agregat halinde, yarık şekil ve yassı katmanlara sahip boşluklara sahip olduğu belirlenmiştir (15). Adsorpsiyonda kullanılmış zeolite ait grafik incelendiğinde, BET analizi sırasındaki azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonuna ait değerler histerisiz oluşumunu göstermektedir [4,5]. Histerisiz grafikleri incelendiğinde, grafiğin tip 3’e benzediği görülmektedir. Ham zeolit BET analiz grafiği incelendiğinde, grafikteki adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun hala devam ettiğini ve atık suda yer alan atık maddelerin zeolit içinde hala adsorbe edilebileceğini göstermektedir.

Ham zeolit ve adsorpsiyonda kullanılmış zeolite ait BET yüzey alanları ve gözenek alanları Tablo 3.4’te yer almaktadır.

Tablo 3-4 Ham zeolit (solda) ve adsorpsiyonda kullanılmış zeolite (sağda) ait BET yüzey alanı değerleri

Summary Report		Summary Report	
Surface Area		Surface Area	
Single point surface area at $p/p^0 = 0.200340664$: 33.9609 m ² /g		Single point surface area at $p/p^0 = 0.200286951$: 18.7357 m ² /g	
BET Surface Area: 35.0316 m ² /g		BET Surface Area: 20.4225 m ² /g	
Langmuir Surface Area: 48.1128 m ² /g		Langmuir Surface Area: 29.1197 m ² /g	
t-Plot Micropore Area: 4.2889 m ² /g		t-Plot External Surface Area: 24.5838 m ² /g	
t-Plot External Surface Area: 30.7428 m ² /g		BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width: 23.606 m ² /g	
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width: 32.375 m ² /g		BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width: 30.5269 m ² /g	
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width: 39.7072 m ² /g			

Yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında, ham zeolitin yüzey alanının 35,0316 m²/g, adsorpsiyonda kullanılan zeolitin yüzey alanının 20,4225 m²/g olduğu görülmektedir. Rakamlar incelendiğinde, adsorpsiyonda kullanılmış zeolitin yüzey alanının, ham zeolite göre 41,7% daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, zeolitin etkin şekilde atık sudaki kimyasalları yüzeyinde adsorbe ettiğinin göstergesidir. Rakamlar ayrıca, zeolitin hala adsorpsiyon yapma kapasitesinin olduğunu göstermektedir.

4. DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışmalar sonucunda, zeolitin, denim yıkama atık suyunun adsorpsiyonla arıtılması işleminde adsorbent olarak kullanılması mümkündür. Zeolite ait yapılan malzeme analizlerinde, hem yüzeysel hem de gözeneklerinin iç kısmında atık kimyasalları adsorbe ettiği gözlemlenmiştir. Yapılan BET analizleri sonucunda, zeolitin hem tekli hem de çoklu tabaka adsorpsiyon yaptığı, yapısının, yassı ve agregat şeklinde katmanlardan oluştuğu ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Zeolitle yapılan adsorpsiyon sonrası atık suyun değerleri analiz edildiğinde, adsorpsiyonun etkisiyle atık sudaki zehirlilik ve atık kimyasalların belirli oranlarda uzaklaştırıldığı görülmektedir. Arıtılmış atık suyun 50% oranında sulandırılmasıyla beraber, geri kazanılan suyla yıkanan pantolonların temel fiziksel özellikleri incelenmiş; çıkan sonuçlar değerlendirildiğinde, hem temiz hem de atık su ile yıkanan pantolonların fiziksel özelliklerinin birbirine yakın olduğu, bazı durumlarda, atık suyla yıkanan pantolonların yırtılma dayanımlarının sınırlı oranda düşük olduğu görülmüştür. Renk absorbans değerlerine bakıldığında ise, atık suyla yıkanan pantolonların daha yeşil tonda olduğu ancak daha parlak/açık renk verdikleri gözlemlenmiştir. Unutulmamalıdır ki denim yıkama işlemlerinde kullanılan temiz suyun, bir kumaş terbiye fabrikasında kullanılması istenen temiz suyunki kadar (örneğin ters osmoz sistemiyle arıtılan su) etkin arıtılmış olması istenmez. Denim ürünler, sert su ve belirli orandaki atık içeriği olan temiz giriş sularına toleranslıdır. Bu durum, adsorpsiyonla arıtılan atık suyun denim yıkamada tekrar kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Zeolitle yapılan tüm çalışmalar ve buradan elde edilen atık suyun denim yıkamada geri kullanılmasıyla belirlenen çıktılar beraber değerlendirildiğinde, zeolitin, denim yıkama atık suyunu kolonla adsorpsiyon yönteminde adsorbent olarak kullanılması uygundur.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın işletme koşullarında yapılması imkanını sağlayan VF Ege Giyim San. Ve Tic. Ltd. Şti'ye ve hızlı detek projesi olarak (Proje No: 114M883) destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

6. KAYNAKÇA

- [1] Başbuğ, M., 2008, Bentonit ve ponza ile sulu çözeltiden ve tekstil atık suyundan adsorpsiyonun incelenmesi, Süleyman Demirel Üniv. Fen Bil. Ens. Yük. Lis. Tezi, 87 sayfa,
- [2] Fakı, A., 2007, Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bil. Ens. Yük. Lis. Tezi, 181 sayfa,
- [3] Hauser, P. J., 2011, Advances in Treating Textile Effluent, Croatia, 162 pg
- [4] Hemholtz Berlin, https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/ee/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen_en.html, Son erişim tarihi 16.06.2015,
- [5] Rouquerol F., Sing K., 1999, Adsorption By Powders And Porous Solids – Principles, Methodology And Applications, Centre de Thermodynamique et de Microcalorimetrie du CNRS and Universite de Provence France, 191-205/439-441, 485 pg

Sorumlu yazar:

Cem Bağiran

VF Ege Giyim Sanayi ve Tic. Ltd. Şti., Söke/Milas Karayolu 3. Km Söke/Aydın

E-mail: cembagiran@vfc.com

- Sunum sözlü olacak
- “Sürdürülebilirlik” başlığı altında sunulabilir.

Tekstil Boyar Maddeleri ve Yardımcı Kimyasalların Voltametrik ve Spektroskopik Karakteristiklerine Yönelik Veri Tabanı Oluşturulması

Derya Yılmaz¹, Şengül Teke², M. Haluk Türkdemir¹

¹Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa

²BUTEKOM-Bursa

İletişim için: hturkdemir@uludag.edu.tr

ÖZET: Tekstil boyaları ve yardımcı kimyasallarının üretimi ve pazarlanması konusunda Ülkemizde son yıllarda önemli gelişmeler olmuştur. İçeriği ve etkiye mekanizması tam olarak bilinmeyen bu maddelerin nitel ve nicel karakterizasyonu önem kazanmaktadır. Yerli üretimin gelişmesi ve pazar bulması, farklı tedarikçilerden temin edilen kimyasalların hızlı, güvenilir ve zahmetsiz eşdeğerlik testlerinin yapılabilmesi, değerlendirmelerin yapılmasına elverişli bir veri tabanına önem kazandırmaktadır.

Tekstil boyalarının yüzeye tutunma, renklenme, ısı ve ışık haslığı gibi özellikleri çoğunlukla elektron alış veriş (redoks) ile ve/veya reaktif bölgelerinden kimyasal bağlanma ile gerçekleşmektedir. Klasik olarak işlevsel ve kolorimetrik testlerle birlikte, elektron alış-verişlerinin karakterize edilebildiği voltametrik davranışlarının yanı sıra yapısal bilgileri içeren IR ve UV-Vis Spektroskopik bilgilerin bir arada değerlendirilebileceği bir veri tabanı, pek çok üretici ve tedarikçi için önemli bir referans kaynak olabilecektir.

Halen bir yüksek lisans tezi kapsamında sürdürülen deneysel çalışmalarımızın ekibimizce geliştirilerek bir TEYDEB projesi haline getirilerek TÜBİTAK'a önerilmesinde son aşamaya gelinmiştir.

Anahtar kelimeler: Tekstil kimyasalları, veri tabanı hazırlanması, karakterizasyon

Creation of Data Base for Voltammetric and Spectroscopic Characteristics of Textile Dyes and Auxiliary Chemicals

In recent years, significant progress have been about the production and the marketing of textile dyes and auxiliaries in our country. Qualitative and quantitative characterization of these substances became important because of their unknown content and action mechanisms. To development of domestic production and market positioning, the fast, reliable and effortless equivalency testing of chemicals from different suppliers gives importance to a database suitable for evaluations.

The properties of textile dyes such as adhesion to surface, coloration, heat and light fastness are mostly based on electron exchange (redox), and / or is achieved by chemical bonding of the reactive sites. A database in which information regarding voltammetric behaviors which can be characterized electron exchange of substances using with classical functional and colorimetric assays and IR and UV-Vis spectroscopic information providing structural information can be evaluated together, will be an important reference source for many manufacturers and suppliers in overtime.