

Elimination of Toxic Organic Dyestuff by Commercially Anionic Polymer

¹Reyhan Ozdogan and *¹Mithat Celebi

¹Faculty of Engineering, Department of Polymer Engineering, Yalova University, Turkey

Abstract

Textile dyehouse wastewater contains a lot of colored toxic organic compounds because of retained unbound dyestuffs to fabric. Once this organic chemicals were release to water resources, streams and rives without any treatment, aquatic life adversely affected. Colored toxic compounds causes a damaging effect on the aquatic life because of inhibiting sun light penetration and decreasing photosynthesis. Treatment of wastewater has been carried out with essentially physically, chemically and biologically methods. Among these methods, coagulation/flocculation with polyelectrolytes, adsorption of toxic organic chemicals with novel designed polymers, filtration by membranes, oxidation by ozone, microorganisms, enzymes, and active sludges were commonly preferred according to characteristics of wastewater.

In this study aims to remove the color whic is retained basic dyestuffs after dyeing of acrylic fibers. To reach this aim, commercially available perfluorocarbon based anionic polymer was used to eliminate positively charged dyestuffs. Color of prepared synthetic basic dyestuff wastewater was removed succesfully with commercially anionic polymer.

Key words: acrylic fibers, basic dyestuff, color removal, perfluorocarbon, wastewater

Ticari Anyonik Polimer ile Zehirli Organik Boyar Madde Giderilmesi

Tekstil boyahane atık suları kumaşa başlanmadan kalan boyar maddelerden dolayı renkli zehirli organik bileşikler içermektedir. Bu organik kimyasallar su kaynaklarına, ırmaklara ve nehirlere atılmadan bırakıldıklarında suda yaşayan canlılar olumsuz etkilenir. Renkli zehirli organik bileşikler güneş ışığının geçişini engellemesi ve fotosentezi azalttıklarından dolayı su yaşamı üzerinde hasarlı etki bırakırlar. Atık suların atılmasında temel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında atık suların özelliklerine göre polielektrolitler ile koagülasyon/flokülasyon, yeni tasarlanan polimerler ile zehirli organik kimyasalların adsorpsiyonu, membranlar ile filtrasyon, ozon ile oksidasyon, mikroorganizmalar, enzimler ve aktif çamur sıklıkla tercih edilmektedir.

Bu çalışma akrilik elyafların boyanması sonrasında kalan rengin uzaklaştırılmasını amaçlamaktadır. Bu amaca ulaşmak için ticari olarak bulunan perflorkarbon esaslı anyonik polimer pozitif yüklü boyar maddelerin giderilmesinde kullanıldı. Hazırlanan sentetik bazik boyarmadde atık su rengi ticari anyonik polimer ile başarılı bir şekilde giderildi.

Anahtar Kelimeler: akrilik elyaf, atık su, bazik boyarmadde, renk giderme, perflorokarbon

1. Giriş

*Corresponding author: Address: Faculty of Engineering, Department of Polymer Engineering Yalova University, 77200, Yalova TURKEY. E-mail address: mithat.celebi@yalova.edu.tr, Phone: +902268155419

Çevre kirliliği canlıların yaşam alanlarını ve kalitesini olumsuz etkileyen konulardan birisidir. Su kirliliğini oluşturan endüstriyel atık sular içerisinde tekstil atık suları, içerdikleri çok çeşitli kimyasallar ve boyar maddeler nedeniyle dikkat çekmektedirler. Organik kirlilikler ve boyar maddeler tekstil sektöründe temel kirletici sorunlardandır. Bu sebeplerden dolayı, boyahane atık sularının arıtılması çevrenin ve insan sağlığı korunması açısından hayati önem taşımaktadır. Hükümetler insan sağlığı ve ekolojik denge bakımından tekstil atık sularında daha az renk ve azot bulunmasını istemektedirler [1, 2].

Moleküllerinde pozitif yük taşıyan boyar maddelere katyonik boyar maddeler veya bazik boyar maddeler adı verilir [3]. Bazik boyar maddeler tekstil endüstrisinde özellikle akrilik elyafların boyanmasında kullanılmaktadır. Bazik boyar maddeler genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyanır. Bazik boyar maddeler 80-90 °C'de akrilik elyafını hızlı bir şekilde boyarlar ve kumaşa güçlü bir şekilde bağlanırlar [1, 4].

Sentetik boyar maddeler endüstride değişik sektörlerde kullanılmaktadır. Tekstil, kağıt, gıda, plastik ve kozmetik gibi çeşitli sektörlerden renkli atık su deşarjı ile ilgili sorunlar endüstriyel ve akademik bilim insanlarının ilgisini çekmektedir. Yaklaşık 10.000 farklı boya ve pigment endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Sentetik boyar maddeler yılda 0,7-0,8 milyon tondan fazla dünya çapında üretilmektedir [5, 6]. Tekstil endüstrisinde boyama prosesleri sırasında genellikle renkli, yüksek KOİ'li ve kullanılan prosese ve boya türüne göre farklı pH'larda atık sular meydana gelmektedir. Çeşitli canlılar için atık suların risk oluşturmaları nedeniyle arıtmaları önemlidir [7]. Boyar maddelerin suda yaşayan canlılar için tehlikeli olduğu ve suda istenmeyen renkler oluşturdukları bilinmektedir. Boyar maddelerin bir kısmı kanserojenik olduklarından ve suda oluşturdukları renk nedeniyle güneş ışığının su canlılarına ulaşmalarını engellemeleri ve görüntü kirliliği vb. nedenlerden dolayı atık sudan giderilmeleri gerekmektedir [1].

Atık sulardan boyar maddelerin giderilmesinde ana başlıklar halinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde polielektrolitler ile flokulasyon ve koagülasyon, oksidasyon, ozonlama, membran ile ayırma, değişik fonksiyonel gruplar içeren tasarlanmış polimerlere zehirli ve renkli kimyasalların adsorpsiyonu ve anaerobik arıtma gibi yöntemler ayrı olarak veya birden fazla yöntemin birbirinin ardı sıra kullanılması atık suyun karakterizasyonuna göre tercih edilmektedir [7-11].

Polimerler tekstil endüstrisi kaynaklı renkli atık suların gideriminde sıklıkla kullanılmaktadır. Polielektrolitler atık sulardaki boyar maddelerin flokulasyonu ve koagülasyonunda kimyasal arıtmada tercih edilirler. Kullanılan polielektrolitler suda çözündüklerinden boyar madde ile birlikte atık olarak atık çamuru olarak arıtmadan sonra atığın suyu iyice uzaklaştırıldıktan sonra katı atık olarak yakılmak üzere ilgili tesislere gönderilmektedir. Ayrıca polimerler adsorban olarak boyar maddelerin giderilmesinde kullanılabilir. Adsorpsiyonda materyalinin tekrar kullanılabilmesi çok önemlidir. Çeşitli doğal ve sentetik polimerler, aktif karbon, kitosan, zeolitler, killer, bazı endüstriyel atıklar ve tarımsal atıklar boyar maddelerin giderilmesinde sıklıkla kullanılan adsorbentler arasında yer almaktadır [5, 12-14].

Çizelge 1'de çeşitli bazik boyaların giderilmesinde kullanılan yöntemler gösterilmiştir [1, 4]. Literatürde perflorkarbon esaslı polimerler ile bazik boyaların giderilmesinde herhangi bir

çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada rejenere edilebilen anyonik polimer kullanılarak literatürdeki bu eksiklik giderilmiştir.

Çizelge 1. Bazik boyaların giderilmesinde literatürde kullanılan yöntemler

Boyarmadde	Yöntem
Bazik Blue 41	Adsorpsiyon (Nikel Demir Nanopartiküller)
Bazik Blue 41	Adsorpsiyon (Magnetik demir nanopartikül–alginat)
Bazik Blue 41	Enzimatik (Kloroperoksidaz enzimi)
Bazik Red 46	Elektrokoagülasyon
Bazik Yellow 28	Elektrokoagülasyon
Bazik boyar madde tekstil atık suyu	Elektrokoagülasyon
Bazik Red 46	Fotokatalitik (immobilize TiO ₂ nanopartiküller)
Kristal Violet	Adsorpsiyon (aktif karbon)
Methylene Blue	Biyosorpsiyon (<i>Trichoderma viride</i> fungus)
Methylene Blue	Süper absorbent hidrojel
Kristal Violet, Bismarck Brown Y	Adsorpsiyon (modifiye kitosan)
Methylene Blue	Lignin Peroksidaz enzimi
Methylene Blue	Adsorpsiyon (Hidrojeller)
Bazik Violet 3 Bazik Red 9	<i>P. Ostreatus, S. Commune, S. Rolfsii, N. Crassa, Polyporus sp., T. Villosa and M. Thermohila</i>
Kristal Violet, Bazik Fuchsin, Brillant Green, Malachite Green	Aeromonas hydrophila strain DN322
Metil Violet	Adsorpsiyon (perlit)

Bu çalışmada, 3 adet katyonik boyar madde (Basic Blue 41, Basic Yellow 28, Basic Red 46) ve sentetik atık su ticari perflorokarbon esaslı polimer ile farklı koşullarda (pH, sıcaklık, başlangıç boyar madde konsantrasyonu) başarılı bir şekilde giderilmiştir.

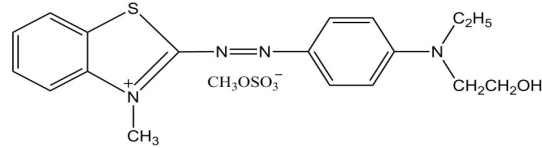
2. Malzeme ve Yöntem

Çalışmada kullanılan boyar maddeler akrilik elyaf fabrikasından temin edildi. Bazik karakterde akrilik elyaf boyahane atık suyu sentetik olarak 3 adet bazik boyar madde kullanılarak hazırlandı [15]. Kullanılan boyar maddelerin özellikleri Çizelge 2’de gösterilmiştir.

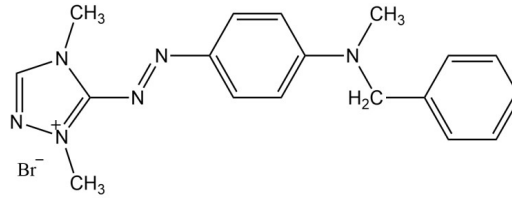
60 mg ticari anyonik polimer sentetik boyar madde çözeltilerine ilave edilip 250 rpm’de bir saat karıştırıldı. Boyar maddelerin başlangıç boya konsantrasyonu 60 mg/L’dir. Boyar maddelerin yüzde giderimi, maksimum dalga boylarındaki azalmaya göre belirlendi.

Çizelge 2. Çalışmada kullanılan katyonik boyarmaddelerin özellikleri

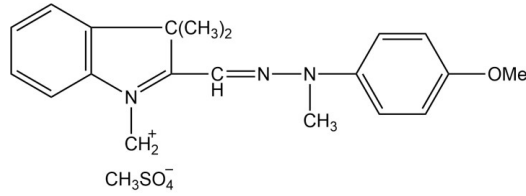
Boyar madde	Molekül ağırlığı (g/mol)	Maksimum absorbans dalgaboyu (λ_{max})
Basic Yellow 28 (BY 28)	433,52	438
Basic Blue 41 (BB41)	482,57	609
Basic Red 46 (BR 46)	403,32	530



Şekil 1. Basic Blue 41 Boyar maddesi



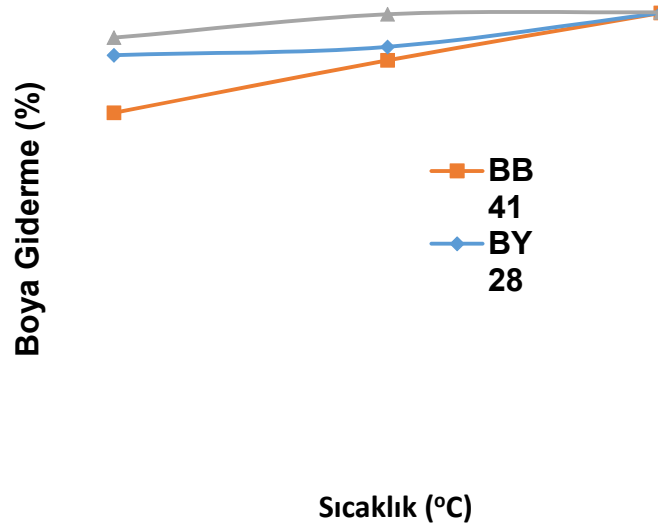
Şekil 2. Basic Red 46 Boyar maddesi



Şekil 3. Basic Yellow 28 Boyar maddesi

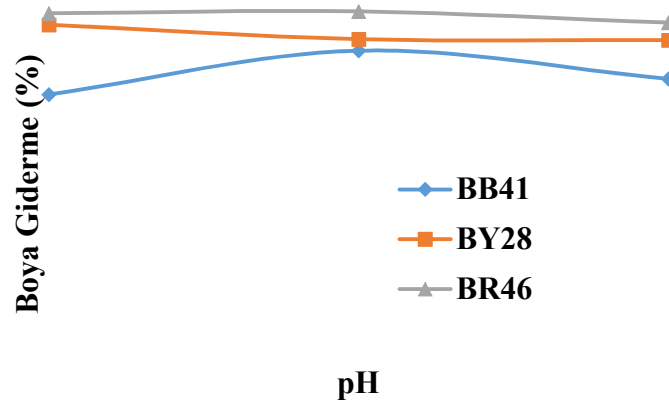
3. Sonuçlar ve Tartışma

Bazık boyar maddelerin (BB41: Basic Blue 41; BY28: Basic Yellow 28; BR46: Basic Red 46) farklı sıcaklık değerlerinde perflorokarbon esaslı polimer ile giderilmiştir.



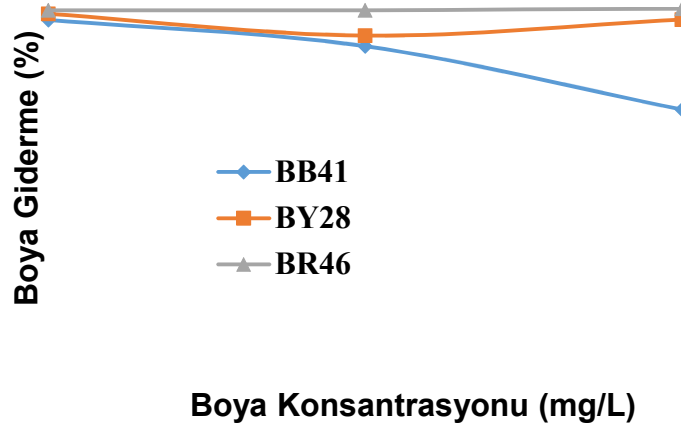
Şekil 4. Bazik boyar maddelerin pH:7,0 ve 60. dakikada farklı sıcaklıklarda elde edilen yüzde boya giderme değerleri

Şekil 4'te sıcaklık arttıkça boyar maddenin adsorbente olan tutunması da artarak boya giderme yüzdesi artmıştır. Ayrıca, BR46 boyar maddesi diğer boyar maddelere göre daha yüksek bir yüzde ile giderilmiştir.



Şekil 5. Bazik boyar maddelerin 45 °C ve 60. dakikada farklı pH'larda elde edilen yüzde boya giderme değerleri BB41 boyar maddesi pH:7.0'de en yüksek oranda giderilmiştir. BR46 boyar maddesi ise tüm pH aralıklarında yüzde yüze yakın bir şekilde giderilmiştir. BY28 boyar maddesi ise asidik pH'larda

daha yüksek yüzde ile giderilmiştir. Her üç boyar madde 1 saat'te 60 mg ticari anyonik polimer ile yüzde yüze yakın bir yüzde ile giderilmiştir (Şekil 5).

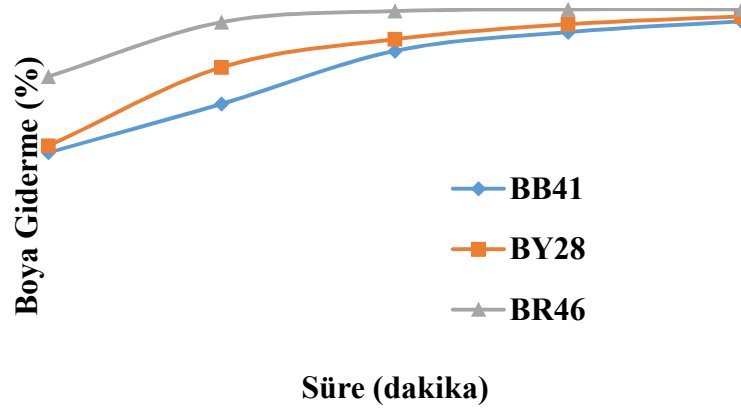


Şekil 6. pH:7,0, 45 °C ve 60 dakika boyunca farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında elde edilen yüzde boya giderme değerleri

Şekil 6'da BB41 boyar maddesi için artan başlangıç konsantrasyonu miktarı ile boya giderimi yüzdesinde düşme gözlenirken diğer BY28 ve BR 46 boya maddelerinin gideriminde başlangıç boya konsantrasyonunun artması boyanın giderilmesini olumsuz etkilememiştir. Aynı şekilde yine BR46 boyar maddesi diğer boyar maddelere yüzde yüze yakın giderilmiştir.

Şekil 7'de görüldüğü gibi adsorbente daha uzun süre maruz kaldığında boyar madde giderme süresi artmaktadır. 80. dakikada maksimuma ulaşmış daha sonra boyar madde giderme değerleri sabit kalmaktadır.

Çalışmada kullanılan boyar maddelerin Çizelge 2'de gösterilen molekül ağırlıkları dikkate alındığında molekül ağırlığı küçüldükçe boya giderme yüzdesinin arttığı dikkat çekmektedir. Boyar maddenin molekül büyüklüğünün küçülmesi polimerin daha küçük gözenekli yapısına girmesine ve tutunmasına yol açtığı düşünülmektedir. Bu nedenlerden dolayı, BR46 boyar maddesi diğer boyar maddelere göre daha yüksek yüzde ile giderilmiştir.



Şekil 7. pH:7,0, 45 °C ve 60 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında farklı bekleme sürelerinde elde edilen % boya giderme değerleri

Bu çalışmada, akrilik elyaf boyanmasında kullanılan bazik boyar maddelerin kumaşa boyanma sonrası tutunmadan kalan boyar maddelerden oluşan rengin giderilerek çevreye zararsız hale getirilmesi amaçlandı. Bu amaca ulaşmak için ticari perflorkarbon esaslı polimer pozitif yüklü boyar maddelerin giderilmesinde kullanıldı.

Kısacası, bazik boyar maddelerin atık sudan giderilmesi amacıyla ticari perflorokarbon esaslı polimer kullanılmıştır. Boyar maddelerin giderilmesi farklı sıcaklık ve pH'larda yüksek boya giderme yüzdesi ile gerçekleşmiştir. Sıcaklık arttıkça boyar maddelerin boya giderme yüzdeleri artmıştır. BR46 boyar maddesi molekül yapısı ve molekülün diğer boyar maddelere göre daha küçük olması nedeniyle daha kısa sürede yüzde yüz boya giderme değerine ulaşmıştır. Bu çalışmada kullanılan polimerin maliyeti yüksektir. Buna karşın perflorokarbon esaslı anyonik polimer rejenere edilerek defalarca (en az 10 kez) kullanabilmektedir. Rejenere olabilen daha ucuz maliyetle üretilebilecek polimerlerin elde edilmesi bazik boyar maddelerin daha ekonomik bir şekilde atık sulardan giderilmesine fayda sağlayacaktır.

Teşekkür: Bu çalışma Yalova Üniversitesi (Proje No: 2014/BAP/083) tarafından desteklenmiştir.

Referanslar

- [1] Celebi M. Tekstil Atık Sularında Boyaların Biyobozunma ile Giderilmesi, İstanbul Sanayi Odası Yayınları, İstanbul; 2013.
- [2] Baser İ, Yusuf İ, Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi, Nadir Kitap; 1990.
- [3] Celebi M, Altikatoglu M, Akdeste Z. M, Yildirim H. Determination of decolorization properties of Reactive Blue 19 dye using Horseradish Peroxidase enzyme, Turkish J. Biochem. 2013; 38: 200–206.

- [4] Celebi M., Arif M, Altikatoglu M, Yildirim H. Removal of Cationic Dye from Textile Industry Wastewater with Using Enzyme , Fungus and Polymer, *The Online J. Sci. and Technol.* 2013; 3(2): 39–45.
- [5] Fee D, Morgan F, Yazdani M, Bahrami H, Arami M, Jaikumar V. Simultaneous ultrasound-assisted removal of sunset yellow and erythrosine by ZnS:Ni nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization by central composite design. *Desalination and Water Treatment.* 2014; 52(2): 193–202.
- [6] Fazli M. M, Mesdaghinia A. R, Naddafi K, Nasseri S, Yunesian M, Assadi M. M., Rezaie S, Hamzehei H. Optimization of reactive blue 19 decolorization by ganoderma sp. using response surface methodology, *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 2010; 7(1): 35-42.
- [7] Song S, Yao J, He Z, Qiu J, Chen J. Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. *J. Hazardous Materials,* 2008; 152(1): 204–210.
- [8] Lin S. H, Wang C. S. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. *J. Hazardous Materials,* 2002; 90(2): 205–216.
- [9] Al-Aseeri M, Bu-Ali Q, Haji S, Al-Bastaki N. Removal of Acid Red and sodium chloride mixtures from aqueous solutions using nanofiltration. *Desalination,* 2007; 206(1-3): 407–413.
- [10] Harrelkas F, Paulo A, Alves M. M, El Khadir L, Zahraa O, Pons M. N, van der Zee, F. P. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere,* 2008; 72(11): 1816–1822.
- [11] Basha C. A, Selvakumar K. V, Prabhu H. J, Sivashanmugam P, Lee C. W. Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial and photocatalytic methods. *Sep. and Purif. Technol.* 2011; 79(3): 303–309.
- [12] Forgacs E, Cserhati, T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* 2004; 30(7): 953-971.
- [13] Parvathi C, Shoba U. S., Prakash C. Study of the removal of direct dye from aqueous solution by using solid agricultural waste. *Int. J. Current Res.* 2013; 5(1), 4, 218–221.
- [14] Onat T. A., Gümüşdere H.T, Güvenç A, Dönmez G, Mehmetoğlu Ü. Decolourization of Textile Azo Dyes by Ultrasonication and Microbial Removal. *Desalination,* 2010; 255:154-158.
- [15] Aspland, J. R. Chapter 12: The Application of Basic Dye Cations to Anionic Fibers: Dyeing Acrylic and Other Fibers with Basic Dyes - Tags: DYES & dyeing -- Textile fibers anions. *Textile Chemist Colorist,* 1993; 25(6), 21.