



Derleme  
(Review)

## Tekstil Boyacılığında Kullanılan Tuzların Özellikleri ve Kullanım Amaçları

Rıza ATAV\*, Abbas YURDAKUL\*\*, Arzu ARABACI

\*Ege Üniversitesi, Emel Akın Meslek Yüksekokulu, İzmir /TÜRKİYE

\*\* Ege Üniversitesi, Mühendislik Fak. Tekstil Müh. Bölümü, İzmir /TÜRKİYE

[riza.atav@ege.edu.tr](mailto:riza.atav@ege.edu.tr)

### Özet

Genelde asit ve baz reaksiyonları sonucunda oluşan bileşiklere tuz adı verilmektedir. Tuzlar oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bu maddeler; suyun yumuşatılmasında, kışın yollardaki buzlanmanın giderilmesinde ve ayrıca gıda, deterjan, kağıt, cam, kimya, tekstil, seramik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Genel kullanım alanlarının dışında, tuzlar pek çok tekstil terbiyesi ve boyamacılığı işlemlerinde önemli role sahiptir. Özellikle selüloz olmak üzere, protein ve sentetik esaslı liflerin çeşitli boyarmadde sınıflarıyla boyanmasında büyük miktarda tuz tüketilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Tuz, Boyama, Selüloz, Protein, Sentetik, Lif

## Properties and Usage Purposes of Salts Used in Textile Dyeing

### Abstract

Generally compounds which are formed by the reaction between acids and alkalis are named as "Salt". Salts have very large usage areas. They are used for softening of water, in winter for roadway safety and they are also used in food, detergent, glass, chemistry, and ceramic industries. Except these general usage areas, salts have important role in many treatments of textile finishing and dyeing. Large amounts of salts are consumed in dyeing of especially cellulose, protein and synthetic fibers with different classes of dyestuffs.

**Keywords :** Salt, Dyeing, Cellulose, Protein, Synthetic, Fiber

## 1. GİRİŞ

Genelde asit ve baz reaksiyonları sonucunda oluşan bileşiklere tuz denilmekte ve bunların çözünürken diassosiye olmaları ve diassosiye olan kısımların da elektriği iletme özelliği nedeniyle bunlar elektrolit maddeler olarak da ifade edilmektedir. Bu maddeler, yiyeceklerin konservelenmesinde, suyun yumuşatılmasında, kışın yollardaki buzlanmanın giderilmesinde, gıda, deterjan, kağıt, cam, kimya, tekstil, seramik, boya ve dericilik gibi çok değişik sektörlerde gerek ham madde, gerekse ara madde olarak kullanılmaktadır.

Bu genel kullanım alanları dışında tekstil terbiyesinin değişik işlemlerinde ve tekstil boyacılığında selüloz, protein ve sentetik esaslı liflerin değişik boyarmadde gruplarıyla boyanmasında önemli oranda tuz tüketilmektedir. Tekstil boyacılığında özellikle pamuklu kumaşların reaktif boyarmaddelerle boyanmasında flotteye çok fazla tuz ilave edilmektedir. Reaktif boyarmaddelerle çektirme yöntemine

*Bu makaleye atf yapmak için*

Atav R., Yurdakul A., Arabacı A., "Tekstil Boyacılığında Kullanılan Tuzların Özellikleri ve Kullanım Amaçları" *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* 2009, 3(2) 71-80

*How to cite this article*

Atav R., Yurdakul A., Arabacı A., "Properties and Usage Purposes of Salts Used in Textile Dyeing" *Electronic Journal of Textile Technologies*, 2009, 3 (2) 71-80

göre boyamalarda boyarmaddenin substantifliğine, boyama koyuluğuna ve flotte oranına bağılı olarak yaklaşık 10-100 g/l tuz kullanılmaktadır. Diğere boyarmadde gruplarından örnek verilecek olursa, direk boyarmaddelerle çalışmada rengin açık ve koyuluğuna göre yaklaşık 10-30 g/l, küp boyarmaddelerde soğuk ve ılık boyama (IK ve IW tipi boyarmadde) yöntemlerine göre 5-25 g/l, kükürt boyarmaddelerinde 5-20 g/l, yün ve PA liflerinin boyanmasında kullanılan asit, krom, 1:1 metal kompleks boyarmaddelerinde rengin açık-koyu olması durumuna göre yaklaşık 5-10 g/l civarında tuz kullanılmaktadır. Ayrıca PAC liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanmasında da bazı boyama yöntemlerinde 5-10 g/l tuz kullanımı tavsiye edilmektedir. Çektirme yöntemiyle yapılan boyamalar dışında, emdirme yöntemiyle yapılan bazı boyamalarda ve baskıların yaş fiksajında da tuz kullanılmaktadır. Dolayısıyla tuzun tekstil boyacılığında önemli bir işleve sahip olduğu söylenebilir.

## 2. TEKSTİL BOYACILIĞINDA KULLANILAN TUZLAR

### 2.1 Tuzların Genel Özellikleri

Deniz, göl, yer altı gibi doğal kaynaklardan elde edilen tuzlardan, boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılanlar sodyumsülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ve sodyumklorür ( $\text{NaCl}$ ) tuzlarıdır.

Glauber tuzunun üretim yöntemine göre kristal ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve kalsine ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) olmak üzere iki tipi bulunmaktadır. Bunlardan kalsine sodyumsülfatın mol kütlesi 142 g/mol olup, su içermediğinden anhidre olarak ifade edilmektedir. Kristal sodyumsülfatın mol kütlesi ise 322 g/mol olup, 10 mol su içerdiğinden (180 gram) mol kütlesinin yaklaşık %56'sını su oluşturmaktadır [1]. Kristal sodyumsülfat %56 su içerdiği için, pratikte anhidre sodyumsülfata kıyasla 2 kat daha fazla kullanılmaktadır, ancak stokiometrik olarak hesaplandığında ise 2.26 kat fazla kullanılması gerekmektedir.

Boyamacılıkta kullanılan diğere bir tuz tipi olan sodyumklorürün ( $\text{NaCl}$ ) mol kütlesi 58.5 g/mol olup, üretim şekline göre %98 veya 99'lük olarak bulunmaktadır. Uygulamada kalsine sodyumsülfat ile sodyumklorür aynı miktarlarda kullanılmakta, ancak stokiometrik olarak hesaplandığında (eşit miktarda sodyum katyonu verecek şekilde) ise sodyumklorürün kalsine sodyumsülfata göre yaklaşık %17 daha az kullanılması gerekmektedir.

Boyamacılıkta kullanılan tuzun cinsi ve kalitesi boyarmadde verimini yakından etkilediğinden, kullanılacak miktarın tam olarak saptanabilmesi için yoğunluk/konsantrasyon diyagramları, pH, su sertliği, nem içeriği gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Genel olarak boyama banyosundaki bazı iyonların aşağıda verilen kabul edilebilir sınır değerleri içerisinde olup olmadığı önceden kontrol edilmelidir. Aksi halde boyamada tekrarlanabilir sonuçların eldesi zorlaşmaktadır.

Sertlik < 5°dH  
 $\text{Fe}^{++}$  < 0,1 ppm  
 $\text{Mn}^{++}$  < 0,02 ppm  
 $\text{Cu}^{++}$  < 0,005 ppm  
 $\text{NO}_3^-$  < 50 ppm  
 $\text{NO}_2^-$  < 5 ppm

Üretim kaynağına ve yöntemine bağılı olarak özellikle  $\text{NaCl}$  tuzlarında suların sertliğine yol açan bileşikler biraz daha fazla bulunmaktadır. Bu durum, boyamada verim kaybına yol açabilmekte ve ayrıca bazı boyarmaddelerin çözünürlüğünü olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bilindiği gibi  $\text{NaCl}$  boyarmadde çözünürlüğünü  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'a göre daha çok azaltmaktadır. Bu nedenle, çözünürlüğü kısıtlı olan bazı boyarmaddelerde  $\text{NaCl}$  yerine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tercih edilmektedir. Sodyumsülfatın çözünürlüğü 0-32°C arasında sıcaklığa bağılı olarak artarken (32.4°C'da çözünürlük maksimumuna erişmekte), daha sonra sıcaklıkla ters orantılı şekilde hafif bir azalma göstermektedir. Sodyumklorürün sudaki çözünürlüğü ise

sıcaklığa daha az bağımlı olarak değişmektedir. Tablo 1’de her iki tuz cinsine ait çözünlükler görülmektedir [2].

**Tablo 1.** NaCl ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzlarının çözünlükleri

°C	NaCl (g/l)	°C	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)
0	356	0	45
20	358	10	82,4
40	363	20	161
60	371	32.4	332
80	380	35	331
100	391	40	325
		50	318
		100	299

## 2.2 Tuzların Atık Su Arıtma ve Korozyon Üzerine Etkileri

Tekstil terbiye işlemlerinde tuz ya hammadde olarak kullanılmakta ya da nötralizasyon işlemleri veya diğer reaksiyonlar sonucu yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Birçok araştırmacı tekstil boyama atık sularındaki tuzun gelecekte önemli problemlere yol açabileceğine dikkat çekilerek çektirme yöntemine göre yapılan pamuk boyamalarında atık sudaki tuz konsantrasyonunun genelde 2000-3000 ppm civarında olduğu belirtilmiştir [3]. Pek çok ülke emisyon sınır değerlerini 2000 ppm ve altı olarak belirlemiştir. Tekstil materyaline aplike edilen kimyasal maddeler; boyarmadde, tekstil yardımcı maddeleri ve temel kimyasallar olarak gruplandırılmakta ve bunlara ait karakteristik değerler (her ne kadar sınırlı sayıda veriye dayalı olsalar da) aşağıda verilmektedir:

- boyarmaddeler: 18 (g/kg tekstil materyali)
- tekstil yardımcı maddeleri : 100 (g/kg tekstil materyali)
- temel kimyasallar: 570 (g/kg tekstil materyali).

Temel kimyasal tüketiminin çok yüksek çıkmasının nedeni, çektirme yöntemine göre reaktif boyamalardaki, 400 g/kg civarında olan yüksek doğal tuz (NaCl veya Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kullanımından kaynaklanmaktadır [4]. Bu değerlerden de tuzun atık su yükü üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Bu nedenle, atık sudaki tuzun geri kazanılmasının önemi giderek artmaktadır.

İstanbul’da faaliyet gösteren tekstil terbiye firmalarının İSKİ tarafından atık su toplama havzalarına (havza dışı) uygulanan deşarj limitlerinin sülfat için 1700 mg/l olduğu gözönünde bulundurulmalıdır ki bu durum sodyumsülfat kullanımını sınırlamaktadır [5]. Atık sularda yüksek miktardaki sülfat yüksek sertlik, yüksek sodyum tuzu ve yüksek asidite demektir. Sülfatlar ayrıca kazan sularında CaSO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub> çöktürmeleri oluşturduğundan, bu tip sularda çok düşük miktarlarda tutulmalıdırlar. Evsel atık suların uzaklaştırıldığı beton kanallarda, anareobik koşulların oluşması ve bakteri faaliyetleri ile SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> H<sub>2</sub>S’e dönüşür. H<sub>2</sub>S kanalın üst bölümünde toplanır ve rutubetle birleşerek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşturur. Bu olay borularda korozyonun ve parçalanmanın en büyük sebebidir. Sülfatlar çimento ile birleştiklerinde de büyük kristallerin meydana gelmesine ve bu nedenle borunun şişmesine ve parçalanmasına sebep olurlar [6]. Ancak tuz geri kazanılmak istendiğinde, sodyumklorür yerine sodyumsülfat tuzunun kullanılması daha avantajlı olmaktadır. Çünkü kimyasal ve mekanik saflaştırma işleminden geçirilerek renksiz hale getirilmiş boyama flottelinin içerdiği tuz, membran tekniği ile derişikleştirilmekte ve membranlarla filtrasyon yoluyla sodyumsülfatın geri kazanılması daha kolay olmaktadır. Sodyumsülfat %12-13’lüğe kadar derişikleştirilebilirken, sodyumklorür yalnızca %7-8’liğe kadar derişikleştirilebilmektedir. Böylece sodyumsülfat kullanıldığında hem tuz geri kazanılıp tekrar kullanılabilirken, hem de su geri kazanılarak

işletmede yıkama suyu vb. olarak değerlendirilebilmektedir. Oysa sodyumklorür kullanıldığında membrandan geçirilirken klorür iyonları da suyla beraber geçtiklerinden elde edilen su, tuz içeriği nedeniyle kullanılamamakta veya bu suyu kullanabilmek için ek bir işlem (ters osmoz) yapılması gerekmektedir. Bu nedenle, dünyada olduğu gibi ülkemizde de tuz geri kazanımı yaygınlaşmaya başladığında yukarıda sözü edilen dezavantaj, sodyumsülfatın geri kazanılmasının daha kolay olması nedeniyle (sodyumsülfat için yalnızca nanofiltrasyon yeterli olurken sodyumklorürde nanofiltrasyon sonrası bir de ters osmoz uygulaması gerekmektedir) avantaj şekline dönüőecektir. Bilindiği gibi sodyumsülfatın sodyumklorüre göre daha yüksek olan maliyeti tuz geri kazanılıp yeniden kullanıldığı zaman önemli ölçüde dengelenecektir.

Atık suların kirlenmesini önemli ölçüde azaltma imkanı sağlayan, kullanılan boyarmadde ve kimyasal maddelerin geri kazanılarak tekrar kullanılmasına olanak veren yöntemlerden biri de nanofiltrasyon yöntemidir. Bu yöntemde atık su basınç altında membrandan geçirilir ve atık su içersindeki en küçük moleküller membrandan geçebilirken, tuz ve boyarmadde gibi büyük moleküller membran tarafından tutulur. Böylece atık sularda kirliliğe neden olan maddeler ve su birbirinden ayrılmış olur. Filtrasyondan sonra ayrılan su (permeat akısı) yıkama işlemine geri döndürülür. Filtrasyon işleminde basınç, sıcaklık, membran tipi gibi parametreler boyarmadde alıkonması, tuz alıkonması ve permeat akısında değişmelere yol açmaktadır. Literatürde bu parametrelerin yanında reaktif boyarmaddelerle yapılan boyama işlemi sonrasında atık su arıtmada bu teknik uygulanacağı zaman flottedeki tuz cinsi ve tuz konsantrasyonunun da etkili olduğu belirtilmektedir. Buna göre tuz konsantrasyonu arttıka permeat akısında önemli bir düşüő olmakta sodyumsülfat konsantrasyonundaki artış sodyumklorür konsantrasyonundaki artışa göre permeat akısını daha fazla düşürmektedir. Bu husus sodyumsülfatın membranda sodyumklorüre göre daha fazla alıkonarak konsantrasyonu arttırmasıyla ilişkilidir. Zira konsantrasyon artınca ozmotik basınç yükselmekte, ozmotik basınç yükselince de permeat akısı düşmekte ve tuz alıkonması NaCl için %27-38, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> için %55-57 değerleri arasında olduğu belirtilmektedir ki bu bize sodyumsülfatın atık su arıtmada sodyumklorüre göre daha yüksek oranda tutulabildiğini göstermektedir [7].

Korozyon özellikleri açısından bu iki tuzun karşılaştırılmasına ilişkin ise literatürde sodyumsülfatın sodyumklorüre göre boyama makinaları için daha az korozif olduğu belirtilmektedir [8].

### 3. TEKSTİL BOYACILIĞINDA TUZ KULLANIMI VE AMAÇLARI

NaCl ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzları boyamada önemli rol oynamaktadır. Boya banyosuna tuz ilavesi bazen boya alımını arttırmak, bazen de boya alım hızını ve boyamanın düzgünlüğünü kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Kullanılan boyarmadde gruplarına göre tuzların etkileri farklı yönde olmaktadır. Zıt yüklü iyonlardan meydana gelen reaksiyonlarda (örneğin, yün boyamacılığı) tuz ilavesi, reaksiyon hızını azaltmaktadır. Aynı yüklü iyonlardan meydana gelen reaksiyonlarda ise (örneğin, selüloz boyamacılığı) tuz ilavesi, reaksiyon hızını arttırmaktadır. Genel bir deyişle, tuz ilavesi eğer boya ile lif arasında elektrostatik itme söz konusu ise (örneğin, selüloz liflerinin direkt, reaktif, kükürt ve küp boyarmaddeleriyle boyanması) boya alımını arttırmakta, eğer boyama sırasında elektrostatik çekim söz konusu ise (örneğin, asidik ortamda yün ve naylon liflerinin asit boyarmaddeleriyle boyanması ve akrilik liflerin bazik boyarmaddelerle boyanması) boya alımını azaltmaktadır. Basit bir ifadeyle, tuzlar lif ile boya arasındaki iyonik etkileşimi (gerek çekim, gerekse itme) değiştirmektedir. Tuz aynı zamanda boyarmaddenin aktivitesini etkilemektedir. Ancak, etki iyonların özelliklerinden ziyade, pozitif ve negatif yüklü iyonların toplam sayısı ile belirlenmektedir [9].

#### 3.1 Selüloz Liflerinin Boyanmasında Tuzun Etkisi

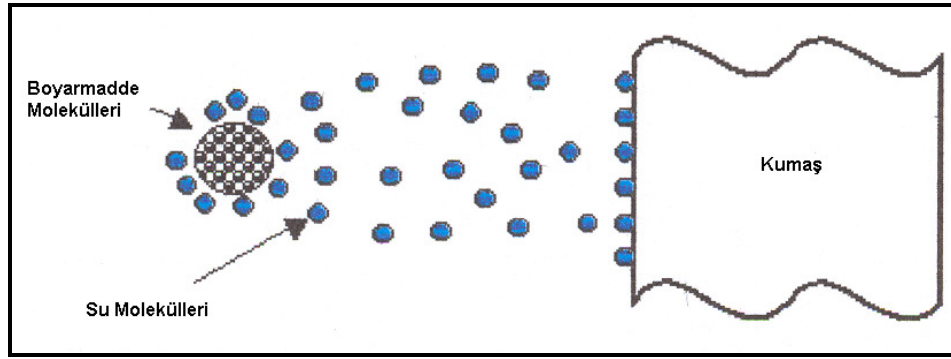
Normalde selüloz lifleri non-iyonik yapıda olmalarına rağmen, bu lifler daha önceden gördüğü ön işlemler sonucu çok az da olsa anyonik bir karakter kazanmaktadır. Selüloz liflerinin gerek ön terbiye işlemleri ve gerekse boyama işlemleri alkali ortamda yapıldığı için lifler (-) yüke sahiptir. Bu liflerin

boyanmasında kullanılan boyarmaddelerin çoğunluğu da anyonik yapıda olduğundan boyarmadde de (-) yüklüdür. Boyama sırasında boyarmadde ve lif aynı yükte (-) oldukları için birbirlerini itme eğilimindedirler. Bu durumda boyarmaddenin lif tarafından alınabilmesi için bu yükün azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması gerekmektedir. Bilindiği gibi selüloz esaslı liflerin anyonik boyarmaddelerle boyanması sırasında lif tarafından boyarmadde iyonu değil boyarmadde molekülü absorbe edilmektedir. Dolayısıyla boyarmadde molekülünün diasosiyasyonu ne kadar az olursa, yani negatif değerlik azaltılırsa

### “Lif üzerindeki boyarmadde $\longleftrightarrow$ Flottedeki boyarmadde dengesi”

lif tarafına kaymış olur. Bu nedenle, genel olarak tuzların pamuk liflerinin anyonik boyarmaddelerle (direkt, küp, kükürt, reaktif vb.) boyanmasında boyarmadde alımını arttırdığı bilinmektedir. Bunun temel iki nedeni tuz katyonlarının selüloz lifinin negatif zeta potansiyelini düşürerek boyarmadde ile selüloz lifi arasındaki elektrostatik itmeyi azaltması ve boyarmaddenin agregasyonunu arttırmasıdır [10].

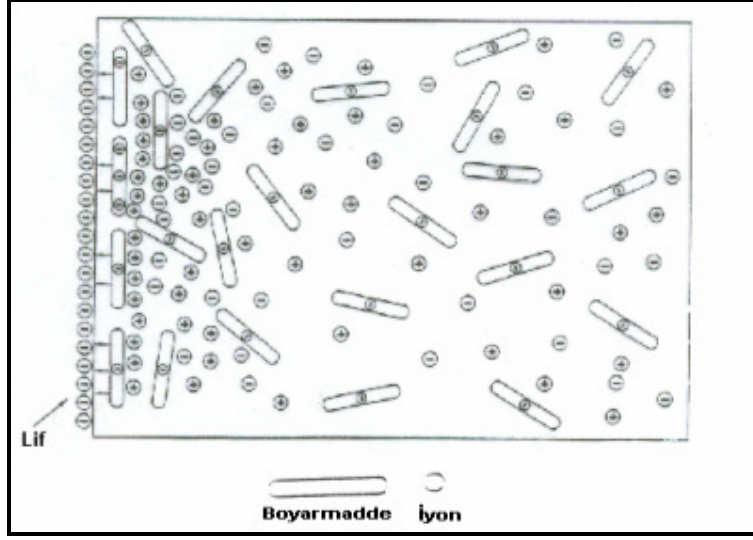
Bilindiği gibi tuz molekülleri sulu çözeltilerde disosiyeye olmuş vaziyette bulunurlar. Örneğin, sodyumklorür suda  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları verecek şekilde iyonlarına ayrılmaktadır. Pozitif yüklü sodyum iyonu, lif/su sınır yüzeyine giderek etkili bir şekilde negatif zeta potansiyelini düşürmekte ve böylece, boyarmadde/lif etkileşimini engelleyen bariyeri ortadan kaldırmaktadır. Kumaş, boyarmadde ve su moleküllerinin birbirleriyle etkileşimi Şekil 1’de şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 1.** Flotte içerisindeki boyarmadde molekülleri, su molekülleri ve kumaşın birbirleriyle etkileşimi [10]

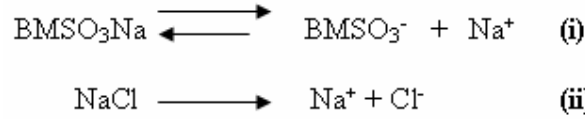
Tuz lif ile boyarmadde arasındaki iyonik etkileşimi düşürmesine ek olarak, boyama sisteminin kimyasal potansiyelini değiştirerek lif ile boyarmadde arasındaki fiziksel etkileşim üzerinde de rol oynamaktadır. Böyle bir etki; tuzun suyun yapısını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Tuzun lif ile boyarmadde arasındaki fiziksel etkileşime etkisini ispat etmek için deneysel sonuçlar mevcuttur. İyonik boyarmaddelerle yapılan boyamalarda rol oynayan bir konu da, Donnan membran (zar) dengesidir. Bu şekildeki iyon dengeleri, çözgen ve küçük iyonlar için geçirgen, fakat büyük iyonlar için geçirgen olmayan bir engel (zar) varlığında oluşmaktadır. Örneğin, küçük iyonlar olarak  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$ , büyük iyon olarak boyarmadde anyonunu ( $\text{BMSO}_3^-$ ) ele alır ve yüzeyinde life difüze etmeyen boyarmadde anyonları bulunan lifin, yukarıda belirtilen yarı geçirgen zar rolünü üstlendiğini kabul edersek, boyarmadde anyonu liflere serbest bir şekilde difüze edemezken, küçük  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları lifteki ve çözeltideki kimyasal potansiyelleri eşit oluncaya kadar lif tarafından alınabilmektedir. Ancak aynı zamanda lif ve çözeltinin elektriksel bakımdan nötr olması da gerekmektedir. Lif yüzeyindeki boyarmadde anyonları nedeniyle burada (-) yük fazlalığı vardır ve bu ancak buradaki  $\text{Na}^+$  konsantrasyonunun daha fazla olmasıyla nötr durumda tutulabilmektedir. Sonuç olarak, serbest hareket olanağına rağmen  $\text{Na}^+$  iyonlarının çözelti ve lif arasında eşit bir şekilde dağılmadığı ve boyarmadde anyonlarının toplandığı bölgede  $\text{Na}^+$  iyonları

konsantrasyonunun da daha yüksek olduğu görölmektedir [11]. Bu durum Şekil 2’de açıkça görölmektedir.

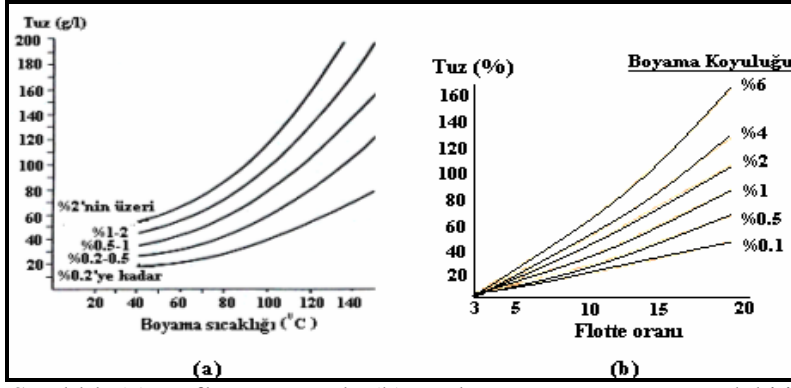


Şekil 2. Na<sup>+</sup> katyonlarının kumaş üzerindeki ve flottedeki dağılımı [12]

Tuz ilavesiyle flottedeki bulunan Na<sup>+</sup> katyonu derişiminin artmasının ortaya çıkardığı bir diğer etki de pamuk boyamacılığında kullanılan anyonik boyarmaddelerin (direkt, reaktif vb.) diasosiyasyon dengesini (i) sola kaydırmalarıdır. Le Chatelier (etki-zıt tepki) prensibine göre, ortamdaki Na<sup>+</sup> katyonu derişimi artınca, boyarmaddelerin iyonlarına ayrışma dengesini sola kaymakta ve agregasyon artmaktadır, bu da pamuk boyamacılığında tuzun alınmayı artırıcı bir diğer etkisidir [10].



Bilindiği gibi selüloz liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyarmadde sınıfı reaktif boyalardır. Bu boyarmaddelerin substantifliklerinin yüksek olamaması nedeniyle, fazla miktarlarda (50-100 g/l) tuz kullanılmaktadır. Gerekli tuz ihtiyacı kullanılan boyarmadde cinsine, boyama koyuluğuna ve boyama koşullarına (flotte oranı, sıcaklık vb.) bağlı olarak sodyumsülfat veya sodyumklorür ile karşılanmaktadır. Boyamanın sonucunu kullanılan tuz miktarı ve tuz cinsi yakından etkilemektedir. Optimal tuz miktarları boya üretici firmaların tavsiyelerine göre boya kataloglarındaki tablo veya grafiklerden bulunmaktadır. Şekil 3 (a) ve (b)’de sıcaklık, flotte oranı ve boyama koyuluğuna göre optimal tuz kullanım miktarları verilmektedir.



Daha önce de belirtildiği gibi selülozik elyafın reaktif boyarmaddelerle klasik çektirme yöntemine göre boyanmasında, boyarmadde alımını arttırabilmek için yüksek miktarlarda tuza ihtiyaç duyulmaktadır (genellikle 50-60 g/l, fakat koyu tonlar için 100 g/l'nin üzerinde). Birçok boyarmadde üreticisi firma, bu miktarın 2/3'üne ihtiyaç duyulan yeni boyarmadde çeşitleri ve aplikasyon yöntemleri geliştirmiştir. Örnek olarak:

- Cibacron LS (Ciba)
- Levafix OS (Dystar)
- Procion XL+ (Dystar)
- Sumifix HF (Sumitomo)

verilebilir. Bu boyarmaddelerin çoğunluğu, polifonksiyonel boyarmaddelerdir ve yüksek düzeyde fikse olabilmektedirler, böylece atık sudaki fikse olmamış boyarmadde miktarı düşürülerek de ek kazanç elde edilmektedir. Lifler tarafından alımları için daha az miktarda tuza ihtiyaç duyulması nedeniyle, düşük miktarda tuz gerektiren reaktif boyarmaddeler daha iyi çözünürlüğe sahip olmaktadır ve düşük flotte oranlı boyama makineleri için gerekenden daha yüksek konsantrasyondaki çözeltilerde bile çözülmüş olarak kalmaktadırlar. Selülozik elyafın çektirme yöntemine göre boyanmasındaki tuz tüketiminin, klasik reaktif boyarmaddelerde ihtiyaç duyulana göre 1/3 oranında azaltılmış olması, atık su tuzluluğunu ve atık su arıtma işlemlerini olumlu yönde etkilemektedir [5].

Gerek kısa flotte oranlarında çalışmaya uygun makinelerdeki gelişmeler, gerekse elektrolit ihtiyacı az olan boyarmaddelerdeki gelişmelere rağmen, reaktif boyamadaki tuz tüketimi hala yüksek düzeydedir. Ayrıca düşük miktarda tuz gerektiren reaktif boyarmaddelerin klasik reaktif boyarmaddelere göre daha pahalı olduğu da unutulmamalıdır.

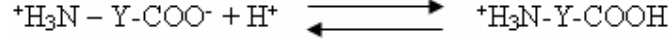
Flotteye tuz ilavesi pamuk liflerinin anyonik boyarmaddelerle boyanmasında boyarmadde alımını arttırmakla beraber, tuz cinsine bağlı olarak boyama verimi ve boyarmadde alım hızı farklılıklar gösterebilmektedir. Hangi tuz cinsinin tercih edileceği konusunda sistematik bir veri bulunmayıp, firmalar hem NaCl hem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ı kullanmaktadır. Dolayısıyla tuz cinsi firmadan firmaya farklı olmakla beraber, seçim kriterleri olarak;

- Fiyat
- Düzgün boyama eldesi
- Boya verimi ve alınma hızı üzerine etkisi
- Boyarmaddenin çözünürlüğü üzerine etkisi
- Korozyon tehlikesi (özellikle sıcakta boyayan boyalarda)

gibi özellikler dikkate alınmalıdır.

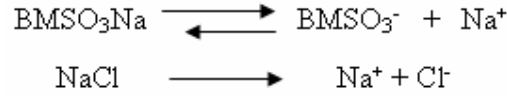
### 3.2 Protein ve Poliamid Liflerinin Boyanmasında Tuzun Etkisi

Yün ve PA gibi protein lifleri anyonik boyarmaddelerle genellikle asidik ortamda boyanmaktadır. Asidik ortamda lifler katyonik bir yapı kazanmakta ve anyonik boyarmaddelerle elektrostatik çekim kuvvetleriyle boyama gerçekleşmektedir.



Asidik ortamda yapılan yün boyamacılığında, flotteye elektrolit ilavesi ile ortamdaki anyon miktarı artmaktadır. Böylece flottede boyarmadde anyonu ve asit anyonunun yanında, bir de boyarmadde anyonu ile rekabet halinde tuz anyonu bulunmaktadır. Bütün bu anyonlar yündeki (+) yüklü amonyum gruplarına bağlanmak isteyeceklerdir. Protein liflerinin boyanmasında ise tuzun etkisi ortam pH'ına bağılı olarak değişmektedir.

Kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleri ile boyama yapılırken tuzun etkisi şu şekilde olmaktadır:



- 1) Tuz ilavesi ortamdaki  $Na^+$  miktarını arttırarak dengeyi sola kaydırmakta ve bu durumda life affinitesi olan boyarmadde miktarı azalmaktadır.
- 2) Flottedeki sülfat veya klorür iyonları miktarı artmakta ve bunlar boyarmaddeden daha küçük olduklarından life daha önce bağlanarak boyarmaddenin bağlanmasını geciktirmektedirler.
- 3) Tuz ilavesi boyarmaddenin agregasyonunu arttırmaktadır.

İlk iki etki frenleyici, üçüncü etki ise alımı arttırıcı etki olmakla beraber ilk iki etki daha ağır bastığından kuvvetli asidik ortamda yapılan boyamalarda tuz frenleyici etki göstermektedir.

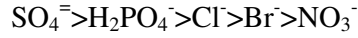
Orta kuvvetli asidik ortamda boyayan boyarmaddelerde ise tuz ne yavaşlatıcı ne de hızlandırıcı etki göstermemektedir. Ancak boyarmaddenin hidrofiliğini bir miktar düşürdüğünden mamüldeki afinite farklılıklarından kaynaklanabilecek düzgünlükleri azaltmaktadır.

Zayıf asidik veya nötr ortamda yapılan boyamalarda ise yün katyonik karakter göstermediğinden, tuz boyarmaddenin lif tarafından itilmesini kısmen azaltacak ve aynı zamanda boyarmaddenin agregasyonunu arttıracığı için boyarmaddenin alım miktarı ve hızı artmaktadır [11].

$NaCl$  ve  $Na_2SO_4$  tuzlarının yün liflerinin egaliz tipi asit boyarmaddelerle boyanması üzerine etkisi araştırılmış ve  $NaCl$ 'ün boyarmadde adsorbsiyonunu  $Na_2SO_4$ 'tan daha etkin bir şekilde düşürdüğü bulunmuştur. Ancak bu sonuçlar tuzların iyonik etkileşim üzerine etkileriyle açıklanamamaktadır. İyonik etkilere baktığımızda; çift negatif yükünden dolayı sülfat iyonlarının boyarmadde adsorbsiyonunda klor iyonlarına kıyasla daha güçlü bir düşüşe yol açması gerekirdi. Halbuki yapılan çalışmalar klor iyonlarının daha güçlü bir düşüşe yol açtığını göstermektedir. Klasik Langmuir ve Donan Modeli bu olayı açıklayamamaktadır. Bu bulgular klasik boyama teorileriyle tam olarak açıklanamasa da, elektrolitin fiziksel etkileşim üzerine etkisiyle yeterli bir şekilde açıklanabilmektedir. Elektrolit ilavesinden sonra adsorbsiyondaki düşmenin nedeni açıktır, fakat  $NaCl$ 'ün boyama adsorbsiyonunu düşürmede  $Na_2SO_4$ 'tan daha etkili olmasının nedenini açıklamak gerekmektedir. Geciktirme etkisine ek olarak elektrolitin boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşimi de etkilemesi buna neden olmaktadır.

Elektrolitin fiziksel etkileşime etkisi konusunda bir takım açıklamalar mevcuttur. Tuzların fiziksel etkileşim üzerindeki farklı etkilerini tanımlamak için liyotropik seriler kullanılmaktadır. Voet katyonlar

ve anyonlar için kantitatif liyotropik numaralar vermektedir. Voet'in verilerine göre anyonların hidrofobik etkileşim üzerindeki etkisi şu sırayladır:

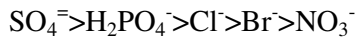


Liyotropik seride klordan önceki anyonlar *kozmotrop*, klordan sonraki anyonlar ise *kaotrop* olarak adlandırılırlar. Sülfat iyonları kozmotroptur ve bunların ilavesi boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşimin artmasından dolayı boyarmaddenin lif üzerine çekilmesini arttırmaktadır. Sülfatlar kosmotrop olduğu için suyun entropisini azaltır ve solüsyon fazındaki serbest enerjiyi artırırlar. Bu nedenle lif üzerine boyarmadde alımını desteklerler. Kozmotrop özellikteki tuzlar diğer tuzlar gibi boyarmadde ile lif arasındaki iyonik etkileşimi azaltmalarının yanında, boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşimi de etkilerler. Ayrıca sodyumsülfatın su moleküllerini etrafında tutma gücü (hidrotasyon) sodyumklorürden daha yüksek olduğu için, sanki flottedeki su miktarı azalmakta ve dolayısıyla birim hacimdeki boyarmadde konsantrasyonu artmakta, sonuç olarak da bu durum boyarmadde alımını desteklemektedir. Bu hususlar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ın yünün kuvvetli asidik ortamda boyanmasında iyonik geciktirme etkisini zayıflatmaktadır. Klor liyotropik seride nötr bir iyondur ve dolayısıyla klorun fiziksel etkileşim üzerine etkisi azdır. Bu nedenle boyamada sodyumklorür sodyumsülfattan daha güçlü bir geciktiricidir. Artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak boyarmadde alımındaki düşme  $\text{NaCl}$ 'de daha belirgin olmaktadır.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tuzu ile çalışıldığı zaman belli bir konsantrasyondan sonra boyarmadde alımı azalmayıp aksine artmaya başlamakta, yani tuz konsantrasyonuna bağlı boyarmadde alım eğrisi konkav bir şekil göstermektedir [14].

Poliamid liflerinin boyanmasında tuzun etkisine baktığımızda ise, bu lifler pH 7'nin altında katyonik karakter gösterdiğinden flotteye tuz ilavesi boyarmadde alımını frenleyici etki göstermekte, yani yünün kuvvetli asidik ortamda boyanmasında söz konusu olan durum geçerli olmaktadır.

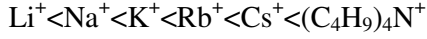
### 3.2 Poliakrilnitril Liflerinin Boyanmasında Tuzun Etkisi

PAC lifleri genellikle bazik boyarmaddelerle boyanmaktadır. Boyama koşullarında PAC lifleri anyonik, boyarmadde de katyonik olduğundan, boyama sırasında tuz kullanımı, daha küçük molekülü olan tuz katyonlarının boyarmadde katyonlarıyla rekabeti nedeniyle alımı frenleyerek retarder etkisi göstermektedir. Ancak akrilik liflerinin katyonik boyarmaddeler ile boyanmasında, düşük tuz konsantrasyonlarında tuz konsantrasyonunun artması ile boya sorbsiyonunun azalmasına karşın, bazı tuzların konsantrasyonunun artması durumunda boya sorbsiyonu sonradan artabilmektedir. Bu durum tuzların fiziksel etkileşim üzerine etkileri arasındaki farklılıktan ileri gelmektedir. Liyotropik seriler kullanılarak farklı tuz iyonlarının fiziksel etkileşim üzerindeki etkileri açıklanabilmektedir. Bu seride farklı tuz anyonları fiziksel etkileşimdeki etkinliğine göre şu şekilde sıralanmıştır:



Liyotropik seride  $\text{Cl}^-$ 'dan önde gelenlere kosmotrop,  $\text{Cl}^-$ 'dan sonra gelenlere kaotrop denir.  $\text{Cl}^-$  iyonu ise nötrdür. Sülfat ve dihidrojenfosfat gibi kosmotroplar suyun entropisini azaltmakta ve solüsyon fazındaki serbest enerjiyi arttırmaktadırlar. Bu nedenle bu tuzlar boyarmadde alımını destekler. Kosmotrop özellikteki tuzlar ise diğer tuzlar gibi boyarmadde ile lif arasındaki iyonik etkileşimi azaltmalarının yanında, boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşimi de etkilemektedir. Düşük tuz konsantrasyonlarında bu tuzların iyonik etkileşim üzerine etkileri, fiziksel etkileşim üzerine etkilerinden daha baskındır. Sonuç olarak artan tuz konsantrasyonu ile boyarmadde alımı düşmektedir. Tuz konsantrasyonu yüksek olduğunda tuzun boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşim üzerine etkisi artmaktadır. Eğer tuz sodyumsülfat veya sodyumdihidrojen fosfat gibi kosmotrop özellikte ise, boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşimi arttırmakta ve boyarmadde alımı yeniden artmaya başlamaktadır. Tuz katyonun tipi de akriliğin katyonik boyalarla boyanmasında önemli bir unsurdur.

Katyonun boyutu büyüdükçe boyama hızı azalmaktadır. Katyonlar tarafından oluşturulan retarder etkisi şu sırayla verilmektedir:



Buna göre  $\text{K}^+$  iyonik değeri ve elektropozitif karakteri nedeniyle  $\text{Na}^+$ 'dan daha fazla retarder etkisi göstermektedir [15].

#### 4. KAYNAKLAR

1. Pekin, B., 1978, "Modern İnorganik Kimyanın Prensipleri", E.Ü. Fen Fakültesi Kitapları Serisi No: 43, İzmir, 401
2. Dystar firmasının Remazol ve Levafix boyarmaddelerine ait kataloglar
3. <http://www.p2pays.org/ref/02/01099/0109901.pdf> / 12.04.2004
4. Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry, November 2002
5. Rearick, W.A., Farias, L.T., Nisan 1997, "Water and salt reuse in the dyehouse", Textile Chemist and Colorist, 10-19
6. <http://www.biotek-tr.com/sontr/tr/icme.htm> / 10.04.2004
7. Anış, P., Kayar, M., Temmuz-Eylül 2003, "Reaktif boyama atık sularının nanofiltrasyonunda boyarmadde tutumunu ve akışı etkileyen parametrelerin incelenmesi", Tekstil ve Konfeksiyon, 140-145
8. Garrett, D.E., "Sodium Sulfate", Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use
9. Yang, Y., 2000, "Effect of electrolytes on physical interactions in Dyeing", Colourage-Annual, 29-34
10. "Addressing Salt Issues in Textile Dyeing Using an ISQ and ARIZ"  
<http://www.triz-journal.com/archives/2000/01/d/> / 12.04.2004
11. Tarakçioğlu, I., 1979-1980, Tekstil Boyacılığı I Teksiri, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayınları, İzmir
12. Shore, J., 1995, "Cellulosics Dyeing", The Society of Dyers and Colourists
13. Yurdakul, A., Atav, R., 2006, Boya Baskı Esasları, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir
14. Y. Yang, 1998, "Effect of Salts on Physical Interactions in Wool Dyeing With Acid Dyes", Textile Research Journal, 68 (5), 615-620
15. Yang, Y., Ladisch, C.M., 1993, "Hydrophobic interaction and its effect on cationic dyeing of acrylic fabric, Textile Research Journal", 283-289