



**TEKSTİL VE MÜHENDİS**  
**(Journal of Textiles and Engineer)**



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

**Pamuk/Lyocell Kumaşların Titanyum (IV) Oksit Varlığında Ultraviyole Işınlarıyla Heterojen Fotokataliz İle Ağartılması Ve Ağartma İşlemine Oksijen Radikali Varlığının Etkisinin İncelenmesi**

**Bleaching of Cotton/Lyocell Fabrics with Heterogeneous Photocatalysis with Titanium (IV) Oxide Under UV Light and Investigation of the Effect of Oxygen Radicals on Bleaching Process**

Görkem GEDİK  
Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online):30 Haziran 2020 (30 June 2020)

**Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):**

Görkem GEDİK (2020): Pamuk/Lyocell Kumaşların Titanyum (IV) Oksit Varlığında Ultraviyole Işınlarıyla Heterojen Fotokataliz İle Ağartılması ve Ağartma İşlemine Oksijen Radikali Varlığının Etkisinin İncelenmesi, Tekstil ve Mühendis, 27: 118, 64-74.

**For online version of the article:** <https://doi.org/10.7216/1300759920202711802>

**Sorumlu Yazara ait Orcid Numarası (Corresponding Author's Orcid Number) :**

<https://orcid.org/0000-0003-1483-5466>



*Araştırma Makalesi / Research Article*

**PAMUK/LYOCELL KUMAŞLARIN TİTANYUM (IV) OKSİT VARLIĞINDA  
ULTRAVİYOLE IŞINLARIYLA HETEROJEN FOTOKATALİZ İLE  
AĞARTILMASI VE AĞARTMA İŞLEMİNE OKSİJEN  
RADİKALİ VARLIĞININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Görkem GEDİK\***

<https://orcid.org/0000-0003-1483-5466>

Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli, Türkiye

*Gönderilme Tarihi / Received: 23.12.2019*

*Kabul Tarihi / Accepted: 05.05.2020*

**ÖZET:** Selülozik liflerden üretilen tekstil materyalleri genellikle, ağartma işlemi uygulanmadan boyama, baskı ve bitim işlemi gibi tekstil proseslerine tabi tutulmazlar veya son ürün olarak kullanılmazlar. Bu çalışma kapsamında pamuk/lyocell karışımı selülozik kumaşlar  $TiO_2$  varlığında ultraviyole (UV) ışığıyla ağartılmıştır. Ağartma işleminde  $TiO_2$ 'nin fotokatalitik özelliğinden faydalanılarak UV ışık altında oksijen radikalleri salımı yapması sağlanmış, ortaya çıkan radikaller vasıtasıyla ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda 1-300 g/L arasında değişen  $TiO_2$  konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. En iyi ağartma etkisi için gerekli olan pH derecesi, optimum sıcaklık değerleri ve süresi araştırılmıştır. Uygulamalar sonrasında yapılan spektrofotometre ölçümleriyle beyazlık indeksleri belirlenmiştir. Hidrojen peroksitle uygulamalar yapılarak foto-ağartmayla elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Foto ağartma sonrasında kumaşın mukavemet ve hidrofilitte özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleriyle ve floresin analiziyle  $TiO_2$  ağartma flottesindeki oksijen radikalleri saptanmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, katalitik reaksiyonlarla etki gösteren, minimum kimyasal tüketimiyle çevreye duyarlı alternatif bir ağartma yöntemi ortaya konmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Selüloz, ağartma,  $TiO_2$ , ultraviyole ışık, fotokataliz, oksijen radikalleri

**BLEACHING OF COTTON/LYOCELL FABRICS WITH HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS  
WITH TITANIUM (IV) OXIDE UNDER UV LIGHT AND INVESTIGATION OF THE EFFECT OF  
OXYGEN RADICALS ON BLEACHING PROCESS**

**ABSTRACT:** Cellulosic fibers, generally, are not used as final product or get further textile processes such as dyeing, printing or finishing, unless they are bleached. In this study, cotton/lyocell fabrics were bleached with ultraviolet radiation accompanied by  $TiO_2$ . Photocatalytic characteristic of  $TiO_2$  was utilized for bleaching. Oxygen radical generation from  $TiO_2$  surface under UV radiation was ensured. The effect of  $TiO_2$  concentrations between 1-300 g/L was investigated. Optimum pH, temperature and durations were determined for the best bleaching effect. Hydrogen peroxide bleaching was carried out and the results were compared with photo-bleaching. The changes on the tenacity and hydrophilicity characteristics of the fabric were investigated. Oxygen radicals in the  $TiO_2$  bleaching bath were determined with Electron Spin Resonance technique and fluorescein assay. An alternative environmental friendly bleaching method which depends on catalytic reactions was presented as a result of the performed experiments.

**Keywords:** Cellulose, bleaching,  $TiO_2$ , ultraviolet light, photocatalysis, oxygen radicals

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: [gorkemgedik@pau.edu.tr](mailto:gorkemgedik@pau.edu.tr)

DOI: <https://doi.org/10.7216/1300759920202711802> [www.tekstilvemuhendis.org.tr](http://www.tekstilvemuhendis.org.tr)

## 1. GİRİŞ

Doğal lifler, yapılarında çeşitli doğal pigmentler bulundurlar. Alkali işlemde sonra dahi bu pigmentlerin tamamı uzaklaşmaz. Pamuk lifinin bünyesinde bulunan ve lifte sarımsı-kahverengi renklenmeyi doğuran pigmentlerin pamuk çiçeğinden kaynaklı flavon pigmentleri olduğu düşünülmektedir. Nemle birlikte pamuk lifine temas eden bitki parçalarının da renklenmeye katkısı vardır. Ayrıca iklim, toprak yapısı, kuraklık veya donma bu renklenmede pay sahibi olmaktadır. Bunun dışında toz, yağ veya insan kaynaklı kirlenmeler de pamuk lifinde renklenmeye neden olmaktadır. Ağartma işleminde amaç life minimum zarar vererek pamuğa bu istenmeyen renklenmeyi veren pigmentleri parçalayarak yok etmektir [1].

Modern tekstil ağartmacılığında hidrojen peroksit dominant olarak kullanılmaktadır. Hipokloritlerin çevreye zararlı etkileri nedeniyle kullanımları azalmış olsa da bazı uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar [1, 2]. Her ne kadar hidrojen peroksidin kendi başına biyo-bozunur özelliği bulunsu da bu yükseltgen maddeyle yapılan ağartmalarda yüksek miktarda yardımcı kimyasal kullanımına bağlı olarak atık yükü oldukça fazladır. Ek olarak hidrojen peroksit ağartmasında uzun proses süreleri ve yüksek sıcaklık gerekebilmektedir. Bu durum, enerji tüketiminde artışa sebep olmaktadır. Ard işlemlerde gerekli olan yüksek su sarfiyatı da dezavantaj hanesine yazılmalıdır. Ayrıca hidrojen peroksit ağartması sırasında proses parametrelerinde (pH, sıcaklık, ortamda bulunabilecek ağır metal iyonları vb.) oluşabilecek değişimler pamuk lifinin zarar görmesine neden olacaktır. Bu nedenle spesifik olarak, pamuğa istenmeyen renk veren pigmentlerin hedef alınacağı ağartma yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir [3-7].

Pamuğun ağartılmasında sürdürülebilir ve çevreyle dost yöntemlerinin bulunması için araştırmalar devam etmektedir. Bu amaçla, AOP (*advanced oxidation process*) adı verilen ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmektedir [8, 9]. Bu bağlamda Eren tarafından yapılan çalışmada pamuğun UV ışık etkisinde hidrojen peroksitle ağartılması incelenmiştir.  $H_2O_2/UV$  ağartmasında hidroksil radikalının açığa çıktığı ve ağartmanın bu radikal vasıtasıyla gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu yöntemle tatmin edici beyazlık değerlerine ulaşıldığının altı çizilmiştir [8]. Perinçek ve ekibi  $H_2O_2/UV$  prosesiyle ketenin ağartılması üzerinde çalışmışlar ve bu yöntemin keten ağartılmasında enerji ve zaman kazandıracak bir yöntem olarak kullanılabilirliğini belirtmişlerdir [9]. UV ışık ve  $TiO_2$  kullanılarak yapılan ağartma işlemleri ve atık suların arındırılması araştırmaları da ileri oksidasyon prosesleri kapsamında farklı çalışmaların konusu olmuştur. Montazer ve Morshedi yünün foto-ağartılmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada nano  $TiO_2$  kullanmışlar ve ışık kaynağı olarak da gün ışığından faydalanmışlardır. Foto-ağartma ile ağartılan yün kumaşın hidrojen peroksitle ağartılandan daha iyi beyazlık değerlerine ulaştığı belirtilmiştir. Yünün üzerinden uzaklaştırılamayan  $TiO_2$  partiküllerinin beyazlığa olumlu etkisi olduğu, UV koruma gibi özelliklere katkısı bulunduğu eklenmiştir [10]. Montazer ve Morshedi'nin başka bir çalışmasında  $TiO_2$  nanoparçacıkları kumaş yüzeyine

fikse edilmiştir. Güneş ışığı ve 10 dakika UV ışık muamelesi ile foto ağartma etkisi incelenmiştir [11]. Oksijen radikallerinin güçlü yükseltgen etkinliğiyle birçok organik molekül parçalayabilme kabiliyetleri sayesinde atık sular içerisindeki boyarmaddeler de parçalanabilmektedir. Bu sayede  $TiO_2/UV$  fotokatalitik etkisi kullanılarak çevreye duyarlı arıtma teknolojileri geliştirmek mümkün olmaktadır. [12, 13]. Bu amaca yönelik örnek bir çalışma Harikumar ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Söz konusu araştırmada, çeşitli tekstil boyarmaddelerinin heterojen fotokataliz ile UV ışık varlığında nano  $TiO_2$  ile parçalanması incelenmiştir. Metil oranj, metil kırmızısı ve alizarin kırmızısı boyarmaddelerin fotokatalitik etki ile başarıyla parçalandığı belirtilmiştir. Bununla beraber ortamda klor iyonu bulunmasının fotokatalitik etkiyi arttırdığı öne sürülmüştür. Katalitik etkinin tekrarlı olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir. En yüksek verim pH 11'de alınmıştır. [14]. Anas ve ekibi de metil oranjin parçalanması için  $TiO_2$ 'nin UV ışık altındaki fotokatalitik etkisinden faydalanmışlardır. Katalitik etkinin artırılabilmesi için  $TiO_2$  içerisine paladyum ve azot doplanmıştır. Paladyum doplanması belirli bir seviyeye kadar fotokatalitik etkiyi artırırken azot doplanması katalitik etkiyi düşürmüştür [15].

$TiO_2$ 'nin organik molekülleri fotokatalitik etkiyle parçalayabilmesi kendi kendini temizleyen kumaşların geliştirilmesine de ilham kaynağı olmuştur. Sivakumar ve ekibi sentezledikleri nano  $ZnO$  ve  $TiO_2$ 'yi kendi kendini temizleme ve UV koruyucu özellikler kazandırabilmek için pamuklu kumaşa aplike etmişlerdir. Güneş ışığı ile gerçekleşen ışık etkileşimli katalitik reaksiyonlar sayesinde kumaş üzerinde oluşturulan kirlenmelerde 48 saat sonunda %70'e yakın etki elde edildiği belirtilmiştir [16]. Benzer bir çalışma Gupta ve arkadaşları tarafından yürütülmüştür. Pamuklu kumaşın  $TiO_2$  ile kaplanmasında sol-gel yöntemi kullanılmış ve başarılı kendi kendine temizleme efekti elde edildiği belirtilmiştir [17]. Veranovski ve ekibi de modifiye edilmiş  $TiO_2$ 'nin pamuklu kumaşlara aktarılmasıyla kendi kendini temizleme efekti üzerinde çalışmışlardır [18]. Montazer ve Pakdel ise  $TiO_2$ 'nin fotokatalitik etkisini yünün renk özelliklerinin geliştirilmesinde ve yüne kendi kendini temizleme fonksiyonelliği kazandırılmasında kullanmışlardır [19].

Fotokataliz reaksiyonları gerçekleşme ortamı göz önünde bulundurularak homojen ve heterojen fotokataliz olmak üzere sınıflandırılırlar. Homojen fotokataliz tek fazda gerçekleşirken heterojen fotokatalizde reaksiyon katalizör yüzeyinde ve arayüzeyde gerçekleşir. Yarı iletken metal oksitler heterojen fotokatalizörler için örnek teşkil ederler [20]. Geçiş metalleri oksitleri birçok uygulama alanına sahip önemli materyallerdir. Bu uygulamalar içerisinde teknolojik ve ekonomik anlamda en önemli kullanım alanları katalitik reaksiyonlardır [21].  $TiO_2$  üzerinde en çok durulan ve araştırma yapılan metal oksittir. Bunun nedeni stabilitesi, zehirsiz olması ve iyi pozisyonlanmış valans ve iletken bantlara sahip olmasıdır. Bant aralığı yarıiletkenlerin karakteristik özelliği olup valans ve iletken bantlar arasındaki enerji farkını ( $\Delta E_g$ ) ifade eder. Eğer metal oksit yüzeyi bant aralığından daha yüksek bir ışık enerjisiyle

uyarılırsa valans banttaki elektronlar iletken banda geçerler ve böylece elektron-boşluk çiftleri oluşur [22-25]. Elektron, moleküler oksijenle reaksiyona girerek süperoksit ( $O_2^{\cdot-}$ ) anyonunu, boşluklar suyla veya hidroksil iyonlarıyla etkileşime geçerek hidroksil ( $\cdot OH$ ) radikalini oluşturur. Süperoksit radikalinin suyla reaksiyonuyla da singlet oksijen ( $^1O_2$ ) ortaya çıkar. Hidroksil güçlü bir oksidandır ve birçok organik molekülle reaksiyona girebilir [26, 27].

Literatürdeki çalışmalar genel bir çerçevede incelendiğinde, gerek boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında gerekse kumaşlara kendi kendini temizleme özelliğinin kazandırılmasında  $TiO_2$ 'nin fotokatalitik karakteristiğinden yararlanılarak organik pigmentlerin parçalandığı anlaşılmaktadır. Bu noktadan hareketle,  $TiO_2$ 'nin UV ışık altında katalitik reaksiyonlarla selülozik liflerdeki istenmeyen pigmentlerin parçalanmasına neden olacağı ve ağartma efekti sağlayacağı öngörülmüştür. Bu çalışma kapsamında,  $TiO_2$ 'nin fotokatalitik özelliğinden faydalanılarak selülozik kumaşların ağartılmasında yeni bir ileri oksidasyon prosesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Proses optimizasyonu yapılmış, ağartmanın liflere verdiği zarar araştırılmış ayrıca UV ışık altında  $TiO_2$  yüzeyinden salınan oksijen radikalleri Elektron Spin Rezonans tekniğiyle spin tuzaklama yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Floresin analizi kullanılarak oksijen radikali varlığı teyit edilmiş, konsantrasyon artışının flöresinin sönmelenme miktarına etkisi incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Heterojen Fotokataliz ile Ağartma İşlemi

Ağartma işlemleri, %85 pamuk, %15 lyocell içeren bezayağı dokuma kumaşa uygulanmıştır. Kumaş gramajı  $120 \text{ g/m}^2$ , atkı sıklığı 33,5 tel/cm, çözgü sıklığı 45,2 tel/cm'dir. Atkı ve çözgü ipliği  $N_e 40$  inceliğindedir. Ağartma işlemlerinden önce, pad-batch yöntemiyle 2 g/L amilaz enzimi (Forylase) kullanılarak 8 saat soğuk bekletme yapılarak haşıl sökme yapılmıştır. Hidrofilleştirme işlemi, pad-steam yöntemiyle, 50 ml/L kostik ( $48^\circ Be$ ) ve 0,8 ml/L ıslatıcı (Rudolf) kullanılarak 20 dakika doymuş buhar muamelesi ile gerçekleştirilmiştir.

Lyocell, çevreyle dost yöntemlerle, yenilenebilir hammadde kullanımıyla üretilen bir rejenere selülozik liftir [28, 29]. Bu çalışma kapsamında da temel hedef kimyasal tüketimini ve su ve enerji sarfiyatını düşürerek doğa dostu bir ağartma prosesi geliştirmektir. Lyocell, rejenere selüloz lifi olarak bünyesinde safsızlık barındırmadığı için genellikle ağartmaya ihtiyaç duyulmaz. Fakat, pamuk ile karışım yapıldıysa ağartma işlemine tabi tutulur [29]. Bu bağlamda, ağartma işlemleri, sürdürülebilir bir lif olan lyocell içeren pamuk/lyocell karışımı kumaşa uygulanmıştır.

Fotokatalitik ağartma işlemlerinde anataz fazda titanyum (IV) oksit (Merck) kullanılmıştır. Partikül büyüklüğü mikro ölçeklidir. UV ışık kaynağı olarak 8W gücünde 360 nm dalga boyunda ışık yayan civa buharlı ampül (Philips) kullanılmıştır. Uygulamalarda 1-300 g/L arasında değişen konsantrasyonlarda  $TiO_2$ 'nin ağartma etkinliği incelenmiştir. Flotte oranı 1:10 olarak

belirlenmiştir. Ağartma flottesine 1 g/L ıslatıcı (Rucowet-Rudolf) eklenmiştir.  $TiO_2$  süspansiyonu, homojen karışımın sağlanması için 10 dakika boyunca 45 kHz frekansta Wisebath marka ultrasonik banyoda işleme tabi tutulmuştur. Gerekli ölçüde kesilen kumaşlar  $TiO_2$  süspansiyonuyla beraber açık en formunda UV kaynağı altına yerleştirilmiştir. UV lamba ile kumaşlar arasındaki mesafe 20 cm'dir. 25-95°C arasında değişen sıcaklıklarda, 30-90 dakika sürelerde çalışılmıştır. Ortam pH'nın etkisinin incelenebilmesi için pH'ı 6-12 arası değişen ağartma flottelerinde uygulamalar yapılmıştır. pH ayarlamalarında NaOH (Merck) ve asetik asit (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Ağartma sonrası beyazlık indekslerinin ölçümünde Datacolor 600 model spektrofotometre kullanılmıştır.

Konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırma yapılabilmesi için 3 ve 5 g/L konsantrasyonda, 60° C ve 95° C'de  $H_2O_2$  uygulamaları yapılmıştır. Uygulama esnasında 1 g/L NaOH 1 g/L ıslatıcı (Rudolf) ve 1 g/L stabilizatör (Rudolf) kullanılmıştır.

Ağartma sonrasında sırasıyla soğuk durulama, 1 g/L yıkama maddesi içeren sıcak banyoda yıkama ve soğuk durulama ard işlemleri uygulanmıştır.

### 2.2. Elektron Spin Rezonans Ölçümleri

Bu çalışmada, oksijen radikallerinin tespiti ve konsantrasyonlarının belirlenmesi için ESR spin tuzağı tekniği kullanılmıştır. ESR ölçümleri Bruker e-scan F model X-band spektrometreyle yapılmıştır. Ölçüm parametreleri şu şekildedir: Frekans, 9,80 GHz; tarama genişliği, 65G; altıncı kazanımı,  $1,26 \times 10^2$ ; çözünürlük, 512; dönüşüm süresi, 81,92 ms; süre sabiti, 655 ms; tarama sayısı, 2; modülasyon frekansı, 86 kHz.

Dimetilpirolin-N-oksit (DMPO) (Sigma Aldrich), hidroksil ve süperoksit radikallerinin tespitinde spin tuzağı olarak kullanılmıştır. DMPO konsantrasyonu 0.02 M'dir. Çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su ( $18.3 \text{ M}\Omega$ ) kullanılmıştır. 1-300 g/L konsantrasyonlardaki  $TiO_2$  yüzeyinden oksijen radikali salımı araştırılmıştır. 0,02 M DMPO içeren çözelti ile  $TiO_2$  süspansiyonu oluşturulmuş ardından ağartma işlemlerinde kullanılan UV ışıkla, oda sıcaklığında 15 dakika süreyle etkileşime sokulmuştur. UV ışıkla etkileşimin hemen ardından üst fazda kalan çözeltiler kapılar cam tüplere alınmış, kapılar cam tüplerde ESR tüpleri içerisine alınarak ESR ölçümü yapılmıştır.

Oksijen radikali konsantrasyonu tespiti, kararlı bir radikal olan TEMPO (2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oksil) (Sigma Aldrich) spin etiketi kimyasalının bilinen konsantrasyonlarında (1, 2, 5, 10, 15, 20 ve 30  $\mu M$ ) alınan ESR sinyalleri kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde elde edilen sinyal alanları, sinyalin çift katlı integrali alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen alan verileri bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmasında kullanılmıştır. DMPO spin tuzağı yardımıyla numune yüzeyinden salınan radikaller yakalanıp ESR ölçümleri alındıktan sonra spektrumdaki sinyal alanları çift katlı integral alınmak vasıtasıyla hesaplanmış ve TEMPO ile çıkartılan kalibrasyon eğrisi kullanılarak numune yüzeyinden salınan oksijen radikali miktarı belirlenmiştir [27, 30-32]

### 2.3. Floresin Ölçümleri

Bu çalışma kapsamında, oksijen radikallerinin neden olabileceği sönümlenmenin tespiti için floresin sodyum tuzu (Fluka) kullanılmıştır.  $10^{-5}$  M floresin ve farklı konsantrasyonlarda (1-100 g/L)  $TiO_2$  içeren çözelti ve kontrol çözeltisi 60 dakika süre ile ağartmada kullanılan UV ışıkla oda sıcaklığında etkileşime sokulmuştur. Çözeltilerde fosfat tampon kullanılmıştır. UV ışıkla yapılan işlemin ardından 10 dakika 4000 devir/dk'da santrifüjlenerek metal oksit tozlarının çökmesi sağlanmıştır.

Katalitik etki sonucu floresindeki bozunma, Perkin-Elmer Lambda 25 UV-vis spektrometre ile ölçülmüş, 300-700 nm dalga boyu arasındaki absorbans spektrumları incelenmiştir.

### 2.4. Mukavemet Testleri

Heterojen fotokataliz ve hidrojen peroksitle ağartma işlemlerinden sonra kumaşın mekanik özelliklerindeki değişimin gözlemlenmesi için seçilen numunelere "TS EN ISO 13934-2: 2014 - Kavrama metodu kullanarak en büyük kuvvetin tayini" standardı uyarınca mukavemet testleri uygulanmıştır.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

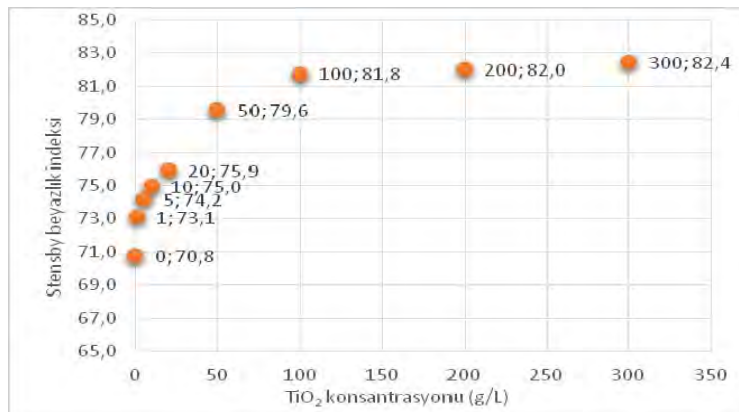
Ağartma işlemlerini etkileyen çok sayıda parametre vardır. Başarılı bir ağartma prosesi için söz konusu parametreler ayrı ayrı ele alınmalı ve değerlendirilmelidir. Bu çalışma kapsamında,  $TiO_2$  kullanılarak heterojen fotokataliz ile ağartma işleminin de optimum proses şartlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, kumaşın beyazlık değerlerine  $TiO_2$  konsantrasyonunun, flote pH'ının, sıcaklığın ve sürenin etkisi araştırılmıştır.

### 3.1. Konsantrasyonun Beyazlıklar Üzerindeki Etkisi

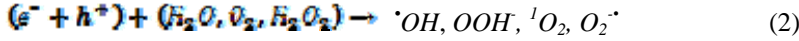
$TiO_2$  konsantrasyonunun ağartma işlemi sonucunda kumaşların beyazlık dereceleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için 1-300 g/L arasında değişen 8 farklı konsantrasyonda uygulamalar yapılmıştır. Flote pH'ı 10,5, sıcaklık  $60^\circ C$ 'dir. İşlem görmemiş kumaşın beyazlık indeksi Stensby beyazlık indeksine göre 70,8 olarak ölçülmüştür. Elde edilen beyazlık değerleri beyazlık Şekil 1'te sunulmuştur.

Konsantrasyonun beyazlık değerleri üzerindeki etkisi hiperbolik bir karakteristiğe sahiptir. UV ışığıyla tetiklenmiş heterojen fotokatalizin ağartma etkisi 1 g/L  $TiO_2$  konsantrasyonu ile birlikte gözlemlenmeye başlamıştır. Bu konsantrasyonda beyazlık Stensby indeksine göre 70,8'den 73,1'e yükselmiştir. 1 g/L üzerindeki konsantrasyonlarda özellikle 50 g/L'ye kadar, konsantrasyon artışıyla beraber neredeyse doğrusala yakın, belirgin bir beyazlık artışı görülmüştür. 5, 10 ve 20 g/L konsantrasyonda elde edilen beyazlık değerleri (Stensby) sırasıyla 74,2, 75 ve 75,9 olarak ölçülmüştür. 50 g/L  $TiO_2$  varlığında beyazlık 20 g/L konsantrasyonla kıyaslandığında %4,9 artarak 79,6 (Stensby) değerine ulaşmıştır. 50 g/L üzerinde konsantrasyon artışıyla beraber beyazlık artışının yavaşladığı gözlemlenmiştir. 100 g/L  $TiO_2$  ile 81,8 (Stensby) beyazlık değerine ulaşılmıştır. Konsantrasyon iki kat artmasına rağmen 100 g/L  $TiO_2$  ile elde edilen beyazlık değeri 50 g/L'ye göre %2,8 artmıştır. 100 g/L üzerindeki konsantrasyonlarda ağartma etkisi daha da yavaşlamıştır. 200 ve 300 g/L konsantrasyonda sırasıyla 82,0 (%0,2 artış) ve 82,4 (%0,5 artış) beyazlık değerleri kaydedilmiştir.

Elde edilen beyazlık değerlerinden hareketle, konsantrasyonun beyazlık üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Özellikle 100 g/L  $TiO_2$  konsantrasyonuna kadar, konsantrasyon artışını belirgin bir beyazlık artışı takip etmiştir. 100 g/L üzerinde yapılan uygulamalarda yani 200 ve 300 g/L'lik  $TiO_2$  konsantrasyonlarında beyazlık artışı tespit edilse de bu artış %0,2-0,5 düzeylerinde kalmıştır. Önceden bahsedildiği üzere  $TiO_2$  ile heterojen fotokataliz ile ağartma prensibine dayanan bu işlemde kritik nokta fotokataliz esnasında ortaya çıkan radikallerin davranışlarıdır. Ortaya çıkan oksijen radikalleri ile ilgili yapılan analizler daha sonraki bölümlerde sunulacaktır. Burada önemli olan husus konsantrasyon artışının belirli bir noktadan sonra beyazlık artışını önemli derecede etkilememesidir. Bu duruma neden olabilecek parametrelerden bir tanesinin ortaya çıkan radikallerin birbirini sönümlenmesi olabileceği düşünülmektedir [33]. Bir diğer olasılık ise konsantrasyon artışıyla beraber ortamda yoğunluğu artan metal oksit partiküllerinin UV ışık ile temasının sınırlanmış olmasıdır. Bu olasılıkta, yüksek konsantrasyonda  $TiO_2$  partiküllerinin tamamı UV ışıkla etkileşime geçemeyeceği için katalitik reaksiyona da katkı sağlayamamıştır.



Şekil 1. 1-300 g/L  $TiO_2$  konsantrasyonunda fotokataliz ile elde edilen beyazlık değerleri



Ticari uygulamalarla karşılaştırma yapılabilmesi adına hidrojen peroksit ile ağartmalar yapılmıştır. 95°C'de 30 dakika 3 ve 5 g/L hidrojen peroksit ile yapılan ağartma işlemlerinde sırasıyla 86,8 ve 88,6 (Stensby) beyazlık indeksleri elde edilmiştir. 60°C'de 60 dakika 5 g/L hidrojen peroksit ile yapılan uygulamada ise 81,8 (Stensby) beyazlık değerine ulaşılmıştır.

TiO<sub>2</sub> ile yapılan ağartma işleminde katalitik reaksiyonlar etkilidir ve bu malzeme tekrarlı olarak ağartma işlemlerinde kullanılabilir. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonda malzeme kullanımı her zaman ek maliyet anlamına gelmektedir. TiO<sub>2</sub> ile yapılan heterojen fotokataliz ile ağartma işleminde 100 g/L'lik konsantrasyonda tatmin edici beyazlık değerlerine (81,8 – Stensby) ulaşılmıştır. Bu değer, 95°C'de yapılan hidrojen peroksit ağartmalarında elde edilen beyazlık değerlerinden düşük olmasına rağmen bu değerlere yakındır. Aynı koşullarda yapılan (60°C'de 60 dakika) 5 g/L hidrojen peroksit ağartmasıyla aynı beyazlık değerinin elde edilmesi dikkat çekicidir. Bunun üzerindeki konsantrasyonlarda beyazlık artışı sınırlı kaldığı için 100 g/L TiO<sub>2</sub>'nin ağartma işleminde yeterli olduğu düşünülmektedir.

### 3.2. pH'in ağartma performansına etkisi

Ağartma işlemlerinde pH, dikkatle takip edilmesi gereken oldukça önemli bir etkidir. Ağartma işleminin performansı, ağartma ajanının stabilitesi gibi parametreler pH'tan bağımsız değildir. Ağartma banyosu pH'ının TiO<sub>2</sub> ile fotokatalitik ağartma sonucu elde edilen beyazlık değerleri üzerindeki etkisi 100 g/L TiO<sub>2</sub> varlığında 60°C'de 60 dakikalık uygulamalar ile test edilmiştir. pH'ın ağartma sonuçları üzerindeki etkisi Şekil 2'de görülmektedir.

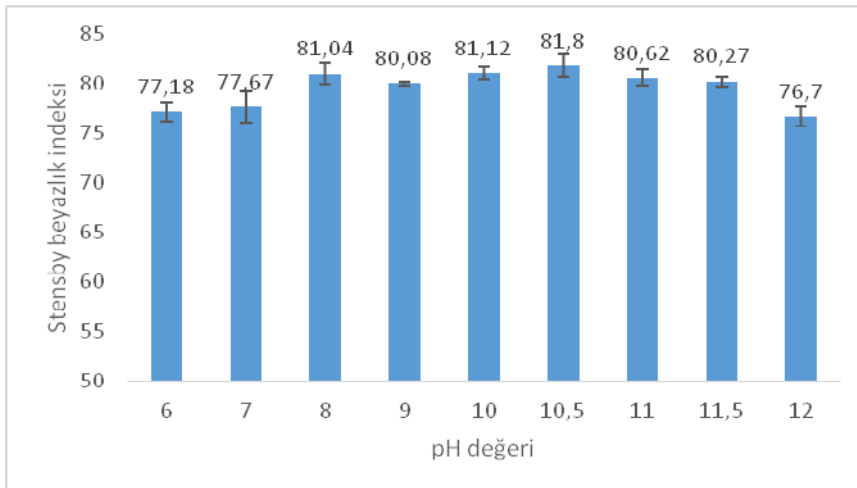
En düşük ağartma efekti denemelerde uygulanan alt ve uç değerler olan pH 6 ve pH 12'de elde edilmiştir. Ağartma

banyosu pH'ı 6 iken 77,18 ve 12 iken 76,7 Stensby beyazlık indekslerine ulaşılmıştır. Ağartma etkinliği pH 7 üzerinde belirgin bir artış göstermiştir. Şekil 2'de görüleceği üzere pH 8 ve 11,5 arasında birbirine yakın değerler elde edilse de en yüksek beyazlık değeri 81,8 (Stensby) ile pH 10,5'te elde edilmiştir. Bu durumun, fotokatalitik reaksiyon kinetiklerinden ziyade, oluşan radikallerin kumaşın ağartılmasına katılımıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Zira, Zielinska ve ekibinin CI Reactive 5 boyarmaddesinin TiO<sub>2</sub> ile fotokatalitik parçalanmasını araştırdıkları çalışmalarında pH 12'de pH 10'dan bir miktar daha yüksek parçalanma oranı saptamışlardır [34]. Diğer yandan, pamuklu kumaşların hidrojen peroksitle ağartılmasında güvenli ve optimum pH aralığı 10,5-10,8'dir. Bu pH değerinde, HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (perhidroksil) iyonunun oluşma ve parçalanma hızı eşittir. pH 10,8'in üzerine çıktığında perhidroksil iyonu salımı o kadar hızlıdır ki perhidroksil iyonu ağartmaya katılmadan parçalanır ve oksijen gazı ortaya çıkar. Bu nedenle ağartma verimliliği düşer [1]. TiO<sub>2</sub> ile yapılan fotokatalitik ağartmada benzer bir fenomenin gerçekleştiği düşünülmektedir.

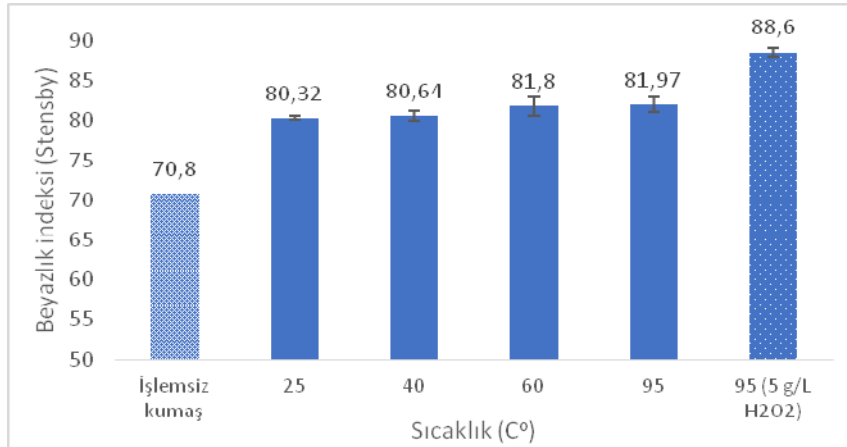
Değişken pH değerleriyle yapılan deneylerin ardından elde edilen veriler doğrultusunda TiO<sub>2</sub> ile fotokatalitik ağartma işleminin pH 10,5'te yapılmasının uygun olduğu düşünülmektedir. Bu bulgular, tekstil boyarmaddelerinin nano TiO<sub>2</sub> ile yok edilmesi üzerine çalışan Harikumar ve ekibinin [14] bulgularıyla paralellik göstermektedir. Söz konusu çalışmada optimum pH değeri 11 olarak belirtilmiştir [14].

### 3.3. Sıcaklığın ağartma performansına etkisi

Sıcaklığın etkisinin ağartma performansına etkisinin değerlendirilmesi için 25, 40, 60 ve 95°C sıcaklıklarda uygulamalar yapılmıştır. Sıcaklık denemelerinde TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 100 g/L, pH 10,5 olarak seçilmiştir. İşlem süresi 60 dakikadır. Farklı sıcaklıklarda yapılan uygulamalarda elde edilen beyazlık değerleri Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 2. 100 g/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonunda yapılan ağartmalarda elde edilen beyazlık değerlerine değişken pH değerlerinin etkisi



Şekil 3. Sıcaklığın ağartma performansına etkisi

Ek bir ısıtmaya gerek kalmadan, oda sıcaklığında,  $TiO_2$  ile fotokatalitik ağartma etkinliğinin belirlenmesi için  $25^\circ C$ 'de ağartma uygulanmıştır.  $25^\circ C$ 'de  $100 \text{ g/L } TiO_2$  ile  $80,32$  (Stensby) beyazlık indeksine ulaşılmıştır. Bu değer konsantrasyon denemelerinde  $60^\circ C$ 'de  $50 \text{ g/L}$  konsantrasyonda elde edilen değere yakındır.  $40^\circ C$ 'de yapılan ağartmada ise  $80,32$  (Stensby) beyazlık indeksine ulaşılmıştır.  $95^\circ C$ 'de yapılan ağartmada ise fotokatalitik  $TiO_2$  ağartmasının ticari olarak uygulanan hidrojen peroksit ağartmasına yakın koşullardaki performansı araştırılmıştır.  $95^\circ C$ 'de  $3$  ve  $5 \text{ g/L } H_2O_2$  ile sırasıyla  $86,8$  ve  $88,6$  (Stensby) beyazlık indekslerine ulaşıldığı anımsanırsa, aynı sıcaklıkta,  $TiO_2$  ile bu değerlere çıkılamamıştır ( $81,97$ ).  $95^\circ C$  ve  $60^\circ C$  sıcaklıklarda yapılan uygulamaların beyazlık indeksleri arasında  $0,17$  kadar bir fark tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılacak enerji sarfiyatı göz önünde bulundurulduğunda,  $60^\circ C$  sıcaklıkta yapılacak bir uygulama daha makul görülmektedir.

#### 3.4. İşlem süresinin ağartma performansına etkisi

$50$ ,  $100$  ve  $200 \text{ g/L } TiO_2$  konsantrasyonunda,  $pH 10,5$ 'te,  $60^\circ C$ 'de  $30$ ,  $60$  ve  $90$  dakika süre ile yapılan ağartmalarda elde edilen beyazlık değerleri Şekil 4'te görülmektedir.

$30$  dakikalık ağartma işlemlerinde  $50$ ,  $100$  ve  $200 \text{ g/L } TiO_2$  konsantrasyonlarında sırasıyla  $79,3$ ,  $80,6$  ve  $80,4$  (Stensby) beyazlık indekslerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlardan hareketle  $30$  dakikalık ağartma işleminde konsantrasyonun etkisinin fazla belirgin olmadığı söylenebilir. Uygulama süresi  $60$  dakikaya çıktığında  $50 \text{ g/L}$  konsantrasyonda beyazlık artışı çok net değildir fakat  $100$  ve  $200 \text{ g/L}$  konsantrasyonlarda, Şekil 4'te görülebileceği üzere, daha belirgin bir artış söz konusudur ( $100$  ve  $200 \text{ g/L}$  için sırasıyla  $81,8$  ve  $82,0$  Stensby beyazlık indeksi). İşlem süresinin  $30$  dakika daha uzamasıyla  $50 \text{ g/L}$ 'lik konsantrasyonda ihmal edilebilecek bir artış söz konusuken  $100$  ve  $200 \text{ g/L}$ 'lik konsantrasyonlarda ise küçük bir miktar düşüş görülmüştür. Yükseltgen ağartma ajanları istenmeyen renkleri yok ederlerken pamuk selülozuna da saldırırlar ve proses parametreleri (süre, sıcaklık,  $pH$  gibi...) düzgün şekilde kontrol edilmezse aşırı ağartma (over bleaching) ortaya çıkar ve oksiselüloz oluşumuna neden olabilir [1].  $100$  ve  $200 \text{ g/L}$  konsantrasyonda  $90$  dakikalık uygulamada meydana gelen küçük miktardaki beyazlık düşüşünün bu durumdan kaynaklanması

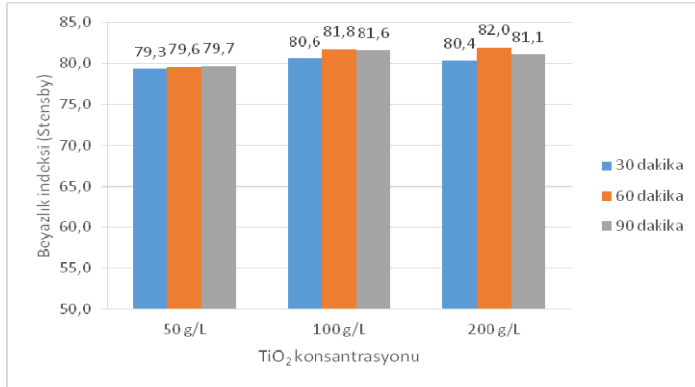
olasıdır. Bu sonuçlardan hareketle  $60$  dakikalık ağartma süresinin uygun olduğu düşünülmektedir.

### 3.5 Oksijen Radikali Ölçümleri

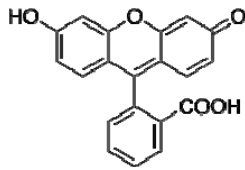
#### 3.5.1. Floresin testi

Floresin analizi ile oksijen radikali tespiti, oksijen radikali absorban kapasitesi (ORAC-oxygen radical absorbance capacity) analizinin temel prensiplerinden yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir. ORAC analizi, antioksidan aktivitenin ölçümünde kullanılan bir yöntemdir ve floresin sodyum tuzu gibi floresan bir molekülün, bir oksijen radikali üreticisinin varlığında oksidatif parçalanmasının ölçümüne dayanır. Ortamda antioksidan madde bulunması durumunda floresinin parçalanması engellenir ve floresans yoğunluk zamanla değişmez ve bu sayede antioksidan aktivite belirlenmiş olur [35]. Bu prensipten yola çıkılarak metal oksit tozlarının oksijen radikali salımı yapması durumunda, floresinin bozunarak hem görünür bölgedeki absorbanasının hem de floresan yoğunluğunun düşeceği düşünülmüştür. Hua ve ekibi tarafından, benzer prensiple yapılan bir çalışmada gümüş ile modifiye edilmiş silikon nano tellerin katalitik etki ile floresinin bozunmasına neden oluşu UV-vis spektrometre ile incelenmiştir [36]. Bardhan ve ekibi tarafından yapılan çalışmada floresin donör molekül olarak kullanılmış, çinko oksit nano tozlarının floresini fotokatalitik etkiyle parçaladığı UV-vis spektroskopi ve florimetrik ölçümlerle tespit edilmiştir [37]. Gedik ve ekibi kalsiyum oksit, çinko oksit ve magnezyum oksidin antibakteriyel aktivitesiyle ilgili çalışmalarında floresin kullanarak ortamdaki oksijen radikalleriyle ilgili bilgi toplamaşlardır [27]. Floresinin moleküler yapısı Şekil 5'te görülmektedir.

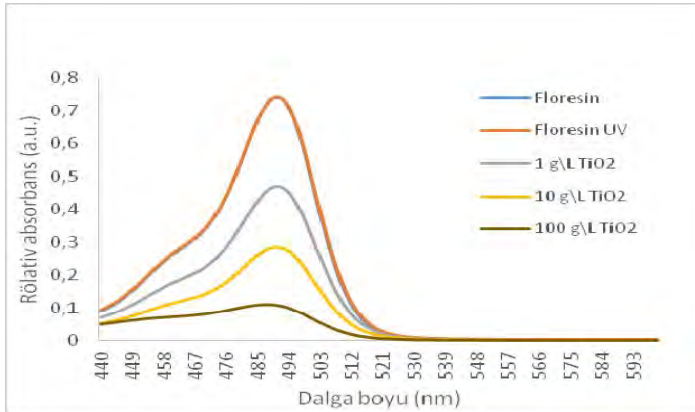
$TiO_2$  ile UV ışık kullanılarak yapılan ağartma işleminin başarıya ulaşması kadar gerçekleşen ağartma etkisinin mekanizmasının anlaşılması da önem taşımaktadır. UV-vis spektrometre ile yapılan ölçümlerde floresinin absorbanındaki düşüş, katalitik etkinin varlığı konusunda önemli bilgiler sağlayacaktır. UV ışık altında  $10^{-5} M$  floresin ile  $1-100 \text{ g/L } TiO_2$ 'nin etkileşimi sonucu elde edilen absorban değişimleri Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 4. Uygulama süresinin beyazlık değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 5. Floresinin molekül yapısı [38]



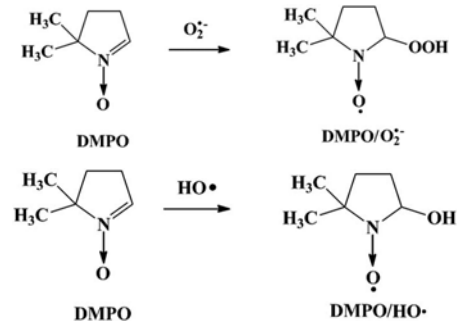
Şekil 6. UV-vis spektrometre ile  $10^{-5}$ M floresin ile 1-100 g/L TiO<sub>2</sub>'nin etkileşimi sonucu elde edilen absorban eğrileri

İşlem görmemiş floresin çözeltisi ile TiO<sub>2</sub> etkisi olmadan sadece UV ışığa maruz bırakılmış floresin çözeltisinin hemen hemen aynı absorban karakteristiğini gösterdiği görülmüştür. Bu iki numunenin absorban spektrumları da Şekil 6'da görüldüğü gibi üst üste çakışmıştır. Buradan hareketle, UV ışığın tek başına floresinin absorbanında bir sönümlenmeye neden olmadığı ve UV ışık altında TiO<sub>2</sub> ile etkileşime giren floresinin absorbanındaki olası düşüşün fotokatalitik etkiyle gerçekleşeceği anlaşılmaktadır. Nitekim, absorban spektrumları incelendiğinde floresinin 491 nm dolaylarındaki absorbanında 1 g/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonundan itibaren düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş 1 g/L konsantrasyon için %36,7, 10 g/L için %61,6 ve 100 g/L için %85,5 olarak ölçülmüştür. Hatırlanacağı üzere, 100 g/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonuna kadar artan konsantrasyonla birlikte belirgin bir şekilde artan beyazlık değerleri elde edilmiştir. Artan konsantrasyonla birlikte sönümlenmenin de ağartması ağartma uygulamalarında elde edilen beyazlık değerleriyle paralel bir çizgidedir. UV ışık varlığında TiO<sub>2</sub>'nin floresin absorbanında sönümlenmeye neden olduğu açıktır. Bu sönümlenmenin

katalitik etkileşimlerle oluşan oksijen radikallerinden veya direkt olarak katalitik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksijen radikali türü ve konsantrasyonu belirlenmesi floresin analiziyle mümkün olmasa da elde edilen veriler katalitik etkinin varlığını ortaya koymuştur.

### 3.5.2. ESR ölçümleri

Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği, radikal türleriyle çalışmak ve özelliklerini araştırmak için uygun bir araçtır. Oksijen radikalleri de belirli yöntemler kullanılarak bu teknikte tespit edilebilir ve konsantrasyon hesabı yapılabilir [27]. Oksijen radikalleri çok reaktif ve kısa ömürlüdür. Bu nedenle ESR analizinde oksijen radikalleriyle çalışabilmek için stabilize edilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla spin-tuzacı (spin-trapping) tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemde, oldukça reaktif radikaller spin tuzacı olabilecek bir bileşikle reaksiyona sokulup orijinal radikale göre çok daha stabil ve ESR'de tespit edilebilecek bileşikler elde edilir [39]. DMPO (dimetilpirolin-N-oksit), hem hidroksil hem de süperoksit radikallerinin tespiti için kullanılabilen bir spin tuzacı kimyasaldır. DMPO'nun hidroksil radikaliyle reaksiyonu sonucu DMPO-OH, süperoksit radikali ile reaksiyonu sonucu DMPO-OOH spin bileşikleri (spin adduct) oluşmaktadır. Bununla birlikte DMPO-OOH spin bileşiği kararsızdır ve DMPO-OH spin bileşiğine dönüşmektedir [40-42]. DMPO bileşiğinin moleküler yapısı ve DMPO ile süper oksit ve hidroksil radikallerinin reaksiyonu Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 7. DMPO spin tuzacının farklı oksijen radikalleriyle etkileşimi (üstte: DMPO ile süperoksit radikali reaksiyonu, altta:DMPO ile hidroksil radikali reaksiyonu) [40, 41]

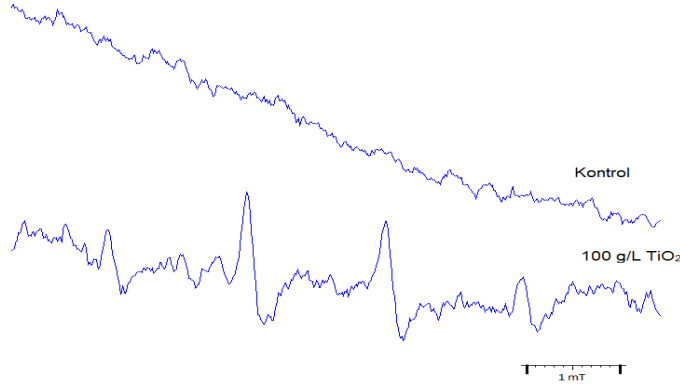
Spin etiketi kimyasalları ise stabil radikalleridir ve ESR'de düşük konsantrasyonda bile tespit edilebilirler. Bu çalışmada oksijen radikali konsantrasyonunun belirlenebilmesi için kullanılan TEMPO (2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oksil) spin etiketi kimyasallarından bir tanesidir [42].

Şekil 8'de TiO<sub>2</sub> ile etkileşime girmemiş kontrol DMPO çözeltisinin ve 100 g/L TiO<sub>2</sub> ile UV ışık altında etkileşime sokulmuş DMPO çözeltilerinin ESR spektrumları görülmektedir. Şekil 9'da ise 1,10, 100, 200 ve 300 g/L TiO<sub>2</sub> ile UV ışık altında etkileşime sokulmuş DMPO çözeltilerinin ESR spektrumundaki sinyallerin alanları görülmektedir.

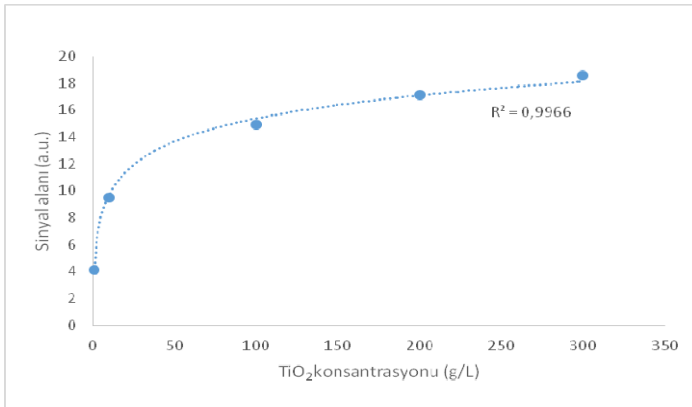
Şekil 8'de görüldüğü üzere TiO<sub>2</sub> ile reaksiyona sokulmamış 0,02 M DMPO çözeltisinin ESR spektrumunda herhangi bir sinyal tespit edilememiştir. Fakat 1 g/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonundan itibaren ESR spektrumunda DMPO-OH spin bileşiğinin 1:3:3:1



şeklindeki karakteristik sinyalleri tespit edilmiştir. Bu durum, deneyler sırasında UV ışık altında  $\text{TiO}_2$  yüzeyinden oksijen radikali salını yapıldığının kesin kanıtıdır.



**Şekil 8.** DMPO çözeltisinin ve DMPO çözeltisi ile UV ışık altında etkileşime sokulan 100 g/L  $\text{TiO}_2$  süspansiyonunun ESR spektrumları.

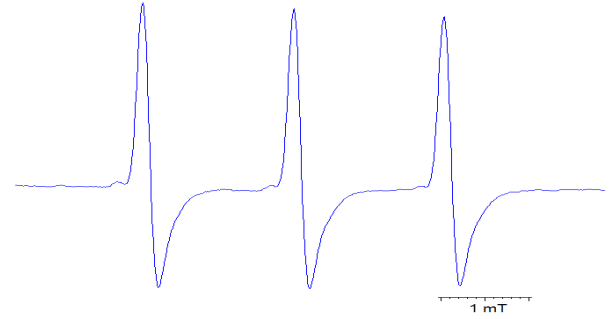


**Şekil 9.** DMPO çözeltisi ile UV ışık altında etkileşime sokulan 1, 10, 100, 200 ve 300 g/L  $\text{TiO}_2$  ile elde edilen ESR sinyallerinin alanları

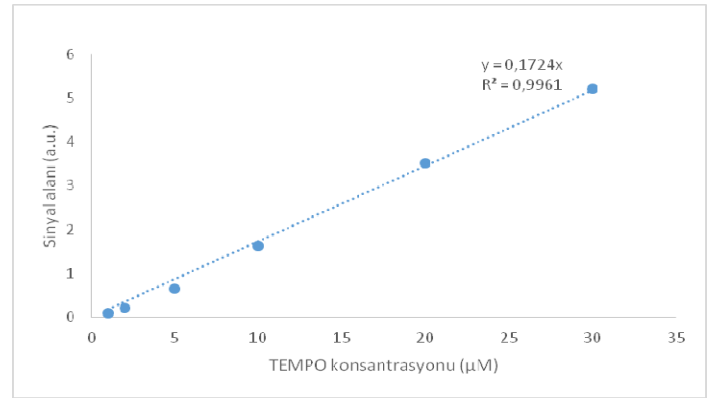
1, 10, 100, 200 ve 300 g/L  $\text{TiO}_2$  varlığında elde edilen ESR sinyalleri alanları hesaplandığında değerler oldukça düzgün bir eğri üzerine oturmuştur. Bu sinyal alanları,  $\text{TiO}_2$  içeren çözeltilerin UV ışık altında yaptıkları oksijen radikali konsantrasyonu hesabı için TEMPO ile oluşturulan kalibrasyon eğrisinde kullanılmıştır. Bu çalışmada 1, 2, 5, 10, 20 ve 30  $\mu\text{M}$  TEMPO kalibrasyon çözeltileri ile yapılan ESR ölçümleri sonrasında bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. 30  $\mu\text{M}$  TEMPO çözeltisinin ESR spektrumu Şekil 10'da görülmektedir. Elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 11'de sunulmuştur. Şekil 12'de ise kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanan, 1, 10, 100, 200 ve 300 g/L  $\text{TiO}_2$  varlığında UV ışık altında salınan oksijen radikali konsantrasyonları ve aynı konsantrasyonlarda elde edilen beyazlık değerleri görülmektedir.

DMPO spin tuzağı ve TEMPO spin etiketi kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda 1 g/L  $\text{TiO}_2$  süspansiyonunda 0,2  $\mu\text{M}$  oksijen radikali tespit edilmiştir. Bu değer aynı zamanda ölçüm yapılan numuneler içerisinde en düşük konsantrasyondur. 10 g/L  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonunda 0,5  $\mu\text{M}$  oksijen radikali tespiti yapılmıştır.

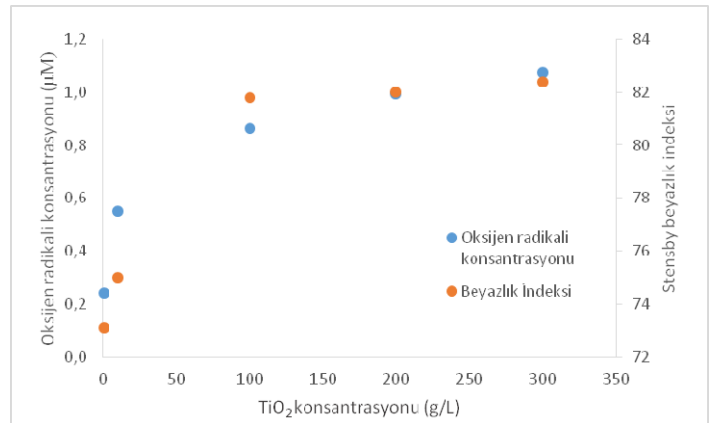
Konsantrasyon 100 g/L'ye çıktığında ise ortamda tespit edilen oksijen radikali miktarı 0,9  $\mu\text{M}$  olmuştur. 200 ve 300 g/L  $\text{TiO}_2$  varlığında ise sırasıyla 1,0 ve 1,1  $\mu\text{M}$  oksijen radikali tespiti yapılmıştır.



**Şekil 10.** 30  $\mu\text{M}$  TEMPO çözeltisinin ESR spektrumu



**Şekil 11.** TEMPO spin etiketinin bilinen konsantrasyonları ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi



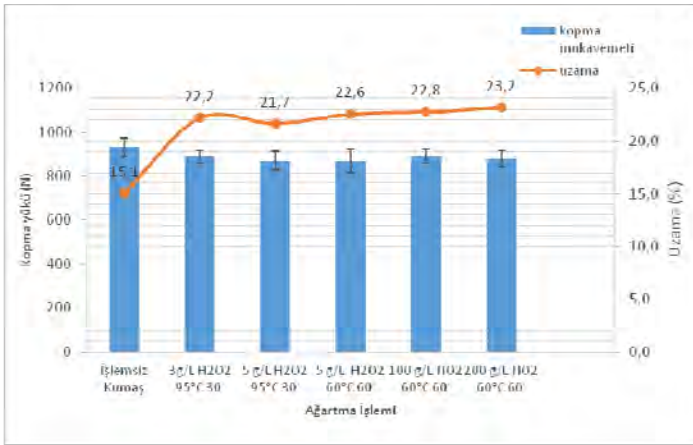
**Şekil 12.** 1, 10, 100, 200 ve 300 g/L  $\text{TiO}_2$  varlığında UV ışık altında salınan oksijen radikali konsantrasyonları ve aynı konsantrasyonlarda elde edilen beyazlık değerleri

Burada dikkat çekici olan nokta kumaşların beyazlık değerlerinin konsantrasyona bağlı olarak değişim karakteristiğinin, konsantrasyona bağlı olarak salınan oksijen radikali konsantrasyonu ile oldukça yakın olmasıdır. Şekil 12 incelendiğinde bu olgu belirgin olarak fark edilmektedir. Hatırlanacağı üzere beyazlık

değerleri 100 g/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonuna kadar hızlı bir artış göstermiş, daha yüksek konsantrasyonlara çıktığında ise beyazlık artışı yavaşlamıştır. Benzer eğilim TiO<sub>2</sub> konsantrasyonuna bağlı oksijen radikali salımı miktarlarında da görülmektedir. Bu veriler, TiO<sub>2</sub> ile heterojen fotokataliz ile ağartma işleminde oksijen radikallerinin ağartma etkinliğinde önemli bir rolü olduğunu düşündürmektedir.

### 3.6. Mukavemet değerleri

Başarılı bir ağartma işlemi için sadece yüksek beyazlık değerlerine ulaşmak yeterli değildir. İndirgen veya yükselten bir ağartma işlemi sırasında kumaşa olabildiğince az zarar vermek ve özellikle mukavemet değerlerinde mümkün olduğunca az düşüşe sebep olmak yüksek beyazlık derecelerine ulaşmak kadar önemli bir hedeftir. Bu kapsamda, TiO<sub>2</sub> ile heterojen fotokataliz ile ağartma işleminden sonra kumaşın kopma mukavemetindeki ve kopma uzamasındaki değişimler seçilen numunelerde gözlenmiştir. Hidrojen peroksitle standart bir reçete kullanılarak ağartılan numuneler de karşılaştırma yapılabilmesi için mukavemet ölçümüne tabi tutulmuştur. Mukavemet ve kopma uzaması ölçümlerinin sonuçları Şekil 13'te görülmektedir.



Şekil 13. Mukavemet ve kopma uzaması değerleri

İşlemsiz kumaşın kopma mukavemeti 930 N olarak ölçülmüştür. Bu numuneye ait kopma uzaması %15,1'dir. Ağartma işlemlerinden sonra tüm numunelerin mukavemetlerinde %4,3-6,5 arası düşüş gözlenmiştir. Fakat bu düşüş kabul edilebilir sınırlar içerisinde. Buna karşın ağartılan numunelerin kopma uzamalarında artış gözlenmiştir. İşlem görmemiş numunelerdeki yabancı maddelerin yükseltgen işlemlerle parçalanarak uzaklaştırılması sonucu kopma uzamasında artış olduğu düşünülmektedir. Ağartılan numunelerin kopma uzamaları %22,2-23,2 arasında değişmektedir. TiO<sub>2</sub> ile ağartılan kumaşların mukavemet değerleri hidrojen peroksit ile ağartılan kumaşlara oldukça yakın çıkmıştır. 95°C'de 30 dakika 3 g/L hidrojen peroksitle ağartılan numunenin mukavemeti 890 N olarak ölçülürken 5 g/L hidrojen peroksitle hem 60 hem de 95°C'de ağartılan numunelerin mukavemet değerleri 870 N olarak tespit edilmiştir. 100 g/L ve 200 g/L TiO<sub>2</sub> ile 60°C'de 60 dakika yapılan ağartmalar sonucu numunelerin mukavemet değerleri sırasıyla 890 ve 880 N'dur. Bu değerler, TiO<sub>2</sub> ile

heterojen fotokataliz ile ağartma yönteminin, ağartma sonrası kumaş mukavemetlerindeki düşüş göz önünde bulundurulduğunda, pratikte kullanımında bir sakınca olmadığı düşünülmektedir.

### 4. SONUÇ

Aşırı tüketim, azalan kaynaklarla birlikte maliyet artışına ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu aşamada tekstil endüstrisinde ağartma proseslerini sürdürülebilir ve daha verimli hale getirmek için ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılan alternatif ağartma işlemleri üzerinde araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışma kapsamında TiO<sub>2</sub> ile heterojen fotokataliz işlemi bir ileri oksidasyon prosesi olarak selülozik kumaşların ağartılmasında kullanılmıştır.

Sıcaklık, pH, konsantrasyon, işlem süresi gibi proses parametrelerinin beyazlık değerleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tüm veriler bir arada değerlendirildiğinde, UV ışık altında, 100 g/L TiO<sub>2</sub> konsantrasyonunda, 60°C sıcaklıkta, 60 dakika, pH 10,5'te yapılan bir ağartma işleminin uygun olacağı görülmüştür. Bu parametrelerde ağartılan kumaşın beyazlığı Stensby indeksine göre 81,8 olarak belirlenmiştir. Daha yüksek sıcaklık, süre ve konsantrasyonda beyazlık artışı oldukça düşük miktardadır veya yoktur. Bir maliyet-fayda eğrisi oluşturulduğunda, daha yüksek konsantrasyon ve sıcaklık uygulamasına, bu çalışmada incelenen parametreler doğrultusunda, gerek olmadığı düşünülmektedir. TiO<sub>2</sub> oldukça stabil bir yapıya sahip olduğu için kumaş üzerinden çözülerek uzaklaştırılmamaktadır. Bu nedenle agresif bir yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kumaş üzerinde çok az miktarda da olsa TiO<sub>2</sub> partikülü fiziksel olarak tutunarak kalabilme ihtimali bulunmaktadır. Bu yüzden TiO<sub>2</sub> ile ağartılan kumaşların beyaz renkte kullanılmasının veya boya işleminden önce kontrol yapılmasının yerinde olacağı düşünülmektedir. Montazer ve Pakdel'in yünün güneş ışığı altında nano TiO<sub>2</sub> ile ağartılması üzerine yaptıkları çalışmada yün üzerinde kalan TiO<sub>2</sub>'nin kendi kendini temizleme, beyazlıkta artış, UV koruyuculuk, antibakteriyellik gibi avantajları beraberinde getireceği belirtilmiştir [10]. Yüzeydeki TiO<sub>2</sub>'nin katalitik reaksiyonlarla uzun vadede life zarar verip vermeyeceği bilinmemektedir. Bununla birlikte, kullanım şartlarında yoğun miktarda su bulunmayacağı ve TiO<sub>2</sub>'nin aynı zamanda UV bloke edici görevi görebileceği lifleri koruyacağı göz önünde bulundurulduğunda liflere uzun vadede verilecek olası katalitik zararın minimum olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, lif yüzeyinde kalan TiO<sub>2</sub> konsantrasyonunun oldukça düşük seviyede olduğu göz önünde bulundurulduğunda bu düşünce kuvvet kazanmaktadır.

Çalışma kapsamında Floresin analizi ve ESR tekniği kullanılarak TiO<sub>2</sub> ile ağartmanın mekanizması da incelenmiştir. ESR spin tuzaklama tekniği kullanılarak yapılan deneylerde ortamdaki oksijen radikali varlığı kesin olarak tespit edilmiştir. Floresin analizinde floresinin absorbansında meydana gelen düşüşle bu bulgu desteklenmiştir. Ortamdaki oksijen radikali konsantrasyonu hesaplanarak TiO<sub>2</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan oksijen radikali salımı ile konsantrasyona göre beyazlık değişimi

arasında bağlantı olduğu görülmüştür. Bu nedenle ağartma etkinin oksijen radikalleri vasıtasıyla gerçekleştiği görüşü desteklenmiştir.

TiO<sub>2</sub>'nin tekstilde ağartma işlemlerinde kullanılmasının hem ekonomik hem de ekolojik avantajlar sağlayacağı düşünülmektedir. TiO<sub>2</sub>'nin endüstriyel anlamda uygulanması için geleneksel kasar makinelerindeki reaksiyon kamaraları (emprenye) benzeri bir sistem kurulabileceği düşünülmektedir. Önerilen bu sistemde, kumaş kontinü bir şekilde makinanın altında ve üstünde karşılıklı olarak bulunan silindirlerden geçirilir. Silindir sayısı işlem uzunluğuna göre artırılabilir. Alt kısımda bulunan silindirler istenen konsantrasyonda, pH değerinde ve sıcaklıkta bulunan flotte içerisine konumlandırılır ve kumaş alt silindirlerden geçerken üzerine TiO<sub>2</sub> süspansiyonu alır. Makina içerisine uygun şekilde konumlandırılmış UV ışık lambaları ile kumaşın makina içerisinde bulunduğu sürede UV ışığa maruz kalması sağlanır (çalışan sağlığının korunması için UV ışığın dışarı sızmasına dikkat edilmelidir). Kumaşın geçiş hızı ayarlanarak UV ışığa maruziyet süresi uzatılabilir veya kısaltılabilir. Makina çıkışında yapılacak yıkama işlemiyle kumaş üzerinde kalan TiO<sub>2</sub> uzaklaştırılır ve uygun filtrasyon yöntemleriyle geri kazanılarak katalitik reaksiyonda tekrar kullanılmak üzere değerlendirilir. TiO<sub>2</sub> ile fotokatalitik ağartma işlemi soğuk bekletme prosesine birkaç açıdan uygun değildir. Bunlardan bir tanesi kumaşın uzun süreli UV ışığına maruz kalmasının kumaşta zarara neden olması riskidir. Bir diğeri de uzun metraj üretimlerde kumaşa UV ışığı uygulanabilmesi için kumaşların doklar arasında sürekli hareket ettirilmesi gerekliliğidir. Bu da pratik olmayacak ayrıca yüksek enerji sarfiyatına yol açacaktır.

Dünya üzerinde çok kullanılan bir ticaret sitesindeki [43] toptan fiyatlar baz alındığında (ilk 10 şirketin fiyat ortalamaları alınmıştır) %50 hidrojen peroksit fiyatı 366 \$/ton'dur. Aynı sitedeki anataz fazda TiO<sub>2</sub>'nin toptan satış fiyatı (ilk 10 şirketin fiyat ortalamaları alınmıştır) ise 1748 \$/ton'dur. Aradaki fiyat farkı ilk bakışta yüksek gibi görünse de katalitik reaksiyonlarda katalizörün tükenmesi söz konusu olmadığından dolayı, TiO<sub>2</sub> tekrar tekrar kullanılabilir. Bu sayede, TiO<sub>2</sub> tüketimi minimuma indiği için sipariş ihtiyacı da minimuma inecek ve aradaki fiyat farkı amorti edilecektir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çalışma gerekliliğinin bulunmayışı ve art işlemler için gerekli su tüketiminin düşmesi sebebiyle enerji ve su maliyetlerinin düşeceği, ağartmalar nedeniyle tekstil endüstrisinin bıraktığı karbon ayak izinin küçüleceği tahmin edilmektedir.

Tekrarlı kullanımla kimyasal maliyetinin düşmesi, hidrojen peroksit yakın beyazlık değerlerinin elde edilmesi ve beyazlık değerlerinin artırılması potansiyeli oluşu, enerji, kimyasal ve su sarfiyatını düşürdüğü için çevre dostu bir uygulama olması gibi sebepler TiO<sub>2</sub> ile heterojen fotokataliz işleminin tekstil ağartmacılığında kullanılabilir olduğunu düşündürmektedir. Daha yüksek beyazlık derecelerine ulaşılması, ileride yapılacak çalışmaların hedefi olabilecektir. Bu amaçla, farklı enerjilerde ışık kaynaklarıyla çalışılması, katalitik reaksiyonun verimini artırıcı kimyasalların araştırılması veya heterojen fotokatalizde

kullanılabilecek farklı metal oksitlerin belirlenmesi gibi konular araştırılmalıdır.

### TEŞEKKÜR

*Desteklerinden dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'ne ve Dokuz Eylül Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Birol Engin'e ve Araştırma Görevlisi Dr. Ufuk Paksu'ya teşekkürlerimi sunarım. Menderes Tekstil A.Ş. ve Tekstil Mühendisi Tolga Tekinaslan'a teşekkür ederim.*

### KAYNAKLAR

1. Karmakar, S.R., (1999), *Chemical Technology in the Pre-treatment Processes of Textiles*, Elsevier, Amsterdam.
2. Carr, C.M., (1995) *Chemistry of the Textiles Industry*, Chapman&Hall, Londra.
3. Gedik, G., Avinc, O. (2018) *Bleaching of Hemp (Cannabis Sativa L.) Fibers with Peracetic Acid for Textiles Industry Purposes*, *Fibers and Polymers*, 19, 1, 82-93.
4. Wang, N., Tang, P., Zhao, C., Zhang Z., Sun, G. (2020) *An environmentally friendly bleaching process for cotton fabrics: mechanism and application of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system*, *Cellulose*, 27, 1071-1083
5. Peng, M., Wu, S., Du, J., Sun, C., Zhou, C., Xu, C., Hu, X. (2018) *Establishing a Rapid Pad-Steam Process for Bleaching of Cotton Fabric with an Activated Peroxide System*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 7, 8599-8603
6. Xu, C, Hinks, D., El-Shafei, A., Hauser, P., Li, M., Ankeny, M., Lee, K. (2011) *Review of Bleach Activators for Environmentally Efficient Bleaching of Textiles*, *Journal of Fiber Bioengineering & Informatics* 4:3 209-219
7. Pereira, L, Bastos, C., Tzanov T., Cavaco-Paulo, A., Guebitz, G.M. (2005) *Environmentally friendly bleaching of cotton using laccases*, *Environ Chem Lett*, 3, 66-69
8. Eren, S., (2018), *Photocatalytic hydrogen peroxide bleaching of cotton*, *Cellulose*, 25, 3679-3689.
9. Perinçek, S., Duran, K., Korlu, A.E., (2015), *Novel bleaching of linen fabrics using ultraviolet irradiation*, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 23, 2(110), 107-115.
10. Montazer, M., Morshedi, S., (2014), *Photo bleaching of wool using nano TiO<sub>2</sub> under daylight irradiation*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 83-90.
11. Montazer, M., Morshedi, S., (2012) *Nano photo scouring and nano photo bleaching of raw cellulosic fabric using nano TiO<sub>2</sub>*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 1018-1025
12. Pelaeza, M., Nolan, N.T., Pillai S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., (2012), *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331- 349.
13. Khataee, A.R., Kasiri, M.B., (2010), *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328, 8-26

14. Harikumar, P.S., Joseph, L., Dhanya, A., (2013), *Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles*, Journal of Environmental Engineering & Ecological Science, 2, 1-9.
15. Anas, M., Han, D.S., Mahmoud, K., Park, H. Abdel-Wahab, A., *Photocatalytic degradation of organic dye using titanium dioxide modified with metal and non-metal deposition*, Materials Science in Semiconductor Processing, 41, 209-218
16. Sivakumar, A., Murugan, R., Sunderesan, K., Periyasamy, S., (2013), *UV protection and self cleaning finish for cotton fabric using metal oxide nano particles*, Indian Journal of Fibre & Textile Research, 38, 285-292
17. Gupta, K.K., Jassal, M., Agrawal, A.K., (2008) *Sol-gel derived titanium dioxide finishing of cotton fabric for self cleaning*, Indian Journal of Fibre & Textile Research, 33, 443-450
18. Veronovski, N., Rudolf, A., Smole, M.S., Kreze, T., Gersak, J., (2009), *Self-cleaning and handle properties of TiO<sub>2</sub> -modified textiles*, Fibers and Polymers, 10, 4, 551-556.
19. Montazer, M., Pakdel, M., (2011), *Self-cleaning and color reduction in wool fabric by nano titanium dioxide*, The Journal of The Textile Institute, 102, 4, 343-352.
20. Mahmiani, Y., (2016) *Ftalosiyanınle kaplanmış titanyumdioksidin fotokatalitik uygulamaları*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, İstanbul
21. Kung, H.H., (1989), *Transition metal oxides: Surface chemistry and catalysis*, Elsevier Amsterdam.
22. Jackson, D., Hargreaves, J.S.J. (2009), *Metal oxide catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim.
23. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., (2004), *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, 32, 33-177.
24. Akpan, U.G., Hameed, B.H, (2009) *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalys: A review*, Journal of Hazardous Materials, 170, 520-529.
25. Alkaim, A.F., Kandiel, T.A., Hussein, F.H., Dillert, R., Bahnemann, D.W, *Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by pH control: a case study for the degradation of EDTA*, Catal. Sci. Technol., 3, 3216-3222.
26. Li, Y., Zhang, W., Niu, J., Chen Y., (2012), *Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal oxide nanoparticles*. ACS Nano, 6, 6, 5164-5173.
27. Gedik, G, Akşit A, Engin, B., Paksu, U., (2018) *Production of metal oxide containing antibacterial coated textile material and investigation of the mechanism of action*, Fibers and Polymers, 19, 12, 2548-2563.
28. Mather, R.R., Wardman, R.H., (2011) *The chemistry of textile fibres*, RSC Publishing, Cambridge
29. Blackburn, R.S., (2005) *Biodegradable and sustainable fibres*, Woodhead Publishing, Cambridge
30. Applerot, G., Lipovsky, A., Dror, R., Perkas, N., Nitzan, Y., Lubart, R., Gedanken, A. (2009). *Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline zno due to increased ROS-mediated cell injury*, Adv. Funct. Mater, 19, 842-852.
31. Roubaud, V. Sankarapandi, S., Kuppusamy, P., Tordo, P., Zweier, J.L., (1997), *Quantitative measurement of superoxide generation using the spin trap 5-(diethoxyphosphoryl)-methyl-1-pyrroline-N-oxide*, Analytical Biochemistry, 247, 404-411.
32. Samouilov, A., Roubaud V., Kuppusamy, P., Zweier J. L., (2004), *Kinetic analysis-based quantitation of free radical generation in EPR spin trapping*. Analytical Biochemistry, 334, 145-154.
33. Gedik, G., (2018), *Endüstriyel teknik tekstillerin polimerik kaplamaları için antibakteriyel kimyasalların geliştirilmesi ve etki mekanizmasının incelenmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İzmir, Türkiye
34. Zielińska, B., Grzechulska, J., Grzmil, B., Morawski, A.W., (2001) *Photocatalytic degradation of Reactive Black 5: A comparison between TiO<sub>2</sub>-Titanpol A11 and TiO<sub>2</sub>-Degussa P25 photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 35, 1, L1-L7
35. Armstrong, D. (2010). *Advanced protocols in Oxidative Stress II*, Humana Press, New York
36. Hua, J., Shao, M., Cheng, L., Wang, X.a, YanFu, Ma, D.D.D., (2009)., *The fabrication of silver-modified silicon nanowires and their excellent catalysis in the decomposition of fluorescein sodium*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70,192-196
37. Bardhan, M., Mandal, G., Ganguly T., (2011), *Interaction and photodegradation characteristics of fluorescein dye in presence of ZnO nanoparticles*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11, 3418-3426.
38. Miura, T., Urano, Y., Tanaka, K., nagano, T., Ohkubo, K., Fukuzumi, S., (2003), *Rational design principle for modulating fluorescence properties of fluorescein-based probes by photoinduced electron transfer*, J. Am. Chem. Soc., 125, 8666-8671
39. Samouilov, A., Roubaud V., Kuppusamy, P., Zweier J. L., (2004), *Kinetic analysis-based quantitation of free radical generation in EPR spin trapping*, Analytical Biochemistry, 334, 145-154
40. Lipovsky, A., Tzitrinovich, Z., Friedmann, H., Applerot, G., Lubart, A. G., Lubart, R., (2009), *ESR study of visible light-induced ros generation by nanoparticles of ZnO*, J. Phys. Chem. C, 113, 15997-16001.
41. Xu, F., Li, J., Zhu, T., Yu, S., Zuo, C., Yao, R., Qian, H., (2016), *A new trick (hydroxyl radical generation) of an old vitamin (B2) for near-infrared-triggered photodynamic therapy*, RSC Adv., 6, 102647-102656
42. He, W., Liu, Y., Wamer, W.G., Yin, J., (2014), *Electron Spin Resonance spectroscopy for the study of nanomaterial-mediated generation of reactive oxygen species*, Journal of Food and Drug Analysis, 22, 49-63
43. www.alibaba.com (Erişim tarihi: 24.03.2020)